

Husebye, S. & Maartmann-Moe, K. (1994). *15th European Crystallography Meeting, Dresden, Germany. Book of Abstracts*, edited by P. Paufler & M. Schenk, p. 236.

Husebye, S., Maartmann-Moe, K. & Steffensen, W. (1990). *Acta Chem. Scand.* **44**, 139–143.

Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.

Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.

*Acta Cryst.* (1996). **C52**, 432–433

## Bis(*o*-phénylènediammonium) cyclo-tétraphosphate Dihydrate

EL HASSANE SOUMHI ET TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie. E-mail: jouini@stardent.cck.tn

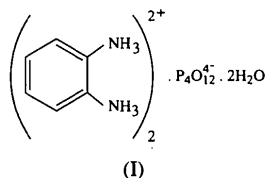
(Reçu le 21 novembre 1994, accepté le 2 mars 1995)

### Abstract

The title compound, 2C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub><sup>2+</sup>·P<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>4-</sup>·2H<sub>2</sub>O, contains non-acidic P<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>4-</sup> anions connected by hydrogen bonds to water molecules and organic cations to form two-dimensional layers.

### Commentaire

Au cours de ce travail, nous donnons la préparation et l'étude cristalline d'un nouveau cyclo-tétraphosphate de diamine aromatique (I). Cette structure renferme, comme c'est le cas pour les phosphates organiques que nous connaissons, une alternance de couches organiques et inorganiques. Les deux groupements organiques de l'unité asymétrique pointent dans des directions opposées. Leurs substituants —NH<sub>3</sub> en position *ortho* ne leur permettent de former des liaisons hydrogène qu'avec une seule couche inorganique. Il en résulte que les anions P<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>4-</sup> et les cations organiques qui leur sont connectés par liaisons hydrogène, forment des couches imbriquées, non liées entre elles, parallèles au plan *bc*. Les molécules d'eau connectent par liaisons hydrogène les groupements organiques et inorganiques.



L'anion P<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>4-</sup> est non acide, ses quatre phosphores forment un carré pratiquement non déformé. Les valeurs des angles P—P—P [89,44 (2) et 90,47 (2)°] sont du même ordre que celles correspondant à (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel, 1988a). Les principales caractéristiques géométriques des cycles P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> sont en bon accord avec celles des cycles dans les différents cyclo-tétraphosphates cités dans ce travail.

Dans ce composé se manifeste une liaison hydrogène mettant en jeu un des oxygènes liants avec la molécule d'eau [OW···OL21 2,996 (3) Å]. La participation d'un oxygène liant à une liaison hydrogène n'a pas été observée pour les autres cyclo-tétraphosphates connus (Averbuch-Pouchot & Durif, 1993; Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel, 1988a,b, 1989; Bdiri & Jouini, 1989a,b). Chaque cycle P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> est engagé par l'intermédiaire de tous ses oxygènes, sauf OL12, dans des liaisons hydrogène avec quatre groupements organiques et quatre molécules d'eau. L'examen des liaisons hydrogène montre que l'ensemble des distances N(O)···O varie entre 2,682 (3) et 2,996 (3) Å. En se basant sur le critère habituel des distances (Blessing, 1986; Brown, 1976), on peut mettre en évidence deux liaisons fortes [N2···OE22 2,682 (3), N1···OE21 2,723 (3) Å]. Les six autres étant faibles.

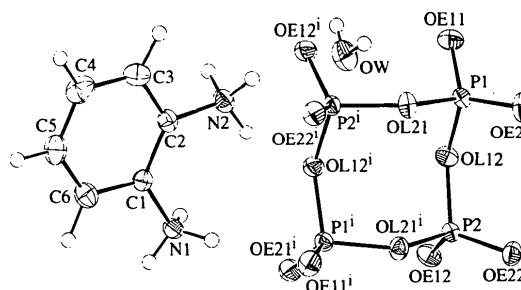


Fig. 1. Représentation ORTEP (Johnson, 1990) du composé (I). Les ellipsoïdes thermiques correspondent à 50% de probabilité; les atomes d'hydrogène sont représentés par des cercles de diamètres arbitraires.

### Partie expérimentale

L'acide cyclo-tétraphosphorique est préparé par passage d'une solution concentrée de cyclo-tétraphosphate de sodium Na<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> à travers une colonne de résine échangeuse d'ions de type Amberlite IR 120. Il est rapidement neutralisé par une solution d'*o*-phénylènediamine. Le mélange est ensuite filtré et abandonné à la température ambiante jusqu'à l'apparition de cristaux en forme de prismes stables à l'air.

#### Données cristallines

2C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub><sup>2+</sup>·P<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>4-</sup>·2H<sub>2</sub>O

*M<sub>r</sub>* = 572,23

Monoclinique

C2/c

Mo Kα radiation

λ = 0,71069 Å

Paramètres de la maille à l'aide de 23 réflexions

$a = 23,593$  (1) Å  
 $b = 7,0418$  (4) Å  
 $c = 14,8968$  (6) Å  
 $\beta = 117,422$  (4)°  
 $V = 2196,8$  (2) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 4$   
 $D_x = 1,730$  Mg m<sup>-3</sup>

## Collection des données

Diffractomètre CAD-4

Balayage  $\omega/2\theta$ 

Pas de correction

d'absorption

3867 réflexions mesurées

1939 réflexions

indépendantes

1694 réflexions observées

 $[I > 2\sigma(I)]$ 

## Affinement

Affinement à partir des  $F^2$  $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0404$  $wR(F^2) = 0,1072$  $S = 1,134$ 

1939 réflexions

202 paramètres

Tous les paramètres des

atomes d'hydrogène

affinés

 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0582P)^2 + 3,2534P]$ où  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å<sup>2</sup>)
$$U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i^*a_j^*a_i \cdot a_j$$

|      | x           | y           | z           | $U_{eq}$   |
|------|-------------|-------------|-------------|------------|
| P1   | 0,46680 (3) | 0,35072 (9) | 0,36006 (5) | 0,0167 (2) |
| P2   | 0,40515 (3) | 0,33864 (9) | 0,13533 (5) | 0,0164 (2) |
| OE11 | 0,47763 (9) | 0,1882 (3)  | 0,4298 (1)  | 0,0252 (4) |
| OE21 | 0,43164 (9) | 0,5193 (3)  | 0,3646 (1)  | 0,0262 (5) |
| OL12 | 0,43389 (8) | 0,2581 (3)  | 0,2486 (1)  | 0,0204 (4) |
| OL21 | 0,53347 (8) | 0,4267 (3)  | 0,3692 (1)  | 0,0207 (4) |
| OE12 | 0,38279 (9) | 0,1659 (3)  | 0,0708 (1)  | 0,0236 (4) |
| OE22 | 0,36104 (8) | 0,4985 (3)  | 0,1183 (1)  | 0,0229 (4) |
| OW   | 0,5145 (1)  | -0,1518 (4) | 0,3621 (2)  | 0,0337 (5) |
| N1   | 0,6040 (1)  | 0,8692 (4)  | 0,1018 (2)  | 0,0205 (5) |
| N2   | 0,6157 (1)  | 0,8510 (3)  | 0,3050 (2)  | 0,0224 (5) |
| C1   | 0,6657 (1)  | 0,8940 (4)  | 0,1911 (2)  | 0,0195 (5) |
| C2   | 0,6706 (1)  | 0,8887 (4)  | 0,2871 (2)  | 0,0202 (5) |
| C3   | 0,7297 (1)  | 0,9085 (4)  | 0,3707 (2)  | 0,0301 (7) |
| C4   | 0,7839 (1)  | 0,9305 (5)  | 0,3576 (2)  | 0,0356 (7) |
| C5   | 0,7788 (1)  | 0,9337 (4)  | 0,2614 (2)  | 0,0316 (7) |
| C6   | 0,7200 (1)  | 0,9171 (4)  | 0,1784 (2)  | 0,0272 (6) |

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

|                      |           |                          |           |
|----------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| P1—OE21              | 1,468 (2) | N1—C1                    | 1,460 (3) |
| P1—OE11              | 1,486 (2) | N2—C2                    | 1,462 (3) |
| P1—OL21              | 1,607 (2) | C1—C2                    | 1,381 (4) |
| P1—OL12              | 1,611 (2) | C1—C6                    | 1,388 (4) |
| P2—OE22              | 1,474 (2) | C2—C3                    | 1,384 (4) |
| P2—OE12              | 1,489 (2) | C3—C4                    | 1,389 (4) |
| P2—OL12              | 1,605 (2) | C4—C5                    | 1,382 (4) |
| P2—OL21 <sup>1</sup> | 1,605 (2) | C5—C6                    | 1,374 (4) |
| OE21—P1—OE11         | 120,7 (1) | P2 <sup>1</sup> —OL21—P1 | 137,3 (1) |
| OE21—P1—OL21         | 106,2 (1) | P1 <sup>1</sup> —P2—P1   | 90,47 (2) |

$\theta = 14-16^\circ$   
 $\mu = 0,424$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 293$  (2) K  
 Prisme  
 $0,4 \times 0,4 \times 0,3$  mm  
 Brun

|                           |            |                        |           |
|---------------------------|------------|------------------------|-----------|
| OE11—P1—OL21              | 110,5 (1)  | P2 <sup>1</sup> —P1—P2 | 89,44 (2) |
| OE21—P1—OL12              | 111,1 (1)  | C2—C1—C6               | 120,1 (2) |
| OE11—P1—OL12              | 104,7 (1)  | C2—C1—N1               | 120,8 (2) |
| OL21—P1—OL12              | 102,17 (9) | C6—C1—N1               | 119,0 (2) |
| OE22—P2—OE12              | 120,1 (1)  | C1—C2—C3               | 119,9 (2) |
| OE22—P2—OL12              | 112,0 (1)  | C1—C2—N2               | 122,3 (2) |
| OE12—P2—OL12              | 104,1 (1)  | C3—C2—N2               | 117,6 (2) |
| OE22—P2—OL21 <sup>1</sup> | 106,1 (1)  | C2—C3—C4               | 119,7 (3) |
| OE12—P2—OL21 <sup>1</sup> | 110,3 (1)  | C5—C4—C3               | 120,1 (3) |
| OL12—P2—OL21 <sup>1</sup> | 103,21 (9) | C6—C5—C4               | 120,1 (3) |
| P2—OL12—P1                | 135,2 (1)  | C5—C6—C1               | 120,1 (3) |

Code de symétrie: (i) 1 - x, y,  $\frac{1}{2}$  - z.

Tableau 3. Distances et liaisons hydrogène (Å, °)

| D—H...A                       | D—H      | H...A    | D...A     | D—H...A |
|-------------------------------|----------|----------|-----------|---------|
| OW—H1W...OL21 <sup>i</sup>    | 0,76 (6) | 2,44 (6) | 2,996 (3) | 131 (5) |
| OW—H2W...OE11                 | 0,82 (5) | 2,15 (5) | 2,883 (3) | 149 (4) |
| N1—H1N1...OE11 <sup>ii</sup>  | 0,92 (3) | 1,94 (3) | 2,854 (3) | 175 (3) |
| N1—H2N1...OE12 <sup>iii</sup> | 0,86 (4) | 1,88 (4) | 2,739 (3) | 175 (3) |
| N1—H3N1...OE21 <sup>iv</sup>  | 0,94 (4) | 1,82 (4) | 2,723 (3) | 161 (3) |
| N2—H1N2...OW <sup>ii</sup>    | 0,90 (3) | 2,04 (4) | 2,931 (4) | 172 (3) |
| N2—H2N2...OE22 <sup>iv</sup>  | 0,98 (4) | 1,70 (4) | 2,682 (3) | 175 (3) |
| N2—H3N2...OE12 <sup>ii</sup>  | 0,98 (4) | 1,91 (4) | 2,878 (3) | 169 (3) |

Codes de symétrie: (i) x, y-1, z; (ii) 1-x, 1+y,  $\frac{1}{2}$ -z; (iii) 1-x, 1-y, -z; (iv) 1-x, y,  $\frac{1}{2}$ -z.

La largeur de balayage est  $(0,8 + 0,35\tan\theta)^\circ$ . Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La structure a été résolue par les méthodes directes puis affinée par la méthode des moindres carrés.

Collecte des données: CAD-4 software. Affinement des paramètres de la maille: CAD-4 software. Réduction des données: *MolEN* (Fair, 1990). Programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1990). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Graphisme moléculaire: *ORTEPII* (Johnson, 1990). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des distances et angles des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: DU1114). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

## Références

- Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1993). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **30**, 471-482.
- Averbuch-Pouchot, M. T., Durif, A. & Guitel, J. C. (1988a). *Acta Cryst.* **C44**, 1416-1418.
- Averbuch-Pouchot, M. T., Durif, A. & Guitel, J. C. (1988b). *Acta Cryst.* **C44**, 888-890.
- Averbuch-Pouchot, M. T., Durif, A. & Guitel, J. C. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 428-430.
- Bdiri, M. & Jouini, A. (1989a). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **26**, 585-592.
- Bdiri, M. & Jouini, A. (1989b). *Acta Cryst.* **C46**, 1454-1457.
- Blessing, R. H. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 613-621.
- Brown, I. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 24-31.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
- Johnson, C. K. (1990). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138, révisé. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467-473.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.