

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

**Université Constantine 1**  
**Faculté des Sciences Exactes**  
**Département de Chimie**

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire Pour obtenir le grade de  
**Magistère en Chimie**  
Option : Chimie Inorganique.

**Présenté par :**  
**Mme : Samia AMARI Ép : AKKOUCHE**

**Intitulé:**

**Cristallochimie et interactions interatomiques  
des composés hybrides à base  
de fluorures**

Soutenu le: 07/01/2014  
Devant le jury

**M. H. MERAZIG**  
Professeur, Université Constantine 1.

**Président**

**M. S. BOUACIDA**  
M. C. A, Université Larbi ben M'hidi - Oum El Bouaghi.

**Rapporteur**

**M. M. BOUDRAA**  
Professeur, Université Constantine 1.

**Examineur**

**M. K. BOUCHOUI**  
M. C. A, Université A. Benhamouda- Jijel.

**Examineur**

## *Dédicaces.*

*A mes très chers parents*

*A mon mari Redouane*

*A mes frères et sœurs*

*A toutes la famille Amari,*

*Akkouche et Mebarki*

*A tous mes professeurs(e)*

*A tous mes collègues et amies*

*Je leur dédie ce modeste travail.*

## **REMERCIEMENTS**

*La réalisation de ce mémoire a été effectuée au laboratoire de l'Unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS) à l'université Constantine I.*

*Je remercie en premier lieu le grand Dieu de m'avoir soutenu pour pouvoir donner jour à cet humble travail.*

*J'adresse ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à Monsieur **Sofiane BOUACIDA**, maître de conférences à l'université Larbi ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, d'avoir accepté de m'encadrer. Merci également pour sa confiance, son soutien ainsi pour sa bonne humeur.*

*Toute ma gratitude va à Monsieur **H. MERAZIG**, Professeur à l'université Constantine I, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **M. BOUDRAA**, Professeur à l'université Constantine I, afin d'avoir accepté juger ce mémoire.*

*Je voudrais bien évidemment remercier Monsieur **K. BOUCHOUIT**, maître de conférences à l'université A. Benhamouda-Jijel, pour sa participation à ce jury.*

*Un énorme merci à mes collègues et amies Souheila, Ahlam, Wafa, Soumia et Zohir pour leur aide et leur présence amicale.*

*Merci à tous les membres de l'unité de Recherche (URCHEMS) de l'université Constantine I, pour leur soutien.*

*Merci à tous.*

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>07</b>
-----------------------------------	-----------

## **Chapitre I**

### **Généralités et technique d'analyse**

<b>I-1-La chimie d l'étain .....</b>	<b>11</b>
I-1-1-Introduction .....	11
I-1-2- structures et métallurgie de l'étain .....	11
I-1-3- Propriétés physiques et chimiques .....	12
I-1-4- Les composés de l'étain .....	13
I-1-4-1- Les composés de l'étain (II) .....	13
I-1-4-2-Les composés de l'étain(IV) .....	14
<b>I-2- La liaison hydrogène .....</b>	<b>15</b>
I-2-1- Introduction .....	15
I-2-2- Définition .....	15
I-2-3-Propriétés de la liaison hydrogène .....	16
I-2-3-1- Liaison hydrogène forte .....	16
I-2-3-2- Liaison hydrogène modéré .....	16
I-2-3-3- Liaison hydrogène faible .....	17
I-2-4- Caractéristiques des liaisons hydrogène .....	19
I-2-4-1-Liaison hydrogène à deux centres .....	19
I-2-4-2- Liaison hydrogène à trois centres .....	19
I-2-4-3- Liaison hydrogène chélate .....	20
I-2-4-4- Liaison hydrogène bifurquée .....	20
I-2-4-5- Liaison hydrogène à quatre centres .....	21
I-2-4-6- Liaison hydrogène Tandem .....	21
<b>I-3-La liaison D-H...X (X: un halogène).....</b>	<b>22</b>
<b>I-4- La théorie des graphes .....</b>	<b>22</b>
<b>I-5-Technique de caractérisation .....</b>	<b>24</b>
I-5-1-Diffraction des rayons X sur un monocristal .....	24
I-5-1-1-Enregistrement des données .....	25
I-5-1-2-Réduction des données et correction d'absorption .....	25
I-5-1-3-Résolution structurale .....	25
<b>Bibliographie .....</b>	<b>27</b>

## Chapitre II

### Synthèse et étude structurale du composé : Bis (creatininium) hexafluorostannate (IV)

<b>II-1- Introduction</b> .....	<b>31</b>
<b>II-2- Partie expérimentale</b> .....	<b>33</b>
<b>II-3- Etude cristallographique</b> .....	<b>34</b>
II-3-1- Enregistrement des intensités .....	<b>34</b>
II-3-2- Résolution et affinement de la structure .....	<b>36</b>
<b>II-4- Description de la structure</b> .....	<b>36</b>
II-4-1-Unité asymétrique .....	<b>37</b>
II-4-2-La partie anionique.....	<b>38</b>
II-4-3-La partie cationique.....	<b>42</b>
<b>II-5- Les liaisons hydrogènes</b> .....	<b>45</b>
II-5-1-1- Liaison cation-anion .....	<b>45</b>
II-5-1-2-Liaison cation-cation.....	<b>47</b>
<b>II-6- Environnement des différentes entités</b> .....	<b>50</b>
II-6-1-Analyse des anions .....	<b>50</b>
II-6-2-Analyse des cations.....	<b>50</b>
<b>II-7- Conclusion</b> .....	<b>52</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>53</b>

## Chapitre III

### Synthèse et étude structurale du composé : Bis (2-hydroxyanilinium) Hexafluorostannate(IV)

<b>III-1- Introduction</b> .....	<b>55</b>
<b>III -2- Partie expérimentale</b> .....	<b>56</b>
<b>III -3- Etude cristallographique</b> .....	<b>57</b>
III -3-1- Enregistrement des intensités .....	<b>57</b>
III -3-2- Résolution et affinement de la structure .....	<b>59</b>
<b>III -4- Description de la structure</b> .....	<b>59</b>
III -4-1-Unité asymétrique .....	<b>60</b>
III -4-2-La partie anionique .....	<b>61</b>
III -4-3-La partie cationique .....	<b>63</b>
<b>III -5- Les liaisons hydrogènes</b> .....	<b>67</b>
III -5-1-1- Liaison hydrogène cation-anion .....	<b>67</b>
III -5-1-2-Liaison hydrogène intramoléculaire .....	<b>70</b>
<b>III -6- Environnement des différentes entités</b> .....	<b>71</b>
III -6-1-Analyse des anions .....	<b>71</b>

III -6-2-Analyse des cations .....	72
<b>III -7- Conclusion .....</b>	<b>73</b>
<b>III -8-Comparaison entre les deux composés .....</b>	<b>74</b>
<b>Le Bis (creatininium) hexafluorostannate(IV) et</b>	
<b>Le Bis (2-hydroxyanilinium) Hexafluorostannate(IV)</b>	
<b>Bibliographie .....</b>	<b>75</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>76</b>
<b>ANNEXES</b>	
<b>RESUMES</b>	

## INTRODUCTION GENERALE

La cristallographie est une science qui a pris naissance au début du XXe siècle avec la découverte des rayons X. Elle a pour but d'élucider la relation entre la composition chimique et l'arrangement des atomes dans les cristaux. Dans un sens plus large, elle examine les relations entre les arrangements atomiques et les propriétés physiques des substances cristallisées.

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux de recherche sont consacrés à la préparation des matériaux hybrides organique-inorganique. Ils sont l'objet d'un intérêt sans cesse croissant [1-5]. La grande variété de structures organiques associées à différents types de charges minérales a permis de préparer de nombreux matériaux pour différents domaines d'applications qui ont des propriétés : électrique [6, 7] magnétique [8, 9] optique (optique non linéaire) [10, 11] électroluminescence [12] et ionique [13-15]. L'objectif d'une telle association est de combiner les propriétés complémentaires de chaque constituant en contrôlant la composition et la microstructure de ces matériaux.

Les matériaux hybrides sont des systèmes organominéraux dans lesquels les interactions entre les phases organiques (molécule, oligomère ou polymère) et inorganiques sont de type liaison hydrogène, Van der Waals ou liaison ionique. Ainsi, des liaisons faibles de type hydrogène ou halogène entre le cation organique et l'anion inorganique modifient l'arrangement cristallin.

Au cours de ce travail on s'est intéressé à la synthèse de nouveaux composés hybrides, l'étude de leurs structures cristallines qui est organisée par des liaisons hydrogène et dont le réseau anionique s'appuie sur le motif octaédrique avec un cœur métallique d'étain.

Dans les composés étudiés l'étain prend la valence IV (composés stanniques). L'étain réagit avec les fluorures pour donner des anions de type  $\text{SnF}_6^{-2}$  [16]. Beaucoup de composés inorganiques à base de ces ions ont été synthétisés et caractérisés [17]. Les matrices organiques choisies sont des amines cycliques.

Ce mémoire est structuré en deux parties distinctes:

La première partie regroupe des informations bibliographiques (Chapitre I) sur la chimie d'étain, la liaison hydrogène comme motif d'organisation des solides hybrides, quelques rappels sur la théorie des graphes de (Bernstein) en vue d'une meilleure compréhension des résultats expérimentaux.

La deuxième partie présente tous les résultats expérimentaux, elle regroupe le Chapitre deux et trois.

Au cours du deuxième chapitre, nous avons présenté l'étude structurale et l'analyse des liaisons hydrogène du composé Bis (creatininium) hexafluorostannate(IV).

Le chapitre III rassemble une analyse structurale, l'affinement et l'étude des interactions moléculaires du composé Bis (2-hydroxyanilinium) Hexafluorostannate(IV).

Nous terminerons ce travail par une comparaison entre les deux structures obtenues et une conclusion générale.



## Bibliographie :

- [1] A. Mazeaud., Y. Dromzee & R. Thouvenot. (2000). *Inorg.Chem.* 39, 6152-6158.
- [2] V. Soghomonian., Q. Chem., R. C. Haushalter & J. Zubieta (1995). *Angew. Chem.* 107, 229-232.
- [3] C. R. Mayer., P. Herson & R. Thouvenot. (1999). *Inorg. Chem.* 38, 4159-4163.
- [4] R. K. O. Siegel., E. Freisinger., S. Metzger & B. Lippert. (1998). *J.Am. Chem. Soc.* 120, 12000-12007.
- [5] L. J. Baker., G. A. Bowmaker., P. C. Healy., B. W. Skelton & A. H. White. (1992). *J. Chem. Soc. Dalton tras.* PP.989-998.
- [6] C. R. Kagan., D. B. Mitzi & C. D. Dimitrakopoulos. (1999). *Science.* 286, 945-947.
- [7] J. L. Knutson., J. D. Martin & D. B. Mitzi. (2005). *Inorg. Chem.* 44, 4699-4705.
- [8] S. Taketoshi., O. Tsunehisa & A. Kunio. (1996). *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A* 279 65-72.
- [9] C. Aruta., F. Licci., A. Zappettini., F. Bolzoni., F. Rastelli., P. Ferro & T. Besagni.(2005). *Appl. Phys. A.* 81, 963-968.
- [10] D. B. Mitzi., C. D. Dimitrakopoulos & L. L.Kosbar. (2001). *Chem. Mater.* 13,3728-3740.
- [11] C. P.Raptopoulou., A. Terzis., G. A. Mousdis & G. C. Papavassiliou. (2002). *Z. Naturforsch.* Teil B, 57, 645-650.
- [12] K. Chondroudis & D. B. Mitzi. (1999). *Chem. Mater.* 11, 645-650. 3028-3030.
- [13] Y. Tominaga., H. Ohno. (2000). *Electrochimica Acta* .45(19), 3081-3086.
- [14] V. Di Noto., M. Fauri., M. Vittadello., S. Lavina & S.Biscazzo. (2001), *Electrochimica Acta* 46(10-11), 1587-1594.
- [15] S. Haruo & S. Yuka. (2004), *Electrochemistry (Tokyo, Japan)* 72(2), 111-116.
- [16] A. Benghalem., M. Leblanc & Y. Calage. (1990). *Acta Cryst.* C46, 2453-2454.
- [17] S. Bouacida, H. Kechout, R. Belhouas, H. Merazig & T. Roisnel. (2011). *Acta Cryst.* E67 m39.

# **Chapitre I :**

## **Généralités et technique d'analyse**

## **I-1- La chimie de l'étain :**

### **I-1- 1-Introduction :**

L'étain était déjà connu dans l'antiquité : En Chine et en Japon (2000 ans avant Jésus-Christ), dans les tombeaux des pharaons (600 ans avant Jésus-Christ) et Jules César a décrit l'exploitation de minerais d'étain dans les mines de Cornouilles (Angleterre). L'étain a toujours joué un rôle considérable dans l'histoire humaine. C'est l'un des métaux constituant le Bronze (un alliage de cuivre et d'étain) ; métal utilisé jadis dans la construction d'armes, ces objets étaient déjà connus 5000 ans avant Jésus-Christ.

### **I-1- 2-Structures et métallurgie d'étain :**

On connaît deux variétés allotropiques d'étain. La variété stable, dans les conditions standards de température, est l'étain blanc ou étain  $\beta$  (réseau quadratique). C'est un métal blanc, de densité  $7.28 \text{ g cm}^{-3}$ , peu dur très malléable. Plié, l'étain blanc produit un bruit particulier, dit cri de l'étain. Ce bruit est dû aux contraintes subies par les cristaux qui forment le métal.

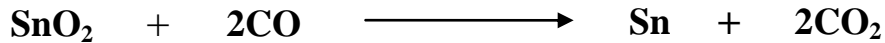
A basse température (en dessous de 12 à 13°C), l'étain  $\beta$  se transforme lentement en étain  $\alpha$  ou étain gris (réseau cubique du diamant), de densité  $5.75 \text{ g cm}^{-3}$ , à (-50°C) cette transformation est rapide et l'étain devient alors pulvérulent ce phénomène connu sous le nom de peste de l'étain.

Il arrive qu'on trouve l'étain à l'état naturel (Australie, Sibérie). En Bolivie, le minerai se trouve sous une forme la stannite, de formule  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ . Le minerai le plus souvent exploité est la cassitérite, de formule  $\text{SnO}_2$ , ce minerai de l'étain est très impur, il contient en moyenne 1 %, d'étain et 4 % au maximum.

La métallurgie de l'étain paraît simple, mais pratiquement elle présente des sérieuses difficultés, car il faut éviter les pertes en étains. En effet, la réduction de la cassitérite à température élevée (1300°C) entraîne des pertes par volatilisation. De plus le minerai est pulvérulent occasionne des pertes par entraînement de poussières.

L'exploitation de l'étain se fait exclusivement à partir de la Cassitérite ( $\text{SnO}_2$ ). Cette dernière cristallise dans une structure de type rutile. C'est un semi-conducteur de type **n** à large bande interdite (entre 3.5 et 4.1 e v), selon les auteurs [1, 2]. C'est en 1849 que les premiers cristaux synthétiques rhomboïdaux et quadratiques (identique a ceux de la cassitérite) ont été obtenus respectivement [3].

Le dioxyde d'étain est d'abord soumis à un broyage suivi de grillage pour éliminer les impuretés sélectivement sous forme d'oxydes de soufre et d'arsenic. Le grillage est suivi ensuite de la réduction du minerai en présence de coke dans des fours électriques ou dans des fours à réverbères.



L'étain brut obtenu, fortement pollué par le fer, et chauffé à une température légèrement supérieure à 232°C. L'étain, placé sur la sole inclinée d'un four à réverbère, fond et coule en se débarrassant du fer sous forme d'alliage avec l'étain ou sous forme d'oxyde. L'étain utilisé dans le fer blanc peut être récupéré soit par électrolyse à anode soluble [4] soit par traitement par le chlore sec. Ce procédé récemment utilisé, est basé sur le fait que l'étain est contrairement au fer, légèrement attaqué.

La production mondiale d'étain s'élève à environ 23000 tonnes par an, dont une partie importante provient du recyclage.

### **I-1- 3- Propriétés physico-chimiques :**

L'étain est un élément chimique de la famille des cristallogènes, c'est un élément appartenant au groupe IV-b du tableau de classification périodique, son symbole chimique est **Sn**, de l'étymologie latine « stannum : plomb argentifère ». Son numéro et sa masse atomique sont respectivement  $Z = 50$  et  $M = 118.69 \text{ g/mol}$ , il fond à 232°C et se vaporise à 2270°C, son électronégativité est de 1.8 et il possède la configuration électronique  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$ .

L'étain est un métal très malléable et ductile, très résistant à la corrosion mais peut être attaqué par les acides forts. Facile à laminier en feuilles très minces (papier d'étain), inaltérable à l'air. C'est un métal peu réducteur, il résiste bien à l'action des agents atmosphériques, ce qui explique son emploi pour étamage de divers métaux (fer, cuivre...etc.). A température élevée, il s'oxyde en présence d'oxygène pour donner le dioxyde  $\text{SnO}_2$ , et finir par brûler avec une flamme blanche. Les solutions basiques, même concentrées et chaude, ne l'attaquent pas. Il en est de même pour les acides chlorhydrique et nitrique dilués. Mais concentrés, ces derniers attaquent vivement l'étain qui passe alors sous une forme de complexe.

Dans ses composés, l'étain peut prendre la valence II (composés stanneux) ou la valence IV (composés stanniques). L'étain naturel est formé des isotopes de masse atomique de 112 à 124 [5] (Tableau I-1).

**Tableau I-1 : Les isotopes d'étain et leur abondance dans la nature.**

<b>Isotope</b>	<b>Masse atomique Relative</b>	<b>abondance (%)</b>
$^{112}\text{Sn}$	111.904821(5)	0.97(1)
$^{114}\text{Sn}$	113.902782(3)	0.65(1)
$^{115}\text{Sn}$	114.903346(3)	0.34(1)
$^{116}\text{Sn}$	115.901744(3)	14.53(1)
$^{117}\text{Sn}$	116.902954(3)	7.68(7)
$^{118}\text{Sn}$	117.901606(3)	24.23(11)
$^{119}\text{Sn}$	118.903309(3)	8.59(4)
$^{120}\text{Sn}$	119.902197(3)	32.59(10)
$^{122}\text{Sn}$	121.903440(3)	4.60(33)
$^{124}\text{Sn}$	123.905275(1)	5.79(5)

L'étain est un élément important dans la production d'alliages communs ; de Bronze (étain et cuivre) et d'étain brasé (étain et plomb). Ces derniers utilisés dans la soudure. L'addition d'étain au cuivre augmente rapidement la résistance mécanique et la dureté, diminue la température de fusion également la résistance à la corrosion. Les alliages à faible teneur en étain sont utilisés pour la fabrication des contacts électriques.

#### **I-1- 4- Les composés de l'étain :**

L'étain réagit avec les halogènes pour donner des composés de type  $\text{SnX}_n$ , avec l'oxygène on obtient  $\text{SnO}_2$  et l'oxyde stanneux  $\text{SnO}$  qui est amphotère. Enfin, avec le soufre pour obtenir des sulfures. Les organo-étain constituent une catégorie importante de composés[6].

##### **I-1-4-1- Les composés de l'étain (II) :**

Les composés hybrides à base d'étain (II) sont très rares, il n'y a que deux structures rapportées dans la littérature de formule générale hydrazinium(2+) [trifluorostannate(II)] [7].

Récemment, deux autres structures, y compris  $\text{SnF}_3$  ont été synthétisées et déterminé [8, 9]. Il existe des fluorures d'étain bivalent de formule  $\text{MSn}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  et  $\text{Zn}$ ) sont d'excellents conducteurs ioniques fluorés, trois autres composés adoptent les structures  $\text{MX}_2$  ou  $\text{MXY}$  :  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnBr}_2$  et  $\text{SnClF}$ . Techniquement le plus important est le chlore stanneux  $\text{SnCl}_2$  souvent appelé sel d'étain, en raison de ses applications dans le développement des lampes à décharge électrique [10, 11].

L'oxyde stanneux  $\text{SnO}$  et l'hydroxyde d'étain  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , sont aussi d'un grand intérêt, ils donnent en présence d'acides l'ion  $\text{Sn}^{+2}$  et en présence des bases le  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{+2}$  [12].

#### **I-1-4-2 Les composés de l'étain(IV) :**

La chimie structurale des dérivés ioniques d'étain (IV) est relativement simple. Elle est basée dans la plupart des cas sur la géométrie octaédrique dans les composés qui présentent plus de liaison ionique ainsi que dans la plus part des complexes d'étain IV. Il existe cependant des exemples de coordination 5, 6,7 et même de 8. D'intérêt particulier l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ .

Des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'étain IV de formule  $(\text{R-NH}_3)_n \text{SnX}_n$  où  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  ou  $\text{I}$ , présentent des propriétés très intéressantes [13, 14]

Plusieurs composés hybrides contenant l'ion  $\text{SnX}_6^{-2}$  ( $\text{X}$  est un halogène) sont synthétisées et déterminé ont des propriétés magnétiques, optiques et électroniques intéressantes [15].

Dans la plupart de ses composés à l'état solide, l'étain occupe un site de coordination 6, l'étude des propriétés de ces composés a gagné récemment un intérêt croissant [16].

L'oxyde d'étain IV, les stannates IV et les phases d'oxyde mixtes contenant l'étain IV constituent un groupe de solide qui a des propriétés physiques intéressantes.

## **I-2-La liaison hydrogène :**

### **I-2-1- Introduction :**

La liaison hydrogène est une des interactions les plus étudiées à ce jour. Découverte il y a près d'un siècle, et le terme qui la désigne a été inventé à l'origine pour décrire la structure de l'eau. Cette interaction a depuis fait l'objet de nombreuses publications et d'ouvrages [17-20]. Pour cause, cette interaction est omniprésente, et intervient aussi bien dans les systèmes organiques et inorganiques. En particulier, la liaison hydrogène joue un rôle capital dans les phénomènes de reconnaissance moléculaires opérant dans les systèmes biologiques (responsable de la structure en double hélice de l'ADN, des structures secondaires et tertiaires des protéines, etc.). La liaison hydrogène est de plus en plus étudiée par les chimistes pour induire et contrôler la formation d'assemblages moléculaires.

Donner une définition à la liaison hydrogène est toujours sujet à débat [21-23]. Huggins a réclamé qu'il était le premier à avoir attribué le terme de liaison hydrogène en 1919 [24]. Mais en réalité, sa première publication était en 1922 avec un article intitulé « les structures électroniques des atomes » où il déclare que : « un gain de charge positive ne contenant aucun électron dans sa coquille de valence réagissant avec un atome contenant une seule paire de valence peut former une liaison faible ».

### **I-2-2- Définition :**

Depuis la description qu'a fait Linus Pauling il y a près d'un demi-siècle [25], la notion de liaison hydrogène n'a guère évolué. Une définition, proposée par Steiner [26], peut être énoncée comme suit : une interaction D-H...A est appelée liaison hydrogène si elle constitue une liaison locale (c'est-à-dire si la distance A...H est inférieure à la somme des rayons de van der Waals), et si D-H agit comme un donneur de proton envers A. Cette interaction est essentiellement de nature électrostatique et implique trois centres: un atome électronégatif **D**, un atome d'hydrogène **H** lié de manière covalente à ce dernier, et une région de forte densité électronique sur un atome électronégatif **A**.



**D** est appelé atome donneur, est en général : un oxygène, un azote, un halogène, un soufre, un phosphore ou dans certains cas un carbone riche en électrons (C-H aromatique, éthylénique

ou acétylénique). L'atome électrostatique **A**, appelé accepteur, est en général un site riche en densité électronique (atomes portant des doublets électroniques : O, N, halogène).

La liaison hydrogène est une interaction de type électrostatique. Elle est énergétiquement faible par rapport aux liaisons covalentes et ioniques mais plus forte que les liaisons de Van der Waals. Elle peut exister soit entre deux molécules: liaison hydrogène intermoléculaire, soit à l'intérieur d'une même molécule: liaison hydrogène intramoléculaire.

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

Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A, plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit. La force de la liaison hydrogène peut être très différente suivant les valeurs de ces variables, et dépend fortement de la nature de A et de D (charge, électronégativité) ainsi que de l'environnement (contraintes stériques, environnement chimique, etc). Globalement, l'énergie d'une liaison hydrogène formée entre deux fragments neutres varie de 1 à 65 kJ/mol alors que celle établie entre deux fragments chargés peut aller jusqu'à 190 kJ/mol [27, 28]. En moyenne, la force d'une liaison hydrogène équivaut donc à 1/20<sup>e</sup> de celle d'une liaison covalente classique. De telles différences d'énergie ont conduit certains auteurs à distinguer les liaisons hydrogène dites « fortes » (> 60 kJ.mol<sup>-1</sup>) de celles dites « faibles » (< 15 kJ.mol<sup>-1</sup>) ou « modérées » (entre 15 et 60 kJ.mol<sup>-1</sup>). Plusieurs classements ont été proposés pour essayer de distinguer ces différences d'énergie, selon les auteurs et les articles, les terminologies « très forte », « forte », « faible » [18, 29] ou « forte », « modéré », « faible » [17, 26] seront employer pour désigner des interactions sensiblement identiques.

#### **I-2-3-1-Liaison forte :**

Une liaison hydrogène forte est formée dans le cas d'une déficience en électron, ou un excès d'électron au niveau de l'accepteur. Les plus fortes liaisons hydrogène sont rarement observées dans les structures biologiques, ceci est dû à leur rigidité. Elles sont souvent présentes dans une ou des charges isotopiques d'où l'utilisation de la terminologie « liaison-H assistée par la charge » CAHB, en anglais « Charge Assisted H-Bond » ou la terminologie « liaison- H ionique ».

#### **I-2-3-2-Liaison modéré :**

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre un donneur et un accepteur généralement neutres. L'atome donneur est relativement plus électronégatif que l'atome



d'hydrogène est l'atome accepteur possède un doublet libre d'électrons. Ce sont les liaisons les plus communes en chimie et dans la nature. On les considère comme des liaisons hydrogène normales.

### **I-2-3-3-Liaison faible :**

Une liaison hydrogène faible est généralement formée quand l'atome d'hydrogène est lié par covalence à un atome légèrement plus électronégatif, tel que l'interaction C-H...A. Elle peut aussi se former lorsque l'accepteur n'a pas de doublet d'électron libre, mais des électrons  $\pi$ . L'énergie de ce type de liaison est comparable aux interactions de Van der Waals.

Les caractéristiques géométriques d'une liaison H donnée ne pourront donc être que statistiques et calculées à partir d'un grand nombre de liaisons hydrogène du même type observées dans la littérature. A cet effet, la CSD (Cambridge Structural Data base) a été largement utilisée dans de nombreuses études pour obtenir des valeurs caractéristiques moyennes de géométrie d'une grande variété des liaisons hydrogènes. Le tableau I-2 montre quelques caractéristiques géométriques générales des liaisons H en fonction de leur force. Dans le tableau I-3 sont reportées les caractéristiques géométriques de quelques types de liaisons hydrogène.

L'utilisation d'interactions comme les liaisons hydrogène peut permettre la formation d'assemblages moléculaires, ainsi le caractère directionnel fait de cette interaction un outil de choix en ingénierie cristalline pour contrôler les architectures moléculaires et moduler les propriétés des assemblages générés.

**Tableau I-2: Caractéristiques des liaisons hydrogène fortes, modérées ou faibles [17].**

Type de liaison H	Forte	Modérée	Faible
Energie de la liaison	> 60 kJ.mol <sup>-1</sup>	15 - 60 kJ.mol <sup>-1</sup>	< 15 kJ.mol <sup>-1</sup>
Longueur D...A	2.2 - 2.5 Å	2.5 - 3.2 Å	> 3.2 Å
Longueur H...A	1.2 - 1.5 Å	1.5 - 2.2 Å	> 2.2 Å
Rapport entre les longueurs D-H et H...A	D-H ~ H-A	D-H < H...A	D-H << H...A
Angle DHA (°)	170 – 180	> 130	> 90
Directionnalité	forte	modérée	faible
Type d'interaction prédominante	covalente	électrostatique	Electrostatique / dispersive
Exemples	[F-H-F] <sup>-</sup> , [H <sub>3</sub> N-H-NH <sub>3</sub> ]	HOH...OH <sub>2</sub> , O=C-OH...O=C-OH	C-H...O, C-H...X, N-H...X.

Les facteurs géométriques et énergétiques sont donc responsables de la direction et de la régiospécificité de la liaison hydrogène dans les processus de reconnaissance moléculaire.

**Tableau I-3 : Caractéristiques géométriques statistiques de quelques types de liaison hydrogène. [30].**

<b>D-H...A</b>	<b>D...A (Å)</b>	<b>H...A (Å)</b>	<b>angle DHA (°)</b>
<b>O-H...O</b>	2,4 - 3,3	1,5 - 2,4	150 – 180
<b>N-H...Cl</b>	2,6 - 3,1	2,1 - 2,6	130 -180
<b>N-H...N</b>	2,5- 3,3	1,6 - 2,4	130 - 180
<b>N-H...O</b>	2,6 - 3,3	1,6 - 2,4	130 -180

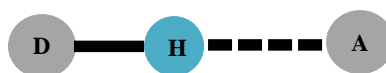
#### **I-2-4-Caractéristiques des liaisons hydrogènes :**

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 [31]. Notons également que, pour un même groupement donneur D-H, il arrive parfois qu'il existe plusieurs groupements accepteurs A. Alors que la liaison hydrogène qu'on peut considérer comme simple présentera 2 centres (H et A), certaines liaisons pourront impliquer 3 ou même 4 centres selon le cas.

On peut classer les liaisons hydrogène selon leurs attachements en six catégories :

##### **I-2-4-1-Liaison hydrogène à deux centres :**

La liaison hydrogène forte est presque linéaire avec un seul atome accepteur, elle est dite à deux centres (Figure I-1).

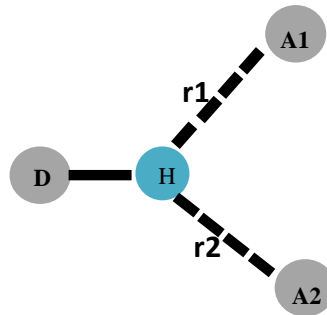


**Figure I-1 : Liaison hydrogène à deux centres.**

##### **I-2-4-2- Liaison hydrogène à trois centres :**

L'atome d'hydrogène est lié à trois atomes avec une liaison covalente et deux liaisons hydrogènes, elle devrait être proche du plan de D, A1 et A2 ; et la somme des angles est

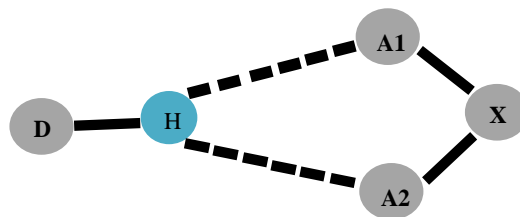
proche de  $360^\circ$ . Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques ou  $r_1$  différent de  $r_2$  [32] (Figure I-2).



**Figure I-2 :** *Liaison hydrogène à trois centres.*

#### I-2-4-3- liaison hydrogène chélate :

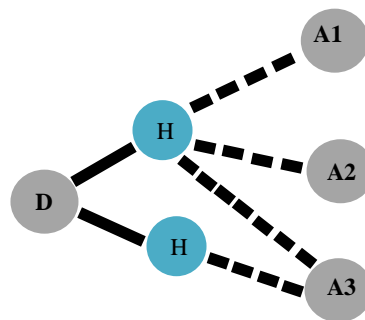
L'atome d'hydrogène est lié à trois atomes ; une liaison covalente et deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X [32, 33] (Figure I-3).



**Figure I-3 :** *Liaison hydrogène chélate*

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

La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration bifurquée, ou ces liaisons à trois centres ne sont pas coplanaires et font un angle de l'ordre de  $50^\circ$  [34] (Figure I-4).



**Figure I-4 :** *Liaison hydrogène bifurquée.*

#### I-2-4-5- Liaison d'hydrogène à quatre centres :

Les liaisons à quatre centres (à trois groupements accepteurs), sont rarement observées dans les structures cristalline (<5%). Les distances H...A sont généralement plus longues que les liaisons d'hydrogène à trois centres et la somme des angles A-H...Ai doivent être supérieurs à 90° (Figure I-5).

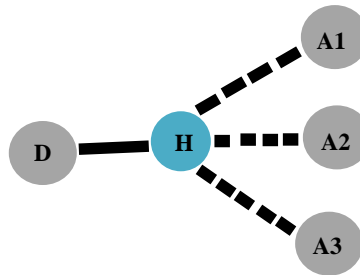


Figure I-5 : Liaison d'hydrogène à quatre centres.

#### I-2-4-6- Liaison hydrogène Tandem :

La liaison hydrogène tandem est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau ou les atomes d'hydrogène sont désordonnés [35] (Figure I-6).

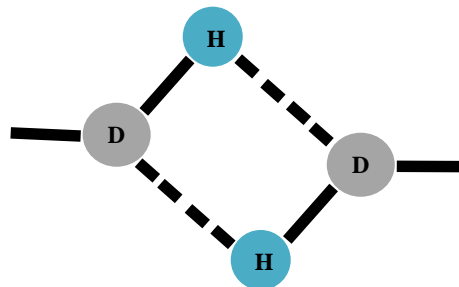


Figure I-6 : Liaison hydrogène Tandem.

La diffraction des rayons X est une technique expérimentale qui permet d'analyser les caractéristiques géométriques et énergétiques des liaisons hydrogène pour un système donné. C'est un outil extrêmement puissant puisqu'il permet de localiser directement et précisément la position des atomes à l'état cristallin.

Il est difficile de déterminer la position des atomes d'hydrogène, car leur pouvoir diffractant est très faible. De plus, l'atome électronégatif D voisin attire le nuage électronique de l'atome d'hydrogène, au point que la position du centre de gravité du nuage électronique ne coïncide plus avec celle de son noyau, et diffère en général de plus de 0,1 Å. Puisque les rayons X

sont diffractés par le nuage électronique des atomes, les données issues de la diffraction des rayons X donneront une distance D-H plus courte de 0,1 Å que la distance obtenue par diffraction des neutrons, qui sont eux diffractés par les noyaux atomiques. Cette dernière technique est plus efficace pour déterminer la position des atomes légers, en particulier celle des atomes d'hydrogène.

### **I-3-La liaison D-H...X (X: un halogène) :**

L'interaction D-H...X (X un halogène) est observée lorsque l'halogène agit comme accepteur de l'atome d'hydrogène, c'est l'une des interactions les plus directionnelles et efficaces dans l'élaboration de nouveaux édifices cristallins aux propriétés et applications multiples. Le fluor possède le plus petit rayon de Van der Waals et une forte électronégativité ainsi des doublets libres dans sa couche de valence. Ces caractéristiques permettent en effet au fluor de participer à des liaisons hydrogènes en tant qu'accepteur d'hydrogène aussi de modifier les propriétés des fonctions présentes dans son voisinage.

L'interaction C-H...X est la plus observée dans les systèmes cristallins, Même si l'existence de cette interaction a été évoquée dans le passé [36], ce sont les travaux de plusieurs chimistes qui ont apporté des preuves sur sa présence dans les systèmes cristallins [37]. Les liaisons hydrogènes C-H...X ont été révélées d'une grande importance dans les processus de reconnaissance moléculaire et l'ingénierie cristalline, ce type d'interaction participe activement à l'organisation et à la dimensionnalité du réseau.

Les liaisons hydrogène impliquant des complexes métalliques de la forme D-H...X- M (D étant un groupement donneur de liaison hydrogène, X un halogène et M un centre métallique) dans des assemblages moléculaires influence le comportement des matériaux magnétiques, luminescents ou des conducteurs moléculaires [38-41].

### **I-4- La théorie des graphes:**

Le rôle des liaisons hydrogène dans l'empilement des motifs des molécules dans les cristaux, exige la compréhension de l'association des systèmes des liaisons hydrogène, c'est-à-dire la structure des liaisons hydrogène. Une classification des motifs de reconnaissance a été proposée en 1990 [42-46], afin de faciliter la description et ainsi de mieux comprendre les phénomènes de reconnaissance impliqués sur les liaisons hydrogène. Dans ce formalisme, adapté de la théorie des graphes, chaque motif **G** impliquant une ou plusieurs liaisons

hydrogène est décrit par une lettre désignant son type (**S** pour une liaison intramoléculaire, **C** pour une chaîne infinie, **R** si le motif forme un cycle intermoléculaire, ou **D** dans le cas de chaîne finie), ainsi que par trois autres descripteurs : le nombre des donneurs de liaison hydrogène **d** , le nombre d'accepteurs **a** et le nombre d'atomes **n** constituant le motif et est noté comme suit:  $G_a^d(n)$  (Tableau I-4).

**Tableau I-4:** *Glossaire de termes.*

<b>G</b>	Le graphe des liaisons hydrogène, peut être désigné par ( <b>C</b> =Chaîne infinie, ( <b>R</b> = Cycle), ( <b>D</b> =Chaîne finie) ou ( <b>S</b> = liaison intramoléculaire).
<b>a</b>	nombre d'accepteurs.
<b>d</b>	nombre de donneurs.
<b>(n) Degré</b>	Nombre d'atomes formant le graphe.

## I-5- Technique de caractérisation :

Les rayons X sont en fait, des ondes électromagnétiques situées au-delà du bleu dans le spectre de la lumière. Ils sont situés entre les ultraviolets et les rayons gamma, Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ).

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen [47-51], les rayons X sont à la base une méthode d'analyse la plus adaptée, dans la mesure où elle procure des informations précises sur l'arrangement et la disposition des atomes dans l'espace.

### I-5-1- Diffraction des rayons X sur un monocristal :

Une étude par diffraction des rayons x sur un monocristal est envisageable si les cristaux sont d'une taille convenable (de dimensions suffisantes pour diffracter).

Les études par DRX sur les composés synthétisés ont été effectuées sur un diffractomètre quatre cercles Kappa CCD (Charge Coupled Device) à détecteur bidimensionnel de la société Bruker (Figure I-1)

Cet instrument Kappa CCD est constitué d'un goniomètre kappa, d'une source de rayons X (anode au Mo), d'un monochromateur à lame de graphite et d'un détecteur CCD bidimensionnel.



**Figure I-7:** *Diffractomètre Kappa CCD.*



### **I-5-1-1-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 a 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 ;

### **I-5-1-2-Réduction des données et correction d'absorption :**

L'acquisition des données a été effectuée par l'intermédiaire du programme COLLECT [52]. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont été réalisées ensuite à l'aide de programme SCALEPACK [53] et le programme DENZO [53] 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 incidents et diffractés par rapport au repère cristallographique. Lors de l'intégration de réflexions, une correction de polarisation a été appliquée.

### **I-5-1-3-Résolution structurale:**

Les structures cristallines des composés synthétisés ont été résolues par les méthodes directes à l'aide des programmes SIR92 [54] et SHELXS-97 [55]. Les différents paramètres structuraux, position atomiques, paramètres de déplacement isotropes et les occupations statiques des sites cristallographiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELXL97 [55]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes Fourier différence puis calculées géométriquement par l'intermédiaire des programmes CALC-OH [56] et XHYDEX [57]. Tous ces programmes ont été utilisés par l'intermédiaire de l'interface WinGX [58]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Diamond [59] et Ortep [60].

L'étape précédente permet de placer approximativement les atomes dans la maille. Mais il faut affiner leurs positions. On cherche à minimiser la quantité par moindres carrées sur tous les facteurs de structures observés  $F_o$  et calculés  $F_c$ .

$$P = \sum w (|F_o| - |F_c|)^2$$

W est le schéma de pondération .il tient compte de l'erreur  $\delta$  associé à chaque  $F_o$ . Plus l'erreur est grande, moins sa part est importante dans le calcul du facteur d'accord.

$$W = \frac{1}{\delta(F_o)^2 \cdot 1.10^{-4} F_o^2}$$

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

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

Les facteurs d'accord ou de reliabilité, pondéré et non pondéré R1 et wR2 doivent donc être les plus petits possible.

## Bibliographie:

- [1] E. E. Kohnke. (1962). *Phys. Chem. Solids*. 23, 1557-1562.
- [2] K. Reimann & M. Steube. (1998). *Solid State Commun.* 105, 649-652.
- [3] *Nouveau Traite de Chimie Minerale. Tome VIII. Germanium. Etain. Plomb. (1963). Pt. 3. Publié sous la direction de Paul Pascal. 816 pp.*
- [4] H. Strunz., E.H. Nickel. (2001). *Strunz Mineralogical Tables. Chemical Structural Mineral Classification System, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. Stuttgart. 9. Aufl.*
- [5] L.C. Basciano., R.T. Peterson., P.L. Roeder., I. Swainson. (1998). *Can. Mineral.* 36, 1203.
- [5] J. P. Anger (2001) *Annales de Toxicologie Analytique*, vol. XIII. n° 3.
- [7] V. Kaucic., I. Leban., S. Gaspersic-Skander., D. Gantar & A. Rahten. (1988). *Acta Cryst. C44*, 1329-1331.
- [8] S. Boufas. (2008). *Thèse de doctorat en science, Université Mentouri de Constantine. Algérie.*
- [9] S. Boufas., H. Merazig., L. Bendjeddou., A. Beghidja., G. Dénès & A.G. Moliterni. (2007). *C63*, i7–i9.
- [10] D. M. Speros., R. M. Caldwell & W. E. Smyser. (1972). *High Temp. Sci.* 4, 99.
- [11] S. Sranges., M. Y. Adam., C. Cauletti., M. de Simone., C. Furlani., M. N. Piancastelli., P. Decleva & A. Lisini. (1992). *J. Chem. Phys.* 97, 4764.
- [12] R. Scholder., *Hydroxosalze.*, G. Bauer. (1962). *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. Bd. 3, 2. Aufl. F. Enke. Stuttgart. S. 1742.*
- [13] C. Aruta., F. Licci., A. Zappettini., F. Bolzoni., F. Rastelli., P. Ferro & T. Besagni. (2005). *Appl. Phys. A* 81, 963-968.
- [14] J. L. Knutson & J. D. Martin. (2005). *Inorg. Chem.* 44, 4699-4705.
- [15] S. Bouacida., H. Kechout., R. Belhouas., H. Meraziga & R. Thierry. *Acta Cryst.* (2011). *E67*, m395.
- [16] F. Flacke., H. Jacobs. (1995). *Journal of Alloys and compounds.* 27, 109-115.
- [17] G. A. Jeffrey. (1997). *an Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University Press. Oxford.*
- [18] G.R. Desiraju., T. Steiner. (1999). *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. OUP : Oxford, PP108-113.*
- [19] J. F. Stoddart., L. F. Lindoy., I.M. Atkinson. (2000). *Self-Assembly in Supramolecular System. The Royal Society of Chemistry.*
- [20] G. Gilli., P. Gilli. (2009). *The Nature of Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory. Oxford Scholarship.*
- [21] G. R. Desiraju. (2011). *Cryst. Growth Des.* 11, 896-89. .
- [22] E. Arunan., G. R. Desiraju., R. A. Klein., J. Sadleir., S. Scheiner., I. Alkorta., D. C. Clary., R. H. Crabtree., J. J. Dannenberg., P. Hobza., H. G. Kjaergaard., A. C. Legon., B. Mennucci., D. G. Nesbitt. (2011). *Pure Appl. Chem*, 83, 1619-1636.
- [23] G. R. Desiraju. (2011). *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 52-59.
- [24] M. L. Huggins. (1971). *50 years of hydrogen bond theory. Angew. Chem. Int.* 10, 147-52.

- [25] L. Pauling. (1963). *The Nature of the Chemical Bond*, 3ed, Cornell University Press, Ithaca.
- [26] T. Steiner. (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48-76.
- [27] C. B. Aakeröy., K. R. Seddon. (1993). *Chem. Soc. Rev.* 397.
- [28] A. D. Burrows., C. W. Chan., M. M. Chowdhry., J. E. McGrady., D. M.P. Mingos. (1995). *Chem. Soc.*
- [29] L. Brammer., J. Wiley & Sons. (2003). in *Crystal design, Structure and Function. Ltd. 1.*
- [30] C. B. Aakeröy., K. R. Seddon. (1993). *Chem. Soc.*
- [31] G. Albrecht & R. B. Corey. (1939). *The crystal structure analysis of glycine. J. Am. Chem. Soc.* 61, 1087-103.
- [32] E. M. Arnett & E. J. Mitchell. (1971). *Hydrogen bonding VI. A dramatic between proton transfer and hydrogen bonding. J Am Chem Soc.* 93, 4052-53.
- [33] M. Bagieu-Beucher. (1990). *Acta Cryst. C*46, 238-240.
- [34] M. E. Balis. (1968). *Antagonists and Nucleic acids. New York. American Elsevier.*
- [35] C. N. Pace., B. A. Shirley., M. McNutt & K. Gajiwala. (1996). *Forces Contributing to the Conformational Stability of Proteins. Faseb. J.* 10, 75-83.
- [36] C. B. Aakeröy., T. A. Evans., K. R. Seddon., I. Palinko. (1999). *New J. Chem.* 145-152.
- [37] C. L. D. Gibb., E. D. Stevens., B. C. Gibb. (2001). *J. Am. Chem. Soc.* 123, 5849-5850.
- [38] L. Brammer, *D. Trans.*, (2003). 3145.
- [39] J. M. Herrera., M. D. Ward., H. Adams., S. J. A. Pope., S. Faulkner., (2006). *Chem Comm.*1851.
- [40] T. Lazarides., T. L. Easun., C.Veyne-Marti., W. Z. Alsindi., M. W. George., N. Deppermann., C. A. Hunter., H. Adams., M. D. Ward. (2007). *J. Am. Chem.Soc.*129, 4014.
- [41] M. Fourmigué., P. Batail. (2004). *Chem. Rev.* 104, 5379.
- [42] M. C. Etter. (1990). *Decoding hydrogen-bond patterns. Chem. Res.* 23, 120-126.
- [43] M. C. Etter., J. C. MacDonald., & J. Bernstein. (1990). *Graph-set analysis of hydrogen bond patterns in organic crystals. Acta Cryst. B*46, 256-262.
- [44] M. C. Etter. (1991). *Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry. J. Phys. Chem.* 95, 4601-4610.
- [45] J. Bernstein. (1991). *Polymorphism of L-glutamic acid. Decoding the  $\alpha$ - $\beta$  phase relationships using graph-set analysis. Acta Cryst. B*47, 1004-1010.
- [46] J. Bernstein.,R. E. Davis., L. Shimoni & N. L. Chang. (1995). *Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph set analysis in crystals. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34,1555-1573.
- [47] B. Arons. Aronol. (1965). *Development of concepts of physics. Reading. Massachusetts. Addison- wesley.*
- [48] F. Baker. George. *Rontgen Rays. (1899). New york: Harper and Brothers.*
- [49] B. Bowers. (1970). *X-Rays and Their Discovery. London: Her Majesty's stationary office.*
- [50] Crowther. (1969). J. G. A. *Short History of science. London: Methuem E ducationnal ltd.* pp. 151-161.
- [51] Glasser, otto "Wilhelm Conrad Rsntgen", *classical Descriptions in radiology. (Andre J. Bruwe r. ed ). spring field. Illinois. charles C. Thomas. (1964). Shorter verition of this*

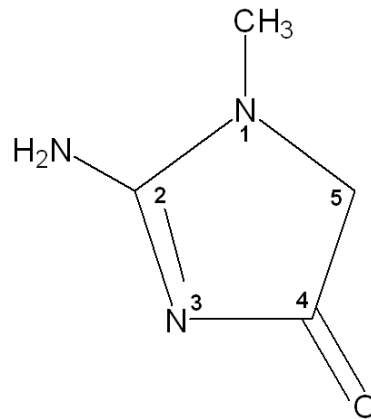
- book. pp. 23-46.
- [52] Nonius (1998). *KappaCCD Server Software*. Nonius BV. Delft. The Netherlands.
- [53] Z. Otwinowski & W. Minor. (1997). *Methods in Enzymology*. Vol. 276. *Macromolecular Crystallography. Part A*. edited by C. W. Carter & R. M. Sweet. New York. pp. 307–326.
- [54] M. C. Burla., M. Camalli., B. Carrozzini., G. L. Cascarano., C. Giacovazzo., G. Polidori & R. Spagna. (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 1103.
- [55] G. M. Sheldrik. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112-122.
- [56] M. Nardelli., (1999). *J. Appl. Crystallogr.* 32, 563-571.
- [57] A. G. Orpen. (1980). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2509.
- [48] L. J. Farrugia. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837–838.
- [59] K. Brandenburg & M. Berndt. (2001). *DIAMOND. Version 3.1e. Crystal Impact*, Bonn, Germany.
- [60] L. J. Farrugia. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.

## **Chapitre II**

**Synthèse et étude structurale  
du composé :  
Bis (creatininium)  
hexafluorostannate(IV)**

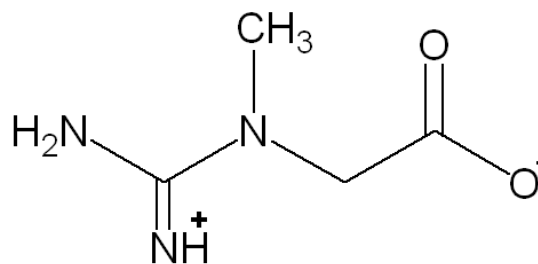
## II-1-Introduction :

La créatinine (2-amino-1,5-dihydro-1-méthyl-4H-imidazol-4-one) de formule générale  $C_4H_7N_3O$  : un dérivé cyclique de la créatine. Elle est formée par le métabolisme de la phosphocréatine ; un composé riche en énergie, utilisé dans les tissus musculaires squelettiques humain pour convertir l'ADP en ATP [1]. La phosphocréatine convertie en créatinine spontanément sur une base régulière, et par conséquent la créatinine est libérée dans le sang et excrétée par les reins comme un déchet métabolique[2].



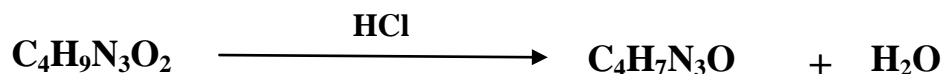
**Figure II-1:** Représentation de la créatinine.

La créatine (N-(aminoiminométhyl)-N-méthylglycine) de formule générale  $C_4H_9N_3O_2$ : une substance synthétisée à partir de trois acides aminés (l'arginine, la glycine, la méthionine), elle est couramment présente dans les aliments, principalement dans les poissons et la viande et elle est vendue comme supplément alimentaire dans les marchés à travers le monde. Son utilisation dans les analyses médicales est bien documentée dans la littérature scientifique.



**Figure II-2 :** représentation de la créatine.

La créatine se dissout dans les acides étendus en donnant des combinaisons cristallisées mais les acides concentrés l'altèrent et la transforment en créatinine.



Donc la créatinine se forme par élimination d'eau de la créatine lorsque on chauffe celle-ci avec de l'acide chlorhydrique concentré, de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique ou de l'acide Azotique.

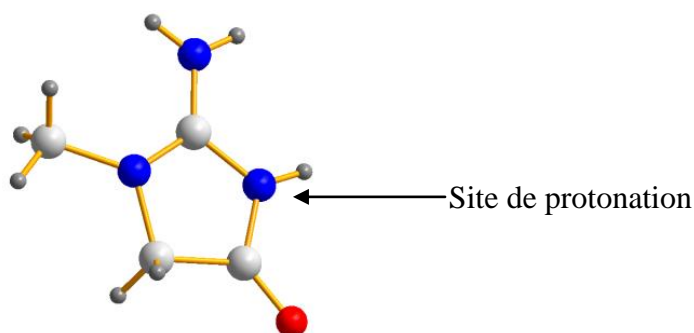
Le corps de la créatinine se rencontre aussi dans les organes ou les produits de sécrétion de divers animaux. On le trouve dans l'urine de l'homme, du chien, du veau et dans les muscles crustacés. Le bouillon de viande en contient une petite quantité. Les hommes ont tendance à avoir des niveaux plus élevés de la créatinine, car ils ont généralement plus de muscles que les femmes, toutefois il a été démontré que les végétariens ont des niveaux de créatinine inférieure [3].

La créatinine cristallise en prismes incolores brillants F[4], elle est inodore, très caustique, fortement basique, capable de déplacer l'ammoniaque de ses combinaisons, soluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'alcool. Elle précipite par les sels des métaux lourds et donne avec les chlorures de zinc et de cadmium des sels cristallisés caractéristiques [5, 6].

Une recherche bibliographique a été effectuée sur les structures des composés comportant la créatinine. On cite quelques composés récemment étudiés : Creatinium cennamate [7], Creatinium 2-chloroacetate [8], Creatinium dipicolinate monohydrate [9], Creatinium dihydrogenarsenate [10], Creatinium hydrogen oxalate monohydrate [11], Creatinim benzoate[12], Cadmium (II) Complex of Creatinine [13], Creatinium perchlorate [14], Chain and ring motifs in bis(creatinium) sulfate [15], Creatinium bis(pyridine-2,6-dicarboxylatochromate(III) pyridine -2,6-dicarboxylic acid hexahydrate [16], Hydrogen bonding in creatinium nitrate [17], Zinc(II) complex of creatinine [18], Dichloro bis(creatinine) cadmium (II) [19], Bis( creatinium) 2,5dicarboxybenzene-1,4-dicarboxylate [20] .

L'utilisation d'un acide fort (l'acide fluorhydrique) laisse prévoir une libération complète des protons ce qui induit par conséquent à une protonation de la matrice organique. Bien que possédant quatre sites susceptibles d'être protoné, la créatinine ne peut ; en réalité, accepter de proton que sur l'atome d'azote imine (dans ce cas étudié c'est l'azote N1). Cela a été démontré par une étude réalisée sur le cation creatinium [20].





**Figure II-3:** Site de protonation de la créatinine.

Un calcul par la méthode (DFT) des énergies de stabilité des différentes formes tautomériques du cation créatininium a montré que la protonation est plus probable sur le site N1 dont l'énergie de stabilité est plus basse [21] (Tableau II-1).

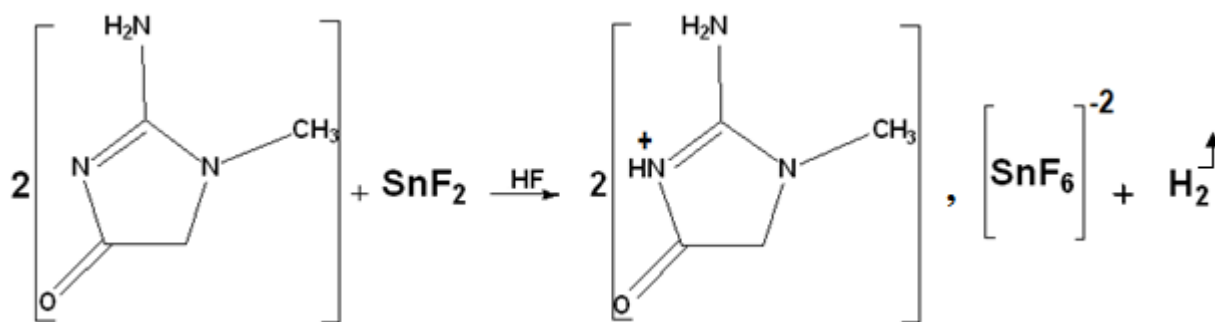
**Tableau II-1 :** Les énergies de stabilité des formes tautomérique pour le cation créatininium.

<b>Les formes tautomériques de la créatinine</b>				
<b>L'énergie de stabilité (KJ/Mol)</b>	0	9.9	143.8	185.4

## II-2- Partie expérimentale :

Les cristaux du composé hybride Bis (creatininium) hexafluorostannate(IV) ont été obtenus à partir d'une quantité de créatinine préalablement dissoute dans de l'eau distillée est rajoutée du fluorure d'étain avec une stoechiométrie 1/1, acidifié par l'acide hydrofluorique. Le mélange a été chauffé en maintenant l'agitation à 50°C pendant une heure, deux semaines plus tard des cristaux transparents sous forme de plaquettes sont formés.

Le schéma réactionnel est présenté ci-dessous :



## II-3- Etude cristallographique :

### II-3-1- Enregistrement des intensités :

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0.03 x 0.11x 0.16 mm<sup>3</sup>) ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Kappa CCD utilisant la radiation monochromatique K $\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Les mesures ont été effectuées dans un domaine en  $\theta$  allant de 3.52-27.47°. L'acquisition des données a été réalisée 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 incidents et diffractés par rapport au repère cristallographique.

Les 5354 réflexions enregistrées dans le domaine (h : -8 $\rightarrow$ 5 /k: -21  $\rightarrow$ 21 /l : -9 $\rightarrow$ 10), ce nombre est très grand pour résoudre de façon convenable la structure. ce qui nous a obligés à utiliser les 1624 réflexions dont l'intensité est supérieure ou égale à  $2\sigma(I)$  pour la résolution et l'affinement de la structurale.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau II-3.

**Tableau II-2: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement**

Formule chimique	$[\text{SnF}_6]^{-2} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_3\text{O})^+$
Masse molaire (g/mole)	460.98
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace, N°	P 2 <sub>1</sub> /c, 14
a (Å)	6.4646(2)
b (Å)	16.9379(6)
c (Å)	8.1680(2)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	121.411(2)
$\gamma$ (°)	90
V(Å <sup>3</sup> )	763.30(4)
Z, Z'	4, 2
d cal (g/cm <sup>3</sup> )	2.006
Radiation	MoK $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Facteur d'adsorption (mm <sup>-1</sup> )	1.756
F(000)	452
Température (k)	120
Dimension du monocristal (mm <sup>3</sup> )	0.03 x 0.11x 0.16
Forme	Plaquettes
Couleur	Incolore

**Condition d'enregistrement :**

Diffractomètre	Kappa CCD
Limites de $\theta$ (°)	3.52-27.47
Limites h, k, l	-8: 5 ; -21: 21 ; -9: 10
Réflexions mesurées	5354
Réflexions indépendantes	1755
Réflexions $I > 2\sigma(I)$	1624

**Affinement : Affinement en F2 :**

R	0.0237
RW	0.0649
GOF	1.139
Nombre de paramètre	106

**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 [25] à l'aide du programme SIR2002 [26] grâce auquel on a pu positionner tous les atomes de la structure (Sn, F, N, O, C).

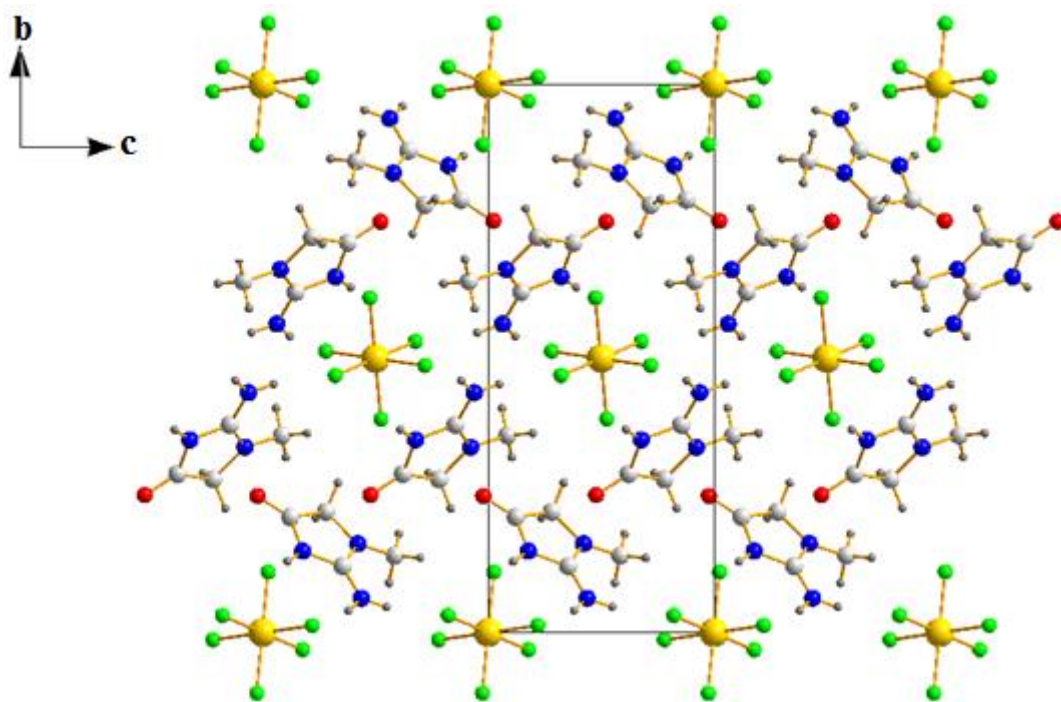
Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de calcul de cartes fourrier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97[27], ensuite ils ont été placés par calcul géométrique (C-H=0.93 Å et N-H=0.89Å) et leur facteur d'agitation thermique a 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.

En tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement, nous avons obtenu les facteurs suivants: R = 2.37 % et RW = 6.49 % avec un GOF de 1.139. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons et les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5 (Annexe I).

**II-4-Description de la structure:**

La structure de ce composé hybridé est formée d'un réseau cationique et d'un réseau anionique. La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaire. L'édifice cristallin peut être décrit comme une alternance des couches cationiques et anioniques le long de l'axe b (Figure II-4).

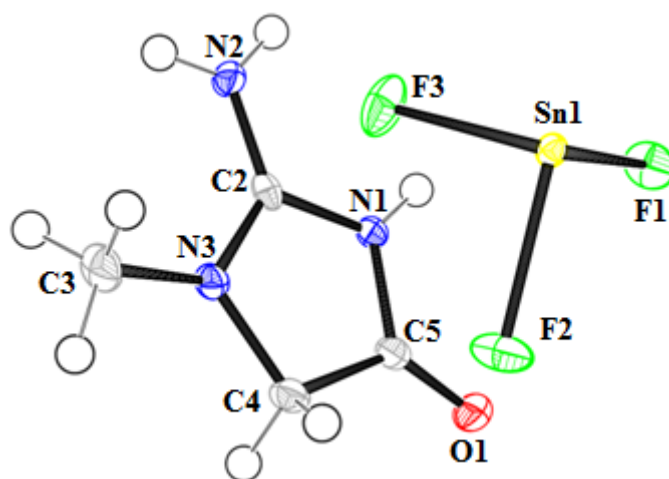
Les couches anioniques se situent à  $b=0, 1/2$  et les couches cationiques viennent s'insérer entre ces couches et se placent à  $b=1/4, 3/4$ .



**Figure II-4 :** *L'empilement cristallin suivant le plan (b, c).*

#### II-4-1. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique est formée d'une entité cationique monoprotonée, qui est la créatininium ( $C_4H_8N_3O^+$ )<sup>+</sup> et la moitié de l'entité anionique hexafluorostannate (IV). (Figure II-5)



**Figure II-5 :** *L'ORTEP de l'unité asymétrique du composé étudié.*

#### II-4-2. La partie anionique :

La partie anionique est formée par le complexe minéral (hexafluorostannate). L'atome d'étain se trouve en position spécial 2a sur le centre d'inversion du groupe d'espace P21/c et forme avec les atomes fluores un octaèdre quasi-régulier, avec des distances Sn-F et angles de liaisons F-Sn-F comparables avec ceux relevés de la littérature (Tableau II-3).

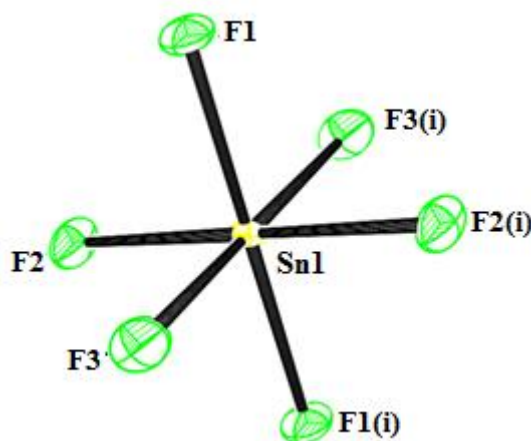
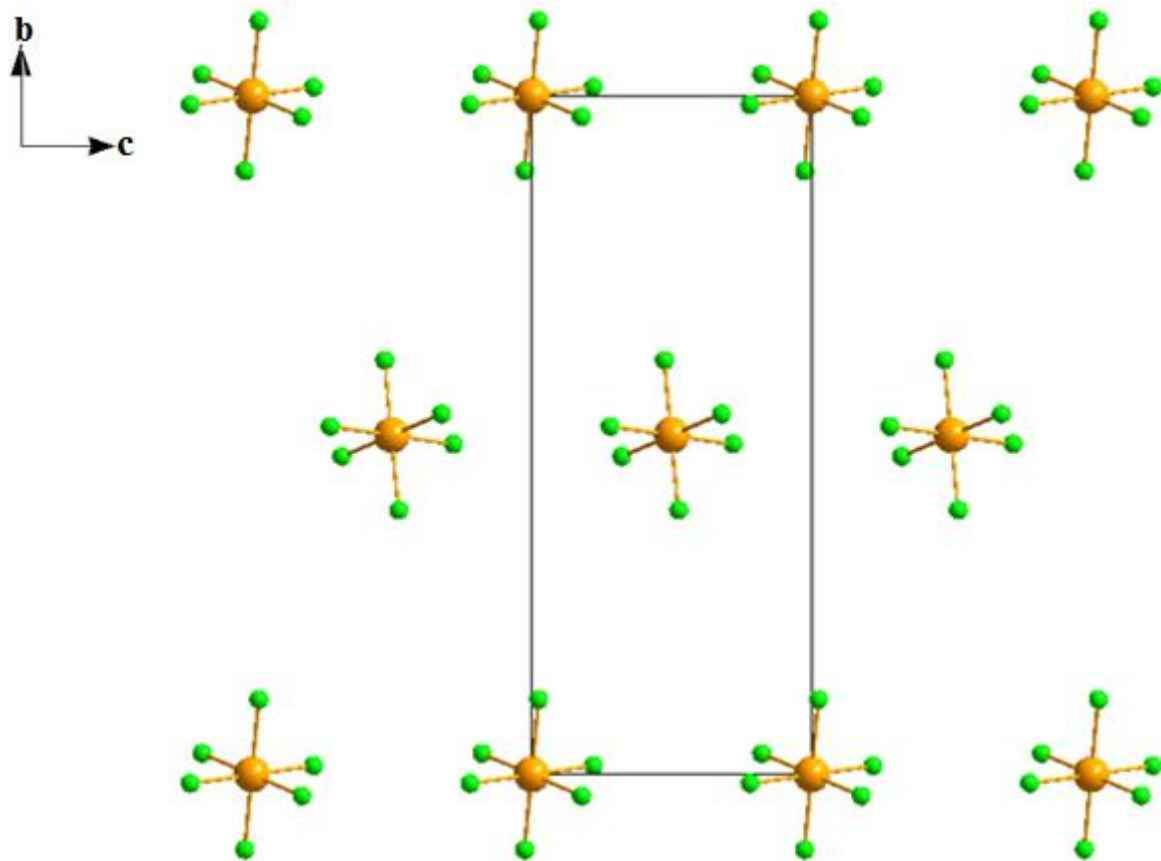


Figure II-6: Environnement du métal Sn.

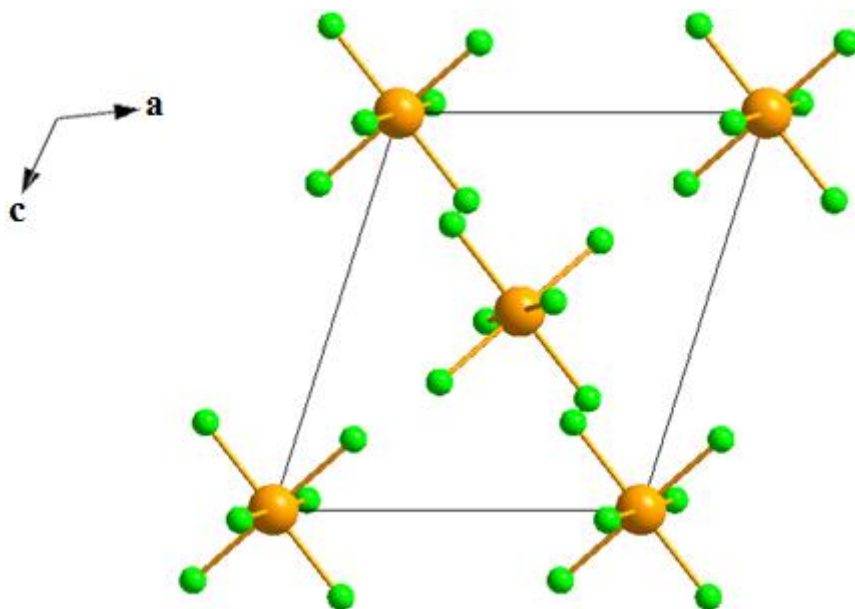
Tableau II-3 : les distances Sn-F et les angles F-Sn-F dans l'hexafluorostannate.

Atome 1	Atome 2	Distance(Å)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle( °)
Sn1	F1	1.954	F1	Sn1	F2	88.46(7)
Sn1	F2	1.952	F1	Sn1	F3	89.68(7)
Sn1	F3	1.972	F2	Sn1	F3	89.06(7)

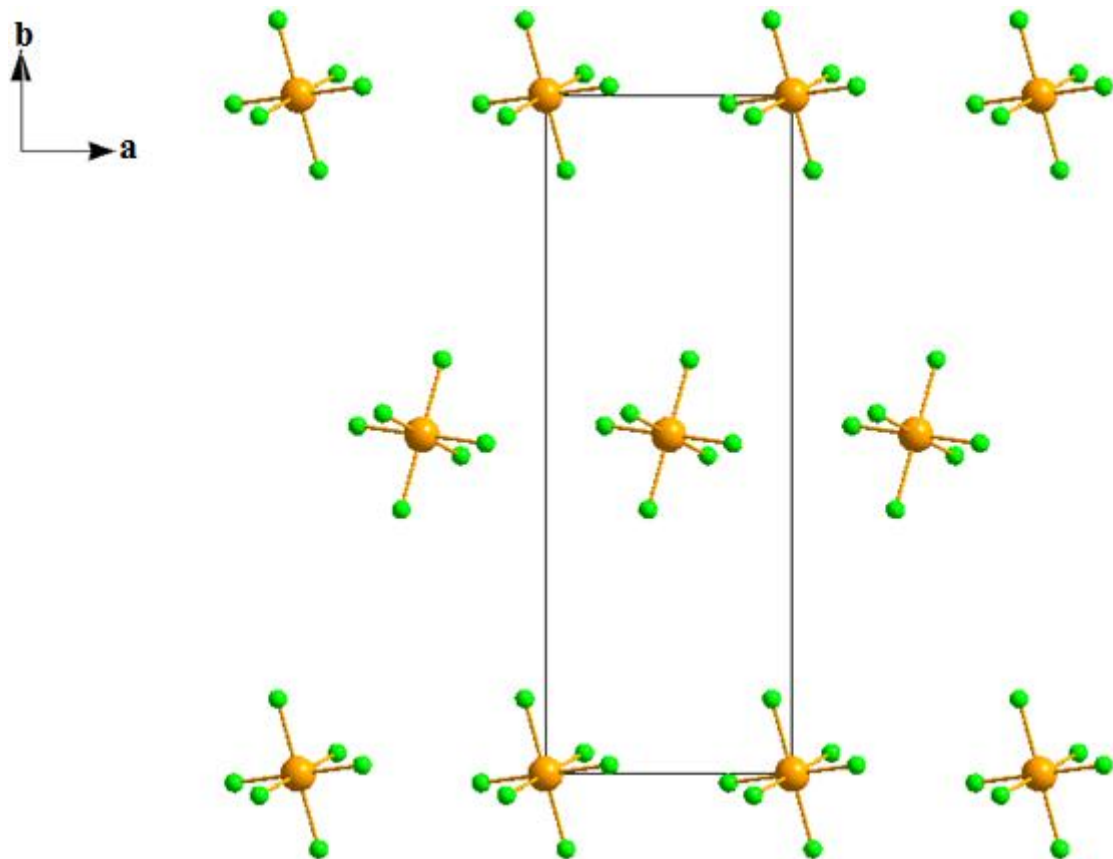
Les projections de l'entité anionique suivant les trois directions principales montrent que ce complexe occupe les sommés et les centres de la maille (Figure II-7, 8, 9).



**Figure II-7:** *Projection de la partie anionique suivant l'axe a.*



**Figure II-8 :** *Projection de la partie anionique suivant l'axe b.*



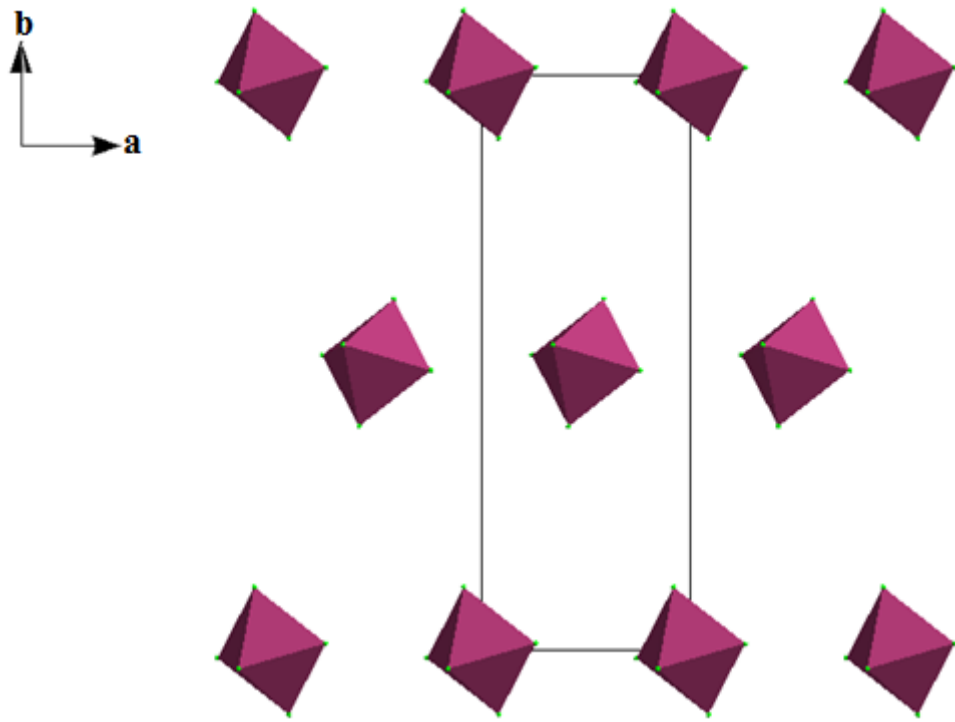
**Figure II-9:** *Projection de la partie anionique suivant l'axe c.*

La projection des octaèdres formés de  $\text{SnCl}_6$  dans le plan (b, a) montre leur distribution en files le long de l'axe a pour former des chaînes et des couches anioniques. (Figure II-10)

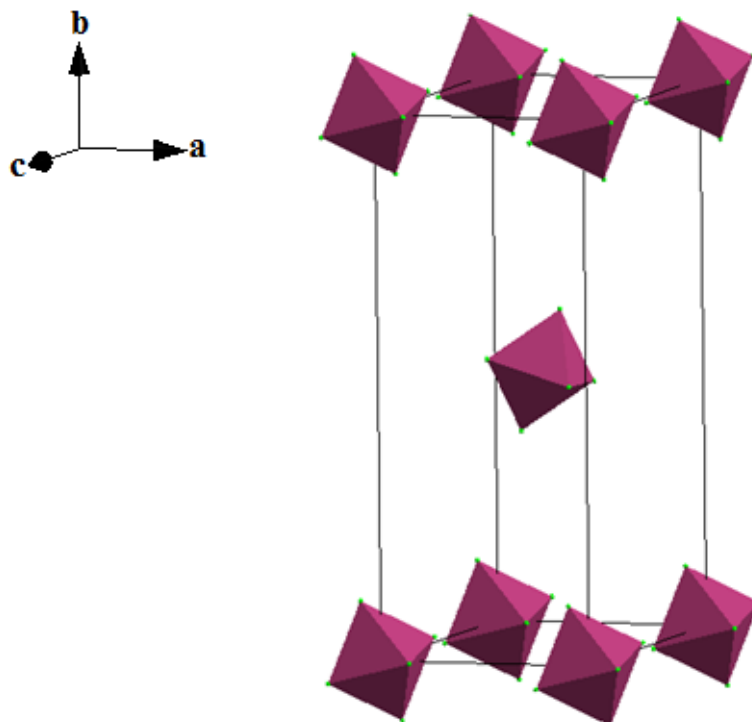
On remarque aussi que ces anions minéraux ont deux orientations différentes.

selon l'axe b l'alternance des deux chaînes anioniques se déploient avec des octaèdres inclinés vers la gauche suivant la direction cristallographique  $[110]$  à  $b=0$  et des octaèdres inclinés vers la droite suivant la direction cristallographique  $[-110]$  à  $b=1/2$  (Figure II-11).





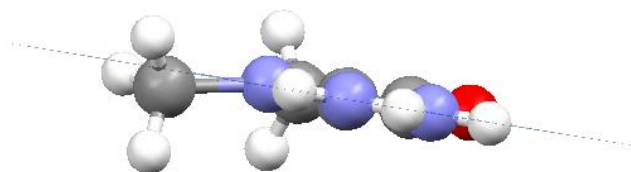
**Figure II-10:** *Projection des octaèdres sur le plan (b, c).*



**Figure II-11 :** *L'inclinaison des octaèdres anioniques dans la maille.*

### II-4-3. La partie cationique:

La créatininium est une molécule plane cyclique ; Le groupe du méthyle CH<sub>3</sub> se trouve légèrement hors du plan du cycle avec un angle de déviation par rapport au plan de 3.28°.



**Figure II-12 :** *La géométrie de la créatininium.*

Le composé étudié est formé d'un cation monoprotoné créatininium, cette protonation a lieu sur le site N1. L'étude comparative des distances et angles de notre composé avec les structures du créatininium perchlorate prouve la présence des valeurs comparables [14] (Tableau II-4, 5)

**Tableau II-4:** *Comparaison des distances (Å).*

<b>Les distances</b>	<b>Bis(Créatininium) Hexafluorostannate (Présent travail)</b>	<b>Créatininium Perchlorate [14]</b>
O(1)-C(5)	1.207(3)	1.2054(15)
N(1)-C(2)	1.368(3)	1.3618(16)
N(1)-C(5)	1.378(3)	1.3760(17)
N(2)-C(2)	1.306(3)	1.3109(16)
N(3)-C(2)	1.322(3)	1.3144(16)
N(3)-C(3)	1.460(3)	1.4492(17)
N(3)-C(4)	1.458(3)	1.426(16)
C(4)-C(5)	1.519(3)	1.5104(19)

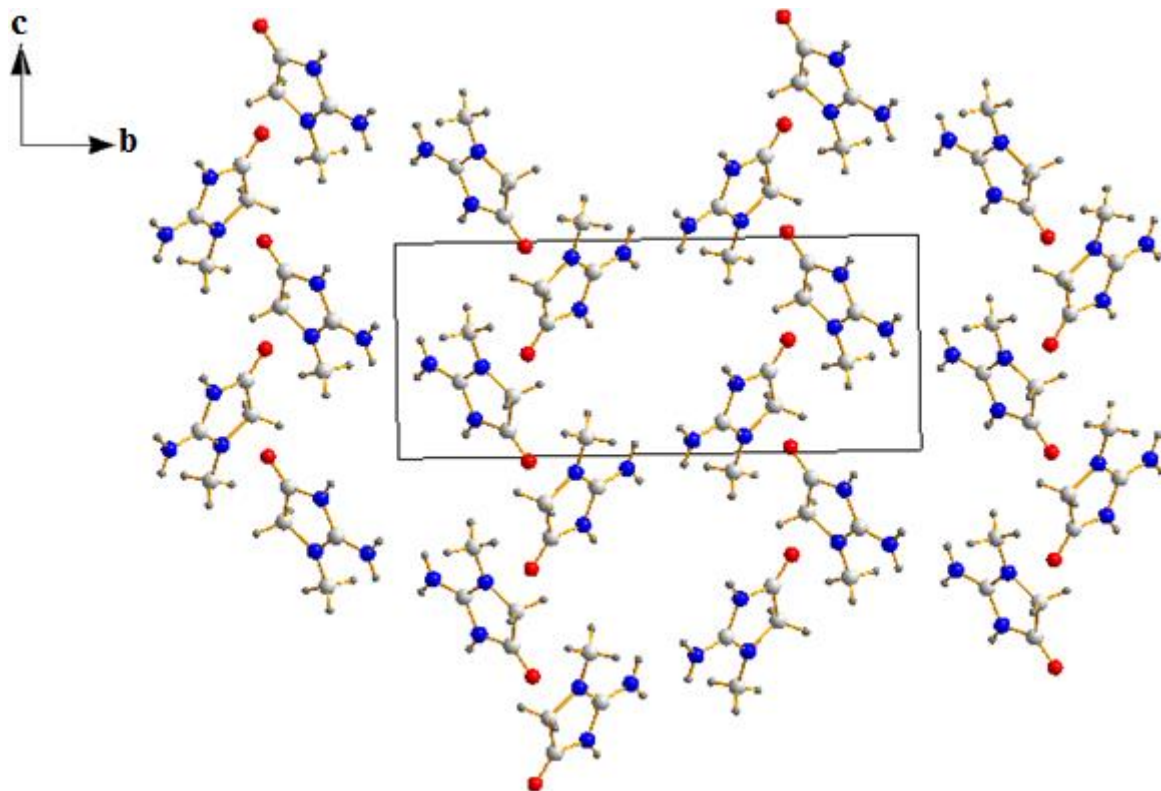
**Tableau II-5: Comparaison des angles (°).**

<b>Les angles</b>	<b>Bis(Créatininium) Hexafluorostannate (Présent travail)</b>	<b>Créatininium Perchlorate [14]</b>
C(2)-N(1)-C(5)	110.8(2)	109.94(10)
C(2)-N(3)-C(3)	126.2(2)	126.03(11)
C(2)-N(3)-C(4)	110.4(2)	123.73(11)
N(2)-C(2)-N(3)	127.7(2)	126.82(12)
N(2)-C(2)-N(1)	121.8(2)	122.14(12)
N(3)-C(2)-N(1)	110.5(2)	111.03(11)
N(3)-C(4)-C(5)	102.4(2)	102.76(10)
O(1)-C(5)-N(1)	126.2(2)	125.50(13)
O(1)-C(5)-C(4)	128.1(2)	128.89(13)
N(1)-C(5)-C(4)	105.72(19)	105.61(11)

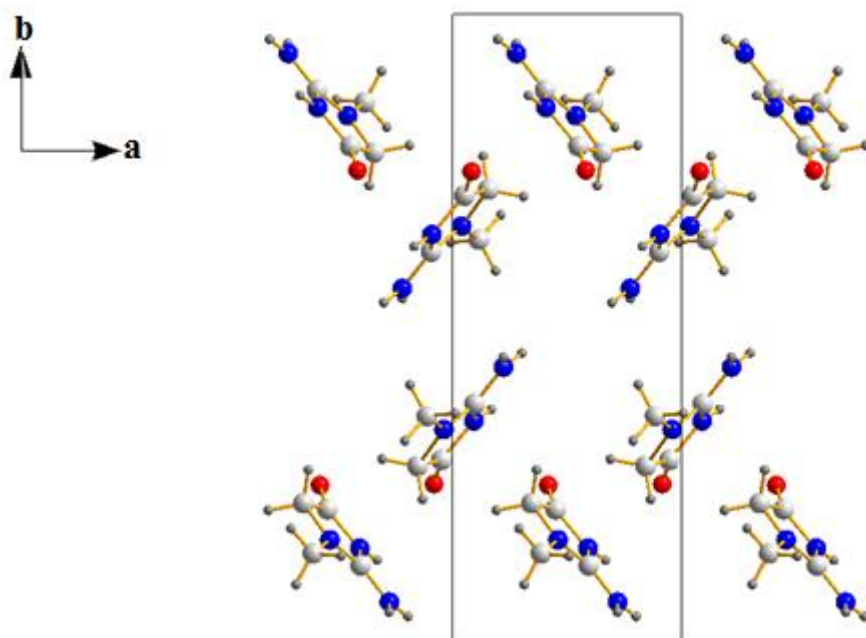
L'entité organique de la creatininium se développe en zigzag le long de l'axe c, donnant naissance à des couches qui se répètent périodiquement suivant l'axe b.

ces couches s'enchainent parallèlement au plan (a, c) formant des cavités au sommés et au centres de la maille (Figure II-13).

La projection des couches organiques de l'amine protonée sur le plan (b, a) montre clairement que les fonctions hydroxyles s'alignent à  $b=1/4$  et  $b=3/4$  (Figure II-14).



**Figure II-13** : *Vue perspective des entités cationiques sur le plan (b, c).*



**Figure II-14** : *Le développement des couches cationique suivant le plan (a, b).*

## II-5-Les liaisons hydrogène :

L'édifice cristallin du composé étudié est assuré par plusieurs types de liaison hydrogène. On observe la présence des interactions de type : cation-cation et cation-anion.

Les interactions de type anion-anion sont absentes.

### II-5-1- Liaison cation-anion:

L'ensemble des liaisons hydrogènes de type cation-cation existant dans la structure sont au nombre de quatre. L'entité cationique présente des liaisons hydrogène à deux centres, trois de type N-H...F et une de type C-H...F. Ces liaisons hydrogène assurent la cohésion entre les couches cationiques et anioniques.

Les valeurs numériques de ces interactions sont consignées dans le tableau II-6.

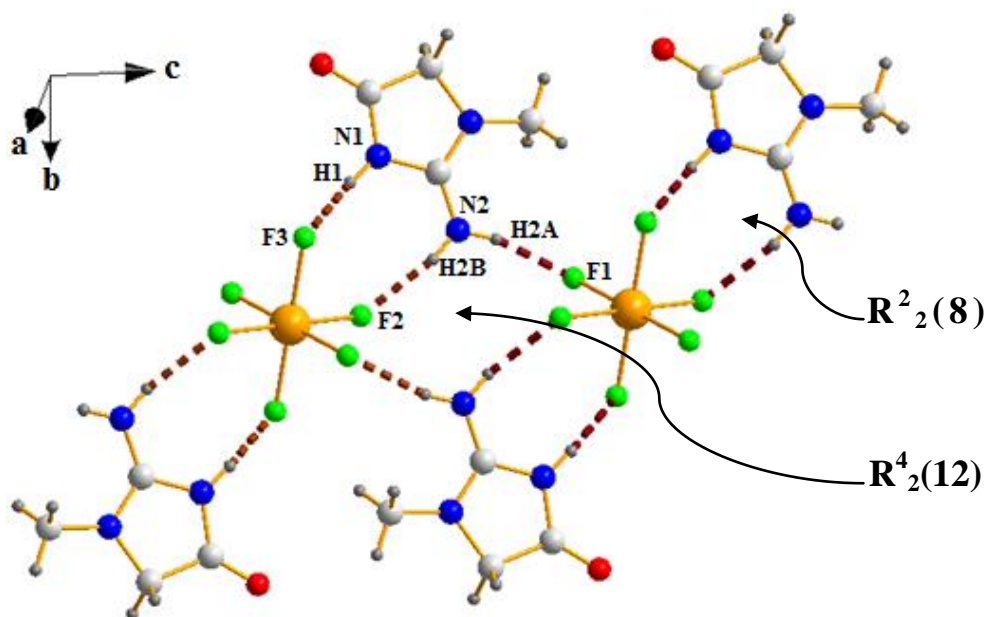
**Tableau II-6 : Longueurs des liaisons hydrogène de types cation-anion.**

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
N1 -H1...F3(i)	0.86	1.91	2.73(3)	159.00
N2-H2A... F1(ii)	0.86	1.94	2.78(3)	166.00
N2-H2B...F2(iii)	0.86	1.98	2.76(3)	151.00
C4-H4B ...F3(v)	0.97	2.37	3.32(3)	168.00

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

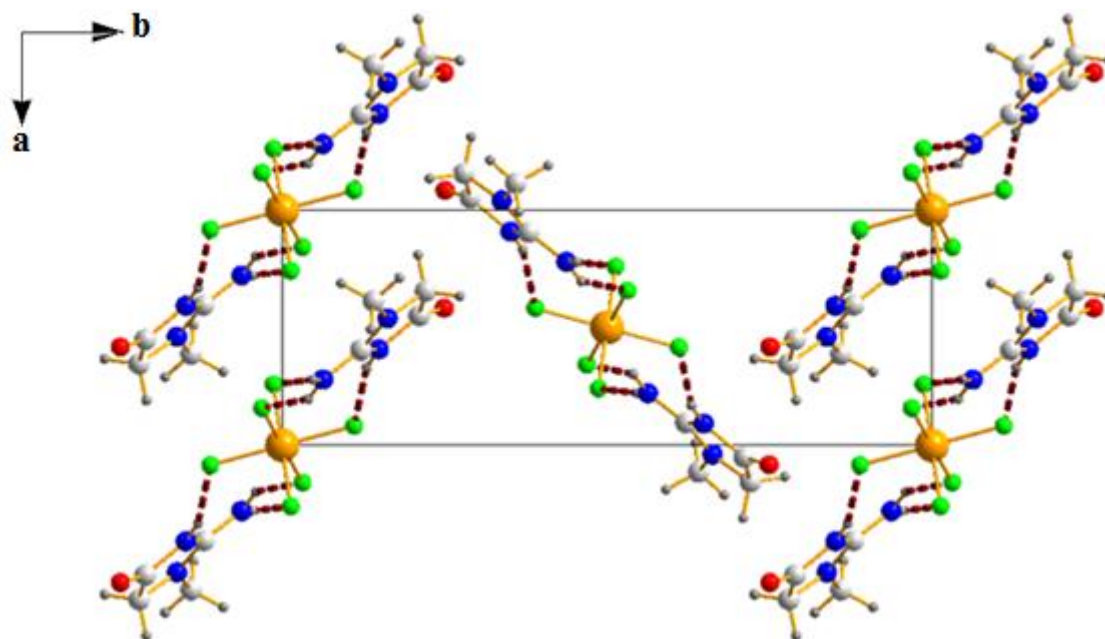
On remarque que l'atome N2 est engagé dans deux liaisons hydrogène alors que l'atome N1 participe à une seule. Précisément ; les interactions intermoléculaires N1-H1...F3, N2-H2B...F2 sont bâties avec le même anion et l'interaction N2-H2A...F1 s'est établie avec un autre anion.

Dans la structure étudiée, ce type de liaison s'enchaîne formant deux cycles notés:  $\mathbf{R}^2_2(\mathbf{8})$ ,  $\mathbf{R}^4_2(\mathbf{12})$  (Figure II-15).



**Figure II-15 :** Développement des liaisons hydrogènes N-H...F.

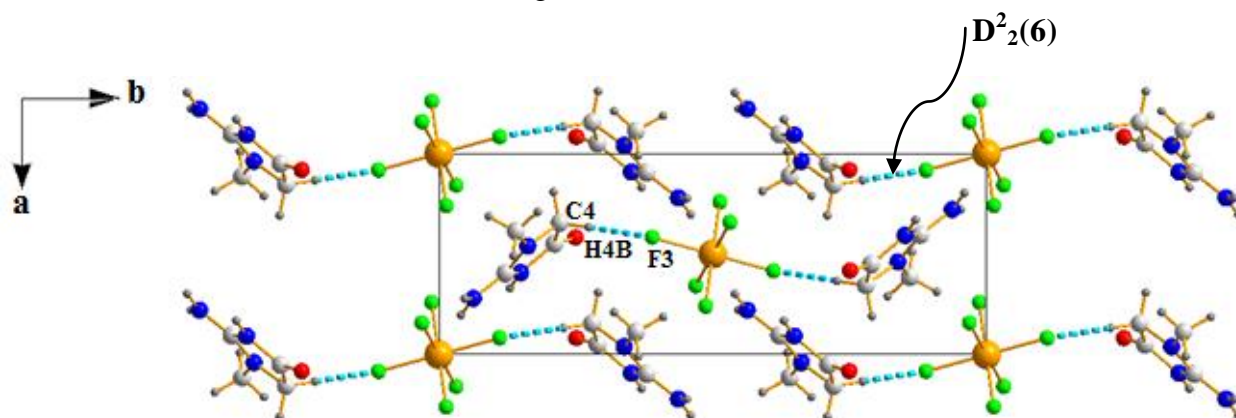
La projection de la maille cristalline suivant le plan (b, a) montre la présence des couches mixtes qui se déploient parallèlement à l'axe c et se trouvent à  $b=0$  et  $1/2$ . La cohésion dans chaque couche mixte est assurée par les deux cycles notés  $R^2_2(8)$ ,  $R^4_2(12)$  (Figure III-16).



**Figure II-16 :** Réseau des liaisons hydrogène N-H...F.

La jonction entre les couches mixtes est assurée par le type de liaison C-H...F. deux interactions intermoléculaires C4-H4B...F3 sont formées par un anion et deux cations sous

forme d'une chaîne finie noté :  $D^2_2(6)$  (Figure II-17).



**Figure II-17 :** Développement des liaisons hydrogène C4-H4B...F3.

### II-5-2- Liaison cation-cation :

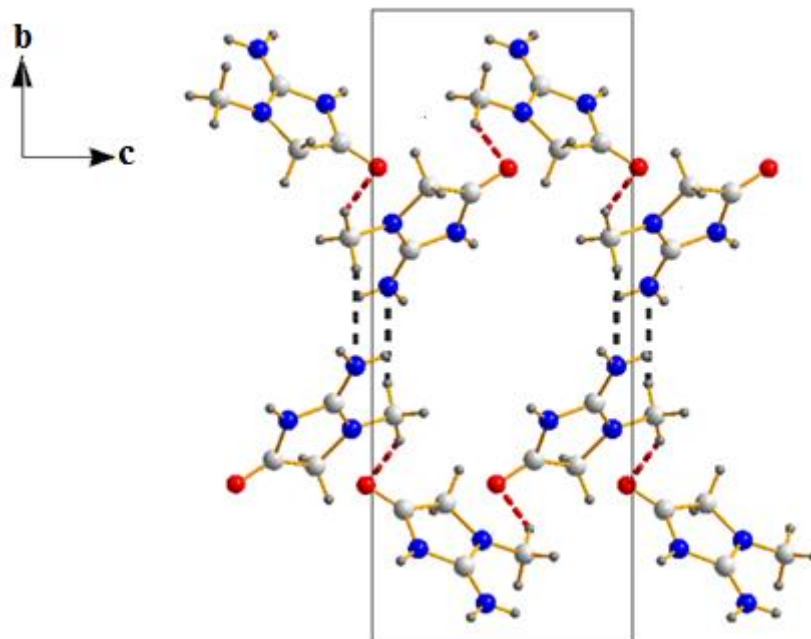
Chaque entité cationique s'engage dans trois liaisons hydrogène intermoléculaires à deux centres. Deux interactions de type C-H...N avec le même cation et une liaison C-H ...O avec un autre cation, ces interactions résultent à partir de trois cations qui s'interagissent entre eux (Figure II-18).

Les longueurs de ces interactions sont résumées dans le tableau II-7.

**Tableau II-7 :** Longueurs des liaisons hydrogène de types cation-cation.

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
C3-H2A.... O1(i)	0.96	2.59	3.44(3)	148.00
C3- H2C....N2(ii)	0.96	2.61	3.50(3)	156.00

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



**Figure II-18:** *L'ensemble des liaisons entre cations suivant le plan (b, c).*

L'étude structurale des liaisons hydrogène cation-cation montre l'établissement des interactions C3-H3A...O1 qui forme des chaînes infinies notés : **C(6)** (Figure II-19).

Ainsi les entités cationiques s'interagissent entre elles pour former les liaisons C2-H2C...N2 qui donne naissance à des cycles notés : **R<sup>2</sup><sub>2</sub>(10)** (Figure II-20).

Les chaînes infinies **C(6)** et les cycles **R<sup>2</sup><sub>2</sub>(10)** assurent la jonction entre les entités cationiques et renforcent la cohésion entre les couches mixtes.



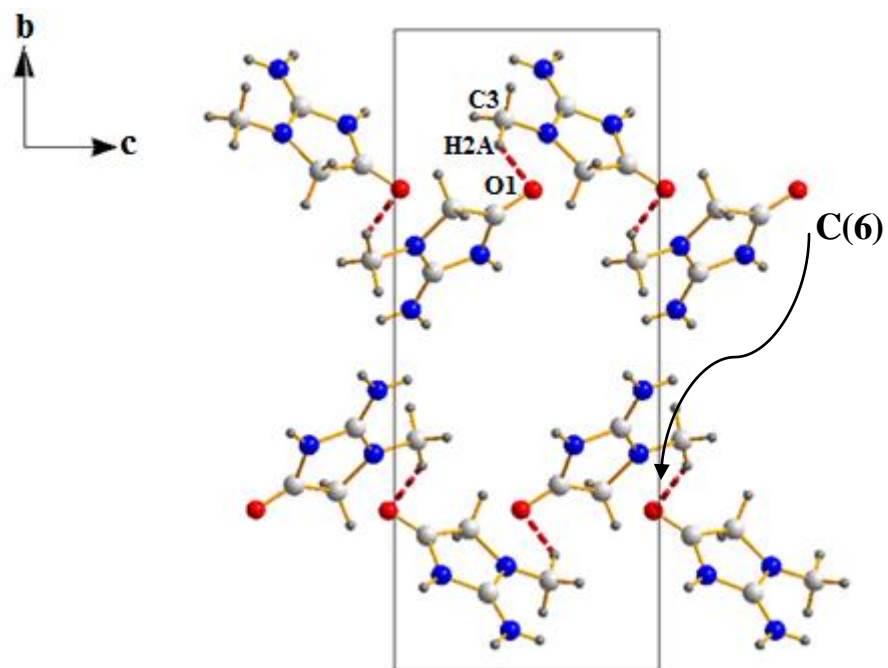


Figure II-19 : Développement Liaisons hydrogène C-H...O.

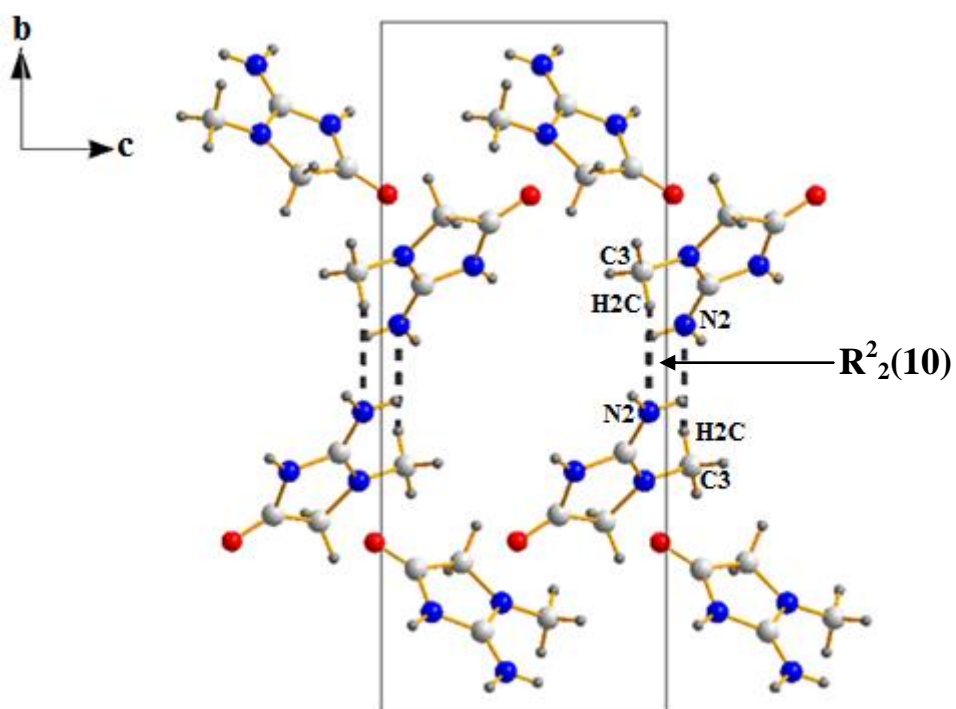


Figure II-20 : Développement des liaisons hydrogènes C-H...N.

## II-6-Environnement des différentes entités :

### II-6-1-Analyse des anions :

Six entités cationiques entourent l'environnement octaédrique de l'anion par huit liaisons hydrogène dont quatre d'entre eux sont engendrés par la symétrie d'un centre d'inversion.

On remarque que parmi les six entités cationiques il y a deux qui s'engagent dans deux liaisons hydrogène pour établir les interactions : N1 -H1...F3, C4-H4B ...F3. Par contre les quatre autres participent par une seule interaction et forment les liaisons N2-H2A... F1, N2-H2B...F2 (Figure II-21).

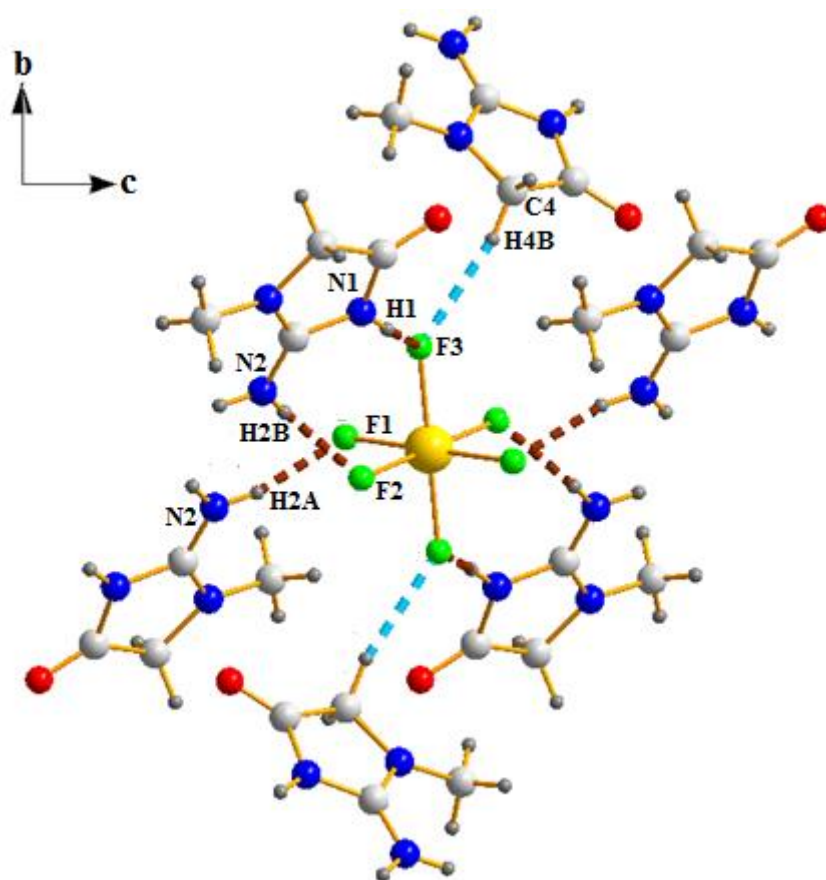


Figure II-21 : Environnement de l'anion.

### II-6-2-Analyse des cations :

Le cation créatininium s'engage dans huit liaisons hydrogènes intermoléculaires de types cation-cation et cation-anion. Ce dernier se trouve entouré par trois complexes anioniques et trois cations (Figure II-22).

-Un anion est engagé avec le cation dans deux liaisons de type N-H...F.

- Deux liaisons C-H...F, N-H...F sont bâties avec deux anions par les atomes N2, C4. (Le cation joue le rôle d'un donneur)
- Les interactions C-H...N se sont établies avec le même cation par les atomes N2(un centre accepteur) et C3(un centre donneur),
- Le cation joue aussi le rôle d'un accepteur et d'un donneur pour établir deux liaisons de types C-H...O

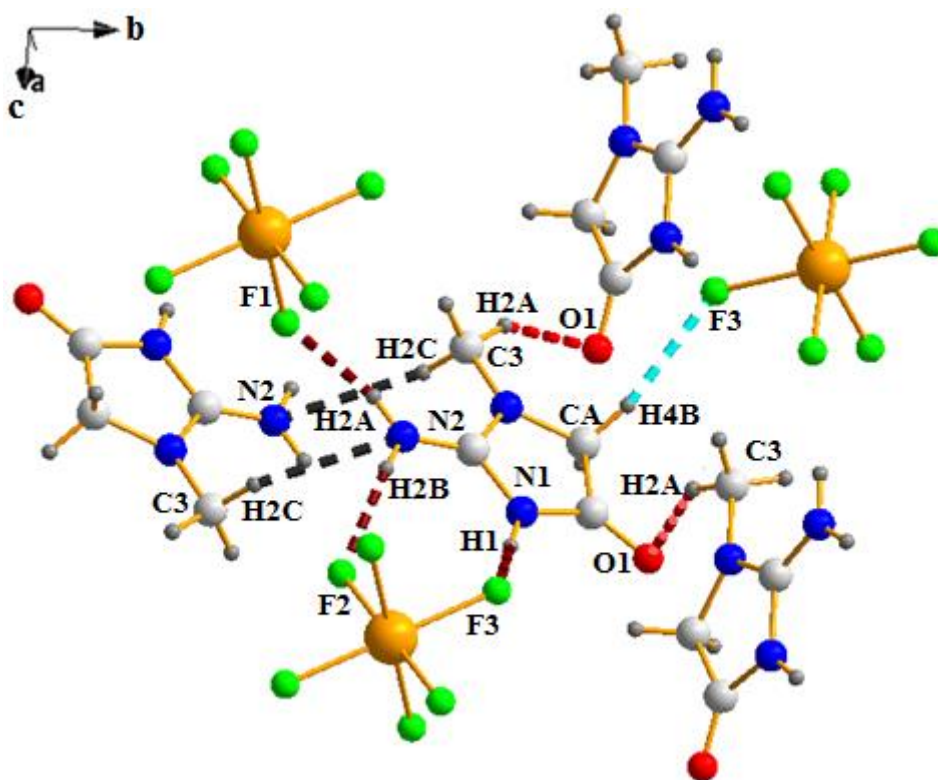


Figure II-22 : Environnement du cation.

## II-7- Conclusion :

Un nouveau composé hybridé a été synthétisé ; le Bis(creatininium) hexafluorostannate(IV) de formule  $2(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_3\text{O})^+ [\text{SnF}_6]^{2-}$ . Il cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{c}$ .

L'entité cationique (créatininium) est une matrice organique monoprotinée au niveau de l'atome d'azote N1, elle forme des couches qui se développent en zigzag le long de l'axe c.

Le complexe minérale  $\text{SnF}_6$  présente l'entité anionique et forme un octaèdre quasi-régulier qui occupe les sommets et les centres de la maille.

Les couches cationiques et anioniques s'enchainent le long de l'axe c et s'alternent parallèlement à l'axe b pour former l'édifice cristallin du composé étudié. La structure est maintenue par des liaisons hydrogène, elle présente six interactions, dont quatre de type modéré sont établies avec les atomes de fluore.

La cohésion entre les différentes entités est assurée par des liaisons hydrogène moyennes de types N-H...F, C-H...F, C-H...N, C-H...O.

Dans l'ensemble de ces interactions, il existe des liaisons intermoléculaires à deux centres, qui ont des motifs de liaison sous forme :

- des cycles (rings) à huit, douze et dix atomes notés :  $\mathbf{R}^2_2(8)$ ,  $\mathbf{R}^2_2(10)$ ,  $\mathbf{R}^4_2(12)$ .
- des chaînes finies notés :  $\mathbf{D}^2_2(6)$ .
- des chaînes infinies notés :  $\mathbf{C}(6)$ .

## Bibliographie :

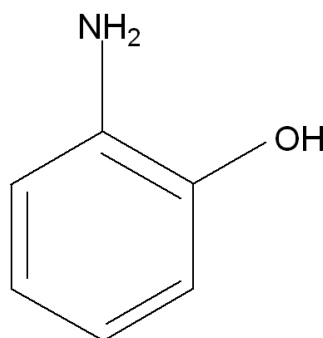
- [1] M.J. McLeish., G.L. Kenyon. (2005). *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* 40-120.
- [2] S.P. Bessman., C. Mohan., B. Maresceau., V. Statin., I. A. Qureshi., J. Libbey & Company. (1992). In: DeDeyn PP, *Guanidino compounds in biology and medicine*. London. pp 181–186.
- [3] J. Delanghe., J. P. De Slypere., M. De Buyzere., J. Robbrecht., R. W. Vermeulen. (1989). *Clin. Chem.* 35, 8, 1802–3.
- [4] M. S. Du Pré & H. Mendel. (1955). *Acta Cryst.* 8, 311.
- [5] S. Boufas., T. N. Mouas & P. B. Rocherullé. (2009). *Acta Cryst.* E65, m930–m931.
- [6] N. Okabe ., Y. Kohyama & K. Ikeda. (1995). *Acta Cryst.* C51, 222-224.
- [7] A. Jahubar Ali., S. Athimoolam & S. Asath Bahadur. (2011). *Acta Cryst.* E67, o1376.
- [8] A. Jahubar Ali., S. Athimoolam & S. Asath Bahadur. (2012). *Acta Cryst.* E68, o1285–o1286.
- [9] A. Moghimi., M.A. Sharif., H.Aghabozorg. (2004). *Acta Cryst.* E60, o1790-o1792.
- [10] H. S. Wilkinson., W.T.A.Harison. (2005). *Acta Cryst.* E61, m1228-m1230.
- [11] S.A.Bahadur., R. S. Kannan., B. Sridhar. (2007). *Acta Cryst.* E63, o2387-o2389.
- [12] S.A.Bahadur., S. Sivapragasam., R.S.Kennan., B. Sridhar. (2007). *Acta Cryst.* E63, o1714-o1716.
- [13] R. Chotalia., T. W. Hambley., D. D. Ridley and P. Turner. *Acta Cryst.* (1996). C52, 3043-3045.
- [14] A. Messai., A. Direm., N. Benali-Cherif., D. Luneau & E. Jeanneau. (2009). *Acta Cryst.* E65, o460
- [15] S.A.Bahadur., M. Rajalakshmi., S. Athimoolam., R.S. Kannan., V. Ramakrishnan. (2007). *Acta Cryst.* E63, o4195.
- [16] H.Aghaborzarg., Z.Derikvand., M.M.Olmstead., J. Attar Gharamalki. (2009). *Acta Cryst.* E65, m826-m827.
- [17] F. Berrah., H. Lamraoui., N. Benalicherif. (2005). *Acta Cryst.* E61, o210-o212.
- [18] N. Okabe., Y. Kohyama & K. Ikeda. (1995). *Acta Cryst.* C51, 222-224.
- [19] N. Okabe., K. Ikeda & Y. Kohyama. (1995). *Acta Cryst.* C51, 224-226.
- [20] M. Tabatabaee., M. Ghassemzadeh., P. Jafari., H.R. khavasi. (2007). *Acta Cryst.* E63, o1001-o1002.
- [21] D. Kotsyubynskyy., S.Molchanov & A.Gryff-Keller. (2004). *Pol. J. Chem.* 78, 239-248.
- [22] Nonius (1998). *KappaCCD Server Software*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [23] Z. Otwiniski., & W. Minor. (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] R. H. Blessig. (1995). *Acta Cryst.* A51, 33-38.
- [25] L. J. Farrugia. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
- [26] M. C. Burla., M. Camalli., B. Carrozzini., G. L. Cascarano., C. Giacovazzo., G. Polidori & R. Spagna. (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 1103.
- [27] G. M. Sheldrik. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112-122.

# **Chapitre III**

## **Synthèse et étude structurale du composé : Bis (2-hydroxyanilinium) Hexafluorostannate(IV)**

### III-1-Introduction :

Le 2-hydroxyaniline est un composé organique de formule générale  $C_6H_7NO$ , ils porte plusieurs noms chimiques (2-Aminophenol, o-Aminohydroxybenzene, 1-Hydroxy-2-aminobenzene 2-Hydroxybenzenamine, o-Hydroxyaniline, 2-Hydroxyaniline, ortho-aminophenol , o-Hydroxyphenylamine). Son seul isomère est le 4-aminophénol, En plus cette molécule a le caractère amphotère et se comporte soit comme un acide faible ou une base faible.



**Figure III-1 :** Représentation du 2-hydroxyaniline.

Le 2-hydroxyaniline existe en deux phases :

Une poudre beige clair, presque incolore, 2-hydroxyaniline sera retirée de l'atmosphère par un dépôt par voie humide ou sèche.

Sous forme de vapeur, il se dégrade dans l'atmosphère par réaction photochimique pour produire des radicaux hydroxyles, la demi-vie de cette réaction dans l'air est estimée à 5 heures.

Cette molécule organique absorbe la lumière à des longueurs d'onde de 281 nm et donc ne devrait pas être susceptible de diriger la photolyse par la lumière du soleil.

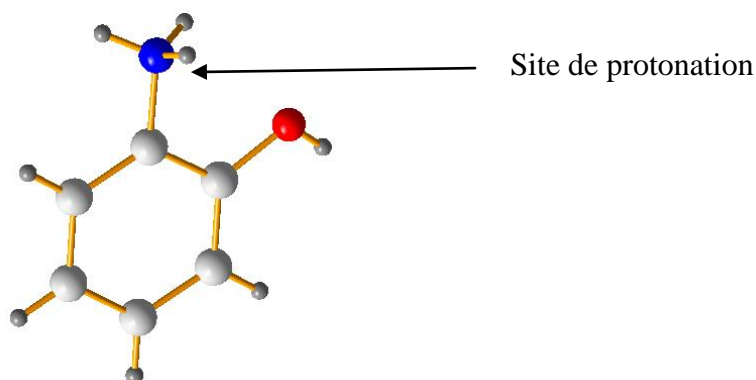
Tenant compte de son faible caractère hydrophile, il est soluble dans les alcools et peut être recristallisé dans l'eau chaude.

Le 2-hydroxyaniline est synthétisé par réduction de la nitrophenol correspondant par l'hydrogène en présence de divers catalyseurs. Il forme facilement des hétérocycles, ces composés hétérocycliques tels que benzoxazoles peuvent être biologiquement actifs dans l'industrie pharmaceutique, Il est particulièrement utile dans la synthèse des colorants [1]. Cette variété d'utilisations comme un agent réducteur dans la production des teintures et les produits pharmaceutiques peuvent entraîner à son rejet dans l'environnement à travers différents flux de déchet.

Dans le cadre de recherche sur des nouveaux composés hybrides organo-minéraux à base d'amine, le composé 2-hydroxyanilinium hexafluorostannate(IV) a été synthétisé.

Une recherche bibliographique a été effectuée sur les structures des composés qui comportent le 2-hydroxyaniline : 2-Hydroxyanilinium 3,5-dinitrobenzoate [2], Tris (2-hydroxyanilinium) hexachlorostannate(IV) chloride tri hydraté [3], 2-aminophenol and 2-amino-4-chlorophenol [4], 4-chloroanilinium, 2-hydroxyanilinium [5], *N*-(4-Bromobenzylidene) -2- hydroxyaniline [6], 2-Hydroxy -6- [(2-hydroxyphenylamino) methylene] cyclohexa -2,4- dienone [7], 3-hydroxy -4- methoxy benzylidene (2-hydroxyphenyl) amine [8], 2-[(2-hydroxyphenyl)imino]methyl}phenol [9].

L'utilisation de l'acide fluorhydrique laisse prévoir une libération des protons, ce qui conduit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le seul site susceptible d'accepter un proton à savoir le groupement amine -NH<sub>2</sub> (Figure III-2).



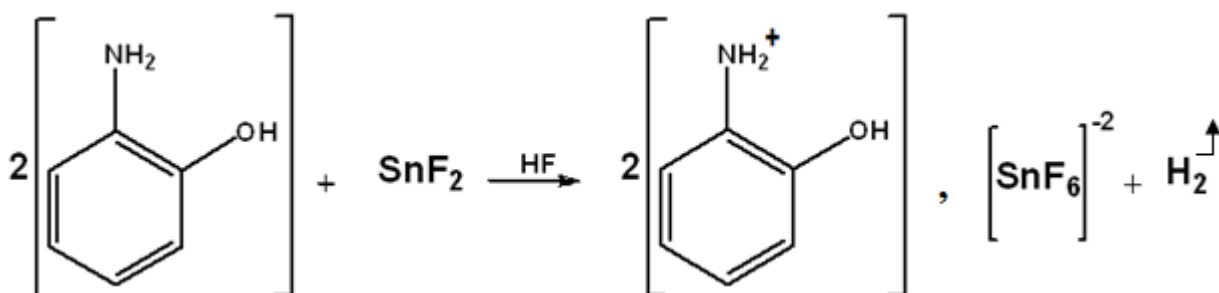
**Figure III-2 :** *présentaion du 2-hydroxyanilinium.*

### **III-2- Partie expérimentale :**

A une quantité d'ortho-aminophenol préalablement dissoute dans de l'eau distillée, et sous agitation est rajoutée goutte-à-goutte une quantité d'acide fluorhydrique Le mélange réactionnel est laissé à 50°C pendant une heure, subissant une évaporation lente, quelques jours après, des cristaux marron sous forme de plaquettes se sont formés.



Le schéma réactionnel est présenté ci-dessous



### III-3- Etude cristallographique :

#### III-3-1- Enregistrement des intensités :

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0.03 x 0.1 x 0.18 mm<sup>3</sup>) ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Kappa CCD utilisant la radiation monochromatique K $\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) à une température ambiante. Les mesures ont été effectuées dans un domaine en  $\theta$  allant de 3.31 à 42.10°.

L'acquisition des données a été réalisée par l'intermédiaire du programme COLLECT [10].

La mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme SCALEPACK [11].

Le programme DENZO [12] 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 incidents et diffractés par rapport au repère cristallographique.

Une correction d'absorption semi empirique, MULTISCAN [13] a été appliquée afin d'améliorer la qualité des données de diffraction.

Sur 10462 réflexions enregistrées dans le domaine (h : -31 → 31 / k : -26 → 26 / l : -12 → 12), uniquement 4597 réflexions dont l'intensité est supérieure ou égale à  $2\sigma(I)$  ont été utilisées pour la résolution et l'affinement de la structure.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau III-1.

**Tableau III -1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.**

Formule chimique	$[\text{SnF}_6]^{-2} \cdot 2(\text{C}_6 \text{H}_8 \text{N O})^+$
Masse molaire (g/mole)	452.98
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace, N°	<b>C</b> 2/c, 15
a (Å)	16.8549(5)
b (Å)	16.8549(5)
c (Å)	6.8506(1)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	108.248(2)
$\gamma$ (°)	90
V(Å <sup>3</sup> )	1561.88(8)
Z	4
d cal (g/cm <sup>3</sup> )	2.006
Radiation	Mo K $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Facteur d'adsorption (mm <sup>-1</sup> )	1.709
F(000)	888
Température (k)	120
Dimension du monocristal (mm <sup>3</sup> )	0.03x0.10x0.18
Forme	Plaquette
Couleur	Marron

**Condition d'enregistrement :**

Diffractomètre	Kappa CCD
Limites de $\theta$ (°)	3.31-42.10
Limites h, k, l	-31→31 ; -26 →26 ; -12→12
Réflexions mesurées	10462
Réflexions indépendantes	5444
Réflexions $I > 2\sigma$ (I)	4597

### Affinement : Affinement en $F^2$

R	0.0427
Rw	0.0815
GOF	1.064
Nombre de paramètre	108

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

La résolution de la structure a été effectuée en utilisant la chaîne de programmes implantés dans WinGX [14]. Le modèle structural a été proposé par les méthodes directes [15], à l'aide du programme SIR92 [16] grâce auquel on a pu positionner tous les atomes de la structure (Sn, F, N, O, C).

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de calcul de cartes fourrier différence, au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97[17], ensuite ils ont été placés par calcul géométrique (C-H=0.93 Å et N-H=0.89Å) et leur facteur d'agitation thermique a 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.

La structure définitive est alors obtenue après l'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes autres que les hydrogènes, nous avons obtenu les valeurs finales suivants: R = 4.27 % et RW =8.15 % avec un GOF de 1.064.

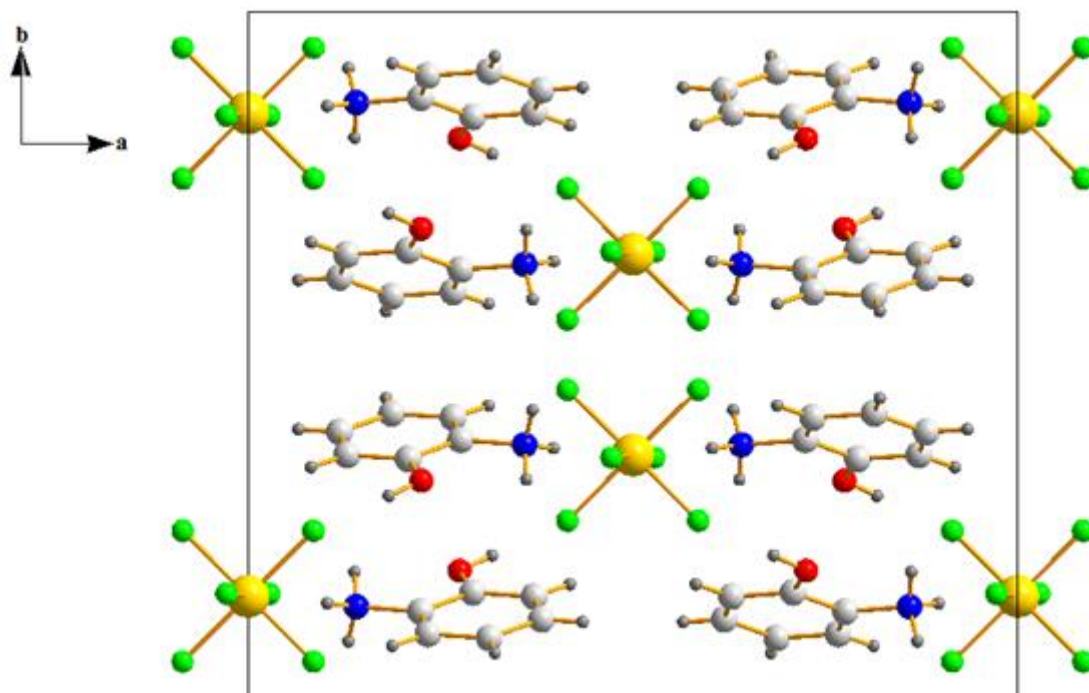
Lors de l'affinement de la structure un pic résiduel de densité électronique  $2.80e\text{Å}^{-3}$ , apparaît à une distance de 1.445Å de l'atome H5.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances inter atomique, les angles de liaisons et les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux. 1, 2, 3, 4 et 5(Annexe II).

### III-4-Description de la structure:

La structure étudiée est formée par une alternance de couches anioniques et de couches cationiques le long de l'axe a. Des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires reliant ces entités et assurent le maintien de la structure dans le réseau cristallin.

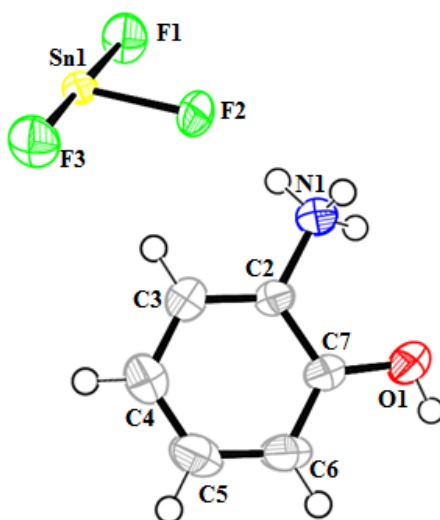
Les différentes entités de la structure s'enchainent le long de l'axe b. Les couches cationiques se répètent périodiquement le long de la direction [100] à  $a= 1/4$  et  $3/4$ ; Par contre les couches anioniques se situent à  $a=0$  et  $1/2$  (Figure III-3).



**Figure III-3 :** *projection de la structure sur le plan (a, b).*

### III -4-1. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du composé Bis (2-hydroxyanilinium) Hexafluorostannate(IV) est formée de la moitié de l'entités minéral  $\text{SnF}_6$  et un cation organique protoné dans la fonction amine  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{NO})^+$ , cristallographiquement bien séparées.



**Figure III -4 :** *ORTEP de l'unité asymétrique du Bis (2-hydroxyanilinium) Hexafluorostannate(IV).*

### III -4-2.La partie anionique :

La partie anionique est formée par le complexe minéral (hexafluorostannate). L'atome de l'étain se trouve sur l'axe binaire du groupe d'espace  $C 2/c$  en position spéciale 4e, il est entouré octaédriquement par six atomes de fluore dont trois d'entre eux sont engendrés par la symétrie de l'axe 2 (Figure III-3).

Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont en bon accord avec ceux des composés relevés dans la littérature [17].

Les distances Sn-F varient entre 1,96 et 1,95 Å et les angles F-Sn-F sont compris dans l'intervalle [88,05 – 90,87°]. Ces données sont résumées dans le tableau III -2.

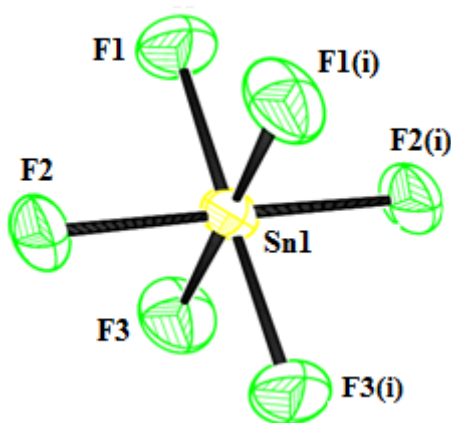


Figure III-5: Environnement octaédrique de l'étain (IV).

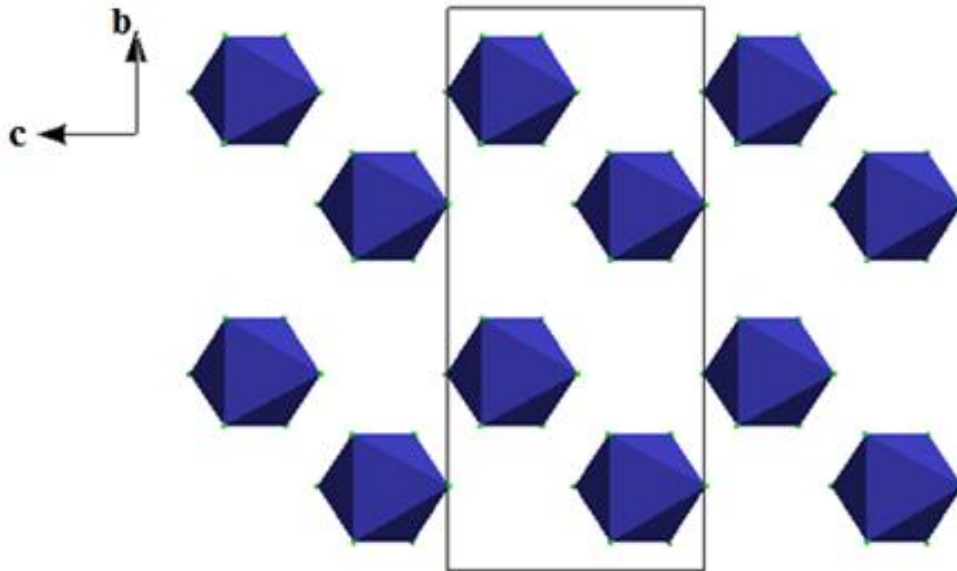
Tableau III -2 : les distances Sn-F et les angles F-Sn-F dans l'hexafluorostannate.

Atome 1	Atome 2	Distance(Å)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle( °)
Sn1	F1	1.9668(13)	F1	Sn1	F2	90.87(5)
Sn1	F2	1.9553(12)	F1	Sn1	F3	88.05(5)
Sn1	F3	1.9559(13)	F2	Sn1	F3	90.25(5)

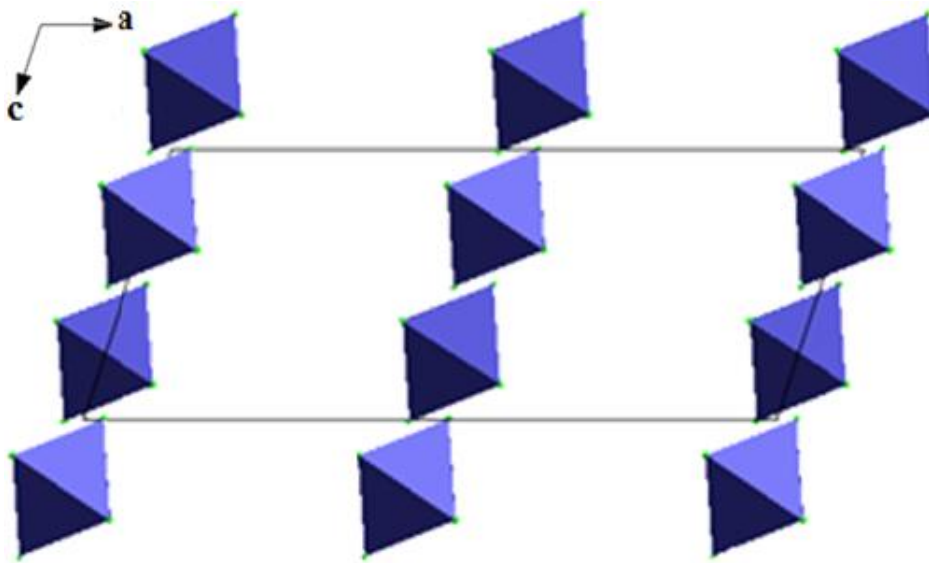
Les octaèdres du complexe  $SnF_6$  se développent sous forme de filament en zigzag parallèlement au plan (b, c) (Figure III-6).

D'autre part la figure III-7 représente la projection des couches anioniques suivant le plan (a, c). elle montre la présence des files d'octaèdres situées à  $c=0$  et  $c=1/2$ .

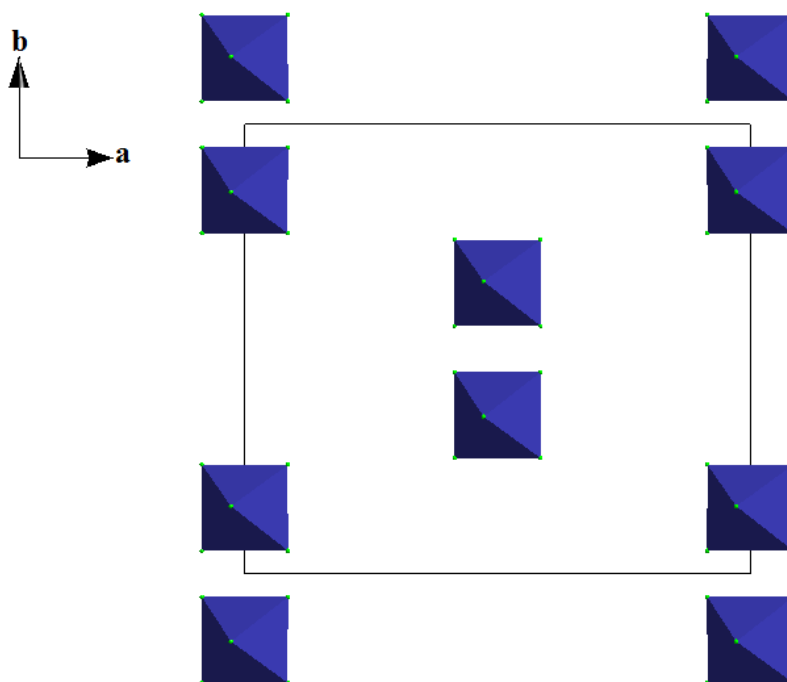
La projection de la maille selon le plan (b, a) montre que les polyèdres d'hexafluorostannate se regroupent en paire à  $b=0$  et  $1/2$  (Figure III-8).



**Figure III-6:** Projection des polyèdres  $\text{SnF}_6$  sur le plan (b, c).



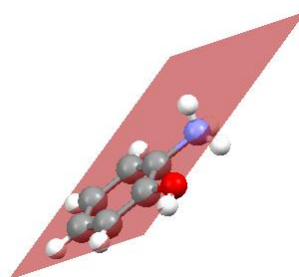
**Figure III -7:** Projection des octaèdres sur le plan (a, c).



**Figure III -8:** *Projection des octaèdres sur le plan (b, a).*

### III -4-3. Partie cationique:

Les atomes du cation organique possèdent une bonne planéité. Le cycle aromatique est caractérisé par des longueurs de liaisons C-C variant de 1.3816(19) à 1.391(3) Å et les angles de liaison entre les différents carbones varient de 118.48(14) ° à 121.49(19) °.



**Figure III -9 :** *La géométrie du 2-hydroxyaniline.*

Le composé Tris (2-hydroxyanilinium) hexachlorostannate(IV) [3] contient trois entités du 2-aminophénol dans sa structure cristalline, et l'étude comparative des distances et angles de notre composé avec ces trois entités monoprotonées montre la présence des valeurs comparables.

**Tableau II-2:** Comparaison des distances (Å).

Les distances	Bis(2-hydroxyanilinium) Hexafluorostannate (IV) (Présent travail)	Tris(2-hydroxyanilinium) hexachlorostannate(IV) chloride trihydrate [3]		
		N1-C2	1.465(3)	1.467(5)
C2-C3	1.382(3)	1.376(6)	1.370(6)	1.373(6)
C3-C4	1.385(3)	1.392(7)	1.395(8)	1.384(7)
C4-C5	1.386(3)	1.374(7)	1.353(10)	1.383(7)
C5-C6	1.391(3)	1.372(7)	1.368(7)	1.384(7)
C6-C7	1.395(3)	1.380(7)	1.388(7)	1.378(6)
C7-C2	1.392(2)	1.378(6)	1.381(6)	1.391(5)
C7-O1	1.350(3)	1.366(6)	1.353(6)	1.372(5)

**Tableau II-3:** Comparaison des angles (°).

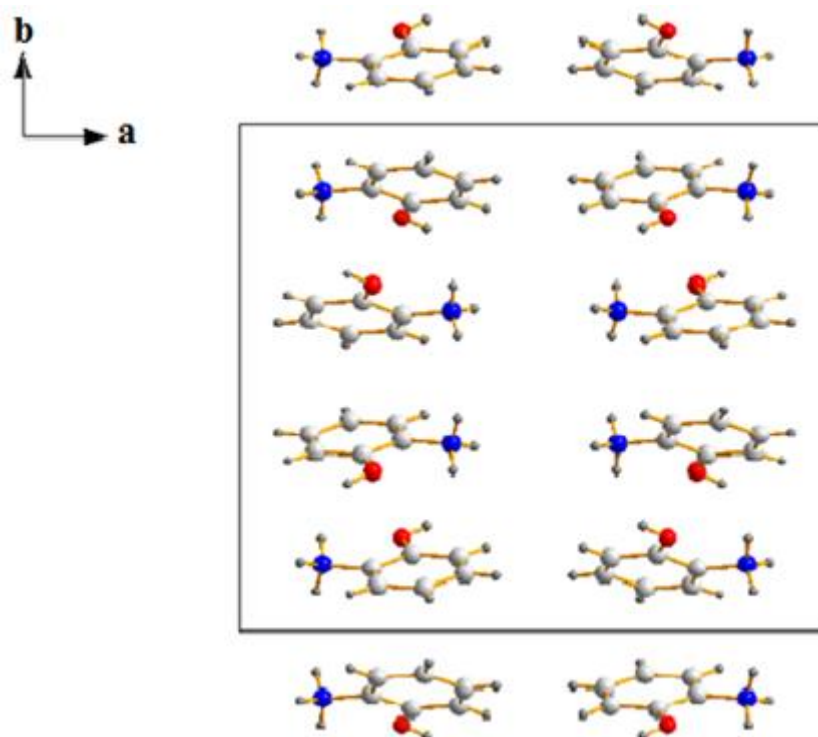
Les angles	Bis(2-hydroxyanilinium) Hexafluorostannate (IV) (Présent travail)	Tris(2-hydroxyanilinium) hexachlorostannate(IV) chloride trihydrate		
		C(3)-C(2)-N(1)	120.44(13)	119.8(4)
C(3)-C(2)-C(7)	117.59(13)	118.5(3)	119.3(3)	117.9(3)
N(1)-C(2)-C(7)	121.96(14)	121.7(4)	121.2(4)	121.3(4)
O(1)-C(7)-C(2)	116.75(14)	117.4(4)	117.3(4)	116.3(4)
O(1)-C(7)-C(6)	124.77(15)	124.3(4)	123.5(4)	124.5(4)
C(2)-C(7)-C(6)	118.47(15)	118.3(4)	119.2(4)	119.2(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.46(15)	119.3(4)	118.4(5)	119.3(4)
C(3)-C(4)-C(5)	119.23(16)	119.2(5)	120.7(5)	119.7(4)
C(4)-C(5)-C(6)	121.48(17)	120.8(5)	120.9(6)	120.8(4)
C(7)-C(6)-C(5)	119.40(17)	120.8(4)	119.6(5)	119.7(4)



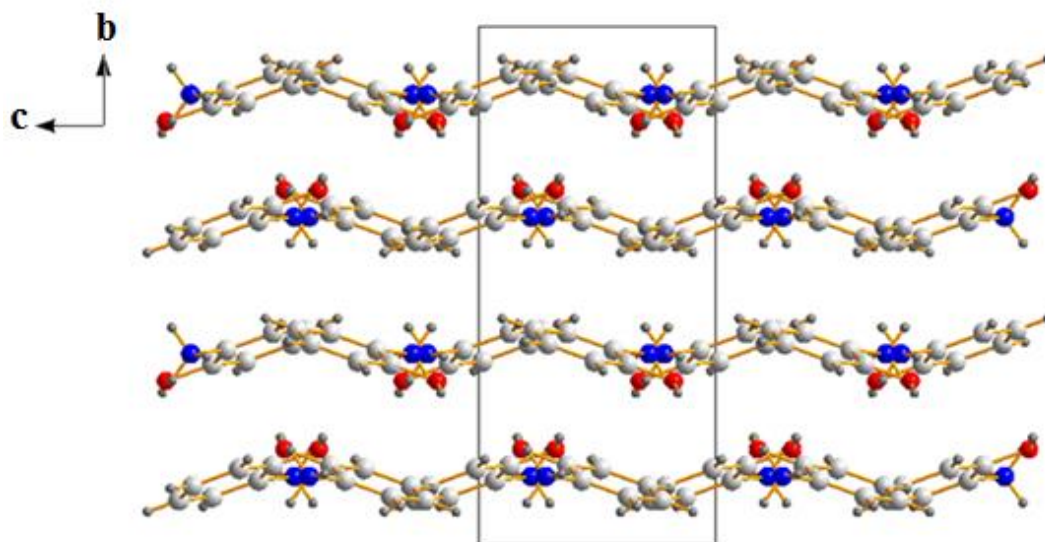
L'enchaînement des couches cationiques se fait par deux paires d'hydroxyanilinium qui s'alterne le long de l'axe b formant des couches parallèles au plan (b, a) et se trouvent à  $a=1/4$  et  $3/4$  (Figure III-10)

La projection des matrices organiques sur le plan (b, c) montre la formation des couches cationiques en zigzag le long de l'axe c. Ces couches se situent à  $b= 1/8, 3/8, 5/8, 7/8$  (Figure III-11).

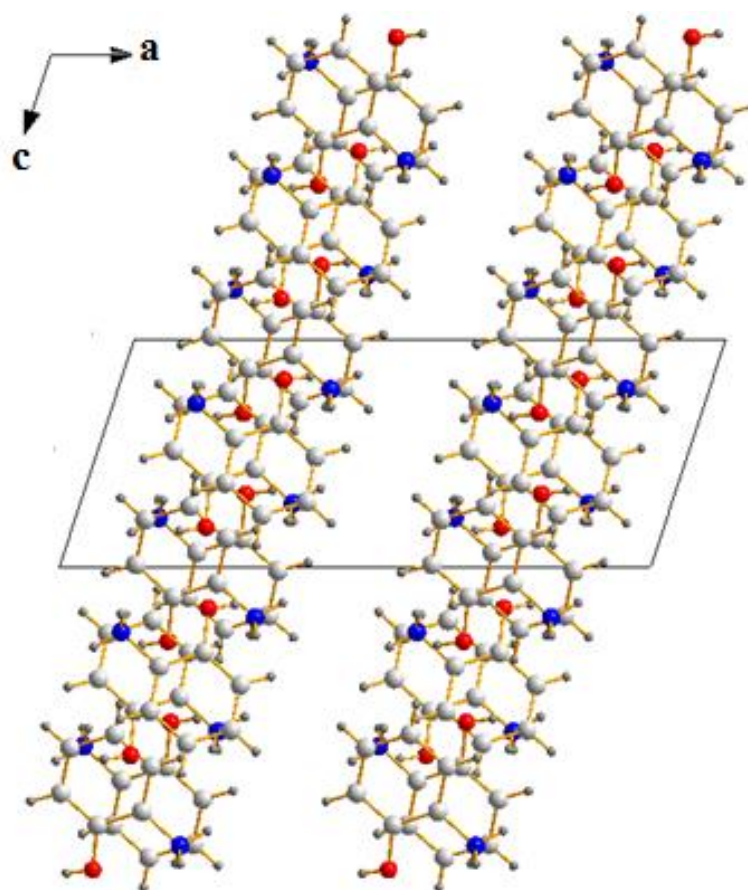
Selon le plan (b, c), les cations se déploient le long de l'axe c donnant naissance à des couches se trouvent en  $1/4$  et  $3/4$  de l'axe a. La figure III-12 montre clairement le développement des deux couches cationiques dans la maille du réseau réticulaire.



**Figure III-10:** *Projection des couches cationiques sur le plan (a, b).*



**Figure III-11:** *Projection des couches cationiques sur le plan (b, c).*



**Figure III-12:** *Projection des couches cationiques sur le plan (a, c).*

### III -5-Les liaisons hydrogènes :

L'arrangement structural du Bis (2-hydroxyanilinium) Hexafluorostannate(IV) est caractérisé par le types de liaisons hydrogène cation-anion. La cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin sont assurées par des liaisons hydrogènes intermoléculaires de types : N-H...F, C-H...F, O-H...F.

L'entité cationique établit une seule liaison intramoléculaire de type N-H...O.

Deux types d'interactions sont absentes dans ce composé, les interactions cation-cation et anion-anion.

#### III -5-1- Liaison hydrogène cation-anion:

La jonction entre l'entité cationique et anionique est assurée par six liaisons hydrogène.

On note la présence de quatre interactions hydrogène de type N-H...F qui forment deux liaisons à deux centres et une à trois centres, elles sont établies par les atomes d'hydrogène du groupement (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) et les atomes fluores de l'entité anionique.

Dans les quatre liaisons N-H...F le cation est donneur de proton, il s'engage pour établir les interactions : N1 -H1B...F1, N1-H1A... F2, N1-H1C...F3, N1-H1C ...F3, ces interactions sont formées à partir d'un cation et trois anions.

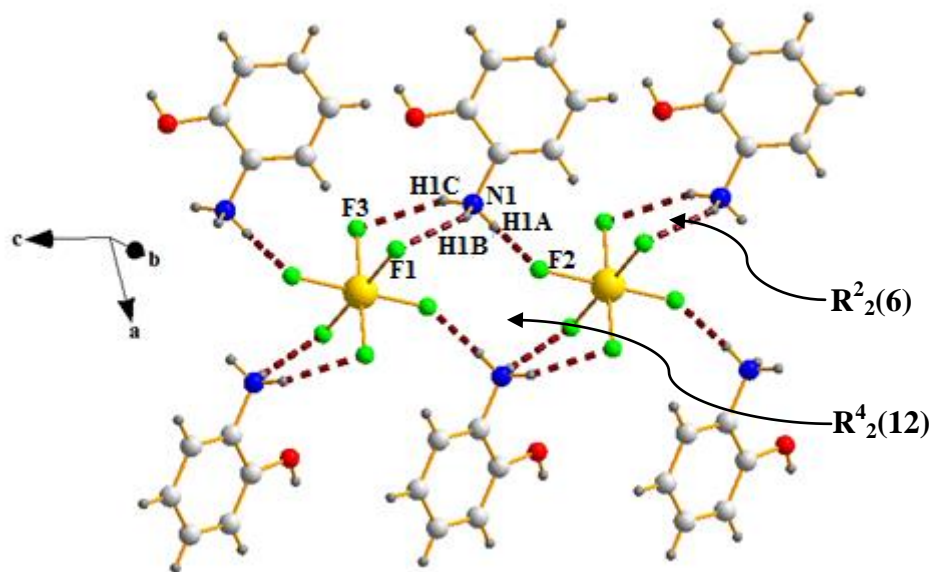
Les valeurs numériques de ces interactions sont consignées dans le tableau III-4.

**Tableau III –4:** Longueurs des liaisons hydrogène de types cation-anion.

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
N1 -H1B...F1(i)	0.89	2.33	3.09(19)	144.00
N1-H1A... F2(ii)	0.89	1.86	2.74(2)	177.00
N1-H1C...F3(iii)	0.89	2.23	2.76(3)	136.00
N1-H1C ...F3(iv)	0.89	2.43	2.89(2))	112.00
C3-H3...F3(ii)	0.93	2.54	3.43(2)	163.00
O1-H1...F1(v)	0.82	1.88	2.70(2)	180.00

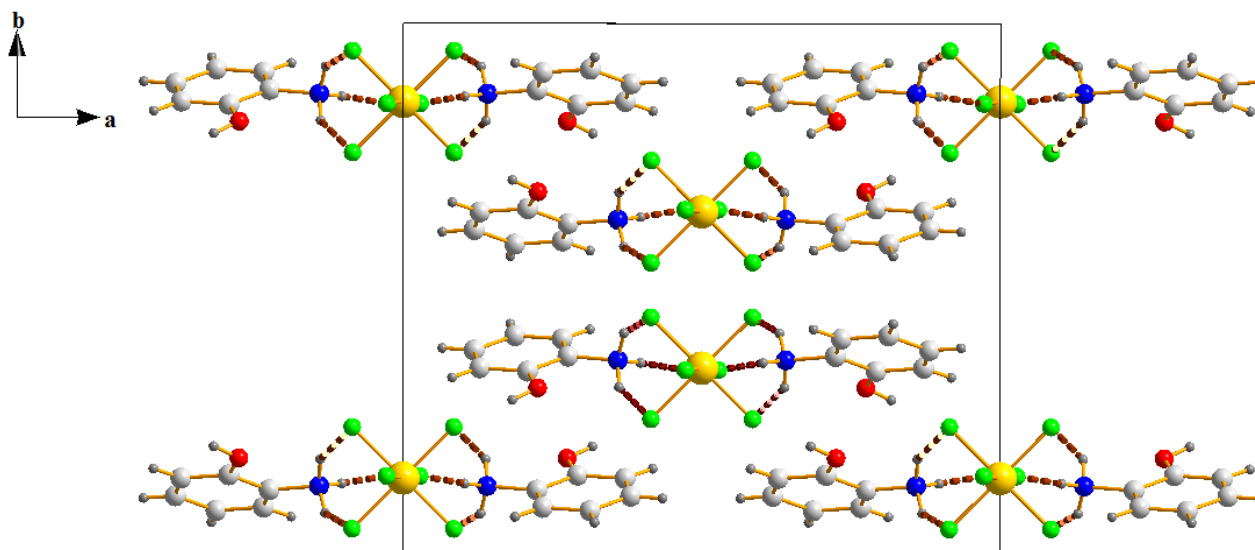
Codes de symétrie : (i)  $-x+1, y, 1/2 -z$  (ii)  $x,y,z$  (iii)  $x,y,z-1$  (iv)  $x,-y+1,z-1/2$   
(v)  $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$ .

Les trois liaisons N1 -H1B...F1, N1-H1A... F2, N1-H1C...F3 se développent formant deux cycles notés :  $R^4_2(12)$ ,  $R^2_2(6)$  (Figure III-13).



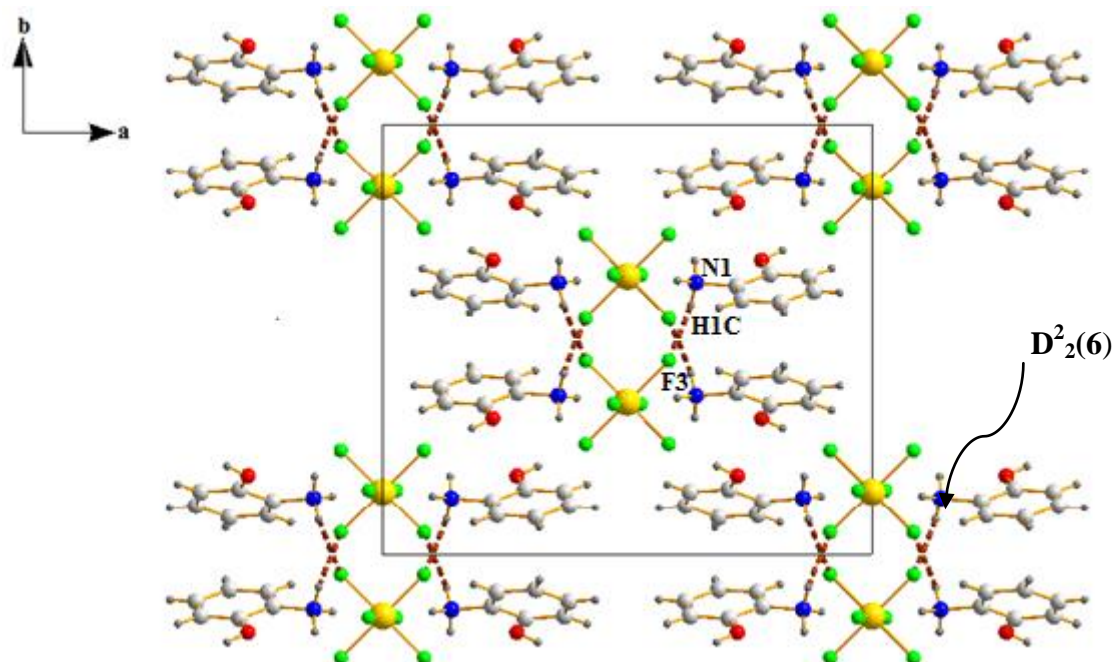
**Figure III-13:** Développement des liaisons hydrogènes NH...F.

La projection de la maille cristalline suivant le plan (b, a) montre la présence des couches mixtes qui se déploient parallèlement à l'axe c et se trouvent à  $b = 1/8, 3/8, 5/8$  et  $7/8$ . La cohésion dans chaque couche mixte est assurée par les deux cycles notés :  $R^4_2(12)$ ,  $R^2_2(6)$  (Figure III-14).



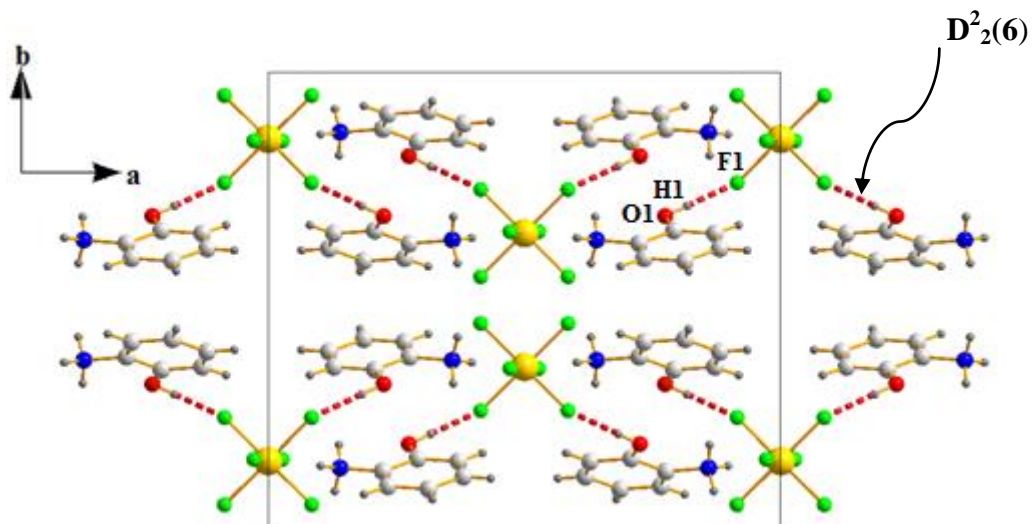
**Figure III-14:** Réseau des liaisons hydrogène N-H ...F.

L'entité cationique s'engage dans une liaison à trois centres via l'atome H1C pour établir une autre interaction de type N1-H1C ...F3 formant une chaîne finie noté  $D^2_2(6)$  qui assure la cohésion entre les couches mixtes (Figure III-16).



**Figure III-16:** Développement des liaisons hydrogènes N1-H1C ...F3.

On observe un autre type d'interaction cation-anion est formé par les atomes O1, H1 et F1.

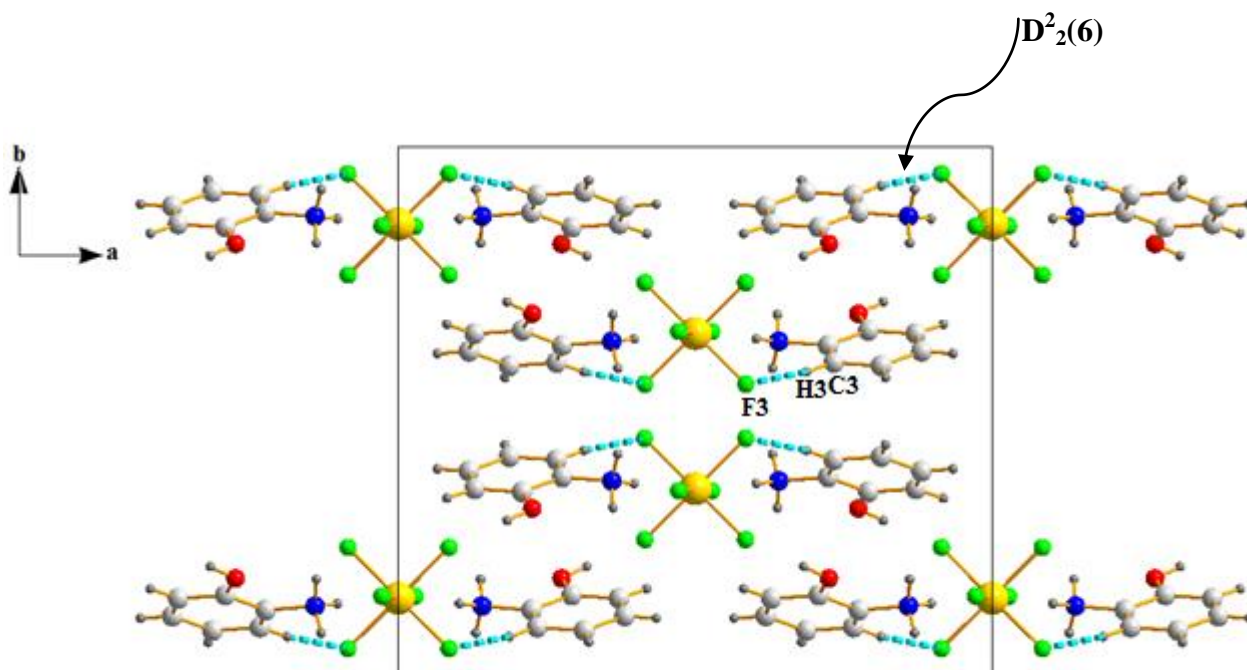


**Figure III-17:** Liaisons hydrogène O1-H1...F1.

Pour ce type d'interaction, on constate que deux entités organiques sont engagées dans deux interactions via leur atome d'oxygène avec les fluores d'une seule entité minéral. Ces liaisons

forment des chaînes finies notées  $D^2_2(6)$  et renforcent la jonction entre les couches mixtes (Figure III-17).

D'autre part deux interactions de type C-H...F sont observées entre deux cations et un anion via les atomes C3, H3 et F3 formant des chaînes finies notées  $D^2_2(6)$  qui renforcent la cohésion dans les couches mixtes. (Figure III-18)



**Figure III-18:** Liaisons hydrogène C3-H3...F3.

### III -5-2- Liaison hydrogène intramoléculaire :

La détermination structurale de la structure étudiée montre que les liaisons hydrogènes de types cation-cation sont absentes.

On observe une seule liaison hydrogène intramoléculaire de type N-H...O, dont le même cation possède un centre donneur c'est le groupement amine via l'atome H1B et un centre accepteur c'est l'atome d'oxygéné O1 (Figure III-19).

Le motif de cette liaison est noté **S(5)**.

Le tableau II-4 donne la longueur cette liaison hydrogène.

**Tableau III -5:** Longueurs des liaisons hydrogène de types cation-cation.

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
N1 -H1B...O1(i)	0.8900	2.3600	2.679(2)	101.00

Codes de symétrie : (i) x, y, z.

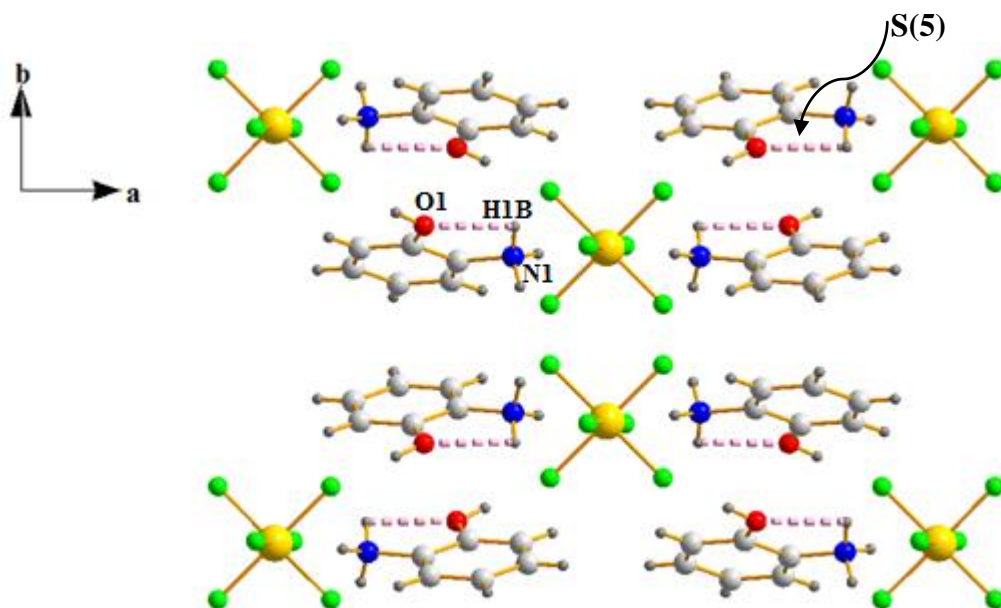


Figure III-19: *Liaisons hydrogène cation-cation.*

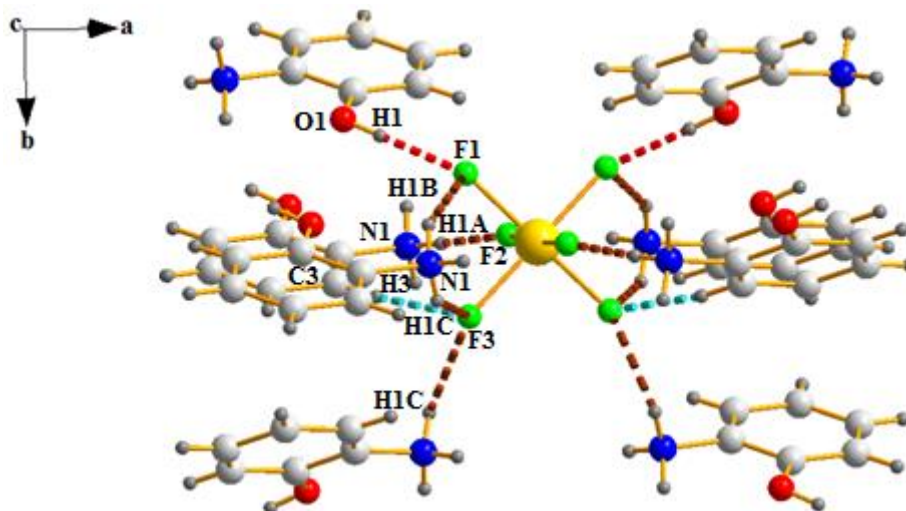
### III -6-Environnement des différentes entités :

#### III -6-1-Analyse des anions :

Le complexe  $\text{SnCl}_6$  s'engage avec huit cations dans douze liaisons hydrogènes dont six d'entre eux sont engendrées par la symétrie de l'axe 2 du groupe d'espace  $C2/c$ .

La figure III-20 montre que l'hexafluorostannate en tant qu'accepteur réagit avec huit cations dont :

- Deux premiers cations sont engagées dans quatre liaisons de types N-H...F.
- Deux autres cations rentrent dans l'établissement de quatre interactions, deux de types N-H...F et deux de types C-H...F.
- Deux cations sont engagées dans deux liaisons de types N-H...F.
- Deux derniers cations sont engagées dans deux liaisons de types O-H...F.

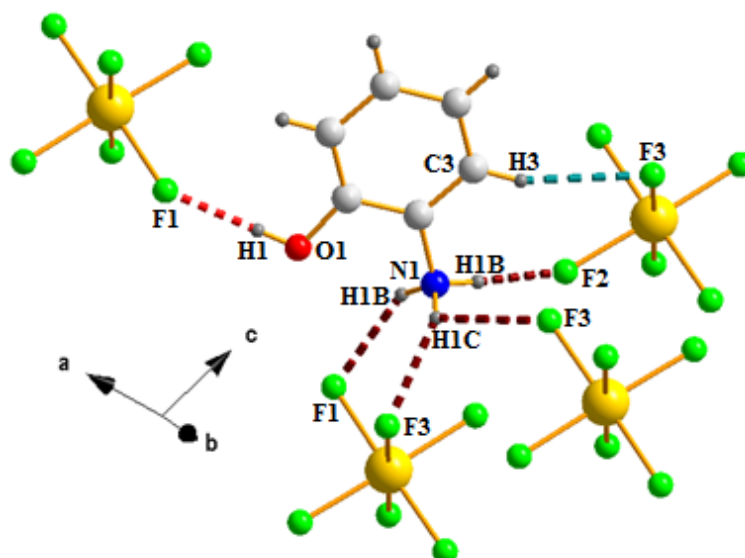


**Figure III-20:** Environnement du complexe  $\text{SnCl}_6$  par les liaisons hydrogène.

### III - 6-2-Analyse des cations :

Chaque cation dans la structure présente six interactions intermoléculaires, dont :

- Trois liaisons de types N-H...F, deux interactions avec un premier anion et une avec un deuxième anion.
- deux autres liaisons, une de type N-H...F et une de type C-H...F avec un troisième anion.
- une liaison O-H...F avec le quatrième anion.



**Figure III-21:** Environnement du cation par les liaisons hydrogène.



### III -7- Conclusion :

Au cours de cette partie du travail, nous avons synthétisé un nouveau composé hybride de formule générale  $2(\text{C}_6\text{H}_8\text{NO})^+ [\text{SnF}_6]^{2-}$ , ayant comme cation organique le 2-hydroxyanilinium et anion minéral l'hexafluorostannate.

Nous avons également déterminé la structure cristalline de ce composé hybride à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal.

Le Bis (2-hydroxyanilinium) Hexafluorostannate(IV) cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C2/c (N°15). Sa structure est décrite par l'alternance des couches cationiques et anioniques le long de l'axe a.

Dans la structure cristalline du composé les groupements anioniques  $\text{SnF}_6$  forment des polyèdres octaédriques établissant des couches qui s'enchaînent : en zigzag et se développent parallèlement à l'axe a, aussi en files qui se répètent suivant la direction de l'axe b.

L'entité cationique est une matrice organique monoprotinée qui forme des couches parallèles à l'axe c, se déploient le long de l'axe b et se trouvent à 1/4 et 3/4 de l'axe a.

L'édifice cristallin de ce composé est maintenu par un réseau de liaison hydrogène intermoléculaire de type : N-H...F, C-H...F, O-H...F. ces liaisons sont des interactions modérés et faibles formées entre les entités cationiques et anioniques.

La détermination structurale montre la présence d'une seule liaison intramoléculaire entre les atomes N1 et O1 appartenant à la même entité cationique.

Les cations organiques présentent des liaisons à deux et trois centres. Selon la théorie de Bernstein le réseau cristallin est bâti sous la base :

- Des cycles (rings) à six et douze atomes notés :  $\mathbf{R}^4_2(12)$ ,  $\mathbf{R}^2_2(6)$ .

- Des chaînes finies notées :  $\mathbf{D}^2_2(6)$ .

On note la présence du motif  $\mathbf{S}(5)$ .

### III -8- Comparaison entre les deux composés :

#### **Le Bis(creatininium)hexafluorostannate(IV) et le Bis(2-hydroxyanilinium)Hexafluorostannate (IV)**

- Les deux structures cristallisent dans le système Monoclinique.
- Les deux structures cristallisent dans deux groupes d'espaces différents.
- L'étain se trouve en position spécial dans les deux structures.
- Les entités anioniques dans les deux structures forment des polyèdres octaédriques.
- Les distances interatomiques et les angles de liaisons des entités anioniques dans les deux composés sont comparables.
- Dans la structure à base de créatininium, il existe trois liaisons hydrogène de type N-H...F et trois autres de type C-H...F, C-H...O, C-H...N. Par contre dans le deuxième composé il y a quatre interactions N-H...F et trois de type O-H...F, C-H...F, N-H...O.
- Dans la première structure il existe des liaisons hydrogène de types cation-cation et cation-anion. Par contre dans la deuxième qui est à base de 2-hydroxyanilinium il y a que les interactions de type cation-anion.
- Selon la théorie de Bernstein, le réseau cristallin dans la première structure est bâti sous la base des cycles et des chaînes finies et infinies. Par contre dans le deuxième composé les liaisons hydrogène ne forment que des cycles et des chaînes finies.

Malgré que le nombre de liaisons hydrogène est moins dans l'édifice cristallin du Bis (creatininium) hexafluorostannate(IV) par rapport a leurs nombre dans le Bis (2-hydroxyanilinium) hexafluorostannate(IV) cela n'empêche que la cohésion structurale est plus forte dans le Bis (creatininium) hexafluorostannate(IV) grâce à la présence des liaisons hydrogène de type cation-cation et les chaînes infinies dans la structure de ce dernier.

## Bibliographie :

- [1] S. C. Mitchell & R. H. Waring. (2002). *Aminophenols In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH.
- [2] Qun Zhao. (2012). *Acta Cryst.* E68, o1535.
- [3] S. Bouacida., H. Merazig., P. Benard-Rocherulle & C. Rizzoli. (2007). *Acta Cryst.* E63, m379-m381.
- [4] S. Ashfaquzzaman & A. K. Pant. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1394-1399.
- [5] R. Jagan & K. Sivakumar. (2009). *Acta Cryst.* C65, o414-o418.
- [6] Y.H. Jiao., Q. Zhang & S. W. Ng. (2006). *Acta Cryst.* E62, o3614-o3615.
- [7] B. Kosar., C. Albayrak., M. Odabasoglu & O. Büyükgüngör. (2005). *Acta Cryst.* E61, o1097-o1099.
- [8] M. H. Habibi., E. Shojaee. , M. Ranjbar., H. R. Memarian., A. Kanayama., T. Suzuki., (2013). *Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 105, 563–568.
- [9] C. Pettinari., F. Marchetti., R. Pettinari., D. Martini., A. Drozdov., S. Troyanov. (2001). *Inorganica Chimica Acta.* 325, 103–114.
- [10] Nonius (1998). *KappaCCD Server Software*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [11] Z. Otwiniski & W. Minor. (1997). *Methods in Enzymology, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A*, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, New York:Academic Press. pp. 307- 326.
- [12] R. H. Blessig. (1995). *Acta Cryst.* A51, 33-38.
- [13] L. J. Farrugia. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- [14] L. J. Farrugia. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
- [15] M. C. Burla., M. Camalli., B. Carrozzini., G. L. Cascarano., C. Giacovazzo.,G. Polidori & R. Spagna. (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 1103.
- [16] G. M. Sheldrik. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112-122.
- [17] S. Bouacida., H. Merazig., A. Beghidja & C. Beghidja. (2005). *Acta Cryst.* E61, m577–m579.

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à la synthèse de deux composés hybridés à base des amines et des complexes minéraux hexacoordonnés, ainsi l'étude de leurs caractérisations par la détermination structurale des rayons X.

Le premier composé hybride le Bis(creatininium) hexafluorostannate(IV) de formule  $(2(C_4H_8N_3O)^+, [SnF_6]^{2-})$  cristallise dans le groupe d'espace  $P 2_1/c(14)$  du système Monoclinique avec les paramètres :  $a=6.4646(2)\text{Å}$  ;  $b=16.9379(6)\text{Å}$  ;  $c=8.1680(2)\text{Å}$  ;  $\alpha=90.00^\circ$  ;  $\beta=121.411(2)^\circ$  ;  $\gamma=90.00^\circ$  ; Z (nombre de motif par maille)=4.

L'unité asymétrique de ce composé est formée d'un cation organique monoproté et la moitié d'un anion minéral hexacoordonné. L'étude structurale a mis en évidence la présence de couches cationiques et de couches anioniques qui s'enchaînent suivant l'axe c, se répètent périodiquement parallèlement à l'axe a et s'alternent le long de la direction [010].

La cohésion cristalline est assurée par six liaisons hydrogène moyennes et faibles : quatre liaisons de type N-H...F, C-H...F établies entre cation-anion et deux de type C-H...N, C-H...O établies entre cation-cation. Les plus fortes liaisons sont celles mises en jeu les atomes fluores de l'ion minéral  $[SnF_6]^{2-}$ . Les cations organiques présentent des liaisons à deux centres.

La description structurale est effectuée en appliquant la méthode des graphes et montre que le réseau cristallin est bâti sous la base des cycles et des chaînes finies et infinies ont les motifs notés :  $R^2_2(6)$ ,  $R^2_2(10)$ ,  $R^4_4(12)$ ,  $D^2_2(6)$  et  $C(6)$ .

Le deuxième composé synthétisé est le Bis (2-hydroxyanilinium) Hexafluorostannate(IV) de formule  $[SnF_6]^{2-}, 2(C_6H_8NO)^+$ , cristallise dans le groupe d'espace  $C 2/c(15)$  du système Monoclinique avec les paramètres :  $a=6.168549(5)\text{Å}$  ;  $b=16.8549(5)\text{Å}$  ;  $c=6.8506(1)\text{Å}$  ;  $\alpha=90.00^\circ$  ;  $\beta=108.248(2)^\circ$  ;  $\gamma=90.00^\circ$  ; Z (nombre de motif par maille)=4.

Ce composé est formé d'une entité cationique c'est la matrice organique monoproté et un ion a base d'étain présente l'entité anionique. La structure peut être décrite par une alternance des couches anioniques et cationiques le long de l'axe a. L'ensemble de la structure est maintenu par un réseau de liaison hydrogène intermoléculaire moyen de types N-H...F, C-H...F, O-H...F entre cation et anion, et l'analyse des interactions montre la présence d'une seule liaison intramoléculaire de type N-H...O.

Les cations organiques présentent des liaisons à deux et trois centres. Selon la théorie de Bernstein le réseau cristallin est bâti sous la base des cycles et des chaînes finies ont les

motifs notés :  $\mathbf{R}_4(12)$ ,  $\mathbf{R}_2(6)$ ,  $\mathbf{D}_2(6)$ . Ainsi le motif  $\mathbf{S}(5)$  est formé par une liaison intramoléculaire.

Les composés étudiés ont été réalisés au laboratoire de Chimie de l'environnement et moléculaire structurale (URCHEMS) du Département de Chimie à l'université de Constantine1.

# **ANNEXES**

**Annexes I**  
**Bis(creatininium) hexafluorostannate(IV)**

**Tableau 1**  
**Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents (Å)**

	x/a	y/b	z/c	U
C (2)	-0.2413 (4)	0.1211 (1)	0.3543 (3)	0.010
C (3)	0.1985 (5)	0.1405 (2)	0.5851 (4)	0.015
H (3A)	0.31477	0.18029	0.60423	0.022
H (3B)	0.24779	0.09069	0.56025	0.022
H (3C)	0.18897	0.13627	0.69823	0.022
C (4)	-0.0638 (4)	0.2204 (2)	0.2814 (3)	0.013
H (4A)	0.04501	0.20919	0.23599	0.014
H (4B)	-0.03249	0.27335	0.33452	0.014
C (5)	-0.3269 (4)	0.2107 (1)	0.1222 (3)	0.012
N (1)	-0.4147 (4)	0.1486 (1)	0.1777 (3)	0.010
H (1)	-0.55892	0.12977	0.11027	0.012
N (2)	-0.2840 (4)	0.0627 (1)	0.4371 (3)	0.012
H (2A)	-0.17259	0.04698	0.54903	0.013
H (2B)	-0.42346	0.04009	0.37968	0.013
N (3)	-0.0388 (4)	0.1621 (1)	0.4219 (3)	0.011
O (1)	-0.4403 (3)	0.2492 (1)	-0.0226 (3)	0.018
F (1)	-0.0393 (3)	0.0131 (1)	0.2200 (2)	0.021
F (2)	-0.3356 (3)	0.0312 (1)	-0.1778 (2)	0.015
F (3)	0.1081 (3)	0.1106 (1)	0.0251 (2)	0.017
SN (1)	0.00000	0.00000	0.00000	0.007

**Tableau 2**  
**Les paramètres de vibrations dans l'expression de calcul de Ueq: Ueq= (1/3)**  
 $\Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i a_j$

	U11	U22	U33	U12	U13	U23	
C (2)	0.009 (1)	0.009 (1)	0.009 (1)	0.001 (1)	0.005 (1)	-0.004 (1)	
C (3)	0.008 (1)	0.016 (1)	0.014 (1)	0.000 (1)	0.001 (1)	0.000 (1)	
C (4)	0.010 (1)	0.011 (1)	0.013 (1)	-0.002 (1)	0.005 (1)	0.000 (1)	
C (5)	0.011 (1)	0.010 (1)	0.012 (1)	-0.002 (1)	0.007 (1)	-0.002 (1)	
N (1)	0.0079 (9)	0.0110 (10)	0.0087 (9)	-.0029 (8)	0.0034 (8)	-.0005 (7)	
N (2)	0.0098 (9)	0.0123 (10)	0.0089 (9)	-.0013 (8)	0.0033 (8)	0.0015 (8)	
N (3)	0.008 (1)	0.010 (1)	0.009 (1)	-0.001 (1)	0.003 (1)	0.000 (1)	
O (1)	0.0173 (9)	0.0158 (9)	0.0122 (9)	-.0024 (8)	0.0046 (8)	0.0031 (7)	
F (1)	0.0227 (9)	0.0232 (8)	0.0124 (8)	0.0085 (7)	0.0121 (7)	0.0040 (6)	
F (2)	0.0070 (7)	0.0148 (8)	0.0163 (7)	0.0017 (6)	0.0011 (6)	0.0015 (6)	
F (3)	0.0113 (7)	0.0093 (7)	0.0232 (8)	-.0016 (6)	0.0060 (6)	0.0014 (6)	
SN (1)	0.0050 (1)	0.0071 (1)	0.0053 (1)	0.0000 (1)	0.0022 (1)	0.0006 (1)	

**Tableau 3**  
**Les distances inter atomiques (Å)**

C (2) - N (1)	1.367 (4)	C (2) - N (2)	1.306 (4)
C (2) - N (3)	1.322 (4)	C (3) - H (3A)	0.960 (3)
C (3) - H (3B)	0.960 (3)	C (3) - H (3C)	0.960 (3)
C (3) - N (3)	1.460 (4)	C (4) - H (4A)	0.970 (3)
C (4) - H (4B)	0.970 (3)	C (4) - C (5)	1.519 (4)
C (4) - N (3)	1.458 (4)	C (5) - N (1)	1.378 (4)
C (5) - O (1)	1.207 (4)	N (1) - H (1)	0.860 (3)
N (2) - H (2A)	0.860 (3)	N (2) - H (2B)	0.860 (3)
F (1) - SN (1)	1.954 (2)	F (1) - SN (1)	1.954 (2)
F (2) - SN (1)	1.952 (2)	F (2) - SN (1)	1.952 (2)
F (3) - SN (1)	1.972 (2)	F (3) - SN (1)	1.972 (2)

**Tableau 4**  
**Les angles de liaisons (°)**

N (1) - C (2) - N (2)	121.8 (3)	N (1) - C (2) - N (3)	110.5 (3)
N (2) - C (2) - N (3)	127.7 (3)	H (3A) - C (3) - H (3B)	109.5 (3)
H (3A) - C (3) - H (3C)	109.5 (3)	H (3A) - C (3) - N (3)	109.5 (3)
H (3B) - C (3) - H (3C)	109.5 (3)	H (3B) - C (3) - N (3)	109.5 (3)
H (3C) - C (3) - N (3)	109.5 (3)	H (4A) - C (4) - H (4B)	109.2 (3)
H (4A) - C (4) - C (5)	111.3 (3)	H (4A) - C (4) - N (3)	111.3 (3)
H (4B) - C (4) - C (5)	111.3 (3)	H (4B) - C (4) - N (3)	111.3 (3)
C (5) - C (4) - N (3)	102.5 (2)	C (4) - C (5) - N (1)	105.7 (2)
C (4) - C (5) - O (1)	128.1 (3)	N (1) - C (5) - O (1)	126.2 (3)
C (2) - N (1) - C (5)	110.8 (2)	C (2) - N (1) - H (1)	124.6 (3)
C (5) - N (1) - H (1)	124.6 (3)	C (2) - N (2) - H (2A)	120.0 (3)
C (2) - N (2) - H (2B)	120.0 (3)	H (2A) - N (2) - H (2B)	120.0 (3)
C (2) - N (3) - C (3)	126.2 (3)	C (2) - N (3) - C (4)	110.3 (2)
C (3) - N (3) - C (4)	121.4 (2)	F (1) - SN (1) - F (1)	180.0
F (1) - SN (1) - F (2)	91.5 (1)	F (1) - SN (1) - F (2)	88.5 (1)
F (1) - SN (1) - F (3)	90.3 (1)	F (1) - SN (1) - F (3)	89.7 (1)
F (1) - SN (1) - F (2)	88.5 (1)	F (1) - SN (1) - F (2)	91.5 (1)
F (1) - SN (1) - F (3)	89.7 (1)	F (1) - SN (1) - F (3)	90.3 (1)
F (2) - SN (1) - F (2)	180.0	F (2) - SN (1) - F (3)	90.9 (1)
F (2) - SN (1) - F (3)	89.1 (1)	F (2) - SN (1) - F (3)	89.1 (1)
F (2) - SN (1) - F (3)	90.9 (1)	F (3) - SN (1) - F (3)	180.0



**Tableau 5**  
**Les angles de torsion (°)**

N(2) - C(2) - N(1) - C(5)	179.4
N(2) - C(2) - N(1) - H(1)	-0.6
N(1) - C(2) - N(2) - H(2A)	-179.1
N(1) - C(2) - N(2) - H(2B)	0.9
N(1) - C(2) - N(3) - C(3)	-166.5
N(1) - C(2) - N(3) - C(4)	-2.8
N(3) - C(2) - N(1) - C(5)	0.2
N(3) - C(2) - N(1) - H(1)	-179.8
N(2) - C(2) - N(3) - C(3)	14.3
N(2) - C(2) - N(3) - C(4)	178.0
N(3) - C(2) - N(2) - H(2A)	0.0
N(3) - C(2) - N(2) - H(2B)	180.0
H(3A) - C(3) - N(3) - C(2)	180.0
H(3A) - C(3) - N(3) - C(4)	17.9
H(3B) - C(3) - N(3) - C(2)	60.0
H(3B) - C(3) - N(3) - C(4)	-102.1
H(3C) - C(3) - N(3) - C(2)	-60.0
H(3C) - C(3) - N(3) - C(4)	137.9
H(4A) - C(4) - C(5) - N(1)	115.2
H(4A) - C(4) - C(5) - O(1)	-65.7
H(4A) - C(4) - N(3) - C(2)	-115.0
H(4A) - C(4) - N(3) - C(3)	49.6
H(4B) - C(4) - C(5) - N(1)	-122.8
H(4B) - C(4) - C(5) - O(1)	56.3
H(4B) - C(4) - N(3) - C(2)	123.0
H(4B) - C(4) - N(3) - C(3)	-72.4
C(5) - C(4) - N(3) - C(2)	4.0
C(5) - C(4) - N(3) - C(3)	168.6
N(3) - C(4) - C(5) - N(1)	-3.8
N(3) - C(4) - C(5) - O(1)	175.3
C(4) - C(5) - N(1) - C(2)	2.4
C(4) - C(5) - N(1) - H(1)	-177.6
O(1) - C(5) - N(1) - C(2)	-176.7
O(1) - C(5) - N(1) - H(1)	3.3

**Annexes II**  
**Bis (2-hydroxyanilinium) Hexafluorostannate (IV)**

**Tableau 1**  
**Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents (Å)**

	x/a	y/b	z/c	U
SN (1)	0.50000	0.35332 (1)	0.75000	0.024
O (1)	0.77471 (8)	0.31592 (13)	0.17721 (20)	0.043
H (1)	0.81715	0.29359	0.16155	0.062
F (2)	0.52781 (8)	0.34953 (9)	0.49362 (17)	0.041
F (1)	0.41503 (7)	0.25736 (10)	0.62795 (18)	0.044
C (3)	0.73373 (11)	0.40815 (13)	0.62870 (24)	0.034
H (3)	0.68734	0.42582	0.66596	0.039
F (3)	0.58512 (8)	0.44875 (9)	0.86645 (19)	0.044
N (1)	0.64069 (9)	0.36813 (11)	0.28153 (22)	0.033
H (1A)	0.60268	0.36333	0.34655	0.048
H (1B)	0.63841	0.31745	0.20396	0.048
H (1C)	0.63033	0.41907	0.20228	0.048
C (4)	0.81312 (12)	0.41424 (15)	0.76937 (26)	0.040
H (4)	0.82060	0.43639	0.90164	0.047
C (2)	0.72404 (9)	0.37561 (11)	0.43261 (22)	0.027
C (7)	0.79181 (10)	0.34753 (11)	0.37180 (24)	0.029
C (6)	0.87169 (11)	0.35364 (14)	0.51381 (32)	0.039
H (6)	0.91813	0.33560	0.47714	0.046
C (5)	0.88124 (12)	0.38695 (18)	0.71071 (31)	0.044
H (5)	0.93454	0.39099	0.80512	0.053

**Tableau 2**  
**Les paramètres de vibrations dans l'expression de calcul de Ueq: Ueq= (1/3) ΣiΣj Uijai\*aj\*aij**

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
SN (1)	0.0166 (1)	0.0329 (1)	0.0216 (1)	0.0000	0.0069 (0)	0.0000
O (1)	0.0314 (6)	0.0599 (9)	0.0351 (6)	0.0065 (6)	0.0140 (5)	-.0102 (6)
F (2)	0.0333 (5)	0.0629 (8)	0.0274 (4)	-.0007 (4)	0.0176 (4)	0.0019 (4)
F (1)	0.0344 (5)	0.0524 (7)	0.0418 (5)	-.0200 (5)	0.0139 (4)	-.0100 (5)
C (3)	0.0316 (7)	0.0381 (8)	0.0302 (6)	0.0026 (6)	0.0125 (5)	-.0021 (5)
F (3)	0.0347 (5)	0.0468 (6)	0.0444 (6)	-.0157 (5)	0.0094 (4)	-.0074 (5)
N (1)	0.0223 (5)	0.0442 (8)	0.0290 (5)	0.0020 (5)	0.0081 (4)	-.0004 (5)
C (4)	0.0390 (9)	0.0470 (10)	0.0291 (7)	0.0004 (7)	0.0057 (6)	-.0037 (6)
C (2)	0.0216 (5)	0.0296 (6)	0.0273 (5)	0.0021 (4)	0.0089 (4)	0.0009 (4)
C (7)	0.0230 (5)	0.0316 (7)	0.0312 (6)	0.0033 (5)	0.0102 (4)	-.0006 (5)
C (6)	0.0225 (6)	0.0469 (10)	0.0429 (9)	0.0058 (6)	0.0074 (6)	-.0030 (7)
C (5)	0.0295 (7)	0.0546 (11)	0.0397 (8)	0.0038 (8)	-.0006 (6)	-.0032 (8)

**Tableau 3**  
**Les distances inter atomiques (Å)**

SN(1) - F(2)	1.955(2)	SN(1) - F(2)	1.955(2)
SN(1) - F(1)	1.967(2)	SN(1) - F(1)	1.967(2)
SN(1) - F(3)	1.956(2)	SN(1) - F(3)	1.956(2)
O(1) - H(1)	0.820(2)	O(1) - C(7)	1.350(3)
C(3) - H(3)	0.930(2)	C(3) - C(4)	1.385(3)
C(3) - C(2)	1.382(3)	N(1) - H(1A)	0.890(2)
N(1) - H(1B)	0.890(2)	N(1) - H(1C)	0.890(2)
N(1) - C(2)	1.465(3)	C(4) - H(4)	0.930(2)
C(4) - C(5)	1.386(3)	C(2) - C(7)	1.391(3)
C(7) - C(6)	1.395(3)	C(6) - H(6)	0.930(2)
C(6) - C(5)	1.391(3)	C(5) - H(5)	0.930(2)

**Tableau 4**  
**Les angles de liaisons (°)**

F(2)-SN(1)-F(2)	176.8(1)	F(2)-SN(1)-F(1)	86.9(1)
F(2)-SN(1)-F(1)	90.9(1)	F(2)-SN(1)-F(3)	91.9(1)
F(2)-SN(1)-F(3)	90.2(1)	F(2)-SN(1)-F(1)	90.9(1)
F(2)-SN(1)-F(1)	86.9(1)	F(2)-SN(1)-F(3)	90.2(1)
F(2)-SN(1)-F(3)	91.9(1)	F(1)-SN(1)-F(1)	92.0(1)
F(1)-SN(1)-F(3)	178.9(1)	F(1)-SN(1)-F(3)	88.1(1)
F(1)-SN(1)-F(3)	88.1(1)	F(1)-SN(1)-F(3)	178.9(1)
F(3)-SN(1)-F(3)	92.0(1)	H(1)-O(1)-C(7)	109.5(2)
SN(1)-F(1)-SN(1)	0.0	H(3)-C(3)-C(4)	120.3(2)
H(3)-C(3)-C(2)	120.3(2)	C(4)-C(3)-C(2)	119.5(2)
H(1A)-N(1)-H(1B)	109.5(2)	H(1A)-N(1)-H(1C)	109.5(2)
H(1A)-N(1)-C(2)	109.5(2)	H(1B)-N(1)-H(1C)	109.5(2)
H(1B)-N(1)-C(2)	109.5(2)	H(1C)-N(1)-C(2)	109.5(2)
C(3)-C(4)-H(4)	120.4(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.2(2)
H(4)-C(4)-C(5)	120.4(2)	C(3)-C(2)-N(1)	120.4(2)
C(3)-C(2)-C(7)	122.0(2)	N(1)-C(2)-C(7)	117.6(2)
O(1)-C(7)-C(2)	116.7(2)	O(1)-C(7)-C(6)	124.8(2)
C(2)-C(7)-C(6)	118.5(2)	C(7)-C(6)-H(6)	120.3(2)
C(7)-C(6)-C(5)	119.4(2)	H(6)-C(6)-C(5)	120.3(2)
C(4)-C(5)-C(6)	121.5(2)	C(4)-C(5)-H(5)	119.3(2)
C(6)-C(5)-H(5)	119.3(2)		

**Tableau 5**  
**Les angles de torsion (°)**

H (1) - O (1) - C (7) - C (2)	-171.2
H (1) - O (1) - C (7) - C (6)	8.6
H (3) - C (3) - C (4) - H (4)	-0.4
H (3) - C (3) - C (4) - C (5)	179.6
H (3) - C (3) - C (2) - N (1)	-0.3
H (3) - C (3) - C (2) - C (7)	-179.3
C (4) - C (3) - C (2) - N (1)	179.7
C (2) - C (3) - C (4) - H (4)	179.6
C (4) - C (3) - C (2) - C (7)	0.7
C (2) - C (3) - C (4) - C (5)	-0.4
H (1A) - N (1) - C (2) - C (3)	-23.5
H (1A) - N (1) - C (2) - C (7)	155.5
H (1B) - N (1) - C (2) - C (3)	-143.5
H (1B) - N (1) - C (2) - C (7)	35.5
H (1C) - N (1) - C (2) - C (3)	96.5
H (1C) - N (1) - C (2) - C (7)	-84.5
C (3) - C (4) - C (5) - C (6)	0.0
C (3) - C (4) - C (5) - H (5)	-180.0
H (4) - C (4) - C (5) - C (6)	-180.0
H (4) - C (4) - C (5) - H (5)	0.0
C (3) - C (2) - C (7) - O (1)	179.2
C (3) - C (2) - C (7) - C (6)	-0.7
N (1) - C (2) - C (7) - O (1)	0.2
N (1) - C (2) - C (7) - C (6)	-179.7
O (1) - C (7) - C (6) - H (6)	0.4
O (1) - C (7) - C (6) - C (5)	-179.6
C (2) - C (7) - C (6) - H (6)	-179.7
C (2) - C (7) - C (6) - C (5)	0.3
C (7) - C (6) - C (5) - C (4)	0.0
C (7) - C (6) - C (5) - H (5)	-180.0
H (6) - C (6) - C (5) - C (4)	-180.0
H (6) - C (6) - C (5) - H (5)	0.0

# **RESUMES**

## RESUME:

Le travail présenté dans ce manuscrit a été orienté sur la synthèse des composés hybrides à base d'étain et d'amine et la caractérisation de ces nouvelles phase par diffraction des rayons X sur monocristal ainsi l'analyse des différentes interactions moléculaires.

On est arrivé à déterminer deux nouvelles structures cristallines qui ont fait l'objet d'une étude cristallographique portée sur les composés hybrides constitués d'un complexe d'hexafluorure d'étain comme anion minéral et d'un cycle aminé comme cation organique.

La structure cristalline du premier composé le Bis (creatininium) hexafluorostannate(IV) présente une alternance de couches cationiques et de couches anionique le long de l'axe b, La cohésion de l'édifice est assurée par des liaisons hydrogènes de types : N-H...F, C-H...F, C-H...N, C-H...O.

La structure du deuxième composé le Bis (2-hydroxyanilinium) Hexafluorostannate (IV) peut être décrite comme une alternance de couches anioniques et cationiques le long de l'axe a. L'ensemble de la structure est maintenu par un réseau de liaison hydrogène de types : N-H...F, C-H...F, O-H...F, N-H ...O.

### Mots- clés:

\*Composés hybrides

\*Diffraction des rayons X

\*Amines

## ABSTRACT:

The work presented in this manuscript was focused on synthesizing single crystals of good quality. The study of their characterization by x ray diffraction followed by a presentation of the models studied and the study of different molecular interactions.

The structure of the first compound Bis (creatininium) hexafluorostannate (IV) has an alternation of cationic and anionic layers along the axis b, the cohesion of the structure is provided by hydrogen bonds types: N-H...F, C-H...F, C-H...N, C-H...O.

The structure of the second compound Bis (2hydroxyanilinium) Hexafluorostannate (IV) can be described as alternating cationic and anionic layers along the axis a. The whole structure is held by a hydrogen bond network types : N-H...F, C-H...F, O-H...F, N-H ...O.

These are the two new crystal structures determined by XRD have been the objective of a study focused on the hybrid compounds consist of a complex hexafluoride tin as inorganic anion and an amino acid as an organic cation.

### key words:

\*Hybrid compounds

\*X-rays diffraction

\*Amines

## ملخص

التركيب البلوري للمركب الأول: Bis(creatininium) hexafluorostannate (IV) يمثل تعاقب طبقتين كاتيونية وأنيونية على طول المحور b، تم تماسك بنيته بواسطة الروابط الهيدروجينية من النوع: C-H...O، C-H...N، C-H...F، N-H...F

بنية المركب الثاني: Bis(2-hydroxyanilinium) hexafluorostannate (IV) هي تعاقب طبقتين كاتيونية وأنيونية على طول المحور a، تلاحم الشبكة البلورية لهذا المركب تم بواسطة الروابط الهيدروجينية من نوع: N-H...O، C-H...F، O-H...F، N-H...F

هذان مركبان جديان تم الكشف عليهما باستعمال الأشعة السينية ويحققان هدف دراسة يندرج في إطار تحضير مركبات هجينية تتكون في الأساس من سداسي فليور القصدير الذي يمثل جزء أنيوني ومصفوفة آمنية تمثل جزء كاتيوني .

في هذا العمل يتم الوصول إلى بلورات من النوع الجيد في البداية وبعدها ننتقل إلى تحليل خصائص هذه البلورات بواسطة الأشعة السينية ثم نقوم بعرض نماذج لبنيتها ودراسة نوع الروابط المساهمة في تماسكها.

## المفتاحية الكلمات:

-مركبات هجينة

-مصفوفة آمنية

-الأشعة السينية