

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 07:09

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

### Spectres Infrarouge et Raman des Cristaux de Chlorure et Bromure d'Hydrazinium à Basse Température: I.—Vibrations Internes

J. De Villepin<sup>a</sup> & A. Novak<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Physique, CN.R.S.-2, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: J. De Villepin & A. Novak (1974): Spectres Infrarouge et Raman des Cristaux de Chlorure et Bromure d'Hydrazinium à Basse Température: I.—Vibrations Internes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 27:3-4, 391-415

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407408083144>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever

caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Spectres Infrarouge et Raman des Cristaux de Chlorure et Bromure d'Hydrazinium à Basse Température

## I. Vibrations Internes

J. DE VILLEPIN et A. NOVAK

*Laboratoire de Chimie Physique  
C.N.R.S.-2, rue Henri Dunant  
94320-Thiais  
France*

(Received March 22, 1973)

Les spectres infrarouge et Raman, à basse température, des cristaux de  $N_2H_5Cl$ ,  $N_2D_5Cl$ ,  $N_2H_5Br$  et  $N_2D_5Br$  ont été examinés entre 4000 et 350  $cm^{-1}$ . Le dichroïsme des lamelles monocristallines de ces composés à 90K a été étudié. Une description en termes de vibrations de groupe de toutes les vibrations intramoléculaires des ions  $N_2H_5^+$  et  $N_2D_5^+$  est proposée. Plusieurs composantes dues à l'effet de corrélation sont observées pour chacune des vibrations intramoléculaires et attribuées à leur type de symétrie. L'existence des liaisons N-H non équivalentes du groupement  $NH_2$  aussi bien que du groupement  $NH_3^+$  est mise en évidence. Les données spectroscopiques et cristallographiques concernant le système des liaisons hydrogène sont comparées. La largeur et la structure des bandes  $\nu NH$  sont discutées.

The low-temperature infrared and Raman spectra of crystalline  $N_2H_5Cl$ ,  $N_2D_5Cl$ ,  $N_2H_5Br$  and  $N_2D_5Br$  have been investigated in the 4000-350  $cm^{-1}$  range. Infrared dichroism of oriented films of these compounds at 90 K has been studied. An approximate description of all intramolecular vibrations of the  $N_2H_5^+$  and  $N_2D_5^+$  ions is given. The correlation field splitting components are assigned to their symmetry species. Non-equivalence of N-H bonds of the  $NH_2$  as well as of the  $NH_3^+$  group is shown. The spectroscopic and X-ray data concerning the hydrogen bonding system are compared. The N-H stretching band-width and structure are discussed.

### INTRODUCTION

Dans le cadre des recherches sur les cristaux moléculaires contenant des liaisons hydrogène, nous avons entrepris une étude des cristaux de chlorure et bromure d'hydrazinium. Le but poursuivi était, d'une part, de proposer une attribution

détaillée des vibrations internes et externes et, d'autre part, d'analyser les conséquences spectroscopiques des liaisons hydrogène sur les spectres de vibration, notamment sur la fréquence et le profil des bandes  $\nu\text{NH}$ .

Dans ce mémoire, nous présentons les spectres infrarouge et Raman correspondant aux vibrations internes des chlorure et bromure d'hydrazinium et de leurs dérivés deutériés, à la température de l'azote liquide.

Les travaux spectroscopiques antérieurs sont ceux de Decius et Pearson<sup>1</sup> (voir aussi les références citées par ces auteurs), qui ont étudié les spectres infrarouge de ces composés entre 3500 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Une attribution limitée aux fréquences  $\nu\text{NH}$  du chlorure d'hydrazinium a été proposée par Evans et Kynaston.<sup>2</sup>

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Composés

Les chlorure et bromure d'hydrazinium ont été respectivement préparés par action des acides chlorhydrique et bromhydrique concentrés sur l'hydrazine monohydratée. Les produits obtenus ont été recristallisés plusieurs fois à partir de solutions aqueuses. Les dérivés deutériés  $\text{N}_2\text{D}_5\text{Cl}$  et  $\text{N}_2\text{D}_5\text{Br}$  ont été obtenus par recristallisation répétée des composés  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  et  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$  dans l'eau lourde.

### Spectres infrarouge

Les composés ont été étudiés, d'une part, sous forme de poudre cristalline en suspension dans le nujol (4000-350  $\text{cm}^{-1}$ ) et le fluorolube (4000-1300  $\text{cm}^{-1}$ ) et, d'autre part, comme film cristallin. Les mesures de dichroïsme ont été faites sur des lamelles orientées dont la face développée était, pour les cristaux de chlorure d'hydrazinium, le plan bc (100) et, pour les cristaux de bromure d'hydrazinium, un plan (hOl) contenant l'axe cristallographique *b*. L'orientation des cristaux a été déterminée grâce à l'analyse par rayons X effectuée au Laboratoire de Cristallographie (Mme Herpin), Paris VI, et par examen optique. Les polariseurs à grille d'or Perkin Elmer ont permis les mesures de dichroïsme. Une cellule à froid classique refroidie à l'azote liquide a été utilisée pour les mesures à basse température. Les spectres ont été enregistrés à l'aide des spectromètres Perkin Elmer 225 et 180.

### Spectres Raman

Les spectres Raman des poudres cristallines en tubes de verre scellés ont été examinés avec un spectromètre Coderg modèle PHO, équipé d'un laser CRL 52 à argon ionisé; la longueur d'onde de la raie excitatrice était de 4880 Å et sa

puissance environ 900 m W. Un cryostat "Cryocirc" Coderg a été employé pour les mesures à 90 K.

## DISCUSSION ET RESULTATS

### A. Structure des cristaux et classement des vibrations

Le cristal de chlorure d'hydrazinium est orthorhombique et appartient au groupe spatial  $Fdd2 \cdot C_{2v}^{19}$ . La maille cristallographique contient seize molécules  $N_2H_5Cl$ . Une des caractéristiques de ce cristal est l'arrangement des cations qui s'associent en chaînes infinies, dont l'axe hélicoïdal est parallèle à l'axe  $c$ , par l'intermédiaire de liaisons hydrogène  $NH^+ \dots N$ . D'autres liaisons hydrogène notamment  $NH^+ \dots Cl^-$  existeraient dans le cristal.<sup>3</sup>

Le cristal de bromure d'hydrazinium est monoclinique et appartient au groupe spatial  $C2/c \cdot C_{2h}^6$ . La maille cristallographique contient huit molécules  $N_2H_5Br$ . Les cations s'associent de la même façon que dans le cristal de chlorure et les liaisons hydrogène  $N-H^+ \dots N$  forment des chaînes infinies parallèles à l'axe  $b$  du cristal. Etant donné la présence des centres de symétrie, deux sortes de chaînes dont les sens sont opposés existent dans le cristal de bromure tandis qu'une seule espèce de chaîne est présente dans le cristal de chlorure.<sup>4</sup>

La maille de Bravais du chlorure d'hydrazinium possède quatre entités  $N_2H_5Cl$  ou 32 atomes. Il y a donc 96 degrés de liberté dont trois translations pures. Les forces intramoléculaires étant beaucoup plus importantes que les forces intermoléculaires, nous pouvons diviser les 93 modes optiquement actifs, pour le vecteur  $K = 0$ , en 60 vibrations internes et 33 vibrations externes. Ces considérations sont valables pour le cristal de bromure d'hydrazinium dont la maille de Bravais contient également quatre molécules. Les résultats de l'analyse du groupe facteur et les règles de sélection respectivement applicables aux cristaux de  $N_2H_5Cl$  et de  $N_2H_5Br$  sont donnés dans les Tableaux 1 et 2.

Les ions  $N_2H_5^+$  n'étant situés sur aucun élément de symétrie, nous pouvons donner seulement une description approchée des vibrations intramoléculaires en termes de vibrations de groupe. Un ion isolé possède 15 vibrations dont 5 du groupement  $NH_2$ , 8 du groupement  $NH_3^+$ , une vibration de valence  $\nu N-N$  et une vibration de torsion. Dans le cristal, on s'attend à ce que chacun de ces modes éclate en quatre composantes (Tableaux 1 et 2) dont l'activité dépend de la symétrie cristalline: les quatre composantes sont actives en diffusion et trois en absorption pour le chlorure tandis que seulement deux composantes sont actives en Raman et deux en infrarouge pour le bromure.

TABLEAU 1  
Classement des Vibrations du Cristal  $N_2H_5Cl$

$C_{2v}^I$	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>n</i>	$n_i$	<i>T</i>	<i>T'</i>	<i>R'</i>
$A_1$	$M_c$	<i>a</i>	24	15	1	5	3
$A_2$	<i>in</i>	<i>a</i>	24	15	0	6	3
$B_1$	$M_a$	<i>a</i>	24	15	1	5	3
$B_2$	$M_b$	<i>a</i>	24	15	1	5	3

TABLEAU 2  
Classement des Vibrations du Cristal  $N_2H_5Br$

$C_{2v}^I$	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>n</i>	$n_i$	<i>T</i>	<i>T'</i>	<i>R'</i>
$A_g$	<i>in</i>	<i>a</i>	24	15	0	6	3
$B_g$	<i>in</i>	<i>a</i>	24	15	0	6	3
$A_u$	$M_b$	<i>in</i>	24	15	1	5	3
$B_u$	$M_{ac}$	<i>in</i>	24	15	2	4	3

*IR* : infrarouge;

*R* : Raman;

*in* : inactive;

*a* : active;

*n* : nombre de modes;

$n_i$  : nombre de vibrations internes;

*T* : translation;

*T'* : vibration de translation;

*R'* : vibration de rotation;

$M_a$ ,  $M_b$ ,  $M_c$  : moments de transition respectivement parallèles à l'axe *a*, à l'axe *b*, à l'axe *c*;

$M_{ac}$  : moment de transition perpendiculaire à l'axe *b*.

## B. Résultats expérimentaux

Les Figures 1 et 2 présentent les spectres infrarouge des composés  $N_2H_5Cl$  et  $N_2H_5Br$  (région  $1700-480\text{ cm}^{-1}$ ),  $N_2D_5Cl$  et  $N_2D_5Br$  (région  $1250-350\text{ cm}^{-1}$ ) étudiés à 90 K d'une part comme poudres cristallines (non-orientées) et d'autre part en lumière polarisée comme cristaux orientés. Les spectres Raman des mêmes composés (poudres cristallines) sont représentés dans la Fig. 3. La région de haute fréquence ( $3600-1700\text{ cm}^{-1}$ ) est donnée dans la Fig. 4 pour l'absorption et dans la Fig. 5 pour la diffusion. Les fréquences, les intensités relatives infrarouge et Raman, la polarisation infrarouge, les rapports isotopiques et l'attribution sont rassemblés dans les Tableaux 3, 4, 5, et 6. Le Tableau 7 donne, pour chacune des vibrations intramoléculaires, la fréquence moyenne, le nombre de composantes et l'écart maximal entre les composantes.

### C. Analyse des spectres entre 350 et 1700 $\text{cm}^{-1}$

Les fréquences des vibrations internes des halogénures d'hydrazinium peuvent être divisées en deux régions: 1700-4000  $\text{cm}^{-1}$  pour les fréquences des vibrations de valence  $\nu\text{N-H}$  et 350-1700  $\text{cm}^{-1}$  pour toutes les autres. Nous commencerons par l'analyse de ces dernières.

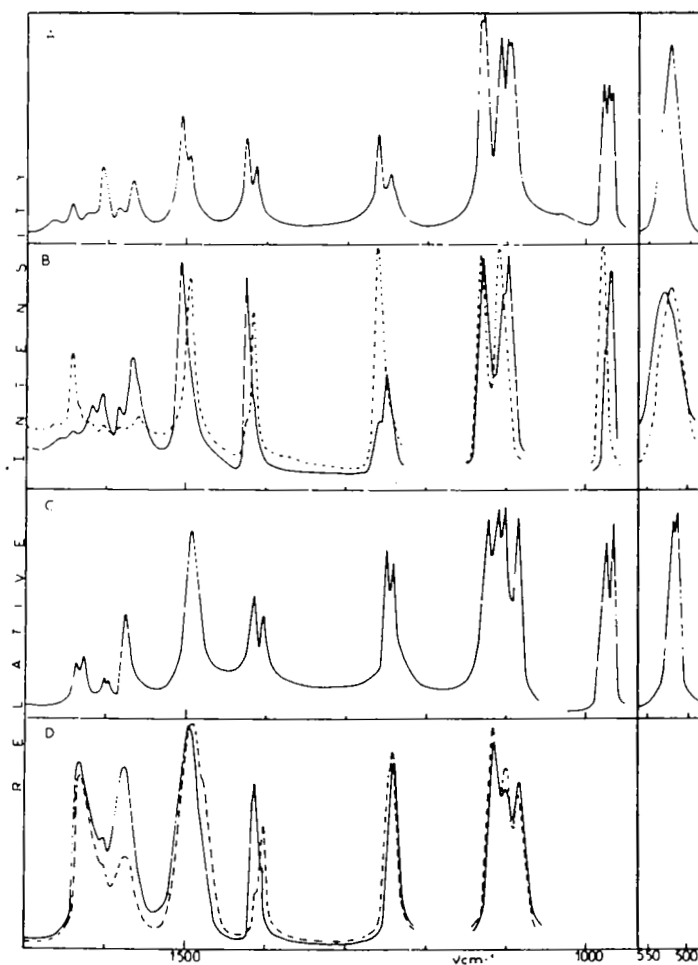


FIGURE 1

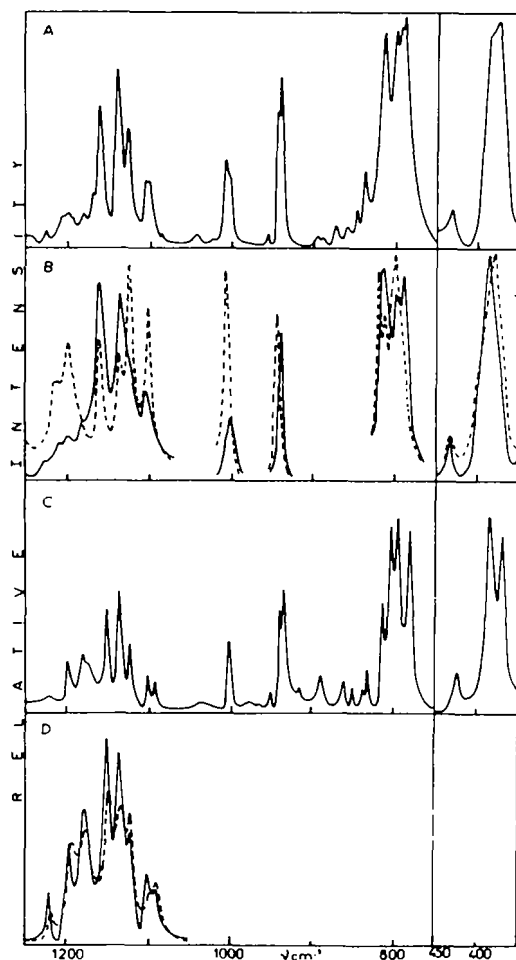


FIGURE 2

### 1. Vibrations des groupes

*Région 350-1000 cm<sup>-1</sup>* Deux groupes de bandes attribuables aux vibrations internes sont observés au-dessous de 1000 cm<sup>-1</sup> sur les spectres infrarouge et Raman des chlorure et bromure (Fig. 1, 2, 3). Le premier, centré vers 975 cm<sup>-1</sup>, est attribué aux vibrations  $\nu_{N-N}$  en accord avec Decius et Pearson<sup>1</sup> à cause de son faible déplacement isotopique ( $\rho = 1,033$ ) et de son intensité Raman importante. Le deuxième groupe, vers 530 cm<sup>-1</sup>, peut être dû soit aux vibrations de torsion, soit aux libérations autour de l'axe N-N, les rapports des fréquences isotopiques



étant à peu près les mêmes dans les deux cas. Les auteurs précédents<sup>1</sup> ont choisi la seconde interprétation, tandis que nous préférons la première (Tableaux 3 et 4).

*Région 1000-1700  $\text{cm}^{-1}$*  Dans cette région, on attend cinq vibrations du groupement  $\text{NH}_3^+$  dont trois déformations  $\delta \text{NH}_3$  et trois vibrations du groupement  $\text{NH}_2$ : une déformation  $\delta \text{NH}_2$ , un balancement (wagging)  $w \text{NH}_2$  et une rotation

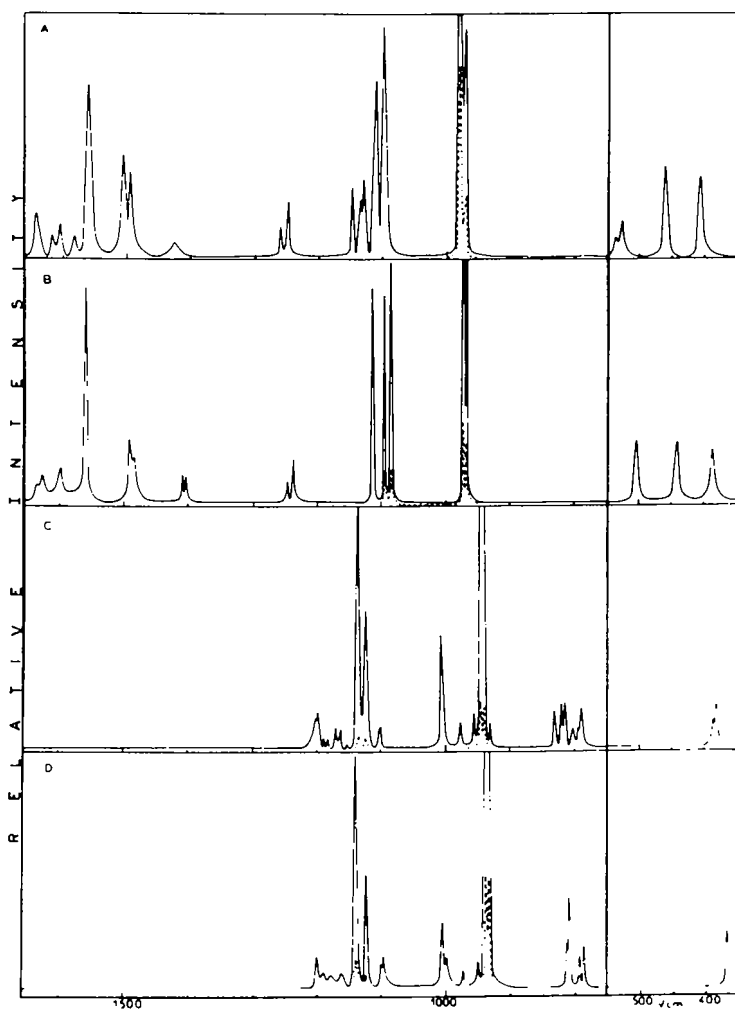


FIGURE 3

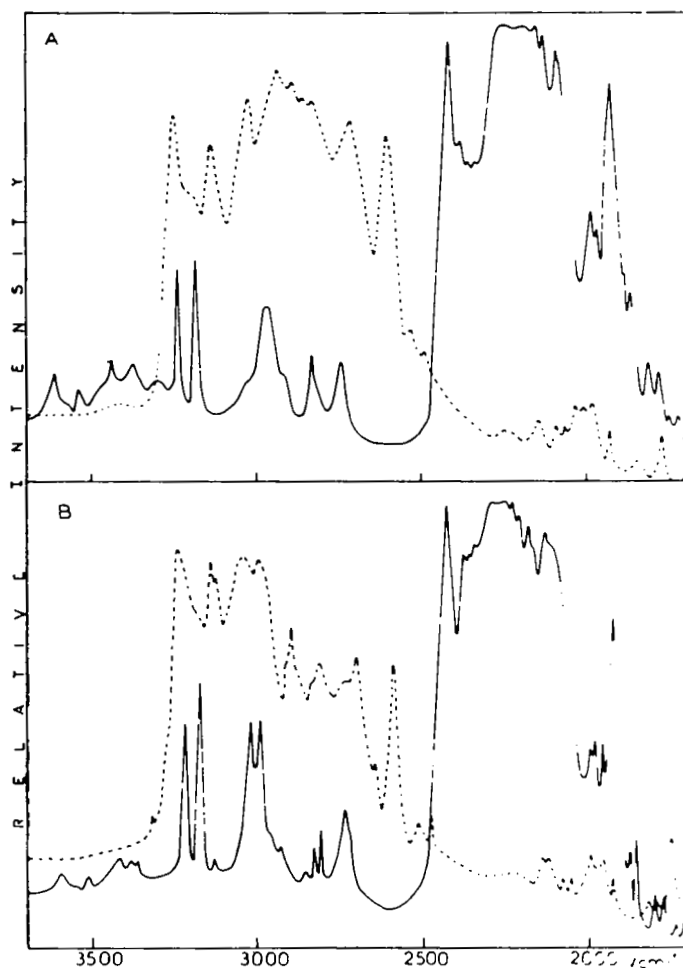


FIGURE 4

plane  $\rho$   $\text{NH}_2$ . Ces modes peuvent être identifiés par analogie avec les spectres de composés contenant le groupement  $\text{NH}_2$ , notamment ceux de l'hydrazine,<sup>6</sup> et le groupement  $\text{NH}_3^+$ <sup>7,8</sup> et grâce aux rapports des fréquences isotopiques.

Ces considérations nous permettent d'attribuer les groupes de bandes vers 1630, 1420 et 1250  $\text{cm}^{-1}$  respectivement aux modes  $\delta$   $\text{NH}_2$ ,  $w$   $\text{NH}_2$  et  $\rho$   $\text{NH}_2$ . Ce choix est dicté d'une part par le fait qu'habituellement les groupes  $\text{NH}_3^+$  ne donnent pas naissance à des bandes dans ces régions, d'autre part la fréquence  $\delta$   $\text{NH}_2$  doit être supérieure aux fréquences  $\delta$   $\text{NH}_3$ . Ensuite, l'ordre des fréquences  $\delta$   $\text{NH}_2 > w$   $\text{NH}_2 > \rho$   $\text{NH}_2$  est analogue à celui observé pour l'hydrazine<sup>6</sup> et les

rapports isotopiques diminuent dans le même sens,  $\delta \text{NH}_2/\delta \text{ND}_2 > w \text{NH}_2/w \text{ND}_2 > \rho \text{NH}_2/\rho \text{ND}_2$  (Tableaux 3 et 4).

En ce qui concerne les bandes du groupement  $\text{NH}_3$  + l'identification des balancements  $\rho \text{NH}_3$  vers  $1130$  et  $1100 \text{ cm}^{-1}$  paraît évidente;<sup>1</sup> l'absence de symétrie moléculaire ne permet pas de distinguer les balancements symétrique  $\rho_s$  et asymétrique  $\rho_a$ . De même l'attribution du doublet vers  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , intense en absorption et en diffusion, aux vibrations  $\delta_s \text{NH}_3$  localement symétriques paraît assuré: le rapport isotopique,  $\delta_s \text{NH}_3/\delta_s \text{ND}_3 = 1,32$ , est inférieur à celui des

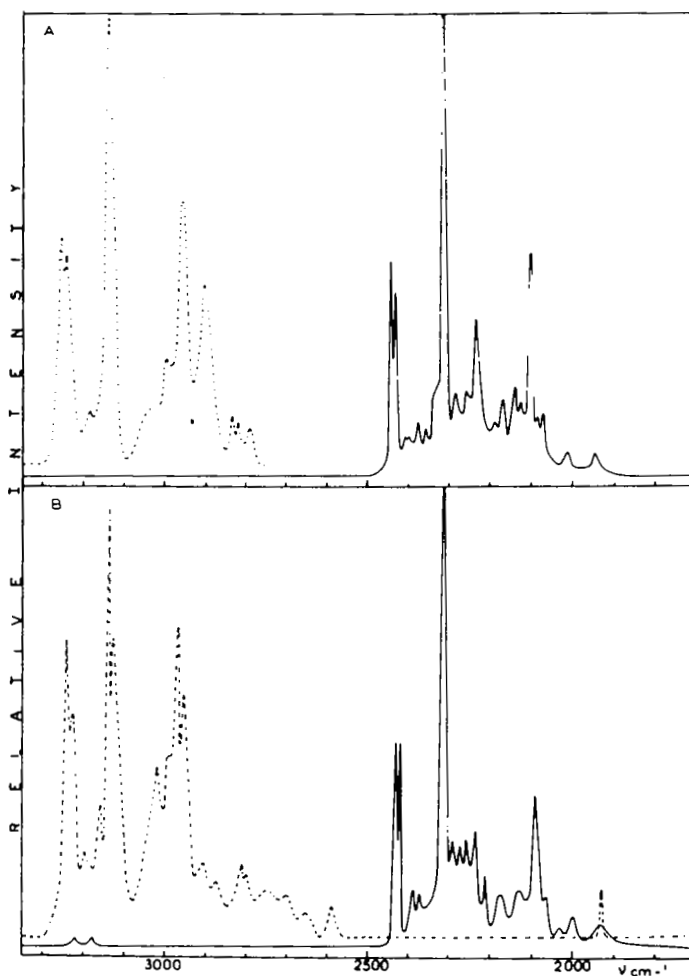


FIGURE 5

Spectres Raman et Infrarouge (1650–350 cm<sup>-1</sup>) du Cristal de Chlorure d'Hydrazinium à 90 K

N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl		Attribution <i>a</i>		N <sub>2</sub> D <sub>3</sub> Cl		Rapport isotopique
Raman	Infrarouge			Raman	Infrarouge	
Non orienté	Non orienté	Orienté (100) polarisation <i>b</i>		Non orienté	Orienté (100) polarisation <i>b</i>	
1645 <i>mf</i>	1641 <i>mf</i>	1641 $\sigma$	A <sub>2</sub>	1204 <i>mf</i>	1209 <i>mf</i>	1,363
			B <sub>2</sub>	1201 <i>mf</i>	1200 <i>mf</i>	
1619 <i>f</i>	1618 <i>f</i>	1615 $\pi$	B <sub>1</sub>	1191 <i>tf</i>		1,359
			A <sub>1</sub>	1185 <i>tf</i>	1183 <i>f</i>	1,365
1607 <i>mf</i>	1603 <i>mf</i>	1603 $\pi$	A <sub>1</sub>			
			combinaison			
1584 <i>f</i>	1581 <i>f</i>	1581 $\pi$	A <sub>1</sub>	1173 <i>f</i>		1,350
	1565 <i>m</i>	1565 $\pi$	A <sub>1</sub>	1164 <i>f</i>	1168 <i>mf</i>	1,352
1562 <i>mF</i>		1557 $\sigma$	B <sub>2</sub>	1156 <i>tf</i>	1161 <i>F</i>	1,347
					1159 <i>F</i>	1,346
1507 <i>m</i>	1505 <i>mF</i>	1504 $\pi$	A <sub>1</sub>	1138 <i>mF</i>	1139 <i>F</i>	1,322
1496 <i>m</i>	1493 <i>m</i>	1492 $\sigma$	B <sub>2</sub>	1126 <i>m</i>	1126 <i>mF</i>	1,326
1427 <i>f</i>	1423 <i>mF</i>	1423 $\pi$	A <sub>1</sub>	1107 <i>f</i>		1,289
	1413 <i>m</i>	1414 $\sigma$	B <sub>2</sub>	1104 <i>f</i>	1105 <i>m</i>	1,287
					1101 <i>m</i>	1,283

## SPECTRES INFRAROUGE

401

1262 <i>f</i>					1010 <i>m</i>				1,249
1250 <i>mf</i>	1259 <i>mF</i>	1259 $\sigma$	$B_2$	$\rho$ NH <sub>2</sub>			1007 <i>m</i>	1008 $\sigma$	1,249
	1249 <i>m</i>	1248 $\pi$	$A_1$				1001 <i>m</i>	1003 $\pi$	1,244
1150 <i>m</i>			$A_2$		831 <i>mf</i>				1,384
1138 <i>m</i>	1135 $\epsilon p$		$B_1$		822 <i>mf</i>				1,384
1131 <i>m</i>	1131 <i>TF</i>	1131 $\sigma$	$B_2$	$\rho$ NH <sub>2</sub>	817 <i>mf</i>		818 $\epsilon p$	819 $\sigma$	1,381
	1128 <i>TF</i>	1128 $\pi$	$A_1$				813 <i>TF</i>	812 $\pi$	1,389
1112 <i>mF</i>			$A_2$		805 <i>f</i>				1,381
	1109 <i>TF</i>	1108 $\sigma$	$B_2$				801 <i>TF</i>	801 $\sigma$	1,383
1099 <i>F</i>	1100 <i>TF</i>		$B_1$	$\rho$ NH <sub>2</sub>	796 <i>f</i>		793 <i>TF</i>		1,387
	1097 <i>TF</i>	1097 $\pi$	$A_1$		792 <i>mf</i>		790 <i>TF</i>	790 $\pi$	1,389
981 <i>TF</i>			$A_2$		947 <i>TF</i>				1,036
	978 <i>F</i>	978 $\sigma$	$B_2$				945 <i>F</i>	946 $\sigma$	1,034
972 <i>F</i>	973 <i>F</i>		$B_1$	$\nu$ NN	942 <i>TF</i>				1,032
	970 <i>F</i>	970 $\pi$	$A_1$				941 <i>F</i>	941 $\pi$	1,031
539 <i>f</i>		539 $\pi$	$A_1$		389 <i>f</i>		388 <i>TF</i>	390 $\pi$	1,382
529 <i>mf</i>			$A_2$	torsion	384 <i>mf</i>				1,378
		517 $\sigma$	$B_2$					383 $\sigma$	1,376
	526 <i>F</i>		$B_1$				377 <i>TF</i>		

*a* Pour le composé deutérié, l'attribution s'applique aux groupements ND<sub>2</sub> et ND. Les fréquences des bandes dues aux autres espèces isotopiques sont: 1086, 1046, 1022, 956, 898, 888, 875, 860, 848, 837, 432 cm<sup>-1</sup> en infrarouge et 973, 951 cm<sup>-1</sup> en Raman.

*b* Pour une bande  $\pi$ , le moment de transition est parallèle à l'axe *c* du cristal. Pour une bande  $\sigma$ , le moment de transition est perpendiculaire à cet axe.

TABLEAU 4  
Spectres Raman et Infrarouge (1650–350 cm<sup>-1</sup>) du Cristal de Bromure d'Hydrazinium à 90 K

N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br	Attribution <sup>a</sup>		N <sub>2</sub> D <sub>3</sub> Br		Rapport isotopique
	Infrarouge <sup>b</sup>		Raman	Infrarouge <sup>b</sup>	
Non orienté	Orienté		Non orienté	Orienté	
	Polarisation <sup>c</sup>			Polarisation <sup>c</sup>	
1639 <i>f</i>	1640 ( <i>mf</i> )	$A_u$		1198 ( <i>mf</i> )	$\pi$
					1,369
					1,365
1629 <i>mf</i>	1629 ( <i>mf</i> )	$B_u$	1201 <i>mf</i>	1193 ( <i>f</i> )	$\sigma$
					1,365
			1189 <i>f</i>		1,370
			1181 <i>f</i>	1178 <i>d</i> ( <i>mf</i> )	
					1,362
1602 <i>mf</i>	1604 ( <i>f</i> )				
					1,363
1580 <i>tf</i>	1596 ( <i>f</i> )		1163 <i>f</i>	1171 <i>d</i> ( <i>mf</i> )	
					1,369
1563 <i>F</i>	1579 ( <i>m</i> )	$A_u$		1150 ( <i>mf</i> )	
	1571 ( $\sigma$ )	$B_u$			
					1,369
1496 <i>m</i>			1141 <i>F</i>		
					1,323
1488 <i>m</i>	1493 <i>e</i> ( <i>TF</i> )	$A_u$		1135 ( <i>mf</i> )	$\pi$
		$B_u$		1122 ( <i>m</i> )	$\sigma$
					1,324
1413 <i>mf</i>	1413 ( <i>m</i> )	$A_u$	1101 <i>mf</i>		
					1,283
					1,285
1407 <i>mf</i>	1402 ( <i>m</i> )	$B_u$	1097 <i>mf</i>	1099 ( <i>mf</i> )	$\pi$
					1,283
				1091 ( <i>mf</i> )	$\sigma$
					1,285

1251 <i>f</i>	1249 ( <i>F</i> )	$\sigma$	$B_u$	$\rho$ NH <sub>2</sub>	1005 <i>m</i>	1,245
	1242 ( <i>F</i> )	$\pi$	$A_u$		1001 ( <i>m</i> )	1,243
1242 <i>m</i>					999 <i>mf</i>	1,243
1117 <i>F</i>	1122 ( <i>f</i> )	$\sigma$	$B_u$		814 <i>d</i> ( <i>m</i> )	1,378
				$\rho$ NH <sub>2</sub>	811 <i>mf</i>	1,380
					808 <i>mf</i>	1,383
	1111 ( <i>TF</i> )	$\pi$	$A_u$		803 <i>d</i> ( <i>TF</i> )	1,383
1098 <i>F</i>	1102 ( <i>TF</i> )	$\sigma$	$B_u$		796 <i>d</i> ( <i>TF</i> )	1,384
1087 <i>F</i>				$\rho$ NH <sub>2</sub>	792 <i>mf</i>	1,386
					785 <i>mf</i>	1,385
	1085 ( <i>TF</i> )	$\pi$	$A_u$		781 <i>d</i> ( <i>TF</i> )	1,389
974 <i>TF</i>	974 ( <i>TF</i> )	$\sigma$	$B_u$		938 <i>d</i> ( <i>mf</i> )	1,038
969 <i>TF</i>	970 ( <i>TF</i> )	$\pi$	$A_u$	$\nu$ NN	934 <i>d</i> ( <i>mf</i> )	1,038
					934 <i>TF</i>	1,039
						1,037
506 <i>m</i>	518 ( <i>TF</i> )	$\pi$	$A_u$	torsion	385 <i>d</i> ( <i>TF</i> )	1,346
	511 ( <i>TF</i> )	$\sigma$	$B_u$		370 <i>d</i> ( <i>TF</i> )	1,380
					367 <i>m</i>	1,379

*a* Pour le composé deutérié, l'attribution s'applique aux groupements ND<sub>2</sub> et ND<sub>3</sub>. Les fréquences des bandes dues aux autres espèces isotopiques sont: 1035, 974, 962, 950, 914, 889, 862, 851, 838, 833, 423 cm<sup>-1</sup> en infrarouge et 973, 951 cm<sup>-1</sup> en Raman.

*b* Les intensités relatives, indiquées entre parenthèses, sont celles des bandes dans le spectre du cristal non orienté.

*c* Pour une bande  $\pi$ , le moment de transition est parallèle à l'axe *b* du cristal. Pour une bande  $\sigma$ , le moment de transition est perpendiculaire à cet axe.

*d* Fréquences obtenues avec le cristal non orienté.

*e* La polarisation des deux composantes est déduite du déplacement du maximum unique.

*f* Fréquences obtenues avec le cristal non orienté, la polarisation des deux composantes est déduite du déplacement du maximum unique obtenu avec le cristal orienté.

TABLEAU 5  
Spectres Raman et Infrarouge (3300–1900  $\text{cm}^{-1}$ ) du Chlorure d'Hydrazinium à 90 K

$\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$	Attribution <i>a</i>		$\text{N}_2\text{D}_5\text{Cl}$		Rapport isotopique
	Infrarouge <i>b</i>	<i>c</i>	Raman <i>b</i>	Infrarouge <i>b</i>	
3257 <i>mF</i>	3255 <i>F</i>		2440 <i>mF</i>		1,335
3247 <i>mF</i>			2432 <i>mF</i>	2432 <i>TF</i>	1,335
		3236			1,354
3187 <i>tf</i>	3187 <i>f</i>			2365 <i>f</i>	1,348
		3182			1,357
3143 <i>F</i>	3140 <i>F</i>		2314 <i>F</i>	2304 <i>F</i>	1,363
3042 <i>mf</i>	3032 <i>TF</i>		2281 <i>mf</i>	2282 <i>TF</i>	1,329
2996 <i>mf</i>			2256 <i>mf</i>	2257 <i>TF</i>	1,328
2959 <i>mF</i>	2945 <i>TF</i>		2234 <i>m</i>	2230 <i>TF</i>	1,329
			2191 <i>f</i>	2198 <i>TF</i>	
		2982			1,347
		2963			1,346
		2920			1,346
2906 <i>m</i>	2895 <i>TF</i>		2099 <i>mF</i>	2105 <i>TF</i> 2095 <i>TF</i>	1,379



	2862 <i>TF</i>	2838	2167 <i>f</i>	2167 <i>TF</i>	1,321
2834 <i>f</i>					
2822 <i>f</i>	2835 <i>TF</i>		2138 <i>f</i>	2140 <i>TF</i>	1,325
			2128 <i>tf</i>		1,326
2790 <i>f</i>			2081 <i>tf</i>		1,344
			2071 <i>f</i>		
		2748			
			2009 <i>tf</i>	1997 <i>F</i>	1,372
	2728 <i>F</i>		1979 <i>F</i>		1,342
	2618 <i>F</i>			1950 <i>F</i>	1,340
	2605		1946 <i>tf</i>	1942 <i>F</i>	

*TF*: très fort; *F*: fort; *mF*: moyennement fort; *m*: moyen; *mf*: moyennement faible; *f*: faible; *tf*: très faible.

*a* Pour le composé deutérié, l'attribution s'applique aux groupements ND, ND<sub>2</sub> et ND<sub>3</sub>.

*b* Toutes les autres bandes observées dans les spectres des fig. 1 et 2 sont dues à des combinaisons.

*c* Fréquences d'un cristal isotopique mixte contenant environ 7% de N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl dans N<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl.

*d* Fréquences de cristaux mixtes N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl-N<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl dont les taux isotopiques sont différents.

TABLEAU 6  
Spectres Raman et Infrarouge ( $3300 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ ) du Bromure d'Hydrazinium à 90 K

$\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$	Attribution <sup>a</sup>		$\text{N}_2\text{D}_5\text{Br}$		Rapport isotopique
	Raman <i>b</i>	Infrarouge <i>b</i> <i>c</i>	Raman <i>b</i>	Infrarouge <i>b</i> <i>c</i>	
3242 <i>F</i>			2430 <i>mF</i>		1,334
	3232 <i>TF</i>			2424 <i>TF</i>	1,333
3231 <i>mF</i>			2422 <i>mF</i>		1,334
		3215		2374	1,354
	3200 <i>f</i>				
3199 <i>f</i>			2385 <i>f</i>		1,341
	3177 <i>f</i>		2365 <i>f</i>	2373 <i>f</i>	1,339
3160 <i>mf</i>					1,336
		3175		2344	1,354
	3140 <i>TF</i>				
3139 <i>TF</i>			2309 <i>TF</i>	2311 <i>F</i>	1,357
3129 <i>F</i>	3125 <i>TF</i>				
	3053 <i>TF</i>			2296 <i>TF</i>	1,330
	3032 <i>TF</i>		2291 <i>mf</i>	2279 <i>TF</i>	1,330
3021 <i>m</i>			2272 <i>mf</i>		1,329
2994 <i>m</i>			2255 <i>mf</i>		1,328
2974 <i>d F</i>	2991 <i>TF</i>			2249 <i>TF</i>	1,330
2959 <i>d mF</i>			2233 <i>mf</i>		1,328
	2968 <i>TF</i>			2231 <i>TF</i>	1,330
		Combinations	2211 <i>d mf</i>	2210 <i>d F</i>	1,341

## SPECTRES INFRAROUGE

407

2909 <i>f</i>	2911 <i>mF</i>	3021	$\nu_{\text{NH}}$	2255	1,340
	2896 <i>mF</i>	2994	$\nu_{\text{NH}}$	2227	1,344
		2929	$\nu_{\text{NH}}$	2188	1,339
			$\nu_3\text{NH}_2$	2115 <i>mF</i>	1,376
				2090 <i>m</i>	1,387
2873 <i>f</i>				2182 <i>mF</i>	1,320
				2170 <i>mF</i>	
				2128 <i>mF</i>	1,334
		2832			
		2810			
2814 <i>f</i>					
2804 <i>f</i>	2809 <i>mF</i>				1,359
2750 <i>f</i>					1,355
	2739 <i>mF</i>		Combinaisons	1995 <i>f</i>	1,373
		2735			
		2724			
	2700 <i>mF</i>			1984 <i>f</i>	1,361
2697 <i>f</i>					1,348
2648 <i>f</i>					
	2646 <i>f</i>				
	2590 <i>mF</i>			1965 <i>f</i>	1,347
				1929 <i>mF</i>	1,343
2589 <i>f</i>				1929 <i>f</i>	1,342
				1920 <i>mF</i>	

*a, b, c* Voir Tableau 5.*d* Ces deux bandes résultent de la superposition d'une fondamentale et d'une combinaison qui se déplace par deutériation à 2211  $\text{cm}^{-1}$  (2210  $\text{cm}^{-1}$  en infrarouge).

TABLEAU 7

Fréquences moyennes ( $\nu$ ) des Vibrations Internes <sup>a</sup> et l'Écart Maximal <sup>b</sup>  $\Delta\nu$   
entre les Composantes <sup>c</sup> d'une Vibration Intramoléculaire des Halogénures d'Hydrazinium

Vibration	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl		N <sub>2</sub> D <sub>5</sub> Cl		N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br		N <sub>2</sub> D <sub>5</sub> Br	
	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$
$\nu_a$ NH <sub>2</sub>	3252	10 (3)	2436	8 (2)	3236	11 (3)	2426	8 (3)
$\nu_s$ NH <sub>2</sub>	3141	3 (2)	2309	10 (2)	3137	15 (4)	2310	2 (2)
$\delta$ NH <sub>2</sub>	1632	30 (4)	1193	26 (3)	1635	11 (4)	1195	12 (4)
$\omega$ NH <sub>2</sub>	1421	14 (3)	1104	6 (4)	1407	11 (4)	1096	10 (4)
$\rho$ NH <sub>2</sub>	1255	14 (4)	1005	9 (3)	1246	9 (4)	1002	6 (3)
$\nu_a$ NH <sub>3</sub>	3037	10 (2)	2268	25 (2)	3042	21 (2)	2264	30 (4)
$\nu_s$ NH <sub>3</sub>	2952	14 (2)	2216	36 (3)	2973	32 (4)	2220	23 (4)
$\nu_s$ NH <sub>3</sub>	2901	11 (2)	2100	10 (3)	2903	15 (3)	2102	27 (3)
$\delta_a$ NH <sub>3</sub>	1582	3 (2)	1171	5 (2)	1576	9 (3)	1156	13 (2)
$\delta'_s$ NH <sub>3</sub>	1561	8 (2)	1159	6 (2)	1563	0 (1)	1141	0 (1)
$\delta_s$ NH <sub>3</sub>	1500	15 (4)	1132	13 (2)	1492	8 (3)	1128	13 (3)
$\rho_a$ NH <sub>3</sub>	1139	22 (4)	821	19 (4)	1116	11 (3)	808	11 (4)
$\rho_s$ NH <sub>3</sub>	1104	15 (4)	797	15 (4)	1093	17 (4)	788	15 (4)
$\nu$ N-N	975	11 (4)	944	6 (4)	972	5 (4)	936	4 (4)
torsion	531	13 (3)	383	13 (4)	512	12 (3)	374	18 (3)

<sup>a</sup> Les fréquences à l'intérieur des paires  $\nu_a-\nu'_s$ ,  $\delta_a-\delta'_s$  et  $\rho_a-\rho_s$  sont interchangeables.

<sup>b</sup> La valeur  $\Delta\nu$  pour les vibrations  $\nu_a$  et  $\nu'_s$  des groupements NH<sub>3</sub><sup>+</sup> et ND<sub>3</sub><sup>+</sup> ne correspond pas nécessairement à l'effet de corrélation seulement à cause de la perturbation de ces fréquences par des combinaisons.

<sup>c</sup> Le nombre de composantes est indiqué entre parenthèses à côté de  $\Delta\nu$ .

vibrations  $\delta'_s$  et  $\delta_a$  NH<sub>3</sub> comme attendu. L'interprétation des bandes situées entre 1610 et 1550 cm<sup>-1</sup> pose par contre un problème. Dans cette région, seules deux vibrations fondamentales désignées par  $\delta'_s$  et  $\delta_a$  NH<sub>3</sub> sont attendues. L'écart entre ces deux fréquences est probablement assez faible et comparable à l'écart dû à l'effet de corrélation; en outre, des combinaisons peuvent apparaître intenses dans ce domaine. La bande à 1562 cm<sup>-1</sup>, très intense en Raman, est certainement due à l'une des deux fondamentales tandis que la seconde pourrait correspondre à la bande infrarouge à 1581 cm<sup>-1</sup> à cause de son dichroïsme comme on le verra plus loin. La fréquence vers 1603 cm<sup>-1</sup>, observée en infrarouge et en Raman, serait plutôt due à une combinaison, également à cause de son dichroïsme, ou bien cette fréquence correspond à une  $\delta$  NH<sub>3</sub> et la bande à 1581 serait alors une combinaison.

## 2. Effet de corrélation

*Chlorure d'hydrazinium* L'analyse du groupe facteur  $C_{2v}$  du cristal de  $N_2H_5Cl$  prévoit quatre composantes ( $A_1 + A_2 + B_1 + B_2$ ) pour chacune des vibrations intramoléculaires (Tableau 1). Nous proposons d'attribuer ces composantes, lorsqu'elles sont observées, en comparant les mesures du dichroïsme infrarouge d'un cristal orienté avec celles sur les poudres cristallines, examinées en absorption et en diffusion, comme il suit:

a) Cristal orienté—Nous avons étudié la face (100) du cristal, c'est-à-dire le plan  $bc$ , et nous avons orienté le vecteur électrique  $E$  de la lumière par rapport à l'axe  $c$  du cristal: dans une première expérience le vecteur  $E$  était parallèle à l'axe  $c$  et, dans une seconde, il lui était perpendiculaire (et donc parallèle à l'axe  $b$ ) (Fig. 1B). Les bandes parallèles ( $\pi$ ), intenses dans le premier spectre (trait continu) correspondent aux vibrations cristallines de type  $A_1$  dont le moment de transition est parallèle à l'axe  $c$ . Les bandes perpendiculaires ( $\sigma$ ), intenses dans le deuxième spectre (trait pointillé), correspondent aux vibrations de type  $B_2$  dont le moment de transition est parallèle à l'axe  $b$ .

b) Poudre cristalline - Infrarouge: Après avoir attribué les composantes de type  $A_1$  et  $B_2$  (Tableau 3), nous avons examiné le spectre infrarouge de la poudre. Lorsqu'on observe une troisième composante, c'est-à-dire une fréquence qui ne coïncide pas avec les fréquences du cristal orienté (100), on la fait correspondre au type de symétrie  $B_1$  interdit en absorption quand le plan  $bc$  du cristal est perpendiculaire au faisceau incident.

Raman: Si le spectre Raman de la poudre présente une bande dont la fréquence paraît assez différente des trois composantes identifiées en absorption, on peut l'attribuer au type de symétrie  $A_2$  interdit en infrarouge.

Les quatre composantes dues à l'effet de corrélation ont été ainsi attribuées pour la déformation  $\delta NH_2$ , les deux balancements  $\rho NH_3$  et la vibration de valence  $\nu N-N$ . Quatre composantes ont été également observées dans le cas des vibrations  $\delta_s NH_3$  et  $\rho NH_2$  mais seuls les types  $A_1$  et  $B_2$  ont été identifiés. Il en est de même pour les trois composantes du mode  $w NH_2$  et de la torsion où le dichroïsme infrarouge distingue les types de symétrie  $A_1$  et  $B_2$ .

Dans la région  $1610-1550\text{ cm}^{-1}$ , trois bandes parallèles et une perpendiculaire sont observées (Tableau 3). La paire  $1565 (\pi)-1557 (\sigma)$  est attribuée aux composantes  $A_1-B_2$  d'une vibration ( $\delta'_s$  ou  $\delta_a$ )  $\delta NH_3$ ; les deux autres à  $1603 (\pi)$  et  $1581 (\pi)$  correspondent sans doute à une autre fondamentale  $\delta NH_3$  et une combinaison. Sur le spectre du cristal de  $N_2D_5Cl$  orienté, on observe trois composantes à  $1168 (\pi)$ ,  $1162 (\pi)$  et  $1156 (\sigma)$  donnant des rapports isotopiques voisins de 1,35 si on considère la fréquence  $1581\text{ cm}^{-1}$  comme fondamentale. L'autre alternative attribuant la bande à  $1603\text{ cm}^{-1}$  à une fondamentale paraît moins favorable car dans ces conditions le rapport isotopique devient assez diffé-

rent (1,37) des autres (Tableau 3).

Le dichroïsme infrarouge du cristal deutérié  $N_2D_5Cl$  orienté de la même façon met en évidence également une composante  $\pi$  et une composante  $\sigma$  pour chaque doublet (Fig. 1, Tableau 3). L'ensemble des données du dérivé deutérié confirme l'attribution proposée: les rapports isotopiques, différents pour différentes vibrations intramoléculaires (entre 1,38 pour le mode  $\rho NH_2$  et 1,03 pour la vibration  $\nu N-N$ ), sont pratiquement les mêmes pour toutes les composantes d'une même vibration.

**Bromure d'hydrazinium** a) Dichroïsme infrarouge: La face (hOl) du cristal monoclinique de  $N_2H_5Br$  a été étudiée avec le vecteur  $E$  d'abord parallèle puis perpendiculaire à l'axe cristallographique  $b$ . Dans ces conditions, les bandes parallèles ( $\pi$ ) correspondent aux vibrations de type  $A_u$  dont le moment de transition est parallèle à cet axe (Tableau 2). Le moment de transition  $M_{ac}$  des vibrations de type  $B_u$ , d'autre part, est contenu dans le plan  $ac$ , c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe  $b$  ainsi que sa projection sur le plan (hOl) étudié. Par conséquent, chaque doublet infrarouge possède une composante  $\pi$  et une composante  $\sigma$  que nous attribuons respectivement aux vibrations de type  $A_u$  et  $B_u$ . Le spectre de la poudre cristalline présente les mêmes composantes comme attendu.

b) Spectre Raman: Si l'on peut attribuer les deux types  $A_u$  et  $B_u$  grâce au dichroïsme infrarouge, il n'en est pas de même pour les composantes  $A_g$  et  $B_g$  car on dispose seulement du spectre Raman de la poudre cristalline. Sur ce spectre on observe, dans la plupart des cas, un doublet pour chaque vibration intramoléculaire (Fig. 3). Les fréquences Raman, souvent très proches des fréquences infrarouge (Tableau 4), correspondent aux vibrations symétriques par rapport aux centres de symétrie du cristal, désignées par la lettre  $g$ , sans qu'on puisse distinguer les types  $A_g$  et  $B_g$ . Les résultats obtenus pour le dérivé deutérié confirment l'attribution proposée, le comportement des rapports isotopiques étant le même que dans le cas du chlorure d'hydrazinium.

#### D. Analyse des Spectres entre 1700 et 4000 $cm^{-1}$ ; Corrélations avec les Structures et Liaisons Hydrogène

Le spectre infrarouge du cristal  $N_2H_5Cl$  présente, entre 3300 et 2500  $cm^{-1}$ , un massif d'absorption très intense et large, possédant onze maximums, le spectre du cristal de  $N_2H_5Br$  lui est semblable (Fig. 4). Les spectres Raman de ces composés sont également assez complexes mais les bandes apparaissent beaucoup plus fines dans les mêmes conditions (Fig. 5). Nous utiliserons la méthode des cristaux mixtes isotopiques afin d'analyser ces bandes complexes. Les variations de l'intensité relative des bandes d'absorption infrarouge en fonction du taux de deutérioration nous permettent d'identifier les bandes dues aux espèces monohy-

drogénées  $\text{HD}_4\text{N}_2^+$  (au nombre de cinq) et celles dues à leurs homologues  $\text{H}_4\text{DN}_2^+$ . La Figure 4 représente, à titre d'exemple, les spectres des cristaux orientés contenant environ 7% de  $\text{N}_2\text{H}_5\text{X}$  dans 93% de  $\text{N}_2\text{D}_5\text{X}$ . Aucune nouvelle bande ni modification de fréquence n'est observée quand on augmente le taux de deutériation jusqu'à 97%. A ce stade, il existe 13% de molécules monohydrogénées, c'est à dire 2,6% de chacune des espèces non-équivalentes. Les effets de couplage intra- et intermoléculaire paraissent donc négligeables et l'on peut considérer que les bandes identifiées appartiennent aux ions  $\text{HD}_4\text{N}_2^+$  découplés. Nous discuterons successivement des régions  $3300\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  et  $3100\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  dues respectivement aux groupements  $\text{NH}_2$  et  $\text{NH}_3^+$ .

1. *Vibrations du groupement  $\text{NH}_2$*  a) Non-équivalence des liaisons N-H. — Les deux bandes intenses à  $3255$  et  $3140\text{ cm}^{-1}$  observées sur le spectre infrarouge de  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  sont attribuées respectivement aux vibrations  $\nu_a$  et  $\nu_s \text{NH}_2$ . Cette attribution paraît d'une part justifiée parce que le rapport isotopique de la première fréquence (1,33) est inférieur à celui de la deuxième (1,36) et l'intensité Raman de la première bande est plus faible que celle de la seconde (Fig. 5). D'autre part, la distinction entre les vibrations  $\nu_a$  et  $\nu_s$  n'est pas tout à fait rigoureuse car les deux liaisons N-H du groupement  $\text{NH}_2$  ne sont pas équivalentes comme le montre le spectre du cristal mixte isotopique (contenant environ 7% de  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  dans 93% de  $\text{N}_2\text{H}_5\text{D}$ ): dans ces conditions deux bandes fines persistent à  $3236$  et  $3182\text{ cm}^{-1}$  et nous les faisons correspondre aux vibrations  $\nu \text{NH}$  du groupement  $\text{NHD}$  dont les distances N-H doivent être légèrement différentes, de l'ordre d'un millièmètre d'angström. Les bandes analogues  $\nu \text{ND}$  sont identifiées à  $2390$  et  $2345\text{ cm}^{-1}$  (Tableau 5).

Les données spectroscopiques pour le cristal de bromure d'hydrazinium (Fig. 4, 5, Tableau 6) sont semblables, en ce qui concerne l'attribution des bandes  $\nu_a$  et  $\nu_s \text{NH}_2$  et la non-équivalence des liaisons N-H dans ce composé.

b) Effet de corrélation—Les deux composantes attendues sont observées pour chacune des vibrations  $\nu_a \text{NH}_2$  et  $\nu_s \text{NH}_2$  en Raman ( $A_g$  et  $B_g$ ) et pour la vibration  $\nu_s \text{NH}_2$  ( $A_u$  et  $B_u$ ) en infrarouge dans le cas du bromure d'hydrazinium tandis que pour le cristal de  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  seul le mode  $\nu_a \text{NH}_2$  donne naissance à un doublet Raman (Fig. 5). Aucune interprétation en termes de type de symétrie n'est proposée. Les bandes de faible intensité, entre  $3150$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$ , observées en absorption et en diffusion, ne sont pas dues aux vibrations fondamentales; elles correspondent sans doute à des combinaisons des vibrations  $\delta \text{NH}_2$ .

c) Liaison hydrogène—Le groupement  $\text{NH}_2$  vraisemblablement ne participe pas (ou participe très faiblement) à une liaison hydrogène en tant que donneur de proton: les fréquences  $\nu \text{NH}$  du chlorure sont supérieures aux fréquences  $\nu \text{NH}$  du bromure, ce qui rend une liaison  $\text{N-H}\cdots\text{X}^-$  peu probable, l'ion  $\text{Cl}^-$  étant meilleur accepteur de proton que l'ion  $\text{Br}^-$ . Cette conclusion est en accord avec les

distances intermoléculaires entre le groupement  $\text{NH}_2$  et l'anion déterminées par la diffraction de rayons X.<sup>3,4</sup>

2. *Vibrations du groupement  $\text{NH}_3^+$* . Le spectre infrarouge, entre 3100 et 2500  $\text{cm}^{-1}$ , du cristal de  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  paraît assez compliqué à cause des couplages intra-et intermoléculaires des vibreurs  $\nu\text{NH}$  des groupements  $\text{NH}_3^+$  et des combinaisons intenses. Nous commencerons donc par l'analyse du spectre considérablement plus simple du cristal isotopique mixte (trait continu de la Fig. 4).

a) Vibrations de groupement  $\text{NHD}_2^+$  et liaisons hydrogène—Les bandes dont l'intensité relative diminue quand le taux de deutériation croît sont le triplet 2982-2963-2920  $\text{cm}^{-1}$ , mal résolu et les bandes à 2838 et 2748  $\text{cm}^{-1}$ . Nous attribuons le triplet aux trois vibrations fondamentales  $\nu\text{NH}$  du groupement  $\text{NHD}_2^+$ , ce qui implique la non-équivalence des trois liaisons N-H, et les deux autres bandes aux combinaisons. Cette attribution se justifie en considérant le système des liaisons hydrogène dans le cristal; il en existe deux types: (1) une liaison hydrogène  $\text{NH}^+ \dots \text{N}$ , entre les groupements  $\text{NH}_3^+$  et  $\text{NH}_2$ , lie les cations en chaînes, avec une distance  $\text{N} \dots \text{N}$  de 2,95 Å et (2) des liaisons hydrogène  $\text{N-H}^+ \dots \text{Cl}^-$  dont les distances  $\text{N} \dots \text{Cl}$  les plus courtes sont de 3,12 Å.<sup>3</sup> Ces distances paraissent beaucoup trop longues pour que les bandes à 2838 et 2748  $\text{cm}^{-1}$  puissent correspondre aux vibrations  $\nu\text{NH}$ . Dans les cristaux d'imidazole<sup>9</sup> et de triazole,<sup>10</sup> par exemple, les longueurs  $\text{N} \dots \text{N}$  des liaisons hydrogène  $\text{N}-\text{H} \dots \text{N}$  sont respectivement de 2,86 Å et 2,82 Å et les fréquences  $\nu\text{NH}$  vers 2800<sup>11</sup> et 2720  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>12</sup> Dans le cristal de chlorure de pyridinium contenant la liaison hydrogène  $\text{NH}^+ \dots \text{Cl}^-$ , d'autre part, la fréquence  $\nu\text{NH}$  observée vers 2430  $\text{cm}^{-1}$  est reliée à la distance  $\text{N} \dots \text{Cl}$  de 2,95 Å.<sup>13</sup>

Le spectre du cristal mixte isotopique de bromure d'hydrazinium (Fig. 4 b) est assez semblable sauf que les composantes du triplet à 3021, 2994, 2929  $\text{cm}^{-1}$  sont mieux résolues et que les autres bandes présentent des doublets à 2832-2810  $\text{cm}^{-1}$  et 2735-2724  $\text{cm}^{-1}$ . Les fréquences fondamentales  $\nu\text{NH}$  du groupe  $\text{NHD}_2^+$  sont donc supérieures et les fréquences des combinaisons (dont les fondamentales sont des déformations) inférieures à celles du chlorure d'hydrazinium. Ceci indique que les liaisons hydrogène sont plus faibles dans  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$  que dans  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , comme l'on pouvait s'y attendre. La différence doit être plus importante pour les liaisons  $\text{N-H}^+ \dots \text{X}^-$  que pour les liaisons  $\text{NH}^+ \dots \text{N}$ ; on est donc tenté de faire correspondre les deux premières fréquences du triplet qui diminuent de 30 à 40  $\text{cm}^{-1}$  lorsqu'on substitue  $\text{Br}^-$  par  $\text{Cl}^-$ , aux liaisons  $\text{N-H}^+ \dots \text{X}^-$ . La troisième fréquence qui ne varie que de 9  $\text{cm}^{-1}$  dans les mêmes conditions serait alors due au groupement  $\text{N-H}^+ \dots \text{N}$ .

Les liaisons hydrogène  $\text{N-H}^+ \dots \text{X}^-$  dans ces composés sont relativement faibles comme le montrent les déplacements relatifs† de la fréquence  $\nu\text{NH}$  de 9 et 8% respectivement pour le chlorure et le bromure et les rapports isotopiques  $\nu\text{NH}/$



$\nu_{\text{ND}}$  (entre 1,34 et 1,35) proches de la valeur théorique. Rappelons qu'un abaissement considérable du rapport isotopique indiquant un effet isotopique positif est observé pour des liaisons hydrogène plus fortes dont le déplacement relatif est supérieur à 15%.<sup>15</sup>

b) Couplages intra-et intermoléculaires des vibreurs  $\nu_{\text{NH}}$  — On peut admettre que le couplage intramoléculaire (apparition des vibrations désignées comme  $\nu'_s$ ,  $\nu'_a$  et  $\nu_s \text{NH}_3$  par rapport au plan local du groupement  $\text{NH}_3^+$ ) fait éclater les fréquences  $\nu \text{NH}_3$  beaucoup plus que le couplage intermoléculaire (effet de corrélation). En effet, pour le groupement  $\text{NH}_2$ , l'écart des fréquences  $\nu_a \text{NH}_2$  —  $\nu_s \text{NH}_2$  est voisin de  $120 \text{ cm}^{-1}$  tandis que l'effet de corrélation ne dépasse pas  $15 \text{ cm}^{-1}$  (Tableaux 5 et 6). Dans ces conditions, les fréquences  $\nu \text{NH}_3$  doivent certainement rester comprises dans la région  $2950 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre Raman de  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  (Fig. 5) présente deux bandes intenses à  $2959$  et  $2906 \text{ cm}^{-1}$  sans doute dues aux vibrations fondamentales. La dernière est attribuée au mode  $\nu_s \text{NH}_3$  parce que sa fréquence est inférieure et son rapport isotopique supérieur à ceux de l'autre fondamentale (Tableau 5). Les bandes d'absorption très intenses à  $3032$ ,  $2945$  et  $2895 \text{ cm}^{-1}$  peuvent donc correspondre aussi aux vibrations  $\nu \text{NH}_3$ , la dernière étant l'équivalent  $\nu_s \text{NH}_3$  en infrarouge. Les autres bandes infrarouge et Raman dont les fréquences sont inférieures à celle de la vibration  $\nu_s \text{NH}_3$  sont par conséquent dues aux combinaisons. Signalons aussi que la description des vibrations  $\nu_a$ ,  $\nu'_s$  et  $\nu_s \text{NH}_3$  n'est pas rigoureuse: d'une part, les liaisons N-H ne sont pas équivalentes et d'autre part ces fréquences peuvent être perturbées par résonance de Fermi avec des combinaisons. Ces perturbations rendent l'interprétation de l'effet de corrélation moins certain (Tableau 7).

3. *Largeur et structure des bandes  $\nu \text{NH}$ .* La formation d'une liaison hydrogène A-H...B s'accompagne habituellement d'une augmentation très importante en intensité et en largeur de la bande d'absorption  $\nu \text{AH}$  qui parfois présente une structure complexe, riche en sous maximums; plusieurs hypothèses ont été suggérées pour expliquer ce phénomène.<sup>16</sup> Dans le cas des halogénures d'hydrazinium contenant des liaisons hydrogène relativement faibles, la largeur et la structure des bandes  $\nu \text{NH}$  infrarouge changent considérablement lorsqu'on passe du cristal isotopique mixte au cristal  $\text{N}_2\text{H}_5\text{X}$  pur (Fig. 4). En effet, la largeur  $\nu_{1/2}$  du massif d'absorption du cristal pur, dont les composantes sont mal résolues, est voisine de  $600 \text{ cm}^{-1}$  tandis que la largeur  $\nu_{1/2}$  d'une composante  $\nu \text{NH}$  du cristal mixte ne dépasse pas  $30 \text{ cm}^{-1}$ . Un des facteurs importants de l'élargissement serait donc le couplage intermoléculaire. La largeur intrinsèque ( $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ ) de la bande  $\nu \text{NH}$

†  $(\nu_0 - \nu)/\nu_0$  où  $\nu_0 = 3256 \text{ cm}^{-1}$ , fréquence  $\nu \text{NH}$  moyenne du cristal de tétraphénylborate d'anilinium.<sup>14</sup>

d'une liaison hydrogène, cependant, reste presque d'un ordre de grandeur supérieur à celui de la largeur ( $3\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ ) d'une composante bien résolue des bandes du cristal pur entre  $1700$  et  $500\text{ cm}^{-1}$ . La modification de la structure (sous maximums) du massif d'absorption s'explique par les couplages intra-et intermoléculaires d'une part et par la présence des combinaisons assez intenses, d'autre part. Pour le cristal pur les combinaisons peuvent être beaucoup plus nombreuses et apparaître dans toute la région  $3200\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$  tandis que pour le cristal mixte isotopique les fréquences des combinaisons binaires doivent être inférieures à  $2900\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité importante des combinaisons peut provenir des résonances de Fermi avec les fondamentales  $\nu\text{NH}_3$ ; on peut aussi admettre, par analogie avec l'hypothèse de Thompson et Pimentel<sup>17</sup> sur la bande  $2\delta\text{CH}$  du chloroforme, que les harmoniques ou combinaisons des vibrations de déformation du groupement  $\text{NH}_3^+$  possèdent un certain caractère de vibration de valence  $\nu\text{N-H}$  en ce qui concerne le comportement de leur intensité vis-à-vis de la liaison hydrogène. Les combinaisons peuvent donc aussi contribuer à l'élargissement du massif d'absorption infrarouge.

Les bandes Raman d'un cristal  $\text{N}_2\text{H}_5\text{X}$  pur sont beaucoup plus fines et mieux résolues et les combinaisons apparaissent considérablement plus faibles qu'en absorption (Fig. 5). La région  $\nu\text{NH}$  du spectre Raman est donc moins différente du reste du spectre qu'elle ne l'est en infrarouge. La largeur des bandes  $\nu\text{NH}$  varie entre  $20$  et  $40\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la résolution des composantes, elle est comparable à la largeur des bandes d'absorption  $\nu\text{NH}$  du cristal isotopique mixte.

## CONCLUSIONS

1) Les 15 vibrations intramoléculaires de l'ion  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  dans les cristaux de  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  et  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$  ont été identifiées. L'attribution proposée est différente de celle de Decius et Pearson<sup>1</sup> en ce qui concerne les vibrations de valence du groupement  $\text{NH}_3^+$  et de la torsion et plus détaillée pour les autres (Tableau 7).

2) L'étude des cristaux à basse température permet de mettre en évidence l'effet de corrélation résumé dans le Tableau 7. Très fréquemment quatre ou trois composantes des quatre attendues sont observées et seule la vibration  $\delta'_s\text{NH}_3$  ( $\text{ND}_3$ ) du bromure d'hydrazinium n'éclate pas. L'écart maximal entre les composantes varie, entre  $5$  et  $15\text{ cm}^{-1}$ , pour la plupart des dérivés hydrogénés et deutériés. Les valeurs plus élevées obtenues pour les vibrations de valence  $\nu\text{NH}_3$  sont moins certaines à cause des perturbations possibles par les résonances de Fermi avec des combinaisons.

3) Les distances  $\text{N-H}$  du groupement  $\text{NH}_2$  aussi bien que celles du groupement  $\text{NH}_3^+$  doivent être différentes comme le montrent les spectres des cristaux mixtes isotopiques.

4) Les liaisons hydrogène  $\text{N-H}^+ \dots \text{X}^-$  et  $\text{N-H}^+ \dots \text{N}$  sont faibles à moyennement fortes, caractérisées par un déplacement relatif de la fréquence  $\nu \text{NH}$  de 9 et 8% respectivement pour le chlorure et le bromure. Les interactions sont plus faibles dans le cristal de bromure, les fréquences de valence étant généralement plus basses et celles de déformation plus élevées que celles du chlorure (Tableau 7), ce qui concorde avec les distances intermoléculaires.<sup>3,4</sup>

5) La largeur et la structure du massif d'absorption  $\nu \text{NH}$  sont dues principalement aux couplages intra-et intermoléculaires d'une part et aux combinaisons d'autre part. L'intensité des combinaisons peut s'expliquer par résonance de Fermi avec les fondamentales et par un certain caractère  $\nu \text{NH}$  des combinaisons des déformations.

## REMERCIEMENTS

Nous adressons nos vifs remerciements à Mme Herpin qui a déterminé, par diffraction des rayons X, l'orientation des lamelles monocristallines utilisées dans l'étude du dichroïsme infrarouge.

Nous remercions également M. J. Lindgren pour sa participation du début de ce travail et M. F. Romain pour l'enregistrement des spectres Raman.

## Bibliographie

1. Decius, J. C. et Pearson, D. P., *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2436 (1953).
2. Evans, R. F. et Kynaston, W., *J. Chem. Soc.* 3151 (1963).
3. Sakurai, K. et Tomie, Y., *Acta Cryst.* **5**, 293 (1952).
4. Sakurai, K. et Tomie, Y., *Acta Cryst.* **5**, 289 (1952).
5. de Villepin, J. et Novak, A., à paraître.
6. Durig, J. R., Bush, S. F. et Mercer, E. E., *J. Chem. Phys.* **44**, 4238 (1966).
7. Theoret, A. et Sendorfy, C., *Spectrochim. Acta* **23A**, 519 (1967).
8. Dupuy, B., Thèse Bordeaux (1967).
9. Martinez-Carrera, S., *Acta Cryst.* **20**, 783 (1966).
10. Goldstein, P., Ladell, J. et Abowitz, G., *Acta Cryst.* **25**, 135 (1969).
11. Perchard, C. et Novak, A., *J. Chem. Phys.* **48**, 3079 (1968).
12. Foglizzo, R. et Novak, A., 3ème Conférence Internationale de Spectroscopie Raman, Reims (1972).
13. Foglizzo, R. et Novak, A., *J. Chem. Phys.* **50**, 5366 (1969).
14. Chevalier, P. et Sendorfy, C., *Can. J. Chem.* **38**, 2524 (1960).
15. Novak, A., *J. Chim. Phys.* **69**, 1615 (1972).
16. Vinogradov, S. N. et Linnell, R. H. *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand Reinhold Co., New York (1971), p. 59.
17. Thompson, W. E. et Pimentel, G. C., *Z. Elektrochem.* **64**, 748 (1960).