

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

Université Mentouri de Constantine
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire de Magistère
Présenté par

M. FANTAZI BOUBAKEUR

Pour obtenir le diplôme de **Magistère en Chimie**
Option : Cristalochimie

Intitulé

**Préparation et étude structurale de
nouveaux composés hybrides à base
d'amine et d'indium**

Soutenu le : 24 /05/2012
Devant le jury composé de

H.MERAZIG	Professeur, Université de Constantine	Président
S.BOUACIDA	M.C.A, Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi	Rapporteur
C.BOUDAREN	Professeur, Université de Constantine	Examineur
F.BERRAH	Professeur, Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi	Examineur
K.BOUCHOUT	M.C.A, Université A.Benhamouda- jijel	Examineur

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents qu'ils sachent combien je les aime. Qui n'ont cessé de me soutenir pour poursuivre mes études cela a porté ses fruits finalement j'espère qu'ils en sont fières.

A ma future femme

A mes sœurs Radia et Meryem, et mes frères Sofiane, Mourad, Hamza et Mahdi

Sans oublié mes beaux frères Boubakeur et Fouzi, et mes belles sœurs Rodina et Nadia

A mes très chères amis Faycal, Karim, Sofiane, Brahime, Amine, Riyad et Chaouki, pour avoir toujours été à mon côté , pour avoir partagé mes doutes et mes espoirs.

A mes neveux Abd rahmene, Ayoub et Adem.

A mes nièces Lina, Malek, Aya et la petite Lilia.

A toute ma famille.

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale « CHEMS » du département de chimie à l'université Mentouri - Constantine.

En premier lieu Je tiens à remercier tout particulièrement Mr BOUACIDA Sofiane Maître de conférence à l'université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi, pour m'avoir encadré. Je tiens aussi à lui témoigner ici toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé sa confiance dans la réalisation de ce travail. Je le remercie sincèrement pour sa disponibilité, sa patience et surtout pour ses précieuses orientations.

Je voudrais bien évidemment remercier très sincèrement le Professeur MERAZIG Hocine, qui m'a fait un honneur particulier d'avoir accepté de juger ce mémoire et de présider ce jury.

Je tiens à remercier Mme F. BERRAH, Professeur à l'université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi, d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Mr. BOUDAREN Chaouki, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté de juger et d'examiner cette thèse.

Je remercie vivement Mr. BOUCHOUIT Karim Maître de conférences à l'université A. Benhamouda- jijel, d'avoir accepté de juger mon travail.

Pour finir, Je remercie toute l'équipe de l'unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale « CHEMS » pour leurs aide et conseils précieux.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I	
Généralités et technique d'analyse	
I-1-La chimie de l'indium	4
I-1-a-Généralités.....	4
I-1-b-Propriétés physique et chimique de l'indium.....	5
I-1-c- Les halogénures d'indium:.....	8
I-1-d- Les applications.....	9
I-2-Les Liaisons Hydrogène.....	10
I-2-1-Introduction.....	10
I-2-2-Définition.....	11
I-2-3-Propriétés de la liaison hydrogène.....	12
a) Contraction de la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur.....	12
b) Directivité de la liaison.....	13
c) Processus coopératif.....	13
I-2-4-Caractéristiques des liaisons hydrogène.....	13
I-2-4-a-Liaison hydrogène à deux centres.....	13
I-2-4-b-Liaison hydrogène à trois centres.....	14
I-2-4-c- Liaison hydrogène chélates	15
I-2-4-d-Liaison hydrogène bifurquée	15
I-2-4-e- Liaison hydrogène à quatre centres.....	16
I-2-4-f- Liaison hydrogène Tandem.....	16
I-2-5- Les différentes catégories de liaisons hydrogènes	16
I-2-5-a-Liaison hydrogène forte.....	16
I-2-5-b- Liaison hydrogène moyenne ou modérée.....	17
I-2-5-c- Les liaisons hydrogène faibles	17
I-2-5-d-Les liaisons intramoléculaires	17
I-2-6-Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène.....	18
(Théorie de Bernstein)	
I-3- Technique de caractérisation:.....	20
I-3-1- Diffraction des rayons X sur un monocristal.....	20

1-Enregistrement des données	21
2-Réduction des données et correction d'absorption	21
3-Résolution structurale.....	21
Bibliographie.....	23

Chapitre II

Synthèse et étude structurale du composé : Bis(cytosinium) aquapentachloridoindate(III)

II-1- Introduction.....	25
II-2- Partie expérimentale.....	26
II-3- Etude cristallographique.....	26
II-3-1- Enregistrement des intensités.....	26
II-3-2- Résolution et affinement de la structure	28
II-4- Description de la structure	28
II-4-1-Unité asymétrique.....	30
II-4-2-La partie anionique.....	30
II-4-3-La partie cationique	33
II-5- Les liaisons hydrogène.....	35
II-5-1-Types de liaisons hydrogène.....	35
II-5-1-a Liaison cation-cation.....	35
II-5-1-b-Liaisons cation-anion.....	36
II-5-1-c-Liaisons anion-anion	39
II-6- Analyse des différentes entités	41
II-6-1-Analyse de l'anion.....	42
II-6-2-Analyse du	43
cation.....	
II-7- Conclusion.....	44
Bibliographie.....	45

Chapitre III

Synthèse et étude structurale du composé : Tris(piperazine-1,4-dium) bis [hexachloridoindate (III)] tetrahydrate

III-1- Introduction.....	47
III-2- Partie expérimentale.....	48
III-3- Etude cristallographique.....	48
III-3-1- Enregistrement des intensités.....	48
III-3-2- Résolution et affinement de la structure.....	49
III-4- Description de la structure.....	50
III-4-1- Unité asymétrique	52
III-4-2 -La partie anionique.....	52
III-4-3- La partie cationique.....	56
III-4-4- Les molécules d'eau	59
III-5- Les liaisons hydrogène.....	60

III-5-1-Types de liaisons hydrogène.....	60
III-5-1-a -Liaison cation-anion.....	60
III-5-1-b-Liaisons cation-eau.....	64
III-5-1-c-Liaisons anion-eau.....	65
III-6-Analyse des différentes entités.....	69
III-6-1-Analyse de l'anion	69
III-6-2-Analyse du cation.....	70
III-6-3-Analyse des molécules d'eau	73
III-7-Conclusion.....	74
Bibliographie	75

Chapitre IV

Synthèse et étude structurale du composé

2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroanilinium chloride

IV-1- Introduction	76
IV-2- Partie expérimentale.....	76
IV-3-Etude cristallographique.....	77
IV-3-1- Enregistrement des intensités.....	77
IV-3-2- Résolution et affinement de la structure.....	79
IV-4- Description de la structure.....	79
IV-4-1- Unité asymétrique.....	81
IV-4-2- La partie cationique.....	81
IV-4-3- La partie anionique.....	83
IV-5-Les liaisons hydrogène.....	84
IV-5-1-Types de liaisons hydrogène.....	84
IV-5-1-a Liaison cation-cation.....	84
IV-5-1-b Liaison cation-anion.....	86
IV-6- Analyse des différentes entités.....	87
IV-6-1-Analyse du cation.....	87
IV-6-2-Analyse d'anion.....	88
IV-7-Conclusion.....	89
Bibliographie	90
Conclusion générale.....	91

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.).

Elle est au cœur de beaucoup des grandes révolutions techniques, particulièrement depuis un siècle, tels que l'électronique, l'aéronautique, les énergies renouvelables l'automobile, les nanotechnologies ... etc.

Les matériaux hybrides "organique-inorganique" sont l'objet d'un intérêt immense [1-5], permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique (ou d'une molécule), et certaines propriétés d'un polymère (ou d'une molécule organique). Cette symbiose entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes peut aussi amener à des propriétés complètement nouvelles, et ouvre un vaste champ d'investigations pour le chimiste.

Les applications de ces matériaux couvrent des champs très variés telles que les propriétés électrique [6,7] magnétique [8,9], optique (optique non linéaire) [10,11] électroluminescence [12] et ionique [13-15].

Au cours de notre investigation dans ce travail de magister, nous nous sommes intéressés aux composés hybrides à base d'halogénures d'indium comme partie minérale et aux composés à base d'amine en tant que matrice organique. Trois nouvelles phases ont été préparées et caractérisées par la technique de diffraction des rayons X sur un monocristal.

Les résultats de ce travail sont présentés dans ce mémoire sous forme de quatre chapitres :

Le chapitre un présentera des généralités sur la chimie de l'indium et ses applications suivi de quelques notions sur la liaison hydrogène. et à la fin des concepts sur la technique d'analyse abordée (la diffraction des rayons X sur un monocristal).

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté la synthèse, l'étude structurale et l'analyse des liaisons hydrogène d'un nouveau composé hybride à base d'indium et de cytosine : le "Bis(cytosinium) aquapentachloridoindate (III)". Cette nouvelle phase a été préparé par vois aqueuse puis caractérisées par diffraction des rayons X.

Le troisième chapitre rassemblera les résultats de la préparation, la caractérisation structurale, et l'étude des interactions interatomiques d'une deuxième nouvelle phase hybride à base

d'indium et de piperazine, le "Tris(piperazine-1,4-dium) bis[hexachloridoindate(III)] tetrahydrate"

Le dernier chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude structurale d'un nouveau ligand organique (original) protoné dont sa charge est équilibré par un ion chlorure, le 2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroanilinium chloride

Les deux nouveaux composés hybrides à base d'indium et de matrices organiques à base d'amine et le chlorure d'amine étudiés au cours de ce travail sont respectivement :

- Bis(cytosinium) aquapentachloridoindate(III)
- Tris(piperazine-1,4-dium) bis[hexachloridoindate(III)] tetrahydrate
- 2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroanilinium chloride

Ce travail a fait l'objet de trois publications dans un journal international de spécialité Acta Crystallographica Section E et aussi une communication internationale (2011).

Bibliographie

- [1] Mazeaud, A., Dromzee, Y., & Thouvenot, R. (2000). *Inorg.Chem.* 39, 6152-6158.
- [2] Soghomonian, V., Chem, Q., Haushalter, R. C. & Zubieta, J. (1995). *Angew. Chem.* 107,229-232.
- [3] Mayer, C. R.,Herson, P. & Thouvenot, R. (1999). *Inorg. Chem.* 38, 4154163.
- [4] Siegel, R. K. O., Freisinger, E., Metzger, S. & Lippert, B. (1998). *J.Am. Chem. Soc.* 120,12000-12007.
- [5] Baker, L. -J., Bowmaker, G. A., Healy, P.C., Skelton, B. W. & White, A. H. (1992). *J. Chem. Soc. Dalton Tras.* . 989-998.
- [6] Kagan C. R., Mitzi D. B. & Dimitrakopoulos C. D. (1999). *Science*, 286, 945-947.
- [7] Knutson J. L. ,Martin J. D. & Mitzi D. B (2005). *Inorg. Chem.* 44, 4699-4705.
- [8] Sekine Taketoshi, Okuno Tsunehisa & Awaga Kunio. (1996),
Molecular Crystals and Liquid Crystals Science andTechnology, Section A 279 65-72.
- [9] Aruta, C., Licci, F., Zappettini, A., Bolzoni, F.,Rastelli, F., Ferro, P. & Besagni,T. (2005). *Appl. Phys. A*, 81,
- [10] Mitzi, D. B., Dimitrakopoulos, C. D. & Kosbar, L. L.(2001).963-968.*Chem. Mater.* 13,3728-3740.
- [11] Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Mousdis, G. A. &Papavassiliou,G. C. (2002). *Z.Naturforsch. Teil B*, 57,
- [12] Chondroudis K. & Mitzi, D. B. (1999). *Chem. Mater.* 11, .3028-3030.
- [13] Tominaga Y., Ohno H. , *Electrochimica Acta* (2000), 45(19),3081-3086.
- [14] Di Noto V., Fauri M., Vittadello M., Lavina S.& Biscazzo S. (2001), *Electrochimica Acta* 46,1587-1594.
- [15] Sawa Haruo & Shimada Yuka. (2004), *Electrochemistry* 72(2), 111-116.

Chapitre I :
**Généralité et technique
d'analyse**

I-1- la chimie de l'indium :

I-1-a- : Généralité

En 1863, l'indium est découvert en Allemagne par Ferdinand Reich et H.T.Reichter alors qu'ils recherchaient du thalium dans des minerais de zinc à l'aide d'un spectrographe. La production d'indium aux Etats-Unis commence en 1926. Cependant la véritable recherche concernant cet élément ne débute qu'en 1934. Pendant la seconde guerre mondiale, l'indium est utilisé dans l'aviation militaire. Ce n'est qu'en 1952 que débute sa large utilisation dans le domaine des semi-conducteurs. La production augmente alors régulièrement avec la diversification progressive des applications (composants électroniques, alliages fusibles, soudures). Dans les années 1980, la demande poursuit son augmentation avec notamment une nouvelle application dans le domaine du nucléaire. Au milieu et vers la fin des années 1980, les semi-conducteurs à base d'Indium Phosphite (InP) et les couches minces à base d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) utilisés dans les écrans à cristaux liquides (LCD) se développent. En 1992, l'utilisation de l'indium dans les revêtements en couches minces devient la principale application. La demande massive en écrans LCDs, ordinateurs portables, écrans plats et autres technologies qui utilisent des revêtements à base d'ITO conduit à une consommation mondiale estimée à environ 450 tonnes par an [1].

Actuellement l'application principale est le revêtement de surface en couche mince (thin-films coatings) d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) dans l'industrie des écrans à cristaux liquides (LCDs). L'indium est également très utilisé dans les alliages, les composants électriques et les semi-conducteurs.

L'indium est l'élément chimique qui a pour symbole In et comme nombre atomique 49 dans le tableau périodique des éléments. C'est un métal que l'on trouve dans les minerais de zinc, cuivre et étain. Son nom a pour origine la ligne indigo de son spectre d'absorption atomique.

I-1-b-Propriétés physico-chimique :

L'indium est un métal brillant, de couleur blanc-argenté, très malléable et ductile. Il conserve sa malléabilité /ses propriétés plastiques à des températures proches de 0°C, ce qui fait de lui un composé idéal pour des applications sous vide et à des températures cryogéniques. L'indium est soluble dans les acides minéraux, n'est pas affecté par les composés alcalins, par l'eau bouillante ou la majorité des acides organiques. Il résiste à la corrosion à température ordinaire, mais s'oxyde à de hautes températures.

Les caractérisations physico-chimiques de l'indium, métal de post-transition (IIIa) situé dans le tableau périodique des éléments entre le groupe des métalloïdes et des métaux de transition, sont résumées dans le tableau I-1.

L'indium à l'état naturel possède deux isotopes : l'un, ^{113}In , est stable, l'autre, ^{115}In , qui constitue 95,7% de l'indium naturel, est légèrement radioactif avec une très longue durée de demi-vie. Il se dégrade très lentement en étain en émettant des rayonnements bêta. Les autres isotopes radioactifs identifiés sont nombreux mais très instables, leurs durées de vie variant, selon l'isotope considéré, de quelques secondes à quelques dizaines de jours au maximum.

L'indium forme des composés monovalents, divalents et trivalents, les composés trivalents étant les plus stables et les plus abondants. L'indium peut être soumis à des déformations presque illimitées. Compte tenu de sa ductilité et de sa grande malléabilité. En générale, il augmente la dureté et la résistance aux déformations et à la corrosion de ses alliages. Il devient super conducteur à 3,37°K. Sa maille cristalline est quadratique ($c/a = 1,08$). Il forme des alliages avec la plupart des métaux à l'état fondu, il mouille le verre, le quartz et la céramique.

Tableau I-1-Propriétés physico-chimiques de l'indium :

Symbole :	In
Numéro atomique :	49
Masse molaire :	114,82 g/mol
Valence :	3
Densité :	7,31 g/cm ³ à 20°C
Point de fusion :	429,75 K (156,60°C)
Point d'ébullition :	2345 K (2072°C)
Electronégativité :	1,78 (échelle de Pauling)
Rayon atomique :	155ppm
Rayon de covalence :	144ppm
Configuration électronique :	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹
Structure :	Quadratique
Couleur :	Blanc-argenté
Isotopes notables :	¹¹³ In stable (4,3% de l'indium naturel) avec 64 neutrons ¹¹⁵ In radioactif (95,7% de l'indium naturel), demi-vie=4,41 * 10 ¹⁴ ans

Un aperçu de la chimie de l'indium est donné dans le schéma de la Figure I-1. Il se dissout très lentement dans les solutions acides diluées, mais la cinétique de dissolution augmente avec la température et l'acidité du milieu. Il n'est pas attaqué par la soude et les autres alcalins.

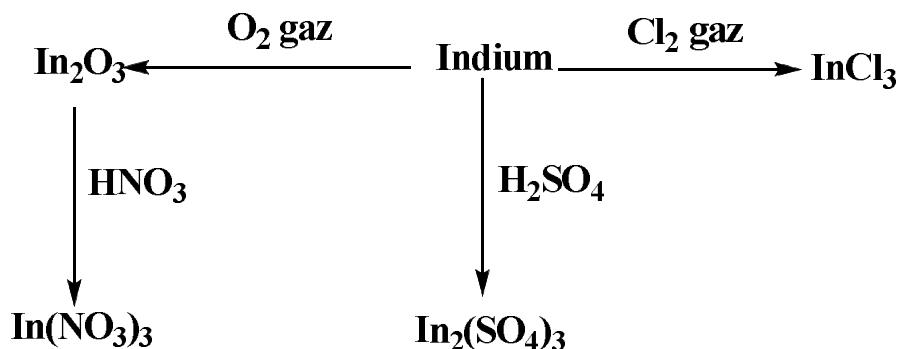


Figure I-1: Schéma simplifié de la chimie de l'indium.

A chaud, l'indium métal réagit avec les halogènes, l'oxygène, le phosphore, le soufre, l'arsenic, l'antimoine, le sélénium et le tellure.

Ses principaux composés sont :

- Les chlorures : Le mono chlorure d'indium, InCl , est obtenu en chauffant le métal dans de l'argon contenant 1% de Cl_2 . Le trichlorure, InCl_3 , a un point de fusion de 568°C , beaucoup plus élevé que celui des trichlorures des autres éléments du groupe IIIB. L'indium forme des complexes hexacoordonnés monohydrates, $\text{M}_3[\text{InCl}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) ;
- Les oxydes : On connaît le trioxyde In_2O_3 , le sous-oxyde ou l'oxyde secondaire In_2O et le monoxyde InO . Ces deux derniers sont obtenus par une réduction contrôlée du trioxyde. L'oxyde In_2O_3 est obtenu par chauffage (au rouge) du métal sous atmosphère d'oxygène. Sa chaleur de formation ΔH_f est égale à -223 kcal. Il est facilement réduit ;
- Le carbonate : On obtient un hydrogénocarbonate d'indium par précipitation à partir d'une solution d'indium ;
- Les sulfates : Le sulfate d'indium, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, donne des aluns de formule générale $\text{KIn}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$;
- Les composées organométalliques : par action de l'indium sur du méthyle mercure MeHg à 100°C , on obtient le triméthyleindium $[\text{In}(\text{CH}_3)_3]$ à basse température de fusion 88°C . l'eau hydrolyse le composé en $\text{MeIn}(\text{OH})_2$. Les autres dérivés tri alkyles de l'indium sont monomères, de même que $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{In}$, obtenu à partir du diphénylmercure et de l'indium ;

- Les complexes : Les tri halogénures d'indium forment de nombreux complexes aminés, $\text{InX}_3(\text{NH}_3)_n$ {avec X= Cl, Br., I}, n pouvant atteindre la valeur 7. Les oxo complexes les plus stables sont des chélates, le complexe trio{ β -dicétone} de l'indium est soluble dans l'alcool et le benzène ;
- Les composés semi-conducteurs : L'indium se combine avec des éléments non métalliques tels que N, P, Sb, As, Te, Se. Les principaux semi conducteurs sont InSb, InP, ainsi que l'oxyde et le sulfure.

La toxicité de l'indium et de ses composés est mal connue chez l'homme. Cependant, la part de cette toxicité, par rapport à celle des autres métaux contenus dans les alliages pour le brasage, semble mineure. Chez l'animal, certains de ses composés ont des effets toxiques sur le foi, les reins et les poumons.

I-1-c- Les halogénures d'indium:

Il existe deux séries d'halogénures d'indium, le tri halogénure et le monohalogénure. Dans tous les trihalogénures l'état d'oxydation de l'indium est trois et leurs noms sont l'indium (III) de fluorure, l'indium (III) de chlorure l'indium (III) de bromure et l'indium (III) iodure. Dans les monohalogénures l'état d'oxydation de l'indium est un et leurs noms sont l'indium (I) de fluorure, l'indium (I) de chlorure l'indium (I) de bromure et l'indium (I) d'iodure.

Les trihalogénures sont des acides de Lewis forment avec les ligands des composés d'addition. il ya des exemples connus pour les composés halogénures d'addition avec des géométries de coordination tétraédrique, trigonal bipyramidale et octaédriques

Une recherche bibliographique approfondie nous montre clairement que peu de composés à base d'halogénures d'indium et de matrice organique ont été explorés, où on peut citer quelques exemples :le Tris(2-aminopyridinium) hexachloroindate(III) [2], le tetramethylammonium pentachloroindate(III) [3], le Tetrakis(methylammonium) Hexachloroindate Chloride [4], le ammonium pentachloroindate monohydrate [5], le pyridinium chlorofluoro complexes of indium[6] d'autres composés ont été utilisés dans le domaine de la catalyse dans les réactions organiques comme la réaction de Friedel–Crafts [7] et aussi avec les liquides ioniques utilisant le pentachloroindate et le hexachloroindate [8].

I-1-d-Les applications :

1)-Cellule photovoltaïques :

1-a-Cellules à jonction :

On utilise l'indium sous plusieurs formes : de séléniure d'indium InSe_2 , de nitrure d'indium-gallium InGaN et de diséléniure de cuivre-indium CuInSe_2 . Les recherches en cours sur des cellules combinant plusieurs couches : gallium-indium-phosphore, arséniure de gallium et germanium (GaInP-AsGa-Ge) permettent d'espérer des rendements supérieurs à 30%.

1-b-Cellules en couche mince :

Elles ont un rendement inférieur (10-20%) mais sont beaucoup plus faciles à fabriquer en grande dimension, on utilise de l'oxyde d'indium-étain, un mélange cuivre-indium-sélénium (CuInSe_2) ou encore cuivre-indium-gallium-sélénium.

2)-Écran LCD :

Transparent en couche mince, l'indium adhère fortement au verre. Dopé à l'étain (indium tin oxyde, ITO), il représente le matériau idéal pour réaliser les fines électrodes recouvrant un écran LCD.

3)-Télécommunications :

Le phosphore d'indium (InP) est le substrat des composants optoélectroniques (LED, diodes laser, photodiodes) pour les communications sur fibres optiques (réseaux FTTH, métropolitains et longue distance, à 1300/1550 nm)

4)-Mécanique :

Coussinets pour palier et roulement. L'alliage d'indium à l'acier diminue fortement la résistance au frottement et, par là, les pertes de puissance.

5)-Revêtement du verre :

L'indium adhère fortement au verre et est utilisé pour ses propriétés de réflexion, de coloration (jaune clair) et de conducteur électrique. Il sert ainsi d'électrode transparente dans les écrans à cristaux liquides, pour réaliser des miroirs et dans certains verres feuilletés, pour les rendre chauffants.

6)-En médecine nucléaire :

L'indium 111, avec ses deux émissions gamma de 173 et 247 keV, permet de réaliser certains examens. Par exemple, il est possible de réaliser une scintigraphie au moyen de globules blancs marqués à l'indium 111 pour repérer des processus abdominaux actifs et des

processus infectieux récents (depuis moins de 2 semaines). Lié à certains pharmaceutiques, cet isotope radioactif peut permettre de localiser différentes tumeurs neuro-endocrines (insulinomes, gastrinomes, paragangliomes, carcinoïde, phéochromocytome, etc). Il est également utile en scintiscisternographie.

7)-Alliages à bas point de fusion :

Il est utilisé dans certaines soudures permettant d'éviter la présence de plomb. L'alliage gallium-indium (76 % — 24 %) est liquide à la température ambiante. Il est utilisé (expérimentalement) pour constituer un miroir liquide pour télescope en substitut non polluant au mercure. Anodes sacrificielles en alliage d'aluminium activé à l'indium pour protéger les pièces en acier immergées dans l'eau de mer.

8)-Indium et imagerie :

^{111}In ($T_{1/2}=62$ h) est un produit de cyclotron : il se décompose par capture électronique (CE) avec émission de photons gamma de 173 et 247 KeV (89% et 94% respectivement), énergies bien adaptées aux seuils de détection des gamma caméras.

Plusieurs agents d'imagerie marqués à l' ^{111}In ont été développés à partir de 1970 et sont encore employés aujourd'hui. L' ^{111}In -DTPA qui avait été utilisé pour l'imagerie rénale et cérébrale est actuellement employé pour l'imagerie du fluide cérébro-spinal (Reichert DE. 1999). Le marquage des globules blancs à l' ^{111}In (^{111}In -oxine) développé en 1970 est toujours utilisé pour l'imagerie de l'infection des tissus mous. La majorité de nouveaux radio pharmaceutiques marqués à l' ^{111}In sont actuellement des biomolécules telles que des protéines et des peptides. Leurs indications sont la détection de cancers et le ciblage des antigènes et des récepteurs surexprimés dans certaines tumeurs.

I-2-Les Liaisons Hydrogène:

I-2-1-Introduction :

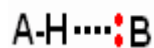
Un cas particulier de liaison non covalente, la liaison hydrogène, est d'une grande importance en chimie et biochimie. Elle est particulièrement connue pour être responsable de la structure tridimensionnelle de la glace et de l'environnement d'une molécule d'eau liquide. Elle est également responsable des propriétés remarquables de la glace et de l'eau (diminution

du volume à la fusion, densité maximale à 3,984°C). Notons qu'elle influence également la dynamique des liquides par sa propre durée d'existence [9].

La liaison hydrogène joue un rôle central dans les processus biologiques au niveau moléculaire, ne serait-ce que par son implication dans les propriétés de l'eau qui est le solvant biologique universel. Elle détermine également la structure et les propriétés de beaucoup de molécules et macromolécules biologiques. En particulier, elle retient les différents segments d'une protéine, lui donnant ainsi sa forme et par la même ses fonctions, et stabilise l'ADN en reliant les deux brins. C'est d'ailleurs lorsque Watson et Crick [10] découvrirent que c'est la liaison hydrogène qui couple les bases (couples adénine-thymine et cytosine-guanine), qu'ils se mirent sur la piste de la configuration en double hélice de l'ADN. Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom de « liaison de la vie », tout comme l'eau est la « molécule de la vie ».

I-2-2-Définition :

La liaison hydrogène est la plus intense des forces intermoléculaires : en effet, l'atome d'hydrogène étant très petit, il peut s'approcher tout près d'une autre molécule. Elle résulte d'une interaction entre : un atome d'hydrogène H lié à un atome électronégatif A et un atome électronégatif B porteur d'un doublet d'électrons libres ou bien des électrons π polarisables



Pimental et MacClellan en 1960 [11] ont utilisé la notation A et B respectivement pour les atomes donneurs et accepteurs, en suivant l'analogie faite avec l'acide de Bronsted-Lewis qui est un donneur de protons et la base qui est un accepteur de protons. Il y a cependant une distinction fondamentale entre le proton donneur et la liaison d'hydrogène comme l'a démontré Arnett et Mitchell en 1971[12].

La liaison hydrogène est formée lorsque l'électronégativité définie par Pauling [13] relatif à l'atome d'hydrogène dans une liaison covalente A-H.

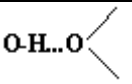
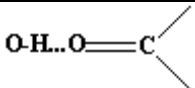
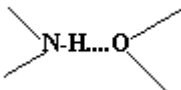
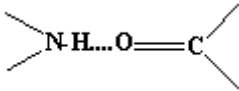
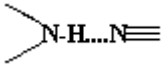
Malgré ce simple concept, comprendre la nature électronique des liaisons hydrogène paraît être plus ambiguë que pour les liaisons covalentes, ioniques et les forces de van der Waals. Ceci est parce que le terme de liaisons hydrogène implique un large spectre d'interactions. Les liaisons d'hydrogène très fortes ressemblent à des liaisons covalentes, alors que les liaisons hydrogène faibles sont plus proches des forces de van der Waals.

I-2-3- Propriétés de la liaison hydrogène :

a) *Contraction de la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur :*

La distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur est bien plus petite que pour une liaison de Van Der Waals, les molécules se rapprochant beaucoup plus que ne le permet la somme des rayons de Van Der Waals. La distance entre l'atome donneur D et l'atome accepteur A, est alors approximativement égale à la somme des rayons de Van Der Waals des atomes D et A. La distance H-----O est par exemple d'environ 1,9 Å dans le complexe N-H-----O=C , alors que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène est de 2,6 Å. La liaison covalente H-O est par contre d'environ 1,0 Å. Dans les molécules biologiques les longueurs de liaisons hydrogène sont comprises entre 2,8 et 3,1 Å

Tableau I-2 : longueurs de liaisons hydrogène Fréquentes dans les molécules biologiques :

Type de liaison	distance D ... A (Å)	Exemple
	2,8 ± 0,1	Liaison H dans l'eau
	2,8 ± 0,1	Liaison H entre molécule et l'eau
	2,9 ± 0,1	Liaison H entre molécule et l'eau
	2,9 ± 0,1	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques.
	3,1 ± 0,2	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques.

b) Directivité de la liaison :

L'angle de liaison est proche de 180°, le proton pointe directement vers le doublet électronique non liant de l'atome accepteur (Figure I-2). Cette directivité est une conséquence des deux contributions attractives majeures qui sont la contribution électrostatique et le transfert de charge, toutes deux hautement directionnelles. Elle est d'une très grande importance dans l'architecture moléculaire de la glace ou de l'eau à courte distance, ou encore dans l'organisation des structures biologiques régulières telles que les protéines (comme celle de l'hélice α) ou l'ADN.

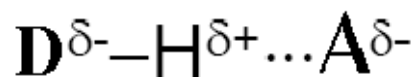


Figure I-2: La liaison hydrogène.

c) Processus coopératif :

La formation d'une liaison hydrogène entre deux molécules augmente la polarité de chacune d'elles. Cela a pour effet d'accroître la propriété d'autres atomes de la molécule, non encore engagés dans une liaison hydrogène, à être donneur ou accepteur de proton, et à favoriser ainsi la formation d'une deuxième liaison, et ainsi de suite.

I-2-4-Caractéristiques des liaisons hydrogène

A l'état solide, l'empilement des molécules est déterminé par leur forme ainsi qu'une variété de forces intermoléculaires, dont les premiers sont les liaisons hydrogène.

Les liaisons hydrogène fortes sont presque linaires avec un seul accepteur, les liaisons hydrogène moyennes peuvent avoir deux ou trois accepteurs.

I-2-4-a-Liaison hydrogène à deux centres :

La liaison hydrogène forte est presque linaires avec un seul atome accepteur, elle est dite à deux centres (Figure I-3).

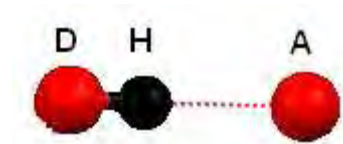


Figure I-3: Liaison hydrogène à deux centres.

I-2-4-b-Liaison hydrogène à trois centres

On dit des liaisons hydrogène moyennes comme étant tri-centrées ou à trois centres,

quand l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes: une liaison covalente et deux liaisons hydrogène. Du fait que ce sont des forces attractives, l'hydrogène devrait être proche du plan de D, A1 et A2 dans ce cas la somme des angles est proche de 360° ($\theta_1 + \theta_2 + \alpha \approx 360^\circ$). Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques où $r_1 \neq r_2$ (Figure I-4)

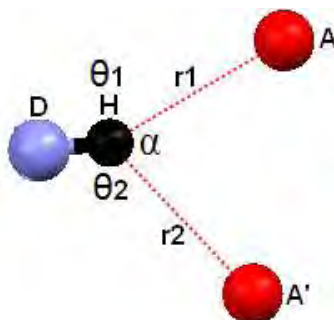


Figure I-4: Liaison hydrogène à trois centres.

Gaultier et Hauw [14] ont mis en évidence l'existence de liaisons hydrogène intra et intermoléculaire à trois centres dans quelques composés d'antraquinones.

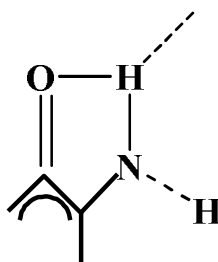


Figure I-5: Liaison hydrogène intra et intermoléculaire à trois centres.

I-2-4-c- Liaison hydrogène chélates :

Une liaison hydrogène chélate est une liaison à trois centres, où l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : un à partir d'une liaison covalente et deux par deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X (Figure I-6a), la Figure I-6b présente aussi une liaison hydrogène chélate, dans ce cas les deux liaisons hydrogène sont à deux centres.

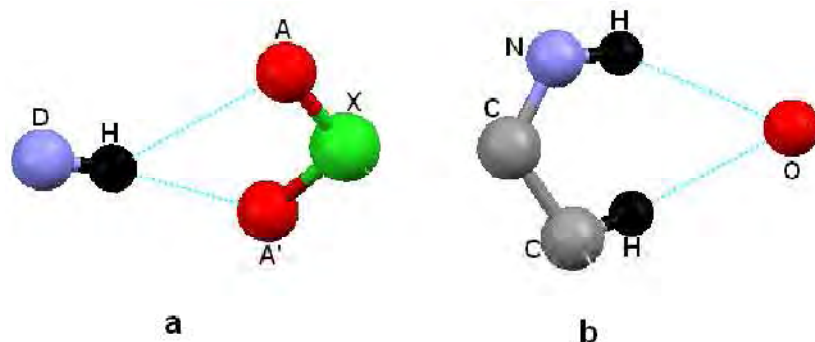


Figure I-6: Liaison hydrogène chélatée.

I-2-4- d-Liaison hydrogène bifurquée :

La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration bifurquée. Cette description fut utilisée d'abord dans la structure de la α -glycine par Albrecht et Corey[15], puis confirmée par la diffraction des neutrons par Jönsson et Kvik [16]. Pimental et McClellan[11] (Figure I-7).

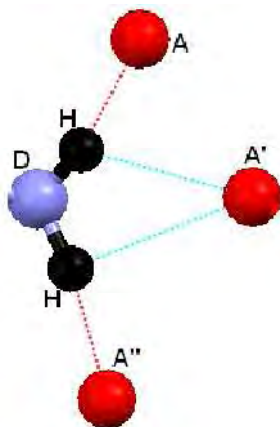


Figure I-7: Configuration bifurquée.

I-2-4-e- Liaison hydrogène à quatre centres :

Lorsque l'atome d'hydrogène établit trois liaisons hydrogène avec trois atomes accepteurs différents, cette configuration est dite liaison hydrogène à quatre centres (Figure I-8). Ce type de liaison hydrogène est rarement observé dans les structures cristallines (1%). Les distances H...A sont plus longues que celle observée dans les liaisons hydrogène à trois centres et la somme des angles D-H...A, doit être supérieur à 90° .

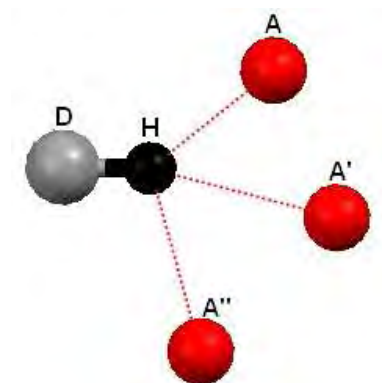


Figure I-8: Liaison hydrogène à quatre centres.

I-2-4-f- Liaison hydrogène Tandem :

La liaison hydrogène tandem (Figure I-9) est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau où les atomes d'hydrogène sont désordonnés.

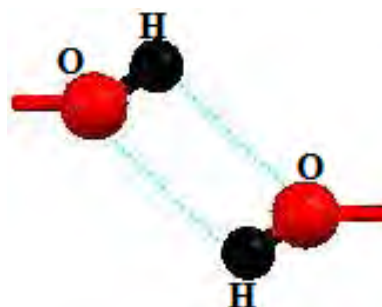


Figure I-9: Liaison hydrogène Tandem.

Il existe une corrélation entre les longueurs de liaisons et les angles, plus l'angle est large plus la liaison est courte. Par conséquent, les distances H...O peuvent varier de 1.6 à 3.0 Å.

I-2-5- Les différentes catégories de liaisons hydrogènes :

I-2-5-a-Liaison hydrogène forte :

Les liaisons hydrogène fortes font partie de la catégorie de liaisons hydrogène la plus intrigante. Elles sont formées quand le proton est partagé entre deux fortes bases, ou entre ions et molécules dans le cas où il y a une déficience dans la densité électronique pour le groupement donneur ou bien un excès de densité électronique pour le groupement accepteur.

I-2-5-b- Liaison hydrogène moyenne ou modérée:

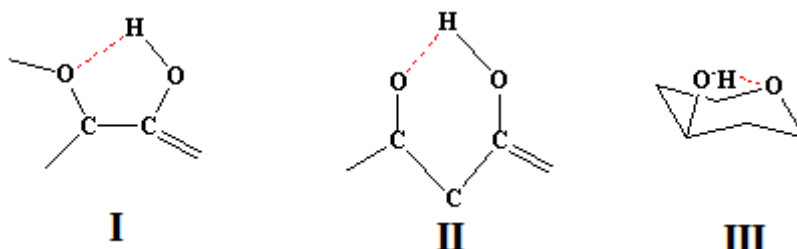
La liaison hydrogène modérée, conventionnelle, ou normale est formée entre des groupements donneurs neutres A-H et des atomes contenant une paire libre d'électrons. Les liaisons les plus fortes sont P-OH...O=P, les plus faibles sont S-H...S=C. Les liaisons d'hydrogène contenant les atomes d'oxygène et d'azote sont particulièrement importantes dans les petites molécules biologiques, où elles déterminent la solvataion et l'empilement moléculaire. Dans les macromolécules biologiques, les liaisons hydrogène peuvent déterminer l'empilement, la solvataion et conduire à des conformations.

I-2-5-c- Les liaisons hydrogène faibles :

Une liaison hydrogène faible est formée quand l'atome d'hydrogène est lié par covalence à un atome légèrement plus électronégatif, tel que le carbone(C-H...A). Elle peut aussi se former lorsque l'atome accepteur possède des électrons π .

I-2-5-d- Les liaisons intramoléculaires :

La liaison hydrogène intramoléculaire a été reconnue par Sidgwick et Callow [17], elles peuvent être formées entre des groupements donneurs et des groupements accepteurs de la même molécule quand la configuration moléculaire et la conformation les ramènent en position d'une liaison hydrogène. La distance A-H...B est très courte, c'est à dire O...O < 2.5 Å et l'interaction N...N < 2.6 Å. Les liaisons hydrogène intramoléculaires peuvent avoir lieu dans les trois phases, mais elles sont rarement observées dans les solvants polaires et dans les cristaux, où elles sont en compétition avec les liaisons hydrogène intermoléculaires, et très souvent, c'est les liaisons intermoléculaires qui prédominent. Les carbohydrates sont les meilleurs composés présentant des liaisons hydrogène intramoléculaires, ils sont riches en groupements hydroxyle liés à deux atomes de carbones adjacents (vicinale I), alternés par un atome de carbone (syndiaxiale II) ou cycle croisé (III) .



I-2-6- Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène

(Théorie de Bernstein) :

Cette théorie permet une identification de type particulier de structures de liaisons hydrogène avec un symbole consistant en lettres et chiffres. La nomenclature et le principe de la méthode de Bernstein sont:

1- Tous les modèles de liaisons hydrogène sont désignés par : (C) pour les chaînes, (R) pour les cycles, (D) pour les complexes ou modèles finies et (S) pour les liaisons hydrogène intramoléculaires.

2- Le nombre de donneurs et d'accepteurs de liaisons hydrogène sont notés respectivement (d) et (a).

3- Le nombre d'atomes noté (n) est appelé le degré du modèle et il est mis entre parenthèses.

4- Ces symboles sont combinés pour former un graphe qui s'écrit : $G_d^a(n)$, où G représente C, R, D ou S.

L'application de cette approche simple sur les modèles de liaisons hydrogène a révélé des ambiguïtés et des complexités. Il est devenu apparent que des niveaux plus hauts sont nécessaires pour décrire complètement le modèle qui nous fait parvenir à éviter l'ambiguïté. Il y a différentes voies pour décrire la connexion des liaisons hydrogène dans des structures cristallines. Les niveaux sont décrits par : $N_n(a,b,c\dots)$ où n est le niveau et a, b, c, dénotent les différents types des liaisons hydrogène. On définit le motif comme étant le modèle qui contient une seule liaison. Les termes basique et complexe sont utilisés pour décrire respectivement le graphe avec le degré le plus bas et le degré le plus haut.

L'un des objectifs de ces graphes réside dans le contrôle des auto-assemblages supramoléculaires. Le modèle de liaison hydrogène associé avec la fonction des groupements donneurs et accepteurs peut être utilisé pour la synthèse de nouveaux complexes.

On donne l'exemple de l' α -glycine :

La structure de l' α -glycine est formée de deux types de liaisons hydrogène N-H1...O1 et N-H...O2 notés respectivement **a** et **b**.

La première liaison notée **a**, a comme motif **D**, formée d'un atome accepteur, d'un atome donneur.

La deuxième liaison notée **b**, a comme modèle **D**, formée d'un accepteur d'un donneur. La combinaison de ces deux liaisons **a** et **b** donne :

1- Une chaîne infinie formée de deux atomes donneurs, deux atomes accepteurs et un degré de 6 qui représente le nombre d'atome inclus dans la chaîne noté $C^2_2(6)$.

2- Un cycle formé de quatre atomes donneurs, quatre atomes accepteurs et un degré de 16 qui représente le nombre d'atome inclus dans ce cycle noté $R^4_4(16)$.

Le graphe unitaire de l' α -glycine est notée : $N_1 = DD$. Le graphe binaire de base et le graphe binaire complexe sont respectivement notés : $C^2_2(6)$ et $C^2_2(10)$.

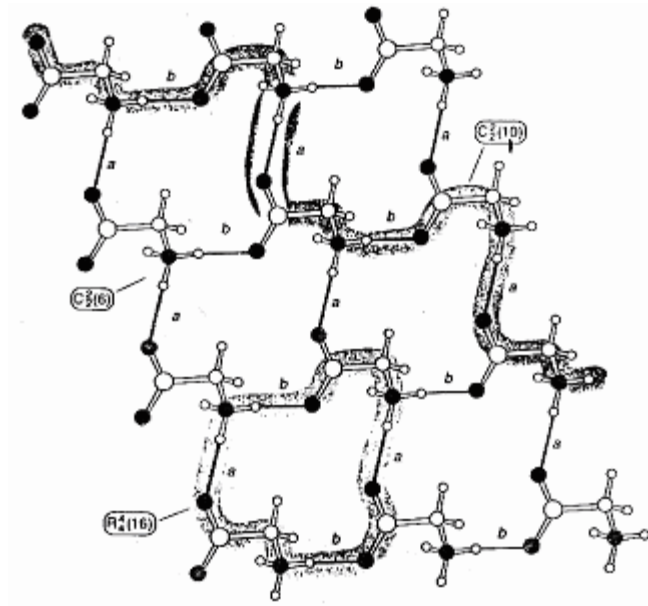


Figure I-10 : Graphe montrant le niveau binaire de la α -glycine.

I-3- Technique de caractérisation :

I-3-1 Introduction :

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative et qualitatives des différentes formes cristallines présentes dans un solide. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

I-3-2- Diffraction des rayons X sur monocristal :

Après la synthèse des produits, des cristaux ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre quatre cercle Kappa CCD (Charge Coupled Device) à détecteur bidimensionnel de la société Bruker (Figure I-11)



Figure I-11 : Diffractomètre Kappa CCD.

Cet appareil de géométrie Kappa est caractérisé par les quatre éléments :

- 1- Une source des rayons X
- 2- Un monochromateur à lame de graphite
- 3- Un goniomètre permettant la rotation du cristal autour des trois axes et le positionnement des plans réticulaires en position de diffraction dans le plan horizontal (plan du détecteur).
- 4- Un détecteur bidimensionnel de type CCD dont la grande sensibilité permet de mesurer la diffraction de cristaux de petite dimension ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$) ou possédant un faible pouvoir diffractant.

1-Enregistrement des données :

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction a consisté à sélectionner un bon cristal, de faible mosaïcité, d'une taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible.

L'enregistrement des données a été effectué en deux temps, tout d'abord une mesure rapide permis de déterminer la matrice d'orientation nécessaire pour l'acquisition globale, d'obtenir les paramètres de maille, d'apprécier la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales d'enregistrements des données. Ensuite en lance les mesures.

Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels successifs du CCD, et l'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images.

2-Réduction des données et correction d'absorption :

L'acquisition des données a été effectuée par l'intermédiaire du programme COLLECT [18]. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont été réalisées ensuite à l'aide de programme SCALEPACK [19] et le programme DENZO [20] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction. Le fichier final contient la liste des intensités des réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), Les écarts-types et les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique. Lors de l'intégration de réflexions, une correction de polarisation a été appliquée.

3-Résolution structurale :

Les structures cristallines des composés synthétisés ont été résolues par les méthodes directes à l'aide de programme SIR 2002 [21] et SHELXS-97 [22].

Les différents paramètres structuraux : positions atomiques, paramètres de déplacement aniso et isotropes et les occupations statiques des sites cristallographiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure F^2 , à l'aide du programme SHELXL97 [22].

Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes Fourier différence et calculées géométriquement par l'intermédiaire des programmes XHYDEX [23]. Tous ces programmes ont été utilisés par l'intermédiaire de l'interface WinGX [24]. Les

représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Diamond version 3.1 et Ortep [25].

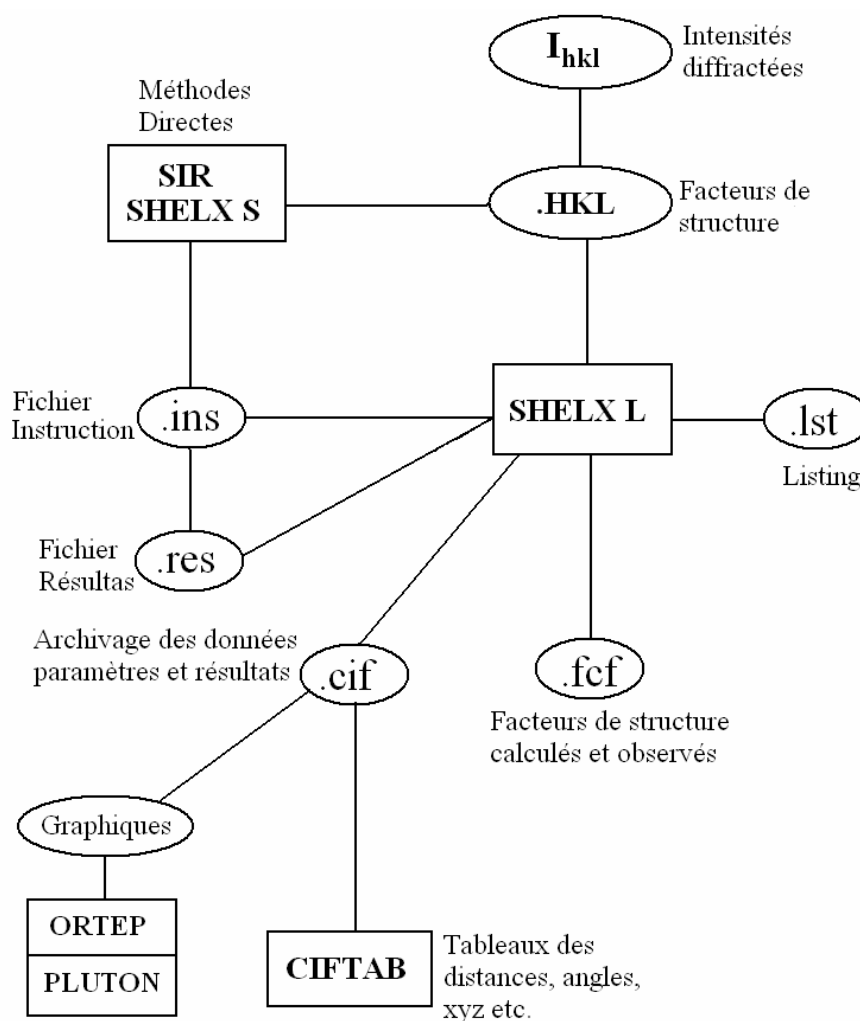
Les modèles structuraux obtenus ont été validés suivants les deux principaux facteurs d'accord ou de reliabilité, pondéré et non pondéré R1 et wR2 :

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_C||}{\sum |F_0|}$$

$$wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_C^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

et d'une estimation de variance (Good Of Fitness)

$$G.O.F.S = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_C^2)^2]}{(N_{obs} - N_{var})} \right\}^{1/2}$$



Organigramme général de détermination structurale par le programme WinGX.

Bibliographie

- [1] Augy S., Guerin C., Lamour J. (2006) Atelier Santé Environnement- ENSP- Rennes.
- [2] Xu-Dong J., Li-Cai S., Hai-Bo W., & Chun-Hua G. (2011) *Acta Cryst.* E67, m1602.
- [3] Gosniowska M., Ciunik Z., Bator G., Jakubas R. (1999) *Journal of Molecular Structure* 345–354.
- [4] Rothammel W., Spengler R., Burzlaff H., Jarraya S., & Ben Salah A. (1998) *Acta Cryst.* UC9800061.
- [5] Julian C Brown R., E Callanan J., D Weir R., & Edgar F W. (1988) *The Journal of Chemical Thermodynamics* 20 847-853.
- [6] Singh R.N., Padma D.K., (1995) *Journal of Fluorine Chemistry* 73 147-150.
- [7] Martyn J. E., Ullastiina H., Christopher H., Johanna ., Barry J. M., David W. R., Kenneth R. S., Jillian M. T. & Kristina W. (2005) *Chem. Commun.*, 903–905.
- [8] McGarvey B. R., Owens Trudell C., Tuck D. G. & Victoriano L. (1980) *Inorg. Chem.*, 19, 3432.
- [9] Cavillon F., (2007). Thèse d'état. Université des sciences et technologies de Lille.
- [10] Watson J. D., Crick F. H. Structures of deoxyribose nucleic acid. *Nature (London)* 171: 737-38, 1953.
- [11] Pimental, G C. & McClellan A. L. (1960) *The Hydrogen bond*. San Francisco: Freeman,.
- [12] Arnett, E. M. & Mitchell E. J. (1971) Hydrogen bonding VI. A dramatic between proton transfer and hydrogen bonding. *J Am Chem Soc* 93: 4052-53.
- [13] Pauling, L. (1939). *The nature of the chemical bond*. Ithaca, NY : Cornell University Press.
- [14] Gaultier, J. & Hauw C.(1969) La liaison hydrogène bifide. *Acta Cryst B*25 : 546-548.
- [15] Albrecht, G. & Corey R. B.(1939) The crystal structure analysis of glycine.*JAm ChemSoc* 61:1087-103,.

- [16] Jönsson, P. G. & Kvick A. (1972) Precision neutron diffraction structure determination of protein and nucleic acid components, III. Crystal and molecular structure of the amino acid, α -glycine. *Acta Cryst B*28: 1827-33.
- [17] Sidgwick, N. V. & Callow R. K. (1924) Abnormal benzen derivatives. *J Chem Soc* 125: 527-38.
- [18] Nonius (1998) . KappaCCD server software. Nonius BV , Delft , The Netherlands.
- [19] Otwinoski , Z. & Minor , W. (1997) . *Methods in Enzymology* , Vol. 276, *Macromoleculer Crystallography* , Part A , edited by C. W. Carter Jr & R . M. Sweet, . 307-326. New York : Academic Press
- [20] Blessig, R., H. (1995), *Acta Cryst . A*51, 33-38.
- [21] Burla, M. C. , Camalli, M. , Carrozzini, B., Cascarano, G.L., Giacovazzo , C., Polidori , G. & Spagna, R. (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 1103.
- [22] Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112-122.
- [23] Nardelli , M. (1999) . *J.Appl. Crystalogr.*, 32, 563-571.
- [24] Farrugia, L. J. (1999) . *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
- [25] Farrugia, L. J. (1997) . *J. Appl. Cryst.* 30, 565.

Chapitre II

**Synthèse et étude structurale
du composé :
Bis(cytosinium)
aquapentachloridoindate(III)**

II-1- Introduction :

La cytosine est une base azotée de la famille des pyrimidines, entrant, entre autres, dans la structure du Cytidine 5'-triphosphate (CTP), du Cytidine 5'-diphosphate (CDP), du Cytidine 5'- monophosphate (CMP) et des acides nucléiques.

La synthèse par voie humide des composés hybrides à base de cytosine et d'indium a donné un nouveau composé hybride qui est le Bis(cytosinium) aquapentachloridoindate(III).

Une recherche bibliographique sur cette famille de produits a mis en évidence quelques composés, à base de cytosinium qui sont: le cytosinium bisulfate [1], le di(1-méthylcytosinium) tetrachlorocobaltate(II) [2], 2-(2-Pyridyl)pyridinium triiodide[3], le bis(cytosinium) tetrachlorodiméthylstannate(IV) [4], le bis(1-méthylcytosinium) tetrachlorocuprate(II) [5], le 5- fluorocytosinium salicylate [6], le cytosinium hydrochloride [7], le cytosinium nitrate [8], le bis(5-bromocytosinium) tetrachloropalladate(II) [9], le tri dicytosinium tetrachlorozincate [10], le bis(1-méthylcytosinium) tetrachlorocuprate [11], le cytosinium hemitetrachlorozincate- cytosine [12], le cytosinium dihydrogenmonophosphate [13], et le bis cytosinium hexachlorostannate(IV)[14].

La cytosine est le Keto tautomère du 4-amino-2-hydroxy pyrimidine, elle présente deux sites essentiels susceptibles à la protonation [15,16] .

L'utilisation de l'acide chlorhydrique fort laisse prévoir une libération complète des protons ce qui induit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le site susceptible d'accepter un proton à savoir dans ce cas l'atome d'azote N3 (Figure II-1).

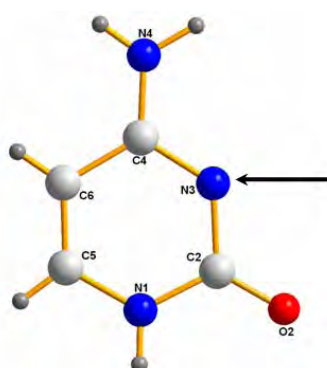
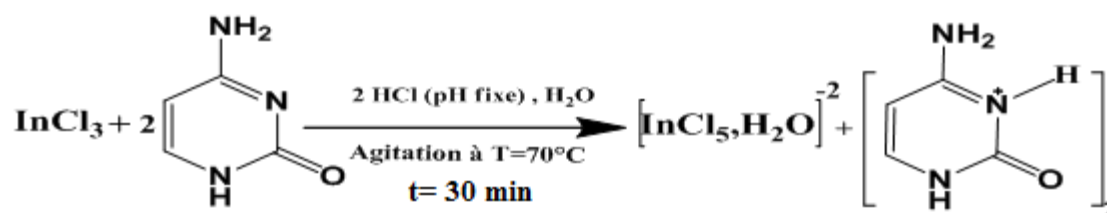


Figure II-1 : Site de protonation de la cytosine

La recherche bibliographique sur les composés hybrides ayant comme matrice organique la cytosine, a révélé que cette dernière est toujours monoprotinée au niveau de l'atome N(3) ce qui est le cas dans notre molécule [17-21].

II-2- Partie expérimentale :

Le Bis(cytosinium) aquapentachloridoindat(III) a été préparé à partir d'une quantité de trichlorure d'indium dissoute dans l'eau bi distillé avec une quantité deux fois équivalente de la cytosine dans un milieu aqueux, acidifié par de l'acide hydrochlorique. Après trois semaines d'évaporation lente à la température ambiante des cristaux sous forme d'aiguilles rouges sont formés. Le schéma réactionnel de la synthèse est présenté ci-dessous :



II-3- Etude cristallographique :

II-3-1- Enregistrement des intensités :

L'enregistrement de données a été réalisé sur un diffractomètre à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD (Charged Coupled Device), utilisant la radiation K_α de Mo ($\text{MoK}_\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire allant de $\theta_{\text{min}} = 1.7^\circ$ à $\theta_{\text{max}} = 27.6^\circ$, sur un monocristal de dimensions $(0.18 \times 0.09 \times 0.07) \text{ mm}^3$.

L'acquisition de données a été réalisé par l'intermédiaire du programme COLLECT [22]. La mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme SCALEPACK [23]. Le programme DENZO [24] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction et le fichier final contient la liste des intensités des réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), les écarts-types et les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique.

Une correction d'absorption semi empirique, MULTISCAN [25] a été appliquée afin d'améliorer la qualité des données de diffraction.

Sur les 18109 réflexions enregistrées dans le domaine (h :-8→8/k:-13→13/l :-16→ 16), 3572 avec $I > 2 \sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution et l'affinement de la structurale.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le (Tableau II-1) :

Tableau II-1 : Données cristallographiques, conditions et résultats d'affinement:

Formule chimique	(C ₄ H ₆ N ₃ O) ₂ [InCl ₅ (H ₂ O)]
Masse molaire (g/mol)	M _r = 534.32
System cristallin	Triclinique
Group d'espace, N°	P -1 , 2
a(Å)	6.863(1)
b(Å)	10.487(2)
c(Å)	12.765(2)
α(°)	104.608(1)
β(°)	97.998(1)
γ(°)	98.121(1)
V(Å³)	865.3(2)
Z	2
d_{cal} (g/cm³)	2.051
Radiation, Longueur d'onde(Å)	MoK _α , 0.71073
Facteur d'absorption (mm⁻¹)	2.16
Température (K)	295
Dimensions du monocristal (mm³)	0.18 × 0.09 × 0.07
Forme, Couleur	Aiguille, Rouge
Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Limites en θ(°)	θ _{min} = 1.7°, θ _{max} = 27.6°
Limites h,k,l	h = -8→8, k = -13→13, l = -16→16
Réflexions mesurées	18109
Réflexions indépendantes	3933
Réflexions I>2σ(I)	3572
R_{int}	0.032
Affinement : Affinement en F²	
R (%)	0.02
R_w (%)	0.048
GOF	1.07
Nombre de paramètres affinés	214

II-3-2- Résolution et affinement de la structure :

La structure cristalline de ce composé a été résolue par l'intermédiaire de l'interface WinGX [26] à l'aide du programme SIR 2002 [27] grâce auquel on a pu positionner tout les atomes (non hydrogènes) de la structure (In,Cl,N,C,O).

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir des cartes Fourier différence, au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97 [28], ensuite ils ont été placés par calcul géométrique et leurs facteurs d'agitation thermique ont été définis comme isotrope tel que $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(X)$, X étant l'atome parent auquel est lié l'atome d'hydrogène.

A l'exception, les positions atomiques des hydrogènes de la molécule d'eau ont été affinées d'une façon isotrope.

En tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement, nous avons obtenu les facteurs de reliabilité suivants :

$R = 2.33\%$ et $R_w = 4.8\%$ avec un GOF de 1.07

A ce stade de l'affinement aucune densité résiduelle importante n'a été trouvée dans le fourrier différence ($\Delta\rho_{max} = 0.35 \text{ e } \text{Å}^{-3}$)

Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques anisotropes et isotropes, distances inter atomique et angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux de la publication ci-jointe en annexe.

II-4- Description de la structure :

La structure de ce composé hybride est formée d'un réseau cationique et d'un réseau anionique. La cohésion dans le cristal est assuré par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires.

L'édifice cristallin peut être décrit comme une alternance de couches cationiques et anioniques le long de l'axe c

Les couches cationiques se situent à $1/8 ; 3/8 ; 5/8 ; 7/8$ de l'axe c; les couches anioniques viennent s'insérer entre ces couches et se placent à $c=1/4$ et $3/4$ (Figure II-2 et II-3).

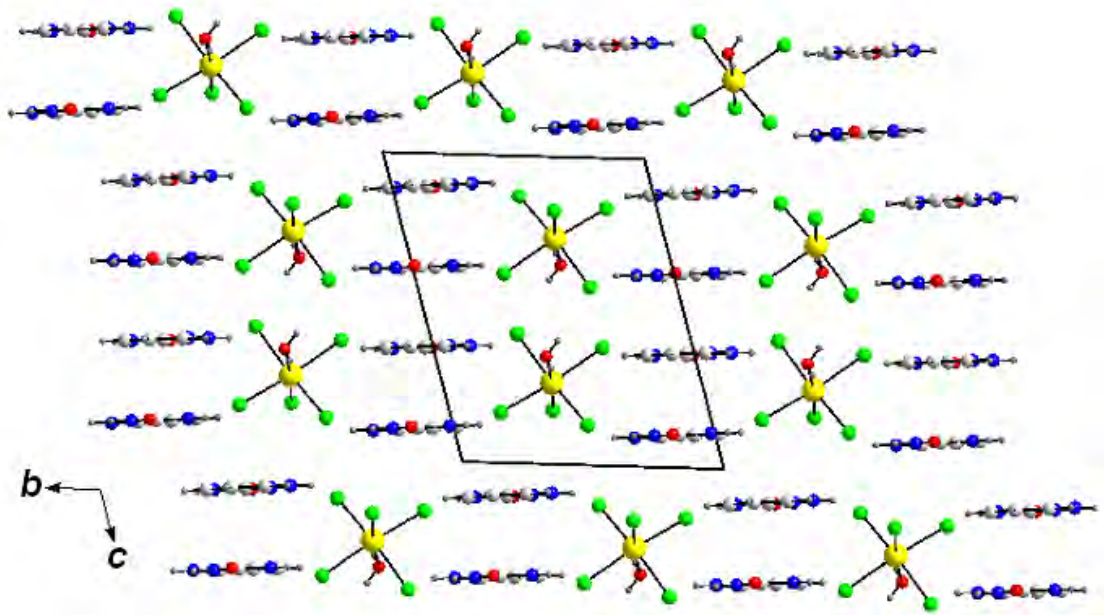


Figure II-2 : Disposition alternée des couches cationiques et anioniques dans la structure

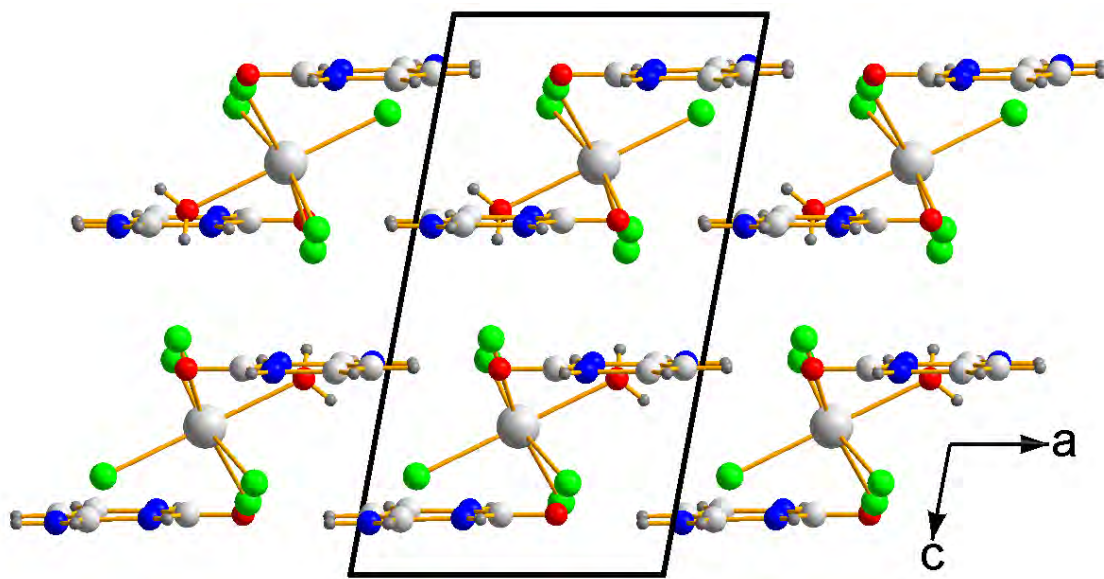


Figure II-3 : Projection de la structure sur la plan (010)

II-4-1- Unité asymétrique :

L'unité asymétrique est formée de deux entités organiques cristallographiquement indépendantes de la cytosine monoprotonée, et une entité minérale, le aquapentachloridoindate(III) (Figure II-4).

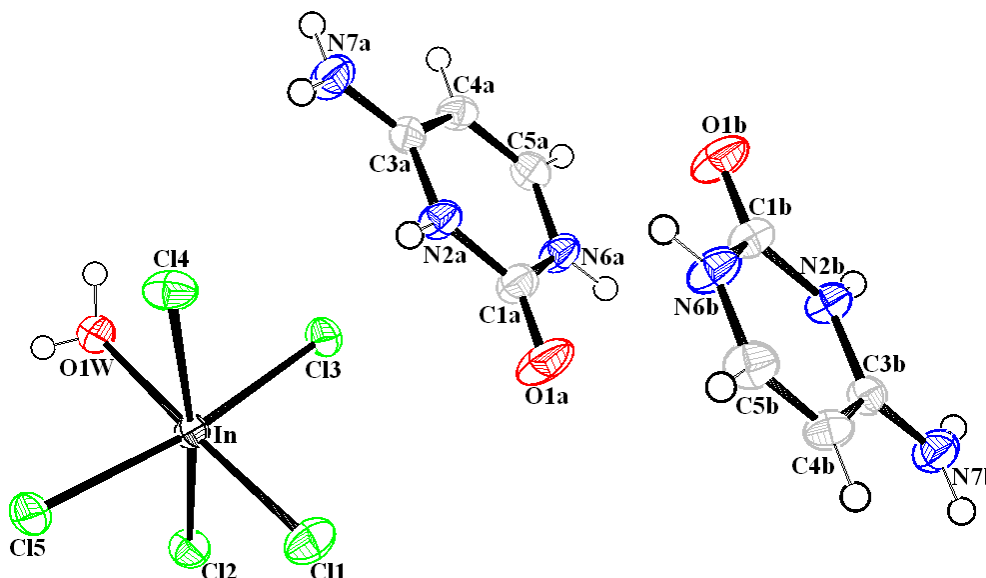


Figure II-4: Unité asymétrique du composé

II-4-2 -La partie anionique :

La partie anionique est formée d'un complexe à base d'indium. L'atome d'indium a un degré d'oxydation 3+, il est six fois coordonné par cinq atomes de chlore et une molécule d'eau (Figure II-5). L'indium se trouve en position générale du groupe d'espace P-1 ; formant ainsi un octaèdre légèrement déformé (Tableau II-2 et II-3), cette déformation du polyèdre est due à l'insertion d'un volume différent concernant la molécule d'eau.

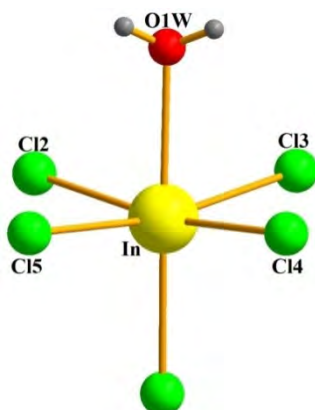


Figure II-5: Environnement octaédrique de l'indium

Tableau II-2 : les distances interatomiques des octaèdres

Atome 1	Atome 2	Distance(Å)
In	Cl1	2.4718 (6)
In	Cl2	2.5155 (6)
In	Cl3	2.4787 (6)
In	Cl4	2.4730 (6)
In	Cl5	2.4720 (6)
In	O1W	2.3776 (15)

Tableau II-3 : les angles de liaisons de l'environnement de l'indium

Atome 1	Atome 2	Atome3	Angle (°)
O1w	In	Cl5	88.65 (4)
O1w	In	Cl4	86.45 (4)
O1w	In	Cl3	80.65 (4)
O1w	In	Cl2	83.91 (4)
Cl1	In	Cl5	95.26 (2)
Cl1	In	Cl4	96.55 (2)
Cl1	In	Cl3	95.42 (2)
Cl1	In	Cl2	93.21 (2)
Cl5	In	Cl4	89.56 (2)
Cl5	In	Cl2	88.07 (2)
Cl4	In	Cl3	89.95 (2)
Cl3	In	Cl2	90.60 (2)
Cl5	In	Cl3	169.296 (17)
Cl4	In	Cl2	170.125 (18)

Les octaèdres se développent sous forme de filament en zigzag deux à deux parallèlement au plan (b, c) (Figure II-6 et II-7)

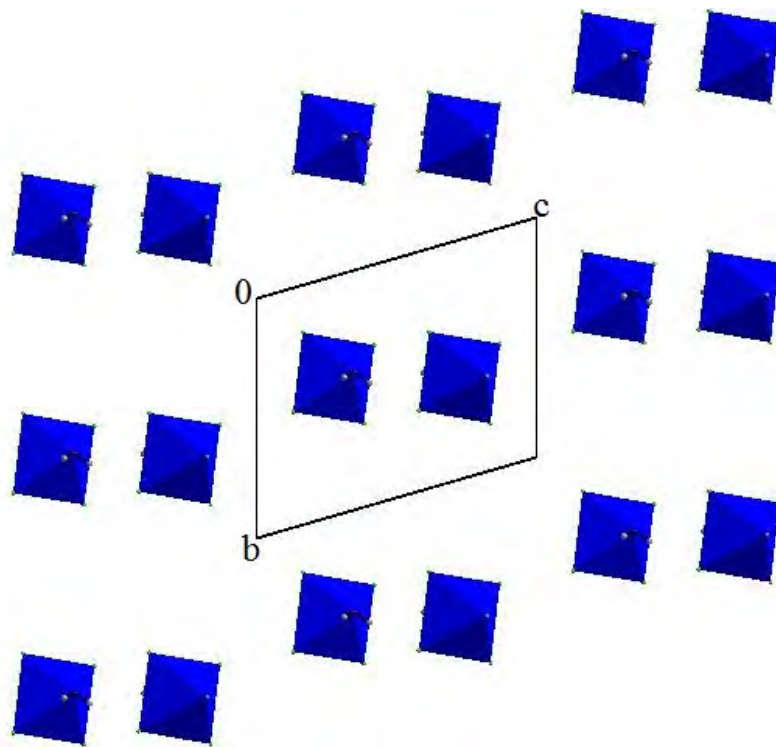


Figure II-6 : Projection des polyèdres $\text{InCl}_5(\text{H}_2\text{O})$ sur le plan (b, c)

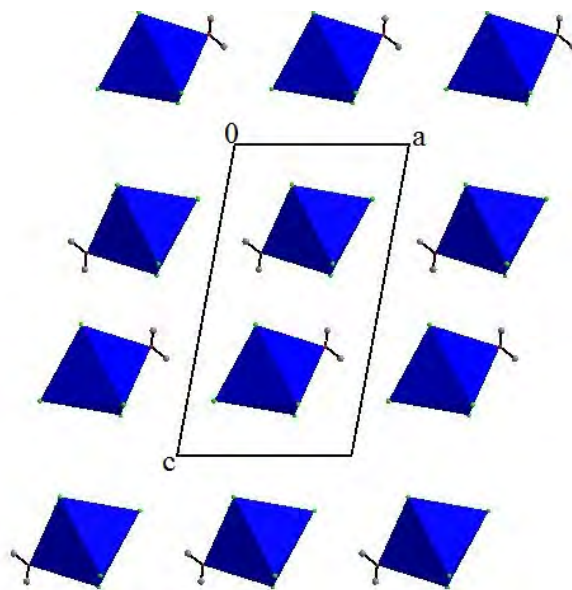


Figure II-7 : Projection des polyèdres $\text{InCl}_5(\text{H}_2\text{O})$ sur le plan (a, c)

II-4-3- La partie cationique :

La partie cationique est formée par deux molécules organiques de la cytosinium cristallographiquement indépendantes, elle présente un système cyclique conjugué d'où la déviation par rapport au plan moyen du radical pyrimidine est représentée dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Déviation des atomes par rapport au plan moyen de cytosinium(A) et (B)

Atomes	Déviation	Atomes	Déviation
C1A	-0.0091 (2)	C1B	-0.0105 (2)
N2A	0.0103 (8)	N2B	0.0098 (7)
C3A	-0.0063 (1)	C3B	-0.0091 (9)
C4A	-0.0054 (1)	C4B	0.0014 (1)
C5A	0.0101 (1)	C5B	0.0037 (3)
N6A	-0.0026 (8)	N6B	0.0007 (9)
O1A	-0.0086 (9)	O1B	-0.0205 (8)
N7A	0.0186 (9)	N7B	-0.0493 (8)

Les valeurs présentées dans ce tableau sont très significatives par rapport à la planéité du cycle. Une grande déviation relative est observée pour les deux atomes d'azote N7A et N7B par rapport au plan du cycle (A) et (B) respectivement.

L'entité cationique se déploie sous forme de couches intercalées les unes par rapport aux autres parallèlement au plan (001) (Figure II-8).

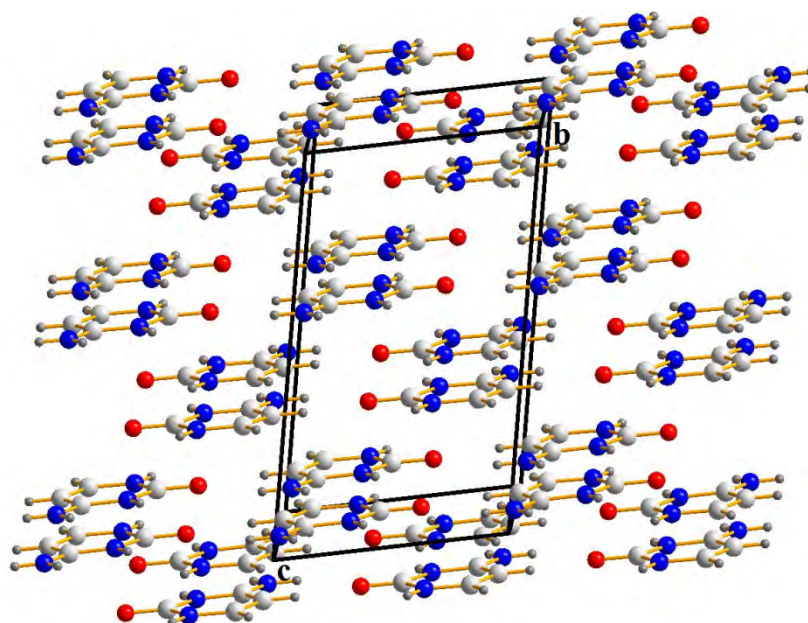


Figure II-8 : Développement des couches des cations parallèlement au plan (100)

La figure II-9 montre que les entités cytosinium s'enchaînent en zigzag quatre à quatre parallèlement au plan (100) le long de l'axe c.

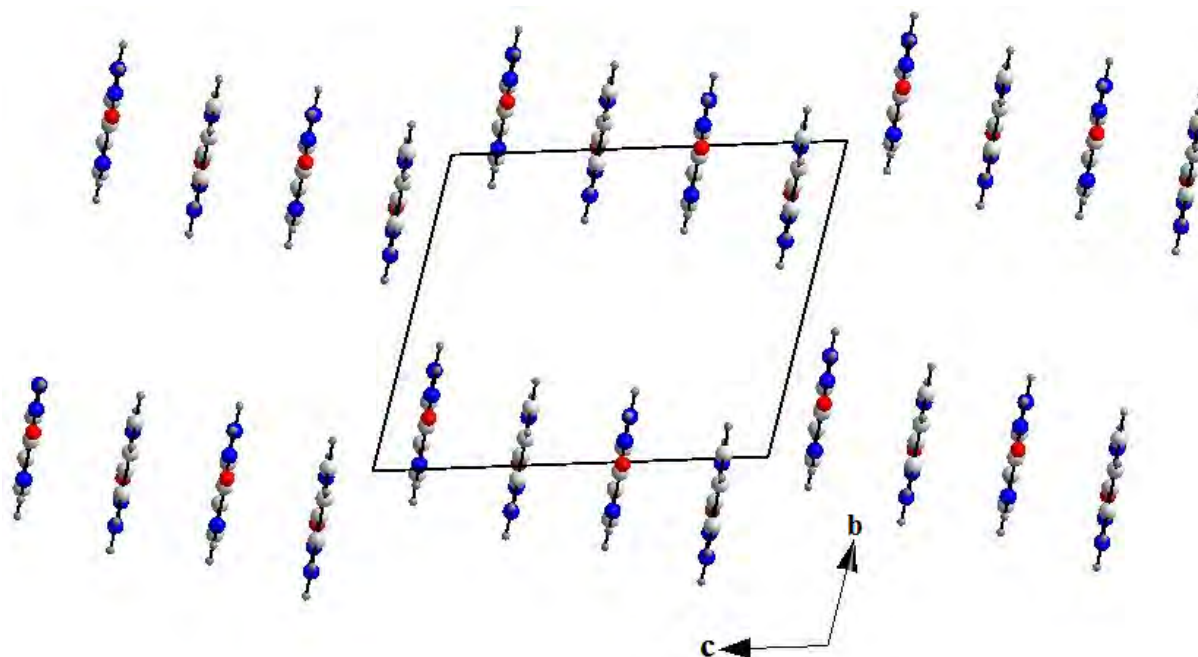


Figure II-9 : Projection des cations sur le plan (b, c)

II-5-Les liaisons hydrogène :

II-5-1-Types de liaisons hydrogène :

II-5-1-a Liaison cation-cation :

Pour ce type de liaisons, on a deux interactions intermoléculaires N7-H7...O1 et C4-H4...O1, le cation joue le rôle d'un donneur par deux liaisons covalentes de type N-H et C-H, et le rôle d'accepteur par l'atome d'oxygène (Figure II-10)

Cette interaction est légèrement forte (Tableau II-5), elle se développe sous forme de chaîne parallèlement à l'axe a à $c=1/8, 3/8, 5/8, 7/8$ (Figure II-11).

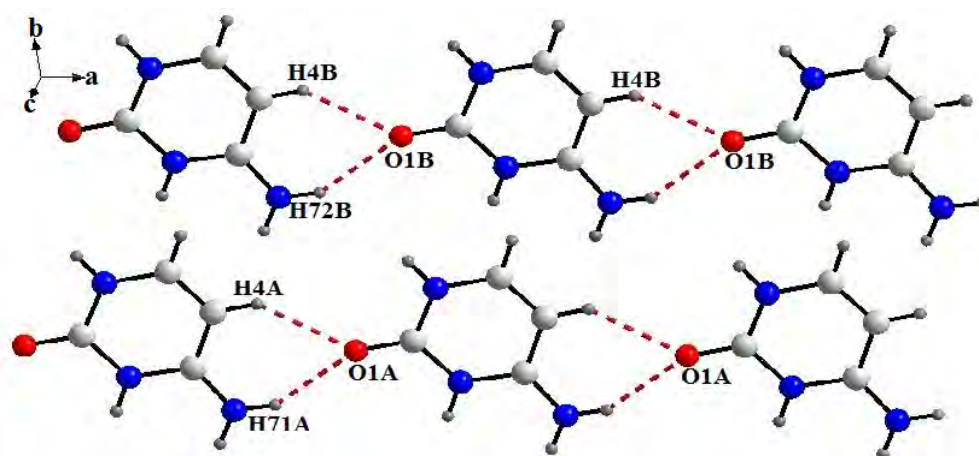


Figure II-10 : Vue en perspective d'une couche.

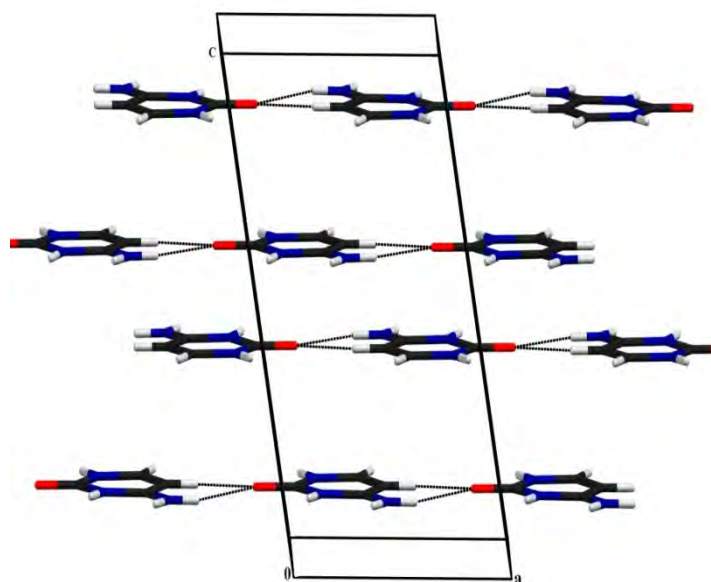


Figure II-11 : Enchaînement en enfilade des liaisons hydrogènes de type cation-cation.

Les liaisons hydrogènes de type cation-cation forment des chaînes qu'elles déploient le long de l'axe *a* formant des cycles (Rings) qui assurent la cohésion entre deux cations successifs ; ces liaisons intermoléculaires ont un motif noté R chacun contient six atomes et on les note $R^1_2(6)$ selon la théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène de Bernstein [29-30] (Figure II-12).

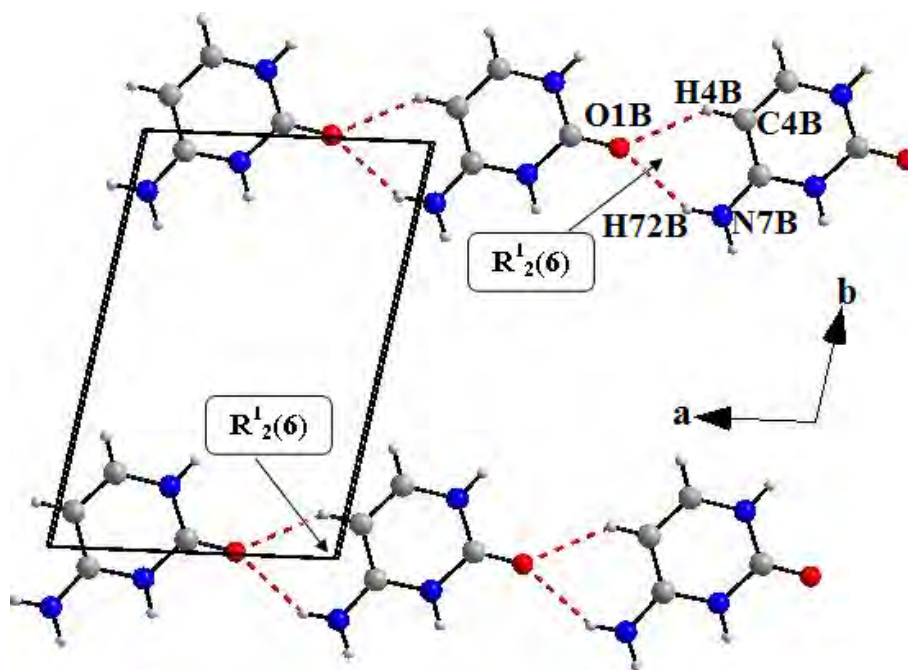


Figure II-12: Développement des liaisons hydrogènes cation-cation sous forme de cycles le long de l'axe *a*

Tableau II-5 : Liaisons hydrogène cation-cation.

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
<i>C4A-H4A...O1A(i)</i>	0.9300	2.3000	3.068 (3)	140.00
<i>C4B-H4B...O1B(ii)</i>	0.9300	2.2800	3.051(3)	140.00
<i>N7A-H72A...O1A(i)</i>	0.8600	2.1900	2.965(3)	150.00
<i>N7B-H72B...O1B(ii)</i>	0.8600	2.2200	2.987(3)	149.00

Codes de symétrie : (i)*x-1,y,z* (ii)*x+1,y,z*

II-5-1-b-Liaisons cation-anion :

Les atomes d'azote (N2, N6 et N7) de la cytosinium s'engagent à des interactions intermoléculaires avec les ligands de l'indium à savoir les atomes du chlore et l'atome

d'oxygène de la molécule d'eau de l'entité anionique tant que donneur, afin d'assurer la cohésion entre les deux entités organique et inorganique.

L'ion aquapentachloridoindate(III) est entouré de quatre entités cytosinium, suite à l'existence de six interactions intermoléculaires de type N-H...O et N-H...Cl (Figure II-13).

On remarque que parmi les quatre entités cationiques il y a deux qui s'engagent dans deux liaisons hydrogène, par contre les deux autres participent par une seule interaction intermoléculaire (Figure II-13).

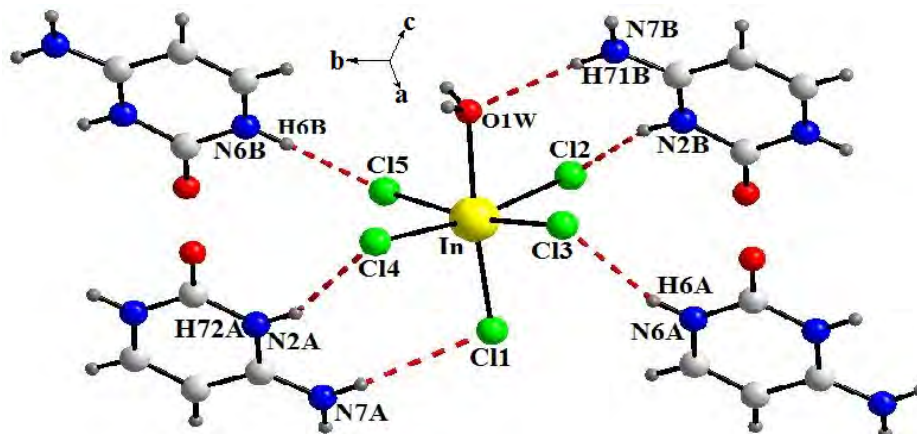


Figure II-13 : Les différentes interactions intermoléculaires de l'anion

Pour ce qu'il concerne ce type de liaisons hydrogènes (cation-anion) nous pouvons les définir dans le réseau comme des couches bidimensionnelles assurant le lien entre la double chaîne cationique et la chaîne anionique à $c=1/4$ et $3/4$ (Figure II-14)

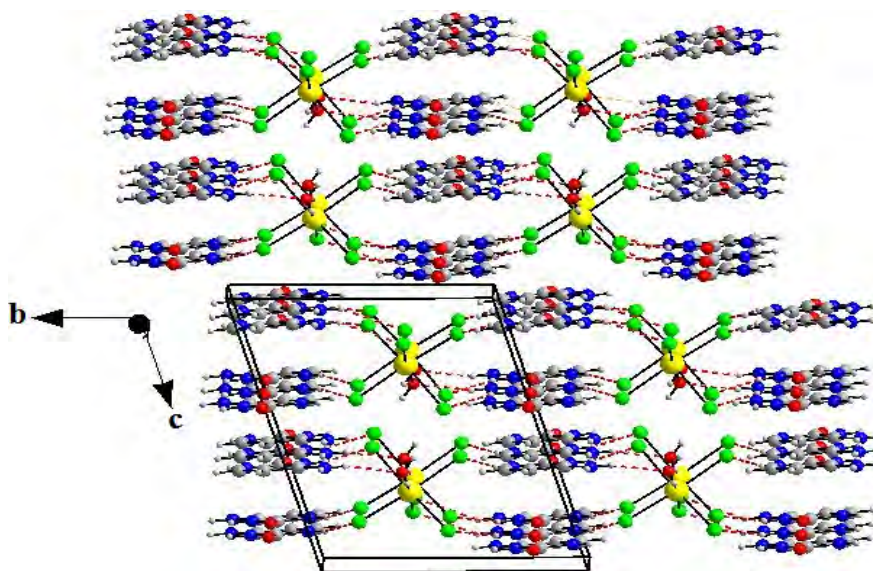


Figure II-14: Vue en perspective des couches bidimensionnelles des liaisons hydrogène cation-anion

On constate ainsi que les anions jouent le rôle d'accepteurs par ces atomes de chlore et d'oxygène, et les cations contribuent à ces interactions intermoléculaires par ces atomes d'azote tant que des donneurs.

Selon la théorie des modèles de liaisons hydrogène on possède dans ce réseau un motif fini noté D, et un autre noté R pour les cycles $R_2^2(8)$. (Figure II-15)

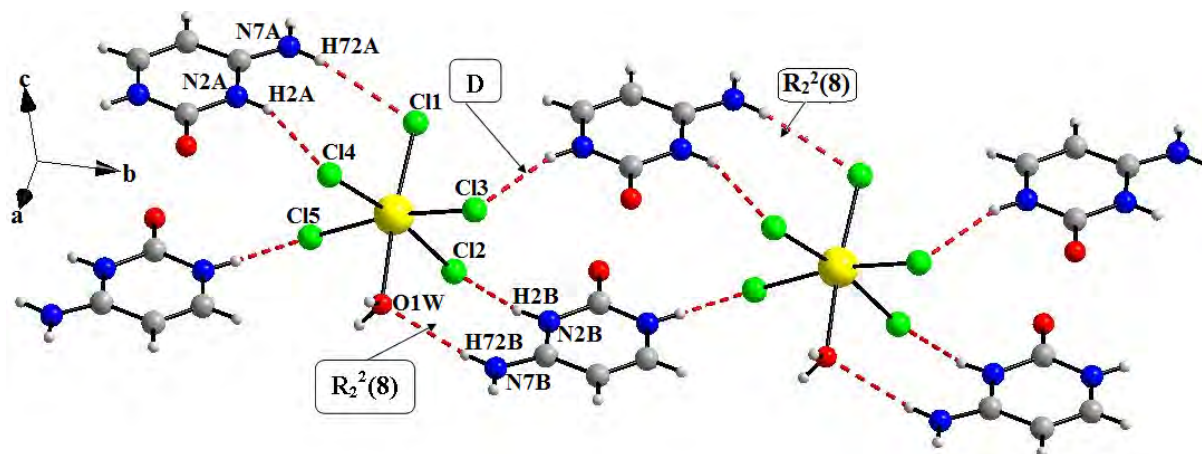


Figure II-15: Les motifs de liaisons hydrogènes de type cation-anion.

Les valeurs numériques de ces interactions sont consignées dans le Tableau II-6 :

Tableau II-6 : Liaisons hydrogène cation-anion

$D-H...A$	$D-H$ (Å)	$H...A$ (Å)	$D...A$ (Å)	$D-H...A$ (°)
$N2A-H2A... Cl4(i)$	0.8600	2.4100	3.2185(18)	156.00
$N2B-H2B... Cl2(ii)$	0.8600	2.4700	3.2775(18)	157.00
$N6A-H6A... Cl3(ii)$	0.8600	2.3700	3.2104(17)	164.00
$N6B-H6B... Cl5(i)$	0.8600	2.3800	3.2160(18)	163.00
$N7A-H72A... Cl1(i)$	0.8600	2.6900	3.471(2)	152.00
$N7B-H71B... O1W(ii)$	0.8600	2.3800	3.226(3)	168.00

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

II-5-1-c-Liaisons anion-anion :

Pour ce type de liaison, on a deux interactions intermoléculaires O1w-H1w ...Cl1 et O1w-H2w... Cl2. L'anion joue le rôle d'un donneur par la liaison covalente O-H et le rôle d'accepteur par l'atome du chlore (Figure II-16)

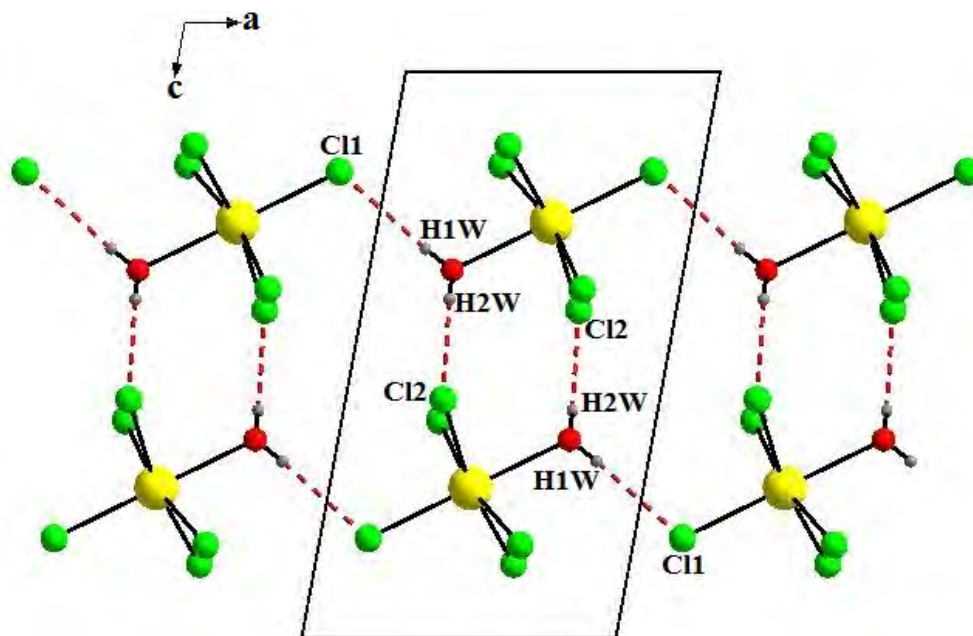


Figure II-16 : Enchaînement des anions via la liaison hydrogène Ow-H...Cl.

Le réseau de liaisons hydrogènes de type anion-anion de cette structure est défini comme une alternance des chaînes liés en deux les unes avec les autres le long de l'axe a de la maille via des interactions intermoléculaires formant des cycles qui ont un degré de 8 et de 12 atomes, on les note $R_2^2(8)$ et $R_4^4(12)$ respectivement, et des chaînes notés $C_1^1(4)$. (Figure II-17 et II-18).

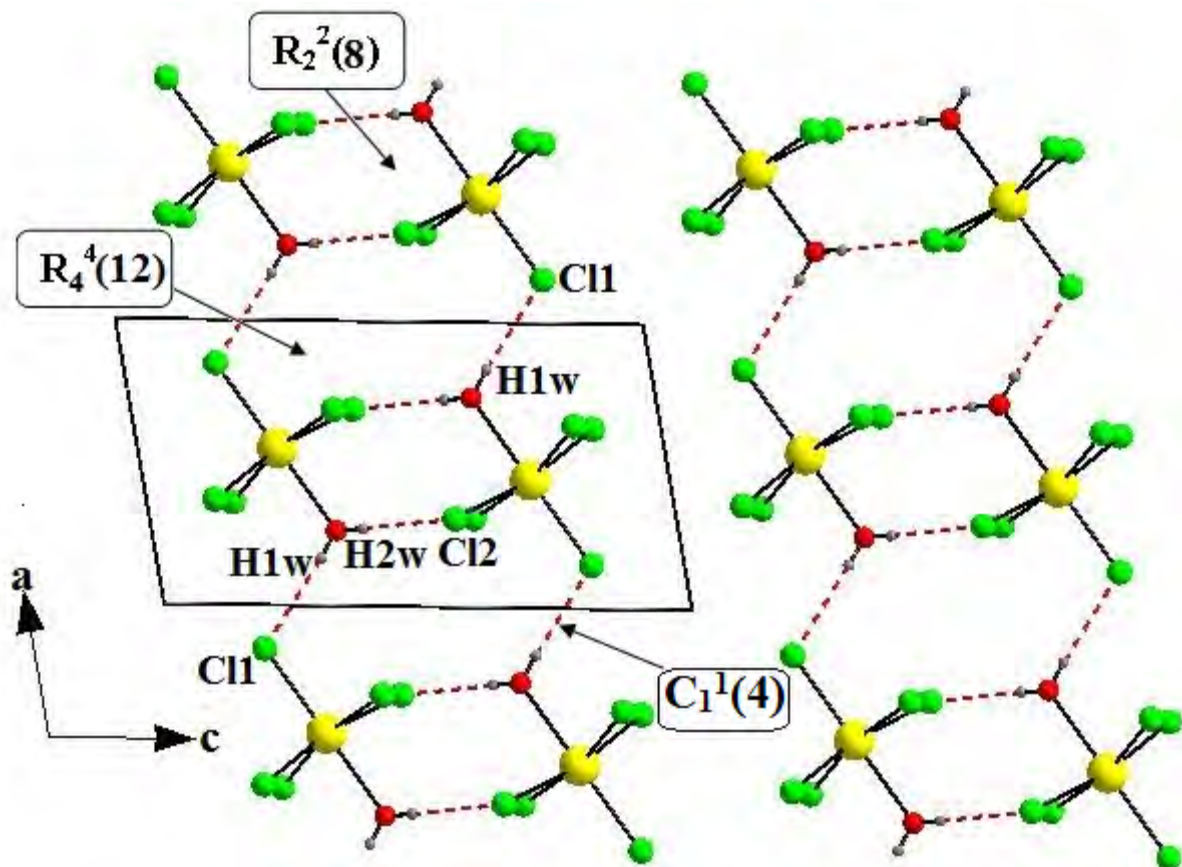


Figure II-17 : Les motifs de liaisons hydrogènes de type anion-anion.

II-6-Environnement des différentes entités :

Une étude détaillée des liaisons hydrogène est établie afin de voir l'environnement de chaque entité cationique et anionique.

II-6-1-Analyse de l'anion :

L'anion est entouré de quatre cations cytosinium (2B et 2A) formant six interactions dont cinq de type N-H...Cl et une de type N-H...Ow, et de trois autres molécules d'anion (complexe $[SnCl_5(H_2O)]^{2-}$) formant ainsi trois interactions intermoléculaires de type Ow-Hw...Cl, deux liaisons autant que donneur et la troisième autant qu'accepteur (Figure II-18).

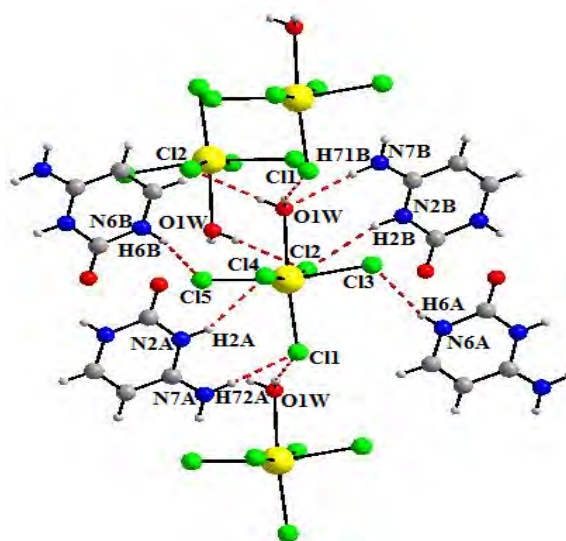


Figure II-18 : Environnement de l'anion

Tableau II-7 : Liaisons hydrogène de l'anion aquapentachloridoindate(III) :

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1w-H1w...Cl1(i)	0.80(3)	2.52(3)	3.3033(17)	167(2)
O1w-H2w...Cl2(ii)	0.78(3)	2.49(3)	3.2667(18)	174(3)
N2A- H2A...Cl4(iii)	0.8600	2.4100	3.2189(19)	156.00
N2B- H2B...Cl2(v)	0.8600	2.4700	3.2775(19)	157.00
N6A- H6A...Cl3(v)	0.8600	2.3800	3.211(2)	164.00
N6B-H6B...Cl5(iii)	0.8600	2.3800	3.217(2)	164.00
N7A- H71A...Cl1(iii)	0.8600	2.6900	3.471(2)	152.00
N7B-H71B... O1w(v)	0.8600	2.3800	3.225(3)	168.00

Codes de symétrie : (i)x-1,y ,z (ii)-x+2,-y+1,-z+3,(iii)-x+2,-y+1,-z+2 (v)-x+2,-y,-z+2

II-6-2-Analyse des cations :

II-6-2-a- Cation A

Chaque cations (A) dans la structure présente sept interactions moléculaires, dont trois avec deux molécules d'anion via des liaisons hydrogènes de type : (N-H...Cl) ou le cation dans ce cas joue le rôle d'un donneur avec la liaison N-H, et quatre avec deux autres cations via des liaisons hydrogènes de type : (N-H...O et C-H...O), dont deux le cation contribue avec l'atome d'oxygène autant que accepteur, et les deux autres via les liaisons C-H et N-H autant que donneur (Figure II-19).

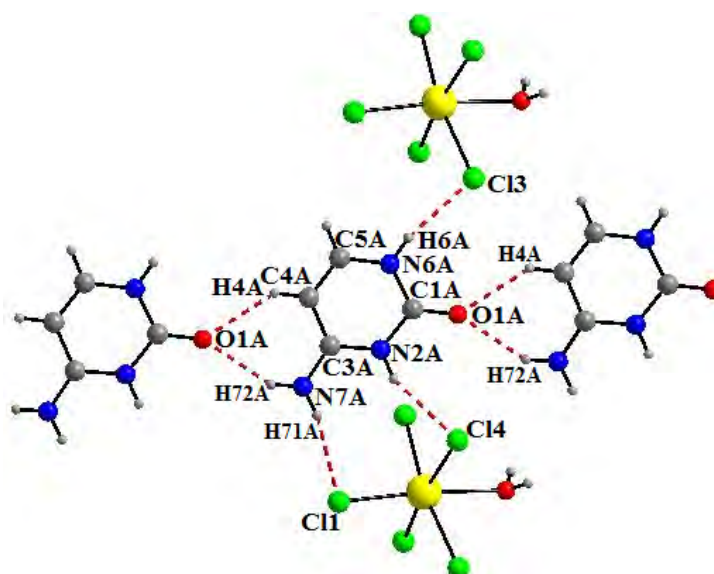


Figure II-19 : Liaisons hydrogène engagées par le cation (A).

Tableau II-8 : Liaison hydrogène du cation(A) cytosinium

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
<i>C4A-H4A... O1A(i)</i>	0.9300	2.3000	3.065(3)	140.00
<i>N6A-H6A... Cl3(ii)</i>	0.8600	2.3800	3.211(2)	164.00
<i>N2A-H2A... Cl4(iii)</i>	0.8600	2.4100	3.2189(19)	156.00
<i>N7A-H7A1... Cl1(iii)</i>	0.8600	2.6900	3.471(2)	152.00
<i>N7A-H7A2... O1A(i)</i>	0.8600	2.1900	2.964(3)	150.00

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

II-6-2-b- Cation B

Chaque cation(B) dans la structure présente sept interactions moléculaires, dont quatre avec deux autres cation (B) de type : N-H...O et C- H...O (où le cation (B) joue le rôle d'un donneur par la liaison covalente de N-H et C-H, et le rôle d'accepteur par l'atome d'oxygène), et trois autres interactions avec deux molécules d'aquapentachloroindium de type : N-H...Cl et N-H...Ow ou le cation joue seulement le rôle d'un donneur par la liaison N-H (Figure II-20).

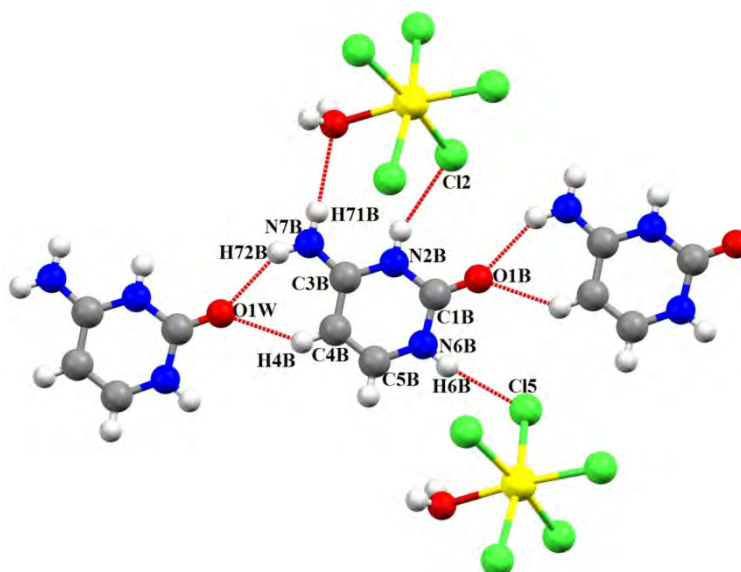


Figure II-20 : Liaisons hydrogène engagées par le cation (B)

Tableau II-9 : Liaison hydrogène du cation(B) cytosinium

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
<i>C4B-H4B... O1B(i)</i>	0.9300	2.2800	3.051(3)	140.00
<i>N6B-H6B... Cl5(ii)</i>	0.8600	2.3800	3.217(2)	164.00
<i>N2B-H2B... Cl2(iii)</i>	0.8600	2.4700	3.2774(18)	157.00
<i>N7B-H71B... O1W(iii)</i>	0.8600	2.3800	3.226(4)	168.00
<i>N7B-H72B... O1B(i)</i>	0.8600	2.2200	2.987(3)	149.00

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

II-7- Conclusion :

Au cours de cette partie de travail, nous avons synthétisé un nouveau composé hybride à base d'indium et de base azoté, de formule $[\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}_3]_2^+ [\text{InCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, ayant comme cation organique la cytosinium et un anion minéral le aquapentachloridoindate(III). Il cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace P-1.

La structure de ce composé peut être décrite par une alternance de couches de cytosinium et de polyèdres $[\text{InCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ qui s'alternent parallèlement au plan (b, c).

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires montre d'une part, qu'il existe des liaisons hydrogène moyennes de type N-H...O, N-H...Cl et OW-H...Cl ; et faibles de type C-H...O, entre cation-cation, cation-anion et anion-anion ; d'autre part la structure est très riche en liaisons hydrogène, elle présente 12 liaisons hydrogène, dans l'ensemble de ces interactions intermoléculaires ont des motifs de liaison sous forme des cycles (rings) à huit et douze atomes entre anion-anion, cation-cation et cation-anion.

La cohésion du cristal est assurée par un système de couches bidimensionnels de liaisons hydrogène. et la jonction entre les couches est renforcé par des interactions faibles de Van Der Waals.

Bibliographie :

- [1] Cherouana, A. thèse d'état 2004, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine.
- [2] Hillgeris, E. C. & Lippert, B. (1994). *Acta Cryst.* C50, 670-671.
- [3] Fialho De Assis, E., Howie, A. & Wadell, L. (1996). *Acta Cryst.* C52, 955-957.
- [4] Cassellato, U., Graziani, R., Martelli, M. & plazzogna, G. (1995). *Acta Cryst.* C51, 2293-2295.
- [5] Valle, G., Ettore, R. & Peruzzo, V. (1995). *Acta Cryst.* C51, 2273-2275.
- [6] Parabakaran, P., Murugesan, S., Muthiah, P. T., Bocelli, G ; & Righi, L. (2001). *Acta Cryst.* E57, o933-o936.
- [7] Neil, S. M., (1977). *Acta Cryst.* B33, 1079-1082.
- [8] Cherouana, A., Benali-Cherif, N & Bendjeddou, L. (2003). *Acta Cryst.* E59, o180-o182.
- [9] Casellato, U., Ettore, R. & Graziani, R., (1993). *Acta Cryst.* C49, 956-957.
- [10] Bourne, P. E. & Taylor, M. R. (1983). *Acta Cryst.* C39, 430-432.
- [11] Ogawa, K., Nishitani, K., Fujiwara, T., Shirotake, S. & Tomita, K.-L. (1979). *Acta Cryst.* B35, 965-967
- [12] Fujinami, F., Ogawa, K., Arakawa, Y., Shirotake, S., Fujii, S. & Tomita, K.-I. (1979). *Acta Cryst.* B35, 968-970.
- [13] Bagieu-Beucher, M. (1990). *Acta Cryst.* C46, 238-240.
- [14] Bouacida, S., Merazig, H., Bghidja, A., Bghidja, C. (2005). *Acta Cryst.* E61, m2072-m2074.
- [15] Dreyfus, M., Bensaude O., Dodin G. & Dubois J. E. (1976), *Journal of the American Chemical Society* 98(20) , 6338-6349 .
- [16] Denis, A., Gilbert, M. (1968), *Theoretica Chimica Acta* , 11(1) , 31-37
- [17] Gotoh, K., Ishikawa, R. & Ishida, H. (2006) . *Acta Cryst.* E62, o4738-o4740.
- [18] Smith, g., Wermuth, U. D. & Healy, P. C. (2005). *Acta Cryst.* C61, o555-o558.

- [19] Bouchouit, K., Benali-Cherif, N., Dahoui, S., Bendeif, E. & Lecomte, C. (2005), *Acta Cryst.* E61, o2755-o2757.
- [20] Cerouana, A., Bouchouit, K., bendjeddou, L. & Benali-cherif, N. (2003), *Acta Cryst.* E59, o983-o985.
- [21] Bagieu-Beucher, M. (1990), *Acta Cryst.* C46, 238-240.
- [22] Nonius (1998) . KappaCCD Server Software. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [23] Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997), *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography, Part A*, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307-326. New York: Academic Press .
- [24] Blessig, R., H. (1995), *Acta Cryst.* A51, 33-38.
- [25] Farrugia, L., J. (1997), *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- [26] Farrugia, L., J. (1999), *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838 .
- [27] Burla, M.C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G.L. Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2003), *J. Appl. Cryst.* 36, 1103.
- [28] Sheldrick, G. M. (2008), *Acta Cryst.* A64, 112-122.
- [29] Bernstein, J., Davis, R.E., Shimoni, L. & Chang, N.L. (1995), Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph-set analysis in crystals. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 34: 1555-73.
- [30] Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* B46, 256--262.

Chapitre III

Synthèse et étude structurale du composé :

**Tris(piperazine-1,4-dium)
bis[hexachloridoindate(III)]
tetrahydrate**

III-1- Introduction :

La pipérazine est un composé organique constitué d'un cycle saturé à six atomes contenant deux atomes d'azote en positions opposées. La pipérazine se présente sous forme de petits cristaux déliquescents. Des études de diffraction électronique montrent que cet hétérocycle préfère une conformation chaise avec des longueurs de liaisons C-C et C-N sont respectivement de 1,54 Å et 1,46 Å, et des angles C-C-N 110° et C-N-C 109°. Les liaisons N-H favorisent la position équatoriale. La pipérazine se comporte comme une amine secondaire, elle est considérée comme une base faible ($pK_a = 9,8$), en raison de l'effet inductif du second hétéroatome. La synthèse commerciale de la pipérazine est réalisée à partir de 2-aminoéthanol en présence du NH_3 à 150-220° C et 100-200 bar, ou bien de l'éthylènediamine et l'oxirane[1].

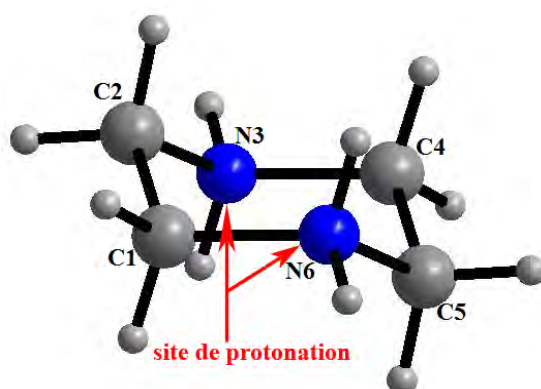


Figure III-1: Disposition alternée des couches

La synthèse par voie humide des composés hybrides à base de pipérazine et de chlorure d'indium a donné un nouveau composé hybride qui est le Tris(piperazine-1,4-diium) bis[hexachloridoindate(III)] tétrahydrate.

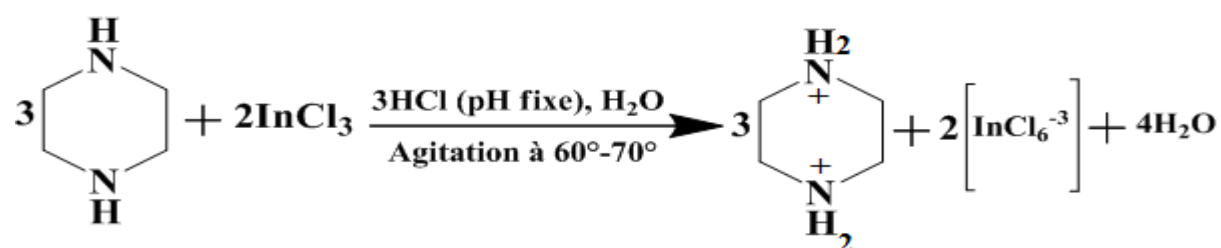
Une recherche bibliographique a mis en évidence quelques composés à base de pipérazine protonée (le cas de notre composé) qui sont : 1-(4-Chlorophenyl)piperazine-1,4-diium tetrachloridozincate(II) monohydrate [2], Piperazine-1,4-diium bis(3,5-dicarboxybenzoate) [3], Piperazine-1,4-diium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato- k^3O^2, N, O^6) cobaltate(II)tétrahydrate [4], Piperazine-1,4-diium bis(2-carboxy-1Hpyrazole-4-carboxylate) tétrahydrate [5], Piperazine-1,4-diium pyridine-2,3-dicarboxylate méthanol monosolvate [6], Piperazine-1,4-diium bis(perchlorate)dihydrate [7], Piperazine-1,4-diium bis[tetrachloridoaurate(III)] dihydrate [8], Piperazine-1,4-diium Dihydrogendiphosphate [9], Piperazine-1,4-diium-2,4-dinitrophenolate-water(1/2/2) [10], (R)-2-Methylpiperazine-1,4-diium

diaquatetrachloridoferrate(II) [11], 1-(2,5-Dimethylphenyl) piperazine-1,4-dium tetrachloridozincate monohydrate [12].

II-2- Partie expérimentale :

Le Tris(piperazine-1,4 bis[hexachloridoindate(III)] tetrahydrate a été préparé à partir d'une quantité de trichlorure d'indium dissoute dans l'eau bi distillé avec une quantité trois fois équivalente de la pipérazine dans un milieu aqueux acidifié par de l'acide hydrochlorique. Après une semaine d'évaporation lente à la température ambiante des cristaux sous forme d'aiguilles incolores sont formés.

Le schéma réactionnel de la synthèse est présenté ci-dessous :



II-3- Etude cristallographique :

II-3-1- Enregistrement des intensités :

L'enregistrement de données a été réalisé sur un diffractomètre à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD (Charged Coupled Device), utilisant la radiation K_α de Mo ($\text{MoK}_\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire allant de $\theta_{\min} = 2.91^\circ$ à $\theta_{\max} = 27.485^\circ$, sur un monocristal de dimensions $(0.15 \times 0.06 \times 0.05) \text{ mm}^3$.

L'acquisition de données a été réalisée par l'intermédiaire du programme COLLECT [13]. La mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme SCALEPACK [14]. Le programme DENZO [15] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction et le fichier final contient la liste des intensités des réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), les écarts σ -types et les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique.

Une correction d'absorption semi empirique, MULTISCAN [16] a été appliquée afin d'améliorer la qualité des données de diffraction.

Sur les 7414 réflexions enregistrées dans le domaine (h : -8 → 10 / k : -13 → 13 / l : -15 → 15), 3293 avec $I > 2 \sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution structurale.

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats d'affinement sont présentés dans le (Tableau III-1) :

Tableau III-1 : Données cristallographiques, conditions et résultats d'affinement:

Formule chimique	(C ₄ H ₁₂ N ₂) ₃ [InCl ₆] ₂ ·4H ₂ O
Masse molaire (g /mol)	M _r = 495.79
System cristallin	Triclinique
Group d'espace, N°	P -1(2)
a(Å)	7.9267(3)
b(Å)	10.0940(3)
c(Å)	11.8265(5)
α(°)	89.7800(10)
β(°)	89.6340(10)
γ(°)	73.087(2)
V(Å³)	905.31(6)
Z	2
d_{cal} (g /cm³)	1.819
Radiation	MoK _α
Longueur d'onde(Å)	0.71073
Facteur d'absorption (mm⁻¹)	2.188
Température (K)	295(2)
Dimensions du monocristal (mm³)	(0.15 x0.06 x 0.05)
Forme	Aiguille
Couleur	Transparente
Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Limites en θ(°)	θ _{max} = 27.47°, θ _{min} = 3.18°
Limites h, k, l	h = -8→10 k = -13→13 l = -15→15
Réflexions mesurées	7414
Réflexions indépendantes	4131
Réflexions I>2σ(I)	3293
R_{int}	0.024
Affinement : Affinement en F²	
R (%)	0.030
R_w (%)	0.0633
GOF	1.091
Nombre de paramètres affinés	163

III-3-2- Résolution et affinement de la structure :

La structure cristalline de ce composé a été résolue par l'intermédiaire de l'interface WinGX [17] à l'aide du programme SIR 2002 [18] grâce auquel on a pu positionné tout les atomes de la structure (In, Cl, N, C, O).

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir des cartes Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97 [19], ensuite ils ont été placés par calcul géométrique et leur facteur d'agitation thermique à été défini comme isotrope tel que $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(X)$, X étant l'atome parent auquel est lié l'atome d'hydrogène. Sauf pour les positions atomiques des hydrogènes de la molécule d'eau qui ont été affinées et leurs facteurs d'agitation thermique ont subi la même contrainte que les autres atomes d'hydrogène.

En tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement, nous avons obtenu les facteurs de reliabilité suivants :

R = 3% et $R_w = 6,33\%$ avec un GOF de 1.091.

A ce stade de l'affinement aucune densité résiduelle importante a été trouvée dans la fourrier différence résiduelle ($\Delta\rho_{max} = 0.61 e \text{ \AA}^{-3}$).

Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques anisotropes, distances inter atomique et angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux de la publication ci-jointe en annexe.

III-4- Description de la structure :

La structure de ce composé hybride est formée des cations, des anions et des molécules d'eau. La cohésion dans le cristal est assuré par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires.

L'édifice cristallin peut être décrit comme une alternance de couches cationiques et anioniques le long de la rangée [011], en plus des molécules d'eau.

Les couches cationiques se développent le long de deux axes b et c. Sur l'axe b les cations se trouvent à 1/2 et sur l'axe c à 1/4 et 3/4. Les molécules d'eau se trouvent coincées en sandwich entre les cations (Figure III-2 et III-3).

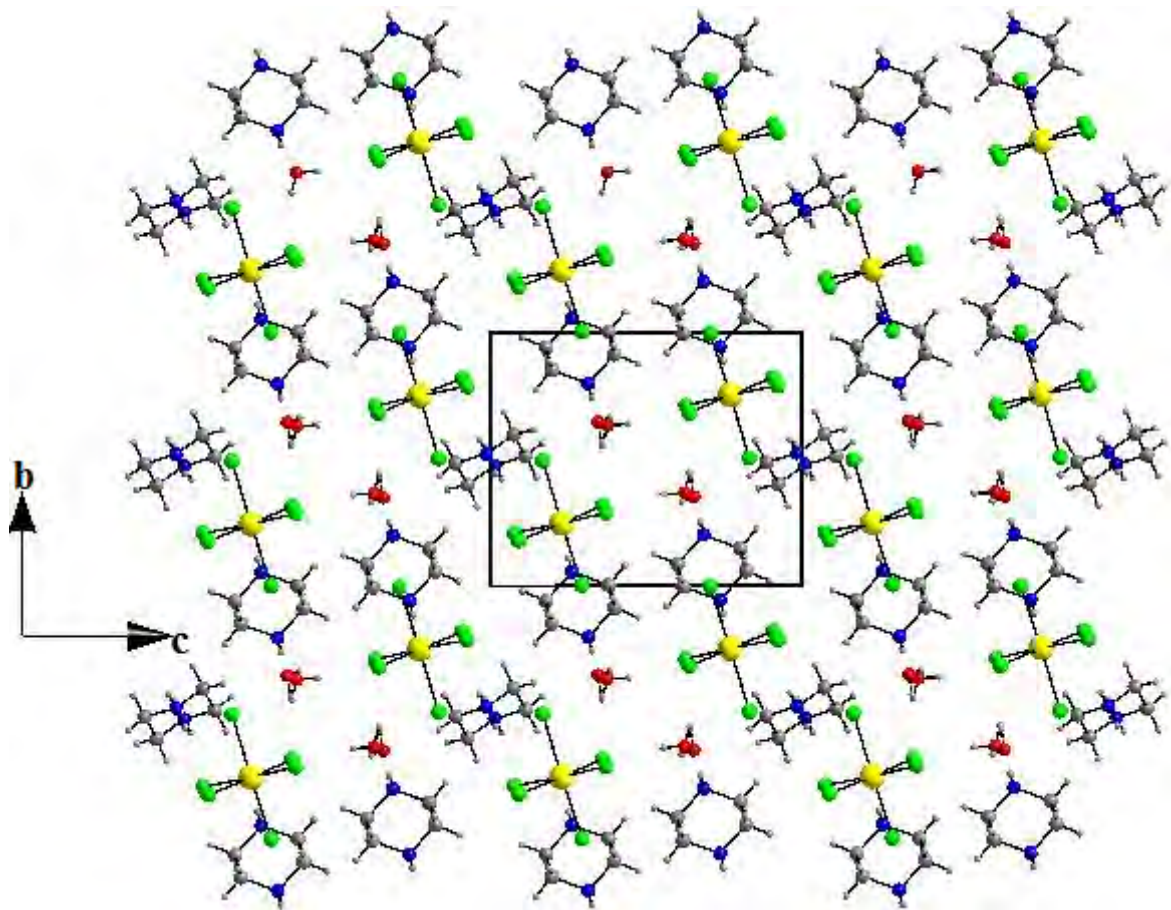


Figure III-2: Disposition alternée des couches cationiques et anioniques dans la structure.

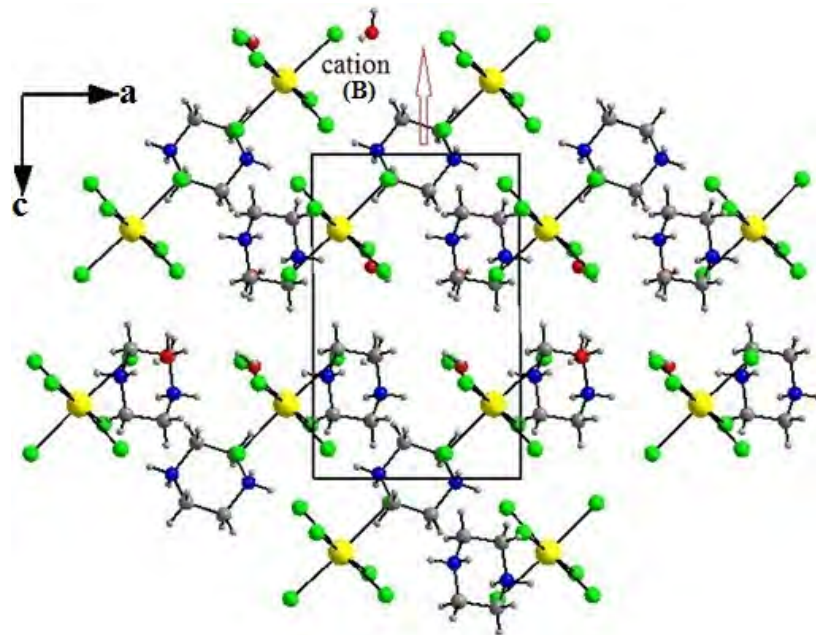


Figure III-3: Projection de la structure sur le plan (010)

III-4-1- Unité asymétrique :

L'unité asymétrique de ce composé est formée d'un anion minéral InCl_6 , de un et demi molécules organiques (A et B) chacun de ces derniers est protoné deux fois, et de deux molécules d'eau. L'un de ces deux cycles organiques noté (B) est sur un centre d'inversion, donc on voit que la moitié dans l'unité asymétrique, (Figure II-4).

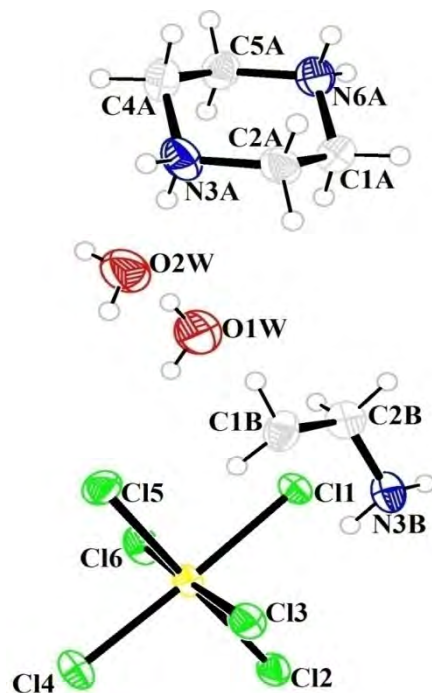


Figure III-4: ORTEP de l'unité asymétrique du composé
Tri pipérazinium bis hexachloridoindate tétrahydraté

III-4-2 -La partie anionique :

La partie anionique est formée par un complexe à base d'indium. L'atome d'indium a un degré d'oxydation 3+, il est six fois coordonné par six atomes de chlore (Figure III-5).

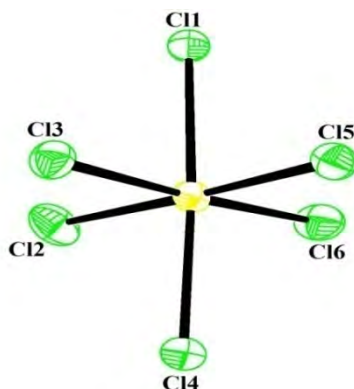


Figure III-5 : Environnement de l'indium

Les ions InCl_6^{3-} forment des octaèdres quasi réguliers avec des distances et des angles conformes avec ceux trouvés dans la bibliographie

Tableau III-2 : Les distances In-Cl dans les octaèdres $[\text{InCl}_6]^{3-}$.

Atome1	Atome2	Distance (Å)
In	Cl1	2.5167(7)
In	Cl2	2.5520(9)
In	Cl3	2.5326(8)
In	Cl4	2.4959(7)
In	Cl5	2.5081(9)
In	Cl6	2.5083(9)

Tableau III-3 : Les angles de liaisons dans les octaèdres $[\text{InCl}_6]^{3-}$.

Atome1	Atome2	Atome3	Angle(°)
Cl1	In	Cl2	89.03(2)
Cl1	In	Cl3	89.04(2)
Cl1	In	Cl5	90.18(3)
Cl1	In	Cl6	88.87(3)
Cl2	In	Cl3	87.34(3)
Cl2	In	Cl4	87.69(3)
Cl2	In	Cl6	94.98(3)
Cl3	In	Cl4	89.55(3)
Cl3	In	Cl5	89.41(3)
Cl4	In	Cl5	93.02(3)
Cl4	In	Cl6	92.66(3)
Cl5	In	Cl6	88.24(3)

Les octaèdres InCl_6 se développent le long de la direction de la rangée $[011]$ (Figure III-6), ils se trouvent à $1/4$ de b (ou à $3/4$ de c) et à $3/4$ de b (ou $1/4$ de c) (Figure III-6 et III-7).

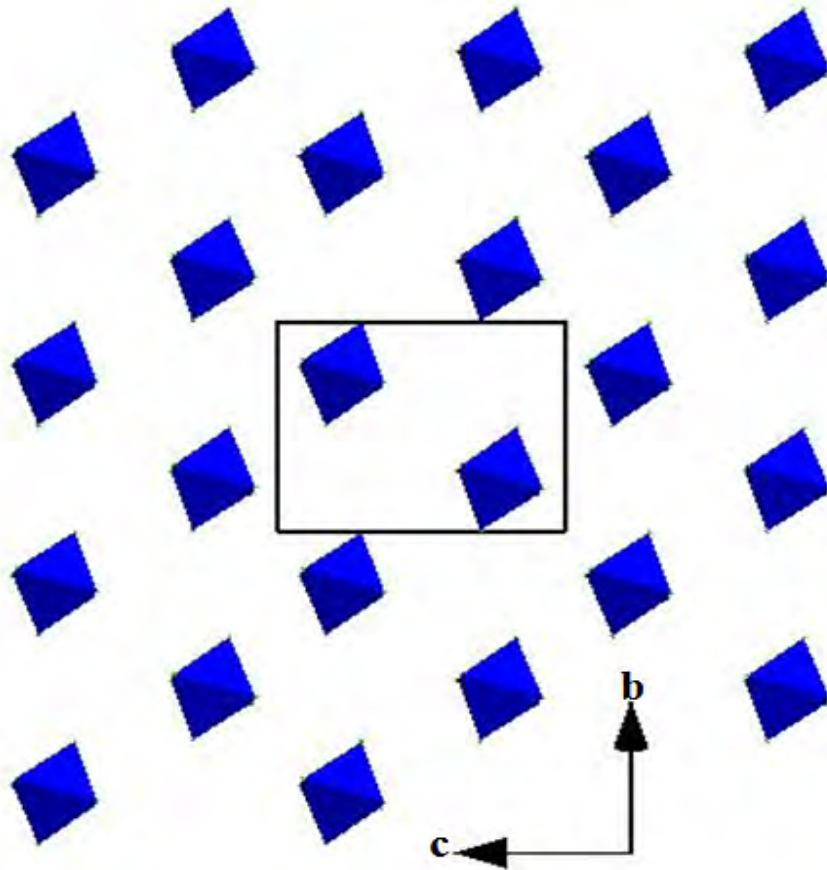


Figure III-6 : Développement des octaèdres le long de la rangée $[011]$.

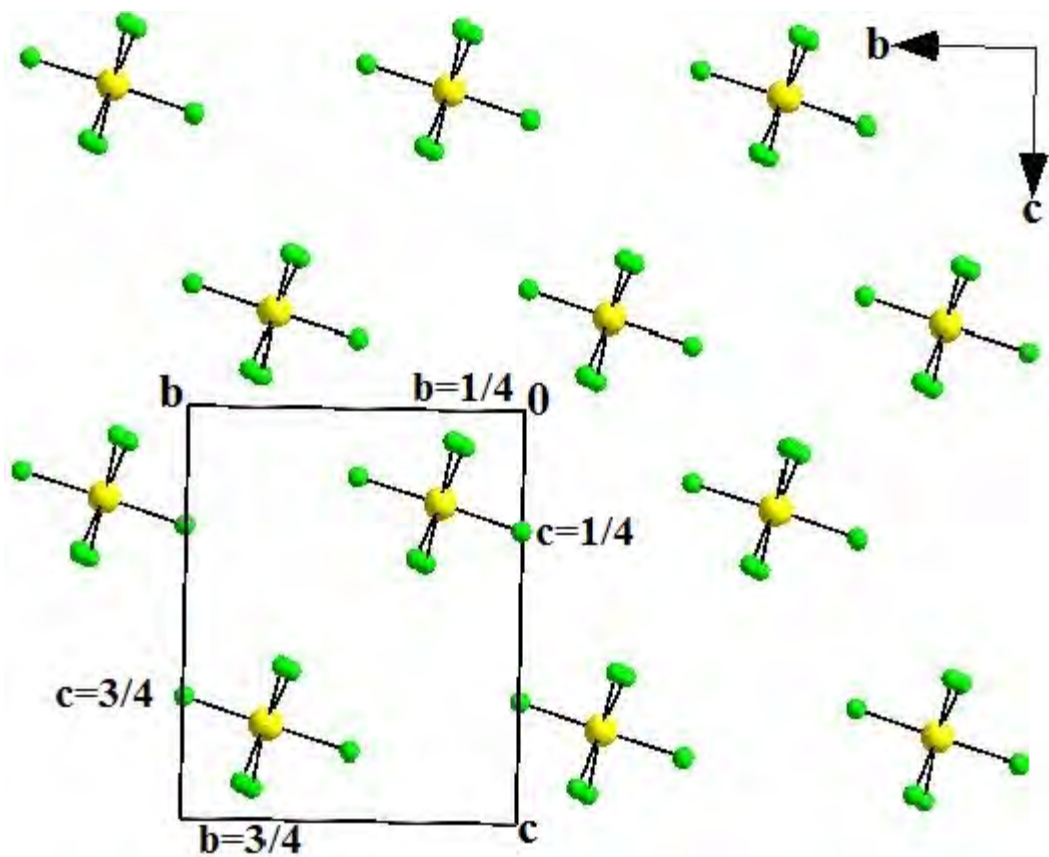


Figure III-7: projection de la partie anionique sur le plan (b, c)

Une projection des anions sur le plan (a, c) montre que les ions InCl_6 se développent sous forme de filament en zigzag le long de l'axe c (Figure III-8)

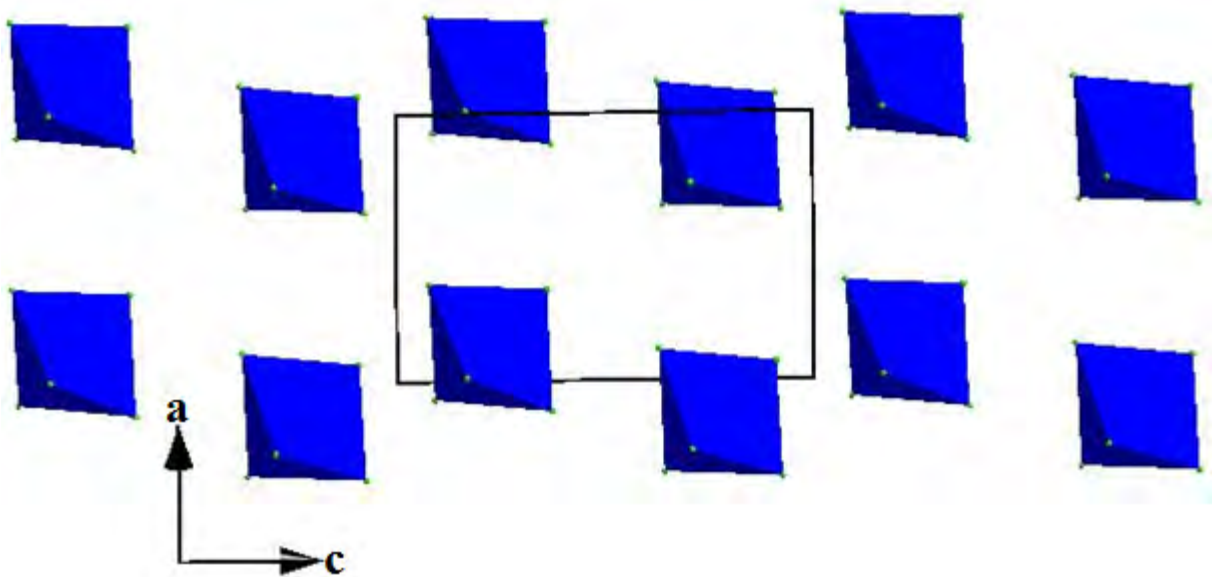


Figure III-8: Développement des anions sur le plan (a, c)

III-4-3- La partie cationique :

La partie cationique de ce composé hybride est formée par deux entités cristallographiquement indépendantes (A) et (B) du cation pipérazine deux fois protoné sur les deux atomes d'azote du cycle. L'une de ces deux entités organiques se trouve sur un centre d'inversion. Les deux types de cation A et B sont disposés en couches le long de l'axe b (Figure III-9).

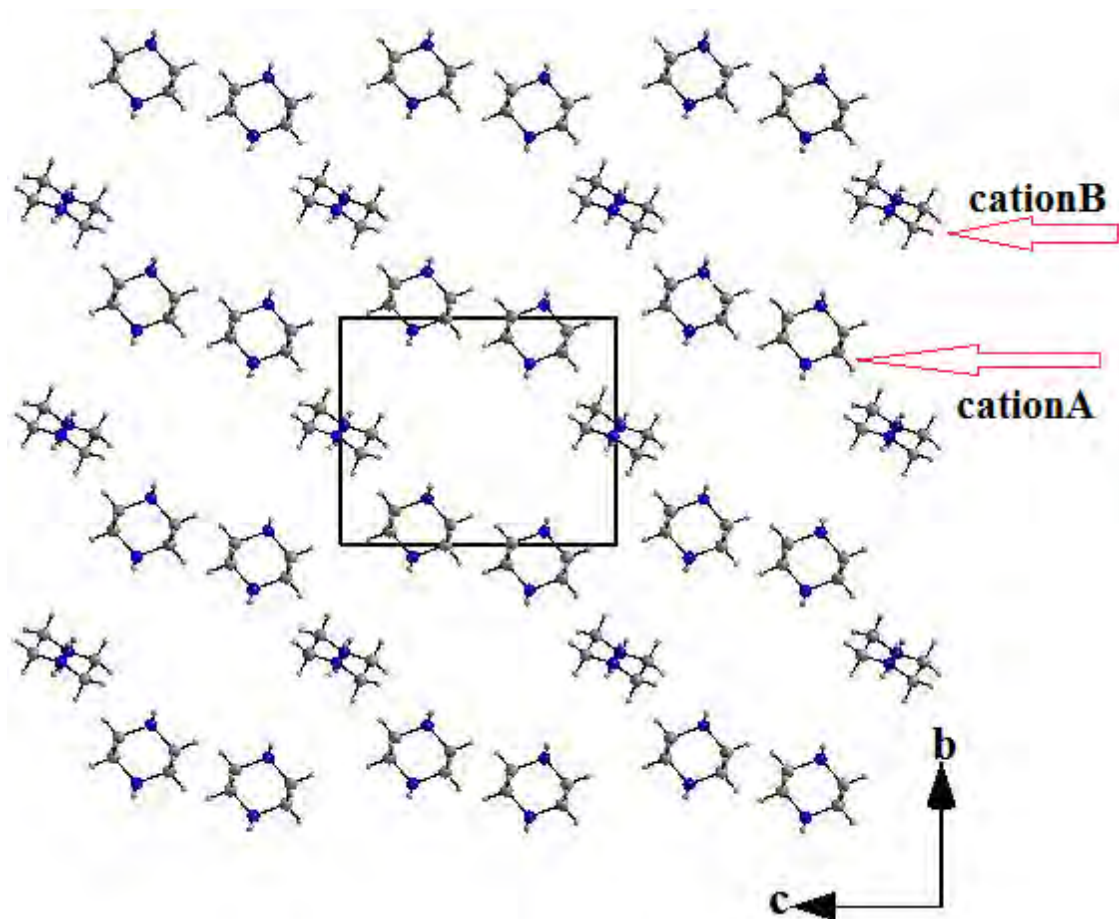


Figure III-9 : Disposition des couches cationiques A et B sur le plan (b, c).

Les cations pipérazinium qui participent avec la moitié de leur molécule dans l'unité asymétrique (notés B) occupent le centre de la face (a, b) (Figure III-10 et III-11).

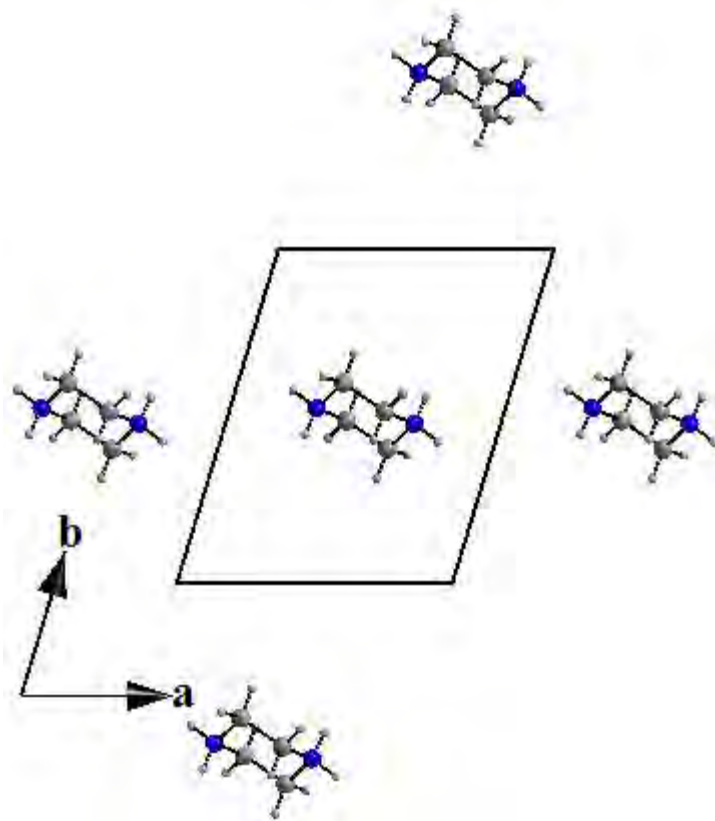


Figure III-10 : Développement des cations(B) sur le plan (ab).

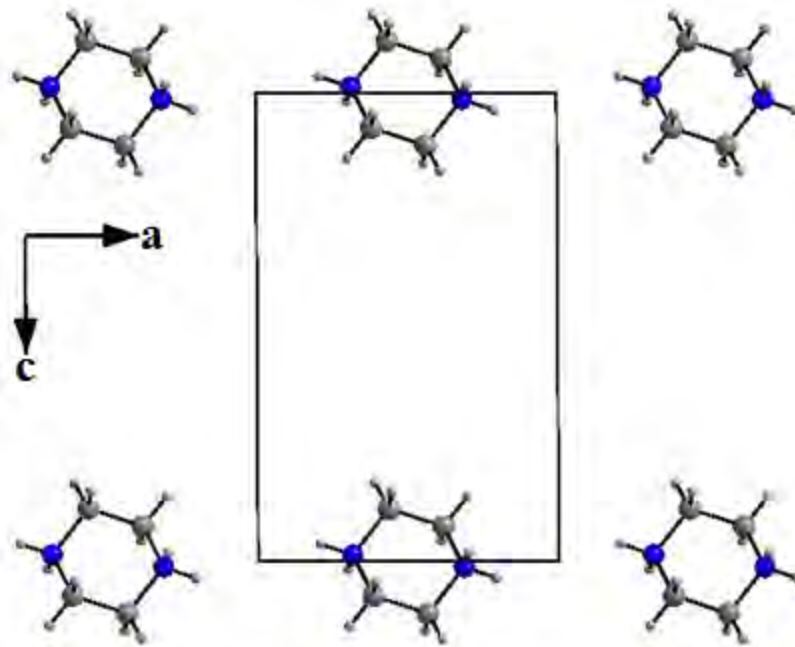


Figure III-11 : Développement des cations(B) sur le plan (a, c).

Les cations (A) s'enchaînent en filament en zigzag deux à deux par un centre d'inversion le long de l'axe c (Figure III-12 et III-13).

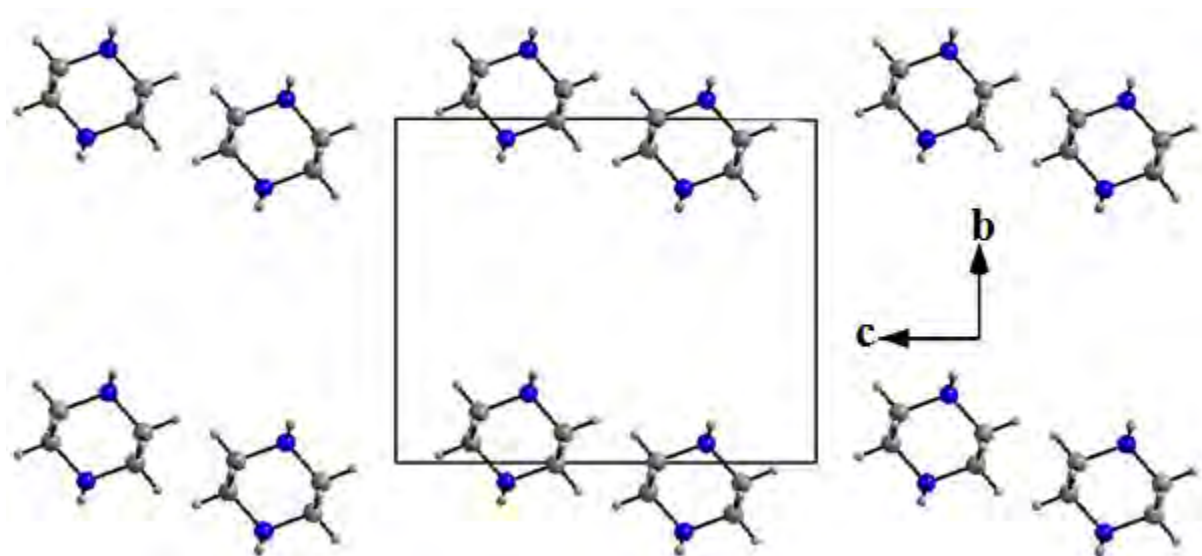


Figure III-12 : Enchaînement des cations (A) le long de l'axe c

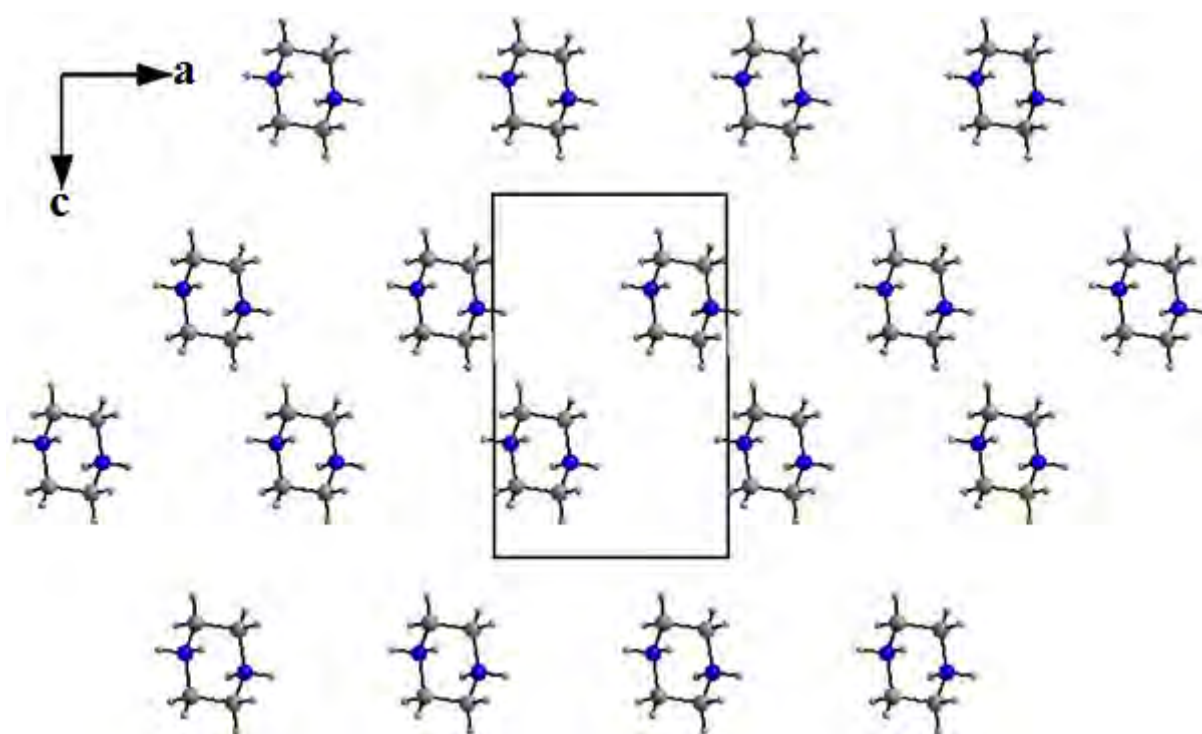


Figure III-13 : Projection des cations de type A sur le plan (a, c).

III-4-4- Les molécules d'eau :

Les molécules d'eau se développent en double couches l'une à côté de l'autre, parallèlement au plan (a, c), à $b=3/8$ et $b=5/8$ (Figure III-14).

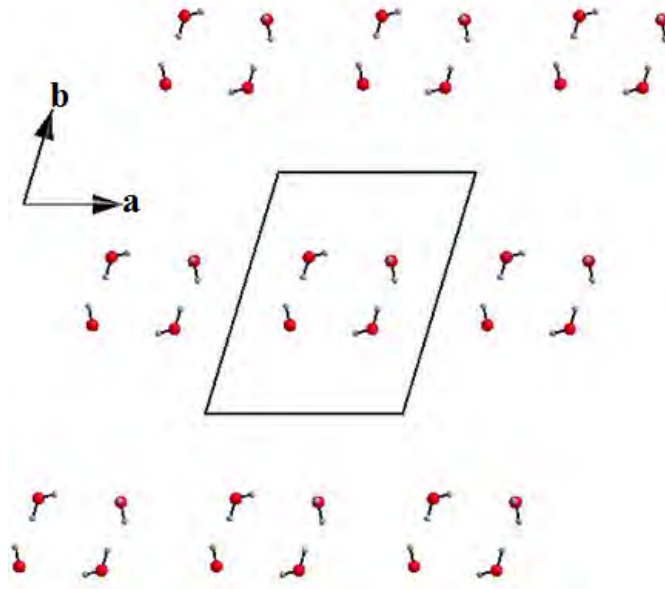


Figure III-14 : Projection des double couches des molécules d'eau sur le plan (a, b).

La projection des molécules d'eau sur le plan (a, c) montre l'arrangement de quatre molécules d'eau dans la maille élémentaire par rapport à un point d'inversion au centre de cette maille (Figure III-15).

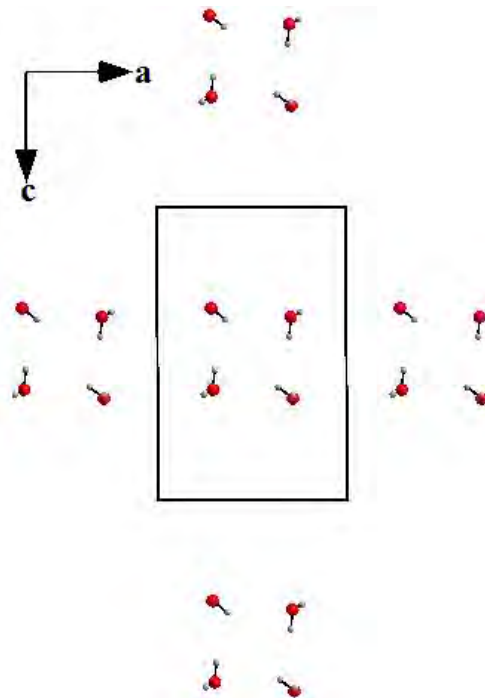


Figure III-15 : Projection des molécules d'eau sur le plan (a, c).

III-5-Les liaisons hydrogène :

III-5-1 Types de liaisons hydrogène :

III-5-1-a -Liaison cation-anion :

L'atome d'azote (N3) et l'atome de carbone (C2) de la pipérazinium (B) s'engagent à des interactions intermoléculaires avec les chlores de l'entité anionique tant que donneur, afin d'assurer la cohésion entre les deux entités organique et inorganique (Figure III-16).

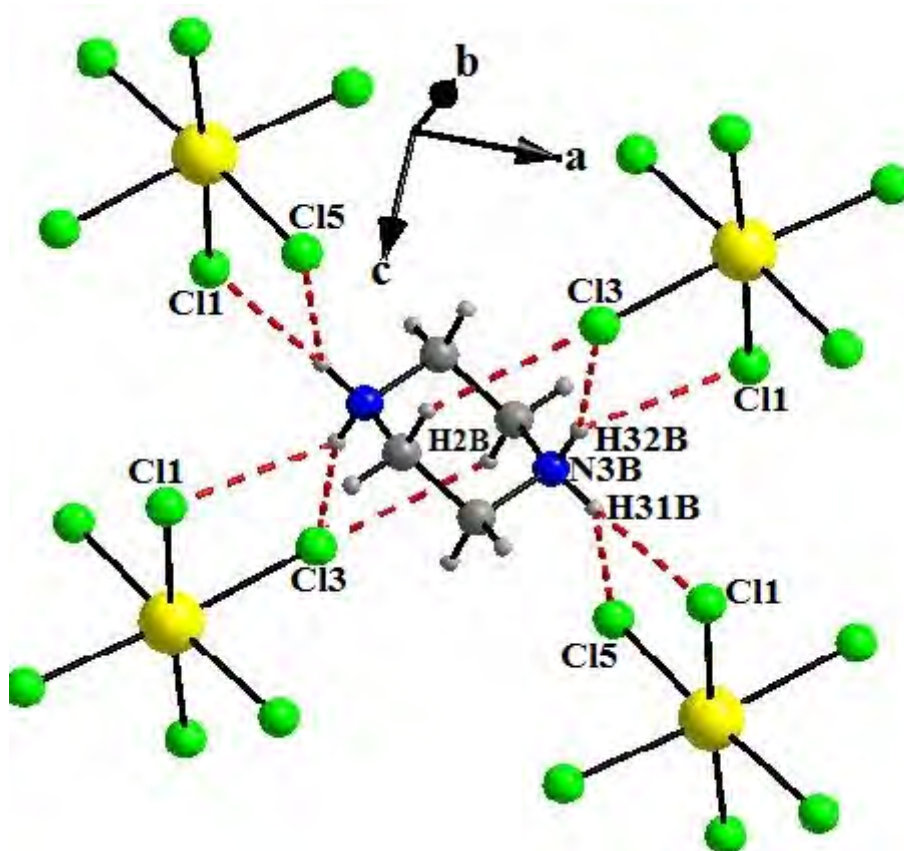


Figure III-16 : Les liaisons hydrogène entre le cation(B) et l'anion.

Le développement de ce réseau de liaisons hydrogène est exprimé comme un filament de chaîne le long de l'axe a. Ces interactions intermoléculaires donnent une grande richesse à cet édifice cristallin car elles se trouvent sous formes de plusieurs types : des liaisons à deux et à trois centres forment des motifs variés, ainsi par trois différents types de cycles entre cation-anion notés : $R^2_2(8)$, $R^2_4(8)$, $R^1_2(6)$ et $R^2_1(4)$. (Figure III-17 et III-18)

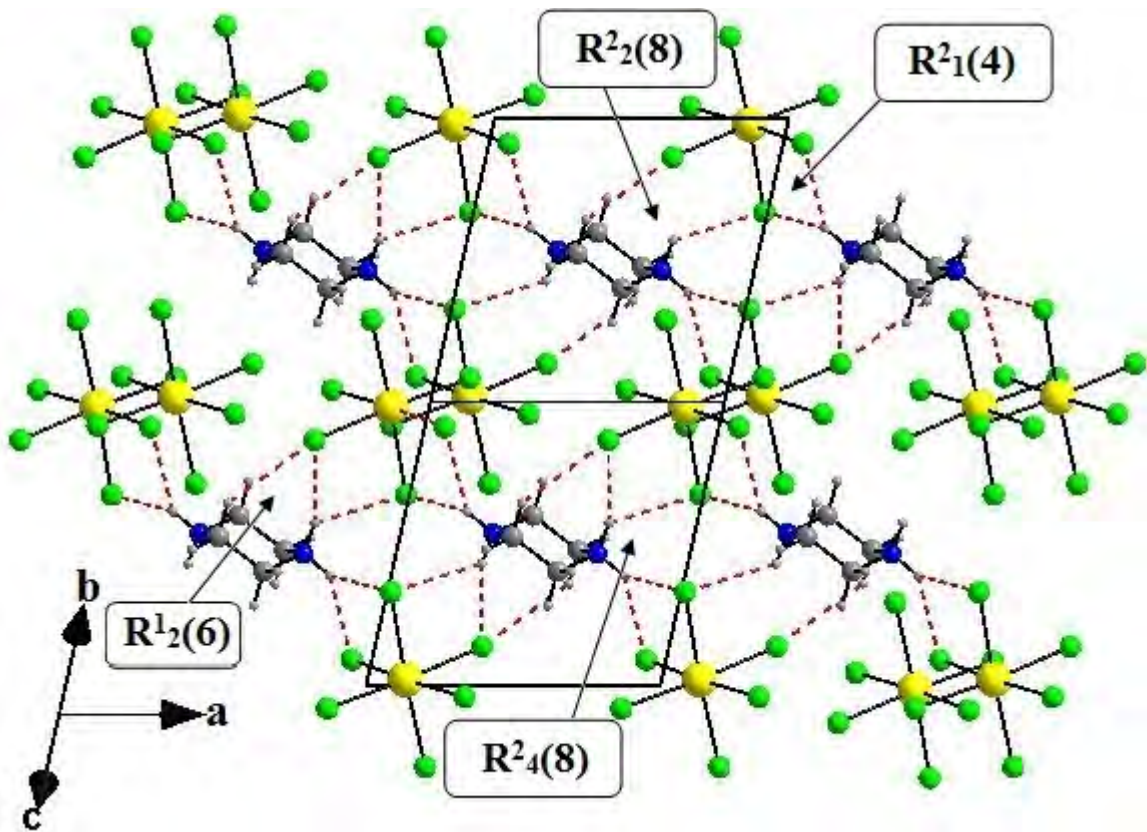


Figure III-17 : Développement du réseau des liaisons hydrogène cation(B)-anion.

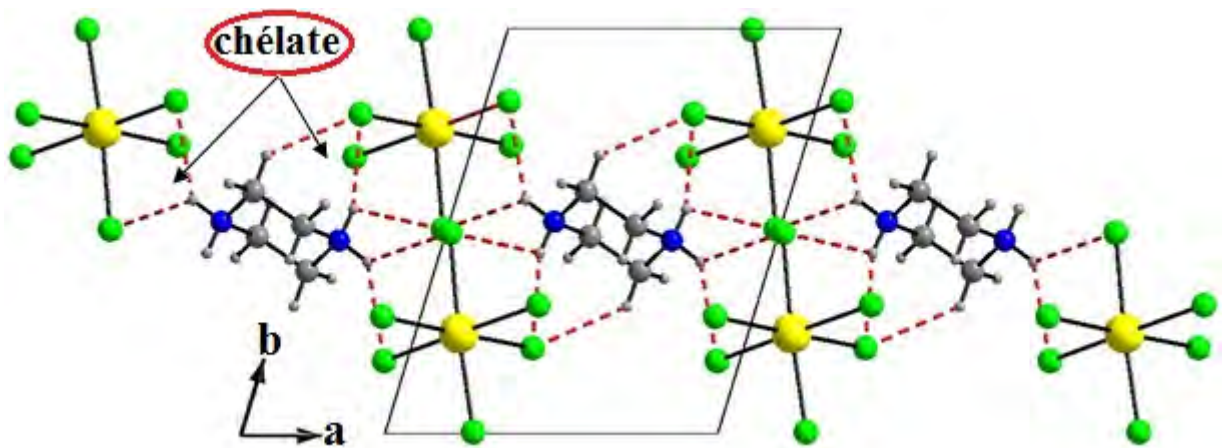


Figure III-18 : Projection sur le plan (*a*, *b*).

Tableau III-4 : Les liaisons hydrogène de type cation(B)- anion :

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
N3B- H3B1... Cl1(i)	0.9000	2.6000	3.231(3)	127.00
N3B- H3B1... Cl5(i)	0.9000	2.4700	3.202(3)	138.00
N3B- H3B2... Cl1(i)	0.9000	2.8100	3.273(3)	113.00
N3B- H3B2...Cl3(i)	0.9000	2.3700	3.231(3)	160.00
C2B- H2B2...Cl3(ii)	0.9700	2.8300	3.607(3)	138.00

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

D'autre part le cation(A) s'engage dans la structure avec sept liaisons hydrogènes tant que donneur via les atomes N6A, C2A et C4A, avec les atomes de chlore de la partie anionique,

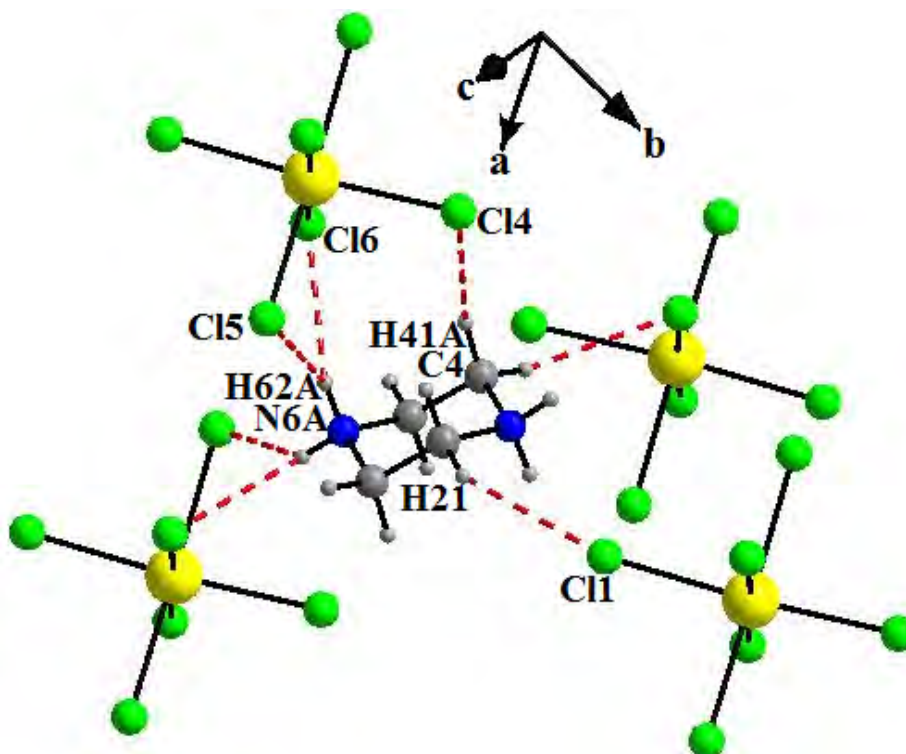


Figure III-19: Les liaisons hydrogène entre le cation(A) et l'anion.

Les sept interactions intermoléculaires entre le cation(A) et le complexe InCl_6 dont trois liaisons sont linéaires avec un seul accepteur (à deux centres), et les quatre autres sont définies comme deux liaisons hydrogène avec deux accepteur (chélate). Dans ce cas les motifs de liaisons hydrogène sont notés respectivement : D pour les liaisons à deux centres, et $R^2_1(4)$ pour les cycles. (Figure III-20)

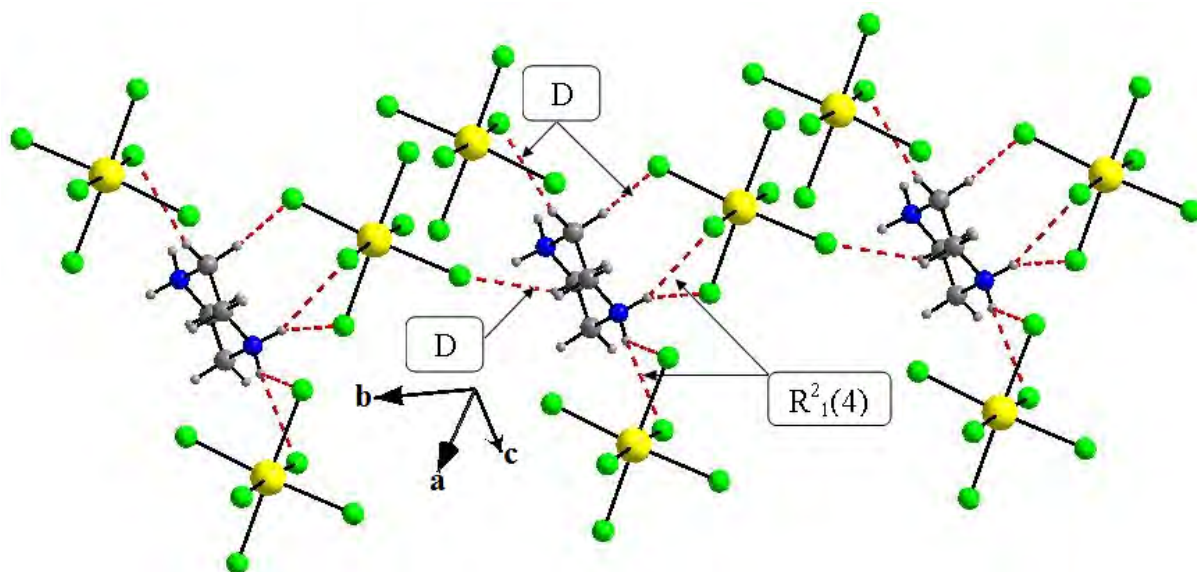


Figure III-20: Développement des liaisons hydrogènes le long de l'axe b.

La projection sur le plan (a, c) montre que le réseau de liaisons hydrogènes est un enchaînement en double chaînes liés via ces forces intermoléculaires le long de l'axe c.

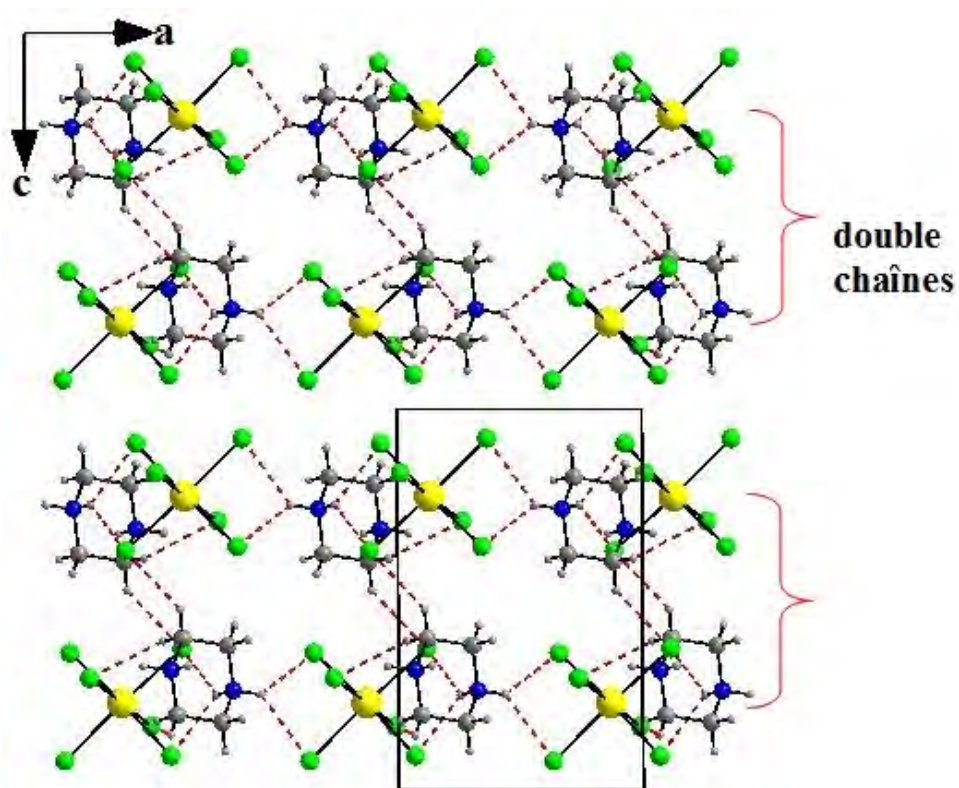


Figure III-21: Projection des liaisons hydrogène de type cation(A)-anion sur (a, c).

Les valeurs de ces interactions ainsi que les angles de liaisons sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau III-5 : Liaisons hydrogène de types cation(A)- anion :

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
N6A-H61A... Cl2(i)	0.90	2.64	3.334 (3)	134
N6A-H61A... Cl3(i)	0.90	2.62	3.330 (3)	136
N6A-H62A... Cl5(ii)	0.90	2.61	3.344 (3)	140
N6A-H62A... Cl6(ii)	0.90	2.77	3.502 (3)	139
C2A-H21A...Cl1(iii)	0.97	2.72	3.470 (3)	135
C4A- H41A...Cl4(ii)	0.97	2.76	3.620 (3)	148
C4A- H42A...Cl6(iv)	0.97	2.74	3.577 (3)	145

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

III-5-1-b-Liaisons cation-eau :

Trois interactions de type cation- eau ont été observées dans cette structure (tableau III-6). On constate que l'entité (A) participe à ces interactions via les deux liaisons N3A-H31A et N3A-H32A avec les deux oxygènes des molécules d'eau (O1W,O2W), et d'autre part le cation noté (B) est engagé à ces interactions par la liaison C2B-H2B avec l'oxygène O1W d'eau(Figure III-22 et III-23).

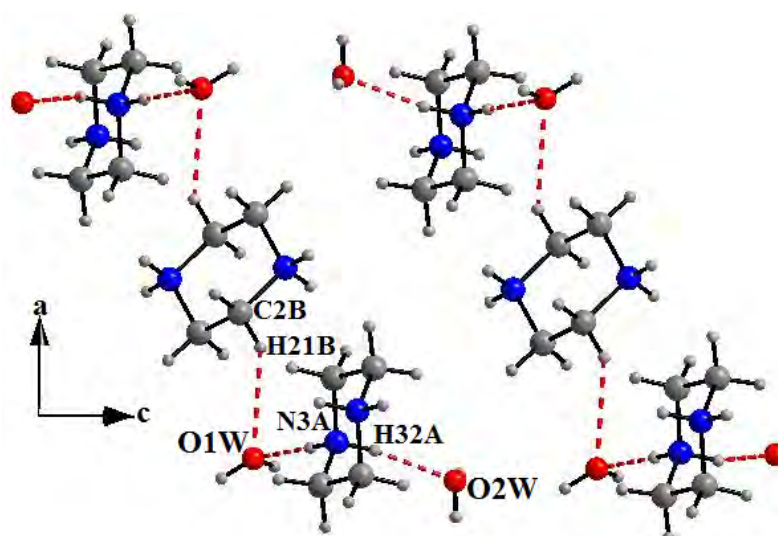


Figure III-22 : Les liaisons hydrogène de type cation-eau.

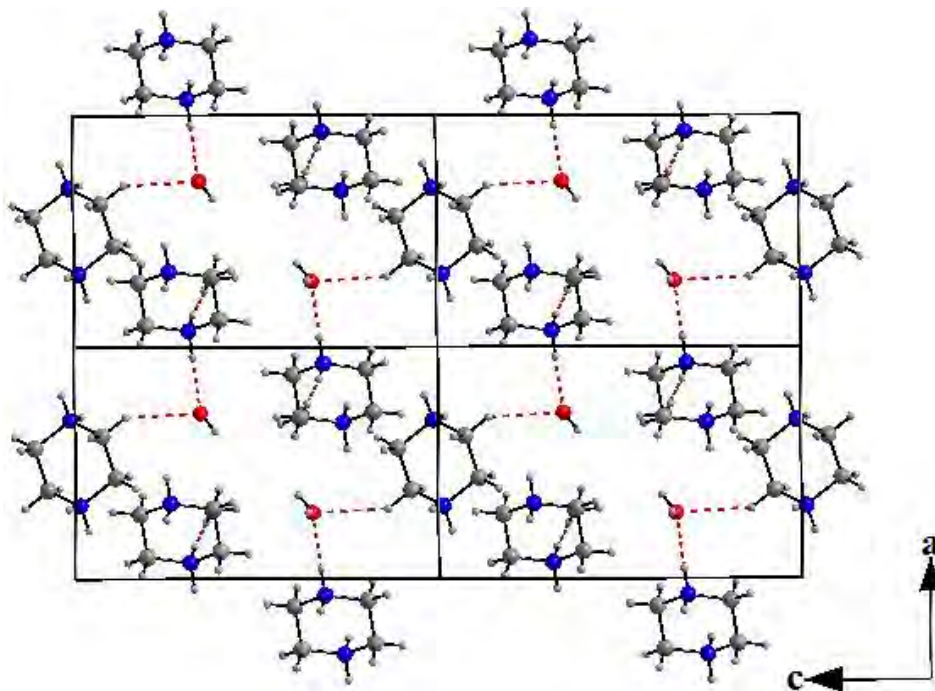


Figure III-23 : Développement des liaisons hydrogène de type cation-eau dans le réseau cristallin.

Les valeurs de ces interactions ainsi que les angles de liaisons sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau III-6 : Longueurs des liaisons hydrogène de types cation-eau :

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
N3A- H31A... O1W(i)	0.9000	2.6000	3.231(3)	127.00
N3A- H32A... O2W	0.9000	2.4700	3.202(3)	138.00
C2B- H21B... O1W	0.9000	2.8100	3.273(3)	113.00

Codes de symétrie : (i) x+1, y, z.

III-5-1-c- Liaisons anion-eau :

Les molécules d'eau jouent un rôle tantôt de donneur avec les anions hexachloridoindate. On remarque que les molécules d'eau sont engagées à des liaisons moyennement fortes avec Cl2, Cl6. (Figure III-24).

Les valeurs de ces interactions ainsi que les angles de liaisons sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau III-7 : Longueurs des liaisons hydrogène de types anion-eau :

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
O1W- H11W... Cl2	0.84 (5)	2.43 (5)	3.248 (3)	167 (4)
O2W- H21W...Cl6 (i)	0.80 (5)	2.58 (5)	3.353 (3)	163 (5)
O2W- H22W...Cl2 (ii)	0.80 (6)	2.37 (6)	3.170 (3)	174 (6)

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

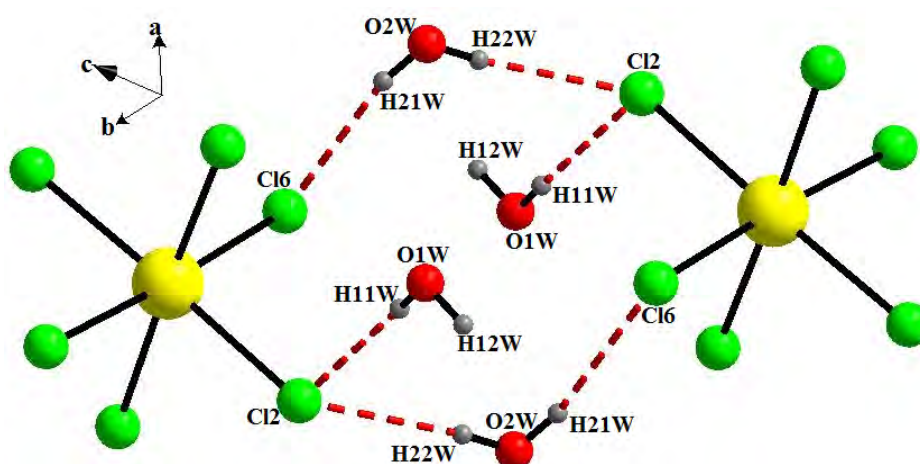


Figure III- 24 : Les liaisons hydrogène entre l'anion et l'eau.

La projection sur le plan (b, c) montre que le réseau des liaisons hydrogènes de type anion-eau a une forme de tunnels qui se déploient au centre de la maille le long de l'axe qui est perpendiculaire au plan (b, c). (Figure III-25 et III-26).

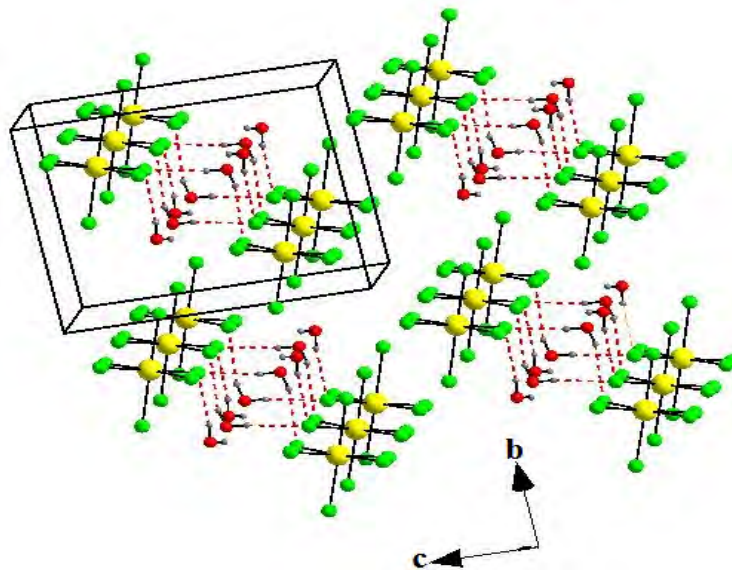


Figure III-25: vue en perspective de tunnel au centre de la maille.

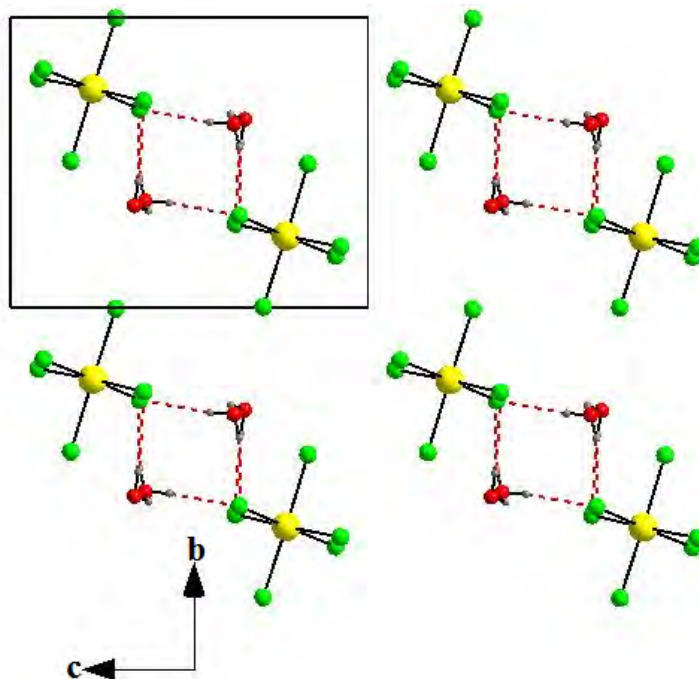


Figure III-26: projection des liaisons hydrogène de type anion-eau sur le plan (b ,c).

La projection sur le plan (a, c) montre que les liaisons hydrogènes pour ce type contient deux modèles d'interactions : des liaisons linéaires ont un motif noté **D**, et d'autres sous formes de cycles à 12 atomes leur motif noté **R₂⁴(12)**.(Figure III-27 et Figure III-28).

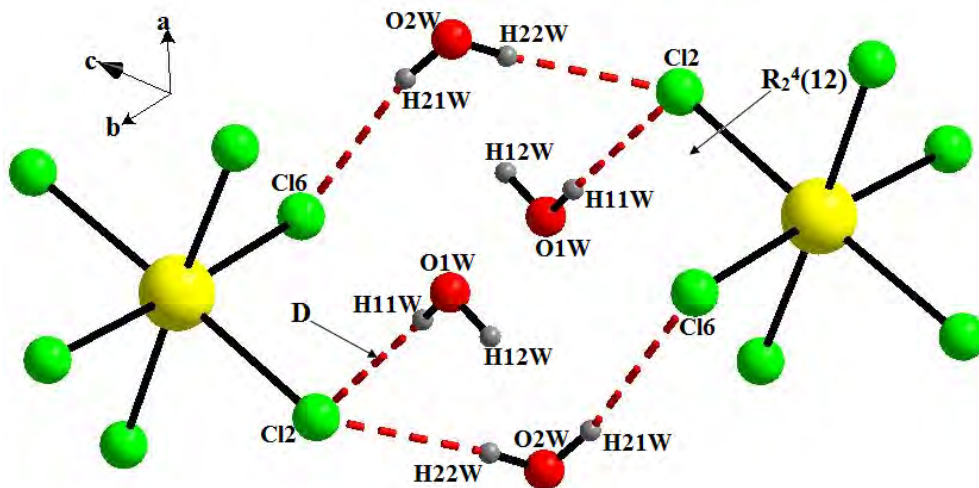


Figure III-27: *vue en perspective montrant les deux motifs D et R pour les liaisons hydrogènes de type anion-eau.*

Le modèle noté R pour ce type des interactions anion-eau se déploie en chaînes parallèle au plan (a, c). (Figure III-28)

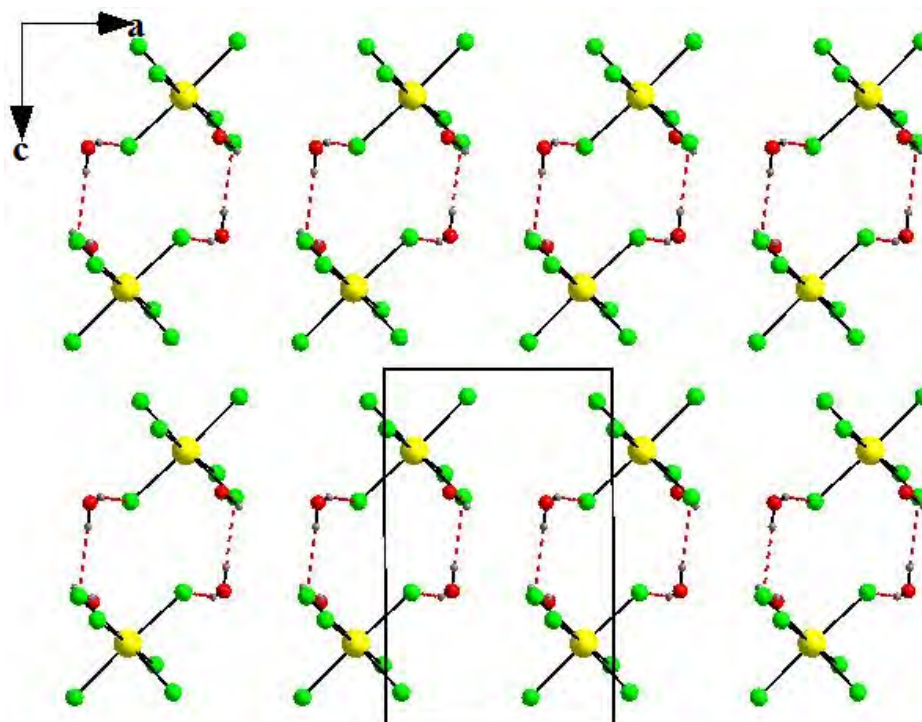


Figure III-28: *Enchaînement du modèle R des liaisons hydrogènes anion-eau en chaînes parallèlement au plan (a, c).*

III-6-Analyse des différentes entités :

Une étude détaillée des liaisons hydrogène est établie afin de voir l'environnement de chaque entité.

III-6-1-Analyse de l'anion

L'anion hexachloroindium est entouré de six cations pepirazinium (2B et 4A), et de trois molécules d'eau ; formant ainsi quinze interactions intermoléculaires dont quatre de type C-H...Cl, huit de type N-H...Cl, et trois autres liaisons de type Ow-Hw...Cl, les six atomes de chlore de l'anion participent au ces interactions entant que des accepteurs (Figure III-29).

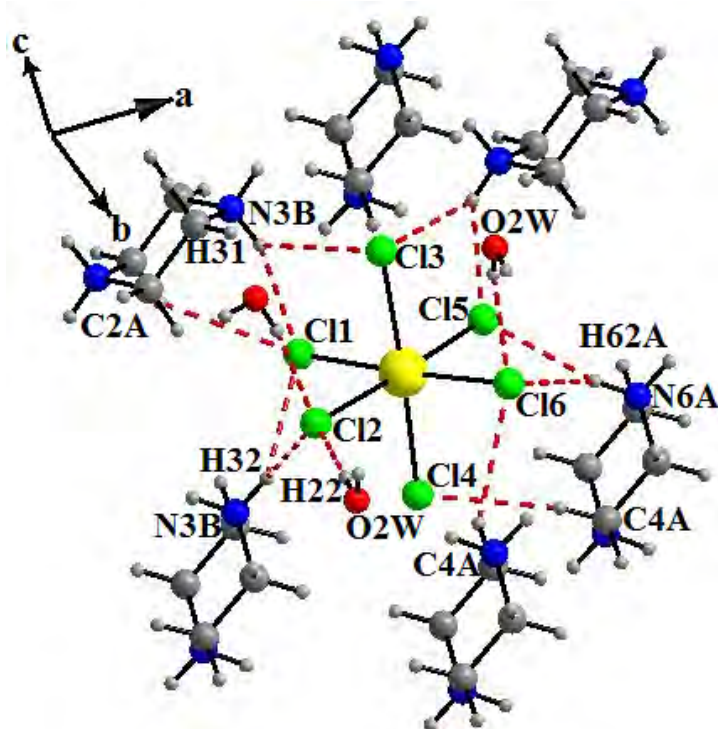


Figure III-29: Liaisons hydrogène engagées par l'anion.

Tableau III-8 : Longueurs des liaisons hydrogène engagés par l'anion :

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
O1W-H11...Cl2	0.84 (5)	2.43 (5)	3.248 (3)	167 (4)
O2W-H21...Cl6(i)	0.80 (5)	2.58 (5)	3.353 (3)	163 (5)
O2W-H22...Cl2(ii)	0.80 (6)	2.37 (6)	3.170 (3)	174 (6)
N3B-H31B...Cl1(iii)	0.90	2.61	3.233 (3)	127
N3B-H31B...Cl5(iii)	0.90	2.47	3.202 (3)	138
N3B-H32B...Cl1	0.90	2.81	3.273 (3)	113
N3B-H32B...Cl3	0.90	2.37	3.231 (3)	160
N6A-H61A...Cl2(iv)	0.90	2.64	3.334 (3)	134
N6A-H61A...Cl3(iv)	0.90	2.62	3.330 (3)	136
N6A-H62A...Cl5(v)	0.90	2.61	3.344 (3)	140
N6A-H62A...Cl6(v)	0.90	2.77	3.502 (3)	139
C2A-H21A...Cl1(i)	0.97	2.72	3.470 (3)	135
C2B-H22B...Cl3(vi)	0.97	2.83	3.607 (3)	138
C4A-H41A...Cl4(v)	0.97	2.76	3.620 (3)	148
C4A-H42A...Cl6(ii)	0.97	2.74	3.577 (3)	145

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

III-6-2-Analyse des cations

Chaque cation (A) dans la structure présente neuf interactions intermoléculaires, dont deux liaisons linaires avec deux molécules d'eau de type N-H...O, et le reste de ces interaction sont engagés avec quatre anion dont deux linaire de type C-H...Cl et deux à deux centre accepteurs de type N-H...Cl. Donc l'environnement par les liaisons hydrogènes du cation (A) contient quatre anions et deux molécules d'eau, la cohésion entres ces entités est assuré par des liaisons modérés et d'autre faibles. (Figure III-30)

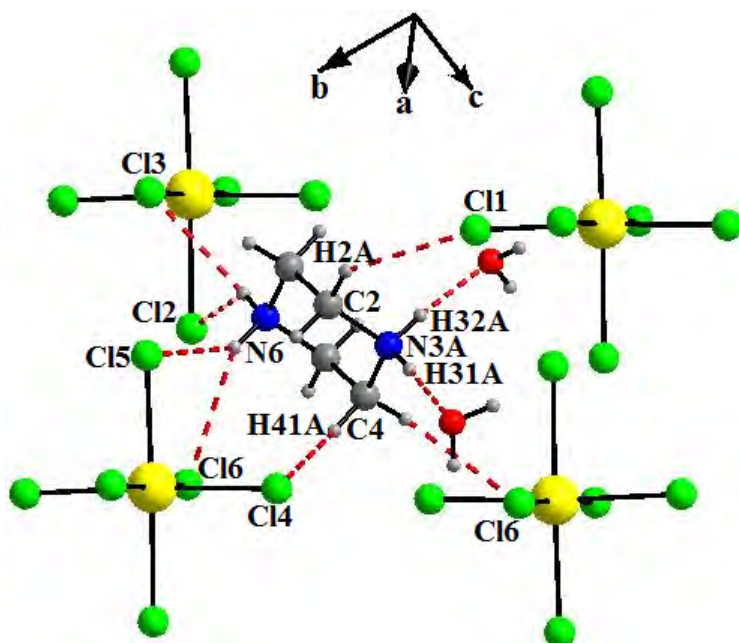


Figure III-30: Liaisons hydrogène engagées par le cation (A).

Tableau III-9 : Longueurs des liaisons hydrogène engagés par le cation(A) :

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
N3A-H31A...O1W(i)	0.90	1.91	2.805 (5)	178
N3A-H32A...O2W	0.90	1.95	2.843 (5)	171
N6A-H61A...Cl2(ii)	0.90	2.64	3.334 (3)	134
N6A-H61A...Cl3(ii)	0.90	2.62	3.330 (3)	136
N6A-H62A...Cl5(iii)	0.90	2.61	3.344 (3)	140
N6A-H62A...Cl6(iii)	0.90	2.77	3.502 (3)	139
C2A-H21A...Cl1(i)	0.97	2.72	3.470 (3)	135
C4A-H41A...Cl4(iii)	0.97	2.76	3.620 (3)	148
C4A-H42A...Cl6(iv)	0.97	2.74	3.577 (3)	145

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

Chaque cations(B) dans cette structure est engagé à douze interactions intermoléculaires, dont quater linéaires de type C-H...O, deux de type C-H...Cl, et les huit liaisons hydrogènes qui restent de type N-H...Cl formant entre eux quatre liaisons à trois centres. Et pour cela, l'environnement du cation(B) par les liaisons hydrogènes contient quatre anions et quatre molécules d'eau.(Figure III-31)

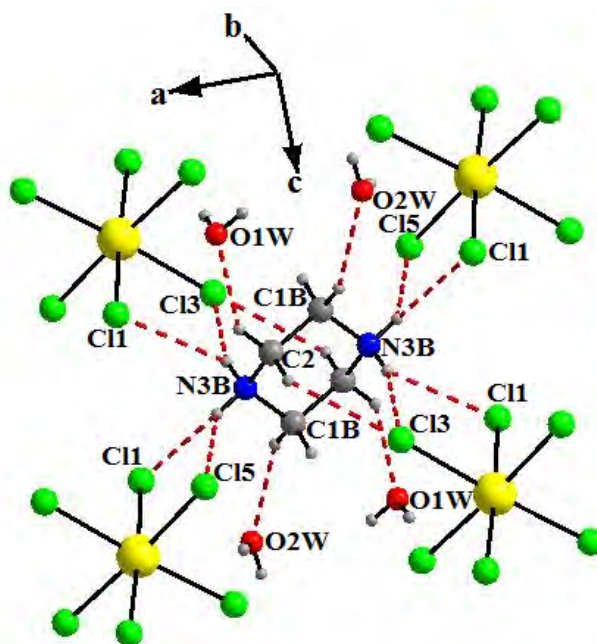


Figure III-31: Liaisons hydrogène engagées par le cation (B).

Dans tous ces interactions les cations B participent entant que donneur via les atomes N3B et C2B .

Tableau III-10 : Longueurs des liaisons hydrogène formées par le cation(B) :

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
N3B-H31B...Cl1(i)	0.90	2.61	3.233 (3)	127
N3B-H31B...Cl5(i)	0.90	2.47	3.202 (3)	138
N3B-H32B...Cl1	0.90	2.81	3.273 (3)	113
N3B-H32B...Cl3	0.90	2.37	3.231 (3)	160
C2B-H21B...O1W	0.97	2.47	3.306 (5)	144
C2B-H22B...Cl3(ii)	0.97	2.83	3.607 (3)	138

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

III-6-3-Analyse des molécules d'eau

Les molécules d'eau de la structure s'engagent à quatre interactions intermoléculaires dont trois de type OW-HW...Cl où elles participent tant que donneurs via l'atome d'oxygène, et une de type C-H...OW tant qu'accepteur.

La molécule d'eau notée H₂O1w s'engage à trois liaisons hydrogènes avec une molécule d'anion tant que donneur, et avec deux cations tant qu'accepteur. (Figure III-32)

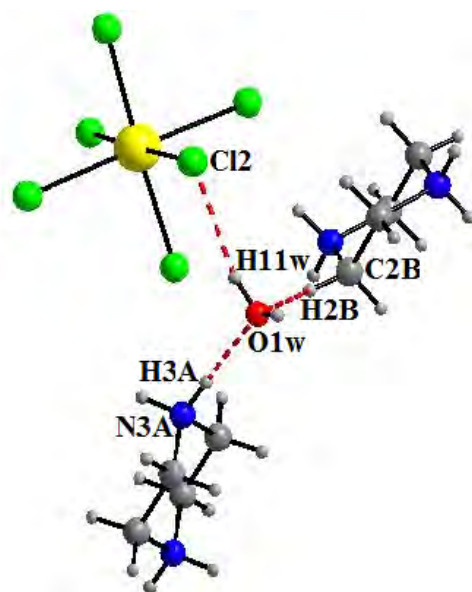


Figure III-32 : Liaisons hydrogène formées par la molécule d'eau (H₂O1W).

Chaque molécule d'eau notée H₂O2w participe à trois liaisons hydrogènes avec deux anions comme donneur via l'atome d'oxygène O2W, et avec un cation tant qu'accepteur (figure III-33)

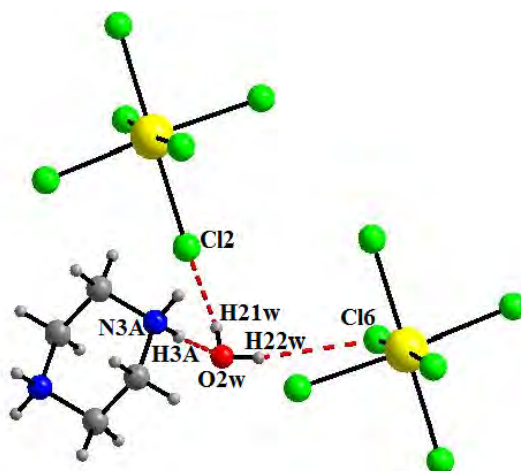


Figure III-33: Liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau (H₂O2W).

Tableau III-11 : Longueurs des liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau.

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
O1W-H11W...Cl2	0.84 (5)	2.43 (5)	3.248 (3)	167 (4)
O2W-H21W...Cl6(i)	0.80 (5)	2.58 (5)	3.353 (3)	163 (5)
O2W-H22W...Cl2(ii)	0.80 (6)	2.37 (6)	3.170 (3)	174 (6)
N3A-H31A...O1W(i)	0.90	1.91	2.805 (5)	178
N3A-H32A...O2W	0.90	1.95	2.843 (5)	171
C2B-H21B...O1W	0.97	2.47	3.306 (5)	144

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

III-7-Conclusion :

Au cours de ce chapitre un nouveau composé hybride qui est le Tris(piperazine-1,4-dium) bis[hexachloridoindate(III)] tetrahydrate, a été synthétisé par voie aqueuse. Cette nouvelle phase a été caractérisée par la diffraction des rayons X sur monocristal.

Ce composé possède trois cations organiques qui sont la pipérazine deux fois protoné, deux anions (un complexe minéral InCl_6), et quatre molécules d'eau. Il cristallise dans le groupe d'espace P-1. L'unité asymétrique de ce composé de formule $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_3 [\text{InCl}_6]_2 4\text{H}_2\text{O}$, contient un et demi molécule chimiquement indépendante du cation pipérazinium, un complexe minéral qui est le hexachloridoindate, et deux molécules d'eau.

Le métal d'indium (In^{III}) qui est six fois coordonné forme un octaèdre quasi-régulier.

Cette structure peut être décrite comme des chaînes cationiques sous forme de zig-zig se déploient le long de l'axe c, et d'autres chaînes linéaires parallèles au plan (a, c), et entre ces deux types de chaînes cationiques on trouve des chaînes anioniques et des molécules d'eau intercalés entre eux. Le composé étudié présente des liaisons hydrogène cation-anion, faibles et modérés qui sont respectivement de type : C-H...Cl et N-H...Cl, dans les quelles il y'a des liaisons linéaires, et d'autres à trois centre. D'autre part il existe des interactions modérés entre les cations et les molécules d'eau de type N-H...O et C-H...O, et les anions et les molécules d'eau de type O-H...Cl ; pour ce cas on remarque l'existence des liaisons hydrogène à trois centres.

La cohésion du cristal est assurée par un système tridimensionnel de liaisons hydrogène.

Bibliographie

- [1] Teophil E., & Siegfried H. (2003). *The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications*. pp 422. Ed. WILEY-VCH.
- [2] Ben Gharbia I., Kefi R., El Glaoui M., Jeanneau E., & Ben Nasr C. (2008). *Acta Cryst.* E64, m880.
- [3] Y. Dong G., H Fan L., X. Yang L., & U. Khan I. (2010). *Acta Cryst.* E66, o1097.
- [4] Raissi Shabari A., Ghoddoosi N., Pourayoubi M., & Moradi S. (2011). *Acta Cryst.* E67, m985–m986.
- [5] H. Zhou X., (2010). *Acta Cryst.* E66, o2578.
- [6] Manteghi F., Ghadermazi M., & Kakaei N. (2011). *Acta Cryst.* E67, o1122.
- [7] Peng C., (2010). *Acta Cryst.* E66, o2214.
- [8] V. Polishchuk A., T. Karaseva E., & A. Pushilin M. (2009). *Acta Cryst.* E65, m1377.
- [9] L. Wang Z., & H. Jia L. (2008). *Acta Cryst.* E64, o665–o666.
- [10] Usman A., Chantrapromma S., K. Fun H., L. Poh B., & Karalai C. (2002). *Acta Cryst.* C58, o136-o138.
- [11] Hu. Peng C., & P. Li Y. (2010). *Acta Cryst.* E66, m1224.
- [12] Kefi R., Lefebvre F., Zeller M. & Ben Nasr C. (2011). *Acta Cryst.* E67, m410.
- [13] Nonius (1998) . KappaCCD Server Software. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [14] Otwinowski Z., & Minor W. (1997) . New York: Academic Press .Vol. 276, 307-326.
- [15] Blessig R. H. (1995) . *Acta Cryst.* A51, 33-38.
- [16] Farrugia L. J. (1997) . *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- [17] Farrugia L. J. (1999) . *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838 .
- [18] Burla, M.C., Camalli, M., Carrozzini B., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Polidori G. & Spagna, R. (2003) .*J. Appl. Cryst.* 36, 1103.
- [19] Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112-122.

Chapitre IV

Synthèse et étude structurale

du composé :

**2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroanilinium
chloride**

IV-1- introduction

Les aminoquinoléines présentent certain intérêt, plus particulièrement, dans les domaines pharmacologique et thérapeutique. En effet, les aminoquinoléines sont largement utilisées dans le traitement curatif et préventif du paludisme. La découverte de leurs propriétés anti-inflammatoires a entraîné leurs utilisations dans les maladies rhumatismales [1]. Plusieurs dérivés aminoquinoléiniques présentent des propriétés biologiques fortement intéressantes, parmi lesquels on peut citer : le chloroquine [2], le glafénine [3], floctafénine [4], le 9-amino-1,2,3,4-tétrahydroacridine [5,6], le 9-aminoacridine, le proflavine et l'éthacrine [7].

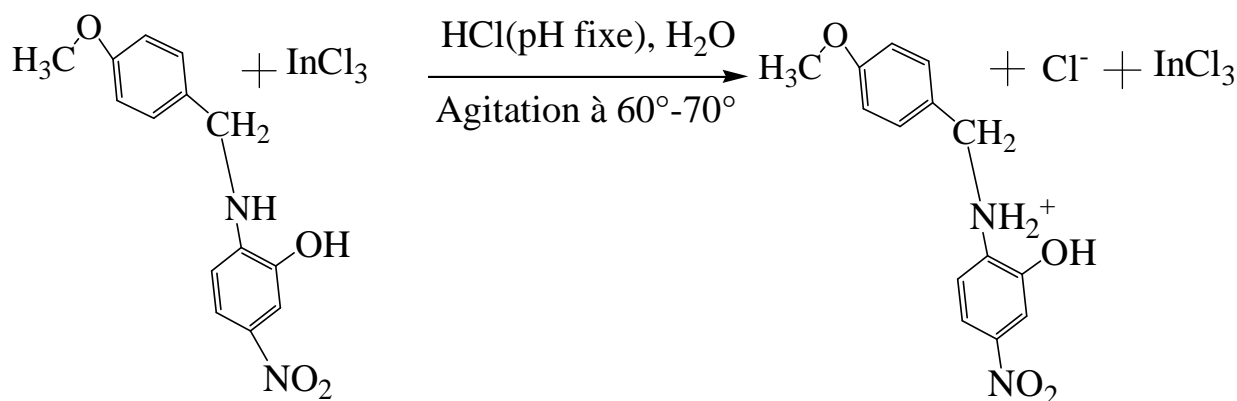
IV-2- Partie expérimentale :

L'amine utilisée comme produit de départ dans ce chapitre est la 2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroaniline. Elle a été synthétisée par nos collègues chimistes organiciens du laboratoire des Produits Naturels d'origine Végétale et de Synthèse Organique, (PHYSINOR) selon le mode opératoire suivant :

Ils ont utilisés dans cette synthèse une voie d'amination réductrice en une seule étape d'un aldéhyde aromatique avec des amines primaires dans un milieu acide (pH=4,5). La 2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroaniline a été proprement obtenue avec un rendement de 85%. (Pour plus de détails sur cette première préparation, voir la partie expérimentale de la publication en annexe). Le composé étudié est le 2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroanilinium chloride, il a été préparé à partir d'une mole du ligand 2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroaniline et une mole de chlorure d'indium, préalablement dissoute dans l'eau distillée, dans un milieu acide (de l'acide hydrochlorique). Le mélange a été chauffé en maintenant l'agitation pendant 30 minutes à une température de 60° et un pH acide fixe.

Après une évaporation lente de vingt jours à la température ambiante, des cristaux marron sous forme d'aiguilles ont été obtenus ; ces derniers ont pu être isolés sous un microscope optique en vue d'une ultérieure analyse aux rayons X.

Le schéma réactionnel est présenté ci-dessous :



IV-3- Etude cristallographique :

IV-3-1- Enregistrement des intensités :

L'enregistrement des données a été réalisé sur un diffractomètre à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD (Charged Coupled Device), utilisant la radiation K_α de Mo ($\text{MoK}_\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire allant de $\theta_{\text{max}} = 25.9^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.68^\circ$ sur un monocristal de dimensions $(0.18 \times 0.12 \times 0.06) \text{ mm}^3$.

L'acquisition de données a été réalisée par l'intermédiaire du programme COLLECT [8]. La mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide du programme SCALEPACK [9]. Le programme DENZO [10] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction et le fichier final contient la liste des intensités des réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), les écarts σ -types et les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique.

Une correction d'absorption semi empirique, MULTISCAN [11] a été appliquée afin d'améliorer la qualité des données de diffraction.

Sur les 3356 réflexions enregistrées dans le domaine ($h : -41 \rightarrow 36 / k : -9 \rightarrow 8 / l : -16 \rightarrow 13$), 2290 avec $I > 2 \sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution structurale.

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et le résultat d'affinement sont présentés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Données cristallographiques, conditions et résultats d'affinement:

Formule chimique	$(C_{14} H_{15} N_2 O_4)^+, Cl^-$
Masse molaire (g/mol)	$M_r = 310.73$
System cristallin	monoclinic
Group d'espace, N°	C 2/c
a(Å)	32.1166(9)
b(Å)	7.4888(2)
c(Å)	13.0907(4)
α(°)	90
β(°)	108.655(2)
γ(°)	90
V(Å³)	2983.09(15)
Z	8
d_{cal} (g/cm³)	1.384
Radiation	MoK α
Longueur d'onde(Å)	0.71073
Facteur d'absorption (mm⁻¹)	2.188
Température (K)	100(2)
Dimensions du monocristal (mm³)	(0.18 x 0.12 x 0.06)
Forme	Aiguille
Couleur	Marron
Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Limites en θ(°)	$\theta_{max} = 27.47, \theta_{min} = 3.13$
Limites h, k, l	h = -41→36 k = -9→8 l = -16→13
Réflexions mesurées	3356
Réflexions indépendantes	4131
Réflexions I>2σ(I)	2290
R_{int}	0.0755
Affinement : Affinement en F²	
R (%)	0.0444
R_w (%)	0.1043
GOF	1.067
Nombre de paramètres	192

IV-3-2- Résolution et affinement de la structure :

La structure cristalline de ce composé a été résolue par l'intermédiaire de l'interface WinGX [12] à l'aide du programme SIR 2002 [13] grâce auquel on a pu positionner tous les atomes de la structure (N, C, O, Cl).

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir des cartes Fourier différence, au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97 [14], ensuite ils ont été placés par calcul géométrique et leur facteur d'agitation thermique a été définie comme isotrope tel que $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(X)$, X étant l'atome parent auquel est lié l'atome d'hydrogène.

En tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement, nous avons obtenu les facteurs de fiabilité suivants :

$R = 4,44\%$ et $R_w = 10,43\%$ avec un GOF de 1.067.

A ce stade de l'affinement aucune densité résiduelle importante a été trouvée dans le fourrier différence ($\Delta\rho_{max} = 0.61 e \text{ \AA}^{-3}$).

Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotropes, distances interatomique et angles de liaisons sont consignés dans les tableaux de la publication ci-jointe en annexe.

IV-4- Description de la structure :

La structure du composé 2-Hydroxy-N-(4-méthoxybenzyl)-4-nitroanilinium chloride est formée d'un réseau cationique d'amine monoproté et d'un réseau anionique formé par les anions chlorure libres .

L'édifice cristallin peut être décrit comme une alternance de couches cationiques et anioniques deux à deux le long de l'axe a (Figure IV-1).

Les couches cationiques se situent à $a = 1/8, 3/8, 5/8$ et $7/8$; les couches anioniques viennent s'insérer en double entre ces couches et se placent approximativement à $1/16, 7/16, 9/16$ et $15/16$ de a. (Figure IV-1).

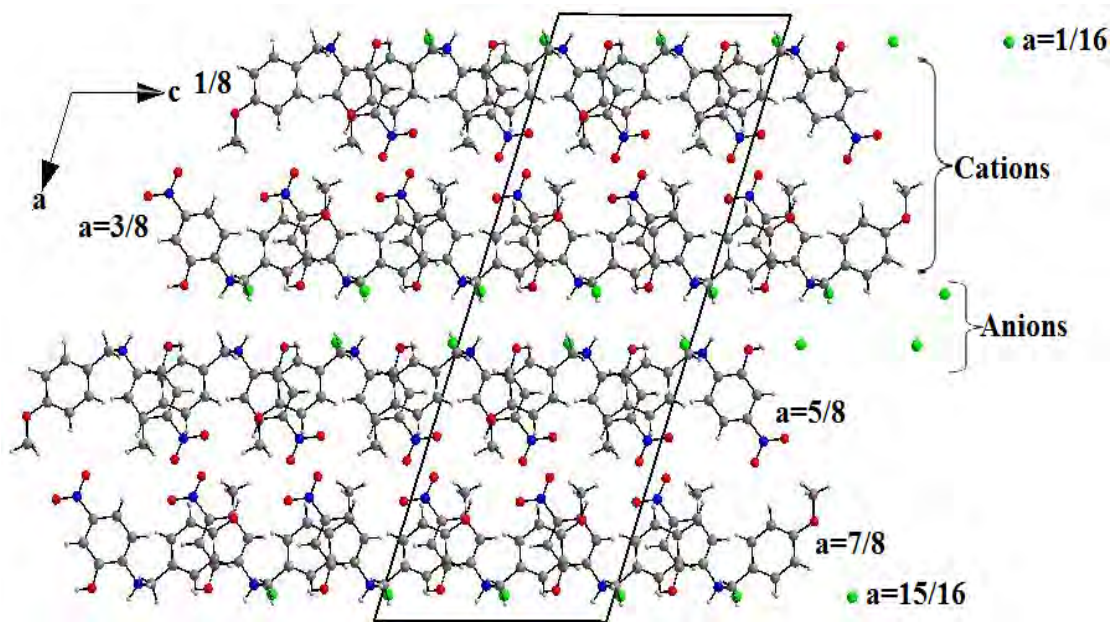


Figure IV-1: Disposition alternée des couches cationiques et anioniques de la structure.

La Projection de la structure sur le plan (a, b) montre que les cations se développent en double chaînes en zig-zig ou forme cordons et chaque double est séparé par rapport à l'autre par deux chaînes anioniques. (Figure IV-2)

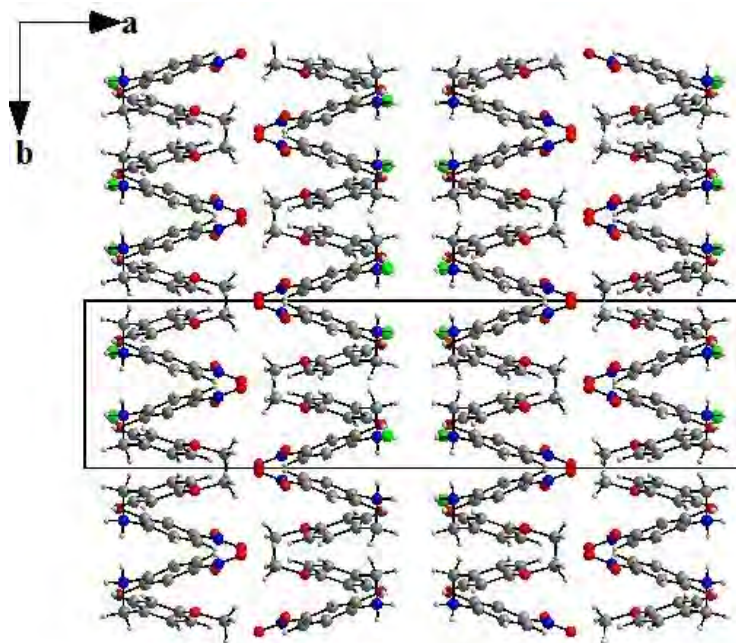


Figure IV-2: Projection de la structure sur le plan (a, b).

IV-4-1- L'unité asymétrique :

L'unité asymétrique de ce composé est formée d'un anion (ion Cl⁻), et un cation organique qui est l'amine monoproté 2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroanilinium. (Figure IV-3)

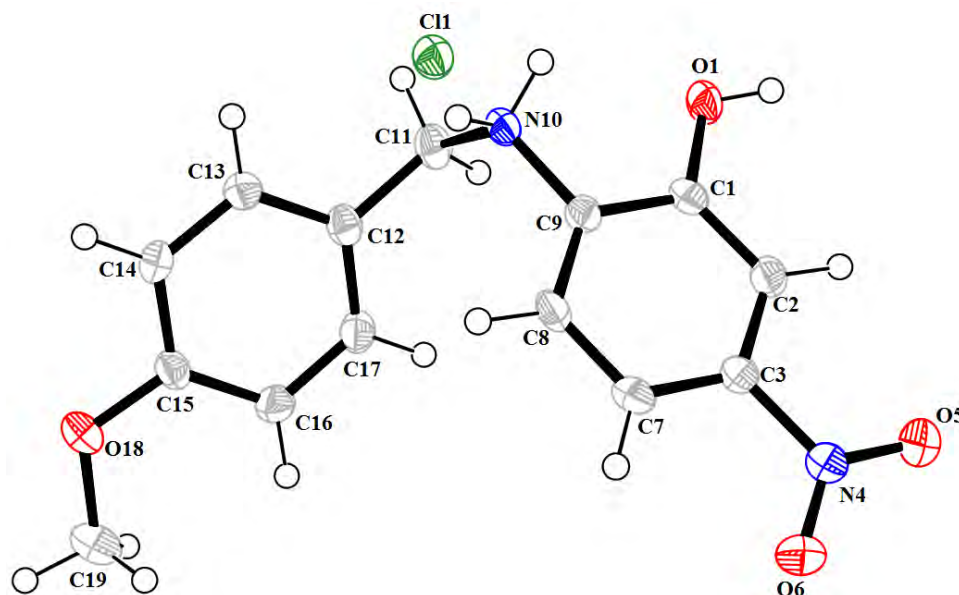


Figure IV-3: ORTEP de l'unité asymétrique du composé 2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroanilinium chloride.

IV-4-2- La partie cationique :

La partie cationique est formée par une molécule d'amine protoné le 2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroanilinium.

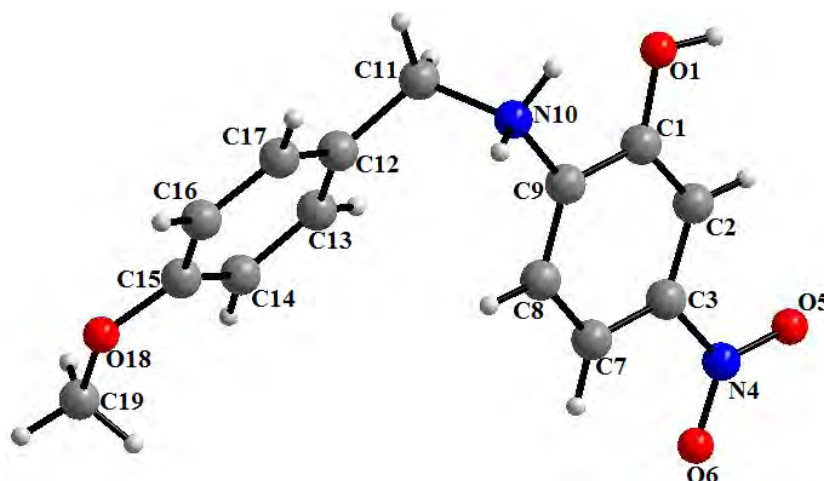


Figure IV-4: La molécule de 2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroanilinium .

Les valeurs des distances et les angles sont consignés dans les tableaux en annexes.

L'entité cationique se déploie en double chaîne le long de l'axe a, et chaque maille élémentaire du réseau réticulaire contient quatre chaînes cationiques qui se trouvent en $1/8, 3/8, 5/8$ et $7/8$ de l'axe a (Figure IV-5)

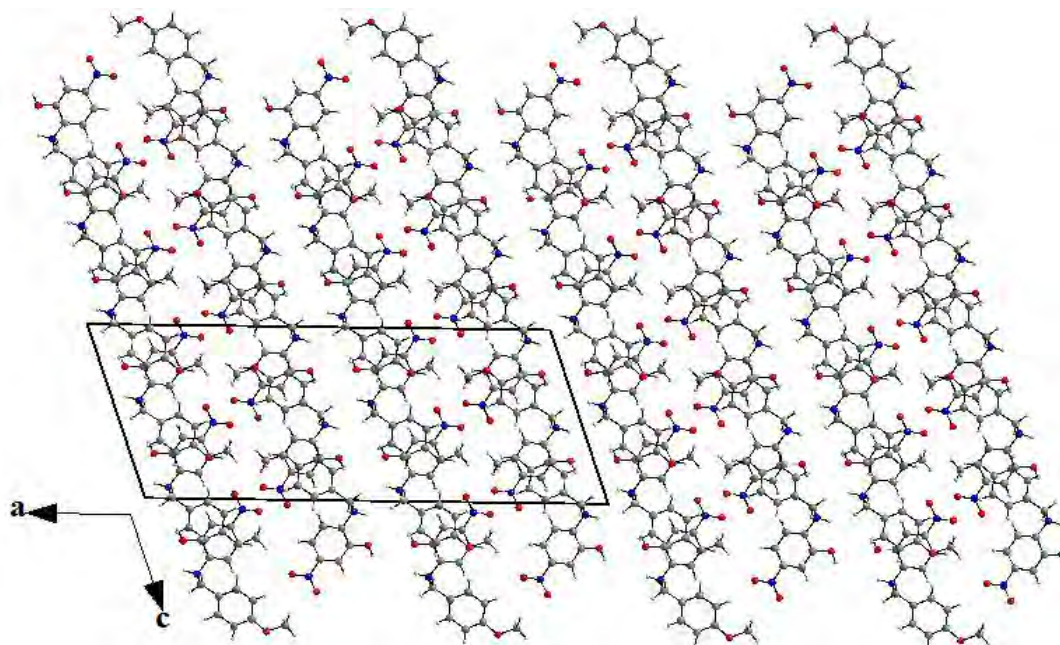


Figure IV-5: Développement des couches de cations parallèlement au plan (a, c).

La projection sur le plan (b, c) montre que ces chaînes sont sous forme de zig-zig, en raison que le motif de ces chaînes ou bien la molécule d'amine protonée contient deux cycles aromatiques formant entre eux un angle de 45° approximativement pour cela les chaînes se développent sous forme de cordons. (Figure IV-6)

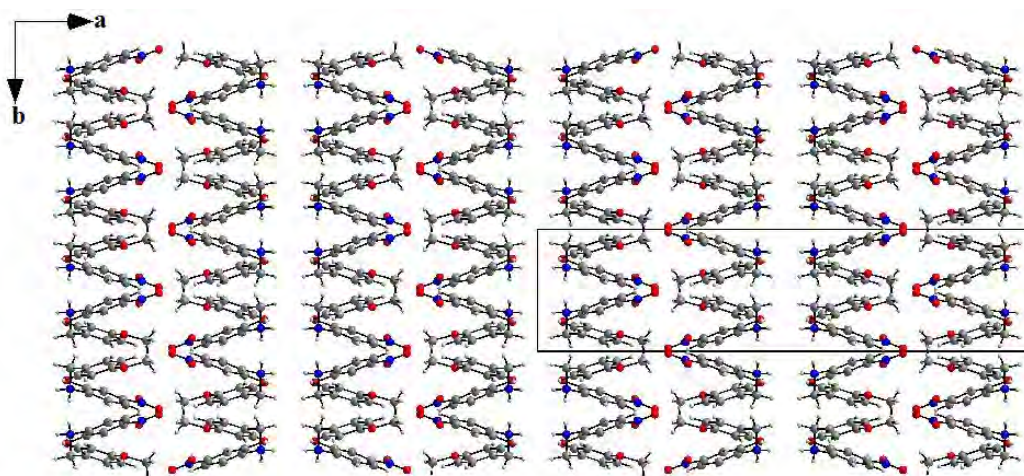


Figure IV-6: Projection des chaînes cationique sur le plan (a, b).

Une projection sur le plan (b, c) montre que les chaînes cationiques forment entre elles des tunnels parallèles au plan (b, c), ces chaînes se développent le long de l'axe b. (Figure IV-7)

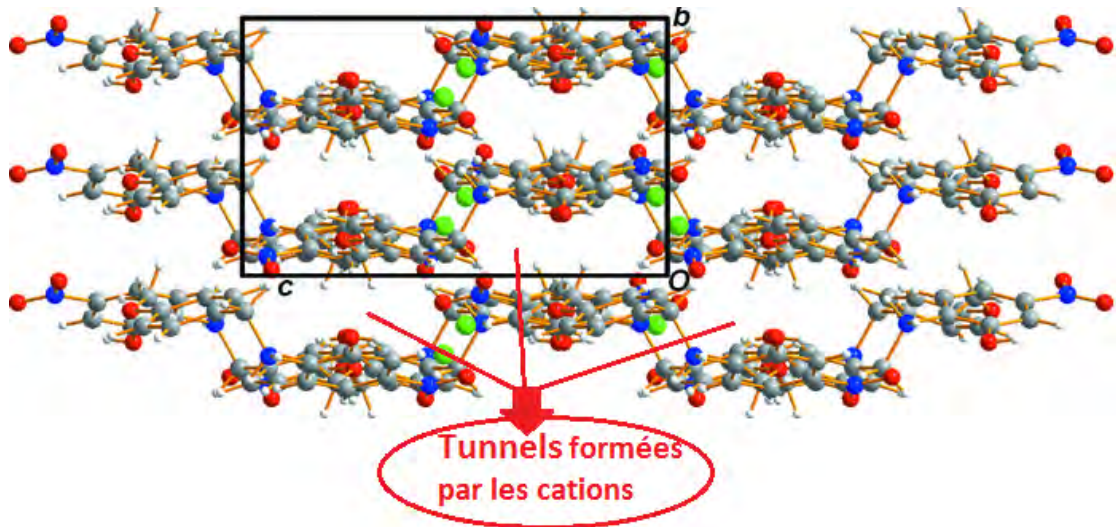


Figure IV-7: Projection sur le plan (b,c), qui montre les tunnels formés par les cations.

IV-4-3- La partie anionique :

Les ions chlorures constituent la partie anionique. Ils se déploient deux à deux sur des doubles files à $c=0$ et $c=1/2$ (Figure IV-8).

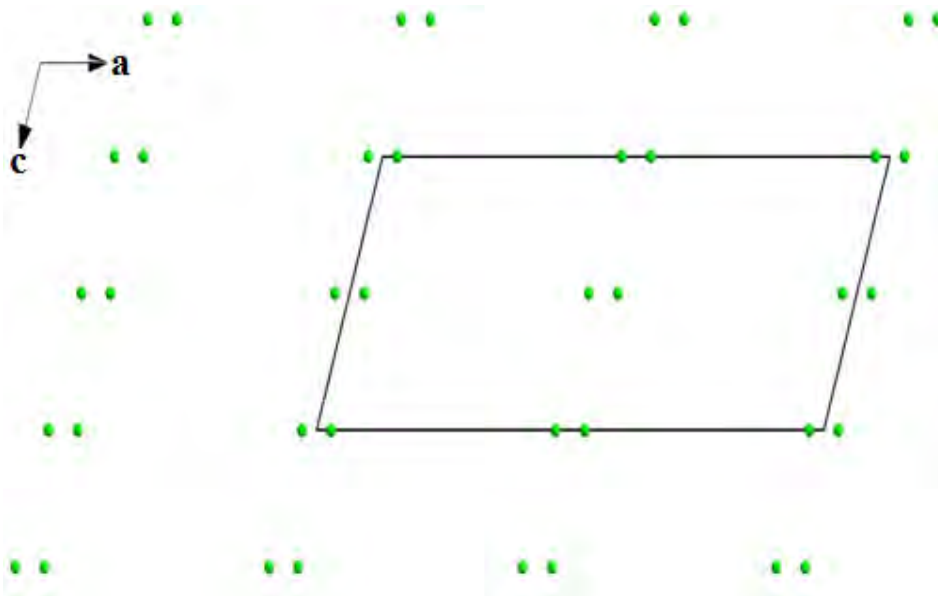


Figure IV-8: Disposition des ions chlorures dans le réseau.

IV-5-Les liaisons hydrogène :

IV-5-1-Types de liaisons hydrogène :

IV-5-1-a Liaison cation-cation :

Pour cette structure chaque cation est engagé dans deux interactions intermoléculaires faibles via C8-H8...O5 et C14-H14...O6, et à une interaction intramoléculaire modéré via N10-H10A...O1 (Figure IV-9)

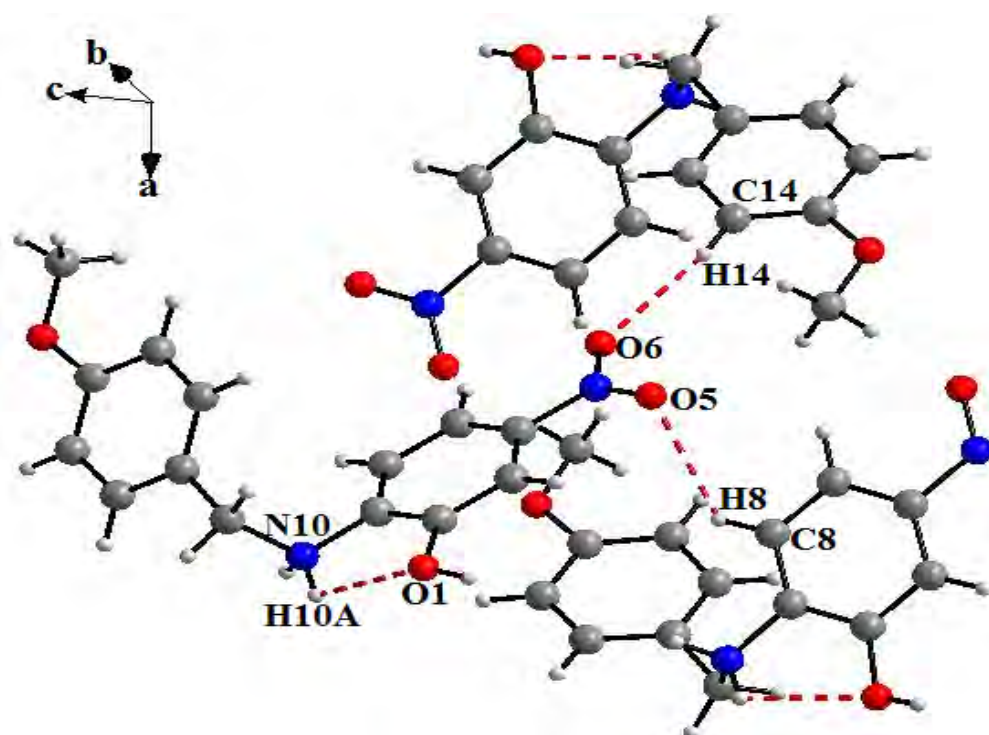


Figure IV-9: Vue en perspective des liaisons hydrogène de type cation-cation.

Les interactions intermoléculaires assurent la cohésion dans les double chaînes cationiques, elles forment un réseau de liaisons hydrogènes bien déterminé parallèle au plan (a, c). (Figure IV-10)

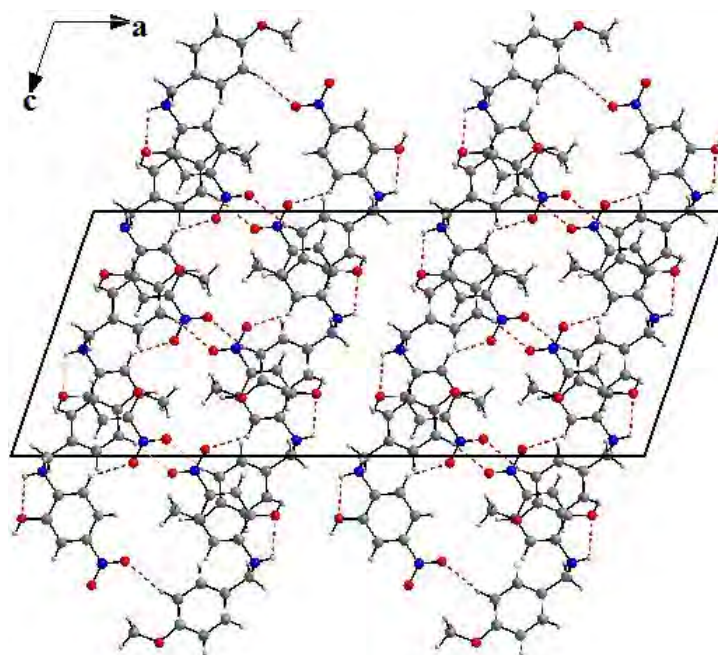


Figure IV-10: Développement des liaisons hydrogène cation-cation sur le plan (a, c).

Pour ce cas de liaisons hydrogènes de type cation-cation on constate que la configuration moléculaire et la conformation du dérivé amino- benzène utilisé permette avoir la formation des liaisons hydrogènes intramoléculaires, avec un donneur et un accepteur ; notés S(5) . D'autre part il existe des interactions intermoléculaires linéaires ont un motif noté D.

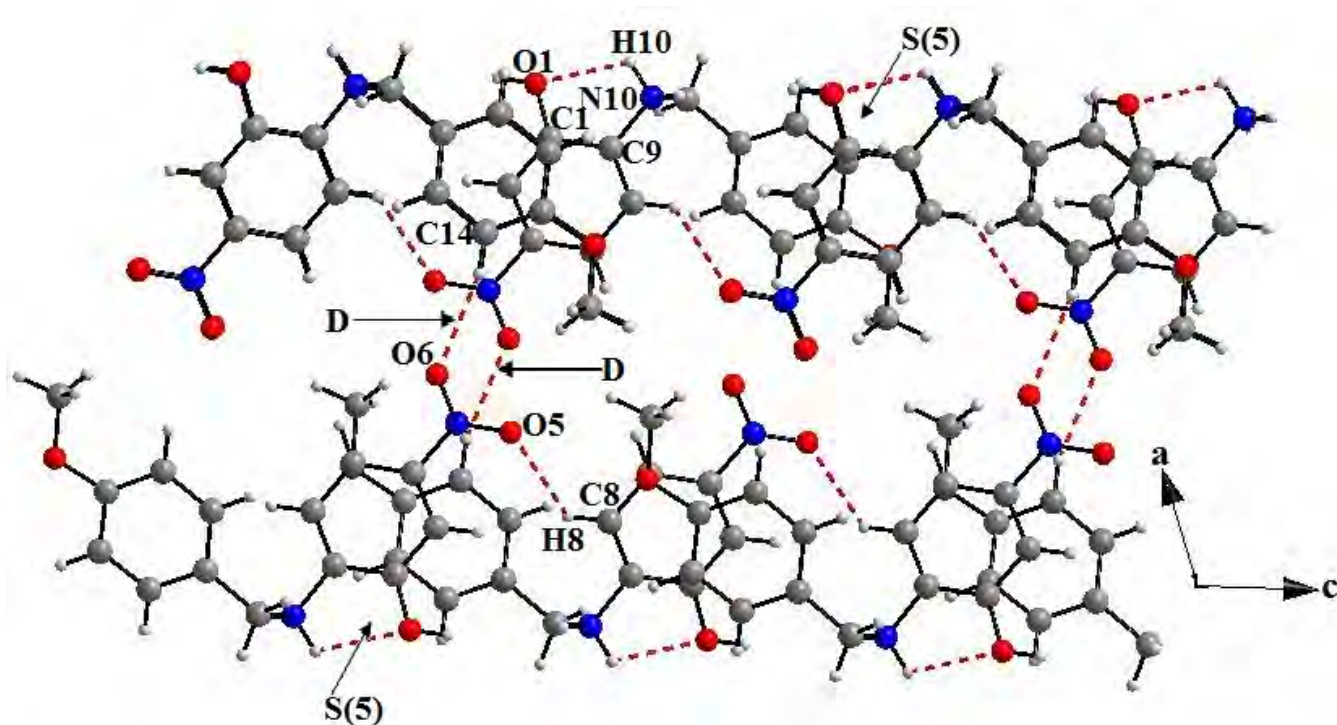


Figure IV-11: Vue en perspective montre les deux motifs D et S pour les liaisons hydrogènes de type cation-cation.

Tableau IV-2 : Longueurs des liaisons hydrogène de types cation-cation.

$D-H...A$	$D-H$ (Å)	$H...A$ (Å)	$D...A$ (Å)	$D-H...A$ (°)
N10-H10A...O1	0.9200	2.2200	2.652(2)	108.00
C8-H8...O5(i)	0.9500	2.5700	3.275(3)	131.00
C14-H14...O6(ii)	0.9500	2.4600	3.389(3)	165.00

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

IV-5-1-b Liaison cation-anion :

Chaque cation participe à trois interactions intermoléculaires avec trois ions chlorures entant que donneur via les liaisons O1-H1...Cl1, N10-H10A...Cl1 et N10-H10B...Cl1 (Figure IV-12)

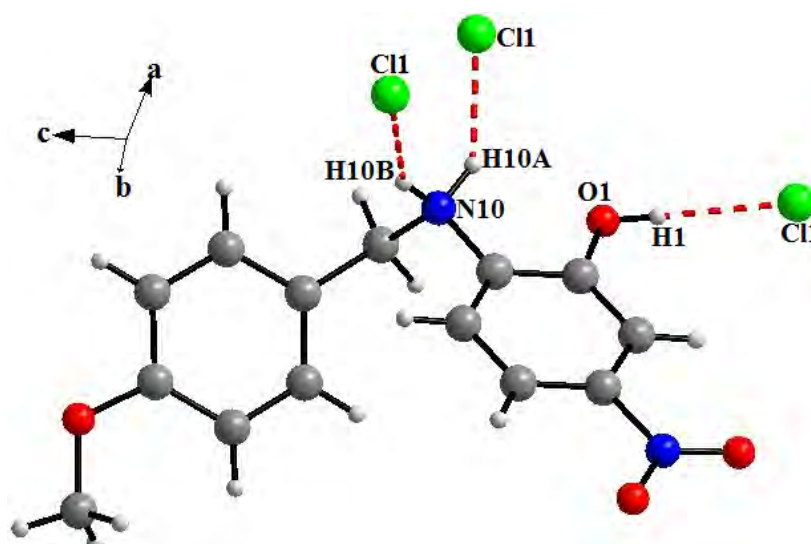


Figure IV-12: Vue en perspective des liaisons hydrogène de type cation-anion.

Ces liaisons hydrogènes de type cation-anion s'enchainent parallèlement au plan (a,c) le long de l'axe c, ces liaisons assurent la cohésion entre les chaines cationique par l'intermédiaires des ions chlorures qui se trouvent à $a=0$ et $a=1/2$.(Figure IV-13)

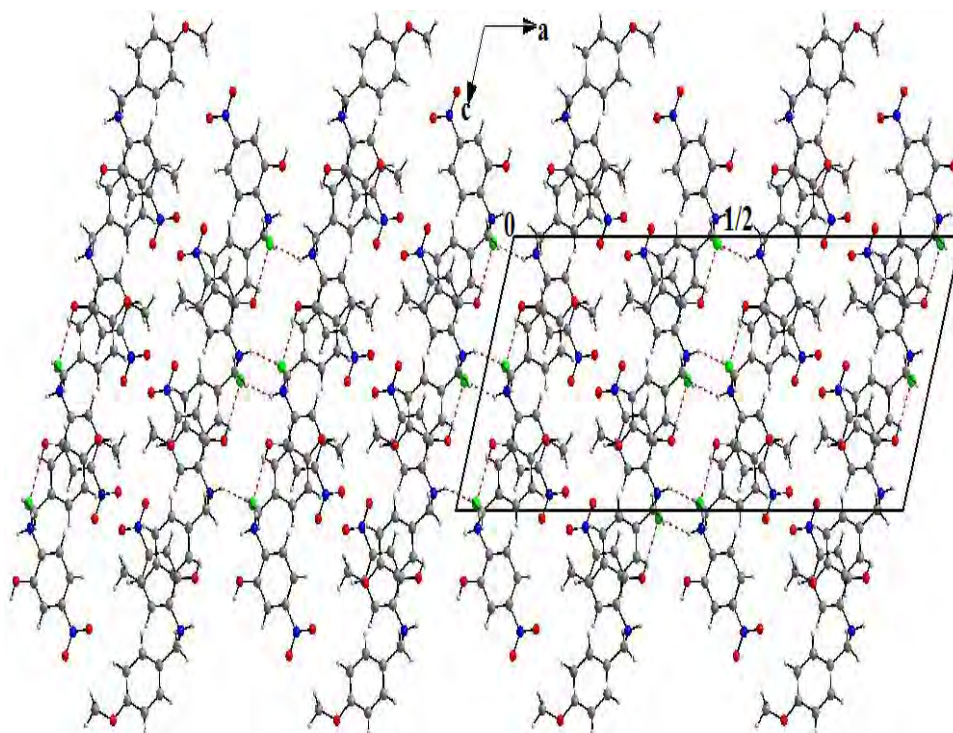


Figure IV-13: Développement des liaisons hydrogène cation-anion sur le plan (a, c).

Tableau IV-3: Longueurs des liaisons hydrogène de types cation-anion.

$D-H...A$	$D-H$ (Å)	$H...A$ (Å)	$D...A$ (Å)	$D-H...A$ (°)
O1-H1...Cl1	0.8400	2.1600	2.9950(15)	174.00
N10-H10A ...Cl1(i)	0.9200	2.3000	3.1070(18)	146.00
N10-H10B...Cl1(ii)	0.9200	2.2300	3.0528(16)	149.00

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

IV-6- Analyse des différentes entités :

IV-6-1-Analyse l'environnement du cation:

Dans le voisinage d'un cation par les liaisons hydrogènes on trouve qu'il est entouré par trois ions chlorures formant avec eux deux liaisons de type N-H...Cl et une de type O-H...Cl et aussi il est entouré par trois autres cations, il participe avec ces derniers à trois liaisons de type C-H...O dans deux tant que donneur, et une liaison comme accepteur. (Figure IV-14)

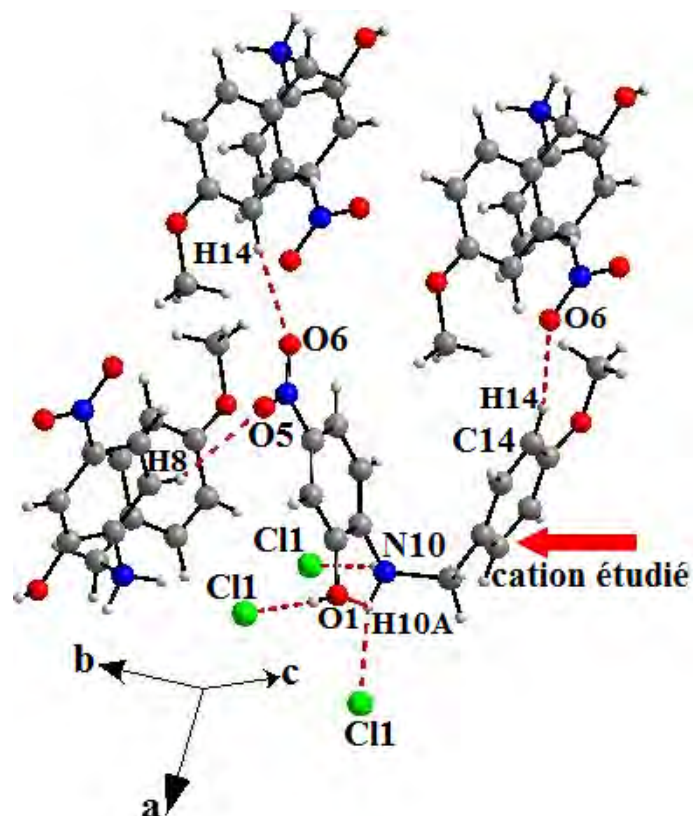


Figure IV-14: Liaisons hydrogène engagées par le cation.

$D-H...A$	$D-H$ (Å)	$H...A$ (Å)	$D...A$ (Å)	$D-H...A$ (°)
O1-H1...Cl1	0.84	2.16	2.9950 (13)	174
N10-H10A...O1	0.92	2.22	2.652 (2)	108
N10-H10A...Cl1(i)	0.92	2.30	3.1082 (17)	146
N10-H10B...Cl1(ii)	0.92	2.23	3.0518 (15)	149
C8-H8...O5(ii)	0.93	2.58	3.273 (2)	132
C14-H14...O6(iii)	0.93	2.48	3.388 (3)	165

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

IV-6-2-Analyse l'environnement de l'anion:

Chaque ion chlorure de la structure est entouré par trois cations, formant avec eux trois liaisons hydrogène dont deux de type N-H...Cl et une de type O-H...Cl. (Figure IV-15)

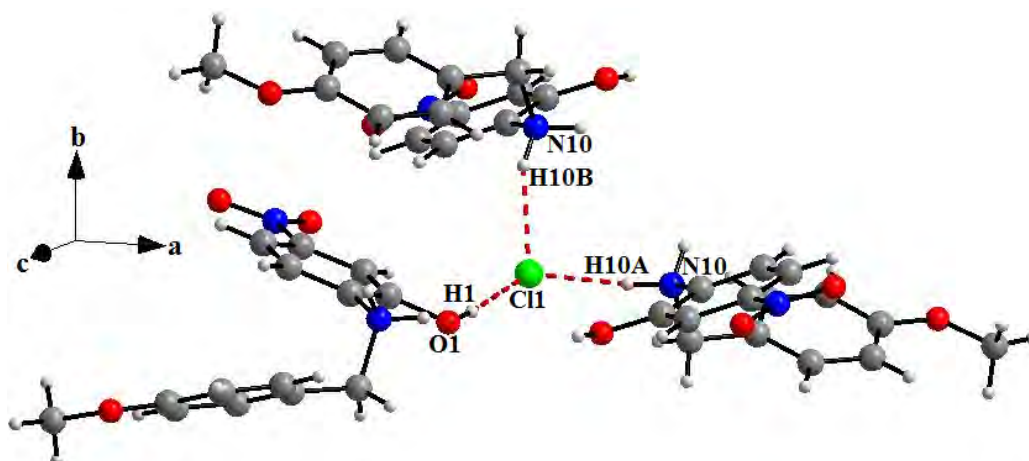


Figure IV-15: Liaisons hydrogène engagées par l'anion.

IV-7-Conclusion :

Notre travail au cours de ce chapitre se résume dans la préparation, la caractérisation structurale et l'étude des liaisons hydrogène d'une nouvelle structure ionique à base d'amine.

Une protonation de cette amine a été effectuée dans un milieu acide (de l'acide hydrochlorique). Le mélange a été chauffé en maintenant l'agitation pendant 30 minutes à une température de 60° et un pH acide fixe. Après une évaporation lente de vingt jours à la température ambiante, des cristaux marron en forme d'aiguilles ont été obtenus. L'analyse structurale de ce produit révèle qu'il possède deux parties : une partie cationique formée par l'amine protonée 2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroanilinium, une partie anionique formée par des ions chlorures, et la cohésion entre ces deux entités est assurée par des interactions inter et intramoléculaires.

L'unité asymétrique de ce composé est de formule $[C_{14}H_{15}N_2O_4]^+$, Cl^- . Ce composé cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace C2/c. Cette structure peut être décrite comme des chaînes en zig-zig qui se déploient le long de l'axe b, la projection de la structure sur le plan (a, c) montre que ces chaînes forment entre elles des lacunes sous forme de tunnels qui se développent le long de l'axe c.

Le composé étudié présente six liaisons hydrogènes dont trois entre les cations et les anions de type O-H...Cl et N-H...Cl. Les trois autres interactions sont apparues entre cation-cation dont deux intermoléculaires de type C-H...O et une interaction intramoléculaire de type N-H...O.

Bibliographie

- [1] Balo K. P., Mihludeo H., Mensah A., Djagnikpo K. & Adjivon K.(1997). Médecine d'Afrique noire, , 44, 85.
- [2] Dorvault F.(1982). L'officin 21^e édition ; p. 312.
- [3] Dorvault F.(1982). L'officin 21^e édition ; p. 709.
- [4] mouzine G., Cousse H. & Autin J. M.(1980). Synthesis. 54.
- [5] Drugs Future.(1987). 11, 819.
- [6] Drugs Future. (1991). 15, 1152.
- [7] Albert A., Ritchio B. (1955). Org. Synth. Coll. Vol. 3, 53.
- [8] Nonius (1998) . KappaCCD Server Software. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [9] Otwinski Z. & Minor W. (1997) . Methods in Enzymology, Vol. 276, Macromolecular C. W. Carter Jr & Sweet R. M.(1997). Crystallography, Part A. New York:Academic Press . pp. 307-326.
- [10] Blessig R. H. (1995) . Acta Cryst . A51, 33-38.
- [11] Farrugia L. J. (1997) . J. Appl. Cryst . 30, 565.
- [12] Farrugia L. J. (1999) . J. Appl. Cryst . 32, 837-838 .
- [13] Burla M.C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G.L. Giacovazzo C., Polidori G. & Spagna R. (2003) .J. Appl. Cryst. 36, 1103.
- [14] Sheldrik G. M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.

CONCLUSION GENERALE

Le travail de recherche réalisé au cours de ce magister sur les composés hybrides à base d'indium (III) et de matrice organique à base d'amine, nous a permis de synthétiser et de caractériser par diffraction des RX de nouveaux composés très riches en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène entre entités cationiques et anioniques. La synthèse par voie humide des composés dits hybrides, a conduit à trois nouveaux composés dont un à base d'une base azotée : Cytosine comme matrice organique, en interaction avec le complexe aquapentachloridoindate(III) entant que partie minérale ; un deuxième composé à base d'amine : pipérazine, et de matrice minérale : hexachloridoindate(III) ; et un dernier composé à base d'amine N-(4-methoxybenzylamino)-5-nitrophénol mono protoné en interaction avec des ions chlorures.

- Le premier composé est le Bis(cytosinium) aquapentachloridoindate(III) cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$; Sa structure consiste à une alternance de couches d'octaèdres $InCl_5(H_2O)$ et de couches de cytosine une fois protoné. L'unité asymétrique est formée de deux entités organiques cristallographiquement indépendantes de la cytosine monoprotone, et une entité minérale, le aquapentachloridoindate(III). Ce composé possède un réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène de type cation-cation, cation-anion et anion-anion.

- Le deuxième composé est le Tris(pipérazine-1,4-dium) bis[hexachloridoindate(III)] tetrahydrate, cette nouvelle phase cristallise dans le group d'espace $P\bar{1}$, avec un system cristallin triclinique. L'unité asymétrique est formée par deux molécules de la pipérazine deux fois protoné dont une se trouve en position spéciale, une molécule du complexe minérale $InCl_6$ et deux molécules d'eau. L'édifice cristallin peut être décrit comme une alternance de couches cationiques et anioniques le long de la rangée [011] avec des molécules d'eau qui se trouvent coincées entre eux en sandwich.

La cohésion entre la partie anionique minérale et la matrice organique est assurée via un réseau de liaisons hydrogènes de type : cation-anion, cation-eau et anion-eau. Ces interactions intermoléculaires se combinent en un motif linéaire noté D et des interactions intramoléculaires notés S(5).

- le troisième produit est : N-(4-methoxybenzyl)-2-hydroxy-4-nitrobenzenaminium chloride, son unité asymétrique est formée par une entité organique et un ion chlorure. Ce composé de

formule " $(C_{14}H_{15}N_2O_4)^+ Cl^-$ " cristallise dans le groupe d'espace **C2/c** du system monoclinique, le réseau cristallin peut être décrit comme une alternance de couches cationiques et anioniques deux à deux le long de l'axe a.

Les couches cationiques se situent à $a=1/8, 3/8, 5/8$ et $7/8$; les couches anioniques viennent s'insérer en double entre ces couches et se placent approximativement à $1/16, 7/16, 9/16$ et $15/16$ de l'axe a.

La cohésion dans le réseau cristallin est assurée par des interactions intermoléculaires : cation-cation et cation-anion. Ces liaisons hydrogènes se trouvent avec un motif : de liaison linéaire noté D. Un deuxième type de liaison hydrogène intramoléculaire apparue dans le cation avec un motif noté S(5).

RESUME

Ce travail a été consacré à la synthèse de nouveaux matériaux hybrides formés à base de chlorures d'indium et des ions chlorures avec des matrices organiques à base d'amine. L'étude structurale et la caractérisation physico-chimique de ces composés ont été réalisés en utilisant la technique de la diffraction des rayons X sur monocristal. La méthode de préparation utilisée au cours de ce travail de magister est la synthèse par voie aqueuse. Ces investigations sur ce type de composés hybrides a conduit à la préparation de trois nouvelles phases à base d'indium avec matrices organiques différentes:

- Bis(cytosinium) aquapentachloridoindate(III)
- Tris(piperazine-1,4-dium) bis[hexachloridoindate(III)] tetrahydrate
- 2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroanilinium chloride

Le but principal de ce travail est de mener des 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
- Amines
- Diffraction des rayons X
- Indium

ABSTRACT

The purpose of this work is the synthesis of new hybrid materials formed of aquapentachloridoindate, hexachloridoindate and the organic matrix: cyclic amine. The structural study and the characterization of these composites were carried using X-rays diffraction.

For the preparation of these products, one method of synthesis are used:

- Synthesis by way of chemistry in solution.

This investigation on this type of hybrid compounds leads to the preparation of several new compounds containing Indium and several organic matrix:

- Bis(cytosinium) aquapentachloridoindate(III)
- Tris(piperazine-1,4-dium) bis[hexachloridoindate(III)] tetrahydrate
- 2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroanilinium chloride

The most important goal of this work is initiation of a systematic investigation of new organic-inorganic hybrid compounds in order to benefit of properties of the mineral part and the organic matrix.

Key words:

- Hybrid compounds
- Amines
- X-rays diffraction
- Indium

ملخص

قمنا في هذا العمل بتحضير مركبات جديدة هجينة تتكون في الأساس من سداسي كلور و خماسي الكلور المميه لمعدن الأندسيوم و من مصفوفات عضوية امينية .

استعملنا تقنية حيود الأشعة السينية (RX) . إن تحضير هذه المركبات تم بطريقة هي :

• التحضير باستعمال محاليل كيميائية.

إن تحضير هذه المركبات الهجينة سمح لنا الحصول على عدة مركبات مكونة اساسا من معدن الانديوم و عدة مصفوفات عضوية للأمين:

• Bis(cytosinium) aquapentachloridoindate(III)

• Tris(piperazine-1,4-dium) bis[hexachloridoindate(III)] tetrahydrate

• 2-Hydroxy-N-(4-methoxybenzyl)-4-nitroanilinium chloride

إن الهدف من هذا العمل هو تحضير مواد هجينة (عضوية-غير عضوية) مع الاستفادة من خصائص المعدن و المصفوفة العضوية.

الكلمات المفتاحية :

- مركبات هجينة
- أمينات
- حيود الأشعة السينية
- الأندسيوم