

50376
1981
150

N° d'ordre : 528

50376
1981
150

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Ahmed ADDOU

**SYNTHESE ET ETUDE SPECTROSCOPIQUE
DE QUELQUES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES.
ROLE DU FLUOR DANS LES
COMPOSES OXYFLUORES DU PHOSPHORE V**



Soutenue le 19 octobre 1981 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

MM.

J. HEUBEL

Président

M. DELHAYE

Rapporteur

P. VAST

Rapporteur

L. COT

Rapporteur

P. LEGRAND

Examineur

F. DABOSI

Examineur

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

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

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	COEURE Gérard	Analyse
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mle LEGRAND Denise	Algèbre
Mle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M ^{lle} MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
M ^{me} N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M ^{lle} PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
M ^{me} SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{lle} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
M ^{me} ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A MERIEM

A M'HAMMED

A YASMINE

A ANNIE

A Mon Maître

Monsieur le Professeur P. VAST

Hommages respectueux

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale I que dirige Monsieur le Professeur HEUBEL. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur VAST a été le véritable instigateur de ce travail. C'est à partir de ses réflexions personnelles que j'ai été amené à contribuer à la chimie des difluorodioxophosphates : étude passionnante et souvent pleine d'imprévus. Ses conseils, sa sollicitude et ses fermes encouragements ont été pour moi un précieux réconfort. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et l'assurance de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur P. LEGRAND, Docteur es-Sciences, après m'avoir initié au calcul à priori des fréquences, a suivi avec une bienveillante attention le déroulement de ce calcul. Ses conseils et ses critiques m'ont été d'une grande utilité. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Cette étude doit beaucoup à Monsieur le Professeur M. DELHAYE Directeur de recherches au C.N.R.S, pour son aide précieuse qu'il n'a cessé de nous apporter. En acceptant de juger cette thèse, il manifeste l'intérêt qu'il porte à notre travail. Je l'en remercie très vivement et lui exprime ma sincère reconnaissance.

Monsieur L. COT, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Chimie de Montpellier, dont les recherches sur les fluorophosphates relèvent quelque peu des mêmes préoccupations que les nôtres, a suivi l'élaboration d'une partie de ce travail. Cette collaboration déjà manifestée, se concrétise une fois de plus avec l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Je tiens à lui adresser mes vifs remerciements.

Monsieur F. DABOSI, Professeur à l'Université de Toulouse a bien voulu participer à l'examen de cette thèse. Je l'en remercie très sincèrement.

Une attention toute particulière va à mes collègues du laboratoire de spectroscopie I.R et Raman (LASIR) et en particulier à Madame M.L. DELE Madame G. PETIT et Monsieur E. PAYEN pour la compétence et l'amabilité avec lesquelles ils m'ont aidé. Je leur adresse mes remerciements les plus chaleureux.

Je remercie également Monsieur le Professeur D. COUTURIER de m'avoir permis de profiter de l'expérience du laboratoire de synthèse organique, ainsi que les membres de son équipe qui m'ont toujours réservé l'accueil le plus cordial. Monsieur A. CHAINTREAU m'a fait bénéficier de sa haute compétence en chromatographie H.P.L.C. Je tiens à le remercier amicalement.

Les résultats présentés dans cet ouvrage sont à des degrés divers, les fruits de la collaboration, tant sur le plan expérimental, qu'au niveau de la discussion de tous mes camarades de groupe et en particulier Monsieur Y. PARENT, A. SEMMOUD, B. ISKANDER et Madame ALI-HAIMOUD. Qu'ils trouvent ici mes remerciements les plus cordiaux.

Je ne saurais oublier le concours de toutes les équipes du Laboratoire de Chimie Minérale I, et du personnel technique pour l'aide amicale

qu'ils n'ont cessé de me fournir. L'élaboration matériel de ce mémoire, dans des conditions souvent difficiles est d'ûe à Madame D. DHELLEMMES, G. LEMAN et Madame SAINLEGER. Je les remercie sincèremment.

Nous remercions vivement la Société Nationale des poudres et explosifs qui a supporté financièrement une partie de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I

I.A. MÉTHODES DE PRÉPARATION	I.2
I.B.1 Données structurales de l'ion difluorodioxophosphate $PO_2F_2^-$	I.8
I.B.2 Données spectroscopiques I.R et Raman de $PO_2F_2^-$	I.9
Bibliographie	

CHAPITRE II

II.A. ÉTUDE DES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES	
II.A.1 Analyse des travaux antérieurs	II.2
II.A.2 Spectres I,R et Raman	II.2
II.A.3 Champ de forces de symétrie locale de l'ion $PO_2F_2^-$	II.5
II.A.3.1 Analyse en coordonnées normales	II.5
II.B. ÉTUDE DES MONOFLUOROTRIOXOPHOSPHATES	
II.B.1 Analyse des travaux antérieurs	II.12
II.B.2 Spectres I.R et Raman de K_2PO_3F	II.13
II.B.3 Champ de forces de symétrie locale	II.13
II.B.3.1 Analyse en coordonnées normales	II.13

II.C. CHAMP DE FORCES DE SYMÉTRIE LOCALE DE LA MOLÉCULE POF_3	II.18
II.D. RÔLE DU FLUOR SUR LA GÉOMÉTRIE DES TETRAEDES OXYFLUORES	II.20
II.E. ÉVOLUTION DES SPECTRES DE VIBRATION EN FONCTION DE L'ENVIRONNEMENT	
II.E.1 Rappel de la règle de Teller-Redlich	II.23
II.E.2 Cas des molécules à structure tétraédrique	II.26
II.E.2.1 Application à l'ion PO_2F_2^-	II.28

Bibliographie

CHAPITRE III

III.A.I ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE FLUOROPHOSPHATES CONDENSÉS	
III.A.I.1 Oxyde de difluorure de phosphoryle $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$	III.1
III.A.I.2 Difluorodiphosphate de potassium $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2$	III.3
III.A.II CHAMP DE FORCES DE SYMÉTRIE LOCALE DE L'ION $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2-}$	
III.A.II.1 Coordonnées cartésiennes	III.4
III.A.II.2 Coordonnées internes	III.5
III.A.II.3 Coordonnées de symétrie locale	III.5
III.A.II.4 Champ de forces	III.7
III.A.II.5 Résultats	III.9
III.A.III CHAMP DE FORCES DE SYMÉTRIE LOCALE DE LA MOLÉCULE $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$	III.11
III.A.IV DISCUSSION	III.12

III.B. INFLUENCE DES MÉTAUX MONOVALENTS NON ALCALINS SUR LA GÉOMÉTRIE DE L'ION $PO_2F_2^-$	
III.B.I Etude du difluorodioxophosphate d'ammonium	III.18
III.B.I.1 Ion NH_4^+	III.18
III.B.I.2 Ion $PO_2F_2^-$	III.20
III.B.II Etude des difluorodioxophosphates de métaux "Soft"	
III.B.II.1 Fluorosulfates	III.22
III.B.II.2 Difluorodioxophosphates	III.23
III.B.III Discussion	III.24
III.C. CONCLUSION	III.25
Bibliographie	

CHAPITRE IV

IV SYNTHÈSE DES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES MÉTALLIQUES

IV.A. Synthèse des difluorodioxophosphates alcalins	IV 3
IV.B. Préparation des sels de Ag^+ , Tl^+ , Hg^+ , NH_4^+	IV.6
IV.C. Discussion	IV.7
IV.D. Préparation de $P_2O_3F_4$	IV.8
IV.E. Méthodes d'analyse	IV.9

Bibliographie

CHAPITRE V

V.A. PRÉPARATION DE DIFLUORODIOXOPHOSPHATES À CATION OXYGÈNE	
V.A.1 Préparation des difluorodioxophosphates de nitryle et de nitrotyle	V.1
V.A.2 Préparation des difluorodioxophosphates d'iodyle et periodyle	V.5
V.A.3.1 Préparation du difluorodioxophosphate de pervanadyle	V.7
V.A.3.2 $PO_2F_2VO_2$ agent oxydant	V.8
V.B. MÉTHODES ET RÉSULTATS ANALYTIQUES	V.10
V.C. ÉTUDE STRUCTURALE DES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES À CATION OXYGÈNE	
V.C.1 $NO_2PO_2F_2$	V.11
V.C.2 $NOPO_2F_2$	V.13
V.C.3 $IO_2PO_2F_2$ et $IO_3PO_2F_2$	V.14
V.C.4 $VO_2PO_2F_2$	V.18
V.D. CONCLUSION	V.20
Bibliographie	

CHAPITRE VI

VI.A. PRÉVISION DU POUVOIR NITRANT DE $NO_2PO_2F_2$	
VI.B. RÉACTION DE NITRATION	VI.3
VI.B.1 Nitration en solution du m.dinitrobenzene	VI.4
VI.B.1.1 Nitration par NO_2BF_4	VI.4

VI.B.1.2 Nitration par $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$	VI.6
VI.B.1.2.3 Etude de la dégradation	VI.8
VI.B.1.2.4 Vérification de la nitration du m.dinitrobenzène par NO_2BF_4	VI.9
VI.B.2 Nitration du m.dinitrobenzène en milieu fondu	VI.10
VI.B.2.1 Nitration du m.dinitrobenzène en milieu fondu par $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$	VI.10
VI.B.2.1 ₁ Influence du temps	VI.12
VI.B.2.1 ₂ Influence de la température	VI.13
VI.B.2.1 ₃ Influence du rapport $\frac{\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2}{\text{m.dinitrobenzène}}$	VI.14
VI.B.2.2 Nitration du metadinitrobenzène en milieu fondu par NO_2BF_4	VI.15
VI.C. CONCLUSION	VI.16
Bibliographie	

RESUME ET CONCLUSION

ANNEXE A

RAPPEL SUR LE TRAITEMENT DU PROBLÈME DE VIBRATION

Mouvements moléculaires	A1
Analyse en coordonnées normales	A3
Analyse en coordonnées internes	A3
Système de coordonnées normales	A4
Système de coordonnées de symétrie	A5
Moyen de calcul	A6

PROBLÈME DE LA REDONDANCE

Expression de la redondance	A7
-----------------------------	----

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Spectrométrie I.R	A10
Spectrométrie Raman-Laser	A10
Chromatographie (H.P.L.C)	A11

ANNEXE B

Spectres I.R et Raman des difluorodioxophosphates alcalins	B I
Spectres I.R et Raman de K_2PO_3F	B II
Spectres I.R et Raman de $P_2O_3F_4$ et $K_2P_2O_5F_2$	B III
Spectres I.R et Raman de $NH_4PO_2F_2$	B IV
Spectres I.R de $AgPO_2F_2$	
Spectres I.R et Raman de $TlPO_2F_2$ et $HgPO_2F_2$	B V
Spectres Raman de $NO_2PO_2F_2$, $NOPO_2F_2$, $IO_2PO_2F_2$, $IO_3PO_2F_2$ et Spectre I.R de $VO_2PO_2F_2$	B VI

LE PLUS GRAND DEREGLEMENT DE L'ESPRIT EST DE CROIRE
LES CHOSES PARCE QU'ON VEUT QU'ELLES SOIENT.

"LOUIS PASTEUR"

Dès 1927 Lange a mis en évidence l'existence de composés oxyfluorés. Dans la série obtenue par substitution progressive d'un atome d'oxygène de l'ion PO_4^{---} par un atome de fluor, on obtient les ions monofluorotrioxophosphate PO_3F^{--} et difluorodioxophosphate $PO_2F_2^-$. Si les composés monofluorés ont fait l'objet de très nombreux travaux plus appliqués que fondamentaux, peu de données par contre existent sur la chimie des difluorodioxophosphates. Ceci est dû vraisemblablement à la difficulté de leur préparation.

Nous nous sommes proposés d'étudier de manière systématique ces difluorodioxophosphates en isolant de nouveaux composés et en précisant leur structure à partir d'étude spectroscopique et par comparaison avec les fluorosulfates, les ions FSO_3^- et $PO_2F_2^-$ étant isoelectroniques. Après une mise au point sur les difluorodioxophosphates, nous présentons les spectres moléculaires des sels alcalins en précisant les valeurs des différentes constantes de force déterminées en nous appuyant sur les données radiocristallographiques déjà connues. A l'aide des résultats spectroscopiques, nous avons comparé l'ion $PO_2F_2^-$ aux autres entités oxyfluorés PO_3F^{--} et POF_3 en mettant en évidence le rôle contractant du fluor.

Nous avons également expliqué les glissements de fréquence observés pour l'ion $PO_2F_2^-$ en fonction de la nature du cation alcalin associé. Dans un autre chapitre nous avons appliqué nos résultats à l'étude des fluorophosphates condensés et aux difluorodioxophosphates monovalents non alcalins.

Après avoir décrit un début de systématique de la préparation des sels métalliques, nous décrivons la préparation d'une série inconnue de sels à cations oxygénés. Nous montrons ainsi que l'on peut isoler à l'état solide des cations très acides et à haut degré d'oxydation en utilisant les propriétés chimiques de l'ion PO_2F_2^- déduite de son étude spectroscopique.

Enfin nous proposons une application d'un de ces sels, le difluorodioxophosphate de nitryle, à des réactions de nitration montrant ainsi l'intérêt de la chimie des difluorodioxophosphates.

CHAPITRE I

DONNÉES ACTUELLES SUR LA CHIMIE

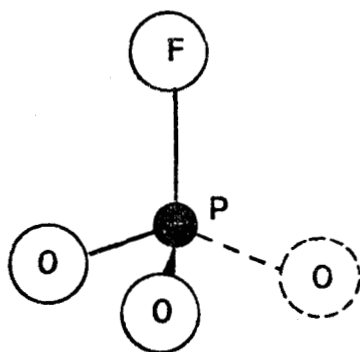
DES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES INORGANIQUES

Les fluorophosphates dérivent des phosphates par substitution progressive de l'oxygène par le fluor. Pour l'ion orthophosphate, nous avons la séquence suivante :

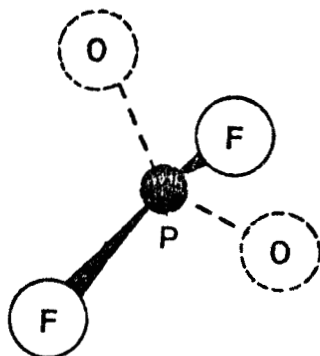


Compte tenu que le trifluorure de phosphoryle est un composé moléculaire, nous pouvons classer la chimie des fluorophosphates monomères en deux familles :

- Les monofluorotrioxophosphates PO_3F^{2-}

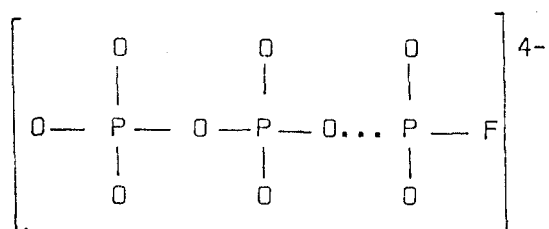


- Les difluorodioxophosphates PO_2F_2^-

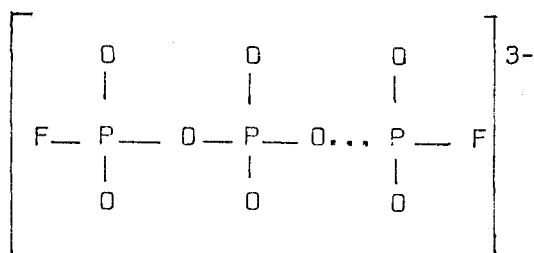


Par condensation, ces fluorophosphates peuvent donner :

- Les monofluoropolyphosphates $\left[P_n O_{3n} F \right]^{(n+1)-}$
contenant un fluor à une extrémité de la chaîne :



- Les difluoropolyphosphates $\left[P_n O_{3n-1} F_2 \right]^{n-}$
contenant un fluor à chaque extrémité :

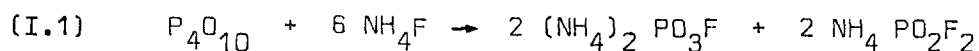


Les premiers fluorophosphates ont été obtenus par W. Lange en 1929 (I.1). Si les monofluorotrioxophosphates ont été bien étudiés, très peu de travaux ont porté sur les difluorodioxophosphates. Résumons les principales données bibliographiques concernant ces derniers composés.

I.A. METHODES DE PREPARATION.

Aucune méthodologie ne se dégage des diverses méthodes de synthèse bibliographiques. Elles font essentiellement appel à l'empirisme. C'est la raison qui nous a fait retenir une présentation chronologique.

1929 W. Lange (I.1) prépare le difluorodioxophosphate d'ammonium par fusion d'un mélange constitué d'anhydride phosphorique et de fluorure d'ammonium :



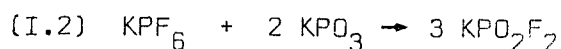
Cette réaction est régit par le rapport $NH_4F : P_4O_{10}$ comme l'a montré par la suite Grunze (I.2). En effet si ce rapport est égal à 2 : 1, il obtient des fluorophosphates monomères et condensés.

Dans la réaction (I.1), le monofluorotrioxophosphate est séparé par extraction à l'alcool éthylique, le difluorodioxophosphate d'ammonium étant soluble, contrairement au monofluorotrioxophosphate.

Pour la synthèse des difluorodioxophosphates alcalins, Lange (I.1) utilise une réaction de double décomposition. Il fait réagir le difluorodioxophosphate de nitron $C_{20} H_{16} N_{14} HPO_2F_2$ sur du nitrate alcalin correspondant.. Le nitrate de nitron précipite et le difluorodioxophosphate est séparé par filtration. Il a préparé ainsi les sels d'ammonium, de potassium, de **cesium** et de tetraethylammonium.

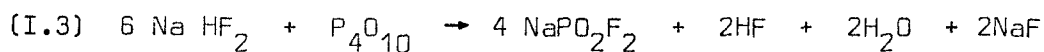
Cette méthode a été utilisée récemment par L. Cot et collaborateurs pour la préparation de monocristaux de quelques difluorodioxophosphates alcalins.

1961 Buhler et Bues (I.3) ont proposé une autre méthode de préparation du sel de potassium. Elle consiste à faire réagir en milieu fondu l'hexafluorure de potassium sur le métaphosphate de potassium.



Le mélange KPF_6 et $2 KPO_3$ est mis sous agitation à une température de l'ordre de $400^\circ C$. Il se forme alors un "sel" fondu transparent contenant 97,5 % de KPO_2F_2 . Celui-ci est ensuite purifié par recristallisation dans le mixte isopropanol-eau et séché ensuite par évaporation sous vide. Le rendement n'exède pas 63 %.

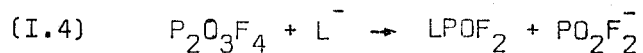
1962 V.B. Tul'chinskii et coll (1.4) ont préparé le difluorophosphate de sodium par action de l'anhydride phosphorique sur le difluorure de sodium conformément à la réaction :



Le mélange est préalablement chauffé à $110 - 130^\circ C$ dans un creuset en platine afin d'éliminer HF et H_2O . La température est ensuite élevée jusqu'à $300 - 320^\circ C$ pour obtenir $Na PO_2F_2$. Le rendement est fonction du rapport $NaHF_2 : P_4O_{10}$. Si ce rapport est égal à 6,8 ou 10, le rendement passe respectivement de 58 à 67 puis 73 %, mais le difluorodioxophosphate de sodium contenu dans le résidu n'est que de 50, 50,5 ou 44 %.

Le phosphate et le fluorure de sodium formés sont éliminés après plusieurs extractions dans le méthanol et le résidu final est dissout ensuite dans l'eau. Après évaporation sous vide à $150^\circ C$, le produit sec renferme 96,54 % de $NaPO_2F_2$.

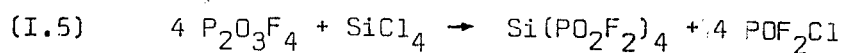
1967 W. Roesky (I.5) a proposé une méthode de préparation de composés de formule $LPOF_2$ à partir de l'oxyde de difluorure de phosphore $P_2O_3F_4$, suivant :



avec

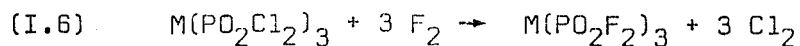


Il obtint ainsi le difluorodioxophosphate de silicium en faisant réagir $P_2O_3F_4$ sur le tétrachlorure de silicium conformément à:

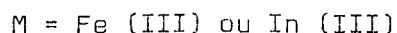


Le tétrachlorure de silicium est ajouté sur l'oxyde de difluorure de phosphore maintenu à température ambiante et le mélange est ensuite chauffé à 50°C à reflux pendant 8 heures. Il se dégage POF_2Cl et POF_3 en plus faible quantité. Le sel de silicium est récupéré par évaporation sous vide.

1968 Weidlein (I.6) a préparé le difluorodioxophosphate de Fe (III) et de In (III) par action du fluor sur le dichlorophosphate du métal correspondant, selon:



avec



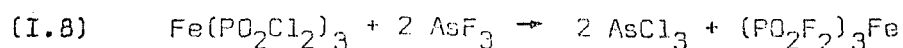
Le sel de fer est obtenu à la température de 175°C, et le sel de l'indium à 190°C.

1969 Thompson et Reed (I.7) utilisent l'action de l'acide

difluorodioxophosphorique préalablement purifié sur le chlorure métallique maintenu à la température de l'azote liquide. Quand la quantité d'acide nécessaire est distillée, ils laissent le mélange reprendre la température ambiante et le chlorure d'hydrogène se dégage. Le difluorodioxophosphate est récupéré après élimination des traces de HCl et de HPO_2F_2 par chauffage au bec bunsen. (?)

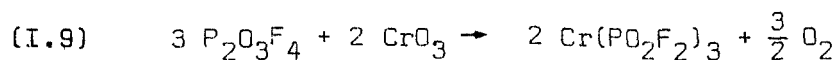
Une recristallisation dans l'alcool est nécessaire. Les sels obtenus sont secs après un lavage à l'éther et évaporation de ce dernier.

1971 J. Pebler et K. Dehnicke (I.8) obtiennent également le sel de Fe (III) par action du dichlorodioxophosphate de fer (III) sur le trifluorure d'arsenic:



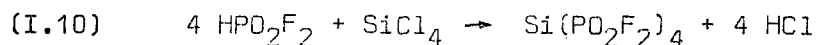
La réaction se fait à 250°C et on obtient un difluorodioxophosphate particulièrement pur.

1975 G.L. Gard et Collaborateurs (I.9) ont obtenu le difluorodioxophosphate de chrome (III) par action de l'oxyde de difluorure de phosphoryle sur l'anhydride chromique:



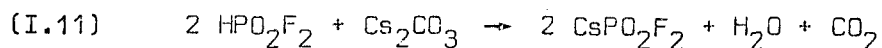
Ils signalent l'existence de $\text{CrO}_2(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$.

1978 E. Thilo (I.10) a proposé une deuxième méthode de préparation du difluorodioxophosphate de silicium. Il fait réagir l'acide difluorodioxophosphorique sur le tétrachlorure de silicium.



Le mélange est fait à -40°C , puis amené à la température ambiante. Le chlorure d'hydrogène se dégage et le sel de silicium est obtenu après élimination de l'excès de l'acide. L'addition de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ au mixte réactionnel favorise la réaction (I.10).

1980 L.J. Schnack et Collaborateurs (I.11) ont préparé le sel de césium par action de l'acide difluorodioxophosphorique sur le carbonate de césium:



Le sel de césium sec est obtenu par évaporation sous vide à 40°C pendant 12 heures.

Ils pensent à l'existence possible d'un sel de formule $\text{NF}_4\text{PO}_2\text{F}_2$, par analogie avec $\text{NF}_4\text{SO}_3\text{F}$ dont l'anion est isoélectronique de PO_2F_2^- .

Cette étude bibliographique nous amène aux remarques suivantes:

Bien que l'acide difluorodioxophosphorique ait été isolé par Lange et Livingston dès 1949 (I.12), seuls Thomson - Reed en 1969, Thilo en 1978 et Shack en 1980 l'ont utilisé pour préparer respectivement les sels alcalins et le sel ferrique. Ceci peut s'expliquer par la difficulté d'obtenir cet acide à l'état pur. En effet bien que HPO_2F_2 soit actuellement commercialisé sous forme d'hydrate, il est délicat de l'obtenir exempt d'eau résiduelle, de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, HF-PF_5 ou $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$.

Nous reviendrons sur ce point dans l'exposé de nos méthodes de synthèse.

I.B.1. DONNÉES STRUCTURALES DE L'ION DIFLUORODIOXOPHOSPHATE

Les données structurales des difluorodioxophosphates de potassium, césium, ammonium et rubidium ont été déterminés par radiocristallographie respectivement par les équipes de Harrison, Thomson, Trotter et Cot (I.12) (I.13) (I.14) (I.15).

Le tétraèdre PO_2F_2 a sensiblement le groupe de symétrie $\text{C}_{2v}(2m)$. Le plan de symétrie est le plan qui contient les deux atomes de fluor et l'atome de phosphore.

Dans le cas de $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$, le tétraèdre semble être fortement distordu par la présence de liaisons hydrogène.

La structure électronique des entités PO_4^{3-} , PO_3F^{--} , PO_2F_2^- et POF_3 a été déterminée par la méthode CNDO/2. (I.16).

Dans le tableau suivant, nous donnons les paramètres du tétraèdre PO_2F_2 .

	K	Cs	Rb	NH ₄
P - O	1,457	1,47	1,461	1,457
P - F(1)	1,552	1,59	1,567	1,517
P - F(2)	1,552	1,53	1,557	1,514
F - P - F	97°1	97°7	95°91	98°6
O - P - O	122°4	122°6	121°87	118°7
O - P - F(1)	108°3	107°9	108°87	109°2
O - P - F(2)	108°9	108°9	109°10	109°6

Paramètres de $PO_2F_2^-$

I.B.2 DONNEES SPECTROSCOPIQUES I.R ET RAMAN.

Buhler et Bues (I.3) ont été les premiers en 1961 à entreprendre une étude par spectrométrie IR et Raman de l'ion $PO_2F_2^-$ dans KPO_2F_2 . Néanmoins, comme le montre le tableau (I.B.2-1) cette étude est incomplète et plusieurs fréquences n'ont pu être observées.

PO ₂ F ₂ ⁻		
RE (Schmelze, 300 °C)	IR (Kristall)	Zuordnung
277 w	286 w	A ₁ δ PF ₁
866 m		A ₂ δ OPF
?	481 s	B ₂ , B ₁ δ OPF
?	512 m	
517 m	536 w	A ₁ δ PO ₂
824 s	834 s	A ₁ ν ₃ PF ₂
?	867 ss	B ₂ ν ₃ PF ₂
1146 ss	1146 s	A ₁ ν ₃ PO ₂
1290 w	1311 ss	B ₁ ν ₃ PO ₂
	1330 w	834 + 512

TABLEAU (I.B. 2-1)



L'étude I.R. de l'acide difluorodioxophosphorique a été faite par Chackalacal en 1966 (I.17) et reprise par E. Payen en 1975 (I.18) qui la complète par spectroscopie Raman.

Les attributions qui ont été proposées sont données dans les tableaux (I.B. 2-2) et (I.B. 2-3).

Liquid ^b	Vapor at ca. 0°	Superheated vapor at ca. 260°	Approximate description
		3694 3678 m 3662	-OH str (free) (a')
2500-3000 w b, max ≈ 2750	2500-3100 mb max ≈ 2800	2600-3100 w, b max ≈ 2850	-OH str (assoc)
2350 vw, b 1660 w, b			Satellite band (?) Combination band (?)
1335 s, b	1332 vs	1393 ± 5 s 1332 m	P-O st (free) (a') P-O st (assoc) (a')
1219 m, b	1193 m	1193 m	P-O-H bend (assoc) (a')
		1172 1181 w	P-O-H bend (free) (a')
1070 m	1081 vs	1081 m	P-O(H) (assoc) (a')
	1031 vvs	1031 vvs ~1020	SiF ₄ str P-O(H) str (free) (a')
978 s	983 s	983 m	PF ₂ asym str (assoc) (a')
		956 967 ms	PF ₂ asym str (free) (a')
888 ms	881 ms	881 ms	PF ₂ sym str (assoc) (a')
		865 873 m	PF ₂ sym str (free) (a')
545 m	820 w 535 m	535 vw	SiF ₄ (?) Impurity (or -OH wag (assoc) (a'))
490 ms	501 m 484 m	500 vw 486 469	PF ₂ bend (a') PF ₂ rock (a')

TABLEAU (I.B. 2 - 2)

HPO_2F_2	ATTRIBUTION
349 (R)	P = o Wagging
477 (R)	Twisting
511 (R)	Wagging
526 (R)	Scissoring
895 (R, IR)	ν_s P - F
965 (R, IR)	ν_{as} P - F
1075 (IR)	ν P - O
1180 (IR)	δ P ^o H
1275 (R)	ν P = o
1325 (R, IR)	

TABLEAU (I.B. 2 - 3)

En 1969 un travail par Reed et Thompson (I.7) sur l'étude Infra-Rouge des difluorodioxophosphates alcalins n'amena aucune étude complémentaire à celle déjà proposée par Buhler et Bues (I.3). Le tableau (I.B. 2 - 4) résume leurs résultats.



Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Assignment
-	-	1332 s	1330 s	1321 s	-	†
1273 s	1309 s	1310 s	1310 s	1299 s	1292 s	ν ₆ (B ₁) Asym. PO ₂ stretch
1164 s	1152 s	1148 s	1145 s	1137 s	1138 s	ν ₁ (A ₁) Sym. PO ₂ stretch
940 s	868 s	850 s	846 m	843 m,sh	860 m,sh	ν ₈ (B ₂) Asym. PF ₂ stretch
890 s	844 s	832 s	827 s	818 s	842 s	ν ₂ (A ₁) Sym. PF ₂ stretch
525 s	-	-	-	-	-	ν ₃ (A ₁) PO ₂ bend
498 s	502 s	503 s	505 m	503 m	-	ν ₇ (B ₁) rocking
420 s	458 m	495 s	492 s	489 s	500 s	ν ₉ (B ₂) rocking
350 s	360 w	-	-	-	-	ν ₄ (A ₁) PF ₂ bend

† assigned to 495 + 832 for K⁺ with analogous assignments for Rb⁺ and Cs⁺

TABLEAU (I.B.2 - 4)

Enfin Chiste, Wilson et Shack ont publié en 1980 (I.11) une étude par spectrométrie Raman et I.R. du difluorodioxophosphate de césium. Leur proposition d'attribution est faite par comparaison avec le spectre de SO₂F₂ et avec un de nos résultats déjà publiés (I.19). Le tableau (I.B. 2-5) illustrent leur étude.

Vibrational Spectra of Solid CsPO₂F₂ and Their Assignments Compared to Those of SO₂F₂

obsd freq, cm ⁻¹ (rel intens)				assignt (C _{2v})	approx descriptn of mode
CsPO ₂ F ₂ ^a		SO ₂ F ₂ ^b			
Raman	IR	Raman	IR		
1143 (10)	1142 vs	1270 vs	1270 vs	A ₁ ν ₁	sym PO ₂ str
813 (3.7)	825 vs	848 vs	848 vs	ν ₂	sym PF ₂ str
512 (6)	520 sh	552 m	553 s	ν ₃	δ scissoring PO ₂
370 sh	370 mw	384 m	384 vw	ν ₄	} δ scissoring PF ₂
353 (5.7)	351 mw				
		[384 ± 15] ^c		A ₂ ν ₅	r
1318 (0+)	1325 vs	1504 w	1503 vs	B ₁ ν ₆	asym PO ₂ str
501 (2)	494 s	539 m	540 s	ν ₇	δ rock PF ₂
851 (0.7)	850 sh	868 w	886 vs	B ₂ ν ₈	} asym PF ₂ str ^d
830 (1.2)	825 vs				
501 (2)	508 s	544 m	544 s	ν ₉	δ rock PO ₂

TABLEAU (I.B.2 - 5)



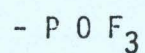
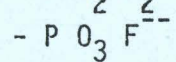
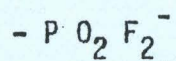
Ainsi que nous pouvons le remarquer, l'étude spectroscopique de l'ion PO_2F_2^- est encore incomplète. Aucune attribution n'a été basée sur un calcul des constantes de force et les modes décrits ne sont qu'approximatifs. C'est la raison pour laquelle nous avons repris l'ensemble de cette étude en l'étendant à d'autres difluorodioxophosphates encore inconnus avant ce travail.

B I B L I O G R A P H I E

- (I.1) W. LANGE, Ber. dtsh. Chem. Ges. B62- 786 - 1929
- (I.2) H. GRUNZE et I. GRUNZE, Bull. Soc. Chim. France. Numéro spécial, 1975 - 1968.
- (I.3) K. BUHLER et W. BUES, Z. Anorg. Allg. Chem. 308 - 62 - 1961.
- (I.4) V.B. TUL'CHINSKII et I.G. RYSS, Zh. Neorgan. Khim. 7 - 1313 - 1962.
- (I.5) H.W. ROESKY, Chem. Ber, 100 - 2147 - 1967.
- (I.6) J. WEIDLEIN, Z. Anorg. Allg. Chem. 350 - 13 - 1968.
- (I.7) R.C. THOMPSON et W. REED, Inorg. Nucl. Chem. Letters. 5 - 581 - 1969.
- (I.8) J. PEBLER et K. DEHNICKE, Z. Naturforsch, 26b - 747 - 1971.
- (I.9) S.D. BROWN, L.M. EMME et G.L. GARD. J. Inorg. Nucl. Chem. 37 - 2557 1975.
- (I.10) E. THILO, Z. Chem. 18(10) - 372 - 1978.
- (I.11) K.O. CHRISTE, R.D. WILSON et C.J. SCHACK, Inorg. Chem. 19-3046-1980.
- (I.12) R.W. HARRISON, R.C. THOMPSON et J. TROTTER, J. Chem. Soc. A-1775-1966.
- (I.13) J. TROTTERET, S.H. WHITLOW. J. Chem. Soc, A-1383-1967.
- (I.14) R.W. HARRISON et J. TROTTER, J. Chem. Soc, A-1783-1969.
- (I.15) W. GRANIER, J. DURAND, J.L. GALIGNE et L. COT, Acta Cryst B31-2506-1975.
- (I.16) A. SERAFINI, J.F. LABARRE, W. GRANIER et L. COT, J. Chimie Physique 73-13-1975.
- (I.17) S.M. CHACKALACKAL et F.E. STAFFORD, J. Am. Chem. Soc, 38(21)4823-1966.
- (I.18) E. PAYEN Thèse Doctorat 3ème cycle U.S.T. Lille 1975.
- (I.19) P. VAST et A. ADDOU, J. Fluorine. Chem. 14,163 - 1979.

CHAPITRE II

- ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET CHAMP
DE FORCES DES ENTITES :



- ROLE DU FLUOR SUR LA VARIATION
DE LA GEOMETRIE DES TETRAEDRES
OXYFLUORES

- EVOLUTION DES SPECTRES DE
VIBRATION, DES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES
ALCALINS

La spectrométrie de vibration est souvent limitée par rapport aux autres techniques quand on cherche à l'utiliser comme moyen d'accès aux structures moléculaires. La méthode la plus couramment employée consiste à caractériser les différents motifs constitutifs d'un composé par des fréquences de groupe obtenues sur des séries homologues. Les attributions qui en résultent sont souvent peu précises et entraînent de nombreuses confusions dans la littérature. D'autre part, le gros inconvénient de cette méthode est qu'elle ne tient pas compte de l'environnement de ces groupements.

L'analyse en coordonnées normales n'offre guère plus d'intérêt si les valeurs des constantes de force obtenues dans un cas particulier ne sont pas utilisables pour l'étude des molécules plus complexes comportant des motifs communs. La notion de champ de forces de symétrie locale, introduite par Shimanouchi(II,1) présente l'avantage de posséder cette propriété de transférabilité. De plus, on tiendra compte de l'environnement en introduisant des constantes d'interactions entre groupements voisins. Cette technique, qui peut rendre quasi-automatique le calcul des fréquences à partir des constantes de force, possède pour l'instant une banque de données comportant uniquement des motifs organiques. Nous nous sommes proposés, à propos de ce travail, d'étendre son champ d'investigation aux composés oxyfluorés du phosphore V, et ceci dans un double but. D'une part constituer une banque de données et d'autre part proposer une attribution cohérente pour les fréquences observées, afin d'utiliser les données spectroscopiques pour expliquer structure et propriétés chimiques des composés oxyfluorés du phosphore V.

Comme nous l'avons montré au premier chapitre, les données bibliographiques, déjà peu nombreuses, présentes des disparités dans les attributions. Il nous a semblé indispensable de pouvoir attribuer sans ambiguïté l'ensemble des fréquences caractéristiques de l'ion PO_2F_2^- . Par ailleurs on note des variations conséquentes de ces fréquences lorsque l'on passe de PO_2F_2^- à POF_3 ou à PO_3F^{--} . Labarre et Cot (II,2) ont montré pour cette série des variations importantes de longueurs de liaison P - O entraînant une contraction des édifices facteur du nombre de fluor. Ce phénomène a été montré également pour la chimie du soufre VI dans la série SO_4^{--} , FSO_3^- et SO_2F_2 (II,3).

Nous avons donc voulu relier les structures des composés oxyfluorés du phosphore V avec les données spectroscopiques afin de préciser le rôle du fluor.

II.A. ETUDE DES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES

II.A.1 ANALYSE DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

Depuis 1961 où Buhler et Bues (II,4) ont proposé une étude spectroscopique I.R. et Raman de PO_2F_2^- dans KPO_2F_2 , deux articles (II,5) (II,6) font état de l'étude vibrationnelle de cet ion dans les alcalins. L'interprétation de ces travaux repose sur l'hypothèse d'une symétrie C_{2v} de la molécule isolée. Les neuf modes normaux de vibration de l'ion PO_2F_2^- sont répartis ainsi:

$$\text{modes:} \quad 4 A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$$

$$\text{activités:} \quad (\text{R,IR}) \quad (\text{R}) \quad (\text{R,IR}) \quad (\text{R,IR})$$

Mode A_1 : Deux de ces modes sont attribués aux vibrations d'élongation symétrique P - O et P - F. L'ambiguïté subsiste dans l'attribution des modes de vibration de déformation F P F et O P O. Buhler et Bues proposent respectivement les valeurs 277 cm^{-1} et 517 cm^{-1} comme caractéristiques de ces déformations. Reed et Thompson (II,5) ne les observent pas dans les difluorodioxophosphates de K^+ , Rb^+ , Cs^+ et NH_4^+ . Dans les sels de Li^+ , ils les attribuent cette fois à 350 cm^{-1} et 525 cm^{-1} . Très récemment, Chiste et Col. (II,6) confirment sensiblement ces valeurs (370 cm^{-1} et 512 cm^{-1}) pour les déformations F - P - F et O - P - O qu'ils appellent cisaillement pour le sel de Cs^+ .

Mode A_2 : Cette vibration considérée comme une déformation par Buhler et Bues est attribuée à 365 cm^{-1} . Chiste et Coll. ne l'observent pas en Raman mais la considèrent comme une torsion.

Modes B_2 : Une de ces deux vibrations est attribuée à l'élongation antisymétrique de la liaison P - F. La deuxième B_2 reste indéterminée avec une B_1 d'après Buhler. Pour Reed et Thompson, c'est une vibration de rotation à 495 cm^{-1} (pour KPO_2F_2) et pour Chiste, c'est une vibration de rotation PO_2 à 501 cm^{-1} (pour $CsPO_2F_2$).

Nous n'avons retenu de cette analyse que les attributions confirmées par ces auteurs, à savoir les fréquences d'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons P - O et P - F.

Il nous est apparu donc nécessaire de disposer de nos propres résultats expérimentaux avant d'entreprendre un calcul des fréquences et

pouvoir proposer une attribution cohérente pour les vibrations de déformation des angles O P O et F P F.

II.A.2 SPECTRES I.R. ET RAMAN

En accord avec le champ de forces de symétrie locale que nous définirons plus loin, nous attendons les modes suivants:

Mode A_1 : valence symétrique P - O₂
 valence symétrique P - F₂
 déformation O P O (ou F P F)
 cisaillement (scissoring) F P F (ou O P O)

Mode A_2 : torsion (twisting) F P F (ou O P O)

Modes B_1 : valence antisymétrique P - O
 balancement (wagging) F P F (ou O P O)

Modes B_2 : valence antisymétrique P - F
 rotation (rocking) F P F (ou O P O)

Les spectres I. R et Raman des difluorodioxophosphates alcalins sont donnés dans la partie annexe sous les figures n°(II,2-1) (II,2-2)... (II,2-5).

Le tableau (II.A.2-1) donne les valeurs des fréquences observées avec l'attribution telle que nous l'avions proposée dans (II,7) qui n'est pas plus fondée que celle des travaux antérieurs. Pour lever toute ambiguïté, nous avons entrepris un calcul des fréquences.

Li ⁺		Na ⁺		K ⁺		Rb ⁺		Cs ⁺		
I.R.	R.	I.R.	R.	I.R.	R.	R.	I.R.	I.R.	R.	
1170	1197	1163	1150	1145	1140	1140	1140	1145	1134	$\left. \begin{array}{l} \nu_s \text{ P-O} \\ \nu_s \text{ P-F} \\ \text{Def OPO} \\ \text{Cis FPF} \end{array} \right\} 4 A_1$
895	887	869	865	835	822	818	820	830	806	
540	521	527	520	570	514	512	560	505	507	
	360	354		353	353	355	350	350	350	
		267		277						$\left. \right\} A_2$
1270	477	1320	1310	1320	1308	1307	1300	1330	1302	
477		520				476	490	505		$\left. \right\} 2B_1$
940	899	897	900	880	855	830	975		844	$\left. \begin{array}{l} \nu_{as} \text{ P-O} \\ \text{bal F-P-F} \end{array} \right\} 2B_2$
510	521	512	540	520	501	491	560	520	496	

TABLEAU (II.A.2-1)

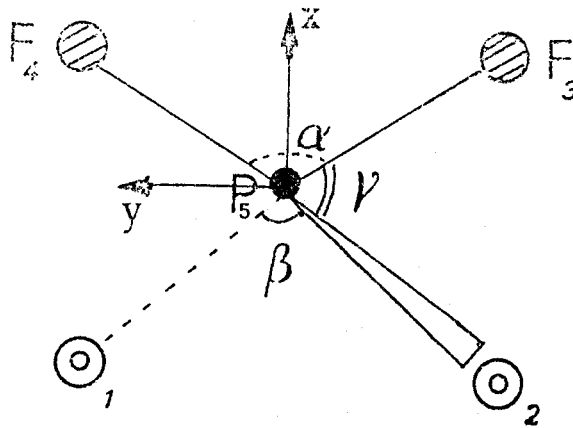


II.A.3 CHAMP DES FORCES DE SYMÉTRIE LOCALE DE L'ION $PO_2F_2^-$

(Un rappel sur la méthode de calcul a priori des fréquences que nous avons utilisée est donné en annexe).

II.A.3.1 ANALYSE EN COORDONNÉES NORMALES

Nous avons déjà signalé que l'anion $PO_2F_2^-$ était très proche d'une symétrie C_{2v} . Les coordonnées de symétrie locale sont définies de la manière suivante:



avec les paramètres moyens suivants:

$$\text{longueurs } P - F = 1,575 \text{ \AA}$$

$$P - O = 1,470 \text{ \AA}$$

$$\text{angles } O P O = 121^{\circ}86$$

$$F P F = 108^{\circ}98$$

$$\text{valence symétrique } SL_1 = (\Delta r_{35} + \Delta r_{45}) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\text{valence antisymétrique } SL_2 = (\Delta r_{35} - \Delta r_{45}) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\text{cisaillement } SL_3 = (4\Delta\alpha - \Delta\gamma_{13} - \Delta\gamma_{14} - \Delta\gamma_{23} - \Delta\gamma_{24}) \frac{1}{\sqrt{20}}$$

$$\text{balancement } SL_4 = (\Delta\gamma_{13} + \Delta\gamma_{14} - \Delta\gamma_{23} - \Delta\gamma_{24}) \frac{1}{2}$$

$$\text{rotation } SL_5 = (\Delta\gamma_{13} - \Delta\gamma_{14} + \Delta\gamma_{23} - \Delta\gamma_{24}) \frac{1}{2}$$

$$\text{torsion } SL_6 = (\Delta\gamma_{13} - \Delta\gamma_{14} - \Delta\gamma_{23} + \Delta\gamma_{24}) \frac{1}{2}$$

Ces six coordonnées définissent le groupement PF_2 . Il convient d'y en adjoindre trois, concernant le groupement PO_2 :

$$\text{valence symétrique } SL_7 = (\Delta r_{15} + \Delta r_{25}) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\text{valence antisymétrique } SL_8 = (\Delta r_{15} - \Delta r_{25}) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\text{déformation } SL_9 = (5\Delta\beta - \Delta\alpha - \Delta\gamma_{13} - \Delta\gamma_{14} - \Delta\gamma_{23} - \Delta\gamma_{24}) \frac{1}{\sqrt{30}}$$

La confusion qui apparaît dans les travaux antérieurs est due au fait qu'il y a deux plans de symétrie $x y$ ($F P F$) et $x z$ ($O P O$) et qu'il est nécessaire d'en choisir un pour définir les 5 coordonnées de déformation ($SL_3, SL_4, SL_5, SL_6, SL_9$). Nous avons retenu ici le plan $x y$ et ces cinq coordonnées caractérisent le groupement PF_2 , mais il est aussi concevable de prendre le plan $x z$ pour exprimer les mêmes coordonnées qui se rapportent alors au groupement PO_2 . Il suffit pour cela d'invertir les angles α et β . Nous avons vérifié que dans les deux cas, nous parvenons au même résultat dans le raffinement. Il y a simplement une inversion des constantes de cisaillement PF_2 qui devient la déformation PF_2 et celle de déformation PO_2 qui devient le cisaillement PO_2 . C'est pourquoi nous ne détaillons qu'un seul cas. Cette remarque est très importante car elle nous permettra, dans la mesure où nous aurons à utiliser la transférabilité du champ de forces, de connaître aussi bien les données de ces deux motifs.

D'autre part, ces expressions sont valables si tous les angles

sont tétraédriques et le passage du système des dix coordonnées internes à celui des neuf coordonnées de symétrie locale nécessite d'exprimer une relation de redondance de type:

$$A\Delta\alpha + B\Delta\beta + C(\Delta\gamma_{13} + \Delta\gamma_{14} + \Delta\gamma_{23} + \Delta\gamma_{24}) \equiv 0$$

Huvenne (II,8) a montré l'importance du traitement de cette redondance et les conséquences qui en résultent lorsque l'on suppose comme la plupart des auteurs, que la somme des 5 coordonnées internes de déformation est identiquement nulle. Le programme Redundancy écrit par Ogawa (II,9), calcule la relation de redondance et modifie, pour les rendre orthogonales, les coordonnées de déformation de symétrie locale.

Nous avons utilisé cette méthodologie sur les différentes géométries connues pour l'ion PO_2F_2^- associé aux cations K^+ , Rb^+ , Cs^+ et NH_4^+ .

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant:

	K^+	Rb^+	Cs^+	NH_4^+
A	0,309044	0,308616	0,309612	0,332198
B	0,496473	0,500656	0,494202	0,482191
C	0,405588	0,404382	0,406173	0,405320

Les coordonnées de déformation qui en résultent sont:

$$\text{K}^+ \quad \text{SL}_3 = (5,249578 \Delta\alpha - \Delta\gamma_{13} - \Delta\gamma_{14} - \Delta\gamma_{23} - \Delta\gamma_{24}) \frac{1}{\sqrt{20}}$$

$$\text{SL}_9 = (4,911055 \Delta\beta - \Delta\alpha - \Delta\gamma_{13} - \Delta\gamma_{14} - \Delta\gamma_{23} - \Delta\gamma_{24}) \frac{1}{\sqrt{30}}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Rb}^+ \quad \text{SL}_3 &= (5,241237 \Delta\alpha - \Delta\gamma_{13} - \Delta\gamma_{14} - \Delta\gamma_{23} - \Delta\gamma_{24}) \frac{1}{\sqrt{20}} \\
 \text{SL}_9 &= (4,899796 \Delta\beta - \Delta\alpha - \Delta\gamma_{13} - \Delta\gamma_{14} - \Delta\gamma_{23} - \Delta\gamma_{24}) \frac{1}{\sqrt{30}} \\
 \\
 \text{Cs}^+ \quad \text{SL}_3 &= (5,247507 \Delta\alpha - \Delta\gamma_{13} - \Delta\gamma_{14} - \Delta\gamma_{23} - \Delta\gamma_{24}) \frac{1}{\sqrt{20}} \\
 \text{SL}_9 &= (4,939289 \Delta\beta - \Delta\alpha - \Delta\gamma_{13} - \Delta\gamma_{14} - \Delta\gamma_{23} - \Delta\gamma_{24}) \frac{1}{\sqrt{30}} \\
 \\
 \text{NH}_4^+ \quad \text{SL}_3 &= (4,880457 \Delta\alpha - \Delta\gamma_{13} - \Delta\gamma_{14} - \Delta\gamma_{23} - \Delta\gamma_{24}) \frac{1}{\sqrt{20}} \\
 \text{SL}_9 &= (4,791338 \Delta\beta - \Delta\alpha - \Delta\gamma_{13} - \Delta\gamma_{14} - \Delta\gamma_{23} - \Delta\gamma_{24}) \frac{1}{\sqrt{30}}
 \end{aligned}$$

Les neuf modes normaux de vibration de l'ion PO_2F_2^- se répartissent alors suivant les opérations du groupe C_{2v} soit 4 $\text{A}_1(\text{SL}_1, \text{SL}_3, \text{SL}_7, \text{SL}_9)$, $\text{A}_1(\text{SL}_6)$, $2\text{B}_1(\text{SL}_4, \text{SL}_8)$, $2\text{B}_2(\text{SL}_2, \text{SL}_5)$.

Le champ de forces est obtenu en définissant neuf constantes diagonales correspondant aux neuf coordonnées de symétrie locales et huit constantes d'interaction dont six dans le premier bloc de symétrie et une dans chacun des deux derniers blocs.

Devant l'absence de données numériques nous avons été contraint dans un premier temps à conduire le raffinement uniquement sur les neuf constantes de force diagonales. Dans ce cas le problème reste déterminé puisque neuf fréquences sont susceptibles d'être observées.

Malheureusement, comme nous l'avons montré précédemment, nous n'avons jamais pu atteindre expérimentalement la totalité de ces modes. Le mouvement de torsion PF_2 uniquement actif en Raman est rarement observé.

Ceci n'est d'ailleurs guère important pour le calcul, puisque c'est le seul mode de type A_2 , et qu'une seule constante de force suffit pour le définir. De plus, les autres fréquences caractéristiques du groupement PF_2 ne sont pas toujours présentes. Pour cette raison, nous avons choisi de conduire le raffinement dans le cas du sel de rubidium où nous disposons de huit fréquences expérimentales.

Le résultat du calcul est tout à fait remarquable puisque les huit constantes de force diagonale sont suffisantes pour obtenir une concordance parfaite entre les fréquences calculées et observées. D'autre part, ces constantes sont indépendantes et peuvent être raffinées en même temps quelles que soient leurs valeurs initiales, ce qui est très satisfaisant dans la mesure où l'absence de données bibliographiques ne nous permettait pas de choisir au départ des valeurs numériques cohérentes.

Ces résultats sont consignés dans le tableau (II.A.3-1)

La seule ambiguïté qui subsiste concerne le mode de torsion PF_2 qui a déjà été attribué vers 350 cm^{-1} . La présence du mode de cisaillement PF_2 à 355 cm^{-1} peut dissimuler cette raie. Il est possible de la calculer vers 350 cm^{-1} en prenant comme constante de force une valeur numérique voisine de 1. Ceci n'a évidemment aucune signification puisqu'il n'existe aucun couplage avec d'autres modes.

Nous avons pensé que les vibrations de balancement et de rotation PF_2 calculées respectivement à 491 et 476 cm^{-1} pouvaient être éventuellement inversées. Toutefois nous avons pu nous rendre compte de la précision du calcul, étant donné qu'il n'est pas possible d'atteindre ces valeurs par raffinement sans faire intervenir une constante d'interaction : valence

TABLEAU (II.A.3-1)

	Nombre d'onde calculé cm ⁻¹	Nombre d'onde observé cm ⁻¹	Attribution	Distribution d'énergie potentielle (%)
A ₁	SL ₁ 1140	1140	valence symétrique P - O ₂	64,77SL ₁ +26,347SL ₇ +7,51SL ₃
	SL ₇ 818	818	valence symétrique P - F ₂	+1,45SL ₉ 33,63SL ₁ +61,95SL ₇ +3,97SL ₃
	SL ₃ 512	512	déformation PO ₂	+0,55SL ₉ 1,28SL ₁ +10,21SL ₇ +88,46SL ₃ +0,05SL ₉
	SL ₉ 355	355	cisaillement PF ₂	0,32SL ₁ + 1,56SL ₇ + 0,07SL ₃ +0,05
A ₂	SL ₆ 346,7	?	torsion PF ₂	100% de SL ₆
B ₁	SL ₂ 1307	1307	valence antisymétrique PO ₂	97,77SL ₂ +2,23SL ₄
	SL ₄ 491	491	balancement PF ₂	2,23SL ₂ +97,77SL ₄
B ₂	SL ₈ 830	830	valence antisymétrique PF ₂	63,01SL ₈ +36,99SL ₅
	SL ₅ 476	476	rotation PF ₂	36,99SL ₈ +63,01SL ₈



antisymétrique PF_2 - rotation PF_2 dans le 4ème bloc de symétrie de l'ordre de 0,2 millidyne. Dans l'autre cas, les fréquences calculées coïncident exactement, alors que cette constante d'interaction reste nulle.

Un dernier stade de ce travail a consisté à transférer ce champ de forces dans les différents difluorodioxo phosphates alcalins dont la structure est connue. Il s'agit des sels de potassium, césium et ammonium. Le tableau (II.A.3-2) rassemble ces résultats.

KPO_2F_2 ν cm^{-1}		$CsPO_2F_2$ ν cm^{-1}		$NH_4PO_2F_2$ ν cm^{-1}	
calculé	observé	calculé	observé	calculé	observé
1135,3	1140	1133,8	1134	1146,7	1140
817	822	816,6	806	810,6	834
508,9	514	508,7	507	506,6	518
352,7	353	356,5	350	364,9	355
345,4		347,7		351,3	240
1308,2	1308	1308,9	1302	1298	1310
472,4		474,1		480,9	
832,1	855	834,4	844	844,3	882
489,5	501	490,7	496	501,8	512

$$f(SL_1) = 8,112 \quad f(SL_7) = 5,668 \quad f(SL_3) = 1,5 \quad f(SL_9) = 1,21$$

$$f(SL_6) = 0,97 \quad f(SL_2) = 8,826 \quad f(SL_4) = 1,824 \quad f(SL_8) = 3,457$$

$$f(SL_5) = 2,212$$

Les unités sont la millidyne / Å pour ces constantes diagonales

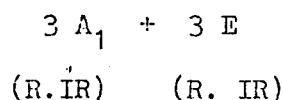
TABLEAU (II.A.3-2)

Nous constatons que les fréquences calculées sont affectées par le changement de géométrie de l'anion, mais que des écarts plus ou moins importants subsistent. Ceci permet d'envisager que les glissements de fréquences observées sont dus également à l'influence du cation. Par ailleurs, les résultats trouvés pour le sel d'ammonium ne sont pas très différents, ce qui laisse supposer que l'anion est peu perturbé par l'interaction des liaisons hydrogène. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le chapitre III.

II.B. ETUDE DES MONOFLUOROTRIOXOPHOSPHATES

II.B.1 ANALYSE DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

Depuis 1961 où Buhler et Bues (II.4) ont publié une étude par spectrométrie moléculaire de K_2PO_3F , un seul article fait état de l'étude vibrationnelle de l'ion PO_3F^{--} (II.10). Les deux travaux sont interprétés dans l'hypothèse d'une symétrie C_{3v} de la molécule isolée. Il en résulte donc 9 fréquences:



Le tableau ci-dessous, résumant leurs résultats montre cependant qu'il subsiste une ambiguïté dans leurs attributions

Buhler et Bues (II.4)	attribution	Durand et Cot. (II.10)
cm ⁻¹		cm ⁻¹
317	E δ OPF	382 E
541	A ₁ δ_s PO ₃	534 E
698	A ₁ ν_s PF	794 A ₁
998	A ₁ ν_s PO ₃	1001 A ₁
1120	E ν_{as} PO ₃	1125 E

Durand et Coll. notent l'absence d'une raie du type A_1 dans le spectre de $(NH_4)_2PO_3F$ en solution et attribuent la fréquence à 534 cm^{-1} au mode E de déformation PO_3 non observée par Buhler et Bues. Par contre, la levée de dégénérescence due à l'anisotropie du champ cristallin de vibration 534 cm^{-1} et l'apparition d'un mode dans le cristal à la fréquence 512 cm^{-1} confirme leur hypothèse et attribuent la vibration à 512 cm^{-1} au mode A_1 de déformation symétrique PO_3 . Nous avons alors entrepris un calcul a priori des fréquences. Il nous est apparu indispensable de disposer de nos propres résultats expérimentaux avant d'entreprendre ce calcul.

II.B.2. SPECTRES I.R. ET RAMAN DE K_2PO_3F (*)

Les spectres Raman et I.R. de K_2PO_3F à l'état solide sont représentés par les figures (II.B.2-1) et (II.B.2-2). Les fréquences observées sont consignées dans le tableau (II.B.2-1) avec notre attribution qui est faite, dans un premier temps, par analogie avec les deux travaux précédemment cités.

TABLEAU (II.B.2-1)

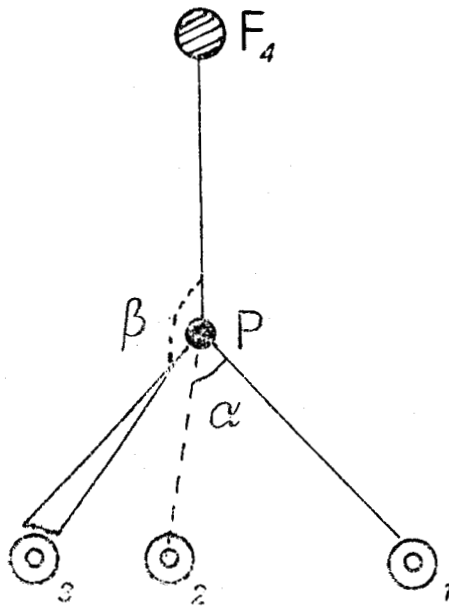
I.R. vcm^{-1}	Raman vcm^{-1}	attribution	
1174	1169 1559	ν_{as} PO_3	E
1005	1001	ν_s PO_3	A_1
706	715	ν_s PF	A_1
	548 542	δ PO_3	E
534	532	δ_s PO_3	A_1
	379	δ_o PF	E

(*) échantillon fourni par M. le Professeur COT

II.B.3. CHAMP DE FORCES DE SYMETRIE LOCALE

II.B.3.1. ANALYSE EN COORDONNEES NORMALES

Nous établissons les différents types de coordonnées dans l'hypothèse d'une symétrie C_{3v} .



Les paramètres structuraux moyens retenus sont:

longueurs	$P - O = 1,4837 \text{ \AA}$
	$P - F = 1,609 \text{ \AA}$
angles	$O P O = 114^{\circ}4$
	$O P F = 103^{\circ}93$

Les coordonnées de symétrie locales définies par rapport aux opérations du groupe C_{3v} sont:

$$\begin{array}{l}
 \text{---} A_1 \text{---} \\
 \left\{ \begin{array}{ll}
 SL_1 = (\Delta v_1 + \Delta v_2 + \Delta v_3) \frac{1}{\sqrt{3}} & \text{valence symétrique } PO_3 \\
 SL_2 = r & \text{valence PF} \\
 SL_3 = A(\Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3) - B(\Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3) & \text{déformation symétrique } PO_3
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

$$S_{\text{Red}} = B(\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_3) + A(\Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3)$$

$$\begin{array}{l}
 \text{--- E ---} \\
 \left. \begin{array}{l}
 SL_4 = (2\Delta v_1 - \Delta v_2 - \Delta v_3) \frac{1}{\sqrt{6}} \\
 SL_5 = (\Delta v_2 - \Delta v_3) \frac{1}{\sqrt{2}} \\
 SL_6 = (2\Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3) \frac{1}{\sqrt{6}} \\
 SL_7 = (\Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3) \frac{1}{\sqrt{2}} \\
 SL_8 = (2\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3) \frac{1}{\sqrt{6}} \\
 SL_9 = (\Delta\beta_2 - \Delta\beta_3) \frac{1}{\sqrt{2}}
 \end{array} \right\} \begin{array}{l}
 \text{valence dégénérée PO}_3 \\
 \\
 \text{déformation dégénérée PO}_3 \\
 \\
 \text{rotation dégénérée PO}_3
 \end{array}
 \end{array}$$

Le calcul des constantes A et B permet de corriger la coordonnée de déformation SL_3 orthogonale à la redondance S_{Red} soit:

$$A = 0,352196 \quad B = 0,457413$$

Le champ de forces est obtenu en définissant 6 constantes de force diagonales si l'on suppose que les deux composantes d'une coordonnée sont caractérisées par la même constante $f(SL_4) = f(SL_5)$; $f(SL_6) = f(SL_7)$; $f(SL_8) = f(SL_9)$.

Nous définissons également 6 constantes d'interaction, soit pour les espèces A_1 :

$$f(SL_1, SL_2) , f(SL_1, SL_3) , f(SL_2, SL_3)$$

et pour les espèces E:

$$f(SL_4, SL_6) , f(SL_4, SL_8) , f(SL_6, SL_8)$$

Nous avons tenté dans un premier temps de réaliser le calcul en initialisant ces constantes d'interaction à 0. Dans ce cas, le problème

admet, comme précédemment une solution unique puisque, aux 6 constantes de force diagonales correspondent 6 fréquences observées. Cependant, il n'a pas été possible cette fois, de raffiner simultanément les constantes relatives aux modes d'espèces A_1 en raison d'uncouplage trop important entre la valence symétrique $P - F$ et la déformation symétrique PO_3 . Il est donc ici nécessaire d'introduire dans le raffinement la constante d'interaction $f(SL_2, SL_3)$. Par contre, il n'y a pas de difficultés en ce qui concerne les constantes diagonales relatives au mode d'espèce E. Dans ce cas, nous sommes donc devant un problème dont la solution n'est pas unique, puisque les quatre constantes de force sont relatives à 3 fréquences de type A_1 .

Etant donné que les constantes $f(SL_2)$ et $f(SL_3)$ ne peuvent être raffinées simultanément, nous avons réalisé tous les calculs possibles en combinant l'une de ces constantes avec les deux autres et nous avons choisi le jeu de constantes qui donne la plus faible dispersion. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau (II.B.2.1-1).

Les résultats reportés dans le tableau (II.B.2.1-1) nécessitent un certain nombre de remarques.

Le calcul nous permet tout d'abord d'inverser l'attribution des modes de déformation dégénérée et de rotation dégénérée PO_3 généralement admise dans la littérature. En effet, si la dénomination en coordonnées de symétrie locale n'a jamais été utilisée, on peut néanmoins supposer que le mode de déformation angulaire $O P F$ correspond dans notre classification à la rotation dégénérée PO_3 . D'autre part, si la constante de force d'élongation $P-F$ raffinée à $3,458 \text{ md}/\text{Å}$ est bien inférieure à celles calculées pour $PO_2F_2^-$ et $PO F_3$, par contre celle d'élongation totalement symétrique PO_3 à $8,32 \text{ md}/\text{Å}$ est légèrement supérieure à celle obtenue pour l'ion $PO_2F_2^-$, alors que nous attendions une valeur plus faible. Nous donnons ci-après les valeurs des constantes de force:

TABLEAU (II.B.2.1-1)

Attribution	longueurs d'onde (cm^{-1})		distribution de l'énergie potentielle en %
	calculées	observées	
SL ₁ valence symétrique PO ₃	1013	1013	85,50 SL ₁ + 7,06 SL ₂ + 7,44 SL ₃
SL ₂ valence PF	715	715	10,18 SL ₁ + 57,05 SL ₂ + 32,75 SL ₃
SL ₃ déformation symétrique PO ₃	532	532	0,39 SL ₁ + 33,43 SL ₂ + 66,17 SL ₃
SL ₄ valence dégénérée PO ₃	1159	1169	56,92SL ₄ +33,63SL ₅ +0,05SL ₆ +2,93SL ₇ +4,07SL ₈ +2,4SL ₉
SL ₅	1159	1159	33,63SL ₄ +56,92SL ₅ +2,93SL ₆ +0,05SL ₇ +2,40SL ₈ +4,07SL ₉
SL ₆ déformation dégénérée PO ₃	542	542	7,45SL ₄ +0,02SL ₅ +0,26SL ₆ +0,64SL ₇ +91,45SL ₈ +0,19SL ₉
SL ₇	542	548	0,02SL ₄ +7,45SL ₅ +0,64SL ₆ +0,26SL ₇ +0,19SL ₈ +91,45SL ₉
SL ₈ rotation dégénérée PO ₃	379	379	0,02SL ₄ +1,97SL ₅ +64,39SL ₆ +31,73SL ₇ +0,01SL ₈ +1,88SL ₉
SL ₉	379	379	1,97SL ₄ +0,02SL ₅ +31,73SL ₆ +64,39SL ₇ +1,88SL ₈ +0,01SL ₉



$$f(\text{SL}_1) = 8,32 \quad f(\text{SL}_2) = 3,458 \quad f(\text{SL}_3) = 2,31$$

$$f(\text{SL}_2, \text{SL}_3) = -0,487 \quad f(\text{SL}_4) = f(\text{SL}_5) = 6,762 \quad f(\text{SL}_6) = f(\text{SL}_7) = 0,84$$

$$f(\text{SL}_8) = f(\text{SL}_9) = 2,384$$

Les unités sont la millidyne Å pour les constantes de déformation et de torsion, la millidyne/Å pour les constantes de valence.

II.C. CHAMP DE FORCES DE SYMETRIE LOCALE DE LA MOLECULE POF_3

Le traitement de cette molécule est identique à celui décrit pour l'ion PO_3F^{--} de même symétrie puisqu'il suffit d'invertir les atomes d'oxygène et de fluor et de tenir compte du changement de géométrie du tétraèdre pour exprimer la redondance "arbre". Nous obtenons les coefficients suivants:

$$A = 0,364034 \quad B = 0,448121$$

avec les paramètres moyens

$$\text{longueurs} \quad \text{P} - \text{F} = 1,524 \text{ \AA}$$

$$\text{P} - \text{O} = 1,436 \text{ \AA}$$

$$\text{angles} \quad \text{F P F} = 101^\circ 3$$

$$\text{F P O} = 116^\circ 8$$

Nous constatons qu'il est à nouveau possible de raffiner simultanément les 6 constantes de force de symétrie locale et d'obtenir une parfaite coïncidence avec les 6 fréquences observées (II.11). Les deux tableaux ci-dessous résument nos résultats



Attribution	fréquences calculées	distribution de l'énergie potentielle (%)
SL_1 valence symétrique PF_3	1417	$82,56SL_1 + 12,16SL_2 + 5,41SL_3$
SL_2 valence P O	873	$13,78SL_1 + 84,65SL_2 + 1,85SL_3$
SL_3 déformation symétrique PF_3	473	$3,73SL_1 + 3,29SL_2 + 92,98SL_3$
SL_4 valence dégénérée PF_3	994	$88,35SL_4 + 1,28SL_5 + 1,10SL_6 + 6SL_7 + 3,20SL_8 + 0,05SL_9$
SL_5	994	$1,28SL_4 + 88,35SL_5 + 6SL_6 + 1,15SL_7 + 0,05SL_8 + 3,20SL_9$
SL_6 déformation dégénérée PF_3	483	$0,46SL_4 + 7,03SL_5 + 85,82SL_6 + 6,67SL_7 + 0,02SL_9$
SL_7	483	$7,03SL_4 + 0,46SL_5 + 6,67SL_6 + 85,82SL_7 + 0,2SL_8$
SL_8 rotation dégénérée PF_3	335	$2,82SL_4 + 0,07SL_5 + 0,05SL_6 + 0,33SL_7 + 94,53SL_8 + 2,26SL_9$
SL_9	335	$0,07SL_4 + 2,82SL_5 + 0,33SL_6 + 0,05SL_7 + 2,25SL_8 + 94,53SL_9$

avec les valeurs des constantes de force suivantes:

$$f(SL_2) = 11,008 \quad f(SL_1) = 7,304 \quad f(SL_3) = 1,385 \quad f(SL_4) = f(SL_5) = 5,852 \quad f(SL_6) = f(SL_7) = 2,237$$
$$f(SL_8) = f(SL_9) = 0,715.$$

Les unités sont la millidyne/Å pour ces constantes diagonales.

II.D. ROLE DU FLUOR SUR LA GEOMETRIE DES TETRAEDRES OXYFLUORES

Cot et Labarre (II.2) ont montré récemment à partir des données géométriques (tableau II.D.1) que le tétraèdre oxyfluoré du phosphore V se contractait par substitution progressive de l'oxygène par le fluor. Le calcul de la structure électronique au moyen de la méthode CNDO/2 montre également la diminution des densités électroniques sur les éléments P, F et O.

	P-O	P-F	O-P-O	O-P-F	F-P-F
PO_4^{3-}	1,533		109,47		
PO_3F^{2-}	1,506	1,595	114,40	103,80	
PO_2F_2^-	1,464	1,564	121,30	108,89	97,33
POF_3	1,436	1,524		116,76	101,30

TABLEAU (II.D.1)

Le tableau (II.D.2) montre l'évolution des données spectroscopiques lorsque l'on passe de PO_3F^{2-} à POF_3 . On voit que l'évolution des fréquences d'élongation symétrique P - F et P - O reflète ce phénomène de contraction. Par contre, la valeur anormale de la constante de force de la liaison P - O dans PO_3F^{2-} s'explique plus difficilement et provient sans doute du couplage important entre certains des modes de vibration.

Ces variations de distances interatomiques s'expliquent par l'apparition d'une multiplicité de liaison pouvant dépasser l'ordre 2, le caractère σ de la liaison P - F reste prédominant (II.2). Cette multiplicité peut être interprétée par la théorie de Cruickshank (II.12) basée sur l'étude structurale des dérivés du soufre VI, du phosphore V et du silicium IV.

TABLEAU (II.D.2)

	ν PO cm^{-1}	constantes de force pour (P-O)	ν PF cm^{-1}	constantes de force pour (P-F)
PO_3F^{--}	1013	8,32	715	3,28
$\text{PO}_2\text{F}_2^{--}$	1140	8,11	818	3,458
POF_3	1417	11	873	5,85

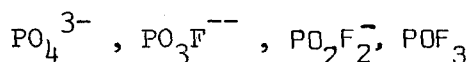
Pour une structure tétraédrique de type PO_4^{3-} , les orbitales p des quatre ligands oxygènes peuvent se coupler en donnant des liaisons π avec les orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3dz^2$ du phosphore par le phénomène de rétrodonation. En admettant que l'atome central contient 12 électrons plutôt que huit, comme l'admet la règle de l'octet, les orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3dz^2$ sont pleinement utilisées dans la formation de liaisons π dans tous les cas où il n'y a pas de paires libres d'électrons sur l'atome central et où les ligands ont une forte électronégativité (II.13).

Cette intervention d'orbitales d dans ces structures permet d'expliquer la plus grande stabilité des sulfates par rapport aux sulfites et des perchlorates par rapport aux chlorates par un phénomène de résonance (II.14). La théorie de Cruickshank a été vérifiée par une étude des spectres d'émission X pour la série Si, P, S et Cl (II,15). Cruickshank explique la disparité des distances S-O dans le sulfate d'éthyle en considérant qu'une orbitale p d'un oxygène est utilisée dans la liaison SO_4 - éthyle. Le taux de rétrodonation pour cet oxygène diminuant, la liaison est bien entendu plus longue. Ceci montre l'importance de la densité électronique sur chacun des ligands entourant l'atome central Cl, S, P ou Si. Si la densité électronique sur la totalité de la couche valentielle est élevée, il y a tendance

à délocalisation des électrons de l'atome central vers les atomes périphériques du tétraèdre augmentant ainsi le taux de rétrodonation avec les niveaux 3d dont l'énergie s'est abaissée.

Lorsque les quatre coordinats entourant l'atome central sont de nature différente, le phénomène de rétrodonation sera fonction de l'électro-négativité de ces coordinats.

Dans le cas des composés oxyfluorés, nous avons deux éléments très électronégatifs. Leur présence tend à délocaliser les électrons du phosphore et à augmenter sa charge partielle positive. Le taux de rétrodonation augmente alors, faisant croître la multiplicité des quatre liaisons. Comme le fluor est plus électronégatif que l'oxygène, ce phénomène doit s'accroître par substitution progressive d'oxygène par le fluor suivant la série:



Nous vérifions donc par cette théorie le rôle "contractant" du fluor. Mais ainsi que les données radiocristallographiques et spectroscopiques le montrent, la présence du fluor entraîne une contraction préférentielle des liaisons P - O due à la plus grande facilité pour l'oxygène à participer aux liaisons $(p \rightarrow d)\pi$.

Ces remarques montrent l'intérêt de l'ion PO_2F_2^- . Comme on ne connaît pas d'anions oxyfluorés stables du silicium, c'est l'anion tétraédrique le plus riche en fluor. Ce sera donc un ion pour lequel les charges électroniques seraient les plus faibles sur la couche valentielle, puisque elles participent à des liaisons $(p \rightarrow d)\pi$. Nous aurons donc peu d'électrons qui peuvent participer à des liaisons anion - cation.

Les propriétés chimiques de l'ion difluorodioxophosphate doivent donc être proches de celles de BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , etc... Ces anions donnent en général des composés à structure très ioniques et se comportent en solution comme des ions indifférents. Par contre, vu l'absence d'oxygène, ces anions se décomposent en milieu acide en libérant HF, contrairement à PO_2F_2^- qui fournit HPO_2F_2 , acide très stable.

II.E. EVOLUTION DES SPECTRES DE VIBRATION EN FONCTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les spectres I.R. et Raman des difluorodioxophosphates alcalins représentés dans les tableaux (II.A.2-1) (II.E.1) et les figures données en annexe font apparaître des glissements de fréquence suivant le cation associé. Ceci est en accord avec l'étude théorique présentée précédemment, puisque le champ de forces de symétrie locale que nous avons utilisé tient compte de la géométrie de l'ion PO_2F_2^- . Or celle-ci varie lorsqu'on l'associe à différents ions alcalins. (II,16)(II,17)(II,18)(II,19). Les fréquences d'élongation symétrique $\nu_s\text{P-O}$ et $\nu_s\text{P-F}$ sont les plus sensibles à cet effet. Nous remarquons dans le tableau (II.E.1), que plus le cation associé à PO_2F_2^- est petit, plus les fréquences correspondantes aux liaisons P-O et P-F sont élevées. Ce phénomène a déjà été observé et étudié dans les fluorosulfates (II.3), composés isoélectroniques des difluorodioxophosphates. Il apparaît dans cette étude, que le produit de fréquences de type A_1 pour une structure tétraédrique de FSO_3^- et de groupe de symétrie C_{3v} varie linéairement en fonction du rayon ionique (selon Pauling) du cation associé. Deporcq et Col. (II,3) ont proposé cette théorie à partir de l'extension de la règle de Teller-Redlich ou règle du produit de fréquences.

II.E.1 RAPPEL DE LA REGLE DE TELLER-REDLICH

CAS GENERAL

Cette règle permet la prévision des glissements de fréquences lors de substitution isotopique.

Dans une molécule AX_n où un certain nombre de coordinats X sont substitués par des isotopes Y, seuls les changements de masse interviennent, la fonction potentielle reste inchangée sous l'approximation de BORN-OPPENHEIMER.

Le produit des m racines de l'équation séculaire de WILSON (II,20) $(GF - \lambda E) = 0$ est égal au produit des déterminants des matrices G et F, c'est-à-dire :

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 \dots \lambda_m = |G| |F| \quad (\text{II, 1})$$

Dans le cas des substitutions isotopiques $|F_X| = |F_Y|$, nous pouvons écrire :

$$\frac{\lambda_1^X \cdot \lambda_2^X \dots \lambda_m^X}{\lambda_1^Y \cdot \lambda_2^Y \dots \lambda_m^Y} = \frac{|G_X|}{|G_Y|} \quad (\text{II, 2})$$

TELLER et REDLICH ont explicité ce rapport suivant l'équation (II,3)

$$\frac{\lambda_1^X \cdot \lambda_2^X \dots \lambda_m^X}{\lambda_1^Y \cdot \lambda_2^Y \dots \lambda_m^Y} = \left(\frac{M_{AX_n}}{M_{AY_n}} \right)^t \left(\frac{I_x^X}{I_x^Y} \right)^{rx} \left(\frac{I_y^X}{I_y^Y} \right)^{ry} \left(\frac{I_z^X}{I_z^Y} \right)^{rz} \left(\frac{m_y}{m_x} \right)^{n_X}$$

Dans cette expression :

- M_{AX_n} et M_{AY_n} représentent les masses des édifices AX_n et AY_n .

- $I_x^X, I_y^X, I_z^X ; I_x^Y, I_y^Y, I_z^Y$, les moments principaux d'inertie, les exposants correspondent au nombre de composantes du vecteur translation et du vecteur rotation de la molécule appartenant à la représentation irréductible γ considérée.

- m le nombre de vibrations normales appartenant à cette représentation γ (tous les atomes participent).

- n_X est le nombre de vibrations où interviennent seulement les atomes X.

Il est possible d'étendre cette règle de TELLER et REDLICH à des substitutions non isotopiques qui entraînent en particulier des changements dans les distances entre l'atome central et les différents substituants (II 21).

F_X est alors différent de F_Y , mais l'introduction d'une constante k_{X-Y} , caractéristique de ce genre de substitution, et fonction en particulier des longueurs des liaisons A-X et A-Y, nous permet d'écrire l'équation (II, 4) dans laquelle intervient le produit des nombres d'onde ($\nu_1 \cdot \nu_2 \dots \nu_m$) sous la forme :

$$\frac{\nu_1^X \cdot \nu_2^X \dots \nu_m^X}{\nu_1^Y \cdot \nu_2^Y \dots \nu_m^Y} = \left[\frac{(\text{MAX}_n)^t}{(\text{MAY}_n)} \left(\frac{I_x^X}{I_x^Y} \right)^{r_x} \left(\frac{I_y^X}{I_y^Y} \right)^{r_y} \left(\frac{I_z^X}{I_z^Y} \right)^{r_z} \left(\frac{m_Y}{m_X} \right)^{n_X^Y} \right]^{1/2} n_X^Y K_{XY} \text{ (II, 4) }$$

Cette constante K_{XY} est indépendante (II,21) de la symétrie initiale du groupement AX_n et de la nature de l'atome central.

II, E.2. CAS DES MOLECULES A STRUCTURE TETRAEDRIQUE

Soient AY_4 et AXY_3 des molécules correspondant respectivement à des groupes de symétrie Td et C_{3v} . La règle (II 4) peut s'écrire en comparant les vibrations d'espèces A_1 de l'édifice AXY_3 à celles d'espèce A_1 et F_2 de l'édifice AY_4 pour respecter la table de corrélation entre les deux groupes (II 21).

$$\frac{(\nu_1 \cdot \nu_2 \cdot \nu_3)^{A_1}_{AXY_3}}{(\nu_1)^{A_1} (\nu_3 \cdot \nu_4)^{F_2}_{AY_4}} = \frac{1}{k_{y-x}} \left(\frac{m_Y}{m_X} \right)^{1/2} \left(\frac{M_{AXY_3}}{M_{AY_4}} \right)^{1/2} = \frac{P^{(A_1)}_{AXY_3}}{P^{(A_1, F_2)}_{AY_4}} \quad (II\ 5)$$

Nous constatons que le rapport des produits P des fréquences A_1 et A_1, F_2 dépend de la constante k_{XY} , des masses de Y et de X et de celles des édifices AXY_3 et AY_4 .

L'équation (II 5) permet d'expliciter facilement la constante k_{XY} .

$$\frac{P^{(A_1)}_{AXY_3}}{P^{(A_1, F_2)}_{AY_4}} \times \left(\frac{M_{AY_4}}{M_{AXY_3}} \right)^{1/2} \left(\frac{m_Y}{m_X} \right)^{1/2} = \frac{1}{K_{Y-X}} \quad (II,6)$$

Cette constante k_{X-Y} n'est fonction que de la nature de la substitution de Y par X .

Ces valeurs ont déjà été déterminées expérimentalement pour les coordinats halogènes (II,21): $k_{\text{FCl}} = 1,405 \pm 0,035$, $k_{\text{ClBr}} = 1,120 \pm 0,020$ et $k_{\text{BrI}} = 1,165 \pm 0,030$ et $k_{\text{OF}} = 1,28$

Cette dernière valeur a été déterminée pour les couples représentés sur la figure(II.E.2.1) Comme Deporcq n'a pas fait figurer de composés comportant le phosphore V comme atome central, nous avons d'abord voulu vérifier si cette constante rendait bien compte de la monosubstitution d'un oxygène par un fluor. Pour le couple $\text{PO}_4^{3-} / \text{PO}_3\text{F}^{--}$, nous trouvons la valeur de $k_{\text{OF}} = 1,28$ (figure II,E.2-1).

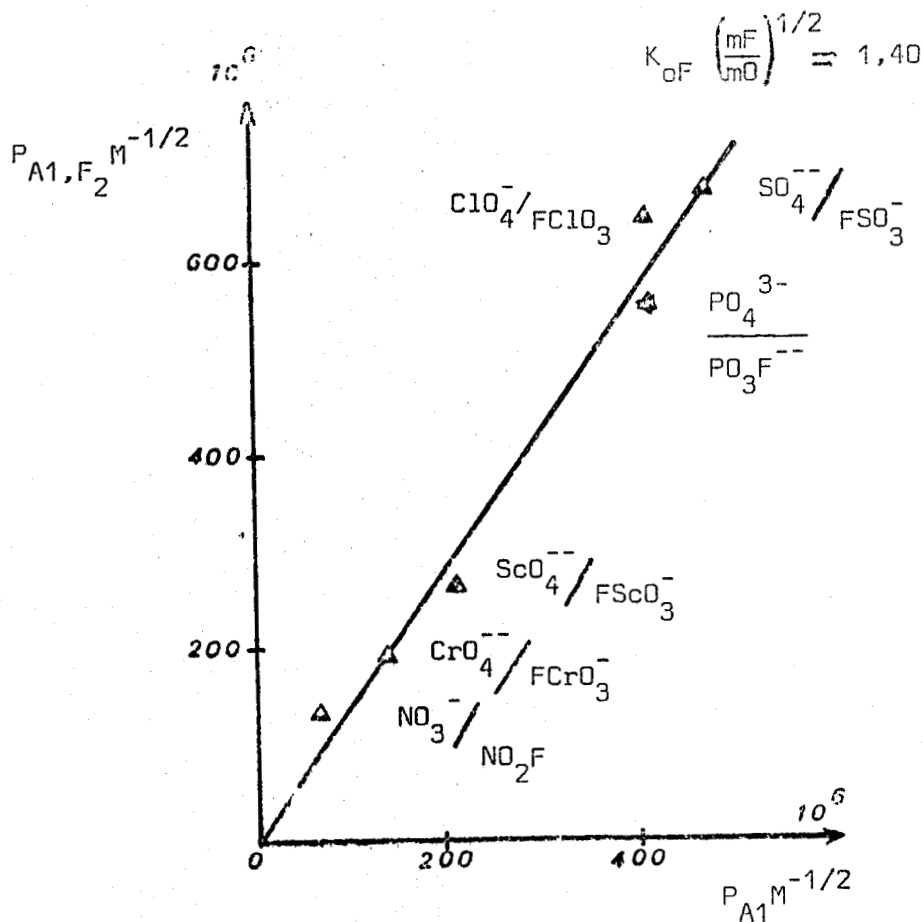


FIGURE (II.E.2 .1)

Deporcq et Coll. (II.3) ont montré que cette valeur n'était pas respectée pour tous les cations, et, de manière empirique, ont montré que le produit des fréquences relatives aux entités FSO_3^- et SO_4^{--} suivaient une loi linéaire en fonction du rayon ionique de l'alcalin correspondant, mais ces droites ne concouraient pas au même point pour $r_i = 0$. Ceci ne peut être expliqué que par une variation énergétique différente de l'édifice SO_4^{--} et FSO_3^- sous l'action du pouvoir polarisant du cation. Deporcq a également montré que cette loi linéaire se retrouvait pour les chlorosulfates et nous mêmes l'avons vérifié pour les hydrogénosulfates (II,22) (II,23).

II.E.2.1 APPLICATION A PO_2F_2^-

Nous avons appliqué ce même traitement à nos résultats spectroscopiques relatifs à l'ion PO_2F_2^- . Toutefois pour un groupe de symétrie C_{2v} , il est nécessaire de tenir compte des quatre fréquences de type A_1 (II,21) qui sont:

$$\nu_s \text{ P-O} , \nu_s \text{ P-F} , \delta \text{ O P O Cis PF}_2$$

Le tableau (II.E.1) et les figures (II.E.2-2) (II.E.2-3) (E.2-4) donnent les variations des fréquences en fonction du rayon ionique du cation associé.

TABLEAU (II.E.1)

Cations	r_i (Å)	ν_s P-O	ν_s P-F	Déf. O P O	Cis PF_2	$\text{P}(\text{A}_1) \cdot 10^8$
Li^+	0,6	1197	887	521	360	1991
Na^+	0,98	1163	869	527	354	1885
K^+	1,33	1140	822	514	353	1700
Rb^+	1,48	1140	818	512	355	1695
Cs^+	1,69	1134	806	507	350	1622

FIGURE (II.E.2-2)

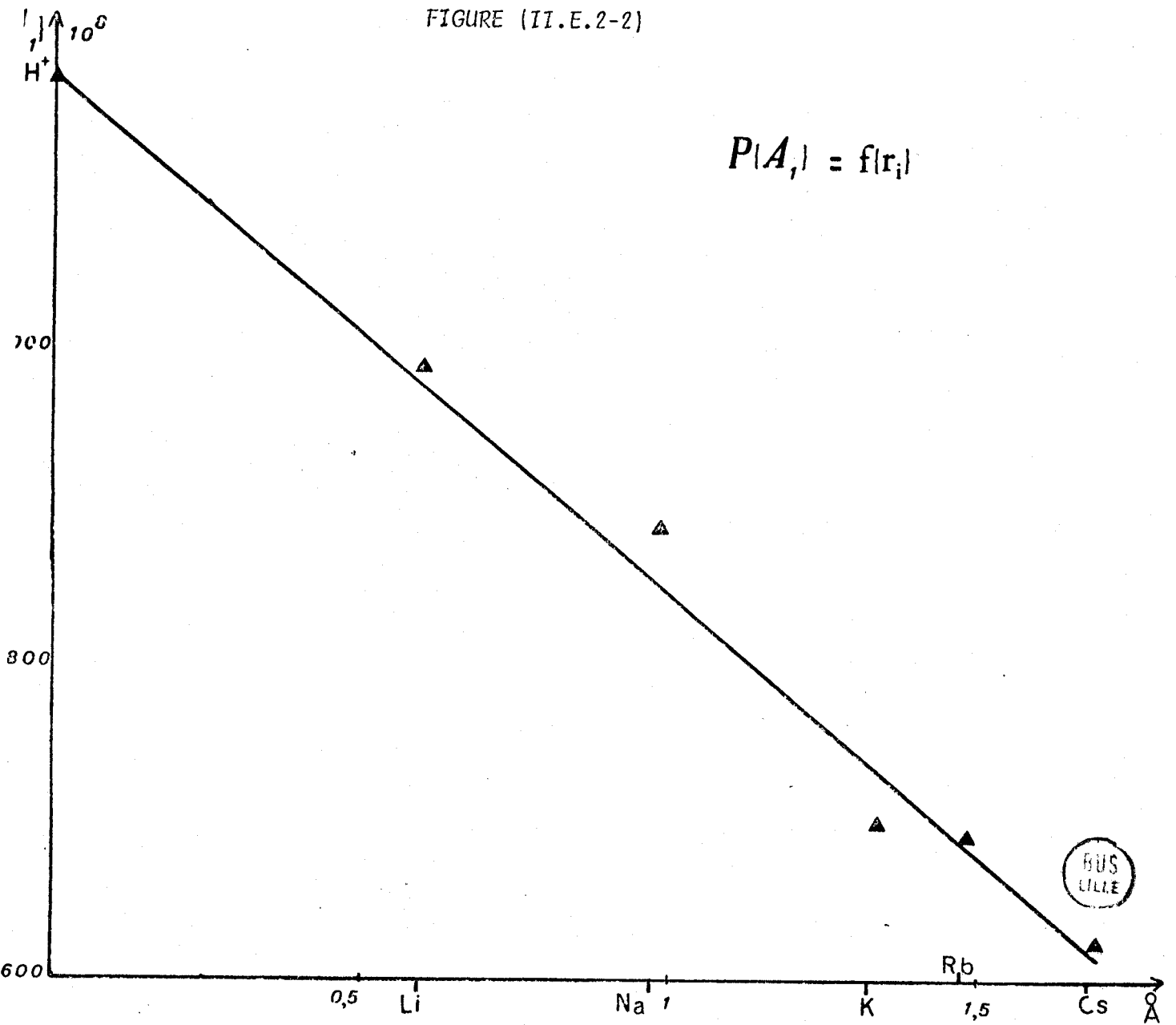
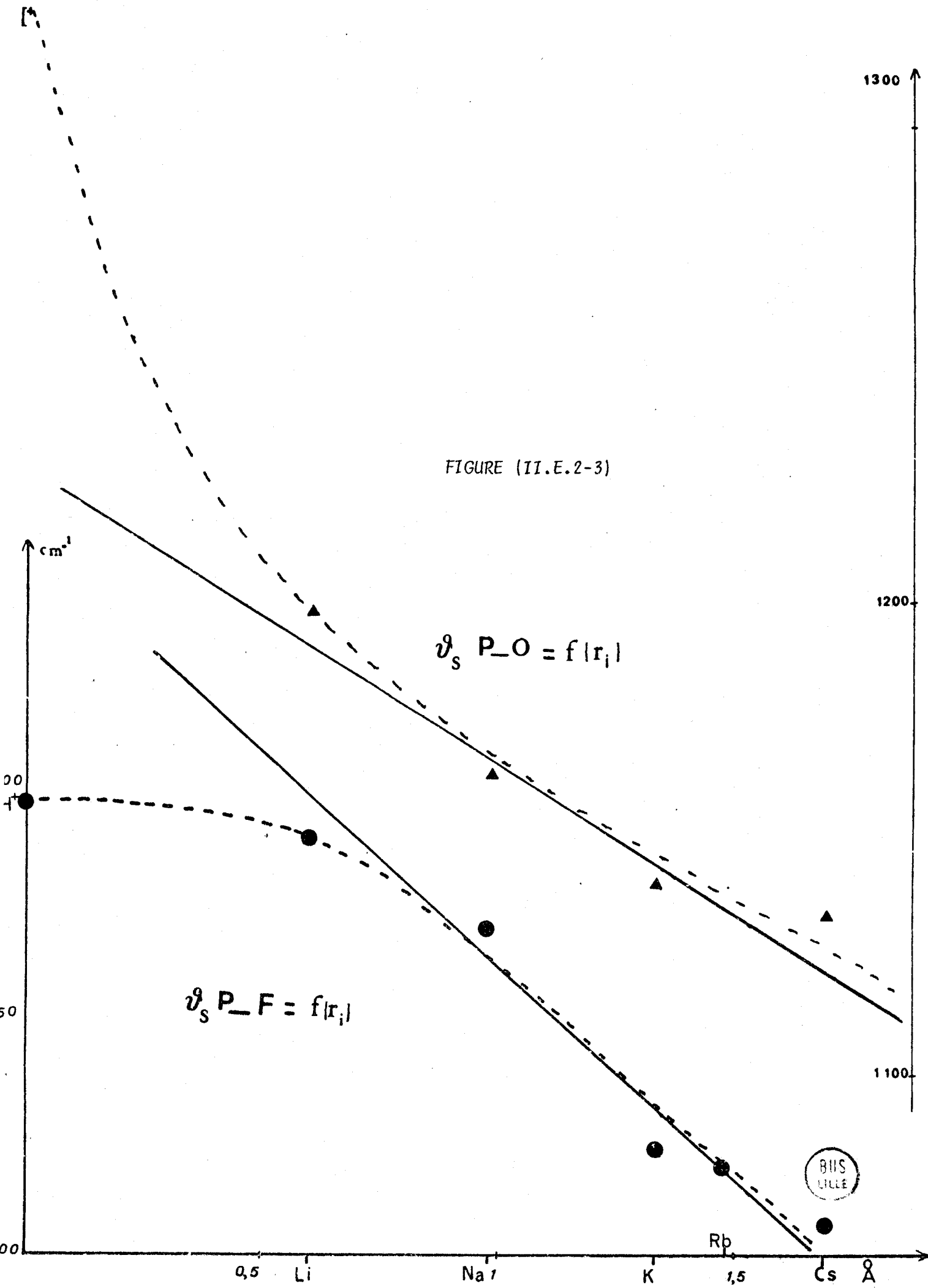
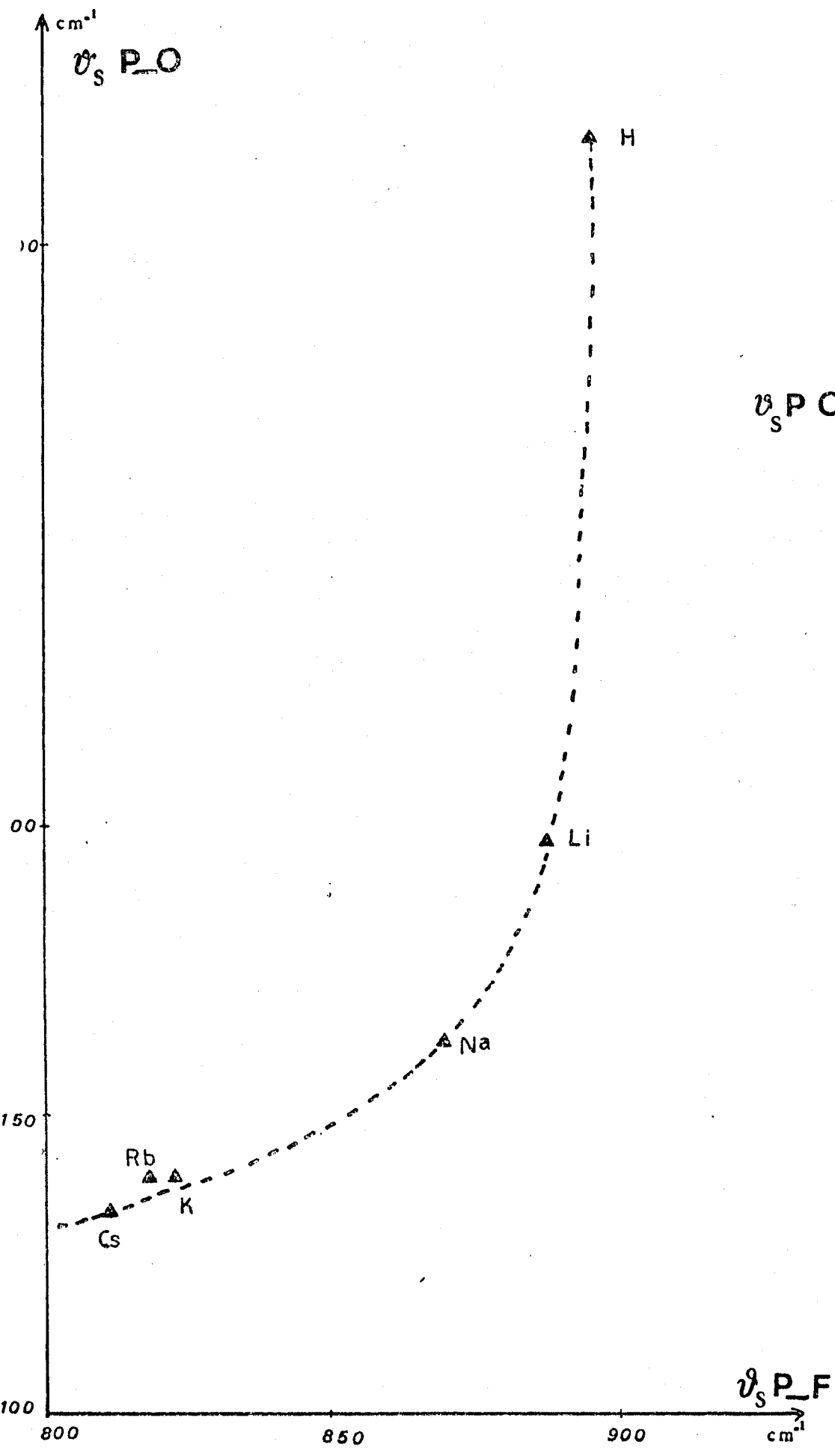


FIGURE (II.E.2-3)



BHS
LILLE



$$\nu_s \text{ P-O} = f(\nu_s \text{ P-F})$$

FIGURE (II.E.2-4)



En déterminant le produit des quatre fréquences de type A_1 pour les difluorodioxophosphates alcalins, nous trouvons également une loi linéaire. Le proton considéré comme rayon ionique nul est aligné sur la droite. La détermination de l'équation de cette droite par la méthode des moindres carrés, donne :

$$\nu_i = 2186,2 - 336,7 r_i$$

$$r_i = 6,43 - 0,0029 \nu$$

avec un coefficient de corrélation de 0,99, et si l'on ne tient pas compte du proton,

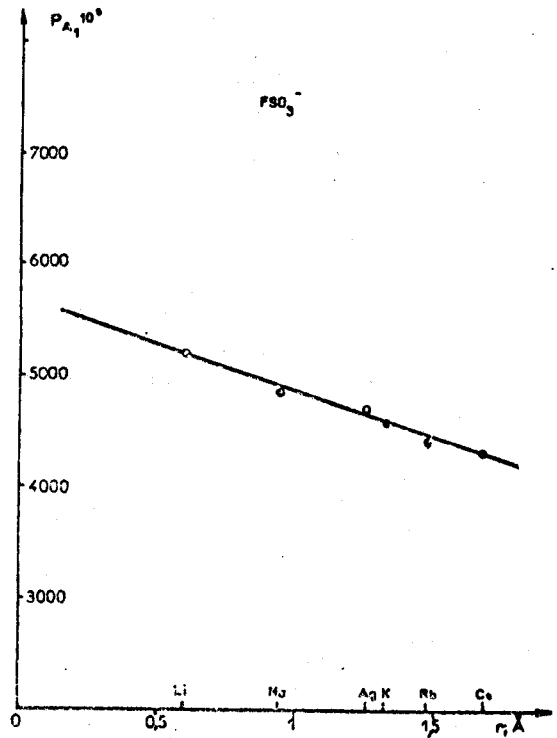
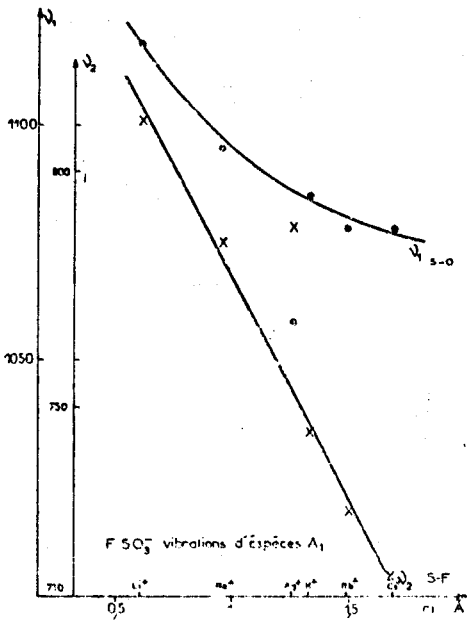
$$\nu_i = 2206,4 - 351,78 r_i$$

$$r_i = 6,15 - 0,0028 \nu$$

avec également un coefficient de corrélation de 0,99.

Nous pouvons donc, à partir de ces résultats, considérer que l'acide difluorodioxophosphorique est un sel de proton. Deporcq et Coll (II,3) avaient abouti aux mêmes conclusions pour l'acide fluorosulfurique.

Considérons maintenant les variations de fréquences ν_s P-O et ν_s P-F en fonction du rayon ionique du cation alcalin. Si l'on ne tient pas compte de l'acide difluorodioxophosphorique, les variations obtenues sont quasiment linéaires. Par contre, si l'on tient compte du proton, la forme des courbes s'éloigne fortement d'une droite. Ceci se retrouve pour les fluorosulfates (figures (II.E.2.5)) mais le phénomène est moins accentué.



FIGURES (II.E.2-5)

Ceci peut s'expliquer par la différence du nombre de fluors pour les entités FSO_3^- et PO_2F_2^- . La variation de la multiplicité des liaisons P-O et P-F suivie par les glissements de fréquence, peut s'expliquer par une modulation des taux de rétrodonation des liaisons $(p \rightarrow d)\pi$ fonction du champ cristallin. Les petits ions auraient tendance à diminuer la charge du phosphore au profit des quatre coordinats oxygènes fluors, permettant une augmentation du caractère π de ces liaisons. Cet effet étant prépondérant pour les liaisons P-O.

Enfin, s'il est possible d'interpréter des spectres de HPO_2F_2 comme celui d'un sel de proton, nous verrons dans le chapitre suivant que cet acide peut être également considéré comme un composé comportant un oxygène ponté.

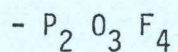
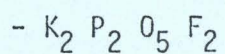
B I B L I O G R A P H I E

- (II,1) T. SHIMANDUCHI Physical Chemistry. Vol IV, Molecular properties N° 4
1970 Académie press.
- (II,2) A. Serafini, J.F. LABARRE, W. GRANIER et L. COT. J. Chem. Phys. 73-13
1976.
- (II,3) M. DEPORCQ et P. VAST Revue Chimie Minérale 14-20-1977.
- (II,4) K. BUHLER et W. BUES. Z. anorg. allg. Chem 308-62-1961.
- (II,5) R.C. THOMPSON et W. REED Inorg Nucl. Chem. Letters 5-581-1969.
- (II,6) K.O. Christe, R.D. WILSON et I.J. SHACK, Inorg. Chem. 19-3046-1980.
- (II,7) A. ADDOU et P. VAST J. Fluorine. Chem. 14, 163-1979.
- (II,8) J.P. HUVENNE Thèse LILLE 1979.
- (II,9) Y. OGAWA Thèse G. VERGOTEN LILLE 1977.
- (II,10) J. DURAND, L. BEYS, P. HILLAIRE, S. ALÉONARD et L. COT. Spectrochim.
Acta 34(A), 123-1978.
- (II,11) H. SELIG et H.H. CLASSEN J. Chem. Phys, 44(4) - 2404-1966.
- (II,12) D.W.Y. CRUICKSHANK Acta Cryst 17- 682-1964.
- (II,13) E.A. ROBINSON Canad. Journal of chemistry 41-3021-1963.
- (II,14) D.S. URCH J. Inorg. Chem. 25 - 771-1963.
- (II,15) D.S. URCH J. Chem. Soc A- 3086-1969.
- (II,16) R.W. HARRISSON, R.C. THOMPSON et J. TROTTER. J. Chem. Soc. A-1775-1966.
- (II,17) J. TROTTER et S.H. WHITLOW. J. Chem. Soc. A-1313-1967.
- (II,18) W. GRANIER. J. DURAND, J.L. GALIGNE et L. COT, Acta Cryst B 31-2506-1975.
- (II,19) R.W. HARRISSON et J. TROTTER J. Chem. Soc. A-1783-1969.
- (II,20) E. B. WILSON J. Chem. Phys. 7-1047-1957.
- (II,21) C. CERF Thèse LILLE 1972.
- (II,22) M. DEPORCQ Thèse Université LILLE 1976.
- (II,23) A. ADDOU Thèse Université LILLE 1975.

CHAPITRE III

- ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET CHAMP

DE FORCFS DES FLUOROPHOSPHATES CONDENSES :



- ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES DIFLUORO-

DIOXOPHOSPHATES MONOVALENTS NON ALCALINS

Nous avons montré dans le chapitre précédent le rôle contractant du fluor sur la géométrie tétraédrique des composés oxyfluorés du Phosphore V. Dans le cas de l'ion PO_2F_2^- , cette géométrie subit en plus l'influence de la nature du cation dans la série des alcalins. Nous nous proposons dans ce chapitre, à partir des données spectroscopiques, d'étendre cette étude aux fluorophosphates condensés et à d'autres sels monovalents.

III.A.I ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE FLUOROPHOSPHATES CONDENSES.

J. Durand a montré, à partir de détermination structurale par R.X, (III,1) que la condensation de deux tétraèdres oxyfluorés du phosphore V a le même effet sur la densité électronique des atomes P, O et F et la liaison P-O-P que le remplacement d'un oxygène ponté par un atome de fluor. Selon J. Durand, on doit avoir :

- une augmentation du caractère π de la liaison P-O
- une diminution de la charge portée par l'atome de phosphore
- une diminution de la charge portée par les atomes d'oxygènes non pontés.
- une diminution très faible des charges portées par les atomes de fluors.

L'utilisation de la théorie de Cruickshank présentée au chapitre précédent est en accord avec ces remarques. Dans le but de vérifier si les résultats spectroscopiques des fluorophosphates condensés sont en accord avec ces données, nous avons étudié les composés $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ et $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2$

III.A.I.1 OXYDE DE DIFLUORURE DE PHOSPHORYLE $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$.

L'oxyde de difluorure de phosphoryle $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ a fait l'objet d'une étude spectroscopique Raman et I.R. par E. Payen (III,2) (III,3) qui a complété

III.2

un travail plus ancien de Robinson (III,3). Le tableau (III A.I.1) donne l'ensemble des fréquences observées avec leur attribution. E. Payen a montré que certaines raies obtenues par Robinson étaient dues à la présence de traces de HPO_2F_2 .

IR		RAMAN		ATTRIBUTION
296K	100K	296K	100K	
		90	93	δPOP
			128	
			144	
		203		} P-O Wagging
		272 dP		
		285 P	286	
		295 dP		
	353(ep)	368 dP	367	} PF ₂ déformation
			376	
			391	
435 (ep)	440	400 P	439	} PF ₂ Scissoring
	450(ep)	443 dP		
480	480		474	}
500	490		492	
515		515 P	519	} PF ₂ Scissoring
540	530	541 P	534	
	715	725 P	715	
735		733 P		} v _s POP
	880			
895	895			} v _s P-F v _{as} P-F
	915			
950(ep)	955(ep)	955 P	953	
990	980	994 dP	978	}
			992	
1075	1070			}
1145(f)	1110			
	1170			
	1200			
	1235			
	1325			
	1365			
1390		1388 P	1362	} vP-O
			1385	

TABEAU (III,A.I.1)



III.A.I.2 DIFLUORODIPHOSPHATE DE POTASSIUM (^Δ) $K_2P_2O_5F_2$.

Nous nous sommes appuyés pour cette étude sur les résultats radio-cristallographiques (III,5) montrant que l'entité $P_2O_5F_2^{--}$ a une symétrie C_{2v} à l'état solide. Une étude par diffusion Raman sur une solution aqueuse nous a permis d'obtenir des taux de polarisation mais sans que l'on puisse préjuger que la symétrie C_{2v} soit gardée. Le spectre I.R. a été utilisé sur poudre jusqu'à 600 cm^{-1} . Comme pour $P_2O_3F_4$, nous avons 21 vibrations fondamentales et leurs attributions peuvent être faites par analogie avec celles données pour $P_2O_3F_4$ comme le montre le tableau (III.A.I.2.1) suivant.

IR (poudre)	RAMAN (poudre)	RAMAN (solution aqueuse)	ATTRIBUTION
	298K		
	115		δPOP
	155		
	285	240	P-F déformation
	297	270	
	387		
400(ep)			
470	455	425	PO ₂ déformation
495	485	467	
	529(ep)		
538	539		PO ₂ Scissoring
565(ep)	559		
738	740	737	736 P
838	838	814	v _s P-O-P
885	870	848	871(B) P
			v P-F
1005	1012	995(f)	
1042	1040(ep)		v _{as} P-O-P
1153	1120	1111	1103
	1160	1155(F)	1139 P
		1171	v _s P-O
1323	1250		
	1295	1289	1265 dP
			v _{as} P-O

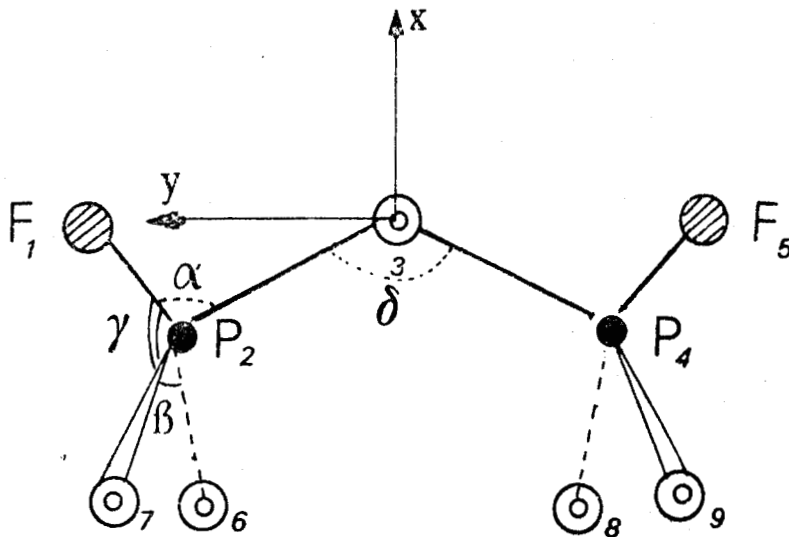
(^Δ) Echantillon fourni par Monsieur le Professeur COT

Pour lever toute ambiguïté et confirmer nos attributions, nous avons entrepris un calcul à priori des fréquences en transférant les constantes de force obtenues pour PO_2F_2^- et POF_3 respectivement pour les espèces $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{--}$ et $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$.

III A II CHAMP DE FORCES DE SYMÉTRIE LOCALE DE L'ION $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{--}$

III.A.II.1 COORDONNÉES CARTESIENNES

Elles sont établies dans l'hypothèse d'une symétrie C_{2v} . Le trièdre de référence est choisi de telle manière que l'origine coïncide avec l'atome d'oxygène du pont P-O-P. Ces trois atomes, ainsi que les deux fluors définissent le plan (x,y)



Les paramètres moyens que nous avons retenus sont :

Longueurs	P-F = 1,553 Å
	P-O(pont) = 1,593 Å
	P-O = 1,466 Å

angles	α	=	$96^{\circ}7$
	β	=	$118^{\circ}8$
	γ	=	$109^{\circ}77$
	δ	=	$128^{\circ}6$

III.A.II.2 COORDONNEES INTERNES.

Elles se composent de :

- 8 coordonnées de valence : 2P-F, 2P-O (pont), 4 P-O (libre)
- 13 déformations angulaires : 2α , 2β , 1δ , 8γ
- 2 coordonnées de torsion d'axe P_2O_3 et P_4O_3

soit un total de 23.

III.A.II.3 COORDONNEES DE SYMETRIE LOCALE.

Le passage dans l'espace réduit des $3N-6 = 21$ coordonnées de symétrie nécessite là encore la détermination de la relation de redondance de type "arbre" identique pour les deux tétraédres PO_3F , soit dans ce cas :

$$0,326412 \Delta\alpha + 0,490995 \Delta\beta + 0,403850 (\Delta\gamma_1 + \Delta\gamma_2 + \Delta\gamma_3 + \Delta\gamma_4) = 0$$

Aux 5 coordonnées de symétrie locale de déformation qui en résultent pour un tétraèdre, il convient d'y ajouter 3 coordonnées de valence :

P-F, P-O₂ symétrique, PO₂ antisymétrique

et une torsion P-O (pont). Ces coordonnées sont rassemblées dans le tableau (III.A.II.3-1).

déformation OPF. (δ OPF)	$S_1 = 1,237447 \Delta\alpha - 0,221971 \Delta\beta - 0,182574 (\Delta\gamma_1 + \Delta\gamma_2 + \Delta\gamma_3 + \Delta\gamma_4)$.
Cisaillement (CS)	$S_2 = 0,735679 \Delta\beta - 0,223607 (\Delta\gamma_1 + \Delta\gamma_2 + \Delta\gamma_3 + \Delta\gamma_4)$
balancement (ba)	$S_3 = 0,5 (\Delta\gamma_1 + \Delta\gamma_2 - \Delta\gamma_3 - \Delta\gamma_4)$
rotation (ro)	$S_4 = 0,5 (\Delta\gamma_1 - \Delta\gamma_2 - \Delta\gamma_3 + \Delta\gamma_4)$
torsion angulaire (tw)	$S_5 = 0,5 (\Delta\gamma_1 - \Delta\gamma_2 + \Delta\gamma_3 - \Delta\gamma_4)$
Valence PF (v)	$S_6 = v_1$
Valence symétrique PO_2 (vs)	$S_7 = vs_1 = (\Delta r_{26} + \Delta r_{27}) \frac{1}{2}$
Valence antisymétrique PO_2 (vas)	$S_8 = vas_1 = (\Delta r_{26} - \Delta r_{27}) \frac{1}{2}$
torsion P-O (to)	$S_9 = to_1$

TABLEAU (III.A.II.3-1)

Ces neuf coordonnées sont combinées symétriquement et antisymétriquement par rapport au plan x z. Enfin trois coordonnées définissent le pont P-O-P (valence symétrique et antisymétrique et déformation angulaire), ce qui conduit au total de 21 coordonnées réparties selon les opérations de symétrie du groupe C_{2v} en :

$$7 A_1 + 4 A_2 + 6 B_1 + 4 B_2$$

qui se décomposent comme suit :

$$SL_1 = (v_1 + v_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_2 = (vs_1 + vs_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_3 = (cs_1 + cs_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_4 = (ba_1 + ba_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_5 = (\delta OPF_1 + \delta OPF_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_6 = v\Delta \text{ P-O-P}$$

$$SL_7 = \delta P\text{-O-P}$$

$$SL_8 = (vas_1 - vas_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_9 = (ro_1 - ro_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_{10} = (tw_1 + tw_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_{11} = (to_1 + to_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_{12} = (v_1 - v_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_{13} = (vs_1 - vs_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_{14} = (cs_1 - cs_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_{15} = (ba_1 - ba_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_{16} = (\delta OPF_1 - \delta OPF_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_{17} = vas \text{ P-O-P}$$

$$SL_{18} = (vas_1 + vas_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_{19} = (ro_1 + ro_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_{20} = (tw_1 - tw_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$SL_{21} = (to_1 - to_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

III.A.II.4. CHAMP DE FORCES.

Le champ de forces est construit dans la base de la symétrie locale.



Une constante diagonale est définie par chacune des 9 coordonnées locales d'un tétraèdre, ainsi que pour les 3 coordonnées caractérisant le pont P-O-P. Toutes les interactions sont négligées, ce qui limite à 12 les constantes de force pour le calcul, soit $f(SL_1)$, $f(SL_2)$ $f(SL_{11})$ et $f(SL_{17})$. En fait, malgré cette approximation, le problème reste indéterminé puisque les résultats expérimentaux sont loins de mettre en évidence les 21 fréquences attendues et que d'autre part, l'attribution des différents modes est très incomplète et ne repose que sur une analogie avec des composés homologues.

Nous avons dans un premier temps effectué le calcul en transférant 7 des 9 constantes du tétraèdre $PO_2F_2^-$ que l'on retrouve dans le motif PO_3F soit : $f(SL_1)$, $f(SL_2)$, $f(SL_3)$, $f(SL_4)$, $f(SL_8)$, $f(SL_9)$, et $f(SL_{10})$. L'attribution des modes ν_s et ν_{as} du pont P-O-P n'est guère contestée dans la littérature. Les constantes $f(SL_6)$ et $f(SL_{17})$ ont été raffinées respectivement sur les nombres d'onde à 736 et 995 cm^{-1} . Par contre, le mode δPOP dépendant principalement de la constante $f(SL_7)$ n'est pas caractérisé avec d'autant de certitude et nous avons réalisé le calcul dans plusieurs hypothèses d'attribution pour retenir la raie à 115 cm^{-1} qui conduit à la meilleure concordance et qui confirme nos propres résultats (III,6).

Il reste la constante $f(SL_{11})$ qui n'offre guère d'intérêt puisqu'elle se rapporte à 2 modes de torsion, attendus généralement dans les basses fréquences, vraisemblablement non observées. Nous avons néanmoins initialisé sa valeur à 0,35 md. Å, ordre de grandeur généralement admis pour une constante de torsion.

Le calcul à priori des fréquences doit être utilisé avec discernement, lorsqu'il s'agit d'en faire une méthode d'attribution. Il n'en reste pas moins que le transfert des constantes du tétraèdre PO_2F_2 nous a permis de localiser des modes souvent attribués avec beaucoup de confusion dans la littérature (III,7), (III,8), (III,9). Il nous a suffi ensuite de raffiner ces constantes

en introduisant les fréquences observées se rapprochant le plus des fréquences calculées. Pour cela, nous avons retenu les résultats expérimentaux obtenus en diffusion Raman sur l'ion $P_2O_5F_2^{--}$ en solution aqueuse puisqu'il s'agit d'un calcul sur l'ion à l'état libre. Malheureusement dans ce cas, nous ne disposons que de 9 fréquences. Le spectre Raman de $K_2P_2O_5F_2$ à l'état polycristallin nous fournit beaucoup plus de renseignements puisque 18 fréquences sont observées sur les 21 attendues. Nous les avons utilisées dans la mesure où les écarts entre les raies voisines sont suffisamment grands pour supposer qu'il ne s'agit pas d'une influence du champ cristallin. D'autre part le raffinement est conduit uniquement sur les espèces A_1 et A_2 excepté le mode d'élongation antisymétrique du pont P-O-P d'espèce B_1 . Les autres modes B_1 se retrouvent en A_1 avec la même constante de force. De la même façon, les modes d'espèces B_2 se retrouvent en A_2 .

III.A.II.5 RESULTATS.

Nous reportons dans le tableau (III.A.II.5-1) les fréquences calculées après raffinement en regard de celles observées expérimentalement. Nous constatons une concordance très satisfaisante qui est d'ue sans aucun doute au choix du modèle de symétrie locale après élimination des redondances. Ceci nous a permis de raffiner en même temps le maximum de valeurs de constantes de force indépendantes. La distribution d'énergie potentielle suivant les coordonnées de symétrie permet de proposer une description des modes. Dans la plupart des cas, les mouvements élémentaires sont peu couplés et il est toujours possible de retenir un mode dont la participation est prépondérante.

Il convient de remarquer que les nombres d'onde du même ordre de grandeur sont généralement des mouvements de même type mais différenciés par le fait que l'un symétrique (A_1 ou B_2) et l'autre antisymétrique (A_2 ou B_1) par

COORDONNEES
DE SYMETRIENOMBRES D'ONDE
CALCULEES (cm⁻¹)NOMBRES D'ONDE
OBSERVEES (cm⁻¹)

ATTRIBUTION

DISTRIBUTION D'ENERGIE POTENTIELLE
(%)

SL ₂	1141,8	1139	Valence symétrique PO ₂	70,2 SL ₂ + 14,07SL ₁ + 5,82 SL ₃
SL ₁	879,2	871	Valence P-F	70,55SL ₁ + 11,40SL ₂ + 9,14 SL ₄
SL ₆	734,4	736	Valence symétrique P-O-P	50,99SL ₆ + 19,14SL ₅ + 17,12 SL ₂
SL ₃	556,6	559	Cisaillage PO ₂	78,04SL ₃ + 8,73SL ₄ + 5,91SL ₇
SL ₄	467,8	467	Balancement PO ₂	63,27SL ₄ + 13,96SL ₁ + 11,59SL ₃
SL ₅	240	229	Déformation O-P-F	59,34SL ₅ + 30,14SL ₆ + 8,34SL ₄
SL ₇	115,9	115	Déformation P-O-P	76,26SL ₇ + 11,44SL ₅ + 9,53SL ₄
SL ₈	1261,5	1265	Valence antisymétriq PO ₂	98,00SL ₈ + 1,95 SL ₁₀
SL ₉	528,8	529	Rotation PO ₂	95,26SL ₉ + 2,82SL ₁₀ + 1,91SL ₈
SL ₁₀	387	387	Torsion angulaire PO ₂	97,18SL ₁₀ + 2,78SL ₉
SL ₁₁	81,5	155 ?	Torsion P-O	99,95SL ₁₁
SL ₁₃	1146,0	1103	Valence symétrique PO ₂	65,87SL ₁₃ + 16,93SL ₁₇ + 9,19SL ₁₂
SL ₁₇	997,3	995	Valence antisymétriq POP	61,66SL ₁₇ + 24,27SL ₁₂ + 8,37SL ₁₅
SL ₁₂	826,3	840	Valence P-F	55,29SL ₁₂ + 26,87SL ₁₃ + 13,36SL ₁₇
SL ₁₄	541,5	539	Cisaillage PO ₂	83,58SL ₁₄ + 5,44SL ₁₂ + 5,30SL ₁₆
SL ₁₅	421,7	425	Balancement PO ₂	74,64SL ₁₅ + 17,14SL ₁₆ + 3,93SL ₁₂
SL ₁₆	278,4	270	Déformation O-P-F	75,10SL ₁₆ + 15,48SL ₁₅ + 4,32SL ₁₄
SL ₁₈	1268,6	?	Valence antisymétriq PO ₂	96,60SL ₁₈ + 2,11SL ₁₉ + 1,29SL ₂₁
SL ₁₉	561,0	?	Rotation PO ₂	77,68SL ₁₉ + 18,55SL ₂₁ + 3,24SL ₁₈
SL ₂₀	290,4	285	Torsion angulaire PO ₂	93,47SL ₂₀ + 3,59SL ₂₁ + 2,94SL ₁₉
SL ₂₁	345,2	?	Torsion P-O	76,57SL ₂₁ + 17,27SL ₁₉ + 6,01SL ₂₀

TABLEAU (III.A.II.5.1)



rapport au plan x z. Ainsi les raies à 425 cm^{-1} et 467 cm^{-1} caractérisent toutes les deux le mouvement de balancement du groupement PO_2 . Il en est de même pour les raies à 559 cm^{-1} et 539 cm^{-1} qui sont attribuées au mouvement de cisaillement de ces mêmes groupements. Le calcul de certaines fréquences peu différentes peut expliquer que certaines ne soient pas observées. Ainsi aux fréquences calculées à $556,6 \text{ cm}^{-1}$ dans le bloc A_1 et à 561 cm^{-1} dans le bloc B_2 ne correspond qu'une raie observée à 559 cm^{-1} . Nous l'avons attribuée au mode cisaillement PO_2 d'espèce A_1 , mais il peut tout aussi bien s'agir du mode rotation d'espèce B_2 . Cette ambiguïté n'est nullement gênante dans la mesure où les mêmes modes se retrouvent dans les espèces A_2 et B_1 respectivement à 529 et 539 cm^{-1} . Enfin une autre raie manquante correspond au mode de valence antisymétrique PO_2 puisqu'une seule fréquence est observée à 1265 cm^{-1} alors que 2 sont calculées à $1261,5$ et $1268,6 \text{ cm}^{-1}$.

En conclusion nous donnons les 11 valeurs numériques significatives du champ de forces de symétrie locale de l'ion $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{--}$. Il convient de rappeler que nous avons supposé que la constante de force caractérisant un mode d'espèce A_1 ou B_2 et celle correspondant au même mode d'espèce B_1 ou A_2 ont la même valeur numérique.

$f(\text{SL}_1) = f(\text{SL}_{12}) = 5,300$	$f(\text{SL}_7) = 0,589$
$f(\text{SL}_2) = f(\text{SL}_{13}) = 8,177$	$f(\text{SL}_8) = f(\text{SL}_{18}) = 8,355$
$f(\text{SL}_3) = f(\text{SL}_{14}) = 1,704$	$f(\text{SL}_9) = f(\text{SL}_{19}) = 1,414$
$f(\text{SL}_4) = f(\text{SL}_{15}) = 1,3046$	$f(\text{SL}_{10}) = f(\text{SL}_{20}) = 0,940$
$f(\text{SL}_5) = f(\text{SL}_{16}) = 1,159$	$f(\text{SL}_{17}) = 4,197.$
$f(\text{SL}_6) = 4,51$	

Les unités sont la millidyne/Å pour les constantes de valence, la millidyne Å pour les constantes de déformation et de torsion.

III.A.III CHAMP DE FORCES DE SYMETRIE LOCALE DE LA MOLECULE $P_2O_3F_4$.

La démarche de ce travail est identique dans ses grandes lignes à ce qui a été détaillé dans le paragraphe précédent à propos de l'ion $P_2O_5F_2^{--}$. En effet dans la mesure où la symétrie C_{2v} est conservée, les différents types de coordonnées se définissent de la même manière si l'on remplace les 2 groupements PO_2 par des PF_2 et les liaisons P-F du plan x,y par 2 liaisons P-O.

L'intérêt du calcul dans ce cas est, d'une part de tester la transférabilité du champ de forces de symétrie locale puisque nous disposons de toutes les valeurs numériques des constantes de force, et d'autre part de vérifier les hypothèses de géométrie que nous avons formulé par ailleurs sur cette molécule dont la structure est encore inconnue (III,6).

Nous avons donc utilisé les paramètres moyens suivants :

	$P - O = 1,44 \overset{\circ}{\text{Å}}$
longueurs :	$P - O \text{ (pont)} = 1,53 \overset{\circ}{\text{Å}}$
	$P - F = 1,53 \overset{\circ}{\text{Å}}$
angles	$\alpha = \text{O P O} + 92^\circ 87$
	$\beta = \text{F P F} = 101^\circ$
	$\gamma = \text{O P F} = 116^\circ$
	$\delta = \text{P O P} = 128^\circ 6$

les valeurs des angles β et γ sont identiques à celles de POF_3 . L'angle α a été déterminé par la relation :

$$\cos \alpha = \frac{4 \cos^2 \gamma - \cos \beta - 1}{1 - \cos \beta}$$

Enfin nous avons utilisé le même angle δ que dans $P_2O_5F_2^{--}$. Bien que la structure de la molécule de $P_2O_3F_4$ s'apparente plus à POF_3 qu'à l'ion $PO_2F_2^-$

(III,5) (III,6) , il n'est pas possible de transférer les valeurs des constantes de force de POF_3 qui sont définies principalement par rapport à un groupement PF_3 de symétrie C_{3v} alors que nous sommes ici en présence d'une molécule de symétrie C_{2v} avec des groupements PF_2 de même symétrie. Un autre avantage du champ de force de symétrie locale est de pouvoir transférer des groupements vibrants homologues.

Nous avons donc repris les 7 valeurs des constantes de l'ion PO_2F_2^- que l'on retrouve dans $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ ($f(\text{SL}_2)$, $f(\text{SL}_3)$, $f(\text{SL}_4)$, $f(\text{SL}_5)$, $f(\text{SL}_8)$ $f(\text{SL}_9)$ et $f(\text{SL}_{10})$). Les trois valeurs des constantes définissant le pont POP sont celles obtenues dans $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{--}$ ($f(\text{SL}_6)$, $f(\text{SL}_7)$, $f(\text{SL}_{17})$). La constante de force d'élongation P-O est celle issue de POF_3 . Les résultats reportés dans le tableau (III A'II-1) sont obtenus sans raffinement. Les fréquences calculées ne présentent aucune anomalie par rapport aux fréquences attendues. Ainsi la valeur élevée du nombre d'onde caractéristique de la valence symétrique PF_2 à 955 cm^{-1} est confirmée exactement alors que la constante de force correspondante est celle de l'ion PO_2F_2^- pour laquelle la fréquence est obtenue à 818 cm^{-1} . Les écarts avec les fréquences observées sont parfois importants mais n'entraînent le plus souvent aucune ambiguïté pour y faire correspondre les résultats expérimentaux. De telles différences sont justifiées dans la mesure où nous avons transféré des valeurs de constantes de force de groupements tels que PF_2 sans introduire de constantes d'interaction qui tiennent compte de l'environnement.

III.A.IV DISCUSSION.

L'examen des deux tableaux de fréquences (III.A.II.5-1) et (III.AIII-1) met en évidence des glissements de fréquences pour les vibrations d'élongation symétrique. En particulier la vibration ν P-O passe de 1388 à 1139 cm^{-1} lorsque l'on passe de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ à $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{--}$ et ν P-F de 955 à 871 cm^{-1} . Ces résultats montrent que l'édifice le plus fluoré est le plus "contracté".

COORDONNEES DE SYMETRIE	NOMBRE D'ONDE		ATTRIBUTION	DISTRIBUTION D'ENERGIE POTENTIELLE (%)
	CALCULE	OBSERVE (cm ⁻¹)		
SL ₁	1392,1	1388	Valence P-0	87,17SL ₁ + 6,18SL ₂ + 2,85SL ₄
SL ₂	955,1	955	Valence symétrique PF	45,25SL ₂ + 28,11SL ₆ + 13,94SL ₅
SL ₆	698,1	733	Valence symétrique POP	42,99SL ₂ + 25,66SL ₆ + 21,61SL ₅
SL ₄	605,6	541	Balancement PF ₂	78,82SL ₄ + 8,73SL ₇ + 5,55SL ₁
SL ₃	405,1	400	Cisaillement PF ₂	92,14SL ₃ + 2,65SL ₂ + 2,19SL ₄
SL ₅	283,4	285	Déformation PO ₂	54,11SL ₅ + 38,98SL ₆ + 3,4SL ₂
SL ₇	107,6	128	Déformation POP	80,75SL ₇ + 9,14SL ₄ + 5,95SL ₅
SL ₈	809,0	?	Valence antisymétriq PF ₂	56,62SL ₈ + 43,26SL ₉ + 0,06 SL ₁₀
SL ₉	616	500	Rotation PF ₂	56,33 SL ₉ + 43,28SL ₈ + 0,38SL ₁₀
SL ₁₀	385,2	368	Torsion angulaire PF ₂	99,56SL ₁₀ + 0,48SL ₉ + 0,05SL ₈
SL ₁₁	77,8	90	Torsion P-0	99,94SL ₁₁
SL ₁₂	1384,2	1365	Valence P-0	89,57SL ₁₂ + 5,77SL ₁₇ + 2,66SL ₁₅
SL ₁₇	1049,6	1070	Valence antisymétriq POP	71,0SL ₁₇ + 17,50SL ₁₃ + 8,89SL ₁₅
SL ₁₃	801,3	880	Valence symétrique P-F	68,12SL ₁₃ + 18,08SL ₁₇ + 6,89SL ₁₂
SL ₁₅	526,6	490	Balancement PF ₂	63,95SL ₁₅ + 27,38SL ₁₆ + 4,57SL ₁₇
SL ₁₄	404,7	443	Cisaillement PF ₂	73,39SL ₁₄ + 15,87SL ₁₆ + 5,31SL ₁₃
SL ₁₆	322,4	295	Déformation PO ₂	49,49SL ₁₆ + 22,81SL ₁₉ + 18,60SL ₁₅
SL ₁₈	840,9	880	Valence antisymét PF ₂	47,78SL ₁₈ + 42,58SL ₁₉ + 9,54SL ₂₀
SL ₁₉	620,6	?	Rotation PF ₂	50,53SL ₁₈ + 47,29SL ₁₉ + 1,71SL ₂₀
SL ₂₀	386,2	391	Torsion angulaire PF ₂	87,48SL ₂₀ + 8,61SL ₁₉ + 1,92SL ₂₁
SL ₂₁	285,3	272	Torsion P-0	97,51SL ₂₁ + 1,27SL ₂₀ + 1,22SL ₁₉

TABLEAU (III.A.II.1)



Comme on connaît la distance P - O non ponté dans $K_2P_2O_5F_2$ qui vaut 1,4666 (III,1), nous avons voulu apprécier celle dans la molécule $P_2O_3F_4$ à partir de nos résultats spectroscopiques. Pour cela, nous avons utilisé la même démarche pour P-O libre que celle utilisée pour les composés oxyfluorés du Soufre VI. Cette méthode rend compte avec une bonne appréciation de la variation des distances interatomiques et quelque soit la nature de la phase étudiée (III,10) (III,11).

A partir d'une compilation de données spectroscopiques et structurales, nous avons établi, par la méthode des moindres carrés, une fonction puissance reliant fréquence et distance. (Tableau III.A.IV.1).

ν P-O cm ⁻¹	Réf	d P-O Å	Réf	composés
1415	(III,12)	1,436	(III,17)	POF ₃
1417	(III,13)	1,40	(III,18)	P ₄ O ₁₀
1138	(III,6)	1,466	(III,5)	K ₂ P ₂ O ₅ F ₂
1013	(*)	1,50	(*)	PO ₃ F ₂ ⁻
1140	(III,14)	1,464	(III,17)	PO ₂ F ₂ ⁻
938	(III,12)	1,533	(III,17)	PO ₄ ³⁻
1158	(III,15)	1,48	(III,18)	P ₃ O ₉ ³⁻
1020	(III,16)	1,51	(III,18)	P ₂ O ₇ ⁴⁻

(*) nos mesures.

TABLEAU (III.A.IV.1)

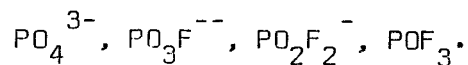
Nous trouvons les lois suivantes :

$$r = 5,29 \nu^{-0,18}$$

$$\nu = 7988 r^{-5,02}$$

avec un coefficient de corrélation égal à 0,91.

Ces relations nous donnent la valeur de la distance P - O libre dans $P_2O_3F_4$ à 1,44 Å. Cette valeur plus faible que celle dans $P_2O_5F_2^{--}$ est cohérente avec la valeur prévue par J. Durand (III,1). Nous rappelons que cette valeur a été utilisée dans la détermination des fréquences de $P_2O_3F_4$. Nous aurions voulu faire la même démarche pour la détermination de la liaison P - F dans $P_2O_3F_4$, mais malheureusement nous ne disposons que de très peu de données radiocristallographiques. La variation des fréquences montre néanmoins, que la liaison P - F est plus courte dans $P_2O_3F_4$ que dans $P_2O_5F_2^{--}$. Nous remarquons donc que, même pour les fluorophosphates condensés, la présence de fluor tend à contracter l'édifice moléculaire tout comme dans la série :



Ainsi, si nous reprenons la théorie de J. Durand (III,1), nous devons par mesure spectroscopique, mettre en évidence des distances de même ordre pour les liaisons P-O libres dans les édifices contenant un même nombre de fluor ou d'oxygène ponté par phosphore. Le tableau (III.A.IV.2) montre que cette hypothèse est vérifiée par les données spectroscopiques.

TABLEAU (III.A.IV.2)

PO_4^{3-}			
940			
$P_2O_7^{4-}$		$PO_3F_2^{--}$	
1020		1013	
		740	
$P_3O_9^{3-}$	$P_2O_5F_2^{--}$		$PO_2F_2^-$
1158	1139		1140
	847		835
P_4O_{10}	$P_3O_6F_3$	$P_2O_3F_4$	POF_3
1417	?	1388	1415
	?	955	873

La loi $r = 5,29 v^{-0,18}$ montre que les différences dans les fréquences entraînent une incertitude au plus égale à $5/1000 d'A$ sur les distances. Les résultats nous permettent de prévoir la fréquence $\nu_{\text{sym P-O}}$ et donc la distance P-O pour des composés non encore isolés tel que $P_3O_6F_3$.

Ce principe de contraction dû au fluor ou à l'oxygène ponté se retrouve dans les composés du soufre VI et peut donc être généralisé. Le tableau (III.A.IV.3) le montre bien.

SO_4^{2-}			
983	(III,12)		
$S_2O_7^{--}$			FSO_3^-
			1082 (III,12)
1091	(III,19)		768
S_3O_9		$F_2S_2O_5$	SO_2F_2
1270	(III,20)	1265 (III,21)	1269 (III,12)
		875	848

TABLEAU (III.A.IV.3)

Nous avons alors rassemblé les données spectroscopiques d'un certain nombre de composés oxyhalogénés du phosphore V afin d'apprécier l'influence relative des différents coordinats sur la variation de la distance P-O libre.

(Tableau III.A.IV.4)

Composés	Réf	ν_{P-O} cm ⁻¹	r_{P-O} Å
POF ₃		1415	1,433
P ₂ O ₃ F ₄		1388	1,438
HPO ₂ F ₂	(III,2)	1325	1,450
Na PO ₂ F ₂ ⁻	(III,14)	1160	1,485
PO ₃ F ₃ ⁻		1013	1,523
PO ₄ ³⁻		940	1,543

POFCl ₂	(III,2)	1331	1,449
P ₂ O ₃ Cl ₄	(III,2)	1309	1,50
POCl ₃	(III,12)	1290	1,46
HPO ₂ Cl ₂	(III,2)	1216	1,473

TABLEAU (III.A.IV.4).

Ainsi, pour les quatre composés POF₃, P₂O₃F₄, HPO₂F₂ et PO₂F₂⁻, nous voyons que la contraction de la liaison P-O diminue suivant cet ordre. La théorie de Cruickshank (III,22) exposée au chapitre précédent permet de l'expliquer. Le fort pouvoir polarisant du fluor exalte la liaison (p→d) π entre oxygène et phosphore, ce qui augmente la multiplicité de cette liaison (le fluor étant peu retrodonant). Ceci explique l'extrême contraction de P-O dans la molécule POF₃. Lorsqu'on passe au difluorodioxophosphate, le nombre de fluors diminue, le taux de contraction s'affaiblira et cet effet se répartira sur les deux oxygènes.

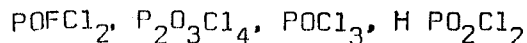
Dans le cas de P₂O₃F₄, l'oxygène ponté ne dispose plus que de deux doublets libres. Ces deux derniers ne peuvent se coupler avec les orbitales d libres du phosphore que s'ils repartissent la double liaison sur les deux phosphores. Cet oxygène ponté ne participera donc que très faiblement à une liaison (p→d) π et le seul oxygène libre participera au maximum à l'effet contractant in-

duit uniquement par deux fluors. Ces deux atomes vont participer eux mêmes au phénomène de rétrodonation de manière plus importante puisque cet effet n'est plus partagé entre trois fluors comme dans POF_3 . Ce qui explique la variation de $\nu_{\text{P-F}}$ pour ces composés (tableau III.A.IV.2).

Si nous considérons l'acide HO-POF_2 , nous avons normalement un oxygène lié qui ne peut participer à une liaison $(\text{p} \rightarrow \text{d})\pi$. Mais compte tenu de la force de cet acide (pK_a proche de celui de HNO_3 , chapitre V), et la présence d'un seul phosphore, la densité électronique disponible sur cet oxygène lié lui permet de participer faiblement aux liaisons $(\text{p} \rightarrow \text{d})\pi$. Nous expliquons ainsi l'augmentation de la longueur de la liaison P-O libre de 0,005 Å environ. Enfin, dans l'ion PO_2F_2^- , les deux oxygènes participent aux liaisons $(\text{p} \rightarrow \text{d})\pi$ et les deux distances P-O augmentent de 5/100 d'Å.

Pour les composés comportant oxygène, fluor et chlore comme coordinats, il est beaucoup plus difficile d'expliquer les résultats compte tenu des orbitales d vacantes dans le chlore.

Nous notons néanmoins, que le chlore joue également un rôle contractant mais moins important que le fluor. Nous voyons apparaitre la séquence :

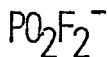


montrant que le pont oxygéné a un effet contractant plus fort que le chlore et moins que le fluor.

La réactivité chimique de ces composés dépend de l'énergie de ces molécules ou ions, elle-même reliée aux différents ordres des liaisons. Nous voyons l'intérêt de la spectrométrie moléculaire qui permet, moyennant un nombre minimal de données structurales, d'évaluer avec une excellente appréciation les distances interatomiques de molécules non toujours cristallisables.

En particulier, la spectrométrie Raman permet de faire ces mesures in situ dans le milieu réactionnel et prévoir ainsi les réactions chimiques.

III:B INFLUENCE DES METAUX MONOVALENTS NON ALCALINS SUR LA GEOMETRIE DE L'ION



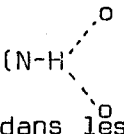
Nous avons vu dans le chapitre précédent que le taux de contraction global de l'entité PO_2F_2^- variait en fonction du rayon ionique des alcalins. Comme M. Deporcq (III,23), a propos des fluorosulfates, avait montré que l'ammonium et l'argent jouaient un même rôle, nous avons repris ce travail en l'étendant sur l'ion PO_2F_2^- associé aux cations suivants : NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ et Hg^+

III.B.I ETUDE DU DIFLUORODIOXOPHOSPHATE D'AMMONIUM.

III.B.I.1 - ION NH_4^+

L'étude radiocristallographique de $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$ a été faite en 1969 par R.W. Harrison et Trotter (III,24). Il cristallise dans le système orthorhombique et son groupe d'espace est P_{nma} . Il est donc isostructural de NH_4FSO_3 . Pour ce dernier, Trotter (III,25) montre que la présence des liaisons hydrogènes ordonne la structure des ions FSO_3^- qui présentent habituellement un désordre statistique pour les sels alcalins. Il montre en particulier la présence d'une forte liaison hydrogène ($\text{N-H}\dots\overset{\circ}{\text{O}}$ 2,96 Å) avec un oxygène de trois des quatre tétraèdres FSO_3^- entourant l'ion NH_4^+ . Deporcq (III,23) montre également, mais à partir d'une étude par spectroscopie moléculaire, la présence d'une interaction anion-cation et que NH_4^+ n'est pas en libre rotation.

Pour $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$, Trotter (III,24) propose une structure ordonnée pour les ions PO_2F_2^- et deux liaisons hydrogènes avec l'ion tétraédrique NH_4^+ ($\text{N-H}\dots\overset{\circ}{\text{O}}$ 2,86 Å) et la possibilité de liaison hydrogène "bifurquée"


 égales à 3,18 Å et 3,07 Å). Les atomes de fluors ne sont pas impliqués dans les liaisons hydrogène contrairement à NH_4FSO_3 . Il en déduit que NH_4^+ dans $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$ est en libre rotation. Les données des fréquences de vibration de l'ion NH_4^+ de symétrie \mathcal{C}_d sont consignées dans le tableau ci-dessous :

Fréquences (III,23) cm^{-1}	Attribution
2957	A_1 élongation NH
1780	E déformation angulaire HNH
3125	F_2 élongation antisymétrique NH
1420	F_2 déformation angulaire NHN

Le mode E qui correspond à la vibration de déformation angulaire HNH n'est actif que si l'ion NH_4^+ n'est pas en libre rotation (III,26) (III,27)(III,28) (III,29). Pour $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$, cette fréquence doit être active, et M. Deporcq (III,23) la note à 1710 cm^{-1} dans le spectre I.R.

Nous n'avons pas trouvé cette fréquence pour $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$ comme le montre le tableau suivant :

Fréquences cm^{-1}	Attribution
3000 ep	A_1 élongation NH
-	-
3150	F_2 élongation antisymétrique
1400	F_2 déformation angulaire NHN

Ceci montre que NH_4^+ est certainement en libre rotation dans $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$. Ce résultat ainsi que les courtes distances $0,8 \text{ \AA}$ pour N-H (III,24) sont en accord avec une faible interaction anion-cation confirmant la grande ionicité des difluorodioxophosphates. Cette distance vaut 1 \AA pour la liaison hydrogène bien définie dans $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$ (III,25).

III.B.1.2 ION PO_2F_2^-

Le tableau (III.B.1.2.1) donne les valeurs des fréquences observées en Raman et en I.R. Nous remarquons la parenté de ce spectre avec ceux de RbPO_2F_2 .

Raman cm^{-1}		I.R. cm^{-1}	$P(A_1) \times 10^8$ 1742
1298	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$	1310	
1136	$\nu_{\text{s}} \text{PO}_2$	1155	
882	$\nu_{\text{as}} \text{PF}_2$	860	
834	$\nu_{\text{s}} \text{PF}_2$	840	
518	déf PO_2	525	
512	rotation PF_2	510	
355	cis PO_2		
240	tors PF_2		
224			

TABLEAU (III.B.1.2.1)

Si nous considérons le produit des fréquences $P(A_1)$ tel qu'il a été défini au chapitre II, nous voyons que l'ion NH_4^+ se comporte comme l'ion Rb^+ , et que s'il y a des liaisons hydrogène, elles sont de faible énergie. La géométrie de l'anion PO_2F_2^- dans $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$ est proche de celle dans RbPO_2F_2 (III,30). La détermination des constantes de force est en accord avec ces résultats. (voir tableau II.A.3-2, page II.11.)

III.B.II ETUDE DES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES DE METAUX "SOFT"

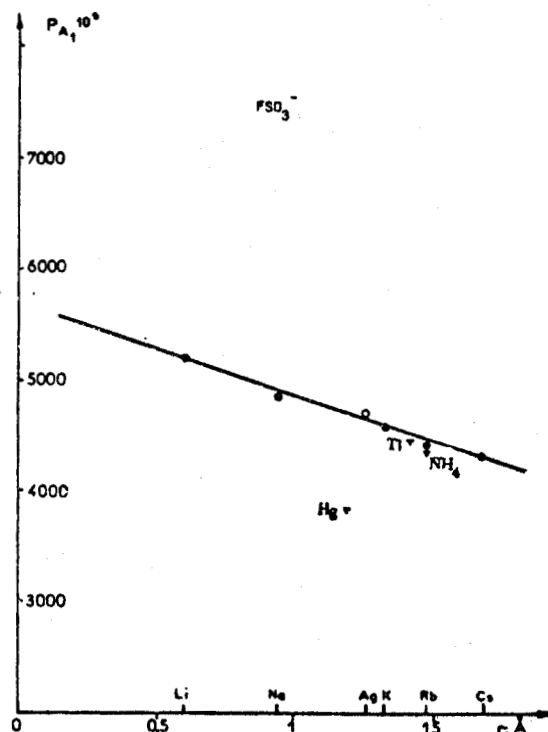
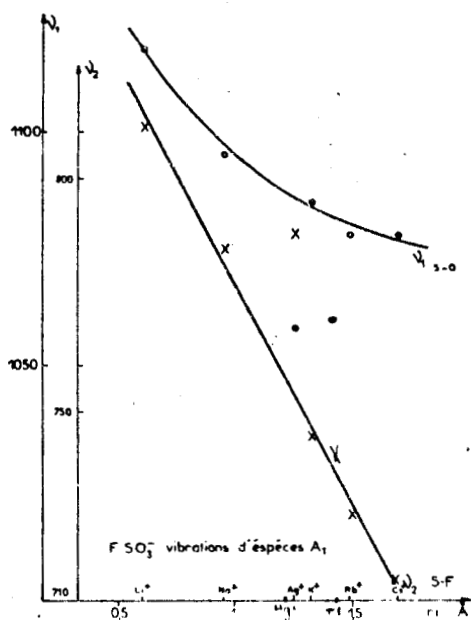
Nous avons voulu généralisé cette étude structurale par spectrométrie moléculaire à d'autres cations monovalents. Deux domaines ont donc été abordés : celui des cations oxygénés polyatomiques que nous traiterons dans le 5ème chapitre, et celui des cations monovalents non alcalins, pour lequel nous n'avons relevé aucune donnée bibliographique. Nous avons synthétisé à cette fin, les sels d'argent I, de thallium I et de mercure I. Ces composés présentent en outre l'avantage d'être des métaux "soft" dans la classification de la H.S.A.B. de Pearson. (III,31) (III,32) (III,33) (III,34). Ces ions fortement polarisables, mis en présence d'édifices oxyfluorés du phosphore V doivent perturber leurs structures de manière différente que les alcalins. Ceux-ci étant faiblement polarisables et classés "Hard" selon Pearson.

Pour mener à bien cette étude, nous avons d'abord suivi l'évolution des spectres moléculaires de ces difluorodioxophosphates lorsqu'on passe des alcalins aux métaux "Soft". Nous avons ensuite comparé cette évolution à celle des fluorosulfates pour pouvoir rendre compte de l'effet dû au nombre de fluors dans le tétraèdre oxyfluoré.

M. Deporcq (III,23) avait montré que les fréquences d'élongation symétrique ν_{S-O} et ν_{S-F} pour $Ag SO_3F$ ne vérifient pas les lois de variation monotone des fréquences en fonction des rayons ioniques. Par contre l'effet global mesuré par le produit des fréquences d'espèces A_1 le vérifiaient, Fig (III.B.II.1) et (III.B.II.2).

FIGURE (III.B-1)

FIGURE (III.B-2)



Les tableaux (III.B-II-1) et (III.B-II-2) donnent les valeurs des fréquences obtenues pour les fluorosulfates et difluorodioxophosphates. Les figures (III.B-1) et (III.B-2) donnent les variations des fréquences S-O et S-F et du produit $P(A_1)$ en fonction du rayon ionique pour l'entité FSO_3^- .

III.B.II.1 FLUOROSULFATES.

Nous avons repris les résultats spectroscopiques de M. Deporcq (III,23) pour le sel d'argent. Les fluorosulfates thalleux et mercurieux étant inconnus, nous les avons synthétisés par action de HSO_3F sur TlCl ou Hg_2F_2 .

Nous donnons uniquement les 3 espèces A_1 observées en Raman.

$\text{Ag SO}_3\text{F}$	$\text{Tl SO}_3\text{F}$	$\text{Hg}_2 (\text{FSO}_3)_2$	Attribution
1057	1063	990	ν_s SO
787	736	663	ν_s S-F
565	558	582	δ OSO
$P(A_1) 4700 \times 10^5$	4365×10^5	3820×10^5	

TABLEAU (III.B.II.1)

Nous remarquons que les fréquences d'élongation symétrique ν_{S-O} et ν_{S-F} ne sont guère fonction du rayon ionique de ces métaux. Les écarts les plus importants affectent le sel mercureux où on note les valeurs les plus basses pour les fréquences ν_{S-O} et ν_{S-F} pour les fluorosulfates connus. Pour ce dernier, la fréquence à 220 cm^{-1} peut être attribuée à une liaison Hg-Hg conformément à la structure des sels mercureux (III,18). En effet cette fréquence vaut respectivement 253 cm^{-1} ; 180 cm^{-1} ; et 135 cm^{-1} pour Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 et Hg_2I_2 (III,35). Nous avons donc le composé $\text{Hg}_2(\text{FSO}_3)_2$.

III.B.II.2 DIFLUORODICXOPHOSPHATES.

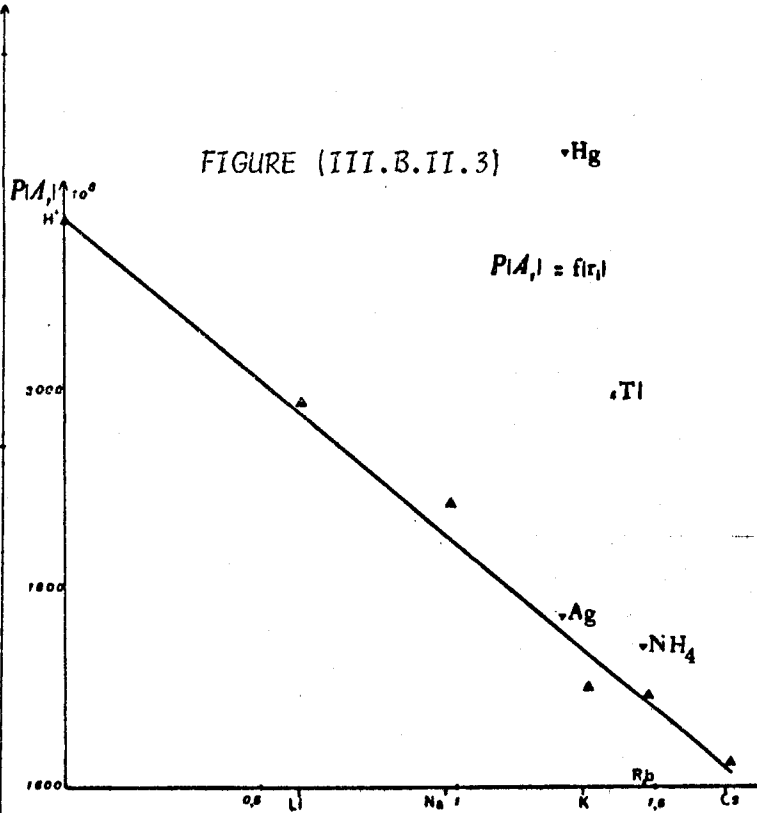
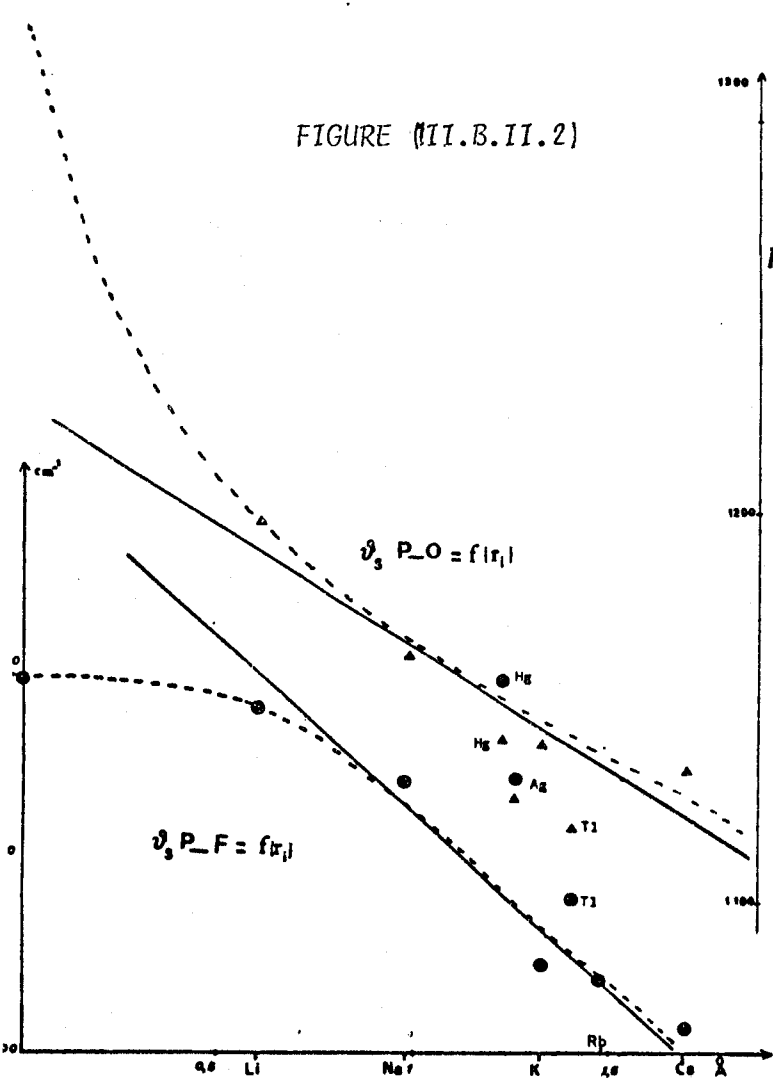
Nous notons que la valeur de la fréquence ν_{S-P-O} dans les sels de Tl (I) et d'Ag (I) est du même ordre que celle des alcalins lourds, mais elle est très élevée pour le sel de Hg (I). Par contre la fréquence ν_{S-P-F} varie fortement lorsque l'on passe du thallium à l'argent puis au mercure.

Tl PO_2F_2		Ag PO_2F_2	Hg ₂ $(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$		Attribution
R.	I.R.	I.R.	R.	I.R.	
1280	1250	1300	1263	1325	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$
			1216	1235	$\nu_{\text{as}} \text{P-O}^2$ (lié)
1129	1125	1125	1142	1155	$\nu_{\text{s}} \text{P-O}$ (libre)
861	900	940	946	960	$\nu_{\text{s}} \text{P-F}_2$
		925	923		comb Fermi
840	840	870	896	840	$\nu_{\text{s}} \text{P-F}_2$
820				670	
740					
530	570	520	567		$\delta \text{O-P-O}$
526	500	505	510	510	Rot PF_2
			480	460	Bal PF_2
400			387		Cis PF_2
			344		Tors PF_2
			223		$\nu_{\text{Hg-Hg}}$

$P(A_1) = 2000 \times 10^8$
 $P(A_1) = 2390 \times 10^8$

TABLEAU (III.B.II.2)

Les figures (III.B.II.2) et (III.B.II.3) montrent qu'il n'existe pas de variation monotone de ces fréquences en fonction du rayon ionique, ce qui les apparente aux fluorosulfates.



Pour le sel de mercure, la fréquence à 233cm^{-1} attribuable à la liaison Hg-Hg montre que le composé $\text{Hg}_2(\text{PO}_2\text{F}_2)$ a également une liaison métal-métal.

III.B.III DISCUSSION.

Il est difficile de préciser la structure de ces composés à partir des seules données spectroscopiques. Le mercure semble être le métal qui perturbe le



plus la géométrie du tétraèdre PO_2F_2^- . Cette perturbation doit vraisemblablement être due à la présence d'une liaison anion-cation à fort taux de covalence. En effet le dénombrement montre qu'il y a deux fréquences d'élongation symétrique P-O séparées de 74 cm^{-1} qui ne peuvent être attribués à un éclatement de site. Cette liaison à tendance covalente avec le mercure doit favoriser la contraction des liaisons P-O libres et P-F et donner des fréquences proches de celles trouvées pour HPO_2F_2 (Tableau I.B.2.3). Ceci est dû à la diminution de la densité électronique de l'oxygène dans la liaison $(p \rightarrow d)\pi$ avec le phosphore.

Par contre, pour le fluorosulfate mercurieux, les valeurs trouvées pour les vibrations $\nu_s \text{ S-O}$ et $\nu_s \text{ S-F}$ supposent une structure également covalente mais avec une très faible perturbation pour l'entité FSO_3^- .

Nous ne sommes pas en mesure pour l'instant d'expliquer cette différence. Seule une étude radiocristallographique permettrait de l'expliquer.

Les valeurs différentes obtenues pour les fréquences de déformation δOPO et δFPF s'expliquent par une diminution des angles OPO et FPF par rapport aux sels alcalins, entraînant donc une modification assez conséquente dans le tétraèdre PO_2F_2 pour les trois sels.

Nous voyons donc, qu'en dehors des alcalins, la règle du produit des fréquences ne semble pas être généralisable aux autres métaux monovalents tant pour les fluorosulfates que pour les difluorodioxophosphates.

III.C. CONCLUSION

Nous avons montré par spectroscopie moléculaire que les oxygènes pontés jouaient un rôle très proche du coordinaat fluor sur la déformation des tétraèdres oxyfluorés du phosphore V. Ce travail nous a permis de déterminer les constantes

de force pour les édifices $P_2O_3F_4$ et $P_2O_5F_2^{--}$, dont les valeurs sont cohérentes avec ces déformations.

Les résultats sont en accord avec ceux trouvés au deuxième chapitre et s'expliquent par la théorie de Cruickshank. Par contre il est beaucoup plus difficile d'interpréter en absence de données radiocristallographiques les spectres des sels de cations Tl^+ , Ag^+ , Hg^+ . Pour ce dernier nous avons mis en évidence une liaison métal-métal.

Contrairement au sel d'ammonium qui se comporte comme un sel d'alcalin, ces sels à métaux "Soft" selon Pearson donnent des spectres comportant de grands écarts dans les fréquences. Des liaisons partiellement covalentes avec le cation ne suffisent pas à expliquer les variations de la géométrie de l'ion $PO_2F_2^-$ de type "Hard". Il se pourrait qu'en présence de cation non polarisable, les densités électroniques sur les oxygènes présentent des couplages entre les vibrations des groupements PF_2 et PO_2 . Nous retrouvons alors le même phénomène que pour l'ion PO_3F^{--} décrit au chapitre précédent.

B I B L I O G R A P H I E

- (III,1) J. DURAND. Thèse MONTPELLIER 1977.
- (III,2) E. PAYEN Thèse 3 ème cycle LILLE 1975.
- (III,3) E. PAYEN et M. MIGEON, Canad. J. Spectro 20-150 1975.
- (III,4) E.A. ROBINSON, Canad. J. Chem 40- 1725 - 1962.
- (III,5) J. DURAND, H. FALIUS, J.L. GALIGNE et L. COT J. Solid state Chem. 24-345
1978.
- (III,6) E. PAYEN; A. ADDOU, J. DURAND, L. COT et P. VAST J. Fluor. Chem. 15-49
1980.
- (III,7) K. BUHLER et W. BUES. Z. anorg. Allg. Chem. 308-62-1961.
- (III,8) R.C. THOMPSON et W. REED, Inorg. Nucl. Chem. Letters. 5-581-1969
- (III,9) K.O. CHRISTE, R.D. WILSON et C.J. SCHACK. Inorg. Chem. 19-3046- 1980.
- (III,10) P. VAST et M. DEPORCQ STRATMAINS. Revue Chimie Minérale 14-20 1977.
- (III,11) A. SEMMOUD et P. VAST. Revue Chimie Minérale 16-79-1979.
- (III,12) K. NAKAMOTO Infrared spectra of inorganic and coordination compounds
wiley Interscience 1970.
- (III,13) H. GUERDING, et H.C.J. de DECKER, Rec. Trav. Chem. Pays-bas 61-192- 1945.
- (III,14) A. ADDOU et P. VAST J. of Fluorine Chemistry 14-163 - 1979.
- (III,15) E. STEGER Z. anorg; All. Chem. 296-305 - 1958.
- (III,16) E. STEGER et G. LEUKROTH Z. Anorg. All. Chem. 303-169- 1960.
- (III,17) A. SERAFINI, J.F. LABARRE, W. GRANIER et L. COT J. Chim. Phys. 73-13-1976.
- (III,18) A.F. WELLS, Structural inorg chem clarendon Press axford 1975.
- (III,19) M. DEPORCQ STRATMAINS et P. VAST J. Chem. Phys. 67-1000-1970.
- (III,20) B. VANDORPE et M. MIGEON, Rev Chimie Minérale 2-303-1965.
- (III,21) P. BERNARD et P. VAST, C.R. Acad. Sci. Paris 270c-1291- 1970.
- (III,22) D.W.J. CRUICKSHANK J.Chem. Soc. 5112-1960.
- (III,23) M. DEPORCQ Thèse Université LILLE 1976.
- (III,24) R.W. HARRISSON et J. TROTTER J. Chem. Soc. A. 1783-1969.
- (III,25) K.O. SULLIVER, R.C. THOMPSON et J. TROTTER J. Chem. Soc A. 1814-1970.

- (III,26) LANDOLT, BORNSTEIN Physikalische, chemische Tabellen, 2 Teil 1951.
- (III,27) G. HERZBERG Infrared and Raman Spectra, van Nostrand New-York 1945.
- (III,28) J.P. MATHIEU et H. POULET Spectrochim Acta 16(6) 696-1960.
- (III,29) A RUBBENS Thèse 3 ème cycle LILLE 1976.
- (III,30) W. GRANIER, J. DURAND, J.L. GALIGNE et L. COT. Acta Cryst B 31-2506-1975.
- (III,31) R.G. PEARSON J. Am.Chem. Soc. 85-3533-1963.
- (III,32) R.G. PEARSON Science 151-172-1966.
- (III,33) R.G. PEARSON J. Chem. Ed 45-581-1968.
- (III,34) R.G. PEARSON J. Chem. Ed. 45-643-1968.
- (III,35) M. GOLSDTEIN. Spectrochim. Acta 22(7)- 1389-1966.

CHAPITRE IV

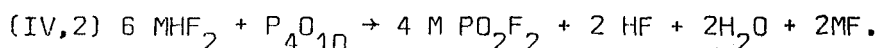
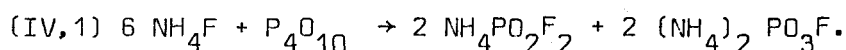
- SYNTHÈSE DE QUELQUES

DIFLUORODIOXOPHOSPHATES MÉTALLIQUES

IV SYNTHÈSE DES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES MÉTALLIQUES.

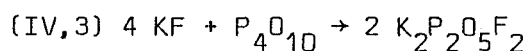
L'analyse des méthodes de préparation des difluorodioxophosphates décrite dans le premier chapitre, montre une grande diversité dans les méthodes de synthèse. Dans l'optique de notre travail spectroscopique, nous avons été amené à synthétiser au départ les sels alcalins.

La méthode qui semble être la plus aisée, consiste en l'action de fluorure ou bifluorure sur P_4O_{10} (IV,1) (IV,2).



Ces réactions donnent des mélanges dont il est nécessaire d'extraire les difluorodioxophosphates.

Suivant la valeur des rapports des réactifs, on peut obtenir d'autres composés. Ainsi, H Falius (IV,3) prépare $K_2P_2O_5F_2$ suivant :

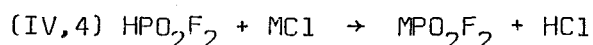


D.P.Ames et collaborateurs (IV,4) ont mis en évidence la formation de HPF_6 , $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, HPO_2F_2 et d'autres composés plus ou moins condensés dans le diagramme ternaire $\text{HF} - \text{H}_2\text{O} - \text{P}_4\text{O}_{10}$. La connaissance des diagrammes quaternaires $\text{MF} - \text{H}_2\text{F} - \text{H}_2\text{O} - \text{P}_4\text{O}_{10}$ serait donc souhaitable pour pouvoir préparer de manière efficace et sélective les difluorodioxophosphates.

Nous avons cependant, essayé de reproduire et de généraliser la méthode de Tul'chinskii (IV,2) décrite en page 4 du chapitre I, en l'appliquant aux sels de sodium et de potassium.

Nos résultats ont été décevants. Même en jouant sur les proportions pour améliorer le rendement, nous obtenons des mélanges de composition chimique variable d'une manipulation à l'autre. Lorsque nous extrayons le sel de sodium au méthanol, là encore, les analyses effectuées ne donnent guère un produit renfermant plus de 70 % de $\text{Na PO}_2\text{F}_2$. Les spectres I.R. ne sont pas reproductibles d'une manipulation à l'autre et concordent rarement avec celui publié par Reed (IV,4). Ces résultats nous ont fait abandonner cette méthode qui n'est par ailleurs utilisable que pour la préparation de quelques alcalins.

La deuxième méthode que nous avons alors essayée est celle de l'action de l'acide difluorodioxophosphorique sur les chlorures métalliques (IV,5).



L'inconvénient majeur de cette méthode est les impuretés contenues dans cet acide. Ce dernier commercialisé sous forme d'hydrate $2\text{HPO}_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, renferme plusieurs impuretés dont essentiellement HPF_6 , HF et $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$. L'acide HPO_2F_2 n'étant pas distillable à pression atmosphérique (IV,6), nous l'avons purifié par la méthode proposée par D.D. Desmarteaux (IV,7). Elle consiste dans un premier temps, à déshydrater l'acide par P_4O_{10} maintenu à 0°C , et dans un deuxième temps à distiller sous vide (le mélange étant toujours maintenu à 0°C). L'acide difluorodioxophosphorique est recueilli dans un piège à -78°C , et les impuretés dans un autre piège à la température de l'azote liquide.

Si certains auteurs se sont contentés de cet acide supposé pur, nous nous sommes rendu compte, par des dosages systématiques des éléments phosphore et fluor, qu'il n'était pas chimiquement pur. En plus de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, il est très courant d'obtenir avec HPO_2F_2 , son anhydride $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$. En effet,

si la température n'est pas rigoureusement contrôlée, la déshydratation se poursuit pour HPO_2F_2 pour donner $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ qui est très réactif, ainsi que nous le verrons plus loin.

Malgré les précautions prises pour distiller HPO_2F_2 , nous n'avons pas obtenu des difluorodioxophosphates très purs, et les dosages non satisfaisants des éléments P et F nous ont fait abandonner également cette méthode, du moins avec cet acide.

Par contre, à partir de l'acide commercial préalablement purifié, il est aisé d'obtenir par déshydratation, l'oxyde de difluorure de phosphoryle $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$. Ce dernier est obtenu à l'état pur par distillation à pression atmosphérique à 72°C (IV,8).

IV.A. SYNTHÈSE DES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES ALCALINS.

Notre objectif était d'obtenir des composés spectroscopiquement purs. Il était impératif de ce fait que les échantillons soient exempts d'acides oxyfluorés du phosphore, qui sont très difficiles à extraire en général. D'autre part, l'eau doit être prohibée pour éviter les hydrates susceptibles de se former surtout avec le sodium et le lithium.

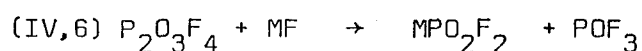
Nous avons voulu également que les méthodes de préparation puissent être dans l'avenir, une voie de synthèse aisée et peu onéreuse. C'est la raison pour laquelle, nous avons repris les résultats de Roesky (IV,9).

Celui-ci utilise l'oxyde de difluorure de phosphoryle pour obtenir une série de composés de formule LPOF_2 avec $\text{L} = \text{F}^-$, Cl^- , NSC^- , NCO^- , OH^- , selon



Il met en évidence mais de manière annexe, la formation des difluorodioxophosphates et sans pour autant préciser la pureté des sels obtenus.

Après divers essais, nous avons retenu pour les composés ML, les fluorures alcalins. Pour tous ces derniers, sauf le césium, la réaction suivante se produit :



Les sels obtenus sont exempts de toute impureté. $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ et POF_3 étant facilement éliminés sous atmosphère restreinte. ($\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ bout à $72,2^\circ\text{C}$ et POF_3 à -40°C). POF_3 produit par la réaction (IV,6) est facilement identifiable par spectrométrie I.R. L'inconvénient est que l'on perd la moitié des composés oxyfluorés, mais POF_3 peut être recyclé en HPO_2F_2 par hydrolyse ménagée (IV,10).

La méthodologie de la réaction (IV,6) est la suivante :

L'addition du fluorure alcalin est faite sur l'anhydride $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ (10 % en excès) maintenu à l'état solide ($t_f - 0,1^\circ\text{C}$) en évitant tout échauffement dû à la forte exothermicité de la réaction (IV,6). Après agitation magnétique jusqu'à la fin du dégagement gazeux, le difluorodioxophosphate est obtenu après élimination des dernières traces de POF_3 et de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ par chauffage et évaporation sous vide à 100°C . Les sels synthétisés sont très secs et chimiquement purs. Le bulletin d'analyse est présenté dans le tableau (IV,A-1). Nous avons ainsi préparé par cette méthode les difluorodioxophosphates de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ . Pour le sel de Césium, nous n'avons pas réussi à l'avoir pur par cette méthode. Nous l'avons synthétisé par action de l'acide difluorodioxophorique sur le chlorure de césium selon la méthode de Reed (IV,5). Mais comme nous venons de le voir, l'acide commercial contient des impuretés telle que $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ même après purification.

Nous avons donc été amené à mettre au point au laboratoire une méthode de préparation de l'acide difluorodioxophosphorique très pur, ([▲]) d'après nos résultats analytiques (tableau IV,A-1) et spectroscopiques. C'est d'ailleurs cet acide qui nous a servi de produit de base pour toutes les préparations utilisant soit directement soit indirectement cet acide.

Le sel de Cesium a donc été synthétisé ainsi :

L'acide HPO_2F_2 est distillé en excès sur le chlorure de cesium maintenu à la température de l'azote liquide. Après réaction, nous éliminons les phases liquide et gaz en contrôlant la température que nous avons maintenu à 100°C.

Dans un travail récent (IV,11), postérieur à ce que nous venons d'exposer, Schack et collaborateurs préparent ce sel de cesium par action de l'acide HPO_2F_2 sur le carbonate de cesium suivant :



Leur résultat en spectroscopie Raman était identique au notre. La réaction (IV,6) produit de l'eau difficilement éliminable du sel de Cesium. Nous avons donc repris leur manipulation et nous avons eu un produit deliquescent dont il nous a été impossible d'extraire $\text{Cs PO}_2\text{F}_2$ anhydre même en évaporant sous vide et en chauffant à 100°C.

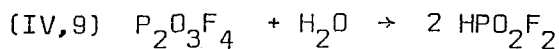
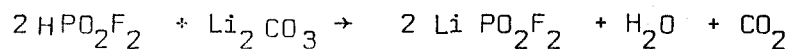
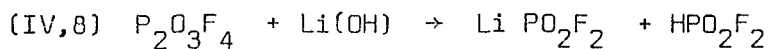
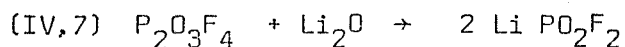
Pour expliquer cette différence, nous avons supposé que ces auteurs qui avaient purifié l'acide commercial selon la méthode de D.D. Desmarteaux (IV,7) utilisant P_4O_{10} , avaient obtenu $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ en plus de HPO_2F_2 . En effet la même manipulation avec un acide contenant suffisamment $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ pour éliminer

([▲]) Méthode non décrite car elle doit être brevetée.

l'eau formée, conduit à un difluorodioxophosphate de césium très pur.

Cette méthode, doit être aisément généralisée à la préparation de différents sels à partir des carbonates correspondants.

Comme au laboratoire, d'autres difluorodioxophosphates métalliques ont été préparé par action de $P_2O_3F_4$ sur des oxydes (IV,12), tels que alcalino-terreux et métaux de transition ; nous avons essayé cette méthode pour obtenir des sels alcalins. Mais il est bien connu que les oxydes alcalins sont difficiles à manipuler vu leur réactivité avec l'eau pour donner les hydroxydes correspondants. Notre choix a été porté sur l'oxyde de Lithium commercial. Celui-ci contient évidemment de l'hydroxyde et du carbonate. Par action de l'anhydride, nous avons les réactions suivantes :



C'est bien ce que nous avons obtenu. Le sel de Lithium ainsi préparé en présence d'un excès de $P_2O_3F_4$ est analytiquement et spectroscopiquement identique à celui obtenu par action de $P_2O_3F_4$ sur LiF.

La réaction (IV,7) à l'avantage de donner un difluorodioxophosphate sans perte en phosphore et en fluor. Ces résultats montrent que dans l'avenir, il sera possible d'obtenir aisément des sels alcalins tels le sodium et le potassium par action de $P_2O_3F_4$ sur la soude ou la potasse même carbonatées.

IV. B. PREPARATION DES SELS DE Ag^+ , Tl^+ , Hg^+ NH_4^+

Nous les obtenons facilement par action de l'anhydride $P_2O_3F_4$ sur les fluorures correspondants. Le fluorure d'argent et de mercure sont des

produits commerciaux. Le fluorure thalleux est préparé par action d'une solution HF sur le carbonate de thallium.

Il est possible d'obtenir ces difluorodioxophosphates par action d'un mélange de HPO_2F_2 et $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ sur les carbonates suivant la méthode décrite pour le sel de césium.

Ce sont des composés blancs faiblement hygroscopiques. Les sels d'argent et de mercure doivent être préparés à l'abri de la lumière.

Enfin le sel thalleux peut être également synthétisé par action de HPO_2F_2 sur le chlorure de thallium. L'acide est par contre sans réaction sur Hg_2Cl_2 et AgCl .

IV.C. DISCUSSION.

Il est aisé d'expliquer les réactions de l'acide difluorodioxophosphorique sur les chlorures et les carbonates par une réaction de déplacement d'acide. A partir de la préparation du difluorodioxophosphate de nitryle, décrit au chapitre V, nous avons montré que HPO_2F_2 est plus faible que HNO_3 . Ceci explique sans doute que seuls les chlorures réellement ioniques peuvent réagir avec HPO_2F_2 .

Il est par contre beaucoup plus difficile d'expliquer toutes les réactions avec $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$. Si nous reprenons nos résultats structurales développés au chapitre III, ce composé subit l'influence contractante du pont oxygène et des coordinats fluors. La création de liaison à forte multiplicité ne peut que rendre très réactive cette molécule. Mais bien que cette multiplicité existe à la fois sur la liaison P-O libre et la liaison P-F, nous n'avons jamais détecté de réaction de fluoration à partir de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$.

La sensibilité à l'eau de P_4O_{10} , $P_2O_3F_4$ et POF_3 est également très forte par rapport aux autres composés oxyfluorés du phosphore V. Ceci distingue la chimie des difluorodioxophosphates de celles des fluorosulfates, composés isoélectriques, faiblement sensibles à l'eau ($F_2S_2O_5$ pratiquement inerte), mais agents fluorants (HSO_3F par exemple).

La réactivité de $P_2O_3F_4$ avec les oxydes nous semble la voie la plus intéressante pour obtenir dans l'avenir les difluorodioxophosphates métalliques. Cette méthode permet d'obtenir les alcalino-terreux et différents sels de métaux de transition (IV 12). Nous nous sommes proposés quant à nous de synthétiser d'autres sels à cations oxygénés par action de $P_2O_3F_4$ sur les oxydes correspondants. Ce travail est développé au chapitre suivant .

IV.D. PREPARATION DE $P_2O_3F_4$.

Parmi les différentes méthodes de préparation de l'oxyde de difluorure de phosphoryle nous relevons dans la bibliographie :

- l'action d'une décharge électrique dans un mélange d'oxygène et de trifluorure de Phosphoryle (IV 13).
- La synthèse photolytique à partir de POF_2Br et de l'oxygène (IV,14).
- l'action du pentafluorure de phosphore sur l'oxygène adsorbé sur magnésium (IV,15).
- la deshydratation de l'acide difluorodioxophosphorique par P_4O_{10} ou $Cl SO_2NCO$ (IV,8).

Nous avons retenu la méthode de préparation proposée par Robinson (IV, 8) en raison de sa simplicité et de son rendement élevé, et compte tenu que nous avons une méthode simple de synthèse de HPO_2F_2 .

L'anhydride phosphorique est introduit dans un ballon contenant HPO_2F_2 maintenu à très basse température. Le mélange est laissé pendant plusieurs heures

à l'abri de l'humidité. On recueille alors $P_2O_3F_4$ par distillation à l'abri de l'humidité et à pression atmosphérique. Il est très avide d'eau pour redonner HPO_2F_2 et sa manipulation nécessite des précautions à prendre.

C'est un liquide incolore à température ambiante, il n'attaque pas le verre même après plusieurs mois de contact. Sa température d'ébullition est de $72^{\circ}2$ et sa température de fusion est de $-0,1^{\circ}C$. Sa densité à $20^{\circ}C$ est de 1,65 (IV,16).

IV.E. METHODES D'ANALYSE.

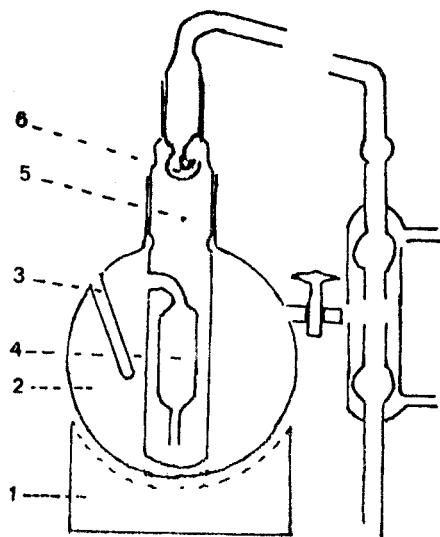
Le phosphore est dosé après hydrolyse à chaud et en milieu acide par précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien. (IV,17). L'hydrolyse dure au minimum 4 heures.

Le fluor est séparé par distillation en milieu sulfurique et dosé dans le distillat par précipitation du fluorure de lanthane suivi potentiométriquement avec une électrode spécifique au fluor.

Etant donné le grand nombre de dosages, nous avons cherché à simplifier cette méthode en réduisant au maximum notre intervention. Parmi les nombreux distillateurs connus, nous avons choisi celui de J.C. GUIOT pour sa simplicité et son autoregulation avec modification pour l'adapter à nos besoins.(IV,18)

La capacité est de 2 litres et une ampoule anti-retour est placée sur le barboteur (Fig IV E-1). La prise à doser est introduite dans le tube central avec 20 ml d' H_2SO_4 . Le bouilleur qui joue le rôle de jaquette thermostatique et de générateur de vapeur d'eau contient 800 ml d'acide sulfurique de densité 1,57 et 200 ml d'eau pour l'entraînement. La température d'ébullition commençante de ce mélange est de $125^{\circ}C$, la totalité de l'eau introduite a distillé à $155^{\circ}C$, terme de la séparation.

Dans ces conditions, le distillat est exempt d'acide sulfurique.
Dans des conditions bien déterminées de concentration des réactifs (0,5 milli-
mole en fluor), la méthode a une bonne reproductibilité.



1, chauffe-ballon ; 2, bouilleur ; 3 gaine à thermomètre,
4, anti-retour ; 5, réacteur ; 6, collecteur de vapeurs.

FIGURE (IV.E.1).

TABIEAU (IV-A-1)

Les résultats sont ramenés à 1 millimole de produit.

	PHOSPHORE	FLUOR	NH ₄ ⁺	TL ⁺
Li	T. 0,99	1,950		
	C. 1	2		
Na	T. 0,99	1,956		
	C. 1	2		
K	T. 0,99	1,96		
	C. 1	2		
Rb	T. 0,99	1,98		
	C. 1	2		
Cs	T. 0,99	1,96		
	C. 1	2		
NH ₄	T. 0,99	1,96	0,98	
	C. 1	2	1	
TI	T. 0,99	1,96		0,987
	C. 1	2		1
Ag	T. 0,99	1,56		
	C. 1	2		
HPO ₂ F ₂	T. 0,99	1,98		
	C. 1	2		



B I B L I O G R A P H I E

- (IV,1) W. LANGE Ber. dtsch. Chem. Ges B62-786-1929
- (IV,2) V.B. TUL' CHINSKII et I.G. RYSS. Zh. Neorgan. Khim 7-1313-1962
- (IV,3) H. FALIUS, Ang. Chem. 15-616 - 1968.
- (IV,4) D.P. AMES, S. OHASHI, C.F. CALLIS et J.R. VAN WAZER J. Am. Chem. Soc. 81-6350-1959.
- (IV,5) R.C. THOMPSON et W. REED. Inorg. Nucl. Chem. Letters 5-581-1969.
- (IV,6) W. LANGE et R. LIVINGSTON J. Chem. Phys. 1073-1947.
- (IV,7) P.A. BERNSTEIN, F.A. HOHORST, M. EINSENBERG et D.D. DESMARTEAUX. Inorg. Chem. 10(7)-1549-1971.
- (IV,8) E.A. ROBINSON. Canad. Journal of Chemistry 40(9) - 1725-1962.
- (IV,9) H.W. ROESBY Chem. Ber, 100-2147-1967.
- (IV,10) E. PAYEN. Thèse 3 ème cycle 1975.
- (IV,11) K.O. CHRISTE, R.D. WILSON et C.Y. SCHACK, Inorg-Chem. 19-3046-1980.
- (IV,12) A. SEMMOUD Communication personnelle.
- (IV,13) V. WANNAGAT, J. RADEMACHERS, Z. Anorg. Allg. Chem. 289-66-1957.
- (IV,14) P.A. BERNSTEIN et F.A. HOHORST Inorg. Chem. 10(7)-1549-1971.
- (IV,15) A.P. HAGEN, E.A. ELPHINGSTONE Synt. Org. and Met. Corg. Chem. 2(4)-335-1972.
- (IV,16) M. STACEY, J.C. TATLOW et A.G. SHARPE adv in fluorine chemistry Vol 5.
- (IV,17) G. CHARLOT les méthodes de la chimie analytique, Analyse quantitative minérale MASSON et Cie 1966.
- (IV,18) J.C. GUIOT Revue de Chimie Minérale 4(1)-85 - 1967.

CHAPITRE V

- PREPARATION ET ETUDE

STRUCTURALE DE DIFLUORODIOXO-

PHOSPHATES A CATION OXYGENE

V.A. PREPARATION DE DIFLUORODIOXOPHOSPHATES A CATION OXYGENE

Le composé $\text{CrO}_2(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ est le seul sel, à cation oxygéné, signalé dans l'ensemble des données bibliographiques (1,9). Nous nous sommes proposé de synthétiser d'autres difluorodioxophosphates à cation oxygéné, métallique ou non, pour les raisons suivantes:

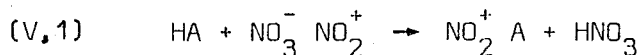
Ainsi que nous l'avons montré précédemment, la structure électronique de l'ion PO_2F_2^- laisse espérer l'obtention de nombreux sels à cation très acide et à haut degré d'oxydation. Certains de ces cations oxygénés sont déjà bien connus à l'état solide, tels que IO_2^+ , NO_2^+ , NO^+ . D'autres n'ont été isolés qu'associés à des éléments très électronégatifs tel que le fluor IO_3F (V,1) ClO_3F (V,2) ou l'oxygène pour former des oxydes à structure covalente telle que V_2O_5 .

Nous pouvons donc espérer d'une part isoler de nouveaux cations à l'état solide et d'autre part, pour ceux déjà connus, obtenir des sels à ionicité plus marquée, leur conférant alors de nouvelles propriétés.

Nous avons isolé les composés comportant les entités suivantes : NO_2^+ , NO^+ , IO_2^+ , IO_3^+ , VO_2^+ , et nous leur proposons une structure à partir d'une étude par spectrométrie moléculaire.

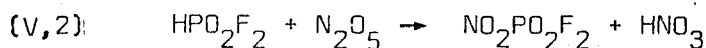
V.A.1. PREPARATION DES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES DE NITRYLE ET DE NITROSYLE

Une des méthodes habituellement utilisée pour la préparation d'un sel de nitryle consiste en l'action de l'acide correspondant sur l'anhydride nitrique à l'état solide ou en solution (V,3) N_2O_5 se comporte alors en tant que nitrate de nitryle.



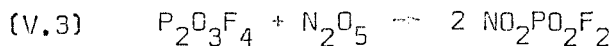
Cette réaction est d'autant plus aisée que l'acide HA est plus fort que l'acide nitrique. C'est d'ailleurs le cas pour les sels connus provenant d'acides de Brönsted, le sel de nitryle est d'autant plus stable que l'anion est une base plus faible. L'utilisation d'un solvant peu polaire tel que CH_3NO_2 ou CCl_4 , permet non seulement d'éviter la décomposition thermique de N_2O_5 en diluant l'effet exothermique de la réaction (V.1), mais de favoriser aussi la précipitation du sel de nitryle, plus ionique que N_2O_5 .

Nous avons essayé d'appliquer le mécanisme réactionnel (V.1) à la réaction entre l'acide difluorodioxophosphorique et l'anhydride nitrique:



Tous nos essais se sont soldés par des échecs, montrant ainsi que HPO_2F_2 doit être un acide plus faible que HNO_3 .

Comme dans le chapitre IV, nous avons décrit une méthode de préparation des difluorodioxophosphates qui consiste à faire réagir l'oxyde de difluorure de phosphoryle, $P_2O_3F_4$, sur des oxydes métalliques. Nous l'avons alors appliquée aux oxydes d'azote.

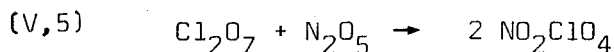
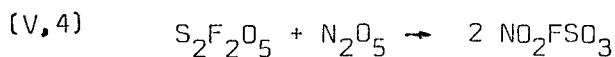


en utilisant la méthodologie suivante:

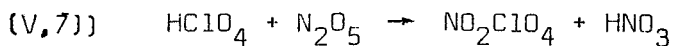
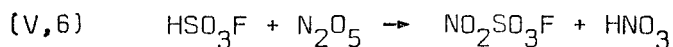
Après refroidissement à $0^\circ C$ de $P_2O_3F_4$, nous ajoutons par petites quantités l'anhydride nitrique en défaut. Après l'addition totale de N_2O_5 , le mélange gardé à l'abri de l'humidité est mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant deux heures. L'excès de l'anhydride $P_2O_3F_4$ est ensuite éliminé par évaporation sous vide à une température comprise entre 40 et $50^\circ C$.

Le difluorodioxophosphate de nitryle ainsi préparé est un produit sec, blanc et hygroscopique. Les mesures en A.T.G. faites à la pression atmosphérique montrent une sublimation du sel à partir de 80°C. On enregistre une seule perte qui se termine à 220°C pour une programmation de température de 150°C/h.

Le même mécanisme de la réaction (V,3) permet la préparation des sels de nitryle NO_2ClO_4 et $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ (composés isoélectriques de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$) à partir des anhydrides Cl_2O_7 et $\text{S}_2\text{F}_2\text{O}_5$. En effet, $\text{S}_2\text{F}_2\text{O}_5$ et Cl_2O_7 (V,4) (V,5) réagissent sur N_2O_5 suivant:



Mais ces réactions sont très lentes et nécessitent l'utilisation d'un solvant. Par contre, l'action des acides HSO_3F et HClO_4 sur N_2O_5 donnent immédiatement le sel de nitryle correspondant:



L'impossibilité d'obtenir la réaction (V,2) alors que le difluorodioxophosphate de nitryle existe, nous amène à considérer que ce sel est plus donneur d'ions NO_2^+ que N_2O_5 , ou que l'ion PO_2F_2^- est plus accepteur de protons que NO_3^- . La réaction suivante doit donc être possible:

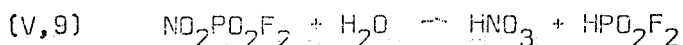


Nous l'avons vérifié par l'expérience suivante:

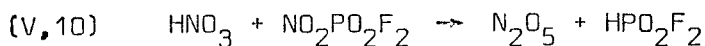
Un courant d'azote très faiblement humidifié par barbotage dans

H_2SO_4 à 80% traverse lentement un tube d'Alhyn contenant du sel de nitryle à température ambiante. Les produits obtenus sont recueillis dans plusieurs pièges en séries maintenus à -20°C . On isole un solide et un liquide. Ce dernier s'identifie à l'acide difluorodioxophosphorique, exempt d'acide nitrique, par spectroscopie et dosage. La phase solide, sublimable, s'identifie, quant à elle, à N_2O_5 , par analyse.

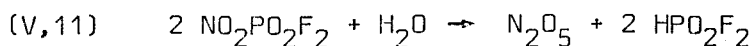
Ces résultats expérimentaux peuvent s'expliquer par les réactions ci-après:



l'acide nitrique formé réagissant à son tour sur $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ pour donner N_2O_5 et HPO_2F_2 selon:

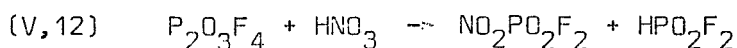


soit globalement



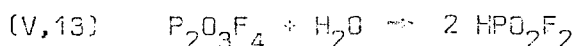
Ceci montre que l'ion PO_2F_2^- est plus accepteur de protons que l'ion NO_3^- .

Dans ce cas la réaction:



doit permettre d'obtenir le difluorodioxophosphate de nitryle. Nous l'avons réalisée en faisant réagir l'acide nitrique commercial sur l'oxyde de difluorure de phosphoryle.

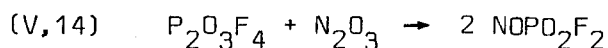
L'eau contenue dans HNO_3 ne gêne pas, puisqu'il suffit de prendre un excès de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$. Celui-ci réagit avec l'eau en donnant HPO_2F_2 selon:



Pour diminuer l'effet exothermique produit par cette réaction, nous travaillons à -10°C pendant toute la durée de l'addition de l'acide nitrique. Le mélange est ensuite laissé à la température ambiante, sous agitation et bien entendu à l'abri de l'humidité pendant deux heures environ. L'acide HPO_2F_2 formé au cours de la réaction est éliminé par évaporation sous vide pendant plusieurs heures à 50°C .

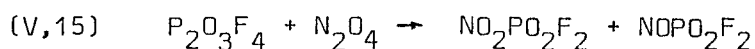
Nous obtenons un produit d'autant plus pur que l'acide nitrique du commerce est exempt de N_2O_4 . Cette méthode de préparation est industriellement intéressante, puisqu'elle permet d'éviter la préparation de N_2O_5 .

Le difluorodioxophosphate de nitrosyle est préparé d'après la réaction:



Le mode préparatoire est celui que nous avons utilisé pour la préparation de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$.

Enfin, dans un but de généralisation, nous avons vérifié expérimentalement qu'un mélange équimoléculaire de difluorodioxophosphate de nitryle et de nitrosyle s'obtient par action de l'oxyde de difluorure de phosphoryle sur le tétraoxyde d'azote:



confirmant qu'à l'état solide N_2O_4 se comporte comme un nitrate de nitrosyle (V,6)

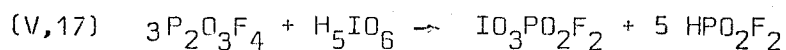
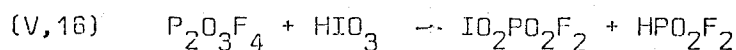
V.A.2. PREPARATION DES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES D'IODYLE ET DE PERIODYLE

Par analogie avec la préparation de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, deux méthodes s'offrent à nous:

l'action de $P_2O_3F_4$ sur les oxydes iodiques ou sur les acides iodique et periodique pour obtenir $IO_2PO_2F_2$ et $IO_3PO_2F_2$.

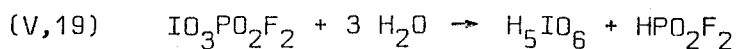
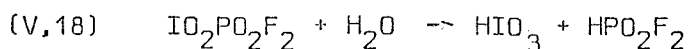
Nous avons d'abord essayé de faire réagir $P_2O_3F_4$ sur I_2O_5 , mais quelles que furent les conditions expérimentales retenues, nous n'avons jamais détecté de début de réaction. L'obtention de $IO_3PO_2F_2$ par cette méthode est impossible, I_2O_7 n'ayant pas encore été, à notre connaissance, isolé.

Nous avons alors appliqué la deuxième méthode, à savoir:



Après refroidissement à $0^\circ C$ de $P_2O_3F_4$ en excès (environ 10%), nous ajoutons lentement l'acide iodique ou periodique. Le mélange est ensuite mis sous agitation magnétique à température ambiante. Après un temps de contact d'au moins deux heures, l'acide difluorodioxophosphorique formé est éliminé par évaporation sous vide à $60^\circ C$. Les difluorodioxophosphates d'iodyle et de periodyle ainsi préparés sont très secs. Ce sont des produits jaunâtres, hygroscopiques et stables en atmosphère anhydre. Ils ne présentent pas de diffractogramme aux R.X.

En présence d'eau, ces sels régénèrent les acides iodique et periodique, cristallisables, suivant:



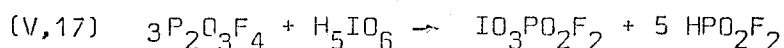
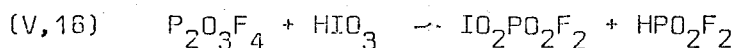
Nous avons vérifié la formation de HIO_3 et H_5IO_6 par spectroscopie I.R. et dosage des éléments après élimination de la solution aqueuse de HPO_2F_2 .

Ceci confirme que, dans les réactions (V,16) et (V,17) l'iode

l'action de $P_2O_3F_4$ sur les oxydes iodiques ou sur les acides iodique et periodique pour obtenir $IO_2PO_2F_2$ et $IO_3PO_2F_2$.

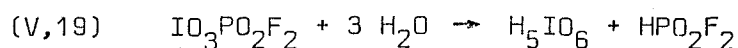
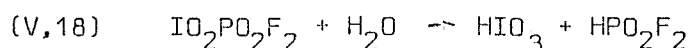
Nous avons d'abord essayé de faire réagir $P_2O_3F_4$ sur I_2O_5 , mais quelles que furent les conditions expérimentales retenues, nous n'avons jamais détecté de début de réaction. L'obtention de $IO_3PO_2F_2$ par cette méthode est impossible, I_2O_7 n'ayant pas encore été, à notre connaissance, isolé.

Nous avons alors appliqué la deuxième méthode, à savoir:



Après refroidissement à $0^\circ C$ de $P_2O_3F_4$ en excès (environ 10%), nous ajoutons lentement l'acide iodique ou periodique. Le mélange est ensuite mis sous agitation magnétique à température ambiante. Après un temps de contact d'au moins deux heures, l'acide difluorodioxophosphorique formé est éliminé par évaporation sous vide à $60^\circ C$. Les difluorodioxophosphates d'iodyle et de periodyle ainsi préparés sont très secs. Ce sont des produits jaunâtres, hygroscopiques et stables en atmosphère anhydre. Ils ne présentent pas de diffractogramme aux R.X.

En présence d'eau, ces sels régénèrent les acides iodique et periodique, cristallisables, suivant:



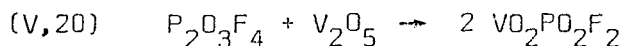
Nous avons vérifié la formation de HIO_3 et H_5IO_6 par spectroscopie I.R. et dosage des éléments après élimination de la solution aqueuse de HPO_2F_2 .

Ceci confirme que, dans les réactions (V,16) et (V,17) l'iode

garde son degré d'oxydation.

V.A.3.1. PREPARATION DU DIFLUORODIOXOPHOSPHATE DE PERVANADYLE

Nous l'obtenons par l'action de l'oxyde de difluorure de phosphore sur l'oxyde vanadique:



l'acide vanadique HVO_3 n'étant pas isolable.

A température ambiante, $P_2O_3F_4$ ne réagit pas sur V_2O_5 même après plusieurs jours de contact. Par contre, à sa température d'ébullition ($72^\circ 2$), la réaction (V,20) se fait totalement en quelques heures.

Pour la réaliser, nous faisons bouillir à reflux $P_2O_3F_4$ en excès d'environ 20% sur l'anhydride vanadique. Au bout de 5 heures de contact, nous éliminons par évaporation sous vide à $90^\circ C$ l'excès de $P_2O_3F_4$. Nous obtenons alors un solide pulvérulent très hygroscopique de couleur rougeâtre.

La présence de HPO_2F_2 sous forme d'impureté dans le milieu réactionnel, réduit le vanadium V et donne des solides de couleur variable (bleu à vert) suivant la quantité d'acide. Compte tenu de la forte réactivité de $P_2O_3F_4$ vis à vis de l'eau qui donne HPO_2F_2 , il est donc nécessaire de travailler dans des conditions rigoureusement anhydres.

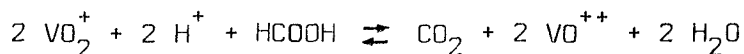
Le difluorodioxophosphate de pervanadyle ne présente pas de diffractogramme aux R.X. C'est une poudre amorphe, stable au cours du temps en atmosphère anhydre. Il ne se décompose à pression atmosphérique qu'à partir de $125^\circ C$. L'analyse par A.T.G. montre une seule perte lente qui se termine à $520^\circ C$. Nous avons montré la présence de $P_2O_3F_4$ dans la phase gaz et de V_2O_5 dans la phase solide résiduelle. Ceci montre que la réaction (V,20) est

réversible.

V.A.3.2. $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ AGENT OXYDANT

Comme il est bien connu que V_2O_5 en milieu sulfurique donne des ions VO_2^+ (V,7) nous avons voulu comparer les propriétés chimiques de V_2O_5 et $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ dans H_2SO_4 . Nous avons, pour cela, retenu l'action oxydante de ces solutions vanadiques. Les solutions de V_2O_5 dans H_2SO_4 oxydent lentement et très faiblement l'acide formique, les acides aliphatiques de termes supérieurs n'étant pas attaqués selon A. Morette et Coll. (V.8)

Nous avons comparé le pouvoir oxydant de $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ à celui de V_2O_5 en solution dans l'acide sulfurique vis à vis de l'acide formique et dans les mêmes conditions que A. Morette et Coll. Nous avons la réaction suivante:



Les tableaux (V.A.3.2-1-) et (V.A.3.2-2-) donnent les pourcentages du vanadium V réduit en fonction du temps.

En comparant les résultats trouvés pour l'oxydation par $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ et V_2O_5 nous remarquons: d'une part, à la température ambiante 30% du vanadium V sont réduits au bout de 99h.30 dans $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, alors que dans V_2O_5 la quantité du vanadium V réduit n'est que de 0,25% pour vingt jours.

d'autre part, l'oxydation est beaucoup plus marquée lorsqu'on travaille à 100°C. En effet, si avec V_2O_5 , 20% du vanadium V se trouvent réduits au bout de trente heures, avec $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, 56,5% le sont en vingt heures.

Ces résultats montrent que les solutions de V_2O_5 et $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ dans l'acide sulfurique se comporte de manière différente et ne sont certainement pas générateurs de cations VO_2^+ ayant la même structure.

TABLEAU (V.A.3.2 - 1 -)

Température ambiante

$VO_2PO_2F_2$		V_2O_5	
Temps	% du V réduit	Temps	% du V réduit
6h.15	21,7	24h.	0
23h.	26	48h.	0,10
51h.30	26	10 jours	0,25
75h.30	30	20 jours	0,25
99h.30	30		

TABLEAU (V.A.3.2 - 2 -)

Température 100°C

$VO_2PO_2F_2$		V_2O_5	
Temps	% du V réduit	Temps	% du V réduit
1h.	21	4h.	10
5h.40	30,4	30h.	22,9
9h.20	30,4	50h.	16,4
12h.35	47,8	90h.	14,3
19h.20	56,5		



V.B. METHODES ET RESULTATS ANALYTIQUES

Le phosphore et le fluor sont dosés par la méthode décrite dans le chapitre IV. Dans le cas de $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, le vanadium (+5) gênant est préalablement réduit par le chlorure d'hydrazine.

L'azote total est dosé par la méthode de Dewarda et l'azote (III) par réduction des sels cériques (V.9)

Les degrés d'oxydation des ions IO_2^+ et IO_3^+ sont déterminés par oxydoréduction. L'élément iode est dosé parallèlement par potentiométrie sous forme d'iodure, après réduction par des sulfites (V.9)

Le vanadium (+5) est dosé paroxydimétrie à l'aide de sel de Mohr en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$. Nous avons remarqué que la cinétique de réduction était lente et l'obtention de résultats reproductibles nécessitaient plusieurs heures de contact avec le sel de Mohr (V.9)

Les résultats ramenés à une millimole théorique pour les différents sels sont donnés dans les tableaux (V.B-1), (V.B-2), (V.B-3).

TABLEAU (V.B - 1 -)

	Fluor	Phosphore	Azote
$\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$	1,8	0,98	0,97
NOPO_2F_2	2,01	1,1	1,1

TABLEAU (V.B - 2 -)

	Fluor	Phosphore	Iode	d° oxyd. I
$\text{IO}_3\text{PO}_2\text{F}_2$	1,9	0,95	0,97	7,1
$\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$	2,05	0,95	1,01	5,1

TABLEAU (V.B - 3 -)

	Fluor	Phosphore	Vanadium
$\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$	2,06	1,02	0,98

V.C. ETUDE STRUCTURALE DES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES A CATION OXYGENE

La synthèse d'une nouvelle série de composés solides comportant en particulier des cations polyatomiques encore inconnus nous a amené à essayer de déterminer leur structure. Malheureusement nos préparations de $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, $\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ et $\text{IO}_3\text{PO}_2\text{F}_2$ conduisent toujours à des échantillons amorphes et nous n'avons pas trouvé de solvants ne réagissant pas avec ces composés. Par ailleurs, les essais d'obtention de monocristaux de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ ou NOPO_2F_2 se sont soldés par des échecs. Tous les cristaux obtenus ont la forme de plaquettes ne permettant pas une étude correcte par radiocristallographie. C'est la raison pour laquelle nous avons essayé d'obtenir le maximum de données structurales à partir d'une étude expérimentale par spectrométrie moléculaire.

V.C.1. $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$

Nos résultats sont consignés dans le tableau (V.C.1-1) et la figure (V.C.1-1) représente le spectre Raman de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$.

Il est aisé d'attribuer sans ambiguïté l'ensemble des fréquences observées par comparaison avec les résultats spectroscopiques concernant l'ion PO_2F_2^- étudié précédemment et avec les données bibliographiques concernant les sels de nitryle. Il apparaît que deux entités ioniques coexistent. L'ion PO_2F_2^- a un spectre très proche de celui de KPO_2F_2 , ce qui permet de connaître avec une bonne approximation sa géométrie dans $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$. Pour

K PO ₂ F ₂	NO ₂ PO ₂ F ₂ (s)	Attributions
Raman	Raman	I.R.
1140 855 822 n.o 514 501 n.o 353	1408 1294 1150 869 841 n.o 515 505 361 353	I.R. 3760 2390 1300 1145 880 845 575 560 550 530 515
v _s + v _{as} NO ₂ ⁺ v _{as} NO ₂ ⁺ v _s NO ₂ ⁺ Combination v _{as} PO ₂ v _s PO ₂ v _{as} PF ₂ v _s PF ₂ Rock PF ₂ δ O N O Def PO ₂ wagg PF ₂ twist PF ₂ Sciss PF ₂		



TABLEAU (V.C. 1-1)

l'ion NO_2^+ , nous retrouvons les trois fréquences fondamentales et nous remarquons la valeur particulièrement élevée de la fréquence d'élongation antisymétrique ν_{as} de NO_2^+ par rapport à celle obtenue pour d'autres sels de nitryle (tableau V.C.1-2).

Sels de nitryle	ν_{as} en cm^{-1}
N_2O_5	2391
$\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$	2390
NO_2ClO_4	2369
NO_2BF_4	2358
NO_2FSO_3	2315

TABLEAU (V.C.1 -2)

L'ion NO_2^+ à l'état isolé (en solution) est linéaire. Dans les sels qui comportent un taux de covalence anion - NO_2^+ , l'ion nitryle n'est plus linéaire et le principe d'exclusion mutuelle n'est plus respecté (V.10) En effet, le groupe de symétrie passe de $D_{\infty h}$ à C_{2v} et les trois fréquences fondamentales sont actives en I.R. et Raman.

H. Barbes et Coll.(V.11) ont montré que la valeur de l'angle O N O peut être reliée à la fréquence d'élongation antisymétrique de NO_2^+ . Plus cette fréquence est élevée, plus l'angle O N O se rapproche de 180° . La valeur trouvée à 2390 cm^{-1} pour $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2^+)$ dans $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ montre qu'elle est l'une des valeurs les plus élevées connues avec celle de N_2O_5 à l'état ionique.

Comme pour le composé $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$, (isoélectronique de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$), il est possible d'observer en Raman cette raie interdite $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2^+)$ que nous avons essayé de l'obtenir pour $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$. Quelles que soient les conditions de réalisation du spectre Raman (largeur de fentes, puissance du laser, etc..)

nous n'avons jamais pu observer la fréquence caractéristique ν_{as} de NO_2^+ .

Ce résultat est en accord avec la valeur élevée de $\nu_{as}(\text{NO}_2^+)$ pour que l'on puisse proposer une structure quasilineaire pour l'ion NO_2^+ . Comme selon Barbes et Coll.(VII) le pouvoir nitrant pourrait être relié à la structure de NO_2^+ dans le sel de nitryle à l'état cristallisé, il apparaît que le composé $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ possède les caractéristiques structurales d'un excellent agent nitrant. Son application en tant que tel sera développée dans le chapitre VI. Par ailleurs la structure linéaire proposée pour NO_2^+ est cohérente avec une interaction ionique $\text{NO}_2^+ \dots \text{PO}_2\text{F}_2^-$ très faible qui est en accord avec nos conclusions exposées au chapitre II.

V.C.2. NOPO_2F_2

Nos résultats sont consignés dans le tableau (V.C.2-1-) et la figure (V.C.2-1-) représente le spectre Raman de NOPO_2F_2 . Tout comme pour $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, le spectre de l'ion PO_2F_2^- est très proche de celui de KPO_2F_2 . Les sels de potassium sont en général isomorphes de ceux de nitrosyle (V.12). Néanmoins on note une valeur de la fréquence $\nu_{sym} \text{ P-O}$ nettement plus basse pour le sel de nitrosyle que pour le sel de potassium. Ceci peut sous entendre la possibilité d'une liaison anion-cation partiellement covalente.

La fréquence mesurée pour ν_{NO^+} à $2272\text{-}2278 \text{ cm}^{-1}$ est anormalement basse pour un composé fluoré (V.11). Le même phénomène se retrouve pour $\text{NO SO}_3\text{F}$ où la valeur de ν_{NO^+} est à 2296 cm^{-1} (V.11). Selon Sharp et Tharley (V.12) la fréquence ν_{NO^+} pour les composés à anions totalement fluoré se trouve dans la zone $2390\text{-}2340 \text{ cm}^{-1}$ et les composés d'oxoacides dans la zone $2300\text{-}2278 \text{ cm}^{-1}$; les valeurs plus basses correspondent aux complexes chloroacides. Une contradiction apparaît donc puisque l'on pouvait s'attendre à une fréquence beaucoup plus élevée pour ν_{NO^+} (tel que 2387 cm^{-1} pour NOBF_4 et

2379 cm^{-1} pour NOPF_6 (VII). Une étude radiocristallographique serait souhaitable pour expliquer ces résultats, car il y a actuellement peu de données structurales concernant les sels de nitrosyle (V.13).

$\text{K PO}_2\text{F}_2$ (s)		$\text{NO PO}_2\text{F}_2$ (s)		Attributions.
Raman	I.R.	Raman	I.R.	
	1340	2272	2270	νNO^+
	1320		1315	Combinaison
1140	1145	1272	1272	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$
855	800	1128	1130	$\nu_{\text{s}} \text{PO}_2$
822	835	876	880	$\nu_{\text{as}} \text{PF}_2$
n.o	570	833	840	$\nu_{\text{s}} \text{PF}_2$
514	525	n.o	n.o	Rock PF_2
501	511	514	n.o	Def PO_2
		502	500	Wagg PF_2
		480		
n.o		362		Twist PF_2
353		355		Sciss PF_2

TABLEAU (V.C.2-1)

V.C.3. $\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2 - \text{IO}_3\text{PO}_2\text{F}_2$

Parmi les différents sels d'iodyle actuellement connus, une première série dérive de IO_2F , qui, par réaction sur des acides de Lewis, conduisent aux sels tels que IO_2BF_4 , IO_2AsF_6 (V.14)(V.15). Les autres sont des sels d'oxoacides forts tels que $(\text{IO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$ (V.16) $\text{IO}_2\text{SO}_3\text{F}$ (V.17) $\text{IO}_2\text{CF}_3\text{CO}_2$ (V.18) $(\text{IO}_2)_2\text{SeO}_4$ et IO_2HSeO_4 (V.19).

Bien que ces composés n'aient jamais fait l'objet d'une étude structurale par radiocristallographie, il est admis que, dans tous ces sels, existe le cation IO_2^+ . Les données spectroscopiques (V.20)(V.21)(V.22) concernant les sels d'oxoacides sont en accord avec une structure polymérisée de IO_2^+ où on relève les fréquences caractéristiques des ponts $\text{I} - \text{O} - \text{I}$. Par contre IO_2F possède une structure moléculaire et IO_2AsF_6 possède une structure ionique, où IO_2^+ est sous forme de monomère (V.23)

Pour les composés comportant l'entité IO_3^+ , seul est connu actuellement le fluorure de periodyle IO_3F (V,23) et R.C. Paul et Coll. (V,24) proposent à partir d'une étude spectroscopique la structure polymérisée représentée à la figure (V.C.3-1)

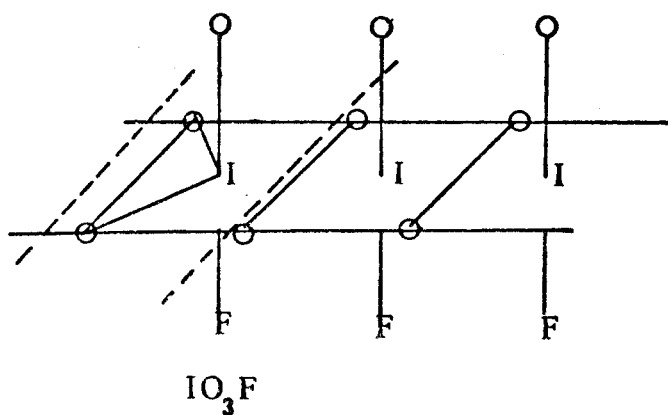


FIGURE (V.C. 3 - 1)

Les composés $\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ et $\text{IO}_3\text{PO}_2\text{F}_2$ étant amorphes, nous les avons étudiés par spectroscopie Raman afin d'en proposer une structure. Les figures (V.C.3-2) et (V.C.3-3) représentent les spectres Raman des deux sels. Le tableau (V.C.3-1) donne l'ensemble de ces raies avec une proposition d'attribution.

Nous remarquons que dans le spectre de $\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, contrairement à celui de $\text{IO}_3\text{PO}_2\text{F}_2$, il n'apparaît aucune raie dans la zone $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Or c'est dans cet intervalle de fréquences que l'on trouve celles attribuées aux élongations symétriques des ponts $\text{I} - \text{O} - \text{I}$, tableau (V.C.3-2). C'est ce qui a permis à Aubke et Coll. (V,22) et Siebert et Coll. (V,25) de proposer une structure polymérisée pour l'entité IO_2^+ dans le sulfate, le disulfate et le fluorosulfate d'iodyle, contrairement à IO_2F et IO_2AsF_6 . On note de même que les valeurs des fréquences d'élongation symétrique de ces derniers composés sont proches de celles de $\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ et que leurs valeurs sont plus basses. Ceci les rapproche des valeurs données pour l'ion iodate (V,26) et le

complexe $\text{CrO}_3\text{IO}_3^-$ (V,27) Tableau (V.C.3-3). Il en est de même pour la fréquence de déformation $\delta \text{ O} - \text{I} - \text{O}$.

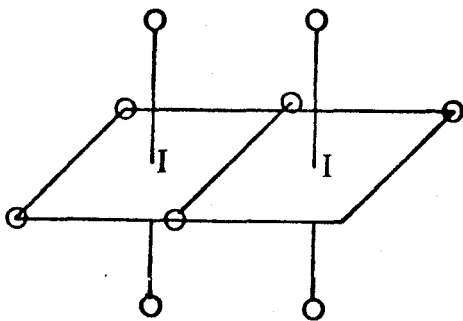
Ces résultats nous engagent à concevoir le difluorodioxophosphate d'iodyle (tout comme le fluorure et l'hexafluoroarséniate) comme un composé dans lequel l'ion IO_2^+ garde la symétrie originelle de l'ion iodate. C'est le cas du chromate mixte d'iodyle et de potassium KCrO_3IO_3 (V,27)

Les raies à 1163 et 918 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations symétriques $\text{P} - \text{O}$ et $\text{P} - \text{F}$. En les comparant aux fréquences des difluorodioxophosphates alcalins, nous remarquons que ces fréquences ont des valeurs très élevées que l'on peut expliquer par une augmentation du taux des liaisons $(d \rightarrow p)\pi$ du tétraèdre PO_2F_2 sous l'influence d'un cation très polarisant. Cet effet se portant préférentiellement sur le ligand fluor ce qui entraîne un glissement important de la fréquence $\nu \text{ P} - \text{F}$ vers des valeurs plus hautes (chapitre III).

Pour le sel de periodyle, la présence de raies dans la zone 400 - 600 cm^{-1} indique l'existence d'un cation polymérisé contenant des ponts $\text{I} - \text{O} - \text{I}$. Nous remarquons que les fréquences attribuables aux vibrations $\text{I} - \text{O}$ sont basses. Les vibrations d'élongation symétrique des liaisons $\text{P} - \text{O}$ et $\text{P} - \text{F}$ sont attribuées sans ambiguïté à 1123 et 891 cm^{-1} , valeurs identiques à celles proposées par D.D. Desmarteaux et Coll. (V,28) pour l'ion PO_2F_2^- dans le difluorodioxophosphate de Xénon. Comparativement aux sels alcalins, la fréquence $\nu_s \text{ P} - \text{O}$ est très basse alors que $\nu_s \text{ P} - \text{F}$ est élevée. Nous pouvons expliquer ceci en admettant un taux de covalence non négligeable entre IO_3^+ et PO_2F_2^- par l'intermédiaire des oxygènes, le phénomène de rétro-donation se porte alors essentiellement sur les liaisons $\text{P} - \text{F}$.

Nous pouvons, à partir de ces données, proposer des structures.

Pour le fluorure de periodyle, R.C. Paul(V,24) propose un enchaînement linéaire d'octaèdres issus de l'ion IO_6^{5-} dans lequel une rangée d'oxygènes axiaux est remplacée par des fluors, voir la figure (V.C.3-1). Comme les fréquences des raies attribuables à l'entité polymérisée IO_3^+ sont proches de celles de l'ion IO_6^{5-} et IO_5^{3-} (tableau V.C.3-4)(V,29) il est concevable que sa structure soit à base octaédrique. A. Ferrari et Coll.(V,29) ont montré que l'ion IO_5^{3-} est en réalité un décaoxodiodate VII formé par deux octaèdres condensés suivant une arête, fig. (V.C.3-4). Il peut être le modèle nous permettant de nous rapprocher de la structure proposés pour IO_3F par R.C. Paul. La figure (V.C.3-5) représente notre proposition.



décaoxodiodate VII

FIGURE (V.C. 3 - 4)

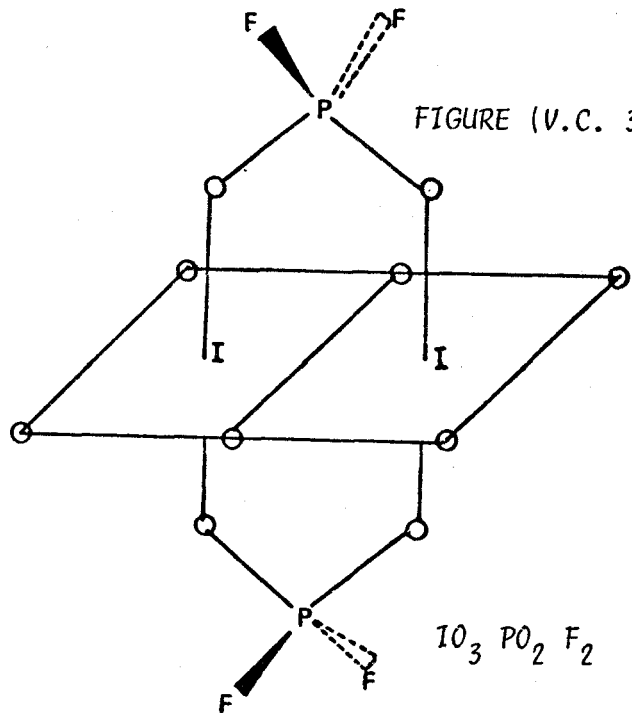


FIGURE (V.C. 3 - 5)

$\text{IO}_3\text{PO}_2\text{F}_2$

En effet, une seule fréquence d'élongation symétrique de la liaison P - O apparait dans le spectre Raman ce qui implique que les deux oxygènes sont identiques et engagés dans la liaison partiellement covalente $\text{PO}_2\text{F}_2^- \dots \text{IO}_3^+$. Leur position de part et d'autre de l'entité plane $\text{I}_2\text{O}_6^{--}$ permet de résoudre ce point.

Quant au difluorodioxophosphate d'iodyle, nous pensons que la

forme monomère doit être retenue. Une structure proche de celle de $\text{CrO}_3\text{IO}_3^-$ pourrait être la plus probable, comme le montrent les figures (V.C.3-6) et (V.C.3-7).

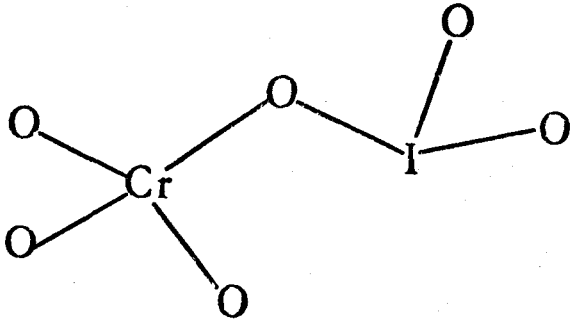


FIGURE (V.C. 3 - 6)

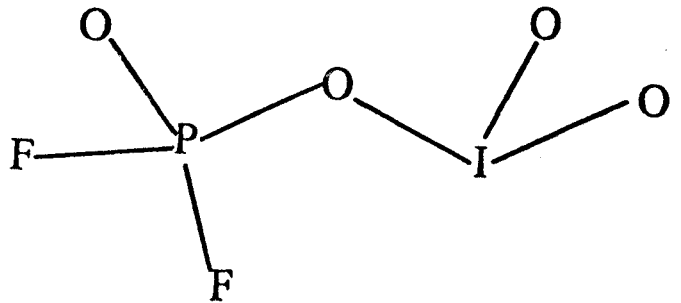


FIGURE (V.C. 3 - 7)

v.c.4. $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$.

La figure (V.C. 4-1) montre le spectre I.R. de $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$. Nous avons eu beaucoup de difficultés pour réaliser le spectre Raman. Seule l'utilisation d'une excitatrice du faisceau laser à 647,1 nm nous a permis d'obtenir un spectre Raman, essais de qualité moyenne. Le tableau (V.C.4-1) donne les valeurs des différentes fréquences observées et une proposition d'attribution.

Les quelques raies observées en Raman sont attribuables essentiellement aux vibrations et déformations de l'ion VO_2^+ et nous n'avons pas observée de raies correspondant à l'anion PO_2F_2^- . Nous avons déjà remarqué le

VO ₂ Cl		V ₂ O ₅ (:)		Verres V ₂ O ₅ - P ₂ O ₅		VO ₂ PO ₂ F ₂ (:)	
IR		IR		R		R	
						IR	
						1255 ν_{as} PO ₂	
900	ν_{as} VO ₂	1020	ν_{as} VO ₂	1030	994	1140 ν_{s} PO ₂	980 ν_{as} VO ₂
355	ν_{s} VO ₂	820	ν_{s} VO ₂	945	900	920 ν_{s} VO ₂	865 ν_{as} PF ₂
				750		700	740
		600				580 ν_{is} PF ₂	
		480		480		505 DefOPO	
455	δ VO ₂	380	δ VO ₂			479 δ VO ₂	
						394 ν_{as} PF ₂	
						313	
						320	

TABLEAU (V.C. 4-1)

: nos valeurs

phénomène pour les spectres de IO₃PO₂F₂ et IO₂PO₂F₂ où les intensités des raies de l'anion PO₂F₂⁻ étaient faibles par rapport à celles attribuées au cation iodé. Il a été aussi signalé pour IO₂SO₃F (V.22). L'attribution des raies correspondant à VO₂⁺ a été faite par comparaison avec les spectres de V₂O₅ (V,30) (V,31) et VO₂Cl (V,32).

Une première remarque peut être faite. Les valeurs des fréquences trouvées pour l'ion PO₂F₂ sont très proches de celles des alcalins et laissent présager une structure de même ionicité.

Si nous comparons maintenant les spectres I.R et Raman de V₂O₅ à ceux obtenus pour VO₂PO₂F₂, nous remarquons une assez forte différence. Par contre

nous trouvons une certaine parenté avec ceux obtenus avec des verres formés par le système $P_2O_5 - V_2O_5$ (V,33) et dont la composition renferme 60 % de V_2O_5 . (tableau V.C.4-1-).

Une structure $(VO_2^+)_n$ en chaîne comme celle existant dans les structures vitreuses nous semble donc la plus probable. Les anions $PO_2F_2^-$ joueraient le rôle d'ions formateurs désolidarisant les chaînes déjà préexistantes dans V_2O_5 orthorhombique pour suppression de ponts oxygène entre les chaînes. Il reste donc un choix entre les structures par enchainement de tétraédres comme les vanadates (V,34) ou d'octaèdres comme dans V_2O_5 . Une étude par R.P.E (☆) concernant V^{4+} existant dans $VO_2PO_2F_2$ montre un environnement du vanadium proche de V_2O_5 . Ce qui confirme l'hypothèse d'un enchainement octaédrique.

V.D. CONCLUSION

Ces nouveaux composés que nous avons isolés montrent l'intérêt de la chimie des difluorodioxophosphates. L'ion $PO_2F_2^-$, compte tenu de sa structure électronique, peut stabiliser des cations à haut degré d'oxydation, contribuer à la formation de chaînes cationiques comme $(VO_2^+)_n$ et exalter l'ionicté d'ions tel que NO_2^+ . Les applications de ces résultats nous semblent prometteur dans l'avenir. Nous en avons développé une ; l'utilisation de $NO_2 PO_2 F_2$ comme agent nitrant.

(☆) Travail réalisé au laboratoire de Monsieur le Professeur LIVAGE

de l'Université de Paris VI.

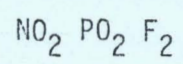
BIBLIOGRAPHIE

- (V,1) M. SHMEISSER et K. BRAUDLE *Ang Chem* - 72 - 41 - 1963.
- (V,2) H. BODE et EKLESPER, *Angew. Chem*, 66 - 605 - 1954.
- (V,3) A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press Oxford
1975 - P 651-652.
- (V,4) P. BERNARD et P. VAST, *C.R. Acad. Sc. Paris* 270-1721 - 1970.
- (V,5) D. ROUSSELET, Thèse Montpellier - 1968.
- (V,6) P. VAST, *Revue Chimie Minérale* 7-757 - 1970.
- (V,7) FOERSTER et BOTTCHE, *Z. Physik. Chem.* 151 A - 321 - 1930.
- (V,8) A. MORETTE et G. GAUDEFRY. *Bull. Soc. Chim de France* 956 - 1954.
- (V,9) G. CHARLOT. *Les méthodes de la Chimie analytique. Analyses quantitatives minérales.* Ed. Masson et Cie - 1966.
- (V,10) P. VAST. Thèse Lille 1969.
- (V,11) H. BARBES et P. VAST. *Revue de Chimie Minérale* 8-851 - 1971.
- (V,12) D.W.A. SHARP et J. THORLEY. *J. Chem. Soc.* 3557 - 1963.
- (V,13) P. BARBIER. Thèse Lille 1976.
- (V,14) M. SCHMEISSER et K. BRANDLE, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* 5 - 411 -
1963.
- (V,15) J. J. PITTS, S. KONGPRICHA et A.W. JACKE. *Inorg. Chem.* 4 - 257 - 1965.
- (V,16) H. A. LEHMANN et H. HESSELBARTH. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 229-51-1959.
- (V,17) F. AUBKE, G.H. CADY et C.H.L. KENNARD. *Inorg. Chem.* 3 - 1799 - 1964.
- (V,18) M. SCHMEISSER, K. DAHMEN et P. SARTORI, *Chem. Ber* 103-307 - 1970.
- (V,19) G. KEMPE et D. ROBNS. *Z. Chem.* 5 - 394 - 1965.
- (V,20) W.E. DASENT et T.C. WADDINGTON - *J. Chem. Soc.* 3351 - 1960.
- (V,21) P.W. SCHENK et D. GERLATZIK. *Z. Chem.* 10 - 153 - 1970.
- (V,22) H.A. CARTER et F. AUBKE. *Inorg. Chem.* 10 (10) - 2297 - 1971.
- (V,23) R.J. GILLESPIE et J.B. SENIOR. *Inorg. Chem.* 3 - 440 - 1964.
- (V,24) R.C. PAUL, K.K. PAUL et K.C. MALHOTRA. *Ind. J. Chem.* 8-1030 - 1970.

- (V,25) H. SIEBERT et V. WOERNER. Z. Anorg. Allg. Chem. 429-39 - 1977.
- (V,26) K. NAKAMOTO, WILEY Intersciences 94 - 1970.
- (V,27) A. KEBIR. Thèse 3 ème cycle Université Oran - 1975.
- (V,28) M. EISENBERG et D.D. DESMARTEAUX. Inorg. Chem. 11(8) 1901-1972.
- (V,29) A. FERRARI, A. BRAIBANTI et A. TIRIPICCHIO. Acta Cryst, 19 - 629 - 1965.
- (V,30) J. LIVAGE et R. COLLONGUES. Materials Sciences and Eng 23 - 297 - 1976.
- (V,31) K. DEHNICKE. Chem. Ber 97 - 3354 - 1964.
- (V,32) T.R. GISON, O.F. BIZRI et N. CHEETHAM. J. Chem. Soc (Dalton) 1 - 291 - 1973.
- (V,33) G. W. ANDERSON et J.L. VERBLE. J. Appl. Phys. 50 - 2565 - 1979.
- (V,34) W. P. GRIFFITH et T.D. WICKINS. J. Chem. Soc. 2 - 1087 - 1966.

CHAPITRE VI

UN NOUVEL AGENT NITRANT :

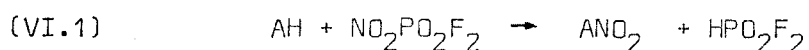


VI.A. PREVISION DU POUVOIR NITRANT DE $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$.

Nous avons vu que les difluorodioxophosphates peuvent être considérés comme des composés très ioniques et l'acide difluorodioxophosphorique est un acide plus faible que l'acide nitrique. Ces deux propriétés peuvent contribuer à faire de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ un bon agent nitrant.

En effet, il est bien connu que des sels comme NO_2PF_6 , NO_2BF_4 sont d'excellents agents nitrants (VI.1) ; cette propriété est attribuable à leur grande ionicité. Mais en milieu acide, il se libère du fluorure d'hydrogène puisque les acides très forts correspondant HPF_6 , HBF_4 sont instables. Par contre HPO_2F_2 , acide relativement faible est très stable, sa température d'ébullition est de l'ordre de 124°C (VI.2).

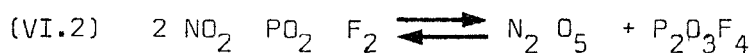
Les réactions de nitration en présence de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ résultant de l'équation :



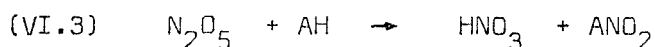
sera donc facilité à la fois par le pouvoir donneur de NO_2^+ du sel de nitrile et le pouvoir accepteur de protons de l'ion PO_2F_2^- .

Les données expérimentales précisées dans le chapitre précédent militent également en faveur d'un bon agent nitrant. Nous savons que $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ est thermiquement stable. Il se sublime à partir de 80°C sans présenter de décomposition notable. Ceci peut s'expliquer soit par une structure moléculaire à l'état gazeux, soit par l'équilibre :

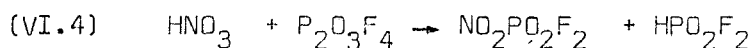
VI.2



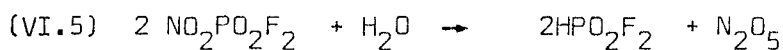
plus ou moins déplacé suivant la température. Dans ce dernier cas, ceci reviendrait à créer *in situ* dans le milieu réactionnel de l'anhydride nitrique, excellent agent nitrant mais très fragile thermiquement. L'acide nitrique formé au cours de la réaction de nitration:



peut régénérer $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ suivant la réaction :



Nous rappelons aussi que l'eau agissant en défaut sur $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ libère N_2O_5 d'après



ce qui montre que le "pouvoir nitrant" de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ est supérieur à celui de N_2O_5 . Enfin, les données spectroscopiques sont en accord avec cette hypothèse.

La fréquence d'élongation antisymétrique ν_{as} de l'ion NO_2^+ dans $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ vibre à 2390 cm^{-1} . C'est l'une des valeurs les plus élevées connues à ce jour. voir tableau (VI.4.1).

TABLEAU (VI. 4. 1.)

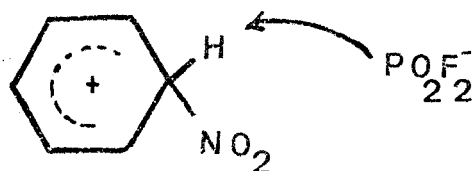
quelques sels de nitryle	ν_{as} (en cm^{-1})
$\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$	2390
N_2O_5	2391
NO_2ClO_4	2369
NO_2BF_4	2358
NO_2FSO_3	2315

Il est possible de rattacher la valeur de cette fréquence à la valeur de l'angle $\hat{\text{ONO}}$. Plus cette fréquence est élevée, plus l'angle ONC tend vers 180° , valeur qui correspond à la structure de NO_2^+ isolé (VI.3) (VI.4).

VI.B. REACTIONS DE NITRATION.

Le composé qui nous a semblé le plus intéressant à utiliser pour tester le pouvoir nitrant du difluorodioxophosphate de nitryle a été le m.dinitrobenzène. En effet, la polynitration des aromatiques s'effectue en méta du premier groupe NO_2 , et ce groupe qui présente un effet désactivant important s'oppose à l'introduction d'un deuxième NO_2 . La synthèse du m.dinitrobenzène est cependant réalisable par l'acide nitrique, ou l'anhydride nitrique. Par contre il est impossible d'obtenir d'une manière préparative la benzite (trinitro 1,3,5 benzène).

L'ion PO_2F_2^- associé à l'ion NO_2^+ doit favoriser l'introduction du troisième groupement. En effet, cet ion dont la basicité est non négligeable doit, d'une part favoriser le départ du proton benzénique dans le complexe σ et d'autre part laisser "nu" l'ion NO_2^+ attaquant les aromatiques.



Par ailleurs, nous disposons d'un travail récent d'Olah et Lin (VI.5) concernant la nitration du m.dinitrobenzène par NO_2BF_4 . Cette étude ne pouvait que faciliter la comparaison des pouvoirs nitrants respectifs de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ et NO_2BF_4 .

Les réactions de nitration se font généralement en solution dans des milieux très acides. Olah ayant choisi l'acide fluorosulfurique comme solvant pour la nitration par NO_2BF_4 , nous avons retenu ce même solvant.

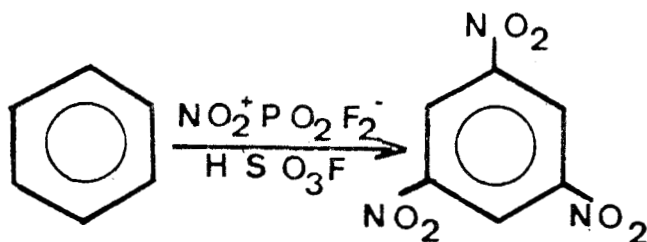
Dans ces milieux très acides, le sel de nitryle intervient exclusivement comme donneur de NO_2^+ . Mais pour utiliser la propriété d'accepteurs de protons de PO_2F_2^- , nous avons envisagé la méthode originale de nitration directe à l'état fondu.

VI.B.1 NITRATION EN SOLUTION DU META-DINITROBENZENE.

VI.B.1.1. NITRATION PAR NO_2BF_4

Olah et Lin (VI.5) (VI.6) (VI.7) ont étudié la nitration du

m-dinitrobenzène par NO_2BF_4 dans l'acide fluorosulfurique.



Ils ont montré l'influence de la température sur ces réactions de nitration. Plus la température est élevée, plus le rendement en trinitro, 1,3,5 benzène est important. Ce qui les amena à faire une étude systématique de nitration à 150°C.

Leurs résultats sont donnés dans le tableau (VI.B.1.1 -1-)

TABLEAU (VI.B.1.1-1-)

Table. Nitration of *m*-Dinitrobenzene to 1,3,5-Trinitrobenzene with Nitronium Tetrafluoroborate ($\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$) in Fluorosulfuric Acid (FSO_3H) Solution at 150°

Reaction Time (h)	Recovery of Nitro Compounds* (%)	1,3,5-Trinitrobenzene in Total Nitro Products ^b (%)	Yield of 1,3,5-Trinitrobenzene (%)
0	100	0	0
0.5	95.2	38.0	36.2
1.0	90.3	60.4	54.5
1.7	82.5	80.0	66.2
2.2	77.7	85.0	66.0
3.0	64.8	95.0	61.6
3.4	56.7	98.2	55.7
3.6	52.3	99.4	52.0
3.8	49.3	100	49.3
4.0	44.8	100	44.8
4.2	39.4	100	39.4

* Based on starting *m*-dinitrobenzene.

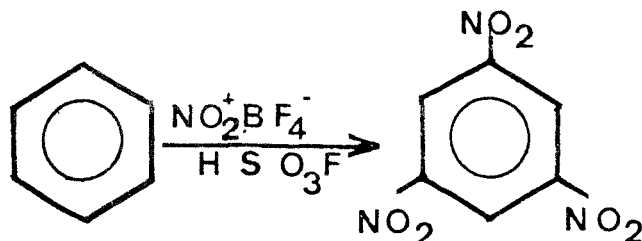
^b Based on total nitro products isolated.

Ils utilisent la méthodologie suivante :

L'acide fluorosulfurique (200ml) placé dans un ballon de 500cc est refroidi dans un bain d'acétone-carboglance. Le tétrafluoroborate de nitryle (0,75 mole) et le m.dinitrobenzène (0,25 mole) sont successivement additionnées. Le mélange est amené à la température ambiante puis chauffé à reflux à 150°C. Une agitation est maintenue pendant la durée de la réaction de nitration.

Après le temps de réaction retenu, le mélange ramené à la température ambiante est versé lentement sur 500g de glace pilée, et les produits nitrés précipitent. Ils sont ensuite extraits au dichlorométhane et cette solution est lavée avec de l'hydrogencarbonate de sodium à 5 % puis séchée au sulfate de magnésium. Après élimination du solvant, le trinitro 1,3,5 benzène et le m.dinitrobenzène sont séparés et dosés par chromatographie en phase liquide à haute pression.

VI.B.1.2. NITRATION PAR $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$



Nous avons repris la méthodologie de Lin et Olah mais sans refroidir initialement l'acide fluorosulfurique puisque l'addition du difluorodioxophosphate de nitryle et le métadinitrobenzène n'entraîne pas d'effet exothermique.

Nous avons vérifié, dans un premier temps, l'influence de la température. A 25°C nous n'avons pas détecté de formation du trinitro 1,3,5-benzène, même au bout de plusieurs jours, ce qui confirme les résultats d'Olah.

La figure (VI.B.1.2 - 1 -) donne nos résultats concernant la nitration du m.dinitrobenzène par $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ dans HSO_3F maintenu à sa température d'ébullition.

Nous avons reporté en abcisses le temps de réaction et en ordonnées le taux de conversion défini par:

$$T = \text{taux de conversion} = \frac{\text{nbre moles } (\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_3}{\text{nbre moles } (\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_3 + \text{nbre moles } (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4}$$

L'étude de la courbe montre que le taux de conversion est de l'ordre de 60% pour des temps compris entre 1h.30 et 4h. de contact. Il tend ensuite à diminuer en fonction du temps.

Cette dégradation peut s'expliquer par l'action oxydante à la fois du sel de nitryle et de l'acide fluorosulfurique ou voire de réactions secondaires.

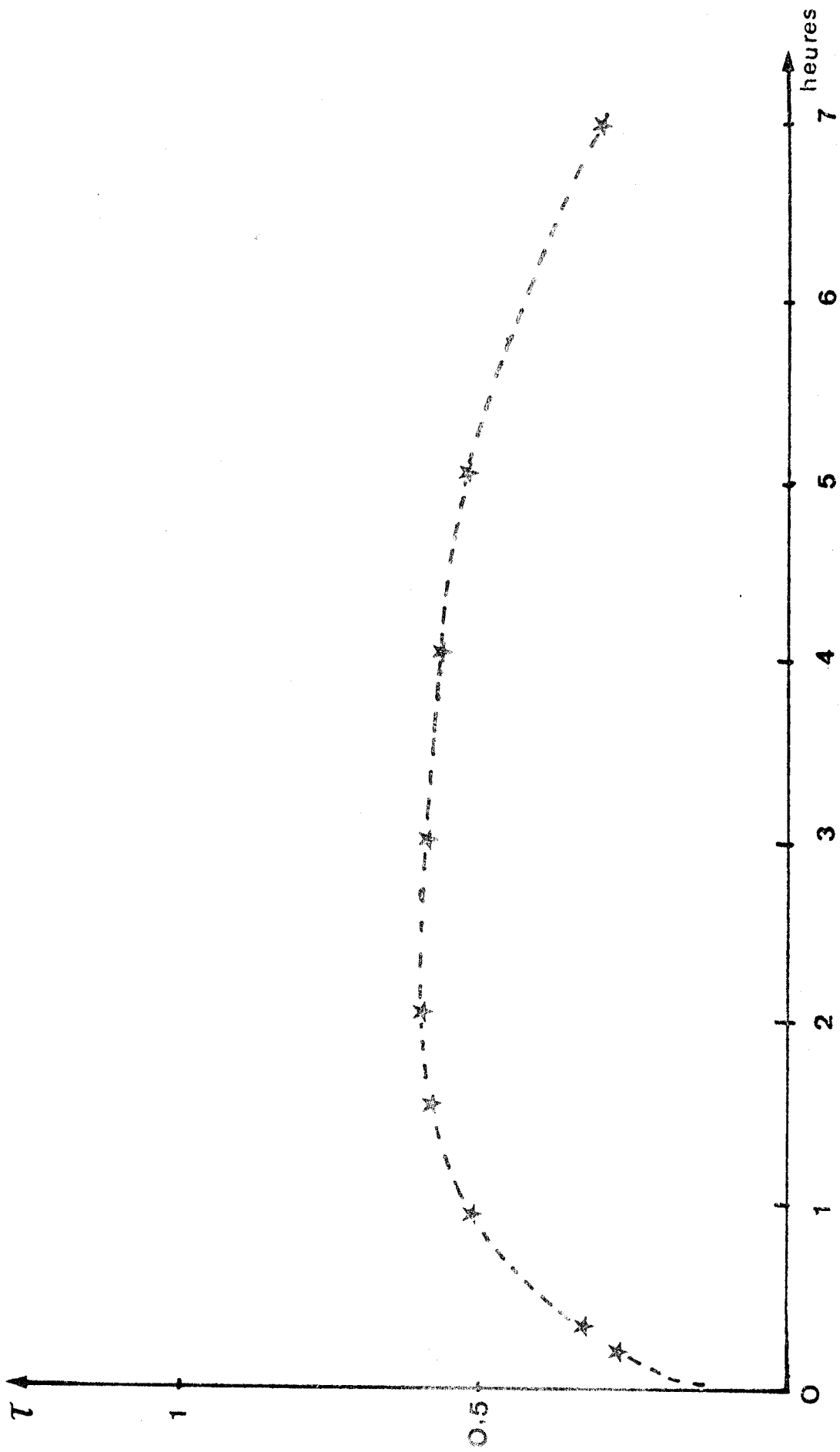


FIGURE (VI.B.1.2 - 1 -)

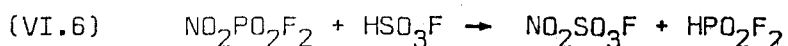


VI.B. 1.2.3. ETUDE DE LA DEGRADATION

Cette dégradation est due à trois facteurs d'importance inégale. En effet, une solution de m.dinitrobenzène dans l'acide fluorosulfurique traité dans les mêmes conditions expérimentales que notre mode opératoire, voit disparaître 15% de composés aromatiques au bout de trois heures. Ceci montre que le sel de nitryle participe également à cette dégradation. Pour le vérifier, nous avons réalisé la manipulation suivante:

Si, pour un même temps de contact de trois heures, on ajoute toutes les quarante cinq minutes le quart de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, on obtient bien le même taux de conversion (60%), mais une perte en composés aromatiques de l'ordre de 23% au lieu de 40 à 45%.

Une explication à ces résultats peut être donnée par la réaction:



qui laisse supposer que l'agent nitrant principal pourrait être $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ et non pas $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$. Pour lever ce doute, nous avons testé le pouvoir nitrant de $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ sur le m.dinitrobenzène dans HSO_3F à sa température d'ébullition.

Nous n'avons pas obtenu le trinitro 1,3,5 benzène pour un temps de quatre heures de réaction, mais pour sept heures de contact on obtient 40%. Seulement, on note également une dégradation des dérivés aromatiques puisque pour quatre heures de contact, 30% de ces composés ont disparu

et 60% au bout de sept heures.

Il apparait donc que $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ n'est pas l'agent nitrant principal dans la nitration du m.dinitrobenzène par $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, mais il pourrait être l'un des principaux agents de la dégradation.

Les résultats que nous avons obtenus, comparés à ceux de Olah pour NO_2BF_4 , apparaissent donc en contradiction avec la chimie des difluorodioxophosphates développée dans ce mémoire. C'est la raison pour laquelle nous avons repris une partie du travail de Olah (VI.5).

B.1.2.4. VERIFICATION DE LA NITRATION DU M.DINITROBENZENE PAR NO_2BF_4

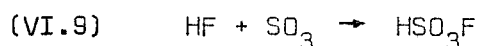
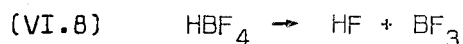
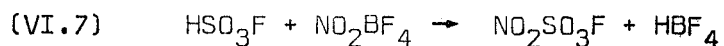
Nous avons retenu le temps de contact de trois heures. Celui-ci correspond, selon Olah et Lin, à un des temps optima de réaction et, de plus, c'est l'une des deux manipulations apparaissant dans leur publication.

Avec les mêmes conditions expérimentales, nous n'avons obtenu que des traces de benzite (moins de 1%).

En augmentant les quantités des réactants, nous n'avons jamais dépassé 13% en taux de conversion.

Il est difficile d'expliquer cette distorsion entre nos mesures et celles de Olah et Lin. Néanmoins, il est possible de faire quelques hypothèses, telle que la présence d'impuretés dans HSO_3F . L'acide fluorosulfurique qu'ils ont utilisé était commercial (VI.5). Or il est bien connu que

l'impureté principale dans cet acide est essentiellement SO_3 . En présence de NO_2BF_4 , les réactions suivantes peuvent se produire:

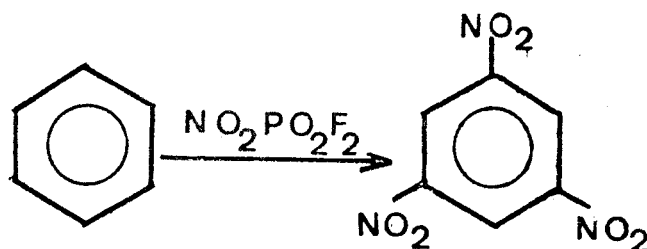


Le milieu s'enrichit donc en BF_3 qui tend à augmenter son acidité favorisant en général les réactions de nitration. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons nitré le m.dinitrobenzène par NO_2BF_4 dans un mélange de $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SO}_3$ maintenu à 150°C pendant trois heures de contact.

Nous avons retrouvé le même taux de conversion (13%) et SO_3 ne semble pas influencer sur le rendement.

VI.B.2. NITRATION DU M.DINITROBENZENE EN MILIEU FONDU

VI.B.2.1. NITRATION DU M.DINITROBENZENE EN MILIEU FONDU PAR $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$



Nous avons abordé cette méthodologie originale afin d'utiliser à la fois le pouvoir donneur de NO_2^+ , le pouvoir accepteur de protons de PO_2F_2^- et l'effet bénéfique des températures élevées tel qu'il apparait en solution.

Nous avons travaillé à des températures supérieures à 130°C de manière à ce que les dérivés nitrés soient fondus.

L'étude de la nitration en milieu fondu a été faite en fonction des paramètres suivants:

- temps de réaction
- température
- rapport $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2 : (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$

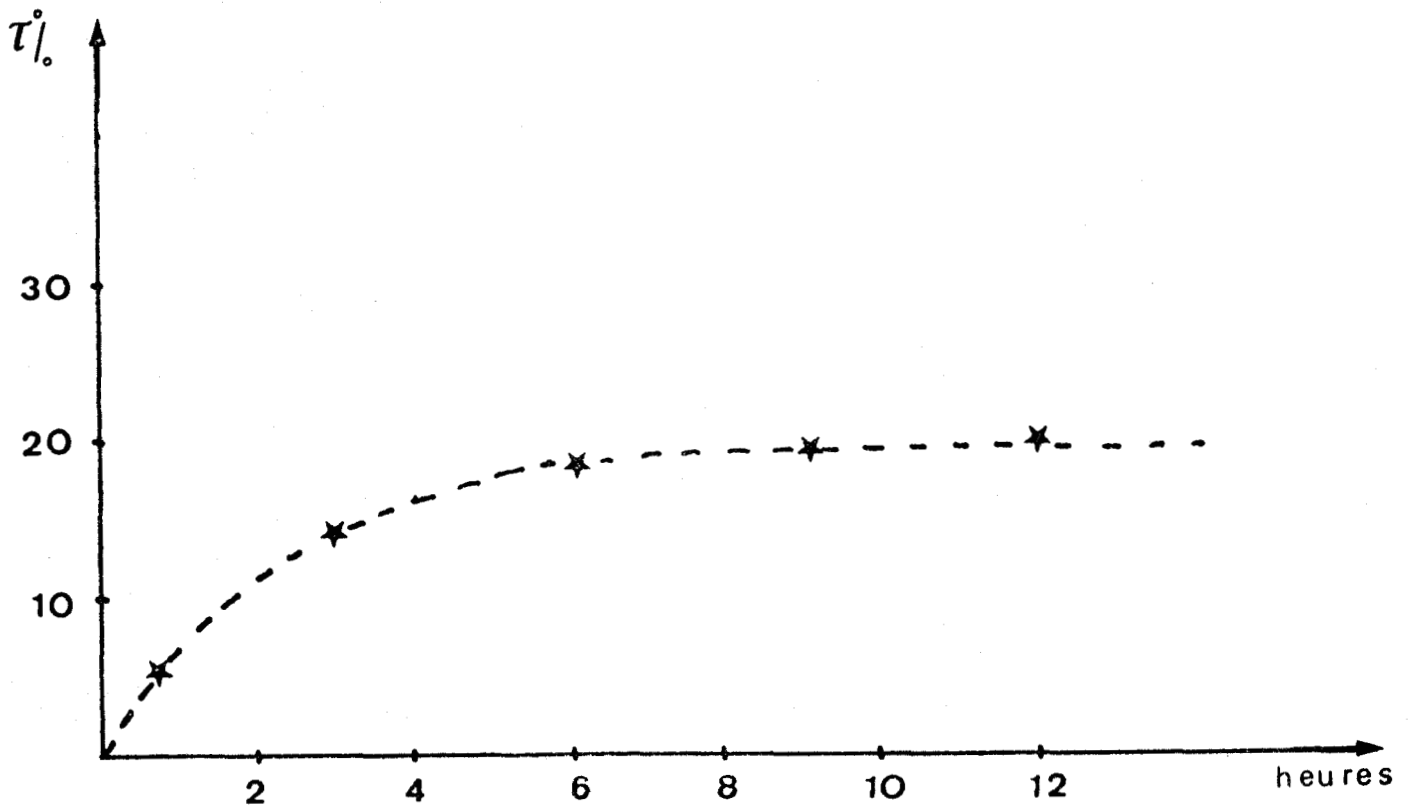
Toutes ces expériences ont été réalisées dans des tubes scellés à forte épaisseur, et les températures ont été régulées à $\pm 1^\circ\text{C}$.

L'utilisation de tubes scellés est indispensable afin de minimiser les pertes en $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ qui se sublime dès 80°C ainsi que nous l'avons indiqué précédemment.

Les expériences faites à pression atmosphérique, et bien entendu, en milieu anhydre, ont montré des pertes importantes en $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ par sublimation. Ces pertes sont difficilement contrôlables et nous empêchent d'obtenir des résultats reproductibles.

VI B.2.1₁ INFLUENCE DU TEMPS.

Nous avons choisi un rapport $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2 : (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ égal à deux.
La figure (B.2.1₁ - 1 -) donne les résultats obtenus. On obtient rapidement le trinitro 1,3,5 benzène et le taux de transformation atteint la valeur de 20 % et se stabilise au bout de douze heures.

FIGURE (VI.B.2.1₁ - 1 -)

Nous n'avons pas alors noté de dégradation de produits aromatiques. Elle ne commence à apparaître qu'à partir de 20 heures et se fait au détriment du trinitro 1,3,5 benzène. Le taux de conversion s'abaisse alors à 14,5 % pour 24 heures et à 13,5 % pour 48 heures de temps de contact.

VI B.2.1₂. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

Nous avons restreint les temps de réaction à trois heures de façon à éviter une trop grande décomposition de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ aux températures les plus élevées. De cette manière, nous avons pu travailler jusqu'à 170°C.

La figure (VI.B.2.1₂-1-) montre que le taux de conversion évolue de 12 à 19 % lorsque la température passe de 130°C à 170°C. Ceci montre l'importance de la température dans la réaction de nitration.

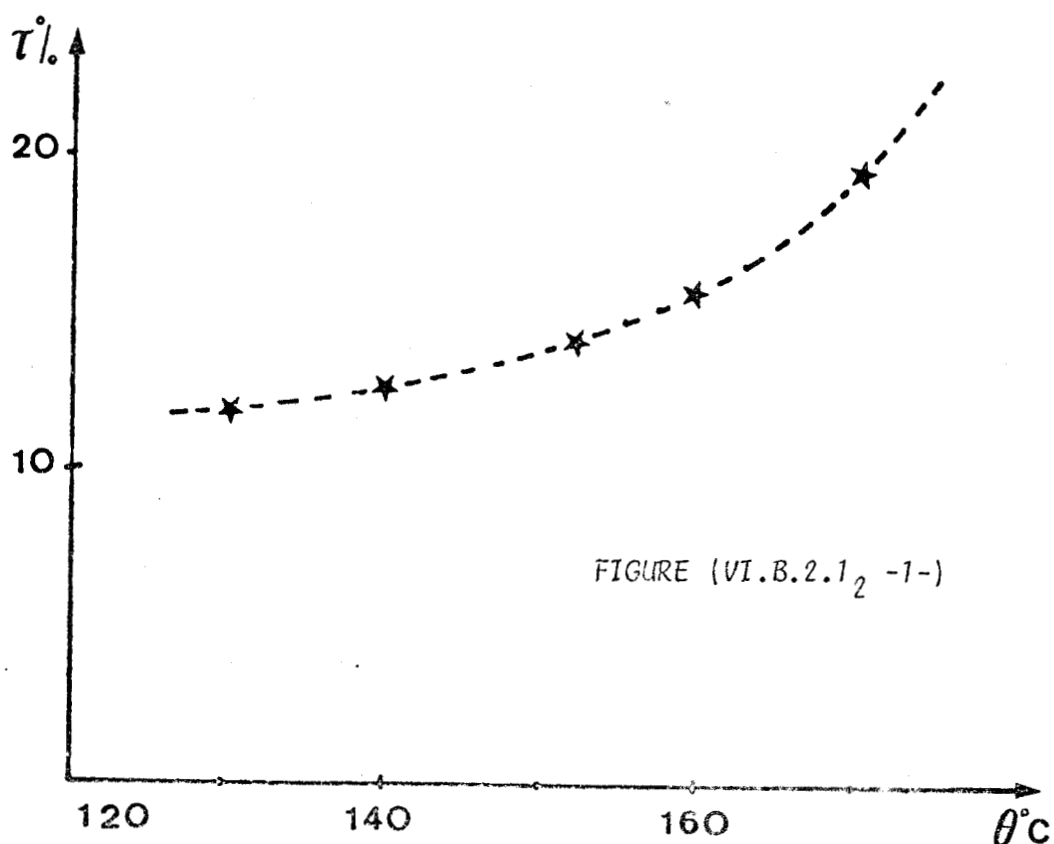
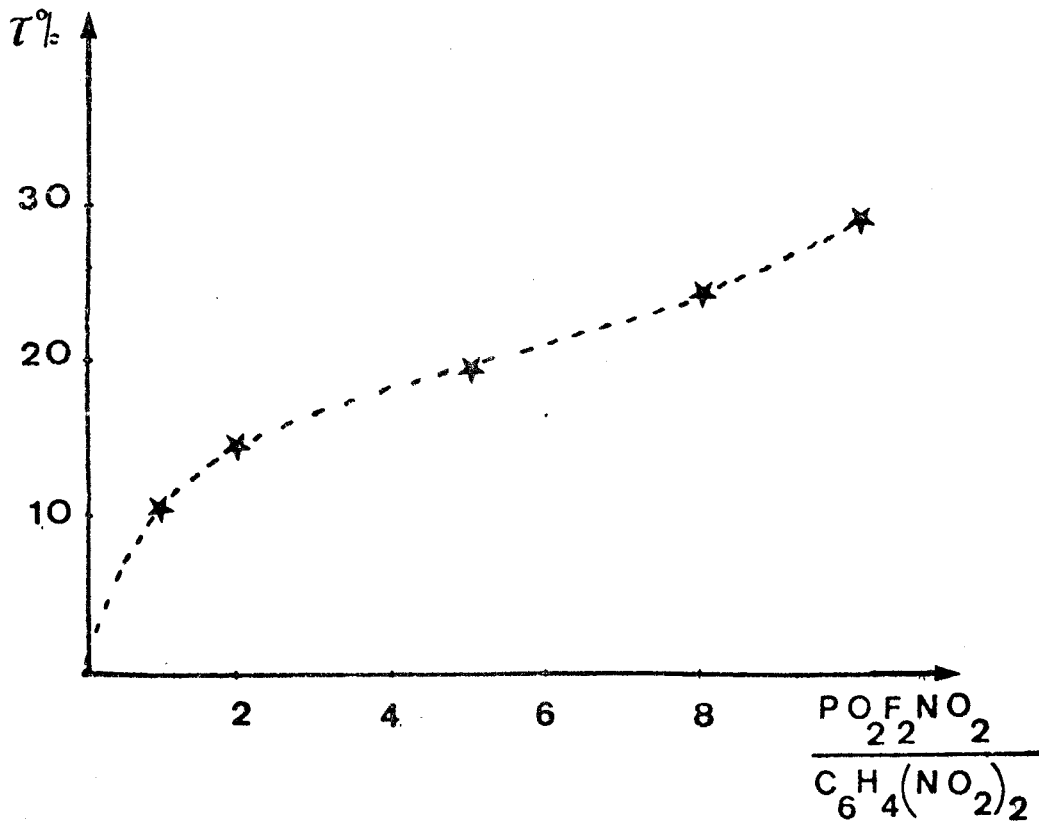


FIGURE (VI.B.2.1₂ -1-)

VI B.2.1₃, INFLUENCE DU RAPPORT $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2 : (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$

Nous avons travaillé avec un temps de trois heures et une température de 150°C. Nous remarquons sur la figure (VI.B.2.1₃-1-) l'influence très faible de ce paramètre puisque même pour un rapport de 10:1 nous ne dépassons guère le taux de transformation de 29,7% alors que pour 2:1 on a déjà un taux de transformation de 14,8%.

FIGURE (VI.B.2.1₃ -1-)

Ces réactions de nitration en milieu fondu libre selon l'équation (VI,1) de l'acide difluorodioxophosphorique que nous avons mis en évidence. Pour déterminer son influence sur ces réactions, nous l'avons fait réagir en tube scellé à 150°C sur la benzite pendant trois heures. Pour les rapports $\text{HPO}_2\text{F}_2 : (\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_3$ de 1/1, 2/1 et 3/1, nous n'avons noté ni une dégradation du trinitro 1,3,5 benzène, ni détecté une formation possible du m.dinitrobenzène, ce qui montre que la réaction de synthèse du trinitro 1,3,5 benzène à partir de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, n'est pas un équilibre.

Cet acide ne semble donc pas être un élément gênant pour la nitration en milieu fondu.

VI.B.2.2. NITRATION DU M. DINITROBENZENE EN MILIEU FONDU PAR NO_2BF_4

Les essais parallèles de nitration en milieu fondu à 150°C du m.dinitrobenzène par NO_2BF_4 se sont soldés par des échecs. Nous n'avons pas détecté la formation du trinitro 1,3,5 benzène mais la décomposition thermique a libéré du fluorure d'hydrogène qui a attaqué les parois du verre des tubes scellés.

VI.C.CONCLUSION

La nitration directe du m.dinitrobenzène par $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ montre l'intérêt que présente ce composé en tant qu'agent nitrant. Les résultats obtenus pour ces réactions de nitration dans l'acide fluorosulfurique, montrent également que $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ est meilleur que NO_2BF_4 , composé habituellement considéré comme un excellent agent nitrant.

Enfin, le difluorodioxophosphate de nitryle permet de réaliser des nitrations en absence de tout solvant, par réaction en milieu fondu avec le m.dinitrobenzène. Cette méthodologie originale est d'autant plus intéressante que l'acide difluorodioxophosphorique formé ne dégrade pas immédiatement les dérivés nitrés. En outre, cet acide très stable, ne dégage pas de HF même à haute température.

Tous ces éléments montrent que $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ est un agent de nitration très performant.

B I B L I O G R A P H I E

- (VI.1) G.A. OLAH et N.A. OVERCHUCK, *Canad. J. Chem.*, 43(12) - 3279 - 1965
- (VI.2) M. STACEY, J.C. TALLOW et A.G. SHARPE, *Advances in fluorine chemistry*
Vol. 5
- (VI.3) H. BARBES et P.VAST, *Revue de Chimie Minérale*, 8 - 851 - 1971
- (VI.4) P. VAST, Thèse , Lille, 1969
- (VI.5) G. OLAH et H.C. LIN, *Synthesis*, 444 - 1974
- (VI.6) G. OLAH et H.C. LIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 96(2) - 549 - 1974
- (VI.7) G. OLAH, *Aldrichimica Acta*, 12(3) - 43 - 1979.

RESUME ET CONCLUSION

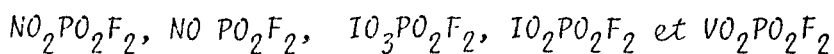
L'intérêt actuel des applications pratiques des composés oxyfluorés du phosphore V font que la connaissance de leurs caractéristiques structurales et donc spectroscopiques présente un caractère évident. La pauvreté des données bibliographiques qui traitent plus particulièrement des difluorodioxophosphates inorganiques traduit la difficulté de leur synthèse.

Les quelques mémoires concernant les attributions des fréquences caractéristiques des composés oxyfluorés du phosphore V font apparaître de nombreuses disparités. Ceci nous a amené à faire une étude complète basée sur le calcul à priori des fréquences de l'ion PO_2F_2^- . Pour cela nous avons jugé utile de disposer de nos propres résultats expérimentaux avant d'entreprendre un tel calcul. A cette fin, nous avons synthétisé des difluorodioxophosphates alcalins par action de l'oxyde de difluorure de phosphoryle sur les fluorures correspondants.

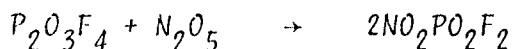
Nous avons déterminé les fréquences dans le champ de forces de symétrie locale et proposé une attribution pour les différents modes de vibration. Cette étude spectroscopique a fait ressortir les mêmes variations dans les fréquences observées que pour FSO_3^- en fonction du cation associé, mais le phénomène est plus accentué. Celui-ci est dû essentiellement au nombre plus important de fluors dans PO_2F_2^- . Pour confirmer le rôle contractant du fluor dans les composés tétraédriques, nous avons étudié par spectrométrie les entités PO_3F^- , et POF_3 . Nous avons adopté la même démarche, et le choix de champ de forces de symétrie locale qui permet la transférabilité des constantes de force, nous a permis d'attribuer avec satisfaction les fréquences observées. Ces nombres d'ondes qui varient en fonction du nombre de fluors sont en accord avec la con-

traction des liaisons P-O et P-F des tétraèdres des fluorophosphates monomères. Ce rôle contractant se retrouve aussi dans les fluorophosphates condensés. En effet l'étude spectroscopique basée sur le calcul des fréquences nous a permis de le confirmer et en outre, de vérifier l'hypothèse de Durand et Cot, qu'un fluor est alors équivalent à un oxygène ponté. Nous avons aussi montré la transférabilité des constantes de force dans le champ de forces de symétrie locale puisque nous avons utilisé les constantes déterminées des fluorophosphates monomères, pour les composés $P_2O_3F_4$ et $K_2P_2O_5F_2$.

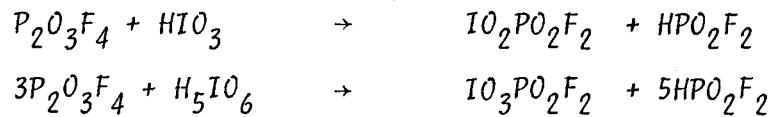
En expliquant les glissements de fréquence par la variation de l'ordre de liaison dû à une modulation de liaison ($p \rightarrow d$) π , nous avons montré que l'ion $PO_2F_2^-$ doit posséder une très faible densité électronique disponible pour donner des liaisons partiellement covalentes. Ceci explique sans doute la difficulté que nous avons éprouvée pour expliquer les variations observées dans les spectres des difluorodioxophosphates de métaux "Soft" selon la théorie de la H.S.A.B. Par contre, cette propriété de l'ion $PO_2F_2^-$ nous laissait présager de la possibilité d'isoler à l'état solide des sels à cation très oxydant et très acide. Nous avons alors isolé la série suivante :



- Pour les sels de nitryle, de nitrosyle et de pervanadyle, nous avons mis au point la méthode qui consiste à faire réagir $P_2O_3F_4$ sur les oxydes :



- Pour les sels d'iodyle et de periodyle, leur synthèse se fait par action de $P_2O_3F_4$ sur les acides correspondants :



Pour ces composés, la plupart amorphes, il est possible de proposer une structure pour les différents cations à partir de données spectroscopiques.

Nous avons montré que l'ion PO_2F_2^- exaltait l'ionicité des sels $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ et $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$. C'est ainsi que le sel de nitryle s'avère l'un des meilleurs agents nitrant puisqu'il permet d'obtenir le trinitrobenzène par nitration directe du m.dinitrobenzène. Ce résultat confirme nos conclusions sur les propriétés chimiques de l'ion PO_2F_2^- déduites de leur étude spectroscopique, et montre l'intérêt que peut présenter dans l'avenir la chimie des difluoro-dioxophosphates.

ANNEXE A

RAPPEL SUR LE TRAITEMENT DU PROBLEME DES VIBRATIONS.

MOUVEMENTS MOLECULAIRES.

Pour l'interprétation des spectres I.R. et Raman des molécules polyatomiques, il ne faut tenir compte que des mouvements vibrationnels du modèle. Il faut donc trouver un moyen de séparer le mouvement global en mouvements de translations de rotations et vibrations élémentaires.

En considérant la molécule de N atomes comme un corps rigide, elle ne peut être animée que de translations et de rotations. La position des N atomes sera définie par 3 N coordonnées cartésiennes dans un repère fixe. Les mouvements de cette molécule sont repérés par six paramètres décrivant les six degrés de liberté en translation et en rotation.

Dans le cas où la molécule n'est plus rigide, les atomes peuvent vibrer avec de faibles amplitudes autour de leur position d'équilibre. Ils seront alors décrits par 3N-6 coordonnées de vibration. L'espace formé par ces 3N-6 coordonnées ne permet de traiter le problème des vibrations que dans la mesure où l'énergie cinétique de la molécule, des mouvements de translation, de rotation ou de vibration sont indépendants. En tenant compte des deux conditions d'Eckart et en choisissant convenablement un trièdre de référence, on peut alors séparer l'étude des spectres de vibrations et de rotations.

L'expression de l'énergie potentielle, au voisinage de l'équilibre, peut s'écrire, en supposant que les amplitudes des mouvements de vibration des atomes restent faibles :

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k}^N \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots (1)$$

avec : V_0 = constante arbitraire indépendante des coordonnées q_i et qui peut être nulle puisqu'elle n'affecte pas la fréquence de vibration.

q_i représente l'écart à la position d'équilibre

$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0$ est nulle en un point où l'énergie potentielle est minimum.

Le premier terme qui ne s'annule pas dans l'expression (1) est

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j$$

L'approximation harmonique consiste à garder ce terme et ignorer les termes d'ordre supérieur à 2.

Les constantes de force seront alors définies ainsi :

$$F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$$

l'expression (1) devient :

$$2V = \sum_{i,j=1}^N F_{ij} q_i q_j$$

étant donné la définition de F_{ij} , $F_{ij} = F_{ji}$.

L'énergie cinétique s'écrit :

$$2T = \sum_{i,j=1}^N k_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j$$

$$\text{avec } \dot{q}_i = \frac{\partial q_i}{\partial t}$$

$$k_{ij} = \frac{\partial^2 T}{\partial \dot{q}_i \partial \dot{q}_j}$$

Il est à rappeler que le système constitué par la molécule vérifie l'équation de Lagrange :

$$\frac{\partial V}{\partial q_i} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0$$

$$\text{où } \ddot{q}_i + \sum_j F_{ij} q_j = 0$$

et les solutions periodiques sont de type :

$$q_j = A_j \cos (\sqrt{\lambda} t + \epsilon)$$

ANALYSE EN COORDONNEES NORMALES.

Les équations précédentes de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique peuvent être appliquées à des cas particuliers.

Systeme de coordonnées cartésiennes.

Les coordonnées sont présentées sous forme de vecteur X de $3N$ composantes et l'énergie cinétique s'écrit alors :

$$2T = \overset{\sim}{\dot{X}} M \overset{\sim}{\dot{X}}$$

avec

$$\overset{\sim}{\dot{X}} = \frac{\partial X}{\partial t}$$

$\overset{\sim}{\dot{X}}$

= matrice transposée de X .

M = matrice diagonale d'ordre $3N$ dont les éléments sont les masses atomiques.

SYSTEME DE COORDONNEES INTERNES.

Soient R le vecteur de coordonnées internes et B la matrice de passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées internes :

$$R = BX.$$

l'énergie cinétique s'écrit donc :

$$2T = \overset{\sim}{\dot{R}} G^{-1} \overset{\sim}{\dot{R}}$$

où $G = B M^{-1} B$ qui est une matrice carrée et symétrique.

l'énergie potentielle est :

$$2V = \tilde{R} F R.$$

où F est une matrice carré symétrique dont les éléments sont les constantes de force .

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j}$$

En appliquant l'équation de Lagrange dans cet espace :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_i} = 0$$

on obtient l'équation seculaire :

$$GFL = L\Lambda.$$

où Λ est une matrice diagonale dont les valeurs propres λ_i sont :

$$\lambda_i = 4 \pi^2 C^2 \bar{\nu}_i^2$$

et L est la matrice des vecteurs propres, décrivant le mode correspondant.

SYSTEME DE COORDONNEES NORMALES.

Si G et F sont des matrices symétriques, la matrice $G.F$ ne l'est pas.

Pour pouvoir déterminer L et Λ du produit matriciel GF , il suffit de diagonaliser G par une transformation orthogonale

$$\tilde{L}_G G L_G = \Lambda_G$$

la matrice de transformation L_G^o est donc définie par :

$$L_G^o = L_G \Lambda_G^{1/2}$$

Ceci permet d'écrire :

$$\tilde{L}_G^o G L_G^o = E$$

et dans un deuxième temps

$$F_c = \tilde{L}_G^o F L_G^o$$

F étant une matrice symétrique est diagonalisée suivant :

$$\tilde{L}_c^o F_c L_c = \Lambda_c$$

et la solution du problème est donnée par :

$$\Lambda = \Lambda_C$$

$$L = L_G \circ L_C$$

On peut à partir de l'espace de départ R, et la matrice des vecteurs propres L, définir le vecteur Q dont les composantes sont les coordonnées normales :

$$R = LQ.$$

A cause de sa complexité, le système de coordonnées normales ne peut pas être utilisé comme espace de travail au même titre que l'espace des coordonnées cartésiennes ou internes. Or l'intérêt d'un choix d'un espace de coordonnées, est que les constantes de force déterminées soient transférables à d'autres édifices moléculaires présentant des similitudes structurales ou chimiques.

L'espace des modes normaux ne possède pas cette qualité. Ainsi nous avons été amené à utiliser l'espace de coordonnées de symétrie locale qui est un espace intermédiaire entre celui des coordonnées internes et celui des coordonnées normales.

SYSTEME DES COORDONNEES DE SYMETRIE.

Il est appréciable que ces coordonnées vérifient certaines conditions :

- Les coordonnées doivent être indépendantes.
- La liaison entre les coordonnées de symétrie et les coordonnées cartésiennes doit être simple.

- Pour que les constantes de force non diagonales F_{ij} soient petites par rapport aux constantes diagonales F_{ii} , il est préférable que les coordonnées de symétrie soient plus ou moins proches des coordonnées normales.

Le vecteur S de coordonnées de symétrie est définie par combinaison linéaire des coordonnées internes.

$$S = U.R.$$

où U est une matrice orthonormée, $\tilde{U}.U = E$

d'où $R = \tilde{U}.S.$

L'énergie cinétique et potentielle deviennent dans cet espace :

$$2T = \dot{\tilde{S}} U G^{-1} \tilde{U} \dot{S} = \dot{\tilde{S}} G_s^{-1} \dot{S}$$

avec $G_s = U G \tilde{U}$

$$2V = \tilde{S} U F \tilde{U} S = \tilde{S} F_s S$$

avec $F_s = U F \tilde{U}$

La matrice $G_s F_s$ est similaire à GF

$$G_s F_s = U G F \tilde{U}$$

Les valeurs propres seront conservées :

$$L_s^{-1} G_s F_s L_s = L_s^{-1} U G F \tilde{U} L_s = \Lambda$$

et les vecteurs propres $L_s = \tilde{U} L_s$ seront :

MOYENS DE CALCUL.

Nous avons utilisé le programme intitulé N.C.T.B. mis au point à Tokyo. Ce programme actuellement opérationnel au C.I.T.I. de Lille englobe les trois programmes qui permettent de calculer :

- les coordonnées cartésiennes.
- les matrices B et G et puis L_G^o
- la matrice Z des contraintes telle que :

$$F = Z \emptyset$$

\emptyset contient les valeurs numériques des constantes de force.

- les fréquences.

Le programme Redundancy permet le calcul de la relation de redondance et modifie les coordonnées de déformation de symétrie locale pour les rendre orthogonales.

PROBLEME DE LA REDONDANCE

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre II, la relation de redondance joue un rôle important sur la détermination des fréquences.

CONDITIONS DE REDONDANCE.

La dimension de l'espace des coordonnées normales est défini par $3N-6$ degrés de liberté de vibration (pour un édifice à N atomes). La molécule est décrite par $3N$ coordonnées dans l'espace cartésien. Il y a donc surabondance de données et il faut considérer qu'elles ne sont pas indépendantes. Elles sont reliées par 6 relations indépendantes entre elles et identiquement nulles :

$$\sum_{i=1}^{3N} a_i x_i = 0$$

Ces relations définissent les conditions de redondance.

Dans l'espace des coordonnées internes, le nombre de ces coordonnées n'est pas forcément liés au nombre d'atomes de la molécule. Le nombre des relations redondantes est donc variable. Il dépend de la forme géométrique de la molécule qui décide des coordonnées internes pour définir les mouvements possibles, et aussi du choix du champ de forces.

EXPRESSION DE LA REDONDANCE

Les redondances "arbre" apparaissent dès qu'un atome central est lié à plus de trois autres atomes dans l'espace.

Les vecteurs $\vec{l}_i, \vec{l}_j, \vec{l}_k, \vec{l}_l$ construits sur les 4 liaisons AA_i, AA_j, AA_k, AA_l sont liés par :

AA_k, AA_l sont liés par :

$$a_i \vec{l}_i + a_j \vec{l}_j + a_k \vec{l}_k + a_l \vec{l}_l = 0 \quad (1)$$

Les coefficients a sont déterminés par la géométrie de la molécule.

Multiplions (1) par 4 vecteurs unitaires différents, $\vec{l}_p, \vec{l}_q, \vec{l}_r, \vec{l}_s$, nous obtenons

4 équations linéaires. Les équations possèdent une solution si la condition suivante est remplie :

$$D \begin{matrix} i & j & k & l \\ p & q & r & s \end{matrix} = \begin{vmatrix} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_p & \vec{l}_j \cdot \vec{l}_p & \vec{l}_k \cdot \vec{l}_p & \vec{l}_l \cdot \vec{l}_p \\ \vec{l}_i \cdot \vec{l}_q & \vec{l}_j \cdot \vec{l}_q & \vec{l}_k \cdot \vec{l}_q & \vec{l}_l \cdot \vec{l}_q \\ \vec{l}_i \cdot \vec{l}_r & \vec{l}_j \cdot \vec{l}_r & \vec{l}_k \cdot \vec{l}_r & \vec{l}_l \cdot \vec{l}_r \\ \vec{l}_i \cdot \vec{l}_s & \vec{l}_j \cdot \vec{l}_s & \vec{l}_k \cdot \vec{l}_s & \vec{l}_l \cdot \vec{l}_s \end{vmatrix} = 0$$

La relation de redondance en coordonnées internes est obtenue en différenciant le déterminant $D \begin{matrix} i & j & k & l \\ i & j & k & l \end{matrix}$. Celui-ci est égal à :

$$D \begin{matrix} i & j & k & l \\ i & j & k & l \end{matrix} = \begin{vmatrix} 1 & \cos \alpha_{ij} & \cos \alpha_{ik} & \cos \alpha_{il} \\ \cos \alpha_{ij} & 1 & \cos \alpha_{jk} & \cos \alpha_{jl} \\ \cos \alpha_{ik} & \cos \alpha_{jk} & 1 & \cos \alpha_{kl} \\ \cos \alpha_{il} & \cos \alpha_{jl} & \cos \alpha_{kl} & 1 \end{vmatrix} = 0$$

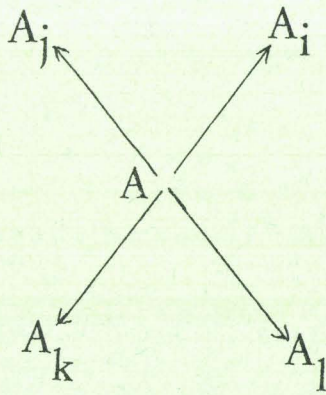
$$dD \begin{matrix} i & j & k & l \\ i & j & k & l \end{matrix} = \frac{\partial D}{\partial \alpha_{ij}} d\alpha_{ij} + \frac{\partial D}{\partial \alpha_{ik}} d\alpha_{ik} + \frac{\partial D}{\partial \alpha_{il}} d\alpha_{il} + \dots + \frac{\partial D}{\partial \alpha_{kl}} d\alpha_{kl} = 0$$

où $d\alpha_{ij}, d\alpha_{ik}, \dots, d\alpha_{kl}$ sont les coordonnées internes de déformation $\alpha_{ij}, \alpha_{ik}, \dots, \alpha_{kl}$.

La connaissance de la structure de l'édifice, et les valeurs des angles α_{ij} , α_{ik} , ... α_{kl} , permet la détermination des coefficients a_n de la relation redondante :

$$\sum_{n=1}^6 a_n \epsilon_n = 0.$$

avec ϵ_n = coordonnée interne de déformation de l'angle α_{ij}



Cette étude s'inspire essentiellement des ouvrages suivants :

- J.P. HUVENNE Thèse LILLE (1979)
- S. CALIFANO Vibrational States. John wiley and Sons
Ltd (1976)
- P. GANS Vibrating Molécules Chapman and Hall Ltd
(1971)
- J.L. DUNCAN Vibrational Spectroscopy vol 3. The
Chemical Society London (1973).

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

SPECTROMETRIE INFRAROUGE

La réalisation expérimentale des spectres I.R. est effectuée à l'aide d'un spectromètre PE 457 ou PE 621. Les échantillons sont mis en suspension dans le nujol et placés entre deux fenêtres en chlorure d'argent ou en bromure de potassium. Lorsque nos produits ne réagissaient pas avec KBr, nous avons utilisé la technique du pastillage.

Le domaine spectrale couvert est de 4000 à 400 cm^{-1} .

SPECTROMETRIE RAMAN-LASER

Nous avons réalisé les spectres Raman à l'aide d'un spectromètre Laser Coderg T 800, équipé d'un triple monochromateur. La source lumineuse (excitatrice) utilisée est un laser à argon ionisé Spectra Physics dont nous avons utilisés les deux principales raies d'émission 488 et 514,5 nm. Nous n'avons en outre jamais dépassé une puissance de 400 mW.

Le difluorodioxophosphate d'argent n'a pu être enregistré par spectrométrie Raman. Il se détruit au contact du laser et l'utilisation d'une cellule tournante nous a permis d'obtenir des spectres non exploitables.

CHROMATOGRAPHIE (H.P.L.C.)

Nous avons utilisé un chromatographe à phase liquide et à haute pression modèle VARIAN 5000 couplé à un détecteur variable de longueur d'onde.

Les produits nitrés dissous dans le méthanol sont dosés par chromatographie.

Pour une meilleure résolution des deux pics m. dinitro et trinitrobenzène, nous avons travaillé avec un mélange de composition méthanol-eau 60 %.

L'appareil étant très sensible, il était indispensable de tracer une courbe d'étalonnage avant chaque série de mesures.

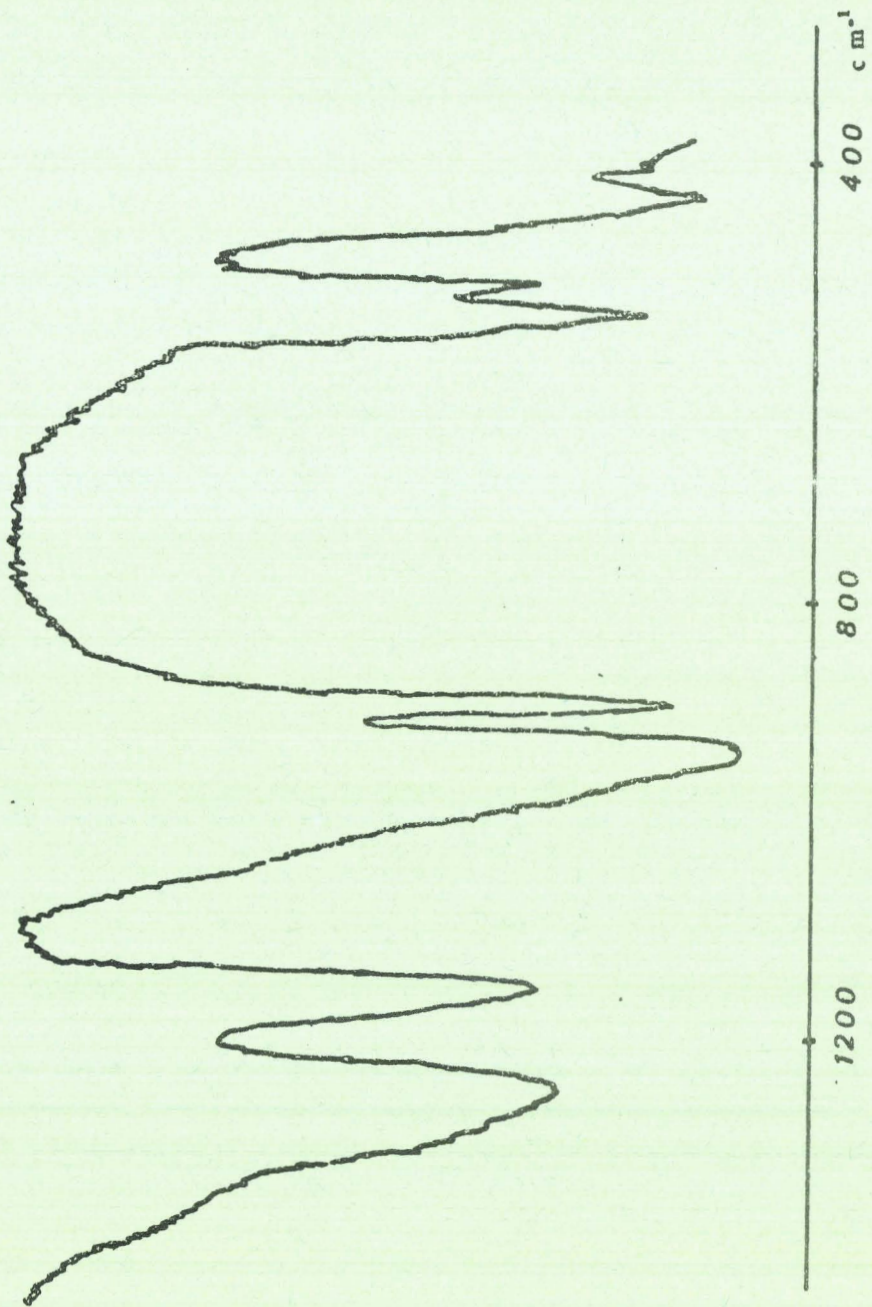
Nous avons utilisé une longueur d'onde de 254 nm, et une gamme de pression de 10 à 300 atm et une colonne de type Bondapack C18.

ANNEXE B

B I

FIGURE (11-B-1)

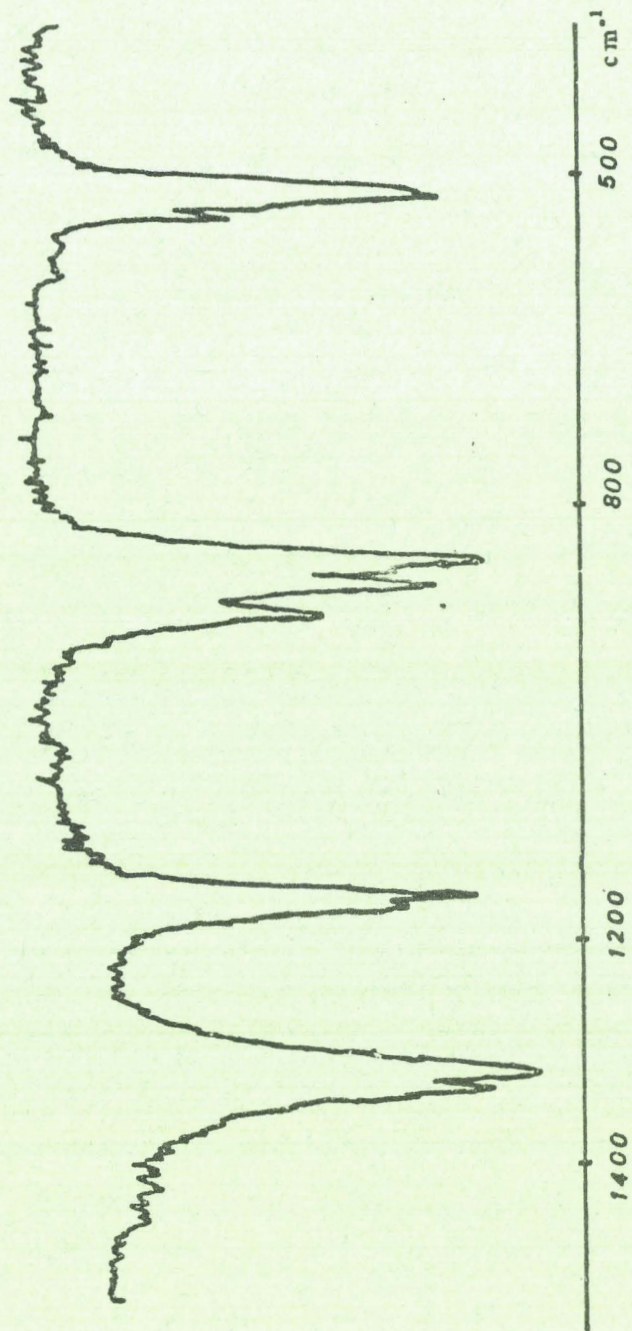
Spectre I_R de LiPO_2F_2



BUS
LILLE

FIGURE (II-B-2)

Spectre I.-R. de PO_2FN_2



BUS
LILLE

FIGURE (II-B-3)

Spectre I-R de KPOF_2



FIGURE (II-B-4)

Spectre I.R. de RbPOF_2

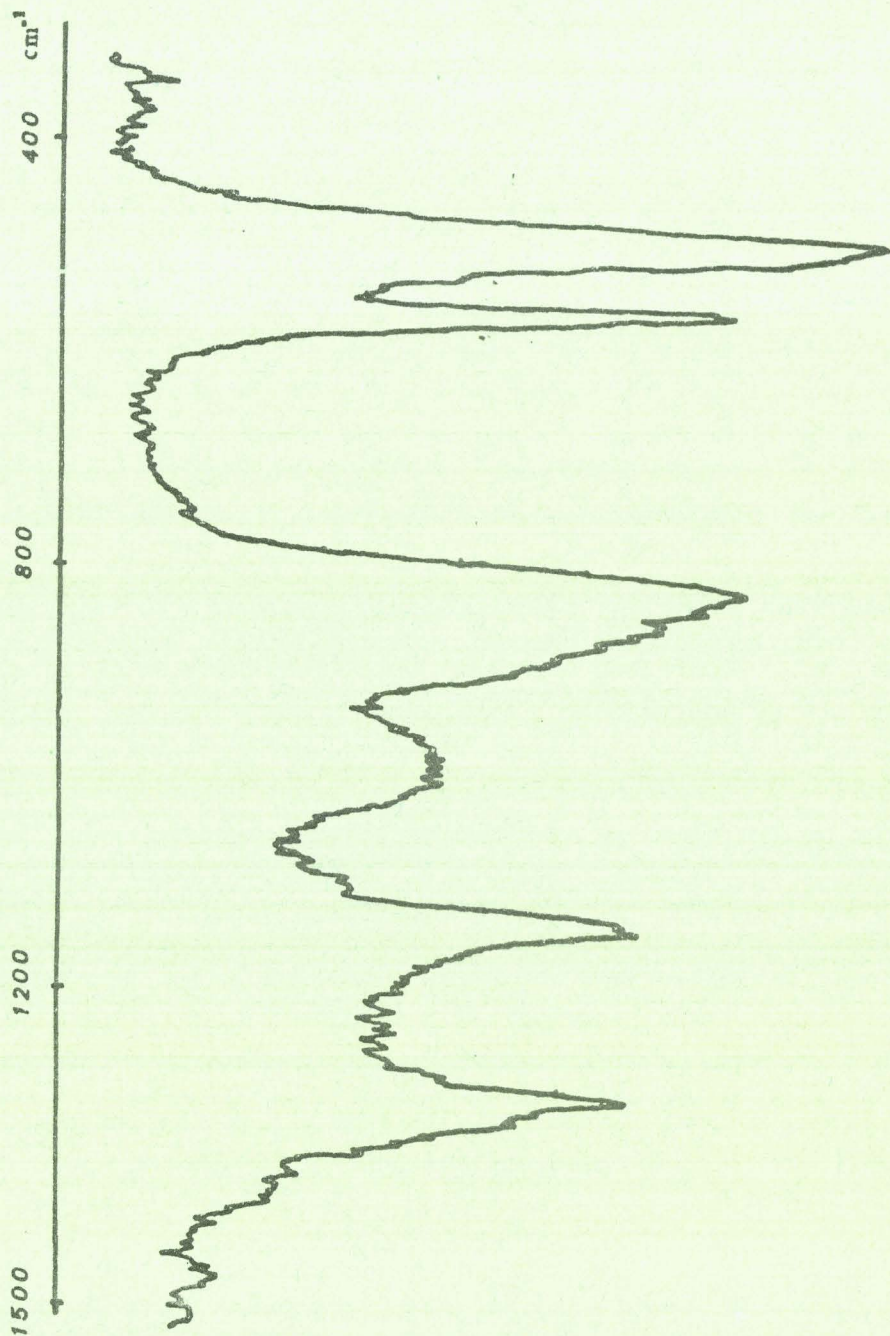
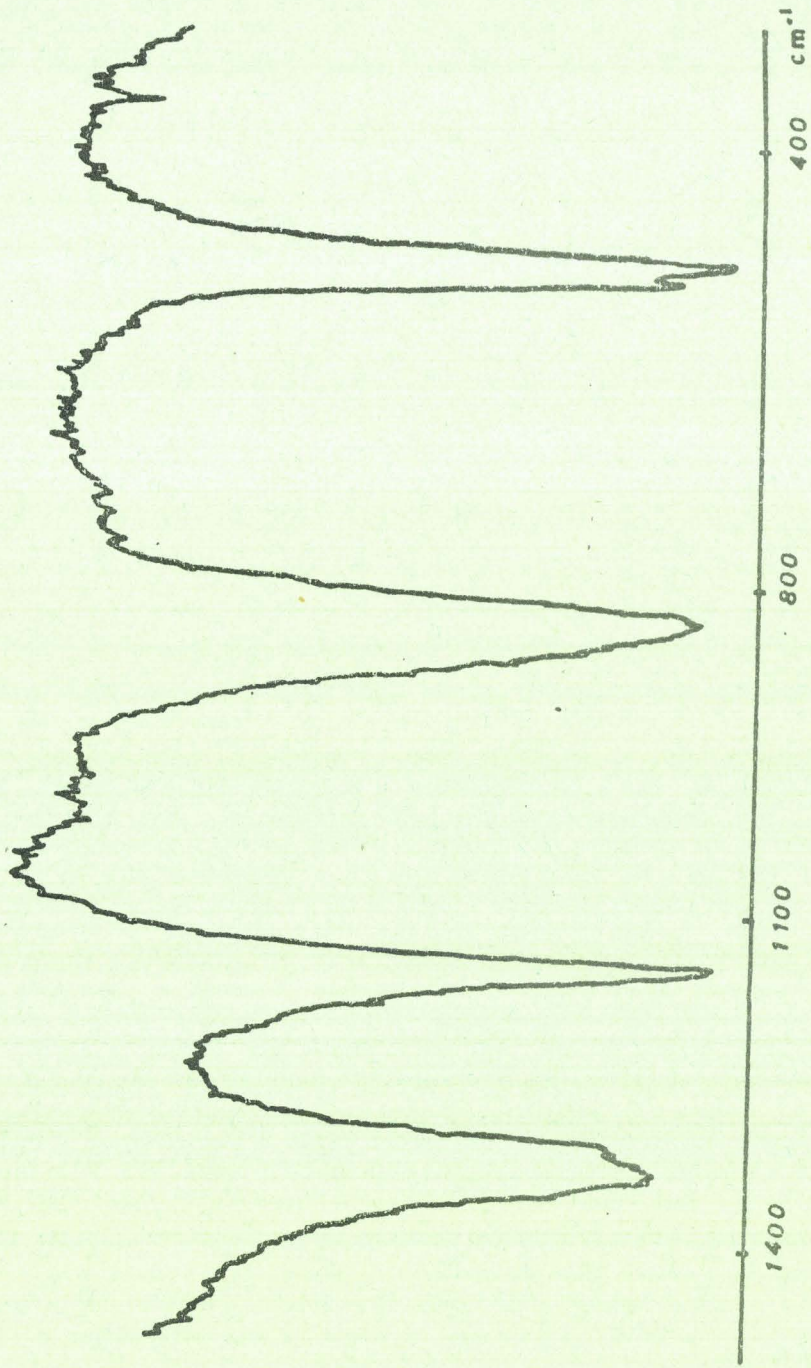


FIGURE (II-B-5)

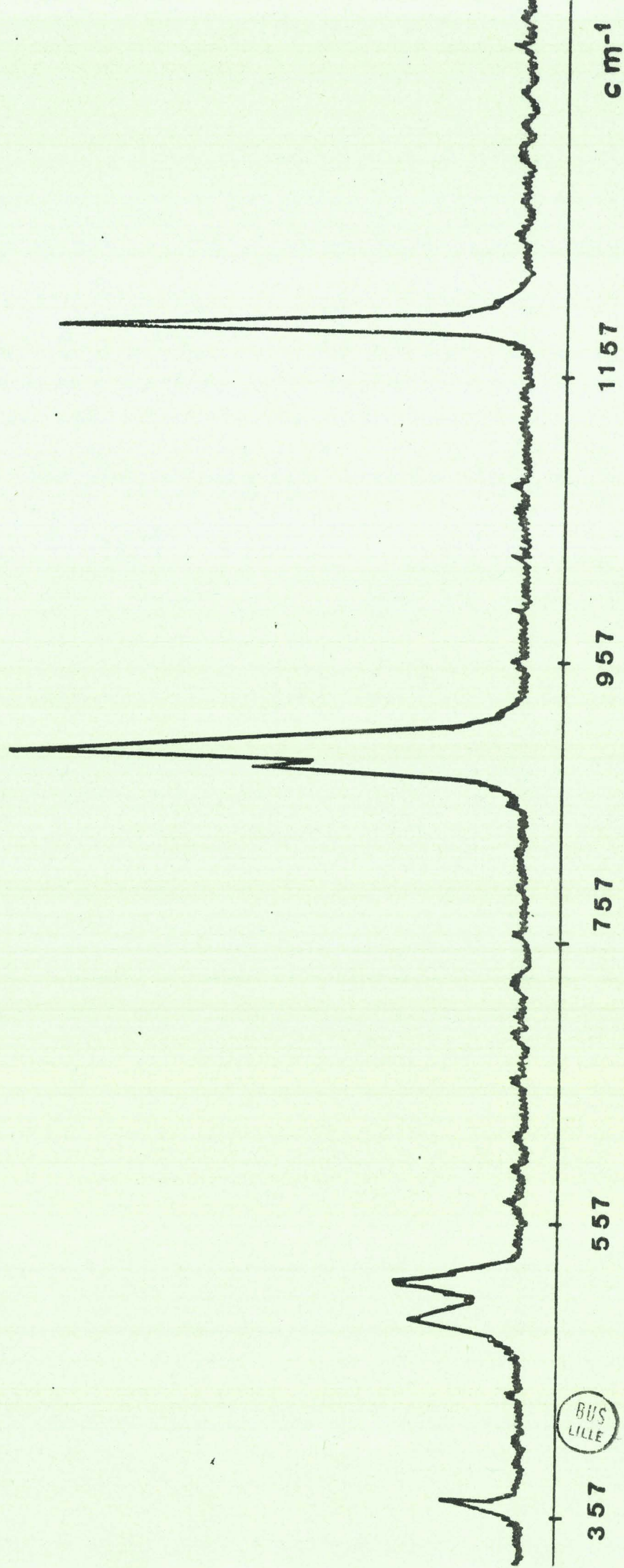
Spectre I.R. de CsPOF_2



BHS
LILLE

FIGURE (II-B-1)

Spectre Raman de LiPOF_2



BUS
LILLE

FIGURE (II-B-2)

Spectre Raman de NaPO_2F_2

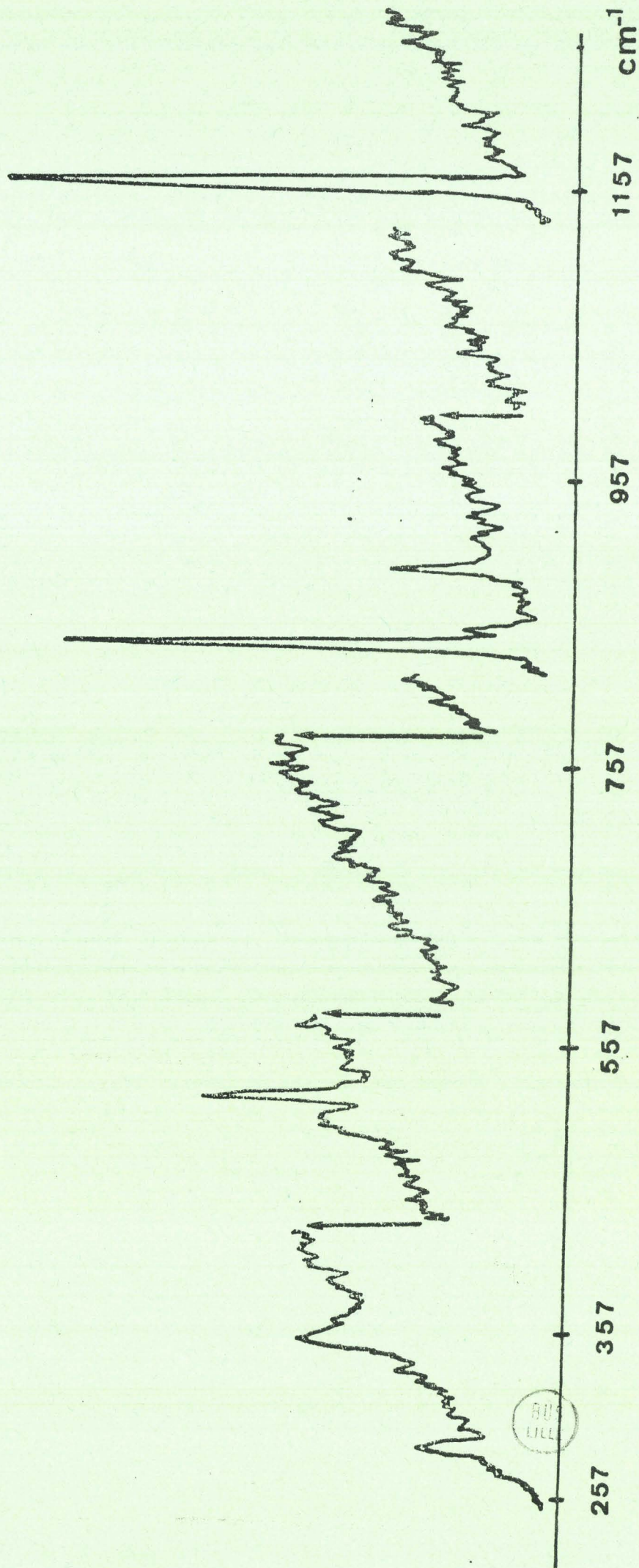
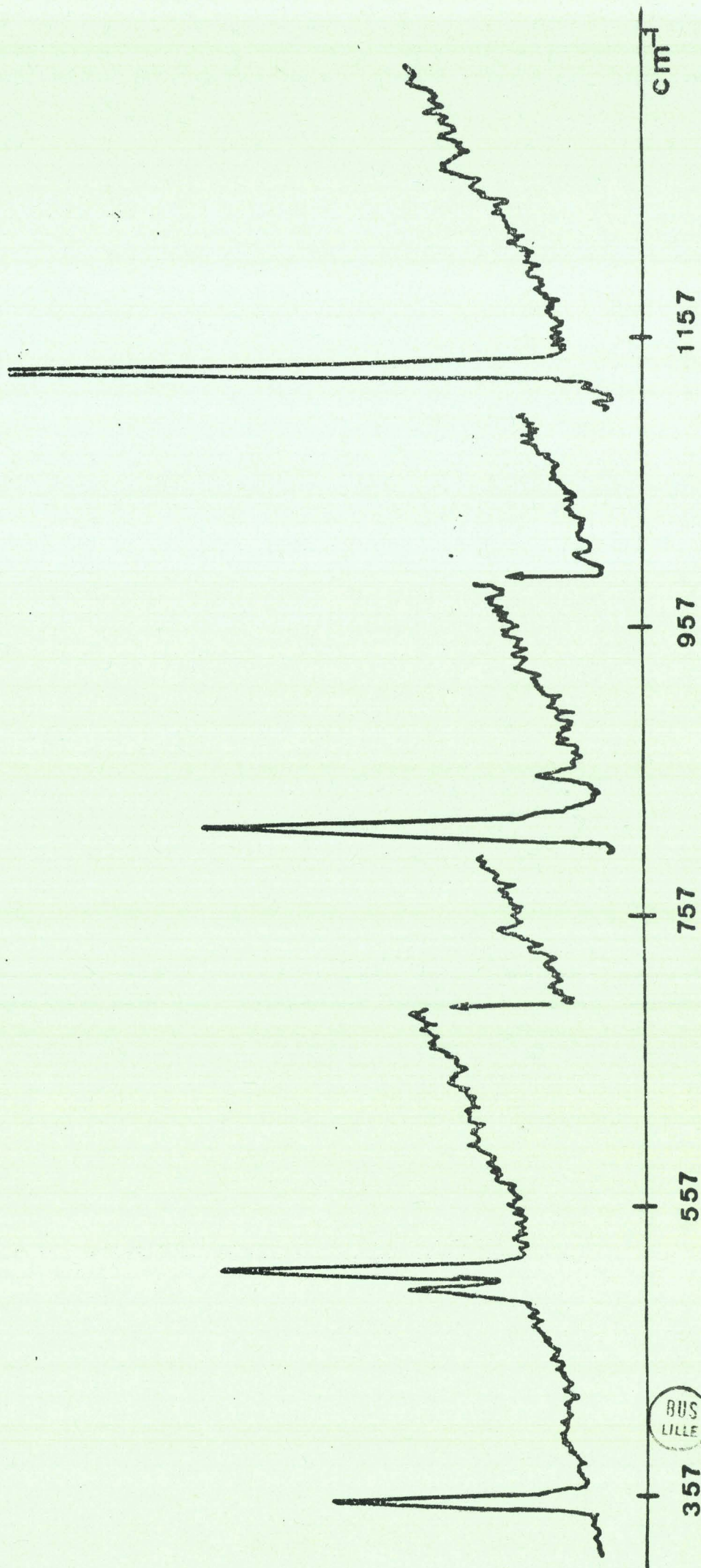


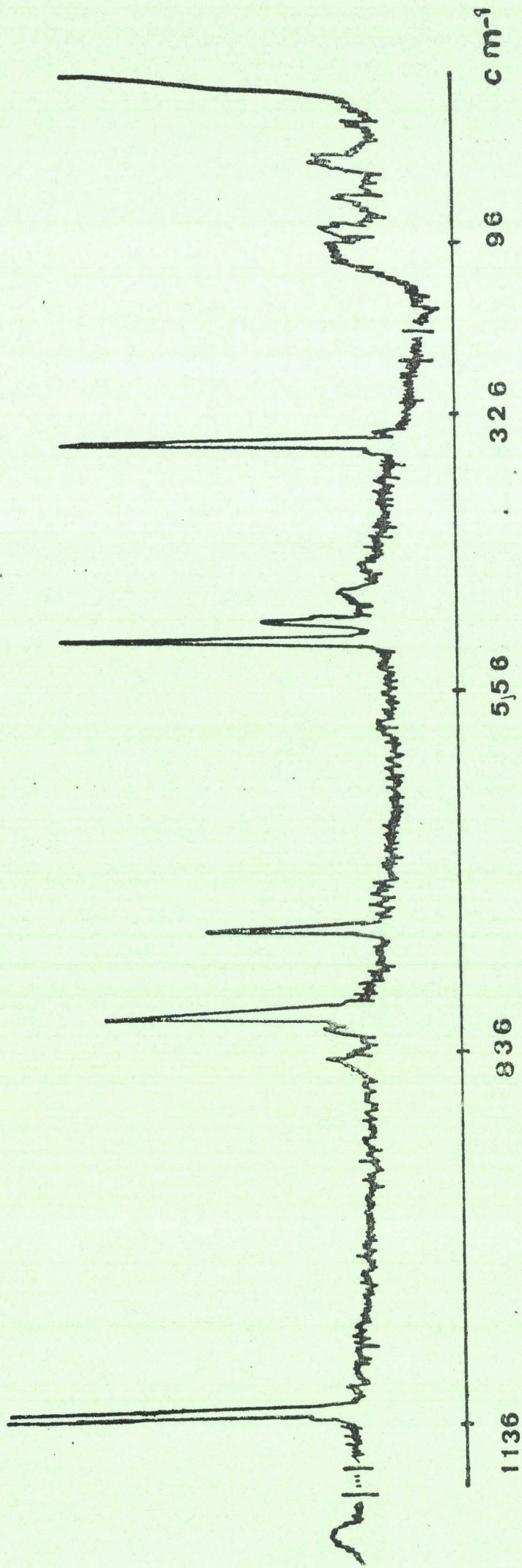
FIGURE (II-B-3)

Spectre Raman de KPO_2F_2



Spectre Raman de RbPO_2F_2

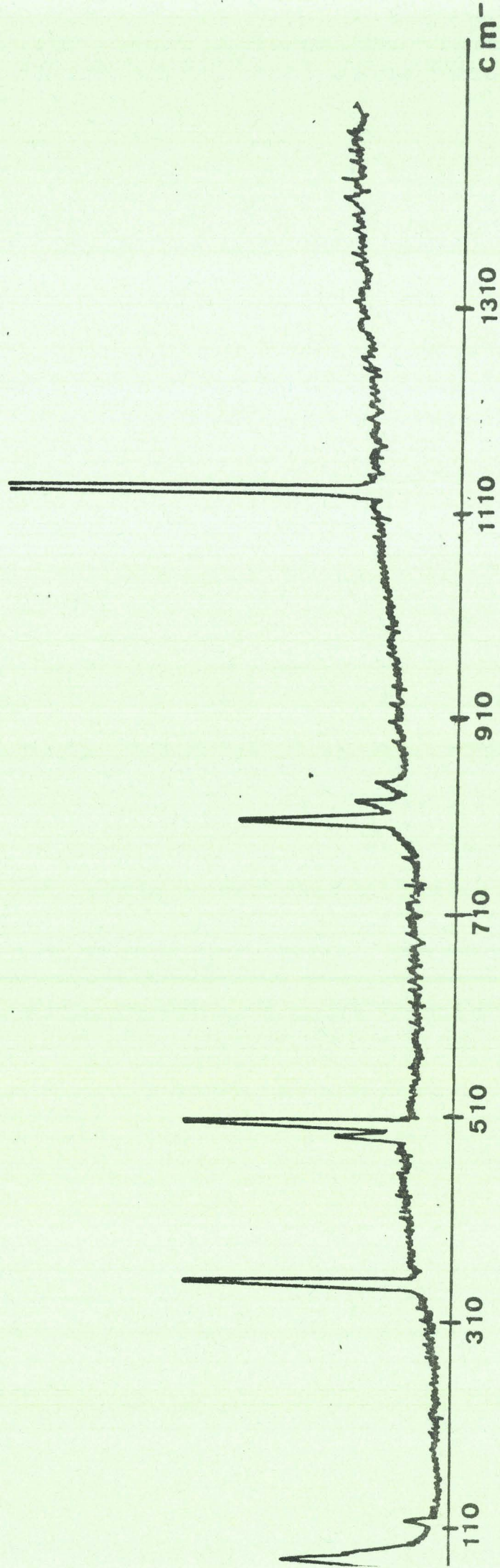
FIGURE (II-B-4)



BUS
LILLE

Spectre Raman de CsPO_3

FIGURE (II-B-5)



BUS
LILLE

B II

FIGURE (11.B.2.2)

Spectre i.r de K_2PO_3F

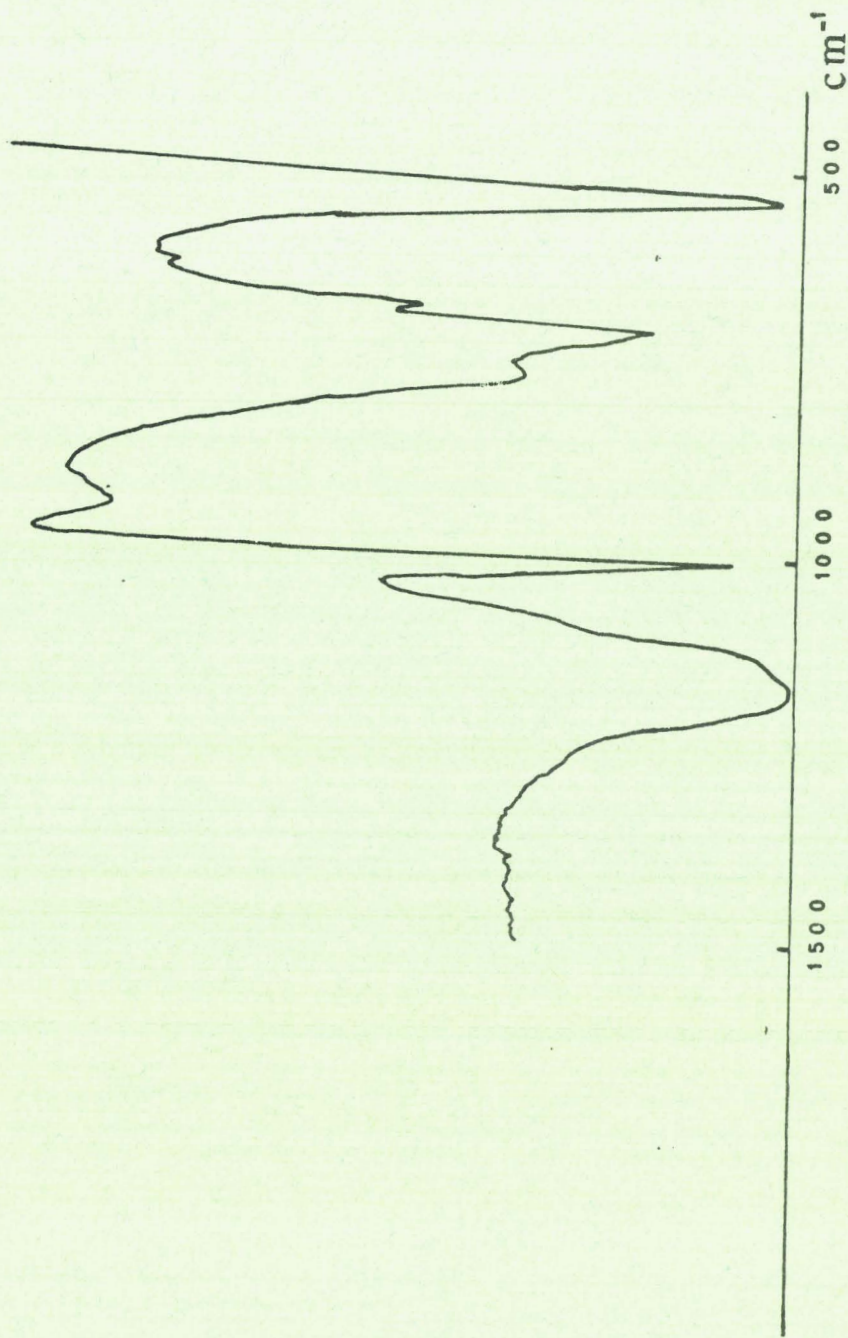
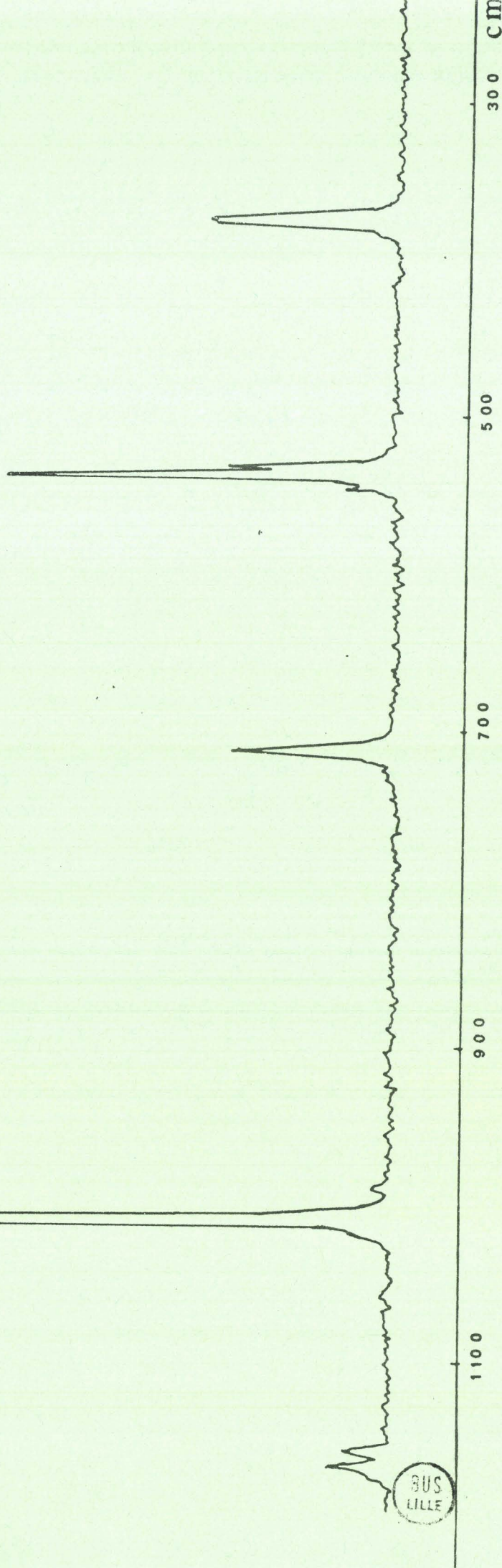


FIGURE (I. B. 2. 1)

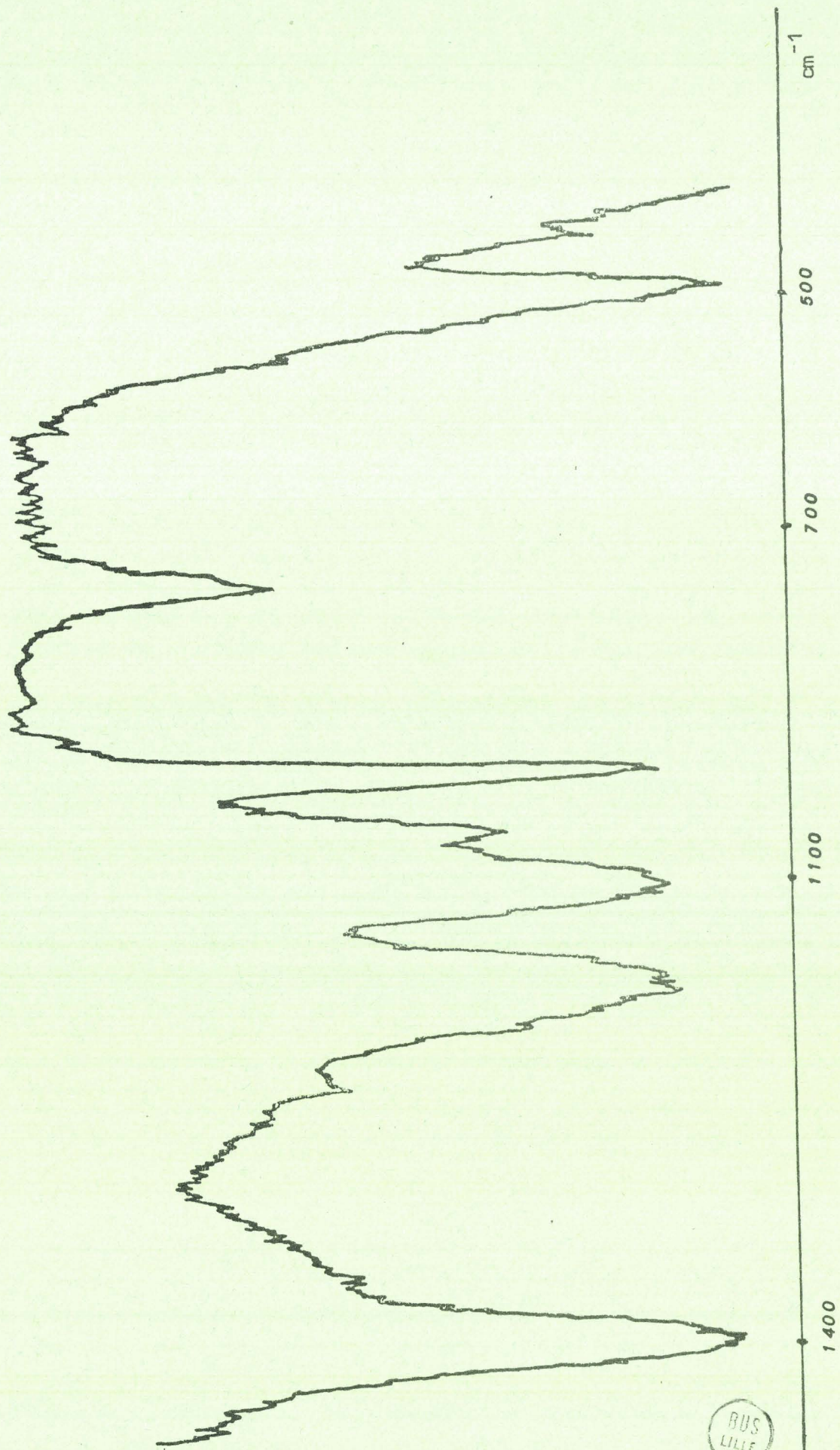
Spectre Raman de K_2PO_3F



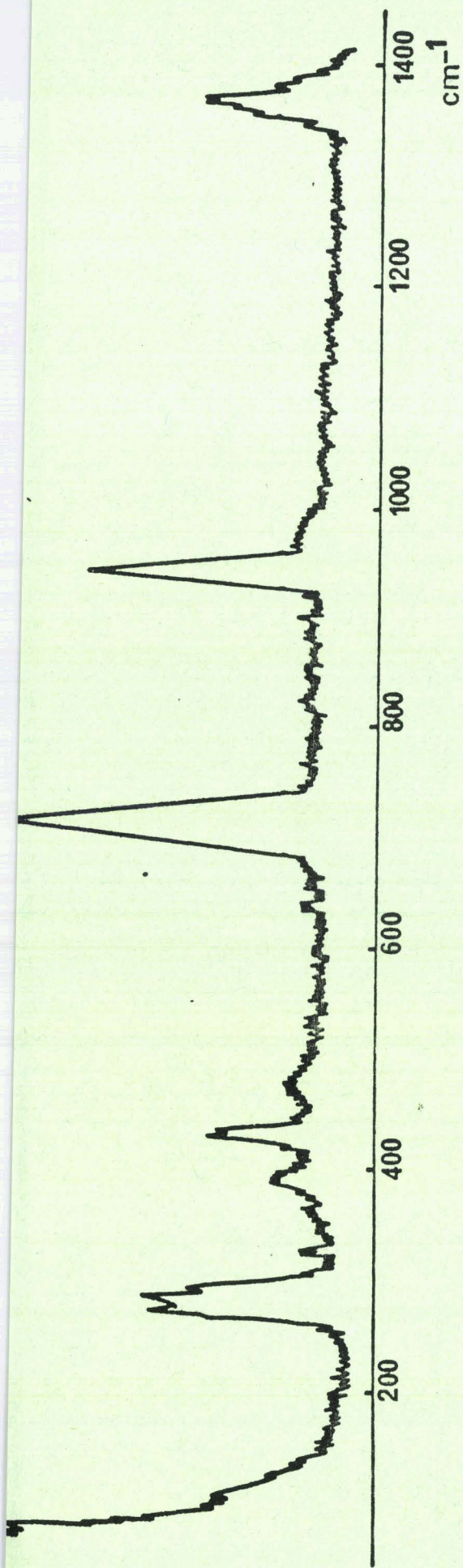
BUS
LILLE

B III

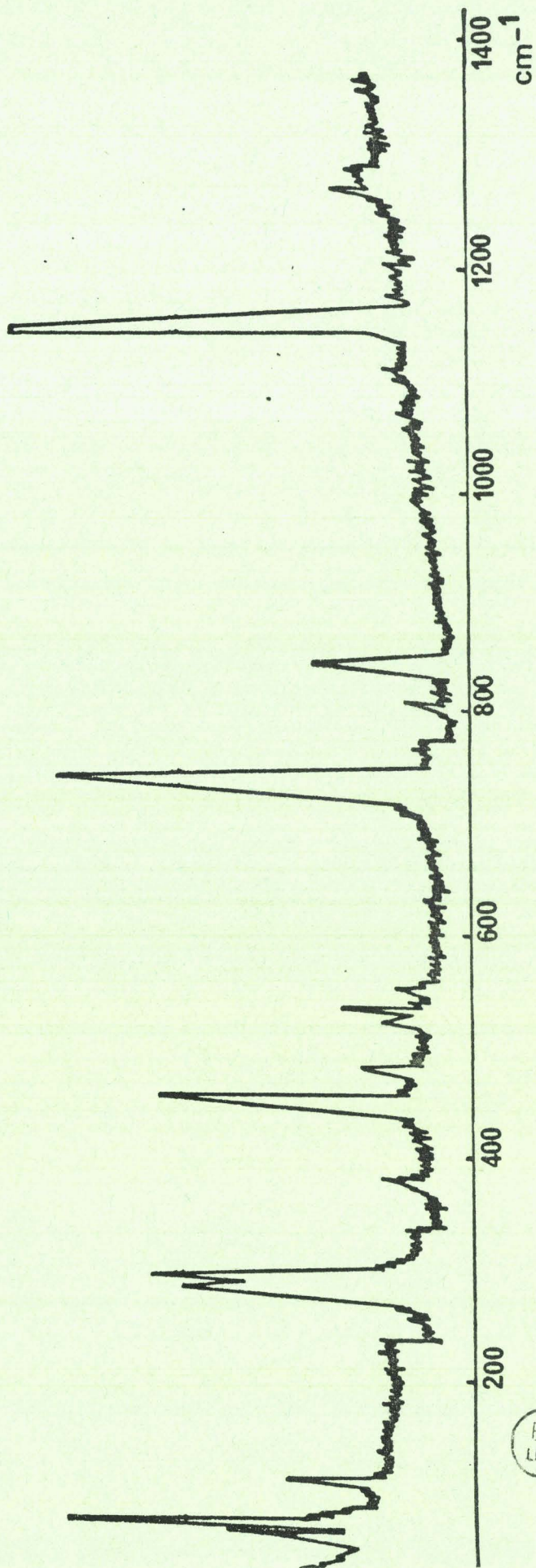
SPECTRE I.R. DE $P_2O_3F_4$.



BUS
LILLE



POF
234

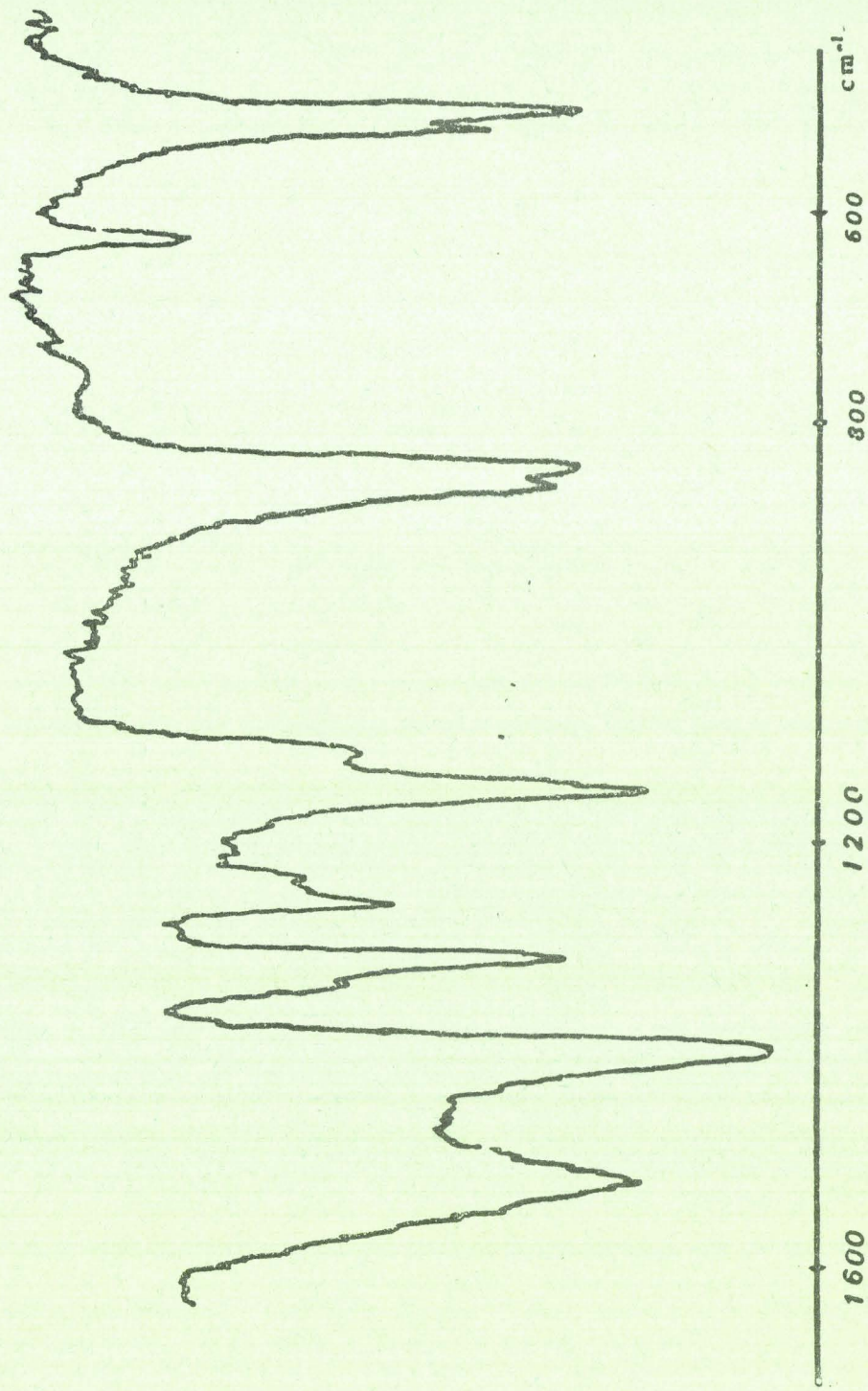


K_2POF_2

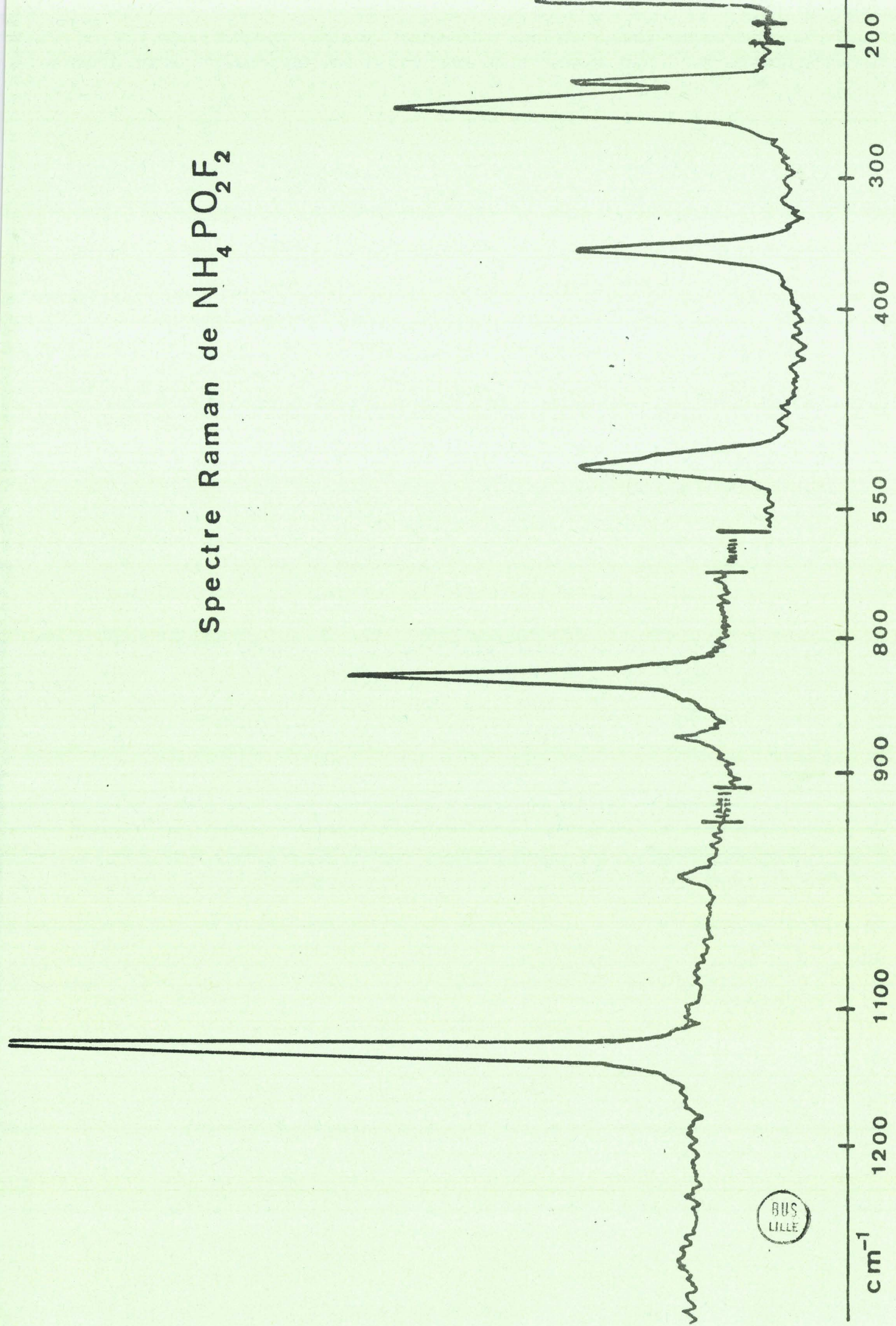
BUS
LILLE

B IV

Spectre I.R. de $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$

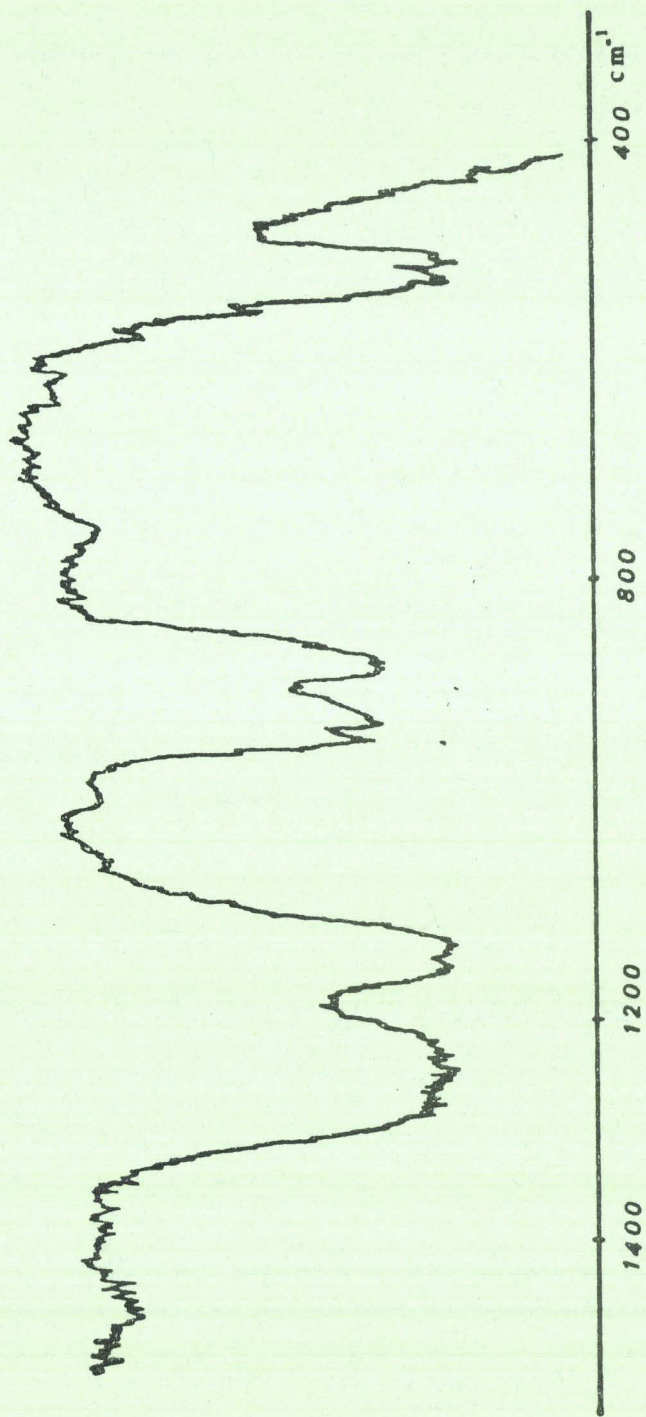


Spectre Raman de $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$



B V

Spectre I.R. de AgPOF_2



Spectre ir de $\text{Hg}_2(\text{POF}_2)_2$

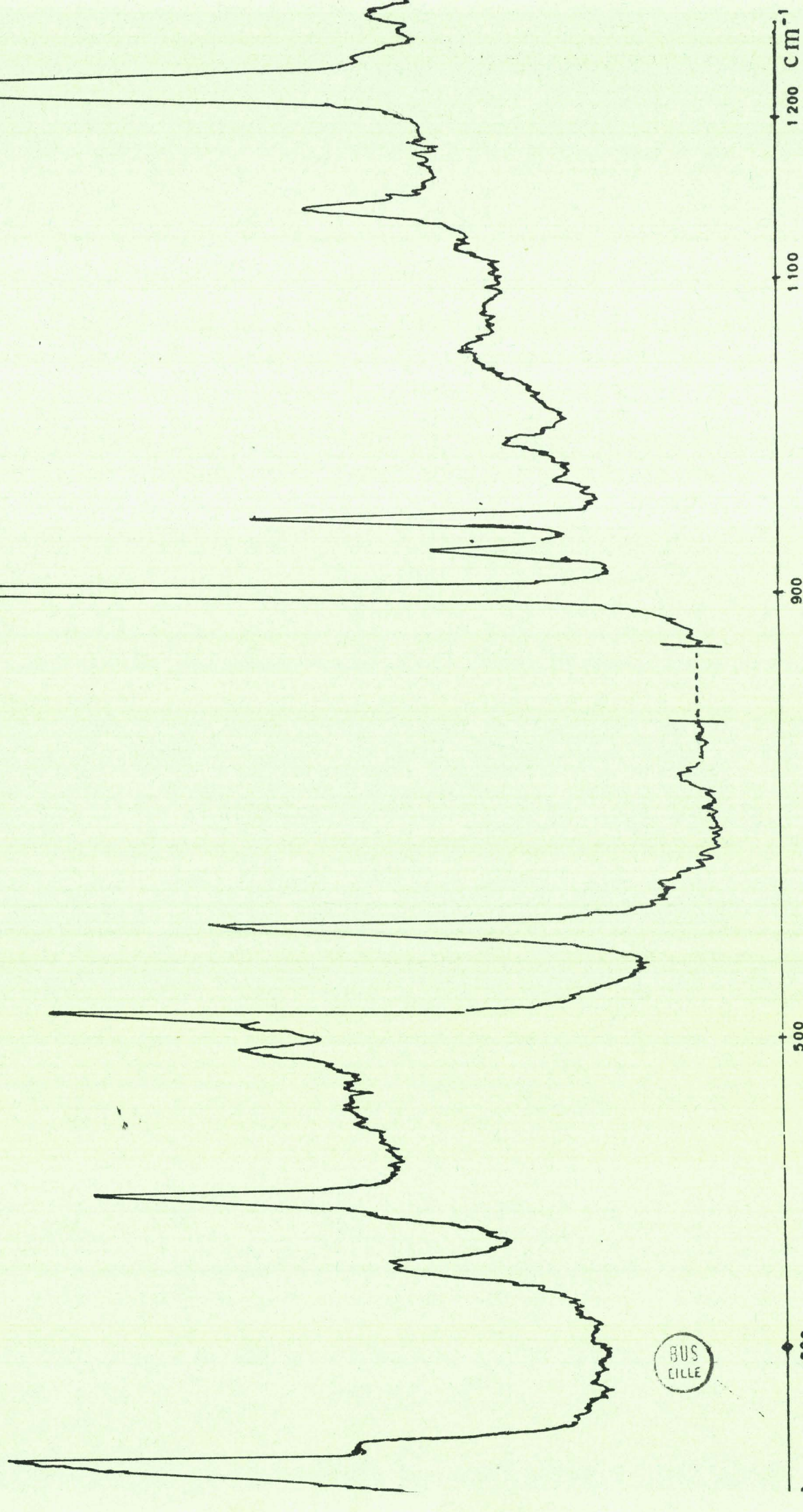


BUS
LILLE

Spectre I.R. de TlPOF_2



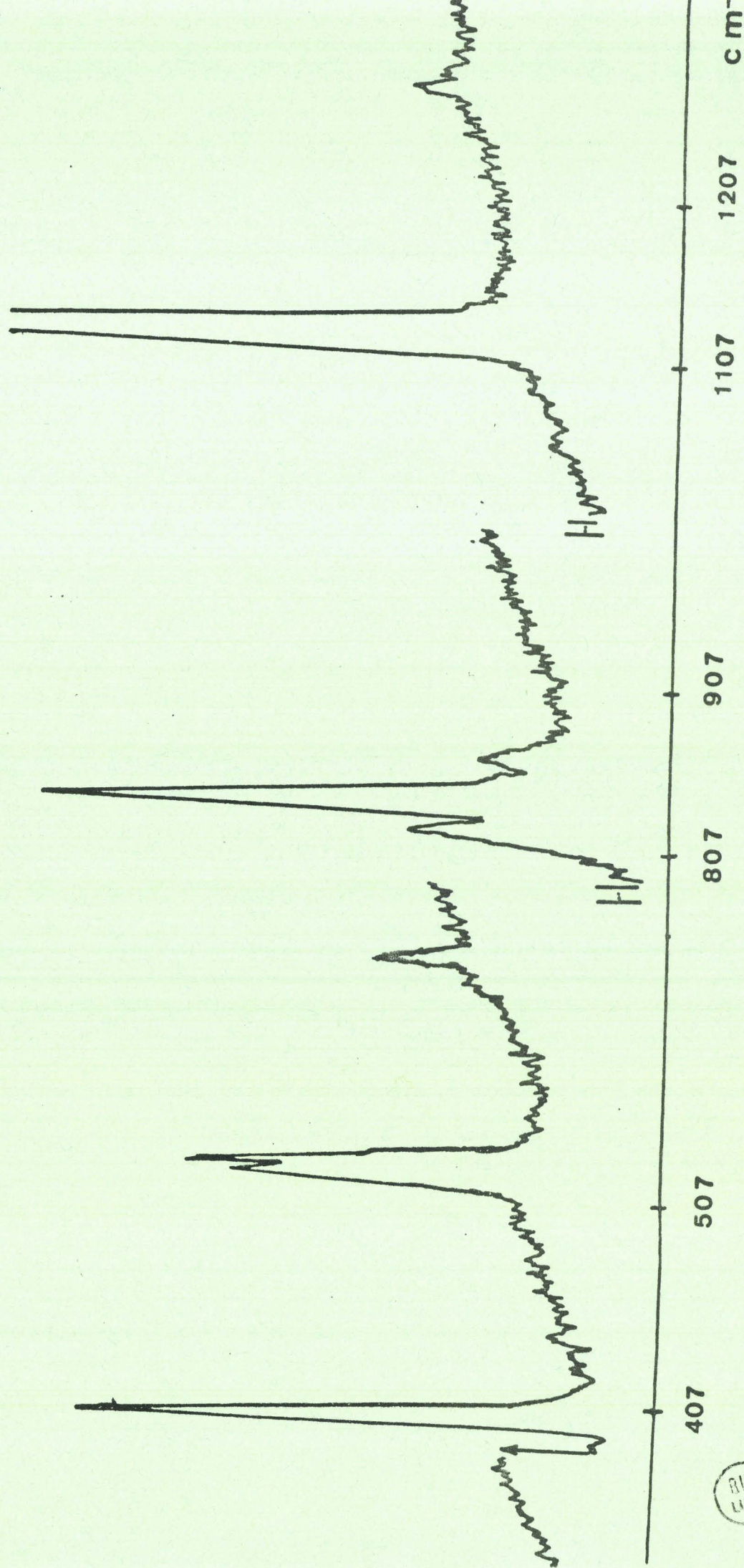
Spectre Raman de $\text{Hg}_2(\text{PO}_2\text{F})_2$



BUSILLE

FIGURE (II-B-2)

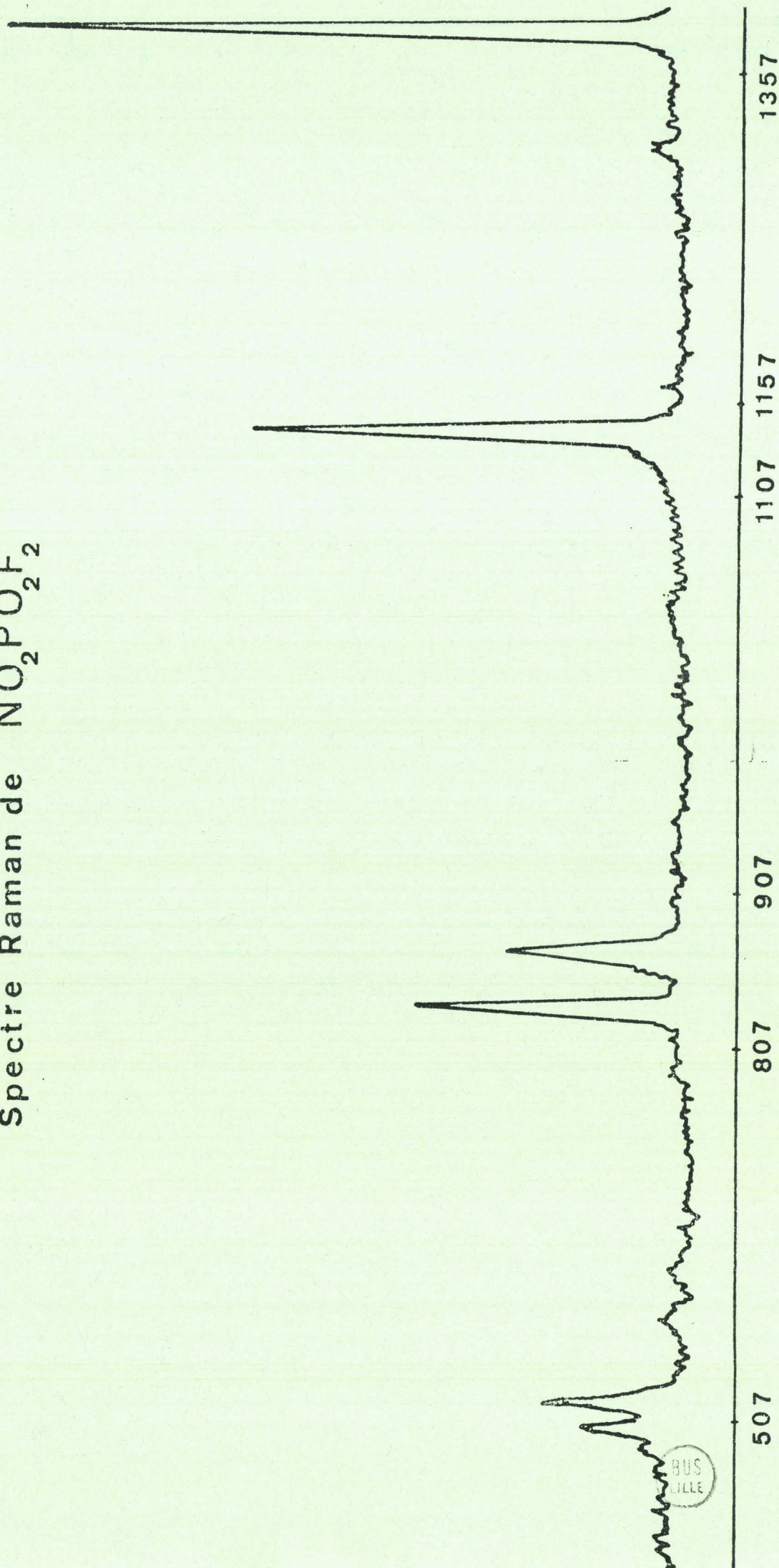
Spectre Raman de TiPO_2F_2



B VI

FIGURE (V.C. 1 - 1)

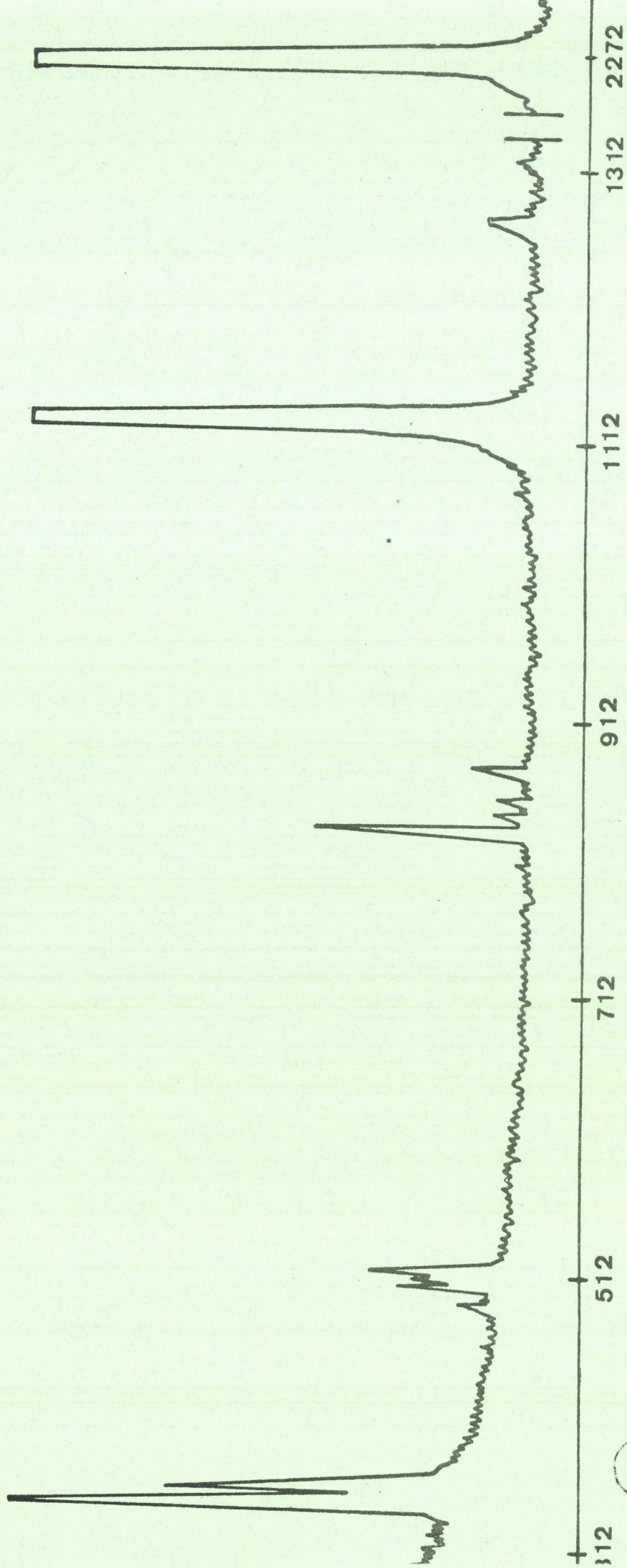
Spectre Raman de NO_2POF_2



BUS
LILLE

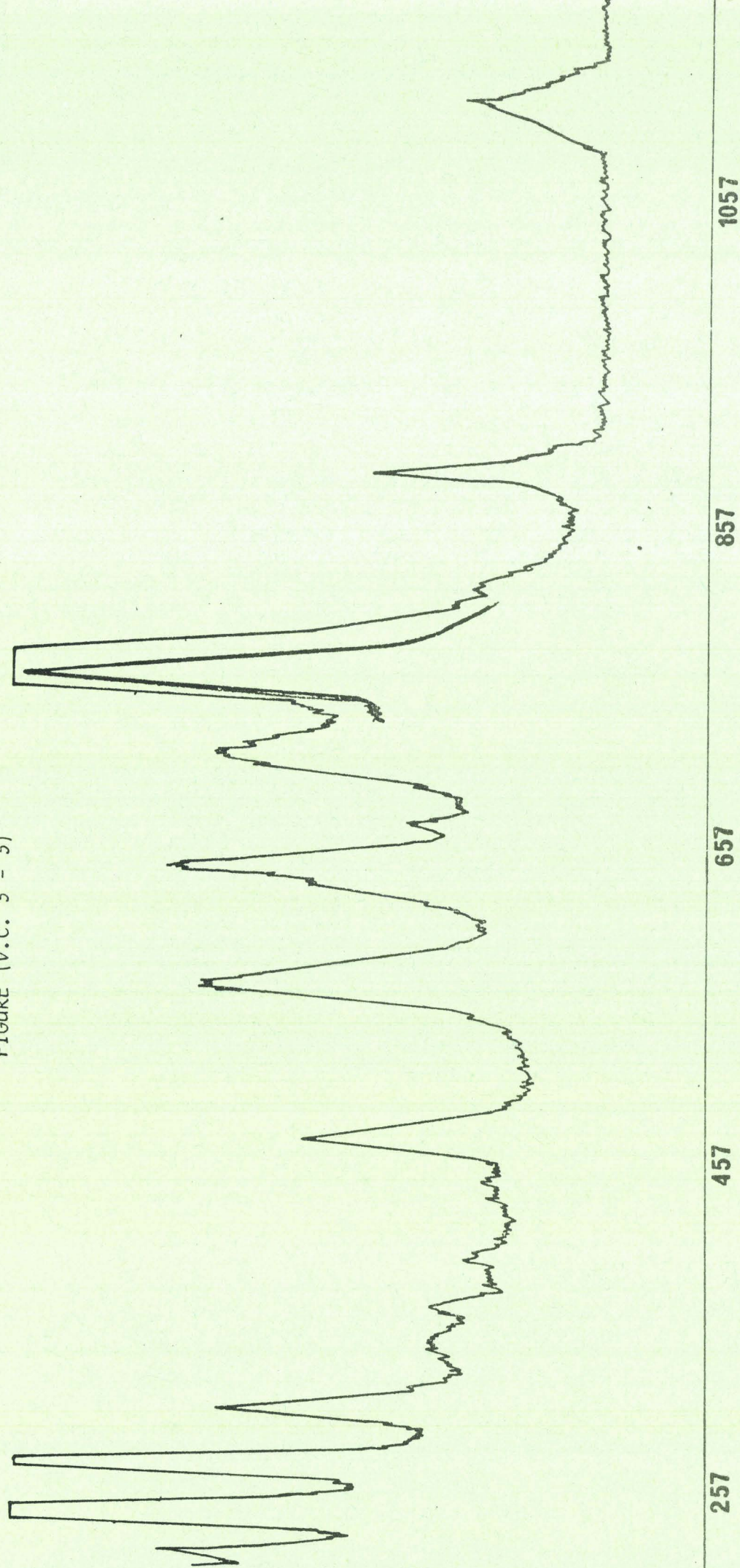
FIGURE (V . C . 2 - 1)

Spectre Raman de NOPO_2F_2



BUS
LILLE

FIGURE (V.C. 3 - 3)

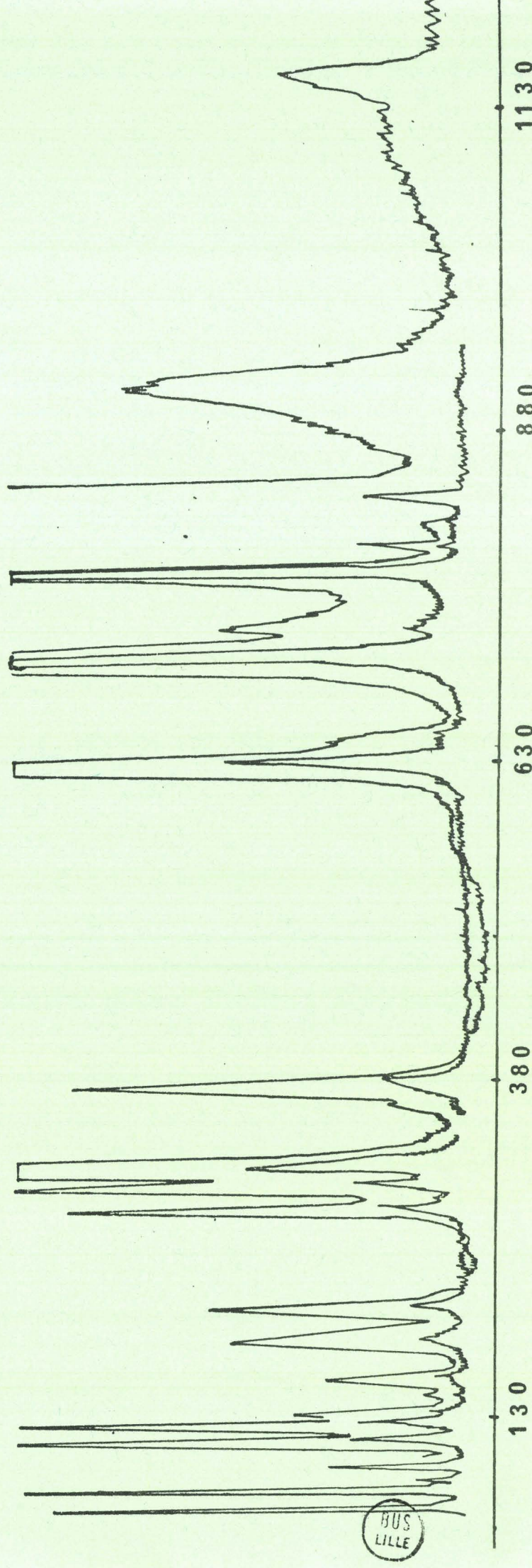


Spectre Raman de $\text{IO}_3\text{PO}_2\text{F}_2$



FIGURE (V.C. 3 - 2)

Spectre Raman de $\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$



spectre ir de $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$

