

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Frères Mentouri Constantine 1
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :

Série :

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Spécialité : Chimie Inorganique

Par

M. Rochdi Ghallab

Intitulée

**Synthèse, caractérisation et stabilité thermique de
nouveaux composés hybrides à base d'étain et de
dérivés de pyridine.**

Soutenue le : 27 - 10 - 2020

Devant le jury composé de

Pr. Chaouki BOUDAREN

Université des Frères Mentouri Constantine 1

Pr. Hocine MERAZIG

Université des Frères Mentouri Constantine 1

Pr. Abderrahim BENABBAS

Université Akli Mouhaned Oulhadj Bouira

Pr : Sofiane BOUACIDA

Université Larbi Benlamhidi Oum elbouaghi

Pr. Karim BOUCHOUIT

Ecole Normale Supérieure Assia Djebar de Constantine

Président

Directeur de thèse

Examineur

Examineur

Examineur

Dédicace

*A tous ceux qui, par un mot,
m'ont donné la force de continuer*

à tous ceux qui me sont chers et proches

A tous ceux qui m'aiment

je dédie ce travail.

REMERCIEMENTS

Ce travail est l'aboutissement d'un long cheminement au cours duquel j'ai bénéficié de l'encadrement, des encouragements et du soutien de plusieurs personnes, à qui je tiens à dire profondément et sincèrement merci.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude au directeur de cette Thèse, Pr. Hocine MERAZIG et Co-Directeur de thèse Pr. Georges DENES, pour leurs patiences, leurs disponibilité et surtout leurs judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Mes vifs remerciements vont également au président Pr. Chaouki BOUDAREN et aux membres du jury ; Pr. Abderrahim BENABBAS, Pr. Sofiane BOUACIDA et Pr. Karim BOUCHOUIT pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette thèse en acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Merci au Dr. Mehdi BOUTEBDJA, pour sa contribution technique dans ce travail.

Merci au Dr. Abdelatif BENSEGUENI pour ses nombreux conseils et ses suggestions toujours avisées.

Je remercie très chaleureusement mes collègues de l'Unité de Recherche CHEMS : Mr. Issam BOUDRAA, Mr. Hassene AYADI, Mr. Hamza HADJADI, Mme. Ahlem BOULKADID, Mme. Yasmina BOUAOUD et Mme. Nesrine BENAROUS pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté tout au long de ce travail.

Je désire aussi remercier les chercheurs et le personnel du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC Toulouse, France) qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réalisation de cette étude. Je tiens à remercier spécialement Pr. Jean-Claude DARAN, Pr. Eric MANOURY, Pr. Eric DEYDIER et Pr. Gabor MOLNAR pour le temps précieux qu'ils m'ont consacré afin de mener à bien ce travail.

Je tiens également à remercier Mme. Loubna CHETIBI et Mr. Charafeddine SEDRATI de l'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine.

Mes remerciements les plus vifs vont à mes sœurs, mon frère et mes chers neveux : Amdjed et Afnen.

Enfin, je remercie ma chère épouse pour son soutien quotidien indéfectible et son enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général.

Ces remerciements ne peuvent s'achever sans une pensée pour mes parents. Leur présence et leurs encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais.

Table des matières

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 2 |
| Chapitre I Généralités sur la chimie des composés hybrides et leurs propriétés | |
| I. Introduction | 6 |
| II. Définitions et généralités des matériaux hybrides organiques inorganiques | 6 |
| 1. Liaisons et interactions intermoléculaires | 7 |
| 2. Interactions ioniques | 8 |
| a. Interactions entre paires d'ions | 8 |
| b. Interactions ions-dipôles | 8 |
| 3. Interactions de Van der Waals | 9 |
| a. Effet de Keesom ou interactions dipôle-dipôle permanent | 9 |
| b. Effet d'induction de Debye | 9 |
| c. Effet de dispersion de London | 9 |
| 4. Interactions cations...systèmes π | 9 |
| 5. Interactions système π...système π | 9 |
| 6. Liaison halogène | 10 |
| 7. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires | 12 |
| III. Chimie des composés hybrides à base d'étain | 14 |
| IV. Applications potentielles des composés hybrides à base d'étain | 15 |
| 1. Transistors à effet de champ « FET » | 15 |
| 2. Diode électroluminescente « OILED » | 16 |
| V. Conclusion | 17 |
| Chapitre II Méthodes et techniques expérimentales | |
| I. Introduction | 22 |
| II. Méthodes de synthèse | 22 |
| 1. Synthèse par voie hydrothermale | 22 |

| | |
|--|-----------|
| 2. Synthèse par voie aqueuse | 23 |
| III. Produits de départ | 23 |
| IV. Techniques expérimentales | 25 |
| 1. Caractérisation par diffraction des rayons X | 25 |
| 2. Résonance magnétique nucléaire (RMN) | 27 |
| 3. Spectroscopie Raman | 28 |
| 4. Mesures thermogravimétriques | 29 |
| a. Principe et définitions | 30 |
| b. Déshydratation | 30 |
| 5. Mesures calorimétriques (DSC) | 31 |
| a. Principe et définitions | 31 |
| b. Mesures à vitesses de chauffe élevées (avantages et limites) | 32 |
| Chapitre III Synthèse et caractérisation du 4-amidinopyridinium hexachlorostannate(IV) monohydraté et du 3,5-dichloro-2(1H)-pyridinonium hexachlorostannate(IV) monohydraté | |
| I. Introduction..... | 35 |
| II. Synthèse et étude structurale du composé 4-amidopyridinium hexachlorostannate(IV) monohydraté..... | 35 |
| 1. Introduction | 35 |
| 2. Synthèse | 35 |
| 3. Résolution et affinement | 36 |
| 4. Description de la structure..... | 37 |
| III. Synthèse et étude structurale du composé 3,5-dichloro-2(1H)-pyridinonium hexachlorostannate(IV) monohydraté..... | 40 |
| 1. Introduction | 40 |
| 2. Synthèse | 40 |
| 3. Résolution et affinement | 40 |
| 4. Description de la structure..... | 42 |

| | |
|--|----|
| 5. Étude des liaisons hydrogène, des interactions intermoléculaires et des liaisons halogène | 43 |
| a. Cohésion des entités anioniques-molécules d'eau | 45 |
| b. Cohésion des entités cationiques | 46 |
| c. Cohésion cristalline tridimensionnelle | 47 |
| 6. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires | 47 |
| IV. Conclusion | 54 |
| Chapitre IV Synthèse et caractérisation du 4,4'-bipyridinium difluorotetrachlorostannate(IV) monohydraté, du 4,4'-bipyridinium hexachlorostannate(IV) et du (4-chloro-2,6-di[pyridin-3-yl]pyridinium hexachlorostannate(IV) | |
| I. Introduction | 57 |
| II. Synthèse et caractérisation de bipyridinium difluorotetrachlorostannate(IV) monohydraté | 57 |
| 1 .Introduction | 57 |
| 2. Synthèse | 57 |
| 3. Résolution et affinement | 57 |
| 4. Description de la structure | 59 |
| 5. Etude des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène | 61 |
| a. Cohésion des entités anioniques-molécules d'eau | 63 |
| b. Cohésion des entités cationiques | 63 |
| c. Cohésion cristalline tridimensionnelle | 64 |
| 6. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires | 64 |
| 7. Résultats d'analyse des propriétés calorimétriques (DSC) | 74 |
| III. Synthèse et caractérisation de 4,4'-bipyridinium hexachlorostannate(IV) | 74 |
| 1. Introduction | 74 |
| 2. Synthèse | 75 |

| | |
|--|-----|
| 3. Résolution et affinement | 75 |
| 4. Description de la structure | 77 |
| 5. Étude des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène | 79 |
| a. Cohésion des entités anioniques | 80 |
| b. Cohésion des entités cationiques | 81 |
| c. Cohésion cristalline tridimensionnelle | 82 |
| 6. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires | 82 |
| 7. Résultats d'analyse des propriétés calorimétriques (DSC) | 86 |
| IV. Synthèse et caractérisation de (4-chloro-2,6-di [pyridin-3-yl] pyridinium) hexachlorostannate(IV) | 87 |
| 1. Introduction | 87 |
| 2. Synthèse | 87 |
| 3. Résolution et affinement | 87 |
| 4. Description de la structure | 89 |
| 5. Étude des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène | 91 |
| a. Cohésion des entités anioniques | 93 |
| b. Cohésion des entités cationiques | 93 |
| c. Cohésion cristalline tridimensionnelle | 94 |
| 6. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires | 94 |
| 7. Résultats d'analyse des propriétés calorimétriques (DSC) | 100 |
| V. Conclusion | 100 |
| | |
| Chapitre V Synthèse et caractérisation du 4-carboxypyridinium hexachlorostannate(IV) monohydraté, du 2-aminopyridinium-3-ol hexachlorostannate(IV) et du 2-aminopyridinium hexachlorostannate(IV) | |
| I. Introduction | 104 |

| | |
|--|-----|
| II. Synthèse et caractérisation de 4-carboxypyridinium hexachlorostannate(IV) | |
| monohydrate | 104 |
| 1. Introduction | 104 |
| 2. Synthèse | 104 |
| 3. Caractérisation préliminaire par RMN | 104 |
| 4. Résultats de l'analyse par spectroscopie Raman | 105 |
| 5. Résolution et affinement | 106 |
| 6. Description de la structure | 107 |
| 7. Étude des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène | 109 |
| a. Cohésion des entités anioniques-molécules d'eau | 110 |
| b. Cohésion des entités cationiques | 111 |
| c. Cohésion cristalline tridimensionnelle | 111 |
| 8. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires | 112 |
| 9. Résultats d'analyse thermogravimétrique ATG | 119 |
| III. Synthèse caractérisation de 2-aminopyridinium-3-ol hexachlorostannate(IV) | 119 |
| 1. Introduction | 119 |
| 2. Synthèse | 119 |
| 3. Caractérisation préliminaire par RMN | 120 |
| 4. Résultats d'analyse par spectroscopie Raman | 120 |
| 5. Résolution et affinement | 121 |
| 6. Description de la structure | 122 |
| 7. Étude des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène | 124 |
| a. Cohésion des entités anioniques | 125 |
| b. Cohésion des entités cationiques | 126 |
| c. Cohésion cristalline tridimensionnelle | 127 |
| 8. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires | 127 |

| | |
|--|-----|
| 9. Résultats d'analyse thermogravimétrique ATG | 133 |
| IV. Synthèse et caractérisation de 2-aminopyridinium hexachlorostannate(IV) | 133 |
| 1. Introduction | 133 |
| 2. Synthèse | 134 |
| 3. Caractérisation préliminaire par RMN | 134 |
| 4. Résultats d'analyse par spectroscopie Raman | 134 |
| 5. Résolution et affinement de la structure | 135 |
| 6. Description de la structure | 136 |
| 7. Etude des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires | 138 |
| a. Cohésion des entités anioniques | 139 |
| b. Cohésion des entités cationiques | 140 |
| c. Cohésion cristalline tridimensionnelle | 140 |
| 8. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires | 141 |
| 9. Résultats d'analyse thermogravimétrique ATG | 146 |
| V. Conclusion | 146 |
| Conclusion générale | 151 |
| Annexe (I) | 154 |
| Annexe (II) | 157 |
| Annexe (III) | 160 |
| Annexe (IV) | 164 |
| Annexe (V) | 167 |
| Annexe (VI) | 172 |
| Annexe (VII) | 175 |
| Annexe (VIII) | 178 |

Introduction générale

Introduction générale

Le progrès technologique est le principal moteur du développement des civilisations. La découverte de nouveaux matériaux détermine le potentiel d'innovation du génie humain¹. Ainsi, depuis l'Antiquité, le progrès de la civilisation est étroitement lié à la nature des matériaux et équipements à portée humaine² et cela ne peut pas arriver sans découvrir de nouveaux matériaux. En ce sens, la science des matériaux est l'une des sciences appliquées les plus anciennes et les plus importantes, car son champ d'influence couvre presque toutes les branches des activités humaines³. La science des matériaux assure la connexion et l'interaction entre la recherche fondamentale et ses applications. Elle s'intéresse à la composition de toute la matière qui compose notre univers. Du fait de ces aspects, Cette science a permis la création d'un grand nombre de matériaux nouveaux et très utiles⁴. Actuellement, cette discipline donne naissance à des édifices plus ou moins complexes tels que les matériaux hybrides organiques inorganiques. Ces derniers associent certaines propriétés des matériaux inorganiques à certaines propriétés des polymères (ou molécules organiques). L'un des plus anciens composés hybrides trouvé par l'homme est le pigment « Bleu Maya », présent sur de nombreuses fresques et objets décorés de Mésoamérique (autour 800 av. J.-C.). Le bleu indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) se trouve incorporée dans des matrices argileuses (palygorskites mexicaines et espagnoles $(Mg, Al)_2 Si_4 O_{10} (OH)_4 \cdot (H_2O)$), permettant ainsi d'associer couleur de l'un et caractéristiques minérales de l'autre (résistance chimique, stabilité thermique et mécanique, orientation et mise en ordre)⁵. Le domaine d'application de ces matériaux est très large, tels que les propriétés électriques⁶, magnétiques⁷, optiques (optique non linéaire)⁸, électroluminescence⁹ et ionique¹⁰.

Les composés hybrides à base d'étain et de matrice organique ont fait l'objet de plusieurs publications ces dernières années et montrent leur importance dans plusieurs domaines (propriétés optiques, comportement thermique et semi-conduction électrique)¹¹.

Le travail de cette thèse fait partie de cette approche où nous nous sommes proposé d'incorporer des dérivés de la pyridine à l'étain afin d'obtenir des composés hybrides. L'aspect le plus important de cette étude est la connaissance de la structure cristalline et les diverses interactions entre les molécules.

Le manuscrit du présent travail est structuré en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente des généralités sur la chimie des composés hybrides et leurs propriétés. Cette partie porte sur une mise au point bibliographique qui permet de décrire d'une façon concise quelques perspectives historiques sur les matériaux hybrides hallogénométallique(IV). Un rappel théorique sur la liaison hydrogène, les différentes

interactions intermoléculaires, les liaisons halogène et leurs études qualitatives et quantitatives à partir de la surface d'Hirshfeld élaboré est apporté.

Le deuxième chapitre est relatif aux méthodes et techniques expérimentales. Il passe en revue une large bibliographie sur les méthodes de synthèses et les techniques d'analyse physico-chimique utilisées pour réaliser ce travail.

Le troisième chapitre porte sur l'étude structurale de deux composés hybrides obtenus par voie aqueuse. Il s'agit du **4-amidopyridinium hexachlorostannate(IV) monohydraté** et du **3,5-dichloro-2(1H) pyridinonium hexachlorostannate(IV) monohydraté**.

Le quatrième chapitre présente l'étude structurale et thermique de trois nouveaux composés hybrides à base d'étain et de polypyridine comme entité organique. Il s'agit du **bipyridinium difluorotetrachlorostannate(IV) monohydraté**, du **bipyridinium hexachlorostannate(IV)** et du **(4-chloro-2,6-di (pyridin-3-yl)pyridinium) hexachlorostannate(IV)**.

Le cinquième chapitre rassemble la synthèse, les études des structures cristallines ainsi que les caractérisations RMN, Raman et thermiques de trois nouveaux composés ; le **4-carboxypyridinium hexachlorostannate(IV) monohydrate**, le **2-aminopyridinium-3-ol hexachlorostannate(IV)** et le **2-aminopyridinium hexachlorostannate(IV)**.

Une conclusion générale clôture ce travail de recherche.

Des annexes contenant les tableaux de toutes les données des composés étudiés sont rapportées enfin de thèse.

Référence :

- [1]G. Lenski, “Power and Privilege: A Theory of Social Stratification”, Mc. Graw-Hill, New York (1984).
- [2]J. Chahine, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2011).
- [3]D. Beaudoin, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (2014).
- [4]M-E. Lacatus, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (2012).
- [5]M.Sanchez Del Rio et al. *Archaeometry*, 48, 115–130. (2006).
- [6]J.L Knutson, J.D Martin. & D.B Mitzi. *Inorg. Chem.* 44, 4699-4705. (2005).
- [7]C.Aruta., F.Licci, A.Zappettini, F.Bolzoni, F.Rastelli, P.Ferro & T.Besagni. *Appl. Phys. A*, 81. (2005).
- [8]D.B.Mitzi, C.B.Dimitrakopoulos. & L.L.Kosbar. *Chem. Mater.* 13,3728-3740. (2001).
- [9]K.Chondroudís & D.B.Mitzi. *Chem. Mater.* 11,645-650. (1999).
- [10]S.Haruo & S.Yuka. *Electrochemistry (Tokyo, Japan)* 72(2), 111-116. (2004).
- [11]D.B.Mitzi, D.R.Medeiros & P.R.Malenfant. *Inorg. Chem.* 41, 2134-2145. (2002).

Chapitre I

Généralités sur la chimie des
composés hybrides et leurs
propriétés.

I. Introduction

Depuis les années 1970, les composés hybrides ont été largement étudiés d'un point de vue cristallographique afin d'élucider leurs structures cristallines¹⁻¹⁰. Cependant, depuis la fin des années 1990, cette famille de matériaux attire de plus en plus l'attention en raison de ses propriétés optiques fascinantes, notamment dans le domaine de la lumière visible et même à température ambiante¹¹. Cela ouvre la voie à une variété d'applications potentielles. Ces applications incluent le développement de systèmes magnétiques¹², électroniques¹³, optoélectroniques^{14,15}, et optique non linéaire^{16,17}.

II. Définitions et généralités des matériaux hybrides organiques inorganiques

Nous définissons les matériaux hybrides comme des systèmes organominéraux, dans lesquels l'un des composants organiques ou inorganiques est dans le domaine de taille compris entre un dixième de nanomètre et dix nanomètres (nanocomposites)¹⁸.

Dans la structure nanométrique, le degré d'organisation ou les propriétés du matériau hybride dépendent non seulement de la somme des contributions des deux composants, mais également de l'interaction des deux composants de base à l'interface hybride¹⁹. L'un des défis dans le domaine des matériaux hybrides est le contrôle de l'interface inorganique-organique. Par conséquent, en étudiant la nature des différentes interactions qui peuvent exister dans cette jonction inorganique-organique, une classification des matériaux hybrides en deux grands groupes est proposée²⁰.

– **Les hybrides de classe (I)** : Correspond à un système dans lequel les composants organiques et inorganiques interagissent via des liaisons faibles (forces de van der Waals, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes-hydrophiles ou électrostatiques). Ils sont généralement obtenus en mélangeant dans le même solvant précurseur du réseau minéral et des molécules organiques.

– **Les hybrides de classe (II)** : correspond à des matériaux hybrides dans lesquels ces composantes sont liées par des liaisons chimiques covalentes ou iono-covalentes.

Dans le processus de cette thèse, nous nous intéressons aux composés hybrides de classe I à base de chlorure et de fluorure d'étain comme entité minérale et dérivées de pyridine comme matrice organique.

1. Liaisons et interactions intermoléculaires

Selon leur énergie, leur direction et leur géométrie, les interactions intermoléculaires se divisent en plusieurs catégories : liaisons hydrogène, liaisons ioniques, interactions de Van der Waals, liaisons halogènes, etc.

1. Liaison hydrogène

Découverte depuis environ 100 ans, la liaison hydrogène a été utilisée à l'origine pour décrire la structure de l'eau et expliquer ses propriétés. Actuellement, cette liaison est l'interaction la plus connue en chimie supramoléculaire et fait aujourd'hui l'objet de multiples publications et ouvrages²¹⁻²⁵. C'est une interaction spéciale, faible de type dipôle-dipôle qui existe entre un atome portant un hydrogène et un autre atome ou groupement possédant un ou plusieurs doublets d'électrons libres ou des électrons π polarisables. Sa géométrie a été largement étudiée par la diffraction de rayons X et par des méthodes statiques. Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur.

L'atome portant l'hydrogène est appelé donneur de pont hydrogène (D) tandis que celui possédant le ou les doublets électroniques disponibles est désigné accepteur de pont hydrogène (A), figure (1). Basés sur leur géométrie, trois différents types de liaisons hydrogène sont connus :

– **La liaison hydrogène simple** : Il s'agit d'un arrangement D-H...A avec un angle de déviation proche de 180° , impliquant deux centres (un centre donneur et un centre accepteur) et un total de quatre électrons participant à l'interaction, comme le montre la figure (1-a).

– **La liaison hydrogène composée** : Lorsque trois ou quatre centres sont joints, le lien est appelé une bifurcation ou trifurcation sur la figure (1-b-c-d), respectivement.

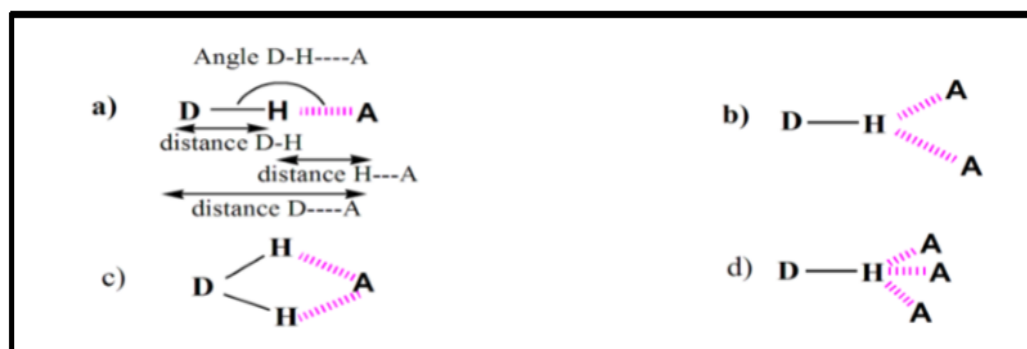


Figure (1) Représentation schématique des différents types de liaison hydrogène.

Pour la formation des liaisons hydrogène, deux critères importants doivent être pris en compte : l'énergie associée à la liaison hydrogène et la géométrie de la liaison hydrogène impliquant la distance et la direction²⁶, C'est une interaction directionnelle. La force de ces liaisons est généralement déterminée par l'électronégativité des atomes donneurs et accepteurs impliqués dans l'interaction. Jeffrey a divisé les liaisons hydrogène en trois grandes catégories en fonction de leur énergie et de leur direction de liaison en 1997²⁷. En raison de ses diverses et excellentes propriétés, les liaisons hydrogène ont été utilisées dans la synthèse de supramolécules dans différentes stratégies telles que les stratégies moléculaires.

La liaison hydrogène joue un rôle important dans les propriétés physiques des composés organiques (point de fusion et d'ébullition, solubilité, etc.), mais joue également un rôle important dans leur réactivité (acidité).

2. Interactions ioniques

Ces interactions jouent un rôle vital dans les systèmes supramoléculaires synthétiques et de nombreux processus biologiques. Ils se forment entre des molécules chargées par la loi de Coulomb. Ils se présentent sous plusieurs formes :

a. Interactions entre paires d'ions

Ce sont les interactions électrostatiques les plus fortes. Ils dépendent largement de la constante diélectrique du milieu, et leur potentiel est inversement proportionnel à la distance. Ils ne bénéficient d'aucune orientation privilégiée et peuvent être considérés comme une interaction à longue distance.

b. Interactions ions-dipôles

Ces interactions se forment entre les atomes polaires et les ions, et elles sont également liées à la distance ($1/r^2$). La capture de cations métalliques (comme les ions K^+) dans les éthers couronnes en est un bon exemple. Ces ions interagissent avec l'atome d'oxygène de l'éther couronne.

3. Interactions de Van der Waals

Ce sont des interactions entre des molécules neutres via des dipôles permanents et / ou des dipôles induits. Ces forces comprennent l'effet Keesom, l'effet d'induction Debye et l'effet de diffusion de Londres.

a. Effet de Keesom ou interactions dipôle-dipôle permanent

Ces forces se produisent lorsque les centres de gravité des charges positives et négatives dans les molécules neutres ne coïncident pas. Ils sont orientés et peuvent avantageusement orienter les molécules liées.

b. Effet d'induction de Debye

Ce sont les interactions entre les dipôles permanents et les dipôles induits. Leur formation est généralement due à la déformation du nuage d'électrons de l'atome à l'approche d'un dipôle permanent.

c. Effet de dispersion de London

Ce sont les interactions entre deux dipôles inductifs. Ces interactions existent entre des molécules polaires, qui peuvent présenter des moments dipolaires instantanés dus au déplacement d'électrons dans les molécules.

4. Interactions cations...systèmes π

Ces interactions se produisent généralement entre le cation et le système π de la structure aromatique. Ils jouent un rôle important dans le repliement des protéines, la transduction du signal neuronal, la fonction de certains canaux ioniques et d'autres phénomènes biologiques²⁸. Certains auteurs ont étudié les derniers exemples de composés supramoléculaires qui démontrent l'interaction du système cation- π ²⁹.

5. Interactions système π ...système π

De même, ces interactions entre les systèmes π sont courantes dans les systèmes aromatiques et sont impliquées dans la reconnaissance moléculaire des protéines et de certains composés supramoléculaires. Ils se présentent sous deux configurations stables : en forme de T et en configuration parallèle de déplacement, comme le montre la figure (2). Ils sont principalement

de nature électrostatique et ont été utilisés pour synthétiser certains types de composés supramoléculaires Rotaxane³⁰ et Caténane³¹.

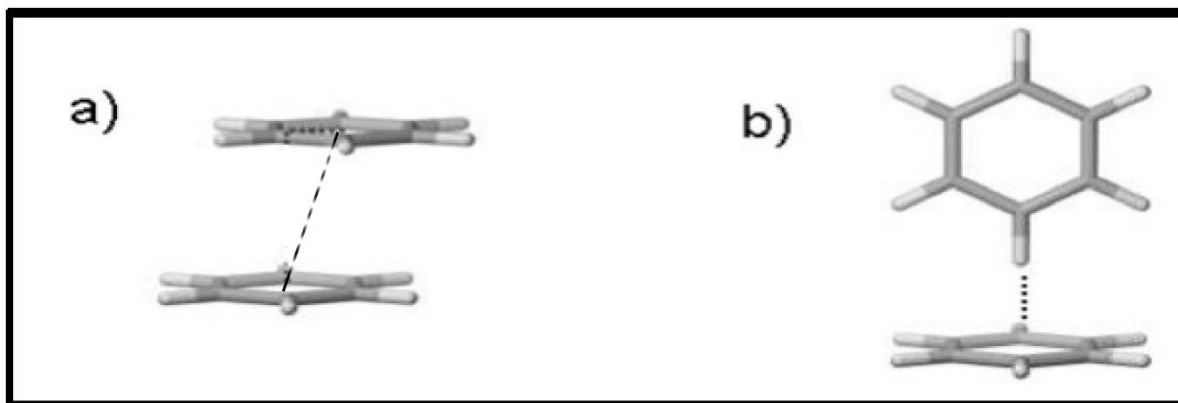


Figure (2) Différentes configurations des interactions $\pi \dots \pi$.

En plus de toutes ces interactions, il existe d'autres facteurs qui affectent la formation de réseaux à l'état solide : les interactions hydrophobes favorisent les molécules proton/polaire et non protonique/non polaire sur des surfaces énergétiquement défavorables, les liaisons halogènes³², qui représentent des forces rencontrées aussi dans l'ingénierie cristalline.

6. Liaison halogène

La présence de l'interaction halogène dans la littérature scientifique a été ainsi plus discrète et a été plus tardive que dans le cas du pont hydrogène. Les travaux de Politzer et Murray dans les années 1990 ont apporté une contribution significative en décrivant la région électrophile impliquée dans une liaison halogène, région que l'on nomme le trou sigma³³ figure (3).

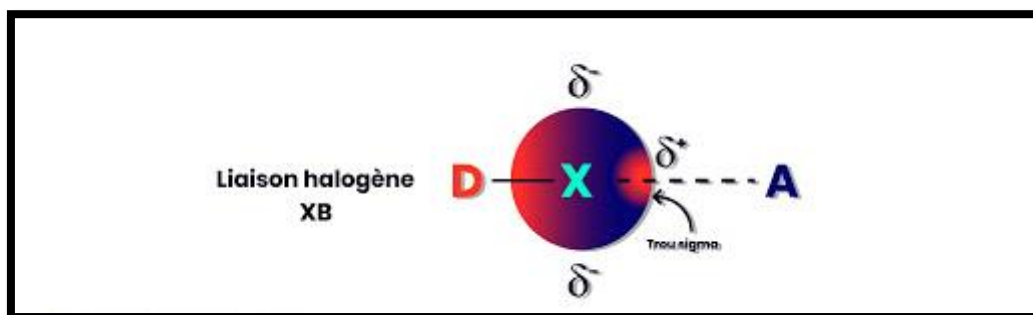


Figure (3) Représentation schématique de la liaison halogène.

Tout comme la liaisons hydrogène, les énergies impliqués peuvent être très variables allant par exemple de 10kJ/mol (exemple un contact $N \dots Cl$) à 150 kJ/mol (exemple un contact $I_2 \dots I$)³⁴.

Actuellement, il n'y a pas encore de définition officielle de l'IUPAC, mais bien une recommandation de 2013 qui a pris naissance lors d'un projet qui a débuté en 2009. Ce projet a été initié par le groupe de l'IUPAC afin de mieux comprendre et classifier les interactions intermoléculaires impliquant les atomes d'halogènes. La définition proposée pour la liaison halogène selon les recommandations IUPAC de 2013. La liaison halogène est une interaction non-covalente qui est formée entre un atome halogène et un accepteur ou un donneur d'électrons. Parmi les différents types d'interactions intermoléculaires, la liaison halogène est l'une des plus directionnelles qui existent. Elle est aussi efficace que la liaison hydrogène pour guider l'assemblage moléculaire, ce qui est mis à profit dans les domaines de l'ingénierie cristalline et de la chimie supramoléculaire, car l'orientation des molécules à l'état solide peut se prédire raisonnablement. Ainsi, par exemple, la liaison halogène est utilisée dans le développement de nouveaux conducteurs moléculaires³⁴.

L'origine de cette interaction a été associée à l'anisotropie de la distribution électronique autour du noyau de l'halogène. Cet effet, appelé « polar flattening » figure (4), induit un rayon atomique effectif plus petit le long de l'axe de la liaison D–Hal que dans le plan perpendiculaire à cette direction, la distribution électronique si particulière de l'atome d'halogène conduit à des régions électrophiles (δ^+) selon la direction D–Hal et nucléophiles (δ^-) dans le plan perpendiculaire à cette direction, ce qui gouverne son interaction anisotrope avec l'environnement.

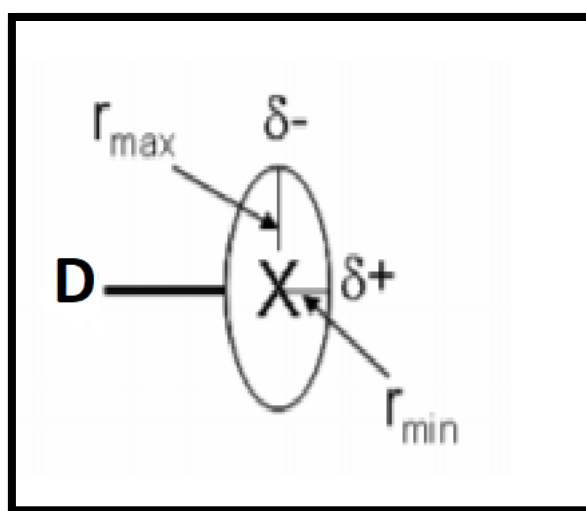


Figure (4) Distribution anisotrope de la densité électronique autour de l'atome halogène, aussi appelé « polar flattening effect ».

7. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires

Pour l'étude qualitative quantitative des interactions entre les cations et les anions. On a utilisé la surface d'Hirshfeld³⁵ et ces empreintes bidimensionnelles calculées à l'aide du programme CrystalExplorer³⁶. Puisque la longueur de liaison dans ce programme est normalisée entre la longueur de liaison obtenue par la diffraction des rayons X et la longueur de liaison obtenue par la diffraction neutronique, ce programme considère toute valeur de 1.083 Å pour toute liaison C-H. Dans le cas de la diffraction des rayons X, la longueur de la liaison C-H varie entre 0.950 et 1.000 Å. C'est une différence significative de près de 14%.

Les liaisons N-H et O-H ont la même longueur, qui est respectivement de 1.009 et 0.983 Å. Que la méthode de détermination de la structure soit utilisée ou non, des surfaces représentatives doivent être générées pour promouvoir cette normalisation. Ce processus révèle des contacts impliquant des atomes d'hydrogène, où la distance observée entre les atomes est supérieure à la somme des rayons de Van der Waals de ces atomes.

La longueur de la liaison C-H mesurée par diffraction des rayons X est définie comme la limite de contact étroit lorsque la surface d'Hirshfeld est analysée pour trouver un contact qui n'est pas observé dans d'autres conditions.

Afin de caractériser les interactions intramoléculaires, et mettre en évidence les interactions non covalentes de type C-H... π , halogène...halogène, C-halogène...H et de type π ... π qui se produisent dans l'arrangement.

Nous utilisons la représentation d_{normale} . Les zones rouges identifiés correspondent à un contact étroit. La zone blanche marque l'endroit où la distance séparant les atomes adjacents est proche de la somme des rayons de Van der Waals des atomes considérés. Les zones bleues indiquent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir les uns avec les autres, figure (5).

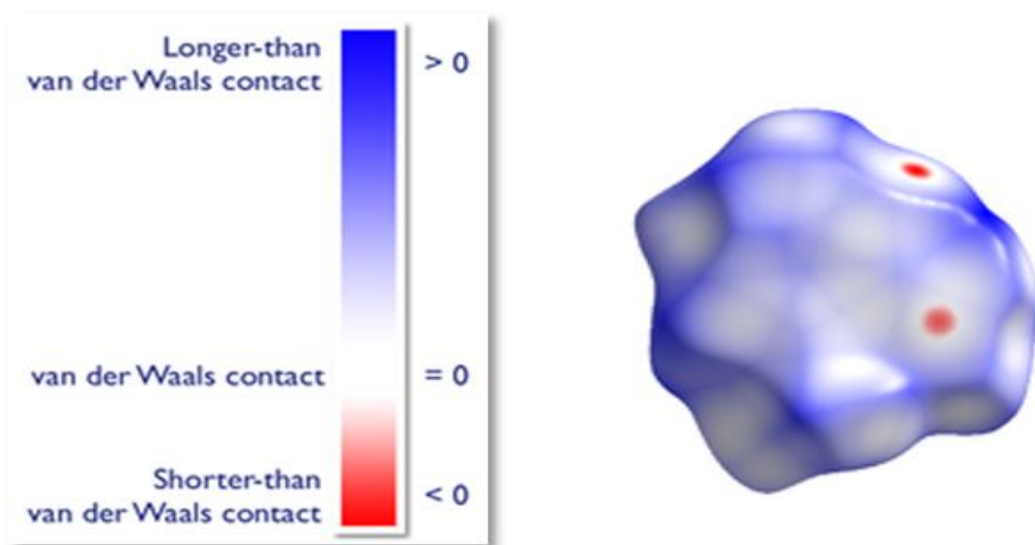


Figure (5) Couleurs du mode de représentation d_{norm} .

La présence des triangles rouge et bleu adjacents en employant Shape index comme mode de représentation. Démontre la présence d'interactions de type $\pi \dots \pi$ et Y-X... π , figure (6).

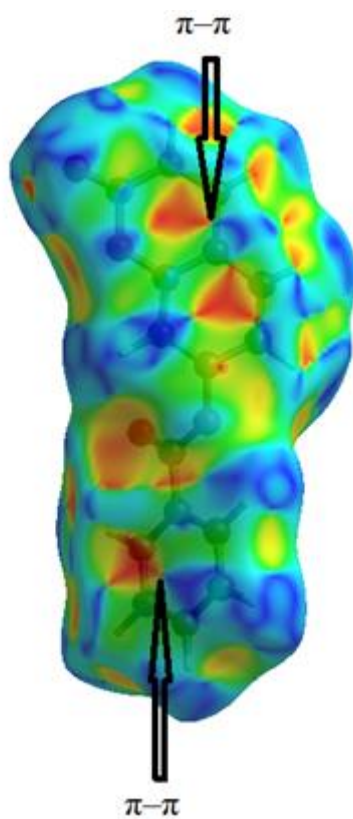


Figure (6) Mode de représentation Shape index.

Dans l'empreinte digitale 2D (figure 7), les points sont affichés en bleu. Lorsque la densité des points augmente dans une zone spécifique du graphique, le dégradé de couleur du bleu au rouge au vert illustre la densité des points. Les points gris clair n'aideront pas l'analyse.

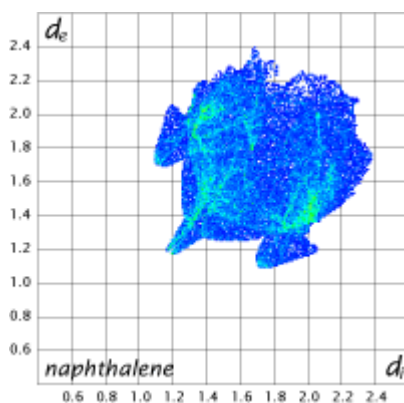


Figure (7) Empreinte digitale 2D.

III. Chimie des composés hybrides à base d'étain

Il existe de nombreux sels métalliques(IV) halogénés organiques rapportés dans la littérature. En raison de leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes, ils ont connu un développement considérable et font l'objet de nombreux travaux dans divers domaines.

Les éléments (Sn(II) et Pb(II)) ont une paire libre, et ils jouent un rôle très important dans leur coordination et la structure cristalline qui en résulte. En fait, la tridimensionnalité du ligand libre est indiquée par le degré de distorsion de la coordination et le changement brusque de la longueur de la liaison métal-halogène^{37,38}.

La structure connue du halogénostannate est basée sur la disposition différente des octaèdres SnX_6^{2-} (X est un halogène). On peut considérer l'association d'octaèdres SnX_6^{2-} , bidimensionnels (2D) ou tridimensionnels (3D) en fusionnant des arêtes, des sommets, des arêtes et des sommets ou des faces se terminant par une structure à une dimension nulle (0D), ou unidimensionnelle (1D).

Compte tenu de la grande différence dans la structure des organométalliques(IV), nous avons aligné la direction de synthèse avec le chlorate d'étain et l'acide chlorhydrique, qui couvrent une grande variété de propriétés, telles que les propriétés électriques^{39,40} et optiques (non- Optique linéaire)^{41,42}.

Cela explique l'intérêt croissant que leur porte la communauté mondiale de la recherche au cours des deux dernières décennies.

IV. Applications potentielles des composés hybrides à base d'étain

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques présentent diverses propriétés intéressantes. En effet, les propriétés des différents composants, telles que la flexibilité de la partie organique ou la stabilité thermique et la rigidité de la partie inorganique, peuvent être combinées dans un même matériau par synergie. Le but est d'obtenir plus de propriétés que la simple somme des propriétés initiales : synergie organique/inorganique.

1. Transistors à effet de champ « FET »

Parmi les caractéristiques liées aux hybrides inorganiques-organiques, la plus intéressante est sans aucun doute la semi-conductivité du iodate stannate⁴³⁻⁴⁵. En 1999, D. B. Mitzi a fait un rapport sur le transistor à effet de champ (FET) fait du film cristallin composé $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_3\text{]}_2\text{SnI}_4$.

Ce matériau est une pérovskite hybride organique inorganique bidimensionnelle, qui combine les propriétés électroniques d'un composé hybride à haute dimension $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3)$ ⁴⁶ et les avantages d'être formé à partir d'une solution à température ambiante. Matériau organique pur⁴⁷. Utilisé comme couche semi-conductrice sur les dispositifs TF-FET figure (9), le matériau a une valeur de mobilité allant jusqu'à $0.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le faire atteindre le niveau de silicium amorphe ($0.1\text{-}1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette valeur est de deux ordres de grandeur inférieure à la valeur obtenue par la pérovskite hybride tridimensionnelle $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ⁴⁸ à comportement métallique, mais l'effet de réduction de dimensionnalité et la présence de la couche organique entre les feuilles de pérovskite rendent ce matériau semi-conducteur.

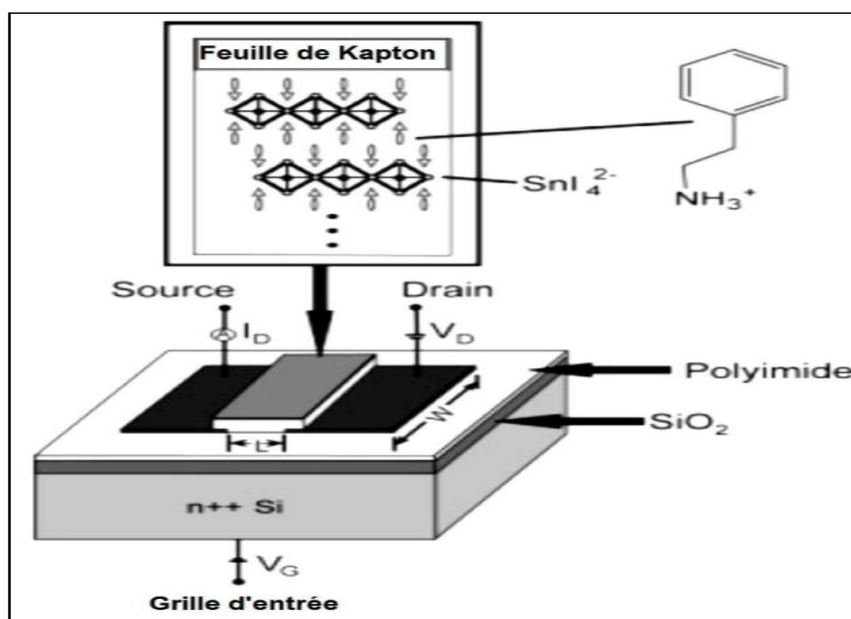


Figure (8) Schéma d'un transistor à effet de champ (FET) réalisé à partir d'une pérovskite hybride organique inorganique $[C_6H_5-(CH_2)_2-NH_3]_2SnI_4$ comme semi-conducteur⁴⁵.

2. Diode électroluminescente « OILED »

Les propriétés photoélectriques fascinantes de la pérovskite hybride les ont rendus très intéressés par la fabrication de diodes électroluminescentes «LED». Les transitions d'excitons associées à la charpente inorganique de la pérovskite provoquent une luminescence très intense, qui peut être contrôlée par la substitution de différents métaux ou atomes d'halogène dans la structure. Ces propriétés optiques rendent ces matériaux très adaptés à la fabrication de dispositifs électroluminescents.

La célèbre société IBM semble attacher une grande importance à la méthode des matériaux mixtes. Il améliore les connaissances professionnelles des projets de chimie inorganique électronique en contrôlant les principaux matériaux nanométriques, améliorant ainsi les performances de ces appareils, et offre de bonnes performances d'électroluminescence à température ambiante. La figure (9) montre un hybride de pérovskite ($C_{20}H_{22}S_4N_2$) $[PbCl_4]$ produit par IBM en tant que diode électroluminescente⁴⁵.



Figure (9) Dispositif « OILED » opérationnel basé sur la pérovskite hybride ($C_{20}H_{22}S_2N_2$) [$PbCl_4$] comme matériau émetteur⁴⁵.

V. Conclusion

Nous pouvons rappeler que les matériaux hybrides inorganiques-organiques sont, comme leur nom l'indique, obtenus par la combinaison d'entités organiques et inorganiques aux propriétés différentes. Dans le cas de la polyvalence, grâce à cette synergie, les attributs peuvent être améliorés, inhibés ou même combinés. L'assemblage contrôlé de deux composants est très approprié pour créer de nouveaux systèmes multifonctionnels, où les attributs de chaque sous-réseau peuvent coexister ou interagir, en donnant de nouvelles propriétés physiques ou biologiques, ce qui peut conduire à de nouvelles applications. Ces dernières années, de nombreux exemples de ces solides ont été découverts. Dans une certaine mesure, la combinaison de la chimie organique et inorganique offre d'innombrables possibilités.

Références

- [1]G. Chapuis, H. Arend and R. Kind, *phys. status. solidi. (a)*. 31 (2), 449-454 (1975).
- [2]G. Heger, D. Mullen and K. Knorr, *phys. status. solidi. (a)*. 31 (2), 455-462 (1975).
- [3]W. Depmeier, J. Felsche and G. Wildermuth, *J. Solid State. Chem.* 21 (1), 57-65 (1977).
- [4]R. Blinc, B. Žekš and R. Kind, *Phys. Rev. B.* 17 (8), 3409-3420 (1978).
- [5]R. Kind, R. Blinc and B. Žekš, *Phys. Rev. B.* 19 (7), 3743-3754 (1979).
- [6]R. Mokhlisse, M. Couzi and P. L. Loyzance, *J. Phys. C. Solid State.* 16 (8), 1367 (1983).
- [7]Y. Abid, M. Kamoun, A. Daoud and F. Romain, *J. Raman Spectrosc.* 21 (11), 709-716 (1990).
- [8]F. Romain, A. Lautié, Y. Abid and C. Grabielle-Madelmont, *Thermochim. Acta.* 204 (1), 157-165 (1992).
- [9]Y. Abid, *J. Phys-Condens Mat.* 6 (32), 6447 (1994).
- [10]S. Kammoun, M. Kamoun, A. Daoud and F. Romain, *phys. status. solidi (a)*. 156 (2), 317-329 (1996).
- [11]D. B. Mitzi, K. Chondroudis and C.R.Kagan, *IBM J. Res. & Dev.* 45 (1), 29-45 (2001).
- [12]T. Kataoka, T. Kondo and R. Ito, *Phys. Rev. B.* 47 (4), 9 (1993).
- [13]C. Kagan, D. Mitzi and C. Dimitrakopoulos, *Science.* 286 (5441), 945-947 (1999).
- [14]D. B. Mitzi, K. Chondroudis and C.R.Kagan, *IBM J. Res. & Dev.* 45 (1), 29-45 (2001).
- [15]T. Gebauer and G. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (7), 1124-1128 (1999).
- [16]W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, I. Rau, F. Kajzar and B. Sahraoui, *Adv. Mater.* 20 (5), 1013-1017 (2008).
- [17]N. Louvain, N. Mercier and F. Boucher, *Inorg. Chem.* 48 (3), 879-888 (2008).
- [18]C. Sanchez, « Matériaux hybrides », *Leçon Inaugurale, Jussieu* (1994).

- [19] C. Sanchez, "Functional Hybrid Materials", Ed P. Gomez Romero, Wiley Interscience (2003).
- [20] C. Sanchez and F. Ribot, *New J. Chem*, 18, p 1007 (1994).
- [21] Pauling, L., *The nature of the chemical bond*. Ithaca, NY: Cornell University Press. (1939).
- [22] A. George, Jeffrey, *An introduction to hydrogen bond*. Oxford University Press, Inc. (1997).
- [23] Stevens, E.D., *Acta Cryst B*34:544-51. (1978).
- [24] Jeffrey, G. A., J.R. Ruble, R.D. McMullan, D.J. Defrees, J.S. Binkley, and J. A. Pople, *Acta-Cryst B*37: 1885-90, 1981. (1981).
- [25] Jeffrey, G.A., and M. S. Shen, *J.Chem.Phys.* 57:56-61, 1972. (1972).
- [26] A. Duong, *Thèse de Doctorat, Université de Montréal* (2011).
- [27] Y. Jean, «Les orbitales moléculaires dans les complexes», Editions de l'école polytechnique. ISBN 2 10007921 2. (2006).
- [28] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 10 887-10 893.(2002).
- [29] L.M. Klivansky, G. Koshkakarayan, D. Cao, Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, p 4185-4189 (2009).
- [30] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.*, 85, 1711–1713 (2013).
- [31] M. Brezgunova, *Thèse Ph.D. Université de Lorraine, France* (2013).
- [32] J. Hernandez-Trujillo, C. Matta, *Struct Chem*, 18, 849-857 (2007).
- [33] Gabriella Cavallo, Pierangelo Metrangolo, Roberto Milani, Tullio Pilati, Arri Priimagi, Giuseppe Resnati, and Giancarlo Terraneo, *Chemical Reviews* 116 (4), 2478-2601 (2016).
- [34] Víctor Blanco , Marcos D. García Alessio Terenzi Elena Pía , Antonio Fernández-Mato , Carlos Peinador , José M. Quintela 16 (41), 12446-12453 (2010).
- [35] M. A, Spackman & J.J. McKinnon, *CrystEngComm*, 4, 378-392. (2002).

- [36]M.A.Spackman & D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 11, 19-32. (2009).
- [37]M. Atanasov, D. Reinen., *J. Am. Chem. Soc.* 124 6693-6705.(2002).
- [38]G. A. Fisher, N. C. Norman., *Adv. Inorg. Chem.* 41 233-271. (1994).
- [39]W. Masmoudi, S. Kamoun, H. F. Ayedi., *J. Chem. Crystallogr.* 41 693-696.(2011).
- [40]A. Samet, H. Boughzala, H. Khemakhem, Y. Abid., *J. Mol. Struct.* 984 23-29. (2010).
- [41]R. Rhandour, A. Quasri, P. Roussel, A. Mazzah., *J. Mol. Struct.* 990 95-101.(2011).
- [42]C. Hrizi, A. Trigui , Y. Abid, N. Boudjada, P. Bordet, S. Chaabouni., *J. Solid State Chem.* 184 3336-3344. (2011).
- [43]D. B. Mitzi, K. Chondroudis and C.R.Kagan, *IBM J. Res. & Dev.* 45 (1), 29-45 (2001).
- [44]T. Kataoka, T. Kondo and R. Ito, *Phys. Rev. B.* 47 (4), 9 (1993).
- [45]C. Kagan, D. Mitzi and C. Dimitrakopoulos, *Science.* 286 (5441), 945-947 (1999).
- [46]D. B. Mitzi, C. Feild, Z. Schlesinger and R. Laibowitz, *J. Solid State. Chem.* 114 (1), 159-163 (1995).
- [47]P. T. Herwig and K. Müllen, *Adv. Mater.* 11 (6), 480-483 (1999).
- [48]D. B. Mitzi, C. A. Field, Z. Schlesinger, and R. B. Laibowitz., *J. Solid State Chem.* 114 159-163. (1995).

Chapitre II

Méthodes et techniques
expérimentales.

I. Introduction

Les échantillons sont caractérisés essentiellement par la technique de diffraction des rayons X sur monocristal, résonance magnétique nucléaire, diffusion Raman pour identifier les modes de vibrations des groupements fonctionnels et la stabilité thermique des composés. La complémentarité des techniques d'investigation structurales exposées dans ce travail sera mise en évidence.

II. Méthodes de synthèse

En présence d'acide HX, certains tétrahalogénures ou dihalogénures des éléments IVA du tableau périodique (MX_4 , MX_2) forment immédiatement des ions complexes MX_6^{2-} dont la formation dépend de la taille de l'atome M central et de l'halogénure qui l'entoure¹. La stabilité de l'ion MX_6^{2-} peut être déterminée par les propriétés redox de l'atome central par rapport au ligand halogénure^{2,3}. Selon le modèle étroitement compact des ligands entourant l'atome central, la taille de la composition de l'ion complexe MX_6^{2-} doit être compatible avec la force de répulsion entre les ligands, et ne doit pas dépasser M et X⁴. Ce modèle explique l'absence d'ions CX_6^{2-} . Parmi les ions SiX_6^{2-} , nous n'avons que des ions SiF_6^{2-} , dans lesquels les ions Si^{4+} formés par le chlorure de bromure et l'iodure sont limités par la taille de l'atome central. Par rapport à ces ligands⁴. Il peut y avoir des ions MX_6^{2-} de Ge, Sn et Pb, mais leur stabilité dépend principalement des caractéristiques redox de M et X.

Le potentiel redox des halogénures ($\text{F}_2/\text{F}^- = 2.87 \text{ V}$, $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1.36 \text{ V}$, $\text{Br}_2/\text{Br}^- = 1.07 \text{ V}$, $\text{I}_2/\text{I}^- = 0.535 \text{ V}$)⁵ et celui des éléments du groupe IVA ($\text{Ge}^{4+}/\text{Ge}^{2+} = 0.12 \text{ V}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0.15 \text{ V}$, $\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+} = 1.5 \text{ V}$)^{5,6} nous indique que les ions MX_6^{2-} devraient être stables à l'exception de PbX_6^{2-} (X : Cl, Br, I). L'ion SnCl_6^{2-} est parmi les ions les plus stables à cause de son bas potentiel $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ et son arrangement stérique fortement favorisé entre l'atome d'étain et les autres atomes de chlore.

La raison du choix de l'hexachlorure d'étain SnCl_6^{2-} est sa stabilité dans la structure ionique, et aussi en raison de l'importance des métaux (étain) dans de multiples applications de conduction ionique et d'implantation ionique. Dans nos travaux, deux méthodes de synthèse sont utilisées : la méthode hydrothermale et la méthode d'évaporation lente à température ambiante⁷.

1. Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale consiste à faire réagir un solide dans une solution aqueuse puis à l'acidifier avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Introduire le mélange dans un tube à

micro-ondes biotage figure (1) d'un volume de (2-5 ml). Le taux de remplissage ne doit pas dépasser 40% du volume total disponible Verser la formulation initiale dans un bécher, la mettre à l'étuve et laisser la température varier entre 120 °C et 180 °C.



Figure (1) Photo d'un tube micro-ondes biotage.

2. Synthèse par voie aqueuse

Le protocole général suivi par cette voie de synthèse est le suivant :

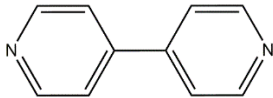
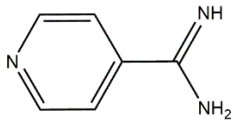
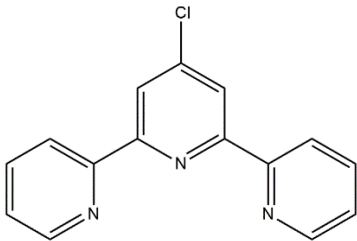
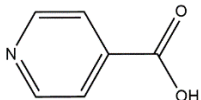
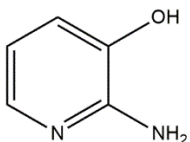
- Dissolution des précurseurs dans des solutions aqueuses.
- Chauffage sur des plaques avec une température qui varie entre 40°C et 70°C sous agitation continue.
- Acidifier la solution on ajoute quelque gouttes d'acide.
- Évaporation à température ambiante de la solution limpide.

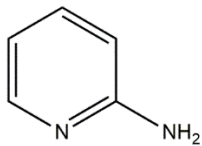
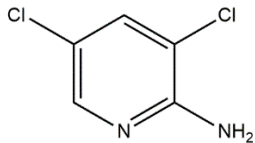
En effet, un tel protocole mène à de nombreux cristaux, s'avère des phases connues ou contient des macles. Par conséquent, la collecte des données devient très compliquée et dans le meilleur des cas, la résolution de la structure s'avère difficilement réalisable.

III. Produits de départ

Les réactifs utilisés lors de notre travail sont regroupés dans le tableau (1) :

Tableau (1) : Principales caractéristiques des réactifs utilisés.

| Produit chimique | Masse molaire (g.mol ⁻¹) | Pureté (%) |
|---|--------------------------------------|------------|
| Acide chlorhydrique : HCl | 36.5 | [C]= 37 |
| Chlorure de l'étain dihydraté : SnCl ₂ .2H ₂ O | 225.63 | 98 |
| Fluorure de l'étain : SnF ₂ | 156.707 | 98 |
| 4-4' — bipyridine :  | 156.18 | 98 |
| 4-amidopyridine hydrochloride :  | 267.71 | 98 |
| 4'-chloro-2,2' :6',2''-terpyridine :  | 126.12 | 98 |
| Isonicotinic acide hydrazide :  | 137.14 | 98 |
| 2-amino-3-hydroxypyridine :  | 110.12 | 98 |

| | | |
|--|-------|----|
| <p>2-aminopyridine :</p>  | 94.12 | 98 |
| <p>2-amino-3,5-dichloro-pyridine :</p>  | 163 | 97 |

IV. Techniques expérimentales

La caractérisation et l'analyse physico-chimique d'un matériau sont une étape nécessaire.

Le repérage des éléments chimiques et des groupements fonctionnels permet de situer le matériau dans son système ce qui facilite ainsi l'investigation bibliographique et permet un gain de temps au niveau de la résolution structurale.

Cette partie est consacrée à la présentation des différentes techniques expérimentales employées au cours de ce travail à savoir :

- La diffraction des rayons X sur monocristal.
- La résonance magnétique des neutrons RMN.
- La spectroscopie Raman.
- ATG.
- DSC.

1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Au cours de ce travail et à la fin de chaque synthèse, le monocristal obtenu a été contrôlé par analyse de diffraction des rayons X à température ambiante sur un diffractomètre automatique BRUKER (Kappa APEX II) équipé d'une caméra CCD et soumis à l'anticathode Mo, $K\alpha$, soit la longueur d'onde. λ_k vaut 0.71073 \AA , avec un monochromateur à lame de graphite. Plus précisément, il s'agit du diffractomètre de l'unité de recherche CHEMS de l'Université Constantine 1 des Frères Mentouri. L'appareil fournit un débit intéressant et ponctuel (environ $100 \mu\text{m}$) et peut étudier de très petits cristaux (en fonction de la composition chimique, jusqu'à $10 \mu\text{m}$). Le goniomètre géométrique «kappa» à 4 cercles lui permet de placer librement des

échantillons au cours du même processus de collecte. Son détecteur est un capteur CCD haute sensibilité, mesurant sur une surface effective de 62 millimètres carrés, et la distance du détecteur à cristal peut être réduite à 38 mm. Sélectionnez le monocristal sous la loupe binoculaire et placez-le sur l'extrémité du lasso (un anneau en plastique d'un diamètre de 75 µm). Pendant le processus de collecte, le détecteur CCD enregistre les images en faisant tourner le cristal autour de l'axe oméga du goniomètre. La collecte, l'intégration et la mise à l'échelle sont effectuées par le logiciel BRUKER APEX II. Stratégies utilisées pour les collectes sur ApexII : (ω -scan ou $\omega+\omega$ -scan, $\Delta\omega$ et $\Delta\theta = 1^\circ 0,5^\circ$ avec 5,10 secondes d'exposition par degrés par image) Le détecteur est placé à 35 ou 40 mm du cristal et l'angle κ est positionné dès fois à $\pm 60^\circ$).

De même, la correction d'absorption est calculée empiriquement sur la base de la collection d'images⁸. La collecte de l'intensité ainsi générée permet de résoudre la structure de ces monocristaux. Toutes les données de diffraction du composé ont été traitées à l'aide du programme Olex⁹. Le modèle structural a finalement été optimisé à l'aide du programme SHELXL¹⁰, et tous les résultats des calculs ont été générés à l'aide du logiciel PLATON¹¹. Enfin, il est précisé que toutes les illustrations graphiques sont affinées par les programmes de dessin ATOMS¹², Mercury¹³.

La qualité de l'affinement (SHELXL) est vérifiée par les deux facteurs de reliabilité pondéré et non pondéré R_w et R ;

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)]^2}{\sum [w(F_{obs}^2)]}}$$

$$R1 = \frac{\sum ||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\sum |F_{obs}|}$$

Où F_{obs} et F_{calc} sont les facteurs de structure observés et calculés respectivement.

La qualité de l'affinement est aussi vérifiée par le facteur GoF :

$$GoF \text{ (Goodness of Fit)} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)]^2}{n - p}}$$

Le schéma de pondération est défini comme :

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_{obs}^2) + (aP)^2 + bP} \quad \text{avec} \quad P = \frac{2F_{calc}^2 + \text{Max}(F_{obs}^2, 0)}{3}$$

(n) est le nombre de réflexions et (p) le nombre de paramètres utilisés lors de l'affinement.

Localisation des atomes : Méthodes directes.

Localisation des atomes secondaires : Carte de Fourier différence.

Localisation des atomes d'hydrogène : Se référer aux atomes voisins (parent).

Affinement des atomes d'hydrogène : $C-H = 0.93 \text{ \AA}$, $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$.

O-H dans H_2O affinés en appliquant la contrainte $O-H = 0.85 \text{ \AA}$, bien que quelques hydrogène sont affinés sans contrainte.

2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est une technique d'analyse chimique largement utilisée pour déterminer la composition moléculaire et la pureté des échantillons. En mesurant la fréquence de résonance de spin de certains noyaux dans un champ magnétique fort, l'environnement chimique de ces atomes peut être étudié. Ces informations permettent d'identifier la molécule, de déterminer sa structure et d'étudier certaines de ses propriétés physiques (conformation, phase, solubilité, auto-diffusion, etc.). De nos jours, il existe une variété d'expériences RMN qui peuvent déterminer ou corréler de nombreux paramètres structuraux ou cinétiques en phases liquide et solide.

Initialement caractérisé par spectroscopie RMN sur le spectromètre Bruker Avance 400 figure (2) via le libre-service RMN du LCC Toulouse pour les expériences 1D (1H , ^{13}C) et 2D . A noter la possibilité d'utiliser le double découplage pour les expériences : ^{13}C et découplage 1H HMQC $^1H^{13}C$. Tous les enregistrements ont été dans le $CDCl_3$.



Figure (2) Photo d'un Bruker Avance 400 Systèmes de variations de température contrôlée par ordinateur.

3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est relativement simple. Il s'agit d'envoyer une lumière monochromatique sur le cristal et d'analyser la lumière diffusée. Le processus impliqué est le suivant :

- Un photon incident d'énergie $h\nu_i$ est absorbé.
- Un phonon d'énergie $h\nu_q$ est créé (processus Stokes) ou annihilé (processus anti-Stokes).
- Un photon d'énergie $h\nu_d$ est diffusé.

L'équipement utilisé est le spectromètre Raman Horiba Jobin et Yvon LABRAM-800 figure (3), équipé de trois lasers : 632 532 785 nm, table électrique, carte de contrôle de température, couplage AFM.

Nous recueillons d'abord les spectres Raman à partir de trois positions différentes sur le même plan cristallin. Parce que l'intensité du pic dans le spectre Raman dépend de l'orientation du cristal, lorsque nous exposons chaque face du cristal au faisceau laser, nous observons un changement dans le spectre Raman.

Nous avons constaté que la région entre 60 et 4000 cm^{-1} présente le plus grand changement d'intensité maximale ou de configuration de pic. Comparez les intensités des pics en superposant les spectres et comparez les hauteurs de pics les unes avec les autres.



Figure (3) Photo d'un spectromètre Raman LABRAM -800 Horiba Jobin et Yvon.

4. Mesures thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle sont effectuées en utilisant la thermobalance PERKIN ELMER DIAMOND TG / ATD figure (4) en combinaison avec le spectromètre de masse quadripolaire PFEIFFER OMNISTAR, qui permet d'analyser l'effluent gazeux lors de la décomposition du composé. Il est également équipé d'un calorimètre à balayage différentiel NETZSCH DSC204 figure (5) pour mesurer l'enthalpie, la chaleur spécifique et la transition vitreuse des matériaux. L'échantillon à analyser peut être sous forme de solide, de poudre ou de solution.



Figure (4) Photo d'une thermobalance PERKIN ELMER DIAMOND TG/TDA.



Figure (5) Photo d'un DSC 204 NETZSCH à flux de chaleur.

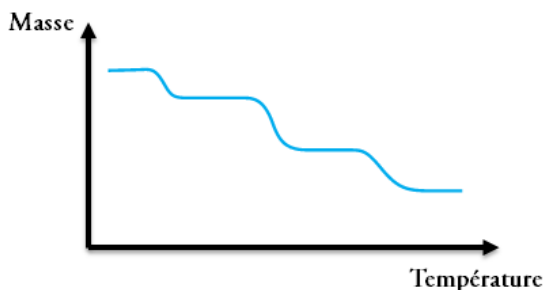
a. Principe et définitions

Le but de l'analyse thermogravimétrique (ATG) est de caractériser les matériaux en mesurant directement les variations de leur masse avec la température et/ou le temps.

Cette technique de mesure globale des propriétés des échantillons de matériaux peut également être utilisée en conjonction avec d'autres méthodes d'analyse simultanée. Les techniques complémentaires les plus couramment utilisées sont : la calorimétrie (DSC) ; l'analyse thermique différentielle (ATD) ; les techniques dites de séparation : spectrométrie de masse (MS), chromatographie. Les transformations qui n'engendrent pas de variation de masse (comme une fusion ou une cristallisation par exemple) ne pourront pas être détectée par l'ATG et il faudra se tourner vers des méthodes d'analyse complémentaires (ATD ou DSC pour ne citer que les plus courantes).

La méthode thermogravimétrique est adaptée pour caractériser un grand nombre de matériaux organiques et inorganiques, céramiques, métaux, et les types de mesure varient considérablement, comme le montre la liste non exhaustive suivante :

- déshydratation et déhydroxylation de matières premières et de produits inorganiques et organiques.
- pyrolyse et décomposition de polymères, matériaux inorganiques et organiques.
- réaction dans différentes atmosphères réductrices (hydrogène, CO...).
- oxydation, combustion.
- étude en atmosphère corrosive.
- étude sous atmosphère humide (vapeur d'eau).
- analyse des gaz émis par couplage avec méthodes spectrométriques (MS, FTIR) et chromatographiques.



La courbe montre la décomposition en plusieurs étapes. Un ensemble de températures limites stables peut être défini pour chaque étape. L'utilisation de la courbe DTG dérivée est très utile pour distinguer les différentes étapes et mener des études cinétiques.

b. Déshydratation

L'eau de l'échantillon peut se présenter sous différentes formes et peut être caractérisée par analyse thermogravimétrique :

- De l'eau adsorbée, de l'eau libre ou de l'humidité est fixée à la surface de l'échantillon : une fois l'échantillon chauffé, l'eau s'évapore rapidement. Afin de mesurer avec précision la quantité d'eau, il est nécessaire de corriger la poussée d'Archimède, en particulier dans des conditions de faible humidité.

- Eau liée, eau structurée, hydrate : Dans ce cas, la force de liaison est plus forte et il est nécessaire de chauffer l'échantillon à une température plus élevée (supérieure à 100 ° C) pour se déshydrater complètement.

- Eau produite par déshydroxylation : la liaison est plus forte et la température de décomposition est plus élevée.

Par conséquent, différents types d'eau peuvent être distingués en fonction de la température de décomposition observée sur la courbe TG.

5. Mesures calorimétriques (DSC)

a. Principe et définitions

Comme toute analyse thermique, la DSC consiste à mesurer le changement des propriétés physiques d'un échantillon au fil du temps (généralement linéaire) dans une atmosphère contrôlée.

La calorimétrie différentielle à balayage DSC consiste à étudier la température de l'échantillon et l'échange thermique entre l'échantillon et l'environnement extérieur.

Par conséquent, les domaines d'application de DSC varient considérablement :

- Mesure de la pureté d'un produit, mesure de la capacité thermique, étude des solides non cristallins (verres, polymères et caoutchouc), étude du polymorphisme, étude des diagrammes de phases binaires et ternaires de produits minéraux et organiques, étude de la stabilité thermique des composés organiques, étude des réactions d'oxydation, de réduction, de réticulation...

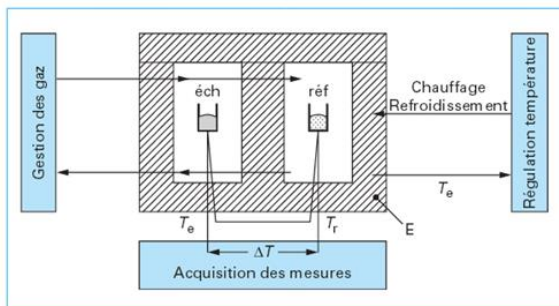
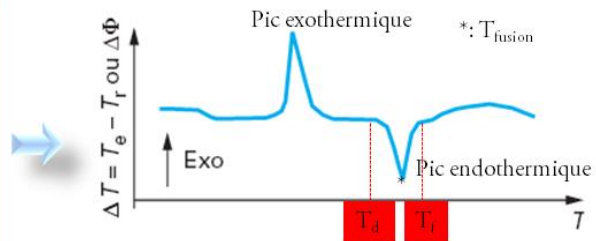


Schéma d'un appareil DSC



Allure d'un thermogramme DSC

Les réactions qui absorbent de la chaleur sont dites endothermiques et celles qui en dégagent sont dites exothermiques :

- exemples de réaction endothermique : transition de phases au cours d'une montée en température (fusion...), dénaturation, gélatinisation, pyrolyse, déshydratation...

- exemples de réaction exothermique : transition de phase au cours d'une descente en température, (cristallisation...), polymérisation, réticulation, gélification, oxydation, combustion, fermentation.

b. Mesures à vitesses de chauffe élevées (avantages et limites)

La mesure DSC est généralement effectuée à une vitesse de chauffage de 10 à 20 K/min. C'est un bon compromis entre précision, résolution, sensibilité et vitesse de mesure. Causes de vitesse de chauffage élevée :

- Le temps de test est considérablement réduit.
- Taux d'échantillonnage plus élevé.
- En raison du signal de flux de chaleur plus important, la sensibilité de mesure pour certains effets (détermination de petites étapes de transition vitreuse) augmente.
- Moins de recombinaison dans l'échantillon pendant la mesure DSC.

| | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none">- • Effets dépendant de la vitesse de chauffe.- effets cinétiques- cristallisation- réactions chimiques- transitions vitreuses | <ul style="list-style-type: none">- • Effets indépendants de la vitesse de chauffe.- fusion- propriétés physiques telles que la chaleur spécifique |
|--|--|

Références

- [1] A.J.Downs, E.A.V. Ebsworth, A.G.Maddock, A.G.Sharpe. *New Phathways in Inorganic Chemistry*, Cambridge University
- [2]E.Kowalewska & J.Blazejowski. *Thermochim.Acta*, 101, Press, Combridge, 1968,pp.15-36. 271. (1986).
- [3]T.Janiak.& J.Blazejowski. *Thermochim.Acta*, 141, 93. (1989).
- [4]Handbook of chemistry and physics, CRS Press,Boca Raton,
- [5]T.Janiak & J.Blazejowski. *Thermochim.Acta*, 157,137. (1989).
- [6]TU.Chou Kung; Lu Chao-Fa; T'ang Yu-Ch'I, *Huaxue Xuebao* 25 65-72. (1959).
- [7]S. Bouacida, Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2008).
- [8]Bruker. APEX2, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2016).
- [9]O.V.Dolomanov; L.J.Bourhis; R.J.Gildea; J.A.K.Howard; H.Puschmann. *Journal of Applied Crystallography*, 42 (2), 339-341, (2009).
- [10]G.Sheldrick. *Acta Crystallographica Section C*, 71 (1), 3-8, (2015).
- [11]A.Spek. *Acta Crystallographica Section D*, 65 (2), 148-155, (2009).
- [12]E.Dowty. *ATOMS*. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA. Koval?chukova, O(2006).
- [13]C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, 53, 226-235, (2020).

**Chapitre III Synthèse et
caractérisation du 4-
amidinopyridinium
hexachlorostannate(IV)
monohydraté et du 3,5-
dichloro-2(1H)-pyridinonium
hexachlorostannate(IV)
monohydraté.**

I. Introduction

Au cours de nos travaux, nous avons rencontré des difficultés qui sont dues à la qualité des cristaux et à la collecte des données au cours des enregistrements.

De nombreux cristaux sélectionnés se sont avérés être des phases connues ou contenir des macles.

Parmi les nombreuses tentatives de préparation (environ 200 tentatives), seules quelques-unes ont abouti au stade d'utilisation. Cela reflète la difficulté de synthétiser cette famille de monocristaux. La tentative initiale a abouti à la cristallisation du produit de départ. Afin de surmonter ces difficultés, nous avons augmenté le nombre de préparations en examinant l'influence de plusieurs facteurs, tels que la nature du solvant, la température et le pH de la solution. En fait, la qualité du cristal est importante pour une bonne caractérisation. Une qualité cristalline (maclé) peut être trouvée directement par simple observation sous lumière polarisée. Dans certains cas, elle ne peut être détectée que lorsque les réflexions sont indexées.

Deux nouveaux composés ont été mis en évidence, il s'agit du 4-amidopyridinium hexachlorostannate(IV) monohydraté et 3,5-dichloro-2(1H)-pyridinonium hexachlorostannate(IV) monohydraté.

II. Synthèse et étude structurale du composé 4-amidopyridinium hexachlorostannate(IV) monohydraté

1. Introduction

Le 4-amidopyridine ou isonicotinamide est un composé aromatique composé d'un noyau pyridine substitué par un groupe fonctionnel amidine en 4^{ème} position.

Un nombre d'études de la littérature sur les composés hybrides à base de 4-amidopyridinium sur (CSD Version 5.41)¹ a montré qu'il existe quatre composés²⁻⁴.

2. Synthèse

Le composé a été synthétisé par voie aqueuse en suivant le mode de préparation décrit en deuxième chapitre à une stœchiométrie (1/1), les produits utilisés dans cette synthèse n'ont subi aucun traitement préalable. Après une évaporation lente de trois mois à la température ambiante, un cristal transparent de taille millimétrique a été formé.

3. Résolution et affinement

L'ensemble des données cristallographiques ont été traitées à l'aide des programmes disponibles dans l'interface Olex2⁵. Le modèle de structure du composé a été proposé à l'aide de la méthode directe en utilisant le programme Olex2.Solve⁵. L'affinement final a été effectué au moyen du programme SHELXL⁶. Les facteurs d'agitation thermique des atomes non hydrogène ont été affinés comme étant anisotropes. Les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques ont été obtenus par calcul, en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de leurs atomes porteurs.

L'affinement final a conduit aux facteurs de fiabilité non pondéré (R) 0.0460 et pondéré (R_w) 0.0870 avec une estimation de la variance (Gof : Goodness Of Fit) de 1.14 tableau (1). Remarque la plus importante est l'existence d'un désordre ou toute la molécule mis à part l'atome d'étain et le chlore Cl2 sur deux positions. Ce désordre a été traité avec les outils disponibles sous SHELXL (contraintes sur les distances et angles : commande SAME et utilisation des options PART). Ainsi, chaque atome désordonné se trouve partagé entre deux sites cristallographiques avec des taux d'occupation de 0.50, sauf le Cl3 où le taux est 0.670/0.330 tableau 1 (annexe 1). Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement des composés obtenues sont reportées dans le tableau 1.

Tableau (1). *Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de (C₆H₉N₃) SnCl₆.H₂O sont résumés dans le tableau.*

| Données cristallographiques | |
|-------------------------------------|---|
| Formule chimique | SnCl ₆ ²⁻ . C ₆ H ₉ N ₃ ²⁺ , H ₂ O |
| M _r | 488.59 |
| Système cristallin, groupe d'espace | triclinique, <i>P</i> -1 (N° 2) |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å) | 7.4224 (13), 7.4518 (11), 8.4986 (16) |
| α , β , γ (°) | 105.726 (7), 97.426 (9), 112.383 (7) |
| Volume (Å ³) | 403.86 (13) |
| <i>Z</i> | 1 |
| D _c | 2.009 |
| μ (mm ⁻¹) | 2.570 |
| θ_{\min} , θ_{\max} | 5.0, 30.5 |
| Couleur du cristal | Transparent |
| F(000) | 236 |
| Dimensions du cristal (mm) | 0.02 x 0.25 x 0.31 |

| Données expérimentales | |
|--|--------------------------------|
| Diffractomètre | Bruker, Apex II |
| Type de radiation | Mo $K\alpha$ 0.71073(Å) |
| Absorption correction | Multiscan |
| Température de mesure (K) | 296 |
| Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [$I > 2$ sigma (I)] | 10469, 2442, 1889 |
| Complétude | 99 % |
| hmin,max/k min,max/l min,max | -10 : 10 ; -10 : 10 ; -12 : 12 |
| R_{int} | 0.028 |
| Nombre de paramètres | 151 |
| Données d'affinement | |
| $R[F^2 > 2 \sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, $S = Gof$ | 0.0460, 0.0870, 1.14 |
| $D\rho_{max}$, $D\rho_{min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$) | 1.21, -1.36 |

4. Description de la structure

Le nouveau composé hybride, 4-amidinopyridinium hexachlorostannate(IV) monohydrate de formule chimique $[\text{SnCl}_6](\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, cristallise dans le groupe d'espace P-1 (N 2), l'unité asymétrique est constitué par $\text{Sn}_{0.5}\text{Cl}_3$, un cation 4-amidinopyridinium deux fois protoné à N1 et N2 et une molécule d'eau. La représentation à l'aide du programme Mercury⁷, de l'unité asymétrique sur la Figure (1) montre les ellipsoïdes d'agitation thermique à 50% de probabilité d'existence.

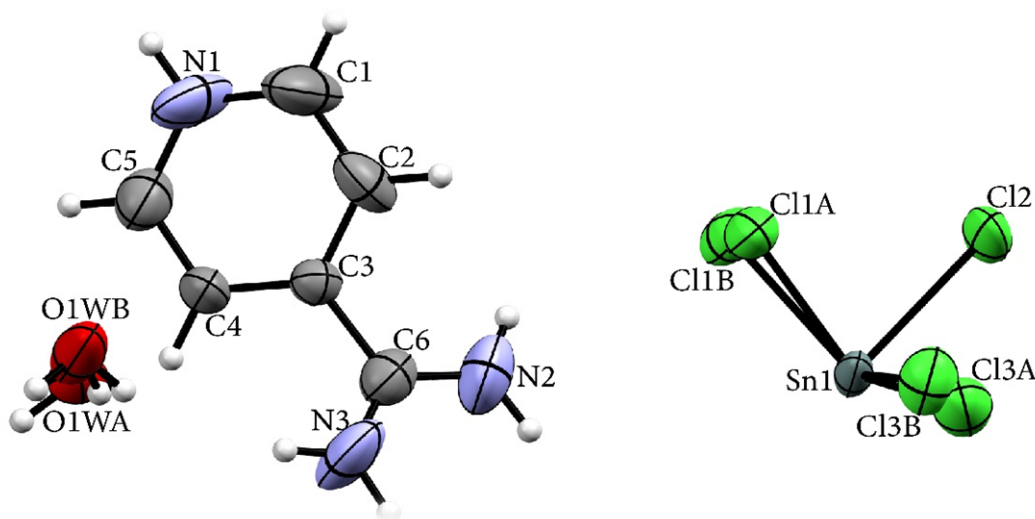


Figure (1) Unité asymétrique du 4-amidinopyridinium hexachlorostannate(IV) monohydrate, les ellipsoïdes thermiques sont tracés au niveau de probabilité de 50%.

La structure de ce composé présente un désordre statique de position qui se manifeste par l'agitation thermique de l'entité cationique, la molécule d'eau et les deux chlores de l'entité anionique. Ainsi, chaque atome désordonné se trouve partagé entre deux sites cristallographiques avec des taux d'occupation de 0.50, sauf pour le Cl3 ou le taux d'occupation est de 0.67/0.33 (pour Cl3A/Cl3B) respectivement figure (2). Une recherche bibliographique sur les composés qui contiennent le même cation a révélé l'existence d'autres composés similaires présentant le même phénomène de désordre³.

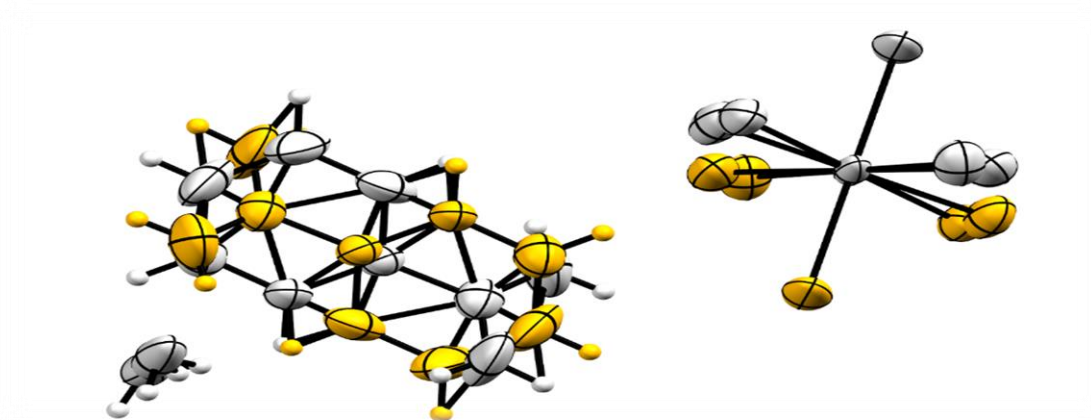


Figure (2). Représentation du composé désordonné.

La structure est formée par des anions SnCl_6^{2-} , des cations $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3^{+2}$ et des molécules d'eau. L'atome d'étain est hexacoordonné par des chlores générant une géométrie octaédrique légèrement déformée. Les longueurs des liaisons Sn-Cl varient de 2.371 (6) Å à 2.475 (7) Å. Et les angles Cl-Sn-Cl présentent une nette dispersion par rapport à l'angle d'un octaèdre (87.17° (16) et 92.83° (16)) tableau 3 (annexe 1). Ces valeurs sont comparables à celles du même anion associé avec d'autres types de cations⁸.

L'analyse géométrique du cation organique révèle que la distance moyenne des liaisons C-C est de 1.3675 Å dans le cycle pyridinium et 1.48 Å entre le cycle et la fonction amide. Les distances dans la fonction amide sont 1.306 (16) Å pour une simple liaison C-N et 1.224 (17) Å pour une double liaison C=N. La longueur de liaison moyenne dans le cycle aromatique C-N est de 1.348 Å. La valeur moyenne des angles C-C-C dans le cycle pyridinium est de 119.92° . L'angle de N-C-N du groupement amide est de 125.3 (12) $^\circ$. L'angle C-N-C est de 121.2 (12) $^\circ$ due à la protonation du groupement organique 4-amidopyridinium tableau 3 (annexe 1). Ces distances et angles de liaisons ne présentent pas d'anomalies et ils sont comparables à ceux du même cation associé avec d'autres types d'anions²⁻⁴.

L'étain occupe la position spéciale ($0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) et les autres atomes de l'unité asymétrique occupent des positions générales dans la maille cristalline. Ceci donne naissance à deux couches une cationique et une autre anionique intercalées par des molécules d'eau. L'étude structurale sera donc focalisée autour de ces deux parties.

La projection de la structure sur les plans (bc) et (ac) (figures 3,4), montre une alternance de couches cationiques et de couches anioniques, les molécules d'eau sont logées entre ces couches. La cohésion dans le réseau est assurée par les liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires.

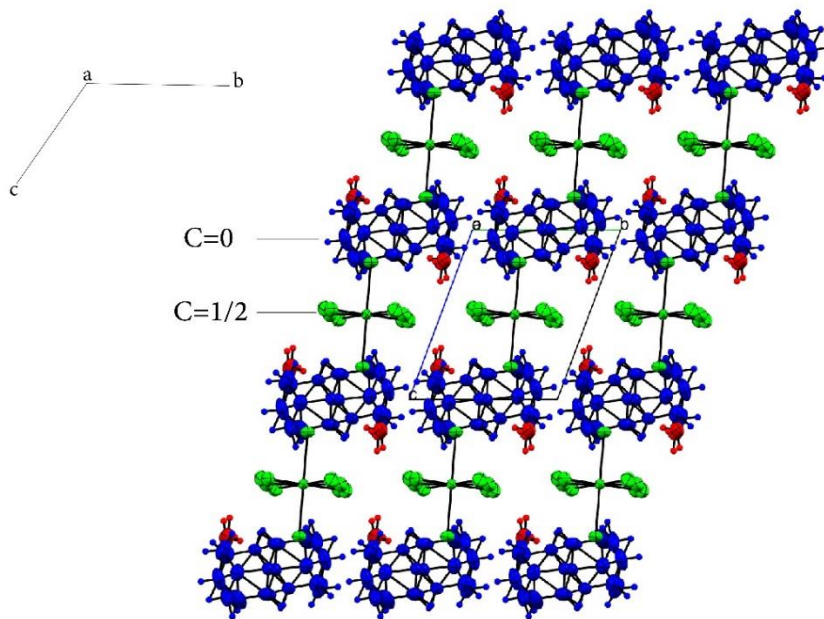


Figure (3) Empilement de la structure sur le plan (bc).

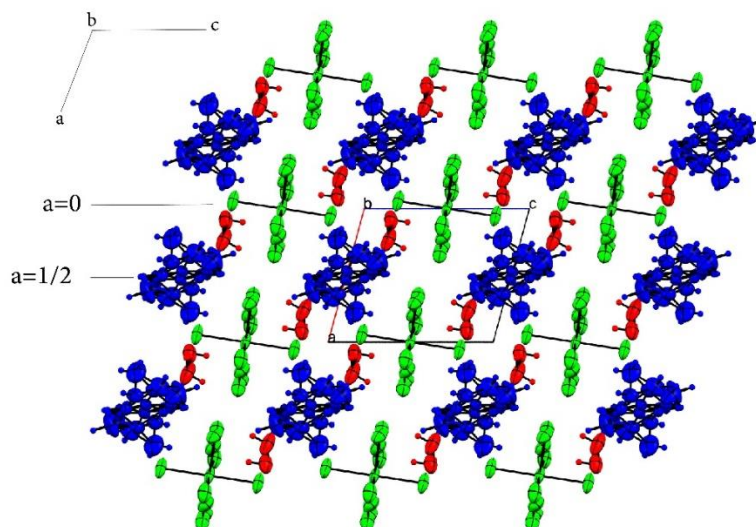


Figure (4) Empilement de la structure sur le plan (ac).

III. Synthèse et étude structurale du composé 3,5-dichloro-2(1H)-pyridinonium hexachlorostannate(IV) monohydraté

1. Introduction

Le 3,5-Dichloro-2(1H)-pyridinone est un composé constitué d'un noyau de pyridine substitué par un groupe amine en position 2, et deux chlores en position 3,5.

On trouve sur la banque de données (CSD Version 5.41)¹, seulement quatre composés hybrides à base de cette entité, dont trois avec le cuivre composent l'entité minérale^{9,10} et le quatrième un sel à base de chlorure¹¹.

2. Synthèse

Le composé a été synthétisé par voie aqueuse selon le mode de préparation déjà décrit en deuxième chapitre. Les produits utilisés dans cette synthèse n'ont subi aucun traitement préalable et ont été mélangés à une stœchiométrie (1/2). Les piluliers ont été soigneusement couverts par du parafilm. Après une évaporation lente de trois mois à la température ambiante, un seul cristal transparent.

3. Résolution et affinement

L'ensemble des données cristallographiques ont été traitées à l'aide des programmes disponibles dans l'interface Olex2⁵. Le modèle de structure du composé a été proposé à l'aide de la méthode directe en utilisant le programme Olex2.Solve⁵. L'affinement final a été effectué au moyen du programme SHELXL⁶. Les facteurs d'agitation thermique des atomes non hydrogène ont été affinés comme étant anisotropes. Les atomes d'hydrogène du cycle aromatique ont été obtenus par calcul, en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de leurs atomes porteurs tableau 1 (annexe 2), avec : (N-H) pyridine = 0.86 Å, (N-H) amine = 0.86 Å.

Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement de la structure obtenues sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau (1) : *Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de $2(C_5H_5NCl_2) SnCl_6 \cdot H_2O$.*

| Données cristallographiques | |
|--|---|
| Formule chimique | $SnCl_6^{2-} \cdot 2C_5H_5Cl_2N_2 \cdot H_2O$ |
| M_r | 695.44 |
| Système cristallin, groupe d'espace | triclinique, $P-1$ (N° 2) |
| a, b, c (Å) | 7.4624 (2), 8.4715 (2), 10.1324 (2) |
| α, β, γ (°) | 101.434 (1), 90.043 (1), 107.554 (1) |
| Volume (Å ³) | 597.34 (2) |
| Z | 2 |
| D_c | 1.933 |
| μ (mm ⁻¹) | 2.203 |
| $\theta_{min}, \theta_{max}$ | 3.6, 30.5 |
| Couleur du cristal | Transparent |
| F(000) | 338 |
| Dimensions du cristal (mm) | 0.13 × 0,11 × 0,07 |
| Données expérimentales | |
| Diffractomètre | Bruker, Apex II |
| Type de radiation | Mo $K\alpha$ 0.71073(Å) |
| Absorption correction | Multiscan |
| Température de mesure (K) | 296 |
| Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [$I > 2$ sigma (I)] | 13446, 3617, 3320 |
| Complétude | 99 % |
| hmin,max/k min,max/l min,max | -10 : 10 ; -11 : 12 ; -14 : 14 |
| R_{int} | 0.017 |
| Nombre de paramètres | 124 |
| Données d'affinement | |
| $R[F^2 > 2 \sigma(F^2)], wR(F^2), S=Gof$ | 0.0265, 0.0619, 1.04 |
| $D\rho_{max}, D\rho_{min}$ (e Å ⁻³) | 0.36, -0.63 |

4. Description de la structure

Le nouveau composé hybride, 3,5-dichloro-2(1H)-pyridinonium hexachlorostannate(IV) monohydraté de formule chimique $(\text{SnCl}_6)[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le groupe d'espace P-1 ($N^{\circ}2$) l'unité asymétrique est composé d'un anion SnO_5Cl_3 , un cation organique $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_2$ protoné à N1 et une molécule d'eau. La représentation à l'aide du programme Mercury⁷, de la structure moléculaire sur la Figure (1) montre les ellipsoïdes d'agitation thermique à 50 % de probabilité.

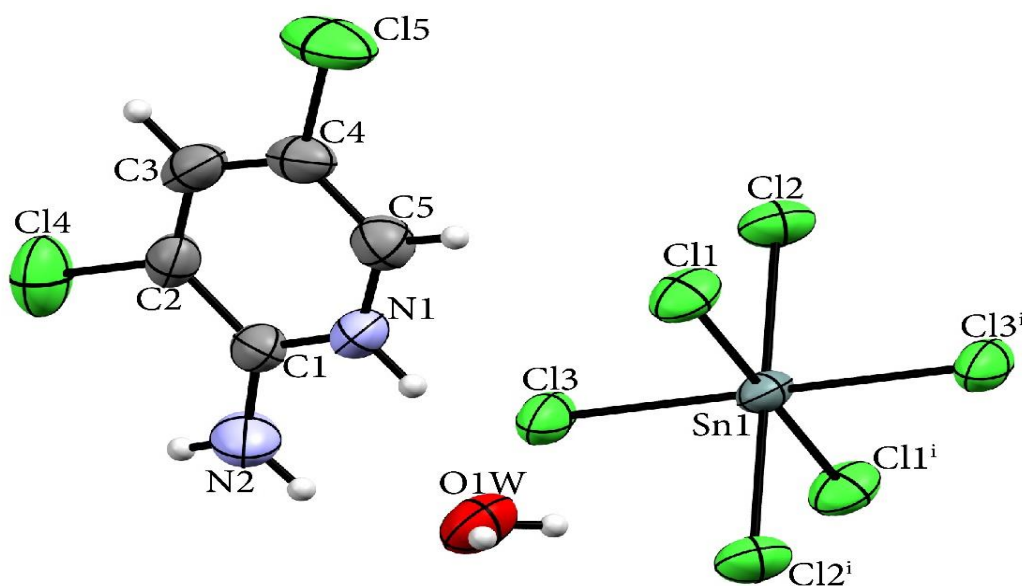


Figure (1). Structure moléculaire du 3,5-dichloro-2(1H)-pyridinonium hexachlorostannate(IV) monohydraté. [Code de symétrie : (i) $-x+2, -y, -z$].

La structure est formée par des anions SnCl_6^{2-} , des cations $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_2$ et des molécules d'eau. L'atome d'étain est hexacoordonné par des chlores générant une géométrie octaédrique légèrement déformée. Les longueurs des liaisons Sn-Cl varient de 2.4163 Å à 2.4390 Å. Les angles Cl-Sn-Cl présentent une nette dispersion par rapport à l'angle d'un octaèdre régulier, (89.27° à 90.73°) tableaux 3 (annexe 2). Ces valeurs sont comparables à celles du même anion associé avec d'autres types de cations⁸.

Dans le cation organique 3,5-dichloro-2(1H)-pyridinonium, les longueurs des liaisons C-C varient entre 1.348 Å et 1.417 Å. On remarque que la liaison C1-C2 (1.417 Å) est la plus longue. Cette élongation est nettement influencée par la liaison intramoléculaire de type résonance assistée par la liaison hydrogène qui sera détaillée dans la partie suivante. La distance dans le cycle aromatique C-N est de 1.349 Å. La distance moyenne C-Cl entre le cycle et les chlores est de 1.719 Å. La distance C-N entre le cycle et la fonction amine est de 1.315 Å. La valeur

moyenne des angles C-C-C dans le cycle pyridinium est de 120.09° . L'angle C-N-C dans le cycle est de 124.32° , due à la protonation du groupement organique isonicotinicium tableau 3 (annexe 2). Ces distances et angles de liaisons ne présentent pas d'anomalies et ils sont comparables à ceux du même cation associé avec d'autres types d'anions⁹.

L'étain occupe la position spéciale (000) et les autres atomes de l'unité asymétrique occupent des positions générales dans la maille cristalline tableau 1 (annexe 2). Ceci donne naissance à deux couches, une cationique et une anionique intercalées par des molécules d'eau. La cohésion dans le réseau est assurée par les liaisons hydrogène, les interactions intermoléculaires et les liaisons halogène...halogène.

La projection de la structure sur le plan (a, c) figure (2), montre une alternance de couches anioniques de couches cationiques. Les molécules d'eau viennent s'insérer entre ces couches.

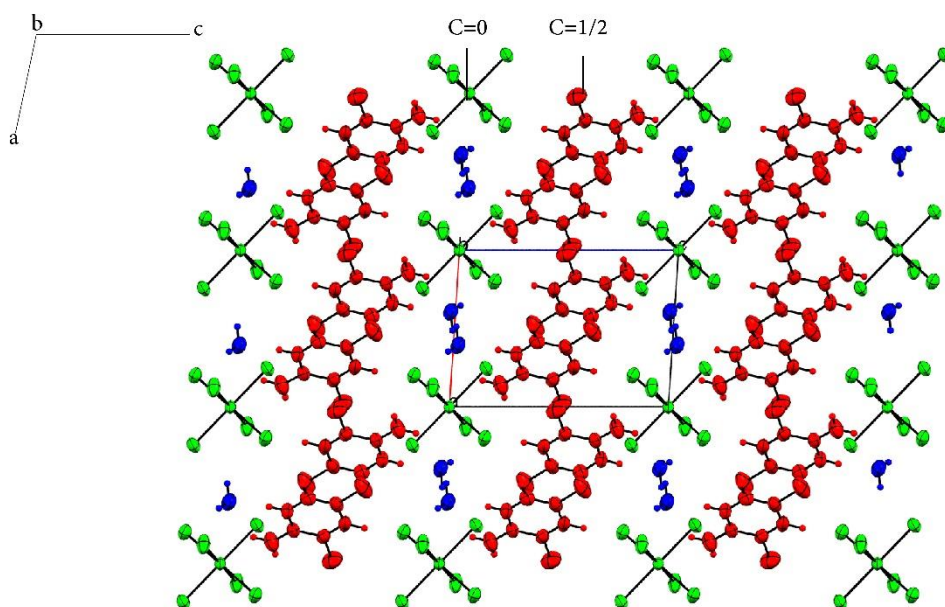


Figure (2) Projection de la structure sur le plan (ac).

5. Étude des liaisons hydrogène, des interactions intermoléculaires et des liaisons halogène

L'analyse à l'aide du programme PLATON¹² montre que la structure tridimensionnelle du composé étudié est assurée par des liaisons hydrogène, des interactions intermoléculaires et des liaisons halogène.

On relève neuf liaisons hydrogène, une forte $N_1-H_1 \cdots O_{1w}$, une modérée $O_{1w}-H_{1wb} \cdots Cl_2$ et sept liaisons faibles $O_{1w}-H_{1A} \cdots Cl_1$, $N_2-H_{2A} \cdots Cl_3$, $N_2-H_{2A} \cdots O_{1w}$, $N_2-H_{2B} \cdots Cl_2$, $C_3-H_3 \cdots Cl_3$, $C_5-H_5 \cdots Cl_2$ et $N_2-H_{2B} \cdots Cl_4$, tableau 2. Cette dernière liaison hydrogène est de type résonance

assistée par la liaison hydrogène. Ceci mène à une diminution des distances C₁-N₂ au moment où C₁-C₂ et C₂-Cl₄ augmentent, tableau 3 (annexe 2). Ce phénomène est dû à l'effet de la résonance observée avec ce genre de molécules¹³. La figure (3) montre les liaisons hydrogène.

Tableau (2) : Distances et angles des liaisons hydrogène (distance en Å et angle en °).

| D—H...A | D—H | H...A | D...A | D—H...A |
|------------------------------|------|-------|-----------|---------|
| N1—H1...O1W | 0.86 | 1.86 | 2.684 (2) | 160 |
| O1W—H1WA...Cl1 ⁱⁱ | 0.85 | 2.67 | 3.296 (2) | 131 |
| O1W—H1WB...Cl2 | 0.85 | 2.47 | 3.301 (2) | 168 |
| N2—H2A...Cl3 ⁱⁱⁱ | 0.86 | 2.78 | 3.381 (2) | 129 |
| N2—H2A...O1W | 0.86 | 2.38 | 3.065 (3) | 137 |
| N2—H2B...Cl4 | 0.86 | 2.61 | 2.986 (2) | 108 |
| N2—H2B...Cl2 ^{iv} | 0.86 | 2.67 | 3.435 (3) | 149 |
| C3—H3...Cl3 ^v | 0.93 | 2.77 | 3.694 (2) | 177 |
| C5—H5...Cl2 ⁱⁱ | 0.93 | 2.80 | 3.615 (2) | 147 |

Codes de symétrie : (ii) $-x+1, -y, -z$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $-x+2, -y+1, -z$; (v) $x, y+1, z+1$.

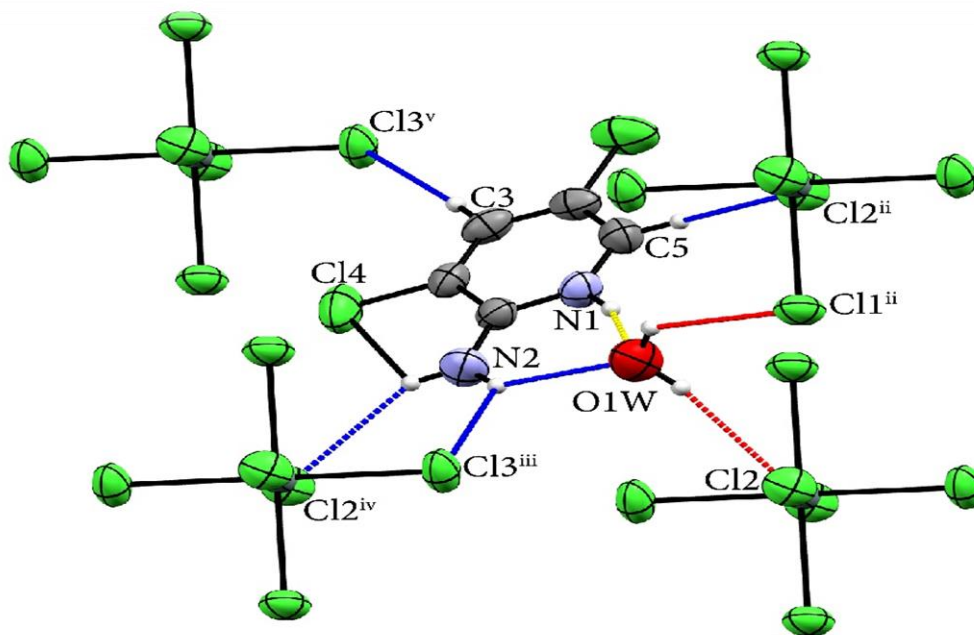


Figure (3) Représentation des liaisons hydrogène [codes de symétrie : (ii) $-x+1, -y, -z$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $-x+2, -y+1, -z$; (v) $x, y+1, z+1$].

On trouve deux interactions de type $\pi \dots \pi$ qui sont observées entre les cycles pyridinium. De centre de gravité Cg1, tableau (3) et figure (5). En plus, il existe deux autres interactions de type Y-X...Cg, tableau (4) et figure (5).

Tableau (3) : Liste des interactions π - π de type Cg...Cg :

| L'analyse des interactions π - π avec : Cg-Cg distances < 6,0 Å., α < 20,0°. et β < 60,0°. | | | | |
|---|------------------------|--------------|-------------|--------------|
| Cg(I)...Cg(J) | d _{Cg-Cg} (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) |
| Cg(1)...Cg(1)(i) | 3.7942 (13) | 0.02 (11) | 25.5 | 25.5 |
| Cg(1)...Cg(1)(ii) | 4.4175 (13) | 0.02 (11) | 38.3 | 38.3 |

Codes de symétrie : (i) 1-x, 1-y, 1-z ; (ii) 2-x, 1-y, 1-z.

Tableau (4) : Liste des interactions de type Y-X...Cg :

| L'analyse d'interaction Y-X...Cg (π -cycle) [X...Cg < 4,0 Å γ < 30,0(°)] | | | | |
|--|-------------|--------------|-----------|-----------|
| Y-X(I)...Cg(J) | X...Cg | γ (°) | Y-X...Cg | Y...Cg |
| C2-Cl4...Cg1(i) | 3.6339 (12) | 16.15 | 81.30 (8) | 3.776 (3) |
| C4-Cl5...Cg1(ii) | 3.8371 (13) | 27.33 | 65.63 (8) | 3.498 (3) |

Codes de symétrie : (i) 2-x, 1-y, 1-z ; (ii) 1-x, 1-y, 1-z.

L'étude approfondie révèle une liaison halogène entre le chlore Cl₅ du cycle pyridinium et le chlore Cl₁ de l'anion SnCl₆, tableau (5) et figure (6).

Tableau (5) : Liste des liaisons halogène...halogène.

| I...J | Distance (I-J) (Å) | X | X - I... J (°) |
|---------------|--------------------|----|----------------|
| Cl5...Cl1 (i) | 3.3562 (10) | C4 | 170.34 (9) |

Code de symétrie : (i) 1-x, -y, 1-z.

a. Cohésion des entités anioniques-molécules d'eau

Les couches anioniques sont assurées par des liaisons hydrogène entre les anions et les molécules d'eau. On trouve deux types de liaisons hydrogène O_{1W}-H_{1WA}...Cl₁ et O_{1W}-H_{1WB}...Cl₂ qui génèrent une succession de cycles parallèles au plan (a, b), avec un graphe de motif R₄⁴(12), figure (4).

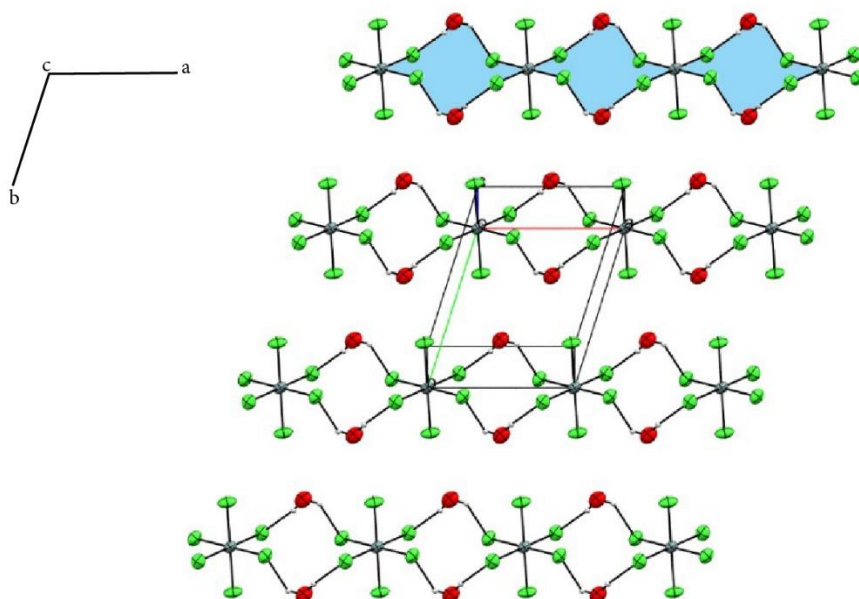


Figure (4) Représentation des graphes de motif $R_4^4(12)$ parallèle au plan (ab).

b. Cohésion des entités cationiques

Les chaînes cationiques sont assurées par la combinaison des interactions $\pi \dots \pi$, la première interaction est entre les deux cations de la même maille avec une distance de 3.7942 Å. La deuxième interaction est entre les cations de deux mailles adjacentes avec une distance de 4.4175 Å tableau (3). On remarque aussi que la cohésion cationique est renforcée par des interactions Y-X...Cg de type C₂-Cl₄...Cg1 entre les cations de deux mailles adjacentes de type C₄-Cl₅...Cg1 et entre les deux cations de la même maille avec des distances de 3.6339 Å et 3.8371 Å respectivement, tableau (4) et figure (5).

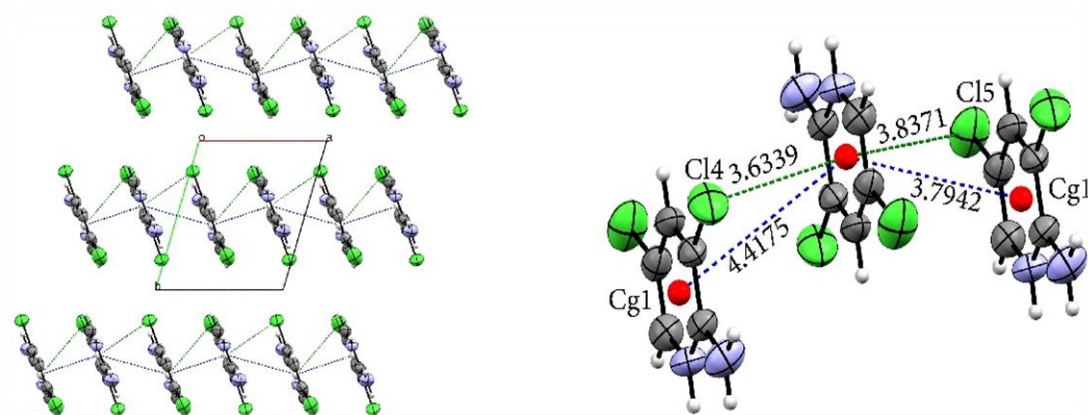


Figure (5) Représentation des interactions $\pi \dots \pi$ en bleu [codes symétrie : (i) 1-x, 1-y, 1-z ; (ii) 2-x, 1-y, 1-z.], et Y-X...Cg en vert [codes symétrie : (i) 2-x, 1-y, 1-z ; (ii) 1-x, 1-y, 1-z.].

c. Cohésion cristalline tridimensionnelle

La cohésion cristalline tridimensionnelle entre les couches est assurée par, tableau (2), tableau (5) et figure (6) :

- Les liaisons hydrogène N₁-H₁... O_{1W} et N₂-H_{2A}... O_{1W}.
- La liaison halogène Cl₅...Cl₁.

Par ailleurs, cette cohésion est renforcé par, tableau (2) figure (6) :

- Les liaisons hydrogène N₂-H_{2A}...Cl₃, N₂-H_{2B}...Cl₂.
- Les liaisons hydrogène C₃-H₃...Cl₃ et C₅-H₅...Cl₂.

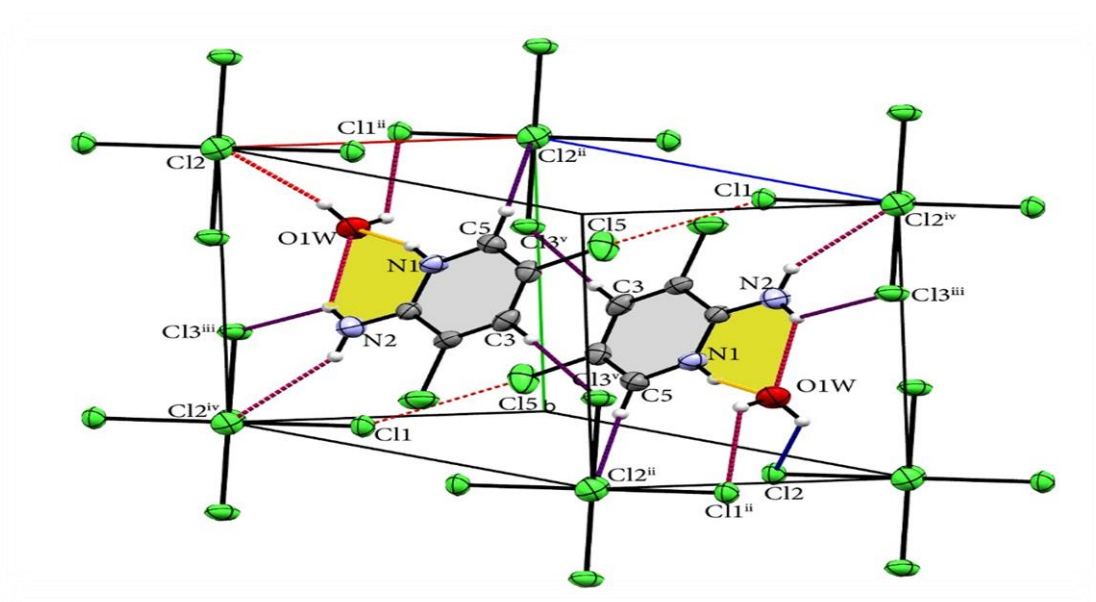


Figure (6) Représentation des liaisons hydrogène entre les couches cationiques-anioniques dans la maille cristalline [codes de symétrie : (ii) $-x+1, -y, -z$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $-x+2, -y+1, -z$; (v) $x, y+1, z+1$].

6. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires

La surface d'Hirshfeld¹⁴ de l'entité cationique en mode dnorm sur la figure (7) montre des zones rouges qui correspondent aux contacts rapprochés de type H...Cl et H...O qui sont dus aux liaisons hydrogène N-H...Cl, C-H...Cl et N-H...O. Les zones blanches indiquent des contacts rapprochés H...H.

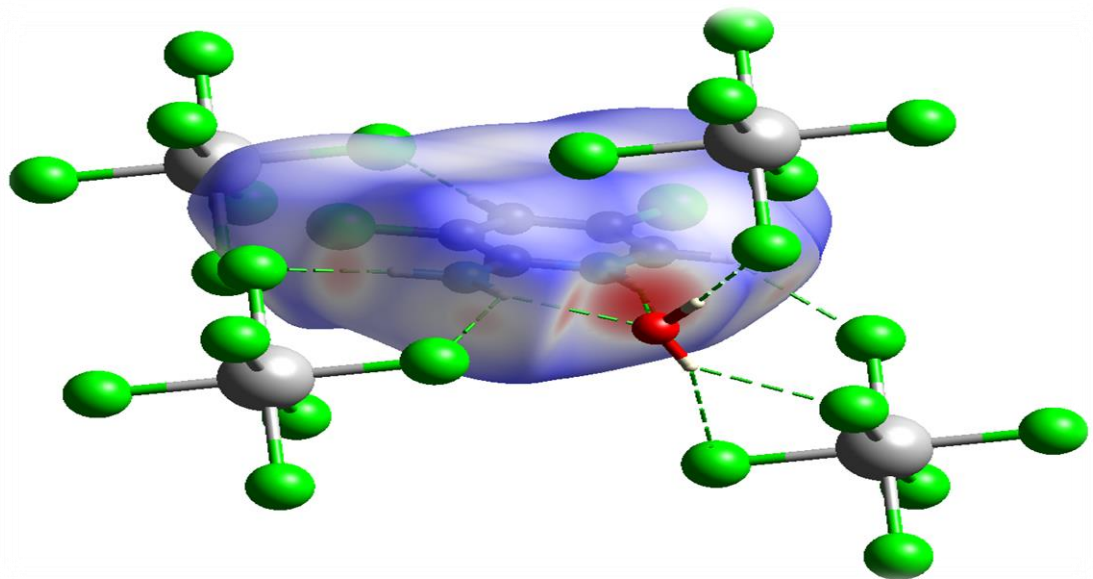


Figure (7) Représentation de la surface d'Hirshfeld en mode *dnorm* dans la gamme -0.6925 à 1.1542 unité arbitraire mettant en évidence les interactions N-H...O, N-H...Cl et C-H...Cl.

La présence des triangles rouges et bleus adjacents en employant Shape index comme mode de représentation sur la figure (8), confirme la présence des interactions de type $\pi \dots \pi$ correspondants aux interactions intermoléculaires Cg1...Cg1.

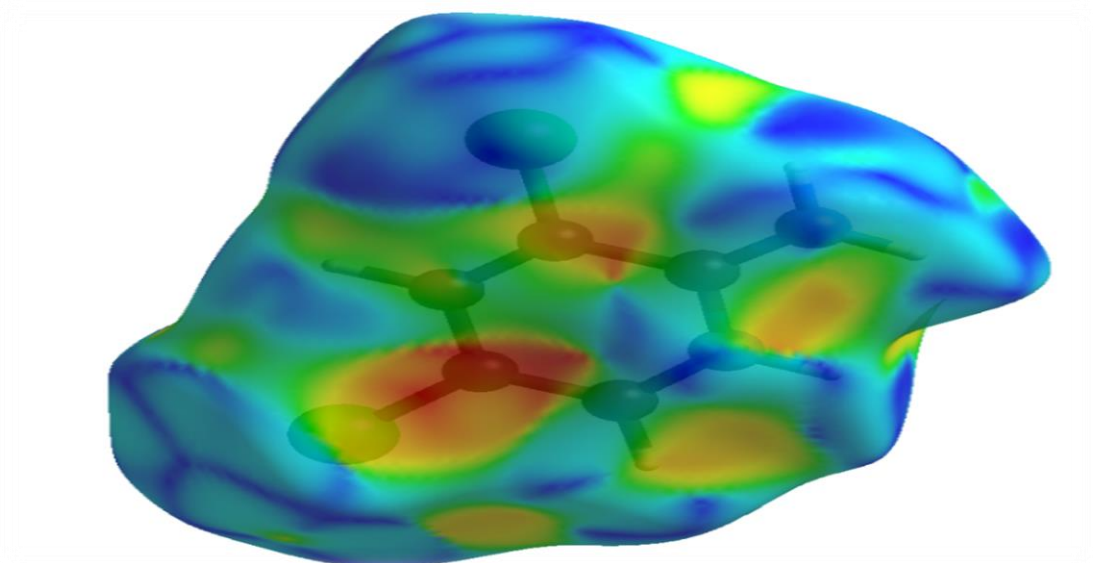


Figure (8) Représentation de la surface d'Hirshfeld en mode *shape index* dans la gamme -1.000 à 1.000 unités arbitraires.

L'étude quantitative des interactions intermoléculaires impliquant les entités cationiques, anioniques et la molécule d'eau dans le cristal sont affichées par des tracés d'empreintes digitales 2D. Les résultats sont résumés dans les figures (9, 10 et 11).

Les différentes interactions dans la partie organique sont comme suit, figure (9) :

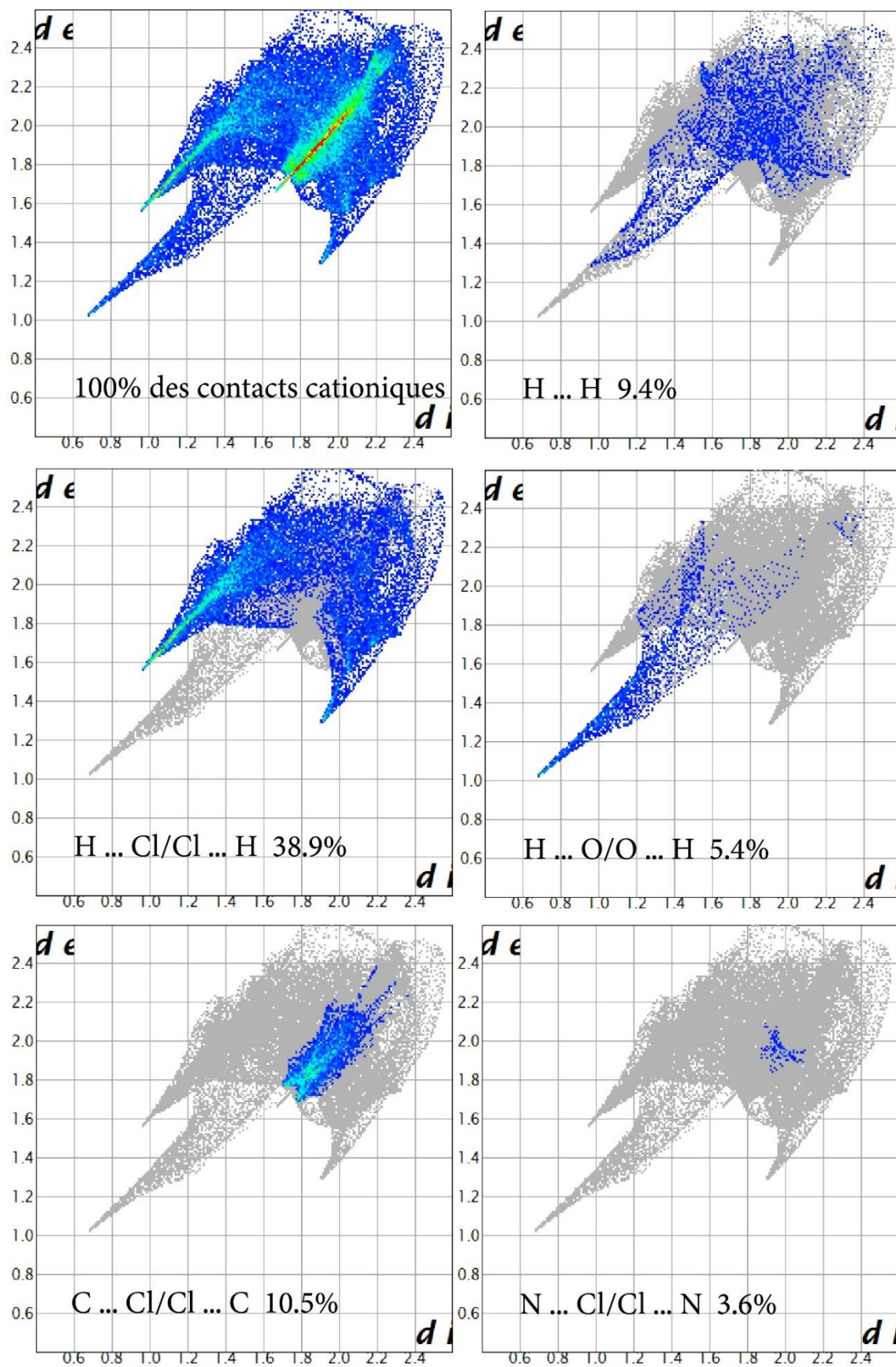
- 44.4% de liaisons hydrogène (H...Cl 38.9%, H...O 5.4%).
- 16.9% halogène...halogène (Cl...Cl).
- 14.1% Y-X... π (C...Cl/Cl...C 10.5%, N...Cl/Cl...N 3.6%).
- 9.4% H...H.
- 6.9% π ... π (C...C 6.5%, C...N/N...C 0.3%).
- 4.5% C-H... π (H...C/C...H).
- 3.5% N-H... π (H...N/N...H).
- 0.4% Cl...O.

La partie minérale présente les interactions suivantes, figure (10) :

- 82% de liaisons hydrogène (Cl...H/H...Cl).
- 12.8% halogène...halogène (Cl...Cl).
- 2.7% Y-X...Cg (Cl...N/N...Cl 2.1%, Cl...C/C...Cl 0.6%).
- 2.5% (Cl...O/O...Cl) anion molécule d'eau

La molécule d'eau quant à elle est illustrée par, figure (11) :

- 67.2% de liaisons hydrogène (H...Cl/Cl...H 43.9%, O...H 23.3%).
- 28.8% (H...H) purement cation eau.
- 4% (O...Cl) eau anion.



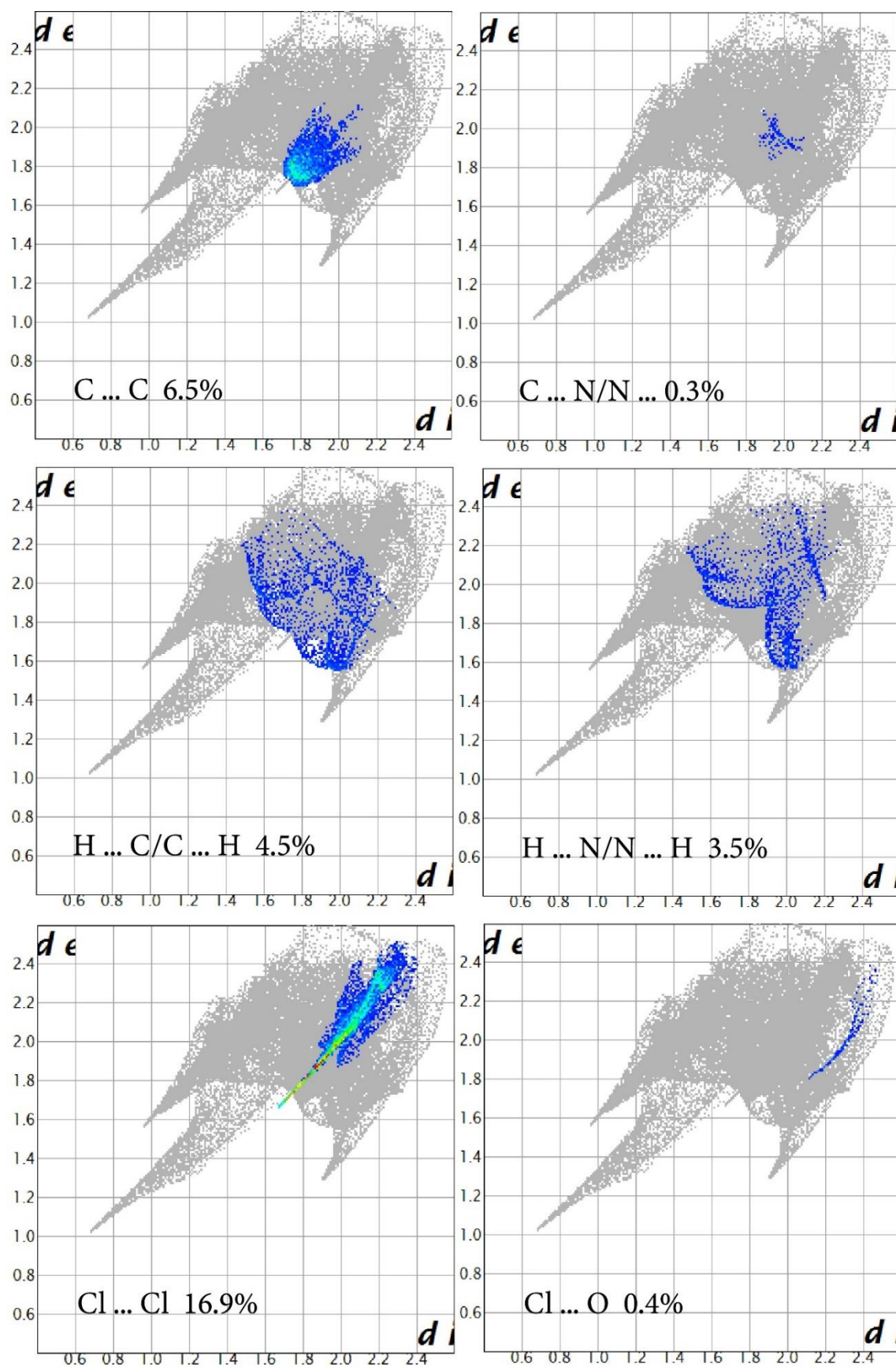


Figure (9) Représentation des empreintes 2D de la partie cationique toute les contributions sont affichées.

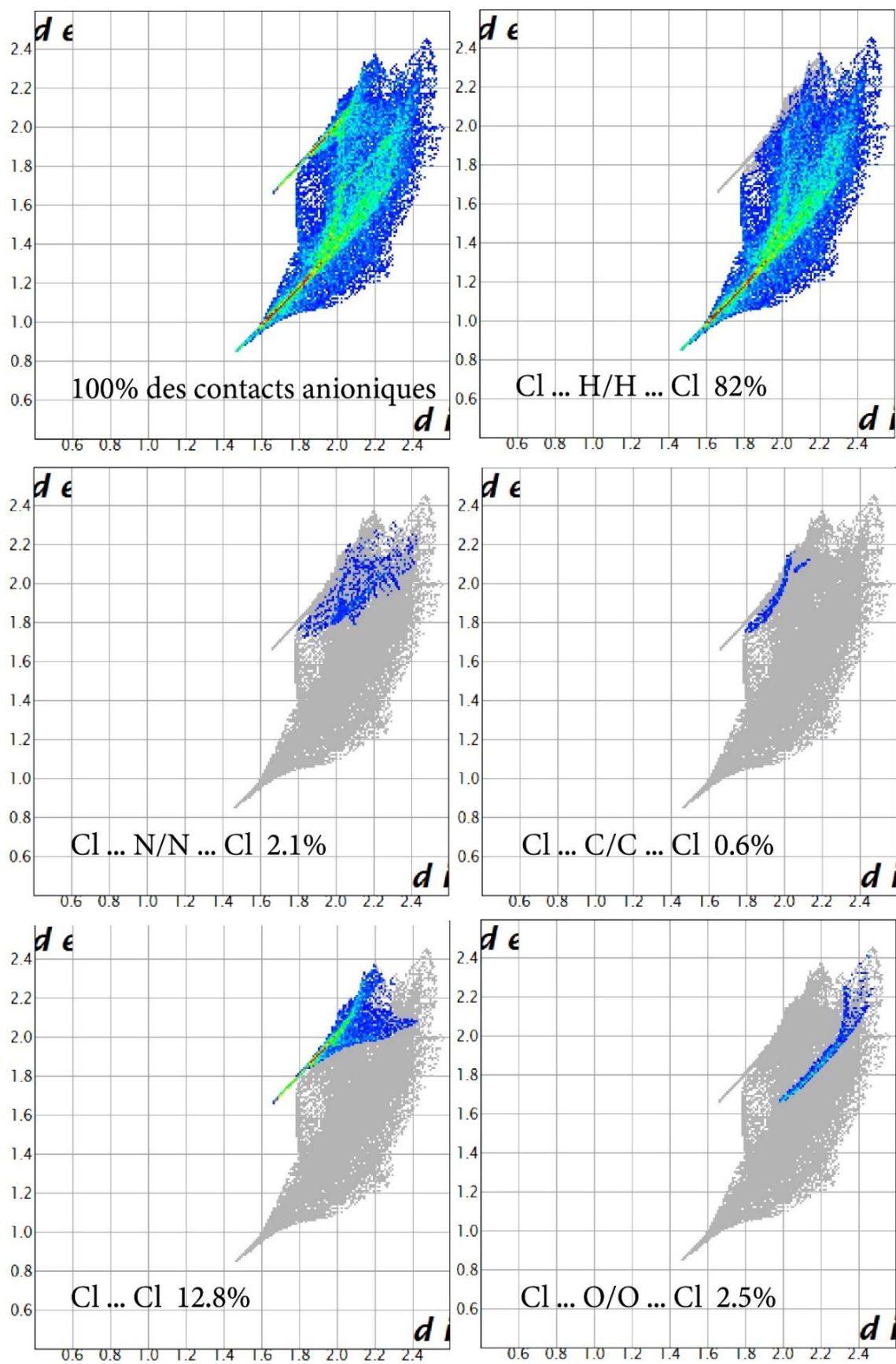


Figure (10) Représentation des empreintes 2D de la partie anionique toute les contributions sont affichées.

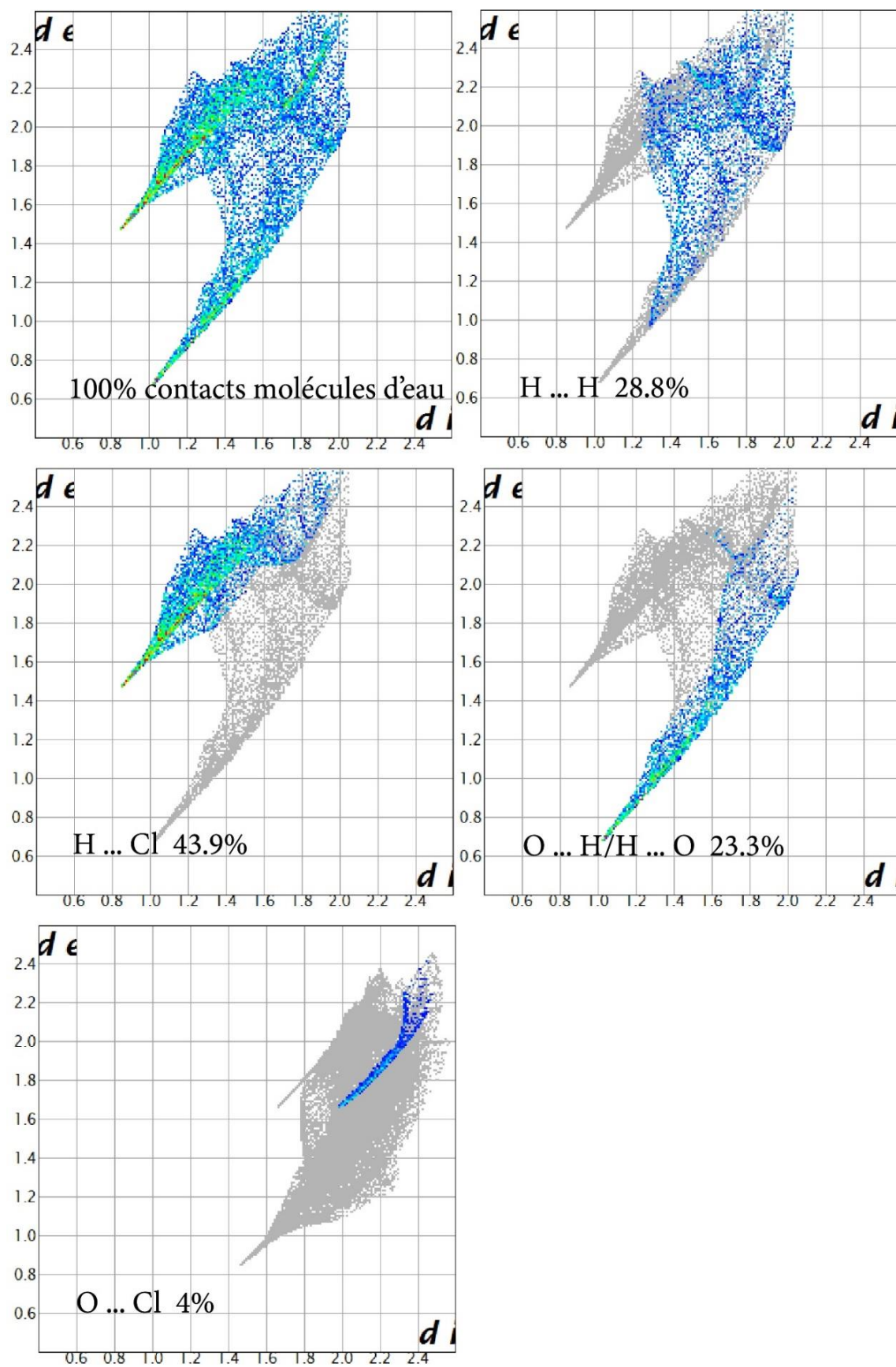


Figure (11) Représentation des empreintes 2D de la molécule d'eau toute les contributions sont affichées.

IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié deux nouveaux composés hybrides à base d'étain. Nous avons rencontré des difficultés se rapportant à la qualité des cristaux et au très faible rendement.

Le premier composé $[\text{SnCl}_6](\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ a été obtenu par voie aqueuse. La détermination de la structure du composé hybride 4-amidopyridinium hexachlorostannate(IV) monohydraté, nous a permis de mettre en évidence une nouvelle variété cristalline à base de chlorure d'étain. Ce composé a été caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal. Il possède un cation organique et un anion minéral qui sont cristallographiquement indépendants. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-1. La structure de ce composé présente un désordre statique de position. Le réseau tridimensionnel donne naissance à des couches cationiques et des couches anioniques alternées par des molécules d'eau parallèlement au plan (bc). Ces couches sont maintenues entre elles par des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires.

Le deuxième composé hybride, le 3,5-dichloro-2(1H)-pyridinonium hexachlorostannate(IV) monohydraté de formule $(\text{SnCl}_6)[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}_2]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, possède deux cations organiques, un anion et une molécule d'eau. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-1 et la détermination de sa structure nous a permis de mettre en évidence la présence de couches cationiques et couches anioniques alternés par des molécules d'eau parallèlement au plan (ab). L'édifice cristallin est renforcé par un système tridimensionnel de liaisons hydrogène et de liaisons halogène, auxquelles s'ajoutent les interactions intermoléculaires.

Référence

- [1]Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. *Acta Cryst.* B72, 171–179. (2016).
- [2]L.Rigamonti, S.Carlino, C.Castellano, F.Demartin, A.Pasini , *Z.Anorg.Allg.Chem*, 638 , 2252,(2012).
- [3]P.Fan, L.Wang, H.Zhang, *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online*, 65, o2408(2009).
- [4]L.Yinyan, G.Zheng, C.Lin, J.Lin, *Cryst.Growth Des.* 8, 1990(2008).
- [5]O.V.Dolomanov, L.J.Bourhis, R.J.Gildea, J.A.Howard, H.Puschmann. *Journal of Applied Crystallography*, 42 (2), 339-341, (2009).
- [6]G.Sheldrick. *Acta Crystallographica Section C*, 71 (1), 3-8, (2015).
- [7]C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, 53, 226-235, (2020).
- [8]S.BelhajSalah, M.S.M.Abelbaky, S.García-Granda, K.Essalah, C.Ben Nasr. & M.L.Mrad. *Solid State Sciences* 86, 77-85. (2018).
- [9]J.Anagnostis, J.Cipi, C.P.Landee, G.W.Tremelling, M.M.Turnbull, B.Twamley, J.L.Wikaira*J.Coord.Chem.* , 70, 3892,(2017).
- [10]G.W.Tremelling, B.M.Foxman, C.P.Landee, M.M.Turnbull, R.D.Willett*Dalton Trans.* , , 10518(2009).
- [11]J.Anagnostis, M.M.Turnbull, *Acta Crystallogr. Sect.C:Cryst.Struct.Commun.*54, 681(1998).
- [12]A.Spek. *Acta Crystallographica Section D*, 65 (2), 148-155, (2009).
- [13]V.Ferretti, V.Bertolasi, P.Gilli, and G.Gilli, "A Novel Approach to hydrogen bonding theory," vol.2.In: *Advances in molecular Structure Research*. Edited by L. Harigittai and M Hargittai. Greenwich, CT: JAI Press. (1995).
- [14]M.A.Spackman, &J.J.McKinnon. *CrystEngComm* 4, 378-392. (2002).
- [15]J.J.McKinnon, M.A.Spackman & A.S.Mitchell. *Acta Crystallographica Section B* 60, 627-668 (2007).

**Chapitre IV Synthèse et
caractérisation du 4,4'-
bipyridinium
difluorotetrachlorostannate(IV)
monohydraté, du 4,4'-
bipyridinium
hexachlorostannate(IV) et du
(4-chloro-2,6-di[pyridin-3-
yl]pyridinium
hexachlorostannate(IV).**

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter trois nouveaux composés qui ont la particularité de posséder des polypyridines dans la partie cationique :

- Le 4,4'-bipyridinium difluorotetrachlorostannate(IV) monohydraté.
- Le 4,4'-bipyridinium hexachlorostannate(IV).
- Le (4-chloro-2,6-di [pyridin-3-yl] pyridinium) hexachlorostannate(IV).

Leurs structures cristallines ont été étudiées et des mesures thermiques DSC ont été effectuées.

II. Synthèse et caractérisation de bipyridinium difluorotetrachlorostannate(IV) monohydraté

1. Introduction

Comparé au dentifrice au fluorure de sodium, le dentifrice au fluorure d'étain a montré un effet protecteur significatif sur la perte de calcium dans le corps¹. La solution de SnCl₂ pur (sans fluor) présente un effet anticorrosion modéré et son degré de corrosion est comparable à celui des solutions à base de NaF. Ce qui montre que l'utilisation combinée de l'étain et du fluor permet d'obtenir une résistance meilleure à la corrosion. Pour obtenir le meilleur rapport possible entre l'étain et le fluor, nous avons mené une série de synthèses afin d'optimiser ces proportions. Ces investigations n'ont permis d'obtenir qu'un seul composé. Il s'agit du difluorotetrachlorostannate(IV) dipyridinium. Une recherche dans la base de données (CSD Version 5.41)², nous n'avons trouvé aucun composé avec le difluorotetrachlorostannate(IV). Par ailleurs, nous avons relevé l'existence de six composés qui présentent le même ion [MF₂Cl₄]²⁻, quatre avec l'osmium, un avec le zirconium et un dernier avec l'argent^{3,4}.

2. Synthèse

Le composé a été synthétisé par voie hydrothermale en suivant le mode de préparation décrit en deuxième chapitre selon la stœchiométrie (1/1). Les produits utilisés dans cette synthèse n'ont subi aucun traitement préalable, des cristaux transparents se sont formés.

3. Résolution et affinement

L'ensemble des données cristallographiques ont été traitées à l'aide des programmes disponibles dans l'interface Olex2⁵. Le modèle de structure du composé a été proposé à l'aide de la méthode directe en utilisant le programme Olex2.Solve⁵. L'affinement final a été effectué

au moyen du programme SHELXL⁶. Les facteurs d'agitation thermiques des atomes non hydrogène sont affinés anisotropes. Les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques ont été obtenus par calcul, en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de leurs atomes porteurs tableau 1 (annexe 2), avec : (N-H) pyridine = 0.86 Å.

Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement des composés obtenues sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau (1) : *Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de (C₁₀H₁₀N₂)₂SnF₂Cl₄.H₂O.*

| Données cristallographiques | |
|--|--|
| Formule chimique | SnCl ₄ F ₂ ²⁻ .C ₁₀ H ₁₀ N ₂ ²⁺ .H ₂ O |
| M _r | 474.71 |
| Système cristallin, groupe d'espace | orthorhombique, <i>Pna2₁</i> (N° 33) |
| a, b, c (Å) | 7.5641 (2), 7.9422 (2), 26.5989 (5) |
| α, β, γ (°) | 90, 90, 90 |
| Volume (Å ³) | 1597.95 (7) |
| Z | 4 |
| d _c | 1.973 |
| μ (mm ⁻¹) | 2.283 |
| θ _{min} , θ _{max} | 0.8, 26.4 |
| Couleur du cristal | Transparent |
| F (000) | 920 |
| Dimensions du cristal (mm) | 0.13 × 0.11 × 0.07 |
| Données expérimentales | |
| Diffractomètre | Bruker, Apex II |
| Type de radiation | Mo Kα 0.71073 (Å) |
| Absorption correction | Multiscan |
| Température de mesure (K) | 296 |
| Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2 sigma (<i>I</i>)] | 8756, 3134, 3077 |
| Complétude | 96 % |
| hmin, max/k min, max/l min, max | -9 : 9 ; -9 : 9 ; -33 : 20 |
| R _{int} | 0.026 |

| | |
|--|----------------------|
| Nombre de paramètres | 185 |
| Données d'affinement | |
| $R[F^2 > 2 \sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, $S=Gof$ | 0.0315, 0.0827, 1.13 |
| $D\rho_{max}$, $D\rho_{min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$) | 0.48, -0.86 |

4. Description de la structure

Le nouveau composé hybride, bipyridinium difluorotetrachlorostannate(IV) monohydraté de formule chimique $(C_{10}H_{10}N_2)[SnF_2Cl_4] \cdot H_2O$ cristallise dans le groupe d'espace $Pna2_1$ (N°33), l'unité asymétrique est formée par un anion difluorotetrachlorostannate(IV), un cation bipyridinium doublement protoné à N1 et N2 et une molécule d'eau. La représentation à l'aide du programme Mercury⁷, de l'unité asymétrique (Figure 1) montre les ellipsoïdes d'agitation thermique à 50 % de probabilité.

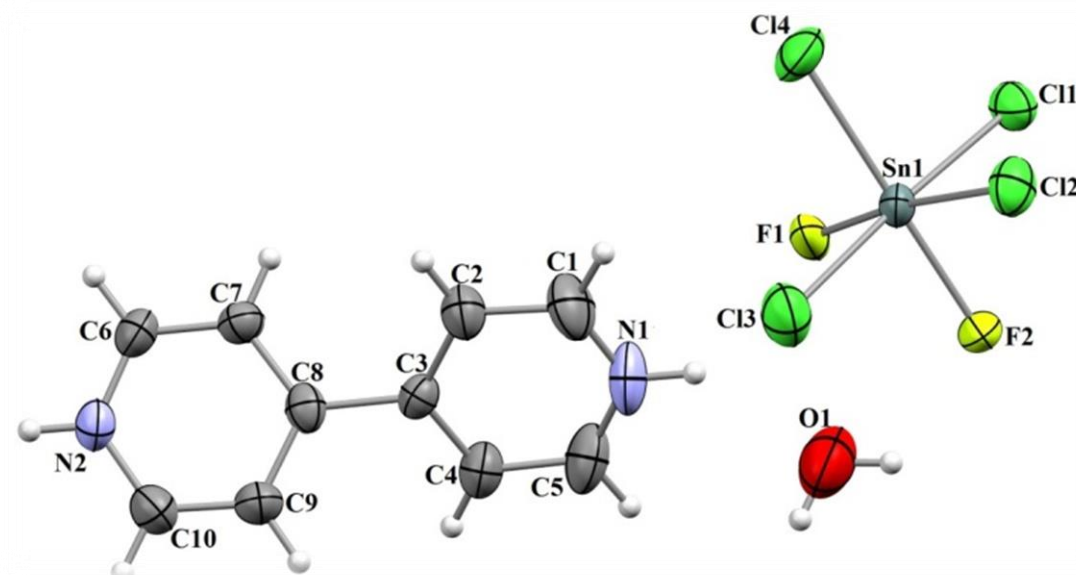


Figure (1) Représentation de l'unité asymétrique du bipyridinium difluorotetrachlorostannate(IV) monohydraté. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentés avec une probabilité 50%.

Dans l'anion $SnF_2Cl_4^{2-}$, l'atome d'étain est entouré par quatre chlores et deux fluores génère ainsi une géométrie octaédrique. Les longueurs des liaisons Sn-Cl varient entre 2.380 Å et 2.418 Å, et les liaisons Sn-F varient entre 2.030 Å et 2.094 Å. Les angles de liaisons X-Sn-X (X= Cl, F) présentent une nette dispersion par rapport à l'angle d'un octaèdre (85.3° et 93.83°). La liste complète des longueurs et angles de liaisons est donnée dans le tableau 3 (annexe 3).

La valeur de la longueur de liaison C-C entre les deux cycles aromatiques est de 1.473 Å. La valeur moyenne des longueurs de liaisons C-C dans les cycles est de 1.384 Å. La distance moyenne C-N est de 1.335 Å. Les angles C-C-C dans les cycles aromatiques sont compris entre

117.6° et 120.9°. L'angle C-N-C est de 121.8° pour le cycle (1) et 122.9° pour le cycle (2) due à la protonation des groupements organiques tableau 3 (annexe 3). Les distances et les angles ne présentent pas d'anomalies et ils sont comparables à ceux du même cation associé avec d'autres types d'anions⁸.

Un angle de déviation égale à 40.3 (4) ° est observé entre les deux cycles pyridinium (bipyridinium) figure (2). Cet écart est nettement influencé par des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène qui seront détaillés dans la partie suivante.

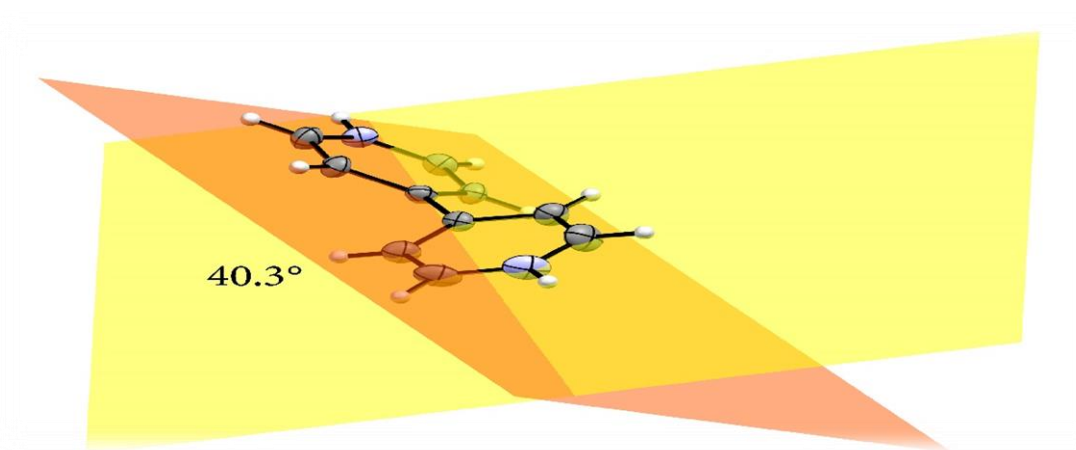


Figure (2) Angle de déviation dans l'entité bipyridinium.

Tous les atomes de l'unité asymétrique occupent des positions générales dans la maille cristalline, tableau 1 (annexe 3). La structure est une superposition de couches cationiques et de couches anioniques intercalées par des molécules d'eau. La cohésion dans et entre ces couches est assurée par des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires.

La projection de la structure sur les plans (ac) et (bc) (figure 3 et 4) montre des couches cationiques à 1/8 et 5/8 alternées par des couches anioniques à 3/8 et 7/8 de l'axe (c).

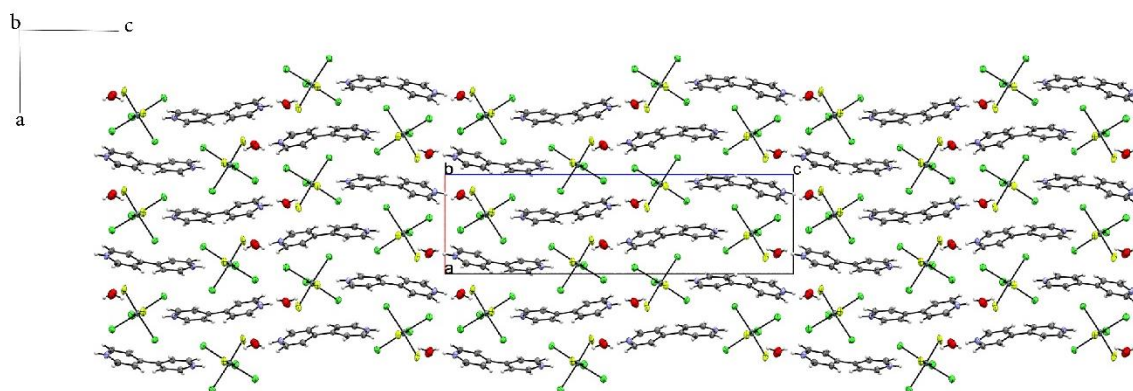


Figure (3) Empilement de la structure sur le plan (ac).

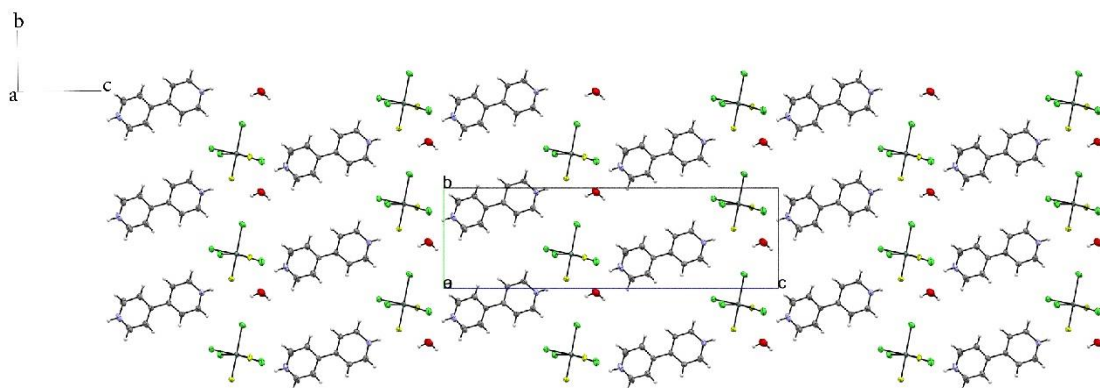


Figure (4) Empilement de la structure sur le plan (bc).

5. Etude des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène

L'analyse à l'aide du programme PLATON⁹ montre que la structure tridimensionnelle du composé étudié est assurée par des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires.

On relève huit liaisons hydrogène, une forte $N_1-H_1 \dots F_2$, deux modérées $N_2-H_{2A} \dots O_{1W}$ et $O_{1W}-H_{1WA} \dots Cl_1$, et cinq faible $O_{1W}-H_{1WB} \dots Cl_4$, $O_{1W}-H_{1WB} \dots F_2$, $N_2-H_{2A} \dots F_1$, $C_1-H_{1A} \dots Cl_3$ et $C_9-H_9 \dots F_1$, tableau (2) et figure (5).

Tableau (2) : Liaisons hydrogène dans le composé $(C_{10}H_{10}N_2)[SnCl_6].H_2O$ (Distances mesurées en Å, et angles en °).

| $D-H \dots A$ | $D-H$ | $H \dots A$ | $D \dots A$ | $D-H \dots A$ |
|-----------------------------------|-------|-------------|-------------|---------------|
| $N_1-H_1 \dots F_2^i$ | 0.86 | 1.79 | 2.629 (7) | 164 |
| $O_{1W}-H_{1WA} \dots Cl_1^{ii}$ | 0.85 | 2.52 | 3.325 (10) | 159 |
| $O_{1W}-H_{1WB} \dots Cl_4^{iii}$ | 0.85 | 2.73 | 3.368 (10) | 134 |
| $O_{1W}-H_{1WB} \dots F_2$ | 0.85 | 2.32 | 2.908 (11) | 126 |
| $N_2-H_{2A} \dots F_1$ | 0.86 | 2.33 | 2.992 (9) | 134 |
| $N_2-H_{2A} \dots O_{1W}$ | 0.86 | 2.10 | 2.817 (13) | 140 |
| $C_1-H_{1A} \dots Cl_3^{iv}$ | 0.93 | 2.82 | 3.472 (8) | 128 |
| $C_9-H_9 \dots F_1^v$ | 0.93 | 2.44 | 3.116 (11) | 129 |

Codes de symétrie : (i) $-x+1/2, y+1/2, z-1/2$; (ii) $-x, y-1/2, -z+1$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (v) $-x+1, y-1/2, -z+1$.

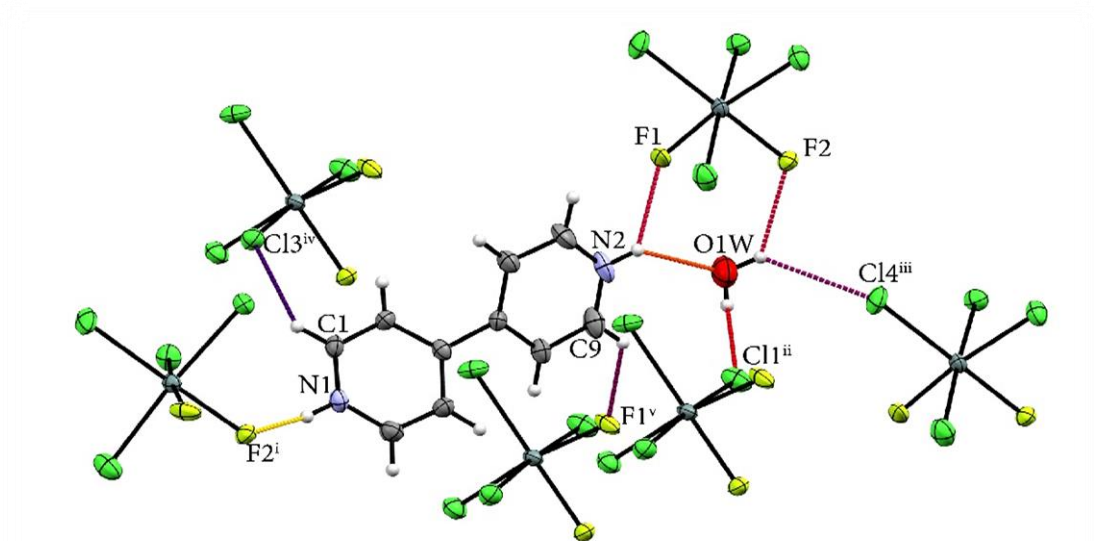


Figure (5) Représentation des liaisons hydrogène [codes symétrie : (i) $-x+1/2, y+1/2, z-1/2$; (ii) $-x, y-1/2, -z+1$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (v) $-x+1, y-1/2, -z+1$].

On trouve deux interactions intermoléculaires de type $\pi \dots \pi$ observés entre les cycles bipyridinium. Cg1 est le centre de gravité du cycle (N1 C1 C2 C3 C4 C5), tableau (3) et figure (6). Une interaction de type Y-X...Cg entre le chlore de l'anion et le centre de gravité du cycle Cg2 (N2 C6 C7 C8 C9 C10), tableau (4) et figure (8).

Tableau (3) : Interactions $\pi \dots \pi$ dans le composé $(C_{10}H_{10}N_2) [SnF_2Cl_4].H_2O$ (Distances mesurées en Å, et angles en °).

| L'analyse des interactions π - π avec : Cg-Cg distances $< 6,0$ Å., $\alpha < 20,0$ °. et $\beta < 60,0$ °. | | | | |
|---|-----------------|--------------|-------------|--------------|
| cg(I) ... Cg (J) | d_{Cg-Cg} (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) |
| Cg (1)...Cg (1)(i) | 3.951 (4) | 3.1 (4) | 24.5 | 22.3 |
| Cg (1)...Cg (1)(ii) | 3.950 (4) | 3.1 (4) | 22.3 | 24.5 |

Codes de symétrie : (i) $-1/2+x, y, 1/2-z$; (ii) $1/2+x, y, 1/2-z$

Tableau (4) : l'interaction Y-X... Cg (π -cycle) dans le composé $(C_{10}H_{10}N_2) [SnF_2Cl_4].H_2O$ (Distances mesurées en Å, et angles en °).

| L'analyse d'interaction Y-X... Cg (π -cycle) [$X \dots Cg < 4,0$ Å — $\gamma < 30,0$ (°)] | | | | |
|---|-----------|--------------|-------------|-----------|
| Y-X(I)... Cg (J) | X... Cg | γ (°) | Y-X... Cg | Y... Cg |
| Sn1-Cl4... Cg2 (i) | 3.472 (4) | 5.88 | 110.46 (10) | 4.860 (4) |

Code de symétrie : (i) $-x, 1-y, -z$.

a. Cohésion des entités anioniques-molécules d'eau

Les molécules d'eau logées entre les couches jouent un rôle important dans l'édifice cristallin anionique. La couche est assurée par la combinaison des liaisons hydrogène $O_{1w}-H_{1B}...Cl_4$, $O_{1w}-H_{1A}...Cl_1$ et $O_{1w}-H_{1B}...F_2$, générant une succession de cycle parallèle au plan (bc), avec un graphe de motif $R_4^4(12)$ tableau (2) figure (6).

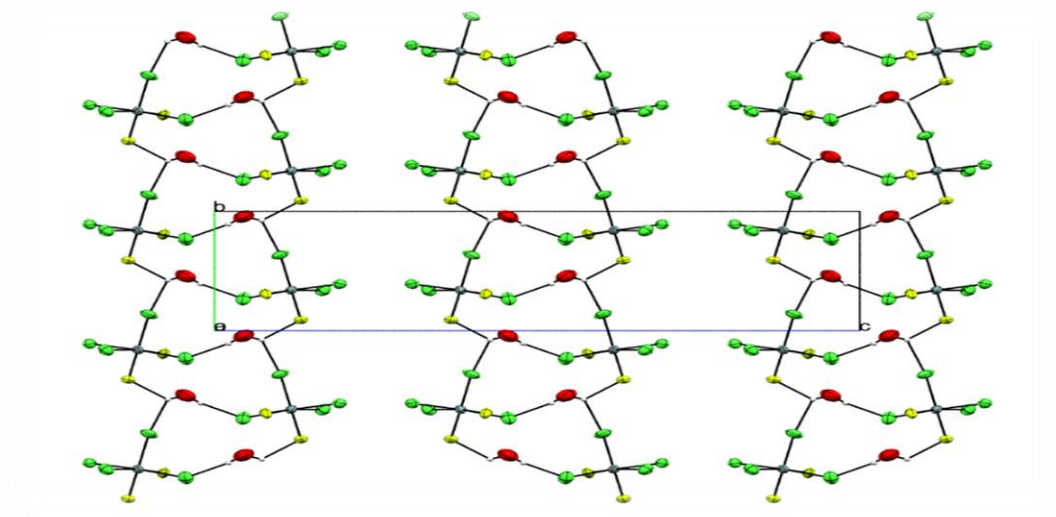


Figure (6) Succession des graphes de motif $R_4^4(12)$.

b. Cohésion des entités cationiques

La cohésion cationique est assurée par des interactions $\pi... \pi$ entre $Cg1...Cg1$, la première avec une distance de 3.951 Å, la deuxième avec une distance de 3.950 Å, tableau (3) figure (7).

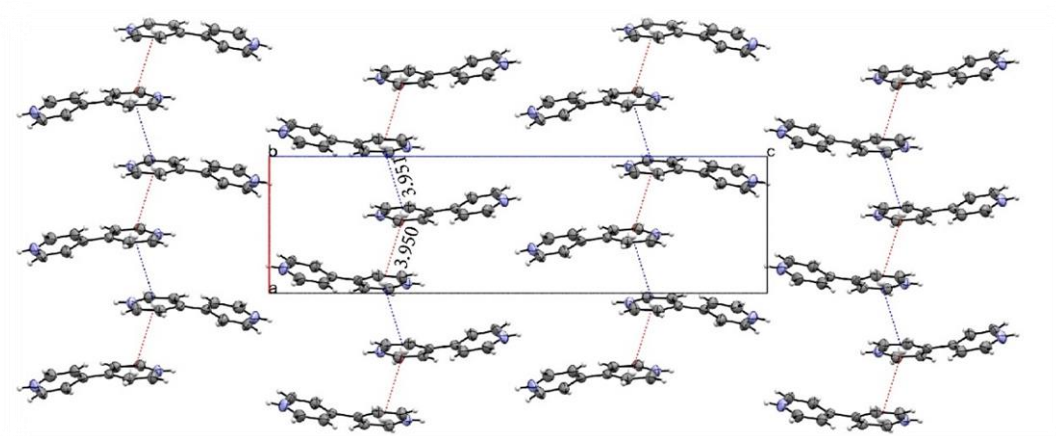


Figure (7) Représentation des interactions $\pi... \pi$ parallèle chevauché déplacée entre les cycles (1) du cation pyridinium rouge [code symétrie : (i) $-1/2+x, y, 1/2-z$], bleu [code symétrie (ii) $1/2+x, y, 1/2-z$].

c. Cohésion cristalline tridimensionnelle

La cohésion entre les couches cationiques et couches anioniques est formée par la combinaison des liaisons hydrogène les plus forte $N_1-H_1...F_2$ et $N_2-H_{2A}...F_1$, générant une succession de chaînes parallèle au plan (011). Ces chaînes sont renforcées par une interaction de type $Sn_1-Cl_4...Cg_2$ avec une distance de 3.472 (4) Å, tableau (2), tableau (4) et figure (8).

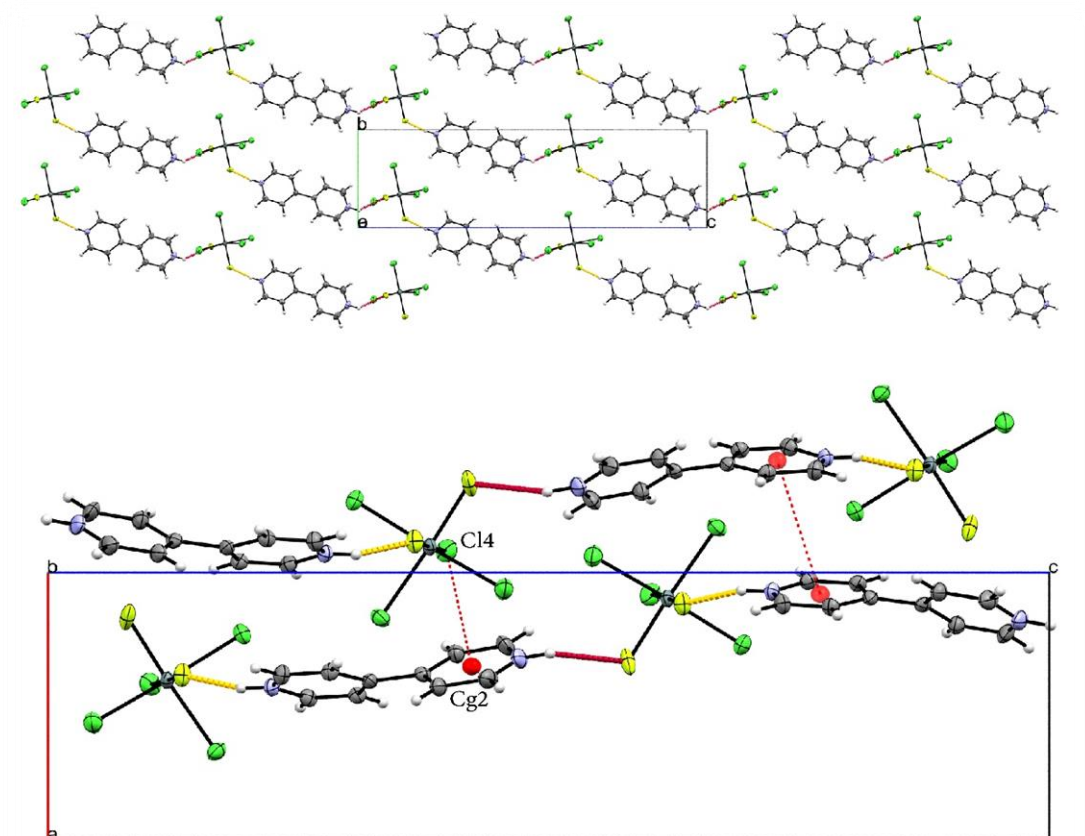


Figure (8) Représentation des chaînes générées par les liaisons hydrogène les plus fortes parallèles au plan (011) et représentation de l'interaction $Y-X...Cg$ entre les cycles Cg_2 et Cl_4 [code symétrie : $-x, 1-y, -z$].

6. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires

La surface Hirshfeld¹⁰ de l'entité cationique en employant le mode dnorm montre des zones rouges correspondant aux contacts rapprochés de type $H...Cl$, $H...F$ et $H...O$ dus aux liaisons hydrogène $N-H...F$, $N-H...O$, $C-H...F$ et $C-H...Cl$. Les zones blanches indiquent des contacts rapprochés $H...H$, figure (9).

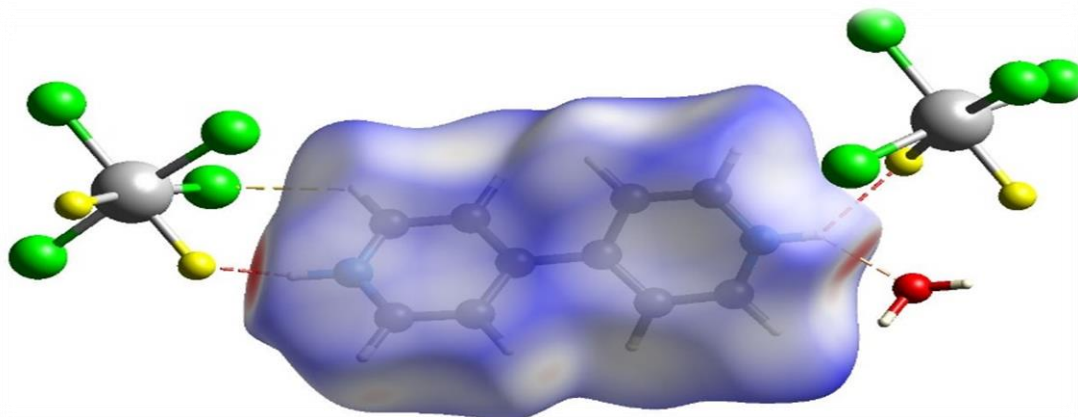


Figure (9) Représentation de surface d'Hirshfeld en mode $dnorm$ dans la gamme -0.6925 à 1.1542 unité arbitraire mettre en évidence les interactions $N-H...O$, $N-H...F$ et $C-H...Cl$.

La présence des triangles rouge et bleu adjacents en employant Shape index comme mode de représentation dans la figure (10). Prouve la présence d'interactions de type $\pi... \pi$, correspondants aux interactions $Cg1...Cg1$.

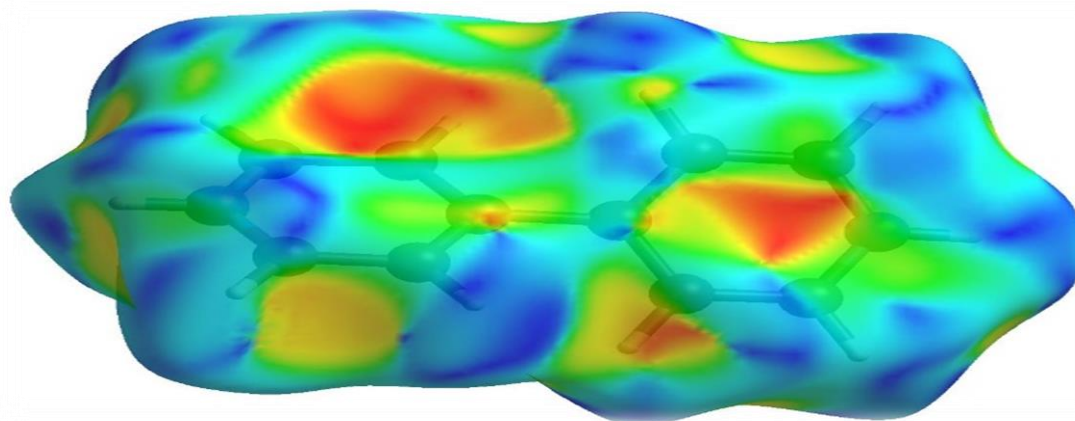


Figure (10) Représentation de la surface d'Hirshfeld en mode Shape index dans la gamme -1.000 à 1.000 unités arbitraires.

Toutes les interactions impliquant les parties cationiques dans le réseau tridimensionnel sont affichées par des tracés d'empreintes digitales 2D, figure (11). L'analyse révèle que :

- Les liaisons hydrogène représentent de 53.4% ($H...Cl$ 33.5%, $H...F$ 17.2% et $H...O$ 2.7%).
- La présence des contacts rapprochés $H...H$ représentent 17.1%.
- Les interactions $\pi... \pi$ représentent 6.3% ($C...N/N...C$ 3.6% et $C...C$ 2.7%).
- Les interactions $Y-X...Cg$ représentent 6.5% ($C...Cl$ 5.6% et $N...Cl$ 0.9%).
- Les interactions $C-H... \pi$ représentent 13% ($H...C/C...H$).
- Les interactions $N-H... \pi$ représentent 1.3% ($H...N/N...H$).

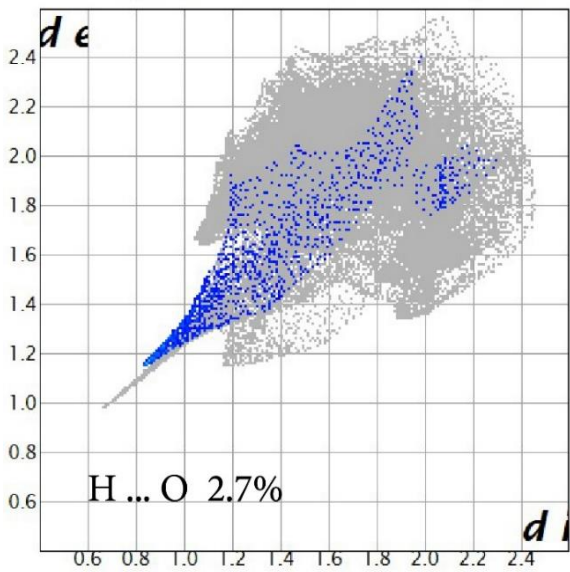
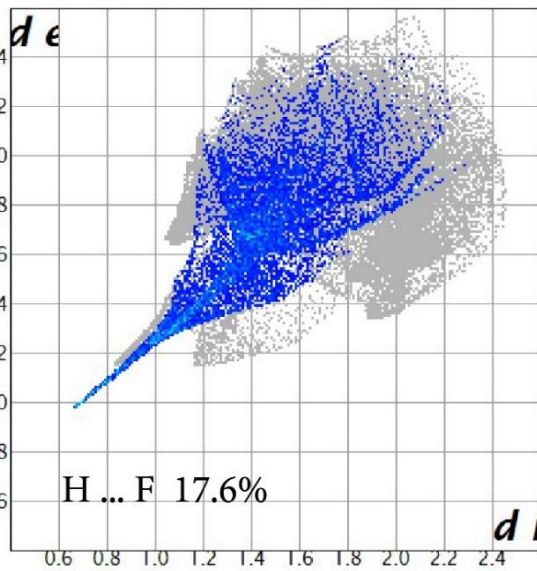
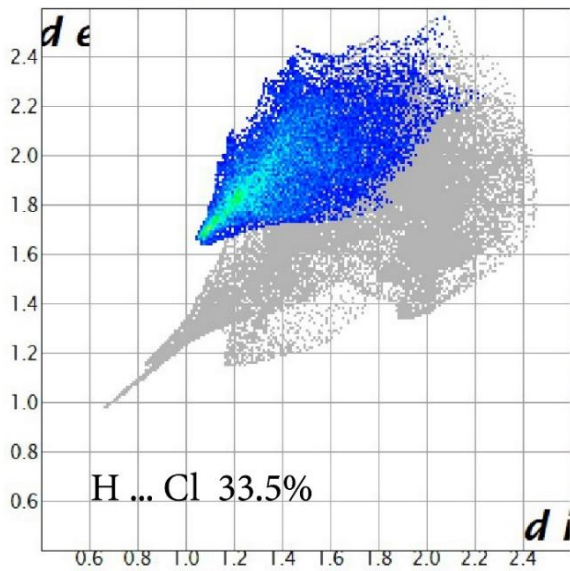
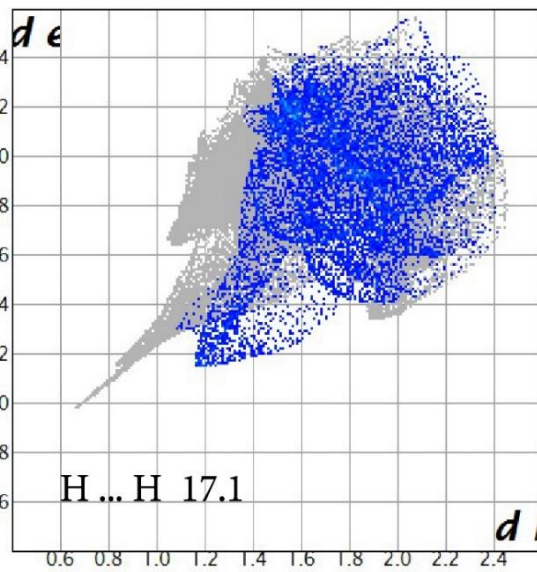
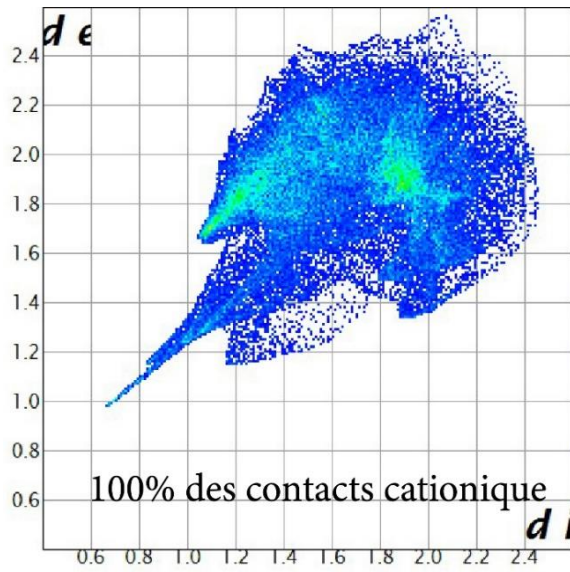
- Les contacts entre le cation et la molécule d'eau représentent 1.9% (C...O 1.8% et N...O 0.1%).

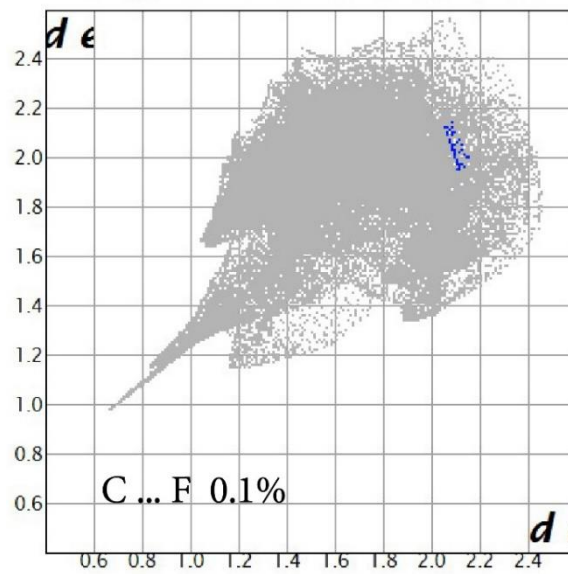
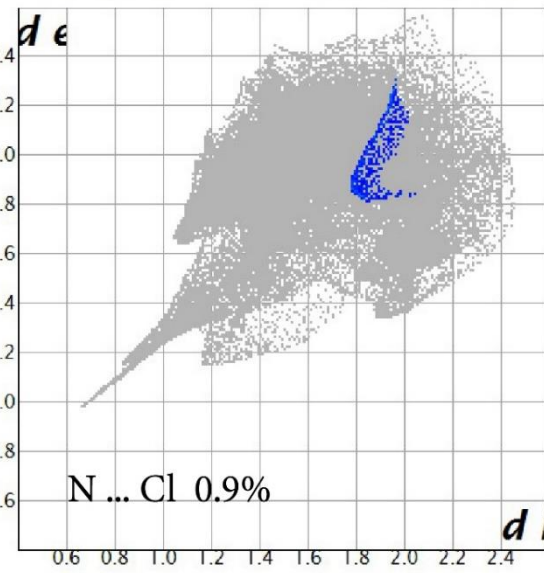
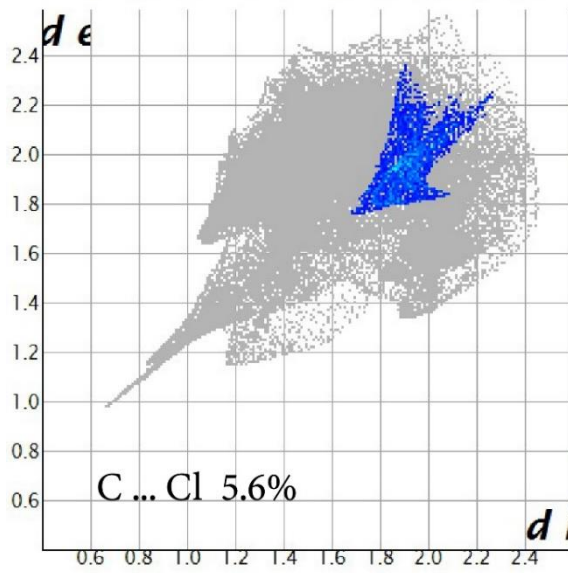
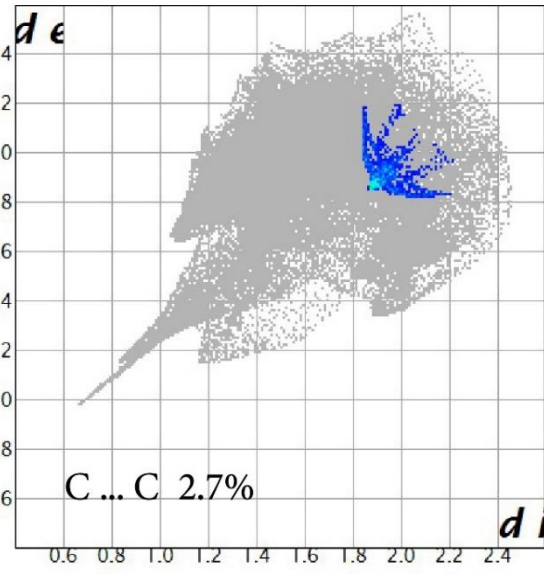
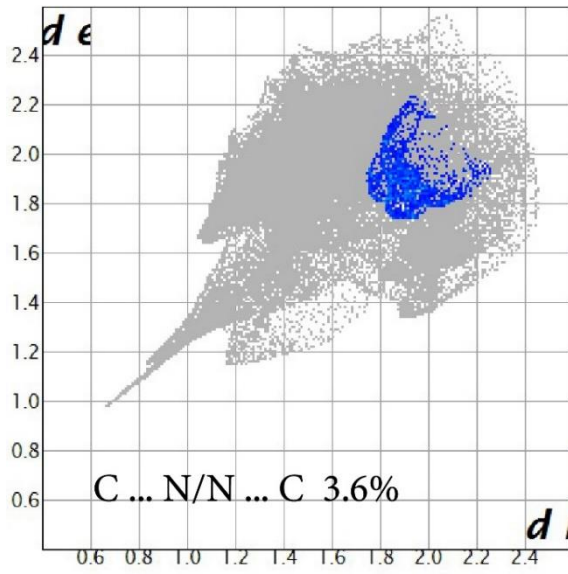
La figure (12) résume les tracés d'empreintes digitales 2D de la partie anionique. La lecture montre que :

- 88.7% (Cl...H 65% et F...H 23.7%) des liaisons hydrogène.
- 7.7% (Cl...C 6.5% et Cl...N 1.2%) des interactions Y-X...Cg.
- 2.4% (Cl...Cl 2% et Cl...F 0.4%) des liaisons halogène.
- 1.3% (Cl...O 0.4% et F...O 0.9%) des contacts anion...eau.

Les empreintes digitales 2D de la molécule d'eau sont affichées dans la figure (13). La décomposition illustre que :

- 55.7% (H...Cl 24.1%, H...O/O...H 16.2% et H...F 15.4%) des liaisons hydrogène.
- 21.3% des contacts H...H.
- 8.9% entre δ^- (C) et δ^+ (H).
- 2.2% entre δ^- (N) et δ^+ (H).
- 7.8% (O...C 7.1% et O...N 0.7%) des contacts cation...eau
- 4% (O...F 3.7% et O...Cl 0.3%) des contacts anion...eau.





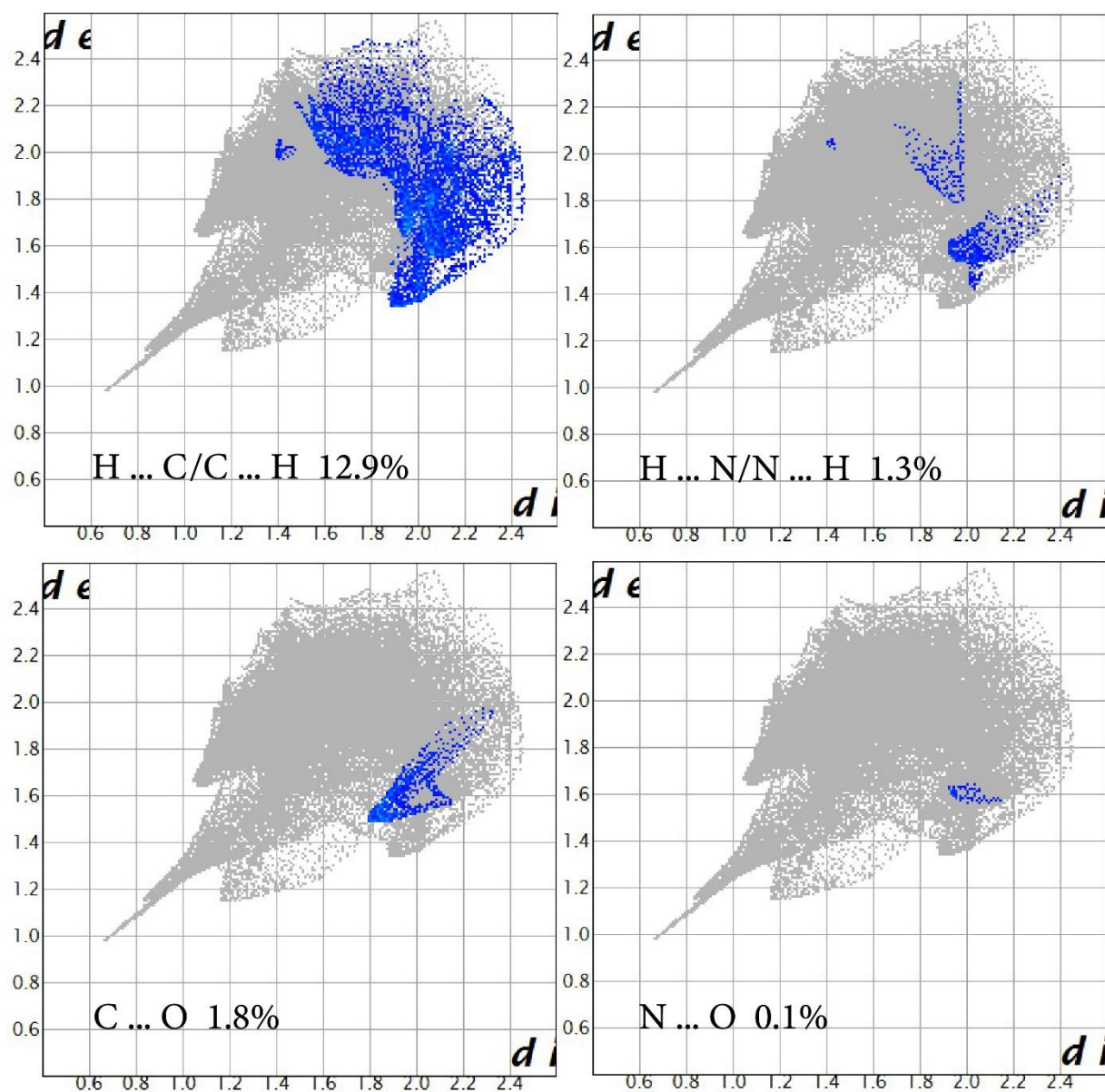
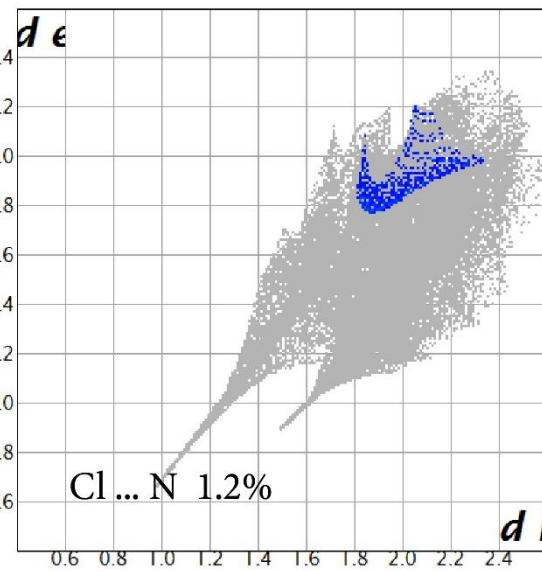
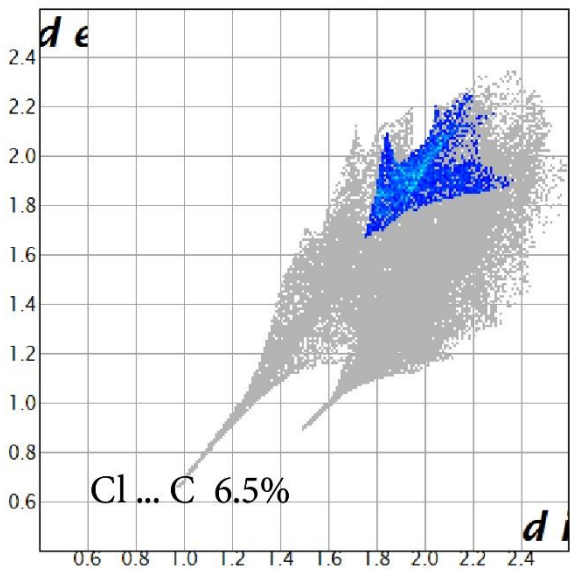
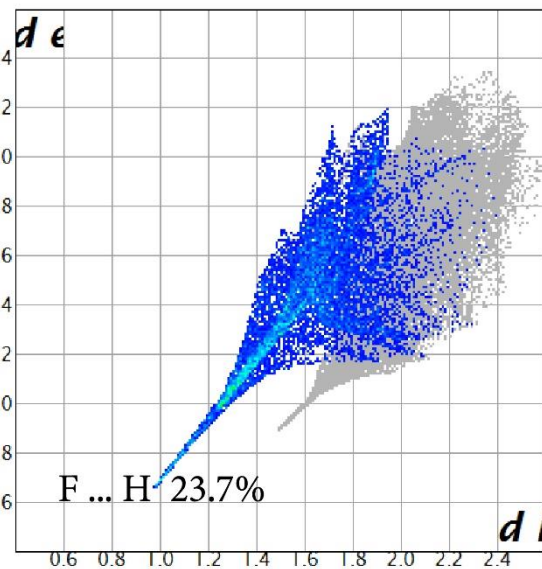
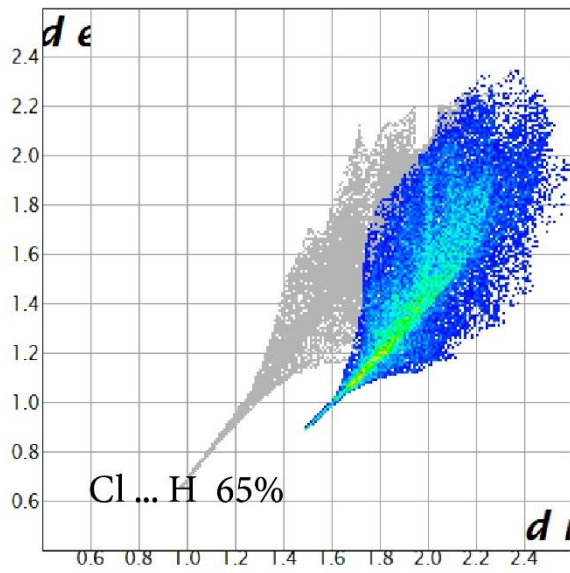
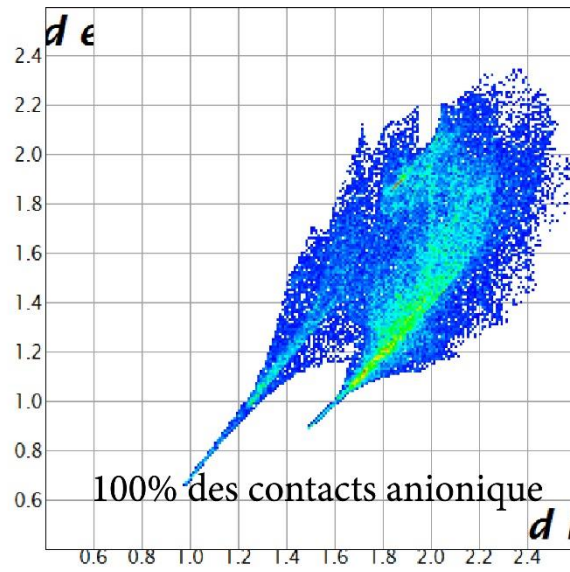


Figure (11) Représentation des empreintes 2D de la partie cationique toute les contributions sont affichées.



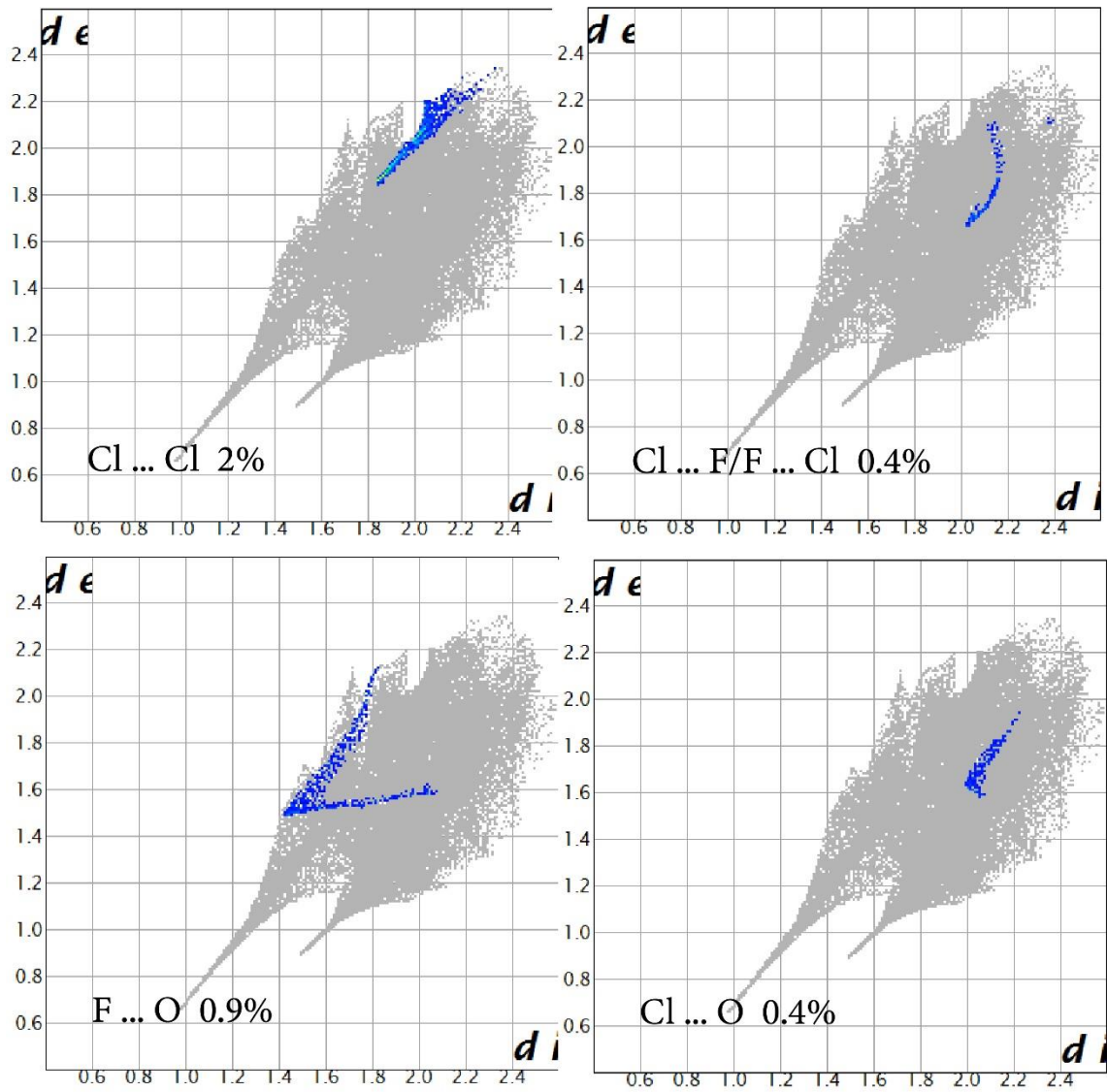
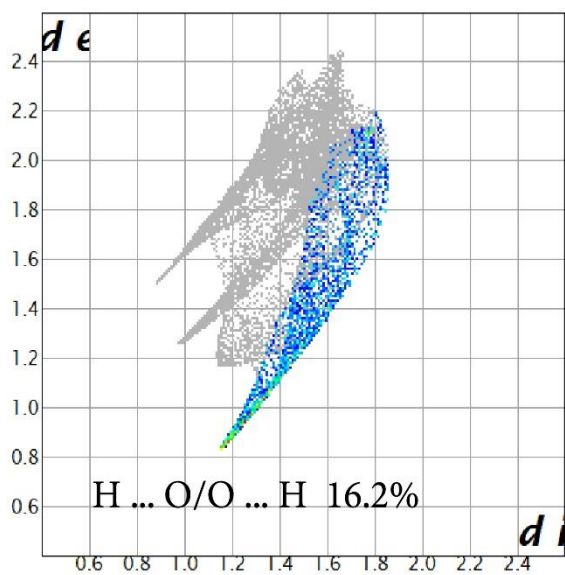
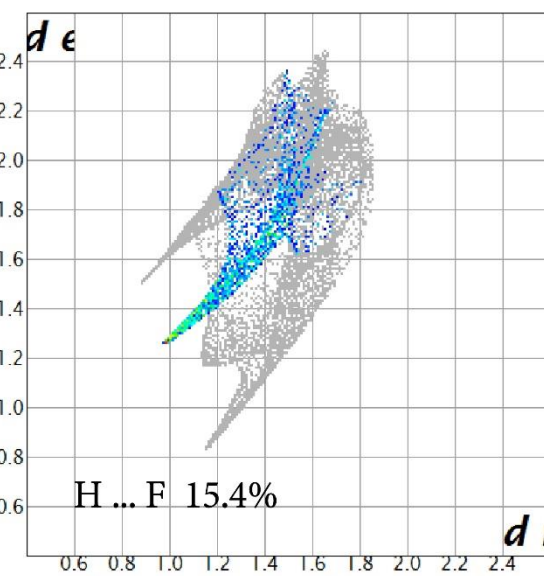
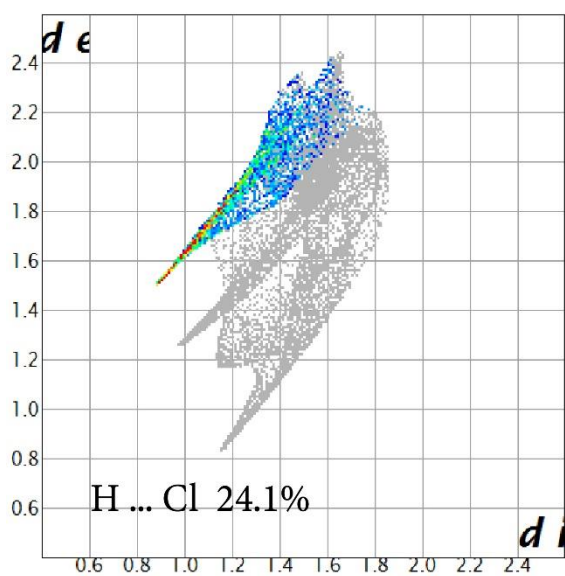
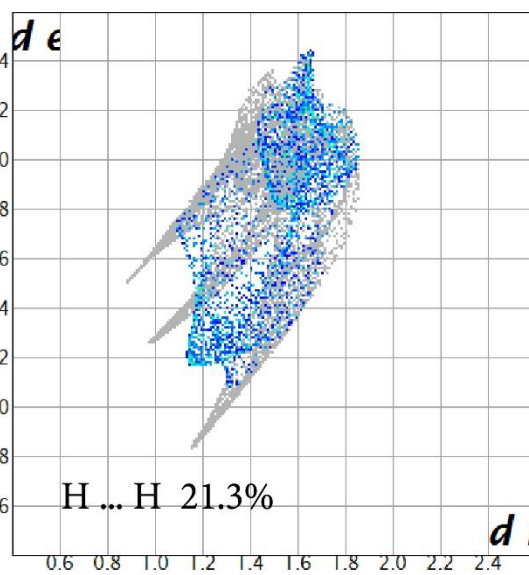
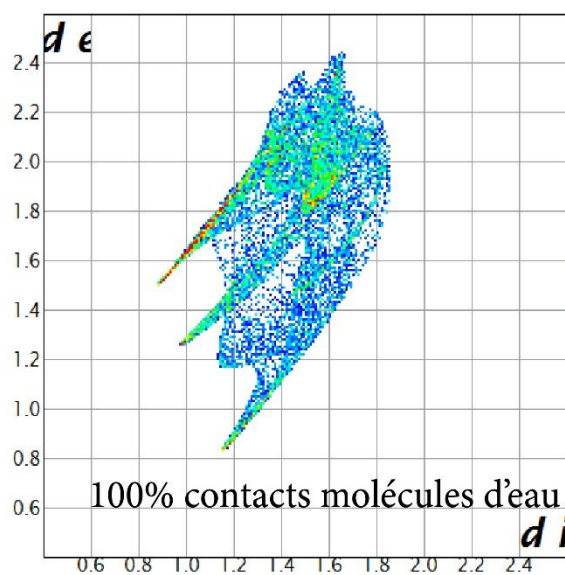


Figure (12) Représentation des empreintes 2D de la partie anionique toute les contributions sont affichées.



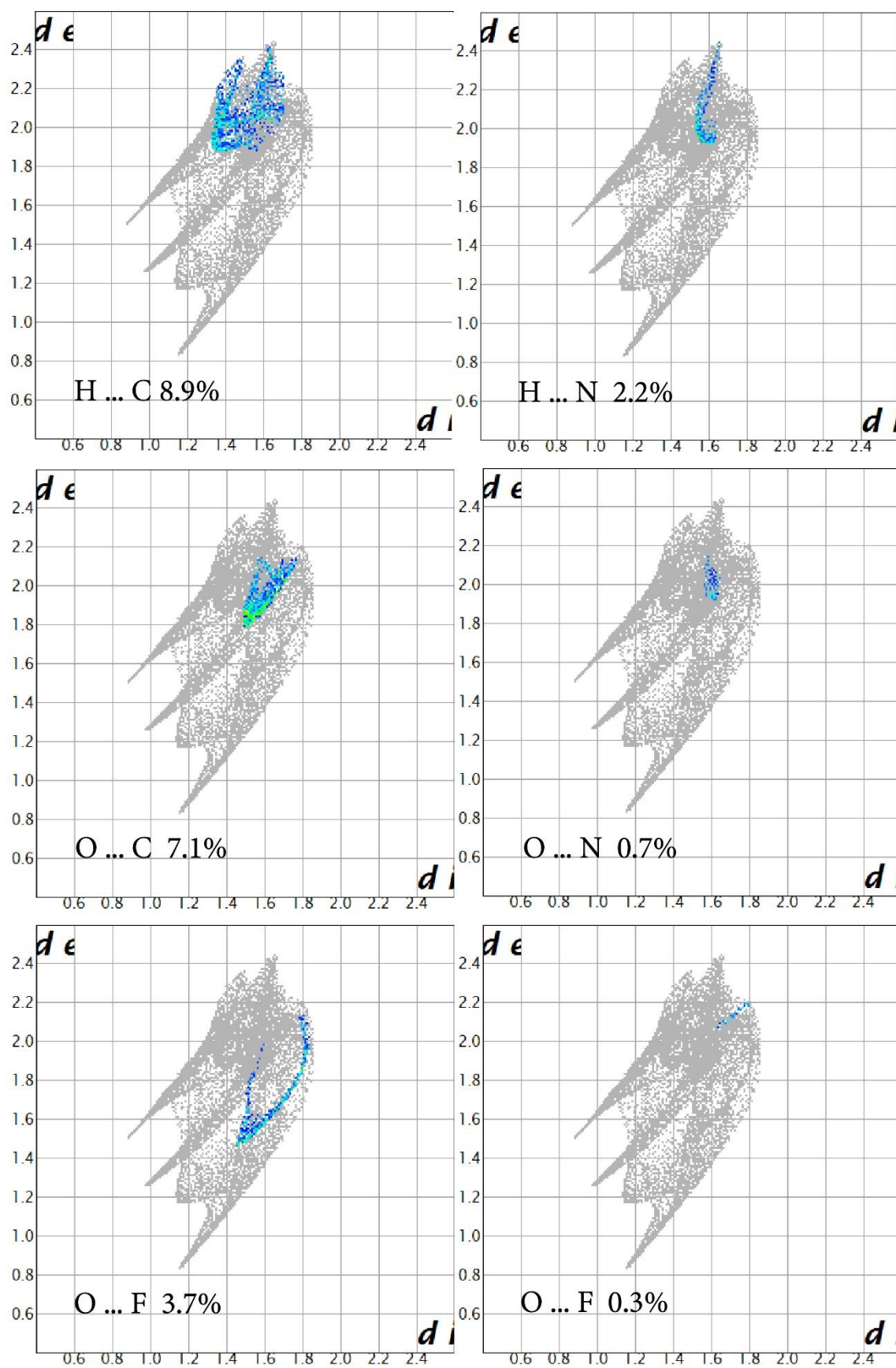


Figure (13) Représentation des empreintes 2D de la molécule d'eau toute les contributions sont affichées.

7. Résultats d'analyse des propriétés calorimétriques (DSC)

Les mesures calorimétriques DSC (Differential scanning calorimetry) ont été effectuées sur un Calorimètre différentiel à balayage (DSC). L'échantillon est chauffé de 25°C à 380°C, avec une vitesse de chauffage de 1.5 °C/min.

L'étude de la courbe DSC du composé, nous permet de constater que la fusion de ce produit se fait à une température proche de 114°C, représenté par un pic endothermique.

Le pic endothermique à 331°C représente la volatilisation de l'entité organique¹¹ (figure 14).

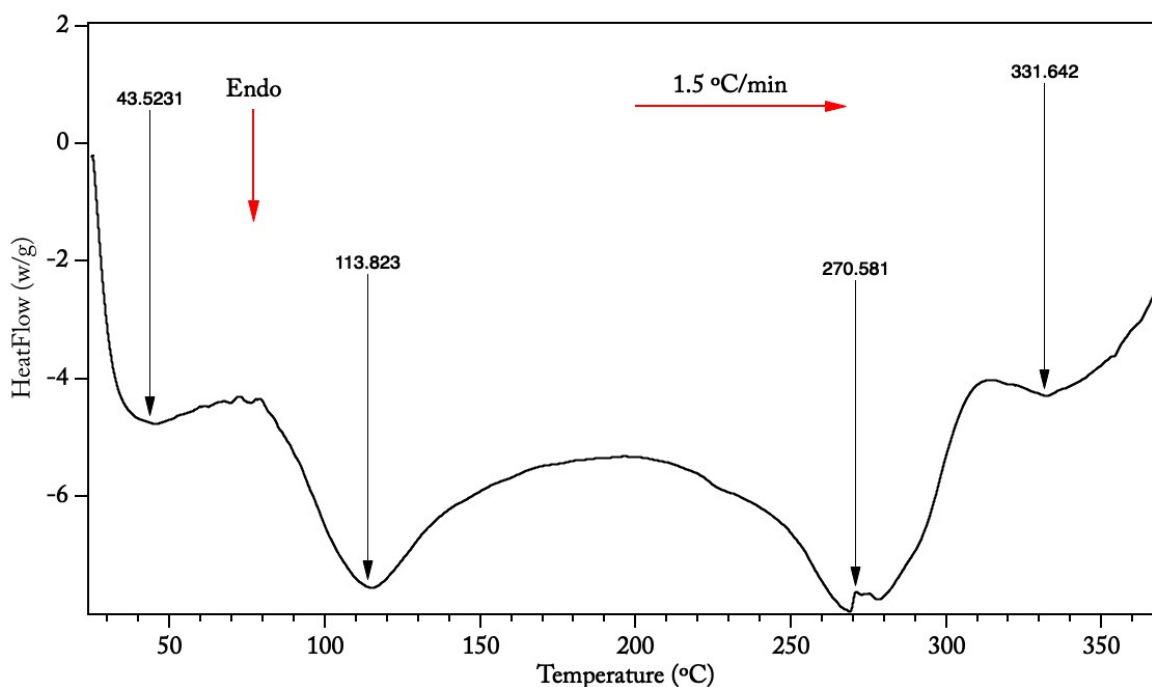


Figure (14) Courbe de Dsc.

III. Synthèse et caractérisation de 4,4'-bipyridinium hexachlorostannate(IV)

1. Introduction

Les 4,4-bipyridine ont été obtenues pour la première fois en 1868 par le chimiste écossais Thomas Anderson (1819-1874) par chauffage de la pyridine avec du sodium métallique. Cependant, la formule empirique d'Anderson pour les 4,4-bipyridine était incorrecte. La formule empirique correcte et la structure moléculaire correcte pour la 4,4-bipyridine ont été fournies en 1882 par le chimiste autrichien Hugo Weidel et son élève M. Russo.

Elle est principalement utilisée comme précurseur du *N, N'*-diméthyl-4, 4-bipyridinium $[(C_5H_4NCH_3)_2]^{2+}$, connu sous le nom de paraquat. Cette espèce est électroactive et sa toxicité

provient de la capacité de cette dication à interrompre le transfert biologique d'électrons. En raison de sa structure, les 4,4-bipyridine peuvent faire le pont entre les centres métalliques pour donner des polymères de coordination. Les 4,4-bipyridine peuvent également médier des effets électroniques entre deux centres de métaux paramagnétiques.

On trouve sur la base de données (CSD Version 5.41)² que c'est dernière années des études en été focalisé sur les composés hybrides à base de bipyridinium. Parmi, ces composés On s'est intéressé à l'hexafluorostannate(IV) bipyridinium¹². A partir de là, on a synthétisé un nouveau composé hexachlorostannate(IV) bipyridinium et étudier son comportement thermique.

2. Synthèse

Le composé a été synthétisé par voie hydrothermale en suivant le mode préparatoire expliqué au deuxième chapitre selon la stœchiométrie (1/1), les produits utilisés dans cette synthèse n'ont subi aucun traitement préalable, des cristaux transparents ont été apparus

3. Résolution et affinement

L'ensemble des données cristallographiques ont été traitées à l'aide des programmes disponibles dans l'interface Olex2⁵. Le modèle de structure du composé a été proposé à l'aide de la méthode directe en utilisant le programme Olex2.Solve⁵. L'affinement final a été effectué au moyen du programme SHELXL⁶. Les facteurs d'agitation thermiques des atomes non hydrogène sont affinés anisotropes. Les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques ont été obtenus par calcul, en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de leurs atomes porteurs tableau 2 (annexe 4), avec : (N-H) pyridine = 0.84 Å (N1), 0.82 Å (N2).

L'affinement final a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré (R) 0.0315 et pondéré (RW) 0.0438 avec une estimation de la variance (Gog : Goodness Of Fit) de 1.09. La différence la plus marquante est l'existence d'un désordre dans la structure, sur les dix-neuf atomes, on trouve un seul atome (Cl3) désordonné statiquement sur deux positions. Ce désordre a été traité avec les outils disponibles sous SHELXL (contraintes sur les distances et angles : commande SAME et utilisation des options PART). Ainsi, l'atome désordonné se trouve partagé entre deux sites cristallographiques avec des taux d'occupation de 0.50.

Tableau (1) : *Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de (C₁₀H₁₀N₂) SnCl₆.*

| Données cristallographiques | |
|---|---|
| Formule chimique | SnCl ₆ ²⁻ .C ₁₀ H ₁₀ N ₂ ²⁺ |
| M _r | 489.58 |
| Système cristallin, groupe d'espace | monoclinique, C2/c (N° 15) |
| a, b, c (Å) | 17.2979 (2), 12.9316 (2), 7.6317 (1) |
| α, β, γ (°) | 113.293 (1) |
| Volume (Å ³) | 1567.99 (4) |
| Z | 8 |
| dC (g.cm ⁻³) | 2.074 |
| μ (mm ⁻¹) | 2.637 |
| θ _{min} , θ _{max} | 4.3, 30.5 |
| Couleur du cristal | Transparent |
| F (000) | 944 |
| La taille du cristal (mm) | 0.13 × 0.11 × 0.07 |
| Données expérimentales | |
| Diffractometere | Apex II |
| Type de radiation | Mo Kα 0.71073 (Å) |
| Absorption correction | Multiscan |
| Température de mesure (K) | 296 |
| Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [I > 2 sigma (I)] | 12929, 2369, 2179 |
| Complétude | 98 % |
| hmin, max/k min, max/l min, max | -17 : 24 ; -18 : 18 ; -10 : 10 |
| R _{int} | 0.015 |
| Nombre de paramètres | 103 |
| Données d'affinement | |
| R[F ² > 2 σ (F ²)], wR(F ²), S | 0.017 6, 0.043 8, 1.09 |
| Dρ _{max} , Dρ _{min} (e Å ⁻³) | 0.55, -0.62 |

4. Description de la structure

Le nouveau composé hybride, bipyridinium hexachlorostannate(IV) de formule chimique $(C_{10}H_{10}N_2)^+ [SnCl_6]^-$ cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $C2/c$ (N° 15), la structure moléculaire est composée par un cation bipyridinium deux fois protoné à N1 et N2, en plus un anion minéral hexachlorostannate(IV). L'unité asymétrique est formée par la moitié de la structure moléculaire. La représentation à l'aide du programme Mercury⁷, de la structure moléculaire sur la Figure (1) montre les ellipsoïdes d'agitation thermique à 50 % de probabilité.

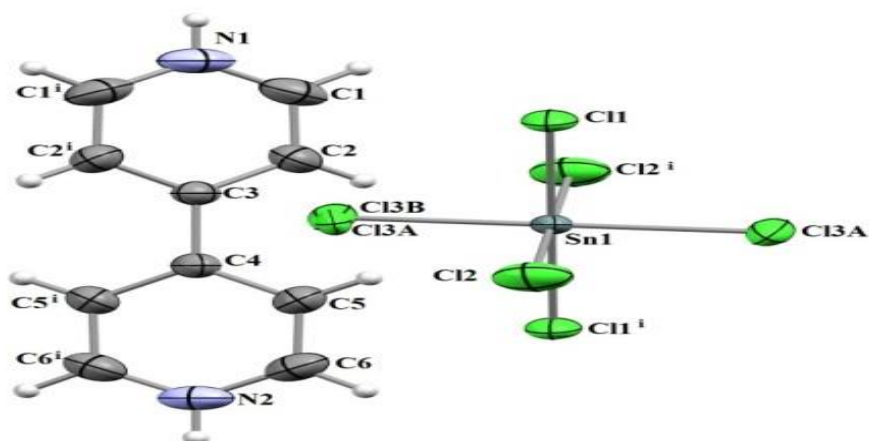


Figure (1) Représentation de la structure moléculaire du bipyridinium hexachlorostannate(IV) les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracé au niveau de probabilité 50% [code symétrie (i) $-x+3/2, -y+1/2, -z$].

L'atome de l'étain de l'anion $SnCl_6^{2-}$ est hexacoordonné par des chlores génère une géométrie octaédrique. Les longueurs des liaisons Sn-Cl varient entre 2.4008 Å et 2.469 Å. Les angles Cl-Sn-Cl présentent une nette dispersion par rapport à l'angle d'un octaèdre régulier, (87.28° à 92.72°). La liste complète des longueurs et des angles de liaison est donnée dans le tableau 3 (annexe 4). Ces valeurs sont comparables à celles du même anion associé avec d'autres types de cations¹³.

La distance moyenne de la liaison C-C est de 1.388 Å dans les cycles pyridinium et 1.487 Å entre les cycles. La distance moyenne dans les cycles aromatiques C-N est de 1.337 Å.

La valeur moyenne des angles C-C-C dans les cycles pyridinium est de 119.842°. L'angle C-N-C est de 123.1 (2)° pour le premier cycle et pour le deuxième cycle est de 123.0 (2)° tableau 3 (annexe 4) due à la protonation du groupement organique. Les distances et les angles ne présentent pas d'anomalies et ils sont comparables à ceux du même cation associé avec d'autres types d'anions¹⁴.

Un angle de déviation de $38.35(9)^\circ$ est observé entre les deux cycles pyridinium (figure 2). Cet écart est nettement influencé par des liaisons intermoléculaires de type $\pi \dots \pi$ et des liaisons hydrogène qui seront détaillés dans la partie suivante.

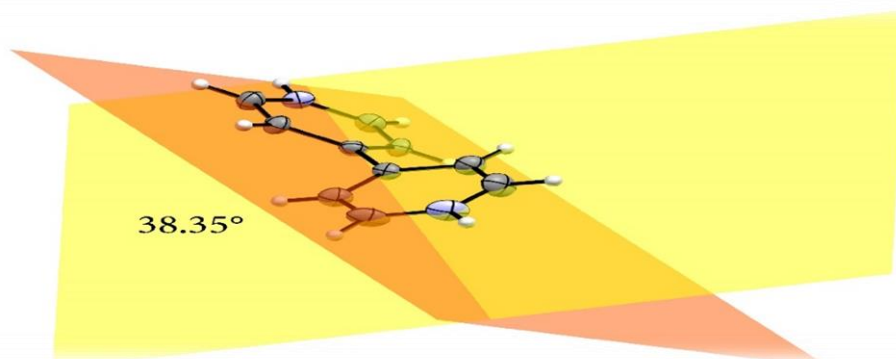


Figure (2) Représentation de la déviation entre les deux cycles bipyridinium.

L'atome d'étain est en position spéciale ($3/4 \ 1/4 \ 0$) et les autres atomes sont en position générale tableau 1 (annexe 4). La projection de la structure sur le plan (ab) (figure 3) montre une alternance de couches cationiques et de couches anioniques. Les couches cationiques sont à zéro et $1/2$ de l'axe (a), et les couches anioniques s'insère à $1/4$ et $3/4$ des couches cationiques. La cohésion des couches est assurée par des liaisons hydrogène, des liaisons halogène et des interactions intermoléculaires.

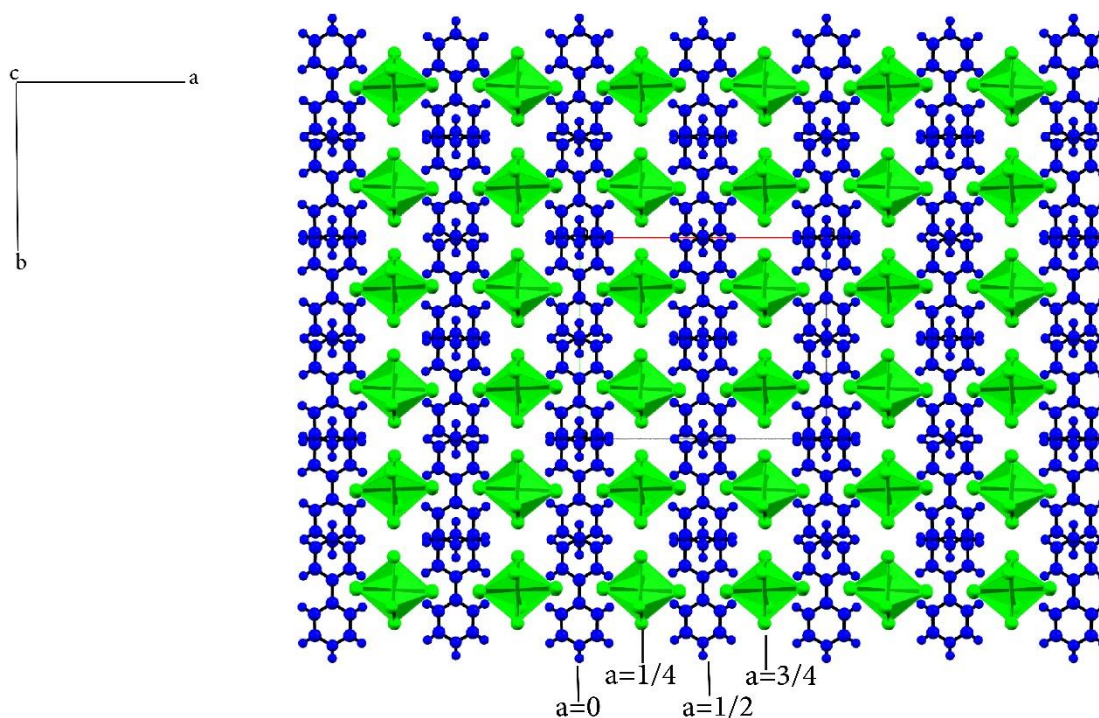


Figure (3) l'empilement de la structure sur le plan (ab).

5. Étude des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène

L'analyse des interactions à l'aide du programme PLATON⁹ montre que le réseau tridimensionnel du composé étudié est assuré par des interactions intermoléculaires, les liaisons hydrogène et les liaisons halogène.

On relève quatre liaisons hydrogène modéré de type N-H...Cl, figure (4) et tableau (2).

Tableau (2) : Liste des distances et angles des liaisons hydrogène (distance en Å et angle en °).

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|-----------------------------|----------|-------------|-------------|---------------|
| N1—H1...Cl3A ⁱⁱⁱ | 0.84 (4) | 2.65 (3) | 3.356 (7) | 143 (1) |
| N1—H1...Cl3B ⁱⁱⁱ | 0.84 (4) | 2.71 (3) | 3.423 (7) | 145 (1) |
| N1—H1...Cl3A ^{iv} | 0.84 (4) | 2.65 (3) | 3.356 (7) | 143 (1) |
| N1—H1...Cl3B ^{iv} | 0.84 (4) | 2.71 (3) | 3.423 (7) | 145 (1) |
| N2—H2...Cl3A ^v | 0.82 (4) | 2.75 (3) | 3,447 (7) | 144 (1) |
| N2—H2...Cl3B ^v | 0.82 (4) | 2.64 (3) | 3.338 (7) | 144 (1) |
| N2—H2...Cl3A ^{vi} | 0.82 (4) | 2.75 (3) | 3.447 (7) | 144 (1) |
| N2—H2...Cl3B ^{vi} | 0.82 (4) | 2.64 (3) | 3.338 (7) | 144 (1) |

Codes symétrie : (iii) $-x+1, -y, -z$; (iv) $x, -y, z+1/2$; (v) $-x+1, -y+1, -z$; (vi) $x, -y+1, z+1/2$.

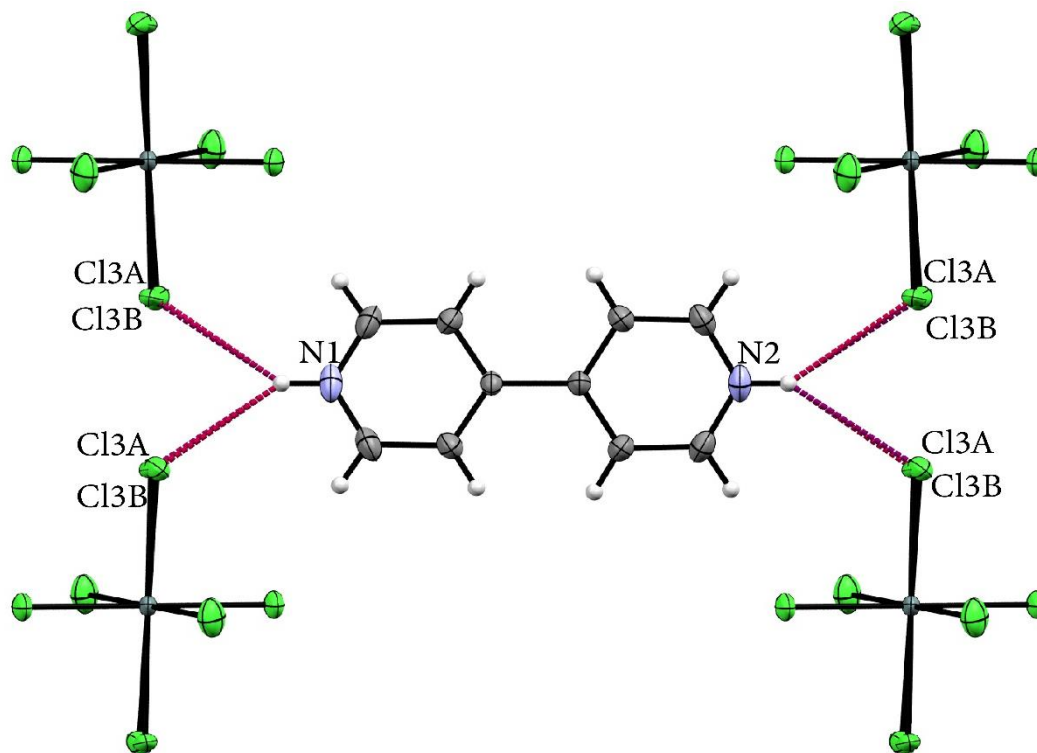


Figure (4) Représentation des liaisons hydrogène.

Deux interactions intermoléculaires $\pi\cdots\pi$ sont observées entre le cycle bipyridinium. Cg1 est le centre de gravité du cycle (N1 C1 C2 C3 C4 C5) et Cg2 le centre de gravité du cycle (N2 C6 C7 C8 C9 C10), tableau (3) et figure (7).

L'étude approfondie des interactions révèle des interactions halogène...halogène, tableau (4) et figure (5 et 6).

Tableau (3) : Liste des interactions $\pi\text{-}\pi$ de type Cg-Cg :

| L'analyse des interactions $\pi\text{-}\pi$ avec : Cg-Cg distances < 6.0 Å., $\alpha < 20.0^\circ$. et $\beta < 60.0^\circ$. | | | | |
|--|------------------------|--------------|-------------|--------------|
| cg(I)...Cg (J) | d _{Cg-Cg} (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) |
| Cg(1)...Cg(1)(i) | 4.5124 (10) | 0.00 (9) | 38.6 | 38.6 |
| Cg(1)...Cg(1)(ii) | 4.5125 (10) | 0.00 (9) | 38.6 | 38.6 |
| Cg(1)...Cg(1)(iii) | 4.5124 (10) | 0.00 (9) | 38.6 | 38.6 |
| Cg(1)...Cg(1)(iv) | 4.5125 (10) | 0.00 (9) | 38.6 | 38.6 |
| Cg(2)...Cg(2)(v) | 4.3120 (10) | 0.00 (8) | 31.7 | 31.7 |
| Cg(2)...Cg(2)(vi) | 4.3121 (10) | 0.00 (8) | 31.7 | 31.7 |
| Cg(2)...Cg(2)(vii) | 4.3120 (10) | 0.00 (8) | 31.7 | 31.7 |
| Cg(2)...Cg(2)(viii) | 4.3121 (10) | 0.00 (8) | 31.7 | 31.7 |

Codes de symétrie : (i) 1-x, -y, -z ; (ii) 1-x, -y, 1-z ; (iii) x, -y, -1/2+z ; (iv) x, -y, 1/2+z ; (v) 1-x, 1-y, -z ; (vi) 1-x, 1-y, 1-z ; (vii) x, 1-y, -1/2+z ; (viii) x, 1-y, 1/2+z.

Tableau (4) : Liste des liaisons halogène...halogène.

| I...J | Distance (I-J) (Å) | X | X - I... J (°) |
|---------------------|--------------------|-----|----------------|
| Cl1...Cl2 (ii) | 3.3126 (7) | Sn1 | 161.87 (2) |
| *Cl3A...*Cl3A (iii) | 3.207 (9) | Sn1 | 154.9 (3) |
| *Cl3A...*Cl3B (iii) | 3.158 (9) | Sn1 | 157.9 (3) |
| *Cl3B...*Cl3B (iii) | 3.118 (9) | Sn1 | 166.5 (3) |

Code de symétrie : (i) x, y, 1+z ; (ii) x 3/2-x, -1/2+y, -1/2 -z ; (iii) 1-x, y, -1/2 -z.

a. Cohésion des entités anioniques

La cohésion anionique est assurée par des liaisons halogène. Des cycles parallèle au plan (bc) sont générés par la liaison halogène Cl₁...Cl₂ avec une distance de 3.313 Å, tableau (4) figure (5). Le long de l'axe (a) la cohésion est assurée par la liaison halogène Cl₃...Cl₃, figure (6) tableau (3).

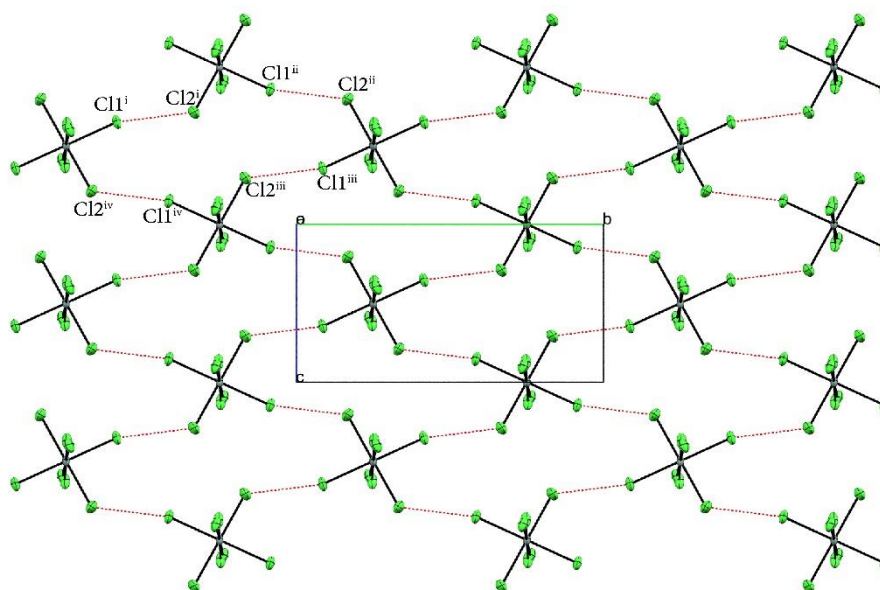


Figure (5) Représentation des liaisons halogène entre Cl1...Cl2 [codes symétrie : (i) $x, -y, -1/2+z$; (ii) $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; (iii) $x, -y, 1/2+z$; (iv) $3/2-x, -1/2+y, -1/2-z$].

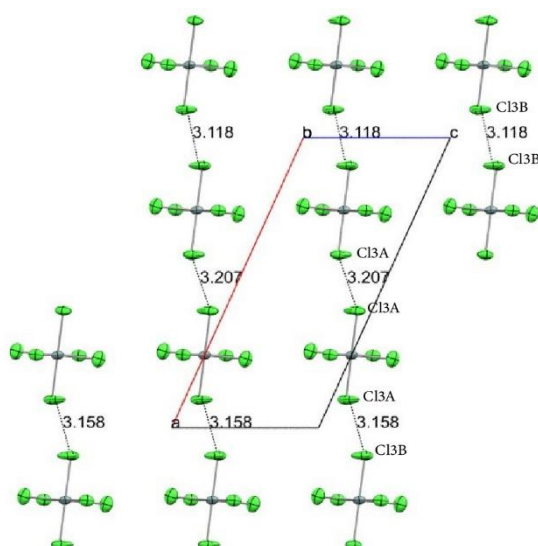


Figure (6) Représentation des liaisons halogène-halogène entre Cl3...Cl3 [code symétrie : $1-x, y, 1/2-z$].

b. Cohésion des entités cationiques

La cohésion cationique est assurée par des interactions $\pi \dots \pi$. La combinaison des interactions Cg1...Cg1 avec une distance de 4.512 Å et Cg2...Cg2 avec une distance de 4.3120 Å forme un réseau bidimensionnel parallèle au plan (bc), figure (7) et tableau (4).

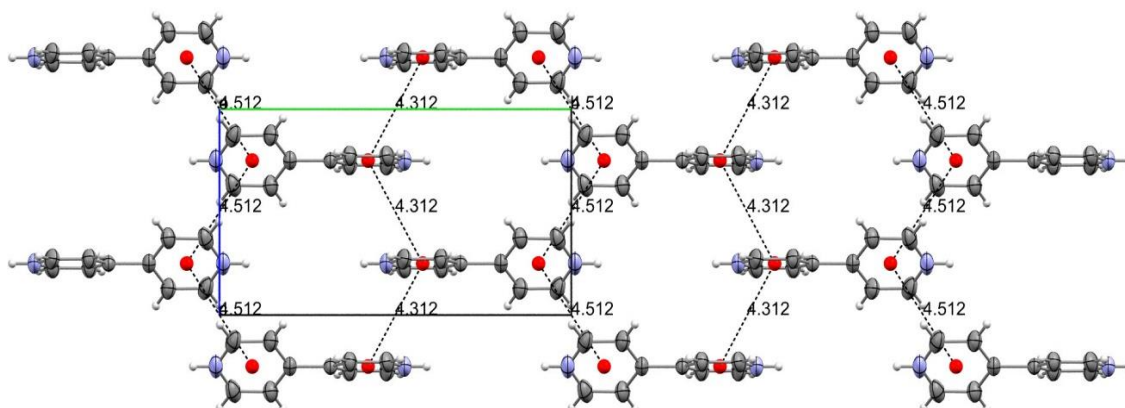


Figure (7) Représentation des interactions $\pi... \pi$ [Codes symétrie : (i) 1-x, -y, -z ; (ii) 1-x, -y, 1-z ; (iii) x, -y, -1/2+z ; (iv) x, -y, 1/2+z ; (v) 1-x, 1-y, -z ; (vi) 1-x, 1-y, 1-z ; (vii) x, 1-y, -1/2+z ; (viii) x, 1-y, 1/2+z.].

c. Cohésion cristalline tridimensionnelle

La cohésion cationique anionique est assurée par la combinaison des liaisons hydrogène de type N-H...Cl, générant une succession de cycle parallèle au plan (ab) avec un graphe de motif $R_2^2(4)$, tableau (2) et figure (8).

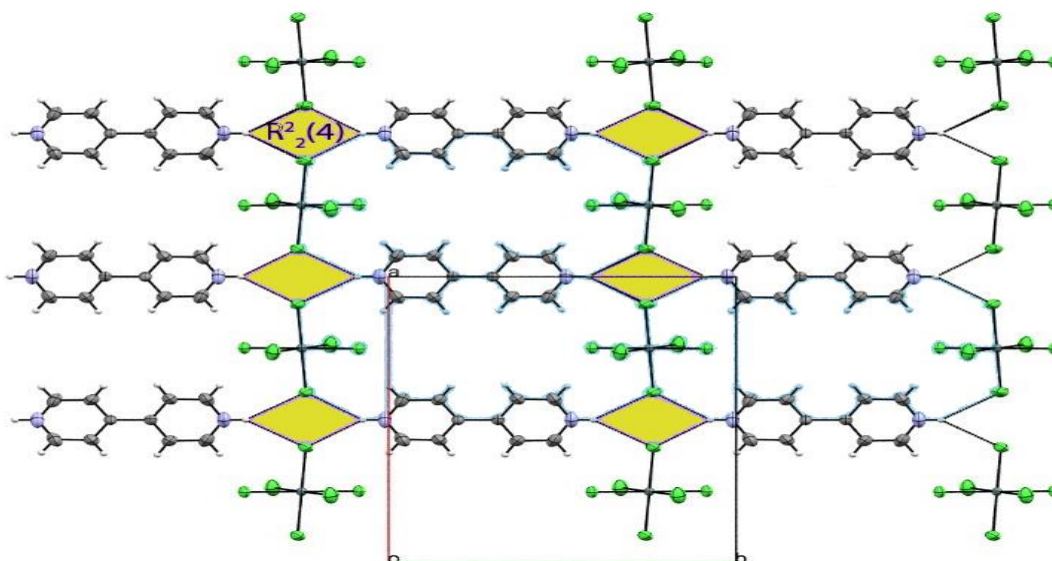


Figure (8) Succession des cycles avec un graphe de motif $R_2^2(4)$ parallèle au plan (ab).

6. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires

La surface d'Hirshfeld¹⁰ en mode dnorm de l'entité cationique indique des zones rouges correspondent aux contacts rapprochés de type H...Cl, Ces contacts sont dues aux liaisons hydrogène N-H...Cl.

Les zones blanches indiquent les contacts H...H. Les zones bleues illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux figure (9).

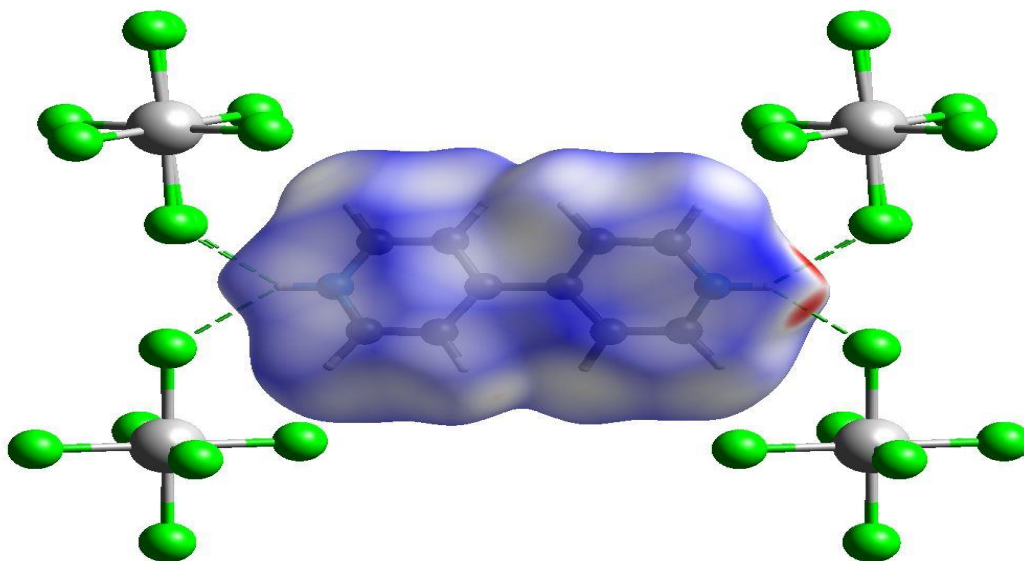


Figure (9) Représentation de la surface d'Hirshfeld en mode dnorm dans la gamme -0.6925 à 1.1542 unité arbitraire mètre en évidence les interactions H...Cl.

La présence des triangles rouge et bleu adjacents en employant Shape index comme mode de représentation dans la figure (10). Démontre la présence d'interactions $\pi \dots \pi$ entre Cg1...Cg1 et Cg2...Cg2.

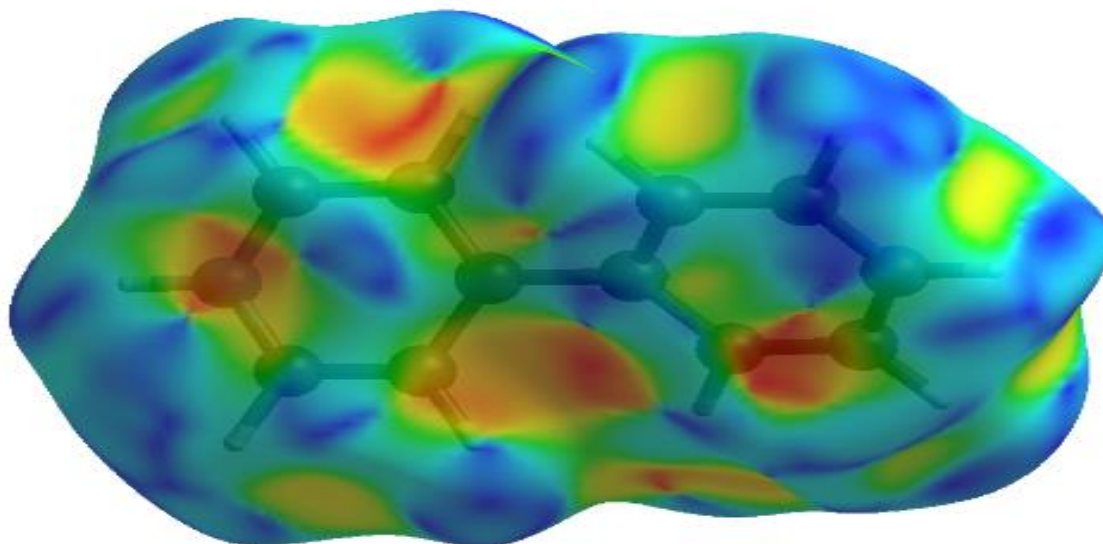


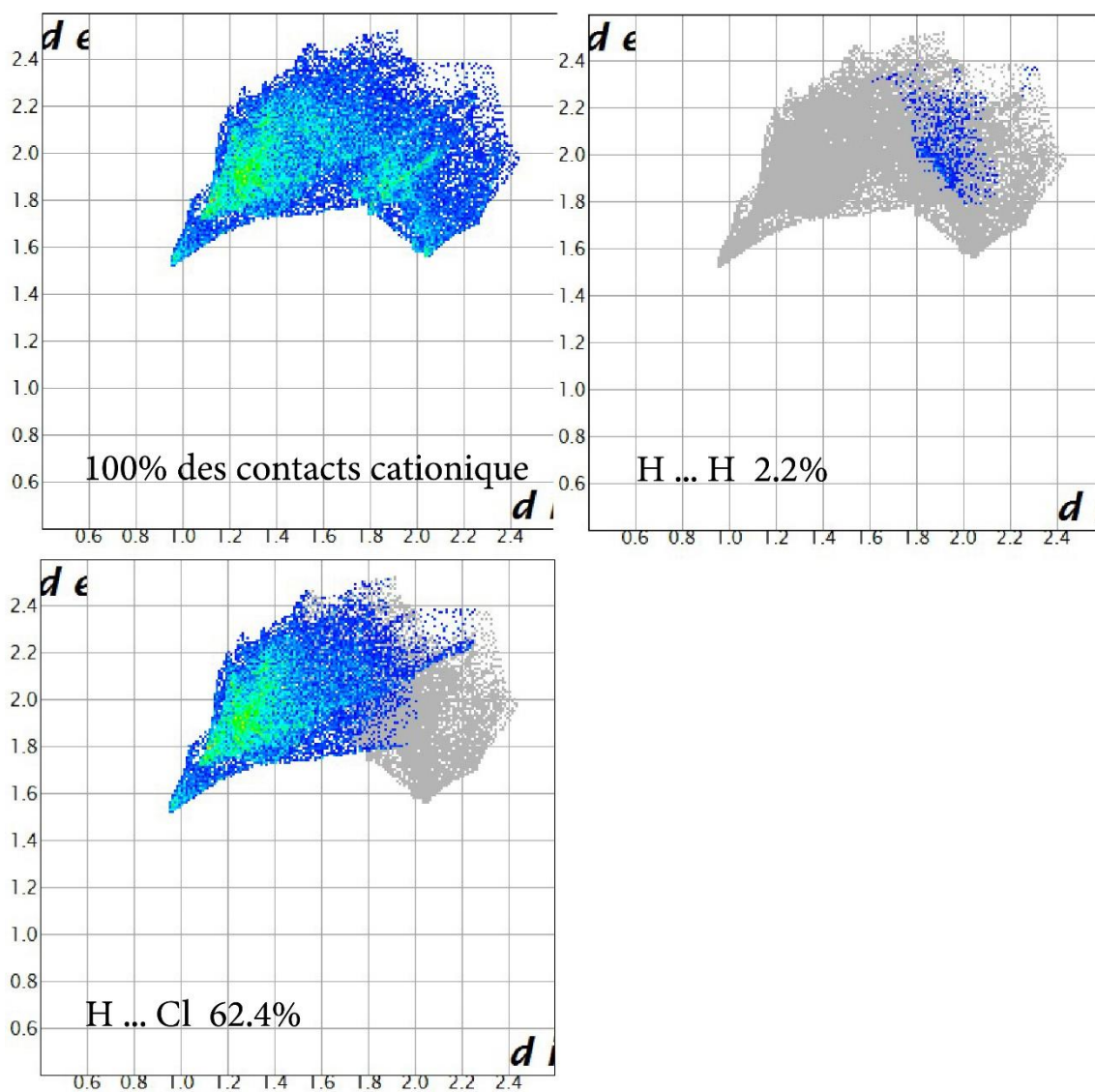
Figure (10) Représentation de la surface d'Hirshfeld en mode Shape Index dans la gamme -1.000 à 1.000 unités arbitraires.

Toutes les interactions impliquant la partie cationique dans le réseau cristallin sont affichées par des tracés d'empreintes digitales 2D sur la figure (11). Ces analyses révèlent que :

- Les liaisons hydrogène H...Cl représentent 62.4%.
- Les interactions C-H... π (H...C/C...H) représentent 21.2%.
- Les interactions N-H... π (H...N/N...H) représentent 2.4%.
- Les interactions Y-X... π (C...Cl) représentent 6.0%.
- Les contacts rapprochés H...H représentent 2.2%.
- Les interactions Cg...Cg (C...C 0.1%, N...N 0.2% et N...C/C...N 5.5%) représentent 5.8%.

Toutes les interactions impliquant la partie anionique dans le cristal sont affichées par des tracés d'empreintes digitales 2D dans figure (12). La analyse révèle que

- Les liaisons hydrogène (Cl...H) représentent 84.1%.
- Les liaisons halogène (Cl...Cl) représentent 10.3%.
- Les interactions Y-X... π (Cl...C) représentent 5.6%.



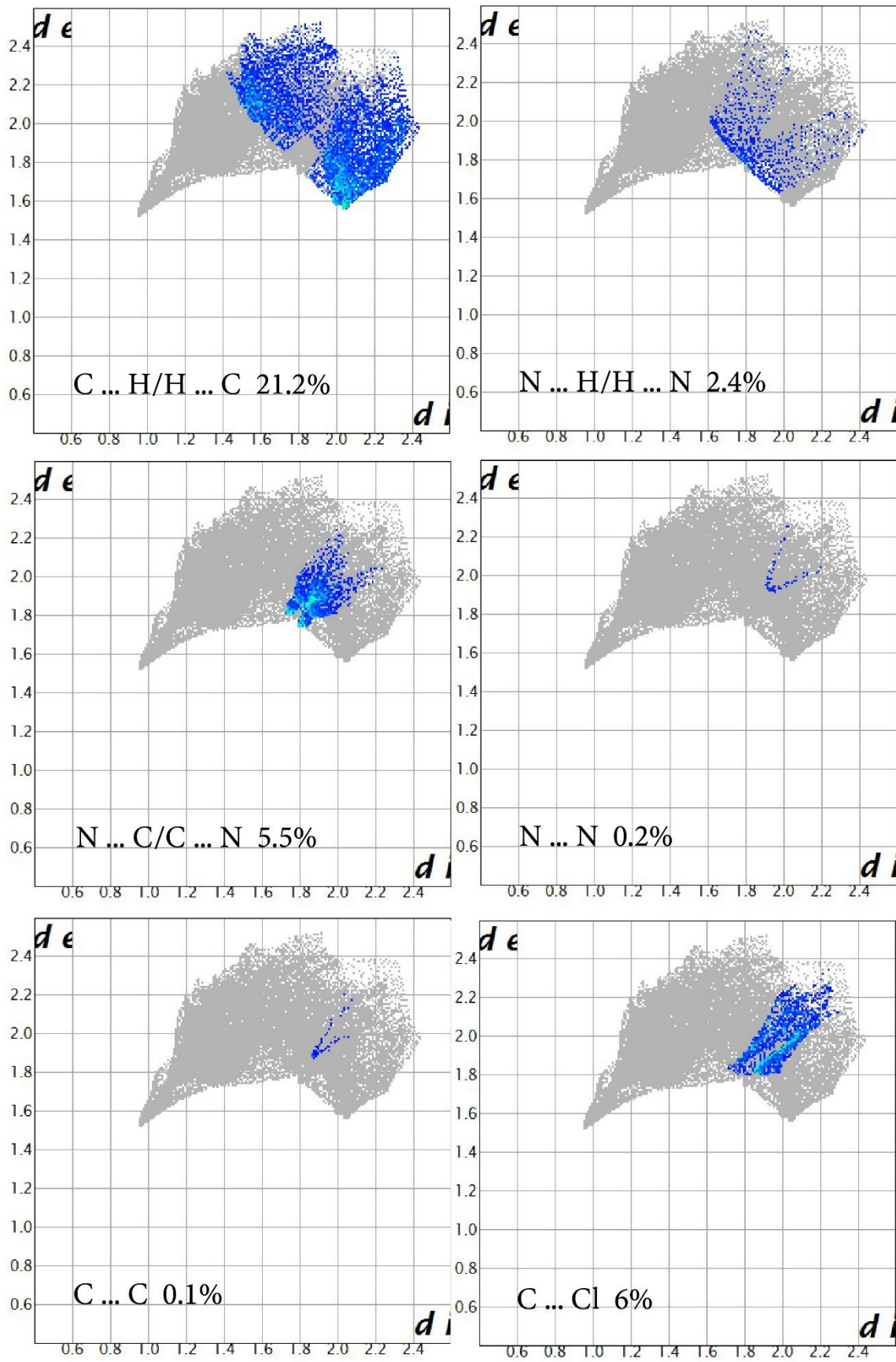


Figure (11) Représentation des empreintes digitale 2D de la parie cationique toute les contributions sont affichées.

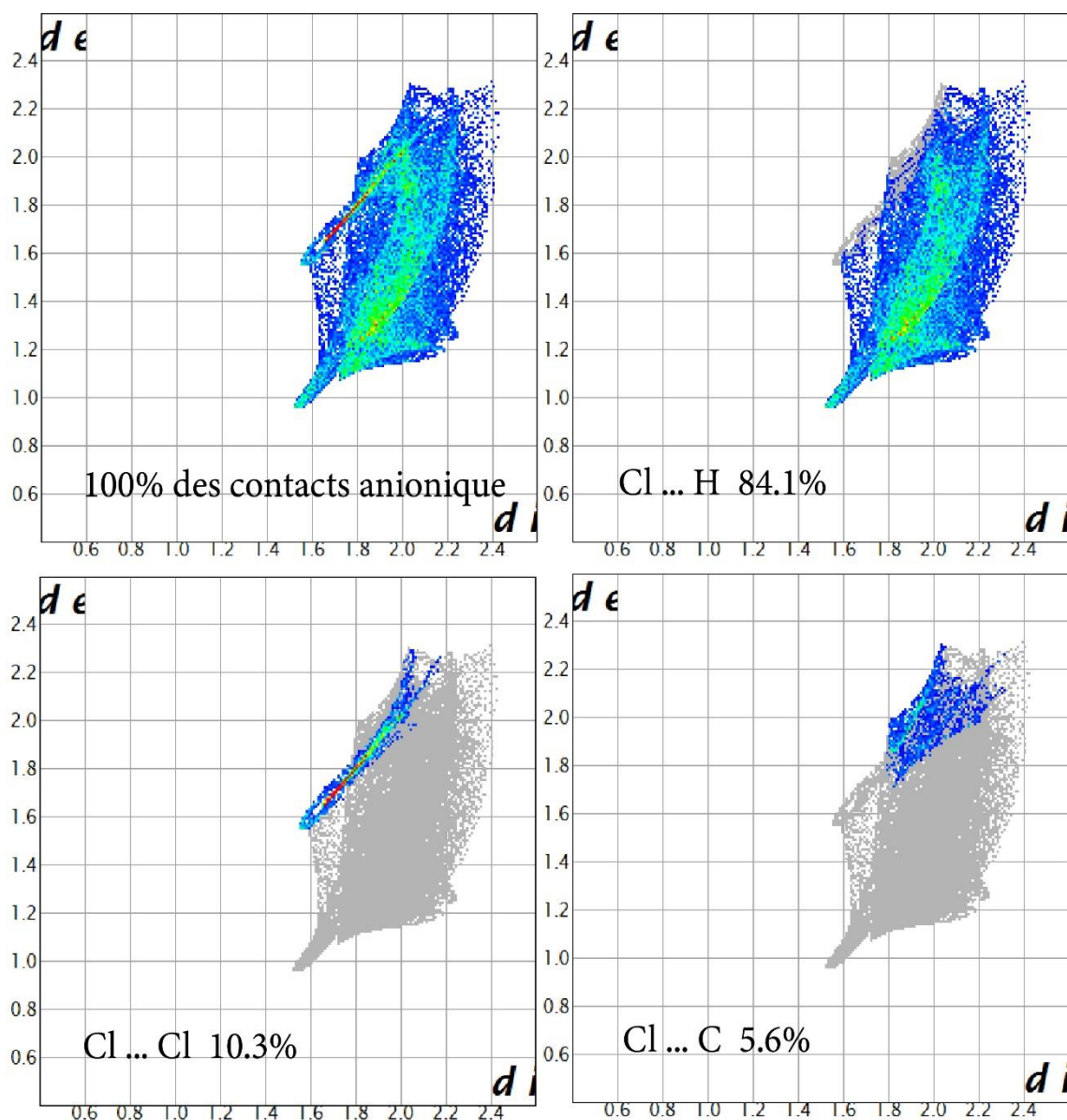


Figure (12) Représentation des empreintes digitale 2D de la partie anionique toute les contributions sont affichées.

7. Résultats d'analyse des propriétés calorimétriques (DSC)

La mesure calorimétrique DSC (Differential scanning calorimetry) a été faite sur un Calorimètre différentiel à balayage (DSC). Le chauffage de l'échantillon passe de 25°C à 500°C, avec une vitesse de chauffage de 1.5 °C/min. Sous air.

L'étude de la courbe DSC du composé, nous montre que la fusion de notre produit est à une température proche de 115°C représenté par un pic endothermique.

Cette étape est suivie d'un pic endothermique à 315 °C correspond à la volatilisation de l'entité organique du composé¹¹, figure (13).

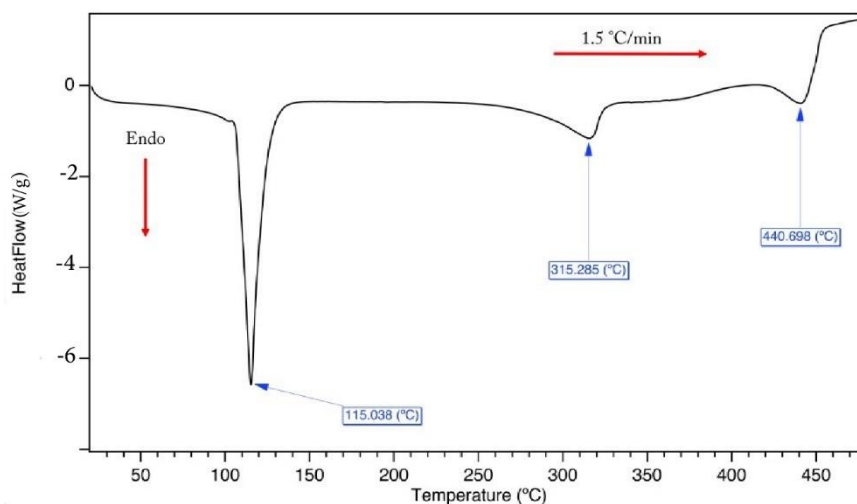


Figure (13) Courbe de DSC.

IV. Synthèse et caractérisation de (4-chloro-2,6-di [pyridin-3-yl] pyridinium) hexachlorostannate(IV)

1. Introduction

Le 4-chloro-2,6-dipyridin-3-yl pyridine ou terpyridine est constitué par trois cycles pyridine liée entre eux à la position méta dont le cycle du milieu est substitué par chlore en position orto. La recherche sur la banque de donnée (CSD Version 5.41)², nous révèle trois composés hybrides à base de 4-chloro-2,6-dipyridin-3-yl pyridinium^{17,18}.

2. Synthèse

Le composé a été synthétisé par voie hydrothermale selon le mode opératoire décrit en deuxième chapitre avec la stœchiométrie (1/1), les produits utilisés dans cette synthèse n'ont subi aucun traitement préalable, des cristaux transparents ont été formés.

3. Résolution et affinement

L'ensemble des données cristallographiques ont été traitées à l'aide des programmes disponibles dans l'interface Olex2⁵. Le modèle de structure du composé a été proposé à l'aide de la méthode directe en utilisant le programme Olex2.Solve⁵. L'affinement final a été effectué au moyen du programme SHELXL⁶. Les facteurs d'agitation thermique des atomes non hydrogène sont définis de manière anisotrope. Les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques ont été obtenus par calcul, en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de leurs atomes porteurs, avec : (N-H) pyridine = 0.86 Å.

Toutes les données relatives à l'enregistrement et l'affinement des composés obtenues sont reportées dans le tableau 1.

Tableau (1) : *Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de (C₁₀H₁₀N₂) SnCl₆.*

| Données cristallographiques | |
|---|--|
| Formule chimique | C ₁₅ H ₁₂ ClN ₃ ²⁺ · SnCl ₆ ²⁻ |
| M _r | 601.14 |
| Système cristallin, groupe d'espace | monoclinique, P21/n (N° 14) |
| a, b, c (Å) | 10.662 (3), 10.692 (3), 18.332 (4) |
| α, β, γ (°) | 90, 96.557 (12), 90 |
| Volume (Å ³) | 2076.1 (9) |
| Z | 4 |
| D _c | 1.923 |
| μ (mm ⁻¹) | 2 138 |
| θ _{min} , θ _{max} | 2.2, 30.3 |
| Couleur du cristal | Transparent |
| F (000) | 1168 |
| Dimensions du cristal (mm) | 0.13 × 0,11 × 0,07 |
| Données expérimentales | |
| Diffractomètre | Apex II |
| Type de radiation | Mo Kα 0.71073 (Å) |
| Absorption correction | Multiscan |
| Température de mesure (K) | 296 |
| Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [I > 2 sigma (I)] | 20926, 6077, 4232 |
| Complétude | 98 % |
| hmin, max/k min, max/l min, max | -10 : 15 ; -14 : 15 ; -25 : 25 |
| R _{int} | 0.038 |
| Nombre de paramètres | 235 |
| Données d'affinement | |
| R[F ² > 2 σ (F ²)], wR(F ²), S=Gof | 0.0553, 0.1672, 1.06 |
| Dρ _{max} , Dρ _{min} (e Å ⁻³) | 2.21, -1.29 |

4. Description de la structure

Le composé (4-chloro-2,6-di [pyridin-3-yl] pyridinium) hexachlorostannate(IV) de formule chimique $[\text{SnCl}_6] (\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Cl})$, cristallise dans le groupe d'espace $P 2_1/n$, l'unité asymétrique est composé d'un anion hexachlorostannate(IV) et un cation (4-chloro-2,6-di [pyridin-3-yl] pyridinium) protoné à N1 et N3. La représentation à l'aide du programme Mercury⁷, de l'unité asymétrique sur la Figure (1) montre les ellipsoïdes d'agitation thermique à 50% de probabilité d'existence.

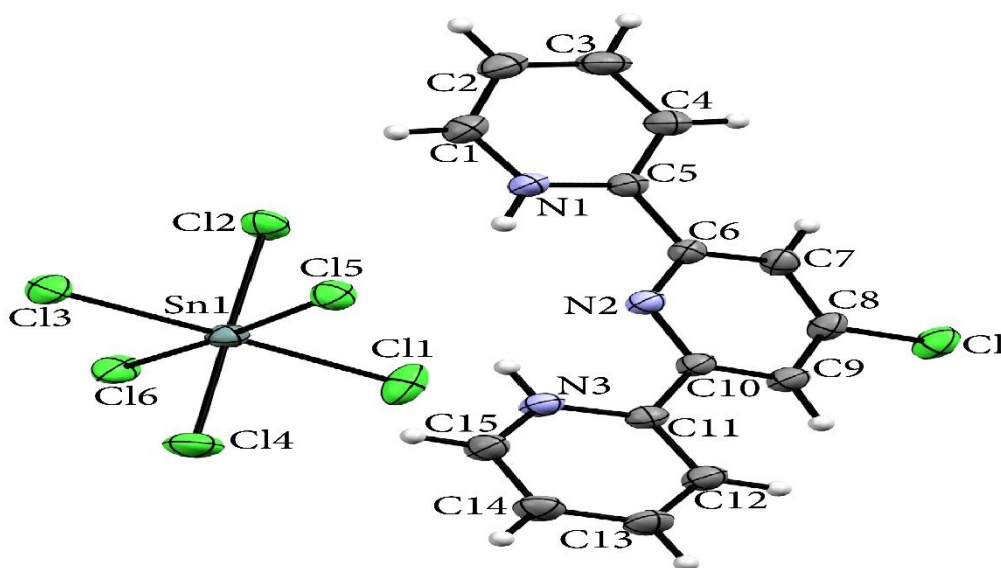


Figure (1) Représentation de l'unité asymétrique les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracé au niveau de probabilité 50%.

L'atome d'étain de l'anion SnCl_6^{2-} est hexacoordonné par des chlores génère une géométrie octaédrique régulière. Les longueurs de liaison Sn-Cl varient entre 2.4027 Å et 2.4321 Å. Les angles Cl-Sn-Cl présentent une nette dispersion par rapport à l'angle d'un octaèdre régulier, l'intervalle est compris entre 88.40° et 92.92°. La liste complète des longueurs et des angles de liaison est donnée dans le tableau 3 (annexe 5). Ces valeurs sont comparables à celles du même anion associé avec d'autres types de cations¹³.

Dans les cycles aromatiques la distance moyenne de la liaison C-C est de 1.379 Å et la distance moyenne C-N est de 1.336 Å. La distance moyenne C-C entre les cycles est de 1.468 Å. La distance C-Cl est de 1.723 (6) Å. Les angles C-C-C dans les cycles aromatiques sont compris entre 116.9° (5) et 121.2° (6). Les angles C-N-C sont de [124.6° (6) pour N1, 118.1° (4) pour N2 et 123.9° (6) pour N3] l'écart est dû à la protonation du groupement organique 4-chloro-2,6-di (pyridin-3-yl) pyridinium^{17,18}.

Des angles de déviation sont observés entre les trois cycles pyridinium. Le cycle (2) et Cycle (3) est de 12.4° (3), Cycle (2) et Cycle (1) est de 19.1° . Cet écart est nettement influencé par des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène. Ils seront détaillés dans la partie suivante tableau 3 (annexe 5).

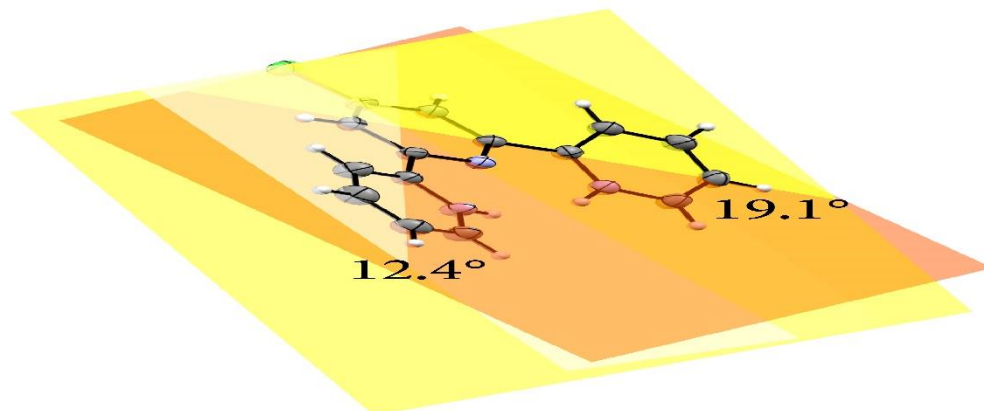


Figure (2) Représentation de la déviation entre les cycles.

Tous les atomes de l'unité asymétrique occupent des positions générales, tableau 1 (annexe 5). La projection de la structure sur le plan (bc) montre que les cations se regroupent en paire le long de l'axe (a), figure (3). La projection de la structure sur le plan (ac) montre des couches anioniques à $1/8$ et $5/8$ de l'axe (c) alterné par des couches cationiques à $3/8$ et $7/8$, figure (4). La cohésion cristalline est assurée par des interactions intermoléculaires, des liaisons hydrogène et des liaisons halogène.

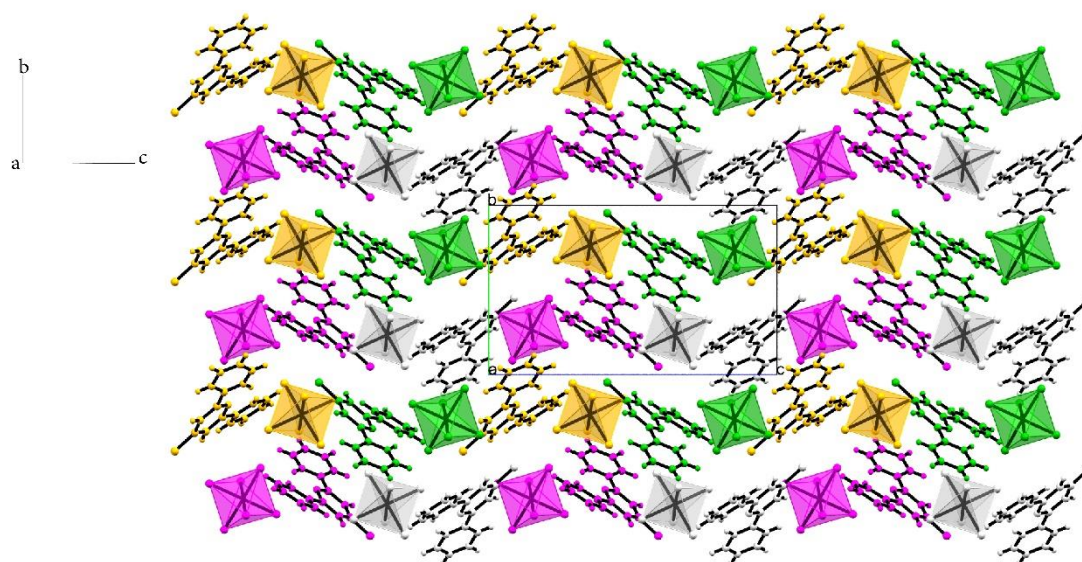


Figure (3) L'empilement de la structure parallèle au plan (bc).

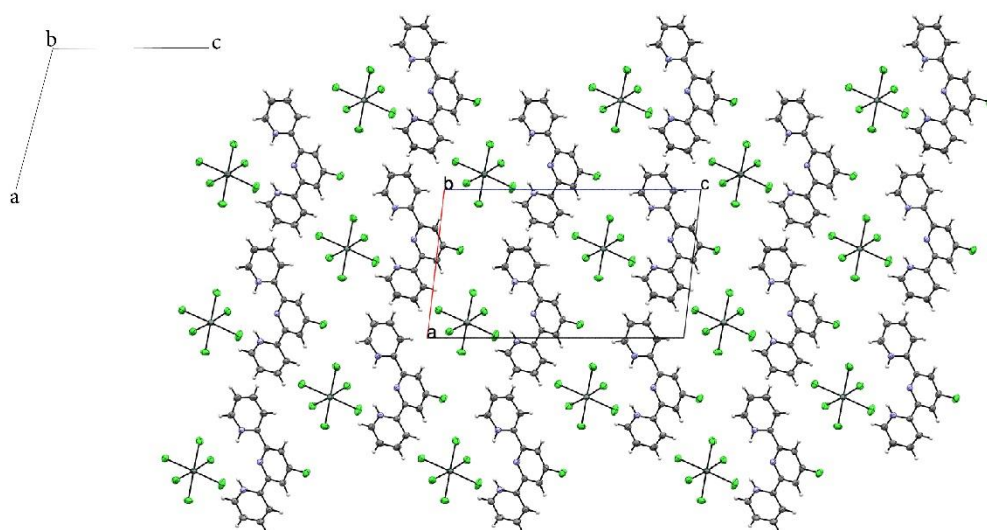


Figure (4) L'empilement de la structure parallèle au plan (ac).

5. Étude des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène

L'analyse des interactions à l'aide du programme PLATON⁹ montre que le réseau tridimensionnel du composé étudié est assuré par des interactions intermoléculaires, des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires.

On relève neuf liaisons hydrogène de type N-H...Cl, C-H...Cl et N-H...N. Ces dernier sont des liaisons hydrogène intramoléculaire de type résonance assistées, figure (5) et tableau (2).

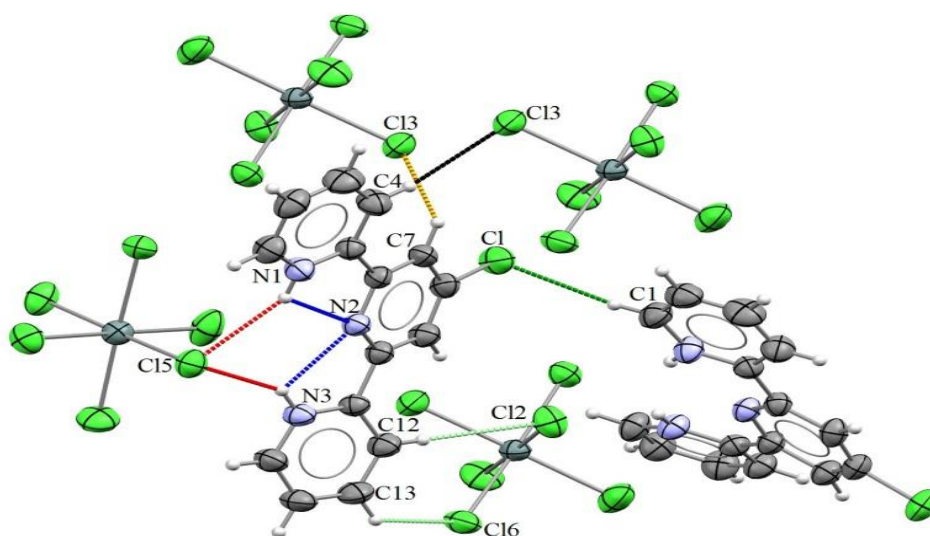


Figure (5) Représentation des liaisons hydrogène.

Tableau (2) : Distances et angles des liaisons hydrogène (distance en Å et angle en °).

| D—H...A | D—H | H...A | D...A | D—H...A |
|-----------------------------|------|-------|--------|---------|
| N1—H1...Cl5 | 0.86 | 2.57 | 3.3361 | 148 |
| N1—H1...N2 | 0.86 | 2.26 | 2.6396 | 107 |
| N3—H3...Cl5 | 0.86 | 2.42 | 3.1787 | 147 |
| N3—H3...N2 | 0.86 | 2.31 | 2.6662 | 105 |
| C1—H1A...Cl ⁱ | 0.93 | 2.77 | 3.5698 | 145 |
| C4—H4...Cl3 ⁱⁱ | 0.93 | 2.82 | 3.5022 | 131 |
| C7—H7...Cl3 ⁱⁱⁱ | 0.93 | 2.80 | 3.3884 | 122 |
| C12—H12...Cl2 ^{iv} | 0.93 | 2.81 | 3.7315 | 169 |
| C13—H13...Cl6 ^v | 0.93 | 2.69 | 3.3510 | 129 |

Codes symétrie : (i) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (v) $-x+5/2, y+1/2, -z+1/2$.

Six interactions $\pi... \pi$ sont observées entre les cycles terpyridinium. Cg1 est le centre de gravité du cycle (N1 C1 C2 C3 C4 C5), Cg2 est le centre de gravité du cycle (N2 C6 C7 C8 C9 C10) et Cg3 est le centre de gravité du cycle (N3 C11 C12 C13 C14 C15) tableau (3) et figure (7). En plus, il existe une interaction de type Sn₁-Cl₆...Cg1. Tableau (4).

L'étude approfondie des interactions révèle d'autres interactions de type halogène, tableau (5) et figure (6).

Tableau (3) : Liste des interactions $\pi... \pi$:

| L'analyse des interactions π - π avec : Cg-Cg distances < 6,0 Å., α < 20,0 °. et β < 60,0 °. | | | | |
|---|------------------------|--------------|-------------|--------------|
| cg(I)...Cg (J) | d _{Cg-Cg} (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) |
| Cg(1)...Cg(3)(i) | 4.819 (4) | 20.0 (3) | 49.28 | 30.05 |
| Cg(1)...Cg(3)(ii) | 5.335 (4) | 68.9 (3) | 30.67 | 72.53 |
| Cg(2)...Cg(3)(iii) | 4.041 (4) | 19.2 (3) | 16.47 | 32.41 |
| Cg(3)...Cg(1)(iv) | 4.820 (4) | 20.0 (3) | 30.05 | 49.28 |
| Cg(3)...Cg(2)(iii) | 4.041 (4) | 19.2 (3) | 32.41 | 16.47 |
| Cg(3)...Cg(3)(iii) | 5.120 (4) | 0 | 47.58 | 47.58 |

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

Tableau (4) : Liste des interactions Y-X... Cg (π -cycle).

| L'analyse d'interaction Y-X... Cg (π -cycle) [X... cg < 4,0 Å — < 30,0 (°)] | | | | |
|---|-----------|--------------|------------|-----------|
| Y—X(I)...Cg(J) | X... Cg | γ (°) | Y—X... Cg | Y... Cg |
| Sn1-Cl6...Cg1(i) | 3.554 (4) | 14.71 | 121.40 (8) | 5.225 (3) |

Code de symétrie : (i) $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$.

Tableau (5) : Liste des liaisons halogène.

| I... J | Distance (I-J) (Å) | X | X - I... J (°) |
|--------------|--------------------|-----|----------------|
| Cl5...Cl2(i) | 3.411 (3) | Sn1 | 158.86 (7) |

Code de symétrie : (i) $\frac{1}{2}-x, -1/2+y, 3/2-z$.

a. Cohésion des entités anioniques

La cohésion anionique est assurée par des liaisons halogène. Les couches anioniques sont assurées par des liaisons halogènes Cl₂...Cl₅ avec une distance de 3.411 Å. Cette liaison halogène forme des chaînes en zigzag le long de l'axe (b), figure (5) tableau (5).

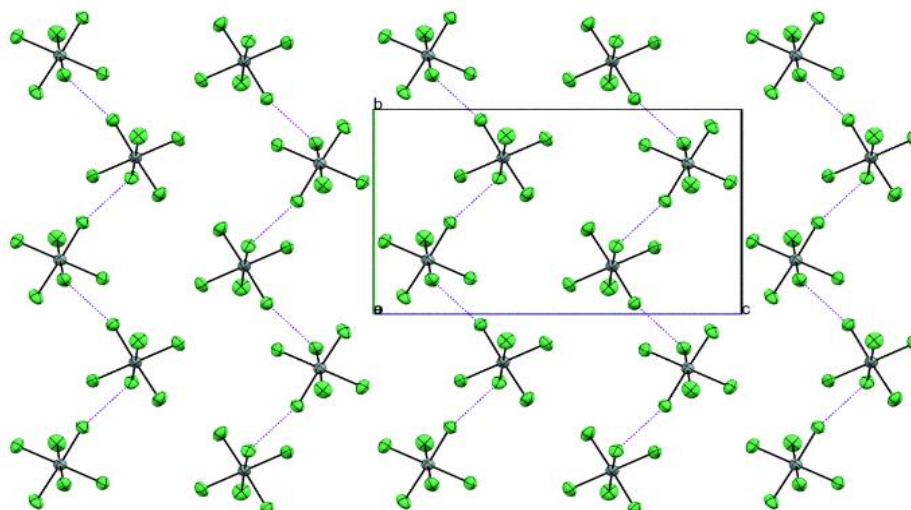


Figure (6) Représentation des liaisons halogène...halogène parallèle au plan (bc) [Code de symétrie : (i) $\frac{1}{2}-x, -1/2+y, 3/2-z$].

b. Cohésion des entités cationiques

La cohésion cationique est assurée par des interactions π ... π entre Cg₂...Cg₃ et la liaison hydrogène C₁-H_{1A}...Cl. La combinaison forme un réseau bidimensionnel parallèle au plan (101), figure (7) tableau (2 et 3).

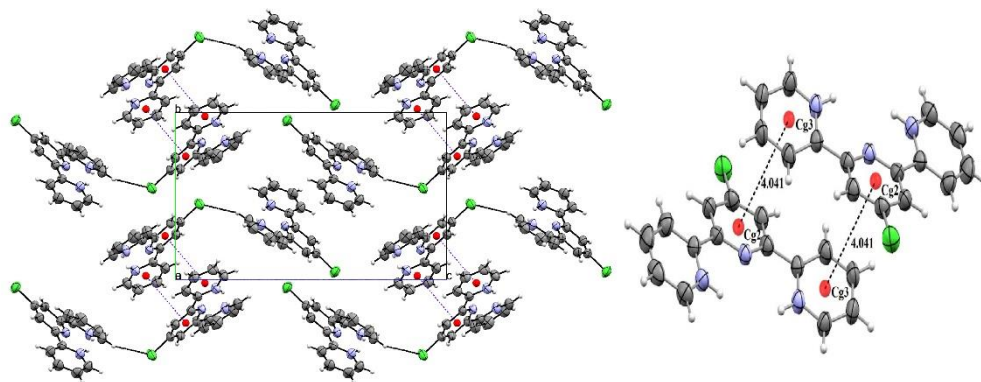


Figure (7) Représentation des interactions $\pi \dots \pi$ de type parallèle chevauché entre Cg2 et Cg3 [Code symétrie : (iii) 1-x, -y, 2-z].

c. Cohésion cristalline tridimensionnelle

La cohésion cristalline cationique anionique est formée par la combinaison des liaisons hydrogène de type N-H...Cl_{anion} et C-H...Cl_{anion}, figure (8) tableau (2). Cette cohésion est renforcé par des interactions de type Y-X...Cg (Sn-Cl₆...Cg1) tableau (4).

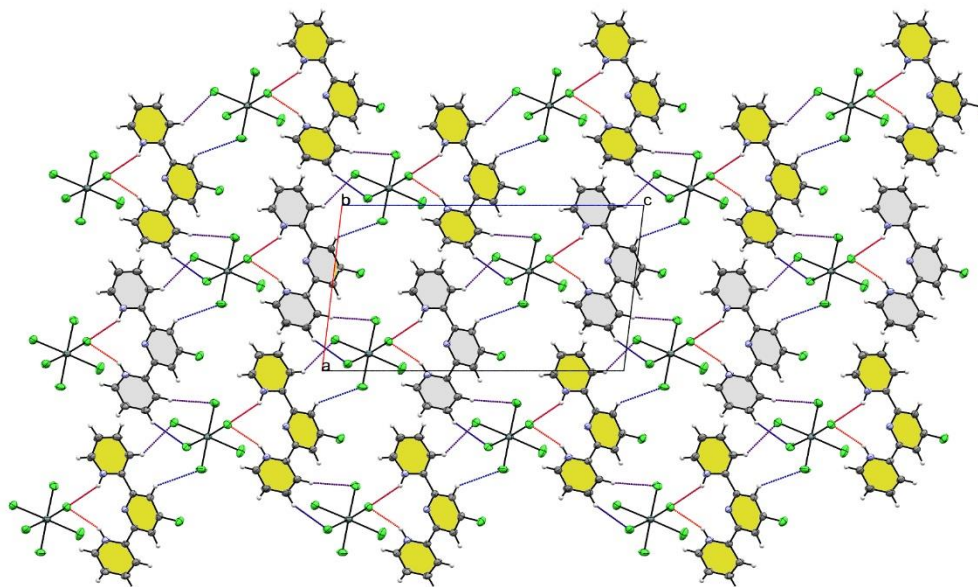


Figure (8) Représentation des liaisons hydrogène et graphe de motif $R_2^1(10)$ parallèle au plan (ac).

6. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires

L'analyse de la surface d'Hirshfeld¹⁰ de la partie cationique en employant dnorm comme mode de représentation dans la figure (9) montre des zones rouges correspondent aux contacts

rapprochés de type H...Cl/Cl...H dus aux liaisons hydrogène N-H...Cl et C-H...Cl. Les zones blanches indiquent des interactions de type H...H.

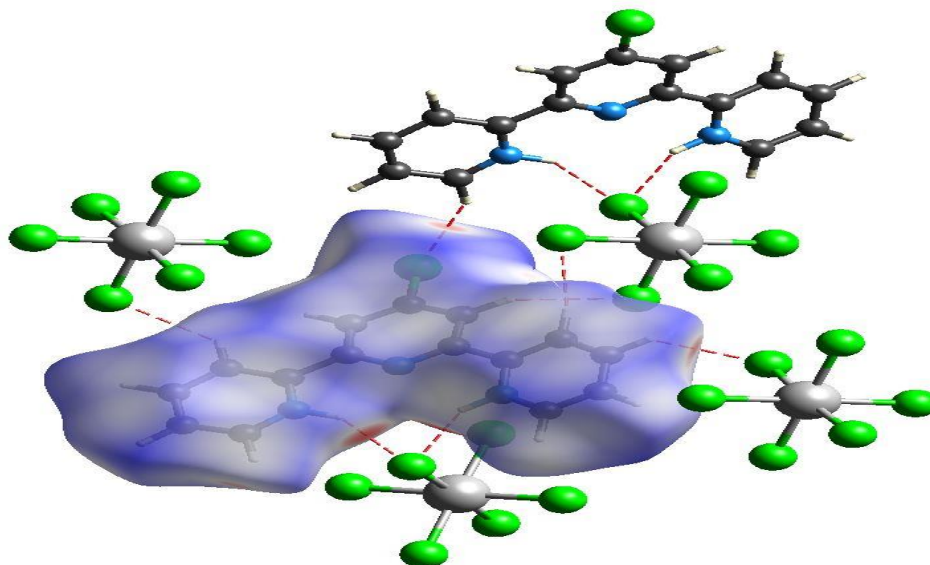


Figure (9) Représentation de la surface d'Hirshfeld en mode dnorm dans la gamme -0.6925 à 1.1542 unités arbitraires mettre en évidence les interactions H...Cl/Cl...H.

En employant Shape index comme mode de représentation dans la figure (10). On aperçoit une présence de triangles rouges et bleus adjacents, c'est l'existence d'interactions $\pi \dots \pi$.

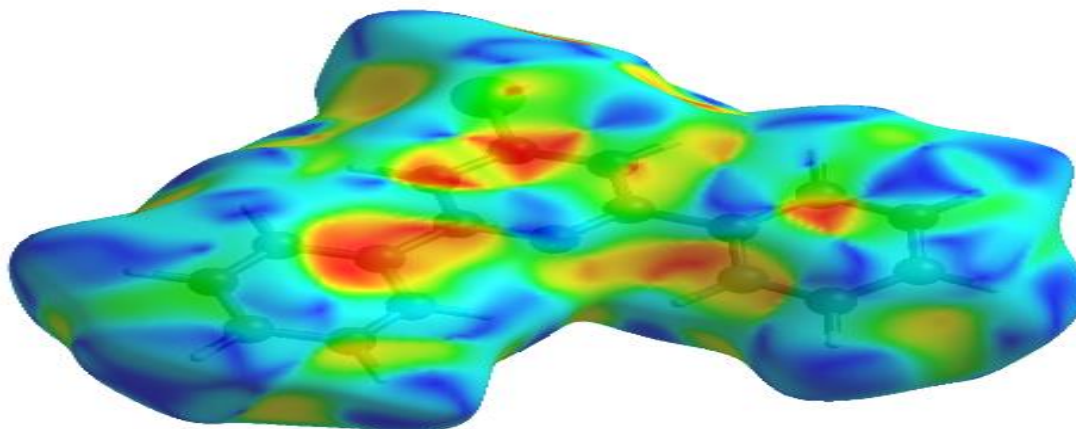


Figure (10) Représentation de la surface d'Hirshfeld en mode Shape index dans la gamme -1.000 à 1.000 unités arbitraires

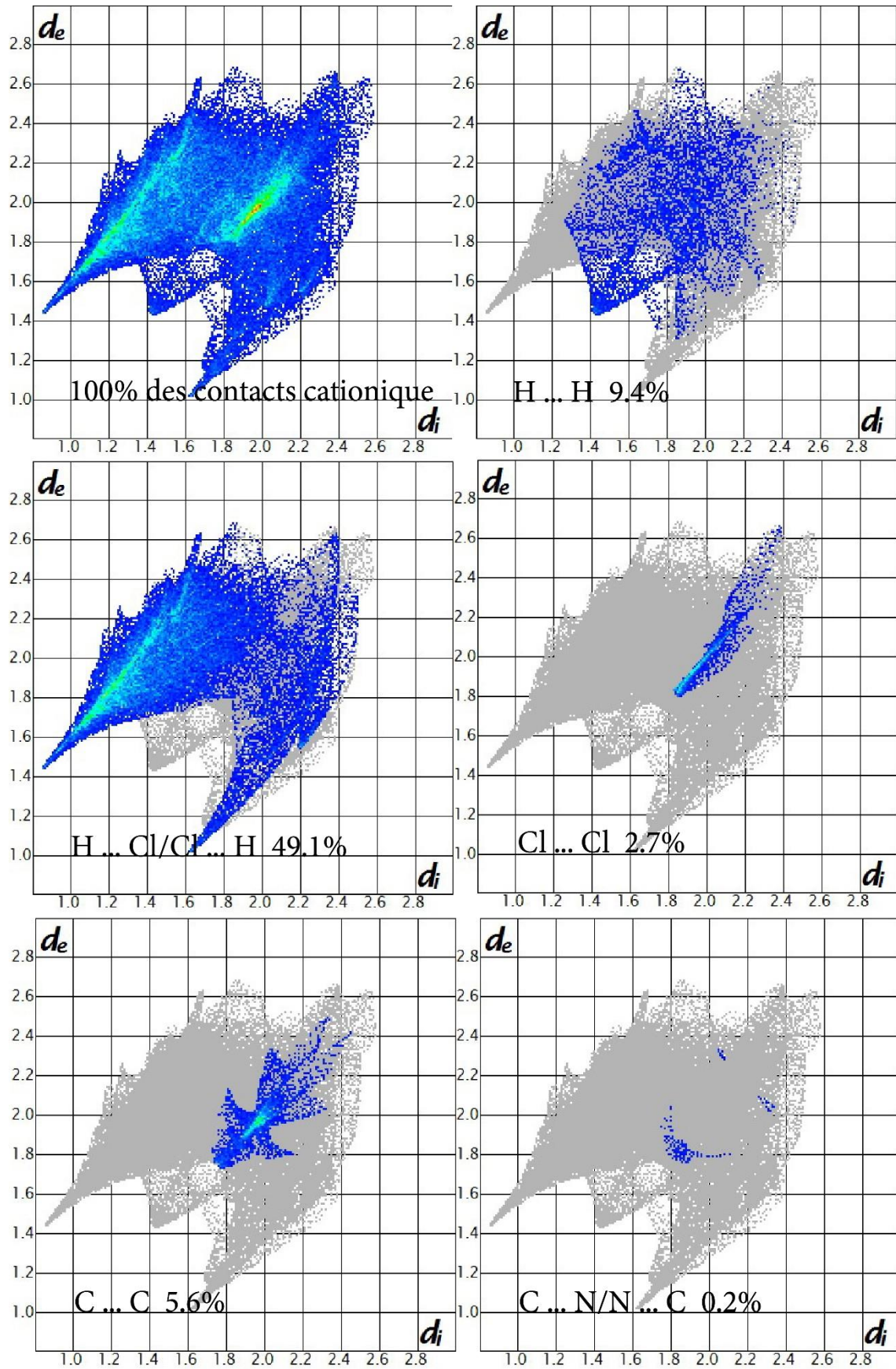
Toutes les interactions impliquant la partie cationique dans le cristal sont affichées par des tracés d'empreintes digitales 2D dans la figure (11). On peut en déduire que :

- les liaisons hydrogène H...Cl représentent 48.9 %.
- Les interactions C-H... π (C...H/H...C) représentent 17%
- Les interactions N-H... π (N...H/H...C) représentent 3%.

- Les interactions Sn-Cl... π (C...Cl/Cl...C 10.1% et N...Cl/Cl...N 3.1%) représentent 13.2%.
- Les contacts rapprochés H...H représentent 9.4 %.
- Les interactions π ... π (C...C 5.6% et N...C/C...N 0.2%) représentent 5.8%.
- Les liaisons halogène Cl...Cl représentent 2.7%.

L'étude quantitative des interactions intermoléculaires et les liaisons hydrogène impliquant les entités anionique sont affichées par des tracés d'empreintes digitales 2D dans la figure (12). La contribution des contacts sont illustré comme suit :

- 76.7% des liaisons hydrogène (Cl...H/H...Cl),
- 14.4% des interactions de type Y-X...Cg (Cl...C/C...Cl 9.4% et Cl...N 5%).
- 8.9% des liaisons halogène (Cl...Cl).



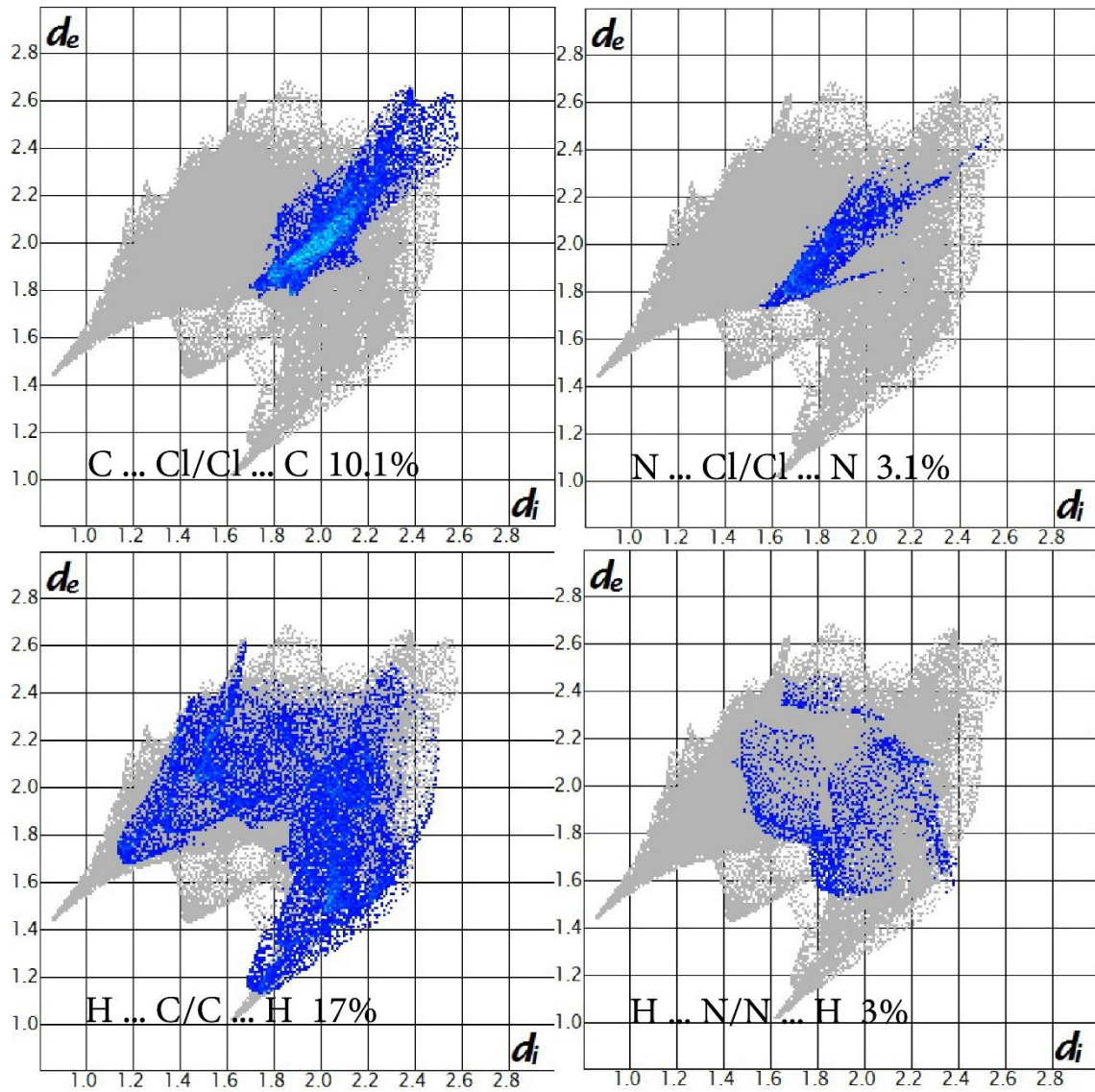


Figure (11) Représentation des empreintes digitale 2D de la parie cationique toute les contributions sont affichées.

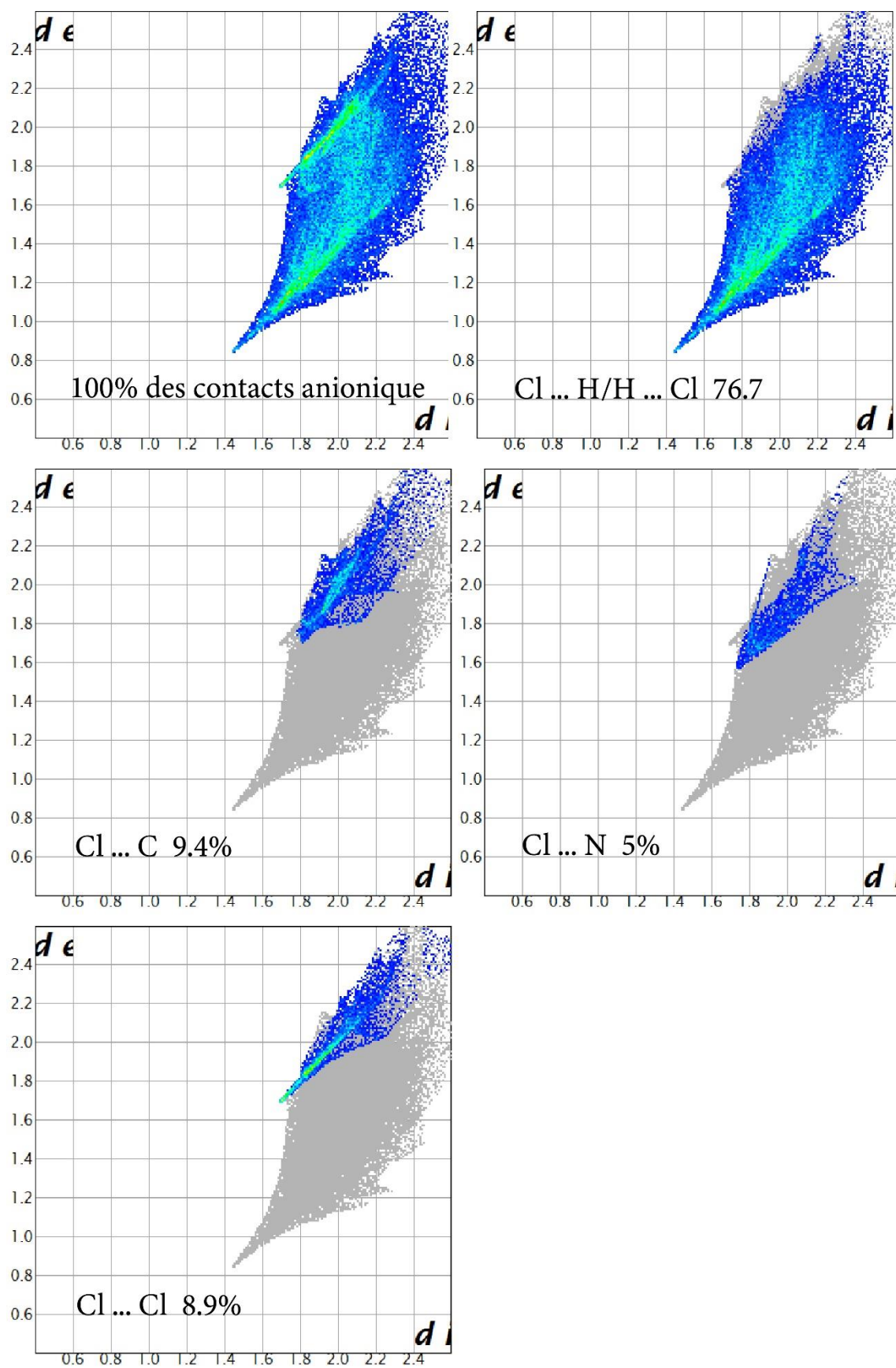


Figure (12) Représentation des empreintes digitale 2D de la parie anionique toute les contributions sont affichées.

7. Résultats d'analyse des propriétés calorimétriques (DSC)

La mesure calorimétrique DSC (Differential scanning calorimetry) a été faite sur un Calorimètre différentiel à balayage (DSC). Le chauffage de l'échantillon passe de 25°C à 400°C, avec une vitesse de chauffage de 1.5 °C/min. Sous air.

L'étude de la courbe DSC du composé révèle que la fusion se produit à une température proche de 194°C représenté par un pic endothermique.

Cette fusion est suivie de trois pics exothermiques qui s'achèvent à 334 °C peuvent être attribué à la décomposition de l'entité organique¹¹, figure (13).

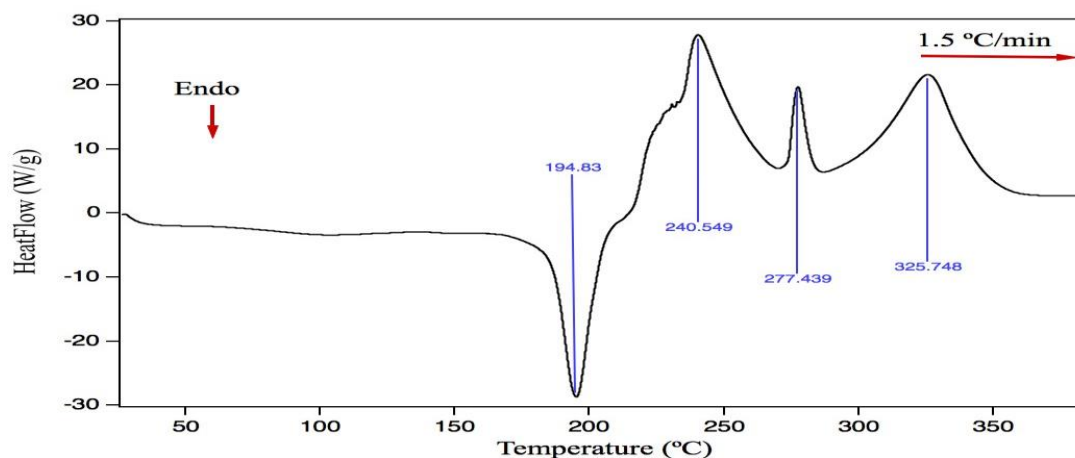


Figure (13) Courbe de DSC.

V. Conclusion

Ce travail constitue une contribution à la synthèse, l'étude et stabilité thermique de quelques nouveaux chlorostannates(IV) et fluorostannes(IV) associés à des bases polypyridine.

Le premier composé hybride bipyridinium difluorotetrachlorostannate(IV) monohydraté nous a permis de mettre en évidence une nouvelle variété cristalline à base d'une entité inorganique halogénostannate. Ce composé de formule $(\text{SnF}_2\text{Cl}_4) [\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal. Il possède un cation organique, un anion inorganique et une molécule d'eau. Il cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pna}2_1$. La détermination de sa structure nous a permis de mettre en évidence la présence des couches cationiques et des couches anioniques maintenues par des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène, des molécules d'eau viennent s'insérer entre ces couches.

L'analyse thermique a montré que le composé est stable jusqu'à 114°C, puis vient la volatilisation de l'entité organique vers 332°C.

Le deuxième composé hybride bipyridinium hexachlorostannate(IV) a été caractérisé par diffraction des rayons X. Sa structure est du type hybride de formule $(\text{SnCl}_6) [\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2]_2$. Il possède un cation organique et un anion inorganique. Il cristallise dans le groupe d'espace $C2/C$. La détermination de sa structure nous a permis de mettre en évidence la présence de couches cationiques et de couches anioniques maintenues par des interactions intermoléculaires, des liaisons hydrogène et des liaisons halogène.

L'analyse thermique a montré que le composé est stable jusqu'à 115°C , puis il se volatilise à 315°C .

Le troisième composé hybride terpyridinium hexachlorostannate(IV) nous a permis de mettre en évidence une nouvelle variété cristalline à base d'étain. Ce composé a été caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal. Le composé de formule $(\text{SnCl}_6)[\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Cl}]$ possède un cation organique et un anion inorganique et cristallise dans le groupe d'espace $P 2_1/n$. La détermination de sa structure nous a permis de mettre en évidence la présence de couches cationiques et de couches anioniques maintenues par des interactions intermoléculaires, des liaisons hydrogène et des liaisons halogène.

L'analyse thermique a montré que le composé est stable jusqu'à 195°C , suivie de la décomposition de l'entité organique qui s'achève à 326°C .

Référence

- [1] A. Young, P.S. Thrane, E. Saxegaard, G. Jonski, G. Rölla *Eur J Oral Sci.* 114(3).180-3. (2006).
- [2] Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. *Acta Cryst. B* 72, 171–179. (2016).
- [3] C. Bruhn, W. Preetz, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* , 52, 321(1996).
- [4] B. Lorenzen, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* , 625, 1917(1999).
- [5] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. *Journal of Applied Crystallography*, 42 (2), 339-341, (2009).
- [6] G. Sheldrick. *Acta Crystallographica Section C*, 71 (1), 3-8, (2015).
- [7] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, 53, 226-235, (2020).
- [8] Yu.V. Kokunov, Yu.E. Gorbunova, G.A. Razgonyaeva, *Zh. Neorg. Khim.* (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.), 52, 198(2007).
- [9] A. Spek. *Acta Crystallographica Section D*, 65 (2), 148-155, (2009).
- [10] M.A. Spackman. & J.J. McKinnon. *CrystEngComm* 4, 378-392. (2002).
- [11] T. Janiak, J. Blazejowski. *Thermochim. Acta*, 157, 137–154. (1990).
- [12] S. Belhaj Salah, M.S.M. Abdelbaky, S. García-Granda, K. Essalah, C. Ben Nasr. & M. Mrad. (2018).
- [13] W. Huang, H. Qian, *J. Mol. Struct.* 832, 108(2007).
- [14] J.E. Beves, E.C. Constable, C.E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, J.A. Zampese, *Inorg. Chem. Commun.*, 11, 1006(2008).

**Chapitre V Synthèse et
caractérisation du 4-
carboxypyridinium
hexachlorostannate(IV)
monohydraté, du 2-
aminopyridinium-3-ol
hexachlorostannate(IV) et du
2-aminopyridinium
hexachlorostannate(IV).**

I.Introduction

Les pérovskites hybrides à dimension zéro (0 D) sont caractérisées par une structure formée par des octaèdres inorganiques (ou bioctaèdres) isolés et une molécule organique. Ces matériaux présentent des propriétés optiques et structurales intéressantes. Leurs avantages sont très nombreux. Ils sont faciles à élaborer à travers des techniques simples et peu coûteuses. Ainsi, il est possible d'associer les propriétés des différents constituants organiques et inorganiques dans un seul matériau, au vue de la flexibilité de la partie organique, la stabilité thermique et la rigidité de la partie inorganique.

Alors que dans ces hybrides, la partie organique peut essentiellement présenter des propriétés optiques non linéaires¹, la plupart des propriétés physiques proviennent de la partie inorganique, comme la semiconduction des feuillets iodostannates²⁻⁵, les propriétés de transport électronique, les propriétés optiques (photoluminescence⁶⁻¹¹, photochromisme^{12,13}....), ou encore magnétiques¹⁴, et électriques^{15,16}.

II. Synthèse et caractérisation de 4-carboxypyridinium hexachlorostannate(IV) monohydrate

1. Introduction

L'acide pyridine 4-carboxylique ou l'acide isonicotinique est un composé aromatique constitué d'un noyau de pyridine substitué par un groupe carboxyle en position 4. C'est l'isomère de l'acide nicotinique, plus connu sous le nom de vitamine B3, pour lequel le groupe carboxyle est en position 3, et de l'acide picolinique pour lequel le groupe carboxyle est en position 2.

La recherche dans la base de données (CSD Version 5.41)¹⁷ révèle que c'est dernier années beaucoup d'étude en été focalisé sur les sels de l'acide avec les métaux de transition¹⁸.

2. Synthèse

Le composé a été synthétisé par voie hydrothermale en suivant le mode de préparation décrit en deuxième chapitre selon la stœchiométrie (1/2), des cristaux transparents ont été formés.

3. Caractérisation préliminaire par RMN

L'analyse préliminaire par RMN ¹H et ¹³ C ont confirmé la protonation de notre composé. Les spectres RMN du produit obtenu ont été enregistrés dans le CDCl₃.

^1H NMR (δ [ppm], 400 MHz, CDCl_3) : 9.02 (m, 2H, NH Py), 8.30 (m, 2H, CH Py), 3.42 (q, $J_{\text{HH}}=7.0\text{Hz}$, CH₂), 1.04 (q, $J_{\text{HH}}=7.0\text{Hz}$, CH₂).

^{13}C NMR (δ [ppm], 125 MHz, CDCl_3) : 164.7 (C(O)), 145.2 (quat C Py), 144.9 (quat C Py), 126.3 (CH Py), 56.5 (CH₂), 18.9 (CH₃).

4. Résultats de l'analyse par spectroscopie Raman

Les mesures de spectroscopie Raman donne des informations plus précises sur la position des bandes. La région qui nous intéresse dans notre travail est la région $350\text{-}120\text{ cm}^{-1}$ du spectre Raman.

Ces mesures vont nous permettre de mettre en évidence l'anion SnCl_6 et l'existence d'éventuelles connexions entre les entités cationiques et anioniques.

Les bandes d'absorption qui confirme la présence de l'anion SnCl_6 sont :

- Une bande à 316 cm^{-1} attribuée à ν_1 (Sn-Cl).
- Une bande à 226 cm^{-1} attribuée à ν_2 (Sn-Cl).
- Une bande à 169 cm^{-1} attribuée à ν_5 (Cl-Sn-Cl).

Tableau (1) : Les bandes Raman caractéristiques du composé¹⁹⁻²¹.

| Mode de vibration | ν Mesuré/ cm^{-1} (Raman) |
|---|--|
| τ (py) | 79 |
| $\tau(\text{py}) + \nu(\text{N-H}\dots\text{Cl})$ | 95 |
| ν_5 (Cl-Sn-Cl) | 169 |
| ν_2 (Sn-Cl) | 226 |
| ν_1 (Sn-Cl) | 316 |
| Pyridine ring breathing+ γ (CH) | 1023 |
| ν (py) | 1521 |
| ν (CH) | 1992 |
| ν (CH) | 2546 |
| ν (CH) | 2624 |
| ν (CH)+ ν (NH) | 3161 |

(Py) : Cycle pyridine; (ν) : Allongement ou élongation; (δ) : flexion ou bending dans le plan; (γ) : flexion ou bending en dehors du plan; (τ) : torsion.

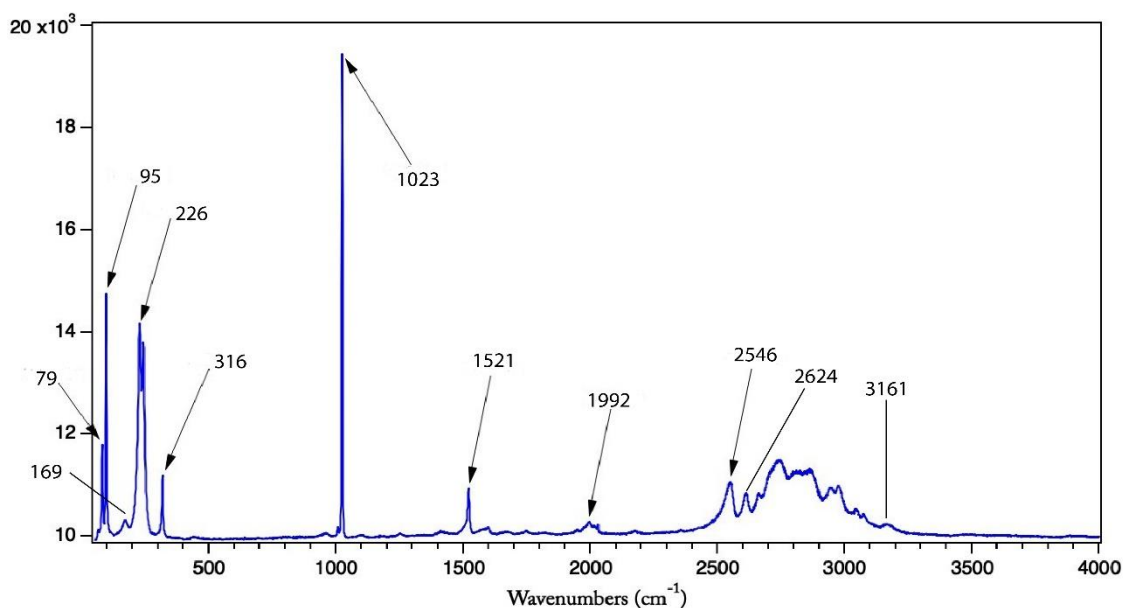


Figure (1) Spectre Raman du 4-carboxypyridinium hexachlorostannate(IV) monohydrate.

5. Résolution et affinement

L'ensemble des données cristallographiques ont été traitées à l'aide des programmes disponibles dans l'interface Olex2²². Le modèle de structure du composé a été proposé à l'aide de la méthode directe en utilisant le programme Olex2.Solve²². L'affinement final a été effectué au moyen du programme SHELXL²³. Les facteurs d'agitation thermique des atomes non hydrogène sont affinés de manière anisotrope. Les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques ont été obtenus par calcul exception faite pour les hydrogènes de l'azote du cycle pyridinium et de l'oxygène de l'hydroxyde. L'agitation thermique anisotrope de ces deux derniers hydrogène a été attribuée en tenant compte de leurs atomes porteurs ((N-H) pyridine = 1.05 (10) Å et (O-H) acide = 1.1252 Å).

Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement des composés obtenus sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 2 : Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de $(C_6H_6NO_2)_2SnCl_6 \cdot H_2O$

| Données cristallographiques | |
|-------------------------------------|--|
| Formule chimique | $SnCl_6^{2-} \cdot 2C_6H_6NO_2^+ \cdot H_2O$ |
| M_r | 615.66 |
| Système cristallin, groupe d'espace | Monoclinic, $P2_1/c$ (N °14) |
| a, b, c (Å) | 11.7497 (3), 7.5132 (2), 13.1433 (3) |
| α, β, γ (°) | 90, 108.560 (1), 90 |

| | |
|--|------------------------------|
| Volume (Å ³) | 1099.92 (5) |
| Z | 4 |
| D _c | 1.859 |
| μ (mm ⁻¹) | 1.92 |
| θ _{min} , θ _{max} | 3.3, 27.1 |
| Couleur du cristal | Transparent |
| F (000) | 604 |
| Dimensions du cristal (mm) | 0.13 × 0.11 × 0.07 |
| Données expérimentales | |
| Diffractomètre | Bruker, Apex II |
| Type de radiation | Mo Kα 0.71073 (Å) |
| Absorption correction | Multiscan |
| Température de mesure (K) | 296 |
| Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2 sigma (<i>I</i>)] | 11527, 2412, 2084 |
| Complétude | 99 % |
| hmin, max/k min, max/l min, max | -15 : 15 ; -5 : 9 ; -16 : 16 |
| R _{int} | 0.024 |
| Nombre de paramètres | 132 |
| Données d'affinement | |
| R[F ² > 2 σ (F ²)], wR(F ²), S=Gof | 0.024, 0.059, 1.05 |
| Dρ _{max} , Dρ _{min} (e Å ⁻³) | 0.80, -0.29 |

6. Description de la structure

Le nouveau composé hybride, 4-carboxypyridinium hexachlorostannate(IV) monohydrate de formule chimique [SnCl₆](C₆H₆NO₂)₂.H₂O, cristallise dans le groupe d'espace P2₁/C (N° 14), l'unité asymétrique est constituée par Sn_{0,5}Cl₃, un cation protoné en N1 et une molécule d'eau. La représentation de la structure moléculaire à l'aide du programme ATOMS²⁴ (figure 2), montre les ellipsoïdes d'agitation thermique à 30 % de probabilité.

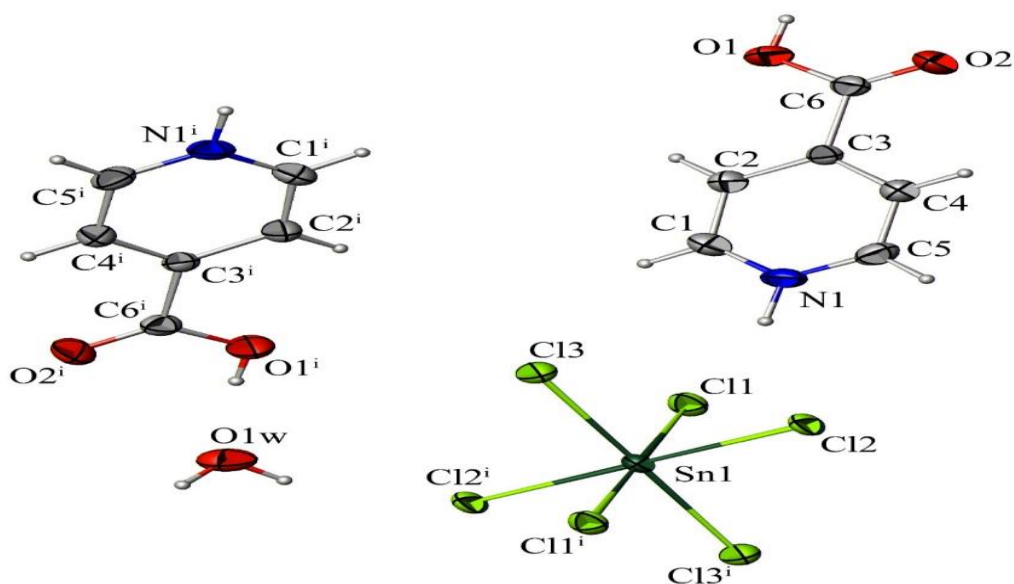


Figure (2) Représentation du composé 4-carboxypyridinium hexachlorostannate(IV) monohydrate [codes symétrie : $-x, -y, -z$].

L'atome d'étain de l'anion est hexacoordonné par des chlores. Les longueurs de la liaison Sn-Cl varient entre 2.4012 Å et 2.4471 Å. Les angles présentent une nette dispersion par rapport aux angles d'un octaèdre régulier (entre 89.25° et 90.65°). La liste complète des longueurs et des angles de liaison est donnée dans le tableau 3 (annexe 6). Ces valeurs sont comparables à celles du même anion SnCl_6^{2-} associé avec d'autres types de cations²⁵.

La longueur de liaison C₃-C₆ entre le cycle et la fonction acide est de 1.508 Å. Les longueurs des liaisons dans le cycle pyridinium sont comme suit :

- La distance moyenne des liaisons C-C est de 1.374 Å.
- La distance moyenne des liaisons C-N est de 1.323 Å.

Les longueurs de liaisons dans la fonction acide sont comme suit :

- Simple liaison C-O est de 1.299 Å.
- double liaison C=O est de 1.19 (3) Å.

La valeur moyenne des angles C-C-C dans le cycle est de 119.62°. L'angle C-N-C est de 123.1°, cet écart à la valeur normale est dû à la protonation du groupement organique. Les distances et les angles sont comparables à ceux du même cation associé avec d'autres types d'anions¹⁸.

La projection de la structure sur le plan (ac) montre des couches cationiques et des couches anioniques alternées par des molécules d'eau parallèles au plan (bc). Ces couches sont assurées par des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires, figure (3).

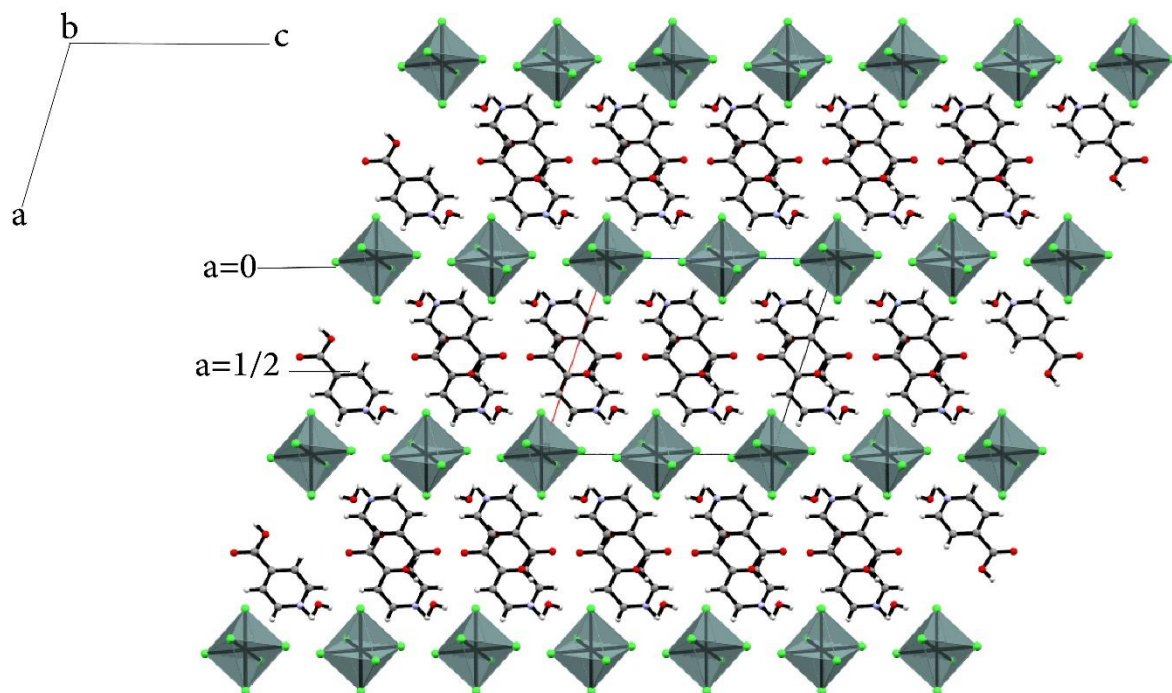


Figure (3) Représentation de l'empilement suivant le plan (ac).

7. Étude des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène

L'analyse des interactions à l'aide du programme PLATON²⁶ montre que le réseau tridimensionnel de la structure est assuré par des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène.

On compte six liaisons hydrogène, une forte $O_1-H_{1B}\cdots O_{1w}$, deux modérées $N_1-H_1\cdots Cl_2$ et $O_{1w}-H_{1wB}\cdots Cl_3$ et trois liaisons hydrogène faibles $O_{1w}-H_{1wA}\cdots Cl_2$, $C_1-H_{1A}\cdots O_2$ et $C_5-H_5\cdots Cl_1$ (figure (4) et tableau (3)).

Tableau (3) : Distances et angles des liaisons hydrogène (distance en Å et angle en °).

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|-----------------------------------|----------|-------------|-------------|---------------|
| $N_1-H_1\cdots Cl_2^i$ | 0.96 (3) | 2.38 (3) | 3.264 (3) | 153 (3) |
| $O_{1w}-H_{1wA}\cdots Cl_2^{ii}$ | 0.85 | 2.59 | 3.400 (3) | 158 |
| $O_1-H_{1B}\cdots O_{1w}$ | 0.82 | 1.79 | 2.601 (3) | 170 |
| $O_{1w}-H_{1wB}\cdots Cl_3^{iii}$ | 0.85 | 2.53 | 3.363 (3) | 168 |
| $C_1-H_{1A}\cdots O_2^{iv}$ | 0.93 | 2.53 | 3.187 (4) | 128 |
| $C_5-H_5\cdots Cl_1$ | 0.93 | 2.78 | 3.701 (4) | 172 |

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

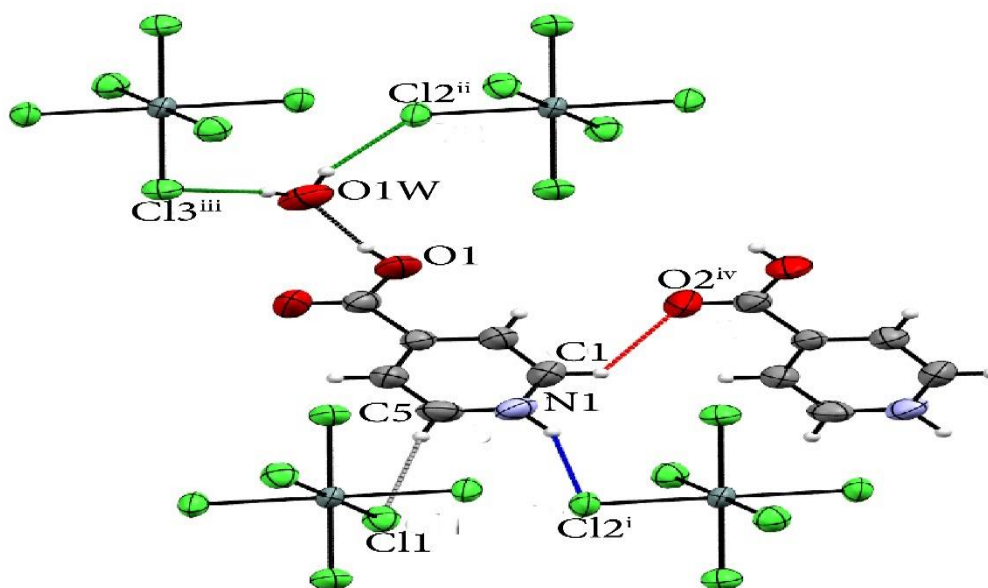


Figure (4) Représentation des liaisons hydrogène [Codes symétrie : (i) $x, -y-1/2, z-1/2$; (ii) $x-1, y+1, z$; (iii) $-x-1, y+1/2, -z-1/2$; (iv) $x, -y+1/2, z-1/2$].

Une interaction intermoléculaire de type $\pi \dots \pi$ est observée entre les cycles pyridinium, tableau (4) et figure (8). En plus, il existe deux interactions de type Y-X... Cg tableau (5) et figure (8).

Tableau (4) : Liste des interactions $\pi \dots \pi$:

| L'analyse des interactions π - π avec : Cg-Cg distances $< 6,0 \text{ \AA}$, $\alpha < 20,0^\circ$ et $\beta < 60,0^\circ$. | | | | |
|---|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| cg(I) ... Cg (J) | $d_{\text{Cg-Cg}}(\text{\AA})$ | $\alpha (^\circ)$ | $\beta (^\circ)$ | $\gamma (^\circ)$ |
| Cg (1)... Cg (1)(i) | 4.6462 (18) | 0.00 (16) | 40.7 | 40.7 |

Codes de symétrie : (i) $-1-x, 1-y, -z$.

Tableau (5) : Liste des interactions Y-X... Cg ($\pi \dots \pi$) :

| L'analyse d'interaction Y-X... Cg (π -cycle) [$X \dots \text{cg} < 4,0 \text{ \AA}$ — $\gamma < 30,0^\circ$] | | | | |
|---|-------------|-------------------|------------|-------------|
| Y-X(I)...Cg (J) | X...Cg | $\gamma (^\circ)$ | Y-X...Cg | Y...Cg |
| Sn1-Cl2... Cg1 (i) | 3.8440 (15) | 29.77 | 104.49 (3) | 5.0470 (13) |
| C6-O2... Cg1 (ii) | 3.888 (3) | 23.41 | 64.9 (2) | 3.550 (3) |

Code de symétrie : (i) $-x, 1-y, -z$; (ii) $-1-x, 1-y, -z$.

a. Cohésion des entités anioniques-molécules d'eau

La cohésion dans les couches anioniques est assurée par les liaisons hydrogène $\text{O}_{1\text{W}}\text{-H}_{1\text{WA}} \dots \text{Cl}_2$ et $\text{O}_{1\text{W}}\text{-H}_{1\text{WB}} \dots \text{Cl}_3$ entre les molécules d'eau et les anions (figure (5) et tableau (3)).

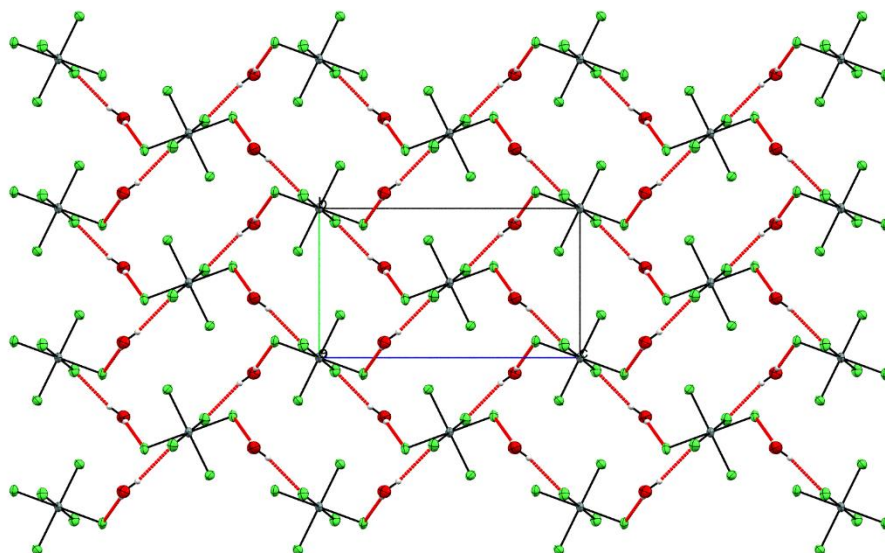


Figure (5) Succession des cycles de liaisons hydrogène parallèle au plan (bc).

b. Cohésion des entités cationiques

La couche cationique est formée par la combinaison de la liaison hydrogène $C_1-H_{1A} \dots O_2$ et l'interaction de type $C_6-O_2 \dots Cg$ (tableau (3 et 5) figure (6)).

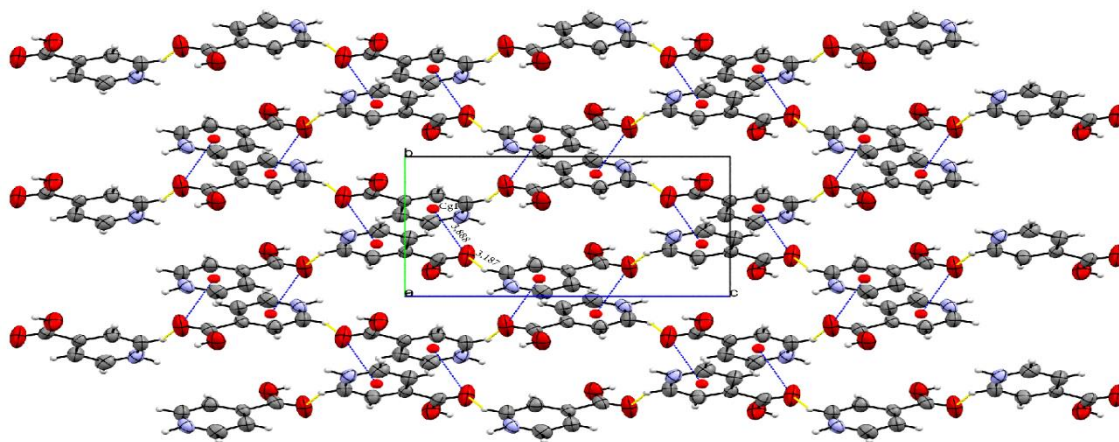


Figure (6) Représentation des interactions $C_6-O_2 \dots Cg$ et la liaison hydrogène $C_1-H_{1A} \dots O_2$.

c. Cohésion cristalline tridimensionnelle

La cohésion cristalline entre les couches cationiques et les couches anioniques est assurée par deux types de cycles parallèles au plan (ac) avec des graphes de motif $R_5^5(18)$. Le premier cycle est combiné par les liaisons hydrogène $O_{1W}-H_{1WA} \dots Cl_2$, $O_1-H_{1WB} \dots O_{1W}$, $O_{1W}-H_{1WB} \dots Cl_3$ et $C_1-H_{1A} \dots O_2$. Le deuxième cycle est combiné par les liaisons hydrogène $O_{1W}-H_{1WA} \dots Cl_2$, $N_1-H_{11} \dots Cl_2$, $O_{1W}-H_{1WB} \dots Cl_3$ et $C_1-H_{1A} \dots O_2$ (tableau (3) et figure (7)).

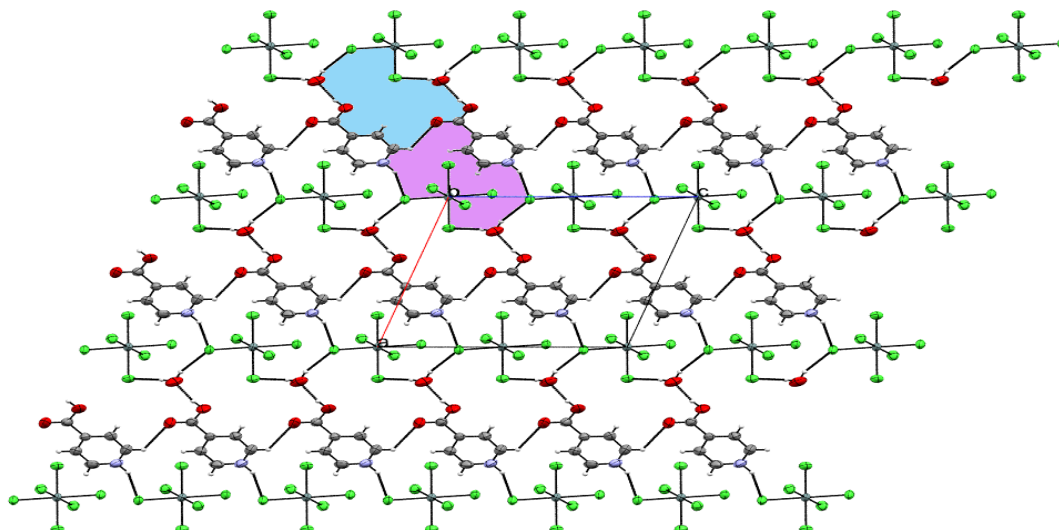


Figure (7) Représentation des graphes de motif $R_5^5(18)$ parallèles au plan (ac) ; les graphes générés par $O_{1W}-H_{1WA} \dots Cl_2$, $O_1-H_{1WB} \dots O_{1W}$, $O_{1W}-H_{1WB} \dots Cl_3$ et $C_1-H_{1A} \dots O_2$ (en bleu) ; les graphes générés par $O_{1W}-H_{1WA} \dots Cl_2$, $N_1-H_1 \dots Cl_2$, $O_{1W}-H_{1WB} \dots Cl_3$ et $C_1-H_{1A} \dots O_2$ (en mauve).

La cohésion cation-anion est renforcée par des interactions de type Y-X...Cg1 (Sn-Cl₂...Cg1) (3.844 Å), (tableau (5) et figure (8)).

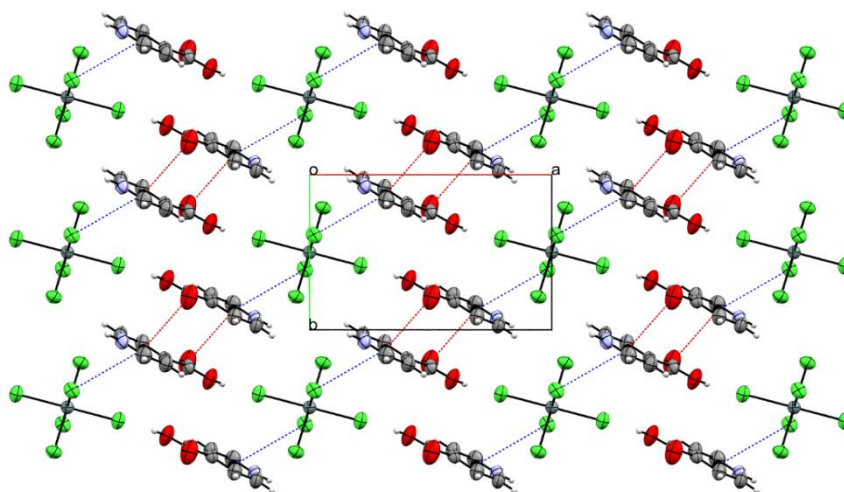


Figure (8) Représentation des interactions intermoléculaires de type Sn1-Cl2...Cg1.

8. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires

La surface d'Hirshfeld²⁷ cationique en mode dnorm Figure (9) montre des zones rouges correspondent aux contacts rapprochés de type H...Cl et H...O/O...H dus aux liaisons

hydrogène N-H... Cl, C-H... Cl, C-H... O et O-H... O. Les zones blanches indiquent des interactions de type H...H.

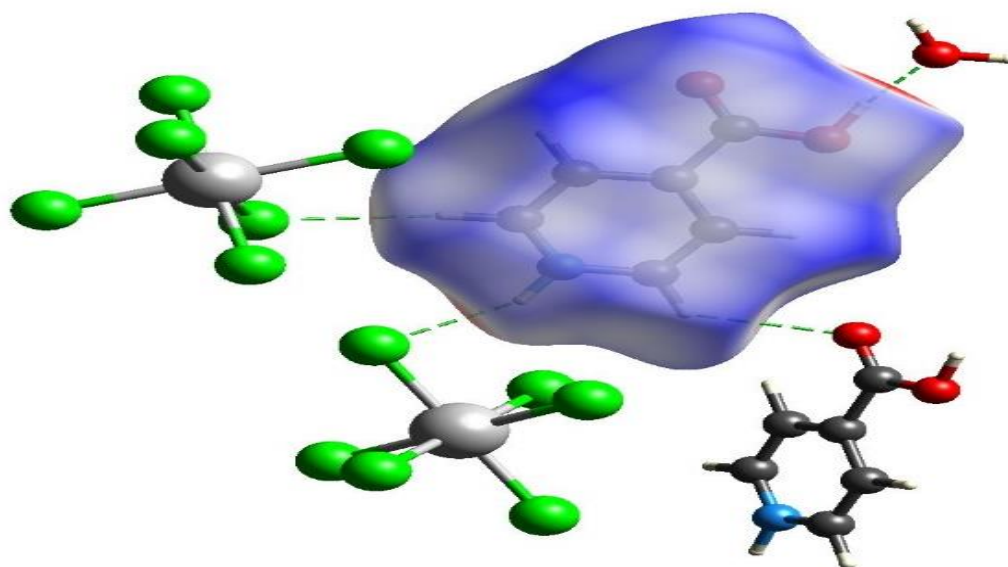


Figure (9) Représentation de la surface d'Hirshfeld en mode dnorm dans la gamme -0.6925 à 1.1542 unités arbitraires mettre en évidence les interactions H...Cl et H...O.

La présence des triangles rouges et bleus adjacents en employant Shape index comme mode de représentation dans la Figure (10). Démontre la présence d'interactions de type $\pi \dots \pi$ correspond aux interactions de type Cg1...Cg1.

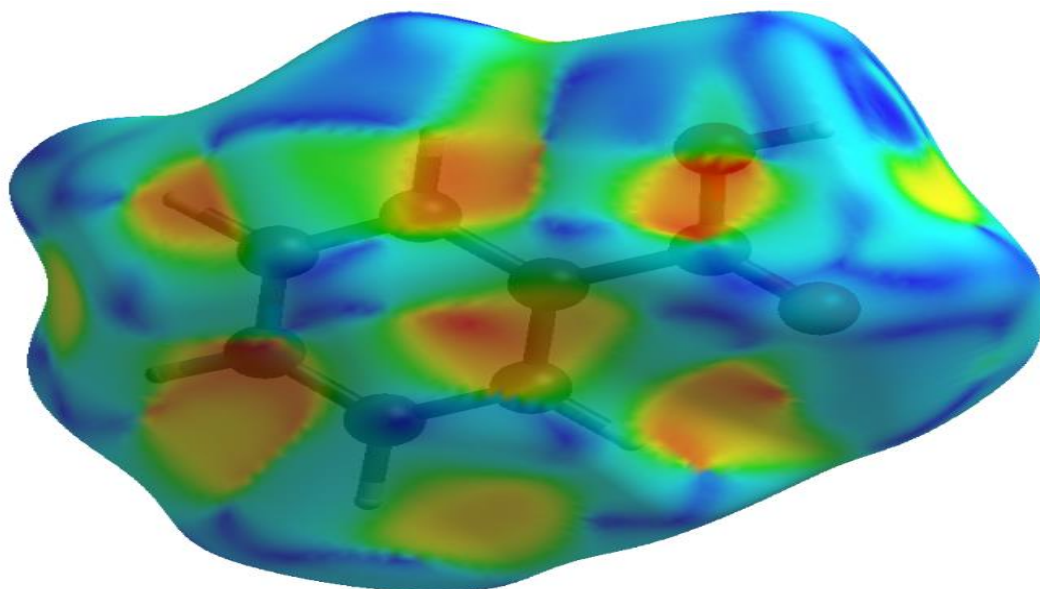


Figure (10) Représentation de la surface d'Hirshfeld en mode Shape index dans la gamme -1.000 à 1.000 unités arbitraires.

L'étude quantitative des interactions impliquant la partie cationique en utilisons les tracés d'empreintes digitales 2D, montre qu'elle est assurée par : figure (11).

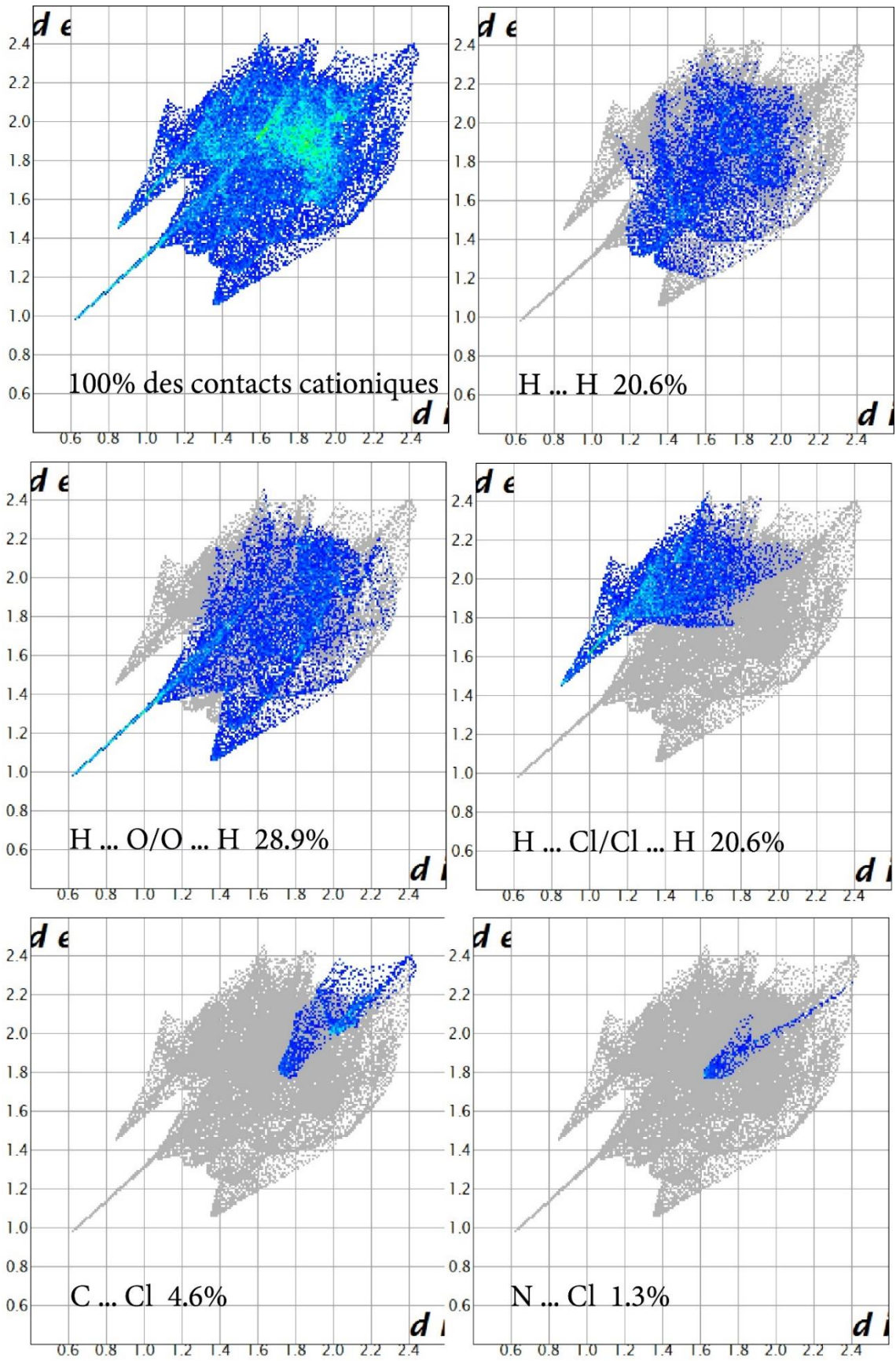
- 49.5% (H...O/O...H 28.9% et H...Cl/Cl...H 20.6%) des liaisons hydrogène,
- 14% (C...Cl 4.6%, N...Cl 1.3%, C...O/O...C 7.6% et N...O/O...N 0.5%) des interactions de type Y-X... π .
- 4.7% (C...C 4.4% et C...N/N...C 0.2%) des interactions de type π ... π .
- 6.2% (H...C/C...H 6.2%) des interactions de type C-H... π .
- 1.5% (H...N/N...H 1.5%) des interactions de type N-H... π .
- 20.6% des liaisons H...H

L'analyse d'empreintes digitales 2D des interactions impliquant la partie anionique révèle que : figure (12).

- 5% (Cl...Cl) des liaisons halogène.
- 81.2% (Cl...H) des liaisons hydrogène.
- 9.1% (Cl...C 7.1% et Cl...N 2%) des interactions de type Y-X...Cg.
- 4.7% des interactions de type Cl...O.

Toutes les interactions impliquant les molécules d'eaux dans le cristal sont affichées par des tracés d'empreintes digitales 2D dans la Figure (13). Ces analyses révèlent que :

- 60.3% (H...H 29.5%, O...H/H...O 28.8%, H...C/C...H 1.6% et O...C/C...O 0.4%) des interactions cation-eau.
- 39.9 (H...Cl/Cl...H 39.6% et O...Cl/Cl...O 0.2%) des interactions anion-eau.



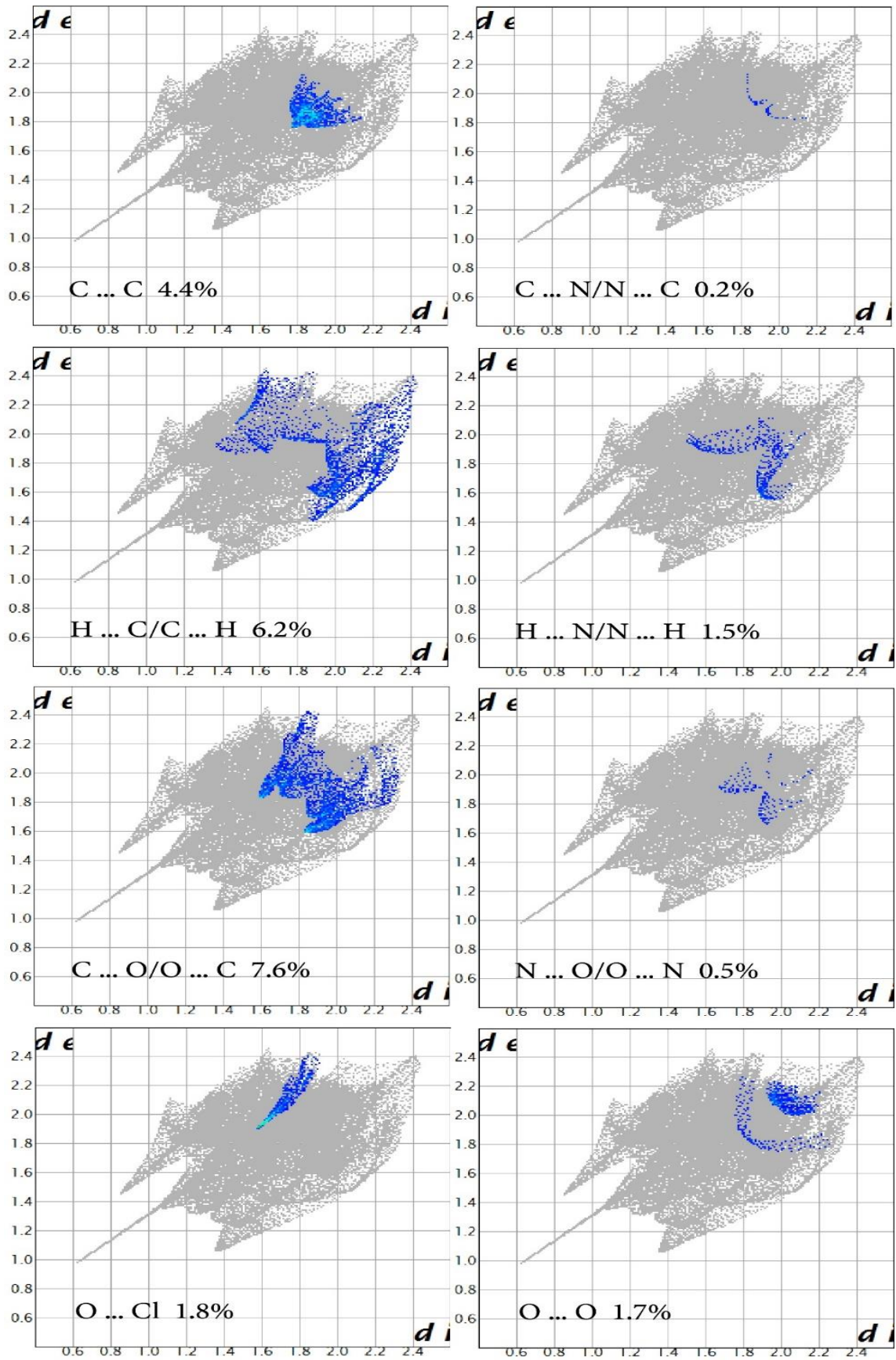


Figure (11) Représentation des empreintes 2D de la partie cationique toute les contributions sont affichées.

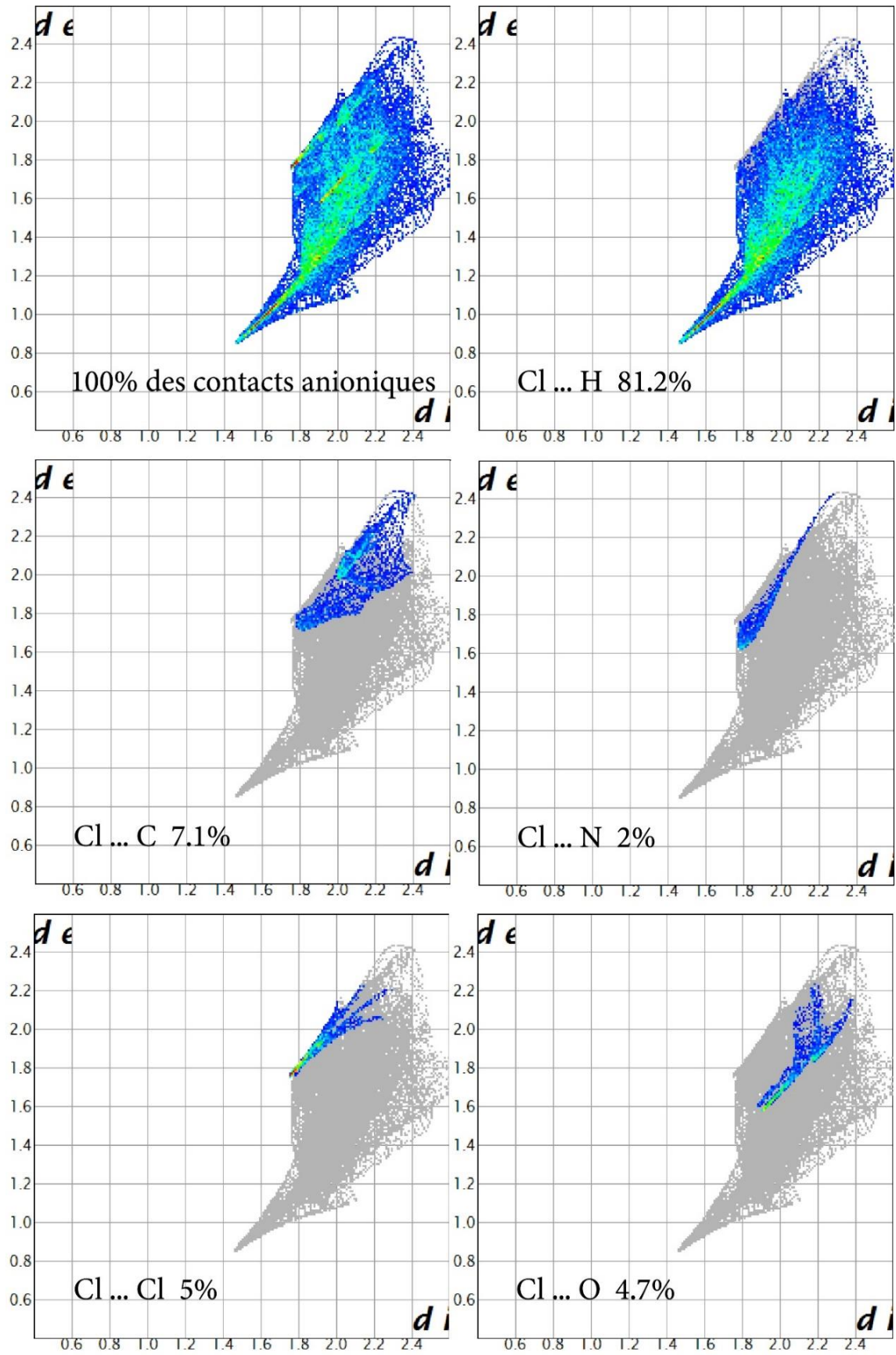


Figure (12) Représentation des empreintes 2D de la partie anionique toute les contributions sont affichées.

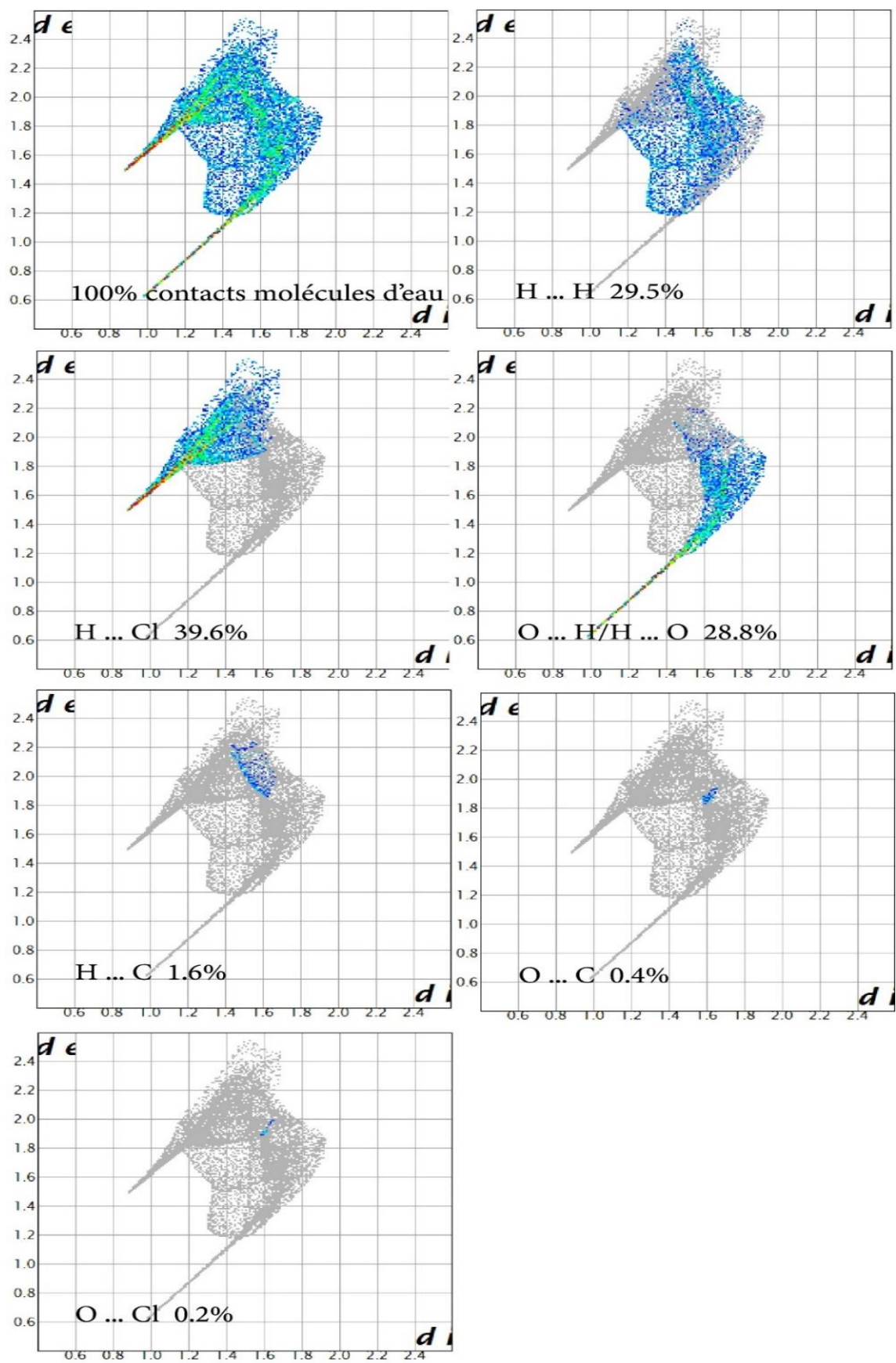


Figure (13) Représentation des empreintes 2D de la molécule d'eau toute les contributions sont affichées.

9. Résultats d'analyse thermogravimétrique ATG

Le thermogramme ATG (figure 14) est enregistré sous air avec un échantillon de 25.35 mg placés dans un creuset d'alumine de 70 μ L. L'échantillon est chauffé de l'ambiante jusqu'à 480°C avec une vitesse de 10°C/mn.

La courbe ATG montre que le composé est stable dans le domaine [ambiante-70°C]. La perte de masse est enregistrée dans un intervalle de température entre 198°C et 274°C correspondant au cation organique, la molécule d'eau et deux chlores, avec une perte de poids de 61.12% (57.5% calculé)²⁸.

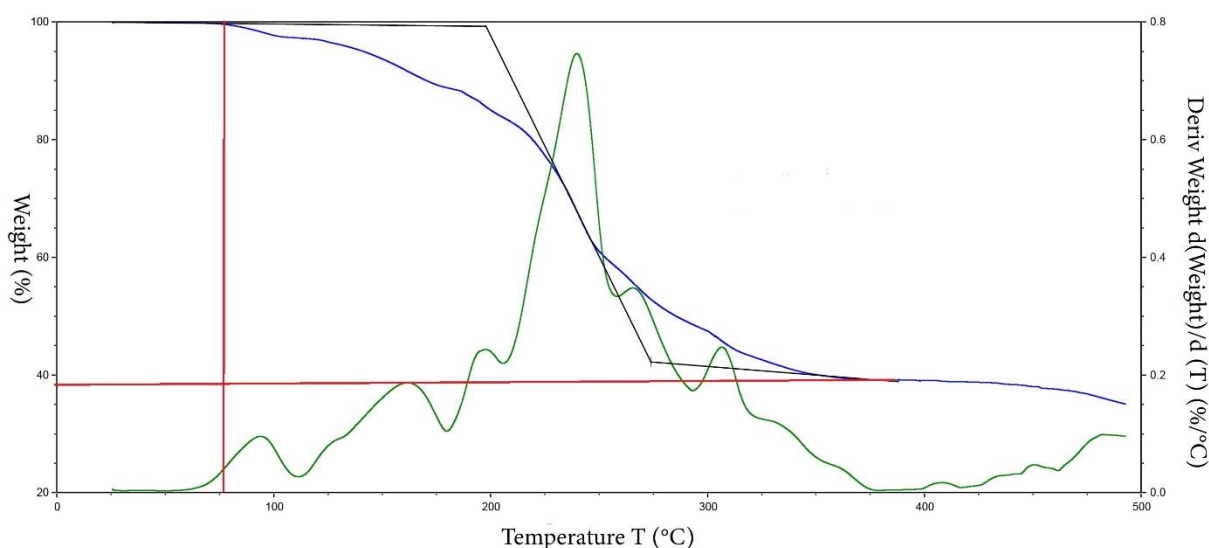


Figure (14) Représentation du diagramme ATG.

III. Synthèse caractérisation de 2-aminopyridinium-3-ol hexachlorostannate(IV)

1. Introduction

Le 2-aminopyridine-3-ol est un composé aromatique constitué d'un noyau de pyridine substitué par NH₂ en position 2 et par un OH en position 3.

On compte sur la base de données (CSD Version 5.41)¹⁷ huit études en été focalisé sur les sels de ce cation.

2. Synthèse

Le composé a été synthétisé par voie hydrothermale en suivant le mode de préparation décrit en deuxième chapitre selon la stœchiométrie (1/2), des cristaux transparents ont été formés.

3. Caractérisation préliminaire par RMN

Les analyses préliminaires par RMN ^1H et ^{13}C ont confirmé la protonation de notre composé. Les spectres RMN du produit obtenu ont été enregistrés dans le CDCl_3 .

^1H NMR (δ (ppm), 400MHz, CDCl_3): 11.69 (v br s, 1H, OH), 7.87 (br s, 2H, NH₂), 7.43 (br d, 1H, J_{HH} = 6.2 Hz, CH Py), 7.34 (m, NH Py), 6.72 (m, CH Py).

^{13}C NMR (δ [ppm], 125 MHz, CDCl_3) : 148.2 (quat C Py), 142.9 (quat C Py), 125.1 (CH Py), 121.8 (CH Py), 112.8 (CH Py).

4. Résultats d'analyse par spectroscopie Raman

La région qui nous intéresse dans notre travail est la région 350-120 cm^{-1} du spectre Raman. Ces mesures vont nous permettre de mettre en évidence l'anion SnCl_6 et l'existence d'éventuelles connexions entre les entités cationiques et anioniques.

Les bandes d'absorption qui confirme la présence de l'anion SnCl_6 sont :

- Une bande à 308 cm^{-1} attribuée à ν_1 (Sn-Cl).
- Une bande à 223 cm^{-1} attribuée à ν_2 (Sn-Cl).
- Une bande à 171 cm^{-1} attribuée à ν_5 (Cl-Sn-Cl).

Tableau (1) : Les bandes Raman caractéristiques du composé¹⁹⁻²¹.

| Mode Raman | ν Mesuré/ cm^{-1} (Raman) |
|--|--|
| $\tau(\text{py})$ | 90 |
| $\tau(\text{py}) + \nu(\text{N-H}\dots\text{Cl})$ | 116 |
| ν_5 (Cl-Sn-Cl) | 171 |
| ν_1 (Sn-Cl) | 308 |
| $\gamma(\text{py})$ | 770 |
| $\nu(\text{py}) + \delta(\text{CH})$ | 1332 1430 |
| $\nu(\text{py})$ | 1583 |
| $\nu(\text{CH})$ | 3114 |
| $\nu(\text{NH}) + \nu(\text{N-H}_2\dots\text{Cl})$ | 3329 |

(Py) : Cycle pyridine; (ν) : Allongement ou élongation; (δ) : flexion ou bending dans le plan; (γ) : flexion ou bending en dehors du plan; (τ) : torsion.

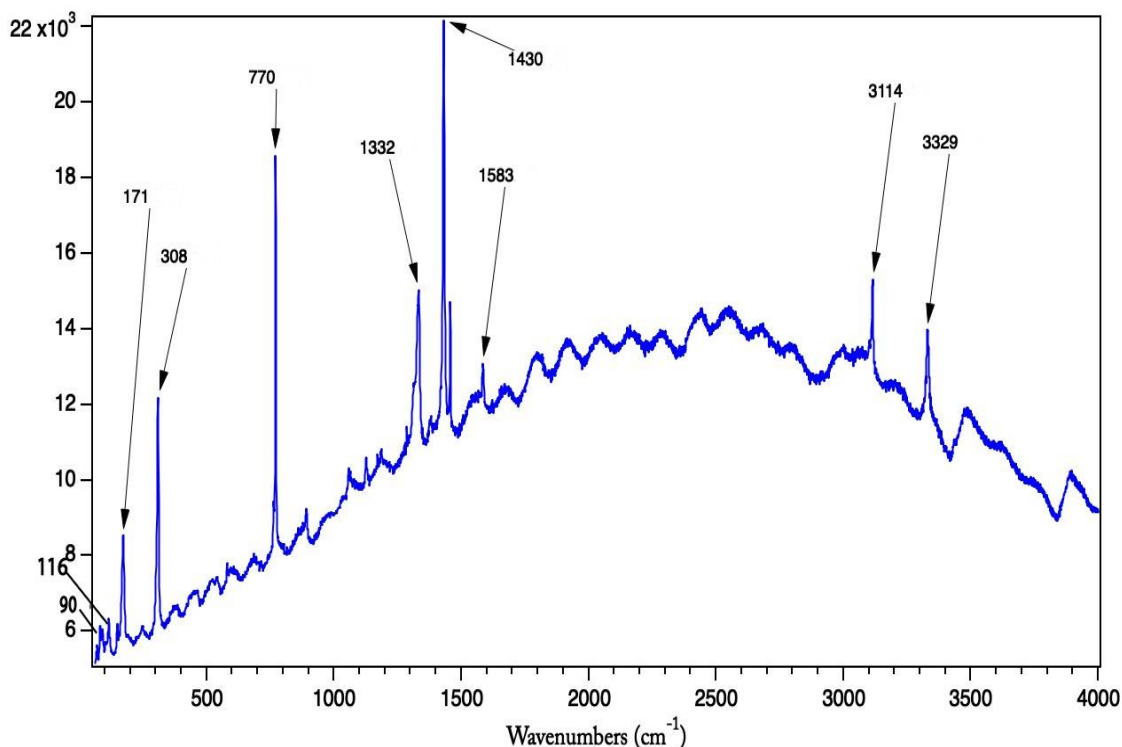


Figure (1) Représentation du spectre Raman.

5. Résolution et affinement

L'ensemble des données cristallographiques ont été traitées à l'aide des programmes disponibles dans l'interface Olex2²². Le modèle de structure du composé a été proposé à l'aide de la méthode directe en utilisant le programme Olex2.Solve²². L'affinement final a été effectué au moyen du programme SHELXL²³. Les facteurs d'agitation thermique des atomes non hydrogène sont affinés de manière anisotropes. Les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques ont été obtenus par calcul, en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de leurs atomes porteurs, avec : (N-H) pyridine = 0.86 Å.

Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement des composés obtenus sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 2 : Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de $(C_5H_7N_2O) SnCl_6$

| Données cristallographiques | |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| Formule chimique | $SnCl_6^{2-} \cdot 2C_5H_7N_2O^+$ |
| M_r | 553.64 |
| Système cristallin, groupe d'espace | triclinique, $P-1$ (N° 2) |
| a, b, c (Å) | 7.4867 (3), 8.2521 (3), 8.3900 (3) |

| | |
|--|-------------------------------------|
| α, β, γ (°) | 91.586 (1), 94.016 (1), 115.764 (1) |
| Volume (Å ³) | 464.69 (3) |
| Z | 1 |
| D _c | 1.979 |
| μ (mm ⁻¹) | 2.248 |
| $\theta_{\min}, \theta_{\max}$ | 5.8, 26.4 |
| Couleur du cristal | Transparent |
| F(000) | 270 |
| Dimension du cristal (mm) | 0.13 × 0.11 × 0.07 |
| Données expérimentales | |
| Diffractomètre | Bruker, Apex II |
| Type de radiation | Mo K α 0.71073(Å) |
| Absorption correction | Multiscan |
| Température de mesure (K) | 296 |
| Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [$I > 2$ sigma (I)] | 9616, 1874, 1834 |
| Complétude | 99 % |
| hmin,max/k min,max/l min,max | -9 : 9 ; -10 : 10 ; -10 : 10 |
| R _{int} | 0.015 |
| Nombre de paramètres | 107 |
| Données d'affinement | |
| $R[F^2 > 2 \sigma(F^2)], wR(F^2), S=Gof$ | 0.0116, 0.0302, 1.10 |
| D $\rho_{\max}, D\rho_{\min}$ (e Å ⁻³) | 0.24, -0.19 |

6. Description de la structure

Le nouveau composé hybride 2-aminopyridinium-3-ol hexachlorostannate(IV) de formule chimique [SnCl₆](C₅H₇N₂O)₂, cristallise dans le groupe d'espace P-1, l'unité asymétrique est constitué par un Sn_{0.5}Cl₃ et un cation protoné en N1. La représentation à l'aide du programme ATOMS²⁴ de la structure moléculaire sur la Figure (2) montre les ellipsoïdes d'agitation thermique à 30 % de probabilité d'existence.

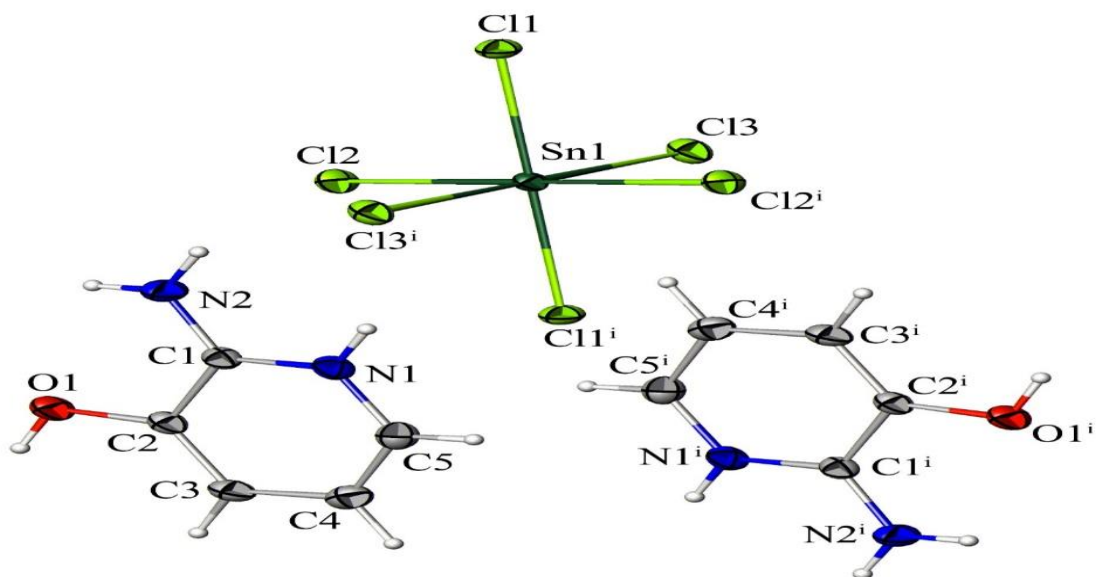


Figure (2) Représentation du composé 2-aminopyridinium-3-ol hexachlorostannate(IV)
[Code symétrie :-x, -y, -z.].

L'atome de l'étain qui passe d'un degré d'oxydation (Sn^{2+}) à un degré d'oxydation (Sn^{4+}) est hexacoordonné par des chlores. Les longueurs de liaison Sn-Cl varient entre 2.4121 Å et 2.4446 Å. Les angles présentent une nette dispersion par rapport à l'angle d'un octaèdre régulier (entre 89.24° et 90.76°). La liste complète des longueurs et des angles de liaison est donnée dans le tableau 3 (annexe 7). Ces valeurs sont comparables à celles du même anion associé avec d'autres types de cations²⁵.

Le cation organique ($\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}^+$) assure l'équilibre des charges négatives excédentaires portées par les anions $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. Dans le cycle pyridinium la valeur moyenne de la liaison C-C est de 1.384 Å et la liaison C-N est de 1.342 Å. La longueur de liaison C-N (amine-cycle) est de 1.3278 Å. La distance de liaison C-O (hydroxyde-cycle) est de 1.3554 Å. Dans le cycle pyridinium la valeur moyenne des angles C-C-C est de 119.826° . L'angle C-N-C est de 123.32° due à la protonation du groupement organique 2-aminopyridinium-3-ol. Les distances et les angles ne présentent pas d'anomalies et ils sont comparables à ceux du même cation associé avec d'autres types d'anions.

La projection de la structure sur le plan (ac) montre une alternance de couches cationiques et de couches anioniques parallèles au plan (ab). Ces couches sont assurées par les interactions intermoléculaires et les liaisons hydrogène, figure (3).

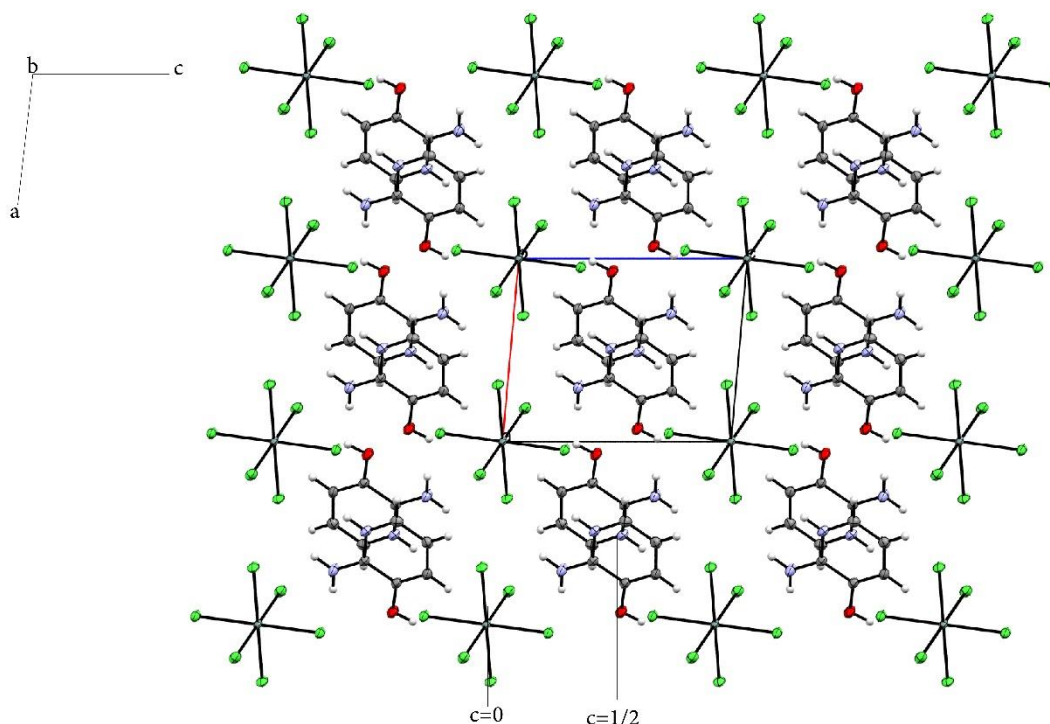


Figure (3) Représentation de l'empilement sur le plan (ac).

7. Étude des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène

L'analyse des interactions à l'aide du programme PLATON²⁶ montre que le réseau tridimensionnel de la structure est assuré par des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène.

On relève trois liaisons hydrogène modérées $O_1-H_{1A}\cdots Cl_3$, $N_2-H_{2A}\cdots Cl_1$ et $N_2-H_{2B}\cdots Cl_2$, et trois liaisons hydrogène faibles $N_1-H_1\cdots Cl_1$, $N_1-H_1\cdots Cl_2$ et $N_2-H_{2B}\cdots O_1$, cette dernière est de type liaisons hydrogène de résonance assistées, figure (4) tableau (3).

Tableau (3) : Distances et angles des liaisons hydrogène (distance en Å et angle en °).

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|-------------------------------|-------|-------------|-------------|---------------|
| $N_1-H_1\cdots Cl_1$ | 0.86 | 2.77 | 3.5359 (14) | 150 |
| $N_1-H_1\cdots Cl_2$ | 0.86 | 2.75 | 3.3859 (14) | 132 |
| $O_1-H_{1A}\cdots Cl_3^{ii}$ | 0.82 | 2.36 | 3.1697 (13) | 169 |
| $N_2-H_{2A}\cdots Cl_1$ | 0.86 | 2.55 | 3.3605 (15) | 157 |
| $N_2-H_{2B}\cdots Cl_2^{iii}$ | 0.86 | 2.57 | 3.3980 (16) | 162 |
| $N_2-H_{2B}\cdots O_1$ | 0.86 | 2.34 | 2.6596 (19) | 102 |

Codes symétrie : (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (iii) $x+1, y+1, z$.

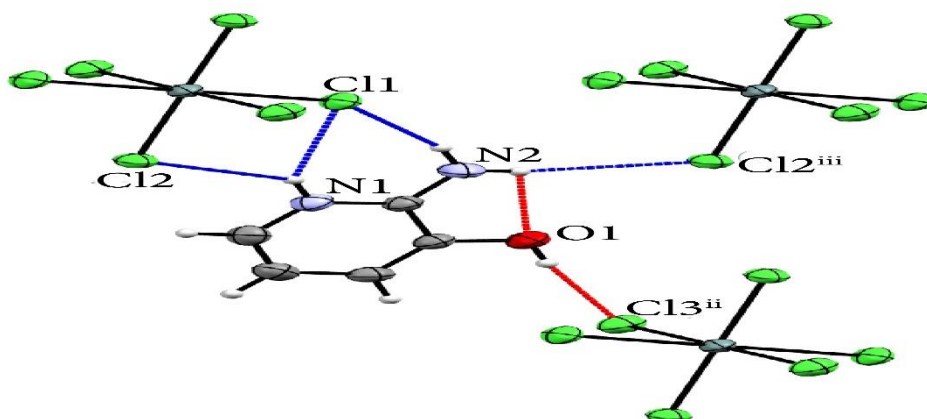


Figure (4) Représentation des liaisons hydrogène [Codes symétrie : (ii) $-x+1, -y+2, -z+$; (iii) $x+1, y+1, z$].

Trois interactions intermoléculaires de type $\pi \dots \pi$ sont observées entre les cycles pyridinium, tableau (3) et figure (6).

Tableau (4) : Liste des interactions $\pi \dots \pi$.

L'analyse des interactions π - π avec : Cg-Cg distances $< 6,0 \text{ \AA}$, $\alpha < 20,0^\circ$ et $\beta < 60,0^\circ$.

| Cg(I)...Cg(J) | $d_{\text{Cg-Cg}}$ (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) |
|--------------------|------------------------|--------------|-------------|--------------|
| Cg(1)...Cg(1)(i) | 5.6214 (9) | 0.03 (8) | 40.7 | 57.4 |
| Cg(1)...Cg(1)(ii) | 4.2080 (9) | 0.03 (8) | 37.2 | 37.2 |
| Cg(1)...Cg(1)(iii) | 4.8274 (8) | 0.03 (8) | 50.4 | 50.4 |

Codes de symétrie : (i) $-1-x, 1-y, -z$; (ii) $1-x, -y, 1-z$; (iii) $1-x, 1-y, 1-z$.

a. Cohésion des entités anioniques

La succession des entités anioniques forme une couche parallèle au plan (ab). La distance la plus courte $\text{Sn}_1\text{-Cl}_3 \dots \text{Cl}_3\text{-Sn}_1$ est de 3.6713 \AA , figure (5).

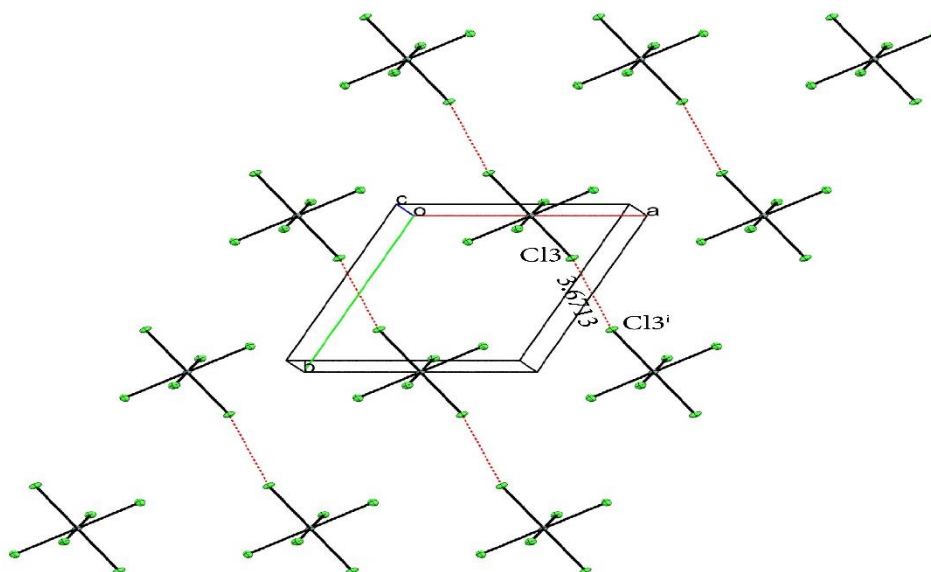


Figure (5) Représentation des liaisons halogène...halogène [Code symétrie : 3-x, 3-y, 2-z].

b. Cohésion des entités cationiques

La cohésion cationique est assurée par trois interactions $\pi \dots \pi$. La première avec une distance de 5.6214 Å, la deuxième avec une distance de 4.2080 Å et la troisième avec une distance de 4.8274 Å, figure (6) tableau (4).

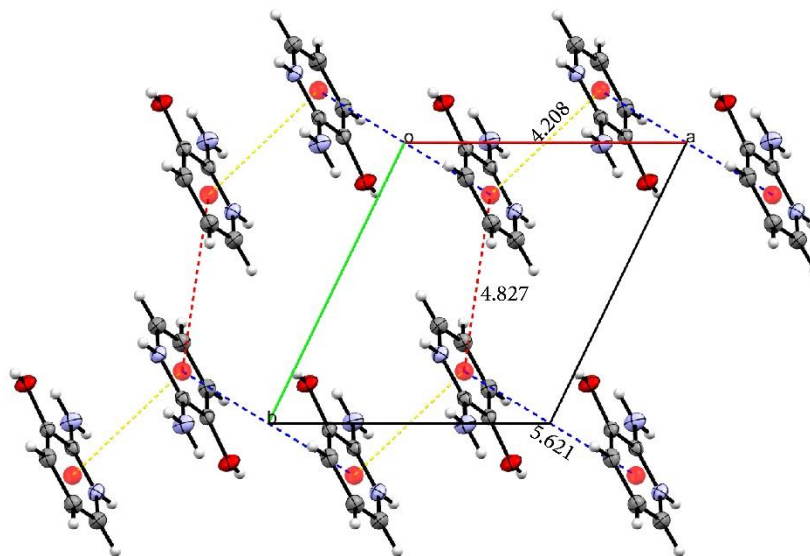


Figure (6) Représentation des interactions $\pi \dots \pi$ [Codes symétrie : (i) -1-x,1-y, -z ;(ii) 1-x,-y,1-z ; (iii) 1-x,1-y,1-z].

c. Cohésion cristalline tridimensionnelle

La cohésion cristalline cationique anionique est assurée par les liaisons hydrogène N-H...Cl et O-H...Cl, tableau(3) et figure (7). Les liaisons hydrogène N₂-H_{2A}...Cl₁ et N₂-H_{2B}...Cl₃ génèrent une succession de cycles parallèle au plan (-110) avec un motif R_4^4 (16), figure (8).

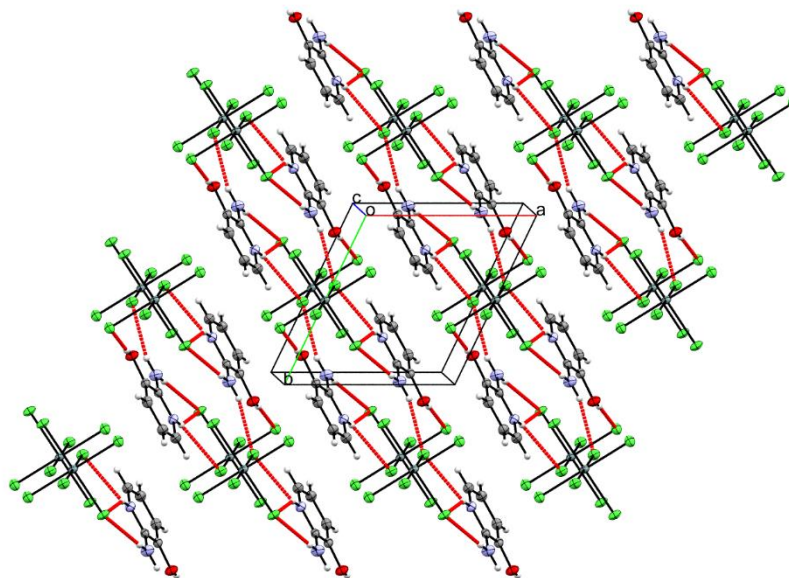


Figure (7) Représentation des liaisons hydrogène de type N-H...Cl et O-H...Cl

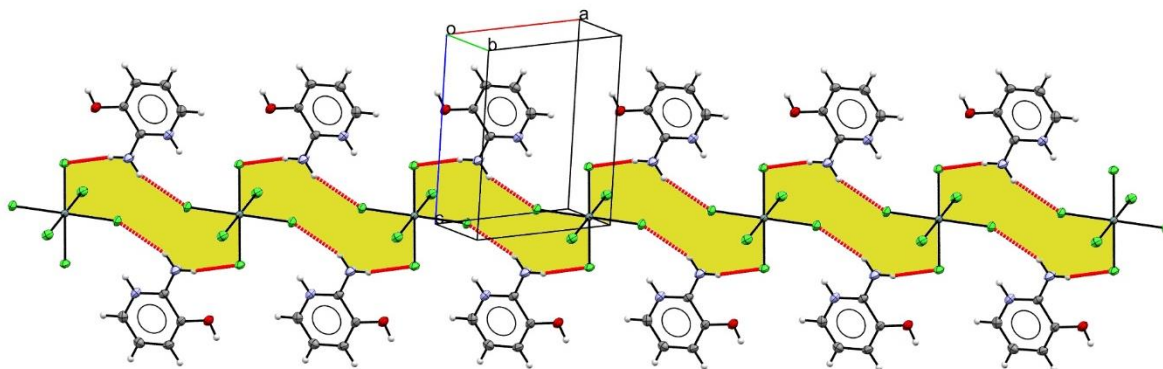


Figure (8) Représentation des graphes de motif R_4^4 (16) parallèle au plan (-110).

8. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires

La surface d’Hirshfeld²⁷ cationique en mode dnorm dévoile des zones rouges correspondent aux contacts rapprochés de type H...Cl/Cl...H dus aux liaisons hydrogène N-H...Cl et O-H...Cl. Et les zones blanches indiquent les interactions de type H...H, la Figure (9).

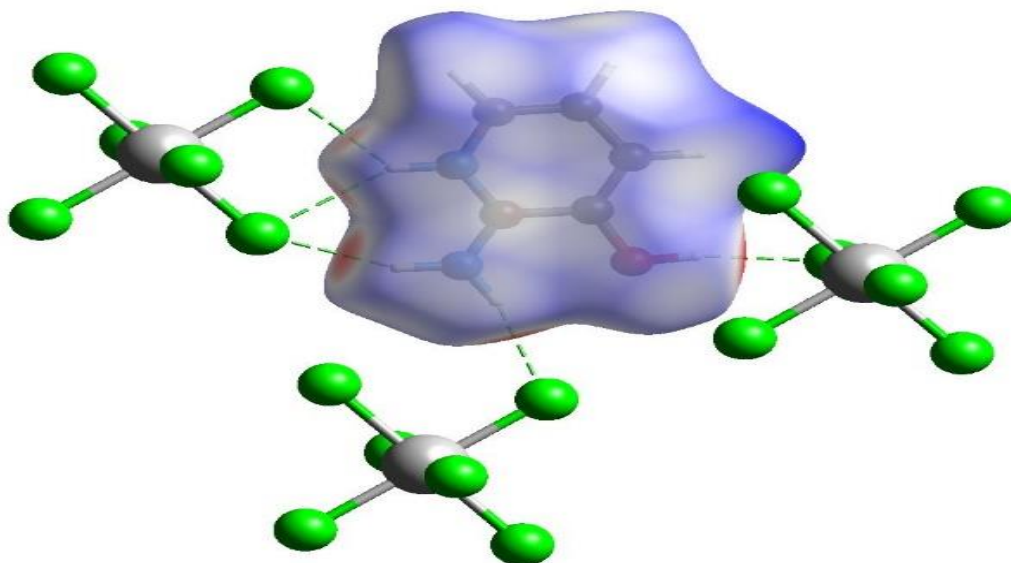


Figure (9) Représentation de la surface d'Hirshfeld en mode dnorm dans la gamme -0.6925 à 1.1542 unités arbitraires mettre en évidence les interactions H...Cl.

La présence des triangles rouges et bleus adjacents en mode Shape index dans la Figure (10). Démontre les interactions intermoléculaires de type $\pi \dots \pi$.

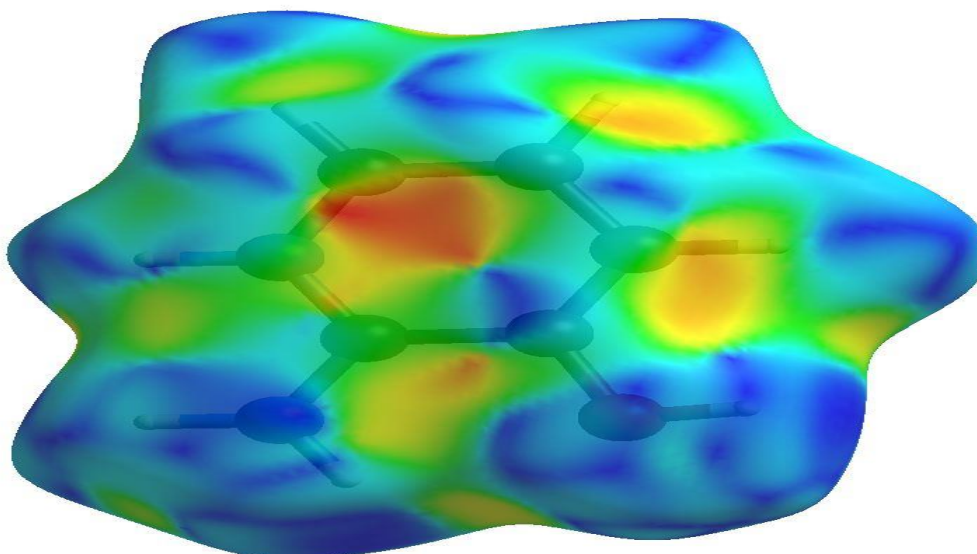


Figure (10) Représentation de la surface d'Hirshfeld en mode Shape index dans la gamme -1.000 à 1.000 unités arbitraires.

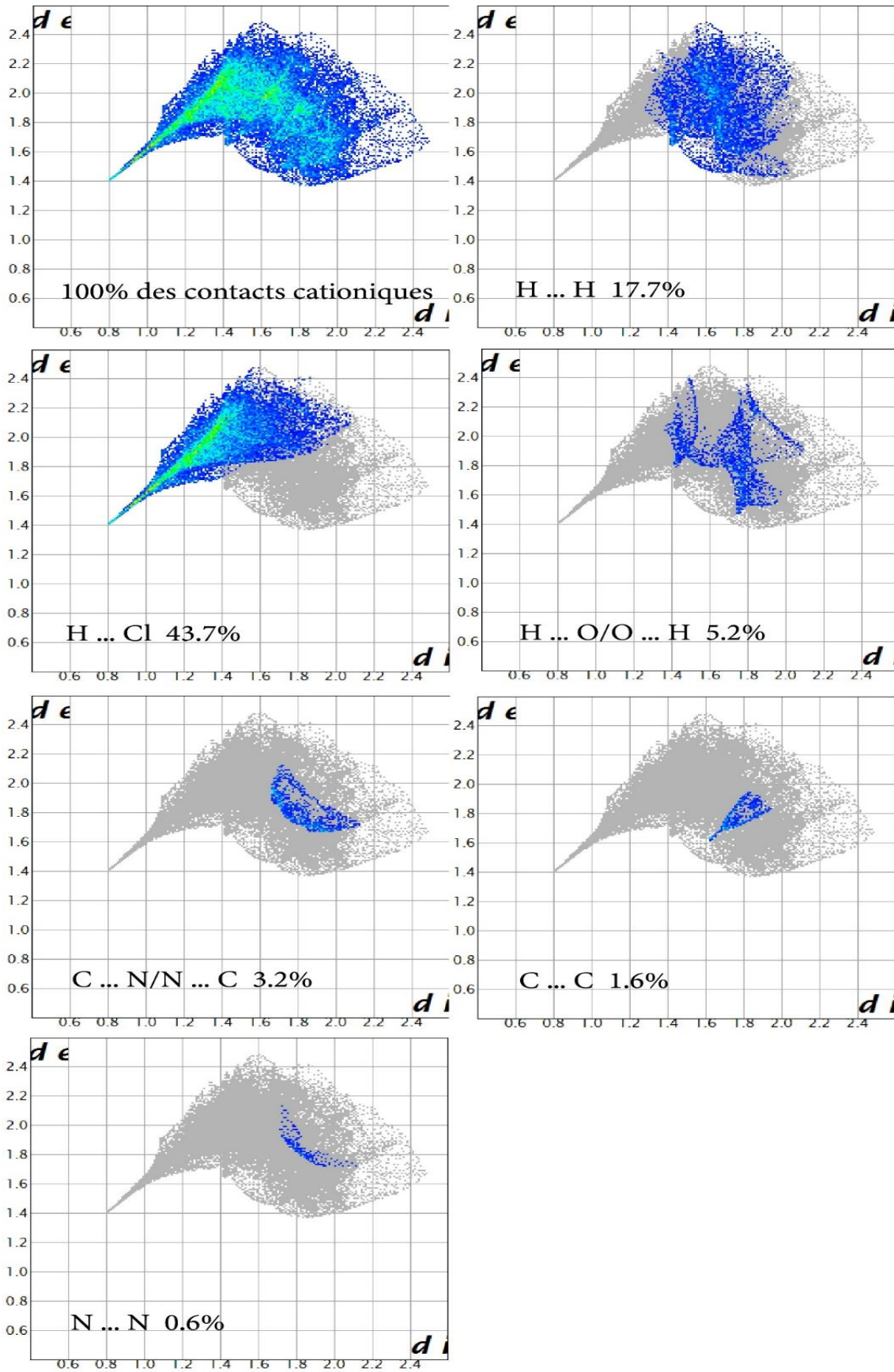
Toutes les interactions impliquant les parties cationiques dans le cristal sont affichées par des tracés d'empreintes digitales 2D, figure (11). Ces analyses révèlent la présence de différents types d'interactions intermoléculaires. Les résultats sont comme suit :

- 48.9% (H...Cl 43.7% et H...O/O...H 5.2%) des liaisons hydrogène.
- 2.9% (C...Cl/Cl...C 1.7% et O...Cl/Cl...O 1.2%) des interactions Y-X... π .

- 4.8% (N...C/C...N 3.2% et C...C 1.6%) des interactions $\pi\dots\pi$.
- 17.7% des contacts H...H.
- 15.8% (H...C/C...H) des interactions C-H... π .
- 4.7% (H...N/N...H) des interactions N-H... π .

Toutes les interactions impliquant les parties anioniques dans le cristal sont affichées par des tracés d'empreintes digitales 2D, figure (12). Ces analyses révèlent la présence de différents types d'interactions intermoléculaires. Les résultats sont comme suit :

- Les liaisons hydrogène (H...Cl/Cl...H) représentent 93%.
- Les interactions Y-X... π (Cl...N 0.2%, Cl...O 2.9% et Cl...C 2.5%) représentent 5.6%.
- Les interactions anions...anions (Cl...Cl) représentent 1.3%.



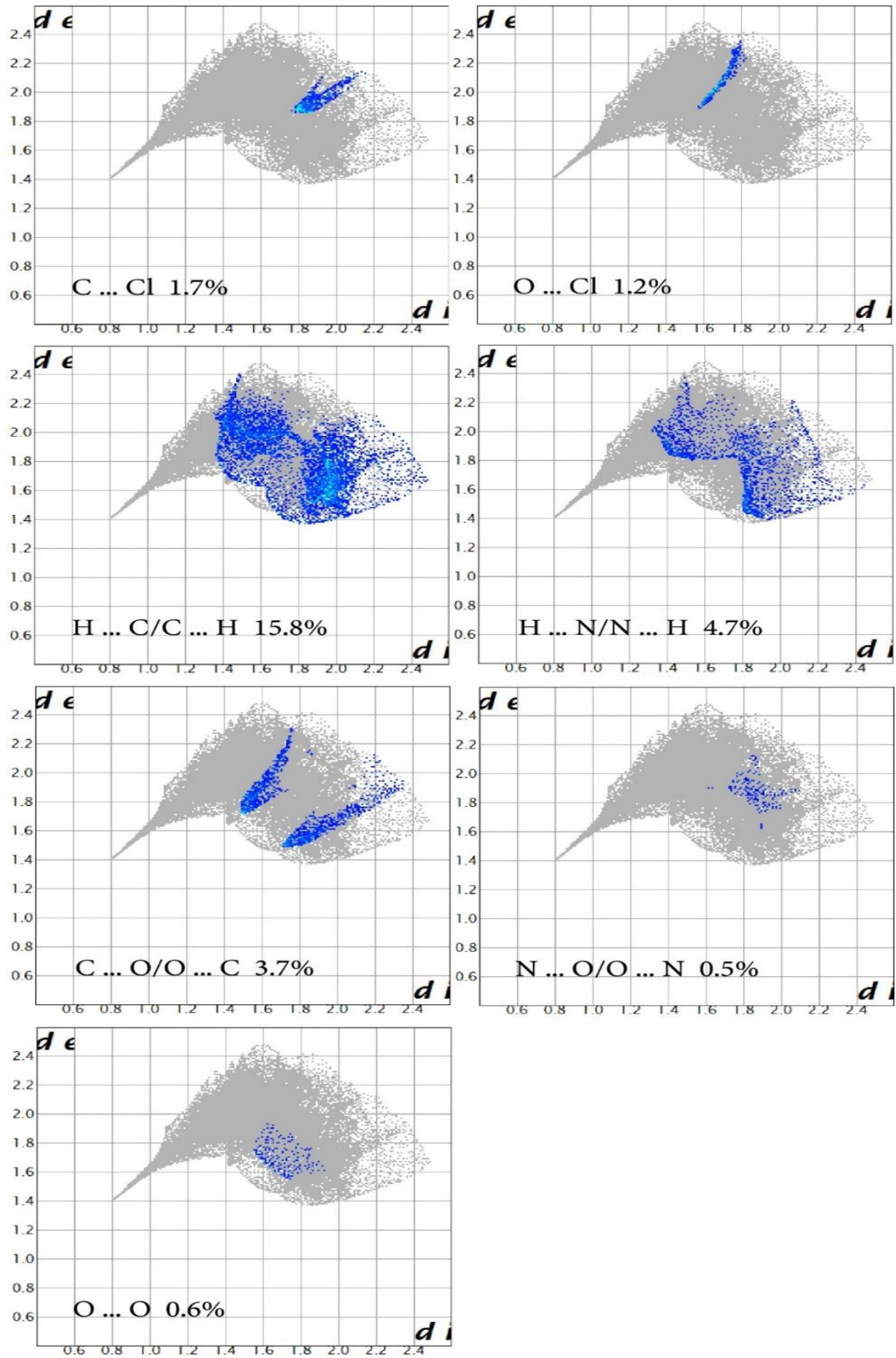


Figure (11) Représentation des empreintes 2D de la partie cationique toute les contributions sont affichées.

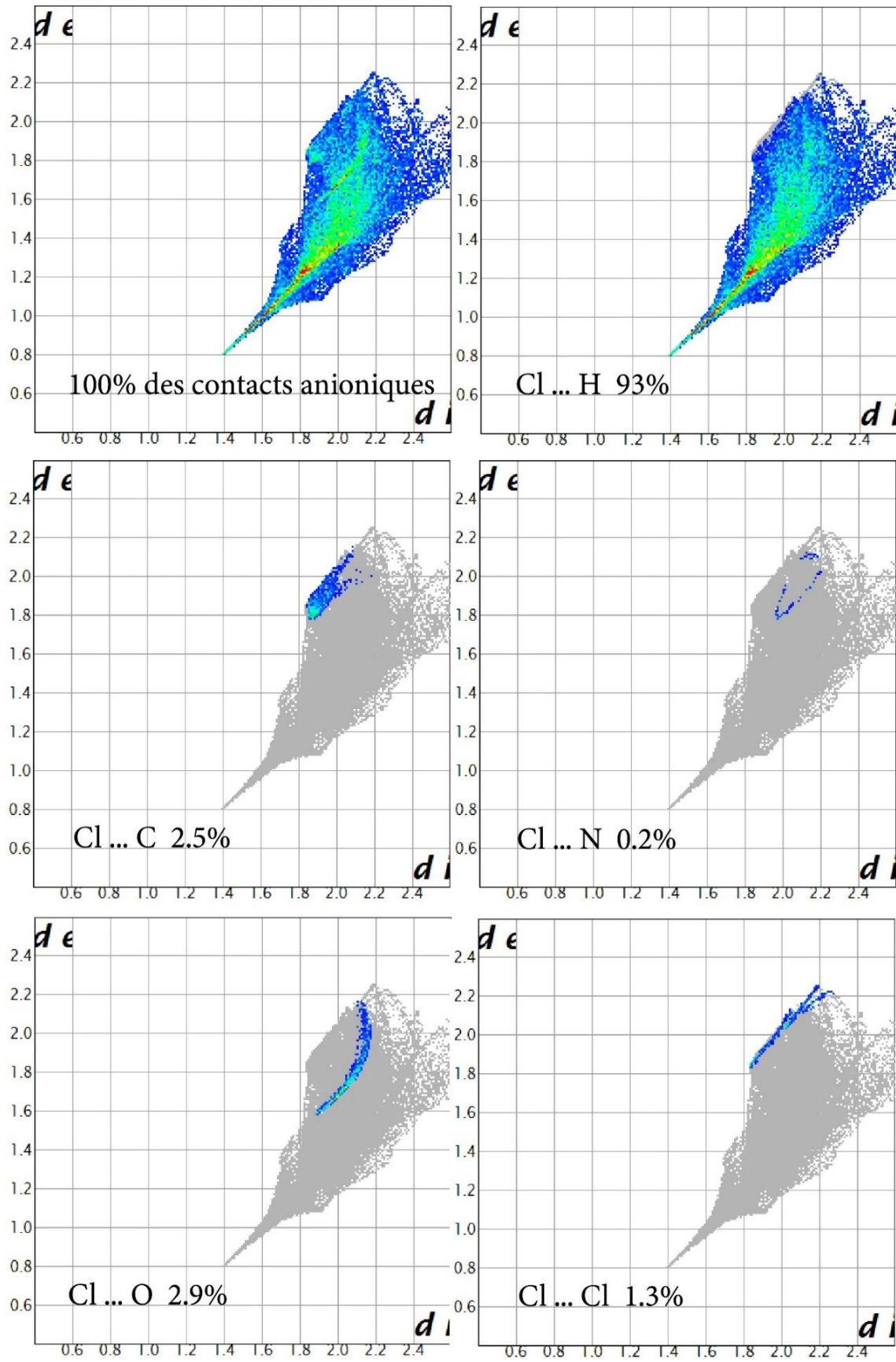


Figure (12) Représentation des empreintes 2D de la partie anionique toute les contributions sont affichées.

9. Résultats d'analyse thermogravimétrique ATG

La mesure thermogravimétrique a été effectuée par 14.72 mg d'échantillon dans un creuset d'alumine de 70 μ L, sous un flux d'azote (100ml/min), avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. L'enregistrement a été effectué entre 20°C jusqu'à 480°C.

Le composé est stable à plus de 50°C. La première perte de masse est enregistrée dans un intervalle entre 50°C et 70°C. Cette perte de 5.5% correspond à la perte des molécules d'eau adsorbées.

Le composé a subi une deuxième perte entre 247°C et 252°C correspond à la perte du cation et les deux chlorures 52.18% (52.88% calculé)²⁸, figure (13).

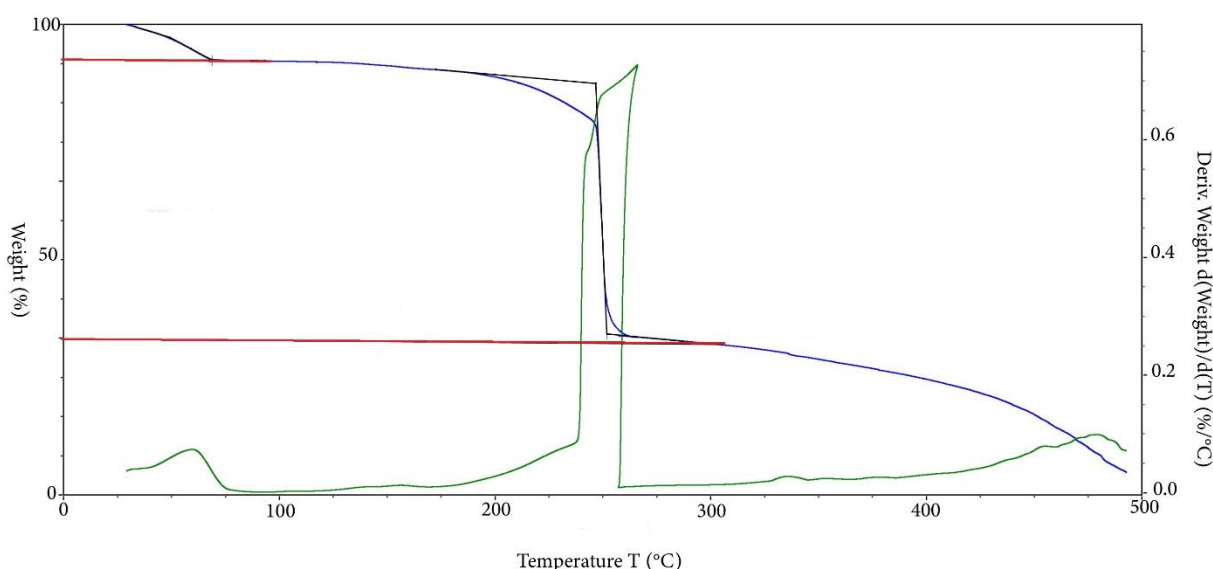


Figure (13) Représentation du diagramme ATG.

IV. Synthèse et caractérisation de 2-aminopyridinium hexachlorostannate(IV)

1. Introduction

Le 2-aminopyridine est un composé organique de formule $C_5H_6N_2$. Constitué d'un noyau de pyridine substitué par NH_2 en position 2.

Une recherche sur la base de données (CSD Version 5.41)¹⁷, les structures similaires à 2-aminopyridinium hexachlorostannate(IV) ont donné plusieurs composés. Tels que, le 2-aminopyridinium hexachlorobismuth(III)²⁹, le 2-aminopyridinium hexachloroindium(III)³⁰, le 4-aminopyridinium hexachloroantimonate(V)³¹ et le 4-aminopyridinium hexachlorostannate(IV)³². Le dernier présente un intérêt particulier, tous les deux cristallisent dans le groupe d'espace P-1 et l'anion $SnCl_6$ est en position spéciale forme des couches parallèles au plan (001).

2. Synthèse

Le composé a été synthétisé par voie hydrothermale en suivant le mode de préparation décrit en deuxième chapitre selon la stœchiométrie (1/2), des cristaux transparents ont été formés.

3. Caractérisation préliminaire par RMN

Les analyses préliminaires par RMN ^1H et ^{13}C ont confirmé la protonation de notre composé. Les spectres RMN du produit obtenu ont été enregistrés dans le CDCl_3 .

^1H NMR (δ [ppm], 400 MHz, CDCl_3) : 8.16 (br s, 2H, NH_2), 7.95-7.89 (m, 2H CH Py), 7.03 (d, $J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz, 1H CH Py), 6.84 (t, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 1H CH Py).

^{13}C NMR (δ [ppm], 125 MHz, CDCl_3) : 154,6 (quat C Py), 144,4 (CH Py), 136,1 (CH Py), 113,8 (CH Py), 112,5 (CH Py).

4. Résultats d'analyse par spectroscopie Raman

La région qui nous intéresse dans notre travail est la région $350\text{-}120\text{ cm}^{-1}$ du spectre Raman. Ces mesures vont nous permettre de mettre en évidence l'anion SnCl_6 et l'existence d'éventuelles connexions entre les entités cationiques et anioniques.

Les bandes d'absorption qui confirme la présence de l'anion SnCl_6 sont :

- Une bande à 305 cm^{-1} attribuée à ν_1 (Sn-Cl).
- Une bande à 216 cm^{-1} attribuée à ν_2 (Sn-Cl).
- Une bande à 161 cm^{-1} attribuée à ν_5 (Cl-Sn-Cl).

Tableau (1) : Les bandes Raman caractéristiques du composé¹⁹⁻²¹.

| Mode Raman | ν Mesuré/ cm^{-1} (Raman) |
|--|--|
| $\tau(\text{py}) + \nu(\text{N-H}\dots\text{Cl})$ | 105 |
| ν_2 (Sn-Cl) | 216 |
| ν_1 (Sn-Cl) | 305 |
| $\gamma(\text{py})$ | 383 406 551 622 |
| Pyridine ring breathing + $\gamma(\text{CH})$ | 846 |
| $\delta(\text{py})$ | 996 |
| $\delta(\text{py}) + \delta(\text{CH})$ | 1120 1164 |
| $\nu(\text{py}) + \delta(\text{CH})$ | 1238 1324 1378 1412 1473 |
| $\nu(\text{py})$ | 1541 1620 |
| $\nu(\text{py}) + \delta(\text{NH}) + \delta(\text{NH}_2)$ | 1657 |

| | |
|---------------------------------|------|
| v(CH) | 3106 |
| v (NH) | 3215 |
| v(NH)+v(N-H ₂ ...Cl) | 3334 |

(Py) : Cycle pyridine; (v) : Allongement ou élongation; (δ) : flexion ou bending dans le plan; (γ) : flexion ou bending en dehors du plan; (τ) : torsion.

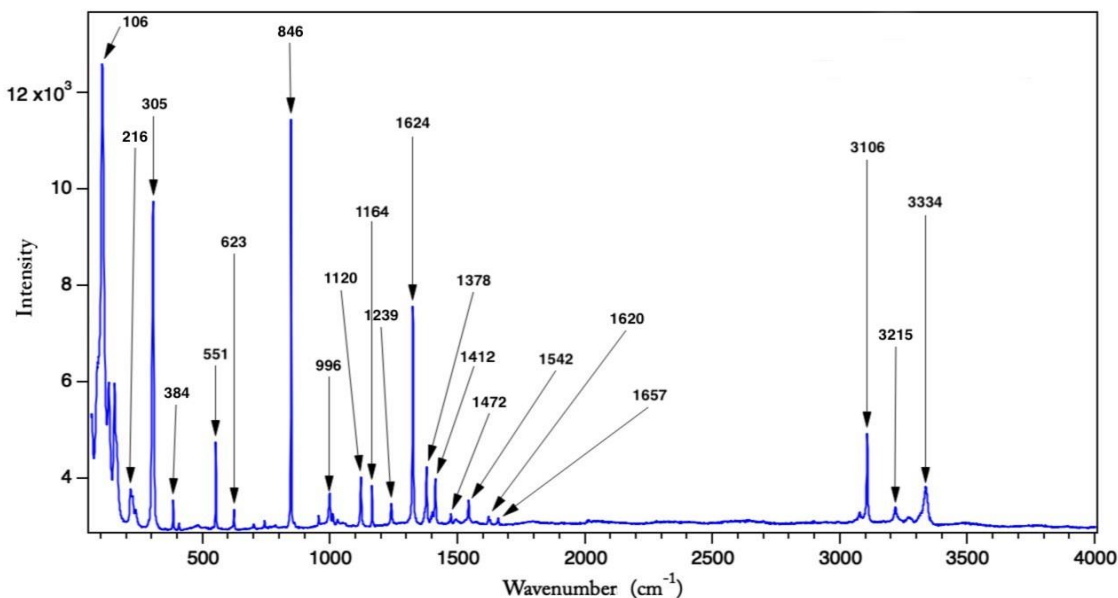


Figure (1) Représentation du spectre Raman.

5. Résolution et affinement de la structure

L'ensemble des données cristallographiques ont été traitées à l'aide des programmes disponibles dans l'interface Olex2²². Le modèle de structure du composé a été proposé à l'aide de la méthode directe en utilisant le programme Olex2.Solve²². L'affinement final a été effectué au moyen du programme SHELXL²³. Les facteurs d'agitation thermique des atomes non hydrogène sont affinés de manière anisotrope. Les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques ont été obtenus par calcul sauf pour l'azote du cycle de pyridine, en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de leurs atomes porteurs, avec : (N-H) pyridine = 0.77 (2) Å et (NH₂) = 0.86 Å.

Toutes les données relatives à l'enregistrement et l'affinement des composés obtenus sont reportées dans le tableau 1

Tableau (2) : Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de (C₇H₇N₂)SnCl₆

| Données cristallographiques | |
|-----------------------------|---|
| Formule chimique | SnCl ₆ ²⁻ .2C ₅ H ₇ N ₂ ⁺ |
| M _r | 521.64 |

| | |
|--|------------------------------------|
| Système cristallin, groupe d'espace | triclinique, <i>P</i> -1 (N° 2) |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å) | 7.4537 (1), 8.0674 (1), 8.1025 (1) |
| α , β , γ (°) | 83.791 (1), 82.591 (1), 71.407 (1) |
| Volume (Å ³) | 456 768 (10) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>D</i> _c | 1.896 |
| μ (mm ⁻¹) | 2.273 |
| θ_{\min} , θ_{\max} | 3.6, 27.1 |
| Couleur du cristal | Transparent |
| F(000) | 254 |
| Dimension du cristal (mm) | 0.13 × 0.11 × 0.07 |
| Données expérimentales | |
| Diffractomètre | Bruker, Apex II |
| Type de radiation | Mo <i>K</i> α 0.71073(Å) |
| Absorption correction | Multiscan |
| Température de mesure (K) | 296 |
| Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2 sigma (<i>I</i>)] | 10 455, 2011, 1910 |
| Complétude | 98 % |
| <i>h</i> _{min,max} / <i>k</i> min,max/ <i>l</i> min,max | -9 : 9 ; -10 : 10 ; -10 : 10 |
| <i>R</i> _{int} | 0.021 |
| Nombre de paramètres | 101 |
| Données d'affinement | |
| <i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i> = <i>Gof</i> | 0.016 8, 0.036 8, 1.06 |
| <i>D</i> ρ_{\max} , <i>D</i> ρ_{\min} (e Å ⁻³) | 0.56, -0.34 |

6. Description de la structure

Le composé hybride aminopyridinium hexachlorostannate(IV) de formule chimique [SnCl₆](C₅H₇N₂)₂, cristallise dans le groupe d'espace *P*-1, l'unité asymétrique est constitué par un Sn_{0.5}Cl₃ et un cation protoné à N1. La représentation à l'aide du programme ATOMS²⁴ de composé sur la Figure (2) montre les ellipsoïdes d'agitation thermique à 30 % de probabilité.

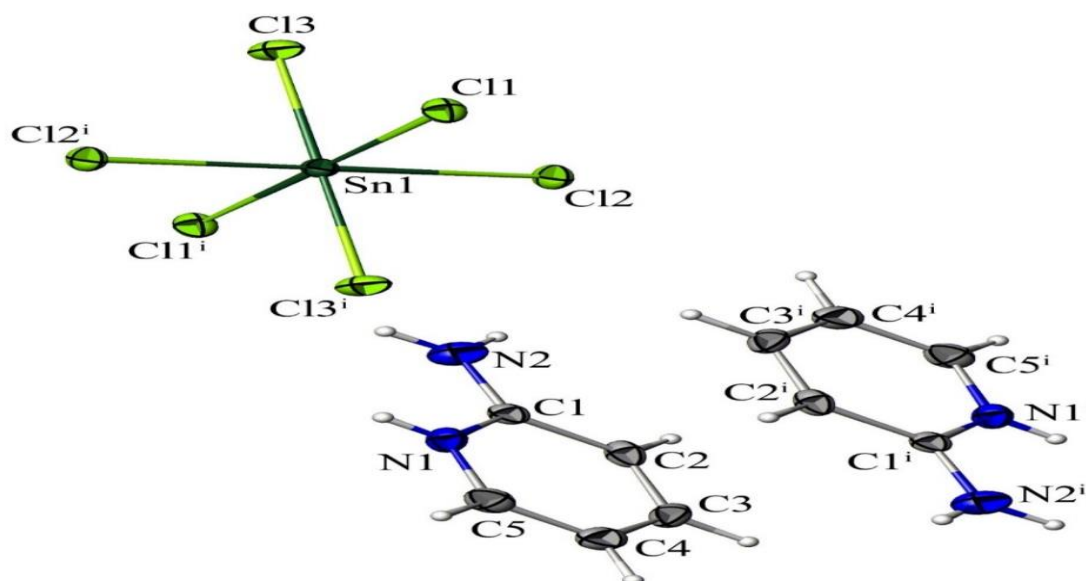


Figure (2) Représentation du composé aminopyridinium hexachlorostannate(IV)[Code symétrie $:-x, -y, -z]$.

L'atome de l'étain passe d'un degré d'oxydation (Sn^{2+}) à un degré d'oxydation (Sn^{4+}) est hexacoordonné. Les longueurs de liaisons Sn-Cl varient entre 2.4216 (4) Å et 2.4474 (5) Å. Les angles présentent une nette dispersion par rapport à l'angle d'un octaèdre régulier (entre 89.11° et 90.81°). La liste complète des longueurs et des angles de liaison est donnée dans le tableau 3 (annexe 8). Ces valeurs sont comparables à celles du même anion associé avec d'autres types de cations²⁵.

Dans le cycle pyridinium la valeur moyenne de la liaison C-C est de 1.375. La distance moyenne C-N est de 1.342 Å, La distance C-N entre (amine-cycle) est de 1.323 Å, la valeur moyenne des angles C-C-C dans le cycle aromatique est de 119.573° . L'angle C-N-C est de 124.32° due à la protonation du groupement organique aminopyridinium. Les distances et les angles ne présentent pas d'anomalies et ils sont comparables à ceux du même cation associé avec d'autres types d'anions²⁹⁻³¹ tableau 3 (annexe 8).

La projection de la structure sur le plan (ac) montre une alternance de couches cationiques et de couches anioniques parallèles au plan (ab). Ces couches sont assurées par des interactions intermoléculaires et des liaisons hydrogène, figure (3).

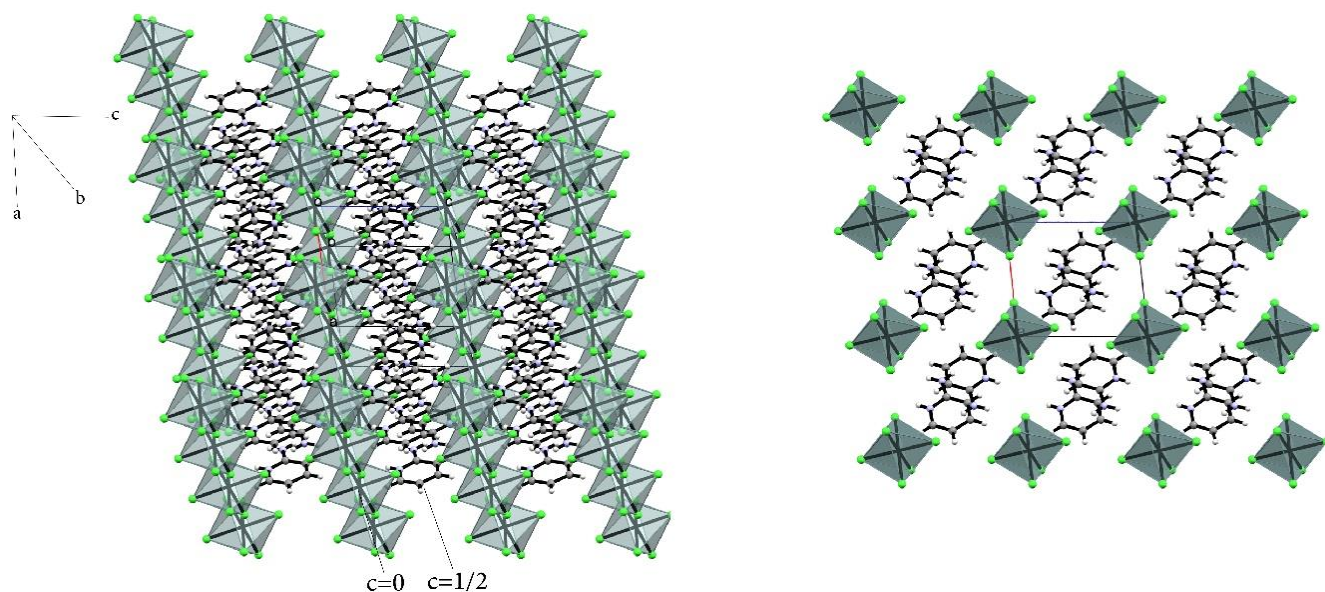


Figure (3) L'empilement du composé sur le plan (ac).

7. Etude des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires

L'analyse des interactions à l'aide du programme PLATON²⁶ montre que le réseau tridimensionnel de la structure est assuré par des interactions intermoléculaires, et des liaisons hydrogène.

On relève trois liaisons hydrogène, deux modéré $N_2-H_{2A} \dots Cl_1$ et $N_2-H_{2B} \dots Cl_2$, la troisième est faible $N_1-H_1 \dots Cl_1$, tableau (3) et figure (4).

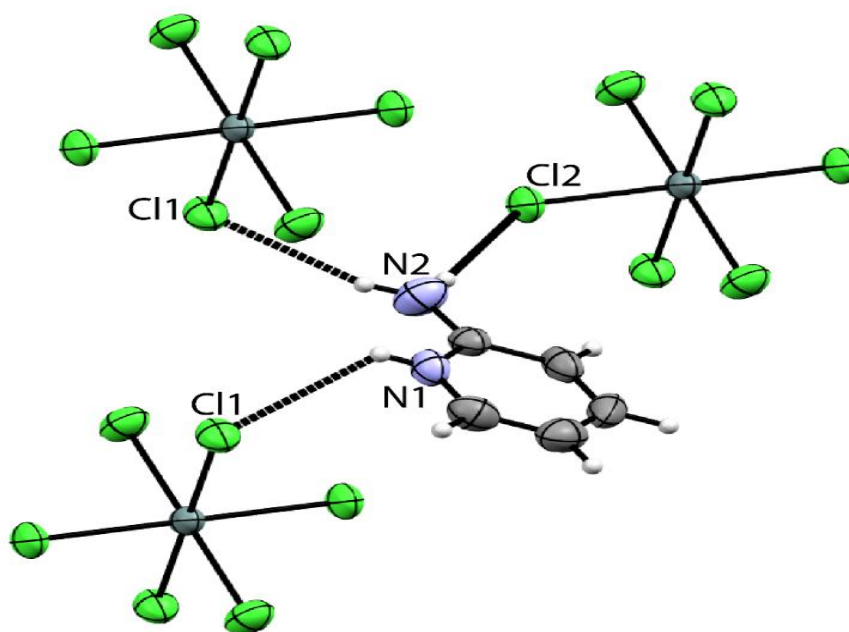


Figure (4) Représentation des liaisons hydrogène.

Tableau (3) : Distances et angles des liaisons hydrogène (distance en Å et angle en °)

| D—H...A | D—H | H...A | D...A | D—H...A |
|-----------------------------|----------|----------|-------------|---------|
| N1—H1...Cl1 ⁱⁱ | 0.77 (2) | 2.79 (3) | 3.3155 (18) | 128 (3) |
| N2—H2A...Cl1 ⁱⁱⁱ | 0.86 | 2.62 | 3.406 (2) | 152 |
| N2—H2B...Cl2 ^{iv} | 0.86 | 2.52 | 3.358 (2) | 166 |

Codes symétrie : (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x-1, -y+1, -z$; (iv) $-x-1, -y+1, -z+1$.

Deux interactions intermoléculaires de type $\pi \dots \pi$ sont observées entre les cycles pyridinium, Cg1 est le centre de gravité du cycle, tableau (4). En plus, il existe une interaction de type Y-X...Cg1, tableau (5).

Tableau (4) : la liste des interactions π - π .

| L'analyse des interactions π - π avec : Cg-Cg distances < 6,0 Å., α < 20,0 °. et β < 60,0 °. | | | | |
|---|------------------------|--------------|-------------|--------------|
| Cg(I)...Cg(J) | d _{Cg-Cg} (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) |
| Cg(1)...Cg(1)(i) | 3.5520 (13) | 0.00 (11) | 20.5 | 20.5 |
| Cg(1)...Cg(1)(ii) | 4.8115 (13) | 0.00 (11) | 50.4 | 50.4 |

Codes symétrie : (i) $-1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $-x, 1-y, 1-z$.

Tableau (5) : Liste des interactions Y-X... Cg (π -cycle) :

| L'analyse d'interaction Y-X... Cg (π -cycle) [X... cg < 4,0 Å — γ < 30,0 (°)] | | | | |
|---|-------------|--------------|------------|------------|
| Y—X(I)... Cg (J) | X... Cg | γ (°) | Y—X... Cg | Y... Cg |
| Sn1-Cl2... Cg1 (i) | 3.6581 (11) | 20.50 | 121.14 (2) | 5.3299 (9) |

Code de symétrie : (i) $x, -1+y, z$.

a. Cohésion des entités anioniques

Le réseau bidimensionnel (2D) anionique est construit par la succession des anions hexchlorostannate(IV). La distance la plus courte Cl₁...Cl₃ est de 4.134 Å, figure (5).

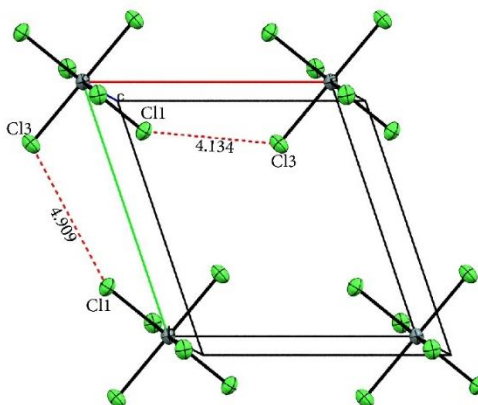


Figure (5) Représentation des distances entre les chlores parallèle au plan (ab).

b. Cohésion des entités cationiques

La cohésion cationique est assurée par des interactions intermoléculaire de type $\pi \dots \pi$ parallèle au plan (ab). La distance Cg...Cg de la meme maille est de 3.552 Å, la distance Cg...Cg de deux maille adjacentes est de 4.8115 Å, tableau (4) et figure (6).

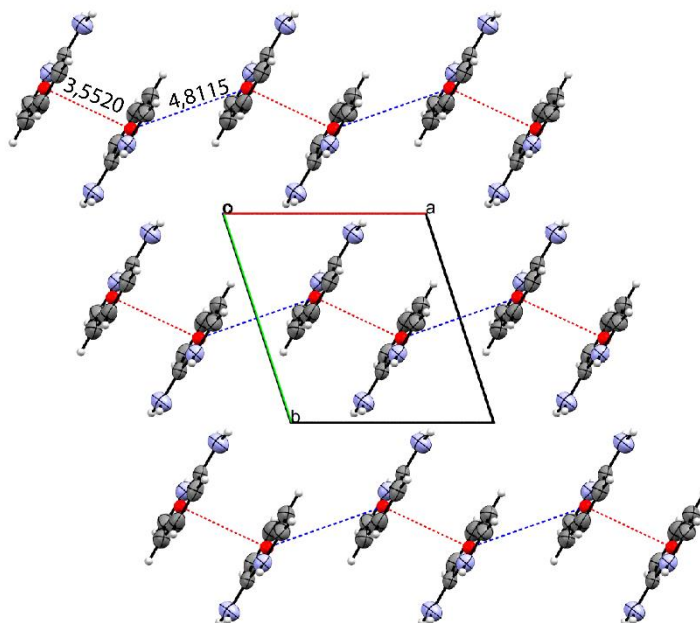


Figure (6) Représentation des interactions $\pi \dots \pi$ [Codes symétrie(i) $-1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $-x, 1-y, 1-z$].

c. Cohésion cristalline tridimensionnelle

La cohésion cristalline tridimensionnelle entre les couches cationiques et les couches anioniques sont assurées par trois liaisons hydrogène de type N-H...Cl, tableau (3).

Les liaisons hydrogène $N_2-H_{2A} \dots Cl_1$ et $N_2-H_{2B} \dots Cl_2$, génèrent une succession de cycles le long de l'axe c, avec un graphe de motif R_4^4 (12), figure (7).

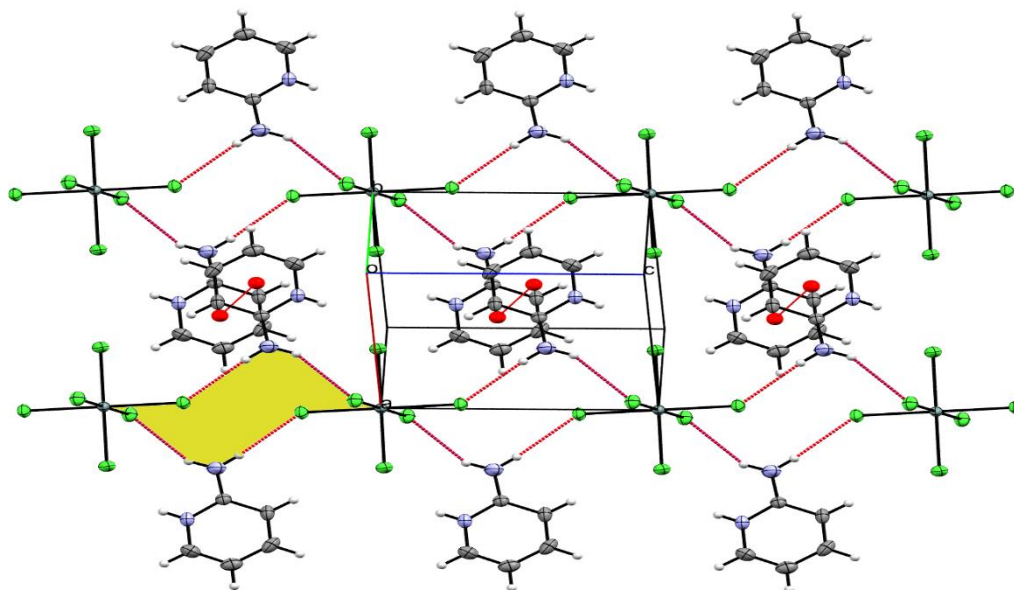


Figure (7) Représentation des graphes de motif R_4^4 (12) parallèle au plan (ac).

8. Etude qualitative et quantitative des liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires

La surface d'Hirshfeld²⁷ montre des zones rouges identifiées correspondent aux contacts rapprochés de type H...Cl dus aux liaisons hydrogène N-H...Cl et les zones blanches indiquent des interactions de type H...H, figure (8).

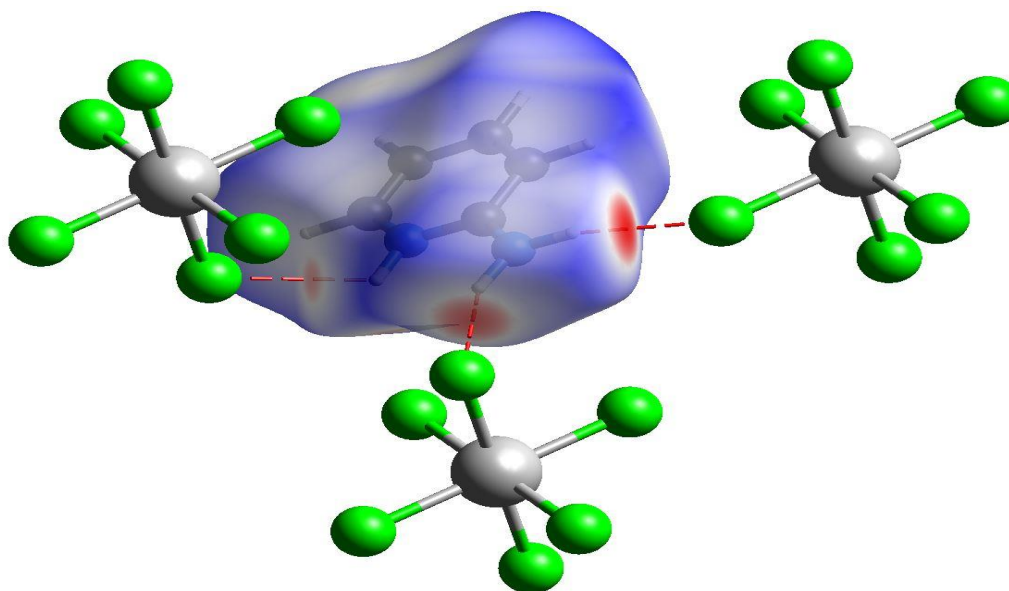


Figure (8) Représentation de la surface d'Hirshfeld en mode d_{norm} dans la gamme -0.6925 à 1.1542 unité arbitraires mettre en évidence les interactions H...Cl.

La présence des triangles rouge et bleu adjacents dans la figure (9). Démontre la présence d'interactions de type $\pi \dots \pi$.

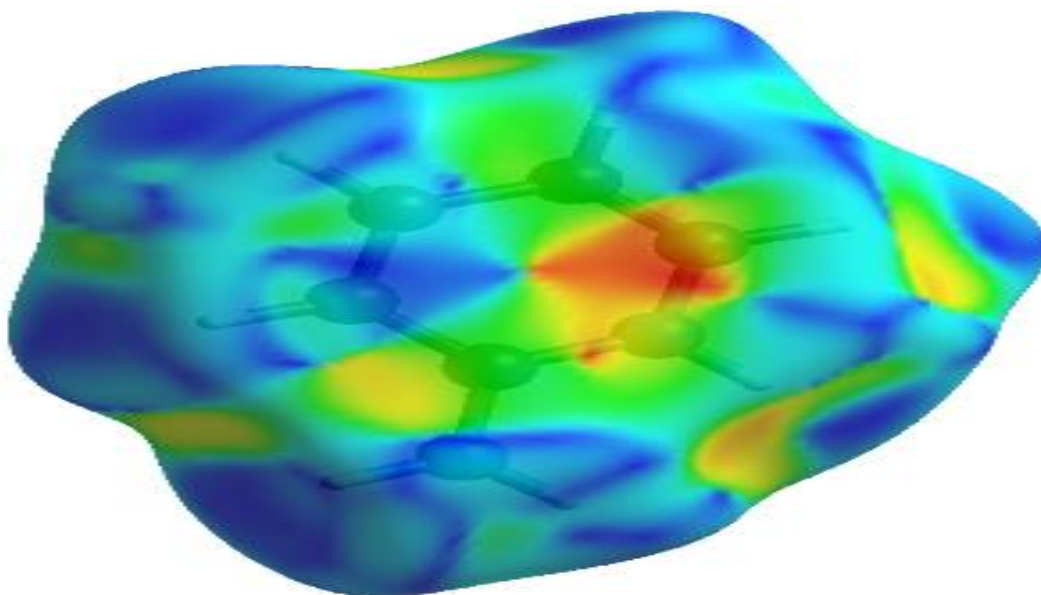


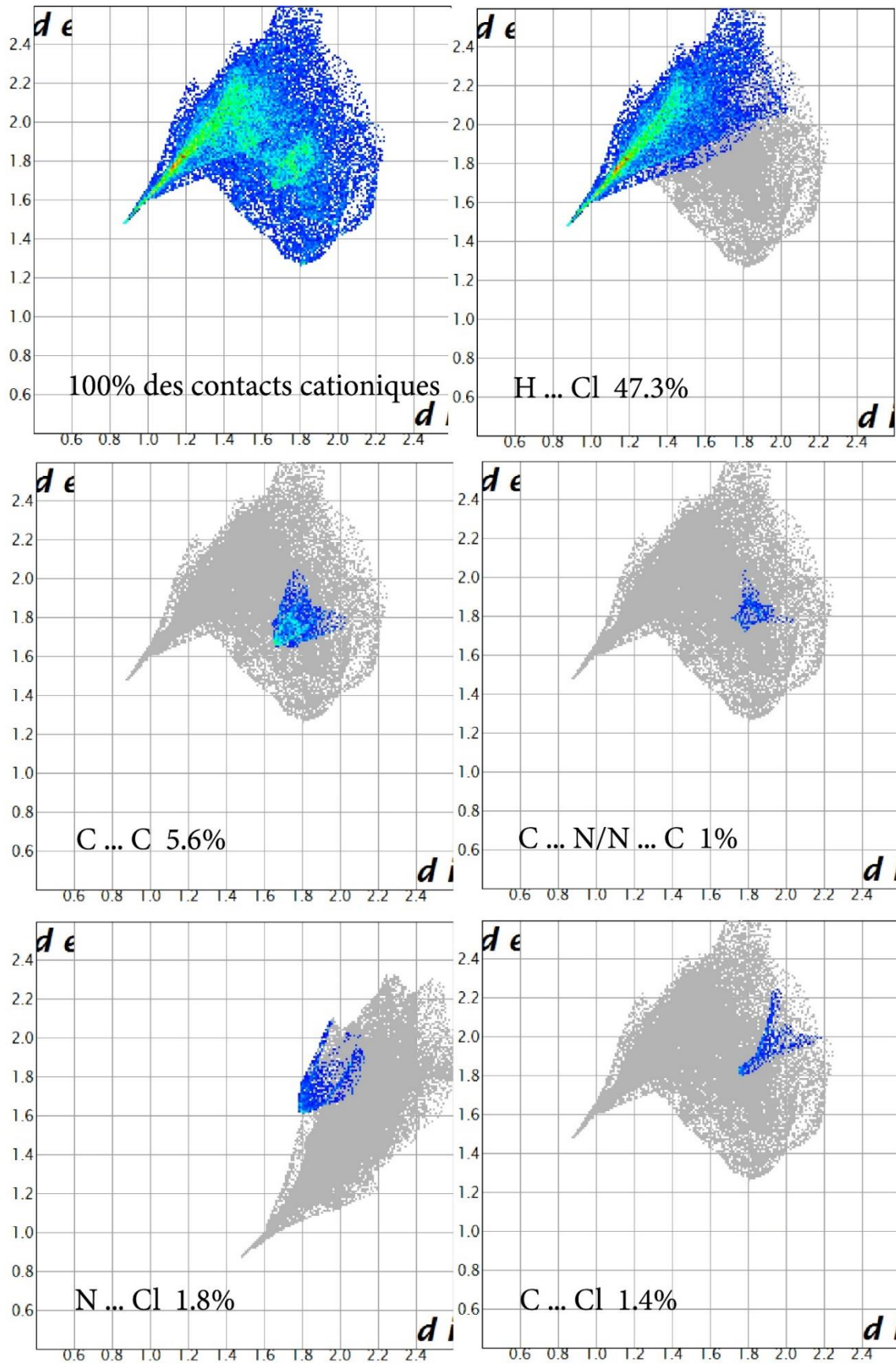
Figure (9) Représentation de la surface d'Hirshfeld en mode Shape index dans la gamme - 1.000 à 1.000 unités arbitraires.

Toutes les interactions impliquant les parties cationiques dans le cristal sont affichées par des tracés d'empreintes digitales 2D dans la figure (10). Ces analyses révèlent la présence de différents types d'interactions intermoléculaires comme suit :

- 47.3% des liaisons hydrogène (H...Cl).
- 3.2% des interactions Y-X...Cg (N...Cl/Cl...N 1.8% et C...Cl/Cl...C 1.4%).
- 15.6% des interactions C-H... π (H...C/C...H).
- 6.2% des interactions N-H... π (H...N/N...H).
- 5.6% des interactions π ... π (C... C 5.6% et N... C/C...N 1%).
- 21.1% des contacts H...H.

Toutes les interactions impliquant la partie anionique dans le cristal sont affichées par des tracés d'empreintes digitales 2D dans la Figure (11). Ces analyses révèlent la présence de différents types d'interactions intermoléculaires comme suit :

- 93.8% des liaisons hydrogène ((Cl...H).
- 4.4% des interactions Y-X... π (Cl...N 2.5% et Cl...C 1.9%).
- 1.8% des interactions Cl...Cl.



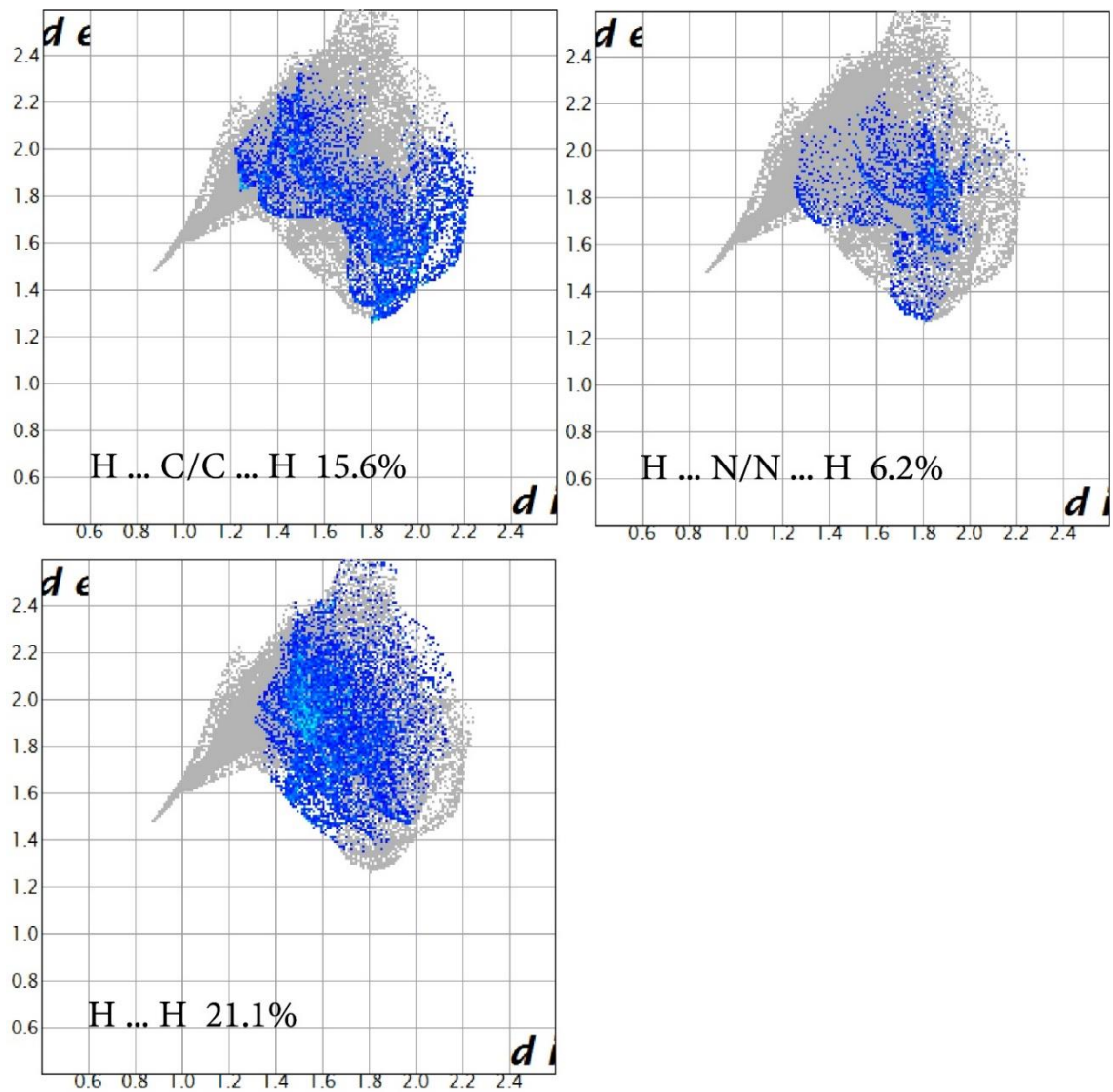


Figure (10) Représentation des empreintes 2D de la partie cationique toute les contributions sont affichées.

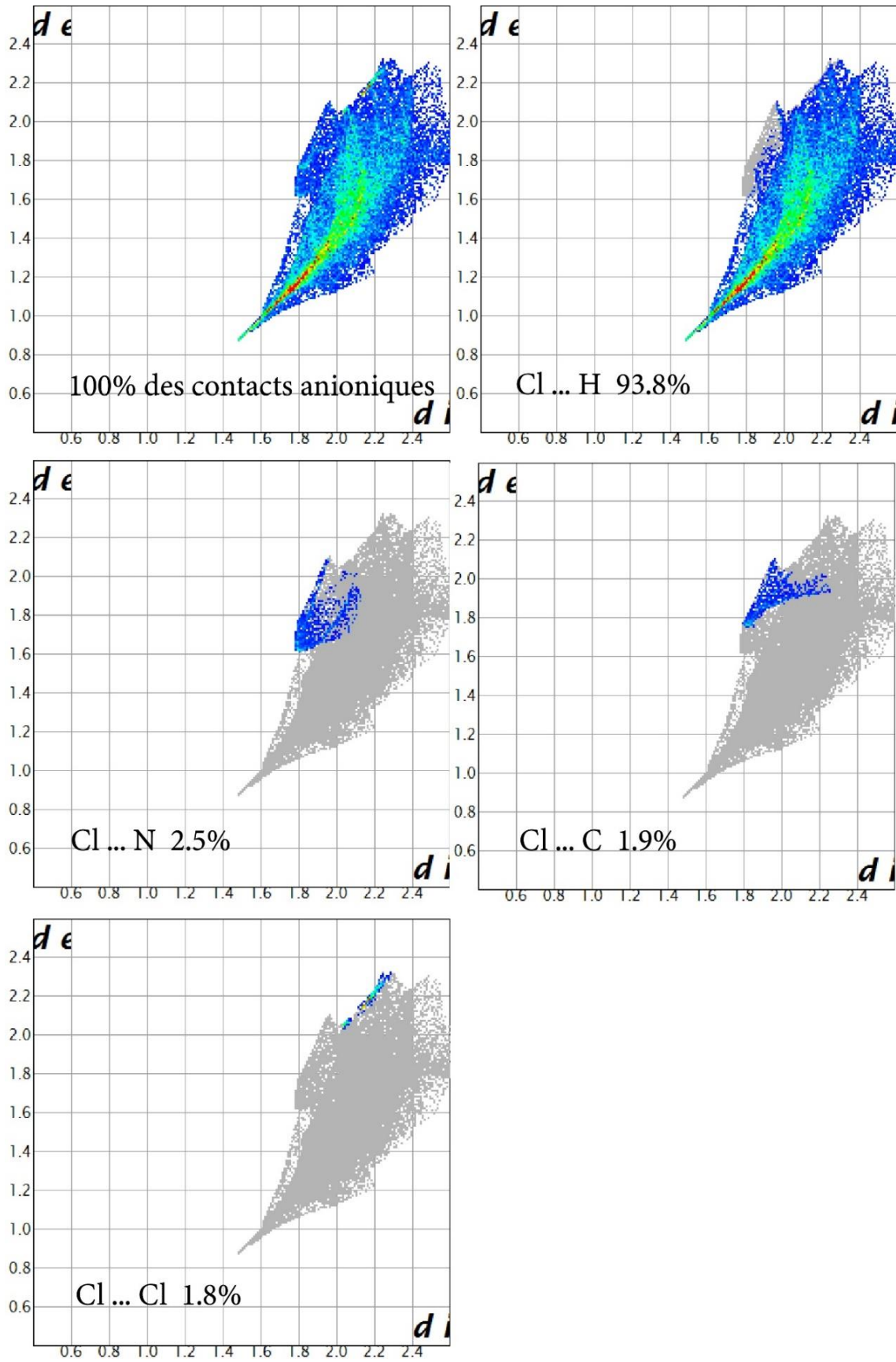


Figure (11) Représentation des empreintes 2D de la partie anionique toute les contributions sont affichées.

9. Résultats d'analyse thermogravimétrique ATG

La mesure thermogravimétrique a été effectuée par 24.97 mg d'échantillon dans un creuset d'alumine de 70 μ L, sous un flux d'azote (100ml/min), avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. L'enregistrement a été effectué entre 20°C jusqu'à 480°C.

Selon la courbe, le composé est stable à plus de 175°C, et la perte de masse est enregistrée dans un intervalle de température entre 270 et 305 ° C correspondant au cation organique et deux chlores, avec une perte de poids 64.37% (63.6 % calculé)²⁸, figure (12).

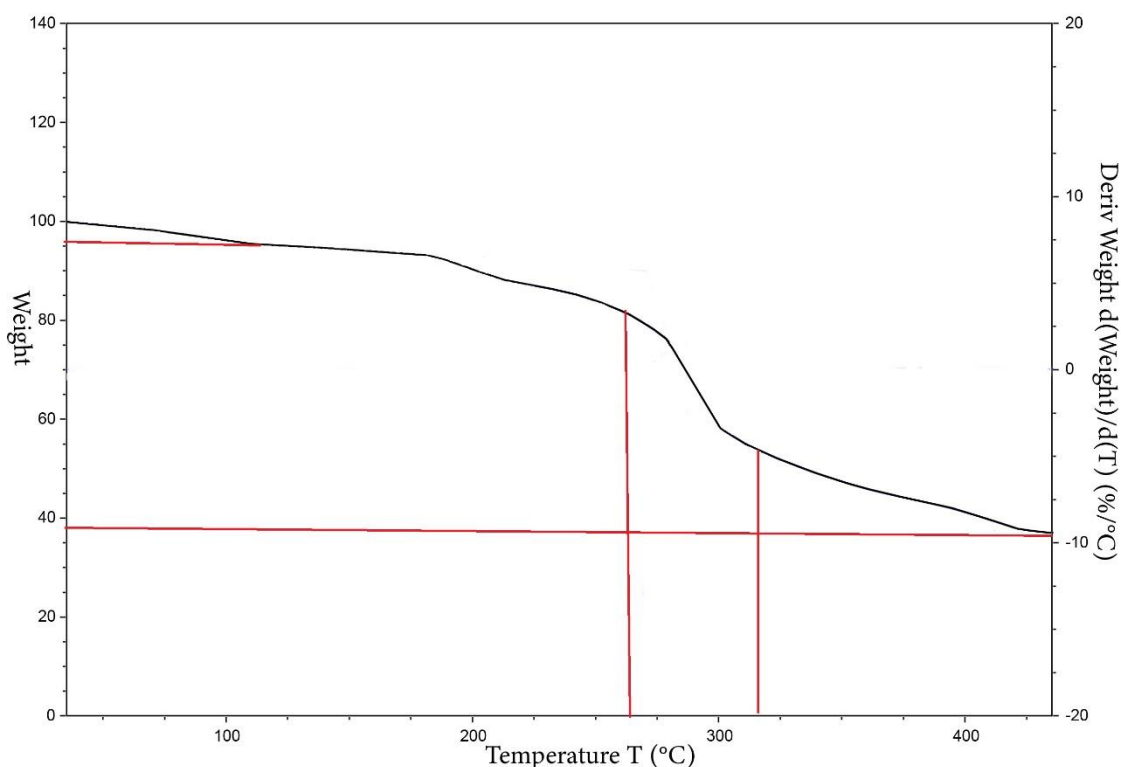


Figure (12) Représentation du diagramme ATG.

V. Conclusion

Ce travail constitue une contribution à la synthèse et à l'étude de quelques nouveaux hexachlorostannates(IV) associés à des bases pyridine. Il est basé sur une démarche s'appuyant sur les corrélations entre la synthèse, la structure et les propriétés physico chimiques.

Le premier composé hybride 4-carboxypyridinium hexachlorostannate(IV) a été caractérisé par résonance magnétique nucléaire (RMN), spectroscopie Raman et diffraction des rayons X sur monocristal. Sa structure est du type hybride de formule $[\text{SnCl}_6](\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et possédant un cation organique, un anion et une molécule d'eau. Il cristallise dans le groupe d'espace P

21/n. La détermination de sa structure nous a permis de mettre en évidence la présence de couches cationiques et de couches anioniques alternées par des molécules d'eau parallèlement au plan (100). Ces couches sont maintenues par des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires.

L'étude thermogravimétrique ATG sous flux d'azote révèle que sa température de fusion est de 180°C.

Le deuxième composé hybride 2-aminopyridinium-3-ol hexachlorostannate(IV) a été caractérisé par résonance magnétique nucléaire (RMN), spectroscopie Raman et diffraction des rayons X sur monocristal. Il possède un cation et un anion. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-1. La détermination de sa structure nous a permis de mettre en évidence la présence de couches cationiques et de couches anioniques qui se développent parallèlement au plan (100).

L'étude thermogravimétrique ATG sous flux d'azote révèle que sa température de fusion est de 190°C.

Le troisième composé hybride est le 2-aminopyridinium hexachlorostannate(IV). Il a été caractérisé par résonance magnétique nucléaire (RMN), spectroscopie Raman et diffraction des rayons X sur monocristal. Il possède un cation et un anion. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-1. La détermination de sa structure nous a permis de mettre en évidence la présence de couches anioniques et de couches cationiques parallèlement au plan (100).

L'étude thermogravimétrique ATG sous air révèle que sa température de fusion est de 180°C.

Référence :

- [1]W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, I. Rau, F. Kajzar and B. Sahraoui, *Adv. Mater.* **20** (5), 1013-1017 (2008).
- [2]D. B. Mitzi, K. Chondroudis and C.R.Kagan, *IBM J. Res. & Dev.* **45** (1), 29-45 (2001).
- [3]C. Kagan, D. Mitzi and C. Dimitrakopoulos, *Science.* **286** (5441), 945-947 (1999).
- [4]D. B. Mitzi, *J. Mater. Chem.* **14** (15), 2355-2365 (2004).
- [5]G. C. Papavassiliou, *Prog. Solid State. Chem.* **25** (3–4), 125-270 (1997)
- [6]D. B. Mitzi, K. Chondroudis and C.R.Kagan, *IBM J. Res. & Dev.* **45** (1), 29-45 (2001).
- [7] C. Kagan, D. Mitzi and C. Dimitrakopoulos, *Science.* **286** (5441), 945-947 (1999).
- [8]T. Gebauer and G. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (7), 1124-1128 (1999).
- [9]D. B. Mitzi and K. Liang, *Chem. Mater.* **9** (12), 2990-2995 (1997).
- [10]T. Ishihara, J. Takahashi and T. Goto, *Solid State Commun.* **69**, 933 (1989).
- [11]T. Ishihara, *J. Lumin.* **60–61** (0), 269-274 (1994).
- [12]T. Ishihara, J. Takahashi and T. Goto, *Solid State Commun.* **69**, 933 (1989).
- [13]N. Mercier, S. Poiroux, A. Riou and P. Batail, *Inorg. Chem.* **43** [26], 8361-8366 [2004]
- [14]T. Kataoka, T. Kondo and R. Ito, *Phys. Rev. B.* **47** (4), 9 (1993).
- [15]M. Ben Bechir, K. Karoui, M. Tabellout, K. Guidara and A. Ben Rhaiem, *J. Appl. Phys.* **115** (15), 153,708 (2014).
- [16]M. Ben Bechir, K. Karoui, A. Bulou, M. Tabellout, K. Guidara and A. Ben Rhaiem, *J. Appl. Phys.* **116** (21), 214,104 (2014).
- [17]Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. *Acta Cryst. B* **72**, 171–179. (2016).
- [18]K.Azouzi, B.Hamdi, R.Zouari, A.B.Salah, *Bull.Materials Science*, **40**, 289(2017).
- [19]R.A.Shaw, C.Castro, R.Dutler, A.Rauk & H.Wieser. *J. Chem. Phys.* **89**, 716–731. (1988).
- [20]F.P.Ureña, M.F.Gómez, J.J.González & E.M.Torres. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **59**, 2815–2839. (2003).
- [21]D.Cook. *Can. J. Chem.* **39**, 2009–2024. (1961).
- [22]O.V.Dolomanov, L.J.Bourhis, R.J.Gildea, J.A.K.Howard, H.Puschmann. *Journal of Applied Crystallography*, **42** (2), 339-341, (2009).
- [23]G.Sheldrick. *Acta Crystallographica Section C*, **71** (1), 3-8, (2015).
- [24]E.Dowty. *ATOMS*. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA. Kovalchukova, O(2006).
- [25]S.BelhajSalah, M.S.M.Abdelbaky, S.García-Granda, K.Essalah, C.Ben Nasr. & M.L.Mrad, *. Solid State Sciences* **86**, 77-85. (2018).

- [26] A. Spek. *Acta Crystallographica Section D*, 65 (2), 148-155, (2009).
- [27] M.A. Spackman. & J.J. McKinnon. *CrystEngComm* 4, 378-392. (2002).
- [28] T. Janiak, J. Blazejowski. *Thermochim. Acta*, 157, 137–154. (1990).
- [29] A.S. Rao, U. Baruah. & S.K. Das. *Inorg. Chim. Acta*, 372, 206–212. (2011).
- [30] X.D. Jin, L.C. Sun, H.B. Wang. & C.H. Ge. *Acta Cryst.* E67, m1602. (2011).
- [31] B. Kulicka, R. Jakubas, A. Pietraszko, W. Medycki. & J. Świergiel. *J. Mol. Struct.* 783, 88–95. (2006).
- [32] M. Rademeyer, A. Lemmerer. & D.G. Billing. *Acta Cryst.* C63, m289–m292. (2007).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les études réalisées lors de ce travail de thèse ont eu pour objectif principal l'étude structurale, le comportement thermique et la recherche de nouvelles propriétés physiques pour ces nouveaux composés hybrides à base d'étain et de matrice organique à base de pyridine. Plusieurs méthodes d'analyses physico-chimiques ont été utilisées à savoir la résonance magnétique nucléaire du proton et du ^{13}C , l'analyse thermique (ATG/DSC) et la diffraction des rayons X sur monocristal. La préparation de ces composés a été réalisée selon deux voies, la synthèse par voie aqueuse et la synthèse par voie hydrothermale.

Les huit composés originaux obtenus ont été regroupé selon leurs matrices organiques à base de pyridine, les composés à base de pyridine polycyclique et les composés à base de pyridine substituée.

Le premier composé, le 4-amidopyridinium hexachlorostannate(IV) monohydraté, présente un désordre statique de position. La structure consiste en une alternance de couches d'octaèdres SnCl_6 et de couches d'amidopyridinium. Des molécules d'eau viennent s'intercaler entre ces couches et jouent un rôle important dans la stabilité de l'édifice cristallin.

Le deuxième composé, le 3,5-Dichloro-2(1H)-pyridinonium hexachlorostannate(IV) monohydraté, possède un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de type N-H...Cl, O-H...Cl, N-H...O et C-H...Cl. Les interactions intermoléculaires de type Cg...Cg et Y-X...Cg s'ajoutent aux liaisons halogène et donnent au réseau tridimensionnel plus de résistance.

Le troisième composé hybride, le 4,4'-bipyridinonium difluorotetrachlorostannate(IV) monohydraté, présente une cohésion cristalline qui est assurée essentiellement par des liaisons hydrogène de type N-H...F, O-H...Cl, O-H...F, N-H...F, C-H...Cl et C-H...F, auxquelles s'ajoutent les interactions intermoléculaires de type Cg...Cg et Y-X...Cg. L'analyse thermique a montré que le composé est stable jusqu'à 114°C, puis l'entité organique se volatilise à une température de 332°C.

Le quatrième composé est le 4,4'-bipyridinonium hexachlorostannate(IV). Son réseau tridimensionnel est assuré par les interactions intermoléculaires de type Cg...Cg, les liaisons hydrogène de type N-H...Cl et les liaisons halogène. L'analyse thermique a montré que le composé est stable jusqu'à 115°C, puis l'entité organique se volatilise à 315°C.

Le cinquième composé est le 4-chloro-2,6-di[pyridin-3-yl]pyridinium hexachlorostannate(IV). Son réseau tridimensionnel est assuré par les interactions intermoléculaires de type Cg...Cg et Y-X...Cg, les liaisons hydrogène de type N-H...Cl et C-H...Cl et les liaisons halogène.

L'analyse thermique montre que le composé est stable jusqu'à 195°C, puis se décompose selon plusieurs étapes qui s'achèvent à 326°C.

Le sixième composé, est le 4-carboxypyridinium hexachlorostannate(IV) monohydraté. La cohésion est assurée par les liaisons hydrogène de type N-H...Cl, O-H...Cl, O-H...O, C-H...O et C-H...Cl et les interactions intermoléculaires de type Cg...Cg et Y-X...Cg. L'étude thermogravimétrique ATG sous flux d'azote du composé révèle que sa température de fusion est de 180°C.

Le septième composé est le 2-aminopyridinium-3-ol hexachlorostannate(IV). La cohésion cristalline tridimensionnelle est assurée par les liaisons hydrogène de type N-H...Cl, O-H...Cl et N-H...O, auxquelles s'ajoutent les interactions intermoléculaires proches de la somme des rayons de Van der Waals de type Cg...Cg. L'étude thermogravimétrique ATG sous flux d'azote du composé révèle que sa température de fusion est de 190°C.

Le huitième composé hybride est le 2-aminopyridinium hexachlorostannate(IV). Son édifice cristallin est assuré par les liaisons hydrogène de type N-H...Cl auxquelles s'ajoutent les interactions intermoléculaires proches de la somme des rayons de Van der Waals de type Cg...Cg et Y-X...Cg. L'étude thermogravimétrique ATG sous air du composé révèle que sa température de fusion est de 180°C.

Annexes

Annexe (I)

Nom du composé : **4-amidopyridinium hexachlorostannate(IV) monohydraté***Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques (*) et équivalentes (Å²)*

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq} | Occ. (<1) |
|------|-------------|--------------|--------------|---|-----------|
| Sn1 | 0.000000 | 0.500000 | 0.500000 | 0.04673 (15) | |
| Cl2 | -0.0563 (2) | 0.39683 (16) | 0.19228 (11) | 0.0675 (4) | |
| Cl1B | 0.2964 (10) | 0.7987 (8) | 0.5355 (8) | 0.0640 (13) | 0.5 |
| Cl3B | 0.2133 (9) | 0.3209 (8) | 0.5250 (8) | 0.0607 (14) | 0.33 |
| Cl1A | 0.3472 (10) | 0.7539 (8) | 0.5316 (7) | 0.0612 (12) | 0.5 |
| Cl3A | 0.1294 (5) | 0.2493 (4) | 0.4986 (4) | 0.0711 (9) | 0.67 |
| C3 | 0.470 (3) | 1.475 (3) | 0.998 (2) | 0.039 (3) | 0.5 |
| C4 | 0.5060 (13) | 1.6621 (11) | 1.1133 (9) | 0.0462 (19) | 0.5 |
| H4 | 0.465642 | 1.667299 | 1.212925 | 0.055* | 0.5 |
| C5 | 0.5998 (16) | 1.8390 (14) | 1.0820 (13) | 0.062 (2) | 0.5 |
| H5 | 0.618436 | 1.965008 | 1.157590 | 0.074* | 0.5 |
| N1 | 0.666 (2) | 1.8325 (16) | 0.9421 (16) | 0.081 (3) | 0.5 |
| H1 | 0.734961 | 1.946420 | 0.927815 | 0.097* | 0.5 |
| C1 | 0.625 (3) | 1.6494 (18) | 0.8222 (18) | 0.088 (5) | 0.5 |
| H1A | 0.661958 | 1.646634 | 0.721374 | 0.105* | 0.5 |
| C2 | 0.5291 (16) | 1.4684 (15) | 0.8517 (10) | 0.059 (2) | 0.5 |
| H2 | 0.504299 | 1.342167 | 0.772395 | 0.071* | 0.5 |
| C6 | 0.3621 (14) | 1.2750 (14) | 1.0199 (13) | 0.053 (2) | 0.5 |
| N2 | 0.227 (2) | 1.1247 (14) | 0.8868 (15) | 0.099 (4) | 0.5 |
| H2A | 0.153059 | 1.008127 | 0.895028 | 0.119* | 0.5 |
| H2B | 0.211066 | 1.142421 | 0.790976 | 0.119* | 0.5 |
| N3 | 0.397 (2) | 1.2666 (18) | 1.1621 (18) | 0.089 (5) | 0.5 |
| H3A | 0.329233 | 1.154902 | 1.180199 | 0.106* | 0.5 |
| H3B | 0.488756 | 1.372373 | 1.243683 | 0.106* | 0.5 |
| O1WA | 0.0858 (13) | 1.8847 (11) | 1.1795 (10) | 0.069 (2) | 0.5 |
| H1WA | 0.119362 | 1.785736 | 1.167388 | 0.103* | 0.5 |
| H1WB | 0.101422 | 1.945036 | 1.284078 | 0.103* | 0.5 |
| O1WB | 0.2372 (18) | 1.8798 (12) | 1.1997 (9) | 0.091 (3) | 0.5 |
| H1WC | 0.297336 | 1.913349 | 1.302646 | 0.137* | 0.5 |

Annexe I

| | | | | | |
|------|----------|----------|----------|--------|-----|
| H1WD | 0.110355 | 1.828348 | 1.187657 | 0.137* | 0.5 |
|------|----------|----------|----------|--------|-----|

Paramètres d'agitation thermique des atomes (Å^2)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Sn1 | 0.0750 (3) | 0.02256 (16) | 0.02323 (16) | 0.00466 (17) | 0.00409 (16) | 0.00756 (12) |
| Cl2 | 0.1091 (10) | 0.0438 (5) | 0.0264 (4) | 0.0154 (6) | 0.0077 (5) | 0.0086 (4) |
| Cl1B | 0.064 (3) | 0.046 (2) | 0.0547 (17) | -0.0007 (15) | -0.0018 (17) | 0.0211 (17) |
| Cl3B | 0.067 (4) | 0.051 (3) | 0.056 (2) | 0.025 (2) | -0.004 (2) | 0.019 (2) |
| Cl1A | 0.072 (3) | 0.0429 (19) | 0.0492 (14) | 0.0061 (14) | 0.0161 (18) | 0.0157 (13) |
| Cl3A | 0.111 (3) | 0.0488 (14) | 0.0504 (13) | 0.0290 (14) | 0.0200 (16) | 0.0222 (12) |
| C3 | 0.041 (10) | 0.040 (8) | 0.038 (3) | 0.018 (7) | 0.013 (5) | 0.018 (4) |
| C4 | 0.057 (5) | 0.041 (4) | 0.033 (3) | 0.014 (4) | 0.012 (3) | 0.013 (3) |
| C5 | 0.058 (6) | 0.048 (5) | 0.073 (6) | 0.019 (5) | 0.020 (5) | 0.017 (4) |
| N1 | 0.096 (9) | 0.065 (6) | 0.116 (9) | 0.038 (6) | 0.054 (8) | 0.064 (7) |
| C1 | 0.137 (12) | 0.087 (9) | 0.092 (9) | 0.067 (10) | 0.081 (8) | 0.058 (8) |
| C2 | 0.083 (7) | 0.075 (6) | 0.039 (4) | 0.053 (6) | 0.023 (4) | 0.017 (4) |
| C6 | 0.049 (6) | 0.045 (4) | 0.064 (6) | 0.019 (4) | 0.018 (5) | 0.020 (4) |
| N2 | 0.120 (10) | 0.042 (4) | 0.094 (8) | 0.009 (6) | 0.017 (7) | 0.005 (5) |
| N3 | 0.094 (9) | 0.045 (6) | 0.092 (9) | -0.005 (6) | -0.006 (7) | 0.037 (6) |
| O1WA | 0.094 (6) | 0.049 (4) | 0.053 (4) | 0.014 (4) | 0.029 (4) | 0.023 (3) |
| O1WB | 0.133 (8) | 0.045 (4) | 0.044 (4) | -0.006 (5) | -0.005 (5) | 0.018 (3) |

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions($^\circ$)).

| | | | |
|-----------------------|-------------|-------|------------|
| Sn1—Cl2 | 2.4470 (10) | C3—C4 | 1.372 (15) |
| Sn1—Cl2 ⁱ | 2.4470 (10) | C3—C2 | 1.366 (15) |
| Sn1—Cl1B ⁱ | 2.371 (6) | C3—C6 | 1.48 (2) |
| Sn1—Cl1B | 2.371 (6) | C4—C5 | 1.354 (10) |
| Sn1—Cl3B ⁱ | 2.451 (7) | C5—N1 | 1.339 (11) |
| Sn1—Cl3B | 2.451 (7) | N1—C1 | 1.358 (12) |
| Sn1—Cl1A | 2.475 (7) | C1—C2 | 1.374 (12) |
| Sn1—Cl1A ⁱ | 2.475 (7) | C6—N2 | 1.306 (14) |
| Sn1—Cl3A ⁱ | 2.402 (4) | C6—N3 | 1.226 (16) |

Annexe I

| | | | |
|--|-------------|--|-------------|
| Sn1—Cl3A | 2.402 (4) | | |
| | | | |
| Cl2—Sn1—Cl2 ⁱ | 180.0 | Cl1B—Sn1—Cl3A ⁱ | 78.11 (14) |
| Cl2—Sn1—Cl3B ⁱ | 87.17 (16) | Cl3B—Sn1—Cl3B ⁱ | 180.0 |
| Cl2 ⁱ —Sn1—Cl3B ⁱ | 92.83 (16) | Cl3B—Sn1—Cl1A ⁱ | 105.72 (16) |
| Cl2—Sn1—Cl3B | 92.83 (16) | Cl3B ⁱ —Sn1—Cl1A ⁱ | 74.28 (16) |
| Cl2 ⁱ —Sn1—Cl3B | 87.17 (16) | Cl3A—Sn1—Cl2 | 89.55 (8) |
| Cl2 ⁱ —Sn1—Cl1A | 90.98 (14) | Cl3A ⁱ —Sn1—Cl2 | 90.45 (8) |
| Cl2—Sn1—Cl1A | 89.02 (14) | Cl3A—Sn1—Cl1A | 88.16 (12) |
| Cl2—Sn1—Cl1A ⁱ | 90.98 (14) | Cl3A ⁱ —Sn1—Cl1A | 91.84 (12) |
| Cl2 ⁱ —Sn1—Cl1A ⁱ | 89.02 (14) | Cl3A ⁱ —Sn1—Cl3A | 180.0 |
| Cl1B—Sn1—Cl2 ⁱ | 89.79 (15) | C4—C3—C6 | 123.3 (12) |
| Cl1B—Sn1—Cl2 | 90.21 (15) | C2—C3—C4 | 119.7 (15) |
| Cl1B ⁱ —Sn1—Cl2 | 89.79 (15) | C2—C3—C6 | 117.0 (12) |
| Cl1B ⁱ —Sn1—Cl2 ⁱ | 90.21 (15) | C5—C4—C3 | 120.1 (10) |
| Cl1B ⁱ —Sn1—Cl1B | 180.0 | N1—C5—C4 | 120.0 (9) |
| Cl1B—Sn1—Cl3B | 87.92 (17) | C5—N1—C1 | 121.3 (9) |
| Cl1B ⁱ —Sn1—Cl3B | 92.08 (17) | N1—C1—C2 | 119.2 (10) |
| Cl1B ⁱ —Sn1—Cl3B ⁱ | 87.92 (17) | C3—C2—C1 | 119.5 (11) |
| Cl1B—Sn1—Cl3B ⁱ | 92.08 (17) | N2—C6—C3 | 116.5 (11) |
| Cl1B—Sn1—Cl1A ⁱ | 166.23 (14) | N3—C6—C3 | 118.0 (11) |
| Cl1B ⁱ —Sn1—Cl1A ⁱ | 13.77 (14) | N3—C6—N2 | 125.4 (11) |
| Cl1B ⁱ —Sn1—Cl3A ⁱ | 101.89 (14) | | |

Code de symétrie: (i) -x, -y+1, -z+1.

Annexe (II)

Nom du composé : **3,5-dichloro-2(1H)-pyridinium hexachlorostannate(IV)***Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques (*) et équivalentes (Å²)*

| | x | y | z | U_{iso}^*/U_{eq} |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------------|
| Sn1 | 1.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.03625 (6) |
| Cl1 | 0.75548 (8) | -0.01363 (7) | 0.15745 (5) | 0.05227 (13) |
| Cl2 | 0.79970 (8) | 0.04434 (8) | -0.17041 (5) | 0.05325 (13) |
| Cl3 | 0.87569 (9) | -0.30371 (6) | -0.08206 (5) | 0.05796 (15) |
| O1W | 0.6070 (3) | 0.3038 (2) | 0.02153 (16) | 0.0664 (5) |
| H1WA | 0.4880 | 0.2759 | 0.0083 | 0.100* |
| H1WB | 0.6465 | 0.2255 | -0.0216 | 0.100* |
| N1 | 0.6643 (3) | 0.3677 (2) | 0.29099 (17) | 0.0472 (4) |
| H1 | 0.6366 | 0.3231 | 0.2067 | 0.057* |
| C5 | 0.5823 (3) | 0.2752 (3) | 0.3814 (2) | 0.0501 (5) |
| H5 | 0.4994 | 0.1666 | 0.3522 | 0.060* |
| C4 | 0.6219 (3) | 0.3417 (3) | 0.5144 (2) | 0.0483 (5) |
| C1 | 0.7865 (3) | 0.5253 (2) | 0.32412 (19) | 0.0421 (4) |
| C3 | 0.7460 (3) | 0.5045 (3) | 0.5569 (2) | 0.0496 (5) |
| H3 | 0.7733 | 0.5512 | 0.6485 | 0.060* |
| C2 | 0.8268 (3) | 0.5946 (3) | 0.4640 (2) | 0.0437 (4) |
| Cl5 | 0.51628 (12) | 0.22625 (11) | 0.63143 (8) | 0.0810 (2) |
| Cl4 | 0.97859 (10) | 0.79621 (8) | 0.51057 (8) | 0.0749 (2) |
| N2 | 0.8609 (3) | 0.6033 (3) | 0.2280 (2) | 0.0633 (5) |
| H2A | 0.8314 | 0.5537 | 0.1447 | 0.076* |
| H2B | 0.9390 | 0.7040 | 0.2483 | 0.076* |

Paramètres d'agitation thermique des atomes (Å²)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| Sn1 | 0.03962 (10) | 0.03776 (10) | 0.02460 (8) | 0.00270 (7) | 0.00184 (6) | 0.00533 (6) |
| Cl1 | 0.0501 (3) | 0.0626 (3) | 0.0381 (2) | 0.0094 (2) | 0.0145 (2) | 0.0090 (2) |
| Cl2 | 0.0533 (3) | 0.0670 (3) | 0.0373 (2) | 0.0141 (2) | -0.0066 (2) | 0.0130 (2) |
| Cl3 | 0.0847 (4) | 0.0369 (2) | 0.0374 (2) | 0.0007 (2) | 0.0013 (2) | 0.00177 (19) |

Annexe II

| | | | | | | |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| O1W | 0.0684 (11) | 0.0716 (11) | 0.0446 (8) | 0.0078 (9) | -0.0053 (8) | 0.0000 (8) |
| N1 | 0.0604 (10) | 0.0450 (9) | 0.0324 (7) | 0.0140 (8) | 0.0013 (7) | 0.0027 (7) |
| C5 | 0.0535 (12) | 0.0442 (10) | 0.0520 (12) | 0.0130 (9) | 0.0054 (9) | 0.0113 (9) |
| C4 | 0.0545 (12) | 0.0593 (12) | 0.0434 (10) | 0.0289 (10) | 0.0118 (9) | 0.0215 (9) |
| C1 | 0.0503 (11) | 0.0411 (9) | 0.0379 (9) | 0.0184 (8) | 0.0079 (8) | 0.0082 (7) |
| C3 | 0.0569 (12) | 0.0662 (13) | 0.0324 (9) | 0.0328 (11) | -0.0002 (8) | 0.0039 (9) |
| C2 | 0.0458 (10) | 0.0419 (9) | 0.0418 (10) | 0.0176 (8) | -0.0022 (8) | -0.0016 (8) |
| Cl5 | 0.0967 (5) | 0.1006 (6) | 0.0739 (4) | 0.0473 (5) | 0.0359 (4) | 0.0562 (4) |
| Cl4 | 0.0685 (4) | 0.0492 (3) | 0.0894 (5) | 0.0096 (3) | -0.0104 (3) | -0.0128 (3) |
| N2 | 0.0850 (15) | 0.0538 (11) | 0.0511 (11) | 0.0171 (10) | 0.0202 (10) | 0.0176 (9) |

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions(°)).

| | | | |
|--|------------|-----------|-------------|
| Sn1—Cl1 ⁱ | 2.4163 (5) | C5—H5 | 0.9300 |
| Sn1—Cl1 | 2.4163 (5) | C5—C4 | 1.348 (3) |
| Sn1—Cl2 ⁱ | 2.4390 (5) | C4—C3 | 1.393 (3) |
| Sn1—Cl2 | 2.4390 (5) | C4—Cl5 | 1.726 (2) |
| Sn1—Cl3 | 2.4254 (5) | C1—C2 | 1.417 (3) |
| Sn1—Cl3 ⁱ | 2.4254 (5) | C1—N2 | 1.315 (3) |
| O1W—H1WA | 0.8499 | C3—H3 | 0.9300 |
| O1W—H1WB | 0.8496 | C3—C2 | 1.356 (3) |
| N1—H1 | 0.8600 | C2—Cl4 | 1.713 (2) |
| N1—C5 | 1.351 (3) | N2—H2A | 0.8600 |
| N1—C1 | 1.346 (3) | N2—H2B | 0.8600 |
| | | | |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl1 | 180.0 | N1—C5—H5 | 120.3 |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl2 ⁱ | 90.73 (2) | C4—C5—N1 | 119.4 (2) |
| Cl1—Sn1—Cl2 ⁱ | 89.27 (2) | C4—C5—H5 | 120.3 |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl2 | 89.27 (2) | C5—C4—C3 | 119.8 (2) |
| Cl1—Sn1—Cl2 | 90.73 (2) | C5—C4—Cl5 | 120.03 (19) |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl3 | 90.09 (2) | C3—C4—Cl5 | 120.19 (17) |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl3 ⁱ | 89.91 (2) | N1—C1—C2 | 116.02 (18) |
| Cl1—Sn1—Cl3 ⁱ | 90.09 (2) | N2—C1—N1 | 119.45 (19) |
| Cl1—Sn1—Cl3 | 89.91 (2) | N2—C1—C2 | 124.5 (2) |

Annexe II

| | | | |
|--|--------------|--------------|--------------|
| Cl2—Sn1—Cl2 ⁱ | 180.0 | C4—C3—H3 | 120.2 |
| Cl3 ⁱ —Sn1—Cl2 ⁱ | 90.19 (2) | C2—C3—C4 | 119.67 (18) |
| Cl3 ⁱ —Sn1—Cl2 | 89.81 (2) | C2—C3—H3 | 120.2 |
| Cl3—Sn1—Cl2 | 90.19 (2) | C1—C2—Cl4 | 117.51 (17) |
| Cl3—Sn1—Cl2 ⁱ | 89.81 (2) | C3—C2—C1 | 120.83 (19) |
| Cl3—Sn1—Cl3 ⁱ | 180.0 | C3—C2—Cl4 | 121.65 (16) |
| H1WA—O1W— | 109.5 | C1—N2—H2A | 120.0 |
| C5—N1—H1 | 117.8 | C1—N2—H2B | 120.0 |
| C1—N1—H1 | 117.8 | H2A—N2—H2B | 120.0 |
| C1—N1—C5 | 124.31 (17) | | |
| | | | |
| N1—C5—C4—C3 | 0.1 (3) | C4—C3—C2—C1 | 0.1 (3) |
| N1—C5—C4—Cl5 | 179.23 (17) | C4—C3—C2—Cl4 | 179.31 (16) |
| N1—C1—C2—C3 | 0.4 (3) | C1—N1—C5—C4 | 0.3 (3) |
| N1—C1—C2—Cl4 | -178.94 (15) | Cl5—C4—C3—C2 | -179.41 (16) |
| C5—N1—C1—C2 | -0.6 (3) | N2—C1—C2—C3 | -179.0 (2) |
| C5—N1—C1—N2 | 178.8 (2) | N2—C1—C2—Cl4 | 1.7 (3) |
| C5—C4—C3—C2 | -0.3 (3) | | |

Symmetry code: (i) $-x+2, -y, -z$.

Annexe (III)

Nom du composé : **bipyridinium difluorotetrachlorostannate(IV) monohydraté***Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques (*) et équivalentes (Å²)*

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq} |
|-----|-------------|-------------|--------------|---|
| Sn1 | 0.09690 (5) | 0.83937 (8) | 0.61887 (2) | 0.03280 (14) |
| Cl4 | 0.0819 (3) | 1.1356 (3) | 0.60189 (10) | 0.0558 (5) |
| Cl3 | 0.2702 (3) | 0.8906 (2) | 0.69372 (7) | 0.0447 (4) |
| Cl2 | -0.1693 (2) | 0.8382 (4) | 0.66808 (6) | 0.0503 (4) |
| Cl1 | -0.0619 (3) | 0.7671 (4) | 0.54468 (8) | 0.0617 (6) |
| N1 | 0.4291 (8) | 0.9568 (9) | 0.2234 (2) | 0.0398 (14) |
| H1 | 0.432814 | 0.989877 | 0.192656 | 0.048* |
| C5 | 0.3829 (11) | 0.7974 (11) | 0.2334 (3) | 0.046 (2) |
| H5 | 0.358629 | 0.723731 | 0.207086 | 0.055* |
| C3 | 0.4065 (8) | 0.8534 (14) | 0.3213 (2) | 0.0348 (15) |
| C10 | 0.4275 (11) | 0.6431 (13) | 0.3901 (3) | 0.0456 (18) |
| H10 | 0.478360 | 0.566955 | 0.367776 | 0.055* |
| C6 | 0.3807 (9) | 0.8034 (9) | 0.3741 (3) | 0.0334 (19) |
| C2 | 0.4590 (10) | 1.0169 (9) | 0.3089 (3) | 0.0369 (15) |
| H2 | 0.487062 | 1.092929 | 0.334249 | 0.044* |
| C8 | 0.2728 (12) | 0.8618 (17) | 0.4569 (3) | 0.060 (3) |
| H8 | 0.218130 | 0.933021 | 0.479857 | 0.072* |
| C1 | 0.4695 (10) | 1.0658 (10) | 0.2599 (3) | 0.0394 (16) |
| H1A | 0.504617 | 1.174693 | 0.251828 | 0.047* |
| C4 | 0.3712 (10) | 0.7424 (10) | 0.2818 (3) | 0.0396 (17) |
| H4 | 0.339867 | 0.631421 | 0.288569 | 0.047* |
| C9 | 0.3976 (11) | 0.5984 (14) | 0.4394 (4) | 0.058 (2) |
| H9 | 0.430660 | 0.492274 | 0.450822 | 0.069* |
| N2 | 0.3210 (10) | 0.7079 (12) | 0.4708 (3) | 0.058 (2) |
| H2A | 0.302043 | 0.677242 | 0.501370 | 0.069* |
| C7 | 0.3042 (11) | 0.9169 (12) | 0.4078 (3) | 0.0463 (18) |
| H7 | 0.275089 | 1.025753 | 0.397883 | 0.056* |
| F1 | 0.3337 (7) | 0.8076 (7) | 0.57920 (15) | 0.0587 (15) |
| F2 | 0.1165 (7) | 0.5894 (6) | 0.63379 (18) | 0.0452 (10) |

Annexe III

| | | | | |
|------|-------------|-------------|------------|-----------|
| O1W | 0.2936 (13) | 0.4568 (12) | 0.5452 (4) | 0.085 (2) |
| H1WA | 0.259716 | 0.391936 | 0.521634 | 0.128* |
| H1WB | 0.250938 | 0.422751 | 0.572954 | 0.128* |

Paramètres d'agitation thermique des atomes (\AA^2)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| Sn1 | 0.0405 (2) | 0.0337 (2) | 0.0242 (2) | -0.0042 (3) | 0.00221 (14) | 0.0043 (2) |
| Cl4 | 0.0683 (14) | 0.0399 (12) | 0.0591 (13) | -0.0080 (10) | -0.0070 (10) | 0.0199 (10) |
| Cl3 | 0.0546 (10) | 0.0429 (10) | 0.0365 (8) | 0.0038 (7) | -0.0111 (7) | 0.0003 (7) |
| Cl2 | 0.0462 (8) | 0.0583 (10) | 0.0465 (8) | 0.0017 (14) | 0.0127 (7) | 0.0078 (13) |
| Cl1 | 0.0643 (13) | 0.0785 (16) | 0.0424 (10) | -0.0137 (11) | -0.0038 (9) | 0.0057 (10) |
| N1 | 0.044 (3) | 0.045 (4) | 0.031 (3) | -0.002 (3) | 0.000 (3) | 0.009 (3) |
| C5 | 0.055 (4) | 0.047 (6) | 0.036 (3) | 0.000 (3) | -0.002 (3) | -0.004 (3) |
| C3 | 0.033 (3) | 0.042 (4) | 0.030 (3) | 0.006 (3) | 0.000 (2) | 0.004 (4) |
| C10 | 0.048 (4) | 0.050 (5) | 0.039 (4) | -0.001 (4) | 0.002 (3) | 0.011 (4) |
| C6 | 0.033 (3) | 0.032 (6) | 0.035 (3) | -0.003 (2) | 0.002 (2) | 0.005 (3) |
| C2 | 0.039 (4) | 0.033 (4) | 0.039 (4) | -0.005 (3) | 0.001 (3) | -0.002 (3) |
| C8 | 0.058 (4) | 0.081 (8) | 0.041 (4) | 0.010 (5) | 0.019 (3) | 0.001 (5) |
| C1 | 0.043 (4) | 0.034 (4) | 0.041 (4) | -0.001 (3) | 0.003 (3) | 0.010 (3) |
| C4 | 0.045 (4) | 0.034 (4) | 0.040 (4) | -0.005 (3) | -0.001 (3) | -0.002 (3) |
| C9 | 0.052 (5) | 0.070 (7) | 0.051 (5) | 0.007 (4) | 0.000 (4) | 0.028 (5) |
| N2 | 0.053 (4) | 0.084 (6) | 0.036 (3) | 0.002 (4) | 0.009 (3) | 0.025 (4) |
| C7 | 0.050 (4) | 0.054 (5) | 0.035 (4) | 0.003 (4) | 0.004 (3) | 0.005 (3) |
| F1 | 0.097 (3) | 0.052 (4) | 0.0269 (18) | -0.032 (3) | 0.016 (2) | -0.007 (2) |
| F2 | 0.073 (3) | 0.027 (2) | 0.035 (2) | 0.001 (2) | 0.002 (2) | 0.0021 (19) |
| O1W | 0.103 (6) | 0.073 (6) | 0.080 (5) | 0.007 (5) | 0.022 (5) | 0.022 (5) |

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (\AA), angles de liaisons, et angles de torsions($^\circ$)).

| | | | |
|---------|-------------|--------|------------|
| Sn1—Cl4 | 2.398 (2) | C10—C9 | 1.378 (12) |
| Sn1—Cl3 | 2.4183 (18) | C6—C7 | 1.396 (11) |
| Sn1—Cl2 | 2.4015 (16) | C2—H2 | 0.9300 |
| Sn1—Cl1 | 2.380 (2) | C2—C1 | 1.362 (11) |

Annexe III

| | | | |
|-------------|-------------|-----------|------------|
| Sn1—F1 | 2.094 (5) | C8—H8 | 0.9300 |
| Sn1—F2 | 2.030 (5) | C8—N2 | 1.328 (16) |
| N1—H1 | 0.8600 | C8—C7 | 1.397 (11) |
| N1—C5 | 1.340 (12) | C1—H1A | 0.9300 |
| N1—C1 | 1.335 (10) | C4—H4 | 0.9300 |
| C5—H5 | 0.9300 | C9—H9 | 0.9300 |
| C5—C4 | 1.363 (11) | C9—N2 | 1.339 (14) |
| C3—C6 | 1.473 (9) | N2—H2A | 0.8600 |
| C3—C2 | 1.398 (12) | C7—H7 | 0.9300 |
| C3—C4 | 1.397 (11) | O1W—H1WA | 0.8500 |
| C10—H10 | 0.9300 | O1W—H1WB | 0.8505 |
| C10—C6 | 1.388 (11) | | |
| | | | |
| Cl4—Sn1—Cl3 | 90.89 (8) | C9—C10—C6 | 119.0 (9) |
| Cl4—Sn1—Cl2 | 93.83 (10) | C10—C6—C3 | 120.3 (7) |
| Cl2—Sn1—Cl3 | 90.36 (7) | C10—C6—C7 | 120.1 (7) |
| Cl1—Sn1—Cl4 | 93.25 (9) | C7—C6—C3 | 119.5 (7) |
| Cl1—Sn1—Cl3 | 175.29 (9) | C3—C2—H2 | 119.8 |
| Cl1—Sn1—Cl2 | 91.60 (8) | C1—C2—C3 | 120.5 (7) |
| F1—Sn1—Cl4 | 93.66 (16) | C1—C2—H2 | 119.8 |
| F1—Sn1—Cl3 | 88.36 (14) | N2—C8—H8 | 119.9 |
| F1—Sn1—Cl2 | 172.42 (18) | N2—C8—C7 | 120.2 (9) |
| F1—Sn1—Cl1 | 89.14 (14) | C7—C8—H8 | 119.9 |
| F2—Sn1—Cl4 | 178.45 (16) | N1—C1—C2 | 119.8 (7) |
| F2—Sn1—Cl3 | 87.93 (15) | N1—C1—H1A | 120.1 |
| F2—Sn1—Cl2 | 87.19 (16) | C2—C1—H1A | 120.1 |
| F2—Sn1—Cl1 | 87.89 (16) | C5—C4—C3 | 119.7 (8) |
| F2—Sn1—F1 | 85.3 (2) | C5—C4—H4 | 120.1 |
| C5—N1—H1 | 119.0 | C3—C4—H4 | 120.1 |
| C1—N1—H1 | 119.0 | C10—C9—H9 | 120.1 |
| C1—N1—C5 | 121.9 (7) | N2—C9—C10 | 119.9 (9) |
| N1—C5—H5 | 119.8 | N2—C9—H9 | 120.1 |
| N1—C5—C4 | 120.4 (8) | C8—N2—C9 | 122.8 (7) |
| C4—C5—H5 | 119.8 | C8—N2—H2A | 118.6 |
| C2—C3—C6 | 120.9 (7) | C9—N2—H2A | 118.6 |

Annexe III

| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| C4—C3—C6 | 121.4 (8) | C6—C7—C8 | 117.8 (9) |
| C4—C3—C2 | 117.6 (7) | C6—C7—H7 | 121.1 |
| C6—C10—H10 | 120.5 | C8—C7—H7 | 121.1 |
| C9—C10—H10 | 120.5 | H1WA—O1W— | 109.5 |
| | | | |
| N1—C5—C4—C3 | 0.4 (12) | C2—C3—C6—C7 | 38.6 (9) |
| C5—N1—C1—C2 | -2.0 (11) | C2—C3—C4—C5 | -2.2 (11) |
| C3—C6—C7—C8 | 176.5 (8) | C1—N1—C5—C4 | 1.7 (12) |
| C3—C2—C1—N1 | 0.1 (11) | C4—C3—C6—C10 | 40.1 (10) |
| C10—C6—C7—C8 | -1.8 (12) | C4—C3—C6—C7 | -138.2 (8) |
| C10—C9—N2—C8 | -0.8 (15) | C4—C3—C2—C1 | 2.0 (11) |
| C6—C3—C2—C1 | -174.9 (7) | C9—C10—C6—C3 | -178.3 (7) |
| C6—C3—C4—C5 | 174.7 (7) | C9—C10—C6—C7 | -0.1 (12) |
| C6—C10—C9—N2 | 1.4 (13) | N2—C8—C7—C6 | 2.3 (14) |
| C2—C3—C6—C10 | -143.2 (8) | C7—C8—N2—C9 | -1.1 (15) |

Annexe (IV)

Nom du composé : 4,4'-bipyridinium hexachlorostannate(IV)

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques (*) et équivalentes (\AA^2)

| | x | y | z | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ | Occ. (<1) |
|------|--------------|---------------|--------------|----------------------------------|-----------|
| Sn1 | 0.75000 | 0.25000 | 0.00000 | 0.0272 (1) | |
| Cl1 | 0.74871 (3) | 0.08508 (3) | -0.14672 (7) | 0.0426 (1) | |
| Cl2 | 0.73677 (4) | 0.33337 (4) | -0.29159 (7) | 0.0581 (2) | |
| Cl3A | 0.5960 (3) | 0.2383 (5) | -0.0992 (10) | 0.0471 (7) | 0.500 |
| Cl3B | 0.5963 (3) | 0.2460 (5) | -0.1245 (10) | 0.0508 (11) | 0.500 |
| N1 | 0.50000 | -0.01031 (17) | 0.25000 | 0.0523 (8) | |
| N2 | 0.50000 | 0.52577 (16) | 0.25000 | 0.0497 (8) | |
| C1 | 0.56839 (15) | 0.03900 (14) | 0.3702 (3) | 0.0514 (6) | |
| C2 | 0.57001 (12) | 0.14543 (13) | 0.3728 (3) | 0.0423 (5) | |
| C3 | 0.50000 | 0.20021 (15) | 0.25000 | 0.0320 (6) | |
| C4 | 0.50000 | 0.31523 (15) | 0.25000 | 0.0312 (5) | |
| C5 | 0.57278 (11) | 0.37005 (13) | 0.2723 (3) | 0.0392 (4) | |
| C6 | 0.57104 (13) | 0.47651 (14) | 0.2712 (3) | 0.0477 (6) | |
| H1 | 0.50000 | -0.075 (3) | 0.25000 | 0.066 (11)* | |
| H1A | 0.61456 | 0.00161 | 0.45154 | 0.0620* | |
| H2 | 0.50000 | 0.589 (3) | 0.25000 | 0.068 (11)* | |
| H2A | 0.61729 | 0.18050 | 0.45554 | 0.0510* | |
| H5 | 0.62201 | 0.33501 | 0.28776 | 0.0470* | |
| H6 | 0.61905 | 0.51391 | 0.28520 | 0.0570* | |

Paramètres d'agitation thermiques des atomes (\AA^2)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| Sn1 | 0.0223 (1) | 0.0154 (1) | 0.0387 (1) | 0.0001 (1) | 0.0065 (1) | 0.0001 (1) |
| Cl1 | 0.0413 (2) | 0.0218 (2) | 0.0625 (2) | -0.0017 (1) | 0.0184 (2) | -0.0107 (2) |
| Cl2 | 0.0844 (4) | 0.0374 (2) | 0.0512 (2) | -0.0013 (2) | 0.0253 (2) | 0.0118 (2) |
| Cl3A | 0.0305 (11) | 0.0359 (15) | 0.0704 (12) | -0.0063 (8) | 0.0153 (8) | -0.0148 (13) |
| Cl3B | 0.0168 (8) | 0.0290 (7) | 0.091 (3) | 0.0024 (6) | 0.0048 (9) | -0.0044 (10) |
| N1 | 0.0814 (18) | 0.0246 (9) | 0.0674 (15) | 0.0000 | 0.0470 (14) | 0.0000 |

Annexe IV

| | | | | | | |
|----|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| N2 | 0.0757 (17) | 0.0235 (9) | 0.0489 (12) | 0.0000 | 0.0236 (11) | 0.0000 |
| C1 | 0.0646 (12) | 0.0342 (8) | 0.0649 (12) | 0.0162 (8) | 0.0356 (10) | 0.0097 (8) |
| C2 | 0.0398 (8) | 0.0335 (8) | 0.0544 (10) | 0.0069 (6) | 0.0194 (7) | 0.0026 (7) |
| C3 | 0.0339 (10) | 0.0240 (8) | 0.0432 (11) | 0.0000 | 0.0207 (8) | 0.0000 |
| C4 | 0.0328 (9) | 0.0248 (8) | 0.0349 (9) | 0.0000 | 0.0121 (7) | 0.0000 |
| C5 | 0.0364 (8) | 0.0327 (7) | 0.0473 (8) | -0.0054 (6) | 0.0152 (7) | -0.0018 (6) |
| C6 | 0.0550 (11) | 0.0351 (8) | 0.0505 (10) | -0.0150 (7) | 0.0183 (8) | -0.0042 (7) |

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions(°)).

| | | | |
|----------------------------|------------|--------------------------|-------------|
| Sn1—Cl3A ⁱ | 2.469 (6) | C1—C2 | 1.377 (2) |
| Sn1—Cl1 | 2.4048 (4) | N1—H1 | 0.84 (4) |
| Sn1—Cl2 | 2.4008 (5) | C2—C3 | 1.396 (2) |
| Sn1—Cl3A | 2.469 (6) | N2—H2 | 0.82 (4) |
| Sn1—Cl3B | 2.445 (6) | C3—C4 | 1.487 (3) |
| Sn1—Cl1 ⁱ | 2.4048 (4) | C4—C5 ⁱⁱ | 1.395 (2) |
| Sn1—Cl2 ⁱ | 2.4008 (5) | C4—C5 | 1.395 (2) |
| Sn1—Cl3B ⁱ | 2.445 (6) | C5—C6 | 1.377 (2) |
| N1—C1 | 1.338 (3) | C1—H1A | 0.9300 |
| N1—C1 ⁱⁱ | 1.338 (3) | C2—H2A | 0.9300 |
| N2—C6 | 1.336 (2) | C5—H5 | 0.9300 |
| N2—C6 ⁱⁱ | 1.336 (2) | C6—H6 | 0.9300 |
| | | | |
| Cl2—Sn1—Cl3A | 92.72 (16) | Cl1—Sn1—Cl3B | 89.53 (15) |
| Cl2—Sn1—Cl3B | 87.64 (16) | Cl1—Sn1—Cl1 ⁱ | 180.00 |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl2 | 90.76 (2) | C1—N1—C1 ⁱⁱ | 123.1 (2) |
| Cl2—Sn1—Cl2 ⁱ | 180.00 | C6—N2—C6 ⁱⁱ | 123.0 (2) |
| Cl2—Sn1—Cl3A ⁱ | 87.28 (16) | C1 ⁱⁱ —N1—H1 | 118.47 (12) |
| Cl2—Sn1—Cl3B ⁱ | 92.36 (16) | C1—N1—H1 | 118.47 (12) |
| Cl3A—Sn1—Cl3B | 5.1 (2) | N1—C1—C2 | 119.6 (2) |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl3A | 90.42 (15) | C1—C2—C3 | 119.36 (19) |
| Cl2 ⁱ —Sn1—Cl3A | 87.28 (16) | C6—N2—H2 | 118.48 (11) |
| Cl3A—Sn1—Cl3A ⁱ | 180.00 | C6 ⁱⁱ —N2—H2 | 118.48 (11) |
| Cl3A—Sn1—Cl3B ⁱ | 174.9 (2) | C2—C3—C2 ⁱⁱ | 119.02 (17) |

Annexe IV

| | | | |
|--|-------------|----------------------------|--------------|
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl3B | 90.47 (15) | C2—C3—C4 | 120.49 (10) |
| Cl2 ⁱ —Sn1—Cl3B | 92.36 (16) | C2 ⁱⁱ —C3—C4 | 120.49 (10) |
| Cl3A ⁱ —Sn1—Cl3B | 174.9 (2) | C3—C4—C5 | 120.53 (10) |
| Cl3B—Sn1—Cl3B ⁱ | 180.00 | C5—C4—C5 ⁱⁱ | 118.93 (17) |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl2 ⁱ | 89.24 (2) | C3—C4—C5 ⁱⁱ | 120.53 (10) |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl3A ⁱ | 89.58 (15) | C4—C5—C6 | 119.39 (19) |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl3B ⁱ | 89.53 (15) | N2—C6—C5 | 119.6 (2) |
| Cl2 ⁱ —Sn1—Cl3A ⁱ | 92.72 (16) | N1—C1—H1A | 120.00 |
| Cl2 ⁱ —Sn1—Cl3B ⁱ | 87.64 (16) | C2—C1—H1A | 120.00 |
| Cl3A ⁱ —Sn1—Cl3B ⁱ | 5.1 (2) | C3—C2—H2A | 120.00 |
| Cl1—Sn1—Cl2 ⁱ | 90.76 (2) | C1—C2—H2A | 120.00 |
| Cl1—Sn1—Cl3A ⁱ | 90.42 (15) | C4—C5—H5 | 120.00 |
| Cl1—Sn1—Cl3B ⁱ | 90.47 (15) | C6—C5—H5 | 120.00 |
| Cl1—Sn1—Cl2 | 89.24 (2) | C5—C6—H6 | 120.00 |
| Cl1—Sn1—Cl3A | 89.58 (15) | N2—C6—H6 | 120.00 |
| | | | |
| C1 ⁱⁱ —N1—C1—C2 | -0.1 (3) | C2—C3—C4—C5 ⁱⁱ | -141.79 (14) |
| C6 ⁱⁱ —N2—C6—C5 | -0.2 (3) | C2 ⁱⁱ —C3—C4—C5 | -141.79 (14) |
| N1—C1—C2—C3 | 0.2 (3) | C3—C4—C5—C6 | 179.80 (14) |
| C1—C2—C3—C4 | 179.92 (15) | C5 ⁱⁱ —C4—C5—C6 | -0.2 (2) |
| C1—C2—C3—C2 ⁱⁱ | -0.1 (3) | C4—C5—C6—N2 | 0.4 (3) |
| C2—C3—C4—C5 | 38.21 (14) | | |

Symmetry codes: (i) $-x+3/2, -y+1/2, -z$; (ii) $-x+1, y, -z+1/2$.

Annexe (V)

Nom du composé : **(4-chloro-2,6-di[pyridi-3-yl]pyridinium) hexachlorostannate(IV)**

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques (*) et équivalentes (Å^2)

| | x | y | z | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|-----|--------------|--------------|--------------|----------------------------------|
| Sn1 | 0.39777 (4) | 0.23515 (4) | 0.64787 (2) | 0.04002 (16) |
| Cl3 | 0.31266 (18) | 0.14387 (18) | 0.53114 (10) | 0.0579 (4) |
| Cl6 | 0.45895 (17) | 0.41585 (18) | 0.58267 (10) | 0.0591 (5) |
| Cl | 0.41038 (19) | 0.45268 (17) | 1.08850 (9) | 0.0590 (5) |
| Cl2 | 0.19546 (18) | 0.33261 (17) | 0.65799 (10) | 0.0567 (4) |
| Cl5 | 0.32367 (17) | 0.05209 (16) | 0.70884 (9) | 0.0529 (4) |
| Cl4 | 0.59690 (17) | 0.1309 (2) | 0.64009 (12) | 0.0680 (5) |
| Cl1 | 0.4860 (2) | 0.32555 (19) | 0.76366 (10) | 0.0719 (6) |
| N3 | 0.5233 (5) | 0.0545 (5) | 0.8514 (3) | 0.0434 (12) |
| H3 | 0.454328 | 0.075052 | 0.825160 | 0.052* |
| N2 | 0.3368 (5) | 0.1794 (5) | 0.9036 (3) | 0.0383 (11) |
| N1 | 0.1223 (5) | 0.1717 (5) | 0.8166 (3) | 0.0454 (12) |
| H1 | 0.193328 | 0.143064 | 0.805854 | 0.054* |
| C5 | 0.1226 (6) | 0.2372 (6) | 0.8780 (3) | 0.0394 (13) |
| C12 | 0.6568 (6) | 0.0686 (7) | 0.9611 (4) | 0.0485 (15) |
| H12 | 0.675939 | 0.100348 | 1.008292 | 0.058* |
| C6 | 0.2442 (6) | 0.2516 (6) | 0.9233 (3) | 0.0385 (13) |
| C7 | 0.2629 (6) | 0.3362 (6) | 0.9816 (3) | 0.0434 (14) |
| H7 | 0.197085 | 0.385622 | 0.994471 | 0.052* |
| C14 | 0.7116 (6) | -0.0592 (7) | 0.8623 (4) | 0.0527 (17) |
| H14 | 0.767358 | -0.113055 | 0.842461 | 0.063* |
| C15 | 0.6010 (6) | -0.0237 (7) | 0.8224 (4) | 0.0507 (16) |
| H15 | 0.580206 | -0.054147 | 0.775004 | 0.061* |
| C4 | 0.0095 (6) | 0.2841 (7) | 0.8955 (4) | 0.0537 (17) |
| H4 | 0.005814 | 0.331200 | 0.937806 | 0.064* |
| C11 | 0.5458 (6) | 0.1026 (6) | 0.9182 (3) | 0.0385 (13) |
| C1 | 0.0204 (7) | 0.1473 (7) | 0.7706 (4) | 0.0529 (17) |
| H1A | 0.026685 | 0.101037 | 0.728182 | 0.063* |
| C9 | 0.4769 (6) | 0.2697 (6) | 1.0012 (4) | 0.0436 (14) |

Annexe V

| | | | | |
|-----|-------------|-------------|------------|-------------|
| H9 | 0.557028 | 0.273699 | 1.027111 | 0.052* |
| C8 | 0.3804 (6) | 0.3441 (6) | 1.0192 (3) | 0.0440 (14) |
| C10 | 0.4497 (6) | 0.1876 (6) | 0.9423 (3) | 0.0393 (13) |
| C13 | 0.7380 (7) | -0.0136 (7) | 0.9319 (4) | 0.0530 (17) |
| H13 | 0.811840 | -0.038217 | 0.960142 | 0.064* |
| C3 | -0.0993 (7) | 0.2592 (8) | 0.8479 (5) | 0.063 (2) |
| H3A | -0.176407 | 0.290171 | 0.858927 | 0.076* |
| C2 | -0.0948 (7) | 0.1910 (7) | 0.7861 (4) | 0.0568 (18) |
| H2 | -0.167921 | 0.174042 | 0.754895 | 0.068* |

Paramètres d'agitation thermiques des atomes (Å^2)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|-------------|-------------|-------------|---------------|--------------|--------------|
| Sn1 | 0.0346 (2) | 0.0406 (2) | 0.0443 (3) | -0.00511 (17) | 0.00217 (16) | 0.00059 (18) |
| Cl3 | 0.0585 (11) | 0.0618 (11) | 0.0523 (9) | -0.0091 (8) | 0.0018 (8) | -0.0151 (8) |
| Cl6 | 0.0534 (10) | 0.0657 (11) | 0.0568 (10) | -0.0197 (8) | -0.0003 (8) | 0.0171 (8) |
| Cl | 0.0677 (12) | 0.0578 (10) | 0.0476 (9) | 0.0075 (8) | -0.0098 (8) | -0.0162 (8) |
| Cl2 | 0.0565 (10) | 0.0580 (10) | 0.0575 (10) | 0.0173 (8) | 0.0151 (8) | 0.0044 (8) |
| Cl5 | 0.0569 (10) | 0.0510 (9) | 0.0507 (9) | -0.0051 (8) | 0.0061 (7) | 0.0071 (7) |
| Cl4 | 0.0372 (9) | 0.0822 (14) | 0.0850 (14) | 0.0089 (9) | 0.0092 (9) | 0.0069 (11) |
| Cl1 | 0.1081 (17) | 0.0540 (11) | 0.0475 (10) | -0.0163 (11) | -0.0174 (10) | 0.0015 (8) |
| N3 | 0.034 (3) | 0.048 (3) | 0.046 (3) | 0.006 (2) | -0.004 (2) | -0.005 (2) |
| N2 | 0.037 (3) | 0.040 (3) | 0.037 (3) | 0.003 (2) | -0.001 (2) | -0.001 (2) |
| N1 | 0.036 (3) | 0.059 (3) | 0.040 (3) | 0.004 (2) | -0.003 (2) | -0.005 (2) |
| C5 | 0.036 (3) | 0.041 (3) | 0.041 (3) | 0.000 (2) | 0.002 (2) | 0.001 (3) |
| C12 | 0.039 (4) | 0.054 (4) | 0.049 (4) | 0.003 (3) | -0.005 (3) | -0.002 (3) |
| C6 | 0.038 (3) | 0.044 (3) | 0.032 (3) | 0.002 (3) | 0.001 (2) | 0.001 (2) |
| C7 | 0.048 (4) | 0.044 (3) | 0.038 (3) | 0.011 (3) | 0.003 (3) | -0.002 (3) |
| C14 | 0.043 (4) | 0.053 (4) | 0.062 (4) | 0.015 (3) | 0.005 (3) | -0.005 (3) |
| C15 | 0.046 (4) | 0.057 (4) | 0.048 (4) | 0.009 (3) | 0.001 (3) | -0.011 (3) |
| C4 | 0.040 (4) | 0.067 (5) | 0.055 (4) | 0.000 (3) | 0.004 (3) | -0.005 (3) |
| C11 | 0.035 (3) | 0.038 (3) | 0.042 (3) | -0.002 (2) | 0.002 (2) | 0.000 (2) |
| C1 | 0.051 (4) | 0.058 (4) | 0.046 (4) | -0.003 (3) | -0.007 (3) | -0.002 (3) |
| C9 | 0.039 (3) | 0.046 (4) | 0.043 (3) | 0.003 (3) | -0.004 (3) | -0.002 (3) |
| C8 | 0.052 (4) | 0.042 (3) | 0.036 (3) | 0.001 (3) | -0.003 (3) | -0.005 (3) |

Annexe V

| | | | | | | |
|-----|-----------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|
| C10 | 0.036 (3) | 0.044 (3) | 0.036 (3) | -0.002 (3) | -0.001 (2) | 0.000 (2) |
| C13 | 0.040 (4) | 0.061 (4) | 0.056 (4) | 0.013 (3) | -0.004 (3) | 0.003 (3) |
| C3 | 0.034 (4) | 0.080 (6) | 0.076 (5) | 0.003 (3) | 0.004 (3) | 0.010 (4) |
| C2 | 0.045 (4) | 0.064 (5) | 0.058 (4) | -0.009 (3) | -0.007 (3) | 0.009 (4) |

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions(°)).

| | | | |
|-------------|-------------|-------------|------------|
| Sn1—Cl3 | 2.4313 (17) | C6—C7 | 1.398 (8) |
| Sn1—Cl6 | 2.4010 (18) | C7—H7 | 0.9300 |
| Sn1—Cl2 | 2.4217 (18) | C7—C8 | 1.361 (9) |
| Sn1—Cl5 | 2.4302 (17) | C14—H14 | 0.9300 |
| Sn1—Cl4 | 2.4166 (19) | C14—C15 | 1.369 (9) |
| Sn1—Cl1 | 2.4227 (19) | C14—C13 | 1.365 (10) |
| Cl—C8 | 1.724 (6) | C15—H15 | 0.9300 |
| N3—H3 | 0.8600 | C4—H4 | 0.9300 |
| N3—C15 | 1.329 (8) | C4—C3 | 1.395 (10) |
| N3—C11 | 1.326 (8) | C11—C10 | 1.474 (8) |
| N2—C6 | 1.336 (8) | C1—H1A | 0.9300 |
| N2—C10 | 1.329 (7) | C1—C2 | 1.374 (10) |
| N1—H1 | 0.8600 | C9—H9 | 0.9300 |
| N1—C5 | 1.326 (8) | C9—C8 | 1.370 (9) |
| N1—C1 | 1.323 (8) | C9—C10 | 1.396 (9) |
| C5—C6 | 1.465 (8) | C13—H13 | 0.9300 |
| C5—C4 | 1.377 (9) | C3—H3A | 0.9300 |
| C12—H12 | 0.9300 | C3—C2 | 1.354 (11) |
| C12—C11 | 1.393 (8) | C2—H2 | 0.9300 |
| C12—C13 | 1.384 (10) | | |
| | | | |
| Cl6—Sn1—Cl3 | 88.87 (7) | C15—C14—H14 | 120.9 |
| Cl6—Sn1—Cl2 | 89.25 (7) | C13—C14—H14 | 120.9 |
| Cl6—Sn1—Cl5 | 176.45 (6) | C13—C14—C15 | 118.2 (6) |
| Cl6—Sn1—Cl4 | 92.94 (7) | N3—C15—C14 | 119.9 (6) |
| Cl6—Sn1—Cl1 | 90.84 (7) | N3—C15—H15 | 120.0 |
| Cl2—Sn1—Cl3 | 89.65 (7) | C14—C15—H15 | 120.0 |

Annexe V

| | | | |
|---------------|------------|----------------|------------|
| Cl2—Sn1—Cl5 | 88.40 (7) | C5—C4—H4 | 120.9 |
| Cl2—Sn1—Cl1 | 91.23 (8) | C5—C4—C3 | 118.3 (7) |
| Cl5—Sn1—Cl3 | 88.47 (6) | C3—C4—H4 | 120.9 |
| Cl4—Sn1—Cl3 | 90.29 (7) | N3—C11—C12 | 118.2 (6) |
| Cl4—Sn1—Cl2 | 177.81 (7) | N3—C11—C10 | 117.2 (5) |
| Cl4—Sn1—Cl5 | 89.40 (7) | C12—C11—C10 | 124.5 (6) |
| Cl4—Sn1—Cl1 | 88.84 (8) | N1—C1—H1A | 120.3 |
| Cl1—Sn1—Cl3 | 179.06 (8) | N1—C1—C2 | 119.3 (7) |
| Cl1—Sn1—Cl5 | 91.87 (7) | C2—C1—H1A | 120.3 |
| C15—N3—H3 | 118.0 | C8—C9—H9 | 121.4 |
| C11—N3—H3 | 118.0 | C8—C9—C10 | 117.1 (6) |
| C11—N3—C15 | 124.0 (5) | C10—C9—H9 | 121.4 |
| C10—N2—C6 | 118.1 (5) | C7—C8—C1 | 119.8 (5) |
| C5—N1—H1 | 117.7 | C7—C8—C9 | 121.0 (6) |
| C1—N1—H1 | 117.7 | C9—C8—C1 | 119.2 (5) |
| C1—N1—C5 | 124.6 (6) | N2—C10—C11 | 114.7 (5) |
| N1—C5—C6 | 116.9 (5) | N2—C10—C9 | 123.4 (6) |
| N1—C5—C4 | 118.2 (6) | C9—C10—C11 | 122.0 (5) |
| C4—C5—C6 | 124.9 (6) | C12—C13—H13 | 119.4 |
| C11—C12—H12 | 120.8 | C14—C13—C12 | 121.2 (6) |
| C13—C12—H12 | 120.8 | C14—C13—H13 | 119.4 |
| C13—C12—C11 | 118.4 (6) | C4—C3—H3A | 119.3 |
| N2—C6—C5 | 114.8 (5) | C2—C3—C4 | 121.3 (7) |
| N2—C6—C7 | 122.4 (6) | C2—C3—H3A | 119.3 |
| C7—C6—C5 | 122.8 (6) | C1—C2—H2 | 120.9 |
| C6—C7—H7 | 121.0 | C3—C2—C1 | 118.3 (7) |
| C8—C7—C6 | 118.0 (6) | C3—C2—H2 | 120.9 |
| C8—C7—H7 | 121.0 | | |
| | | | |
| N3—C11—C10—N2 | 18.2 (8) | C15—N3—C11—C10 | -179.8 (6) |
| N3—C11—C10—C9 | -161.8 (6) | C15—C14—C13— | -1.4 (12) |
| N2—C6—C7—C8 | 0.1 (9) | C4—C5—C6—N2 | 167.8 (6) |
| N1—C5—C6—N2 | -10.8 (8) | C4—C5—C6—C7 | -13.5 (10) |
| N1—C5—C6—C7 | 167.9 (6) | C4—C3—C2—C1 | -0.6 (12) |
| N1—C5—C4—C3 | 0.6 (10) | C11—N3—C15—C14 | 0.2 (11) |

Annexe V

| | | | |
|----------------|------------|----------------|------------|
| N1—C1—C2—C3 | 0.8 (11) | C11—C12—C13— | 1.0 (11) |
| C5—N1—C1—C2 | -0.3 (11) | C1—N1—C5—C6 | 178.3 (6) |
| C5—C6—C7—C8 | -178.6 (6) | C1—N1—C5—C4 | -0.4 (10) |
| C5—C4—C3—C2 | -0.1 (12) | C8—C9—C10—N2 | 0.4 (10) |
| C12—C11—C10—N2 | -161.0 (6) | C8—C9—C10—C11 | -179.6 (6) |
| C12—C11—C10—C9 | 19.1 (10) | C10—N2—C6—C5 | -179.9 (5) |
| C6—N2—C10—C11 | 178.5 (5) | C10—N2—C6—C7 | 1.3 (9) |
| C6—N2—C10—C9 | -1.5 (9) | C10—C9—C8—C1 | -176.8 (5) |
| C6—C5—C4—C3 | -178.0 (7) | C10—C9—C8—C7 | 1.0 (10) |
| C6—C7—C8—C1 | 176.6 (5) | C13—C12—C11—N3 | 0.0 (10) |
| C6—C7—C8—C9 | -1.2 (10) | C13—C12—C11— | 179.1 (6) |
| C15—N3—C11—C12 | -0.6 (10) | C13—C14—C15—N3 | 0.8 (11) |

Annexe (VI)

Nom du composé : **4-carboxypyridinium hexachlorostannate(IV) monohydraté***Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques (*) et équivalentes (Å²)*

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq} |
|------|-------------|------------|------------|---|
| Sn1 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 0.079 (3) |
| Cl2 | 0.038 (5) | 0.093 (4) | -0.194 (4) | 0.25 (3) |
| Cl1 | 0.082 (9) | 0.278 (5) | 0.095 (2) | 0.44 (6) |
| O1W | -0.713 (11) | 0.916 (7) | -0.310 (6) | 0.13 (4) |
| H1WA | -0.777994 | 0.874821 | -0.352743 | 0.200* |
| H1WB | -0.727186 | 0.965347 | -0.256867 | 0.200* |
| N1 | -0.257 (16) | 0.63 (2) | 0.213 (7) | 0.27 (13) |
| C3 | -0.330 (13) | 0.603 (8) | -0.039 (4) | 0.17 (5) |
| C2 | -0.31 (5) | 0.79 (3) | 0.16 (2) | 0.8 (3) |
| H2 | -0.311303 | 0.909323 | 0.153303 | 0.956* |
| C6 | -0.501 (5) | 0.768 (6) | -0.056 (4) | 0.050 (11) |
| C1 | -0.307 (11) | 0.701 (17) | 0.270 (8) | 0.10 (4) |
| H1A | -0.326350 | 0.703149 | 0.333248 | 0.118* |
| C4 | -0.305 (3) | 0.730 (5) | -0.035 (4) | 0.032 (10) |
| H4 | -0.322674 | 0.843874 | -0.063201 | 0.039* |
| C5 | -0.181 (5) | 0.559 (9) | 0.087 (3) | 0.053 (15) |
| H5 | -0.119393 | 0.482695 | 0.085421 | 0.063* |
| O1 | -0.659 (10) | 0.724 (9) | 0.022 (13) | 0.15 (9) |
| H1B | -0.653871 | 0.623221 | 0.047863 | 0.226* |
| O2 | -0.573 (10) | 0.682 (9) | -0.226 (7) | 0.15 (4) |
| Cl3 | -0.193 (12) | 0.047 (4) | -0.038 (3) | 0.46 (9) |
| H1 | -0.19 (2) | 0.53 (4) | 0.22 (3) | 0.00 (7)* |

Paramètres d'agitation thermiques des atomes (Å²)

| | <i>U</i> ¹¹ | <i>U</i> ²² | <i>U</i> ³³ | <i>U</i> ¹² | <i>U</i> ¹³ | <i>U</i> ²³ |
|-----|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Sn1 | 0.100 (5) | 0.041 (4) | 0.068 (4) | -0.064 (4) | -0.011 (3) | 0.001 (3) |
| Cl2 | 0.33 (5) | 0.032 (12) | 0.21 (4) | -0.05 (2) | -0.19 (4) | -0.01 (2) |
| Cl1 | 1.03 (16) | 0.08 (2) | 0.044 (12) | -0.23 (5) | -0.07 (3) | 0.038 (12) |

Annexe VI

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| O1W | 0.27 (10) | 0.00 (2) | 0.05 (3) | 0.00 (3) | -0.07 (5) | -0.01 (2) |
| N1 | 0.33 (18) | 0.3 (2) | 0.06 (5) | -0.23 (18) | -0.06 (8) | 0.13 (9) |
| C3 | 0.41 (14) | 0.00 (3) | 0.01 (2) | 0.03 (5) | -0.06 (4) | -0.003 (17) |
| C2 | 2.0 (9) | 0.28 (15) | 0.5 (3) | 0.8 (4) | 1.1 (5) | 0.40 (19) |
| C6 | 0.10 (3) | 0.017 (19) | 0.03 (2) | 0.016 (18) | 0.03 (2) | 0.025 (19) |
| C1 | 0.08 (8) | 0.15 (10) | 0.04 (5) | -0.05 (7) | -0.01 (5) | 0.08 (6) |
| C4 | 0.025 (16) | 0.018 (16) | 0.04 (3) | -0.022 (9) | -0.012 (16) | 0.013 (16) |
| C5 | 0.08 (3) | 0.06 (4) | 0.012 (18) | 0.03 (3) | 0.02 (2) | 0.03 (2) |
| O1 | 0.12 (10) | 0.00 (3) | 0.22 (16) | 0.01 (5) | -0.10 (10) | -0.02 (6) |
| O2 | 0.30 (9) | 0.07 (4) | 0.17 (7) | -0.12 (5) | 0.21 (8) | -0.11 (5) |
| Cl3 | 1.3 (3) | 0.038 (17) | 0.09 (2) | -0.17 (5) | 0.19 (6) | -0.057 (16) |

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions(°)).

| | | | |
|--|-----------|----------|-----------|
| Sn1—Cl2 | 2.81 (6) | C3—C6 | 2.31 (15) |
| Sn1—Cl2 ⁱ | 2.81 (6) | C3—C4 | 1.00 (8) |
| Sn1—Cl1 ⁱ | 2.47 (3) | C2—H2 | 0.9300 |
| Sn1—Cl1 | 2.47 (3) | C2—C1 | 1.60 (11) |
| Sn1—Cl3 ⁱ | 2.19 (13) | C6—O1 | 2.4 (2) |
| Sn1—Cl3 | 2.19 (13) | C6—O2 | 2.22 (10) |
| O1W—H1WA | 0.8501 | C1—H1A | 0.9300 |
| O1W—H1WB | 0.8497 | C4—H4 | 0.9300 |
| N1—C1 | 1.2 (2) | C4—C5 | 2.20 (6) |
| N1—C5 | 2.2 (2) | C5—H5 | 0.9300 |
| N1—H1 | 1.05 (10) | O1—H1B | 1.1252 |
| C3—C2 | 2.9 (3) | | |
| | | | |
| Cl2 ⁱ —Sn1—Cl2 | 180.0 | C2—C3—C6 | 69 (9) |
| Cl1—Sn1—Cl2 | 95.7 (12) | C4—C3—C2 | 64 (8) |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl2 ⁱ | 95.7 (12) | C4—C3—C6 | 74 (8) |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl2 | 84.3 (12) | C3—C2—H2 | 114.1 |
| Cl1—Sn1—Cl2 ⁱ | 84.3 (12) | C1—C2—C3 | 128 (10) |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl1 | 180.0 (9) | C1—C2—H2 | 116.2 |
| Cl1—Sn1—Cl3 ⁱ | 79 (2) | O1—C6—C3 | 130 (3) |

Annexe VI

| | | | |
|--|------------|-----------|---------|
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl3 ⁱ | 101 (2) | O2—C6—C3 | 89 (3) |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl3 | 79 (2) | O2—C6—O1 | 107 (4) |
| Cl1—Sn1—Cl3 | 101 (2) | N1—C1—C2 | 58 (9) |
| Cl3—Sn1—Cl2 | 101.6 (14) | N1—C1—H1A | 152.9 |
| Cl3 ⁱ —Sn1—Cl2 ⁱ | 101.6 (14) | C2—C1—H1A | 148.6 |
| Cl3 ⁱ —Sn1—Cl2 | 78.4 (14) | C3—C4—H4 | 147.0 |
| Cl3—Sn1—Cl2 ⁱ | 78.4 (14) | C3—C4—C5 | 66 (6) |
| Cl3—Sn1—Cl3 ⁱ | 180.0 | C5—C4—H4 | 147.2 |
| H1WA—O1W— | 109.5 | N1—C5—C4 | 94 (5) |
| C1—N1—C5 | 168 (10) | N1—C5—H5 | 135.5 |
| C1—N1—H1 | 135 (10) | C4—C5—H5 | 130.8 |
| C5—N1—H1 | 57 (10) | C6—O1—H1B | 127.6 |

Symmetry code: (i) $-x, -y, -z$.

Annexe (VII)

Nom du composé : **2-aminopyridinium-3-ol hexachlorostannate(IV)**Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques (*) et équivalentes (\AA^2)

| | x | y | z | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|-----|--------------|--------------|--------------|----------------------------------|
| Sn1 | 0.50000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.0124 (1) |
| Cl1 | 0.54619 (4) | -0.06539 (4) | 0.27562 (3) | 0.0182 (1) |
| Cl2 | 0.31893 (4) | 0.17210 (4) | 0.08618 (3) | 0.0195 (1) |
| Cl3 | 0.18826 (4) | -0.27483 (4) | -0.04135 (3) | 0.0200 (1) |
| O1 | 0.56955 (14) | 0.35818 (12) | 0.41476 (11) | 0.0221 (2) |
| N1 | 1.00970 (15) | 0.74619 (13) | 0.56179 (12) | 0.0179 (2) |
| N2 | 0.79736 (17) | 0.49338 (15) | 0.68911 (13) | 0.0222 (3) |
| C1 | 0.72667 (17) | 0.52198 (15) | 0.40905 (13) | 0.0156 (2) |
| C2 | 0.77576 (18) | 0.62391 (16) | 0.27843 (14) | 0.0185 (3) |
| C3 | 0.94820 (19) | 0.79110 (17) | 0.28989 (15) | 0.0202 (3) |
| C4 | 1.06388 (18) | 0.84835 (16) | 0.43153 (15) | 0.0204 (3) |
| C5 | 0.84590 (16) | 0.58702 (14) | 0.55808 (13) | 0.0151 (2) |
| H1 | 0.51579 | 0.32058 | 0.32357 | 0.0330* |
| H1A | 1.08425 | 0.78570 | 0.65088 | 0.0210* |
| H2 | 0.69551 | 0.58318 | 0.18177 | 0.0220* |
| H2A | 0.87132 | 0.53445 | 0.77830 | 0.0270* |
| H2B | 0.69213 | 0.39196 | 0.68435 | 0.0270* |
| H3 | 0.98194 | 0.86104 | 0.20132 | 0.0240* |
| H4 | 1.17962 | 0.95667 | 0.44006 | 0.0240* |

Paramètres d'agitation thermiques des atomes (\AA^2)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Sn1 | 0.0124 (1) | 0.0114 (1) | 0.0106 (1) | 0.0030 (1) | -0.0022 (1) | -0.0014 (1) |
| Cl1 | 0.0194 (1) | 0.0186 (1) | 0.0126 (1) | 0.0048 (1) | -0.0023 (1) | 0.0021 (1) |
| Cl2 | 0.0207 (1) | 0.0215 (1) | 0.0182 (1) | 0.0118 (1) | -0.0025 (1) | -0.0031 (1) |
| Cl3 | 0.0164 (1) | 0.0164 (1) | 0.0180 (1) | -0.0011 (1) | -0.0018 (1) | -0.0015 (1) |
| O1 | 0.0217 (4) | 0.0183 (4) | 0.0178 (4) | 0.0017 (3) | -0.0041 (3) | -0.0032 (3) |
| N1 | 0.0161 (4) | 0.0167 (4) | 0.0178 (4) | 0.0051 (3) | -0.0038 (3) | -0.0021 (3) |

Annexe VII

| | | | | | | |
|----|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| N2 | 0.0253 (5) | 0.0204 (4) | 0.0151 (4) | 0.0050 (4) | -0.0043 (3) | 0.0022 (3) |
| C1 | 0.0157 (4) | 0.0163 (4) | 0.0144 (4) | 0.0072 (3) | -0.0017 (3) | -0.0024 (3) |
| C2 | 0.0204 (5) | 0.0224 (5) | 0.0137 (4) | 0.0105 (4) | -0.0009 (4) | -0.0006 (4) |
| C3 | 0.0211 (5) | 0.0214 (5) | 0.0189 (5) | 0.0095 (4) | 0.0036 (4) | 0.0030 (4) |
| C4 | 0.0175 (5) | 0.0187 (5) | 0.0234 (5) | 0.0064 (4) | 0.0019 (4) | 0.0010 (4) |
| C5 | 0.0154 (4) | 0.0151 (4) | 0.0148 (4) | 0.0071 (3) | -0.0021 (3) | -0.0018 (3) |

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions(°)).

| | | | |
|--|-------------|------------|-------------|
| Sn1—Cl1 | 2.4121 (3) | N1—H1A | 0.8600 |
| Sn1—Cl2 | 2.4446 (4) | C1—C5 | 1.4213 (16) |
| Sn1—Cl3 | 2.4333 (4) | C1—C2 | 1.3660 (16) |
| Sn1—Cl1 ⁱ | 2.4121 (3) | C2—C3 | 1.4129 (18) |
| Sn1—Cl2 ⁱ | 2.4446 (4) | N2—H2A | 0.8600 |
| Sn1—Cl3 ⁱ | 2.4333 (4) | N2—H2B | 0.8600 |
| O1—C1 | 1.3540 (15) | C3—C4 | 1.3556 (18) |
| N1—C4 | 1.3672 (16) | C2—H2 | 0.9300 |
| N1—C5 | 1.3465 (15) | C3—H3 | 0.9300 |
| O1—H1 | 0.8200 | C4—H4 | 0.9300 |
| N2—C5 | 1.3345 (15) | | |
| | | | |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl3 | 89.40 (1) | C2—C1—C5 | 119.87 (11) |
| Cl2 ⁱ —Sn1—Cl3 | 89.25 (1) | C4—N1—H1A | 118.00 |
| Cl3—Sn1—Cl3 ⁱ | 180.00 | O1—C1—C5 | 113.51 (10) |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl2 ⁱ | 89.71 (1) | C5—N2—H2A | 120.00 |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl3 ⁱ | 90.60 (1) | C1—C2—C3 | 120.13 (11) |
| Cl2 ⁱ —Sn1—Cl3 ⁱ | 90.75 (1) | C5—N2—H2B | 120.00 |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl2 | 90.29 (1) | H2A—N2—H2B | 120.00 |
| Cl1—Sn1—Cl2 | 89.71 (1) | C2—C3—C4 | 119.21 (11) |
| Cl1—Sn1—Cl3 | 90.60 (1) | N1—C4—C3 | 119.73 (12) |
| Cl1—Sn1—Cl1 ⁱ | 180.00 | N2—C5—C1 | 121.15 (11) |
| Cl1—Sn1—Cl2 ⁱ | 90.29 (1) | N1—C5—N2 | 121.36 (11) |
| Cl1—Sn1—Cl3 ⁱ | 89.40 (1) | N1—C5—C1 | 117.49 (10) |
| Cl2—Sn1—Cl3 | 90.75 (1) | C1—C2—H2 | 120.00 |

Annexe VII

| | | | |
|--------------------------|--------------|-------------|-------------|
| Cl2—Sn1—Cl2 ⁱ | 180.00 | C3—C2—H2 | 120.00 |
| Cl2—Sn1—Cl3 ⁱ | 89.25 (1) | C2—C3—H3 | 120.00 |
| C4—N1—C5 | 123.52 (10) | C4—C3—H3 | 120.00 |
| C1—O1—H1 | 109.00 | N1—C4—H4 | 120.00 |
| C5—N1—H1A | 118.00 | C3—C4—H4 | 120.00 |
| O1—C1—C2 | 126.62 (11) | | |
| | | | |
| C5—N1—C4—C3 | 0.9 (2) | O1—C1—C5—N2 | -2.16 (18) |
| C4—N1—C5—N2 | -178.95 (13) | C2—C1—C5—N1 | -2.64 (19) |
| C4—N1—C5—C1 | 1.24 (19) | C2—C1—C5—N2 | 177.55 (13) |
| O1—C1—C2—C3 | -178.37 (13) | C1—C2—C3—C4 | 0.2 (2) |
| C5—C1—C2—C3 | 2.0 (2) | C2—C3—C4—N1 | -1.6 (2) |
| O1—C1—C5—N1 | 177.66 (11) | | |

Symmetry code: (i) $-x+1, -y, -z$.

Annexe (VIII)

Nom du composé : **2-aminopyridinium hexachlorostannate(IV)***Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques (*) et équivalentes (Å²)*

| | x | y | z | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|-----|--------------|--------------|--------------|----------------------------------|
| Sn1 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.0314 (1) |
| Cl1 | -0.17021 (7) | -0.18776 (7) | -0.08097 (6) | 0.0444 (2) |
| Cl2 | -0.07788 (7) | -0.07356 (7) | 0.29243 (5) | 0.0448 (2) |
| Cl3 | -0.29282 (7) | 0.24458 (7) | -0.00146 (6) | 0.0484 (2) |
| N1 | -0.3668 (3) | 0.6723 (2) | 0.2748 (2) | 0.0414 (5) |
| N2 | -0.6083 (3) | 0.9016 (2) | 0.3872 (3) | 0.0568 (6) |
| C1 | -0.4688 (3) | 0.7533 (2) | 0.4088 (2) | 0.0364 (5) |
| C2 | -0.4174 (3) | 0.6744 (3) | 0.5662 (2) | 0.0455 (7) |
| C3 | -0.2718 (3) | 0.5200 (3) | 0.5747 (3) | 0.0538 (8) |
| C4 | -0.1736 (3) | 0.4425 (3) | 0.4298 (3) | 0.0540 (8) |
| C5 | -0.2228 (3) | 0.5220 (3) | 0.2827 (3) | 0.0498 (7) |
| H1 | -0.397 (4) | 0.716 (3) | 0.189 (3) | 0.061 (8)* |
| H2 | -0.48136 | 0.72628 | 0.66305 | 0.0550* |
| H2A | -0.63315 | 0.94546 | 0.28806 | 0.0680* |
| H2B | -0.67414 | 0.95420 | 0.47233 | 0.0680* |
| H3 | -0.23775 | 0.46590 | 0.67838 | 0.0650* |
| H4 | -0.07549 | 0.33705 | 0.43615 | 0.0650* |
| H5 | -0.15718 | 0.47338 | 0.18495 | 0.0600* |

Paramètres d'agitation thermique des atomes (Å²)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Sn1 | 0.0290 (1) | 0.0401 (1) | 0.0243 (1) | -0.0103 (1) | -0.0023 (1) | -0.0009 (1) |
| Cl1 | 0.0495 (3) | 0.0531 (3) | 0.0382 (2) | -0.0260 (2) | -0.0058 (2) | -0.0026 (2) |
| Cl2 | 0.0467 (3) | 0.0600 (3) | 0.0261 (2) | -0.0177 (2) | 0.0001 (2) | 0.0026 (2) |
| Cl3 | 0.0391 (2) | 0.0533 (3) | 0.0432 (3) | 0.0020 (2) | -0.0084 (2) | -0.0073 (2) |
| N1 | 0.0500 (10) | 0.0482 (10) | 0.0288 (8) | -0.0199 (8) | -0.0027 (7) | -0.0015 (7) |
| N2 | 0.0529 (11) | 0.0540 (11) | 0.0573 (11) | -0.0035 (9) | -0.0117 (9) | -0.0105 (9) |
| C1 | 0.0335 (9) | 0.0424 (10) | 0.0374 (9) | -0.0171 (8) | -0.0039 (7) | -0.0036 (8) |

Annexe VIII

| | | | | | | |
|----|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| C2 | 0.0521 (12) | 0.0664 (13) | 0.0283 (9) | -0.0338 (11) | -0.0015 (8) | -0.0027 (8) |
| C3 | 0.0577 (13) | 0.0643 (14) | 0.0501 (12) | -0.0345 (12) | -0.0251 (10) | 0.0215 (10) |
| C4 | 0.0444 (12) | 0.0477 (12) | 0.0717 (15) | -0.0166 (10) | -0.0112 (10) | 0.0014 (10) |
| C5 | 0.0458 (11) | 0.0468 (12) | 0.0570 (13) | -0.0158 (10) | 0.0039 (10) | -0.0114 (10) |

Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å), angles de liaisons, et angles de torsions(°)).

| | | | |
|--|-------------|------------|-------------|
| Sn1—Cl1 | 2.4474 (5) | N1—H1 | 0.77 (2) |
| Sn1—Cl2 | 2.4216 (4) | N2—H2A | 0.8600 |
| Sn1—Cl3 | 2.4316 (5) | N2—H2B | 0.8600 |
| Sn1—Cl1 ⁱ | 2.4474 (5) | C2—C3 | 1.369 (3) |
| Sn1—Cl2 ⁱ | 2.4216 (4) | C3—C4 | 1.397 (3) |
| Sn1—Cl3 ⁱ | 2.4316 (5) | C4—C5 | 1.328 (3) |
| N1—C1 | 1.345 (2) | C2—H2 | 0.9300 |
| N1—C5 | 1.341 (3) | C3—H3 | 0.9300 |
| N2—C1 | 1.323 (3) | C4—H4 | 0.9300 |
| C1—C2 | 1.405 (2) | C5—H5 | 0.9300 |
| | | | |
| Cl1—Sn1—Cl2 | 90.81 (2) | N2—C1—C2 | 123.59 (18) |
| Cl1—Sn1—Cl3 | 89.11 (2) | C1—N1—H1 | 116.1 (19) |
| Cl1—Sn1—Cl1 ⁱ | 180.00 | C5—N1—H1 | 119.6 (19) |
| Cl1—Sn1—Cl2 ⁱ | 89.20 (2) | C1—C2—C3 | 118.91 (18) |
| Cl1—Sn1—Cl3 ⁱ | 90.89 (2) | C1—N2—H2A | 120.00 |
| Cl2—Sn1—Cl3 | 90.43 (2) | H2A—N2—H2B | 120.00 |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl2 | 89.20 (2) | C1—N2—H2B | 120.00 |
| Cl2—Sn1—Cl2 ⁱ | 180.00 | C2—C3—C4 | 120.9 (2) |
| Cl2—Sn1—Cl3 ⁱ | 89.57 (2) | C3—C4—C5 | 118.9 (2) |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl3 | 90.89 (2) | N1—C5—C4 | 120.1 (2) |
| Cl2 ⁱ —Sn1—Cl3 | 89.57 (2) | C1—C2—H2 | 121.00 |
| Cl3—Sn1—Cl3 ⁱ | 180.00 | C3—C2—H2 | 121.00 |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl2 ⁱ | 90.81 (2) | C2—C3—H3 | 120.00 |
| Cl1 ⁱ —Sn1—Cl3 ⁱ | 89.11 (2) | C4—C3—H3 | 120.00 |
| Cl2 ⁱ —Sn1—Cl3 ⁱ | 90.43 (2) | C3—C4—H4 | 121.00 |
| C1—N1—C5 | 124.28 (18) | C5—C4—H4 | 121.00 |

Annexe VIII

| | | | |
|-------------|-------------|-------------|-----------|
| N1—C1—N2 | 119.47 (18) | N1—C5—H5 | 120.00 |
| N1—C1—C2 | 116.94 (17) | C4—C5—H5 | 120.00 |
| | | | |
| C5—N1—C1—N2 | 180.0 (2) | N2—C1—C2—C3 | 179.4 (2) |
| C5—N1—C1—C2 | 0.8 (3) | C1—C2—C3—C4 | 0.8 (4) |
| C1—N1—C5—C4 | 0.6 (4) | C2—C3—C4—C5 | 0.6 (4) |
| N1—C1—C2—C3 | -1.5 (3) | C3—C4—C5—N1 | -1.2 (4) |

Symmetry code: (i) $-x, -y, -z$.

RESUME

Ce travail a été consacré à la synthèse de nouveaux matériaux hybrides formés à base d'hexachlorure et difluorure tetrachlorure d'étain et des matrices organiques à base de pyridine. L'étude structurale et la caractérisation physico-chimique de ces composés ont été réalisées en utilisant plusieurs techniques telles que : la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN), la spectroscopie Raman et Infrarouge, la diffraction des rayons X et l'analyse thermique différentielle et gravimétrique. Deux méthodes de synthèse ont été utilisées :

- Synthèse par voie hydrothermale.
- Synthèse par voie aqueuse.

Ces investigations sur ce type de composés hybrides ont conduit à la préparation de plusieurs nouvelles phases à base d'étain avec des matrices organiques différentes:

- cinq produits à base de pyridine (4-amidopyridine, 3,5-Dichloro-2(1H) pyridinone, 4-carboxypyridine, 2-aminopyridine-3-ol et 2-aminopyridine).
- Deux produits à base de bipyridine.
- Un produit à base de terpyridine (4-chloro-2,6-di (pyridin-3-yl)pyridine).

Le but principal de ce travail est de mener les investigations systématiques sur des nouveaux composés hybrides organiques- inorganiques afin de préparer de nouveaux produits doués de propriétés intéressantes associées aux parties minérales et organiques.

Mots-Clés : – *Composés hybrides – Pyridine – Diffraction des rayons X – Décomposition thermique*

Abstract

This work was devoted to the synthesis of new hybrid materials formed from hexachloride and difluorotetrachloride of tin and organic pyridine matrices. The structural study and the physico-chemical characterisation of these compounds were carried out using several techniques such as: proton nuclear magnetic resonance (NMR), Raman and Infrared spectroscopy, X-ray diffraction and differential and gravimetric thermal analysis. Two synthesis methods were used: -Hydrothermal synthesis.- Aqueous synthesis. These investigations on this type of hybrid compounds led to the preparation of several new tin-based phases with different organic matrices:- five pyridine-based products (4-amidopyridin, 3,5-Dichloro-2(1H) pyridinone, 4-carboxypyridine, 2-aminopyridin-3-ol and 2-aminopyridin).- Two products based on bipyridine.- A product based on terpyridine (4-chloro-2,6-di (pyridin-3-yl)pyridine). The main purpose of this work is to carry out systematic investigations on new organic-inorganic hybrid compounds in order to prepare new products with interesting properties associated with the mineral and organic parts.

Key words: - *Hybrid compounds - Pyridine - X-rays diffraction - Thermal decomposition.*

ملخص

كرس هذا العمل لتركيب مواد هجينة جديدة مكونة من سداسي كلوريد وثنائي فليورير تيترا كلوريد لمصفوفات القصدير والبيريدين العضوي. تم إجراء الدراسة الهيكلية ودراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه المركبات باستخدام عدة تقنيات منها: الرنين المغناطيسي النووي البروتوني (NMR) ، مطيافية رامان والأشعة تحت الحمراء ، حيود الأشعة السينية والتحليل الحراري التفاضلي وتحليل الوزن النوعي. تم استخدام طريقتين في التوليف:

- التوليف المائي الحراري.

- التركيب المائي.

ان تحضير هذه المركبات الهجينة سمح لنا بالحصول على عدة مركبات متكونة أساسا من القصدير و مصفوفات عضوية مختلفة:

- خمسة مركبات أساسها بيريدين (4-ميدوبيريدين ، 3،5-ديكلورو -2 (H1) بيريدينون ، 4-كاربوكسيبيريدين ، 2-أمينوبيريدين-3-أول و 2-أمينوبيريدين).

- منتج يعتمدان على بيبيريدين.

- منتج يعتمد على تيربيدين (4-كلورو-6،2-دي (بيريدين -3-يل) بيريدين).

الغرض الرئيسي من هذا العمل هو إجراء أبحاث منهجية على مركبات هجينة جديدة عضوية وغير عضوية من أجل إعداد مركبات جديدة ذات خصائص مثيرة للاهتمام مرتبطة بالأجزاء المعدنية والعضوية.

الكلمات المفتاحية:

- مركبات هجينة- بيريدين- انعراج الأشعة السينية- التفكك الحراري