

## Structure du tétrahydrazinium cyclotétraphosphate: [NH<sub>2</sub>–NH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

H. THABET,<sup>†</sup> M. BDIRI,<sup>†</sup> A. JOUINI,<sup>†</sup> ET A. DURIF<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>Laboratoire de chimie du Solide, Département de chimie, Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie; et <sup>‡</sup>Laboratoire de Cristallographie du CNRS associé à l'Université J. Fourier, 166X, 38042 Grenoble Cedex, France

Received January 7, 1992; in revised form April 23, 1992; accepted April 29, 1992

Tetrahydrazinium cyclotétraphosphate, [NH<sub>2</sub>–NH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ( $M_r = 448.10$ ), is triclinic  $P\bar{1}$  with the following unit cell dimensions:  $a = 7.661(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.341(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.518(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 114.27(1)^\circ$ ,  $\beta = 111.71(1)^\circ$ ,  $\gamma = 83.83(1)^\circ$ ,  $V = 405.2(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $D_x = 1.836$ ,  $D_m = 1.80$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 0.529 \text{ mm}^{-1}$ . The crystal structure has been solved by using 3445 unique reflections to a final  $R = 0.025$  ( $R_w = 0.030$ ). The main features of this compound lies in its tridimensional network created by connection with hydrogen bonds of associated formula unities arranged in oblique hexagonal prisms. An interatomic bulk of about  $\frac{2}{3}$  of the unit cell shows an unpacked structure; this agrees with the weakness of all hydrogen bonds in this compound. The IR spectrum of [NH<sub>2</sub>–NH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> is reported and discussed on the basis of a group theoretical analysis. IR data are indicative of the ring character in this compound and also of the local symmetry observed by X-ray diffraction. The correlation between the  $D_{4h}$  molecular group and the  $C_i$  site group leads to the splitting of the OPO- symmetric and POP symmetric and asymmetric stretching mode (E) as a doublet with  $\Delta\nu = (15\text{--}45) \text{ cm}^{-1}$ . An attempted assignment of frequencies to the stretching and bending modes of the organic group is made according to the previous data. © 1992 Academic Press, Inc.

### I. Introduction

Comparés aux différentes classes des phosphates associés aux cations minéraux, les cyclotétraphosphates, étudiés depuis longtemps (1) présentent peu de composés de structures cristallines connues. En effet, parmi ces familles on ne peut guère recenser qu'une cinquantaine de cyclotétraphosphates cristallisant avec des cations monovalents, bivalents, trivalents ou mixtes (2). Des études récentes (3, 4) de substitution des cations minéraux par des cations organiques, dans un but de recherche de matériaux biologiques, ont déjà conduit à l'ob-

tention et à la caractérisation structurale d'une vingtaine de cyclotétraphosphates organiques. L'élaboration, relativement facile, des cristaux des cyclotétraphosphates associés à des cations organiques résulte probablement de la méthode de synthèse (réactions acide-base) où l'on peut mieux contrôler les facteurs de croissance cristalline; car lorsque l'on utilise des processus de préparation par voie sèche ou voie humide, on observe souvent une précipitation spontanée de phosphates minéraux conduisant à des poudres polycristallines.

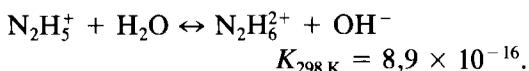
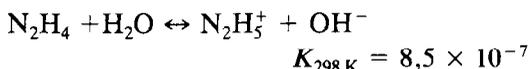
Récemment, nous avons étudié l'aza-3 pentanediyle-1,5 diammonium cyclotétra-

phosphate (5) où le cation organique présente la chaîne carbonée la plus longue. Le présent travail concerne le cyclotétraphosphate associé au plus petit cation organique: ion hydrazinium. Nous décrivons sa préparation chimique, ses caractéristiques cristallographiques et structurales ainsi qu'une étude détaillée par spectrométrie IR.

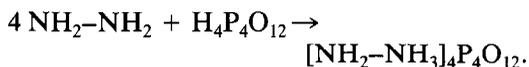
## II. Préparation chimique et caractéristiques cristallographiques

Une solution d'acide cyclotétraphosphorique préparée par la méthode d'échange d'ions (6) est neutralisée par une solution à 80% d'hydrazine jusqu'à pH = 7. La solution obtenue est évaporée à la température ambiante pendant deux mois et conduit à la formation de monocristaux de forme prismatique pouvant atteindre 1 cm de dimensions.

La protonation de l'hydrazine en milieu aqueux conduit au cations  $N_2H_5^+$  et  $N_2H_6^{2+}$  selon les équilibres (7):



D'après les valeurs des constantes de ces équilibres, seul l'ion  $N_2H_5^+$  est stable au pH de la préparation chimique de l'hydrazinium cyclotétraphosphate. On en déduit que la formulation des cristaux est  $[NH_2-NH_3]_4P_4O_{12}$  où un seul atome d'azote est protoné comme il a été observé dans le composé  $[NH_2-NH_3]_2[NH_3-NH_3]_2P_6O_{18}$  (8). La réaction de synthèse est alors:



La résolution structurale confirmera cette formulation.

Une étude préliminaire par la méthode de Weissenberg montre que  $(N_2H_5)_4P_4O_{12}$  cristallise dans le système triclinique. Les para-

mètres approximatifs de la maille, obtenus après réorientations successives du cristal suivant les trois directions cristallographiques, sont affinés par la méthode des moindres carrés en utilisant les données angulaires relevées sur le diffractogramme de poudre. Les valeurs finales sont  $a = 7,661(1) \text{ \AA}$ ;  $b = 7,341(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,518(1) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 114,27(1)^\circ$ ;  $\beta = 111,71(1)^\circ$ ;  $\gamma = 83,83(1)^\circ$ ;  $V = 405,2(2) \text{ \AA}^3$ . La résolution structurale montrera que le groupe d'espace est  $P\bar{1}$ .

Le diagramme de poudre indexé est rapporté dans le tableau I. Les mesures ont été effectuées sur un échantillon en rotation (montage en transmission) à la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre, à l'aide d'un diffractomètre à deux cercles « STOE/CSS », avec une largeur de pas de  $0,04^\circ$  en  $2\theta$  et un temps de comptage de 40 sec sur chaque pas. Les intensités reportées dans ce tableau sont les hauteurs relatives au dessus du fond continu.

L'étude thermogravimétrique montre que les cristaux sont anhydres. La mesure de la densité est effectuée à la température ambiante par pycnométrie; le liquide utilisé étant le toluène. La valeur moyenne mesurée  $D_m = 1,80$  est en bon accord avec celle calculée  $D_x = 1,836$ . On en déduit une unité formulaire par maille.

## III. Étude structurale

### III.1. Partie expérimentale

La collecte des données relevées sur un monocristal de dimensions  $0,32 \times 0,32 \times 0,28$  mm est effectuée à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 muni d'un monochromateur en graphite. Le rayonnement utilisé est la raie  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ). Le domaine de mesure varie de  $3^\circ$  à  $30^\circ$  ( $\theta$ ). Chaque raie est mesurée dans un domaine de  $1,2^\circ$  avec un balayage du type  $\omega$  et une vitesse de  $0,03^\circ \text{ sec}^{-1}$ . Deux raies de référence,  $006$  et  $00\bar{6}$ , sont mesurées toutes les 4 hr; une réorientation automat-

TABLEAU I  
 DIAGRAMME DE POUDDRE INDEXÉ DE  $[\text{NH}_2\text{-NH}_3]_4\text{P}_4\text{O}_{12}$

$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$
0	0	1	7,237	7,246	73	2	$\bar{2}$	0	2,499	2,501	28	$\bar{4}$	1	1	1,795	1,796	7
1	0	0	7,108	7,109	66	2	1	1	2,427	2,429	18	1	3	1			
0	1	0	6,681	6,683	35	1	3	$\bar{2}$	2,378	2,380	6	0	4	1	1,779	1,794	5
0	$\bar{1}$	1	6,347	6,346	29	1	2	1	2,356	2,357	6	$\bar{3}$	0	4			
1	1	$\bar{1}$	5,514	5,514	66	$\bar{2}$	2	1	2,328	2,330	3	$\bar{2}$	2	3	1,720	1,781	4
1	1	0	4,741	4,746	14	3	2	2	2,198	2,198	3	3	3	4			
1	0	1	4,350	4,352	6	3	1	0	2,195	2,197	3	3	0	2	1,720	1,720	4
1	1	$\bar{2}$	4,099	4,101	74	1	3	$\bar{3}$									
$\bar{1}$	1	1	4,026	4,027	14	2	0	2	2,175	2,176	2	$\bar{3}$	2	2	1,696	1,695	2
0	$\bar{1}$	2	3,910	3,911	26	1	$\bar{3}$	0	2,156	2,158	6	4	1	0			
$\bar{1}$	0	2	3,827	3,833	7	2	3	$\bar{2}$							2,158	2,158	6
$\bar{2}$	0	1	3,770	3,771	4	1	$\bar{2}$	3	2,138	2,139	8	0	4	0	1,670	1,671	3
0	$\bar{2}$	1	3,639	3,642	4	0	$\bar{3}$	3	2,114	2,115	24	$\bar{1}$	3	2	1,660	1,661	4
2	0	0	3,553	3,554	63	$\bar{3}$	0	3									
0	2	0	3,341	3,342	100	1	1	$\bar{4}$	2,099	2,099	11	$\bar{1}$	4	4	1,643	1,644	2
2	1	$\bar{2}$	3,276	3,277	12	3	2	$\bar{3}$	2,098	2,098							
1	2	$\bar{2}$	3,231	3,233	23	0	2	2	2,076	2,076	8	$\bar{1}$	3	4	1,629	1,631	4
$\bar{2}$	1	0	3,206	3,209	6	2	3	$\bar{3}$									
0	$\bar{2}$	2	3,171	3,173	18	2	1	$\bar{4}$	2,073	2,073	8	0	3	2	1,628	1,628	4
$\bar{2}$	0	2															
1	$\bar{2}$	1	3,087	3,090	13	2	3	$\bar{1}$	2,063	2,065	8	1	0	4	1,621	1,622	3
$\bar{2}$	1	1															
1	$\bar{2}$	0	3,001	3,003	46	1	$\bar{3}$	3	1,969	1,970	4	1	4	0	1,608	1,608	5
$\bar{1}$	1	2															
$\bar{1}$	1	2	2,868	2,870	32	1	2	2	1,875	1,876	12	$\bar{2}$	3	2	1,605	1,607	5
1	1	$\bar{3}$	2,836	2,838	13	3	1	1									
2	0	1	2,813	2,816	38	4	1	$\bar{3}$	1,818	1,819	3	4	0	2	1,604	1,604	5
0	2	1	2,653	2,656	25	1	4	$\bar{2}$									
$\bar{2}$	1	2	2,574	2,576	39	2	$\bar{1}$	3	1,818	1,818	3	4	0	2	1,604	1,604	5

ique est effectuée pour des variations de  $0,03^\circ$  ( $\theta$ ) et 5% de l'intensité de ces réflexions. Les 3641 réflexions ( $\pm h \pm k l$ ) mesurées correspondent à  $h_{\text{max}} = k_{\text{max}} = l_{\text{max}} = 12$ . En raison de la petite taille du cristal et de l'absence d'atomes lourds dans l'unité formulaire, aucune correction d'absorption n'est faite alors que celle de Lorentz polarisation est effectuée. L'étude de la fonction tridimensionnelle de Patterson a permis de localiser les atomes de phosphore. Des synthèses de Fourier alternées avec des affinements par moindres carrés à matrice complète, basés sur les facteurs de structure, ont fait apparaître la totalité de la structure, atomes d'hydrogène exceptés. Un

poids unitaire est utilisé pour tous les affinements; la fonction  $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$  est minimisée. Une série de "Fourier différence" faite avec 3445 réflexions retenues telles que  $F_0 > 3\sigma_F$  et après élimination de 68 raies fortes et mal mesurées, telles que  $\|F_0| - |F_c|\| > 40$  dans une échelle de 0 à 336 a fourni la totalité des atomes d'hydrogène. L'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients de température anisotropes (isotropes pour les atomes d'hydrogène) abaisse le facteur de reliabilité  $R$  à 0,025 ( $R_w = 0,030$ ); 150 paramètres sont affinés avec 23 données pour chacun. Aux derniers cycles d'affinement le facteur d'échelle et le coefficient d'extinction s'établissent respec-

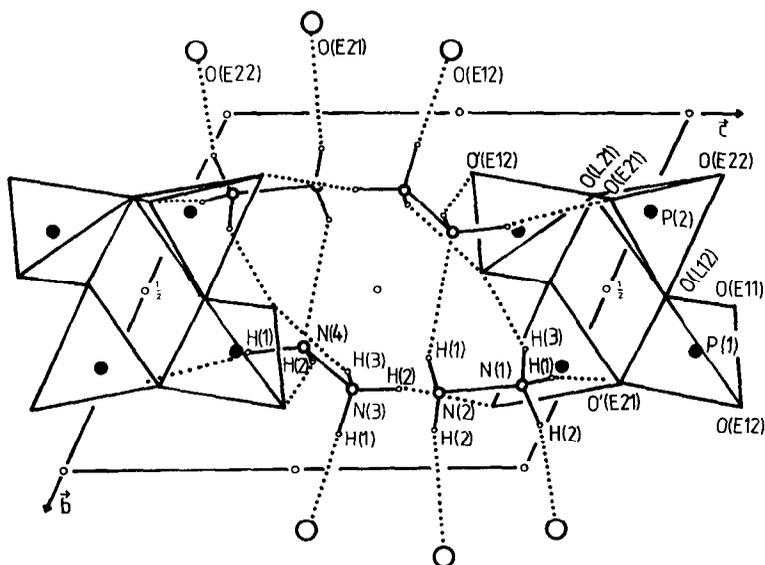


FIG. 1. Projection, sur le plan (b, c), de l'arrangement atomique de  $[\text{NH}_2\text{-NH}_3]_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ . Les liaisons par pont hydrogène sont représentées par des lignes de pointillées.

tivement à  $0,0557$  et  $6,425 \times 10^{-5}$ . Le calcul de la fonction de Fourier différence après le dernier cycle d'affinement ne révèle aucun résidu supérieur à  $0,189 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Les facteurs de diffusion et les coefficients de dispersion  $f'$  et  $f''$  sont relevés des tables internationales de cristallographie (9). Les programmes SDP (10) installés sur microVAX 2000 sont utilisés.

### III.2. Discussion de la structure

La figure 1 représente la projection de l'ensemble de l'arrangement atomique sur le plan (b, c). Les coordonnées atomiques finales et les coefficients de température isotropes sont rassemblés dans le tableau II, les facteurs de température anisotropes dans le tableau III. Le tableau IV résume les distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) des liaisons mis en jeu dans la structure.

**III.2.1. Le groupement cyclique  $\text{P}_4\text{O}_{12}$ .** L'anion cyclique  $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$  se développe autour du centre d'inversion placé en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ; il est donc constitué de deux tétraèdres  $\text{PO}_4$

cristallographiquement indépendants. Les valeurs des distances interatomiques et des angles de liaison dans le cycle sont en bon accord avec celles observées pour d'autres cyclotétraphosphates organiques (11) et inorganiques (12). Les distances des liaisons P-O(E) ( $1,473\text{--}1,479 \text{ \AA}$ ) sont plus courtes que les liaisons P-O(L) ( $1,597\text{--}1,608 \text{ \AA}$ ). Les valeurs moyennes, calculées des indices de distorsion des différents angles et liaisons respectivement dans les deux tétraèdres P(1) $\text{O}_4$  et P(2) $\text{O}_4$  selon la méthode décrite par Baur (13) sont  $\text{ID}(\text{P-O}) = 0,0428$  et  $0,0387$ ;  $\text{ID}(\text{O-P-O}) = 0,0454$  et  $0,0393$ ;  $\text{ID}(\text{O-O}) = 0,0167$  et  $0,0145$ . Elles montrent une forte distorsion des distances P-O par rapport aux distances O-O bien que les moyennes des distances P-O ( $1,542$  et  $1,538 \text{ \AA}$ ) et celles des arêtes O-O des tétraèdres  $\text{PO}_4$  ( $2,506$  et  $2,507 \text{ \AA}$ ) restent pratiquement constantes, si elles sont corroborées à des valeurs de distances comparables relevées à partir d'autres structures de phosphates condensés. Cela tient aux deux facteurs sui-

TABLEAU II  
COORDONNÉES ATOMIQUES FINALES ET COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE  
 $B_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) OU  $B_{\text{iso}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) DE  $[\text{NH}_2\text{-NH}_3]_4\text{P}_4\text{O}_{12}$

Atomes	x	y	z	$B_{\text{eq}}$	Atomes	x	y	z	$B_{\text{iso}}$
P(1)	0,37840(3)	0,33493(3)	0,73991(3)	1,167(3)	H(1N1)	0,121(2)	0,257(2)	0,037(2)	1,4(3)
P(2)	0,72407(3)	0,28527(3)	0,01840(3)	1,311(4)	H(2N1)	0,258(2)	0,123(2)	0,012(2)	1,0(3)
O(E11)	0,49320(9)	0,4551(1)	0,70693(8)	1,71(1)	H(3N1)	0,693(2)	0,669(2)	0,876(2)	1,5(4)
O(E12)	0,7559(1)	0,8264(1)	0,41451(9)	1,89(1)	H(1N2)	0,228(2)	0,313(3)	0,326(2)	1,2(3)
O(L12)	0,73661(9)	0,5213(1)	0,13563(9)	1,72(1)	H(2N2)	0,798(2)	0,892(2)	0,766(2)	1,3(3)
O(L21)	0,48986(9)	0,76137(9)	0,12044(9)	1,75(1)	H(1N3)	0,703(2)	0,098(2)	0,446(2)	1,3(3)
O(E21)	0,85267(9)	0,2502(1)	0,91638(9)	2,00(1)	H(2N3)	0,694(3)	0,222(3)	0,346(2)	1,9(4)
O(E22)	0,2525(1)	0,8269(1)	0,86585(9)	2,16(1)	H(3N3)	0,598(2)	0,272(3)	0,475(2)	1,7(4)
N(1)	0,2349(1)	0,2333(1)	0,0909(1)	1,71(1)	H(1N4)	0,129(2)	0,670(3)	0,295(2)	1,8(4)
N(2)	0,2671(1)	0,2110(1)	0,2602(1)	2,08(2)	H(2N4)	0,047(2)	0,708(3)	0,424(2)	1,8(4)
N(3)	0,6952(1)	0,2230(1)	0,4548(1)	1,93(2)					
N(4)	0,1428(1)	0,6580(1)	0,3981(1)	2,24(2)					

Note.  $B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j B_{ij}$ .

vants. (i) Un écart important entre les distances (phosphore-oxygène de liaison) et (phosphore-oxygène extérieur). (ii) L'engagement des atomes d'oxygène extérieur dans des liaisons par pont hydrogène. On pourra donc admettre, en première approximation que les tétraèdres  $\text{PO}_4$  du groupement cyclotétraphosphate peuvent être décrits comme un arrangement régulier

d'atomes d'oxygène avec les atomes de phosphore légèrement déplacés des centres de gravité. Un tétraèdre  $\text{PO}_4$  aurait alors pour symétrie locale  $3m$  au lieu de la symétrie  $\bar{4}3m$  (13). Le groupement  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  de cette structure présente une forte déformation du carré formé par les quatre atomes de phosphore. Les valeurs des angles P-P-P, 97,49° et 82,51° (81° et 99°), sont comparées à

TABLEAU III  
COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE  $B_{ij}$

Atomes	$\beta(1,1)$	$\beta(2,2)$	$\beta(3,3)$	$\beta(1,2)$	$\beta(1,3)$	$\beta(2,3)$
P(1)	1,139(5)	1,068(5)	1,167(5)	-0,103(4)	0,363(4)	0,335(4)
P(2)	1,292(5)	1,286(5)	1,357(5)	0,349(5)	0,500(4)	0,566(4)
O(E11)	1,80(2)	1,75(2)	1,84(2)	-0,26(1)	0,80(1)	0,75(1)
O(E12)	1,83(2)	1,53(2)	1,59(2)	-0,44(2)	0,18(2)	0,23(1)
O(L12)	1,69(2)	1,28(2)	2,22(2)	0,05(1)	1,08(1)	0,37(1)
O(L21)	1,38(2)	1,75(2)	2,16(2)	-0,07(1)	0,26(1)	1,13(1)
O(E21)	1,58(2)	1,55(2)	1,88(2)	0,58(2)	0,93(1)	0,74(2)
O(E22)	3,04(3)	1,82(2)	1,79(2)	0,71(2)	0,84(2)	1,06(1)
N(1)	1,62(2)	1,68(2)	1,86(2)	0,04(2)	0,60(2)	0,75(1)
N(2)	2,43(3)	2,04(2)	1,96(2)	-0,04(2)	0,87(2)	0,86(2)
N(3)	1,86(2)	1,88(2)	2,09(2)	-0,03(2)	0,59(2)	0,91(2)
N(4)	1,86(2)	2,23(3)	2,26(2)	-0,04(2)	0,49(2)	0,74(2)

Note. La formule utilisée pour le calcul est  $T = \exp [-0,25 (B_{11}a^2h^2 + B_{22}b^2k^2 + B_{33}c^2l^2 + 2B_{12}abhk + 2B_{13}achl + 2B_{23}bckl)]$ .

TABLEAU IV  
 PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DES LIAISONS (°) DANS LE CYCLE P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ET LES GROUPEMENTS ORGANIQUES NH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>

Tétraèdres PO <sub>4</sub>									
P(1)O <sub>4</sub>				P(2)O <sub>4</sub>					
P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L12)	O(L21)	P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L21)	O(L12)
O(E11)	<u>1,478(1)</u>	121,20(5)	110,29(4)	110,62(4)	O(E21)	<u>1,479(1)</u>	118,72(5)	110,63(4)	105,90(5)
O(E12)	2,571(1)	<u>1,473(1)</u>	106,72(4)	106,57(4)	O(E22)	2,545(1)	<u>1,479(1)</u>	105,34(5)	111,50(4)
O(L12)	2,534(1)	2,474(1)	<u>1,608(1)</u>	99,11(4)	O(L21)	2,532(1)	2,448(1)	<u>1,599(1)</u>	103,83(3)
O(L21)	2,538(1)	2,471(1)	2,447(1)	<u>1,607(1)</u>	O(L12)	2,456(1)	2,543(1)	2,515(1)	<u>1,597(1)</u>
P(1)-P(2)	2,938(1)	(× 2)	P(2)-P(1)-P(2)	97,49(1)	(× 2)	P(1)-O(L12)-P(2)			132,93(6)
P(2)-P(1)	2,939(1)	(× 2)	P(1)-P(2)-P(1)	82,51(1)	(× 2)	P(2)-O(L21)-P(1)			132,78(6)
Plan des atomes P et O(L)									
Equation									
$5,2984 x + 1,5963 y + 2,4918 z - 4,3830 = 0$									
Ecart									
P(1)		-0,0003(2)			O(L12)				-0,6900(7)
P(2)		0,0453(2)			O(L21)				0,2720(7)
Groupements NH <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub>									
N(1)-N(2)	1,446(1)	N(2)-N(1)-H(1N1)	114(1)	N(3)-N(4)	1,434(1)	N(4)-N(3)-H(1N3)			110(1)
N(1)-H(1N1)	0,86(2)	N(2)-N(1)-H(2N1)	110(1)	N(3)-H(1N3)	0,88(2)	N(4)-N(3)-H(2N3)			108(1)
N(1)-H(2N1)	0,87(1)	N(2)-N(1)-H(3N1)	104(1)	N(3)-H(2N3)	0,92(2)	N(4)-N(3)-H(3N3)			110(1)
N(1)-H(3N1)	0,84(2)	H(1N1)-N(1)-H(2N1)	106(1)	N(3)-H(3N3)	0,84(2)	H(1N3)-N(3)-H(2N3)			108(2)
		H(1N1)-N(1)-H(3N1)	110(2)			H(1N3)-N(3)-H(3N3)			110(2)
		H(2N1)-N(1)-H(3N1)	114(2)			H(2N3)-N(3)-H(3N3)			111(2)
N(2)-H(1N2)	0,83(2)	N(1)-N(2)-H(1N2)	107(1)	N(4)-H(1N4)	0,89(2)	N(3)-N(4)-H(1N4)			110(1)
N(2)-H(2N2)	0,86(2)	N(1)-N(2)-H(2N2)	108(1)	N(4)-H(2N4)	0,85(2)	N(3)-N(4)-H(2N4)			107(1)
		H(1N2)-N(2)-H(2N2)	109(2)			H(1N4)-N(4)-H(2N4)			106(2)

Note. Les distances P-O sont soulignées, les angles O-P-O sont indiqués dans les triangles supérieurs, les distances O-O dans les triangles inférieurs. Sont aussi donnés dans ce tableau: Les distances P-P, les angles P-P-P et P-O-P et les caractéristiques du plan impliquant les atomes de phosphore et d'oxygène de liaison.

celles, données entre parenthèses, relatives aux mêmes angles observés dans le composé [NH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> · 2H<sub>2</sub>O (5) présentant la déformation la plus accentuée. Néanmoins, le calcul par moindres carrés, du plan impliquant les atomes P et O(L) (cf. tableau IV), montre que malgré la déformation, ce groupe d'atomes reste coplanaire.

III.2.2. *Le groupement hydrazinium et les liaisons hydrogène.* La structure présente deux cations N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> cristallographiquement indépendants qui, au moyen d'une liaison par pont hydrogène, N(2)-H(1N2) ···

N(4), s'associent en paires pour former un pseudo-cation N<sub>4</sub>H<sub>10</sub><sup>2+</sup>. Les liaisons par pont hydrogène, N(1)-H(3N1) ··· O(E11), N(3)-H(3N3) ··· O(E11), et N(4)-H(1N4) ··· O(E21), assurent le contact entre l'entité N<sub>4</sub>H<sub>10</sub><sup>2+</sup> et l'anion cyclique P<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>4-</sup>. Chaque cycle P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> est lié à deux entités N<sub>4</sub>H<sub>10</sub><sup>2+</sup> pour constituer le groupement formulaire (N<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, lequel s'associe, suivant les directions cristallographiques [010], [001], et [011], à six groupements similaires situés aux sommets d'un hexagone pratiquement régulier (figure 2). Les liaisons du

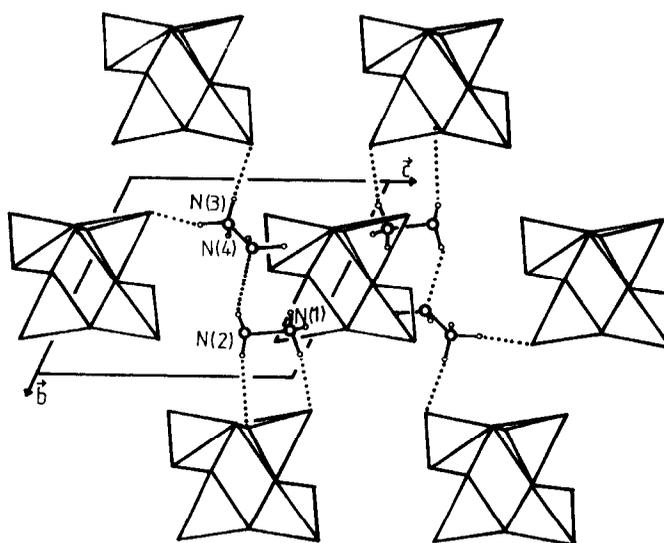


FIG. 2. Projection, sur le plan (b, c), de l'arrangement atomique mettant en évidence l'environnement hexagonal d'un groupement formulaire  $[\text{N}_4\text{H}_{10}]_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ .

type  $\text{N}(1)\text{-H}(1\text{N}1) \cdots \text{O}'(\text{E}21)$  et  $\text{N}(4)\text{-H}(2\text{N}4) \cdots \text{O}'(\text{E}12)$  relie ces différents plans hexagonaux suivant la direction  $[100]$  pour constituer un prisme hexagonal oblique. Ainsi une structure tridimensionnelle est créée par connexion des prismes hexagonaux à l'aide des liaisons hydrogène. Connaissant les paramètres et le contenu de la maille cristalline nous déduisons, alors, un volume équivalent de l'unité formulaire chimique  $[\text{NH}_2\text{-NH}_3]_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ . Ce volume peut être schématiquement considéré comme la somme de deux termes: L'un représentant le volume occupé par les atomes et l'autre le volume entre les atomes. Le faible volume de la maille laisse croire à une structure compacte, mais le calcul de volume équivalent (14, 15) fait apparaître un volume "interatomique" de l'ordre de  $\frac{2}{3}$  du volume de la maille. Ce dernier volume interatomique nous renseigne sur le mode d'empilement des atomes dans la structure; ce qui explique l'absence de liaisons fortes

par pont hydrogène si nous considérons le critère portant sur les distances  $\text{N} \cdots \text{O}(\text{N})$  (16, 17). En effet toutes les distances, de ce type, relatives à cette structure sont supérieures à 2,70 Å et les liaisons hydrogène sont, par ce fait considérées comme faibles (tableau V).

#### IV. Étude vibrationnelle IR

Le spectre IR représenté sur la figure 3 et enregistré dans le domaine  $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  est obtenu à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 983 avec un échantillon du produit dispersé dans le nujol. La résolution est d'environ  $3\text{ cm}^{-1}$ ; la soustraction des bandes du nujol est faite d'une manière automatique.

La structure cristalline du tétrahydrazi-um cyclotétraphosphate est décrite dans le groupe d'espace  $P\bar{1}(C_i)$  avec  $Z = 1$ . Le seul cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  de la maille occupe un site de symétrie locale  $C_i$ . La symétrie du groupe

TABLEAU V  
 CARACTÉRISTIQUES GÉOMÉTRIQUES DES LIAISONS PAR PONT HYDROGÈNE DANS  $[\text{NH}_2\text{-NH}_3]_4\text{P}_4\text{O}_{12}$

	N-H	H . . . O	N . . . N N . . . O	N-H . . . N N-H . . . O
N(1)-H(1N1) . . . O(E21)	0,86(2)	1,92(2)	2,766(1)	166(2)
N(1)-H(2N1) . . . O(E22)	0,87(1)	2,01(1)	2,828(1)	157(2)
N(1)-H(3N1) . . . O(E11)	0,84(2)	1,98(2)	2,769(1)	157(2)
N(2)-H(1N2) . . . N(4)	0,83(2)	2,43(2)	3,169(1)	148(2)
N(2)-H(2N2) . . . O(E21)	0,86(2)	2,41(2)	3,167(1)	149(2)
N(3)-H(1N3) . . . O(E12)	0,88(2)	1,92(2)	2,800(1)	170(2)
N(3)-H(2N3) . . . O(E22)	0,92(2)	1,88(2)	2,777(1)	164(2)
N(3)-H(3N3) . . . O(E11)	0,84(2)	2,26(2)	2,966(1)	142(1)
N(4)-H(1N4) . . . O(E21)	0,89(2)	2,16(2)	3,031(2)	167(1)
N(4)-H(2N4) . . . O(E12)	0,85(2)	2,29(2)	3,116(1)	165(2)

spatial et celle du cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  étant identiques, la théorie des groupes ne prévoit aucune perturbation du spectre IR lorsqu'on établit la corrélation "groupe de site-groupe facteur." La représentation réduite des modes internes du cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  isolé de symétrie  $C_i$  est  $\Gamma_{\text{int}} = 21 A_u + 21 A_g$ ; les modes de classe  $A_u$  sont actifs en IR, ceux de classe  $A_g$  en Raman. Les 21 modes  $A_u$

actifs en IR se séparent en 8 modes de valence et 13 modes de déformation. Une comparaison par rapport aux fréquences calculées et observées (18) dans le cas de la symétrie locale  $C_{2h}$  du cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  de  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$  (19) et la corrélation de groupe à sous groupe permettent de faire les attributions propres aux vibrations de valence du cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  rapportées dans le tableau VI

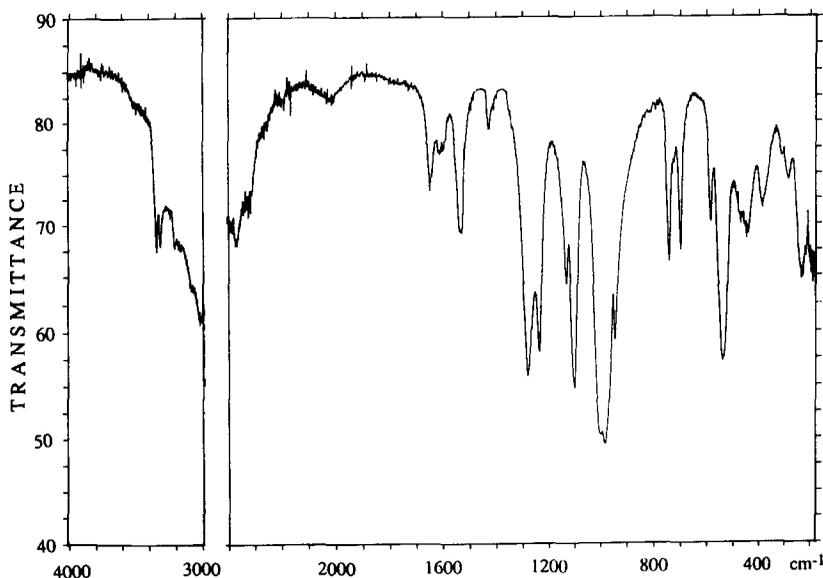


FIG. 3. Spectre infrarouge de  $[\text{N}_4\text{-H}_{10}]_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  polycristalline à 298 K.

TABLEAU VI  
DISTRIBUTION DES MODES NORMAUX DE VIBRATION DU GROUPEMENT  
 $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$  DANS LA MAILLE DE  $[\text{NH}_2\text{-NH}_3]_4\text{P}_4\text{O}_{12}$

$M^{vt}$	$(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ [18]							$[\text{NH}_2\text{NH}_3]_4\text{P}_4\text{O}_{12}$				
	G.M.		G.S.		cm <sup>-1</sup>		G.S.		cm <sup>-1</sup>			
	$D_{4h}$	IR	$C_{2h}$	IR	calc	obs	$C_i$	IR	obs			
$\nu_{\text{as}} \text{OPO}^-$	$A_{2u}$	+	→	$B_u$	+	1272	1285	→	$A_u$	+		1280
	$B_{1u}$	-	→	$B_u$	+	1241	1235	→	$A_u$	+	1235	TF
	$E_g$	-	↗	$A_g$	-	—	—	↗	$A_g$	-	—	
$\nu_s \text{OPO}^-$	$A_{1g}$	-	→	$A_g$	-	—	—	→	$A_g$	-	—	
	$B_{2g}$	-	→	$B_g$	-	—	—	→	$A_g$	-	—	
	$E_u$	+	↗	$A_u$	+	1128	1102	↗	$A_u$	+	1135	F
$\nu_{\text{as}} \text{POP}$	$A_{2g}$	-	→	$B_g$	-	—	—	→	$A_g$	-	—	
	$B_{2g}$	-	→	$A_g$	-	—	—	→	$A_g$	-	—	
	$E_u$	+	↗	$B_u$	+	993	987	↗	$A_u$	+	1000	TF
				$A_u$	+	982	987	↘	$A_u$	+	985	TF
$\nu_s \text{POP}$	$A_{1g}$	-	→	$A_g$	-	—	—	→	$A_g$	-	—	
	$B_{1g}$	-	→	$B_g$	-	—	—	→	$A_g$	-	—	
	$E_u$	+	↗	$B_u$	+	752	738	↗	$A_u$	+	745	F
				$A_u$	+	689	693	↘	$A_u$	+	700	F

Note.  $\nu_s$  ou  $\nu_{\text{as}}$ : mode symétrique ou asymétrique par rapport à l'axe quaternaire. TF, très forte; F, forte.

qui précise, aussi, la façon dont les modes de vibration de valence se correspondent pour le cycle isolé de symétrie idéale  $D_{4h}$  et un cycle isolé de symétrie  $C_{2h}$  ou  $C_i$ . Il ressort de cette comparaison que le mode de symétrie  $B_{1u}$  du mouvement  $\nu_{\text{as}}\text{OPO}^-$  de la symétrie  $D_{4h}$ , inactif en IR, devient  $A_u$  actif pour la symétrie  $C_i$ ; on lui attribue la bande de fréquence 1235  $\text{cm}^{-1}$ . Le mode  $A_{2u}$  du même mouvement de la symétrie  $D_{4h}$  se transforme en  $A_u$  de fréquence 1280  $\text{cm}^{-1}$ . La valeur de l'écart de fréquence entre ces deux bandes est  $\Delta\nu = 45 \text{ cm}^{-1}$ . Les modes doublement dégénérés de classe  $E_u$  dans les trois autres domaines de fréquences, 1180–1060  $\text{cm}^{-1}$ , 1060–960  $\text{cm}^{-1}$ , 850–660  $\text{cm}^{-1}$ , propres aux vibrations de valence  $\nu_s\text{OPO}^-$ ,  $\nu_{\text{as}}\text{POP}$ , et  $\nu_s\text{POP}$  sont dédoublés pour la configuration  $C_i$  du cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  du

composé étudié. Ils conduisent aux doublets, (1135–1100  $\text{cm}^{-1}$ ), (1000–985  $\text{cm}^{-1}$ ), et (745–700  $\text{cm}^{-1}$ ), avec un écart de fréquence  $\Delta\nu = (15\text{--}45) \text{ cm}^{-1}$ . Néanmoins, il apparaît, à côté de la bande dédoublée propre aux vibrations  $\nu_{\text{as}}\text{POP}$  une bande fine à 945  $\text{cm}^{-1}$  que nous attribuons à la vibration  $\nu(\text{N-N})$  (20). En outre, se basant sur les données bibliographiques d'études spectroscopiques de cations organiques associés à des anions organiques ou minéraux de type perovskite ou phosphates condensés (20–26), une tentative d'attribution des modes de vibration des cations organiques et des modes de déformation du cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  est illustrée dans le tableau VII.

Ainsi, la spectrométrie IR en particulier dans le domaine de valence du cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  confirme la symétrie locale déterminée par

TABLEAU VII  
ATTRIBUTION DES FRÉQUENCES DES MODES  
VIBRATOIRES DE  $[\text{NH}_2\text{-NH}_3]_4\text{P}_4\text{O}_{12}$

$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
$\left. \begin{array}{l} 3340 \text{ F} \\ 3310 \text{ F} \\ 3205 \text{ f} \\ 3160 \text{ tf} \\ 3070 \text{ ép} \\ 3020 \text{ TF} \end{array} \right\}$	$\nu \text{ NH}_2 + \nu \text{ NH}_3^+$
$\left. \begin{array}{l} 2740 \text{ m} \\ 2650 \text{ ép} \\ 2040 \text{ f} \end{array} \right\}$	Bandes de combinaisons et harmoniques
$\left. \begin{array}{l} 1650 \text{ m} \\ 1640 \text{ ép} \\ 1610 \text{ tf} \\ 1595 \text{ tf} \\ 1563 \text{ F} \\ 1555 \text{ F} \\ 1455 \text{ f} \end{array} \right\}$	$\delta \text{ NH}_2 + \delta \text{ NH}_3^+$
$\left\{ \begin{array}{l} 945 \text{ F} \\ 585 \text{ m} \\ 535 \text{ TF} \end{array} \right\}$	$\nu \text{ N-N}$ $\delta \text{ OPO}^-$
$\left. \begin{array}{l} 465 \text{ ép} \\ 440 \text{ m} \\ 385 \text{ m} \\ 310 \text{ f} \\ 285 \text{ f} \\ 235 \text{ F} \end{array} \right\}$	Vibrations de déformations + modes externes

Note. TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; ép, épaulement.

RX. En effet, le spectre IR présente dans ce domaine huit bandes attribuées conformément à l'analyse par la théorie des groupes.

### Remerciement

Les auteurs remercient la Fondation Nationale de la Recherche Scientifique Tunisienne pour le support financier.

### References

- L. PAULING ET J. SCHERMAN, *Z. Kristallogr.* **96**, 481 (1937).
- A. JOUINI, Thèse d'Etat (2ème sujet), Université de Tunis (1988).
- M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF, *Acta Crystallogr. C* **43**, 1894 (1987).
- M. BDIRI AND A. JOUINI, *J. Solid State Chem.*, in press (1989).
- M. BDIRI ET A. JOUINI, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **26**, 585 (1989).
- A. JOUINI ET A. DURIF, *C.R. Acad. Sci. Paris* **297**, 573 (1983).
- N. N. GREENWOOD ET A. EARNSHAW, "Chemistry of the Elements," p. 493, Pergamon, New York (1984).
- M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF, *Acta Crystallogr. C* **47**, 1579 (1991).
- "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch, Birmingham (1974).
- "Structure Determination Package," Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1980).
- A. JOUINI, *Acta Crystallogr. C* **45**, 1877 (1989).
- M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF, *J. Solid State Chem.* **58**, 119 (1985).
- W. BAUR, *Acta Crystallogr. B* **30**, 1195 (1974).
- M. O'KEEFFE ET S. ANDERSSON, *Acta Crystallogr. A* **33**, 914 (1977).
- A. I. KITAIGORODSKY, "Organic Chemical Crystallography," Consultants Bureau, New York (1961).
- R. H. BLESSING, *Acta Crystallogr. B* **42**, 613 (1986).
- I. D. BROWN, *Acta Crystallogr. A* **32**, 24 (1976).
- KH. KH. MULDA GALIEV, A. N. LAZAREV, ET A. P. MIRGORODSKII, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **10**(4), 661 (1974).
- C. ROMERS, J. A. A. KETELAAR, ET C. H. MCGILLAVRY, *Acta Crystallogr.* **4**, 114 (1951).
- F. SCHEINMANN, "An Introduction to Spectroscopic Methods for the Determination of Organic Compounds," Vol. 1, Pergamon, New York (1970).
- A. DURIF, *Rev. Chim. Miner.* **6**, 106 (1969).
- S. SKAARUP ET R. W. BERG, *J. Solid State Chem.* **26**, 59 (1978).
- Z. IQBAL, H. AREND, ET P. WACHTER, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **14**, 1497 (1981).
- D. PHILIP ET G. ARULDHAS, *J. Solid State Chem.* **83**, 198 (1989).
- S. KAMMOUN, A. JOUINI, ET A. DAUD, *J. Solid State Chem.* **99**, 18 (1992).
- G. FOMAKOYE, R. CAHAY, ET P. TARTE, *Spectrochem. Acta A* **46**, 1245 (1990).