

Tetrakis(1,4-anisidinium) cyclotétraphosphate
hexahydrateEl Hassane Soumhi,^{a*} Ismael
Saadoune^a et Ahmed Driss^b^aEquipe de Chimie des Matériaux et de
l'Environnement FSTG-Marrakech, Université
Cadi Ayyad, Boulevard Abdelkrim Khattabi, BP
549, Marrakech, Maroc, and ^bLaboratoire de
Matériaux et Cristalochimie, Faculté des
Sciences de Tunis, Université de Tunis ElManar,
2092 El Manar II Tunis, TunisieCorrespondence e-mail:
eh_soumhi@fstg-marrakech.ac.ma

Key indicators

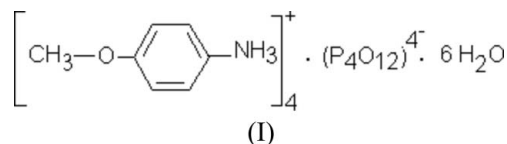
Single-crystal X-ray study
 $T = 298$ K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.004$ Å
Disorder in solvent or counterion
 R factor = 0.048
 wR factor = 0.112
Data-to-parameter ratio = 11.3For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

The asymmetric unit of the title compound, $4\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}^+ \cdot \text{P}_4\text{O}_{12}^{4-} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, consists of two 1,4-anisidinium cations, two PO_4 tetrahedra, which form one half of a cyclic $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ anion, and three water molecules. The $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ anion is disordered around an inversion centre and exhibits two forms, with occupancies of 0.55 and 0.45. Two-dimensional layers of P_4O_{12} rings connected to water molecules *via* weak hydrogen bonds run parallel to the *bc* plane. The organic cations are linked to these inorganic layers only by $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds. The methoxy groups of the organic cations are not involved in significant intermolecular interactions, leading to a two-dimensional structure.

Reçu le 10 octobre 2005
Accepté le 5 décembre 2005
Internet 14 décembre 2005

Commentaire

Une étude bibliographique récente a montré que l'anisidine sous ses trois formes (*ortho*, *méta*, *para*) n'a fait l'objet jusqu'à présent que de peu d'investigations structurales. Ces investigations résultent de l'interaction avec l'anion $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ (Ben Amor *et al.*, 1995; Ould Abdellahi & Jouini, 1995*a,b*), ou l'anion $(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$ (Abdellahi *et al.*, 1999) ou encore avec l'anion $(\text{P}_6\text{O}_{18})^{6-}$ (Abdellahi *et al.*, 1998). Cette molécule s'est distinguée dans ces composés par une passivation du rôle de l'oxygène du groupement méthoxy ($\text{CH}_3\text{O}-$) dans la cohésion structurale, ce qui a conduit à des structures bidimensionnelles pour ces composés. L'interaction de ces anions phosphoriques avec les trois formes de l'anisidine prouve que cette passivation de l'oxygène est due probablement à l'effet donneur du groupement ($\text{CH}_3-\text{O}-$) et non à son effet stérique. L'interaction de l'*ortho*- et du *méta*-anisidine avec des anions phosphates condensés s'est avérée beaucoup plus difficile et conduit généralement à des cristaux de très mauvaise qualité, inexploitable pour une étude structurale. Cette étude présente (Fig. 1) la structure d'un nouveau cyclotétraphosphate à base de *para*-anisidine, de formule $(1,4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_3)_4(\text{P}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (I).



La résolution structurale de ce composé a mis en évidence l'existence d'un anion P_4O_{12} désordonné autour d'un centre d'inversion avec deux taux d'occupation, l'un à 0.55 pour les atomes d'oxygène O2, O3, O4, O5, O6, et l'autre à 0.45 pour les atomes d'oxygène O2A, O3A, O4A, O5A, O6A; les taux d'occupation des deux cycles ont été déterminés librement et l'affinement du désordre localisé autour du centre d'inversion a nécessité l'emploi de la fonction PART -1.

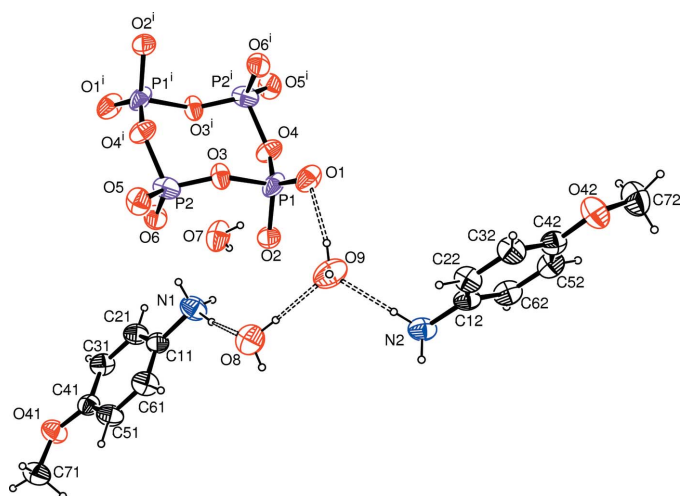


Figure 1

Représentation de l'anion $P_4O_{12}^{4-}$ (composant majoritaire du désordre seulement) et de deux des quatre cations organiques qui l'entourent, avec la numérotation des atomes avec des sphères à 30% de probabilité. Les liaisons hydrogène sont représentées en pointillé.

La Fig. 2 représente la projection de la structure de (I) dans le plan (110). L'examen de cette dernière montre une alternance de couches inorganiques et organiques perpendiculairement à la direction [100]. Les anions $(P_4O_{12})^{4-}$ sont répartis sur des plans perpendiculaires à l'axe [100], placés en $x = \frac{1}{2}$. L'anion $(P_4O_{12})^{4-}$ est centrosymétrique et est construit à partir de deux tétraèdres cristallographiquement indépendants. L'anion $(P_4O_{12})^{4-}$ présente une forte distortion concernant surtout les distances P—O, qui varient de 1,431 (4) jusqu'à 1,719 (4) Å. On note également que la valeur moyenne de ces distances [1,570 (4) Å] reste en bon accord avec celles rencontrées pour d'autres cyclotétraphosphates (Nahouane *et al.*, 2005; Soumhi *et al.*, 1998, 1999*a,b*, 2001, 2005). Cependant, la moyenne des angles O—P—O pour les deux formes désordonnées est respectivement de 108,3 (2) et 108,9 (2)°. Ces valeurs sont proches de celle d'un tétraèdre régulier (109,28°).

Les valeurs des angles P—P—P, 84,02 (3) et 95,98 (3)°, restent quand même inférieures à celles trouvées (80,24 et 99,76°) dans la structure du cyclotétraphosphate à base de 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane, $C_{10}H_{24}N_4$ (Soumhi *et al.*, 2001), présentant jusqu'à présent la déformation la plus accentuée dans les cyclotétraphosphates à cations organiques.

Les groupements organiques pointent dans la même direction (Fig. 2) et se connectent par liaison hydrogène de type N—H...OP, à la couche vers laquelle ils sont orientés. Il en résulte que les anions $(P_4O_{12})^{4-}$ et les cations organiques avec lesquels ils sont liés forment des couches imbriquées parallèles au plan *bc*. La maille élémentaire contient huit de ces groupements organiques, disposés par moitié de part et d'autre d'une couche inorganique. Ces groupements ne sont pas directement liés entre eux car l'oxygène du groupement méthoxy n'intervient dans aucune liaison hydrogène. Ceci est probablement dû à l'effet donneur de ce groupement qui provoque une déformation du nuage électronique vers le cycle

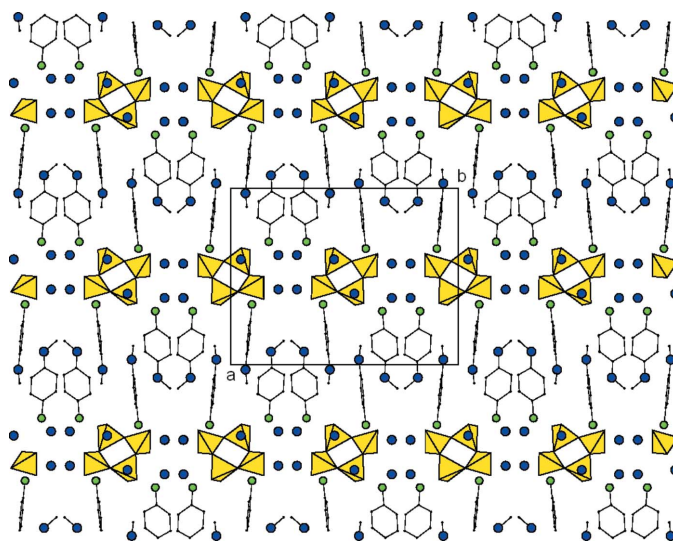


Figure 2

Projection selon l'axe *c* de la structure de (I) pour le composant majoritaire du désordre seulement. Par ordre de taille croissant, les cercles désignent les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Les atomes d'hydrogène sont omis.

benzénique. Les caractéristiques géométriques des deux cations organiques sont similaires à celles du même cation dans la structure de $(1,4-CH_3O-C_6H_4-NH_3)_2H_2PO_4$ (Ben Amor *et al.*, 1995).

La maille élémentaire renferme 12 molécules d'eau qui s'intercalent dans les couches inorganiques. Les molécules d'eau connectent par liaison hydrogène les anions $(P_4O_{12})^{4-}$ entre eux, permettant ainsi la formation d'un réseau bidimensionnel parallèle au plan (011). Parmi l'ensemble des liaisons hydrogène qui se manifestent dans ce réseau, seulement deux liaisons sont fortes (Blessing, 1986; Brown, 1976), c'est à dire O8—O5 = 2,625 (5) Å et O9—O2A = 2,544 (5) Å (Table 1).

Partie expérimentale

Le phosphate condensé $(1,4-CH_3O-C_6H_4-NH_3)_4P_4O_{12} \cdot 6H_2O$ a été obtenu par neutralisation d'une solution de *p*-anisidine par une solution d'acide cyclotétraphosphorique $H_4P_4O_{12}$. L'acide $H_4P_4O_{12}$ a été préparé à partir de $Na_4P_4O_{12}$ en utilisant une résine échangeuse d'ions de type Amberlite IR-120. La protonation de cette amine en milieu acide conduit au cation $(1,4-CH_3O-C_6H_4-NH_3)^+$. Des cristaux incolores apparaissent après évaporation de la solution pendant quelques jours.

Données cristallines

$4C_7H_{10}NO^+ \cdot P_4O_{12}^{4-} \cdot 6H_2O$
 $M_r = 920,62$
 Monoclinique, $P2_1/c$
 $a = 14,5706$ (6) Å
 $b = 18,4117$ (6) Å
 $c = 8,0479$ (5) Å
 $\beta = 101,185$ (4)°
 $V = 2118,00$ (17) Å³
 $Z = 2$

$D_x = 1,444$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation
 Paramètres de la maille à l'aide
 de 25 réflexions
 $\theta = 14-16^\circ$
 $\mu = 0,26$ mm⁻¹
 $T = 298$ (2) K
 Plaquette, incolore
 0,40 × 0,40 × 0,20 mm

Collection des données

Diffractionnètre Enraf–Nonius CAD-4	$\theta_{\max} = 25^\circ$ $h = 0 \rightarrow 17$
Balayage $\omega/2\theta$	$k = 0 \rightarrow 21$ $l = -9 \rightarrow 9$
Pas de correction d'absorption	3 réflexions de référence
3863 réflexions mesurées	fréquence: 60 min
3713 réflexions indépendantes	variation d'intensité: 2,4%
3400 réflexions avec $>2\sigma(I)$	
$R_{\text{int}} = 0,012$	

Affinement

Affinement à partir des F^2	Atomes H: voir au-dessous
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,048$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0304P)^2 +$ $2,1905P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0,112$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,001$
$S = 1,19$	$\Delta\rho_{\max} = 0,37 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
3713 réflexions	$\Delta\rho_{\min} = -0,41 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
330 paramètres	

Tableau 1

Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O7—H71...O2A	0,85 (3)	2,096 (15)	2,936 (6)	173 (5)
O7—H72...O6A ⁱ	0,839 (12)	1,98 (2)	2,763 (5)	155 (4)
O7—H72...O5 ⁱ	0,839 (12)	2,08 (2)	2,855 (5)	153 (4)
O8—H81...O9	0,858 (12)	2,07 (2)	2,880 (5)	158 (5)
O8—H82...O5 ⁱⁱ	0,86 (4)	1,83 (3)	2,625 (5)	154 (5)
O8—H82...O5A ⁱⁱ	0,86 (4)	2,392 (16)	3,236 (6)	169 (5)
O9—H91...O1	0,85 (3)	1,971 (15)	2,813 (4)	169 (5)
O9—H92...O2 ⁱⁱⁱ	0,85 (3)	2,10 (3)	2,857 (5)	148 (5)
O9—H92...O2A ⁱⁱⁱ	0,85 (3)	1,78 (3)	2,544 (5)	149 (4)
N1—H1A...O6	0,89	1,88	2,722 (5)	158
N1—H1A...O5A	0,89	2,10	2,911 (6)	151
N1—H1B...O7	0,89	2,34	3,042 (4)	136
N1—H1B...O8 ⁱⁱ	0,89	2,45	3,137 (5)	135
N1—H1C...O8	0,89	1,91	2,786 (4)	169
N2—H2A...O1 ⁱⁱ	0,89	1,92	2,797 (3)	168
N2—H2B...O9	0,89	1,93	2,822 (4)	175
N2—H2C...O7 ^{iv}	0,89	1,95	2,806 (4)	162

Codes de symétrie: (i) $x, y, z - 1$; (ii) $x, \frac{3}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (iii) $x, \frac{3}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (iv) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$.

Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été affinés avec des contraintes sur les distances O—H et H—H respectivement de 0,85 et 1,39 Å ainsi que sur leurs coefficients d'agitation thermique qui doivent varier comme le U_{eq} ($\times 1,5$) de l'oxygène auquel ils sont liés. Pour les autres atomes d'hydrogène de la structure, ils ont été introduits en positions calculées [$C-H = 0,93-0,96 \text{ Å}$] et contraints de se déplacer comme les atomes auxquels ils sont liés (modèle rigide) [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2$ où $1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$].

Collection des données: CAD-4 EXPRESS (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); affinement des paramètres de la maille: CAD-4 EXPRESS; réduction des données: MolEN (Fair, 1990); programme(s) pour la solution de la structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1997); programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: ORTEPIII (Burnett & Johnson, 1996), ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997) and ATOMS for Windows (Dowty, 1995); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: SHELXL97.

Les auteurs tiennent à remercier l'Agence Française de Développement (Ministère français des affaires étrangères) pour le soutien financier dans le cadre du programme CORUS).

Références

Abdellahi, O. M., Ben Amor, F., Driss, A. & Jouini, T. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 813–816.
 Abdellahi, O. M., Ben Amor, F., Driss, A. & Jouini, T. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 474–476.
 Ben Amor, F., Soumhi, E. H., Ould Abdellahi, M. & Jouini, T. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 933–935.
 Blessing, R. H. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 613–621.
 Brown, I. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 24–31.
 Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). *ORTEPIII*. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 Dowty, E. (1995). *ATOMS for Windows*. Version 3.2. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, USA.
 Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
 Fair, C. K. (1990). *MolEN*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
 Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
 Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–82.
 Nahouane, R., Soumhi, E. H., Saadoun, I. & Driss, A. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o2850–o2852.
 Ould Abdellahi, M. & Jouini, T. (1995a). *Acta Cryst.* **C51**, 922–923.
 Ould Abdellahi, M. & Jouini, T. (1995b). *Acta Cryst.* **C51**, 924–926.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.
 Soumhi, E. H., Saadoun, I. & Driss, A. (2001). *J. Solid State Chem.* **156**, 364–369.
 Soumhi, E. H., Saadoun, I., Driss, A. & Jouini, T. (1998). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **35**, 629–637.
 Soumhi, E. H., Saadoun, I., Driss, A. & Jouini, T. (1999a). *Acta Cryst.* **C55**, 1932–1935.
 Soumhi, E. H., Saadoun, I., Driss, A. & Jouini, T. (1999b). *J. Solid State Chem.* **144**, 318–324.
 Soumhi, E. H., Saadoun, I., Nahouane, R. & Driss, A. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o2847–o2849.