

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA



RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ

SÉTIF-1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE



DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

## Thèse

Présentée par

**Ait YOUCEF Hakima ép CHENAFI**

En vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Option : **GÉNIE CHIMIQUE**

## THÈME

*" Synthèse de nouveaux composés phosphorés à base de mélamine, caractérisation structurale et étude de leurs propriétés thermiques "*

Soutenue le: 25/05/2017

Devant le Jury Composé de:

Président	NACEF Saci	Professeur	U. F. ABBASSETIF-1
Rapporteur	CHAFAA Salah	Professeur	U. F. ABBAS SETIF-1
Examinatrice	DJEDOUANI Amel	Professeur	E. N. S. CONSTANTINE
Examineur	MESSIKH Nabil	MCA	U. 20 AOUT SKIKDA
Examineur	HACHAMA Kamel	MCA	U. D.B. KHEMIS MILIANA
Examineur	BOUCHAMA Abdelaziz	MC A	U. F. ABBAS SETIF-1
Invité	BOURZAMI Riadh	MC B	U. F. ABBASSETIF-1

## **REMERCIEMENTS**

*Je tiens tout d'abord à remercier ALLAH qui m'a donné le courage pour réaliser ce modeste travail et le mener jusqu'au bout.*

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein de laboratoire d'Électrochimie des matériaux moléculaires et complexes (LEMMC), Département de Génie des procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat ABBAS Sétif-1, sous la direction de Professeur Salah Chafaa. Je tiens particulièrement à le remercier pour ses précieux conseils et pour la confiance qu'il m'a accordée pendant toute la réalisation de ma thèse, c'est avec une extrême gentillesse, qu'il a toujours fait preuve d'une grande disponibilité. Mes remerciements les plus respectueux vont également à monsieur S. Nacef Professeur à l'université F. ABBAS Sétif -1 pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*J'exprime toute ma gratitude à madame A. DJEDOUANI, Professeur à l'École Normale Supérieure de Constantine, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et juger ce travail.*

*Je tiens à exprimer tous mes remerciements à monsieur N. MESSIKH, Maître de Conférences " A " à l'université 20 Août 1955 Skikda pour avoir accepté de faire partie du jury.*

*Je tiens à remercier infiniment monsieur K. HACHAMA Maître de Conférences " A " à l'université Djilali Bounaama Khemis miliana pour avoir accepté d'examiner et d'enrichir ce travail.*

*Mes sincères remerciements vont également au Docteur A. BOUCHAMA, Maître de Conférences " A " à l'université F. ABBAS Sétif -1 d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.*

*Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements au Professeur L. OUAHAB Directeur de recherche CNRS Université de Rennes1 de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de l'aide qu'il m'a apporté concernant les études cristallographiques, les analyses EDS, MEB, IR, UV-Vis de solide et RMN.*

*J'adresse surtout, mes plus vifs et sincères remerciements aux Professeurs S.KERAGHEL, D.ABDI, F. BENGHANEM, R. DOUFNOUNE, M. MAAMACHE, F. RIAHI et au Docteur A. MADANI pour leurs encouragements et leurs aides.*

*Je remercie chaleureusement mes collègues Docteur R. BOURZAMI et N. CHAFAI pour leur précieuse aide, leur gentillesse et leurs efforts bénéfiques.*

*Merci également à toutes les personnes avec qui j'ai partagé paillasse, matériels, conseils techniques et/ou discussions triviales pendant des durées variables sans oublier les ingénieurs de laboratoire LEMMC, Mesdames: R. Souad et B. Fouzia.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail,*

*Je tiens à exprimer mes plus profonds et sincères remerciements à mon mari pour sa compréhension, son aide et sa patience.*

*Enfin, que tous, celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici mes vifs remerciements.*

# **SOMMAIRE**

<b>Introduction générale</b> .....	01
------------------------------------	----

## **Chapitre I : Rappels bibliographique**

I. Généralités sur les composés phosphorés .....	04
I.1. Acide phosphorique .....	06
I.2. Acide phosphoreux.....	08
I.3. Composés phosphatés.....	08
I.4. Phosphonates et acides phosphoniques.....	09
I.5. Acides $\alpha$ -aminophosphoniques.....	12
II. 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazine (mélamine) .....	13
III. Sels de mélaminium.....	15
IV. Matériaux hybrides organique-inorganique.....	16
Références.....	18

## **Chapitre II : Synthèse et Techniques de caractérisations**

I. Synthèse.....	24
I.1. Dispositif de synthèse.....	24
I.2. Réactifs et solvants utilisés.....	24
II. Techniques de caractérisation.....	25
II.1. Chromatographie sur couche mince (CCM).....	25
Méthodes spectroscopiques.....	25
II.2. Caractérisation par spectroscopie d'absorption Ultraviolet-visible (UV-vis).....	25
II.3. Spectrométrie Infra-rouge à Transformée de Fourier (FT-IR) et Raman (Diffusion Raman).....	26
II.4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) multi noyaux.....	28
II.5. Caractérisation morphologique (Microscopie électronique à balayage et spectrométrie à sélection d'énergie) .....	29
II.6. Diffraction des rayons X et détermination structurale sur monocristal (SDRX).....	30
II.7. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG-ATD).....	31
Références.....	33

### ***Chapitre III : Synthèse et étude structurale des composés phosphatés***

**Composé I:** Tetrakis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1,3-diium) bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) pentakis (monohydrogénophosphate) tetrahydrate,  $4C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$  ( $4M^{2+}2M^+5P^{2-}4H_2O$ )

Introduction.....	34
I. Synthèse.....	35
II. Résultats et discussion.....	36
II.1. Protonation du cation organique.....	36
II.2. Résolution structurale.....	36
Etude cristallographique.....	36
II.3. Caractérisation spectroscopique.....	42
II.3.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.....	42
II.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	43
II.3.3. Caractérisation par spectroscopie par Raman.....	44
II.3.4. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) multi noyaux.....	46
a) RMN $^1H$ .....	46
b) RMN $^{13}C$ .....	46
c) RMN $^{31}P$ .....	47
II.4. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).....	48

**Composé II:** Bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1,3-diium) bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) pentakis (monohydrogenphosphate) trihydrate,  $2C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 3HPO_4^{2-} \cdot 3H_2O$  ( $2M^{2+}2M^+3P^{2-}3H_2O$ )

I. Synthèse.....	49
II. Résultats et discussion.....	50
II.1. Résolution structurale.....	50
Etude cristallographique.....	50
II.2. Caractérisation spectroscopique.....	52
II.2.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.....	52
II.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	54
II.2.3. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	54
II.2.4. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) multi noyau.....	56
a) RMN $^1H$ .....	56
b) RMN $^{13}C$ .....	57

c) RMN <sup>31</sup> P.....	58
II.3. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).....	58
<b>Composé III:</b> Tetrakis (2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin-1,3-dium) bis (2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin-1-ium) pentakis (monohydrogenphosphate) tetrahydrate, 4C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>2+</sup> ·2C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> ·5HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ·4H <sub>2</sub> O (4AC <sup>2+</sup> ·2AC <sup>+</sup> ·5P <sup>2-</sup> ·4H <sub>2</sub> O)	
I. Synthèse.....	60
II. Résultats et discussion.....	60
II.1. Résolution structurale.....	61
Etude cristallographique.....	61
II.2. Caractérisation spectroscopique.....	64
II.2.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.....	64
II.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	65
II.2.3. Caractérisation par spectroscopie par Raman.....	66
II.2.4. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) multi noyaux.....	67
a) RMN <sup>1</sup> H .....	67
b) RMN <sup>13</sup> C.....	67
c) RMN <sup>31</sup> P.....	68
II.3. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).....	69
Conclusion.....	69
Références.....	70

## ***Chapitre IV : Synthèse et détermination structurale des composés acides***

### ***α-aminophosphoniques***

Introduction.....	72
- <b>Composé IV:</b> 2,4,6-Triacide α-méthylaminophosphonique-1,3,5-triazine	
I. Synthèse.....	73
II. Résultats et discussion.....	74
II.1. Caractérisation par microanalyse électronique ( EDS ).....	74
II.2. Caractérisation spectroscopique.....	74
II.2.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.....	74
II.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	75
II.2.3. Caractérisation par spectroscopie par Raman.....	76
II.2.4. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) multi noyau.....	77
a) RMN <sup>1</sup> H.....	77

b) RMN <sup>31</sup> P.....	78
II.3. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).....	79
<b>Composé V: 2,4,6-Triacide α-o-hydroxyphenylaminophosphonique-1,3,5-triazine</b>	
I. Synthèse.....	80
II. Résultats et discussion .....	80
II.1. Caractérisation par microanalyse électronique ( EDS ).....	80
II.2. Caractérisation par spectroscopie.....	81
II.2.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.....	81
II.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	82
II.2.3. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) multi noyaux.....	84
a) RMN <sup>1</sup> H.....	84
b) RMN <sup>31</sup> P.....	84
II.3. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).....	85
Conclusion.....	86
Références .....	87

### ***Chapitre V : Comportement thermique des composés synthétisés***

Introduction .....	88
Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG-ATD).....	90
I. 4C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> <sup>2+</sup> . 2C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>6</sub> <sup>+</sup> . 5HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . 4H <sub>2</sub> O (composé <b>I</b> ).....	90
II. 2C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> <sup>2+</sup> . 2C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>6</sub> <sup>+</sup> . 3HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . 3H <sub>2</sub> O (composé <b>II</b> ).....	91
III- 4C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>2+</sup> . 2C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> . 5HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . 4H <sub>2</sub> O ( composé <b>III</b> ) .....	92
IV-,4,6-Triacide α-méthylaminophosphonique-1,3,5-triazine (composé <b>IV</b> ).....	93
V- 2,4,6-Triacide α-o-hydroxyphenylaminophosphonique-1,3,5-triazine (composé <b>V</b> ).....	94
Conclusion.....	95
Références .....	96
<b><i>Conclusion générale et perspectives</i></b> .....	98

## INTRODUCTION GENERALE

La chimie de phosphore connaît actuellement un engouement certain lié à un potentiel important de croissance, elle est une science très ancienne au vu des diverses propriétés de cet élément, elle recouvre un domaine très vaste qui s'étend de la recherche fondamentale jusqu'aux applications industrielles, elle est devenue une science à part entière. Sa technologie et ses applications scientifiques sont nombreuses, variées et en plein essor surtout durant ces dernières années. Aucun organisme vivant n'échappe à l'utilisation du phosphore, il est très répandu et se trouve partout dans la nature: dans les sols et dans les eaux de drainage, soit à l'état de sels minéraux, ou sous forme de combinaisons complexes avec la matière azotée du sol.

La chimie organique d'hier s'étend aujourd'hui aux molécules inorganiques et aux macromolécules et aux molécules biologiques. Elle crée des édifices plus ou moins complexes jusqu'à l'élaboration d'une chimie supramoléculaire fondée sur des interactions diverses entre molécules et explique leurs propriétés.

Par ailleurs, la synthèse organique fait de plus en plus appel aux réactifs phosphorés : la fixation sur une molécule organique d'un groupement phosphoré qui par exemple peut-être un reste phosphate peut jouer selon la nature de celui-ci le rôle du groupe protecteur, de groupe activant, de groupe partant, et ainsi orienter sélectivement l'action d'un réactif. Dans un autre type de réaction, la molécule recherchée peut résulter directement de l'action d'un composé phosphoré sur un substrat, par exemple la réduction d'un époxyde en éthylénique par les dérivés de phosphore trivalent.

Les composés phosphorés font l'objet d'un intérêt croissant et de nombreuses études en regard d'un nombre très grand d'applications, depuis longtemps, il a été montré qu'ils améliorent la résistance au feu de matériaux contenant un taux élevé d'oxygène. Il se forme à la surface du matériau une couche carbonée susceptible d'entraîner simultanément une diminution significative de la chaleur dégagée par le matériau lors de la combustion, ce qui traduit un effet isolant thermique de cette couche. Les composés phosphorés constituent l'une des grandes catégories des retardateurs de flamme utilisés dans les polymères sous différentes formes (phosphore rouge, phosphates, phosphonates, phosphites, phosphines...). Le comportement thermique des composés synthétisés représente une part importante de ce travail.

La synthèse et les caractérisations structurales, morphologiques, chimiques et thermiques de nouveaux matériaux moléculaires sont par conséquent une étape nécessaire à la compréhension de ces phénomènes et sont en relation avec leurs applications soit à l'échelle laboratoire ou industrielle.

C'est dans ce cadre que le travail de cette thèse a été orienté sur la synthèse de nouveaux composés phosphorés à base de mélamine, cinq nouveaux composés ont été obtenus et caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimique et nous intéressons à la combinaison des propriétés optiques et thermiques.

Le manuscrit de cette thèse est constitué de cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous introduisons des notions sur la chimie de phosphore et généralités sur les composés phosphorés ainsi que la mélamine et ses dérivés.

Le deuxième chapitre est relatif aux méthodes et techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre décrit la synthèse de trois nouveaux composés phosphatés ioniques possédant des comportements physiques spécifiques pouvant résulter d'un couplage de propriétés (organique-inorganique), leur étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal complété par une caractérisation spectroscopique, UV-vis, FT-IR, FT-Raman, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  et leur morphologie par le MEB. Dans cette partie nous présenterons aussi la description des liaisons hydrogène qui sont responsables de la stabilité et la cohésion de ces composés semi-organique.

Le quatrième chapitre porte sur la synthèse et l'étude structurale par EDS, UV-Vis, FT-IR, FT-Raman, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  et leur morphologie par le MEB.

Dans le dernier chapitre, nous présentons le comportement thermique de chaque de ces nouveaux composés synthétisés, deux techniques couplés ATG/ATD ont été utilisées à cet effet.

Les cinq nouveaux composés phosphorés synthétisés à base de la mélamine et étudiés au cours de ce travail sont :

- Tetrakis(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1,3-diium) bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) pentakis (monohydrogénophosphate) tetrahydrate.
- Bis(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1,3-diium) bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) tris (monohydrogénophosphate) trihydrate.
- Tetrakis(2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin-1,3-diium) bis(2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin-1-ium) pentakis (monohydrogénophosphate) tetrahydrate.

- 2,4,6-Triacide  $\alpha$ -méthylaminophosphonique-1,3,5-triazine.
- 2,4,6-Triacide  $\alpha$ -o-hydroxyphenylaminophosphonique-1,3,5-triazine.

En conclusion, nous ferons le bilan des résultats obtenus dans ce travail en soulignant les caractéristiques générales de ces composés et nous donnerons les perspectives que ce travail laisse envisager.

Une partie de ce travail a fait l'objet d'une publication internationale dans la revue: Journal of Molecular Structure, Vol. 1123 n° 5 P. 138-142, 2016.

## **I. Généralités sur les composés phosphorés**

De nos jours, la chimie de phosphore offre un large champ d'applications scientifiques, elle est devenue une science à part entière. Sa technologie et ses applications scientifiques sont nombreuses, variées et en plein essor surtout durant ces dernières années. Ainsi, on peut citer quelques domaines d'applications : biologie, agroalimentaire, énergie, etc. Les dérivés phosphorés sont aussi utilisés comme retardateurs de flamme: par modification de surface ou la formation d'une couche protectrice.

Il semble que l'alchimiste arabe Alchid Bechil, (XII<sup>e</sup> siècle) connaissait déjà le phosphore. Officiellement il a été découvert en 1669 dans l'urine humaine par Henning Brand, un alchimiste allemand également à la recherche de la pierre philosophale. Il a isolé cet élément en traitant une grande quantité d'urine par évaporations et distillations successives. Enfin par chauffage prolongé, il a constaté la présence d'une matière solide déposée sur les parois de ses cornues. Ce dépôt présentait la caractéristique d'émettre une lumière blanchâtre dans le noir en présence d'air (d'où le nom de phosphore : du grec phos, lumière et phoros, celui qui porte). Vers 1690, l'anglais Robert Boyle a amélioré le procédé: l'adjonction de silicate donne des scories, à partir desquelles il était plus facile d'obtenir le phosphore. Il est maintenant extrait de roches ayant un fort contenu en phosphates. Ces roches existent partout dans le monde et le phosphore représente quantitativement le onzième élément parmi les constituants de la croûte terrestre [1].

Le phosphore est la base de certains produits pharmaceutiques et peut être utilisé dans l'alimentation animale, dans la fabrication de détergents, la conservation des aliments et bien d'autres applications encore. Le travail de Flanigen et al [2] a indiqué que le phosphore pourrait être employé dans les cadres des structures poreuses, et il a inspiré la synthèse d'un grand nombre de matériaux originaux de cadre ouvert.

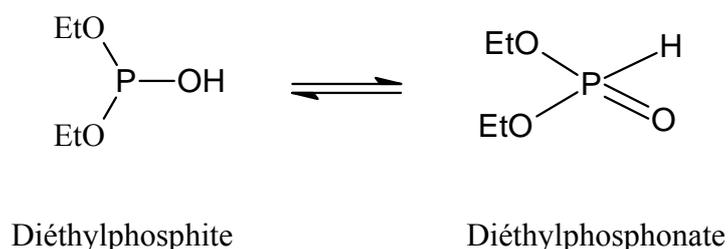
C'est ainsi que les dérivés organiques du phosphore sont depuis longtemps largement utilisés dans la technique comme réactifs de flottation, plastifiants, matières premières pour la préparation des matières plastiques incombustibles, catalyseurs de polymérisation, surfactants, additifs d'essences et huiles de graissage dans l'industrie pétrochimique et comme solvants industriels sélectifs. L'activité biologique et

pharmacologique plus récemment explorée confère la possibilité de les utiliser comme insecticides, chimio stérilisants, fongicides, herbicides, et dans la thérapeutique [3]. Les dérivés trivalents du phosphore correspondent à une classe extrêmement réactive de composé. On peut les classer en plusieurs familles suivant la nature des groupes entourant l'atome de phosphore.

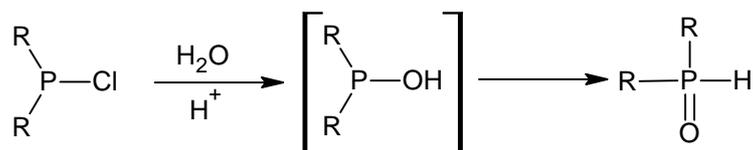
Dérivés correspondants:

	Acide phosphoreux	Esters	Halogénures	Amides
	$P(OH)_3$ Instable	$P(OR)_3$ Phosphite	$PX_3$	$P(NR_2)_3$
	↓			
	$\begin{array}{c} HO \\ \diagdown \\ P \\ \diagup \\ HO \end{array} \begin{array}{c} \\    \\ O \end{array} \begin{array}{c} -H \\ \\ \end{array}$			
	Acide Phosphonique			
Phosphoneux ou hypophosphoreux	$RP(OH)_2$ Instable	$RP(OR')_2$ Phosphonites	$RPX_2$	$RP(NR'_2)_2$
	↓			
	$\begin{array}{c} HO \\ \diagdown \\ P \\ \diagup \\ H \end{array} \begin{array}{c} \\    \\ O \end{array} \begin{array}{c} -H \\ \\ \end{array}$			
	Acide Phosphinique			
Phosphineux	$R_2 POH$ Instable	$R_2POR'$ Phosphintes	$R_2PX$	$R_2PNR'_2$
	↓			
	$\begin{array}{c} R_2 \\   \\ P \\    \\ O \end{array} \begin{array}{c} -H \\ \\ \end{array}$			
	Oxyde de phosphine			
Phosphine	$RPH_2$ (Primaire)	$R_2PH$ (Secondaire)	$R_3P$ (Tertiaire)	

Les dérivés phosphoreux, phosphoneux et phosphineux ne sont pas connus sous forme tricordonnée, en effet un groupe hydroxyle lié à un atome de phosphore trivalent est instable et il évolue vers la structure stable comportant un groupe phosphoryle dans laquelle l'atome de phosphore est tétravalent, seuls les esters, les halogénures et les amides correspondants sont connus et isolables. D'une manière analogue, les diesters de l'acide phosphoreux sont également instables et existent en réalité sous forme de diesters de l'acide phosphonique.



L'hydrolyse d'un halogénure de l'acide phosphineux conduira non pas à l'acide attendu, mais à un oxyde de phosphine.

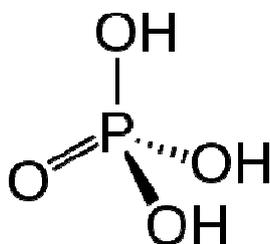


L'atome de phosphore des composés tricoordinés à un double caractère donneur et accepteur, qui est désigné par le terme "biphilicité". Cela signifie que le phosphore est susceptible de donner un doublet pour former une liaison et simultanément d'accepter d'autres électrons pour former une seconde liaison  $\pi$  ou  $\sigma$ .

### I.1. Acide phosphorique

L'acide phosphorique ou acide orthophosphorique (o-phosphorique) (figure I-1) est un oxacide à base de phosphore de formule  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . C'est un triacide. Il intervient souvent en minéralogie, il constitue la matière première de base pour la production de phosphates (ou sels phosphatés) et a une importance capitale en

biochimie. A température ambiante, l'acide phosphorique est un solide cristallin qui fond à 42,35 °C. Il est ordinairement stocké et vendu sous forme de solution finale. C'est un acide minéral obtenu par traitement du minerai de phosphate ou par combustion du phosphore.



**Figure I-1:** acide phosphorique

### **Applications**

L'acide phosphorique sous forme de solution aqueuse est utilisé dans la fabrication de plusieurs engrais contenant du phosphore, la fabrication de détergents et de diverses formes de phosphates, la synthèse de produits pharmaceutiques le traitement, les produits de nettoyage tels que les détartrants pour cuvettes et urinoirs, la synthèse d'ignifugeants pour textiles, les catalyses acides en pétrochimie et les produits à polir le métal des eaux usées etc... Après la découverte des recherches effectuées par G.Schrader sur la synthèse des composés phosphoriques et thiophosphororganiques toxiques (composés utilisables comme insecticides [4]) un développement impétueux prend naissance dans le monde entier.

Il convient de noter que la presque totalité des constituants biologiques sont des dérivés oxygénés de l'acide phosphorique, un des premiers composés d'importance physiologique découvert, parmi les dérivés organiques de l'acide phosphorique, est la lécithine, qui a été isolée dès 1845 [5]. Depuis cette date, on a découvert des constituants biologiques contenant non seulement la liaison P–O, mais aussi les liaisons P–N, P–S et P–C. La liaison P–C est incorporée dans les dérivés de l'acide  $\beta$ -aminophosphonique [6] et dans l'antibiotique phosphomycine [7].

## I.2. Acide phosphoreux

L'acide phosphoreux ou acide orthophosphoreux (figure I-2) est un diacide diprotique, l'hydrogène directement lié à l'atome de phosphore central n'étant pas ionisable. Une formule chimique plus logique pour l'acide phosphoreux est  $\text{HPO}(\text{OH})_2$  (structure tétraédrique), puisqu'il n'y a pas réellement trois groupes hydroxyle  $-\text{OH}$  dans cet acide, dont le tautomère  $\text{P}(\text{OH})_3$  semble très minoritaire. Il est un intermédiaire dans la préparation d'autres composés du phosphore.

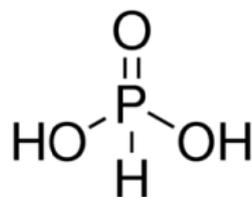


Figure I-2: acide phosphoreux

### Applications

L'utilisation la plus importante de l'acide phosphoreux est la production des phosphonates qui sont utilisés dans le traitement de l'eau, il est également utilisé pour la préparation de sels de phosphite, tels que le potassium phosphite.

## I.3. Composés phosphatés

La chimie du phosphate fut développée rapidement au cours des quarante dernières années, ce développement peut s'expliquer par plusieurs facteurs, le progrès des analyses chromatographiques et surtout l'amélioration de l'analyse de diffraction structurale aux rayons X qui ont été des outils fondamentaux de résolution structurale. Mais ce regain d'intérêt s'explique également par les applications des phosphates eux-mêmes. Si leur usage traditionnel est les adjuvants alimentaires, les engrais et les détergents, un grand nombre d'autres nouveaux domaines de recherche ont été considérablement améliorés grâce à de nouveaux matériaux de phosphate [8].

## **Applications**

Les phosphates ont des domaines d'applications multiples. Ils interviennent dans la biologie, l'écologie, l'alimentation et le secteur industriel. En raison de la richesse structurale des phosphates, les propriétés physicochimiques qui leur sont associées sont très variées. Elles sont liées aussi bien à la nature du ou des éléments associés aux groupements phosphates qu'au degré d'ouverture de la charpente formée, qui peut être dense, ouverte voire même microporeuse. Les phosphates ne possèdent pas des propriétés fongicides, mais sont des excellents fertilisants.

Les phosphates forment une classe importante de matériaux dont de nombreuses familles présentent une grande originalité structurale [9-18]. Cette originalité résulte du comportement chimique du groupement phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  qui, à l'état solide, doit s'associer avec d'autres éléments A et/ou M pour former des composés stables. On distingue des éléments A de valence +2 formant des liaisons ioniques avec les groupements phosphates et des éléments M de valence plus grande formant des liaisons plutôt iono-covalentes.

Les phosphates cristallisés constituent une large et diverse famille structurale allant des orthophosphates aux polyphosphates [19]. En plus de leurs caractéristiques cristallographiques, certains possèdent des propriétés physiques remarquables qui ont conduit à de nombreuses applications par exemples: conductivité ionique [20,21], propriétés d'optique non linéaire [22-24], de nombreux phosphates constituent des structures hôtes pour des ions actifs en luminescence pour des dispositifs dans l'éclairage, la visualisation [25], etc...

### **I.4. Phosphonates et acides phosphoniques**

Une catégorie de dérivés du phosphore sont les composés organophosphorés, ils constituent une classe importante de composés de grande activité dans différents domaines industriels, agricoles et médicales, actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme : huiles additives, insecticides, agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, agents complexant ou extractant...etc. Les phosphonates (figure I-3a) et les acides phosphoniques (Figure I-3b) sont les composés les plus importants de cette catégorie.

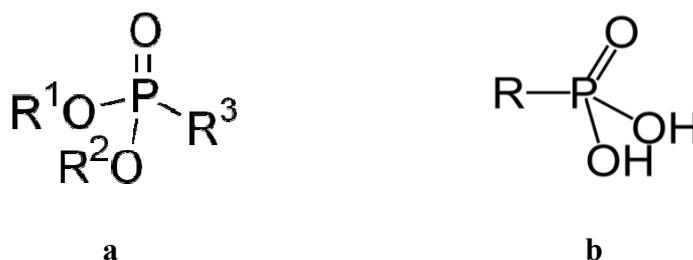


Figure I-3: a) phosphonates

b) acides phosphoniques

Leur utilisation dans une variété d'applications est bien documentée et leur importance dans un éventail de domaines ne fait qu'augmenter. Ces dernières années, une attention particulière a été portée à la synthèse des esters  $\alpha$ -aminophosphonates (figure I-4a) et des acides  $\alpha$ -aminophosphoniques (figure I-4b) qui sont connus comme analogues aux acides aminés (figure I-4c) ce qui leur donne un spectre d'activité antibiotique [26], antibactérien [27-29], antiviral [30] et herbicide [31].

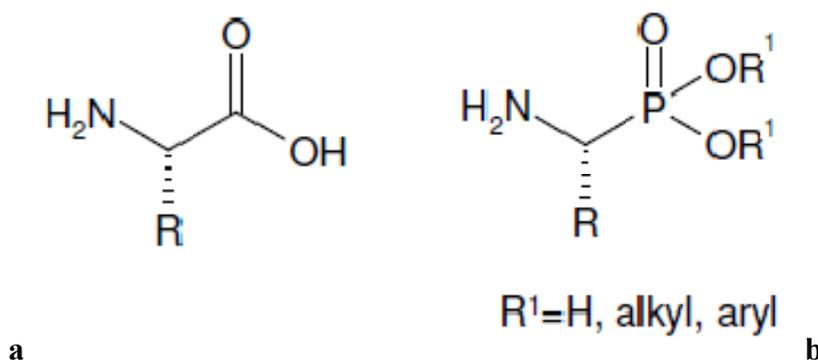
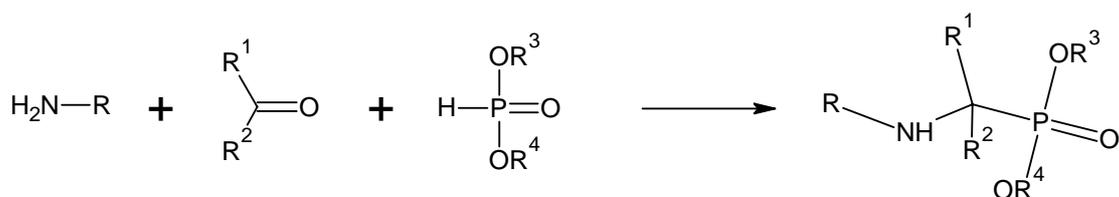


Figure I-4: a) acides aminés esters b)  $\alpha$ -aminophosphonates ,  $\alpha$ -amino acides phosphoniques ( R = H )

### Synthèse

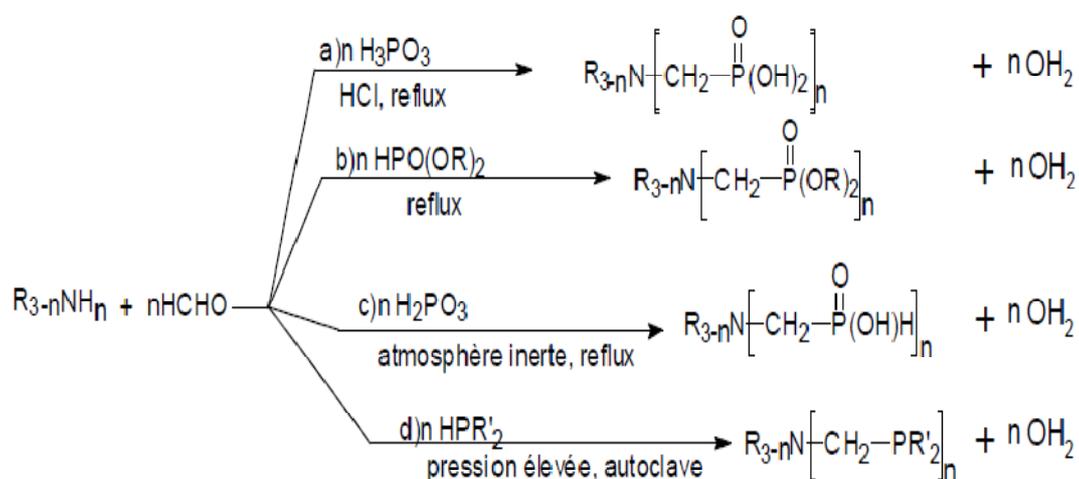
La voie principale d'accès aux  $\alpha$ -amino acides phosphoniques est une réaction à trois composants connus sous le nom de Kabachnik-Fields [32-35] (figure I-5). Elle met en jeu un aldéhyde, l'acide phosphoreux et l'ammoniac ou une amine selon la réaction suivante:



**Figure I-5:** réaction de Kabachnik-Fields

Pour la synthèse de ces molécules, il existe de nombreuses méthodes pour introduire la fonction amine dans des molécules organiques [36]. La réaction de type Mannich (figure I-6) qui est présentée ci-dessous est une des meilleures méthodes et présente de nombreux avantages :

- Elle permet d'accéder à différents types de fonctions (acides phosphoniques, phosphiniques, phosphines) suivant le type de précurseurs utilisés.
- Cette réaction utilise comme substrat une amine primaire ou secondaire. La fonction azotée peut intervenir au niveau de la complexation.



**Figure I-6:** réaction de type Mannich

Plusieurs méthodes de synthèse des acides  $\alpha$ -aminophosphoniques ont été rapportées [37-44].

## **Applications**

Les acides phosphoniques sont connus tant qu'agents efficaces de chélation bidentate et tridentate avec les ions métalliques, ils jouent un rôle très important dans la protection de l'environnement à cause de leur capacité de former des complexes stables avec les métaux de transition et lourds. La stabilité du métal dans les complexes augmente avec l'augmentation du nombre de groupement acide phosphonique [45-47]. Ils sont également employés de plus en plus dans la médecine pour traiter les diverses maladies de métabolisme d'os et de calcium et comme porteurs pour des radionucléides dans le traitement de cancer d'os.

### **I.5. Acides $\alpha$ -aminophosphoniques**

Les acides aminophosphoniques fonctionnalisés en position  $\alpha$  particulièrement sont des intermédiaires utiles pour la préparation de composés médicinaux. Ils sont considérés comme une classe importante de composés, car ils présentent plusieurs activités biologiques intéressantes. Leur structure rappelle en effet celle des  $\alpha$ -aminoacide.

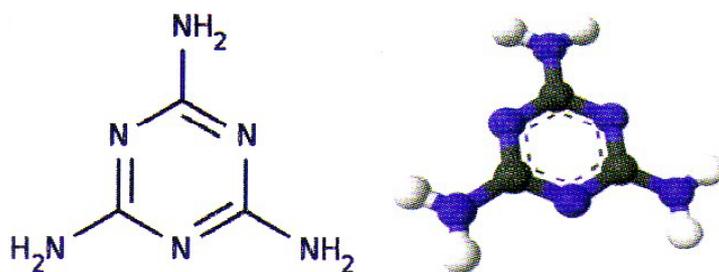
La chimie des acides  $\alpha$ -aminophosphoniques nourrit également la recherche pharmacologique et trouve de nombreuses applications dans la synthèse de molécules bioactives et de produits naturels. Ils trouvent de nombreuses applications en tant qu'analogues de peptides, qu'agents antibiotiques et pharmaceutiques et en tant qu'inhibiteurs enzymatiques peptidiques ou non peptidiques, dérivés par exemple d'un seul acide aminé. Ainsi, une série d'acides phosphoniques dérivés de la (S)-(4-phényl)phénylalanine a été étudiée dans le but d'optimiser la structure d'un inhibiteur de l'endopeptidase neutre. Cette protéine de zinc membranaire est impliquée dans la dégradation d'une hormone vasodilatatrice et son inhibition pourrait ainsi prévenir l'hypertension et le risque d'infarctus [48-51].

Les champs d'application des phosphates, phosphonates, phosphinates et autres phosphines, sont extrêmement nombreux et touchent pratiquement l'ensemble des aspects de la vie de tous les jours [52]. Outre le domaine médical, ces acides et leurs dérivés sont également utilisés comme des inhibiteurs de la corrosion, et ligands pour la construction des agents de contraste résultant de leurs propriétés chélatantes [53]. Par conséquent, beaucoup d'études sur la chélation des cations métalliques ont

été menées pour déterminer des propriétés des acides aminophosphoniques et leurs dérivés [54-56]. Le traitement de surface métallique et plus précisément la protection du fer contre la corrosion est une nouvelle application de cette classe de composés. Il y aura formation d'une couche protectrice mince. C'est une couche d'adsorption multimoléculaire dense qui bloquera la dissolution du fer, et empêchera par la suite le phénomène de corrosion indésirable [57].

## II. Triamino-2,4,6-triazine-1,3,5 (mélamine)

La 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine (figure I-7) en nomenclature IUPAC est un composé organique plus connue sous le nom de mélamine, est le dérivé le plus connu de la 1,3,5-triazine ou s-triazine, est un hétérocycle aromatique de formule semi-développée  $C_3N_3(NH_2)_3$ . Sa structure moléculaire consiste en un hétérocycle à 6 où alternent trois atomes de carbone avec trois atomes d'azote, chaque atome de carbone est lié à l'azote d'un groupe amine ( $-NH_2$ ). C'est un produit cristallisé stable avec un point de fusion de 345 °C. Cependant aux environs de 250 °C la sublimation peut survenir. Elle a été préparée et décrit par le chimiste allemand Justus Von Liebig en 1834 en chauffant un mélange de thiocyanate de potassium et de chlorure d'ammonium [58], sa structure moléculaire a été publiée par A.W. Von Hofmann en 1885.



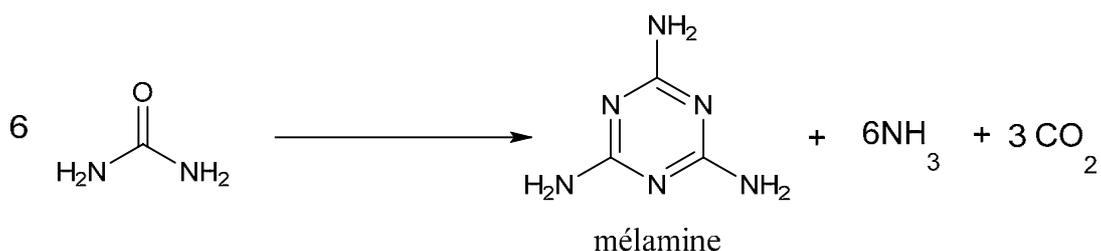
**Figure I-7:** 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine: structure développée et structure 3 D

### Synthèse

Au début des années 1940 Mackay a découvert que la mélamine pourrait également synthétiser à partir de la décomposition thermique de l'urée et aujourd'hui, elle se produit industriellement avec cette méthode. Jusqu'à 1960, la mélamine a été fabriqué à partir de dicyandiamide dans des autoclaves dans des procédés discontinus.

En 1960 Allied Chemical exploité la première usine de mélamine haute pression à base d'urée.

La mélamine peut être obtenu à partir de trois matières premières différentes; l'urée, le dicyandiamide et le cyanure d'hydrogène. Seulement les deux processus d'urée de dicyandiamide ont été commercialisés. Cependant, aujourd'hui la plupart des fabricants industriels utilisent l'urée pour produire la mélamine selon le schéma réactionnel suivant:



### Applications

La mélamine est un produit chimique industriel important, elle est employée principalement comme produit de départ pour la fabrication des résines synthétiques, et elle est un intermédiaire pour d'autres produits. La réaction de la mélamine avec le formaldéhyde donne des résines thermodurcissables d'importance industrielle. La résine de mélamine est utilisée dans les peintures automobiles, qui ont été examinés par Zieba-Palus [59].

La mélamine et ses dérivés sont largement utilisés comme produits chimiques industriels pour la fabrication de colorants, de matières plastiques renforcés, des textiles, des engrais et ses polymères jouent un rôle important dans les applications technologiques, les peintures automobiles, composé de moulage en feuille etc [60-64]. Elle est également utilisée dans la modification chimique de l'amidon, ce qui conduit à des produits qui sont capables d'éliminer des ions de métaux lourds à partir des eaux usées industrielles, et elle est largement utilisée dans la fabrication de composés de poids moléculaire élevé et dans la fabrication des pesticides[65-68].

La mélamine manifeste d'excellentes propriétés retardatrices de flamme à cause de sa faculté à interférer avec l'oxygène, la chaleur fournie et le combustible [69]. Dans un premier temps, la mélamine peut retarder l'ignition par dissipation

d'énergie à travers un processus de dissociation endothermique qui est suivi, dans le cas des sels de mélamine, par la sublimation endothermique de la mélamine aux environs de 350 °C. L'effet de dissipation d'énergie est généré par une décomposition de la mélamine en phase vapeur avec formation de produits intermédiaires. La mélamine peut être considérée comme une faible source de combustible conduisant également à un gaz inerte, l'ammoniac, qui est libéré lors de la décomposition de la mélamine non sublimée.

Les triazines sont des composés aromatiques, leur énergie de résonance est bien plus basse que celle du benzène, rendant les substitutions électrophiles aromatiques difficiles, et les substitutions nucléophiles aromatiques plus fréquentes.

La mélamine est une molécule intéressante dans le domaine de l'ingénierie de cristal [70-72] et la chimie supramoléculaire [73-79].

### **III. Sels de mélaminium**

La mélamine est une base organique qui est capable de former des sels stables avec la plupart des acides organiques et inorganiques. Un grand nombre de ces sels, tels que ceux avec l'acide borique, l'acide phosphorique, l'acide polyphosphorique, l'acide cyanurique, et l'acide sulfurique, sont soit commerciales ou peuvent être viables comme additifs ignifuges. Plusieurs chercheurs ont déjà étudié le comportement thermique de la mélamine et ses sels [80-83]. La présence de cycle de triazine dans leur structure donne une meilleure stabilité hydrolytique et thermique [84]. La mélamine et ses sels sont largement utilisés dans la formulation des systèmes d'additifs ignifuges pour les matériaux polymériques [85-87].

La mélamine agit en diminuant la chaleur dégagée par la combustion et fournit des gaz contenant de l'azote; ceux-ci diluent l'oxygène et favorisent l'extinguibilité du processus. Selon la nature des sels de mélamine introduits dans le polymère, les propriétés thermiques sont modifiées et dépendent du type d'acide qui se dégage lors de la décomposition du dérivé de la mélamine tel que : l'acide cyanurique pour le cyanurate de mélamine.

**Application**

Les cristaux de sels de mélaminium présentent des propriétés intéressantes. Certains sels de mélamine présentent un comportement optique non linéaire [88-90]. La mélamine, ses dérivés et ces complexes les acides organiques et inorganiques peuvent développer des architectures supramoléculaires non covalentes bien définies via de multiples liaisons hydrogène, puisqu'elles contiennent des réseaux complémentaires de sites de liaison hydrogène [91-99].

Plusieurs investigations ont été faites pour obtenir des matériaux non centrosymétriques en vue d'applications en optique non linéaire (ONL). Afin de définir des règles précisant les conditions d'obtention de structures non centrosymétriques favorables aux effets non linéaires, R. Masse et al [100] ont développé récemment une stratégie d'ingénierie cristalline avec deux types de chromophores : le cation 2-amino-5-nitropyridinium et l'anion 4-nitrophénolate. Plusieurs cristaux hybrides organo-minéraux présentant d'excellents effets non linéaires du deuxième ordre ont ainsi été préparés [100,101].

**IV. Matériaux hybrides organique-inorganique**

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux de recherche sont consacrés à la préparation de matériaux hybrides organique-inorganique [102,103]. La grande variété de structures organiques associées à différents types de charges minérales a permis de préparer de nombreux matériaux pour différents domaines d'applications: l'optique, les adhésifs, la modification de surface, les membranes,... L'objectif d'une telle association est de combiner les propriétés complémentaires de chaque constituant en contrôlant la composition et la microstructure de ces matériaux.

De nos jours beaucoup d'attention a été donnée aux cristaux organiques-inorganiques hybrides en raison de leurs grandes hyper-polarisabilité et haute résistance au dommage laser par rapport aux matériaux inorganiques. Leur synthèse a attiré l'attention de plusieurs chercheurs à travers le monde entier ces dernières années à leur intense application.

Les matériaux hybrides sont des systèmes organo-minéraux ou biominéraux dans lesquels l'un des constituants (organique ou inorganique). Selon le type

d'interactions entre les phases organique et inorganique, on peut distinguer deux classes de matériaux hybrides:

La classe I : ce sont les systèmes hybrides dans lesquels les interactions entre les phases organiques (molécule, oligomère ou polymère) et inorganiques sont de type liaison hydrogène, Van der Waals ou liaison ionique. Ce sont dans tous les cas des interactions relativement faibles.

La classe II : il s'agit de matériaux hybrides dans lesquels les constituants organiques et inorganiques sont liés par des liaisons fortes (covalentes ou iono-covalentes). Parmi ces matériaux de classe II, nous pouvons trouver plusieurs dénominations, telles que ORMOSILS (ORganically MODified SILicates), ORMOCERS (ORganically MODified CERamics) ou POLYCERAM (POLYmeric CERAMics).

### **Les hybrides à bases de phosphates**

Les premiers travaux sur les composés hybrides à base de phosphate et de phosphite datent des années 80. Depuis, de nombreux travaux ont été consacrés à la conception et à la caractérisation de ces systèmes. On peut à ce propos citer les travaux de M. T. Averbuch-Pouchot et al [104], J. Baran et al [105], J.A. Paixao et al [106] ou encore W.T.A.Harrison et al [107].

Les matériaux hybrides à base de monophosphate utilisant une matrice organique constituent des matériaux de choix pour des applications variées en raison de leurs propriétés électroniques, mécaniques et thermiques.

Dans le cadre de notre étude, nous allons plus particulièrement nous intéresser aux matériaux hybrides de classe I, constitués de phosphate comme anions minéral et base azotées comme matrices organiques.

### **Applications**

Les applications de ces matériaux "nouveaux" couvrent des champs aussi variés que les propriétés de résistance mécanique, l'optique, l'électronique du solide [108,109]. Les composés hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire, ils interviennent dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène et peuvent servir de mimes expliquant certains mécanismes bio inorganiques.

**Références**

- [1] J. R. Van Wazer. Phosphorus and its compounds, Interscience Publishers, (1961)93.
- [2] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan and E. M. Flanigen, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982), 1146.
- [3] Almasi, L., Les composés thiophosphororganiques. Masson Paris. (1976) p (6-7, 38-39, 299-330).
- [4] Newallis, Peter, E., Chupp, John P., Leo C.D. Groenweghe Thionophosphine Sulfides. I, preparation and use in the Friedel-Crafts reaction, (1962) Vol. 27, p 3829-3831.
- [5] Gobley. Compt. Rend., (1845) 21,718; and J. Pr. Chem. 36 (1845), 257.
- [6] Grayson, Griffith, Topics in Phosphorus Chemistry. 4-Interscience Publ. New York, London, Sydney, (1967) p. 23.
- [7] Mata, Hernandez, Michales (1969). Science. 166-122.
- [8] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, Topics in Phosphate Chemistry, Ed. World Scientific Publishing Co. (1996).
- [9] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, Topics in Phosphate Chemistry, Ed. World Scientific Publishing Co., London-Singapore (1996).
- [10] A. Durif, Crystal Chemistry of Condensed Phosphates, Ed. Plenum Press, London (1995).
- [11] T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messino, T.R. Cannan, E. M. Flanigen, J. Amer. Chem. Soc. 104 (1982) 1146.
- [12] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, Chem. Mater., 4 (1992) 31-48.
- [13] B. Raveau, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 96 (1986) 419-448.
- [14] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, Topics in Phosphate Chemistry, Ed. World Scientific Publishing Co., London-Singapore (1996).

- [15] A. Durif, *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*, Ed. Plenum Press, London (1995).
- [16] T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messino, T.R. Cannan, E. M. Flaningen, *J. Amer. Chem. Soc.* 104 (1982) 1146.
- [17] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.*, 4 (1992) 31-48.
- [18] B. Raveau, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 96 (1986) 419-448.
- [19] A. Durif, *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*, Ed. Plenum Press. (1995).
- [20] L. O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 1822-1832.
- [21] J. B. Goodenough, H. Y. P Hong et J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.* 11 (1976) 203-220.
- [22] F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein et T. E. Gier, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4980-4985.
- [23] G. D. Stucky, M. L. F. Phillips et T. E. Gier, *Chem. Mater.* 1 (1989) 492-509.
- [24] M. J. Runkel, J. J. DeYoreo, W. D. Sell, et D. Milam, *Proc. SPIE.* 3244 (1998) 51-63.
- [25] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [26] Lejczak B., Kafarski P., Sztajer H., Mastalerz P., *J. Med. Chem.*, 29 (1986) 2212.
- [27] Grembecka J., Mucha A., Cierpicki T., Kafarski P., *J. Med. Chem.*, 46 (2003) 641.
- [28] Moore J. D., Sprott K. T., Hanson P. R., *J. Org. Chem.*, 67 (2002) 8123.
- [29] Liu W. S., Rogers C. J., Fischer A. J., Toney M. D., *Biochemistry*, 41 (2002) 12320.
- [30] Huang J., Chen R., *Heteroatom. Chem.*, 11 (2000) 480.
- [31] Chen T., He H. W., *J. Fluorine Chem.*, 127 (2006) 291.
- [32] Kabachnik, M. I.; Medved, T. Ya. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1952, 83, 689; *Chem. Abstr.*, 47 (1953), 2724.

- [33] Kabachnik, M. I.; Medved, T. Ya. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* 1953, 1126; idem, *ibid.* 1954, 1024.
- [34] Fields E., *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952), 1528.
- [35] Cherkasov, R. A.; Galkin, V. I. *Russ. Chem. Rev.* 1998, 67, 857; *Chem. Abstr.*, 47 (1953), 2724b.
- [36] M. Horigushi, and Makoto Kandatsu. Isolation of 2-Aminoethane Phosphonic Acid from Rumen Protozoa, *Nature.*, 184 (1959), 901.
- [37] Kukhar, V. P.; Hudson, H. R. *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids: Chemistry and Biological Activity*; Ed.; Wiley: New York, (2000).
- [38] Bhagat, S.; Chakraborti, A. *J. Org. Chem.*, 72 (2007), 1263. PMID:17253748
- [39] Palacios, F.; Vicario, J.; Maliszewska, A.; Aparicio, D. *J. Org. Chem.*, 72 (2007), 2682.
- [40] Manabe, K.; Kobayashi, S. *Chem. Commun.*, (2000) 669.
- [41] Uziel, J.; Genet, J. P. *Russ. J. Org. Chem.*, 33 (1997), 1605.
- [42] Gancarz, R.; Wieczorek, J. *Synthesis*, (1978), 625.
- [43] Seyfert, D.; Marmor, R.; Hilbert, P. *J. Org. Chem.*, 36 (1971), 1379.
- [44] Barycki, J.; Mastalerz, P.; Soroka, M. *Tetrahedron Lett.*, 3 (1970), 3147.
- [45] O. Abderrahim, M.A. Didi, B. Moreau, D. Villemin, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 24 (2006), 943-955.
- [46] N.E. Belkhouche, M.A. Didi, R. Romero, J.A. Jonsson, D. Villemin, *J. Membr. Sci.*, 284 (2006), 398-405.
- [47] C.J. Morin, M. Carli, N. Mofaddel, R. Al Rifai, P Jaffr\_ es, D. Villemin, P.L. Desb\_ ene, *Chromatographia*, (2005) 139-143.
- [48] A.G.McKay,R.M.Floyd and CJ Boyd, Phosphonic acid controls downy mildew *Aust., J. Exp. Agric.*, 32 (1992), 127-129
- [49] B.Oeberg, Antiviral effects of phosphonoformate. *pharmacol. Ther.*, 40 (1989), 213-285.
- [50] G. Lavielle, P. Hautefaye, C. Schaeffer, J. A. Boutin, C. A. Cudennec and A. Pierr., *J. Med. Chem.*, 34 (7) (1991), 1998-2003.
- [51] A. M. Polozov and S. E. Cremer, *J. Organomet. Chem.*, 646 (1-2), 153 (2002).
- [52] R. Engel; *Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds*, CRC Press, Fla. (1987).

- [53] D. Abenhaim, A. Shanchez, Remarkable Fast *N*-Alkylation of Azaheterocycles Under Microwave Irradiation in Dry Media. *Heterocycles*, 38 (1994), 793.
- [54] Hurst, Peter; Hay, Alastair; Dudley, Nigel. *Pesticide Handbook*. Ed. (1991).
- [55] Ignacio Sainz.Diaz. A. Hernández-Laguna and Yves G. Smeyers. Electronic structure and conformational properties of (carboxy-alkenyl)-phosphonic acids. 390 (1997), 127-138
- [56] Gasgnir, Jacquault P. J. Chemical synthesis by means of microwave digestion as a focused open-vessel system: structural properties of oxides and hydroxides as powders. *Journal of Alloys and Compounds.*, 198 (1993), 73-83.
- [57] Gedyer, Smith.F. Fast synthesis of aromatic aldehydes from benzylic bromides without solvent under microwave irradiation *Tetrahedrom let.*, 27 (1986), 279-282.
- [58] Liebig J. V. *Ann. Pharm.*, 10 (1) (1834), 1-47.
- [59] J. Zieba-Palus, *J. Mol. Struct.*, 327 (1999) 511–512.
- [60] P. Penczek, E. Kicko-Walczak, *Kunstst. Ger. Plast.*, 77 (4) (1987) 26-27.
- [61] G.M. Crews, W. Ripperger, D.B. Kersebohm, J. Seeholzer Melamine Guanamines. *Ullmann Encycl. Ind. Chem.*, 16 (1990) 171-185.
- [62] A. Casu, G. Camino, M. De Giorgi, D. Flath, V. Morone, R. Zenoni, *Polym. Degrad. Stab.*, 58 (3) (1997) 297-302.
- [63] A.I. Belabanovich, S.V. Levchik, G.F. Levchik, J. Engelmann, *J. Fire Sci.*, 20 (1) (2002) 71-83.
- [64] K. Slimmer, P. Cristjanson, T. Kaljuvee, T. Pekh, I. Lasn, I. Saks, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 92 (2008) 19-27.
- [65] Drabel, W.; Tietjen, K.; Kluth, J. F.; Trebst, A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 30 (1991), 1621-1633.
- [66] Omokawa, H.; Tabei, A. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 66 (2002), 1959-1962.
- [67] Dinku, W. ;Megersa, N. ; Raju, V. J. T.; Solomon, T.; Jönsson, J. Å.; Retta, N. *Bull. Chem.Soc. Ethiopia*, 17(1) (2003), 35-43.
- [68] Silverman, F. P.; Petracek, P. D.; Heiman, D. F.; Ju, Z.; Fledderman, C. M.; Warrior, P. J. *Agric. Food Chem.*, 53(25) (2005), 9769-9774.
- [69] TroitzschJ.; "International PlasticsFlammabilityHandbook: The burning of plastics", Hanser Publishers C, hap.3, (1990), 1-6.
- [70] A. Nangia, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 5 (2001) 115-122.

- [71] L. Addadi, M. Geva, *Cryst. Eng. Commun.*, 5 (2003) 140-146.
- [72] O. Almarsson, M. Zwaorotoko, *J. Chem. Commun.*, 17 (2004) 1889-1896.
- [73] R.F.M. Lange, E.W. Meijer, *Macromol. Symp.*, 102 (1996) 301-308.
- [74] J. Janczak, G.J. Perpetuo, *Acta Crystallogr.*, C57 (2001) 1431-1433.
- [75] J. Janczak, G.J. Perp\_etuo, *Acta Crystallogr.* C58 (2002) 339-341.
- [76] G.J. Perp\_etuo, J. Janczak, *Pol. J. Chem.*, 77 (2003) 1323-1337.
- [77] J. Zhang, Y. Kang, Y.H. Wen, Z.J. Li, Y.Y. Qin, Y. Yao, *Acta Crystallogr.* E60 (2004) 462-463.
- [78] T.L. Fonseca, H.C.B. De Oliveira, O.A.V. Amaral, M.A. Castro, *Chem. Phys. Lett.*, 413 (2005) 356-361.
- [79] J. Janczak, G.J. Perp\_etuo, *Acta Crystallogr.* C64 (2008) 91-94.
- [80] L. Costa, G. Camino, *J. Therm. Anal.*, 34 (2) (1988) 423-429.
- [81] X.G. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74 (8) (1999) 2016-2028.
- [82] D. L. Yu, J.L. He, Z. Y. Liu et al., *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 689-695.
- [83] N. Kanagathara, M.K. Marchewka, N. Sivakumar, et al., *J. Therm. Anal. Cal.* 112 (2013) 1317-1323.
- [84] K. Slimmer, P. Cristjanson, T. Kaljuvee, T. Pekh, I. Lasn, I. Saks, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 92 (2008) 19-27.
- [85] G. Bertelli, P. Busi, L. Costa, G. Camino, R. Locatelli, *Polym. Degrad. Stab.*, 18 (4) (1987) 307-319.
- [86] S. Boryniec, A. Michalski, J. Debski, *Fib. Text. East. Eur.*, 7 (1) (1999) 58-60.
- [87] Y. Liu, Q. Wang, G. Fei, Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102 (2) (2006) 1773-1779.
- [88] M.K. Marchewka, J. Baran, A. Pietraszko, A. Haznar, S. Debrus, H. Ratajczak, *Solid State Sci.*, 5 (2003) 509-518.
- [89] M.K. Marchewka, J. Janczak, S. Debrus, J. Barana, H. Ratajczak, *Solid State Sci.*, 5 (2003) 643-652.
- [90] S. Debrus, M.K. Marchewka, M. Drozd, H. Ratajczak, *Opt. Mater.*, 29 (2007) 1058-1062.
- [91] Y. Wang, B. Wei, Q. Wang, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 20 (1990) 79-84.
- [92] J.A. Zerkowski, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 4298-4304.
- [93] M. Scoconi, E. Polo, F. Pradella, V. Bertolasi, V. Carassiti, P. Goberti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2 (1992) 1127-1132.
- [94] A. Martin, A. Pinkerton, *Acta Crystallogr.*, C 51 (1995) 2174-2177.

- [95] T. Kawasaki, Y. Kuroda, H. Nishikawa, J. Ceram. Soc. Jpn., 104 (1996) 935-938.
- [96] G.J. Perpetuo, J. Janczak, Acta Crystallogr. C62 (2006) 372.
- [97] A. Ranganathan, V.R. Pedireddi, C.N.R. Rao, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 1752.
- [98] G.J. Perpetuo, M.A. Ribero, J. Janczak, Acta Crystallogr. E61 (2005) o287-o289.
- [99] G.J. Perpetuo, J. Janczak, J. Mol. Struct., 891 (2008) 429-436.
- [100] Masse, R. & Zyss, J., Molec. Engineering, 1 (1991) 141-152.
- [101] Zaccaro, J. Capelle, B. Banez, A., J. of Crystal Growth., 180 (1997) 229-237
- [102] Sanchez, C. & Ribot, F., New J. Chem. 18 (1994) 1007-1047.
- [103] Wen, J and Wilkes, G. L., Chem. Mater, 8 (1996), 1667-1681.
- [104] M. -T. Averbuch-Pouchot, Acta Cryst. C49 (1993), 815-818.
- [105] Baran, J. Bator, G. Jakubas, R. Sledz, M., J. Phys. Condens. Matter., 8 (1996), 10647-10658.
- [106] Paixao, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Martin-Gil J., Acta Cryst. C56 (2000) 1132-1135.
- [107] Harrison, W. T. A., Acta Cryst. E59 (2003), o1351- o1353.
- [108] Kagan, C. R., Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D., Science, 286 (1999), 945-947.
- [109] Hill, C. L., Chem. Rev., 98 (1998), 1-2.

Ce chapitre a pour objectif de présenter les produits, dispositif de synthèse et les méthodes de caractérisation employées au cours de travaux expérimentaux menés.

## **I. Synthèse**

### **I.1. Dispositif de synthèse**

Les éléments essentiels de montage expérimental sont :

- Un réfrigérant qui sert à condenser le solvant pendant la réaction.
- Un ballon tricol avec un barreau magnétique.
- Un chauffe ballon avec agitation magnétique.
- Un thermomètre.
- Büchner pour filtration.

### **I.2. Réactifs et solvants utilisés**

Les produits utilisés comme précurseurs lors des différentes synthèses réalisées sont des produits commerciaux les suivants :

- Mélamine de pureté 99 %
- Acide phosphorique (85 %).
- Acide phosphoreux.
- Formaldéhyde (37 %).
- Aldéhyde salicylique (98 %).
- Ethanol (99 %).
- Méthanol (99 %).
- Acide chlorhydrique (37 %).

Il s'agit de produits Aldrich et ils sont utilisés sans purification préalable.

## **II. Techniques de caractérisation**

Des techniques de plus en plus performantes et puissantes sont utilisées pour l'étude et la caractérisation des molécules. La spectroscopie de Fluorescence X, la spectroscopie Infrarouge, la diffraction des rayons X, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à champs magnétiques élevés ainsi que les sources de rayonnement (neutrons, synchrotrons). La diffraction des rayons X et la spectroscopie sont les outils les plus appropriés pour l'étude structurale de ce type de molécules. Les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude sont : la spectroscopie d'absorption UV-visible, la Spectroscopie Infrarouge, la diffusion Raman, la diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal, analyse par microscopie électronique à balayage, spectrométrie à sélection d'énergie et l'analyse thermique.

### **II.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)**

Le suivi des réactions et le contrôle de la pureté des produits ont été réalisés par chromatographie en phase liquide sur couche mince (CCM), son principal intérêt est l'identification rapide des composés d'un mélange. En contrepartie, l'analyse est uniquement qualitative et ne permet pas le dosage d'un composé.

Les CCM ont été réalisées sur des plaques de gel de silice (0,25 mm, Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) MERCK 60 F 254, de 0,2 mm d'épaisseur, sur support d'aluminium. La révélation a été réalisée sous lampe ultra-violet (longueur d'onde 254 nm).

### **II.2. Caractérisation par spectroscopie d'absorption Ultraviolet-visible (UV-vis)**

La Spectrophotométrie UV-Vis est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Les spectres électroniques d'absorption des différents produits synthétisés ont été enregistrés à l'état solide sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-Visible

modèle Lambda 650, type Perkin Elmer. Ils ont été réalisés sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par un balayage entre 200 et 800 nm.

### **II.3. Spectrométrie Raman et Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)**

Au cours de ce travail nous avons utilisé les spectrométries d'absorption infrarouge et de diffusion Raman. Ces spectrométries donnent des informations sur les propriétés dynamiques d'un système poly-atomique. Ces deux techniques d'analyse permettent de mettre en évidence les groupements chimiques présents dans les structures.

Il est cependant à noter que ces deux méthodes donnent globalement les mêmes informations sur les fréquences des niveaux vibrationnels des molécules. Néanmoins, il existe une différence importante entre elles, au niveau des intensités des bandes. En général, la spectroscopie Raman est plus spécifique de la caractérisation des liaisons apolaires ou très faiblement polaires. La complémentarité de ces deux techniques permettra de mettre en évidence les structures moléculaires.

D'une part elles donnent les fréquences propres de ce système, lesquelles caractérisent la forme de la fonction potentiel des interactions interatomiques dans l'espace multidimensionnel des coordonnées normales.

#### **Spectroscopie FT-IR**

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse quantitative qui permet l'identification des groupements présents dans une molécule organique par la bande de vibration ou de rotation des liaisons. Elle est une technique efficace pour le suivi les changements chimiques et le contrôle de la réaction, et est elle une méthode adéquate d'investigation structurale des matériaux solides, elle permet comme étant une étape préliminaire, de caractériser le composé étudié et vérifier la nature des espèces insérées. En effet, elle s'avère nécessaire pour analyser la nature des ions existants dans un solide et pour l'évaluation des environnements immédiats des groupements moléculaires.

La détermination de certaines caractéristiques structurales ouvre la voie à une importante application des spectres infrarouges; en effet l'étude des spectres indique la présence ou non des bandes caractéristiques de groupements donnés dans des

molécules et conduit à la structure partielle ou totale de l'échantillon analysé. Cette méthode est très utilisée pour contrôler les synthèses chimiques.

Les spectres infrarouges des produits obtenus ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Bruker FT-IR 8000 séries. Ils ont été enregistrés en transmission dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$  et ils ont été réalisés sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante.

### **Spectroscopie Raman (Diffusion Raman)**

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière, elle étudie les transitions vibrationnelles à partir d'un processus de diffusion de la lumière. Elle apporte des données complémentaires à la spectrométrie d'absorption infrarouge et elle permet d'obtenir à peu près le même type de résultats que la spectroscopie infrarouge, bien que le principe de la méthode soit différent. Moins utilisée en raison de son coût, La diffusion Raman est le reflet des différents modes vibrationnels actifs du réseau soumis aux règles de sélection, établies par la théorie des groupes, régies par les variations du moment dipolaire.

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, elle est particulièrement propre à la caractérisation des liaisons apolaires ou faiblement polaires, comme par exemple  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{N}=\text{N}$ ,  $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{O}-\text{O}$ ,  $\text{S}-\text{S}$ , ainsi que le cycle. Les variations de squelette des liaisons ( $\text{C}-\text{C}$ ) dans les cycles sont la plupart du temps bien plus fortes dans le spectre Raman que dans le spectre IR. Les structures des squelettes moléculaires peuvent ainsi être déterminées. Inversement, les fortes bandes IR caractéristiques des groupements polaires, comme  $\text{C}=\text{O}$  et  $\text{O}-\text{H}$ , n'apparaissent que faiblement dans le spectre Raman.

Un spectre Raman se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

Les spectres Raman ont été enregistrés, à température ambiante, en utilisant un instrument micro-Raman type Labram confocal de Jobin-Yvon (résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ ). Le système est composé d'un filtre holographique qui rejette la diffusion Rayleigh, équipé par des objectifs 10 $\times$ , 50 $\times$  et 100 $\times$  permettant une résolution spatiale de moins

de 2  $\mu\text{m}$  et un détecteur CCD. La source utilisée pour l'excitation est un laser à argon avec une énergie de 10mW à 514.5 nm.

Le spectrophotomètre Raman utilisé dans ce travail de thèse est de type Jobin - Yvon muni d'un microscope Olympus DX40. Comme tout spectrophotomètre Raman, cet appareil est constitué d'une source de lumière monochromatique intense un laser Hélium-Néon (He-Ne Raman rouge) de longueur d'onde d'excitation 632,8 nm dont la puissance est de 6mW et un laser à Argon (Raman vert) de longueur d'onde d'excitation 514,5 nm et de puissance égale à 10mW, d'un compartiment échantillon pour études en mode macroscopique ou microscopique, d'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman, d'un détecteur monocanal (photomultiplicateur) ou multicanal et d'un ordinateur de pilotage.

#### **II.4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) multi noyaux**

Il est en effet important de caractériser de façon précise les produits formés afin de valider notre voie de synthèse. Les moyens utilisés à cette fin, sont nombreux et variés. L'une des méthodes la plus utilisées en chimie organique et organométalliques pour s'assurer que la synthèse a bien conduit au composé attendu est bien la Résonance Magnétique Nucléaire. La RMN en milieu liquide est une technique spectroscopique couramment utilisée pour l'analyse des structures de nombreuses molécules chimiques. Elle sert principalement à la détermination structurale des composés organiques, de suivre l'évolution des réactions chimiques. Elle est une technique d'analyse chimique très utilisée pour détecter les noyaux atomiques et indiquer le type d'environnement dans lequel ils se trouvent à l'intérieur de la molécule ainsi que la pureté d'un échantillon. Les principaux noyaux étudiés sont le proton  $^1\text{H}$ , le carbone  $^{13}\text{C}$  et le phosphore  $^{31}\text{P}$ .

RMN  $^1\text{H}$ : Cette technique est la première arme du chimiste pour avoir une première approche de la nature du composé préparé, plus compliquée que la RMN  $^{13}\text{C}$ , la RMN du proton, peut aisément faire la distinction entre deux sortes d'hydrogène. Bien plus, elle peut aussi distinguer les autres types d'hydrogène présents dans la molécule. Cette méthode d'analyse est utilisée dans le but d'avoir des informations sur les atomes d'hydrogène de nos composés synthétisés.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  des produits en solution dans le DMSO deutéré ont été enregistrés à 20°C à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Bruker Avance III 400 MHz Avance DPX (Bruker) ( $^1\text{H}$  à 250 MHz et  $^{13}\text{C}$  à 60 MHz) avec un spectromètre Bruker Avance DPX dont la fréquence est de 250 MHz pour le proton, de 62,9 MHz pour le carbone et de 101 MHz pour le phosphore. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne. Les déplacements chimique ( $\delta$ ) sont exprimés par partit par million par rapport à un référence tétraméthylsilane ( $\text{Me}_4\text{Si}$ ) ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) ou bien l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ( $^{31}\text{P}$ ).

## **II.5. Caractérisation morphologique**

### **Microscopie électronique à balayage et Spectrométrie à sélection d'énergie**

La microscopie électronique est une technique très utile, permettant de fournir les structures d'informations sur un large éventail de modification. La microscopie électronique à balayage (MEB) est un dispositif d'analyse qualitative et une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale.

Le MEB donne des informations sur la texture, la topographie et les caractéristiques de surface de poudres ou de morceaux solides, en utilisant des électrons plutôt que la lumière pour former une image intègre jusqu'à des dizaines de micromètres de taille, pouvant être vue en raison de la profondeur du champ des instruments du MEB. Les images résultantes ont une certaine 3D de la qualité. La résolution du MEB est d'environ entre 100 Å et 10  $\mu\text{m}$ .

La spectrométrie à sélection d'énergie (EDS ou EDX) est une technique permet de détecter les éléments chimiques présents dans les échantillons caractérisés. Elle a été utilisée pour la détermination du rapport atomique molaire entre l'atome d'azote, le carbone et l'élément de phosphore dans les composés obtenus. L'examen des échantillons a été effectué au moyen d'un microscope électronique JEOL JSM 6400, destiné à l'observation des échantillons et à l'analyse par un spectromètre de dispersion d'énergie OXFORD Link Isis.

## **II.6. Diffraction des rayons X et détermination structurale sur monocristal (SDRX)**

Après une caractérisation préliminaire des produits synthétisés par la spectroscopie IR et la résonance magnétique nucléaire multi noyaux du proton, du carbone et du phosphore, des cristaux ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale.

La diffraction des rayons X sur monocristal est utilisée comme principale technique qui permet d'attribuer à une molécule sa véritable structure, elle permet de caractériser sans ambiguïté l'espèce formée et d'avoir accès à sa géométrie. Elle n'a qu'une limite, c'est l'obligation d'obtenir un échantillon cristallisé.

Un examen au microscope optique permet une première sélection des cristaux sur des critères de taille, de forme et d'aspect. Les monocristaux des composés synthétisés ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique à quatre cercles APEXII Bruker-AXS CCD (CCD: Charge Coupled Device) à détecteur bidimensionnel [1], muni d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$  et d'une anticathode en molybdène ( $\lambda_{K\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$ ) implanté au Centre de Diffractométrie X (CDIFX) de l'université de Rennes 1, sous la responsabilité de Dr Thierry Roisnel, ingénieur de recherche. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo [2].

L'indexation des réflexions et l'évaluation du fond continu sont réalisées à l'aide de programme DENZO [2]. Les paramètres de maille sont affinés à l'aide du programme SCALEPACK [3].

Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées, les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes couplées aux synthèses de Fourier différences à l'aide des programmes SIR-97 [4] et SHELXS-97 [5], puis affinées sur la base de  $F^2$  à l'aide de logiciel SHELXL-97 [6], tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène) ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL-97.

Les représentations graphiques et les études cristallographiques présentées dans cette thèse ont été réalisées au laboratoire à l'aide des logiciels ORTEP [7] Mercury [8].

### **II.7. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG-ATD)**

Les analyses thermiques sont des méthodes permettant de suivre les échanges thermiques entre un échantillon et le milieu extérieur en fonction de la température, d'évaluer des grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon. Le traitement thermique peut être isotherme ou dynamique avec une vitesse de montée en température programmée. Généralement, la méthode utilisée est la montée continue en température avec une vitesse de chauffage constante dans le domaine de température étudié. L'étude de comportement thermique des composés synthétisés représente une part importante de ce travail, et elle est effectuée par les deux techniques couplées thermogravimétrie et thermogravimétrie différentielle (ATG/ATD).

Cette analyse permet d'étudier les phénomènes chimique, physique ou physico-chimique, qui se traduisent sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée par une variation de masse. Dans le cas d'une réaction de décomposition d'un solide, la masse initiale sera diminuée progressivement à partir d'une température  $T_i$ , désignant le début de la réaction, jusqu'à une masse constante à  $T_f$  désignant la fin de la réaction.

L'ATG consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. Elle permet, ainsi, d'obtenir une quantification de la perte d'éléments constituant les matériaux et de surveiller leurs stabilités thermiques. Cette méthode a l'avantage d'être simple, rapide et surtout reproductible. De plus l'analyse ne nécessite qu'une dizaine de milligrammes. Les mesures d'ATG sont représentées par des graphes connus comme étant les thermogrammes qui peuvent être exploités afin de déterminer la nature des différentes étapes de perte de masse d'un échantillon.

L'ATD mesure la différence de température entre un échantillon et une référence lorsque les deux sont chauffés sous la même atmosphère. La différence de température  $\Delta T$  entre la référence  $T_r$  et l'échantillon  $T_e$  ( $\Delta T = T_r - T_e$ ) est suivie puis

tracée en fonction de  $T_e$  sous forme de thermogramme différentiel. Les pics présents dans un thermogramme différentiel résultent des changements physiques et des réactions chimiques induites par chauffage de l'échantillon. Les réactions chimiques peuvent être exothermiques ou endothermiques.

**Mesure ATG-ATD :**

Les composés synthétisés ont fait l'objet d'analyses thermogravimétriques. Celles-ci ont été effectuées par thermogravimétrie (ATG) associées à l'analyse thermique différentielle (ATD) sur un thermo balance du type Perkin Elmer TGA 4000 sous atmosphère inerte azote avec un débit de 50 ml/min entre la température ambiante et 900°C avec une vitesse de chauffe 20 °C. Ces mesures ont été effectuées sur des échantillons installées dans des creusets en platine.

**Références**

- [1] West, A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications*, (John Wiley and Sons, (1996), New York.
- [2] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.*, 276 (1997) 307, Denzo.
- [3] G.M. Sheldrick, SHELXL97, Programs for Crystal Structures Solution and Refinement, University of Göttingen, Göttingen, (1997), Germany.
- [4] Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. Academic Press. L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. J., (2003).
- [5] Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS97: Programs for crystal Appl. Cryst. 36, 1103.
- [6] Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL97: Programs for crystal Solution, University of Göttingen, Germany Structure Refinement, University of Göttingen, Germany.
- [7] Farrugia, L. J. J. Appl. Cryst. 30 (1997), 565.
- [8] Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. J. Appl. Cryst., 36 (2006), 453.

## Introduction

Cette partie sera consacrée à la description détaillée de la synthèse chimique de trois nouveaux composés phosphatés à partir de la mélamine et l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ , leurs caractérisations par analyse spectroscopique UV-Vis, IR, Raman et RMN ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ), leurs études structurales par diffraction des rayons X sur monocristal et leurs morphologies par le MEB.

Au cours de nos investigations sur les composés phosphorés à base de mélamine, nous avons pu synthétiser trois nouveaux composés hybrides "organique-inorganique" de formule :

- Tetrakis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1,3-diium) bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) pentakis (monohydrogénophosphate) tetrahydrate.
- Bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1,3-diium) bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) tris (monohydrogénophosphate) trihydrate.
- Tetrakis (2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin-1,3-diium) bis (2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin-1-ium) pentakis (monohydrogénophosphate) tetrahydrate.

La mélamine subi un mono et diprotonation par l'acide phosphorique dans différents milieux réactionnels, en variant le rapport molaire. Nous avons utilisé la réaction acido-basique directe en milieu aqueux et organique (méthanol et éthanol). La synthèse sera décrite en détail dans la suite de ce chapitre.

La caractérisation par diffraction des rayons X sur des monocristaux a prouvé l'originalité de ces composés.

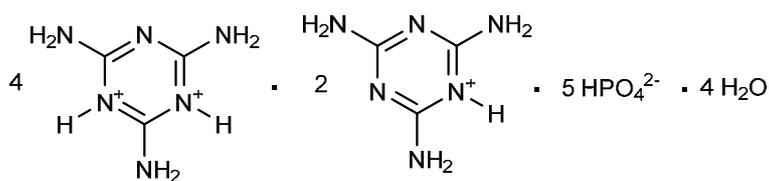
Les matériaux hybrides "organique-inorganique" font l'objet d'un intérêt croissant et de nombreuses applications, liant à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique et organique, leurs permettant une application couvrant des champs très variés [1-5].

Ces composés possèdent les propriétés: électrique [6,7] magnétique [8,9], optique (optique non linéaire) [10,11] électroluminescence [12] et ionique [13-15]. Ils ont un intérêt industriel considérable [16]. La stabilité thermique est l'une des propriétés de ces matériaux exploitée dans ce travail de thèse déterminée par l'analyse thermogravimétrique.

**Composé I :** Tetrakis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1,3-diium) bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) pentakis (monohydrogénophosphate) tetrahydrate,  $4C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$  ( $4M^{2+} \cdot 2M^+ \cdot 5P^{2-} \cdot 4H_2O$ )

### I. Synthèse

A une quantité de mélamine (1,26g ; 10 mmol) préalablement dissoute dans 10ml d'eau bidistillée chaude sous agitation est rajoutée une quantité d'acide phosphorique (5,88g ; 60 mmol) avec un rapport molaire 1:6, ensuite on a ajouté goutte-à-goutte une quantité d'acide chlorhydrique (10%). Après, le mélange réactionnel est chauffé en maintenant sous agitation à une température de 80°C. Au bout de 4 h, il se forme un précipité blanc. L'avancement de la réaction et la pureté du produit de la réaction a été suivie par CCM en utilisant l'acétate d'éthyle: méthanol (8:2) comme éluant. Après 6 h de réaction, le mélange hétérogène obtenue a été ramenée à température ambiante. Le précipité sous forme de poudre blanche a été récupéré par filtration et lavé plusieurs fois avec de l'éthanol puis séché à température ambiante. Le composé I est soluble dans l'eau et le DMSO. Il est cristallisé dans l'eau et au bout de quelques jours des monocristaux commences à apparaitre. L'étude cristallographique effectuée par les RX sur les monocristaux isolés, donne lieu à la naissance d'un nouveau sel lattice appartient à la famille des composés hybrides de type I, présenté par la figure III-1.



**Figure III-1 : composé I**

Les conditions appliquées dans la synthèse et le pouvoir de libération des protons par l'acide phosphorique ont conduit à  $4M^{2+}$  et  $2M^+$ . La formule chimique du composé I synthétisé a été confirmée par la détermination de sa structure cristalline. On a utilisé un rapport molaire 1:6, mais le cristal obtenu montre un rapport de 6:5, dix protons de l'acide phosphorique ont diprotoné quatre mélamines ( $M^{2+}$ ) et

monoprotoné deux mélamines ( $M^+$ ). Cette structure ionique est la première constituée à la fois des cations  $M^{2+}$  et  $M^+$ .

## II. Résultats et discussion

### II.1. Protonation du cation organique

L'utilisation de l'acide phosphorique fort laisse prévoir une libération de protons ce qui induit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur les sites susceptibles d'accepter un proton à savoir les groupements amines  $-NH_2$  ou les atomes d'azote endocyclique. Bien que possédant six sites susceptibles d'être protoné, nous avons obtenu des composés constitués de deux différents cations organiques monoprotonés et diprotonés au niveau des atomes d'azote du cycle aromatique.

### II.2. Résolution structurale

#### Etude cristallographique

La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé que la formule générale est  $4C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$  (composé **I**). La collection des données a été menée sur un cristal de couleur blanche et de dimension  $0,1 \times 0,1 \times 0,1 \text{ mm}^3$ , les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats d'affinement sont consignées dans le tableau III-1.

**Tableau III-1:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé **I**.

---

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule empirique	$4C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$
Masse molaire (g/mol)	1318.79
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1$
$a$ (Å)	11.3008 (1)
$b$ (Å)	20.9798 (2)
$c$ (Å)	12.2679 (1)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	117.2360 (1)

Chapitre III Synthèse et étude structurale des composés phosphatés

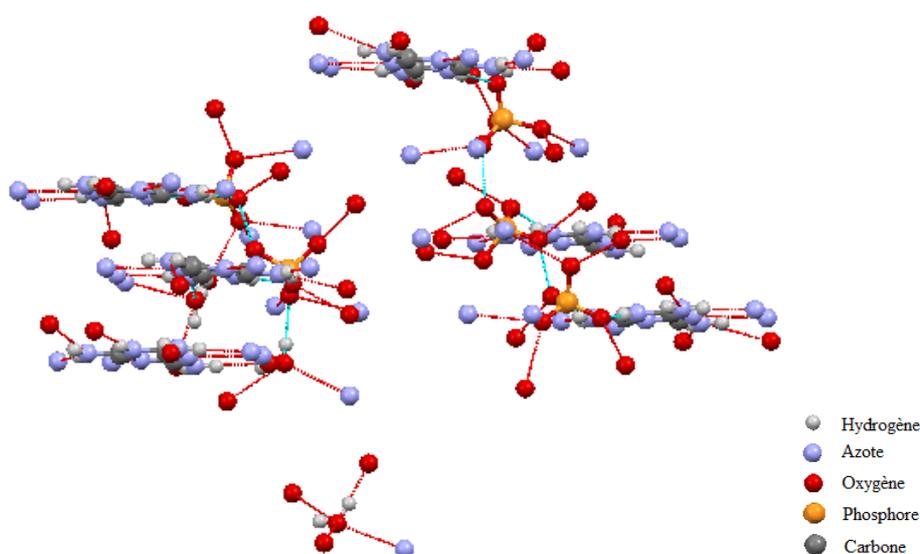
$\gamma$ (°)	90
Temperature (K)	293 (2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2586.10 (4)
Z	2
Radiation, $\lambda$ MoK $\alpha$ (Å)	0.71073
Densité calculée $D_x$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.682
Coefficient d'absorption $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.291
	6030
$F(000)$	1345
Dimensions du monocristal (mm <sup>3</sup> )	0.1 x 0.1 x 0.1
Colour/forme	Blanche/prisme
<b>Conditions d'enregistrement</b>	
Diffractomètre	Kappa CCD
Source de radiation	Enraf Nonius FR590
Domaine en $\theta$ (°)	5.12–27.50
Domaine hkl	
$h$	-14/14
$k$	-27/26
$l$	-15/15
Transmission ( $T_{\min}$ ; $T_{\max}$ )	0.971/0.971
Réflexions mesurées	11513
Réflexions indépendantes	11513
reflections $I > 2\sigma(I)$	11158
Completeness to $2\theta = 27.50$	99.0%
<b>Affinement</b>	
Méthode d'affinement	Full-matrix least-squares on $F^2$
Réflexions/restrains/paramètres	11513/1/768
Goodness-of-fit sur $F^2$	1.014
R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0314$ , $\square R_2 = 0.0838$
R indices (toutes les données)	$R_1 = 0.0301$ , $\square R_2 = 0.0825$
Densité résiduelle ( $e/\text{Å}^3$ )	+0.387, -0.343
S	1.04

---

Ces résultats cristallographiques sont originaux et ont été déposés sur la base CCDC avec le numéro de référence 981733.

### Unité asymétrique

La détermination structurale de ce composé a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée de deux mélaminium ( $2C_3H_8N_6^+$ ), quatre mélamin-diiium ( $4C_3H_7N_6^{2+}$ ) monoprotonnées et diprotonnées respectivement au niveau des atomes d'azote du cycle triazine, de cinq anions minéraux  $HPO_4^{2-}$  didéprotonés en contre balançant la charge et quatre molécules de l'eau (figure III-9), la stabilité de l'unité asymétrique est maintenue par des liaisons faibles électrostatiques et liaisons hydrogène avec les molécules H-phosphates et les molécules de l'eau. Nous distinguons sur le composé **I** quatre genres: N–H...N, N–H...O, O–H...N et O–H...O (figure III-2).

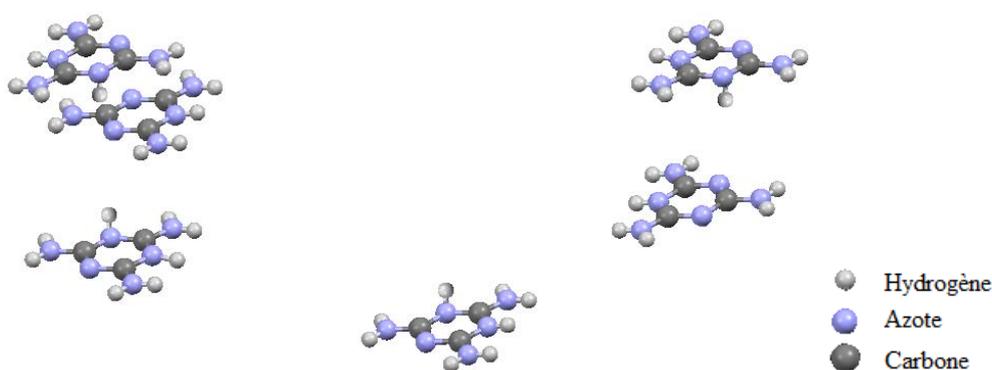


**Figure III-2:** liaisons hydrogène sur l'unité asymétrique du composé **I**

L'unité asymétrique du composé **I** est assez complexe, afin de simplifier la compréhension de la structure nous l'avons partagée en deux parties, la partie anionique, la partie cationique et les molécules d'eau.

**Partie cationique ( $4\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_6^{2+} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_6^+$ )**

La partie cationique (figure III-3) est formée de deux cations différents, tetrakis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1,3-diium) et bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium). Les six cations melaminium indépendants ne diffèrent pas de manière significative à part un atome d'hydrogène qui conduit à une différence de la charge électrique. Le cycle aromatique présente des distorsions importantes de la forme hexagonale idéale (voir tableaux des angles 1 et des distorsion annexe I). Dans les quatre  $\text{M}^{2+}$  et les deux  $\text{M}^+$ , les angles internes de liaisons C–N–C au niveau des atomes d'azote protonés du cycle aromatique sont supérieures à celles des autres C–N–C non protonés prédit par la théorie de la répulsion des paires d'électrons de valence (VSEPR) de Gillespie [17].

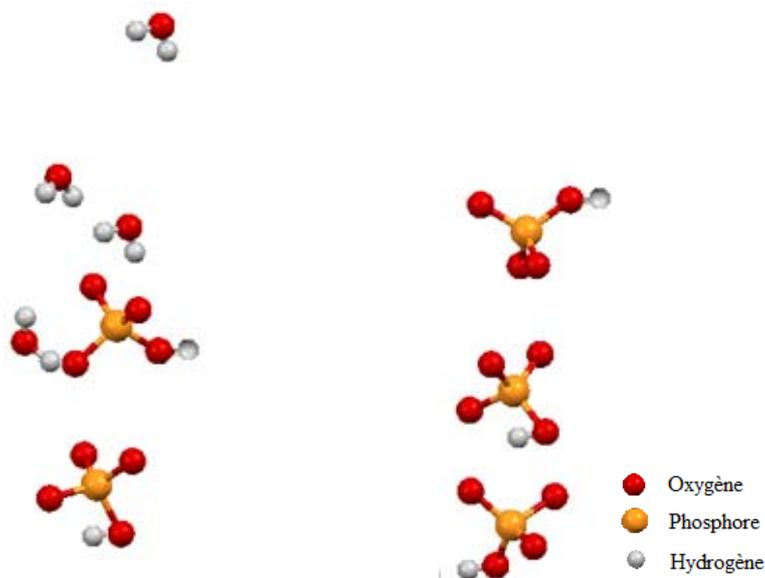


**Figure III-3:** partie cationique du composé **I**

**Partie anionique ( $5\text{HPO}_4^{2-}$ ) et les molécules d'eau**

L'atome de phosphore possède un environnement tétraèdre formé par trois atomes d'oxygène terminaux et un groupement hydroxyle. La longueur de la liaison P–O moyenne de tous les H-Phosphate de composé **I** est de 1.515(15) Å pour les trois oxygènes terminaux. En revanche, pour l'oxygène O du groupement hydroxyle, la valeur moyenne observée est plus longue, (1.575(15) Å). La valeur moyenne de l'angle de liaisons O–P–O dans le tétraèdre est observée pour les oxygènes

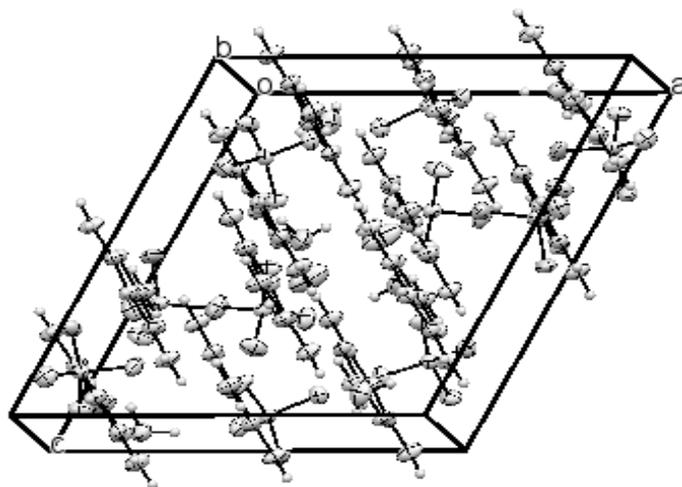
terminaux:  $113.05(10)^\circ$ ; et la valeur moyenne des angles de liaisons  $\langle \text{HO-P-O} \rangle$ , est de  $108,50(10)^\circ$  (tableaux 1 et 2 annexe I). A signaler également la présence de quatre molécules d'eau (figure III-4).



**Figure III-4:**partie anionique et les molécules d'eau du composé **I**

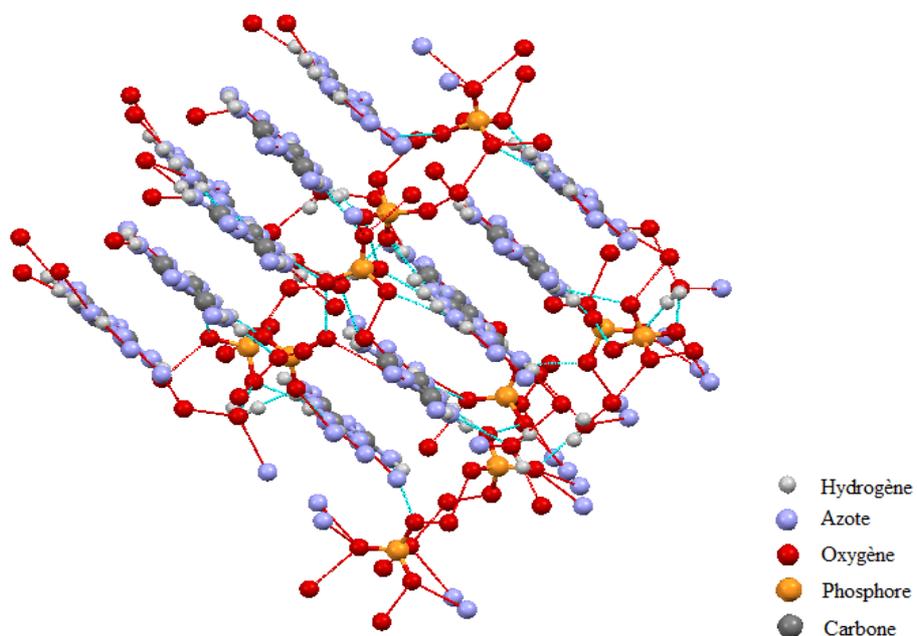
### **Structure cristalline**

Le composé  $4\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_6^{2+} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_6^+ \cdot 5\text{HPO}_4^{2-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se cristallise dans un système monoclinique, avec le groupe d'espace  $P2_1$ , les paramètres de maille  $a=11.3008\text{\AA}$ ,  $b = 20.9798 \text{\AA}$ ,  $c=12.2679 \text{\AA}$ ,  $\alpha= 90^\circ$ ,  $\beta=117.236^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ , et il se caractérise par un taux de remplissage de deux molécules par maille.



**Figure III-5:** représentation ORTEP de la maille cristalline du composé I

Les liaisons hydrogène sont le facteur majeur de maintenir la cohésion de l'édifice cristallin, la figure III-6, montre les liaisons hydrogène intermoléculaires entre les unités asymétriques.

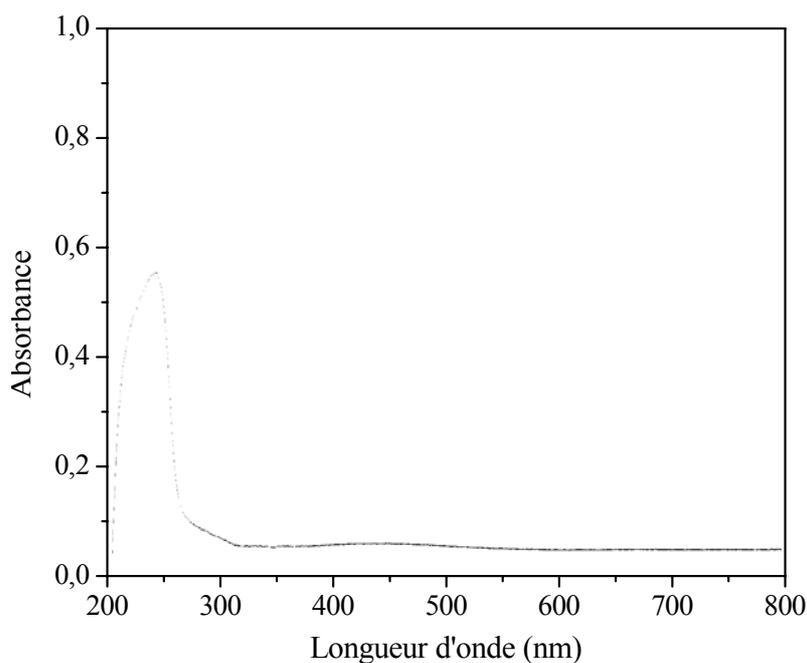


**Figure III-6:** liaisons hydrogène sur la maille cristalline du composé I

### II.3. Caractérisation spectroscopique

#### II.3.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible

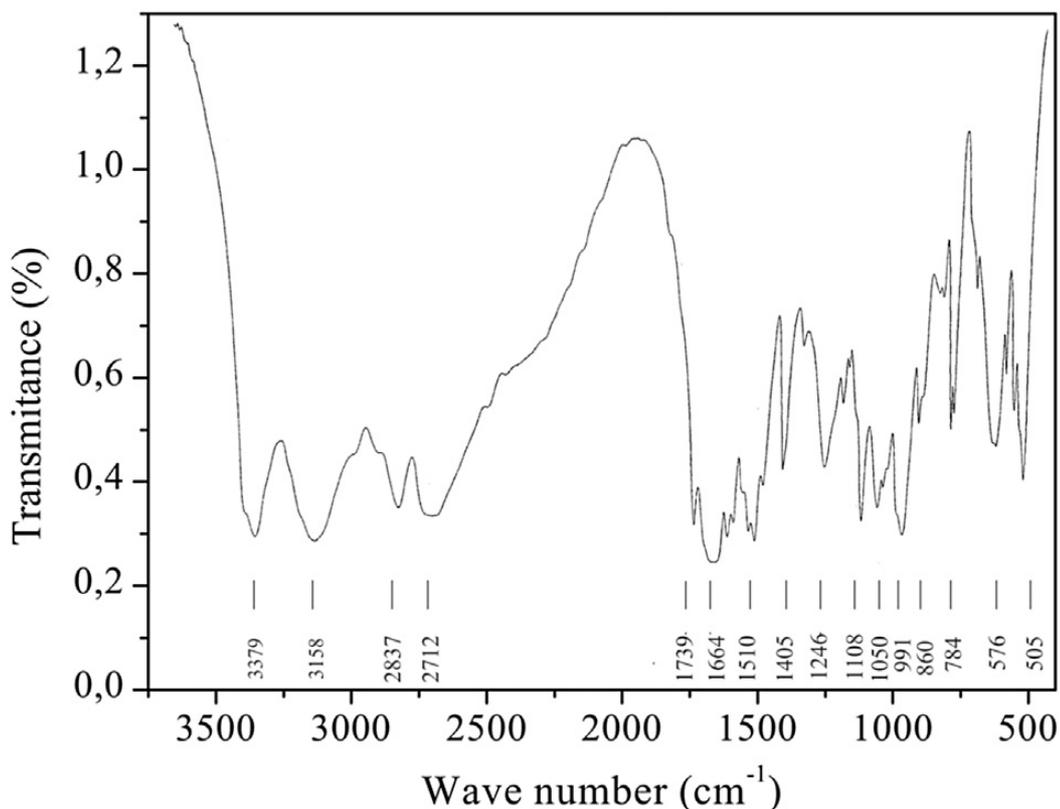
Le spectre UV-Visible du composé **I** est reporté sur la figure III-7 montre dans l'ultraviolet une forte absorbance autour de 245 nm, est due à la présence des composés aromatiques. En général, les bandes d'absorption de benzène apparaissent principalement autour de 200 nm, et a également besoin d'une plus grande énergie que celle nécessaire pour la transition  $\pi-\pi^*$  et donc son absorption montre l'extrémité bleue du spectre. Nous remarquons également que l'absorption est faible entre 260 et 800 nm, et la longueur d'onde inférieure de coupure est à 290nm, ce qui est suffisant pour la fréquence laser pour générer la seconde harmonique et d'autres applications optoélectroniques connexes dans le domaine ultraviolet.



**Figure III-7:** spectre UV-Visible à l'état solide du composé **I**

### II.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du nouveau produit synthétisé  $4M^{2+}2M^+5P^{2-}4H_2O$  est illustré sur la figure III-8 montre toutes les bandes principales des cations mélaminium, les anions monohydrogénophosphate et les molécules d'eau ainsi que les liaisons hydrogène de types  $N-H\cdots N$ ,  $N-H\cdots O$  et  $N-H\cdots O$  dont leurs positions et leurs attributions sont consignées dans le tableau III-2.



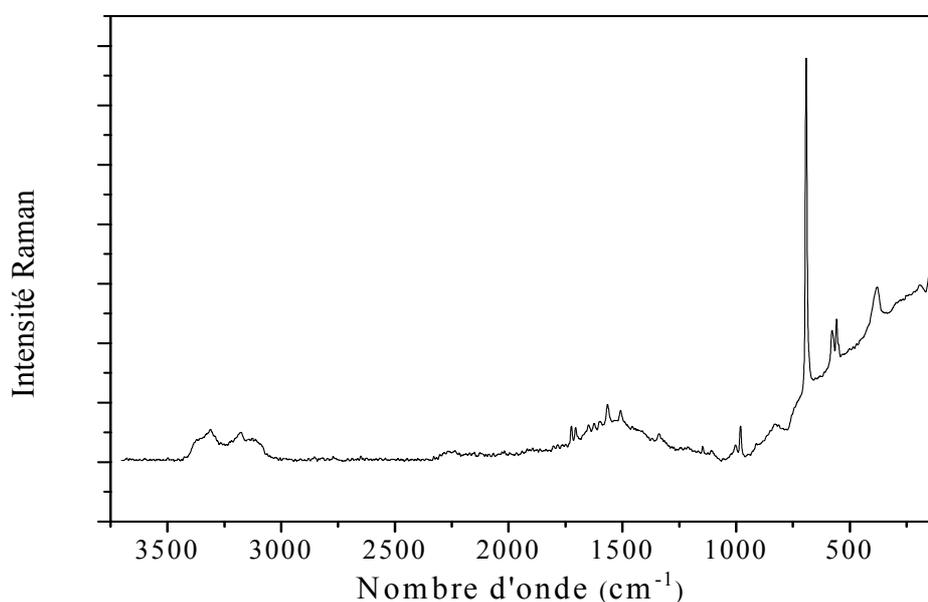
**Figure III-8:** spectre FT-IR du composé I

La bande d'absorption située à  $3420\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation symétrique OH des molécules d'eau, on constate la présence de quatre bandes larges importantes vers  $3379\text{ cm}^{-1}$ ,  $3158\text{ cm}^{-1}$ ,  $2837\text{ cm}^{-1}$  et  $2712\text{ cm}^{-1}$  assignées aux  $\nu_s(NH_2)$ ,  $N-H\cdots O$  et  $N-H\cdots N$ ,  $\nu_{as}(NH_2)$  et  $\nu(P-OH)$  respectivement. Un épaulement situé à  $2354\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations des liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau. Une large bande située à  $1739\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration de déformation de  $NH_2$ . Les bandes d'absorption caractéristiques du cycle triazine sont observées à  $1510\text{ cm}^{-1}$ ,  $1405\text{ cm}^{-1}$  et  $1050\text{ cm}^{-1}$ , et l'apparition de bandes d'absorption situées à  $1246\text{ cm}^{-1}$ ,  $1108\text{ cm}^{-1}$ ,  $1021\text{ cm}^{-1}$  et  $860\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux

vibrations d'élongation symétrique de  $\nu_s \text{P=O}$ ,  $\nu_{as} \text{P=O}$ ,  $\nu_s \text{P-O}$  et  $\nu \text{P-O(H)}$  des anions hydrogénophosphate ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ).

### II.3.3. Caractérisation par spectroscopie Raman

La figure III-9 montre le spectre Raman du composé **I** et les attributions des bandes vibrationnelles sont regroupées dans le tableau III-2. Les bandes observées dans la région de mesure  $3700\text{cm}^{-1}$ - $50\text{cm}^{-1}$  résultent des vibrations de protons dans les liaisons hydrogène, les vibrations internes des anions hydrogénophosphate, melaminium, et les vibrations des molécules d'eau.



**Figure III-9:** spectre FT-Raman du composé **I**

Les deux faibles bandes d'absorption situées à  $3363$  et  $3175 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation de  $\text{NH}_2$  et  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  respectivement. Un épaulement apparaît vers  $2262 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau et une autre bande à  $1717 \text{ cm}^{-1}$  assignée à la vibration de déformation de  $\text{NH}_2$ . Les faibles bandes à  $1626$ ,  $1419$  et  $1338 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation de cycle s-triazine. La faible bande à  $981 \text{ cm}^{-1}$  provient de cycle triazine dans le plan de type radial de vibration cette bande est observée dans la région  $969$ - $992 \text{ cm}^{-1}$  dans les spectres Raman de la plupart des complexes de la mélamine avec les acides organiques ou inorganiques [18,19]. La bande la plus intense apparaît à  $692 \text{ cm}^{-1}$  est très caractéristique de tous les sels du mélaminium

[20,21], elle est due aux vibrations symétriques de cycle s-triazine mo- ou diprotoné. Les bandes inférieures à 200 cm<sup>-1</sup> provenant de réseau de vibrations.

**Table III-2 :** Positions et attributions des bandes IR et Raman en cm<sup>-1</sup> du composé I

FT-IR	FT-Raman	Attributions
3420		O–H Vibration d'élongation des molécules d'eau
3379	3363	NH <sub>2</sub> Vibration d'élongation symétrique
	3327	N–H...O Vibration d'élongation
3220		O–H...O Vibration d'élongation
3158	3175	N–H...O et N–H...N Vibration d'élongation
	3115	N–H...O et N–H...N Vibration d'élongation
3020		O–H...O et N–H...O Vibration d'élongation asymétrique
2837		Combination tone: NH <sub>2</sub> asymétrique stretch-side chain out of plane C–N bend
2712		P–OH Vibration d'élongation
2500		O–H...O Vibration d'élongation
2430		O–H...O Vibration d'élongation, avec les molécules d'eau
2340	2262	Vibrations des liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau
1739	1746	NH <sub>2</sub> vibration de déformation
1680	1662	H <sub>2</sub> O déformation
1664	1656	NH <sub>2</sub> déformation
1620	1626	Cycle: quadrant stretching; NCN déformation + déformation de cycle
1584	1564	H <sub>2</sub> O déformation
1538		C–N Side-chain vibration d'élongation asymmetric
1510	1506	C–N Side-chain vibration d'élongation asymmetric
1490		N–H vibration de déformation
1405	1419	Cycle: semi-cercle élongation + exogenous C–N contract
1333	1338	Cycle: semi-cercle vibration d'élongation
1246		P=O Vibration d'élongation
1150	1152	NH <sub>2</sub> rocking
1108	1110	P–O Vibration d'élongation asymétrique
1050		Vibration breath du cycle triazine
1021		P–O Vibration d'élongation symétrique
991	981	Cycle triazine N, dans la phase radiale de type vibration
958		P–O–H Vibration de déformation
860		P–O(H) Vibration d'élongation de HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
901		O–H déformation d'eau dans le plane
784		Ring sextant out of plane bending
772		déformation du cycle out of plane bending
691	692	Vibrations symétriques de cycle s-triazine
612		Déformation du cycle

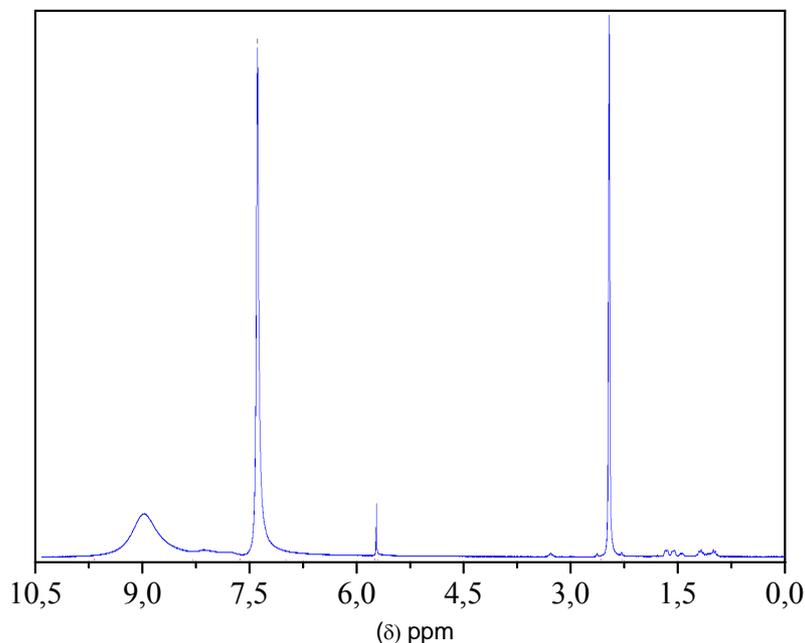
576	584	C–N Vibration de déformation
544	562	Side-chain dans plane C–N bend
505		H <sub>2</sub> O wagging
	185	Réseau de vibrations
	117	Réseau de vibrations

### **II.3.4. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) multi noyaux**

Les analyses RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>31</sup>P ont confirmé la formation de notre composé.

#### **a) RMN <sup>1</sup>H**

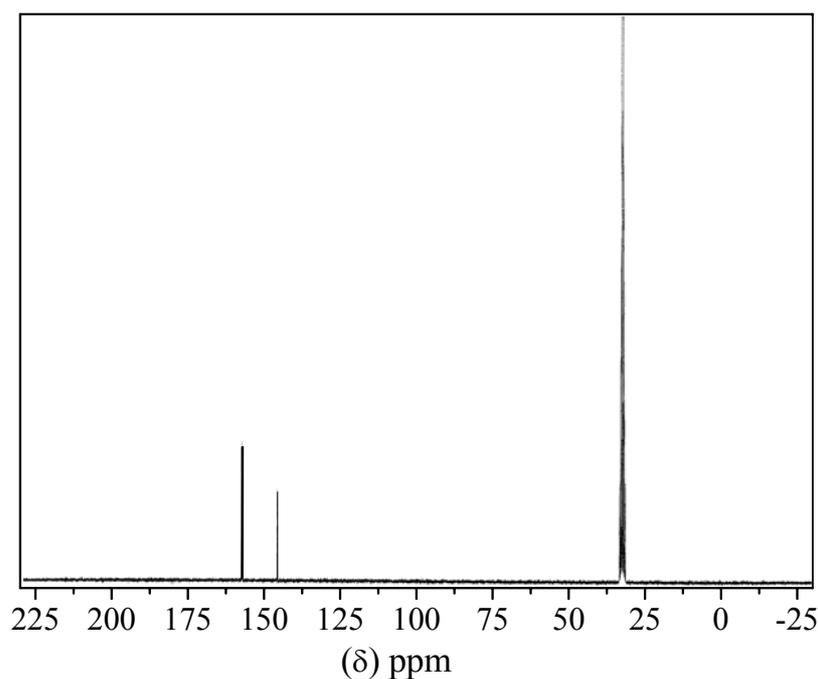
Le spectre RMN du proton du composé **I** reporté sur la figure III-10, montre un pic singulet à 2,5 ppm est due aux protons du résidu de DMSO-d<sub>6</sub> deutéré, l'apparition d'un singulet à 5,752 ppm caractéristique du OH confirme la présence des anions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans la structure, et un autre singulet correspond aux groupements NH<sub>2</sub> se trouve déblindé à 7,409 ppm est due à l'addition de l'acide phosphorique. Un large signal apparait à 8.985 ppm est attribué aux protons de NH<sup>+</sup> du cycle, l'élargissement du signal peut être dû à la participation des protons dans les liaisons hydrogène avec l'oxygène de l'hydrogénophosphate.



**Figure III-10 :RMN <sup>1</sup>H sur le composé I**

**b) RMN  $^{13}\text{C}$**

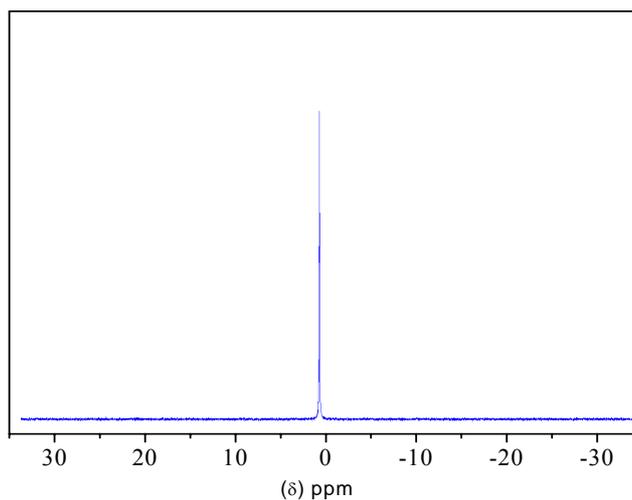
Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du composé **I** illustré sur la figure III-11 caractérise deux signaux à 146,65 et 157,45 ppm sont dus aux atomes de carbone de même environnement chimique de melamine<sup>+</sup> et melamine<sup>2+</sup> respectivement. Un septet observé autour de 40 ppm est due au DMSO- $d_6$ .



**Figure III-11:** RMN $^{13}\text{C}$  sur le composé **I**

**c) RMN  $^{31}\text{P}$**

Pour vérifier nos attributions, et notamment celles du proton du groupement phosphate nous avons réalisé un spectre RMN  $^{31}\text{P}$ . Comme l'entité anionique  $5\text{HPO}_4^{2-}$  est symétrique, le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  illustré sur la figure III-12 est clair et présente un seul signal sous forme d'un singulet à 0,020 ppm confirmant la présence d'un seul type de groupement phosphate.

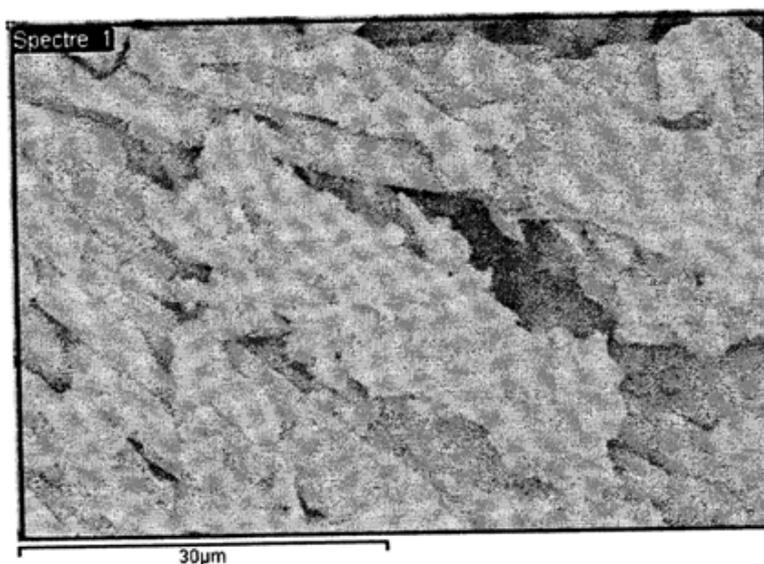


**Figure III-12:** RMN  $^{31}\text{P}$  sur le composé **I**

Ces études permettent de conclure que le composé synthétisé est bien le  $4\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_6^{2+} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_6^+ \cdot 5\text{HPO}_4^{2-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### **II.4. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)**

La photo prise par microscope électronique à balayage (MEB) du composé **I** est reportée sur la figure III-13, la photo montre que le composé est formé de bâtonnet à l'échelle microscopique, ces bâtonnets présentent des surfaces lisses et réfléchissantes qui pourra être un signe de la présence d'une structure cristalline.

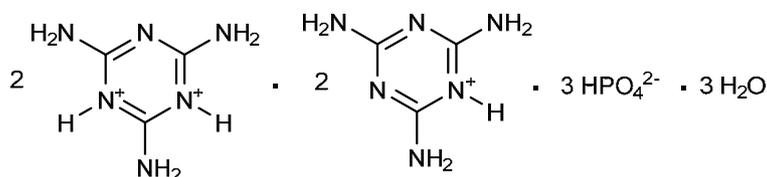


**Figure III-13 :** photo de MEB sur le composé **I**

**Composé II:** Bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1,3-dium) bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) tris (monohydrogenphosphate) trihydrate,  $2C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 3HPO_4^{2-} \cdot 3H_2O$  ( $2M^{2+}2M^+3P^{2-}4H_2O$ )

### I. Synthèse

Par variation de solvant en utilisant la même réaction précédente dans 30 ml de l'éthanol nous a permis de synthétiser un nouveau composé ionique de formule  $2C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 3HPO_4^{2-} \cdot 3H_2O$  (composé **II**) a été obtenu à partir de la mélamine (1,26 g ; 10mmol) et l'acide phosphorique (5,88g ; 60 mmol) dans un rapport stœchiométrique 1:6. Le mélange réactionnel avant, pendant et après la réaction hétérogène est maintenu sous agitation à une température de 80°C pendant 6h. Après filtration, le solide obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'éthanol et de méthanol puis laissé sécher à température ambiante. Le produit ainsi obtenu est blanc. Ce dernier a été cristallisé dans l'eau distillée et après quelques jours d'évaporation lente à température ambiante, des monocristaux ont été formé et nous a permis de les caractériser par diffraction des rayons X sur monocristal. La structure chimique du composé **II** synthétisé est représentée sur la figure III-14



**Figure III-14:** composé **II**

### II. Résultats et discussion

L'utilisation de l'acide phosphorique laisse prévoir une libération des protons, ce qui conduit par conséquent à une protonation de la matrice organique à  $2M^{2+}$  et  $2M^+$ . L'analyse par diffraction des rayons X des cristaux obtenus permet d'identifier ce produit synthétisé. On a utilisé un rapport molaire 1:6, mais le cristal obtenu montre un rapport de 4:3, six protons de l'acide phosphorique ont diprotoné deux mélamine ( $M^{2+}$ ) et monoprotoné deux mélamine ( $M^+$ ).

Ce type de protonation a été discuté dans la précédente structure du composé **I**. La protonation de la mélamine avec l'acide phosphorique dans l'éthanol, a conduit à  $2M^{2+}$  et  $2M^+$ . La diffraction des rayons X sur les monocristaux est arrivée à l'affinement des positions géométriques C, N, P et O (tableau 1 de l'annexe II), les paramètres de maille et ses groupes de symétrie, par contre cette technique a révélé un manque de cristallinité vis à vis la résolution des positions géométrique des atomes d'hydrogène, ce manque de données a été compensé par des analyses spectroscopiques IR, Raman et RMN  $^1H$ ,  $^{13}C$  et  $^{31}P$ .

## **II.1. Résolution structurale**

### **Etude cristallographique**

La détermination structurale du composé **II** par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé que la formule générale est  $2C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 3HPO_4^{2-} \cdot 3H_2O$ . La collection des données a été menée sur un cristal de couleur blanche les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats d'affinement sont consignées dans le tableau III-3.

**Tableau III-3:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement du composé **II**.

#### **Données cristallographiques**

Formule empirique	$2C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 3HPO_4^{2-} \cdot 3H_2O$
Masse molaire (g/mol)	852
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
$a$ (Å)	8.983 (1)
$b$ (Å)	8.983(1)
$c$ (Å)	20.821(1)
$\alpha$ (°)	93.199(10)
$\beta$ (°)	98.244(10)
$\gamma$ (°)	93.384(10)
Temperature (K)	293 (2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1656.36
Z	2

### Chapitre III Synthèse et étude structurale des composés phosphatés

Radiation,  $\lambda$  MoK $\alpha$  (Å) 0.71073

#### Conditions d'enregistrement

Diffractomètre EnrafNonius Kappa CCD

Domaine en  $\theta$  (°) 5.1–28.2

Domaine hkl

$h$  -14/14

$k$  -27/26

$l$  -15/15

Réflexions mesurées 11513

Réflexions indépendantes 11513

reflections  $I > 2\sigma(I)$  11158

#### Affinement

Methode d'affinement Full-matrix least-squares on  $F^2$

Réflexions/restrains/paramètres 11513/1/768

Goodness-of-fit sur  $F^2$  1.014

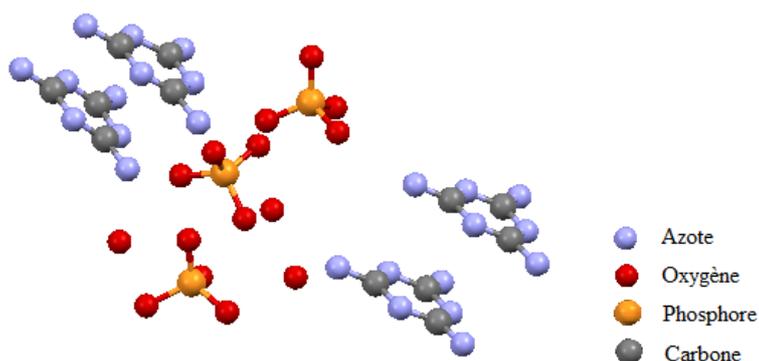
R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]  $R_1 = 0.0314$ ,  $\square R_2 = 0.0838$

$R_1 = 0.0301$ ,  $\square R_2 = 0.0825$

R indices (toutes les données)

#### Unité asymétrique

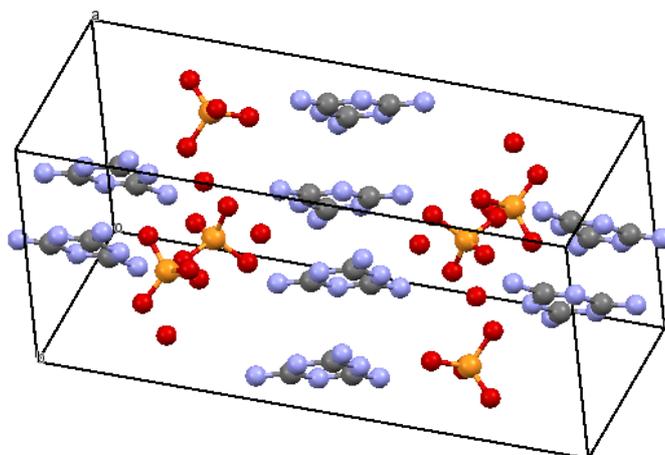
La structure moléculaire de composé **II** est formée de deux cations  $C_3H_8N_6^+$  monoprotonés, deux cations  $C_3H_7N_6^{2+}$  diprotonés au niveau des atomes d'azote endocyclique, de trois anions minéraux  $HPO_4^{2-}$  didéprotonés en contre balançant la charge et trois molécules de l'eau (figure III-15), la jonction entre les anions minéraux, les cations organiques et les molécules de l'eau est assurée par des liaisons faibles principalement électrostatiques et des liaisons hydrogène.



**Figure III-15:** unité asymétrique du composé **II**

### Structure cristalline

Le composé  $2C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 3HPO_4^{2-} \cdot 3H_2O$ s e cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique, avec les paramètres de maille  $a=8.9830\text{\AA}$ ,  $b = 8.9830\text{\AA}$ ,  $c=20.8210\text{\AA}$ ,  $\alpha=93.199^\circ$ ,  $\beta=98.244^\circ$ ,  $\gamma=93.384^\circ$ .



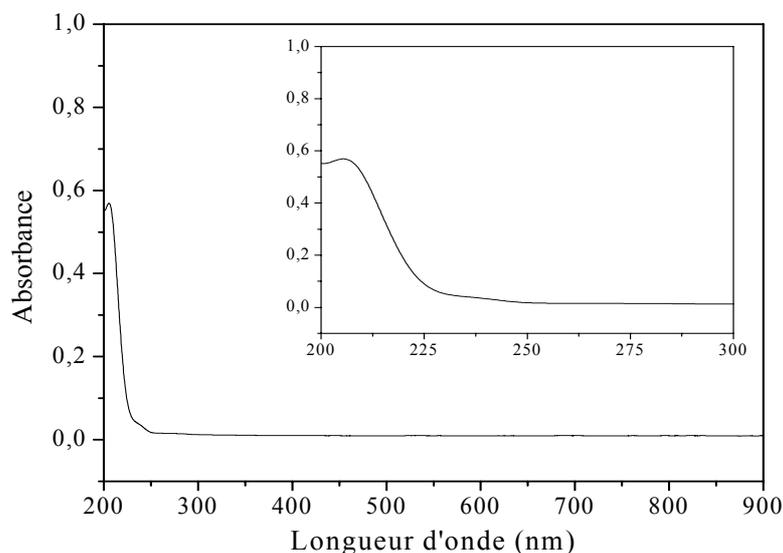
**Figure III-16:** maille élémentaire du composé **II**

## II.2. Caractérisation spectroscopique

### II.2.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible

Le spectre électronique d'absorption du composé **II** (figure III-17) a été enregistré en solution dans l'eau distillée, en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-650, avec des cuves en quartz de trajet optique  $l = 1\text{cm}$ . Les

longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par un balayage entre 200 et 900 nm.

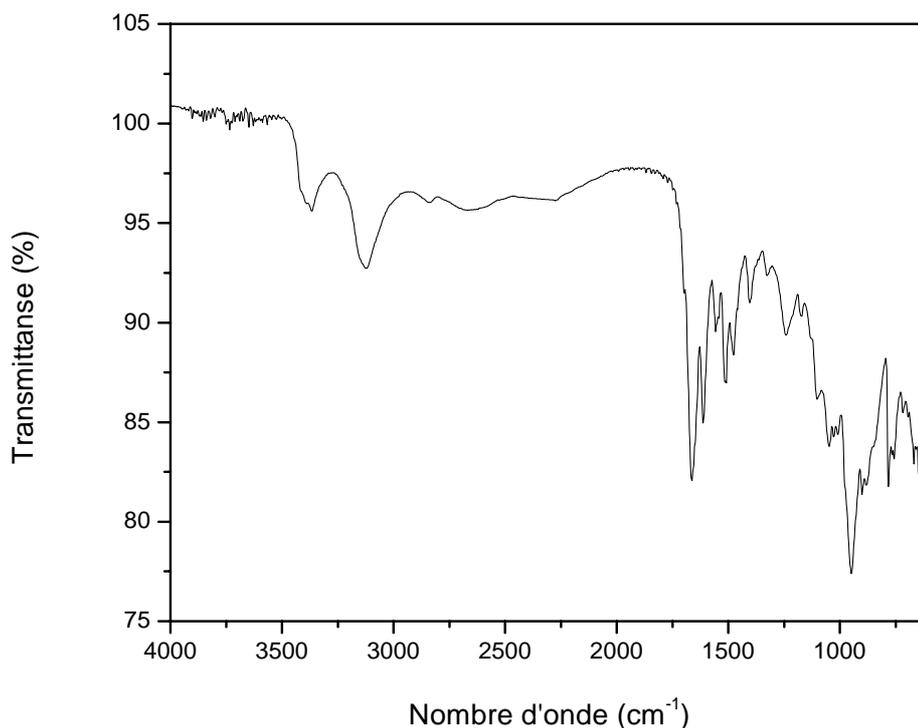


**Figure III-17:** spectre de l'UV-Vis du composé **II** dans l'eau distillée

Le spectre UV-Vis montre une seule bande d'absorption dans l'UV à 250 nm elle est due à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des cycles aromatiques, et ce composé n'absorbe pas dans le visible.

### **II.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge**

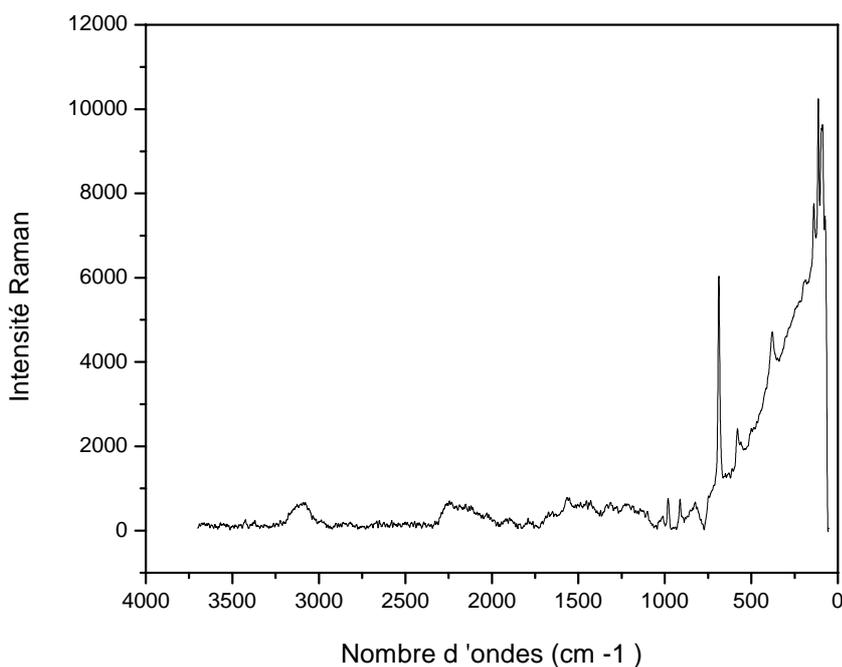
Le spectre d'absorption infrarouge du composé **II** représenté sur la figure III-18 a la même allure que celui du composé **I** et révèle les mêmes groupements fonctionnels. Les nombres d'onde des bandes observées et leurs attributions sont rapportés dans le Tableau III-4.



**Figure III-18:** spectre FT-IR du composé **II**

### **II.2.3. Caractérisation par spectroscopie Raman**

Le spectre Raman du composé **II** (figure III-19) représente un épaulement vers 3109 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration d'élongation asymétrique de O–H···O et N–H···O et une autre bande large centrée sur 2252cm<sup>-1</sup> caractéristique des liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau. Un massif de faible intensité situé entre 1749cm<sup>-1</sup> et 1063 cm<sup>-1</sup>, la largeur de ce massif tient au fait que l'on y retrouve les modes de vibrations de déformations N–H et O–H et les bandes caractéristiques aux vibrations d'élongation du cycle triazine et celles des ions monohydrogénophosphate. On constate aussi une bande la plus intense situé à 689 cm<sup>-1</sup> est très caractéristique de tous les complexes de mélamine [20,21]. Les bandes inférieures à 200 cm<sup>-1</sup> provenant de réseau de vibrations.



**Figure III-19:** spectre FT-Raman du composé **II**

**Tableau III-4:** Positions et attributions des bandes IR et Raman en  $\text{cm}^{-1}$  du composé **II**

FT-IR	FT-Raman	Attributions
3413	3431	O–H Vibration d'élongation des molécules d'eau
3371	3377	NH <sub>2</sub> Vibration d'élongation symétrique
3220		O–H···O Vibration d'élongation
3129		N–H···O and N–H···N stretching
	3109	O–H···O et N–H···O Vibration d'élongation asymétrique
2846		Combination tone: NH <sub>2</sub> asymétrique stretch-side chain out of plane C–N bend
2665		P–OH Vibration d'élongation
2353		O–H···O Vibration d'élongation
2282	2252	Vibrations des liaisons d'hydrogène formées par les molécules d'eau
1665	1664	NH <sub>2</sub> vibration de déformation
1612		H <sub>2</sub> O déformation dans le plan
1565	1562	H <sub>2</sub> O déformation dans le plan
1511		Side-chain asymétrique C–N stretching
1478		N–H vibration de déformation
1406	1413	Cycle: semi-circle stretching + exogenous C–N contract
1323	1329	Cycle: semi-circle Vibration d'élongation
1243	1245	P=O Vibration d'élongation

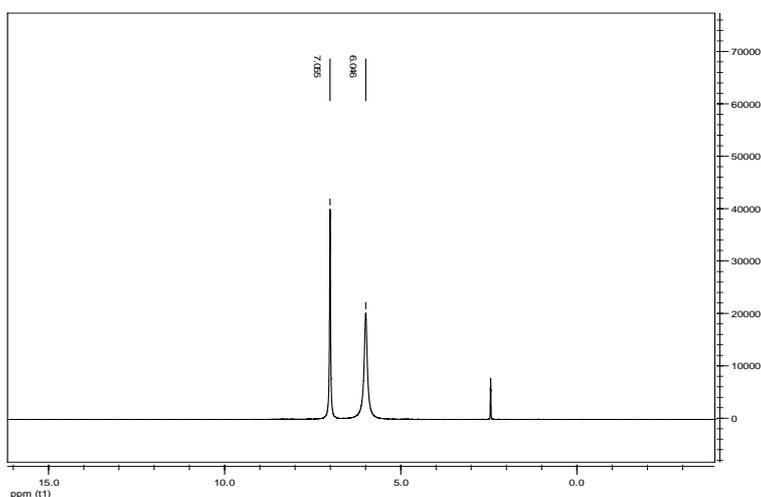
1176	1182	NH <sub>2</sub> rocking
1106	1103	P–O Vibration d'élongation asymétrique
1048		Vibration <u>breath du cycle</u> triazine
1018	1025	P–O Vibration d'élongation symétrique
991	989	Cycle triazine N <sub>3</sub> dans la phase radiale type of vibration
953		P–O–H Vibration de déformation
903	907	O–H déformation d'eau dans le plane
869		P–O(H) Vibration d'élongation de HPO <sub>4</sub>
784		Ring sextant out of plane bending
764		Déformation du cycle out of plane bending
692	689	Symmetric type triazine ring
613		Déformation du cycle
	579	C–N Vibration de déformation
	378	Cycle: quadrant out-of-plane
	141	Réseau de vibrations
	136	Réseau de vibrations
	109	Réseau de vibrations

#### **II.2.4. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) multi noyaux**

Les résultats de l'analyse spectroscopique par IR ont été confirmés par la suite par des mesures RMN.

##### **a) RMN <sup>1</sup>H**

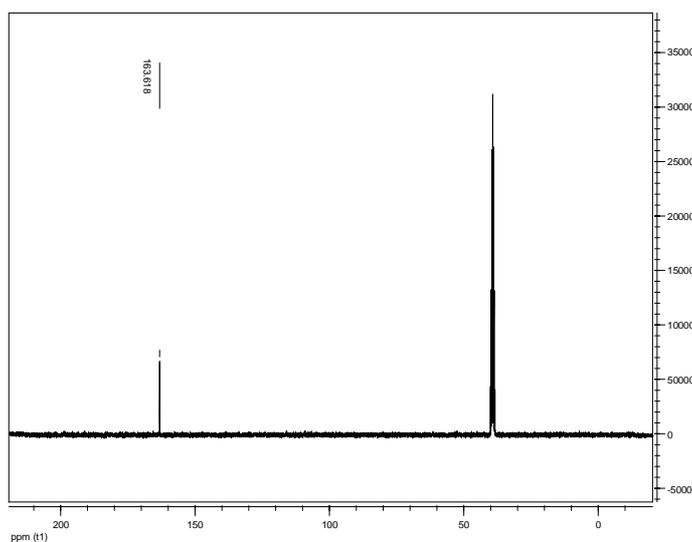
Le spectre RMN <sup>1</sup>H du composé **II**(figure III-20) montre que les proton NH<sub>2</sub> de melaminium se trouvent légèrement blindés  $\delta=7,055\text{ppm}$ , cela est due à la présence des anions monohydrogène phosphates, et l'apparition d'un singulet large à 6 ppm caractérise ces anions.



**Figure III-20: RMN <sup>1</sup>H du composé II**

**b) RMN  $^{13}\text{C}$**

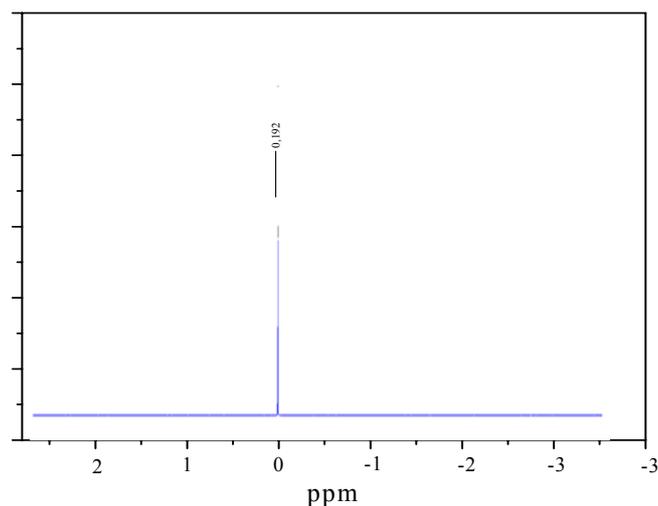
Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du composé **II** (figure III-21) montre un seul pic singulet à 165,345 ppm, l'allure du signal indique que les carbones du composé sont équivalents.



**Figure III-21:** RMN $^{13}\text{C}$  sur le composé **II**

**c) RMN  $^{31}\text{P}$**

Pour vérifier la présence des groupements phosphate nous avons fait appel à la RMN du  $^{31}\text{P}$ . Sur le spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  (figure III-22), nous observons un seul pic de résonance à 0.192 ppm confirmant la présence d'un seul type de groupement phosphate.

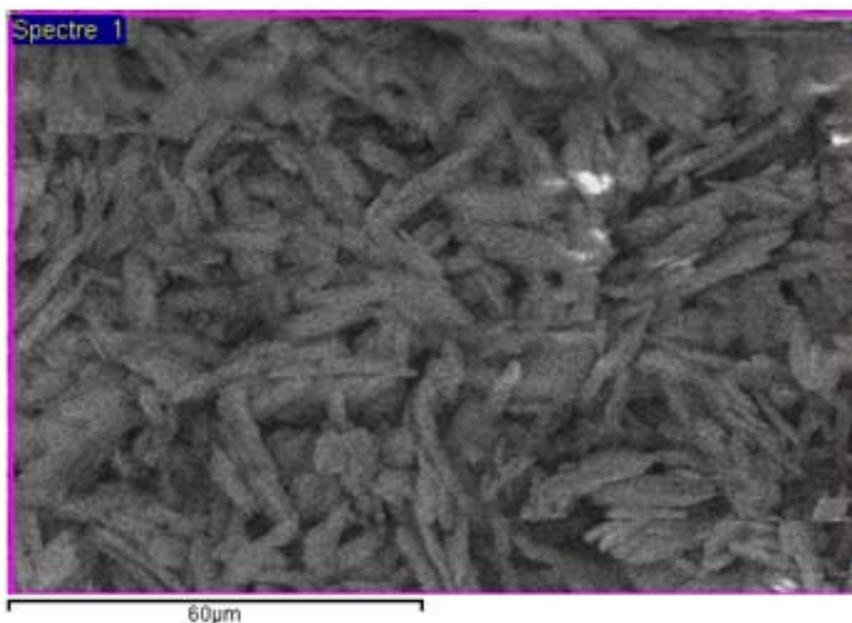


**Figure III-22:** RMN $^{31}\text{P}$  sur le composé **II**

La structure du composé **II** est également confirmée par l'allure des spectres RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  et RMN  $^{31}\text{P}$ .

### **II.3. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)**

La photo prise par microscope électronique à balayage (MEB) du composé **II** est reportée sur la figure III-23.



**Figure III-23:** photo de MEB sur le composé **II**

La photo montre que le composé est formé de bâtonnet de longueur de l'ordre 15  $\mu\text{m}$ , et de largeur de 2  $\mu\text{m}$ . Les bâtonnets ont une faible agrégation.

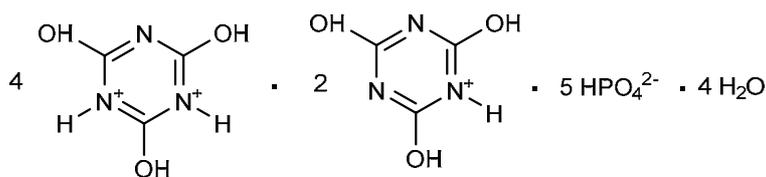
**Composé III:** Tetrakis (2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin-1,3-dium) bis (2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin-1-ium) pentakis (monohydrogenphosphate) tetrahydrate,  $4C_3H_5N_3O_3^{2+} \cdot 2C_3H_4N_3O_3^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$

### I. Synthèse

L'obtention d'un autre nouveau produit nous a encouragé à continuer la synthèse dans un autre milieu réactionnel et avec un rapport molaire différent.

A une suspension de mélamine (1,26 g ; 10 mmol) dans 40 ml de méthanol sont ajoutées goutte à goutte d'acide phosphorique (1,96 g ; 20 mmol) avec un rapport molaire 1:2. Le mélange est porté à reflux sous agitation pendant 6h. Après retour à température ambiante, le précipité blanc obtenu est filtré sur Büchner et rincé plusieurs fois à l'éthanol. Après séchage à l'air libre, et cristallisation du solide obtenue dans l'eau distillée des cristaux transparents ont été obtenus, ces derniers ont pu être isolés sous un microscope optique en vue d'une ultérieure analyse aux rayons X.

Le produit obtenu **III** (Figure III-24) a été caractérisé par l'UV-Vis, l'IR, Raman, RMN de multi noyaux  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ , microscope électronique à balayage (MEB), et le cristal par diffraction des rayons X sur monocristal (SXRD).



**Figure III-24:** composé **III**

### II. Résultats et discussion

La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé que la formule générale est  $4C_3H_5N_3O_3^{2+} \cdot 2C_3H_4N_3O_3^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$  (composé **III**).

Au cours de la synthèse, la mélamine a subi une hydrolyse en acide cyanurique et la forte libération de protons  $H^+$  par l'acide phosphorique permet facilement à la protonation des entités organiques sur les atomes d'azote endocyclique et a conduit à  $4AC^{2+}$  et  $2AC^+$ . L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a permis d'identifier la structure du composé **III**. On a utilisé un rapport molaire 1:2, mais le cristal obtenu montre un rapport de 6:5, dix protons de l'acide phosphorique ont diprotoné quatre acides cyanurique ( $4AC^{2+}$ ) et ont monoprotiné deux acides cyanurique ( $2AC^+$ ).

## **II.1. Résolution structurale**

### **Etude cristallographique**

Le composé  $4AC^{2+}2AC^+5P^{2-}4H_2O$  se cristallise dans un système monoclinique, avec le groupe d'espace  $P2_1$ . les paramètres de maille  $a = 11.2090(5)$  Å,  $b = 20.9532(10)$  Å,  $c = 12.1874(6)$  Å et  $\beta = 95.329(5)^\circ$ . Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats d'affinement sont consignées dans le tableau III-5.

**Tableau III-5:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement du composé **III**.

---

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule empirique	$4C_3H_3N_3O_3^{2+}.2C_3H_4N_3O_3^+.5HPO_4^{2-}.4H_2O$
Masse molaire (g/mol)	1336.41
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1$
$a$ (Å)	11.2090 (5)
$b$ (Å)	20.9532 (10)
$c$ (Å)	12.1874 (6)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	95.329(5)
$\gamma$ (°)	90
Temperature (K)	293
Volume (Å <sup>3</sup> )	2588.1 (3)
$Z$	2

### Chapitre III Synthèse et étude structurale des composés phosphatés

Radiation, $\lambda$ MoK $\alpha$ (Å)	0.71073
Densité calculée (Mg /m <sup>3</sup> )	1.702
Coefficient d'absorption $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.31
$F(000)$	1352

#### Conditions d'enregistrement

Diffractomètre	EnrafNonius Kappa CCD
$R_{\text{int}}$	0.026
Domaine en $\theta$ (°)	3.3-32.3
Domaine hkl	
<i>h</i>	-11 → 16
<i>k</i>	-29 → 27
<i>l</i>	-17 → 9

Réflexions mesurées	10769
Réflexions indépendantes	7169
reflections avec $I \geq 2.0\sigma(I)$	5605

#### Affinement

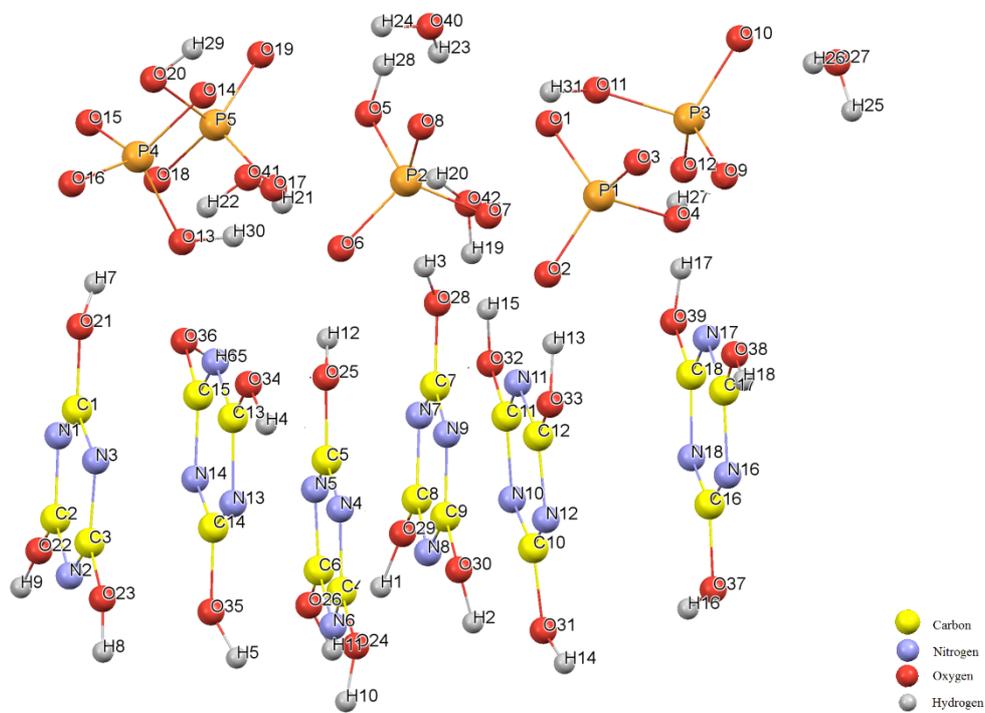
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.076
$wR(F^2)$	0.051
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.001
$\Delta\rho_{\text{max}}$	0.72 e Å <sup>-3</sup>
$\Delta\rho_{\text{min}}$	-0.59 e Å <sup>-3</sup>
Nombre de Parametres	749
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.076

---

Ces résultats cristallographiques sont originaux, et ont été déposés sur la base CCDC avec le numéro de référence 1484125.

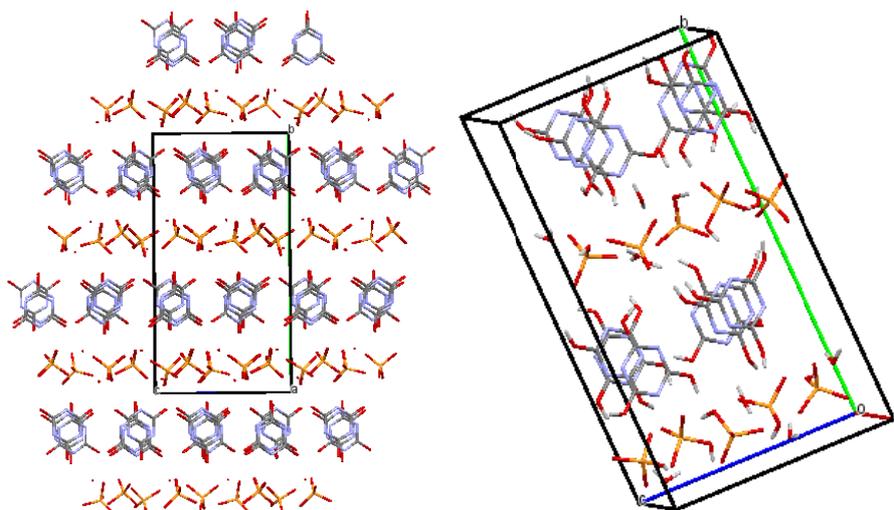
L'unité asymétrique (figure III-25) montre que le composé est un matériau hybride classe I, il est constitué de deux parties, l'une organique formée par six cations acide cyanurique protonés (deux monoprotoneés AC<sup>+</sup> et quatre diprotoneés AC<sup>2+</sup>), et l'autre inorganique (minéral) formée par cinq anions monohydrogenephosphate HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et quatre molécules d'eau. Dix protons de l'acide phosphoriques ont transférés aux N2 et N8 endocyclique sont conduit aux deux

cations  $2AC^+$ , et aux (N5, N6), (N11, N12), (N14, N15) et (N16, N17) en donnant quatre cations double protonés  $AC^{2+}$ .



**Figure III-25:** unité asymétrique du composé **III**.

Les distances et les angles géométriques expérimentales sont consignées dans le tableau 1 et 2 de l'annexe III. Les cycles triazine des cations  $AC^{2+}$  et  $AC^{2+}$  sont déformés à une forme hexagonale idéale, les distances des liaisons C-N sont (1.329(8)Å, 1.353(8)Å, 1.372(8), 1.384(8)Å, 1.346(8)Å et 1.319(8)Å), cette différence est due à l'effet stérique de paires électronique seulement et ils sont en bon accord avec la théorie de la répulsion des paires d'électrons-paires de valence (VSEPR) [17], les angles internes aux atomes d'azote protonés de tous les cycles (N2, N5, N6, N8, N11, N12, N14, N15, N16 et N17) correspondants aux angles: 116.6(6), 117.3(7), 117.0(6), 117.6(6), 118.3(6), 116.6(6), 116.9(7), 117.1(6), 117.2(6) et 118.4(6), respectivement sont significativement supérieure à celles des C–N–C (113° et 116°).

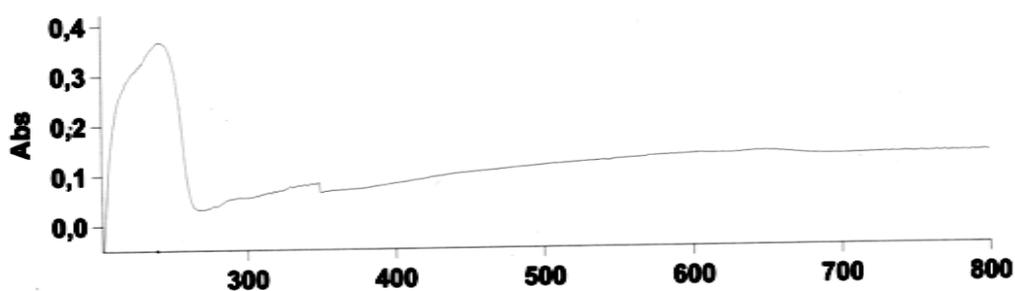


**Figure III-26:** Maille élémentaire du composé **III**

## II.2. Caractérisation spectroscopique

### II.2.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible

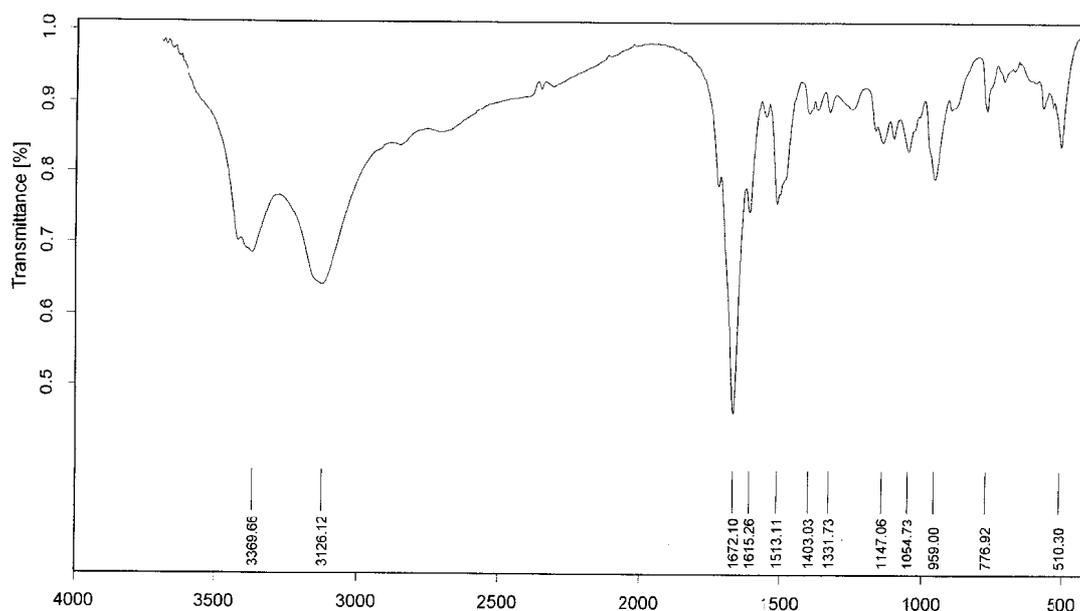
Le spectre UV-Vis du composé **III** illustré sur la figure III-27 montre dans le domaine de l'ultraviolet une bande d'absorption intense à 240 nm, elle est attribuée à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Une autre bande localisée à 345 nm sous forme d'épaulement correspondant à la transition  $\pi \rightarrow n^*$ . Le composé **III** est transparent dans le visible.



**Figure III-27:** spectre UV-Visible à l'état solide du composé **III**

## II.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre illustré sur la figure III-27 montre la présence de toutes les bandes d'absorption caractéristiques du composé **III** dont leurs positions ainsi que leurs attributions sont consignées dans le tableau III-6.

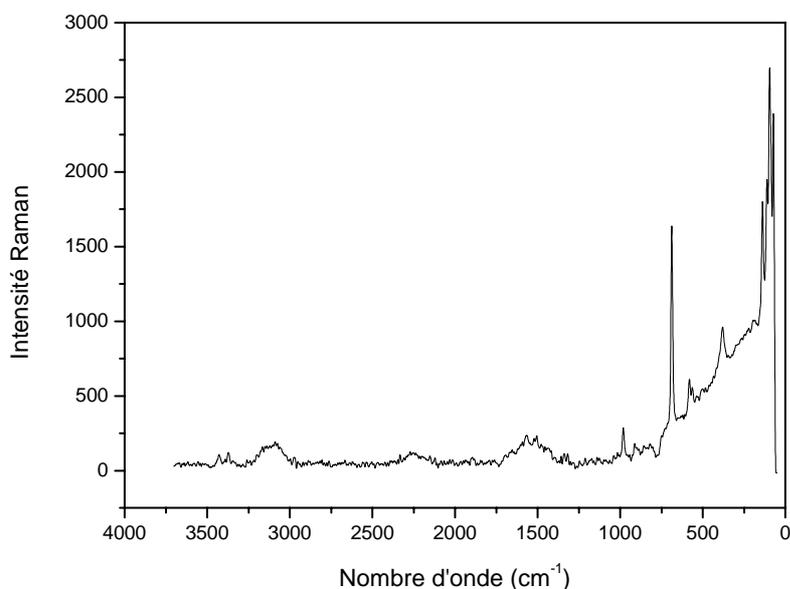


**Figure III-28:** spectre FT-IR du composé **III**

On observe la disparition des bandes caractéristiques aux vibrations d'élongation de (N-H) des groupements NH<sub>2</sub> différents degrés d'association dans la région 3450-3370 cm<sup>-1</sup> et l'apparition d'une large bande située entre 3350 cm<sup>-1</sup> et 3100 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations d'élongation OH des molécules d'eau, de 2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin-1,3-dium et de 2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin-1-ium. Une autre bande large à 3126 cm<sup>-1</sup> due aux vibrations d'élongation des liaisons d'hydrogène. Les bandes observées vers 2925-2850 cm<sup>-1</sup> correspondent aux modes de vibration de P-OH et OH de l'acide cyanurique mono- et diprotoné. La bande d'absorption des ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à 862 cm<sup>-1</sup> attribuable à la vibration d'élongation du liaison P-O(H).

### II.2.3. Caractérisation par spectroscopie par Raman

Le spectre Raman du composé **III** représenté sur la figure III-29 montre la présence des raies caractéristiques des entités organique et inorganique de ce composé hybride.



**Figure III-29:** spectre FT-Raman du composé **III**

Les deux bandes de faible intensité situées à 3428 et 3377  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation O–H des molécules d'eau,  $\text{AC}^{2+}$  et  $\text{AC}^+$ . Une autre bande large à 3114  $\text{cm}^{-1}$  assignée aux liaisons hydrogène de type O–H $\cdots$ O. La bande la plus intense apparaît à 686  $\text{cm}^{-1}$  est très caractéristique du cycle triazine mono- ou diprotoné.

**Tableau III-6:** Positions et attributions des bandes IR et Raman en  $\text{cm}^{-1}$  du composé **III**

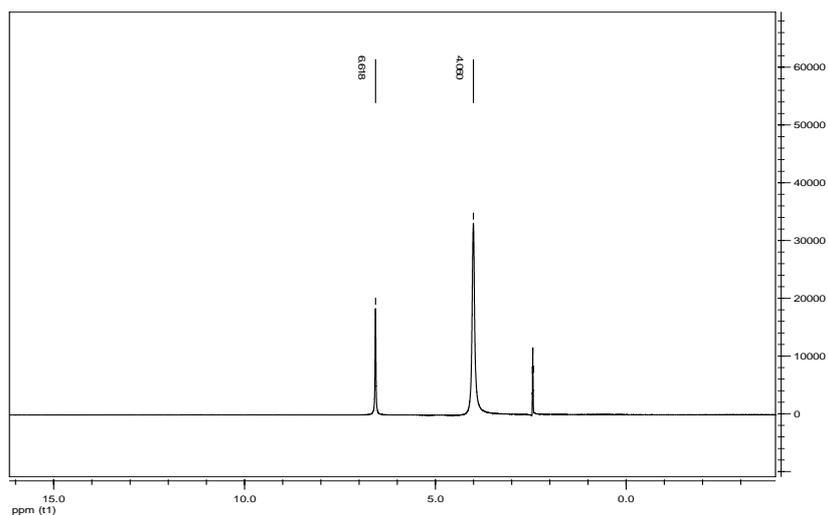
FT-IR	FT-Raman	Attributions
3429	3428	O–H Vibration d'élongation des molécules d'eau
3398	3377	O–H Vibration d'élongation de $\text{AC}^{2+}$ et $\text{AC}^+$
3369		O–H $\cdots$ O Vibration d'élongation
3126	3114	O–H $\cdots$ O Vibration d'élongation

2838		O–H
2618		P–OH Vibration d'élongation
2286	2270	Vibrations des liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau
1709		NH <sub>2</sub> vibration de déformation
1672		H <sub>2</sub> O déformation dans le plan
1615		Ring: quadrant stretching; NCN déformation + déformation de cycle
1565	1568	H <sub>2</sub> O déformation dans plane
1544		Side-chain asymmetric C–Nstretching
1513	1513	Side-chain asymmetric C–Nstretching
1478		N–H vibration de déformation
1403		Cycle: semi-circle stretching + exogenous C–N contract
1331	1329	Cycle: semi-circle Vibration d'élongation
1236		P=O Vibration d'élongation
1147		NH <sub>2</sub> rocking
1098		P–O Vibration d'élongation asymétrique
1054		vibration breath du cycle triazine
1026		P–O Vibration d'élongation symétrique
991		Cycle triazine N, dans la phase radiale type of vibration
959		P–O–H Vibration de déformation
862	860	P–O(H) Vibration d'élongation de HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
901		O–H déformation d'eau dans le plane
784		Ring sextant out of plane bending
776		déformation du cycle out of plane bending
691	686	Symétrique type triazine ring
612		Déformation du cycle
578	576	C–N Vibration de déformation
544		Side-chain in plane C–N bend
510		H <sub>2</sub> O wagging
	381	Cycle: quadrant out-of-plane
	142	Réseau de vibrations
	91	Réseau de vibrations

#### **II.2.4. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) multi noyaux**

##### **a) RMN <sup>1</sup>H**

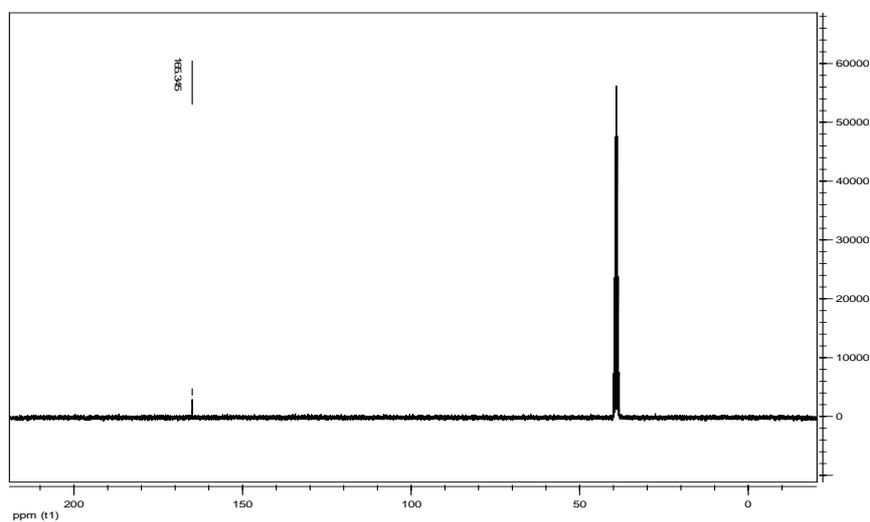
Le spectre RMN <sup>1</sup>H du composé **III** illustré sur la figure III-30 présente deux signaux singulets: un à 6,618 ppm correspond aux groupements OH de AC<sup>2+</sup> et AC<sup>+</sup>, et le deuxième large à 4,06 ppm caractéristique des OH des anions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.



**Figure III-30: RMN<sup>1</sup>H sur le composé III**

**b) RMN <sup>13</sup>C**

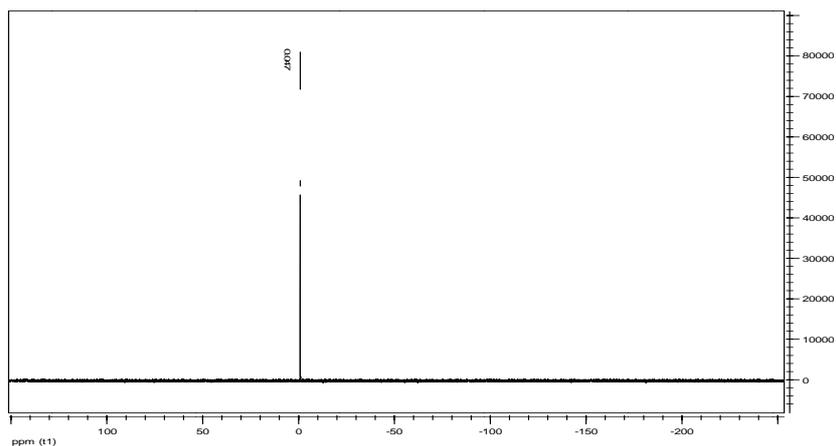
Le spectre RMN <sup>13</sup>C du composé III représenté sur la figure III-31 possède un seul signal à 165,345 ppm correspond aux carbones équivalents d'entité organique.



**Figure III-31:RMN<sup>13</sup>C sur le composé III**

**c) RMN <sup>31</sup>P**

L'allure du spectre RMN <sup>31</sup>P du composé **III**(Figure III-32) est sensiblement identique à celle du composé **I**, mais avec un déplacement chimique nettement différent. L'apparaît, d'un seul pic de phosphore à  $\delta = 0,047$  ppm, laisse présager la présence d'un seul type de phosphore.



**Figure III-32:RMN<sup>31</sup>P sur le composé III**

**II.3. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)**

La photo prise par microscope électronique à balayage (MEB) du produit **III** est reportée sur la figure III-33, elle montre que le composé est formé de bâtonnet à l'échelle microscopique, les bâtonnets présentent des surfaces lisses et réfléchissantes qui pourra être un signe de la présence d'une structure cristalline.



**Figure III-33: photo de MEB sur le composé III**

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les synthèses, les caractérisations spectroscopiques et structurales ainsi que les morphologies de trois nouveaux composés hybrides organique-inorganique de type I de la formule générale:  $4C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$  (**I**);  $2C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 3HPO_4^{2-} \cdot 3H_2O$  (**II**) et  $4C_3H_5N_3O_3^{2+} \cdot 2C_3H_4N_3O_3^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$  (**III**) possédant des propriétés physicochimiques intéressantes, ce qui peut leur être attribué des applications utiles.

La technique de diffraction par rayons X sur monocristal permet de donner des informations structurales précises sur ces diverses structures moléculaires, en montrant une richesse en termes de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires. Ainsi que la caractérisation de ces composés ioniques faite par UV-vis a permis de constater qu'ils sont transparents dans le visible, et en donnant une faible longueur d'onde de coupure, les valeurs obtenues peuvent être suffisantes pour un doublement de fréquence d'un faisceau laser incident, et d'autres applications optoélectroniques dans le domaine ultraviolet.

**Références**

- [1] Mazeaud, A., Dromzee, Y. & Thouvenot, R. *Inorg. Chem.*, 39 (2000), 6152-6158.
- [2] Soghomonian, V., Chem, Q., Haushalter, R. C. & Zubieta, J. *Angew. Chem.*, 107 (1995), 229-232.
- [3] Mayer, C. R., Herson, P. & Thouvenot, R. *Inorg. Chem.*, 38 (1999), 4159-4163.
- [4] Siegel, R. K. O., Freisinger, E., Metzger, S. & Lippert, B. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998), 12000-12007.
- [5] Baker, L. J., Bowmaker, G. A., Healy, P. C., Skelton, B. W. & White, A. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1992), 989-998.
- [6] Kagan C. R., Mitzi D. B. & Dimitrakopoulos C. D., *Science*, 286 (1999), 945-947.
- [7] Knutson J. L., Martin J. D. & Mitzi D. B., *Inorg. Chem.*, 44 (2005), 4699-4705.
- [8] Sekine Taketoshi, Okuno Tsunehisa & Awaga Kunio., *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A*, 279 (1996), 65-72.
- [9] Aruta, C., Licci, F., Zappettini, A., Bolzoni, F., Rastelli, F., Ferro, P. & Besagni, T. *Appl. Phys. A*, 81 (2005), 963-968.
- [10] Mitzi, D. B., Dimitrakopoulos, C. D. & Kosbar L. L. *Chem. Mater.*, 13 (2001), 3728-3740.
- [11] Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Mousdis, G. A. & Papavassiliou, G. C. *Z. Naturforsch. Teil B*, 57 (2002), 645-650.
- [12] Chondroudou K. & Mitzi, D. B. *Chem. Mater.*, 11 (1999), 3028-3030.
- [13] Tominaga Y., Ohno H. , *Electrochimica Acta*, 45 (19) (2000), 3081-3086.
- [14] Di Noto V., Fauri M., Vittadello M., Lavina S. & Biscazzo S., *Electrochimica Acta* 46 (10-11) (2001), 1587-1594.
- [15] Sawa Haruo & Shimada Yuka., *Electrochemistry Tokyo, Japan*, 72( 2) (2004), 111-116.

**Chapitre III Synthèse et étude structurale des composés phosphatés**

- [16] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Nature*, 402 (1999), 276-279.
- [17] Gillespie, R. J., *J. Chem. Educ.*, 40 (1963), 295-301.
- [18] R.J. Meier, J.R. Maple, M.J. Hwang, A.T. Hagler, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995), 5445-5446.
- [19] P.J. Larkin, M.P. Makowski, N.B. Colthoupe, *Spectrochim. Acta A*, 55 (1999), 1011-1020.
- [20] Y.L. Wang, A.M. Mebel, C.J. Wu, Y.T. Chen, C.E. Lin, J.C. Jiang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93 (1997), 3445-3451.
- [21] R.J. Meier, J.R. Maple, M.J. Hwang, A.T. Hagler, *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 5445-5446.

**Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides**  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**

**Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse chimique de deux nouveaux composés acides  $\alpha$ -aminophosphoniques à base de mélamine, leurs structure sont été établies par les méthodes d'analyses usuelles à savoir les méthodes spectroscopiques UV-Vis, FT-IR, FT-Raman, RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ , EDS et leurs morphologies par le MEB.

Les acides phosphoniques possédant un hétéroatome en position  $\alpha$  et  $\beta$  ont attirés beaucoup d'attention ces dernières années, ils trouvent des applications dans la biologie, qui peuvent s'étendre de la médecine à l'agriculture [1-4].

Dans le cadre de recherche sur de nouveaux composés acides  $\alpha$ -aminophosphoniques, nous avons obtenu deux composés: 2,4,6-Triacide  $\alpha$ -méthylaminophosphonique-1,3,5-triazine (composé **IV**) et 2,4,6-Triacide  $\alpha$ -o-hydroxyphenylaminophosphonique-1,3,5-triazine (composé **V**) selon la méthode de Kabachnik- Fields [5-9].

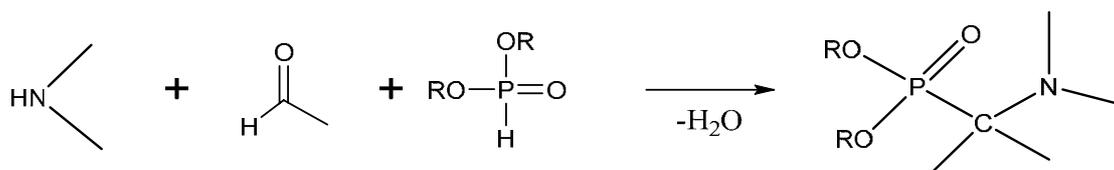


Schéma général pour la réaction de Kabachnik-Fields

Le composé **IV** a été préparé à partir de mélamine et l'acide phosphoreux  $\text{H}_3\text{PO}_3$  en présence de formaldéhyde dans l'eau bidistillée et l'acide hydrochlorique. Le composé **V** a été obtenu par la même méthode précédente en utilisant l'aldéhyde salicylique.

Pour caractériser les produits de la synthèse, nous avons tout d'abord comparé leurs points de fusion et leurs spectres d'absorption IR à ceux de la mélamine.

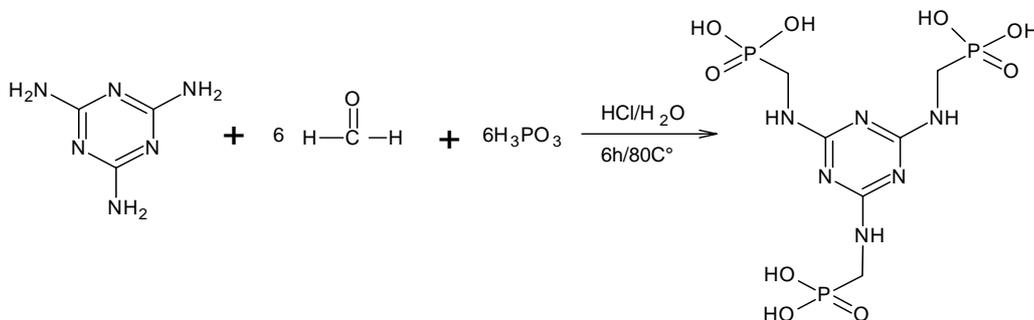
**Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides**  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**

**Composé IV:** 2,4,6-Triacide  $\alpha$ -méthylaminophosphonique-1,3,5-triazine

### I. Synthèse

A une quantité de mélamine (1,26 g ; 10 mmol) dans 10 ml de l'eau bidistillée, et sous agitation durant 15 mn est rajoutée le formaldéhyde (2,5 g ; 60 mmol), ensuite on a ajouté goutte-à-goutte l'acide phosphoreux (5 g ; 60 mmol) avec un rapport molaire 1:6:6. Le mélange réactionnel a été homogénéisé par l'ajout de 10 ml de l'acide hydrochlorique dilué et il a été chauffé sous agitation magnétique continue à une température de 80 °C. Au bout de 30 minutes, il se forme un précipité blanc. Après avoir laissé mûrir le précipité obtenu pendant une durée de 6h, il est filtré à chaud sur Büchner, lavé à l'eau distillée et à l'éthanol, en suite laissé sécher dans l'étuve à 80 °C pendant quelques heures. Il est caractérisé par un point de fusion de 246 °C qui est différent à celui de la mélamine (345 °C).

Le schéma réactionnel est présenté ci-dessous :



**Figure IV-1:** schéma réactionnel du composé IV

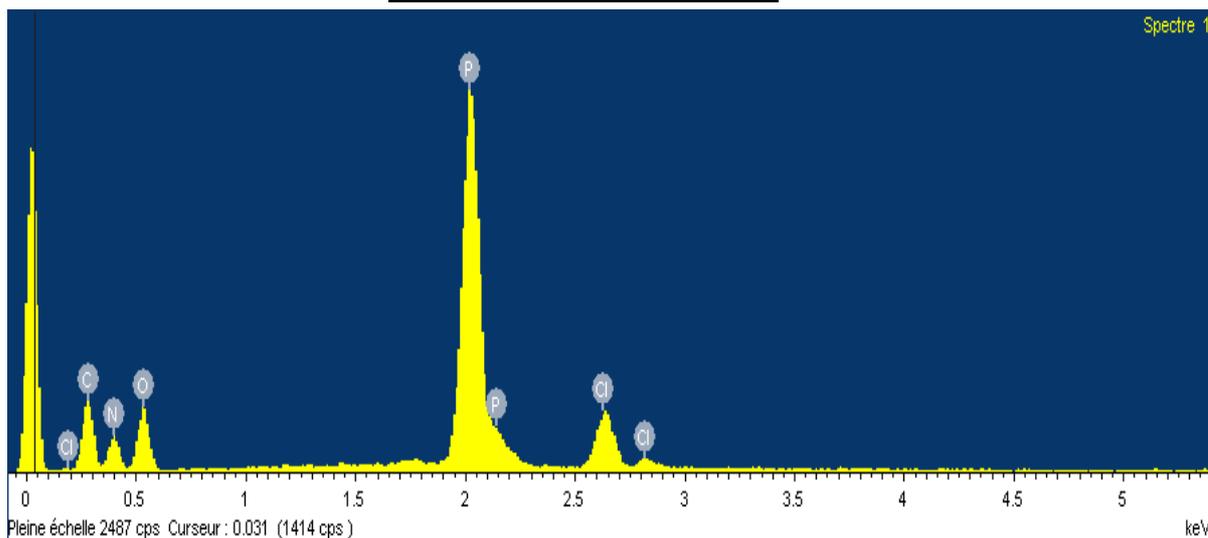
**Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides**  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**

## II. Résultats et discussion

### II.1. Caractérisation par microanalyse électronique (EDS)

L'étude par la spectroscopie à énergie dispersive des rayons X (EDS) couplé aux MEB a révélé les proportions atomiques de surface (C:34.48%, N: 43.47%, P: 22.05%), ces données confirment la présence d'un produit phosphoré(figure IV-2).

Elément	%Masse	%Atomique
C K	34.48	42.93
N K	43.47	46.42
P K	22.05	10.65
Totaux	100.00	



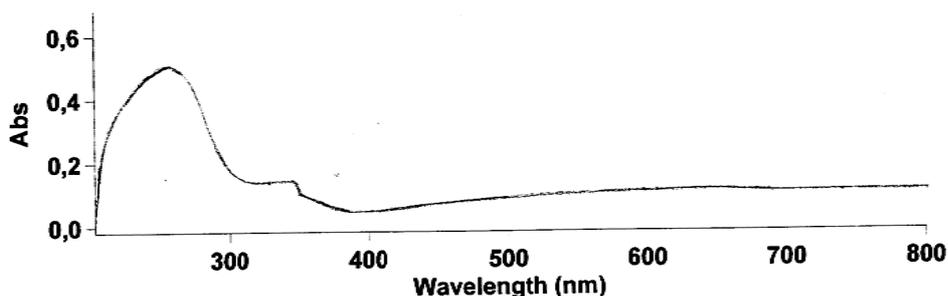
**Figure IV-2:** Spectre EDS d'une surface du composé IV

### II.2. Caractérisation spectroscopique

#### II.2.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible

Le spectre électronique d'absorption UV-Vis du composé IV est illustré sur la figure IV-3.

***Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides***  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**

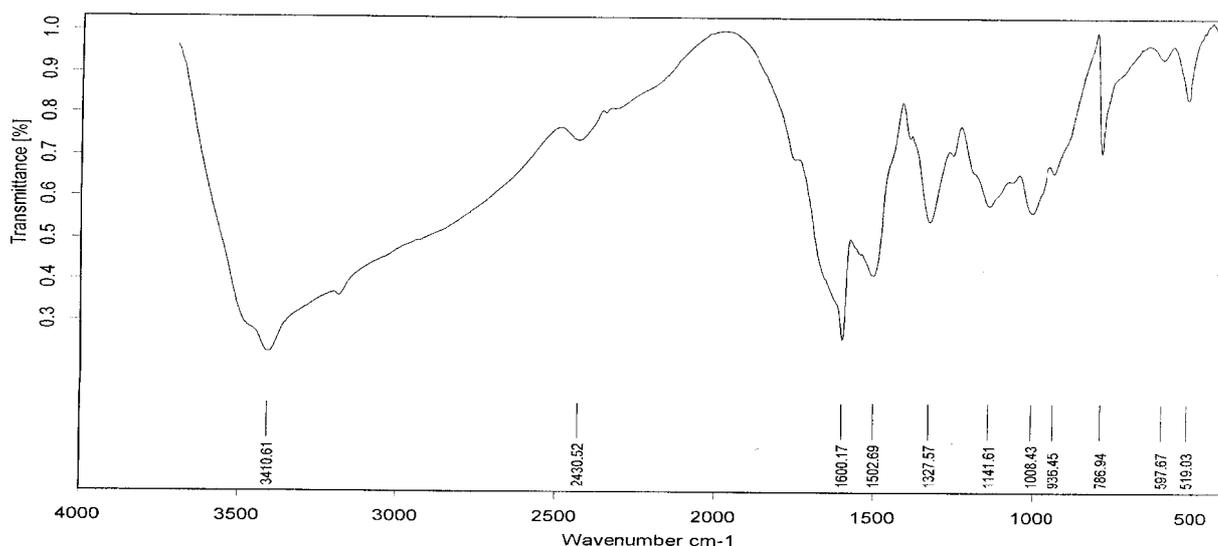


**Figure IV-3:** spectre UV-Visible à l'état solide du composé IV

Le composé IV est caractérisé par une bande d'absorption intense autour de 280 nm dans le domaine de l'ultraviolet, elle est attribuée à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Une autre bande localisée à 350 nm sous forme d'épaule correspondant à  $\pi \rightarrow n$ . Le composé IV n'absorbe pas dans le visible.

## II.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre d'absorption infrarouge (figure IV-5) révèle la présence des bandes caractéristiques du composé IV dont leurs positions et leurs attributions sont consignées dans le tableau IV-1.



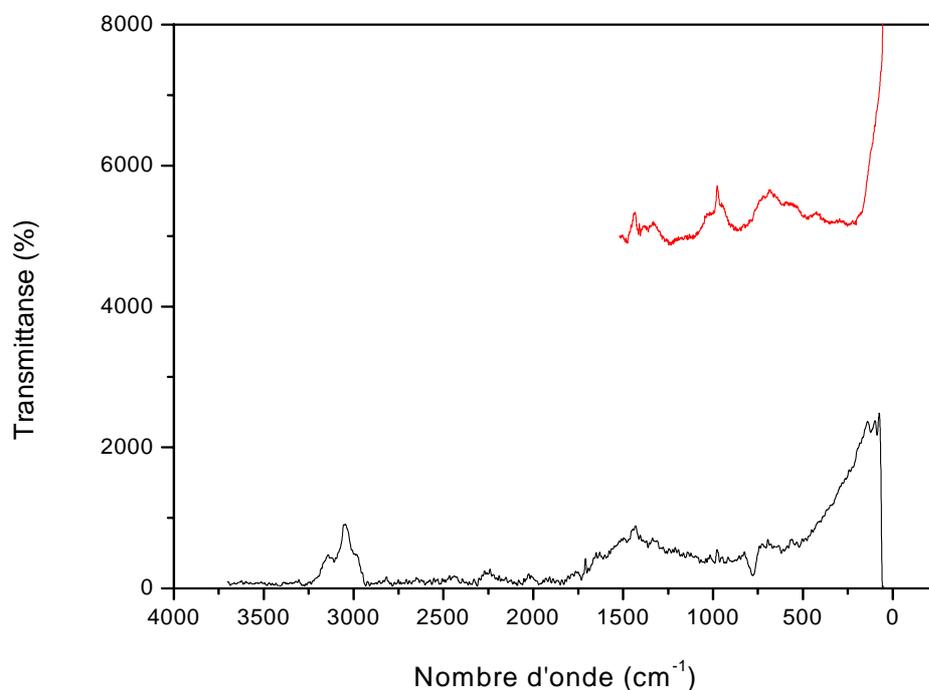
**Figure IV-4:** spectre FT-IR du composé IV

**Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides**  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**

Le spectre IR du composé **IV** montre un massif large et de forte intensité situé entre  $3400\text{ cm}^{-1}$  et  $2430\text{ cm}^{-1}$ , la largeur de ce dernier tient au fait que on y retrouve les modes de vibrations d'élongations représentatives de N-H, C-H aliphatique dans les groupements  $-\text{CH}_2-$  ainsi que celui correspondant aux vibrations d'élongation P-OH. La comparaison de ces bandes avec celles relevées sur le spectre infrarouge de la mélamine tend à indiquer la formation d'un autre produit. D'autres bandes de vibrations ont été observées dans le domaine de fréquence  $1700\text{ cm}^{-1}$  à  $1400\text{ cm}^{-1}$  dues respectivement aux vibrations de déformation NH et aux modes de vibration du cycle de triazine. Les bandes situées à  $1327\text{ cm}^{-1}$ ,  $1141\text{ cm}^{-1}$ ,  $1008\text{ cm}^{-1}$  et  $936\text{ cm}^{-1}$  sont assignées aux vibrations d'élongation P=O, C-P-O, C-N et vibration de déformation P-O-H respectivement, ces dernières confirment la présence des groupements acides aminophosphoniques.

### II.2.3. Caractérisation par spectroscopie par Raman

La figure VI-5 montre le spectre Raman du composé **IV** et les attributions des bandes vibrationnelles sont regroupées dans le tableau IV-1.



**Figure IV-5:** spectre FT-Raman du composé **IV**

**Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides**  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**

Deux bandes d'absorption situées entre 3230  $\text{cm}^{-1}$  et 2980  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation de NH et CH respectivement et Un massif de faible intensité situé entre 1750  $\text{cm}^{-1}$  et 900  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformations N–H et les bandes caractéristiques aux vibrations d'élongation du cycle triazine et celles des groupements acides phosphoniques.

**Tableau IV-2:** positions et attributions des bandes IR et Raman en  $\text{cm}^{-1}$  du composé **IV**

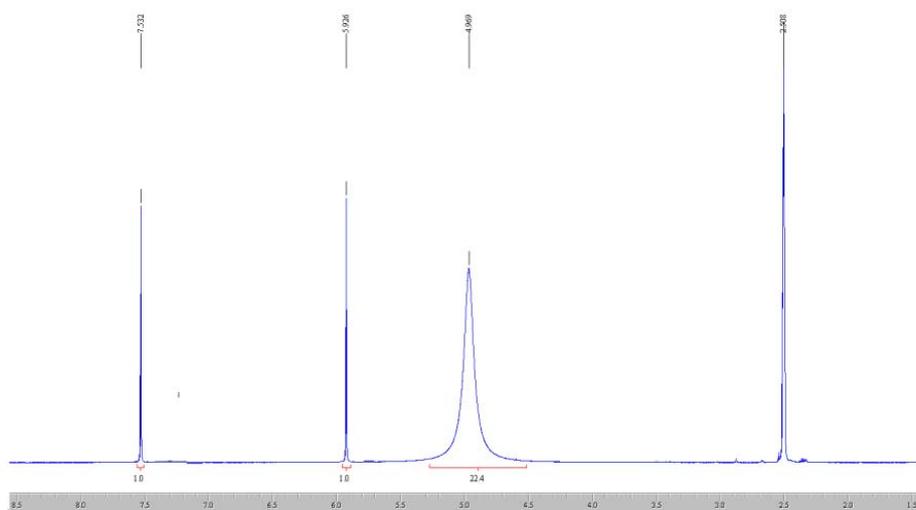
FT-IR	FT-Raman	Attributions
3410		N–H vibration d'élongation asymétrique
	3230	N–H vibration d'élongation asymétrique
3190	3175	N–H vibration d'élongation symétrique
	2980	C–H vibration d'élongation asymétrique
2820	2813	C–H vibration d'élongation symétrique
2430	2460	P–OH vibration d'élongation
1739	1726	NH vibration de déformation
1600	1633	NH vibration de déformation
1520		Side-chain asymmetric C–N stretching
1502	1505	Side-chain asymmetric C–N stretching
1405	1423	Cycle: semi-circle vibration élongation + exogenous C–N contract
1381	1386	CH déformation
1345	1340	Cycle: semi-circle Vibration d'élongation
1327	1317	P=O Vibration d'élongation
1141		C–P–O Vibration d'élongation
1040		Vibration breath du cycle triazine
1008	1018	C–N Vibration d'élongation
986	989	Cycle triazine N, dans la phase radiale de type vibration
936		P–O–H Vibration de déformation
786		Ring sextant out of plane bending
612		Déformation du cycle
597	584	C–N Vibration de déformation
519	562	Side-chain in plane C–N bend
	142	Réseau de vibrations
	98	Réseau de vibrations

**Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides**  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**

**II.2.4. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) multi noyaux**

**a) RMN  $^1\text{H}$**

Le spectre RMN du proton du composé **IV** est reporté sur la figure IV-6 et montre trois singulets, l'un à 4,96 ppm correspondant aux OH et confirme la présence du groupement acide phosphonique, et l'autre à 5,92 ppm caractéristique des CH des groupements  $\text{CH}_2$ , et le troisième à 7,53 ppm attribué aux protons de NH. Le pic singulet à 2,5 ppm est due aux protons du résidu de  $\text{DMSO-}d_6$  deutéré.

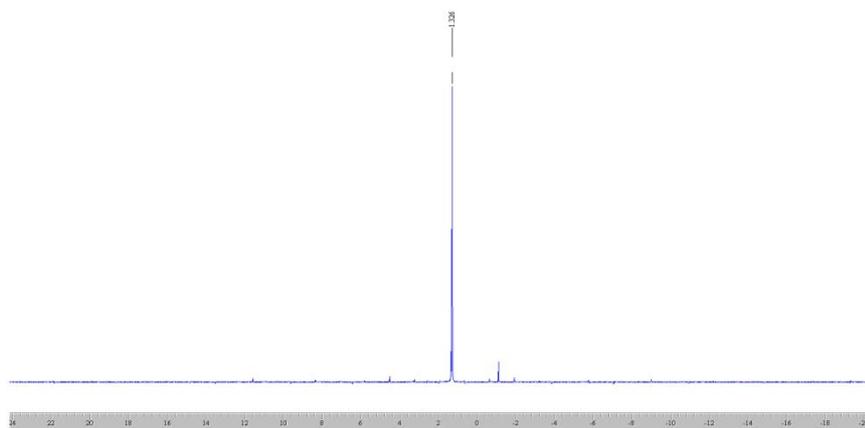


**Figure IV-6: RMN $^1\text{H}$  du composé **IV****

**b) RMN  $^{31}\text{P}$**

Pour vérifier la présence des groupements acide phosphonique nous avons fait appel à la RMN du  $^{31}\text{P}$ . Le spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  du composé **IV** (Figure IV-7) montre un seul pic de résonance à 1,18 ppm confirmant la présence d'un seul type de phosphore.

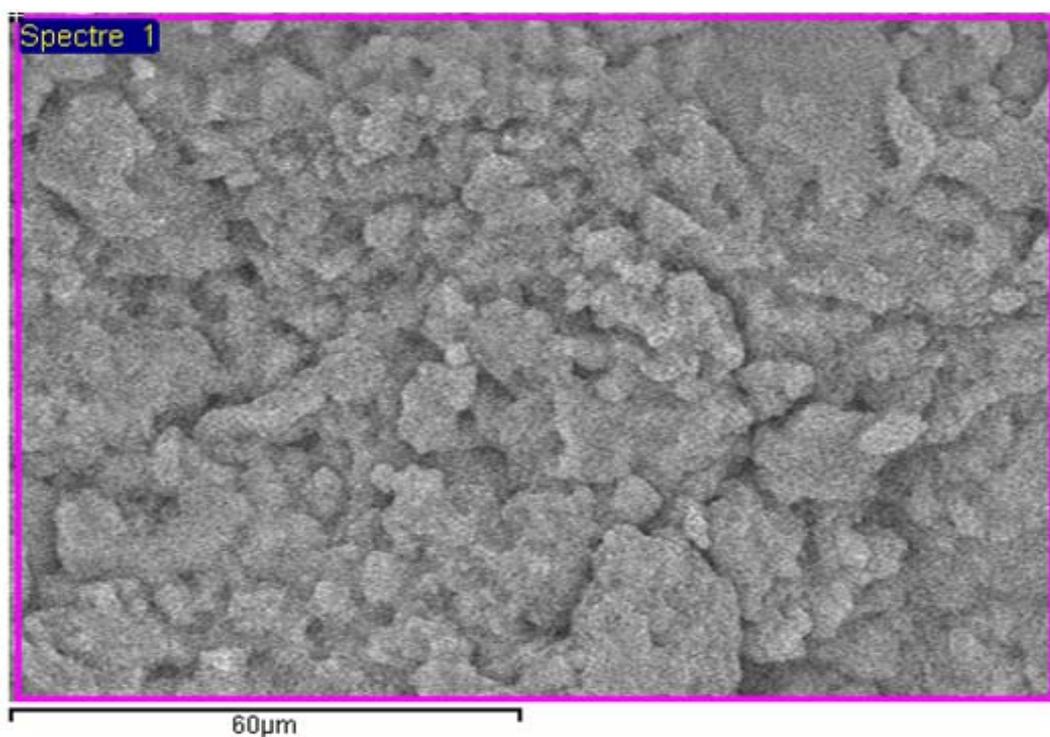
***Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides***  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**



**Figure IV-7:** RMN<sup>31</sup>P du composé IV

**II.3. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)**

La photo du composé IV prise par MEB est non homogène (figure IV-8). Il présente une morphologie poreuse qui peut lui donner des propriétés biologiques intéressantes lors de sa mise en contact avec un milieu cellulaire [4].



**Figure IV-8:** photo de MEB sur le composé IV

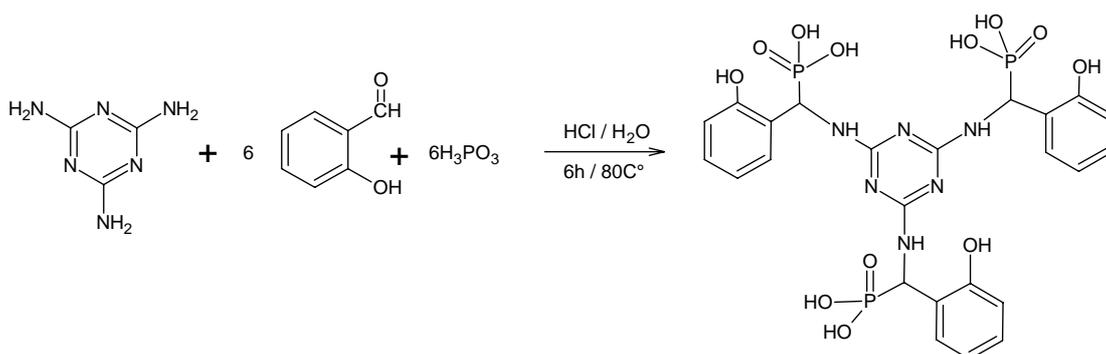
**Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides**  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**

**Composé V:** 2,4,6-Triacide  $\alpha$ -o-hydroxyphenylaminophosphonique-1,3,5-triazine

### I. Synthèse

Le composé **V** a été synthétisé par la même méthode précédente mais en utilisant l'aldéhyde salicylique (7,32 g ; 60 mmol) à la place du formaldéhyde selon le schéma réactionnel (figure IV-9). La couleur de la solution vire au rose foncé après 15 minutes de chauffage à 80 °C sous agitation magnétique et au bout d'une heure un précipité rose s'est formé. Après 6h, le produit obtenu est récupéré par filtration sur Büchner, lavé à l'eau distillée et à l'éthanol puis séché dans l'étuve à 80 °C pendant quelques heures. Il est peu soluble dans le DMSO.

Le schéma réactionnel de la synthèse de ce produit est représenté ci-dessous :



**Figure IV-9:** schéma réactionnel du composé **V**

## II. Résultats et discussion

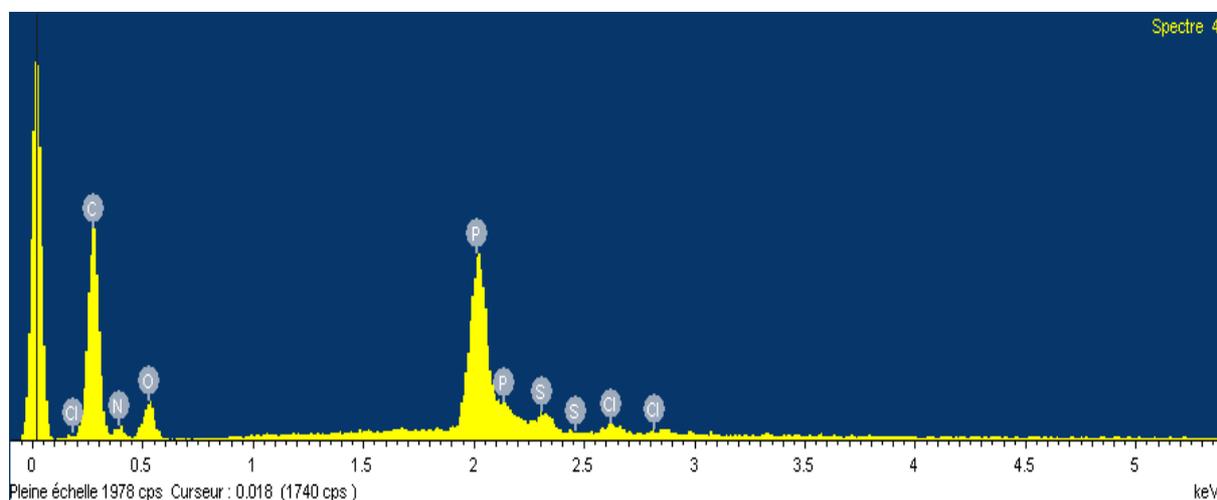
### II.1. Caractérisation par microanalyse électronique (EDS)

A l'aide de la EDS, il a été possible de confirmer la présence d'oxygène et du phosphore dans la structure du composé **V** (figure IV-10).

Elément	%Masse	%Atomique
C K	75.04	80.32

**$\alpha$ -aminophosphoniques**

N K	18.55	17.02
P K	6.41	2.66
Totaux	100.00	



**Figure IV-10:** Spectre EDS d'une surface du composé **V**

## **II.2. Caractérisation spectroscopique**

### **II.2.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible**

Le spectre d'absorption électronique du composé **V** est reporté sur la figure IV-11 présente dans l'ultraviolet trois bandes, la première à 240 nm, la deuxième sous forme d'une bande large et intense autour de 280 nm sont attribuées à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  de cycle aromatique et la dernière sous forme d'un pic aigu à 380 nm. Une bande d'absorption large et intense est observée dans le visible, située entre 500 nm et 600 nm.

**Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides**  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**

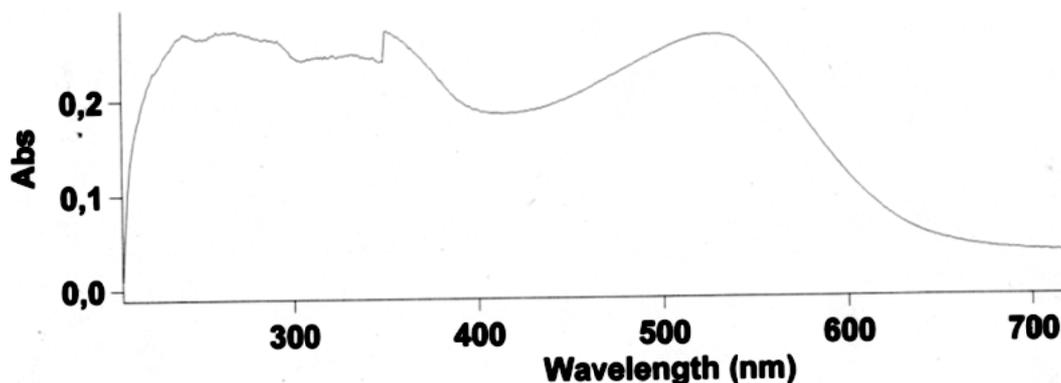


Figure III-11: spectre UV-Visible à l'état solide du composé V

### II.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FT-IR)

La figure IV-12 montre le spectre IR du composé V, et les principales bandes sont représentées dans le tableau IV-2.

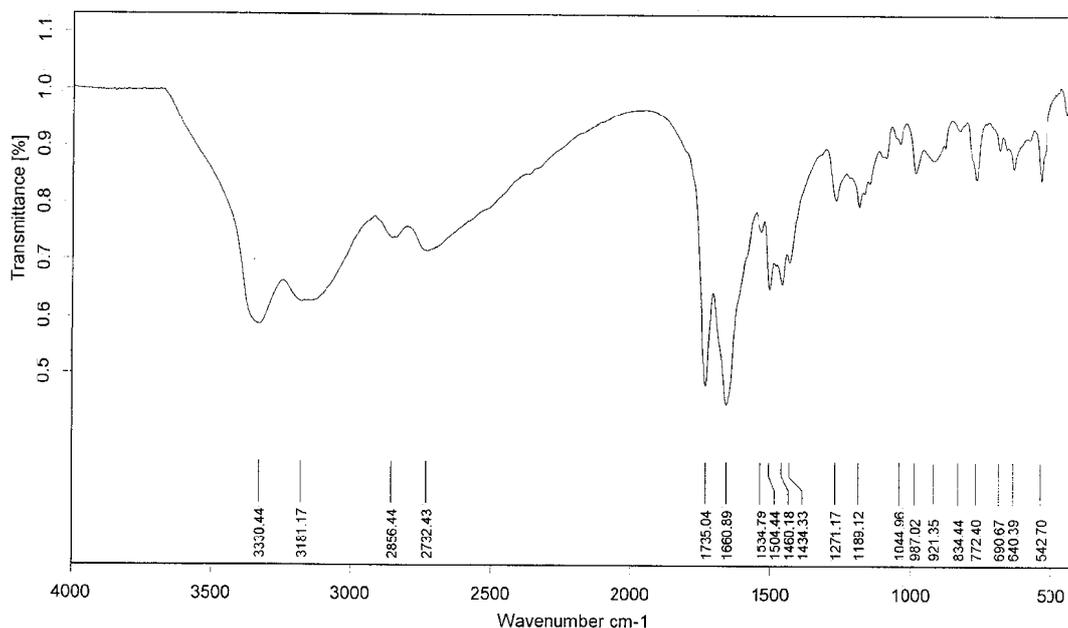


Figure IV-12: spectre FT-IR du composé V

Le spectre IR du composé V révèle deux bandes larges situées à  $3330\text{ cm}^{-1}$  et  $3181\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation des groupements NH et OH respectivement. Deux autres bandes larges et de faible intensité observées à  $2856\text{ cm}^{-1}$  et  $2732\text{ cm}^{-1}$  assignées aux  $\nu(\text{P-OH})$ , l'apparition de ces nouvelles bandes indique la

**Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides**  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**

présence du groupement acide phosphonique dans la structure de ce composé. Les vibrations de déformation de  $\delta(\text{NH})$  et d'élongation  $\nu(\text{C}=\text{C})$  du cycle benzène apparaissent respectivement à  $1735 \text{ cm}^{-1}$  et  $1660 \text{ cm}^{-1}$ . Les bandes se trouvant dans la région  $1534\text{-}1460 \text{ cm}^{-1}$  reviennent aux vibrations de  $\nu(\text{C}=\text{C})$  et  $\nu(\text{C}=\text{N})$  du cycle triazine. Les bandes de vibrations  $\nu(\text{P}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{P}-\text{C})$  et  $\nu(\text{C}-\text{N})$  sont localisées à 1271, 1189 et  $1044 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Ces derniers sont synonymes de la présence de groupements acides aminophosphoniques dans la structure du composé **IV**.

**Tableau IV-2:** positions et attributions des bandes IR du composé **V**

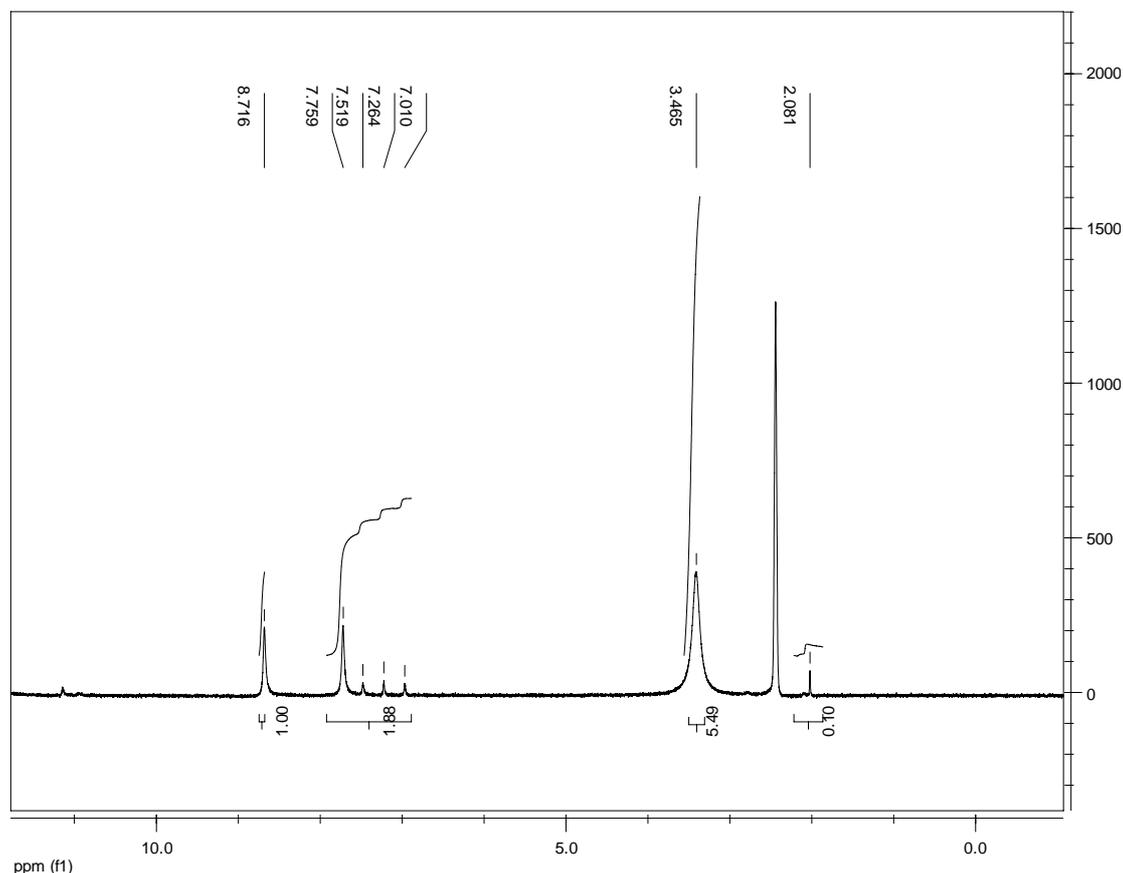
FT-IR	Attributions
3330	NH Vibration d'élongation symétrique
3181	O-H phénolique vibration d'élongation
3090	C-H aromatique vibration d'élongation
2940	C-H aliphatique vibration d'élongation
2856	P-OH vibration d'élongation asymétrique
2732	P-OH vibration d'élongation symétrique
1735	NH vibration de deformation
1660	C=C vibration d'élongation du cycle benzène
1534	C-N Side-chain vibration d'élongation asymmetric
1501	C-N Side-chain vibration d'élongation asymmetric
1460	N-H vibration de déformation
1434	C-H aliphatique vibration de déformation
1406	Cycle: semi-circle stretching + exogenous C-N contract
1323	Cycle: semi-circle vibration d'élongation
1271	P=O vibration d'élongation
1189	C-OH (C-O) vibration d'élongation
1120	C-P-O Vibration d'élongation asymmetric
1044	Vibration breath du cycle triazine
1018	C-N Vibration d'élongation
987	Cycle triazine N, dans la phase radiale type of vibration
921	P-O-H Vibration de déformation
860	P-O(H) Vibration d'élongation
834	Ring sextant out of plane bending
772	Benzène disubstitué
690	Symétrique type triazine ring
640	Déformation du cycle de benzène
542	Side-chain dans le plan C-N bend

**Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides**  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**

**II.2.3. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) multi noyaux**

**a) RMN  $^1\text{H}$**

Le spectre RMN du proton du composé **V** est reporté sur la figure IV-13.



**Figure IV-13: RMN $^1\text{H}$  du composé **V****

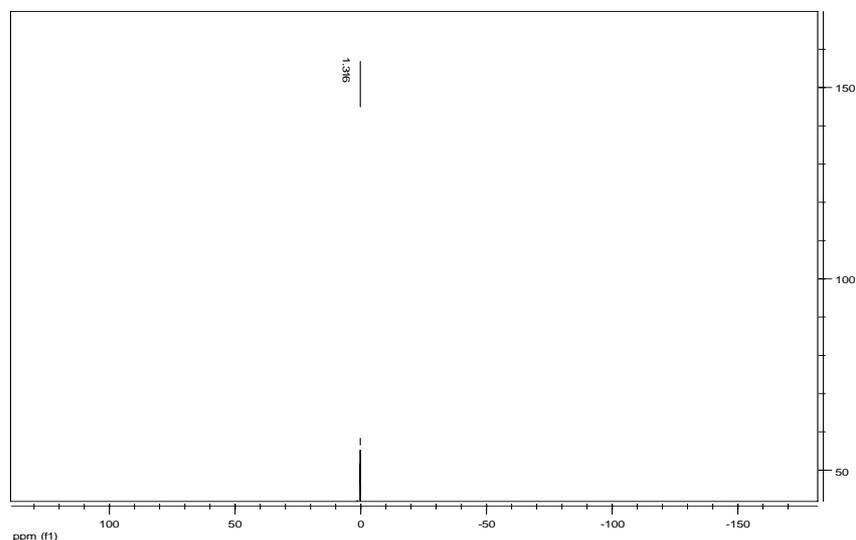
Le pic singulet à 2.5 ppm est due aux protons du résidu de DMSO- $\text{d}_6$  deutéré, l'apparition d'un large pic singulet à 3.465 ppm caractéristique du P-OH confirme la présence des groupements acides phosphoniques dans la structure. Deux signaux singulets à 7.759 ppm et à 8.716 ppm sont attribués aux groupements OH phénoliques et NH respectivement. Le multiple entre 7.02 ppm et 7.52 ppm est attribué aux protons du cycle de benzène.

**b) RMN  $^{31}\text{P}$**

Pour vérifier la présence des groupements acides phosphoniques nous avons fait appel à la RMN du  $^{31}\text{P}$ .

**Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides**  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**

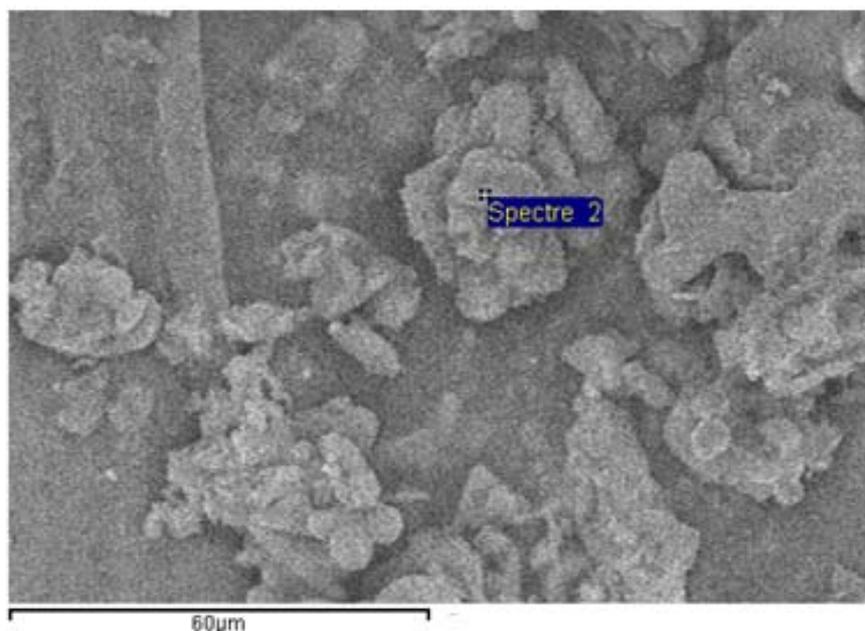
Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du composé **V** représenté sur la figure IV- montre un seul pic à 1.316 ppm confirme que les phosphores du composé sont équivalents.



**Figure IV-14: RMN $^{31}\text{P}$  du composé **V****

**II.3. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)**

La figure IV-15 montre une micrographie obtenue par le MEB du composé **V** synthétisé se présentant sous forme irrégulière avec une forte agrégation.



**Figure III-15: photo de MEB sur le composé **V****

**Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides**  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**

**Conclusion**

L'utilisation de la méthode Kabachnik-Fields nous a permis l'obtention de deux nouveaux acides  $\alpha$ -aminophosphoniques à base de la mélamine. L'examen de leurs spectres IR en comparaison avec celui de la mélamine a permis de montrer qu'il a subi une substitution sur les trois groupements  $-NH_2$  une seule fois par les groupements acide aminophosphonique, ces résultats sont confirmés par RMN et EDS. Ces mesures nous ont permis d'avoir des informations sur leurs structures. Ainsi que la spectroscopie UV-Visible sur les solides a montré que le composé **V** a une forte absorption dans le visible et dans l'ultraviolet, par contre le composé **IV** absorbe dans le visible.

**Chapitre IV: Synthèse et détermination structurale des composés acides**  
 **$\alpha$ -aminophosphoniques**

**Références**

- [1] M. N. Greco, M. J. Hawkins, E. T. Powell, H. R. Almond, Jr, T. W. Corcoran, L. de Garavilla, J. A. Kauffman, R. Recacha, D. Chattopadhyay, P. Andrade-Gordon, B. E. Maryanoff, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), 3810.
- [2] L. de Garavilla, M. N. Greco, N. Sukumari, Z-W. Chen, A. O. Pineda, F. Scott Mathews, E. Di Cera, E. C. Giardino, G. I. Wells, B. J. Haertlein, J. A. Kauffman, T. W. Corcoran, C. K. Derian, A. J. Eckardt, B. P. Damiano, P. Andrade-Gordon, B. E. Maryanoff, *J. Biol. Chem.* 280 (2005), 18001.
- [3] (a) C. Balg, S. P. Blais, S. Bernier, J. L. Huot, M. Couture, J. Lapointe, R. Chênevert, *Bioorg. Med. Chem* 15 (2007) 295. (b) X. Li, A. Bhandari, C. P. Holmes, A. K. Szardenings, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 14 (2004) 4301.
- [4] V. I. Bunik, T. T. Denton, H. Xu, C. M. Thompson, A. J. L. Cooper, G. E. Gibson, *Biochemistry* 44 (2005), 10552.
- [5] Kabachnik, M.I.; Medved, T.Y. New synthesis of aminophosphonic acids. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 83 (1952), 689–692.
- [6] Kabachnik, M. I.; Medved, T. Ya. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 83 (1952), 689; *Chem. Abstr.*, 47 (1953), 2724.
- [7] Kabachnik, M. I.; Medved, T. Ya. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.*, (1953), 1126; *idem, ibid.*, (1954), 1024.
- [8] Fields, E.K. The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952), 1528–1531
- [9] Fields, E. *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952), 1528.

## ChapitreV: Comportement thermique des composés synthétisés

### **Introduction**

Les composés synthétisés ont fait l'objet d'analyses thermogravimétriques. Ce chapitre portera sur leur comportement thermique, la technique ATG/ATD a été utilisée à cet effet. Cette technique est adaptée à l'étude de l'allure de la courbe thermogravimétrique, qui dépend largement de la cinétique de mesure (vitesse de chauffage ou de refroidissement), dans le cas d'une réaction de décomposition d'un solide, la masse initiale sera diminuée progressivement à partir de la température ambiante. Cette décomposition peut s'effectuer en une, ou plusieurs étapes. Pour les composés synthétisés dans le cadre de cette thèse, nous sommes au sujet d'une dégradation sur plusieurs étapes.

Cette technique peut être également exploitée, pour visualiser la stabilité thermique, et estimer le point de fusion, les composés phosphorés et azotés sont généralement des résistants à la température, cette caractéristique a pu leur donner l'application comme des additifs retardateurs de flamme.

Les retardateurs de flamme sont des matériaux ou substances qui empêchent ou ralentissent la progression du feu. Ce sont des additifs essentiels dans les matériaux plastiques[1-4]. Ils peuvent donc apporter une contribution décisive à la sécurité des personnes, des animaux, des bâtiments, des meubles, des appareils électriques et électroniques, des textiles, ainsi que des moyens de transport publics et individuels. Depuis juillet 2008, l'Union européenne bannit une grande partie des retardateurs de flamme halogénés actuellement sur le marché pour des problèmes environnementaux.

Les retardateurs de flamme phosphorés s'avèrent une alternative prometteuse. Ils peuvent agir de différentes manières : soit en phase gazeuse en captant les radicaux de la flamme, responsables de sa propagation ; soit en phase condensée, en favorisant un effet barrière par formation d'une couche charbonnante. Ils sont des additifs essentiels dans la formulation des matériaux polymères. Avec l'application des nouvelles règles environnementales et sanitaires, les retardateurs de flamme à base de phosphore trouvent une place privilégiée dans le marché de ces additifs. La recherche académique, ainsi que les industriels se penchent déjà vers les retardateurs de flamme phosphorés du futur et mettent en lumière les potentialités fortes des retardateurs de flamme phosphorés réactifs [5-8].

## **ChapitreV: Comportement thermique des composés synthétisés**

En outre, les retardateurs de flamme azotés sont des composés le plus souvent à base de mélamine [9-14]. Celle-ci mise au point dans les années 1930, résiste à la lumière, à la chaleur et au contact de nombreuses substances chimiques corrosives. On la trouve désormais dans nombre de plastiques, résines, colles, insecticides, engrais et mêmes médicaments, elle a remporté un vif succès dans le cadre d'applications industrielles comme par exemple la production de résines pour la fabrication de mousse et de plastique mais aussi comme produit de nettoyage ou encore produit ignifuge.

La mélamine peut être utilisée de trois manières différentes en tant que retardateur de flamme [15] :

- la mélamine pure.
- Les dérivés de mélamine tels les sels issus du mélange avec des acides organiques ou inorganiques comme les acides borique, cyanurique et phosphorique.
- Les condensats de la mélamine : le melam, le melem.

Les retardateurs de flamme à base de mélamine permettent d'obtenir d'excellentes propriétés retard au feu. Ces composés libèrent des fumées peu opaques et peu toxiques [16].

La mélamine ou ses sels entrent dans la formulation de systèmes retardateurs de flammes, avec des minéraux hydratés et surtout des composés phosphorés dans le cas de systèmes intumescents [17-20].

## Chapitre V: Comportement thermique des composés synthétisés

### I. $4\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_6^{2+} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_6^+ \cdot 5\text{HPO}_4^{2-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (composé I)

Afin de détecter les événements thermiques qui peuvent apparaître lors de la décomposition du composé I, l'analyse thermique de ce dernier a été réalisée sous azote avec un régime de chauffe de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  dans un domaine de température allant de  $20^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$ .

Les thermogrammes ATG (pourcentage de perte de masse) et ATD (dérivée de la courbe ATG) du nouveau composé I sont représentés sur la figure IV-1 montrant que sa décomposition thermique se déroule en quatre étapes impliquant la déshydratation et la décomposition.

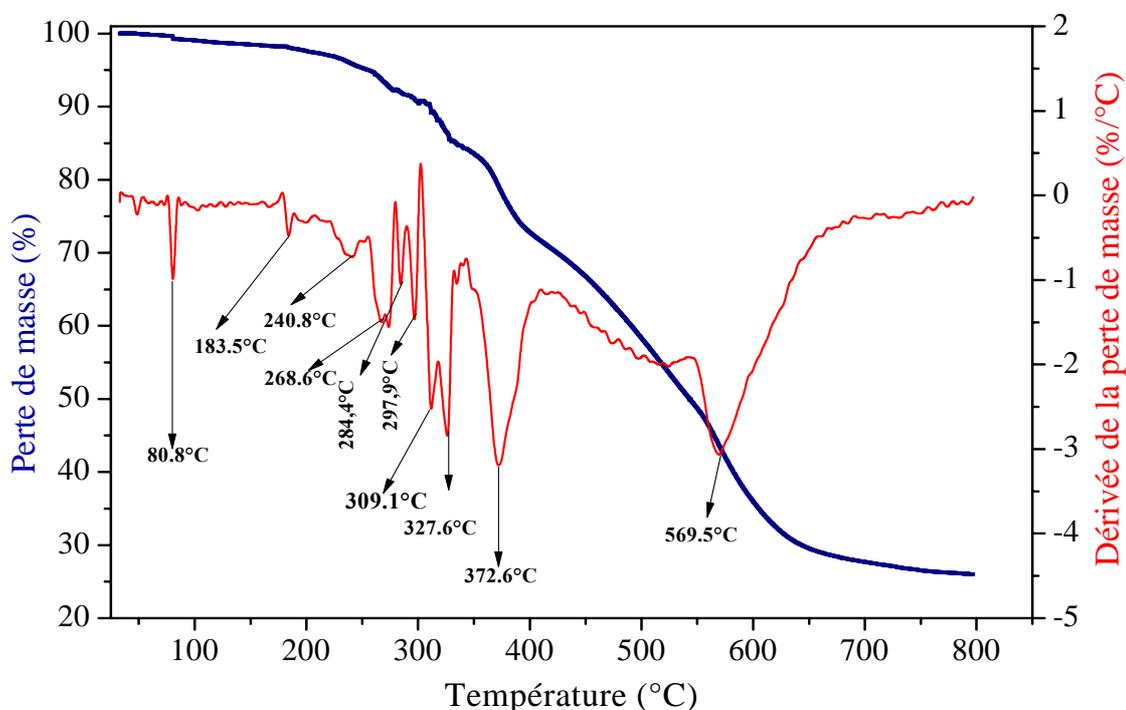


Figure V-1: ATG-ATD du composé I

Par ailleurs, la première étape de la décomposition a lieu entre  $30^\circ\text{C}$  et  $185,71^\circ\text{C}$ . Le phénomène de déshydratation qui se manifeste dès l'ambiante se déroule en deux étapes. La déshydratation se produit entre  $80,8^\circ\text{C}$  et  $185^\circ\text{C}$  avec une perte de masse de  $4,57\%$ . La deuxième et la troisième étapes de la décomposition ont lieu dans les intervalles de température de  $223,15^\circ\text{C}$  à  $289,73^\circ\text{C}$  et de  $290,1^\circ\text{C}$  à  $405,93^\circ\text{C}$  avec une perte de masse de  $5,31\%$  et  $19,53\%$  accompagnant d'une élimination des cations melaminium<sup>+</sup> et melaminium<sup>2+</sup> associé sept pics apparaissent à

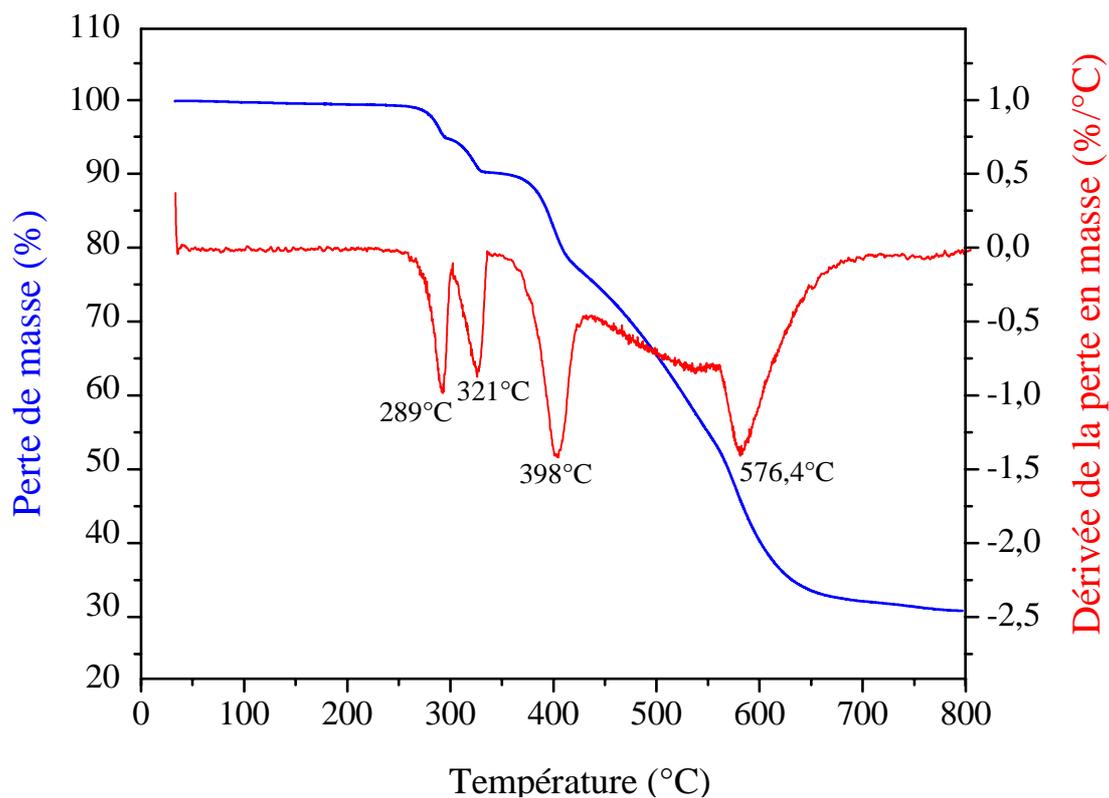
## Chapitre V: Comportement thermique des composés synthétisés

240,8, 268,6, 284,4, 297,9, 309,1, 327,6 et 372,6 °C sur la courbe ATD. Le dernier phénomène de pertes de masse de 42,10% a lieu entre 405,93°C et 643,52° est due à l'élimination des anions hydrogénophosphate avec un résidu final de 25%. La courbe ATD représente à un pic à 569,5 °C

La courbe ATD montre qu'en réalité la partie organique se décompose en plusieurs étapes. Ce phénomène n'est pas observé sur la courbe ATG au vu de la rapidité et de l'instabilité du changement.

### II. $2C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 3HPO_4^{2-} \cdot 3H_2O$ (composé II)

Les conditions utilisées sont similaires à celle du composé I. Le composé II est stable jusqu'à 115°C (figure V-2), température à laquelle il commence à perdre les molécules d'eau.



**Figure V-2:** ATG-ATD du composé II

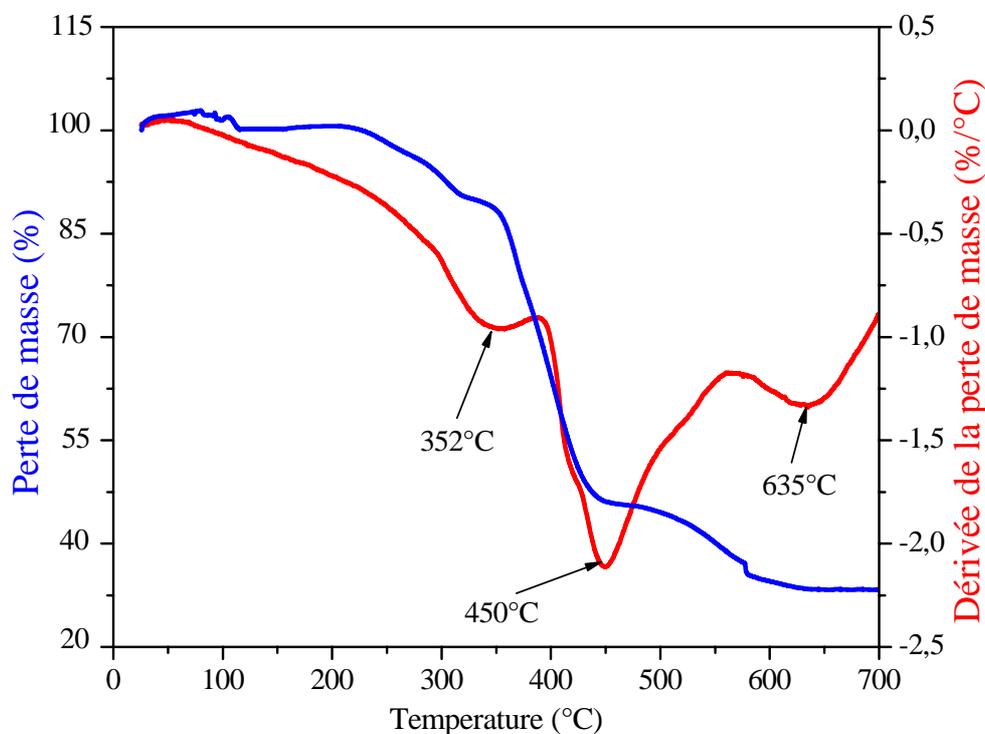
## Chapitre V: Comportement thermique des composés synthétisés

La courbe ATG peut être décrite selon un processus à quatre étapes significatives avec une perte totale de masse de 69.67% impliquant la déshydratation et la décomposition. Pour la première étape entre 115°C et 190°C on a une perte de masse équivalente aux trois molécules d'eau de la structure.

La courbe ATD montre que la partie organique se décompose en plusieurs étapes accompagnant d'une élimination des cations melaminium<sup>+</sup> et melaminium<sup>2+</sup> correspondant à une perte en masse de 9,41% et 13,21% et la courbe ATD présente trois pics à 289 °C, 321°C et 398 °C. Un dernier signal étendu sur un large domaine de température entre 414 °C et 665,3 °C qui provient de la décomposition des anions hydrogénophosphate correspondant à une perte en masse de 47.05 %, et un résidu final de 30.33%.

### III. $4C_3H_5N_3O_3^{2+} \cdot 2C_3H_4N_3O_3^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$ (composé III)

L'analyse thermique de ce composé a été réalisée sous atmosphère d'azote avec un régime de chauffe de 10 °C/min dans un domaine de température allant de 20°C à 700 °C. Les thermogrammes ATG et ATD du composé III sont représentés sur la figure V-3.



**Figure V-3: ATG-ATD du composé III**

## **Chapitre V: Comportement thermique des composés synthétisés**

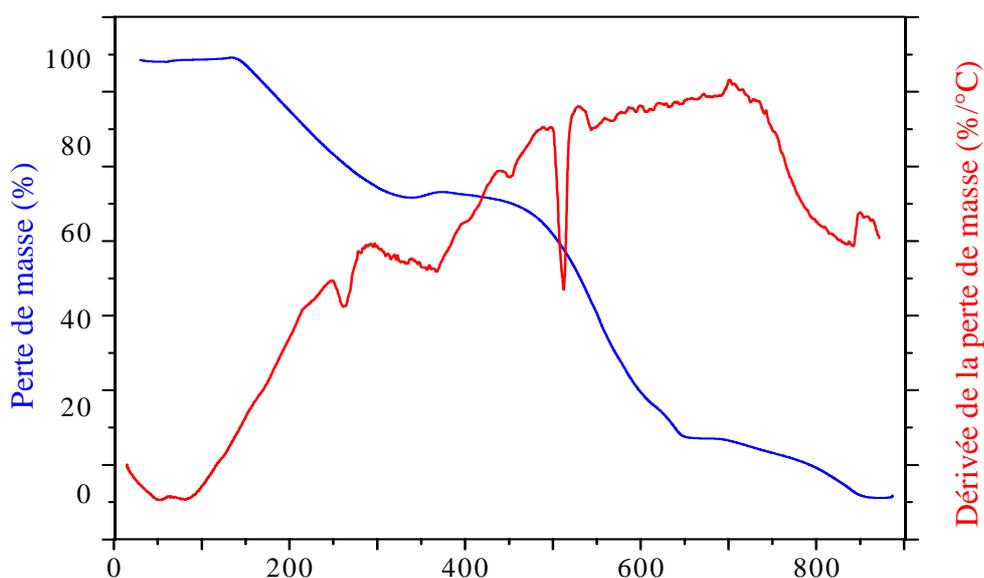
La courbe ATG montre que ce nouveau composé se décompose selon un processus à quatre étapes significatives impliquant la déshydratation et la décomposition avec une perte totale de masse de 75,5%.

Pour la première étape entre 115°C et 190°C on a une perte de 11,15 % de la masse initiale, correspond au départ des molécules d'eau de la structure, ce phénomène n'est pas observé sur la courbe ATD au vu de la rapidité et de l'instabilité du changement.

La décomposition thermique de ce nouveau composé hybride a été effectuée en trois étapes essentielles. Au cours de ces événements thermiques entre 220°C et 600°C on observe la décomposition de la partie organique. La deuxième et la troisième étapes de la décomposition ont lieu dans les intervalles de température de 345 °C à 370 °C et de 430 °C à 460 °C avec une perte de masse de 2,58% et 20,63% accompagnant d'une élimination des cations  $AC^+$  et  $AC^{2+}$  associé deux pics apparaissent à 352 °C et 635°C sur la courbe ATD. Le dernier phénomène de pertes de masse de 41,14% a lieu entre 620 °C et 650°C est due à l'élimination des anions hydrogénophosphate avec un résidu final de 24.5 %.C. La courbe ATD représente à un pic à 635°C

### **IV. 2,4,6- Triacide $\alpha$ -méthylaminophosphonique-1,3,5-triazine ( composé IV )**

L'analyse thermique du composé **IV** a été réalisée sous azote avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min dans un domaine de température allant de 10 °C à 850 °C. Les thermogrammes sont reportés sur la figure V-4.



**Figure V-4:** ATG-ATD du composé **IV**

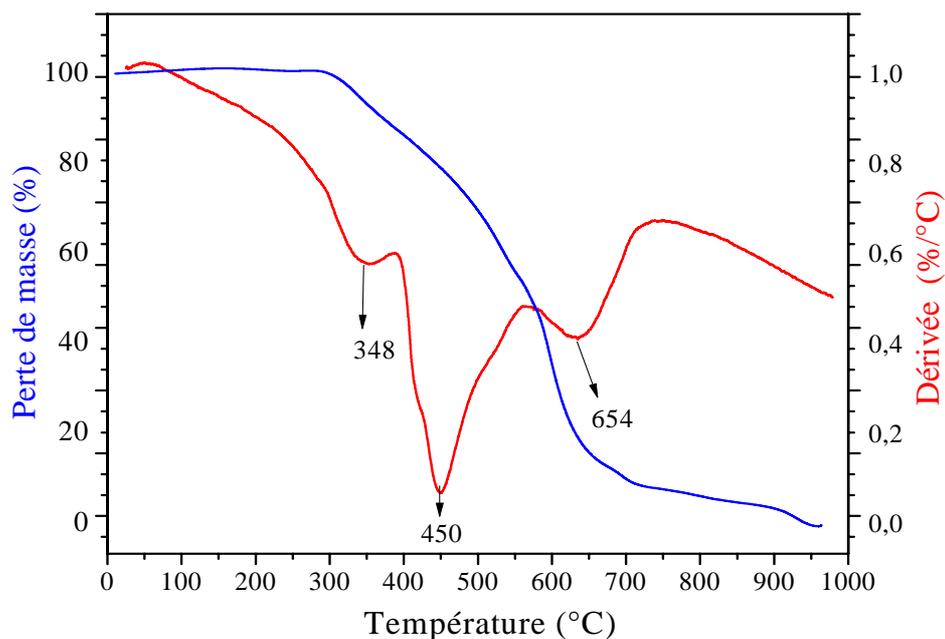
La courbe ATG du composé **IV** peut être décrite selon un processus à trois étapes significatives entre les températures de l'ambiante et de 900°C et elle montre qu'il est stable jusqu'à 133°C, il commence à se décomposer dans une première étape relativement rapide entre 133 °C et 315 °C et perd environ 31,14 % de sa masse initiale, suivie d'une deuxième décomposition rapide qui s'achève à 648 °C où le pic le plus intense apparaît à 511°C, correspondant à une perte en masse de 55,54 %. La troisième perte de masse 13,32 % qui s'achève à 850°C correspond bien à la perte de la partie inorganique.

la courbe ATD représente trois pics à 260 °C, 365 °C et 449 °C qui proviennent de la décomposition de la partie organique et un quatrième pic à 832 °C probablement due au départ total des groupements acides phosphoniques.

### **V. 2,4,6-Triacide $\alpha$ -o-hydroxyphenylaminophosphonique)-1,3,5-triazine (composé V)**

L'analyse thermique du composé **V** a été réalisée sous azote avec un régime de chauffe de 10 °C/min dans un domaine de température allant de 10 °C à 950 °C. Ses thermogrammes ATG et ATD sont reportés sur la figure V-5.

## Chapitre V: Comportement thermique des composés synthétisés



**Figure V-5:** ATG-ATD du composé V

Ce composé est pratiquement stable jusqu'à 320°C puis vient une seule étape de décomposition qui s'achève à 633 °C avec une perte de masse de 92,1 %, au-delà de 660°C en enregistrant la décomposition totale.

La courbe ATD montre que la partie organique se décompose en plusieurs étapes et présente clairement trois principaux signaux, le premier pic à 348 °C, le deuxième à 450 °C et le dernier à 654°C.

### **Conclusion**

Dans ce dernier chapitre nous avons présenté le comportement thermique des nouveaux composés I-V synthétisés au cours de ce travail qui a été effectué par l'analyse thermique ATG-ATD, et cette dernière a montré qu'ils peuvent être utilisés comme des additifs retardateurs de flamme pour améliorer la stabilité thermique des polymères. L'ATG de ces composés a mis en évidence leur grande stabilité thermique, celle-ci est due à la combinaison des deux propriétés thermiques de retardateurs de flamme: azotés et phosphorés.

## ChapitreV: Comportement thermique des composés synthétisés

### Références

- [1] Brady D .G., Moberley C. 'W.N, orrel J . R. I; Fire and retard. Chem.(4) (1977) 15.
- [2] Kashigawi T., Gilman J.W., Nyden M. R.; 'New Flame Retardant Additives', European Meeting on Fire Retardancy of Polymeric Materials; (1997) p. 6, Lille 24-26 sept.
- [3] Delobel R ., Ouassou M ., Le Bras M ., Leroy J. M.; Polym. Degrad. and Stab.(23) (1989) 349-357.
- [4] Veihong L., Yanfang L., Yinghai L., Jungang G., Yongming C., Chuanfu C., Fu X., Polym. Degrad. and Stab., (521) (1996) 01-105.
- [5] Hosch L. J., Patent U. S., 3, 030, 327, Assigned to Rohm et Haas G. H, Germany (April 1-7,1962).
- [6] Camino G., Grassie N., McNeil I. C.; Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry; (16) (1978) 95-106.
- [7] Charles Eric Brown, Willkie C. A., Jeffrey Smukalla, Robert B . Cody Jr., James A. Kinsinger Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry (24) (1986) 1297-1311.
- [8] Clouet G., Knipper M., Brossas J.; Polym. Degrad. and Stab.(17) (1987)151.
- [9] P. Penczek, E. Kicko-Walczak, Kunstst. Ger. Plast., 77 (4) (1987) 26-27.
- [10] G. M. Crews, W. Ripperger, D. B. Kersebohm, J. Seeholzer Melamine Guanamines, Ullmann Encycl. Ind. Chem., 16 (1990) 171-185.
- [11] A. Casu, G. Camino, M. De Giorgi, D. Flath, V. Morone, R. Zenoni, Polym. Degrad. Stab., 58 (3) (1997) 297-302.
- [12] J. Zieba-Palus, J. Mol. Struct., 511 (1999) 327-335.
- [13] A. I. Belabanovich, S.V. Levchik, G.F. Levchik, J. Engelmann, J. Fire Sci., 20 (1) (2002) 71-83.
- [14] K. Slimmer, P. Cristjanson, T. Kaljuvee, T. Pekh, I. Lasn, I. Saks, J. Therm. Anal. Calorim., 92 (2008) 19-27.
- [15] Horacek, H., Grabner, W., Nitrogen based flame retardants for nitrogen containing polymers, Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia, 74 (1) (1993) 271-276.
- [16] Camino, G., Costa, L., Luda di Cortemiglia, M. P., Overview of fire retardant mechanisms, Polymer Degradation and Stability, 33 (2) (1991) 131-154.
- [17] W. Kuryla, A . Papa; Flame retardancy of polymeric materials, Marcel Dekker Inc. New York, Vol. 3 (1975).

## **ChapitreV: Comportement thermique des composés synthétisés**

[18] Costa L., Camino G., Luda Di Cortemiglia P., Mechanism of thermal degradation of fire-retardant melamine salts, Fire and polymers, Chap.15, ACS Symposium Series 425, Washington DC (15) (1990) 211-238.

[19] J. R. A. Braodbent, M. M. Hirschler, J. Eur. Polym., 20 (1984) 1087-1093.

[20] J. Xiao, Y. Hu, L. Yang, Y. Cai, L. Song, Z. Chen, W. Fan, Polym. Degrad. Stab., 91 (9) (2006) 2093-2100.

## Conclusion générale et perspectives

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis l'élaboration et la caractérisation de cinq nouveaux composés phosphorés et l'étude de leurs propriétés thermiques, la synthèse a été effectuée entre la mélamine soit avec l'acide phosphorique soit avec l'acide phosphoreux:

- la réaction de la mélamine et l'acide phosphorique a été réalisée dans trois milieux différents ( $H_2O/HCl$ , l'éthanol et le méthanol) a permis de synthétiser trois composés phosphatés:

- Tetrakis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1,3-diium) bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) pentakis (monohydrogénophosphate) tetrahydrate ( $4C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$ ).

- Bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1,3-diium) bis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) pentakis(m onohydrogénophosphate) trihydrate ( $2C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 3HPO_4^{2-} \cdot 3H_2O$ ).

- Tetrakis (2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin-1,3-diium) bis (2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin-1-ium) pentakis (monohydrogénophosphate) tetrahydrate ( $4C_3H_5N_3O_3^{2+} \cdot 2C_3H_4N_3O_3^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$ ).

Les produits obtenus ont été cristallisés dans l'eau distillée, les structures des monocristaux préparés ont été déterminées par diffraction des rayons X.

Les propriétés spectrales ont été mises en évidence par les différentes méthodes spectroscopiques : UV-vis, FT-IR, Raman et la résonance magnétique nucléaire multi noyaux de  $^1H$ ,  $^{13}C$  et  $^{31}P$ .

Les résultats spectroscopiques sont intéressants du fait qu'ils révèlent des structures originaux hybrides "organiques-inorganiques" du type **I**, dont la jonction tridimensionnelle entre les cations organiques, les anions minéraux et les molécules d'eau, est assurée par des liaisons électrostatiques faibles et des liaisons d'hydrogènes.

- La réaction à trois composants : mélamine, acide phosphoreux et aldéhyde ou benzaldéhyde en milieu  $H_2O/HCl$  a permis d'obtenir deux acides  $\alpha$ -aminophosphoniques:

- 2,4,6- Triacide  $\alpha$ -méthylaminophosphonique-1,3,5-triazine.

- 2,4,6-Triacide  $\alpha$ -o-hydroxyphenylaminophosphonique)-1,3,5-triazine.

Les composés **IV** et **V** obtenus sont des solides sous forme de poudres, leurs propriétés spectrales ont été déterminées par: UV-vis, FT-IR, Raman, RMN  $^1\text{H}$ , et  $^{31}\text{P}$  et par spectrométrie à sélection d'énergie EDS.

Les méthodes d'analyse thermique ATG/ATD, appliquées ont permis de décrire le comportement thermique des hybrides "organiques-inorganiques" et de démontrer qu'ils sont des composés de stabilité thermique importante.

L'analyse thermique des acides phosphoniques obtenus a démontré que la stabilité thermique du composé **IV** atteint  $133^\circ\text{C}$  et celle du composé **V** est de l'ordre de  $320^\circ\text{C}$ .

L'ensemble des résultats permet d'apporter des précisions sur la corrélation entre les propriétés structurales et thermiques afin de les utiliser comme des agents ignifuges (retardateurs de flamme).

Les composés synthétisés présentent un intérêt certain du fait de leurs structures originales d'une part, et d'autre part leurs stabilités thermiques importantes.

D'une façon générale ce travail contribue à mettre de nouvelles pistes pour l'élaboration de nouveaux matériaux moléculaires. Certains d'entre eux, sont venus s'ajouter des études spectroscopiques, optiques et thermiques. Ceci montre bien que la synthèse de ces composés offre de multiples propriétés physiques qui sont actuellement des priorités de nombreux travaux de recherche.

## PERSPECTIVES

Les perspectives de développement qui sont ouvertes pour cette catégorie de matériaux demeures vastes, notamment la mise en forme dans les matériaux utilisés quotidiennement à cet effet nous envisageons :

- D'étudier les propriétés optiques de cinq composés qui débouchent certainement sur de futures applications de pointe.
- D'utiliser les acides phosphoniques obtenus dans la synthèse des complexes organométalliques vu que ce type de molécules est bien connu par ses excellentes propriétés de chélation de métaux.
- D'étudier l'efficacité inhibitrice de corrosion de certains parmi eux en vue des exploités dans la protection des métaux.

- D'étudier les propriétés bioactives de molécules synthétisées et de leurs éventuels complexes.
- D'appliquée.....

## Annexe I

Du composé I ( $4\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_6^{2+} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_6^+ \cdot 5\text{HPO}_4^{2-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

**Tableau 1:** Distances interatomiques (Å)

O8—P3	1.5272 (12)	N36—C40	1.325 (2)
O10—P3	1.4990 (13)	N38—C11	1.331 (2)
O9—P3	1.5375 (13)	C7—N20	1.315 (2)
O13—P5	1.5001 (15)	C7—N7	1.327 (2)
O5—P2	1.5764 (13)	C7—N8	1.362 (2)
O6—P2	1.5084 (13)	C8—N21	1.311 (2)
O1—P1	1.5604 (14)	C8—N9	1.327 (2)
O2—P1	1.5162 (14)	C8—N8	1.363 (2)
O4—P2	1.5621 (13)	C9—N19	1.314 (2)
O14—P4	1.5667 (15)	C9—N9	1.355 (2)
O12—P5	1.5663 (15)	C9—N7	1.359 (2)
O7—P3	1.5945 (13)	C4—N17	1.309 (2)
O3—P1	1.5697 (15)	C4—N6	1.337 (3)
O15—P4	1.5119 (15)	C4—N5	1.367 (2)
O17—P4	1.5805 (15)	C5—N16	1.324 (3)
O18—P2	1.5042 (13)	C5—N6	1.346 (2)
O20—P5	1.5457 (14)	C5—N4	1.363 (2)
O21—P5	1.5159 (14)	C6—N18	1.313 (2)
O19—P4	1.4898 (15)	C6—N4	1.332 (3)
O16—P1	1.4924 (15)	C6—N5	1.363 (2)
N33—C40	1.327 (2)	C24—N23	1.321 (2)
N33—C27	1.358 (2)	C24—N12	1.326 (2)
N25—C37	1.325 (2)	C24—N11	1.366 (2)
N25—C31	1.354 (2)	C23—N24	1.319 (2)
N32—C36	1.320 (2)	C23—N10	1.330 (2)
N32—C27	1.355 (2)	C23—N11	1.360 (2)
N26—C35	1.322 (2)	C11—N12	1.350 (2)
N26—C31	1.358 (2)	C11—N10	1.356 (2)
N28—C31	1.324 (2)	N3—C2	1.336 (2)
N34—C27	1.320 (3)	N3—C3	1.352 (2)
N27—C37	1.367 (2)	N2—C1	1.328 (2)
N27—C35	1.372 (2)	N2—C3	1.349 (2)
N31—C40	1.355 (2)	N15—C3	1.328 (2)
N31—C36	1.371 (2)	N14—C2	1.309 (2)
N30—C35	1.320 (2)	N13—C1	1.316 (2)
N29—C37	1.318 (2)	C2—N1	1.362 (2)
C36—N35	1.315 (2)	N1—C1	1.356 (2)

**Tableau 2:** Angles de liaisons (°)

C40—N33—C27	115.57 (16)	O13—P5—O12	110.13 (8)
C37—N25—C31	116.07 (16)	O21—P5—O12	108.52 (10)
C36—N32—C27	116.18 (16)	O20—P5—O12	104.58 (9)
C35—N26—C31	116.19 (16)	N20—C7—N7	120.53 (17)
C37—N27—C35	119.03 (16)	N20—C7—N8	117.94 (17)
N34—C27—N32	117.52 (17)	N7—C7—N8	121.53 (16)
N34—C27—N33	116.86 (17)	N21—C8—N9	120.02 (17)
N32—C27—N33	125.61 (17)	N21—C8—N8	118.52 (17)
C40—N31—C36	119.35 (17)	N9—C8—N8	121.45 (17)
N28—C31—N25	117.47 (17)	N19—C9—N9	117.33 (16)
N28—C31—N26	117.00 (16)	N19—C9—N7	117.71 (16)
N25—C31—N26	125.53 (17)	N9—C9—N7	124.96 (17)
N30—C35—N26	120.60 (17)	C8—N8—C7	119.36 (17)
N30—C35—N27	117.91 (17)	C8—N9—C9	116.41 (16)
N26—C35—N27	121.50 (17)	C7—N7—C9	116.25 (16)
N35—C36—N32	121.39 (17)	N17—C4—N6	120.09 (18)
N35—C36—N31	117.29 (18)	N17—C4—N5	119.01 (18)
N32—C36—N31	121.32 (17)	N6—C4—N5	120.90 (17)
N29—C37—N25	120.08 (17)	N16—C5—N6	117.41 (17)
N29—C37—N27	118.26 (18)	N16—C5—N4	117.02 (17)
N25—C37—N27	121.66 (17)	N6—C5—N4	125.56 (18)
N36—C40—N33	120.20 (17)	N18—C6—N4	120.53 (18)
N36—C40—N31	117.86 (17)	N18—C6—N5	117.63 (18)
N33—C40—N31	121.95 (17)	N4—C6—N5	121.83 (17)
O10—P3—O8	113.09 (8)	C6—N5—C4	119.47 (17)
O10—P3—O9	113.08 (8)	C6—N4—C5	115.62 (16)
O8—P3—O9	108.51 (8)	C4—N6—C5	116.58 (16)
O10—P3—O7	106.14 (8)	N23—C24—N12	121.19 (16)
O8—P3—O7	108.32 (7)	N23—C24—N11	117.26 (17)
O9—P3—O7	107.43 (8)	N12—C24—N11	121.55 (16)
O18—P2—O6	113.05 (8)	N24—C23—N10	120.46 (16)
O18—P2—O4	111.51 (8)	N24—C23—N11	117.48 (18)
O6—P2—O4	109.99 (8)	N10—C23—N11	122.05 (16)
O18—P2—O5	108.91 (8)	N38—C11—N12	117.06 (16)
O6—P2—O5	111.24 (8)	N38—C11—N10	117.18 (16)
O4—P2—O5	101.56 (8)	N12—C11—N10	125.76 (16)
O16—P1—O2	114.37 (8)	C23—N11—C24	118.96 (16)
O16—P1—O1	109.80 (9)	C24—N12—C11	116.13 (15)
O2—P1—O1	107.75 (8)	C23—N10—C11	115.50 (15)
O16—P1—O3	109.33 (10)	C2—N3—C3	115.54 (15)
O2—P1—O3	109.93 (8)	C1—N2—C3	116.12 (15)
O1—P1—O3	105.26 (9)	N14—C2—N3	120.36 (16)
O19—P4—O15	115.51 (10)	N14—C2—N1	117.99 (16)
O19—P4—O14	113.47 (10)	N3—C2—N1	121.64 (16)

O15—P4—O14	103.73 (9)	C1—N1—C2	119.24 (16)
O19—P4—O17	104.80 (9)	N15—C3—N2	117.19 (16)
O15—P4—O17	111.40 (9)	N15—C3—N3	117.03 (16)
O14—P4—O17	107.87 (9)	N2—C3—N3	125.77 (16)
O13—P5—O21	112.48 (9)	N13—C1—N2	120.85 (17)
O13—P5—O20	113.01 (9)	N13—C1—N1	117.50 (16)
O21—P5—O20	107.72 (8)	N2—C1—N1	121.63 (16)

**Tableau 3:** Coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

	<i>x</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O8	0.42163 (12)	0.60350 (7)	0.97339 (11)	0.0285 (3)
O10	0.57697 (13)	0.51024 (6)	1.06598 (13)	0.0305 (3)
O9	0.61493 (13)	0.61495 (6)	1.18002 (12)	0.0302 (3)
O13	0.06101 (16)	0.02144 (7)	0.68085 (13)	0.0381 (3)
O5	-0.27684 (14)	0.05557 (6)	0.64625 (12)	0.0321 (3)
O6	-0.28637 (14)	0.13022 (6)	0.80569 (13)	0.0297 (3)
O1	0.04033 (14)	0.05767 (8)	0.28846 (12)	0.0393 (3)
O2	-0.09164 (15)	0.04030 (6)	0.06408 (12)	0.0317 (3)
O4	-0.10255 (15)	0.05030 (7)	0.85693 (12)	0.0347 (3)
O14	0.43746 (18)	0.62464 (7)	0.77314 (14)	0.0424 (4)
O12	0.02021 (16)	0.13638 (7)	0.61620 (15)	0.0392 (3)
O7	0.42604 (13)	0.54163 (6)	1.15232 (12)	0.0299 (3)
O3	-0.17452 (14)	0.11511 (9)	0.17560 (14)	0.0442 (4)
O15	0.36103 (17)	0.62132 (7)	0.55379 (13)	0.0399 (3)
O17	0.28081 (14)	0.53508 (7)	0.65154 (15)	0.0395 (3)
O18	-0.11809 (14)	0.14735 (7)	0.72795 (13)	0.0304 (3)
O20	0.20993 (13)	0.08120 (9)	0.61115 (13)	0.0431 (4)
O21	-0.01867 (14)	0.05133 (9)	0.46042 (12)	0.0414 (4)
O19	0.50947 (15)	0.53146 (8)	0.68293 (15)	0.0410 (3)
O16	0.02180 (16)	0.14611 (7)	0.14517 (14)	0.0387 (3)

N33	-0.19556 (16)	-0.17965 (8)	0.01425 (14)	0.0276 (3)
N25	0.69025 (16)	0.82215 (8)	0.55666 (14)	0.0272 (3)
N32	0.00565 (16)	-0.17991 (8)	0.20654 (14)	0.0277 (3)
O4W	0.80359 (14)	0.53607 (8)	0.05043 (14)	0.0387 (3)
N26	0.88866 (16)	0.82382 (8)	0.75080 (14)	0.0266 (3)
N28	0.79755 (17)	0.73045 (8)	0.65182 (16)	0.0339 (4)
H28A	0.7385	0.7094	0.5913	0.041*
H28B	0.8606	0.7106	0.7116	0.041*
N34	-0.09522 (17)	-0.27224 (8)	0.10925 (16)	0.0347 (4)
H34A	-0.0338	-0.293	0.1686	0.042*
H34B	-0.1572	-0.2925	0.0494	0.042*
O1W	0.76266 (17)	0.64512 (8)	0.90339 (17)	0.0468 (4)
O3W	0.68521 (17)	0.52648 (10)	0.58804 (16)	0.0522 (4)
N27	0.77916 (16)	0.91891 (8)	0.65760 (15)	0.0280 (3)
C27	-0.09437 (18)	-0.20933 (9)	0.10999 (17)	0.0255 (4)
N31	-0.09308 (17)	-0.08391 (8)	0.10942 (15)	0.0292 (3)
C31	0.79154 (18)	0.79344 (9)	0.65308 (16)	0.0254 (3)
N30	0.97001 (16)	0.92034 (8)	0.84250 (15)	0.0311 (3)
H30A	1.0347	0.9014	0.9024	0.037*
H30B	0.9638	0.9612	0.8421	0.037*
N29	0.59317 (18)	0.91709 (8)	0.46936 (17)	0.0375 (4)
H29A	0.534	0.897	0.4072	0.045*
H29B	0.5911	0.958	0.472	0.045*
C35	0.88027 (18)	0.88664 (9)	0.75125 (16)	0.0245 (3)
C36	0.00521 (18)	-0.11699 (9)	0.20381 (16)	0.0261 (3)
N36	-0.28539 (18)	-0.08305 (8)	-0.07274 (16)	0.0339 (4)
H36A	-0.349	-0.1023	-0.1328	0.041*
H36B	-0.2826	-0.0421	-0.0708	0.041*
N35	0.09925 (18)	-0.08353 (9)	0.29117 (16)	0.0373 (4)

H35A	0.1628	-0.1026	0.3518	0.045*
H35B	0.0972	-0.0426	0.2877	0.045*
C37	0.68693 (18)	0.88522 (9)	0.56054 (17)	0.0261 (3)
C40	-0.19162 (18)	-0.11644 (9)	0.01688 (16)	0.0256 (3)
O2W	0.5967 (2)	0.64563 (10)	0.4677 (2)	0.0785 (7)
N38	0.59745 (17)	0.93093 (8)	1.14067 (15)	0.0313 (3)
H38A	0.5369	0.9507	1.0788	0.038*
H38B	0.6559	0.9522	1.2014	0.038*
H3W	0.7552	0.5497	0.6397	0.043*
H1W	0.8196	0.6378	0.8767	0.067*
H5W	0.8608	0.5428	0.1182	0.054*
H6W	0.7235	0.527	0.0505	0.052*
H2W	0.7733	0.6052	0.951	0.076*
H4W	0.6433	0.5222	0.6224	0.098*
P3	0.51332 (4)	0.56759 (2)	1.09006 (4)	0.02071 (9)
P2	-0.19604 (4)	0.09963 (2)	0.76066 (4)	0.02199 (9)
H1P	0.768 (3)	0.9613 (15)	0.652 (2)	0.046 (7)*
H6P	-0.089 (3)	-0.0410 (16)	0.100 (3)	0.050 (8)*
H3P	0.609 (3)	0.6944 (15)	1.159 (3)	0.046 (7)*
H4P	-0.276 (2)	0.2200 (14)	0.837 (2)	0.034 (6)*
H2P	0.397 (3)	0.7158 (17)	0.594 (3)	0.057 (9)*
P1	-0.04978 (4)	0.09062 (2)	0.16355 (4)	0.02374 (9)
P4	0.40139 (4)	0.57768 (2)	0.66314 (4)	0.02400 (9)
P5	0.06706 (4)	0.06968 (2)	0.59328 (4)	0.02468 (9)
C7	-0.37922 (18)	0.28970 (9)	0.74904 (16)	0.0241 (3)
C8	-0.18794 (18)	0.29042 (9)	0.94025 (17)	0.0258 (3)
C9	-0.29265 (17)	0.38293 (9)	0.84980 (16)	0.0241 (3)
N8	-0.28055 (16)	0.25735 (8)	0.84298 (14)	0.0266 (3)
N21	-0.09441 (18)	0.25846 (8)	1.03036 (16)	0.0369 (4)

H21A	-0.0354	0.2784	1.0929	0.044*
H21B	-0.0921	0.2176	1.027	0.044*
N20	-0.46878 (17)	0.25637 (9)	0.65775 (16)	0.0341 (4)
H20A	-0.5327	0.2755	0.5976	0.041*
H20B	-0.4634	0.2155	0.6583	0.041*
N19	-0.30006 (17)	0.44526 (8)	0.85481 (15)	0.0330 (4)
H19A	-0.2421	0.4657	0.9171	0.04*
H19B	-0.3629	0.4656	0.7958	0.04*
N9	-0.19158 (15)	0.35353 (8)	0.94547 (13)	0.0256 (3)
N7	-0.38649 (15)	0.35282 (8)	0.74926 (14)	0.0262 (3)
C4	0.50247 (18)	0.78560 (9)	0.70967 (17)	0.0270 (4)
C5	0.40826 (18)	0.88012 (9)	0.61946 (16)	0.0263 (4)
C6	0.31405 (18)	0.78854 (9)	0.51581 (17)	0.0262 (3)
N18	0.22354 (17)	0.75671 (8)	0.42290 (16)	0.0341 (4)
H18A	0.1626	0.7768	0.362	0.041*
H18B	0.2252	0.7157	0.4229	0.041*
N5	0.40777 (16)	0.75431 (8)	0.61031 (15)	0.0285 (3)
N17	0.59396 (17)	0.75236 (9)	0.79866 (16)	0.0365 (4)
H17A	0.6545	0.7714	0.8615	0.044*
H17B	0.5935	0.7114	0.7943	0.044*
N4	0.31255 (16)	0.85204 (8)	0.51677 (14)	0.0280 (3)
N6	0.50304 (16)	0.84922 (8)	0.71624 (14)	0.0288 (3)
N16	0.40700 (19)	0.94313 (9)	0.62458 (17)	0.0379 (4)
H16A	0.4653	0.9627	0.688	0.046*
H16B	0.3479	0.9645	0.5644	0.046*
C24	0.50888 (17)	0.77385 (9)	1.04900 (16)	0.0237 (3)
C23	0.69806 (18)	0.77580 (9)	1.24114 (16)	0.0257 (3)
N24	0.78886 (17)	0.74348 (8)	1.33397 (16)	0.0380 (4)
H24A	0.8487	0.7634	1.396	0.046*

H24B	0.7883	0.7025	1.3325	0.046*
N23	0.41743 (16)	0.73932 (8)	0.96056 (15)	0.0316 (3)
H23A	0.3546	0.7577	0.8984	0.038*
H23B	0.4207	0.6984	0.9652	0.038*
C11	0.60068 (17)	0.86751 (8)	1.14231 (16)	0.0240 (3)
N11	0.60536 (15)	0.74184 (8)	1.14591 (14)	0.0274 (3)
N12	0.50615 (15)	0.83703 (7)	1.04412 (13)	0.0255 (3)
N10	0.69815 (15)	0.83921 (8)	1.24256 (13)	0.0264 (3)
N3	0.20030 (15)	-0.19624 (7)	0.73583 (14)	0.0256 (3)
N2	0.01038 (15)	-0.19218 (7)	0.53676 (14)	0.0256 (3)
N15	0.10585 (18)	-0.28664 (8)	0.62659 (16)	0.0362 (4)
H15A	0.0479	-0.3058	0.5624	0.043*
H15B	0.1645	-0.3083	0.6864	0.043*
N14	0.28650 (17)	-0.10156 (8)	0.83365 (15)	0.0323 (4)
H14A	0.3479	-0.1221	0.8935	0.039*
H14B	0.2839	-0.0606	0.8356	0.039*
N13	-0.08132 (18)	-0.09436 (8)	0.45921 (15)	0.0342 (4)
H13A	-0.1418	-0.1124	0.3949	0.041*
H13B	-0.0806	-0.0536	0.4665	0.041*
C2	0.19694 (18)	-0.13267 (9)	0.73956 (15)	0.0237 (3)
N1	0.10144 (15)	-0.09827 (7)	0.64689 (13)	0.0249 (3)
H1	0.0992	-0.0574	0.652	0.03*
C3	0.10481 (18)	-0.22351 (9)	0.63345 (16)	0.0247 (3)
C1	0.00998 (17)	-0.12914 (9)	0.54647 (16)	0.0241 (3)

**Tableau 4:** Paramètres de déplacement atomique de U (Å<sup>2</sup>)

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O8	0.0243 (5)	0.0281 (7)	0.0251 (6)	0.0026 (5)	0.0043 (5)	0.0049 (5)
O10	0.0283 (6)	0.0224 (7)	0.0376 (7)	0.0031 (5)	0.0124 (5)	-0.0041 (5)
O9	0.0275 (6)	0.0210 (6)	0.0289 (6)	-0.0028 (5)	0.0013 (5)	-0.0007 (5)
O13	0.0608 (9)	0.0220 (7)	0.0341 (7)	0.0069 (6)	0.0239 (7)	0.0049 (6)
O5	0.0399 (7)	0.0230 (7)	0.0273 (6)	-0.0044 (5)	0.0101 (5)	-0.0045 (5)
O6	0.0344 (7)	0.0206 (6)	0.0383 (7)	0.0025 (5)	0.0204 (6)	-0.0004 (5)
O1	0.0384 (7)	0.0505 (10)	0.0262 (6)	0.0146 (7)	0.0126 (6)	0.0085 (6)
O2	0.0474 (8)	0.0216 (6)	0.0237 (6)	-0.0019 (6)	0.0141 (6)	-0.0011 (5)
O4	0.0440 (8)	0.0317 (7)	0.0262 (6)	0.0171 (6)	0.0141 (6)	0.0070 (5)
O14	0.0653 (10)	0.0311 (8)	0.0334 (7)	-0.0118 (7)	0.0250 (7)	-0.0090 (6)
O12	0.0510 (9)	0.0220 (7)	0.0547 (9)	0.0030 (6)	0.0329 (8)	0.0048 (6)
O7	0.0334 (6)	0.0225 (6)	0.0359 (7)	-0.0008 (5)	0.0177 (6)	0.0016 (5)
O3	0.0238 (6)	0.0596 (11)	0.0419 (8)	0.0014 (6)	0.0086 (6)	-0.0207 (7)
O15	0.0562 (9)	0.0260 (7)	0.0285 (7)	0.0039 (6)	0.0116 (6)	0.0037 (5)
O17	0.0291 (7)	0.0266 (7)	0.0552 (9)	-0.0011 (6)	0.0127 (6)	0.0038 (6)
O18	0.0342 (7)	0.0234 (7)	0.0357 (7)	-0.0051 (5)	0.0178 (6)	-0.0004 (5)
O20	0.0263 (6)	0.0682 (12)	0.0312 (7)	0.0008 (7)	0.0102 (5)	-0.0024 (7)
O21	0.0347 (7)	0.0623 (11)	0.0219 (6)	-0.0106 (7)	0.0084 (5)	-0.0053 (6)
O19	0.0357 (7)	0.0335 (8)	0.0538 (9)	0.0087 (6)	0.0204 (7)	0.0073 (7)
O16	0.0435 (8)	0.0252 (7)	0.0455 (8)	-0.0059 (6)	0.0188 (7)	-0.0017 (6)
N33	0.0269 (7)	0.0215 (8)	0.0271 (7)	0.0011 (6)	0.0060 (6)	0.0012 (6)
N25	0.0261 (7)	0.0213 (8)	0.0250 (7)	0.0005 (6)	0.0038 (6)	0.0006 (6)
N32	0.0266 (7)	0.0227	0.0268 (7)	0.0024 (6)	0.0060 (6)	0.0033 (6)

		(8)				
O4W	0.0338 (7)	0.0411 (9)	0.0370 (7)	-0.0035 (6)	0.0127 (6)	-0.0058 (6)
N26	0.0261 (7)	0.0216 (8)	0.0246 (7)	0.0027 (6)	0.0050 (6)	0.0006 (6)
N28	0.0342 (8)	0.0201 (8)	0.0325 (8)	0.0019 (6)	0.0024 (7)	0.0014 (6)
N34	0.0356 (8)	0.0198 (8)	0.0345 (9)	0.0013 (6)	0.0037 (7)	0.0030 (6)
O1W	0.0414 (8)	0.0343 (8)	0.0630 (11)	0.0038 (7)	0.0225 (8)	0.0025 (7)
O3W	0.0416 (9)	0.0640 (12)	0.0493 (9)	-0.0089 (8)	0.0194 (7)	-0.0064 (9)
N27	0.0290 (8)	0.0185 (8)	0.0280 (8)	0.0021 (6)	0.0058 (6)	0.0010 (6)
C27	0.0244 (8)	0.0230 (9)	0.0271 (9)	0.0003 (6)	0.0101 (7)	0.0009 (6)
N31	0.0320 (8)	0.0187 (8)	0.0274 (8)	-0.0003 (6)	0.0054 (7)	0.0025 (6)
C31	0.0255 (8)	0.0218 (9)	0.0251 (8)	-0.0003 (6)	0.0082 (7)	0.0000 (6)
N30	0.0300 (8)	0.0221 (8)	0.0300 (8)	0.0003 (6)	0.0041 (7)	-0.0029 (6)
N29	0.0361 (9)	0.0223 (8)	0.0352 (9)	0.0030 (7)	-0.0001 (7)	0.0041 (7)
C35	0.0246 (8)	0.0234 (9)	0.0232 (8)	0.0001 (6)	0.0091 (7)	-0.0012 (6)
C36	0.0262 (8)	0.0251 (9)	0.0242 (8)	0.0002 (7)	0.0091 (7)	0.0021 (6)
N36	0.0346 (8)	0.0210 (8)	0.0323 (8)	0.0045 (6)	0.0034 (7)	0.0022 (6)
N35	0.0349 (9)	0.0273 (9)	0.0330 (9)	-0.0031 (7)	0.0010 (7)	-0.0006 (7)
C37	0.0246 (8)	0.0233 (9)	0.0259 (8)	0.0003 (7)	0.0077 (7)	0.0017 (7)
C40	0.0257 (8)	0.0231 (9)	0.0261 (8)	0.0017 (7)	0.0100 (7)	0.0007 (7)
O2W	0.0788 (15)	0.0317 (10)	0.0748 (14)	0.0017 (10)	-0.0082 (11)	0.0060 (9)
N38	0.0326 (8)	0.0182 (7)	0.0293 (8)	0.0011 (6)	0.0022 (6)	-0.0005 (6)
P3	0.01940 (17)	0.0165 (2)	0.02149 (18)	0.00083 (15)	0.00525 (14)	0.00031 (16)
P2	0.02709 (19)	0.0158 (2)	0.02231 (19)	0.00086 (16)	0.01064 (15)	0.00023 (16)
P1	0.02509 (19)	0.0220 (2)	0.02066 (19)	0.00090 (16)	0.00750 (15)	-0.00079 (15)
P4	0.0276 (2)	0.0193 (2)	0.02166 (19)	0.00214 (16)	0.00831 (16)	0.00050 (15)

P5	0.0274 (2)	0.0233 (2)	0.01886 (18)	0.00184 (17)	0.00678 (15)	0.00053 (16)
C7	0.0243 (8)	0.0239 (9)	0.0237 (8)	-0.0001 (6)	0.0106 (6)	-0.0026 (6)
C8	0.0259 (8)	0.0233 (9)	0.0262 (8)	0.0016 (7)	0.0102 (7)	-0.0007 (7)
C9	0.0238 (8)	0.0224 (8)	0.0227 (8)	0.0019 (6)	0.0077 (7)	-0.0011 (6)
N8	0.0279 (7)	0.0188 (8)	0.0266 (8)	0.0007 (6)	0.0069 (6)	-0.0018 (6)
N21	0.0367 (9)	0.0211 (8)	0.0344 (9)	0.0053 (7)	0.0004 (7)	0.0007 (7)
N20	0.0322 (8)	0.0260 (8)	0.0318 (8)	-0.0024 (7)	0.0040 (7)	-0.0068 (6)
N19	0.0330 (8)	0.0218 (8)	0.0299 (8)	0.0042 (6)	0.0020 (7)	-0.0017 (6)
N9	0.0253 (7)	0.0198 (7)	0.0223 (7)	0.0031 (6)	0.0027 (6)	-0.0013 (6)
N7	0.0254 (7)	0.0231 (7)	0.0227 (7)	0.0001 (6)	0.0046 (6)	-0.0037 (6)
C4	0.0256 (8)	0.0237 (9)	0.0292 (9)	0.0005 (7)	0.0104 (7)	0.0007 (7)
C5	0.0265 (8)	0.0242 (9)	0.0237 (8)	0.0012 (7)	0.0077 (7)	-0.0004 (6)
C6	0.0251 (8)	0.0254 (9)	0.0272 (9)	-0.0002 (7)	0.0112 (7)	-0.0016 (7)
N18	0.0331 (8)	0.0248 (8)	0.0330 (8)	-0.0011 (7)	0.0053 (7)	-0.0033 (6)
N5	0.0281 (8)	0.0202 (8)	0.0295 (8)	0.0000 (6)	0.0066 (6)	-0.0013 (6)
N17	0.0327 (8)	0.0270 (9)	0.0341 (9)	0.0043 (7)	0.0018 (7)	0.0015 (7)
N4	0.0294 (7)	0.0229 (8)	0.0236 (7)	0.0007 (6)	0.0050 (6)	-0.0003 (6)
N6	0.0273 (7)	0.0242 (8)	0.0260 (7)	0.0013 (6)	0.0045 (6)	-0.0003 (6)
N16	0.0405 (10)	0.0234 (9)	0.0324 (9)	0.0000 (7)	0.0016 (7)	-0.0001 (6)
C24	0.0220 (8)	0.0239 (8)	0.0220 (8)	0.0009 (6)	0.0072 (6)	-0.0001 (6)
C23	0.0233 (8)	0.0231 (9)	0.0240 (8)	0.0016 (7)	0.0048 (7)	-0.0011 (6)
N24	0.0352 (9)	0.0212 (8)	0.0334 (9)	0.0045 (7)	-0.0051 (7)	-0.0008 (6)
N23	0.0309 (8)	0.0210 (8)	0.0276 (8)	-0.0004 (6)	0.0003 (6)	-0.0019 (6)
C11	0.0229 (8)	0.0219 (9)	0.0230 (8)	0.0008 (6)	0.0068 (6)	-0.0008 (6)
N11	0.0254 (7)	0.0205	0.0254 (7)	0.0018 (6)	0.0023 (6)	-0.0004 (6)

		(7)				
N12	0.0241 (7)	0.0214 (7)	0.0226 (7)	0.0013 (6)	0.0034 (6)	0.0001 (6)
N10	0.0239 (7)	0.0191 (7)	0.0253 (7)	0.0030 (6)	0.0018 (6)	-0.0007 (5)
N3	0.0269 (7)	0.0189 (7)	0.0218 (7)	-0.0005 (6)	0.0031 (6)	0.0004 (5)
N2	0.0247 (7)	0.0211 (7)	0.0229 (7)	-0.0018 (6)	0.0040 (6)	-0.0013 (5)
N15	0.0421 (9)	0.0183 (8)	0.0299 (8)	-0.0018 (7)	0.0007 (7)	0.0003 (6)
N14	0.0338 (8)	0.0191 (7)	0.0276 (8)	-0.0017 (6)	-0.0001 (6)	-0.0016 (6)
N13	0.0347 (9)	0.0234 (8)	0.0286 (8)	0.0033 (7)	0.0008 (7)	0.0014 (6)
C2	0.0251 (8)	0.0213 (8)	0.0221 (8)	0.0018 (6)	0.0085 (6)	0.0003 (6)
N1	0.0267 (7)	0.0185 (7)	0.0234 (7)	0.0004 (6)	0.0060 (6)	-0.0007 (5)
C3	0.0250 (8)	0.0204 (8)	0.0246 (8)	0.0000 (6)	0.0079 (7)	0.0001 (6)
C1	0.0230 (8)	0.0248 (9)	0.0215 (8)	0.0006 (6)	0.0077 (6)	0.0005 (6)

## Annexe II

Du composé **II**( $2\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_6^{2+} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_6^+ \cdot 3\text{HPO}_4^{2-} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

**Tableau 1:** Coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents ( $\text{Å}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{iso}}^*/B_{\text{eq}}$
P1	3.14743	-0.283421	1.75052	
O5	3.07153	-0.198387	1.79731	
O6	3.28922	-0.352783	1.78957	
O7	3.03738	-0.413717	1.71706	
O8	3.20107	-0.195619	1.69584	
P2	2.51084	0.082219	1.75649	
O9	2.41603	0.164538	1.79835	
O11	2.41731	-0.014313	1.69971	
O10	2.60034	0.1952	1.71803	
O12	2.62205	-0.011397	1.79252	
P3	2.65996	-0.418955	1.74727	
O1	2.69809	-0.555266	1.78511	
O3	2.76353	-0.397153	1.69306	
O2	2.49837	-0.413331	1.71617	
O4	2.69732	-0.2836	1.80033	
N16	2.82017	-0.437123	2.10672	
N15	2.89217	-0.357265	2.01329	
N14	2.76899	-0.476943	1.91469	
N13	2.69076	-0.548979	2.01316	
C8	2.8687	-0.371833	1.95204	
C7	2.67918	-0.557327	1.95118	
N17	2.56853	-0.645381	1.91502	
N18	2.952	-0.289208	1.9154	
C062	2.80177	-0.448831	2.04522	
N22	2.75347	-0.037469	2.11196	

N23	2.48556	-0.232761	1.92061	
N24	2.87163	0.133083	1.917	
N21	2.81372	0.050819	2.01645	
N19	2.62074	-0.137251	2.0203	
N20	2.66703	-0.042185	1.919	
C049	2.78995	0.049739	1.95773	
C056	2.58604	-0.136352	1.95256	
C075	2.73043	-0.036528	2.04848	
N3	3.01925	0.254983	1.52653	
N4	2.98985	0.152278	1.62426	
N1	2.8329	0.056149	1.53005	
N2	2.86592	0.166232	1.43305	
N6	3.0397	0.36368	1.4317	
C3	2.94767	0.154202	1.55944	
C1	2.79291	0.063455	1.46468	
C2	2.97649	0.264329	1.46389	
N5	2.68865	-0.025067	1.43134	
N12	2.7156	0.545319	1.40607	
N9	2.69218	0.443565	1.50442	
N11	2.34693	0.168032	1.40683	
C4	2.46091	0.251001	1.43942	
N8	2.53514	0.348814	1.40744	
N10	2.64921	0.330977	1.59599	
N7	2.49779	0.240043	1.50146	
C5	2.65321	0.449879	1.44369	
C6	2.61236	0.336983	1.53424	
O13	3.21053	0.315831	1.70985	
O14	2.95517	-0.723753	1.80255	
O15	2.88242	-0.009556	1.72775	

### Annexe III

Du composé **III** ( $4\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3^{2+} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_3^+ \cdot 5\text{HPO}_4^{2-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

**Tableau 1:** Distances interatomiques (Å)

C1—N2	1.324 (9)	C41—O47	1.331 (8)
C1—O7	1.324 (9)	C41—N46	1.374 (9)
C1—N6	1.366 (9)	N42—C43	1.361 (9)
N2—C3	1.356 (9)	C43—O48	1.313 (9)
C3—N4	1.343 (9)	C43—N44	1.344 (9)
C3—O8	1.352 (9)	N44—C45	1.322 (9)
N4—C5	1.326 (9)	C45—O49	1.334 (9)
C5—O9	1.322 (9)	C45—N46	1.374 (9)
C5—N6	1.386 (8)	C51—O57	1.323 (9)
C11—O17	1.322 (8)	C51—N52	1.347 (9)
C11—N12	1.335 (9)	C51—N56	1.372 (8)
C11—N16	1.371 (8)	N52—C53	1.341 (8)
N12—C13	1.355 (9)	C53—N54	1.341 (9)
C13—O18	1.329 (9)	C53—O58	1.361 (9)
C13—N14	1.349 (8)	N54—C55	1.320 (9)
N14—C15	1.337 (9)	C55—O59	1.348 (9)
C15—O19	1.327 (9)	C55—N56	1.370 (8)
C15—N16	1.378 (9)	P1—O4	1.504 (5)
C21—N22	1.324 (9)	P1—O3	1.507 (5)
C21—O27	1.342 (8)	P1—O2	1.563 (5)
C21—N26	1.365 (8)	P1—O1	1.588 (5)
N22—C23	1.353 (9)	P2—O14	1.488 (5)
C23—N24	1.335 (8)	P2—O11	1.519 (5)
C23—O28	1.341 (9)	P2—O12	1.573 (5)
N24—C25	1.361 (9)	P2—O13	1.582 (5)
C25—O29	1.318 (8)	P3—O22	1.497 (5)

C25—N26	1.371 (8)	P3—O21	1.523 (5)
C31—O37	1.316 (9)	P3—O24	1.562 (5)
C31—N32	1.343 (10)	P3—O23	1.566 (5)
C31—N36	1.367 (9)	P4—O31	1.502 (5)
N32—C33	1.366 (9)	P4—O32	1.532 (5)
C33—O38	1.328 (9)	P4—O33	1.532 (5)
C33—N34	1.359 (9)	P4—O34	1.599 (5)
N34—C35	1.329 (9)	P5—O41	1.484 (5)
C35—O39	1.315 (9)	P5—O42	1.515 (5)
C35—N36	1.378 (9)	P5—O43	1.564 (5)
C41—N42	1.326 (9)	P5—O44	1.588 (5)

**Tableau 2:** Angles de liaisons (°)

O1—P1—O2	114.4(3)	H25—O27—H26	105.2(5)
O1—P1—O3	107.1(3)	C7—O28—H3	138.5(7)
O2—P1—O3	109.8(3)	O28—C7—N7	116.0(7)
O1—P1—O4	110.4(3)	O28—C7—N9	118.0(7)
O2—P1—O4	108.8(3)	N7—C7—N9	126.0(6)
O3—P1—O4	105.9(3)	C7—N7—C8	115.3(6)
P1—O4—H27	118.2(3)	N7—C8—O29	119.2(7)
O5—P2—O6	109.0(3)	N7—C8—N8	122.7(6)
O5—P2—O7	111.1(3)	O29—C8—N8	118.1(6)
O6—P2—O7	112.5(3)	C8—O29—H1	129.1(6)
O5—P2—O8	101.9(2)	C8—N8—C9	117.6(6)
O6—P2—O8	111.1(3)	N8—C9—N9	121.8(7)
O7—P2—O8	110.6(3)	N8—C9—O30	117.5(6)
P2—O5—H28	112.6(3)	N9—C9—O30	120.7(7)
O9—P3—O10	112.6(3)	C7—N9—C9	116.4(6)
O9—P3—O11	108.9(3)	C9—O30—H2	124.4(6)
O10—P3—O11	105.7(3)	C10—O31—H14	124.3(6)
O9—P3—O12	108.7(3)	O31—C10—N10	118.2(6)
O10—P3—O12	112.8(3)	O31—C10—N12	116.7(7)
O11—P3—O12	107.9(3)	N10—C10—N12	125.1(6)
P3—O11—H31	147.2(3)	C10—N10—C11	114.9(6)
O13—P4—O14	110.3(3)	N10—C11—O32	118.6(7)
O13—P4—O15	108.2(3)	N10—C11—N11	123.5(6)
O14—P4—O15	112.4(3)	O32—C11—N11	117.9(6)
O13—P4—O16	104.1(3)	C11—O32—H15	108.6(6)
O14—P4—O16	113.6(3)	C11—N11—C12	118.2(6)
O15—P4—O16	107.8(3)	N11—C12—N12	121.6(7)
P4—O13—H30	107.6(3)	N11—C12—O33	118.6(7)
O17—P5—O18	104.7(3)	N12—C12—O33	119.8(7)
O17—P5—O19	114.5(3)	C10—N12—C12	116.6(6)

O18—P5—O19	114.3(3)	C12—O33—H13	110.9(6)
O17—P5—O20	112.2(3)	C13—O34—H4	112.9(6)
O18—P5—O20	106.1(3)	O34—C13—N13	119.8(7)
O19—P5—O20	104.9(3)	O34—C13—N15	116.2(6)
P5—O20—H29	90.7(3)	N13—C13—N15	124.0(6)
C1—O21—H7	137.0(3)	C13—N13—C14	112.9(6)
O21—C1—N1	117.8(6)	N13—C14—O35	114.9(7)
O21—C1—N3	116.3(6)	N13—C14—N14	127.8(7)
N1—C1—N3	125.9(6)	O35—C14—N14	117.3(7)
C1—N1—C2	115.7(6)	C14—O35—H5	139.8(7)
N1—C2—O22	120.4(6)	C14—N14—C15	117.0(6)
N1—C2—N2	123.1(6)	N14—C15—N15	121.2(7)
O22—C2—N2	116.5(6)	N14—C15—O36	122.0(7)
C2—O22—H9	154.4(6)	N15—C15—O36	116.8(6)
C2—N2—C3	116.6(6)	C15—N15—C13	117.1(6)
N2—C3—N3	123.1(7)	C15—O36—H6	103.3(6)
N2—C3—O23	116.6(6)	C16—O37—H16	115.4(6)
N3—C3—O23	120.3(7)	O37—C16—N16	116.5(6)
C1—N3—C3	115.5(6)	O37—C16—N18	117.2(6)
C3—O23—H8	139.4(6)	N16—C16—N18	126.2(6)
C4—O24—H10	136.9(6)	C16—N16—C17	117.2(6)
O24—C4—N4	120.3(7)	N16—C17—O38	122.9(6)
O24—C4—N6	116.7(6)	N16—C17—N17	120.2(6)
N4—C4—N6	122.9(7)	O38—C17—N17	116.8(6)
C4—N4—C5	115.0(6)	C17—O38—H18	125.1(6)
N4—C5—O25	115.1(7)	C17—N17—C18	118.3(6)
N4—C5—N5	125.5(6)	N17—C18—N18	122.6(6)
O25—C5—N5	119.4(7)	N17—C18—O39	115.8(6)
C5—O25—H12	127.6(6)	N18—C18—O39	121.5(7)
C5—N5—C6	117.3(6)	C16—N18—C18	115.4(6)
N5—C6—N6	122.4(7)	C18—O39—H17	123.5(6)
N5—C6—O26	121.7(7)	H23—O40—H24	117.5(6)
N6—C6—O26	115.9(7)	H21—O41—H22	94.6(6)
C6—N6—C4	116.9(6)	H19—O42—H20	131.4(6)
C6—O26—H11	124.4(6)		

**Tableau 3:** Coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.8151 (7)	0.3055 (4)	1.4394 (6)	0.0125 (14)
N2	0.8124 (6)	0.2423 (3)	1.4425 (5)	0.0140 (13)
C3	0.7088 (7)	0.2140 (3)	1.3468 (6)	0.0123 (14)
N4	0.6125 (6)	0.2436 (3)	1.2492 (5)	0.0123 (12)
C5	0.6201 (6)	0.3067 (3)	1.2483 (6)	0.0111 (14)

N6	0.7232 (5)	0.3394 (3)	1.3423 (5)	0.0110 (12)
O7	0.9111 (6)	0.3367 (3)	1.5315 (6)	0.0354 (15)
O8	0.7032 (6)	0.1496 (3)	1.3475 (5)	0.0314 (14)
O9	0.5309 (6)	0.3412 (3)	1.1573 (5)	0.0328 (15)
C11	0.6934 (6)	0.3038 (3)	0.9824 (6)	0.0093 (13)
N12	0.6960 (6)	0.2401 (3)	0.9840 (5)	0.0136 (13)
C13	0.5955 (7)	0.2103 (4)	0.8881 (6)	0.0137 (15)
N14	0.4952 (5)	0.2395 (3)	0.7919 (5)	0.0109 (12)
C15	0.4950 (7)	0.3033 (3)	0.7948 (6)	0.0107 (14)
N16	0.5934 (6)	0.3371 (3)	0.8894 (5)	0.0129 (12)
O17	0.7872 (6)	0.3371 (3)	1.0719 (5)	0.0308 (14)
O18	0.5951 (6)	0.1469 (3)	0.8874 (5)	0.0287 (14)
O19	0.4003 (6)	0.3372 (3)	0.7065 (5)	0.0334 (15)
C21	0.4914 (6)	0.2905 (3)	0.4534 (6)	0.0101 (14)
N22	0.4913 (6)	0.2276 (3)	0.4639 (5)	0.0118 (12)
C23	0.3962 (7)	0.1963 (3)	0.3667 (6)	0.0125 (14)
N24	0.3018 (6)	0.2225 (3)	0.2644 (5)	0.0135 (13)
C25	0.3041 (6)	0.2874 (3)	0.2592 (6)	0.0088 (13)
N26	0.4003 (5)	0.3223 (3)	0.3525 (5)	0.0118 (12)
O27	0.5843 (6)	0.3266 (3)	0.5418 (5)	0.0345 (15)
O28	0.3960 (6)	0.1325 (3)	0.3746 (5)	0.0330 (15)
O29	0.2143 (6)	0.3188 (3)	0.1642 (5)	0.0307 (14)
C31	0.8136 (6)	0.7084 (4)	1.5169 (6)	0.0141 (15)
N32	0.8118 (6)	0.7725 (3)	1.5188 (5)	0.0137 (12)
C33	0.9077 (7)	0.8008 (4)	1.6219 (7)	0.0160 (15)
N34	1.0024 (6)	0.7689 (3)	1.7195 (5)	0.0142 (12)
C35	1.0022 (7)	0.7056 (3)	1.7125 (7)	0.0137 (15)
N36	0.9075 (6)	0.6739 (3)	1.6118 (5)	0.0150 (13)
O37	0.7231 (6)	0.6768 (3)	1.4228 (5)	0.0327 (15)
O38	0.9062 (6)	0.8641 (3)	1.6277 (6)	0.0348 (15)

O39	1.0942 (6)	0.6718 (3)	1.8013 (5)	0.0326 (15)
C41	0.6855 (6)	0.7111 (3)	1.0602 (6)	0.0123 (14)
N42	0.6900 (5)	0.7742 (3)	1.0549 (5)	0.0129 (12)
C43	0.7915 (7)	0.8035 (3)	1.1518 (6)	0.0131 (14)
N44	0.8848 (6)	0.7735 (3)	1.2508 (5)	0.0137 (12)
C45	0.8785 (6)	0.7104 (3)	1.2508 (6)	0.0110 (14)
N46	0.7791 (6)	0.6770 (3)	1.1572 (5)	0.0129 (12)
O47	0.5916 (6)	0.6783 (3)	0.9682 (5)	0.0322 (15)
O48	0.7968 (6)	0.8659 (3)	1.1454 (5)	0.0315 (14)
O49	0.9698 (6)	0.6759 (3)	1.3421 (5)	0.0345 (15)
C51	0.0065 (6)	0.6931 (3)	0.0492 (6)	0.0111 (14)
N52	0.0046 (6)	0.7573 (3)	0.0453 (5)	0.0136 (12)
C53	0.0985 (7)	0.7869 (3)	0.1441 (6)	0.0117 (14)
N54	0.1958 (6)	0.7587 (3)	0.2427 (5)	0.0145 (13)
C55	0.1969 (6)	0.6957 (3)	0.2414 (6)	0.0114 (14)
N56	0.1041 (5)	0.6608 (3)	0.1460 (5)	0.0114 (12)
O57	-0.0850 (6)	0.6585 (3)	-0.0401 (5)	0.0300 (14)
O58	0.0968 (6)	0.8518 (3)	0.1408 (5)	0.0304 (14)
O59	0.2892 (6)	0.6627 (3)	0.3371 (6)	0.0367 (16)
P1	0.69469 (16)	0.52009 (9)	1.23879 (14)	0.0107 (4)
O1	0.7752 (4)	0.4751 (2)	1.3536 (4)	0.0145 (10)
O2	0.6001 (5)	0.4711 (2)	1.1419 (4)	0.0151 (10)
O3	0.7854 (5)	0.5505 (2)	1.1927 (4)	0.0129 (10)
O4	0.6183 (4)	0.5682 (2)	1.2739 (4)	0.0128 (10)
P2	0.55034 (16)	0.51096 (9)	0.83592 (15)	0.0113 (4)
O11	0.5934 (5)	0.4603 (2)	0.9357 (4)	0.0145 (10)
O12	0.4593 (4)	0.4772 (3)	0.7102 (4)	0.0166 (11)
O13	0.6762 (5)	0.5347 (3)	0.8210 (4)	0.0204 (12)
O14	0.4778 (5)	0.5661 (2)	0.8548 (4)	0.0177 (11)
P3	0.43289 (16)	0.48892 (9)	0.40682 (15)	0.0116 (4)

O21	0.5202 (5)	0.4690 (3)	0.5396 (4)	0.0178 (11)
O22	0.4385 (5)	0.4421 (2)	0.3164 (4)	0.0175 (11)
O23	0.4795 (5)	0.5564 (2)	0.3862 (4)	0.0180 (11)
O24	0.2884 (5)	0.5000 (3)	0.3915 (4)	0.0206 (12)
P4	0.01462 (15)	0.48733 (9)	0.09044 (14)	0.0102 (4)
O31	0.0783 (4)	0.4298 (2)	0.0652 (4)	0.0139 (10)
O32	-0.0778 (4)	0.5228 (2)	-0.0275 (4)	0.0127 (10)
O33	0.1156 (4)	0.5347 (2)	0.1804 (4)	0.0138 (10)
O34	-0.0755 (4)	0.4616 (2)	0.1520 (4)	0.0135 (10)
P5	-0.09518 (16)	0.49756 (9)	-0.33676 (15)	0.0117 (4)
O41	0.0132 (5)	0.4517 (3)	-0.3183 (4)	0.0187 (11)
O42	-0.1359 (5)	0.5410 (2)	-0.4472 (4)	0.0189 (11)
O43	-0.0601 (5)	0.5446 (2)	-0.2268 (4)	0.0168 (11)
O44	-0.2165 (5)	0.4544 (3)	-0.3477 (4)	0.0198 (12)
OW1	1.0842 (6)	0.5666 (3)	1.4760 (6)	0.0438 (18)
OW2	0.2638 (5)	0.5648 (3)	0.9072 (5)	0.0217 (12)
OW3	0.3037 (5)	0.4553 (2)	0.0506 (4)	0.0176 (11)
OW4	0.1872 (5)	0.4460 (3)	-0.4166 (5)	0.0249 (12)

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.012 (3)	0.013 (4)	0.010 (3)	-0.003 (3)	0.003 (3)	-0.005 (3)
N2	0.017 (3)	0.011 (3)	0.010 (3)	0.000 (2)	0.002 (2)	-0.001 (2)
C3	0.013 (3)	0.012 (4)	0.011 (3)	0.000 (3)	0.004 (3)	0.004 (3)
N4	0.012 (3)	0.014 (3)	0.012 (3)	-0.001 (2)	0.006 (2)	0.001 (2)
C5	0.009 (3)	0.014 (4)	0.012 (3)	0.000 (3)	0.006 (3)	0.003 (3)
N6	0.009 (3)	0.009 (3)	0.010 (3)	-0.001 (2)	-0.001 (2)	0.000 (2)
O7	0.033 (3)	0.025 (4)	0.041 (4)	-0.004 (3)	0.010 (3)	-0.006 (3)
O8	0.037 (3)	0.020 (3)	0.038 (3)	-0.003 (3)	0.018 (3)	0.000 (3)
O9	0.030 (3)	0.030 (4)	0.034 (3)	0.001 (3)	0.010 (3)	0.000 (3)

C11	0.004 (3)	0.014 (4)	0.009 (3)	-0.003 (3)	0.002 (2)	0.000 (3)
N12	0.013 (3)	0.010 (3)	0.017 (3)	0.000 (2)	0.006 (2)	-0.001 (2)
C13	0.018 (4)	0.013 (4)	0.012 (3)	0.007 (3)	0.008 (3)	0.001 (3)
N14	0.007 (3)	0.012 (3)	0.010 (3)	0.002 (2)	0.001 (2)	0.001 (2)
C15	0.011 (3)	0.011 (4)	0.010 (3)	0.003 (3)	0.006 (3)	0.001 (3)
N16	0.015 (3)	0.011 (3)	0.012 (3)	-0.004 (2)	0.005 (2)	-0.002 (2)
O17	0.035 (3)	0.025 (4)	0.031 (3)	-0.003 (3)	0.014 (3)	-0.002 (3)
O18	0.036 (3)	0.018 (3)	0.031 (3)	0.004 (3)	0.014 (3)	0.001 (3)
O19	0.028 (3)	0.037 (4)	0.029 (3)	-0.001 (3)	0.007 (3)	-0.001 (3)
C21	0.010 (3)	0.010 (4)	0.013 (3)	-0.004 (3)	0.008 (3)	-0.002 (3)
N22	0.012 (3)	0.007 (3)	0.012 (3)	0.002 (2)	0.002 (2)	0.002 (2)
C23	0.014 (3)	0.009 (3)	0.014 (3)	0.004 (3)	0.006 (3)	0.000 (3)
N24	0.014 (3)	0.013 (3)	0.011 (3)	0.001 (2)	0.003 (2)	0.001 (2)
C25	0.008 (3)	0.008 (3)	0.009 (3)	-0.003 (3)	0.003 (3)	0.002 (2)
N26	0.011 (3)	0.013 (3)	0.008 (3)	-0.002 (2)	0.001 (2)	-0.002 (2)
O27	0.032 (3)	0.038 (4)	0.027 (3)	-0.005 (3)	0.008 (3)	-0.003 (3)
O28	0.038 (3)	0.020 (3)	0.037 (3)	0.000 (3)	0.013 (3)	-0.001 (3)
O29	0.032 (3)	0.027 (3)	0.029 (3)	-0.001 (3)	0.009 (3)	0.000 (3)
C31	0.007 (3)	0.021 (4)	0.016 (3)	-0.006 (3)	0.006 (3)	-0.006 (3)
N32	0.013 (3)	0.015 (3)	0.008 (3)	0.002 (2)	0.000 (2)	0.002 (2)
C33	0.015 (3)	0.015 (4)	0.019 (4)	0.000 (3)	0.009 (3)	0.000 (3)
N34	0.013 (3)	0.015 (3)	0.012 (3)	0.001 (2)	0.002 (2)	0.001 (2)
C35	0.010 (3)	0.010 (4)	0.021 (4)	-0.001 (3)	0.007 (3)	0.001 (3)
N36	0.015 (3)	0.011 (3)	0.017 (3)	0.003 (2)	0.005 (2)	-0.001 (2)
O37	0.034 (3)	0.034 (4)	0.027 (3)	0.000 (3)	0.012 (3)	-0.003 (3)
O38	0.034 (3)	0.027 (4)	0.037 (3)	-0.001 (3)	0.011 (3)	0.003 (3)
O39	0.030 (3)	0.032 (4)	0.031 (3)	0.002 (3)	0.010 (3)	0.003 (3)
C41	0.009 (3)	0.014 (4)	0.011 (3)	-0.002 (3)	0.002 (3)	-0.001 (3)
N42	0.009 (3)	0.014 (3)	0.010 (3)	-0.002 (2)	0.000 (2)	0.001 (2)
C43	0.019 (4)	0.008 (3)	0.015 (3)	-0.002 (3)	0.010 (3)	-0.002 (3)

N44	0.014 (3)	0.013 (3)	0.011 (3)	0.000 (3)	0.004 (2)	0.000 (2)
C45	0.009 (3)	0.017 (4)	0.008 (3)	0.003 (3)	0.004 (3)	0.003 (3)
N46	0.013 (3)	0.009 (3)	0.015 (3)	0.000 (2)	0.004 (2)	0.001 (2)
O47	0.029 (3)	0.031 (4)	0.031 (3)	-0.003 (3)	0.008 (3)	0.003 (3)
O48	0.029 (3)	0.031 (4)	0.030 (3)	0.001 (3)	0.009 (3)	0.001 (3)
O49	0.031 (3)	0.035 (4)	0.033 (3)	0.002 (3)	0.010 (3)	0.005 (3)
C51	0.011 (3)	0.010 (3)	0.015 (3)	0.001 (3)	0.007 (3)	0.000 (3)
N52	0.013 (3)	0.011 (3)	0.011 (3)	0.000 (2)	0.000 (2)	-0.003 (2)
C53	0.013 (3)	0.009 (4)	0.012 (3)	-0.002 (3)	0.004 (3)	-0.003 (3)
N54	0.012 (3)	0.013 (3)	0.011 (3)	0.000 (2)	-0.002 (2)	0.000 (2)
C55	0.010 (3)	0.009 (3)	0.013 (3)	0.000 (3)	0.003 (3)	-0.001 (3)
N56	0.008 (3)	0.011 (3)	0.010 (3)	0.001 (2)	0.000 (2)	0.001 (2)
O57	0.027 (3)	0.033 (4)	0.023 (3)	0.001 (3)	0.005 (3)	-0.003 (3)
O58	0.033 (3)	0.020 (3)	0.034 (3)	-0.001 (3)	0.011 (3)	-0.003 (3)
O59	0.032 (3)	0.033 (4)	0.034 (3)	0.006 (3)	0.005 (3)	0.004 (3)
P1	0.0124 (8)	0.0080 (9)	0.0106 (8)	0.0003 (7)	0.0044 (6)	0.0004 (7)
O1	0.017 (2)	0.009 (3)	0.017 (2)	0.006 (2)	0.007 (2)	0.0054 (19)
O2	0.018 (2)	0.014 (3)	0.013 (2)	-0.006 (2)	0.007 (2)	-0.0004 (19)
O3	0.014 (2)	0.008 (2)	0.016 (2)	0.0003 (19)	0.007 (2)	0.0023 (19)
O4	0.014 (2)	0.007 (2)	0.018 (2)	0.0006 (19)	0.008 (2)	-0.0009 (19)
P2	0.0099 (8)	0.0112 (9)	0.0105 (8)	-0.0010 (7)	0.0024 (6)	0.0001 (7)
O11	0.018 (2)	0.013 (3)	0.009 (2)	0.001 (2)	0.0030 (19)	0.0006 (19)
O12	0.014 (2)	0.023 (3)	0.009 (2)	-0.006 (2)	0.0022 (19)	-0.004 (2)
O13	0.010 (2)	0.030 (3)	0.020 (3)	0.000 (2)	0.006 (2)	0.008 (2)
O14	0.019 (3)	0.013 (3)	0.021 (3)	0.001 (2)	0.009 (2)	0.001 (2)
P3	0.0127 (8)	0.0118 (9)	0.0082 (7)	-0.0013 (7)	0.0028 (6)	0.0001 (7)
O21	0.014 (2)	0.029 (3)	0.008 (2)	0.006 (2)	0.0032 (19)	0.003 (2)
O22	0.029 (3)	0.010 (3)	0.014 (2)	-0.001 (2)	0.011 (2)	-0.002 (2)
O23	0.025 (3)	0.009 (3)	0.024 (3)	0.000 (2)	0.015 (2)	-0.003 (2)
O24	0.017 (2)	0.028 (3)	0.016 (2)	0.004 (2)	0.008 (2)	0.003 (2)

P4	0.0085 (7)	0.0090 (9)	0.0110 (7)	0.0007 (7)	0.0025 (6)	0.0001 (7)
O31	0.016 (2)	0.008 (3)	0.019 (2)	0.004 (2)	0.008 (2)	0.000 (2)
O32	0.011 (2)	0.013 (3)	0.012 (2)	0.002 (2)	0.0038 (18)	0.002 (2)
O33	0.012 (2)	0.011 (3)	0.013 (2)	-0.0004 (19)	0.0008 (19)	-0.0006 (19)
O34	0.018 (2)	0.012 (3)	0.016 (2)	-0.002 (2)	0.013 (2)	0.000 (2)
P5	0.0131 (8)	0.0095 (9)	0.0107 (8)	0.0000 (7)	0.0036 (6)	0.0002 (7)
O41	0.016 (2)	0.020 (3)	0.021 (3)	0.002 (2)	0.010 (2)	0.005 (2)
O42	0.029 (3)	0.011 (3)	0.013 (2)	0.002 (2)	0.005 (2)	0.0010 (19)
O43	0.026 (3)	0.014 (3)	0.012 (2)	-0.001 (2)	0.009 (2)	-0.003 (2)
O44	0.016 (2)	0.016 (3)	0.024 (3)	-0.004 (2)	0.006 (2)	-0.001 (2)
OW1	0.043 (4)	0.013 (3)	0.041 (4)	-0.007 (3)	-0.011 (3)	0.001 (3)
OW2	0.014 (3)	0.019 (3)	0.026 (3)	-0.002 (2)	0.004 (2)	-0.003 (2)
OW3	0.015 (2)	0.019 (3)	0.017 (2)	0.001 (2)	0.005 (2)	-0.002 (2)
OW4	0.021 (3)	0.026 (3)	0.026 (3)	-0.006 (2)	0.009 (2)	-0.006 (2)

**Table4:**Liaisons d'hydrogène

$D-H\cdots A$	$D-H(\text{\AA})$	$H\cdots A(\text{\AA})$	$D\cdots A(\text{\AA})$	$D-H\cdots A(^{\circ})$
O29—H1 <sup>i</sup> …O8 <sup>i</sup>	0.94	2.01	2.892(11)	157(1)
O30—H2 <sup>i</sup> …O19 <sup>i</sup>	0.87	2.17	2.904(11)	141(1)
O28—H3 <sup>i</sup> …O42	0.83	2.26	2.983(11)	146(1)
O34—H4 <sup>i</sup> …N5	0.93	2.10	3.000(11)	163(1)
O35—H5 <sup>i</sup> …O40 <sup>i</sup>	0.88	2.09	2.924(11)	159(1)
O36—H6 <sup>i</sup> …N4 <sup>ii</sup>	0.89	2.44	2.993(11)	121(1)
O23—H8 <sup>i</sup> …O15 <sup>iii</sup>	0.85	2.42	3.147(11)	144(1)
O22—H9 <sup>i</sup> …O10 <sup>i</sup>	0.83	2.03	2.768(11)	148(1)
O24—H10 <sup>i</sup> …O11 <sup>iv</sup>	0.91	2.11	3.000(11)	166(1)
O26—H11 <sup>i</sup> …O3 <sup>v</sup>	0.83	2.45	3.038(11)	129(1)
O26—H11 <sup>i</sup> …O40 <sup>i</sup>	0.83	2.51	3.163 (11)	136(1)
O25—H12 <sup>i</sup> …O6	0.83	2.06	2.886(11)	175(1)
O33—H13 <sup>i</sup> …O2	0.96	2.10	2.731(11)	122(1)
O31—H14 <sup>i</sup> …O27 <sup>v</sup>	0.83	2.07	2.869(11)	164(1)
O32—H15 <sup>i</sup> …O7	0.92	2.53	3.346(11)	147(1)
O37—H16 <sup>i</sup> …O20 <sup>i</sup>	0.86	2.34	3.155(11)	157(1)
O39—H17 <sup>i</sup> …O13 <sup>vi</sup>	0.85	2.31	2.974(11)	136(1)
O38—H18 <sup>i</sup> …N1 <sup>vii</sup>	0.84	2.22	3.053(11)	171(1)
O42—H19 <sup>i</sup> …O32	0.82	2.24	2.811(11)	127(1)
O41—H21 <sup>i</sup> …O2 <sup>ii</sup>	0.82	2.14	2.749(11)	131(1)
O41—H22 <sup>i</sup> …O25 <sup>ii</sup>	0.82	2.31	2.887(11)	128(1)
O40—H23 <sup>i</sup> …O3 <sup>ii</sup>	0.82	2.11	2.805(11)	143(1)
O40—H24 <sup>i</sup> …O19	0.81	1.93	2.737(11)	170(1)
O27—H25 <sup>i</sup> …O41 <sup>viii</sup>	0.81	2.04	2.816(11)	161(1)
O27—H26 <sup>i</sup> …O14 <sup>vi</sup>	0.81	2.18	2.940(11)	156(1)
O4—H27 <sup>i</sup> …O9	0.81	1.77	2.561(11)	163(1)
O5—H28 <sup>i</sup> …N8 <sup>viii</sup>	0.82	2.21	2.919(11)	145(1)
O13—H30 <sup>i</sup> …O6	0.82	1.80	2.537(11)	148(1)

Symmetry code : (i)  $-x, y+1/2, -z+1$ ; (ii)  $x-1, y, z-1$ ; (iii)  $-x+1, y+1/2, -z+1$ ; (iv)  $-x+1, y+1/2, -z+2$ ;

(v)  $-x, y+1/2, -z+2$ ; (vi)  $x-1, y, z$ ; (vii)  $x, y, z+1$ ; (viii)  $-x, y-1/2, -z+1$ .



## الملخص:

قمنا في هذا العمل بصناعة مركبات جديدة فوسفورية وتحديد ودراسة بنيتها انطلاقا من تفاعل الميلامين وحض الفوسفوريك في مختلف المذيبات، وسلوكها الحراري. تمكننا من الحصول على ثلاث مركبات فوسفاتية جديدة بلورية:  $4C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$ ;  $2C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 3HPO_4^{2-} \cdot 3H_2O$ ;  $4C_3H_5N_3O_3^{2+} \cdot 2C_3H_4N_3O_3^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$  وهي عبارة عن مركبات أيونية هجينة (عضوية-غير عضوية) من النوع I، تم تحديد بنيتها وخصائصها باستعمالنا عدة تقنيات: جهاز حيود الأشعة السينية والطرق المطيافية الرنين المغناطيسي النووي للبروتون والكربون والفسفور وكذلك الرامون والأشعة فوق الحمراء والأشعة فوق البنفسجية-المجال المرئي وتشكيلها بواسطة MEB. و تحصلنا على مركبين آخرين:

- 2,4,6-Triacide  $\alpha$ -méthylaminophosphonique-1,3,5-triazine.
- 2,4,6-Triacide  $\alpha$ -o-hydroxyphenylaminophosphonique-1,3,5-triazine.

باستعمال تفاعل Kabachnik-Fields على شكل مساحيق وتم تحديد بنيتها من قبل التحليل الطيفية المطيافية الرنين المغناطيسي النووي للبروتون و الفسفور وكذلك الرامون والأشعة فوق الحمراء و الأشعة فوق البنفسج-المجال المرئي مطياف التشتت الطاقوي وتشكيلها بواسطة MEB. تم تنفيذ السلوك الحراري من كل هذه المركبات باستخدام التقنيتين TGA / DTA وتبين أن لديها استقرار حراري مهم.

**كلمات مفتاحية:** حمض الفوسفونيك; فوسفات; ميلامين; مركبات هجينة; انعراج الأشعة السينية; التفكك الحراري

## Résumé

Ce travail a été consacré à la synthèse et l'étude structurale des nouveaux composés phosphorés à partir de la mélamine et l'acide phosphorique dans différents solvants, et leurs comportements thermiques. Nous sommes réusis d'obtenir trois nouveaux composés phosphatés monocristaux:  $4C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$ ;  $2C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 3HPO_4^{2-} \cdot 3H_2O$  et  $4C_3H_5N_3O_3^{2+} \cdot 2C_3H_4N_3O_3^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$  se sont des composés ioniques, hybrides organiques-inorganiques de type I, leurs structures ont été déterminées par les données cristallographiques des rayon X sur monocristal et caractérisés par les méthodes spectroscopiques UV-Vis, FT-IR, FT-Raman, RMN multi noyaux ( $^1H$ ,  $^{13}C$  et  $^{31}P$ ) et leurs morphologies par le MEB. Et nous avons synthétisé deux autres composés acides  $\alpha$ -aminophosphoniques selon la méthode de Kabachnik-Fields :

- 2,4,6-Triacide  $\alpha$ -méthylaminophosphonique-1,3,5-triazine
- 2,4,6-Triacide  $\alpha$ -o-hydroxyphenylaminophosphonique-1,3,5-triazine

sous forme de poudres et ont été identifiés au moyen de spectroscopie UV-Vis, FT-IR, FT-Raman, RMN multi noyaux ( $^1H$ ,  $^{31}P$ ) et EDS. Le comportement thermique de chaque de ces composés a été effectué à l'aide de deux techniques couplées ATG/ATD et montre qu'ils ont une stabilité importante.

**Mots clés:** Acides  $\alpha$ -aminophosphoniques ; Phosphates ; Mélamine ; Composés hybrides ; Décomposition thermique ; Diffraction des rayons X.

## Abstract:

This work was devoted to the synthesis and structural study of the new phosphorus compounds from melamine and phosphoric acid in various solvents, their characterization and their thermal behavior. We have succeeded in obtaining three new single crystal phosphate:  $4C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$ ;  $2C_3H_8N_6^{2+} \cdot 2C_3H_7N_6^+ \cdot 3HPO_4^{2-} \cdot 3H_2O$  and  $4C_3H_5N_3O_3^{2+} \cdot 2C_3H_4N_3O_3^+ \cdot 5HPO_4^{2-} \cdot 4H_2O$ , are ionic compounds, organic-inorganic hybrids of type I, their structures were determined by single crystal X-ray diffraction and characterized by spectroscopic methods compounds UV-Vis, FT-IR, FT-Raman and RMN ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ). And we have synthesis two other  $\alpha$ -aminophosphonic acid compounds according to the method of Kabachnik-Fields:

- 2,4,6-Triacide  $\alpha$ -methylaminophosphonique-1,3,5-triazine
- 2,4,6-Triacide  $\alpha$ -o-hydroxyphenylaminophosphonique-1,3,5-triazine

in the form of powders and were identified by means of spectroscopy UV-Vis, FT-IR, FT-Raman, RMN ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ) and EDS. The thermal behavior of each of these compounds was carried out using two ATG / ATD coupled techniques and shows that they have high stability.

**Key words:**  $\alpha$ -Aminophosphonic acids ; Phosphates ; Melamine ; Hybrid compounds ; Thermal decomposition ; X-rays diffraction.