



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ ABBES LAGHROUR - KHENCHELA

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT SCIENCES De La Matière

N° de série :.....

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme de

Master (L.M.D)

Filière : **Chimie**

Spécialité : **Chimie Des Matériaux**

Etude structurale et analyse quantitative des interactions intermoléculaires dans les complexes issus d'hexachlorostannate (IV)

Réalisé par :

GHODBANE Oumaima.

Membres de jury :

- *Mr. ATHMANI Hamza*
- *Mme. BOUTOBBA Zina*

Dirigé par :

Mme.DIREM Amani

Présenté le 13/07/2021



Dédicaces

A mes parents

*J'aurais été fière de pouvoir leur donner ce
document.*

Je n'y serai pas arrivée sans eux

*A ma sœur « Sara » et mes frères « Nacer et Azzeddine », pour
m'avoir soutenue moralement.*

Pour leur soutien et leurs encouragements

A toute ma famille.

A ma promotrice « Dr. Direm Amani »

A mon enseignante « Mme. Boutobba Zina »

*A mes très chères amies spécialement « Jiji, Ines, Hibaterrahman,
Najette, Hadjer et Aya »,*

*pour avoir toujours été à mon côté,
pour avoir partagé mes doutes et mes espoirs.*

.....



Remerciement

Qu'ALLAH le tout puissant soit loué et honoré pour sa sécurité et sa miséricorde qu'il m'a offertes durant la réalisation de ce modeste travail et pour tout ce qu'il a fait pour moi durant toute ma vie.

Je remercie vivement ma directrice de mémoire M^{elle}. DIREM Amani. Je lui exprime également toute ma gratitude, pour m'avoir proposé ce sujet, mais surtout pour m'avoir encadrée et guidée, pour son soutien et ses multiples coups de main.

Mes remerciements vont également aux membres du jury, M^r. ATHMANI Hamza et M^{me}. BOUTOBBA Zina, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce modeste travail.

J'exprime ma profonde gratitude à tous les enseignants qui m'ont enseignée durant ma période d'étude. Enfin je remercie bien évidemment mes parents et l'équipe du laboratoire de recherche et toutes les personnes qui m'ont secondée de près ou de loin pour l'élaboration de ce modeste travail.

Liste Des Tableaux

CHAPITRE I

Tableaux	Titre	N° de page
Tableau I-1 :	Les isotopes d'étain et leur abondance dans la nature	7
Tableau I-2 :	Propriétés physico-chimiques d'étain.	8
Tableau I-3 :	Caractéristiques géométriques statistiques de quelques types de liaisons hydrogène.	13
Tableau I-4 :	Les liaisons hydrogène selon les catégories forte, modéré et faible.	14

oooooooooooooooooooooooooooo

CHAPITRE II

Tableaux	Titre	N° de page
Tableau II-1:	Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé (A).	29
Tableau II-2:	Résultats d'affinement du composé (A).	30
Tableau II-3:	Distances de liaison dans le complexe minéral $(\text{SnCl}_6)^{2-}$ du composé (A)	33
Tableau II-4:	Distances de liaison dans le complexe minéral $(\text{SnCl}_6)^{2-}$ dans le composé Tris (2-hydroxyanilinium) hexachlorostannate (IV)	33
Tableau II-5:	Angles de liaison dans le complexe $(\text{SnCl}_6)^{2-}$	33
Tableau II-6 :	Distances de liaison dans les cations 4-acétylanilinium.	35
Tableau II-7 :	Liaisons d'hydrogène du composé (A)	37

oooooooooooooooooooooooooooo

CHAPITRE III

Tableaux	Titre	N° de page
Tableau III-1:	Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé (B).	43
Tableau III-2:	Résultats d'affinement du composé (B).	44
Tableau III-3:	Distances de liaison dans le complexe minéral (SnCl ₆) ²⁻ du composé (B).	47
Tableau III-4 :	Angles de liaison dans le complexe (SnCl ₆) ²⁻	47
Tableau III-5 :	Distances et angles de liaisons autour de l'étain dans la littérature	47
Tableau III-6 :	Distances de liaisons dans le cation(2-méthylquinolinium).	48
Tableau III-7 :	Les paramètres géométriques des liaisons hydrogène du composé (B).	49

oooooooooooooooooooooooooooo

CHAPITRE IV

Tableaux	Titre	N° de page
Tableau IV-1:	Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé (C).	56
Tableau IV-2:	Résultats d'affinement du composé (C).	57
Tableau IV-3:	Comparaison des distances des liaisons dans le complexe minéral (SnCl ₆) ²⁻ des composés (A), (B) et (C).	60
Tableau IV-4:	Comparaison des angles des liaisons dans le complexe (SnCl ₆) ²⁻ des composés (A), (B) et (C)	61
Tableau IV-5 :	Distances de liaison dans la partie cationique.	62

Tableau IV-6 :	Les paramètres géométriques des liaisons hydrogène du composé (C).	64
----------------	--	----

Liste Des Figures

Chapitre I

Figures	Titre	N° de page
Figure I-1 :	Structure cristalline de l'étain.	9
Figure I-2 :	Représentation schématique de la liaison hydrogène	12
Figure I-3 :	L'interaction électrostatique entre deux molécules d'eau.	12
Figure I-4 :	Linéarité de la liaison hydrogène	13
Figure I-5 :	Liaison hydrogène à deux centres	14
Figure I-6 :	Liaison hydrogène à trois centres.	15
Figure I-7 :	Liaison hydrogène chélatée	15
Figure I-8 :	Configuration bifurquée.	16
Figure I-9 :	Liaison hydrogène à quatre centres.	16
Figure I-10 :	Liaison hydrogène Tandem.	16
Figure I-11 :	Exemple d'une SH dessinée autour du composé bis (4-acetylanilinium) hexachloridostannate(IV)	18
Figure I-12 :	Gradient de couleur employé pour couvrir la surface (d_{norm})	19
Figure I-13 :	Exemple d'empreintes 2D du composé bis (4-acetylanilinium) hexachloridostannate(IV)	20
Figure I-14 :	Diffractomètre Kappa CCD.	21

.....

Chapitre II

Figures	Titre	N° de page
Figure II-1 :	Unité asymétrique de de la molécule (A).	30
Figure II-2 :	Projection de la structure sur le plan (<i>bc</i>)	31

Liste des Figures

Figure II-3:	Les éléments de symétrie présents dans la structure de (A).	32
Figure II-3-a :	Les couleurs des éléments avec symétrie de composé (A)	32
Figure II-4 :	Partie anionique	32
Figure II-5 :	Disposition des anions suivant le plan (<i>bc</i>)	34
Figure II-6 :	Disposition des cations A et B suivant le plan (<i>ac</i>)	36
Figure II-7:	Liaisons hydrogènes intermoléculaires de type NH...O observées dans le composé (A).	36
Figure II-7-a:	Liaisons hydrogène autour des cations	36
Figure II-7-b:	Liaisons hydrogène autour des anions	37
Figure II-8 :	Surface Hirshfeld en mode d_{norm} du composé (A).	37
Figure II-9 :	Empreinte digitale bidimensionnelle totale du composé (A)	38
Figure II-10 :	Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (A)	39

.....

Chapitre III

Figures	Titre	N° de page
Figure III-1 :	Unité asymétrique de la molécule «bis(2-méthylquinolinium) hexachloridostannate(IV)»	45
Figure III-2:	Les éléments de symétrie présents dans la structure de (B)	45
Figure III-2-a:	Les couleurs des éléments avec symétrie de composé (B)	45
Figure III-3 :	Projection de la structure sur le plan (<i>ab</i>)	46
Figure III-4 :	Partie anionique	46
Figure III-5 :	Disposition des anions suivant le plan (<i>ab</i>)	48
Figure III-6 :	Disposition des cations suivant le plan (<i>ab</i>)	49
Figure III-7 :	Liaisons hydrogène dans le composé (B)	50
Figure III-7-a :	Liaisons hydrogène autour des cations	50
Figure III-7-b :	Liaisons hydrogène autour des anions	51
Figure III-8 :	Surface Hirshfeld en mode d_{norm} du composé (B).	51
Figure III-9 :	Empreinte digitale bidimensionnelle totale du composé (B)	52
Figure III-10 :	Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (B)	

.....

Chapitre IV

Figures	Titre	N° de page
Figure IV-1 :	Unité asymétrique de la molécule «Bis (quinolinium) tris (quinoline) hexachloridostannate(IV)»	58
Figure IV-2:	Les éléments de symétrie présents dans la structure de (C)	59
Figure IV-2-a:	Les couleurs des éléments avec symétrie de composé (C)	59
Figure IV-3 :	Projection de la structure sur le plan (ac)	59
Figure IV-4 :	Partie anionique	60
Figure IV-5 :	Disposition des anions dans la maille.	61
Figure IV-6 :	Disposition des cations suivant le plan (bc)	63
Figure IV-7:	Liaisons hydrogènes intermoléculaires observées autour des cations du composé (C).	64
Figure IV-7-a :	Liaisons hydrogènes autour des anions	64
Figure IV-8 :	Surface Hirshfeld en mode d_{norm} du composé (C).	65
Figure IV-9 :	Empreinte digitale bidimensionnelle totale du composé (C)	65
Figure IV-10 :	Empreintes digitales décomposées du composé (C)	66

.....

Table Des Matières

INTRODUCTION Générale.....1

Chapitre I: Généralité

I-1- La chimie de l'étain.....5

 I-1-1-Introduction.....5

 I-1-2-Structures et métallurgie d'étain..... 5

 I-1-3- Propriétés physico-chimiques.....6

 I-1-4- L'utilisations de l'étain.....9

 I-1-4-a-Sous forme d'étain métallique.....9

 I-1-4-b-Sous forme de bronze.....9

 I-1-5- Les composés de l'étain.....10

 I-1-5-a- Les composés de l'étain (II).....10

 I-1-5-b- Les composés de l'étain (IV).....10

I-2-Les liaisons hydrogène.....11

 I-2-1-Introduction.....11

 I-2-2-Définition.....11

 I-2-3- Propriétés de la liaison hydrogène.....12

 I-2-4- Directivité de la liaison hydrogène.....13

 I-2-5-Les types des liaisons hydrogène.....13

I-2-6- Les différentes configurations de la liaison hydrogène.....	14
I-2-6-a-Liaison hydrogène à deux centres.....	14
I-2-6-b-Liaison hydrogène à trois centres.....	15
I-2-6-c- Liaison hydrogène chélates.....	15
I-2-6- d-Liaison hydrogène bifurquée.....	15
I-2-6- e- Liaison hydrogène à quatre centres.....	16
I-2-6- f-Liaison hydrogène Tandem.....	16
I-3- Surface Hirshfeld.....	17
I-3-1-Introduction.....	17
I-3-2- Définition.....	17
I-3-3-Propriétés des surfaces de, di et d_{norm}	17
I-3-4- Note sur les longueurs de liaison C-H, N-H et O-H.....	19
I-3-5- Empreintes 2D des surfaces de Hirshfeld.....	20
I-4- Diffraction des rayons X.....	20
I-4-1- Introduction.....	20
I-4-2- Diffraction des rayons X sur monocristal.....	20
I-4-3-Enregistrement des données.....	21
I-4-4-Réduction des données et correction d'absorption.....	21
I-4-5-Résolution structurale par méthodes directes.....	22
Bibliographie.....	24

***Chapitre II: Etude structurale de bis (4-acetylanilinium)
hexachloridostannate (IV)***

II-1-Introduction.....	28
II-2-Partie expérimentale.....	28
II-3-Collecte des données.....	28
II-3-1-Conditions d'enregistrement.....	29
II-3- 2 Résolution et affinement de la structure.....	29
II-4-Unité asymétrique.....	30
II-5-Description de la structure.....	30
II-5-1-Les éléments de symétrie.....	31
II-5-2-Partie anionique.....	33
II-5-3-Partie cationique.....	34
II-5-4-Liaisons hydrogène dans le composé (A).....	36
II-6- Analyse de la surface Hirshfeld.....	37
Bibliographie.....	41

***Chapitre III: Etude structurale de bis (2-méthylquinolinium)
hexachloridostannate(IV)***

III-1-Introduction.....	43
III-2-Partie expérimentale.....	43
III-3-Collecte des données.....	43
III-3-1-Conditions d'enregistrement.....	44

III-3- 2 Résolution et affinement de la structure.....	44
III-4-Unité asymétrique.....	44
III-5-Les éléments de symétrie.....	45
III-6-Description de la structure.....	46
III-6-1-Partie anionique.....	46
III-6-2-Partie cationique.....	48
III-7-Liaisons hydrogène dans le composé (B).....	49
III-8- Analyse de la surface Hirshfeld.....	50
Bibliographie.....	54

***Chapitre IV: Etude structurale de bis (quinolinium)
hexachloridostannate(IV) tris (quinoline)***

IV-1-Introduction.....	56
IV-2-Partie expérimentale.....	56
IV-3-Collecte des données.....	56
IV-3-1-Conditions d'enregistrement.....	57
IV-3- 2 Résolution et affinement de la structure.....	57
IV-4-Unité asymétrique.....	58
IV-5-Les éléments de symétrie.....	58
IV-6-Description de la structure.....	59
IV-6-1-Partie anionique.....	60

IV-6-2-Partie cationique.....	62
IV-7-Liaisons hydrogène dans le composé (B).....	63
IV-8- Analyse de la surface Hirshfeld.....	64
Bibliographie.....	68
CONCLUSION Générale.....	69
ANNEXE.....	72

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Introduction Générale

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 ont été consacrés à la préparation des complexes organométalliques. [1-2]

Les complexes à base d'étain ont fait l'objet de plusieurs publications ces dernières années et montrent leur importance dans plusieurs domaines suite à leurs propriétés optiques intéressantes, leur comportement thermique et leur semi-conduction électrique [3-6]. L'étain réagit avec le chlorure pour donner des anions de type $(\text{SnCl}_6)^{2-}$. Beaucoup de composés inorganiques et organométalliques à base de ces ions ont été synthétisés et caractérisés [7] ces dernières années. De ce fait, les matrices organiques choisies dans le cadre de notre projet de fin d'études sont principalement des amines aromatiques.

Le travail de ce mémoire a été particulièrement orienté sur l'étude de complexes organométalliques à base de ces matrices organiques azotés et d'hexachlorostannate. Ainsi, ce manuscrit est structuré en deux parties distinctes :

La première partie regroupe des informations bibliographiques sur la chimie de l'étain, la liaison hydrogène, quelques rappels bibliographiques sur la surface Hirshfeld et la diffraction des rayons X.

La deuxième partie présente tous les résultats expérimentaux et les analyses structurales réalisées, elle regroupe trois chapitres. Au cours du chapitre II, nous avons présenté l'étude structurale, l'analyse des liaisons hydrogène et l'analyse des surfaces Hirshfeld du composé bis (4-acétylanilinium) hexachloridostannate (IV). [8]

Le chapitre III rassemble l'étude structurale, l'analyse des liaisons hydrogène et l'analyse de la surface de Hirshfeld du composé bis (2-méthylquinolinium) hexachloridostannate(IV). [9]

Dans le chapitre IV, nous avons présenté l'étude structurale, l'analyse des liaisons hydrogène et l'analyse de la surface de Hirshfeld du composé bis (quinolinium) hexachloridostannate(IV) tris (quinoline). [9]

Bibliographie

- [1] : Bouacida .S Synthèse, caractérisation structurale, stabilité thermique et propriétés physiques des composés hybrides à base d'étain et des amines, Mémoire de doctorat, (2008), Université Mentouri - Constantine
- [2]: S. Boufas. (2008). Thèse de doctorat en science, Université Mentouri de Constantine. Algérie.
- [3]: K. Chondroudīs & D. B. Mitzi. (1999). Chem. Mater. 11, 645-650. 3028-3030.
- [4]: Y. Tominaga., H. Ohno. (2000). Electrochimica Acta .45(19), 3081-3086.
- [5]: V. Di Noto., M. Fauri., M. Vittadello., S. Lavina & S. Biscazzo. (2001), Electrochimica Acta 46(10-11), 1587-1594.
- [6]: S. Haruo & S. Yuka. (2004), Electrochemistry (Tokyo, Japan) 72(2), 111-116.
- [7]: S. Bouacida, H. Kechout, R. Belhouas, H. Merazig & T. Roisnel. (2011). Acta Cryst. E67 m39.
- [8]: G. M. GolzarHossain, Acta Crystallographica, Section E (2006), 62, 02166
- [9]: Effendy, Petter C. Junk, Cameron J. Kepert, Lance M. Louis, Travis C. Morien, Brian W. Skelton, et Allan H. White. Anorg. Allg. Chem. (2006), 1312-1325

CHAPITRE I:
GÉNÉRALITÉS

I-1- La chimie de l'étain

I-1-1-Introduction

L'étain est connu depuis 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 β cristallisant dans un réseau quadratique. C'est un métal blanc, de densité 7.28 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 β se transforme lentement en étain α ou étain gris cristallisant dans un réseau cubique type diamant, de densité 5.75 g cm^{-3} , à (-50°C) cette transformation est rapide et l'étain devient alors pulvérulent ce phénomène est connu sous le nom de peste de l'étain.

Il arrive qu'on trouve l'étain à l'état naturel (en Australie et en Sibérie). En Bolivie, le minerai se trouve sous forme de stannite, de formule $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. Le minerai le plus souvent exploité est la cassitérite, de formule 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 (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 rhomboédrique et quadratiques (identique à ceux de la cassitérite) ont été obtenus. [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 IVB 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.

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)

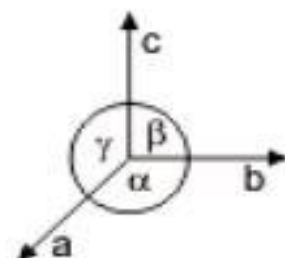
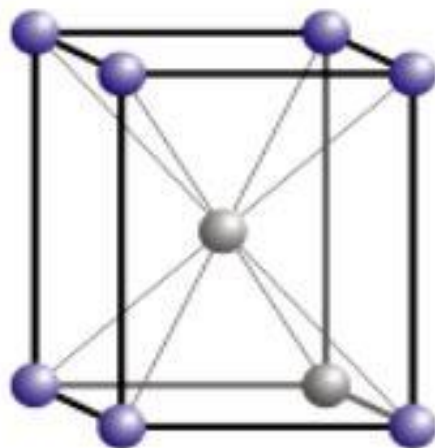
Tableau I-1 : Les isotopes d'étain et leur abondance dans la nature.

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

L'étain est un métal peu réducteur, Il résiste bien à l'action des agents atmosphériques, ce qui explique son emploi pour l'étamage de divers métaux (fer, cuivre, etc.). À température élevée, il s'oxyde en présence d'oxygène pour donner le dioxyde SnO₂ et finit par brûler avec une flamme blanche. L'étain peut prendre la valence II (composés stanneux) ou la valence IV (composés stanniques). L'étain réagit avec les halogènes pour donner des composés de type SnX₂ ou SnX₄ et avec l'oxygène, on obtient le dioxyde de l'étain SnO₂ et l'oxyde stanneux SnO, qui est amphotère. Enfin, avec le soufre pour obtenir des sulfures. Les organo-étains constituent une catégorie importante de composés d'étain.

Tableau I-2 : Propriétés physico-chimiques d'étain.

<i>Généralités</i>	Nom, Symbole, Numéro	Étain, Sn, 50
	Série chimique	métaux pauvres
	Groupe, Période, Bloc	14, 5, p
	Masse volumique	7 310 kg/m ³
	Couleur	Gris argenté
<i>Propriétés atomiques</i>	Rayon atomique (calc)	145 (145) pm
	Rayon de covalence	141 pm
	Masse atomique	118,710 u
	Rayon de van der Waals	217 pm
	Configuration électronique	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
	Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 18, 4
	État(s) d'oxydation	4, 2
	Structure cristalline	Tétraгонаle
<i>Propriétés physiques</i>	État ordinaire	Solide
	Température de fusion	505 K
	Température de vaporisation	2 875 K
	Énergie de fusion	7,029 kJ/mol
	Énergie de vaporisation	295,8 kJ/mol
	Volume molaire	16,29 × 10 ⁻³ m ³ /mol
	Pression de la vapeur	5,78 × 10 ⁻²¹ Pa à 505 K source
	Vélocité du son	2 500 m/s à 20 °C



$$a=b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Figure I-1: Structure cristalline de l'étain β .

I-1-4- L'utilisations de l'étain

I-1-4-a-Sous forme d'étain métallique

- Fer-blanc: il est surtout utilisé pour fabriquer les emballages métalliques (boîtes de conserve) ;
- Monnaies: On incorpore souvent de l'étain dans les pièces de monnaie. Les pièces de 50 cent, 20 cent et 10 cent d'Euro en contiennent 1 % ;
- Soudure: l'étain est très couramment utilisé pour souder des composants électroniques sur des circuits imprimés ;
- Verre: pour fabriquer le verre plat, le procédé le plus répandu est le flottage sur lit d'étain en fusion (float glass).

I-1-4-b-Sous forme de bronze

- Sculpture: l'alliage noble pour les sculptures est le bronze (environ 80 % cuivre, 20 % étain) ;
- Robinetterie: utilise un alliage intermédiaire entre le laiton et le bronze (10 % Sn et 3 % Zn) ;
- Cloche: utilise du bronze contenant entre 21,5 et 24 % d'étain.

I-1-5- Les composés de l'étain

L'étain réagit avec les halogènes pour donner des composés de type SnX_n , avec l'oxygène on obtient SnO_2 et l'oxyde stanneux SnO qui est amphotère. Enfin, avec le soufre pour obtenir des sulfures. Les organo-étain constituent une catégorie importante de composés. [6]

I-1-5-a- Les composés de l'étain (II)

Il existe des fluorures d'étain bivalent de formule $\text{MSn}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Fe, Co, Ni et Zn) sont d'excellents conducteurs ioniques fluorés, trois autres composés adoptent les

structures MX_2 ou MXY : SnCl_2 , SnBr_2 et SnClF . Techniquement le plus important est le chlore stanneux 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 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 Sn^{+2} et en présence des bases le $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2+}$. [12]

I-1-5-b- 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 de l'oxyde d'étain.

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

Plusieurs composés contenant l'ion SnX_6^{2-} (où X est un halogène) ont été synthétisés et structurellement déterminé en présentant 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, et l'étude des propriétés de ces composés a par conséquent gagné récemment un intérêt croissant [16]. De plus 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-Les liaisons hydrogène

I-2-1-Introduction

La liaison hydrogène est un phénomène unique en chimie structurale et en biologie. Son importance fondamentale réside dans son rôle dans l'association moléculaire. Son importance fonctionnelle découle à la fois de raisons thermodynamiques et cinétiques. En chimie supramoléculaire, la liaison hydrogène est capable de contrôler et de diriger les structures des assemblages moléculaires car elle est suffisamment solide et suffisamment directionnelle. Ce contrôle est à la fois fiable et reproductible et s'étend au plus délicat des architectures. En biologie moléculaire, elle est d'une importance vitale car elle se

situé dans une gamme d'énergie intermédiaire entre les interactions de Van Der Waals et les liaisons covalentes. Cette gamme d'énergie permet aux liaisons hydrogène de s'associer et de se dissocier rapidement à température ambiante. Cette double capacité rend l'interaction bien adaptée pour atteindre la spécificité de reconnaissance dans un court laps de temps, condition nécessaire aux réactions biologiques qui doivent avoir lieu autour de la pièce Température. Pour ces raisons, le sujet de la liaison hydrogène présente un intérêt majeur et reste d'actualité à chaque nouvelle phase dans le kaléidoscope de la recherche chimique et biologique. [17]

I-2-2-Définition

La liaison hydrogène est une interaction attractive intra ou intermoléculaire entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tels que l'azote, l'oxygène et le fluor, et un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur. La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes, Il s'agit d'une attraction électrostatique, favorisée aussi par le fait que l'atome d'hydrogène est petit et qu'il peut se rapprocher beaucoup du doublet non-participant de l'atome électronégatif (figure I-2 et I-3).

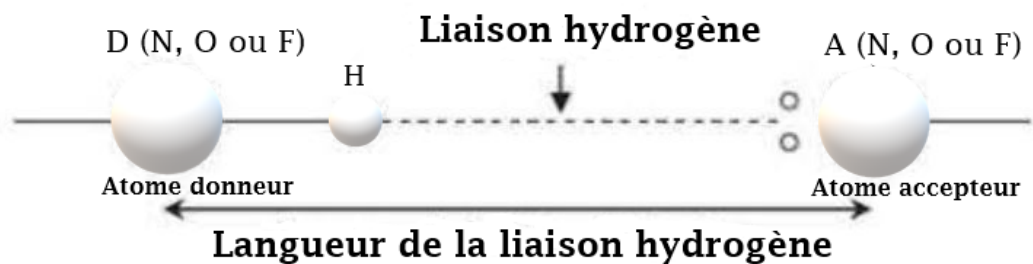


Figure I-2: Représentation schématique de la liaison hydrogène.

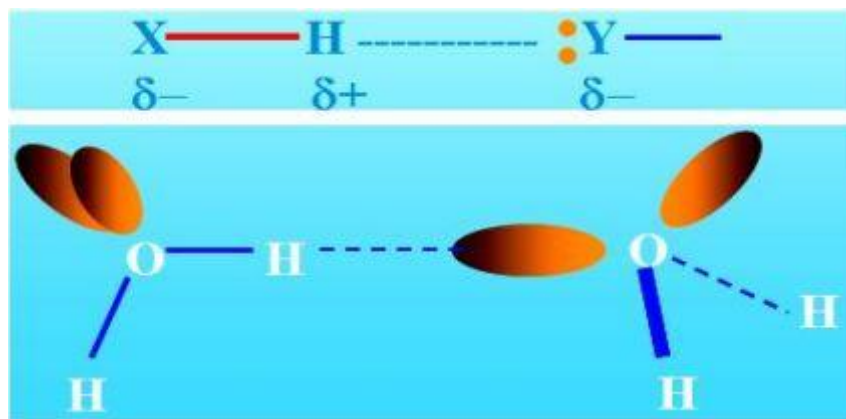


Figure- I-3: L'interaction électrostatique entre deux molécules d'eau.

I-2-3- Propriétés de la liaison hydrogène

La distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur est bien plus petite que pour une liaison de Van Der Waals, les molécules se rapprochant beaucoup plus que ne le permet la somme des rayons de Van Der Waals. La distance entre l'atome donneur D et l'atome accepteur A, est alors approximativement égale à la somme des rayons de Van Der Waals des atomes D et A (Tableau I-3). La distance H...O est par exemple d'environ 1,9 Å dans l'interaction N-H...O=C alors que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène est de 2,6 Å. [18]

Tableau I-3: Caractéristiques géométriques statistiques de quelques types de liaisons hydrogène.

Distance D...A (Å)		
O-H...O	$2,8 \pm 0,1$	Liaison H dans l'eau
O-H...O=C	$2,8 \pm 0,1$	Liaison H entre molécule et l'eau
N-H...O	$2,9 \pm 0,1$	Liaison H entre molécule et l'eau
N-H...O=C	$2,9 \pm 0,1$	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques.
N-H...N	$3,1 \pm 0,2$	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques.

I-2-4- Directivité de la liaison hydrogène

L'angle dans la liaison hydrogène est proche de 180°, le proton pointe directement vers le doublet électronique non liant de l'atome accepteur (Figure I-4). Cette directionnalité est une conséquence des deux contributions attractives majeures que sont

la contribution électrostatique et le transfert de charge, toutes deux hautement directionnelles. Elle est d'une très grande importance dans l'architecture moléculaire de la glace ou de l'eau.



Figure I-4: Linéarité de la liaison hydrogène.

I-2-5- Les types des liaisons hydrogène

La classification des interactions de type liaison hydrogène est basée sur la «conventionnalité» des groupements donneurs et accepteurs. Les donneurs conventionnels, c'est-à-dire traditionnels, comprennent les atomes d'azote, d'oxygène, halogènes et également le soufre. Les accepteurs conventionnels comprennent ces mêmes atomes dans différentes hybridations selon le cas. Généralement mais pas toujours, ces donneurs conventionnels et ces accepteurs sont également assez acides ou basiques. Le tableau I-4 répertorie les liaisons hydrogène selon les catégories fortes, modérées et faibles. [17]

Tableau I-4: les liaisons hydrogène selon les catégories forte, modéré et faible.

	Liaisons fortes	Liaisons modérées	Liaison faibles
Energie de la liaison (Kcal/mol)	15 – 40	4-15	<4
Exemples:	[F...H...F]- [F...H...F]+ P-OH...O=P	O-H...O=C N-H...O=C O-H...O-H	C-H...O N-H...F-C O-H...P
Distance : H...A(A)	D-H=H...A ~1.2-1.5	D-H<H...A ~1.5-2.2	D-H<<H...A 2.2-3.2
D...A(A)	2.2-2.5	2.5-3.5	3.2-4.0
D-H...A(°)	175-180	130-180	90-150

I-2-6- Les différentes configurations de la liaison hydrogène

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

liaisons hydrogène fortes sont presque linaires avec un seul accepteur, Cependant les liaisons hydrogène moyennes peuvent avoir deux ou trois accepteurs. On peut classer les liaisons hydrogène selon leurs modes d'interaction en six catégories:

I-2-6- a-Liaison hydrogène à deux centres

La liaison hydrogène forte est presque linaire avec un seul atome accepteur, elle est dite à deux centres (Figure I-5).

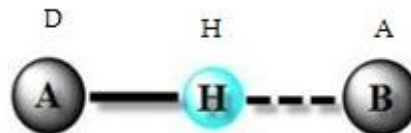


Figure I-5: Liaison hydrogène à deux centres.

I-2-6-b-Liaison hydrogène à trois centres

On dit qu'une liaison hydrogène moyenne est à trois centres, quand l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes avec une liaison covalente et deux liaisons hydrogène. Ces trois atomes (D, A, A') se trouvent dans un plan où la somme des angles est approximativement de 360° ($\theta_1 + \theta_2 + \alpha \approx 360^\circ$). Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques où $r_1 \neq r_2$ (Figure I-6).

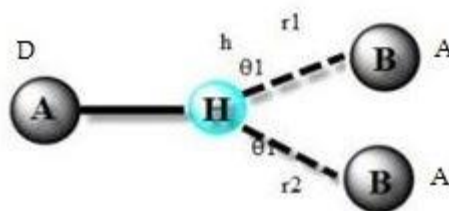


Figure I-6: Liaison hydrogène à trois centres.

I-2-6-c- Liaison hydrogène chélatées

Une liaison hydrogène chélatée est une liaison à trois centres, où l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes, un à partir d'une liaison covalente et deux par deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X (figure I-7).

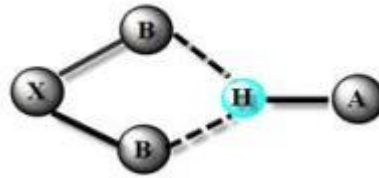


Figure I-7: Liaison hydrogène chélatée

I-2-6-d- Liaison hydrogène bifurquée

La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration bifurquée (Figure I-8).

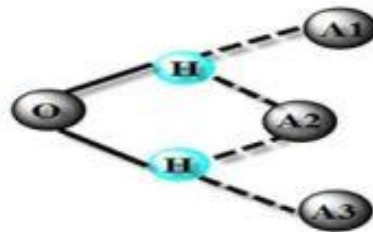


Figure 1-8: Configuration bifurquée.

I-2-6- e- Liaison hydrogène à quatre centres

Lorsque l'atome d'hydrogène établit trois liaisons hydrogène avec trois atomes accepteurs différents, cette configuration est dite liaison hydrogène à quatre centres (Figure I-9). Ce type de liaison hydrogène est rarement observé dans les structures cristallines (1%). Les distances H...A sont plus longues que celle observée dans les liaisons hydrogène à trois centres et la somme des angles D-H...A, doit être supérieure à 90° .

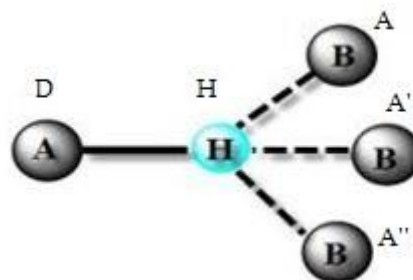


Figure I-9: Liaison hydrogène à quatre centres.

I-2-6- f-Liaison hydrogène Tandem

La liaison hydrogène tandem (Figure I-10) est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau où les atomes d'hydrogène sont désordonnés.

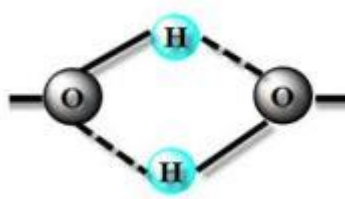


Figure I-10: Liaison hydrogène Tandem.

I-3- Surface de Hirshfeld

I-3-1-Introduction

Pour comprendre les différentes interactions et contacts dans un cristal, il est nécessaire de représenter sa surface de Hirshfeld (SH). Il a été montré récemment que la surface de Hirshfeld est une méthode très efficace pour visualiser et analyser les interactions intra- et intermoléculaires de manière qualitative et quantitative. L'analyse de la SH des structures cristallines est généralement réalisée avec le logiciel Crystal Explorer [19].

I-3-2- Définition

La SH est définie comme l'ensemble des points où le rapport entre la densité électronique pro-moléculaire et la densité électronique du pro-cristal est supérieure ou égal à 0,5. Elle est représentée en général pour un rapport égal à 0,5. En considérant $\rho_A(\mathbf{r})$ comme étant la densité électronique moyennée d'un noyau atomique A centré sur ce noyau, la SH résulte d'une fonction de distribution $\omega(\mathbf{r})$ définie par l'équation (1).

$$\omega(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\text{promolécule}}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r})} = \frac{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{molécule}]}{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{cristal}]} \quad (1)$$

I-3-3-Propriétés des surfaces d_e , d_i et d_{norm}

Certaines propriétés peuvent être représentées sur une SH telles que :

Le terme d_e correspond à la distance séparant la SH et le noyau atomique le plus près situé à l'extérieur à cette surface. Lorsque la fonction d_e est utilisée pour représenter la surface de la molécule analysée, l'image qui en résulte donne accès à une multitude d'informations quant à la nature de contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal. L'observation de la surface qui en découle permet de mettre en évidence les types d'interactions présentes dans la structure [20,21].

Le terme d_i correspond à la distance séparant la SH du noyau atomique le plus près situé à l'intérieur de la surface.

Le terme d_{norm} est une autre façon d'illustrer les SH est de générer une représentation qui implique des distances de contact normalisées en tenant compte du rayon de Van Der Waals des atomes impliqués dans l'analyse [22]. Le terme d_{norm} est donné par l'équation suivante :

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_{iVDW}}{r_{iVDW}} + \frac{d_e - r_{eVDW}}{r_{eVDW}}$$

De façon plus concrète, ce type d'analyse permet d'illustrer de façon graphique le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble. Encore une fois, un gradient de couleur est employé afin de quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié. Tel qu'illustré à la (Figure I-11), ce gradient varie du bleu au rouge en passant par le blanc.

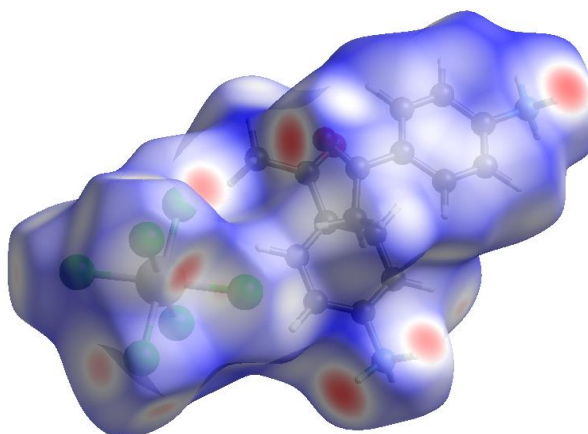


Figure I-11 : Exemple d'une SH dessinée autour du composé bis (4-acetylanilinium) hexachloridostannate(IV). [24]

En considérant des interactions intermoléculaires, les domaines bleutés indiquent que la distance séparant des atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de van der

Waals respectifs, en illustrant ainsi que ces atomes sont trop éloignés pour interagir entre eux. Quant aux zones blanches, elles marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme du rayon de Van Der Waals des atomes considérés.

Cependant, la couleur rouge est employée pour représenter les endroits où il y a interpénétration des rayons de Van Der Waals des atomes voisins. De ces faits, il est approprié de suspecter la présence d'interactions non covalentes entre les atomes (ou groupe d'atomes) situés à l'interface des zones représentées en rouge qui mettent en évidence un rapprochement significatif entre ces atomes (Figure I-12). La situation est plus délicate lorsque les domaines considérés sont dépeints en blanc, étant donné l'éloignement des atomes voisins qui sont à la limite de la somme des rayons de Van Der Waals.

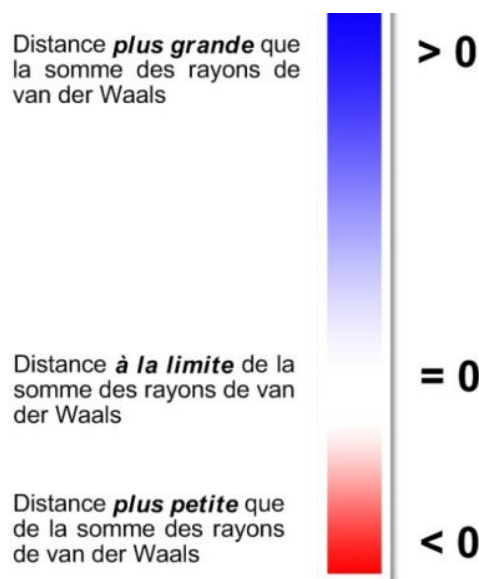


Figure I-12 : Gradient de couleur employé pour couvrir la surface (d_{norm}).

I-3-4- Note sur les longueurs de liaison C-H, N-H et O-H

Les longueurs des liaisons C-H, N-H et O-H obtenues à partir de structures élucidées par la diffraction des rayons-X, sont plus petites que les valeurs obtenues par diffraction des neutrons. Le logiciel employé pour générer les SHs [24], normalise ces longueurs des liaisons en tenant compte des grandeurs issues de la diffraction des neutrons. Ainsi, ce programme considère une valeur arbitraire de 1.083 Å pour n'importe quelle liaison C-H. Tandis que dans le cas de la diffraction des rayons-X, la longueur des liaisons C-H varie de 0.950 à 1.000 Å, respectivement. Il s'agit là d'une différence importante de près de 14%. Il en est de même pour les liaisons N-H et O-H, dont les longueurs ont pour

valeurs 1.009 et 0.983 Å. Cette normalisation est motivée par le désir de générer des surfaces représentatives quelle que soit la méthode employée pour déterminer les structures. Cette façon de procéder fait ressortir des contacts impliquant des atomes d'hydrogène dont la distance séparant les atomes observés est plus grande que la somme des rayons de Van Der Waals de ces atomes.

En conséquence, les SHs font apparaître des contacts rapprochés qui ne sont pas observés lorsque le traitement se fait avec un logiciel de visualisation structurale tel que Mercury ; qui illustre les longueurs des liaisons C-H telles que mesurées par diffraction des rayons X. Lorsque l'analyse des SHs fera apparaître des contacts qui ne sont pas observés en d'autres circonstances, ceux-ci sont définis comme étant des contacts rapprochés limites.

I-3-5- Empreintes 2D des surfaces de Hirshfeld

L'empreinte digitale bidimensionnelle 2D des SHs constitue une autre façon d'analyser les informations complexes contenues dans la structure d'un cristal moléculaire [25,26]. La distribution, sous forme graphique, de tous les couples (d_i , d_e) met en évidence les types d'interactions observées dans le cristal de même que la fréquence de leurs recouvrements. Les diagrammes qui résultent de ce type d'analyse constituent une empreinte des interactions intermoléculaires dans le cristal. [26]

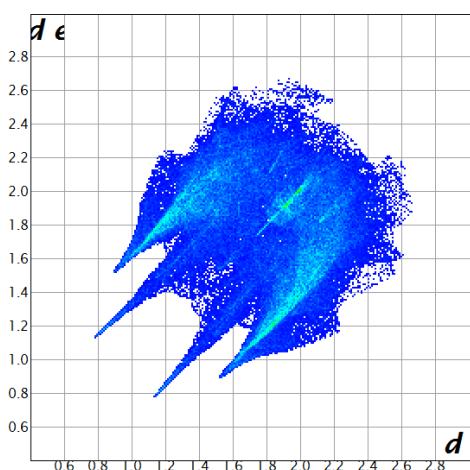


Figure I-13 : Exemple d'empreintes 2D du composé bis (4-acétylanilinium) hexachloridostannate (IV).

I-4- Diffraction des rayons X

I-4-1- Introduction

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 [27-31], 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-4-2- Diffraction des rayons X sur 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). La figure suivante (Figure I-14) illustre un exemple d'un diffractomètre quatre cercles Kappa CCD (Charge Couple Device) à détecteur bidimensionnel de la société Bruker. Cet instrument 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-14: Diffractomètre Kappa CCD.

I-4-3-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 s'effectue

généralement en deux temps, tout d'abord une mesure rapide permet 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, l'acquisition des données peut être lancée. 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-4-4-Réduction des données et correction d'absorption

L'acquisition des données a été effectuée par l'intermédiaire le programme pilotant le diffractomètre, COLLECT [31] par exemple. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes s'effectue ensuite à l'aide d'un autre programme (SCALEPACK [32] par exemple). Un troisième programme (DENZO [32] par exemple) peut être utilisé pour l'indexation et l'intégration des taches 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 des réflexions, une correction de polarisation est également appliquée.

I-4-5-Résolution structurale par méthodes directes

Les méthodes directes utilisent des conditions sur la densité électronique dans un cristal afin d'établir des relations entre les phases des facteurs de structure. Elles se basent sur les travaux de Harker et Kasper [34], Karle et Hauptmann [35, 36] et Sayre [37], entre autres. Les méthodes directes nécessitent une connaissance (au moins approximative) de la composition chimique du cristal, du nombre de chaque espèce chimique dans la maille et du groupe d'espace du cristal. En plus des deux hypothèses sur la densité électronique, elles ne considèrent que les cas où tous les atomes ont un facteur de diffusion comparable (par exemple, C, N, O comme dans les composés organiques).

Ces méthodes utilisent plusieurs outils mathématiques : des tests statistiques sur la valeur absolue des facteurs de structure pour déterminer la centrosymétrie d'un cristal, les inégalités d'Harker-Kasper qui donnent des relations entre les phases de différents facteurs de structure en fonction des opérations de symétrie du groupe d'espace et l'équation de Sayre, basée sur le théorème de convolution, qui permet de calculer directement la phase d'un facteur de structure appartenant à un « triplet » de réflexions.

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 carrés 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 δ associé à chaque F_o . Plus l'erreur est grande, moins sa part est importante dans le calcul du facteur d'accord.

$$W = 1/\delta^2 (F_o)^2$$

$$R_1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

Les facteurs d'accord ou de reliabilité, pondéré et non pondéré R_1 et wR_2 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 Traité de Chimie Minérale. 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.
- [6]: 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]: The week hydrogen bond Steiner, Thomas, Institut fuer Kristallographie ,
Freie Universitat Berlin, Germany
- [18]: Aakeröy ,C. Seddon ,B. K. R. (1993). *Chem. Soc. Rev*, 397.
- [19]: Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D.
& Spackman, M. A. (2012). *Crystal Explorer (Version 3.1)*. Perth: University of Western
Australia.
- [20]: McKinnon, J. J., Spackman, M. A. & Mitchell, A. S. (2004). *Acta Cryst. B*60, 627-
668.
- [21]: McKinnon, J. J., Fabbiani, F. P. A. & Spackman, M. A. (2007). *Cryst. Growth Des.*
7, 755–769.
- [22]: McKinnon, J. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2007). *Chemical
Communications*. 3814-3816.
- [23]: *Acta Cryst.* (2011). E67, m653
- [24]: Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D.
& Spackman, M. A. (2012). *Crystal Explorer (Version 3.1)*. Perth: University of Western
Australia.
- [25]: Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., McKinnon, J. J.,
Spackman, M. A. & Wilson, C. C. (2007). *Cryst. Eng. Comm.* 9, 648-652.
- [26]: Spackman, M. A. & McKinnon, J. J. (2002). *Cryst. Eng. Comm.* 4, 378-392.
- [27]: B. Arons. *Aronol.* (1965). *Development of concepts of physics*. Reading.
Massachusetts. Addison- wesley.
- [28]: F. Baker. George. *Rontgen Rays*. (1899). New york: Harper and Brothers.
- [29]: B. Bowers. *1 . - ays and heir Discovery*. London Her Majesty s stationary office.
- [30]: Crowther. (1969). J. G. A. *Short History of science*. London: Methuem E
ducationnal ltd.pp. 151-161.

- [31]: Glasser, Otto "Wilhelm Conrad Röntgen", classical Descriptions in radiology. Andre J. Bruwer (ed.). Springfield, Illinois. Charles C. Thomas. (1964). Shorter version of this book. pp. 23-46.
- [32]: Nonius (1998). KappaCCD Server Software. Nonius BV. Delft. The Netherlands.
- [33]: 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.
- [34]: D. Harker et J.S. Kasper, « Phases of Fourier coefficients directly from crystal diffraction data », Acta Cryst., vol. 1, no 2, 1948, p. 70-75
- [35]: Herbert Aaron Hauptman et Jerome Karle, Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal, Dayton, Ohio, Polycrystal Book Service, coll. « American Crystallographic Association Monograph » (no 3), 1953
- [36]: Herbert Aaron Hauptman et Jerome Karle, « Structure invariants and seminvariants for noncentrosymmetric space groups », Acta Cryst., vol. 9, no 1, 1956, p. 45-55
- [37]: D. Sayre, « The squaring method: a new method for phase determination », Acta Cryst., vol. 5, no 1, 1952, p. 60-65

CHAPITRE II:

Etude Structurale de *bis*
(4-acetylanilinium)

hexachloridostannate(IV)

II-1-Introduction

Le 4-acétylanilinium est une molécule organique sous forme protonée de formule générale $C_8H_{10}NO$. Etant le cation de base dans plusieurs composés organiques-inorganiques, le 4-acétylanilinium est présent entre autre dans les composés suivants :le bis (4-acétylanilinium) tétrachloridocobaltate (II) [1] de formule chimique $(C_8H_{10}NO)_2[CoCl_4]$ et cristallisant dans une maille orthorhombique et un groupe d'espace $Cmce$ [2], le bis (4-acétylanilinium) tétrachlorocuprate (II) [2] de formule chimique $(C_8H_{10}NO)_2[CuCl_4]$ cristallisant dans le groupe d'espace $Cmca$ du système orthorhombique et le bis (4-acétylanilinium) tétrachloridomercurate (II) [3] de formule chimique $(C_8H_{10}NO)_2[HgCl_4]$ cristallisant dans le groupe d'espace $Cmce$ du système orthorhombique. Ce chapitre est ainsi consacré à la préparation et l'étude structurale d'un complexe semi-organique à base d'hexachlorostannate et de p-aminoacétophénone protonée. [4]

II-2-Partie expérimentale

De la p-aminoacétophénone (10 mmol) a été dissoute dans du méthanol (10 ml). Dix minutes plus tard, du tétrachlorure d'étain (5 mmol) préalablement dissout dans 10 ml de méthanol a été ajouté à la solution précédente sous agitation. Le mélange réactionnel a été agité pendant 4 h. La solution obtenue a été ensuite laissée reposer à température ambiante pendant environ deux semaines, au bout desquelles des cristaux jaunes de bis (4-acétylanilinium) hexachloridostannate(IV), composé (A), appropriés pour la diffraction des rayons X sur monocristaux ont été obtenus. [4]

II-3-Collecte des données

L'enregistrement des données a été réalisé à 298 K sur un diffractomètre Bruker SMARTCCD utilisant la radiation $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en θ allant de 2.5 à 27.3°. Le monocristal en question est de couleur jaune sous forme de block de dimension $0.48 \times 0.44 \times 0.43 \text{ mm}^3$. La détermination de la maille a été faite sur 10422 réflexions enregistrées dans le domaine ($h = -8 \rightarrow 8, k = -15 \rightarrow 14, l = -23 \rightarrow 29$). 2996 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$ sont utilisées pour la résolution structurale. Les données cristallographiques sont représentées dans le tableau II-1.

Tableau II-1: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé (A).

conditions d'enregistrement	
Formule Chimique	(C ₈ H ₁₀ NO) ₂ [SnCl ₆]
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	603.73
Système cristallin	Monoclinique,
Groupe d'espace	<i>P21/c</i>
Température (K)	298
<i>a</i> (Å)	7.2540 (8)
<i>b</i> (Å)	12.6481 (13)
<i>c</i> (Å)	24.438 (2)
β (°)	93.991 (1)
<i>V</i> (Å ³)	2236.7 (4)
<i>Z</i>	4
Dimension du cristal (mm)	0.48 × 0.44 × 0.43

II-3-1-Conditions d'enregistrement

Diffractomètre	Bruker SMART CCD
Réflexions mesurées	10422
Réflexions indépendantes	3929
Réflexions avec $[I > 2\sigma(I)]$	2996

II-3- 2 Résolution et affinement de la structure

L'ensemble des données de diffraction de cette molécule ont été traitées à l'aide du programme WinGX [5]. Le modèle structural du composé a été proposé à l'aide des méthodes directes par le programme SHELXS-97. L'affinement final du modèle structural a été effectué au moyen du programme SHELXL97 [6] en utilisant la méthode des moindres carrées sur F^2 . Ce dernier a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré $R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.044$ et pondéré $wR(F^2) = 0.112$ avec une estimation de la variance (goodness of fit) de 1.00. Les résultats de l'affinement sont consignés dans le tableau II-2.

Tableau II-2: Résultats d'affinement du composé (A).

Affinement en F2	
R [F2 > 2σ(F2)]	0.044
wR (F2)	0.112
S	1.00
Nombre de réflexions	3929
Δρmax (Å ⁻³)	0.84 e
Δρmin (Å ⁻³)	-0.83 e

II-4-Unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé étudié est formée de deux matrices organiques protonées indépendantes cristallographiquement, à savoir le 4-acétylanilinium, et d'un anion minéral d'hexachlorure d'étain (Figure II-1).

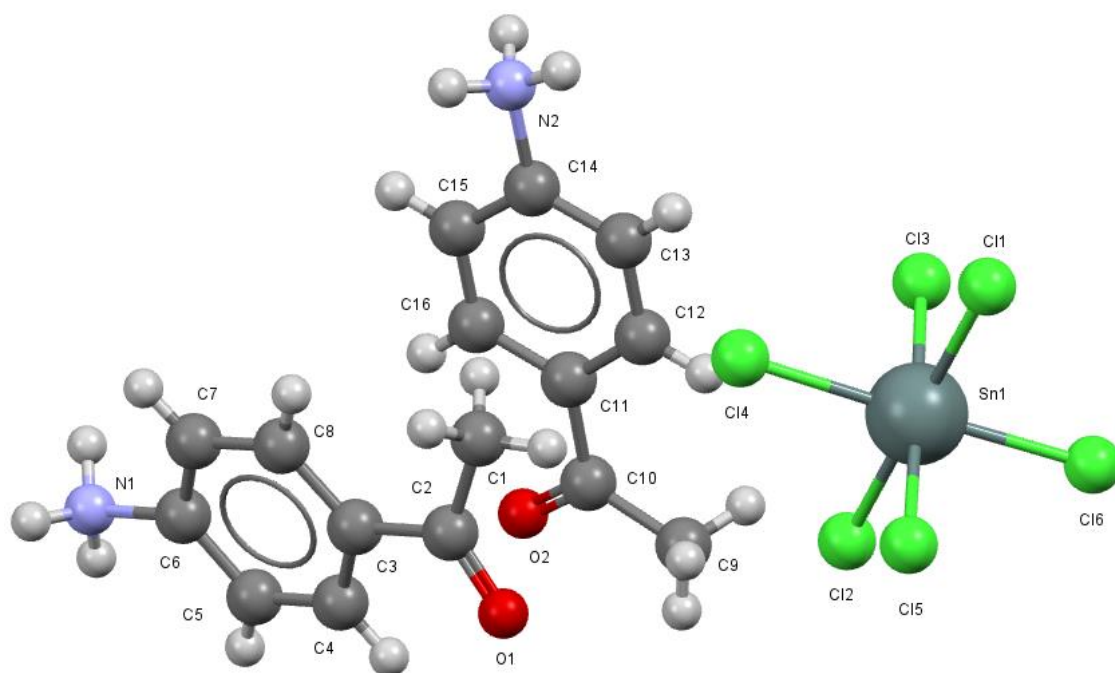


Figure II-1: Unité asymétrique de de la molécule (B).

II-5-Description de la structure

La représentation structurale de la molécule étudiée a été réalisée à l'aide du programme Mercury 3.3. [7] Le bis (4-acétylanilinium) hexachloridostannate (IV) est un composé anhydre de formule $2(C_8H_{10}NO).SnCl_6$. Son réseau cristallin peut être décrit à

partir d'une alternance de cations et d'anions qui se développent le long des deux axes a et c , comme le montre (la figure II-2).

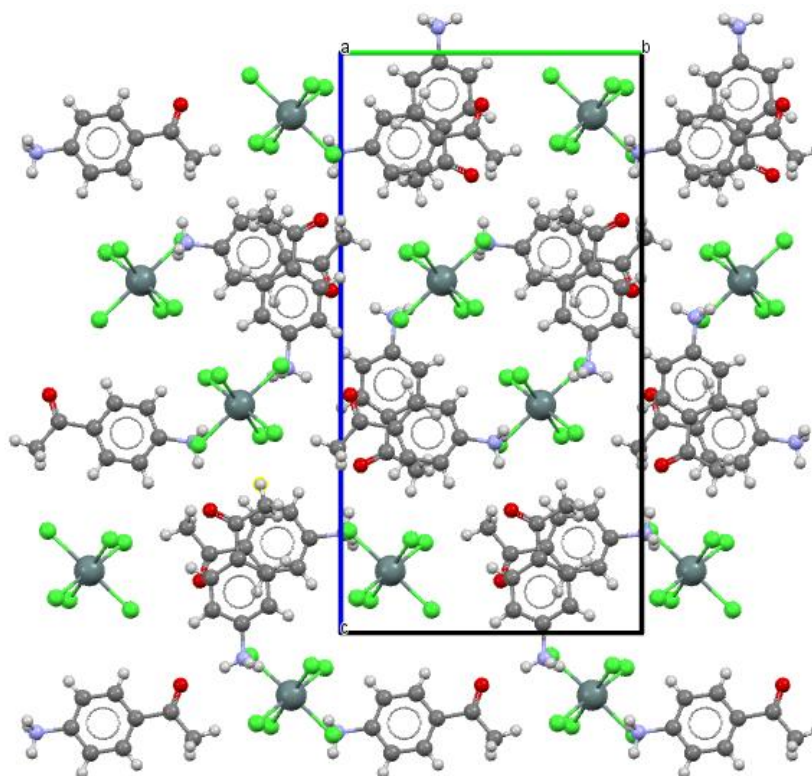


Figure II-2: Projection de la structure sur le plan (bc)

Parallèlement à l'axe b , l'empilement cristallin se présente comme une succession d'entités cations A-anions et d'entités cations B-anions, en assurant ainsi un déploiement en zigzag suivant la direction $[001]$.

II-5-1-Les éléments de symétrie

La figure 3 représente une projection des éléments de symétrie générant la structure cristalline du composé (**A**) tel que les points orange représentent les positions des centres d'inversion dans la maille. Les lignes dessinées en vert sont les axes de translation (les axes hélicoïdaux d'ordre 2) et les rectangles en violet sont les plans de glissement de type c .

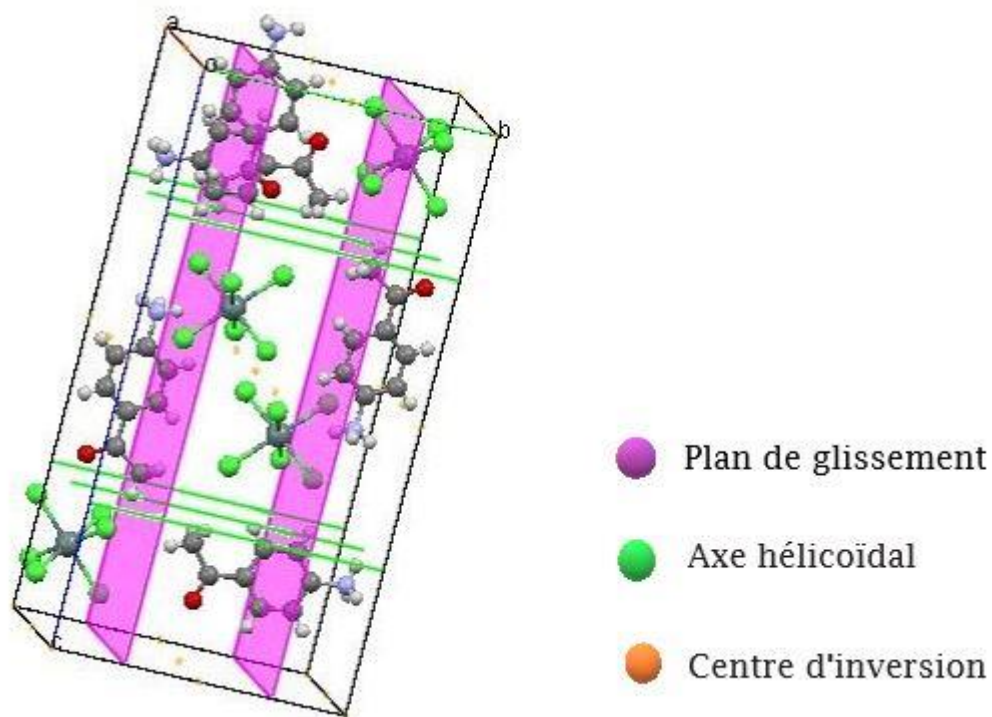


Figure II-3 : Les éléments de symétrie présents dans la structure de (A).

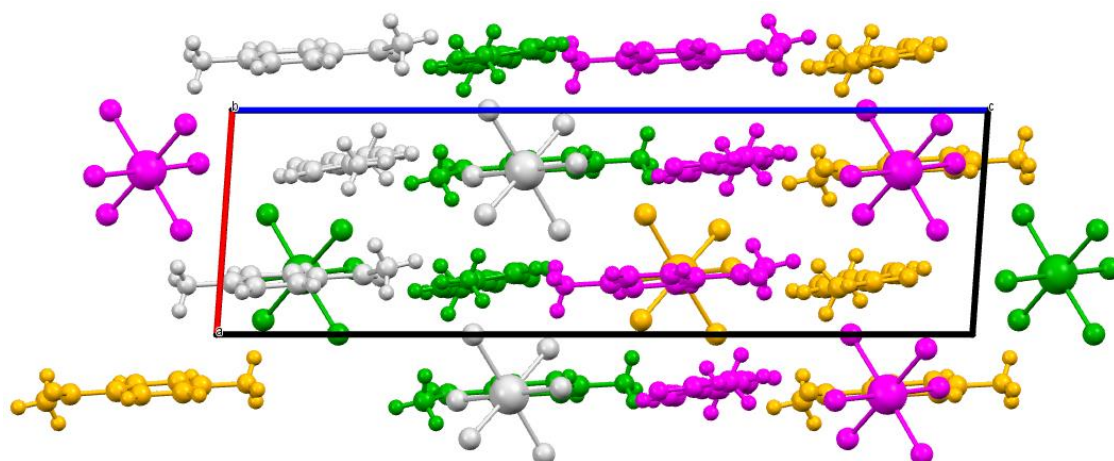


Figure II-3-a : Les couleurs des éléments avec symétrie de composé (A)

II-5-2-Partie anionique

La partie anionique du composé (A) est formée par un complexe minéral d'hexachlorostannate SnCl_6^{2-} .

L'atome d'étain se trouve liée à six atomes de chlore (figure II-4).

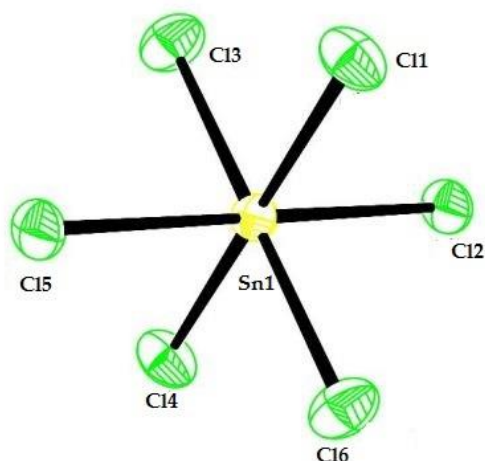


Figure II-4 : Partie anionique

Les tableaux II-3 et II-4 rassemblent les paramètres géométriques autour des anions hexachlorostannate dans le composé (A) et le composé tris (2-hydroxyanilinium) hexachlorostannate (IV). [8]

Tableau II-3: Distances des liaisons dans le complexe minéral $(\text{SnCl}_6)^{2-}$ du composé (A)

Longueurs de liaison	Distance (Å°)
Sn- Cl1	2,416 (2)
Sn- Cl2	2,435 (2)
Sn- Cl3	2,420 (2)
Sn- Cl4	2,409 (2)
Sn- Cl5	2,387 (2)
Sn- Cl6	2,394 (2)

Tableau II-4: Distances des liaisons dans le complexe minéral $(\text{SnCl}_6)^{2-}$ dans le composé Tris (2-hydroxyanilinium) hexachlorostannate (IV)

Longueurs de liaison	Distance (Å°)
Sn- Cl1	2.4215(10)
Sn- Cl2	2.4144(10)
Sn- Cl3	2.4180(10)
Sn- Cl4	2.4495(11)

Sn- Cl5	2.4198(10)
Sn- Cl6	2.4397(10)

Tableau II-5: Angles des liaisons dans le complexe (SnCl₆)⁻²

Angle de liaison	Valeur(°)
C11-Sn-Cl2	179.35(6)
C11-Sn-Cl3	90.25(6)
C11-Sn-Cl4	89.17(6)
C11-Sn-Cl5	90.42(7)
C11-Sn-Cl6	90.33(6)
Cl2-Sn-Cl3	89.18(6)
Cl2-Sn-Cl4	91.15(7)
Cl2-Sn-Cl5	90.15(7)
Cl2-Sn-Cl6	89.34(7)
Cl3-Sn-Cl4	89.98(6)
Cl3-Sn-Cl5	178.91(6)
Cl3-Sn-Cl6	88.53(6)
Cl4-Sn-Cl5	89.17(7)
Cl4-Sn-Cl6	178.43(7)
Cl5-Sn-Cl6	92.33(7)

Les anions SnCl₆²⁻ se déploient en doubles couches dans la maille par alternance dans le plan (*bc*) (figure II-5), de sorte que chaque paire d'anion est reliée par un centre d'inversion.

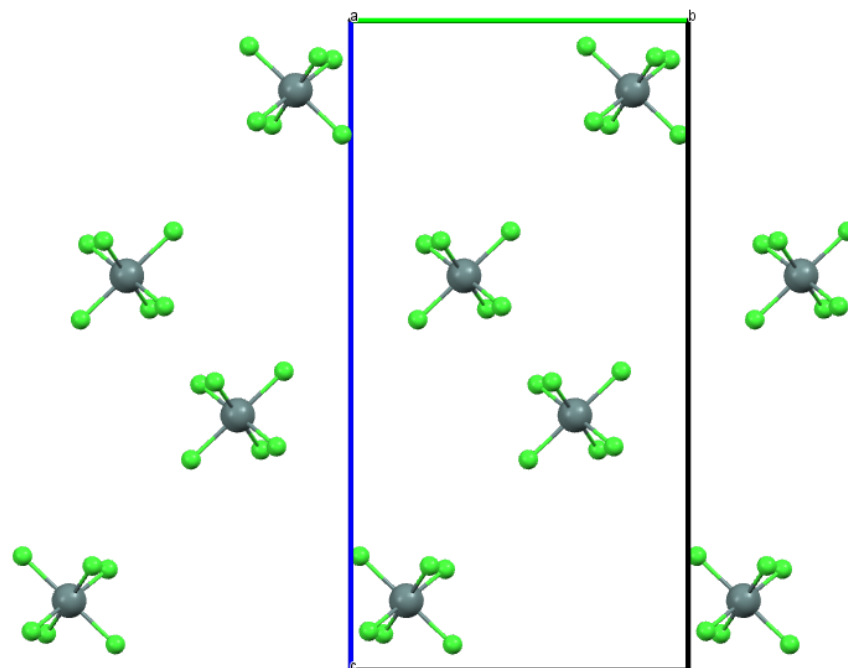


Figure II-5: Disposition des anions suivant le plan (*bc*).

II-5-3-Partie cationique

La partie cationique est formée par des molécules protonées (4-acetylanilinium) de formule brute $(C_8H_{10}NO)^+$, il s'agit de deux molécules indépendantes cristallographiquement (cation A et cation B).

Tableau II-6 : Distances des liaisons dans les cations 4-acetylanilinium.

	Liaison	Distance (Å°)
Cations A	N1-C6	1.486(7)
	O1-C2	1.221(7)
	C1-C2	1.480(8)
	C2-C3	1.502(7)
	C3-C4	1.389(7)
	C3-C8	1.390(7)
	C4-C5	1.373(7)
	C5-C6	1.378(7)
	C6-C7	1.360(7)
	C7-C8	1.379(7)

Cations B	N2-C14	1.483(7)
	O2-C10	1.217(8)
	C9-C10	1.47(1)
	C10-C11	1.510(7)
	C11-C12	1.390(7)
	C11-C16	1.381(7)
	C12-C13	1.389(7)
	C13-C14	1.366(7)
	C14-C15	1.376(7)
	C15-C16	1.385(7)

Les cations A et B se déploient dans la maille en alternance suivant le plan (*ac*) comme il est illustré à (la figure II-6).

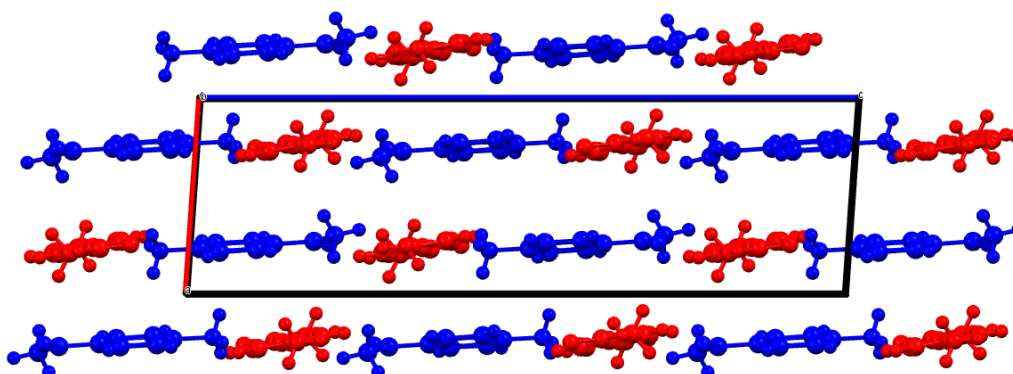


Figure II-6: Disposition des cations A et B suivant le plan (*ac*).

II-5-4-Liaisons hydrogène dans le composé (A)

L'étude structurale du composé (A) par diffraction des rayons X a révélé que la cohésion de sa structure cristalline est assurée principalement par des liaisons hydrogène modérées. Sa structure présente ainsi deux liaisons d'hydrogène (figure II-7) de type N—H...O (N1—H1B...O2 et N2—H1A...O1) et de type N—H...Cl (N1—H1A...Cl1, N2—H2B...Cl2, N2—H2C...Cl3, N1—H2C...Cl5 et N2—H2C...Cl6).

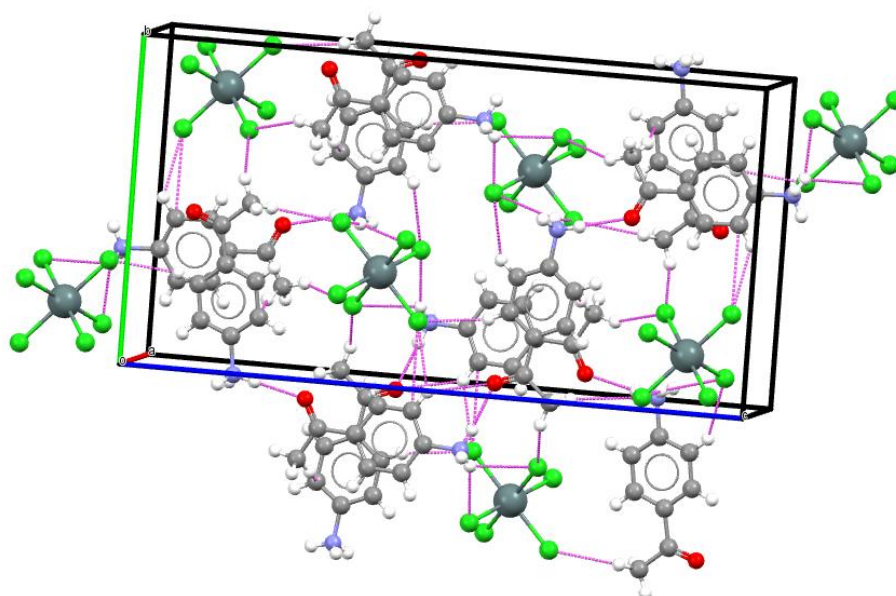


Figure II-7: Liaisons hydrogènes intermoléculaires de type N...H...O observées dans le composé (A).

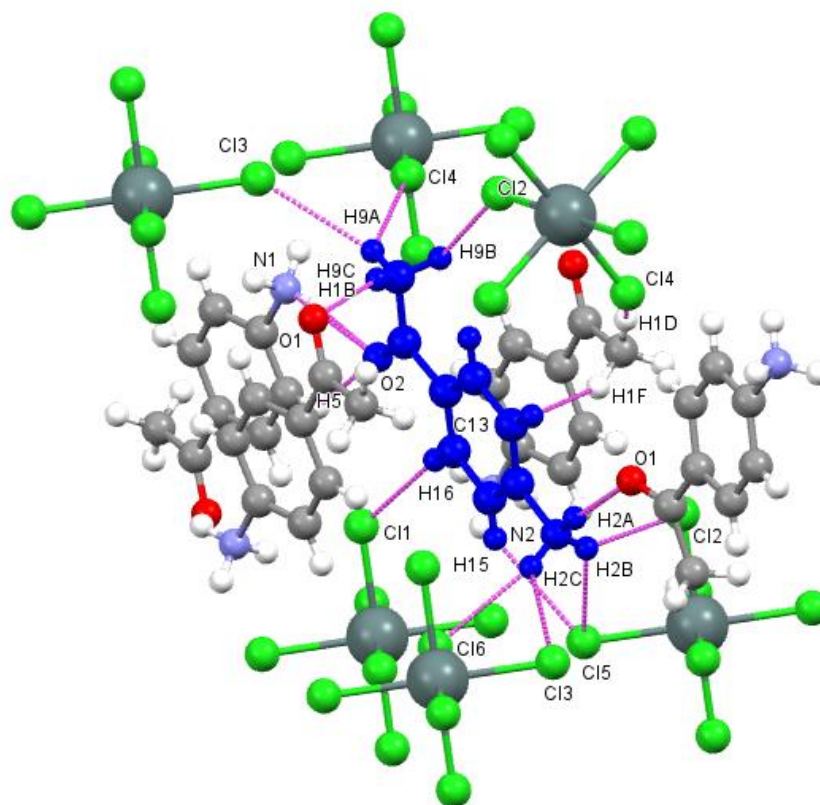


Figure II-7-a: Liaisons hydrogènes intermoléculaires autour des cations

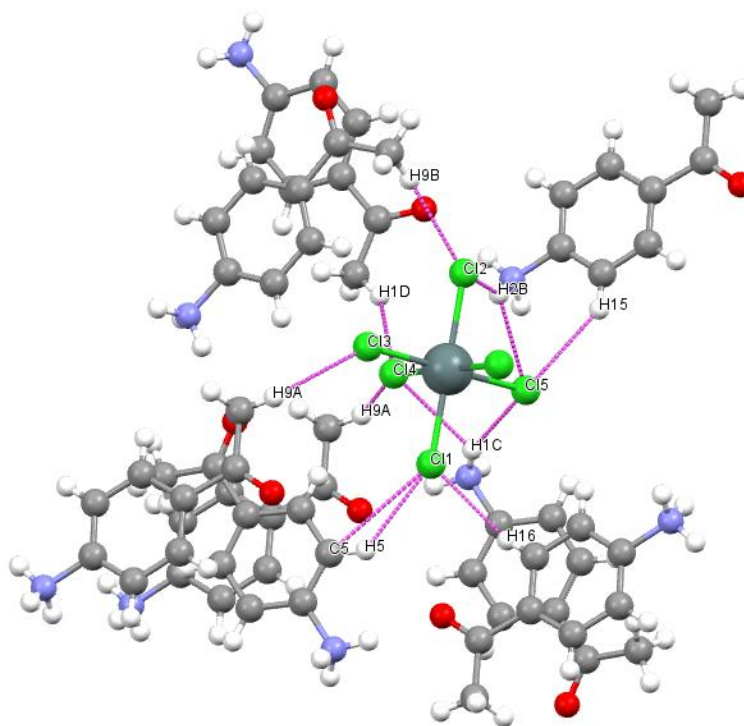


Figure II-7-b : Liaisons hydrogènes intermoléculaires autour des anions

Tableau II-7: Liaisons d'hydrogène du composé (A)

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$N2-H2A \cdots O1^i$	0.89	2.06	2.939 (7)	170
$N1-H1B \cdots O2^{ii}$	0.89	2.01	2.884 (6)	168
$N1-H1A \cdots Cl1^{iii}$	0.89	2.49	3.322 (6)	156
$N2-H2B \cdots Cl2^i$	0.89	2.59	3.350 (6)	144
$N2-H2C \cdots Cl3^{iv}$	0.89	2.69	3.321 (5)	129
$N1-H1C \cdots Cl5^v$	0.89	2.55	3.367 (5)	153
$N2-H2C \cdots Cl6^{iv}$	0.89	2.64	3.442 (5)	151

II-6- Analyse de la surface Hirshfeld

La représentation de la surface Hirshfeld de l'unité asymétrique du composé (A) permet de mettre en évidence les liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires dans la structure cristalline. [9] La surface Hirshfeld (SH) en modes d_{norm} générée à l'aide du programme Crystal Explorer[10] est illustrée dans la figure II-8. Les tâches rouges correspondent aux contacts rapprochés O...H/H...O qui résultent des liaisons hydrogène

N—H...O. Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés. De plus, les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.

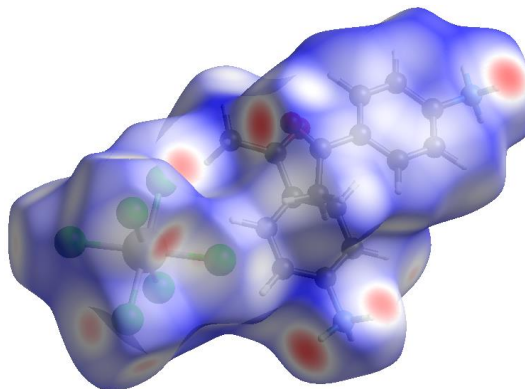


Figure II-8: Surface Hirshfeld en mode d_{norm} du composé (A).

Les empreintes digitales 2D de la SH de la structure étudiée permettent de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés. [11] La figure II-9 illustre l'empreinte 2D de la totalité des contacts contribuant à la SH.

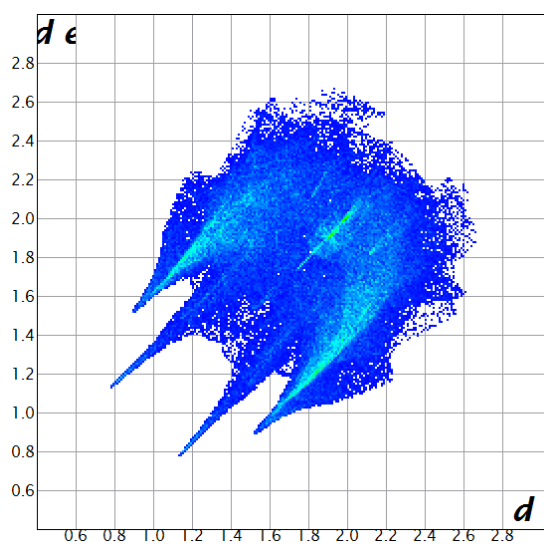
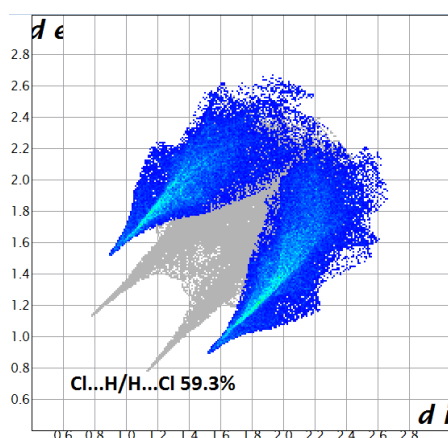


Figure II-9: Empreinte digitale bidimensionnelle totale du composé (A).

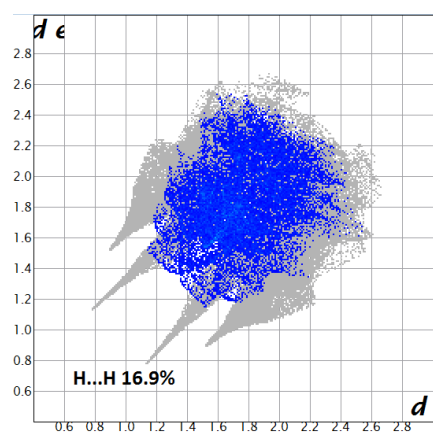
La décomposition de l'empreinte digitale 2D montre que la contribution à la SH totale des contacts Cl...H/H...Cl est la plus importante (59,3%). Le graphique représenté dans la figure II-10. A illustre l'empreinte 2D des points (d_i , d_e) associés aux atomes

d'hydrogène et de chlore. Ces contacts résultent principalement des liaisons hydrogène de type N—H...Cl, illustrées précédemment en établissant la fonction d_{norm} représentée dans la Figure II-8.

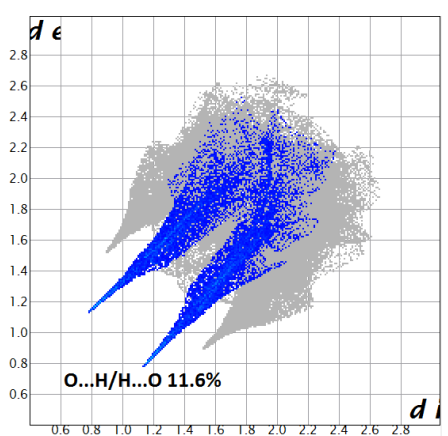
De plus, les contacts H...H représentent 16,9% (figure II-10.b) de la totalité des contacts intermoléculaires assurant la cohésion dans le composé (**B**). Ces contacts sont caractérisés par une extrémité qui pointe vers l'origine selon la diagonale. La décomposition de l'empreinte digitale 2D montre aussi d'autres contacts, à savoir : O...H/H...O(11,6%, figure II-10.c),C...H/H...C(5,3%, figure II-10.d),O...C/C...O (1,3%,figure II 10.e) ,Cl...Cl (1,9%,figure II-10.f),Cl...C/C...Cl (0,6%,figure II-10.g) et C...C (2,9%,figure II-10.h).



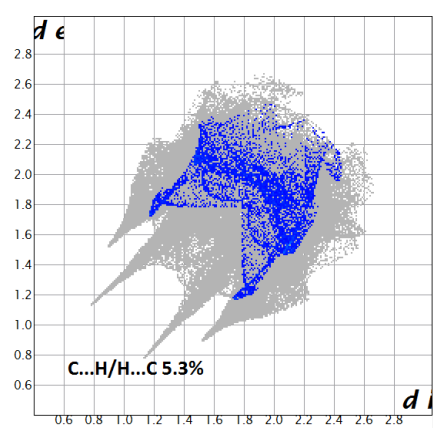
A



b



C



d

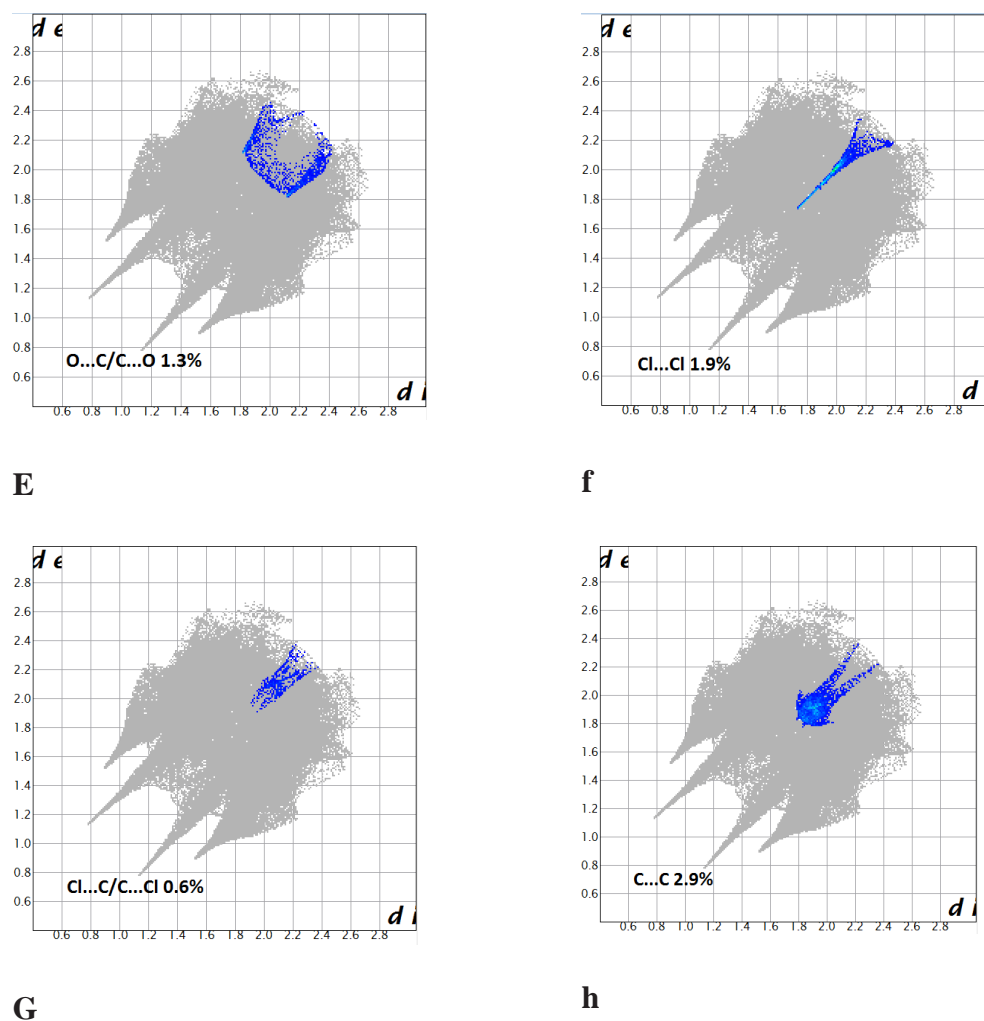


Figure II-10: Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (A)

Bibliographie

- [1]: ManickamThairiyaraja, ArumugamElangovan, RamasamyShanmugam, Kuthambalam Selvarajuand SubbiahThamotharanActaCryst. (2015). E71, p221–p222
- [2]: A. Elangovan,a A. Thamarachelvan,a A. Ramu,b S. Athimoolamc* and S. NatarajancActaCryst. (2007). E63, p224–p226
- [3]: Manickam Thairiyaraja,aArumugamElangovan,b* Ganesh Arivazhagan, cKuthambalam Selvarajua* and Subbiah Thamotharand*ActaCryst. (2015). E71, m236–m237
- [4]: G. M. GolzarHossain, Acta Crystallographica, Section E (2006), 62, 02166
- [5]: Farrugia, L. J. (1999). J. Appl. Cryst. 32, 837–838.
- [6]: Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS97 and SHELXL97. University of Gottingen, Germany.
- [7]: Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). ActaCryst. B58, 389-397.
- [8]: Bouacida .S Synthèse, caractérisation structurale, stabilite thermique et propriétés physiques des composés hybrides à base d'étain et des amines, Mémoire de doctorat, (2008), Université Mentouri - Constantine
- [9]: Spackman& McKinnon, (2002) ;Spackman&Jayatilaka, (2009)
- [10]: Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. &Spackman, M. A. (2012) Crystal Explorer Université de Western Australia
- [11]: Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., McKinnon, J. J. Spackman, M. A. & Wilson, C. C. (2007). CrystEngComm, 9, 648–652.

CHAPITRE III:

Etude Structurale de *bis*
(2-méthylquinolinium)
hexachloridostannate(IV)

III-1-Introduction

Un nouveau complexe à base d'étain issu de la molécule organique quinaldine a été préparé et étudié au cours de cette partie de travail. La base aromatique encombrée, la quinaldine se présente dans ce composé par sa forme protonée avec l'anion hexachlorostannate, en formant ainsi un sel métallique riche en liaisons d'hydrogène. [1]

III-2-Partie expérimentale

Le sel bis (2-méthylquinolinium) hexachlorostannate (IV), composé (B), a été obtenu sous forme cristalline suite à sa cristallisation à partir de quelques millilitres de solution aqueuse.

III-3-Collecte des données

Un monocristal incolore de dimension 0.10 x 0.08 x 0.05 mm³ a été choisi pour la collecte des données à 153 K sur un diffractomètre Bruker SMART CCD utilisant la radiation K α du Molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en $2\theta_{\max} = 68.5^\circ$. La détermination de la maille a été faite sur 18210 réflexions enregistrées, 3453 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$ sont utilisées pour la résolution structurale. Les données cristallographiques sont représentées dans le Tableau III-1. [2]

Tableau III-1: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé (B).

Conditions d'enregistrement	
Formule Chimique	C ₂₀ H ₂₀ Cl ₆ N ₂ Sn
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	619.8
Système cristallin	Monoclinique,
Groupe d'espace	C2/c
Température (K)	153
a (Å)	16.244(3)
b (Å)	17.788(3)
c (Å)	8.453(1)
β (°)	106.747(3)
V (Å ³)	2339
Z	4
Dimension du cristal (mm)	0.10 x 0.08 x 0.05

III-3-1-Conditions d'enregistrement

Diffractomètre	Bruker SMART CCD
Réflexions mesurées	18210
Réflexions indépendantes	4684
Réflexions avec $[I > 2\sigma(I)]$	3453

III-3- 2 Résolution et affinement de la structure

L'ensemble des données de diffraction de cette molécule ont été traitées à l'aide du programme Siemens SMART (Siemens, 1995). Le modèle structural du composé a été proposé à l'aide des méthodes directes par le programme Siemens SAINT (Siemens, 1995). L'affinement final du modèle structural a été effectué au moyen du programme XtalCRYLSQ en utilisant la méthode des moindres carrées sur F^2 . Ce dernier a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré $R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$ et pondéré $wR(F^2) = 0.029$, avec une estimation de la variance (goodness of fit) de 1.00. Les résultats de l'affinement sont consignés dans le tableau III-2.

Tableau III-2: Résultats d'affinement du composé (B).

Affinement en F^2	
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.032
$wR (F^2)$	0.029
S	1.00
Nombre de réflexions	4684

III-4-Unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé (B) est formée d'une matrice organique protonée, à savoir le 2-méthylquinolinium, et de la moitié de l'entité anionique d'hexachlorure d'étain (Figure III- 1).

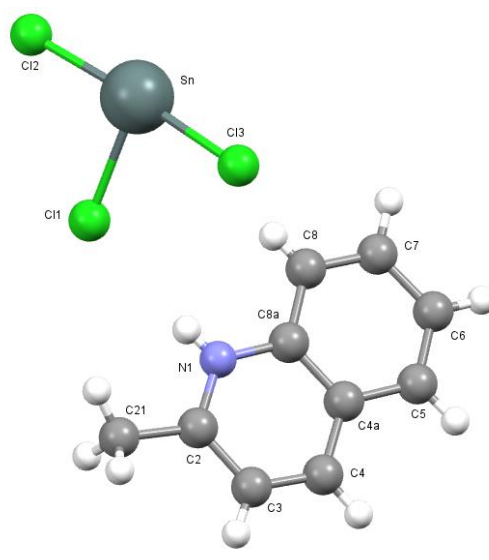


Figure III-1: Unité asymétrique de la molécule «bis(2-méthylquinolinium)hexachloridostannate (IV)».

III-5-Les éléments de symétrie

La figure III-3 représente une projection des éléments de symétrie générant la structure cristalline du composé **(B)**, tel que les points orange représentent les positions des centres d'inversion dans la maille. Les lignes dessinées en vert quant à elles, elles illustrent les axes de translation (les axes d'ordre 2) et les rectangles en violet sont les plans de glissement de type *c*.

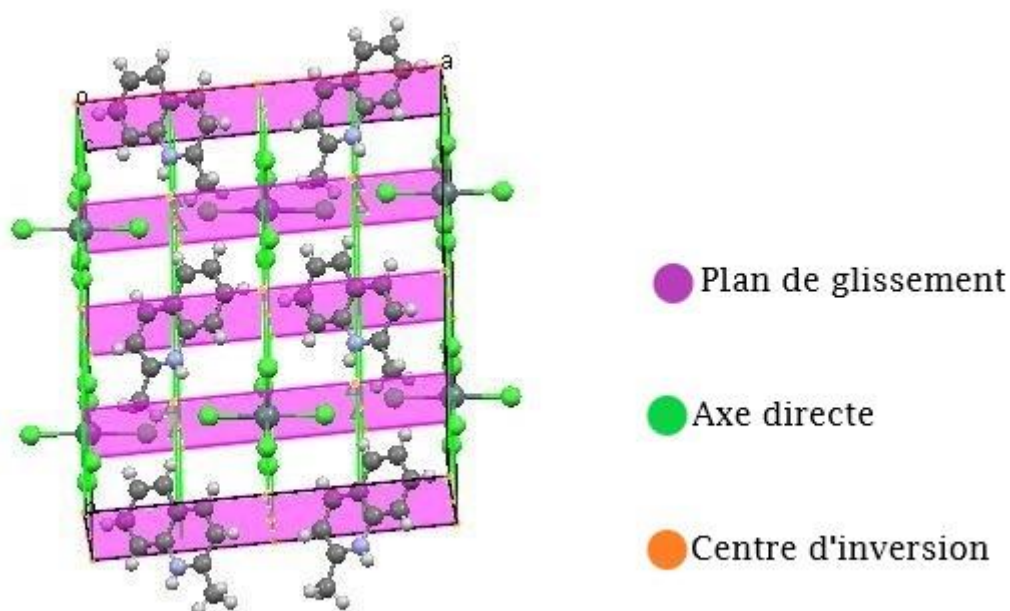


Figure III-2: Les éléments de symétrie présents dans la structure de (B).

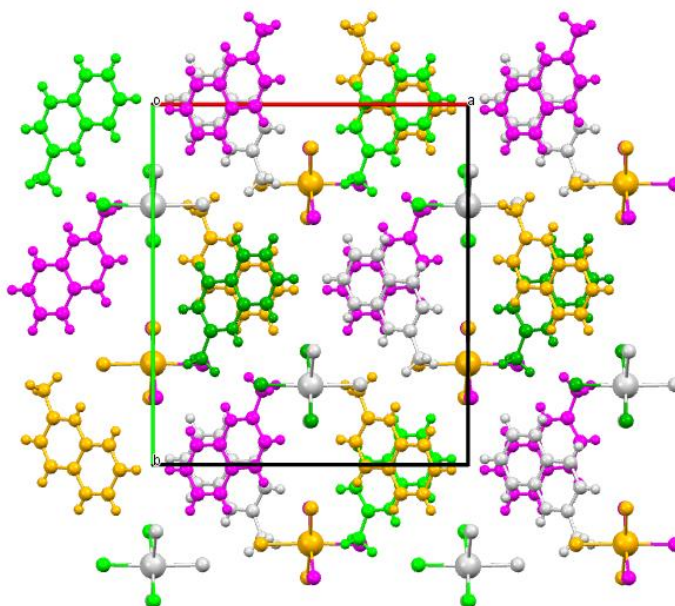


Figure III-2-a : Les couleurs des éléments avec symétrie de composé (B)

III-6-Description de la structure

La représentation structurale de la molécule étudiée a été réalisée à l'aide du programme Mercury 3.3 [3]. Son réseau cristallin peut être alors décrit à partir d'une alternance de cations et d'anions le long de l'axe b , en formant ainsi des couches cationiques et anioniques parallèlement à la direction $[100]$ (Figure III-3).

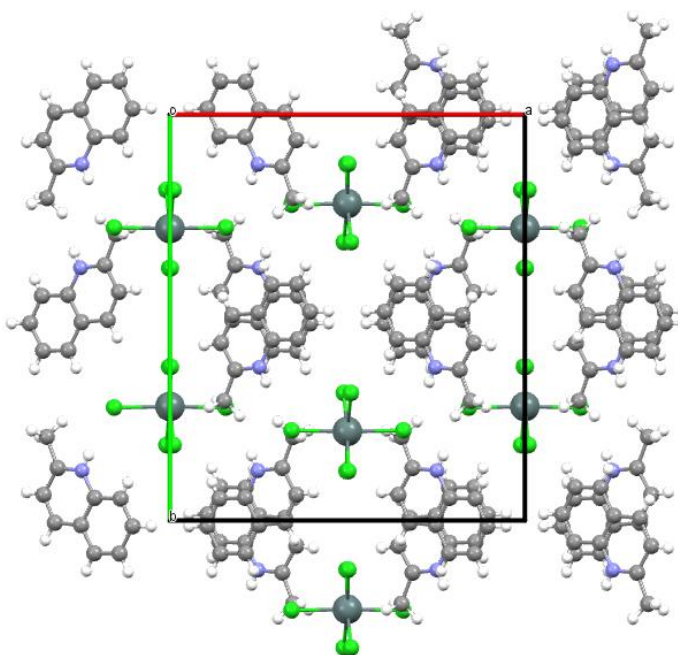


Figure III-3 : Projection de la structure sur le plan (ab)

III-6-1-Partie anionique

La partie anionique est formée par le complexe minéral (hexachlorostannate). L'atome d'étain se trouve sur le centre d'inversion du groupe d'espace $C2/c$ et forme avec les atomes de chlore un octaèdre quasi-régulier (figure III-4).

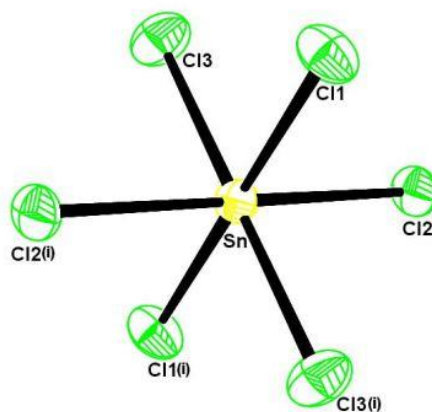


Figure III-4: Partie anionique.

Tableau III-3: Distances de liaison dans le complexe minéral $(\text{SnCl}_6)^{2-}$ du composé (B).

Liaison	Distance (Å°)
Sn- Cl1	2,4554 (6)
Sn- Cl2	2,4139 (6)
Sn- Cl3	2,4237 (6)

Tableau III-4: Angles de liaison dans le complexe $(\text{SnCl}_6)^{2-}$

Angle de liaison	Valeur (°)
Cl1-Sn-Cl2	88.95(2)
Cl1-Sn-Cl3	88.34(2)
Cl1-Sn-Cl1	178.00(2)
Cl1-Sn-Cl2	92.49(2)
Cl1-Sn-Cl3	90.26(2)
Cl2-Sn-Cl3	176.63(2)
Cl2-Sn-Cl1	92.49(2)
Cl2-Sn-Cl2	87.75(2)

Cl2-Sn-Cl3	90.36(2)
Cl3-Sn-Cl1	90.26(2)
Cl3-Sn-Cl2	90.36(2)
Cl3-Sn-Cl3	91.66(2)

Les distances Sn-Cl (Tableau III-3) et angles de liaisons Cl-Sn-Cl (Tableau III-4) sont comparables avec ceux relevés de la littérature rapportant des structures à base de l'anion hexachlorostannate. Un exemple de la molécule triéthylènetétraminium hexachlorostannate(IV) dichlorure monohydrate [4] est consigné dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Distances et angles de liaisons autour de l'étain dans la littérature [4].

Atome 1	Atome 2	Distance (Å°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angles (°)
Sn	Cl1	2.4286(7)	Cl1	Sn	Cl2	88.94 (2)
Sn	Cl2	2.4471(7)	Cl1	Sn	Cl3	90.03 (2)
Sn	Cl3	2.4113(8)	Cl2	Sn	Cl3	89.19 (2)

Les octaèdres SnCl_6^{2-} se déploient dans la maille sous forme de couches en zigzag parallèlement à l'axe a et se répétant suivant b (figure III-5) dont la distance est de l'ordre de $b/2$.

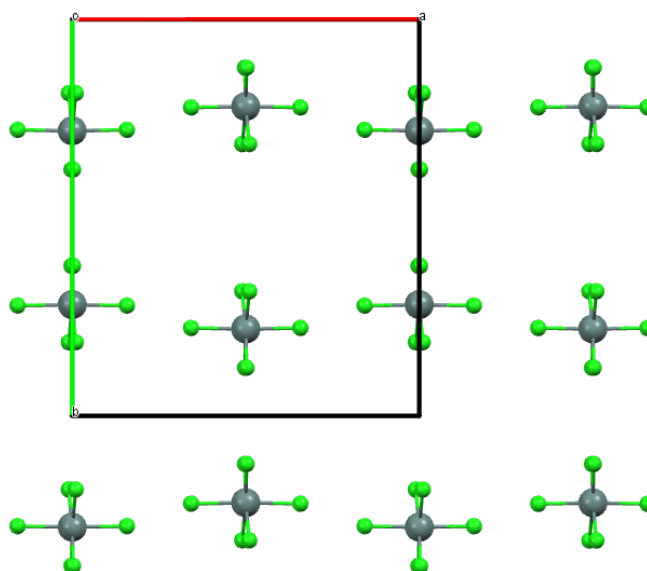


Figure III-5: Disposition des anions suivant le plan (ab).

III-6-2-Partie cationique

Pour ce qui est de la partie cationique constituant le composé (**B**), elle est formée par une seule molécule protonée de 2-méthylquinolinium de formule brute (C₁₀H₁₀N)⁺.

Tableau III-6: Distances de liaisons dans le cation(2-méthylquinolinium).

Liaison	Distance (Å)
N1-C2	1.331(3)
N1-C8a	1.375(3)
C2-C21	1.488(4)
C2-C3	1.402(3)
C3-C4	1.365(3)
C4-C4a	1.418(4)
C4a-C5	1.414(3)
C4a-C8a	1.409(3)
C5-C6	1.367(4)
C6-C7	1.402(4)
C7-C8	1.367(4)
C8-C8a	1.402(4)

Les cations se déploient dans la maille sous forme de couches parallèlement au plan (*ab*) le long de l'axe *c*(figure III-5).La distance entre ces couches est de l'ordre de $b/2$. Chaque deux cations suivant l'axe *a* se relient par un axe direct d'ordre 2 et chaque deux cations à $\frac{1}{2}b$ parallèlement à l'axe *a* se relient avec un centre d'inversion.

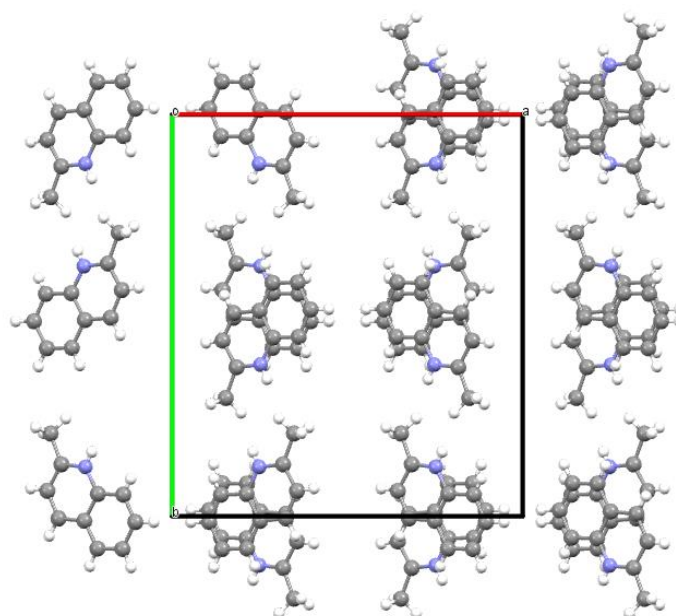


Figure III-6: Disposition des cations suivant le plan (*ab*).

III-7-Liaisons hydrogène dans le composé (B)

L'étude structurale du composé (B) par diffraction des rayons X sur monocristaux a révélé que la cohésion de sa structure cristalline est assurée principalement par des liaisons hydrogène modérées. Sa structure présente une liaison hydrogène (figure III-7) de type N—H...Cl [N1—H1...Cl1, 2,557 Å] observée entre un cation et un anion et également de type C—H...Cl [C3—H3...Cl2, C6—H6...Cl3, C8—H8...Cl3 et C5—H5...Cl1]. Le tableau III-7 rapporte les valeurs des distance D...A correspondant à ces liaisons.

Tableau III-7 : Les paramètres géométriques des liaisons hydrogène du composé (B).

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N1—H1...Cl1	0.76(3)	2,557	3.310	174.84
C8—H8...Cl3	0.81(3)	2,881	3.629	155.20
C6—H6...Cl3	0.94(3)	2,874	3.635	138.95
C5—H5...Cl1	0.93(3)	2,812	3.701	159.81
C3—H3...Cl2	0.92(3)	2,763	3.617	155.88

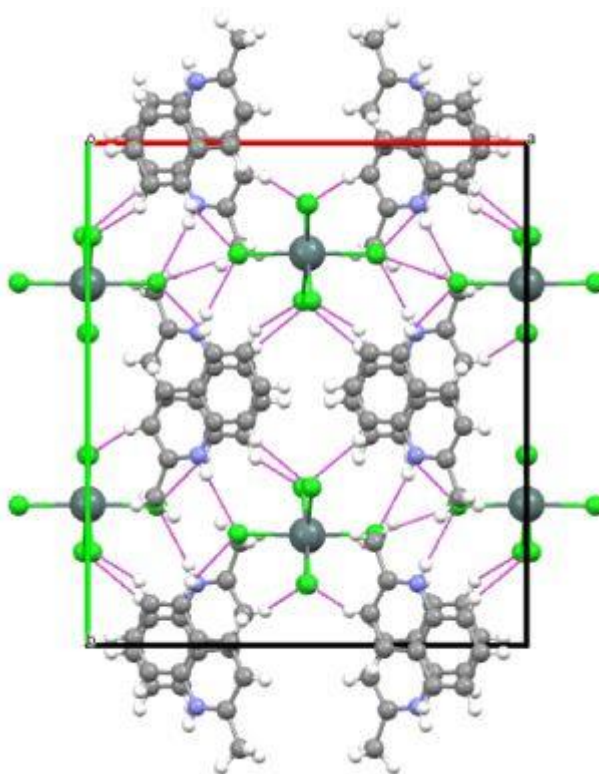


Figure III-7: Liaisons hydrogène dans le composé (B).

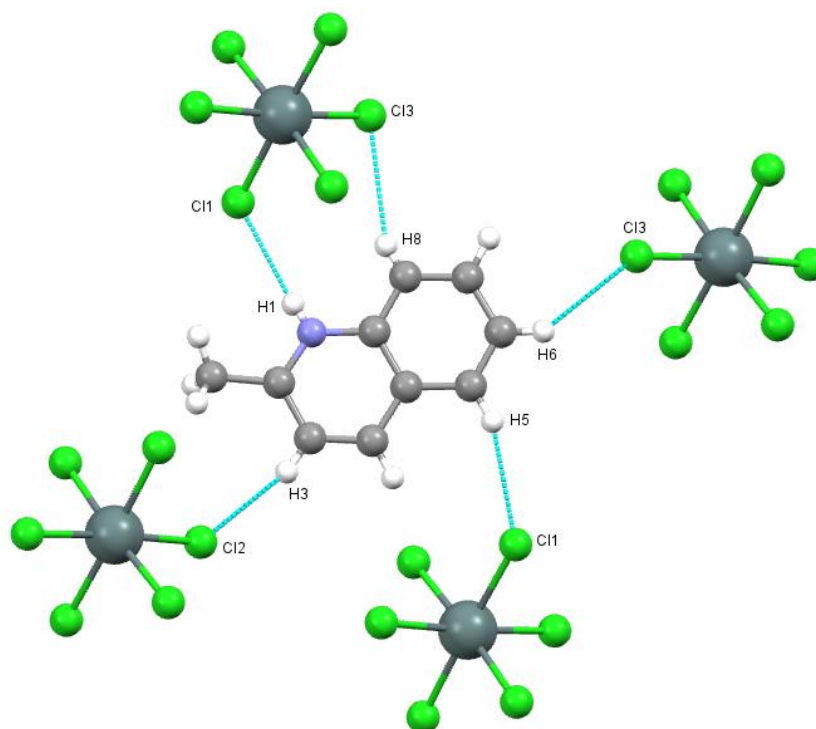


Figure III-7-a : Liaisons hydrogène autour des cations

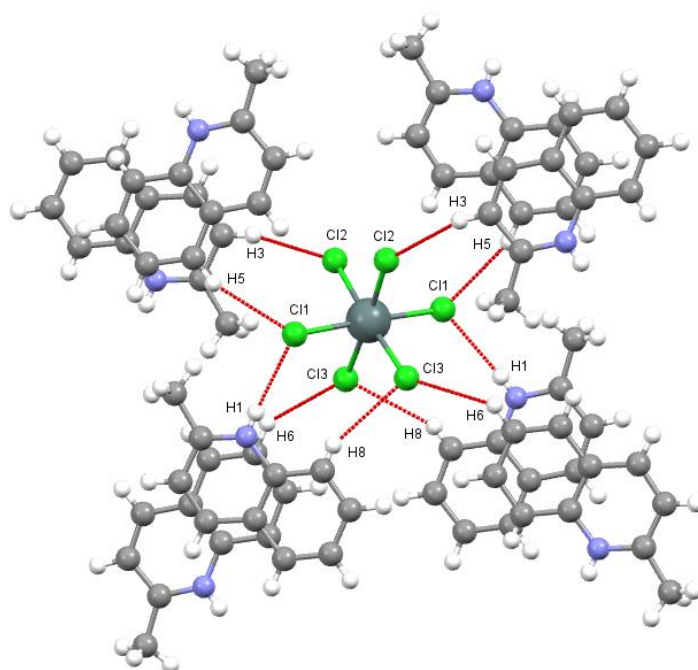


Figure III-7-b : Liaisons hydrogène autour des anions

III-8- Analyse de la surface Hirshfeld

La représentation de la SH autour de l'unité asymétrique du composé (B) permet de mettre en évidence les liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires dans la structure cristalline [5]. La SH en mode d_{norm} générée à l'aide du programme Crystal Explorer [6] est illustrée dans la figure II-8. Les tâches rouges correspondent aux contacts rapprochés Cl...H/H...Cl. Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme des rayons de Van Der Waals des atomes considérés, elles indiquent des interactions modérées. Pour ce qui est des zones bleutées, elles illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.

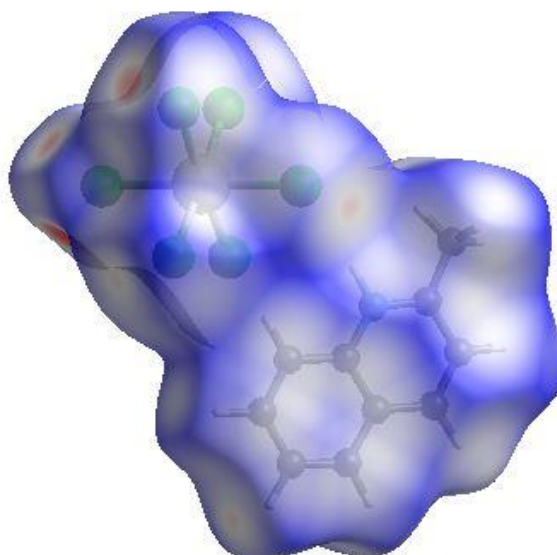


Figure III-8: Surface Hirshfeld en mode d_{norm} du composé (B).

Les empreintes digitales 2D de la structure étudiée permettent de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés [7], la figure III-9 illustre l'empreinte 2D de la totalité des contacts contribuant à la SH du composé (B).

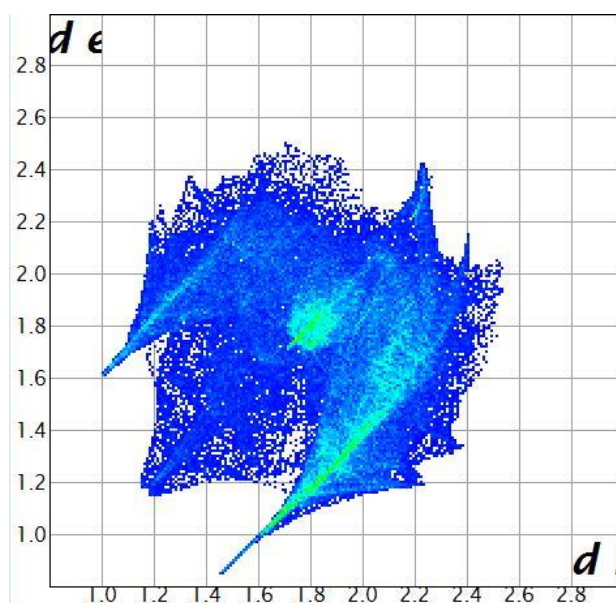
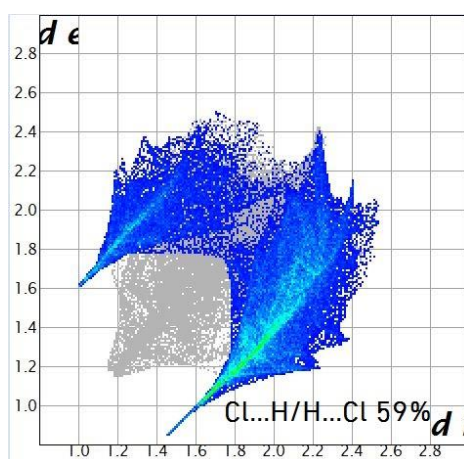


Figure III-9: Empreinte digitale bidimensionnelle totale du composé (B)

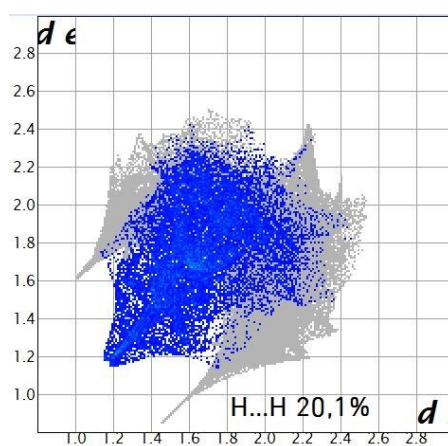
Le graphique représenté dans la figure III-10.a illustre l'empreinte 2D représentant les données caractéristiques des contacts Cl...H/H...Cl résultants des liaisons hydrogène modérées et faibles de type N-H...Cl et C-H...Cl, respectivement. Elles ont la contribution la plus importante à la SH totale (59%).

De plus, les contacts H...H représentent (20,1%) de la totalité des contacts intermoléculaires entourant l'unité asymétrique du composé (**B**). La figure III-10.b montre un graphique caractérisé par une extrémité qui pointe vers l'origine selon la diagonale et qui révèle la présence de contacts rapprochés H...H au sein du composé étudié.

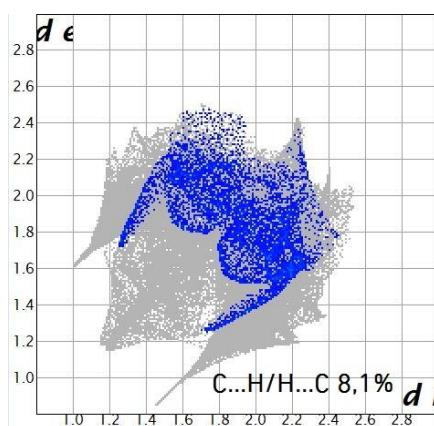
La décomposition de l'empreinte digitale 2D montre aussi la présence d'autres contacts avec différentes contributions à la surface globale: C...H/H...C (8,1%, figure III-10.c), C...C (5,5%, figure III-10.d), H...N/N...H (1,4%, figure III-10.e), Cl...Cl (1,5%, figure III-10.f), Cl...C/C...Cl (3,6%, figure III-10.g) et C...N/N...C (0,4%, figure III-10.h).



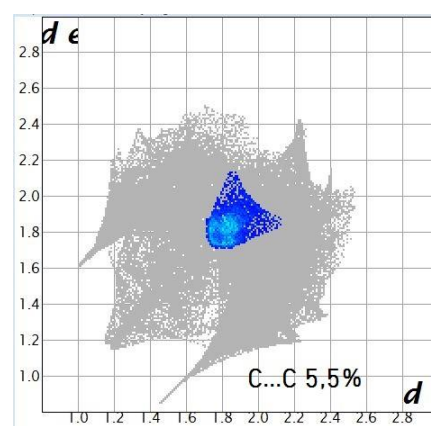
A



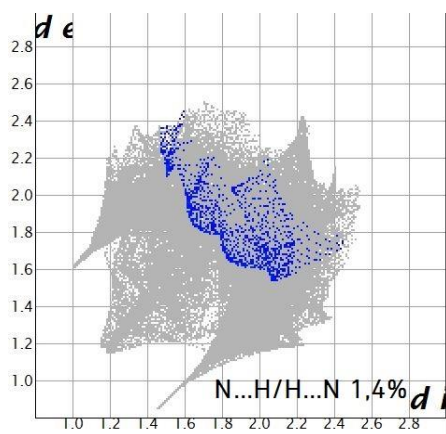
b



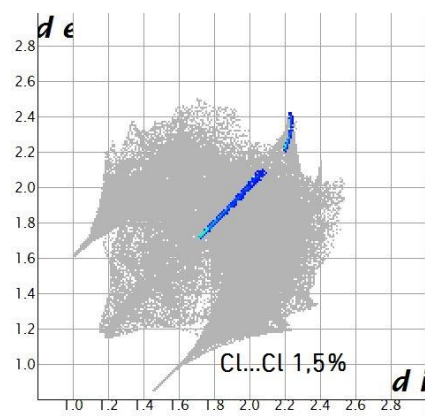
C



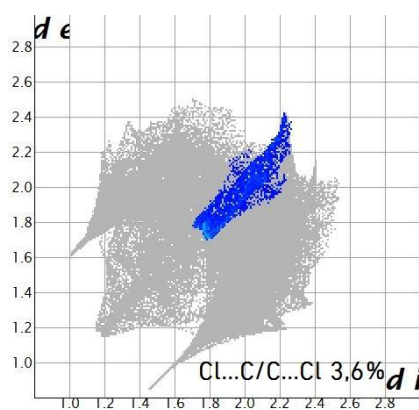
d



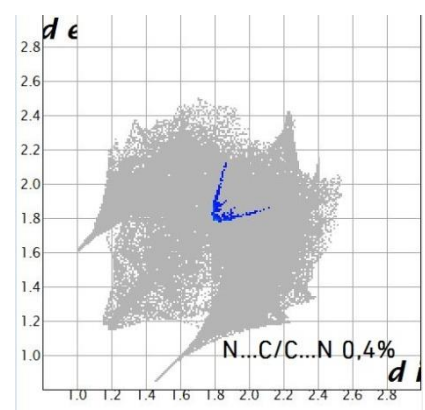
E



f



G



h

Figure III-10: Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (B).

Bibliographie

- [1]: Effendy, Petter C. Junk, Cameron J. Kepert, Lance M. Louis, Travis C. Morien, Brian W. Skelton, et Allan H. White. *Anorg. Allg. Chem.* (2006), 1312-1325
- [2]: Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97 and SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- [3]: Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst. B* 58, 389-397.
- [4]: Lecheheb, Z. *Cristallochimie et interaction Interatomique des composés hybrides à base des chlorures*. Mémoire de Magistère. (2014). Université Constantine. 1
- [5] Spackman & McKinnon, (2002) ; Spackman & Jayatilaka, (2009)
- [6]: Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012) *Crystal Explorer* Université de Western Australia
- [7]: Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., McKinnon, J. J. Spackman, M. A. & Wilson, C. C. (2007). *CrystEngComm*, 9, 648–652.

CHAPITRE IV: Etude
Structurale de
bis(quinolinium)
hexachloridostannate
(IV)tris (quinoline)

IV-1-Introduction

Un complexe à base d'étain et de quinoline a été étudié au cours de cette partie de travail. La base aromatique quinoline est décrite dans ce complexe sous forme de sel organique-inorganique riche en liaisons d'hydrogène, comme étant des molécules protonée et neutre à la fois avec la présence d'anions hexachlorostannate qui viennent neutraliser leurs charges. [1]

IV-2-Partie expérimentale

Le sel organique-inorganique ; bis (quinolinium) hexachloridostannate(IV) tris (quinoline), composé (C), a été préparé en le cristallisant dans une solution aqueuse.

Des cristaux incolores ont été obtenus après évaporation lente de la solution préparée à température ambiante.

IV-3-Collecte des données

L'enregistrement des données a été réalisé à 153 K sur un diffractomètre Bruker SMART CCD utilisant la radiation $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en $2\theta_{\max} = 68.5^\circ$. Le monocristal en question est de dimension $0.40 \times 0.33 \times 0.04 \text{ mm}^3$. La détermination de la maille a été faite sur 18210 réflexions enregistrées, 3453 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$ sont utilisées pour la résolution structurale. Les données cristallographiques sont représentées dans le Tableau IV-1. [1]

Tableau IV-1: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé (C).

Conditions d'enregistrement	
Formule Chimique	$C_{45}H_{37}C_{16}N_5Sn$
Masse molaire (g.mol^{-1})	979.3
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Température (K)	153
a (\AA)	8.716(1)
b (\AA)	10.249(1)
c (\AA)	12.193(2)
α ($^\circ$)	93.439(2)

β (°)	101.193(2)
γ (°)	94.538(2)
V (Å ³)	1062
Z	1
Dimension du cristal (mm)	0.40 x 0.33 x 0.04

IV-3-1-Conditions d'enregistrement

Diffractomètre	Bruker SMART CCD
Réflexions mesurées	10388
Réflexions indépendantes	5148
Réflexions avec [$I > 2\sigma(I)$]	4189

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

L'ensemble des données de diffraction de cette molécule ont été traitées à l'aide du programme Siemens SMART (Siemens, 1995). Le modèle structural du composé a été proposé à l'aide des méthodes directes par le programme Siemens SAINT (Siemens, 1995). L'affinement final du modèle structural a été effectué au moyen du programme XtalCRYLSQ en utilisant la méthode des moindres carrées sur F². Ce dernier a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$] = 0.031 et pondéré $wR(F^2)$ = 0.035, avec une estimation de la variance (goodness of fit) de 1.00. Les résultats de l'affinement sont consignés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2: Résultats d'affinement du composé (C).

Affinement en F ²	
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.031
$wR(F^2)$	0.035
S	1.00
Nombre de réflexions	5148

IV-4-Unité asymétrique

L'unité asymétrique du complexe(C) est formée de deux matrices organiques protonées indépendantes cristallographiquement, à savoir le quinolinium, de la moitié d'un anion d'hexachlorure d'étain et la moitié d'une molécule quinoline (figure IV-1).

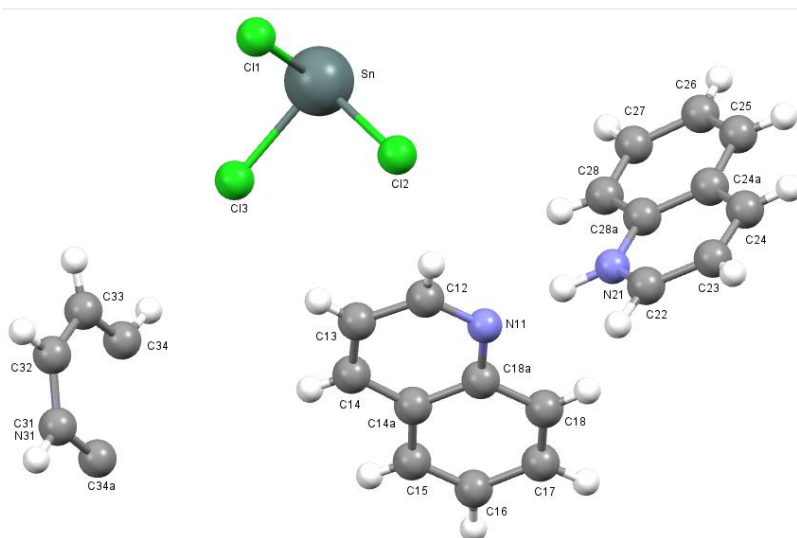


Figure IV-1: l'unité asymétrique de la molécule
«Bis(quinolinium)tris (quinoline)hexachloridostannate(IV)»

IV-5-Les éléments de symétrie

La figure IV-3 représente une projection des éléments de symétrie générant la structure cristalline du composé (C); tel que les points oranges représentent les positions des centres d'inversion dans la maille.

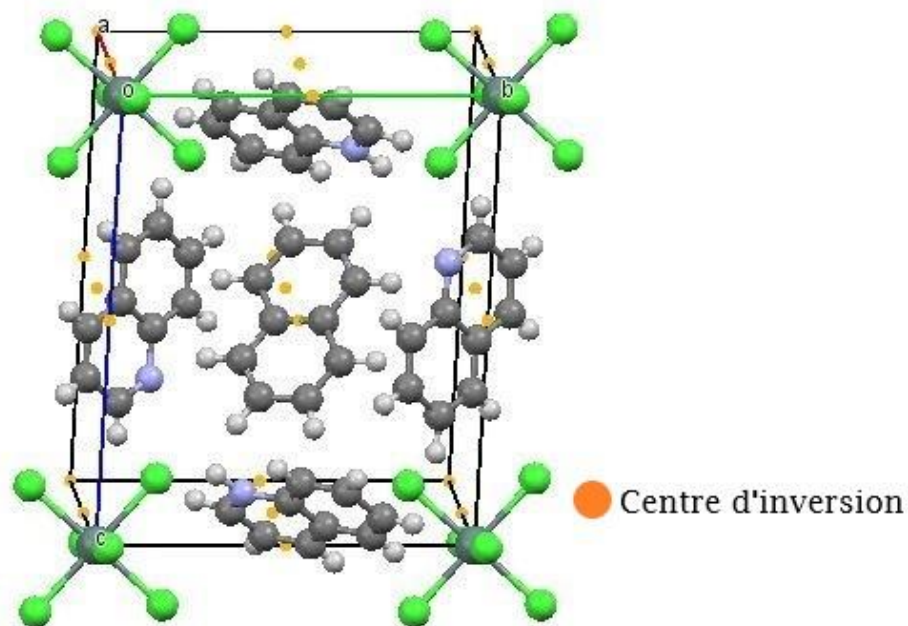


Figure IV-2: Les éléments de symétrie présents dans la structure de (C).

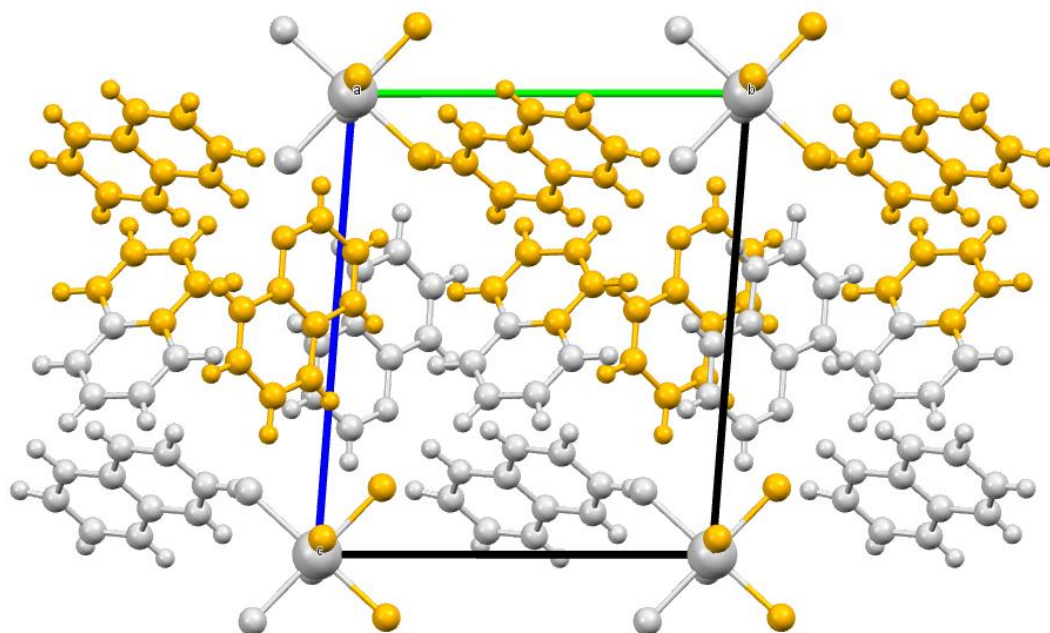


Figure IV-2-a : Les couleurs des éléments avec symétrie de composé (C)

IV-6-Description de la structure

La représentation structurale de la molécule étudiée a été réalisée à l'aide du programme Mercury 3.3 [2]. Le bis (quinolinium) hexachlorostannate (IV) tris (quinoline) est un composé anhydre de formule $3(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}) \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})^+ \cdot \text{SnCl}_6^{2-}$. Son réseau cristallin peut être alors décrit à partir d'une alternance de cations et de molécules neutres le long de l'axe

c, en formant ainsi des couches organiques séparées suivant l'axe a par des anions situés aux sommets de la maille (Figure IV-3).

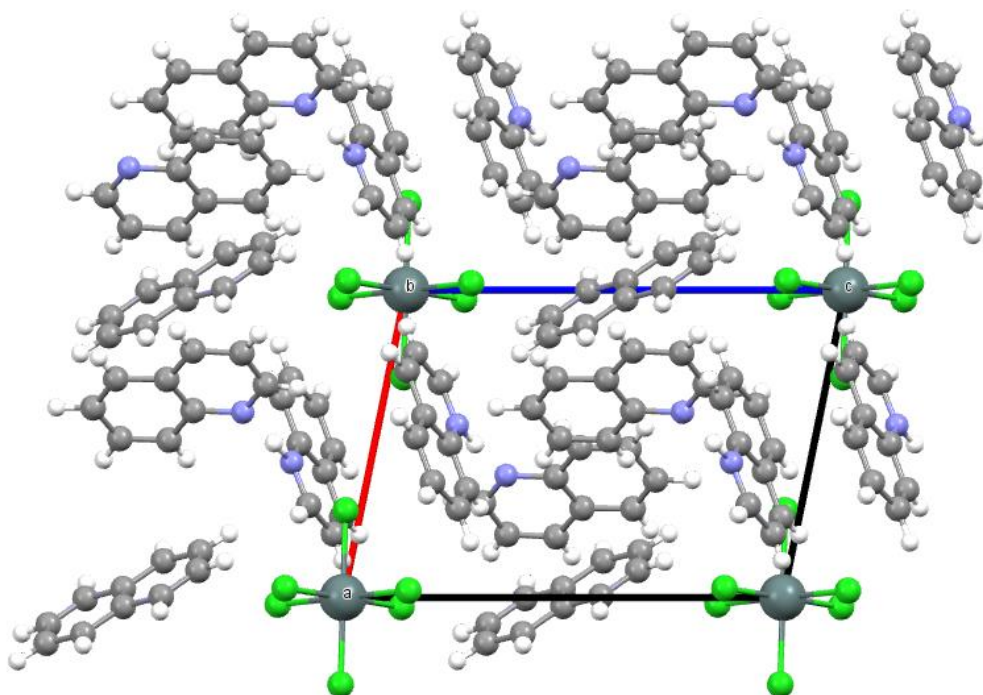


Figure IV-3 : Projection de la structure sur le plan (ac).

IV-6-1-Partie anionique

La partie anionique est formée par le complexe minéral hexachlorostannate. L'atome d'étain se trouve sur le centre d'inversion du groupe d'espace P-1 et forme avec les atomes de chlore un octaèdre quasi-régulier (figure IV-4). Les distances Sn-Cl et angles de liaisons Cl-Sn-Cl sont présentés dans le Tableau IV-3 et Tableau IV-4, respectivement, qui illustrent également une étude comparative des distances et angles dans les trois composés sujets de ce mémoire A, B et C.

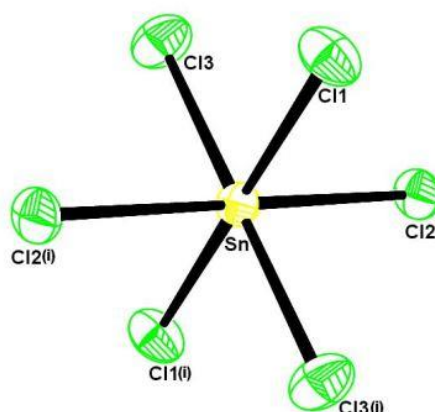


Figure IV-4: Partie anionique.

Tableau IV-3: Comparaison des distances des liaisons dans le complexe minéral (SnCl₆)⁻² des composés (A), (B) et (C).

Liaison	Distance (Å)		
	Composé A	Composé B	Composé C
Sn-Cl1	2,416 (2)	2,4554 (6)	2,4441
Sn-Cl2	2,435 (2)	2,4139 (6)	2,4346
Sn-Cl3	2,420 (2)	2,4237 (6)	2,4270
Sn-Cl4	2,409 (2)		
Sn-Cl5	2,387 (2)		
Sn-Cl6	2,394 (2)		

Tableau IV-4: Comparaison des angles des liaisons dans le complexe (SnCl₆)⁻² des composés (A), (B) et (C)

Angle de liaison	Valeur (°)		
	Composé (A)	Composé (B)	Composé (C)
Cl1-Sn-Cl2	89.17(6)	88.95(2)	90.57
Cl1-Sn-Cl3	90.25(6)	88.34(2)	89.30
Cl1-Sn-Cl1	179.35(6)	178.00(2)	180.00
Cl1-Sn-Cl2	90.42(7)	92.49(2)	89.43
Cl1-Sn-Cl3	90.33(6)	90.26(2)	90.70
Cl2-Sn-Cl3	89.18(6)	87.75(2)	89.34
Cl2-Sn-Cl1	91.15(7)	92.49(2)	89.43
Cl2-Sn-Cl2	178.91(6)	176.63(2)	180.00
Cl2-Sn-Cl3	90.15(7)	90.36(2)	90.66
Cl3-Sn-Cl1	89.34(7)	90.26(2)	90.70
Cl3-Sn-Cl2	89.98(6)	90.36(2)	90.66
Cl3-Sn-Cl3	178.43(7)	91.66(2)	180.00

Les anions $(\text{SnCl}_6)^{2-}$ se déploient dans la maille sur les centres d'inversion situés aux sommets de la maille (figure IV-5), de sorte que chaque paire d'anions soit reliée par un centre d'inversion présent à la moitié de chaque axe cristallographique.

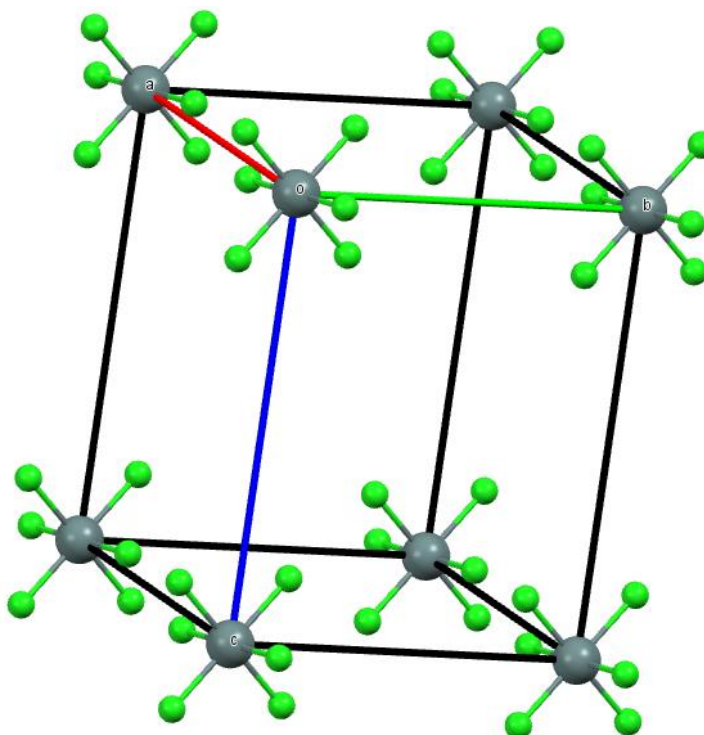


Figure IV-5: Disposition des anions dans la maille.

IV-6-2-Partie cationique

La partie cationique est formée par deux molécules protonées de quinolinium de formule brute $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}^+$ et la moitié de quinoline neutre, il s'agit de trois molécules indépendantes cristallographiquement (molécules A, B et C).

Tableau IV-5 : Distances de liaison dans la partie cationique.

	Liaison	Distance (Å°)
Molécule A	N31-C32	1.333(4)
	N31-C34a	1.393(3)
	C31-C32	1.333(4)
	C31-C34a	1.393(3)
	C32-C33	1.403(4)
	C33-C34	1.360(4)
	C34-C34a	1.418(4)

	C34a-C34a	1.423(3)
Molécule B	N11-C12	1.317(3)
	N11-C18a	1.378(3)
	C12-C13	1.390(4)
	C13-C14	1.360(5)
	C14-C14a	1.398(5)
	C14a-C15	1.418(4)
	C14a-C18a	1.413(3)
	C15-C16	1.349(5)
	C16-C17	1.405(5)
	C17-C18	1.364(4)
	C18-C18a	1.404(4)
	Molécule C	N21-C22
N21-C28a		1.378(3)
C22-C23		1.382(4)
C23-C24		1.360(4)
C24-C24a		1.411(3)
C24a-C25		1.420(4)
C24a-C28a		1.408(3)
C25-C26		1.362(4)
C26-C27		1.393(4)
C27-C28		1.370(4)
C28-C28a	1.396(3)	

Les cations indépendants se déploient dans la maille en zigzag suivant le plan (*bc*). (Figure IV-6) : la couleur rouge correspondante le cation A (quinolinium), la couleur bleu correspondante au cation B (quinolinium) et la couleur jaune correspondante au quinoléine.

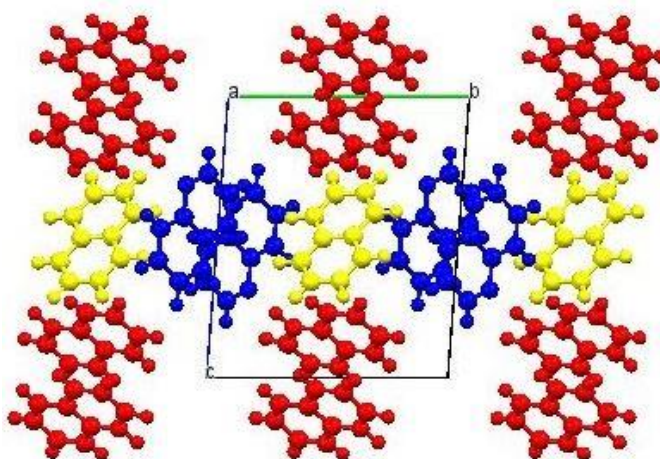


Figure IV-6 : Disposition des cations suivant le plan (*bc*)

IV-7-Liaisons hydrogène dans le composé (C)

L'étude structurale du composé (C) par diffraction des rayons X a révélé que la cohésion de sa structure cristalline est assurée principalement par des liaisons hydrogène (Figure IV-7) dont les valeurs des distance $D \cdots A$ sont présentées dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Les paramètres géométriques des liaisons hydrogène du composé (C).

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
C22—H22...C11	1.03(3)	2,765	3.507	129.37
C32—H32...C11	0.99(4)	2,878	3.676	138.37
C25—H25...C12	0.94(2)	2,741	3.540	143.47
C22—H22...C12	1.03(3)	2,697	3.478	132.88
N21—H21...C12	1.03(4)	2,569	3.531	155.99
N21—H21...N11	1.03(4)	1.646	2,671	177.26
N21—H21...C18a	1.03(4)	2,623	3.551	150.37

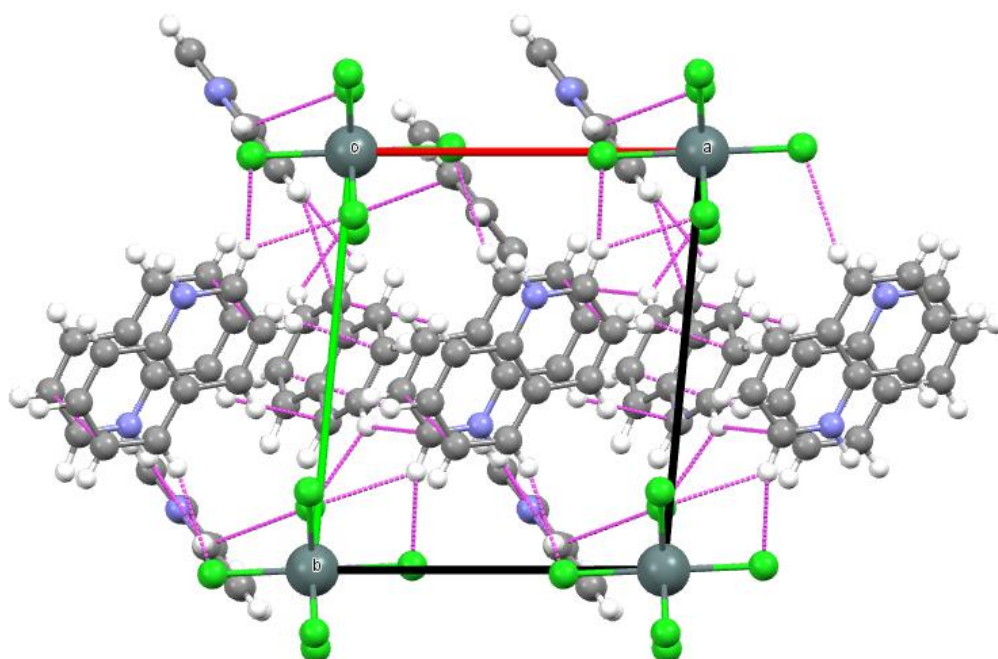


Figure IV-7: Liaisons hydrogènes intermoléculaires observées autour des cations du composé (C).

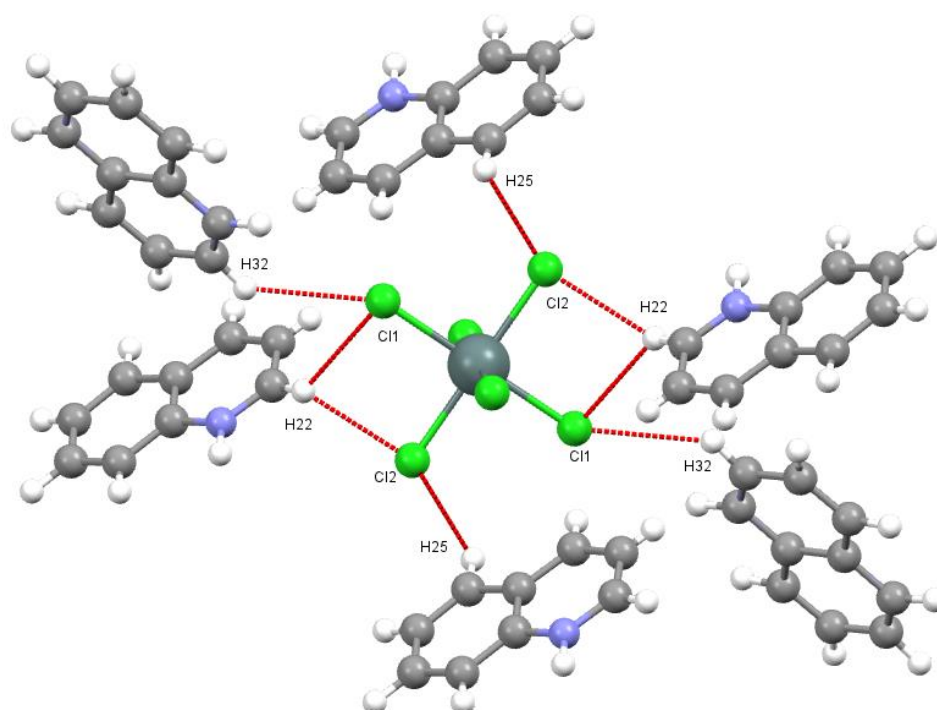


Figure IV-7-a : Liaisons hydrogènes autour des anions

IV-8- Analyse de la surface Hirshfeld

La représentation de la SH de l'unité asymétrique du composé (B) permet de mettre en évidence les liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires dans la structure

cristalline [3]. La SH en modes d_{norm} générée à l'aide du programme Crystal Explorer [4] est illustrée dans la figure IV-8. Les tâches rouges correspondent aux contacts rapprochés Cl...H/H...Cl qui contribuent de façon importante à la SH totale (36,4%) suite à la présence de liaisons hydrogène modérées et faibles de type N-H...Cl et C-H...Cl (figure IV-10.a).

En ce qui concerne les zones blanches, elles marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme des rayons de Van Der Waals des atomes considérés. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.

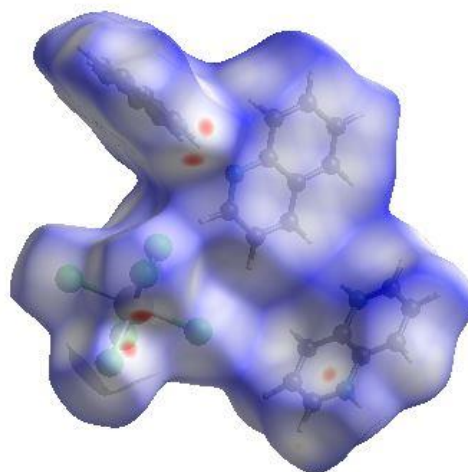


Figure IV-8: Surface Hirshfeld en mode d_{norm} du composé (C).

Les empreintes digitales 2D de la SH de la structure étudié permettent de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés [5] la figure IV-9 illustre l'empreinte 2D de la totalité des contacts contribuant à la SH.

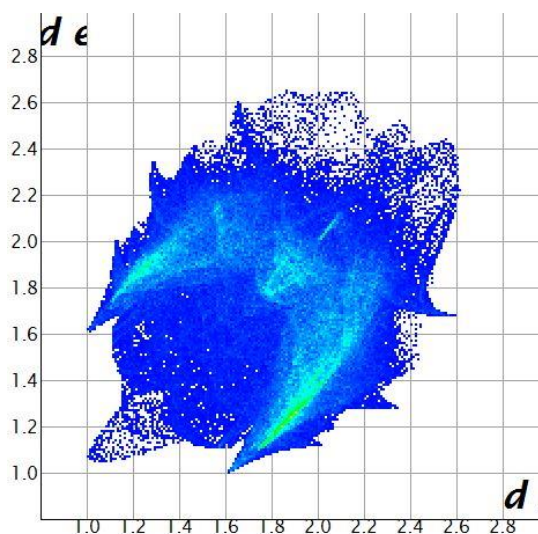
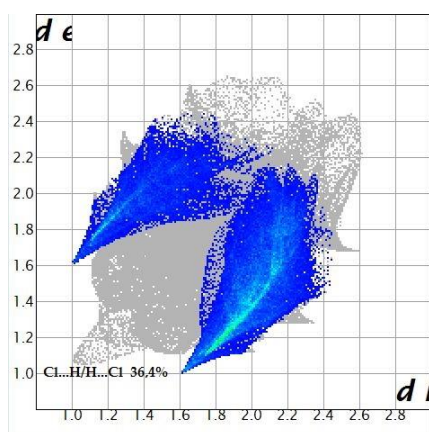


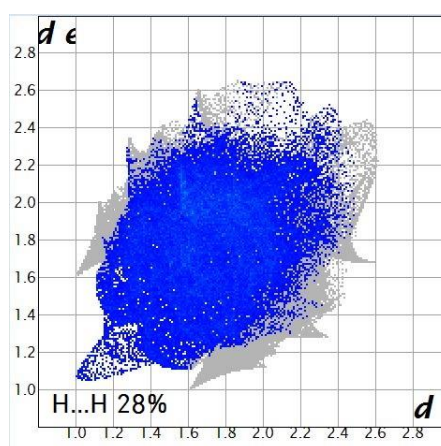
Figure IV-9: Empreinte digitale bidimensionnelle totale du composé (C)

Le graphique représenté dans la figure IV-10.b illustre l'empreinte 2D des points (**di**, **de**) associés aux atomes d'hydrogène. Il est caractérisé par une extrémité qui pointe vers l'origine selon la diagonale et qui correspond à des contacts rapprochés de type H...H au sein du composé étudié. Ces contacts représentent 28% de la totalité des contacts intermoléculaires.

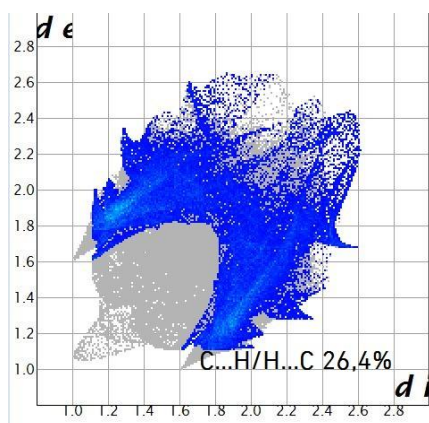
De plus, la décomposition de l'empreinte digitale 2D montre aussi d'autres contacts à savoir : C...H/H...C (26,4%, figure IV-10.c), C...C (4,9%, figure IV-10.d), H...N/N...H (3%, figure IV-10.e), Cl...Cl (0,4%, figure IV-10.f), Cl...C/C...Cl (0,4%, figure IV-10.g) et C...N/N...C (0,5%, figure IV-10.h).



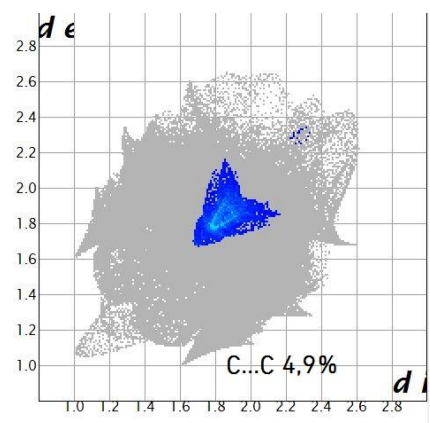
a



b



c



d

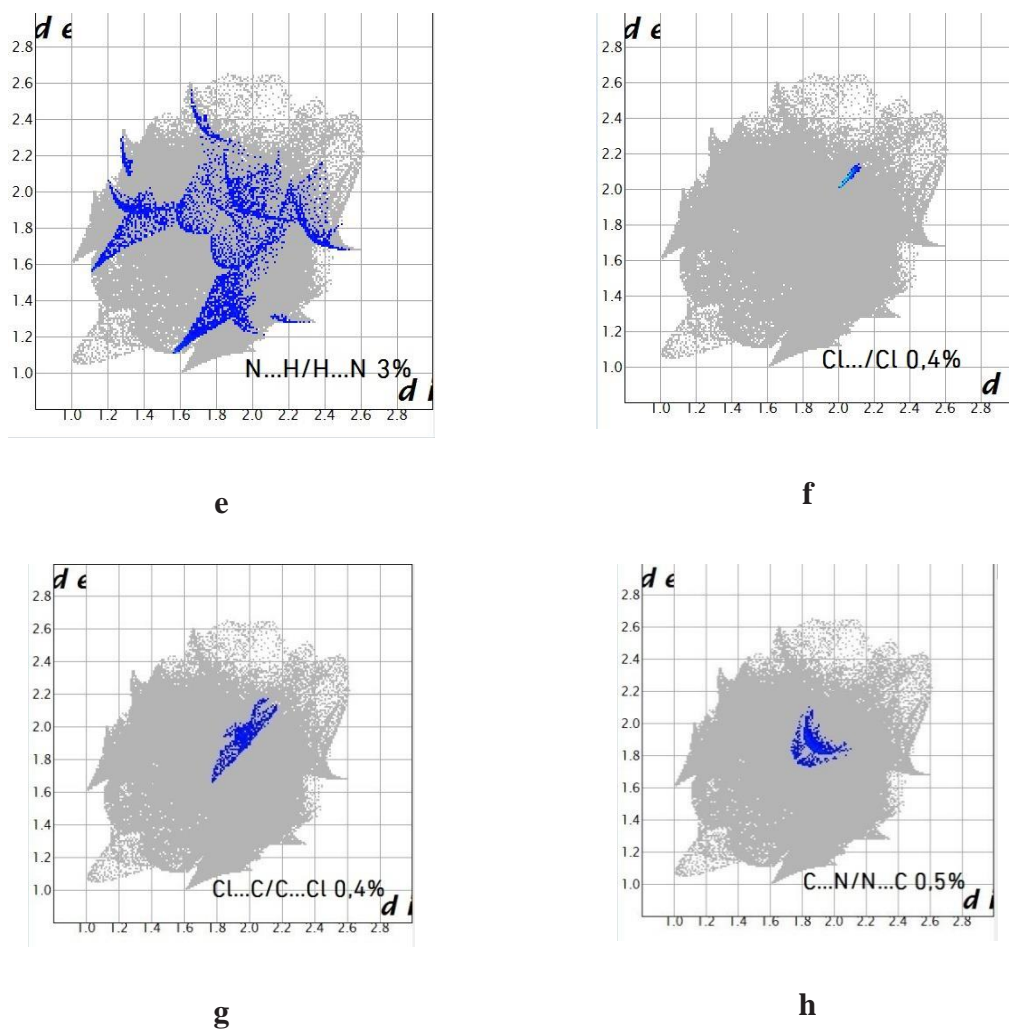


Figure IV-10 : Empreintes digitales décomposées du composé (C)

Bibliographie

- [1]: Effendy, Petter C. Junk^{a,c,d*}, Cameron J. Kepert^{a,e}, Lance M. Louis, Travis C. Morien^a, Brian W. Skelton^a, et Allan H. White^a *Anorg. Allg. Chem.* (2006), 1312-1325
- [2]: Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* B58, 389-397.
- [3] Spackman & McKinnon, (2002); Spackman & Jayatilaka, (2009)
- [4]: Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012) *Crystal Explorer* Université de Western Australia
- [5]: Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., McKinnon, J. J. Spackman, M. A. & Wilson, C. C. (2007). *CrystEngComm*, 9, 648–652.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion Générale

Dans ce travail, trois composés à base d'hexachlorure d'étain et de matrices organiques ont été structuralement étudiés avec objectif principal leur étude cristallographique et l'analyse de leurs interactions intermoléculaires.

Le premier composé, le bis (4-acétylanilinium) hexachlorostannate(IV), se distingue par une unité asymétrique formée de deux matrices organiques protonées, à savoir le 4-acétylanilinium et d'un anion minéral d'hexachlorure d'étain. Il cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/c$ du système monoclinique. Son édifice cristallin peut être décrit comme une alternance de chaînes cationiques et anioniques qui se développent le long des deux axes a et c . Sa structure est stabilisée par des liaisons hydrogène modérées de type N-H...O et N-H...Cl formées entre les cations et les anions. L'analyse de la surface Hirshfeld établie autour de cette molécule a montré qu'elle contient principalement les contacts intermoléculaires suivants : Cl...H/H...Cl, H...H, O...H/H...O, C...H/H...C, O...C/C...O, Cl...Cl, Cl...C/C...Cl et C...C.

Le deuxième composé, le bis (2-méthylquinolinium) hexachloridostannate (IV), cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $C2/c$ du système monoclinique. La structure de ce composé est formée d'une matrice organique protonée, à savoir le 2-méthylquinolinium, et de la moitié de l'entité anionique d'hexachlorure d'étain. Son réseau cristallin peut être alors décrit à partir d'une alternance de cations et d'anions le long de l'axe b , en formant ainsi des couches cationiques et anioniques parallèlement à la direction [100]. Le composé étudié présente des liaisons hydrogène de type N—H...Cl et également de type C—H...Cl, observées entre cations et anions. La décomposition de l'empreinte digitale 2D, obtenue en effectuant une analyse de la surface Hirshfeld, a montré la présence des contacts intermoléculaires Cl...H/H...Cl, H...H, C...H/H...C, C...C, H...N/N...H, Cl...Cl, Cl...C/C...Cl et C...N/N...C.

Le troisième composé est le bis (quinolinium) hexachloridostannate (IV) tris (quinoline), qui cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $P-1$ du système triclinique. L'unité asymétrique de ce composé est formée d'une matrice organique protonée, de deux molécules de quinolinium, une molécule neutre de quinoline et de la moitié de l'entité anionique d'hexachlorure d'étain. Le réseau cristallin de ce composé peut être alors décrit à partir d'une alternance de cations et de molécules neutres le long de l'axe c , en formant ainsi des couches organiques séparées suivant l'axe a par des anions situés aux sommets de la maille. Le composé étudié présente des liaisons hydrogène de type C—H...Cl, N—H...N et N—H...C. en plus de

la présence de contacts dominants de type Cl...H/H...Cl et H...H dans la structure du composé étudié, la décomposition de l’empreinte digitale 2D a montré l’existence d’autres contacts à savoir : C...H/H...C, C...C, H...N/N...H, Cl...Cl, Cl...C/C...Cl et C...N/N...C.

ANNEXES

Annexes de Chapitre II

Tableau 1. Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement du composé (A).

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	(C ₈ H ₁₀ NO) ₂ [SnCl ₆]
M _r	603.73
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, P2 ₁ /c
Température (K)	298
a,b,c (Å)	7.2540 (8), 12.6481 (13), 24.438 (2)
β (°)	93.991 (1)
V (Å ³)	2236.7 (4)
Z	4
Type du rayonnement	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	1,87
Taille du cristal (mm)	0.48 × 0.44 × 0.43
<i>Collecte des données</i>	
<i>Diffractomètre</i>	Bruker SMART CCD
<i>Correction d'absorption</i>	multi-scan (SADABS; Sheldrick, 1996)
<i>T_{min}, T_{max}</i>	0.467 ; 0,500
<i>No. de réflexions mesurées, indépendantes et observées [I > 2σ(I)]</i>	10422, 3929, 2996
<i>R_{int}</i>	0,058
<i>(sin θ/λ)_{max} (Å⁻¹)</i>	0,57

<i>Affinement</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,044
$wR(F^2)$	0,112
S	1,00
No. de réflexions	3929
No. de paramètres	248
traitement des atomes d'hydrogène	contraintes
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.84, -0.83

Tableau 2. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes du composé (A).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
Sn1	0.26788 (5)	0.33553 (3)	0.392680 (15)	0.02996 (14)
Cl1	0.2381 (3)	0.19836 (12)	0.46029 (6)	0.0541 (5)
Cl2	0.2941 (3)	0.47370 (13)	0.32429 (7)	0.0631 (5)
Cl3	0.0010 (2)	0.26670 (12)	0.33926 (7)	0.0492 (4)
Cl4	0.4656 (3)	0.22042 (16)	0.34441 (7)	0.0645 (5)
Cl5	0.5344 (3)	0.40331 (15)	0.44385 (9)	0.0763 (6)
Cl6	0.0643 (3)	0.44692 (15)	0.43985 (8)	0.0706 (6)
N1	0.7808 (7)	0.3221 (4)	-0.04410 (19)	0.0425 (12)
H1A	0.8949	0.3038	-0.0516	0.064*
H1B	0.7532	0.3847	-0.0591	0.064*
H1C	0.7011	0.2739	-0.0578	0.064*
O1	0.7432 (7)	0.4341 (3)	0.21126 (18)	0.0580 (13)
C1	0.7034 (9)	0.2499 (5)	0.2194 (2)	0.0438 (15)
H1D	0.6742	0.2672	0.2560	0.066*
H1E	0.8139	0.2079	0.2207	0.066*
H1F	0.6032	0.2106	0.2015	0.066*
C2	0.7326 (8)	0.3483 (5)	0.1884 (2)	0.0367 (14)

C3	0.7471 (8)	0.3413 (4)	0.1275 (2)	0.0311 (12)
C4	0.7306 (9)	0.4318 (4)	0.0953 (2)	0.0418 (15)
H4	0.7124	0.4969	0.1117	0.050*
C5	0.7409 (9)	0.4261 (4)	0.0395 (2)	0.0409 (15)
H5	0.7288	0.4865	0.0179	0.0409 (15)
C6	0.7697 (8)	0.3287 (4)	0.0163 (2)	0.0323 (13)
C7	0.7890 (8)	0.2386 (4)	0.0465 (2)	0.0357 (14)
H7	0.8114	0.1742	0.0298	0.043*
C8	0.7747 (8)	0.2445 (4)	0.1024 (2)	0.0352 (13)
H8	0.7836	0.1833	0.1235	0.042*
N2	0.2441 (7)	-0.0116 (4)	0.1716 (2)	0.0435 (13)
H2A	0.2336	-0.0262	0.2069	0.065*
H2B	0.3501	-0.0378	0.1612	0.065*
H2C	0.1501	-0.0406	0.1515	0.065*
O2	0.2530 (7)	0.4680 (3)	0.08980 (18)	0.0539 (12)
C9	0.2098 (11)	0.5103 (5)	0.1816 (3)	0.060 (2)
H9A	0.2172	0.5817	0.1685	0.091*
H9B	0.3052	0.4986	0.2102	0.091*
H9C	0.0912	0.4990	0.1957	0.091*
C10	0.2339 (8)	0.4365 (4)	0.1361 (3)	0.0367 (14)
C11	0.2402 (7)	0.3190 (4)	0.1471 (2)	0.0291 (12)
C12	0.2097 (8)	0.2773 (4)	0.1983 (2)	0.0334 (13)
H12	0.1874	0.3226	0.2271	0.040*
C13	0.2122 (8)	0.1688 (4)	0.2070 (2)	0.0361 (13)
H13	0.1942	0.1407	0.2414	0.043*
C14	0.2417 (7)	0.1046 (4)	0.1635 (2)	0.0309 (13)
C15	0.2731 (9)	0.1431 (4)	0.1123 (2)	0.0393 (15)
H15	0.2941	0.0973	0.0836	0.047*
C16	0.2725 (8)	0.2515 (4)	0.1044 (2)	0.0368 (14)
H16	0.2939	0.2790	0.0701	0.044*

Tableau 3. Facteurs d'agitation thermique anisotropes du composé (A)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sn1	0.0358 (2)	0.0256 (2)	0.0283 (2)	-0.00138 (17)	0.00080 (15)	0.00247 (16)
Cl1	0.0862 (13)	0.0402 (9)	0.0365 (9)	-0.0050 (8)	0.0079 (8)	0.0140 (7)
Cl2	0.0919 (14)	0.0452 (10)	0.0497 (10)	-0.0193 (9)	-0.0122 (9)	0.0256 (8)
Cl3	0.0447 (9)	0.0490 (9)	0.0523 (10)	-0.0104 (7)	-0.0098 (8)	-0.0073 (7)
Cl4	0.0585 (12)	0.0893 (14)	0.0474 (10)	0.0312 (10)	0.0165 (8)	-0.0046 (9)
Cl5	0.0737 (14)	0.0646 (12)	0.0854 (15)	-0.0219 (10)	-0.0323 (11)	0.0147 (10)
Cl6	0.0885 (15)	0.0613 (11)	0.0630 (12)	0.0274 (10)	0.0125 (11)	-0.0232 (9)
N1	0.056 (3)	0.042 (3)	0.030 (3)	0.005 (2)	0.003 (2)	0.001 (2)
N2	0.054 (3)	0.028 (3)	0.049 (3)	-0.003 (2)	0.006 (3)	-0.002 (2)
O1	0.100 (4)	0.038 (3)	0.036 (3)	-0.001 (2)	0.012 (2)	-0.010 (2)
O2	0.086 (4)	0.035 (2)	0.042 (3)	0.006 (2)	0.013 (2)	0.012 (2)
C1	0.051 (4)	0.050 (4)	0.031 (3)	-0.007 (3)	0.005 (3)	0.001 (3)
C2	0.036 (3)	0.045 (4)	0.029 (3)	0.005 (3)	0.002 (3)	0.003 (3)
C3	0.033 (3)	0.032 (3)	0.028 (3)	-0.002 (2)	-0.001 (2)	-0.005 (2)
C4	0.066 (4)	0.021 (3)	0.038 (4)	0.005 (3)	0.005 (3)	-0.006 (2)
C5	0.063 (4)	0.024 (3)	0.036 (3)	0.001 (3)	0.004 (3)	0.000 (2)
C6	0.037 (3)	0.034 (3)	0.025 (3)	0.000 (3)	0.003 (2)	-0.005 (2)
C7	0.048 (4)	0.021 (3)	0.038 (3)	0.003 (2)	0.004 (3)	-0.004 (2)
C8	0.043 (4)	0.033 (3)	0.029 (3)	0.001 (3)	-0.002 (3)	0.001 (2)
C9	0.097 (6)	0.025 (3)	0.061 (5)	0.004 (3)	0.018 (4)	0.006 (3)
C10	0.039 (4)	0.030 (3)	0.040 (4)	0.005 (3)	0.001 (3)	0.004 (3)
C11	0.030 (3)	0.027 (3)	0.030 (3)	-0.001 (2)	0.000 (2)	0.001 (2)
C12	0.042 (3)	0.027 (3)	0.032 (3)	-0.002 (2)	0.006 (3)	-0.004 (2)
C13	0.044 (4)	0.034 (3)	0.031 (3)	-0.006 (3)	0.006 (3)	0.001 (3)
C14	0.030 (3)	0.025 (3)	0.038 (3)	-0.003 (2)	0.002 (3)	0.003 (2)
C15	0.053 (4)	0.031 (3)	0.035 (3)	-0.002 (3)	0.007 (3)	-0.009 (2)
C16	0.049 (4)	0.033 (3)	0.029 (3)	-0.001 (3)	0.006 (3)	0.003 (2)

Tableau 4. Longueurs des liaisons (Å) au sein du complexe (A)

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
Sn1—Cl5	2.3873 (18)	C4—C5	1.373 (8)
Sn1—Cl6	2.3938 (17)	C4—H4	0.93
Sn1—Cl4	2.4090 (17)	C5—C6	1.378 (7)
Sn1—Cl1	2.4158 (15)	C5—H5	0.93
Sn1—Cl3	2.4206 (15)	C6—C7	1.360 (7)
Sn1—Cl2	2.4346 (15)	C7—C8	1.379 (8)
N1—C6	1.486 (7)	C7—H7	0.93
N1—H1A	0.89	C8—H8	0.93
N1—H1B	0.89	C9—C10	1.471 (9)
N1—H1C	0.89	C9—H9A	0.96
N2—C14	1.482 (7)	C9—H9B	0.96
N2—H2A	0.89	C9—H9C	0.96
N2—H2B	0.89	C10—C11	1.509 (7)
N2—H2C	0.89	C11—C16	1.381 (8)
O1—C2	1.220 (7)	C11—C12	1.390 (8)
O2—C10	1.217 (7)	C12—C13	1.389 (7)
C1—C2	1.480 (8)	C12—H12	0.93
C1—H1D	0.96	C13—C14	1.365 (8)
C1—H1E	0.96	C13—H13	0.93
C1—H1F	0.96	C14—C15	1.378 (8)
C2—C3	1.502 (8)	C15—C16	1.384 (8)
C3—C4	1.389 (8)	C15—H15	0.93
C3—C8	1.390 (7)	C16—H16	0.93

Tableau 5. Angles de liaison (°) autour du composé (A)

Angle	Valeur	Angle	Valeur
C15—Sn1—Cl6	92.32 (8)	C3—C4—H4	119.6
C15—Sn1—Cl4	89.17 (8)	C4—C5—C6	118.4 (5)
C16—Sn1—Cl4	178.43 (8)	C4—C5—H5	120.8
C15—Sn1—Cl1	90.42 (7)	C6—C5—H5	120.8
C16—Sn1—Cl1	90.34 (7)	C7—C6—C5	122.5 (5)
C14—Sn1—Cl1	89.16 (7)	C7—C6—N1	118.8 (5)
C15—Sn1—Cl3	178.91 (8)	C5—C6—N1	118.6 (5)
C16—Sn1—Cl3	88.53 (7)	C6—C7—C8	118.7 (5)
C14—Sn1—Cl3	89.98 (7)	C6—C7—H7	120.6
C11—Sn1—Cl3	90.25 (6)	C8—C7—H7	120.6
C15—Sn1—Cl2	90.16 (7)	C7—C8—C3	120.5 (5)
C16—Sn1—Cl2	89.33 (7)	C7—C8—H8	119.7
C14—Sn1—Cl2	91.16 (7)	C3—C8—H8	119.7
C11—Sn1—Cl2	179.35 (7)	C10—C9—H9A	109.5
C13—Sn1—Cl2	89.18 (6)	C10—C9—H9B	109.5
C6—N1—H1A	109.5	H9A—C9—H9B	109.5
C6—N1—H1B	109.5	C10—C9—H9C	109.5
H1A—N1—H1B	109.5	H9A—C9—H9C	109.5
C6—N1—H1C	109.5	H9B—C9—H9C	109.5
H1A—N1—H1C	109.5	O2—C10—C9	121.4 (5)
H1B—N1—H1C	109.5	O2—C10—C11	118.9 (5)
C14—N2—H2A	109.5	C9—C10—C11	119.7 (5)
C14—N2—H2B	109.5	C16—C11—C12	119.4 (5)
H2A—N2—H2B	109.5	C16—C11—C10	118.7 (5)
C14—N2—H2C	109.5	C12—C11—C10	121.9 (5)
H2A—N2—H2C	109.5	C13—C12—C11	120.8 (5)

H2B—N2—H2C	109.5	C13—C12—H12	119.6
C2—C1—H1D	109.5	C11—C12—H12	119.6
C2—C1—H1E	109.5	C14—C13—C12	118.1 (5)
H1D—C1—H1E	109.5	C14—C13—H13	121.0
C2—C1—H1F	109.5	C12—C13—H13	121.0
H1D—C1—H1F	109.5	C13—C14—C15	122.8 (5)
H1E—C1—H1F	109.5	C13—C14—N2	119.2 (5)
O1—C2—C1	121.4 (5)	C15—C14—N2	118.0 (5)
O1—C2—C3	120.0 (5)	C14—C15—C16	118.5 (5)
C1—C2—C3	118.6 (5)	C14—C15—H15	120.7
C4—C3—C8	119.0 (5)	C16—C15—H15	120.7
C4—C3—C2	120.3 (5)	C11—C16—C15	120.5 (5)
C8—C3—C2	120.8 (5)	C11—C16—H16	119.8
C5—C4—C3	120.7 (5)	C15—C16—H16	119.8
C5—C4—H4	119.6		

Tableau 6. Liaisons hydrogène du composé (A)

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
N2—H2A...O1 ⁱ	0.89	2.06	2.939 (7)	170
N1—H1B...O2 ⁱⁱ	0.89	2.01	2.884 (6)	168
N1—H1A...C11 ⁱⁱⁱ	0.89	2.49	3.322 (6)	156
N2—H2B...C12 ⁱ	0.89	2.59	3.350 (6)	144
N2—H2C...C13 ^{iv}	0.89	2.69	3.321 (5)	129
N1—H1C...C15 ^v	0.89	2.55	3.367 (5)	153
N2—H2C...C16 ^{iv}	0.89	2.64	3.442 (5)	151

Tableau 1. Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement du composé (B).

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	2(C ₁₀ H ₁₀ N)·Cl ₆ Sn
M _r	619.82
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinic, C2/c
Température (K)	150
a,b,c (Å)	16.244 (3) , 17.788 (3) , 8.453 (1)
β (°)	106.747 (3)
V (Å ³)	2338.9 (6)
Z	4
Type de rayonnement	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	1.79
θ (°)	3.2–26.6
Taille du cristal (mm)	0.1 × 0.08 × 0.05
Forme, couleur du cristal	Prism, colourless
<i>Collecte des données</i>	
<i>Diffractomètre</i>	Bruker SMART CCD
<i>Correction d'absorption</i>	multi-scan (SADABS; Sheldrick, 1996)
<i>T_{min}, T_{max}</i>	0.71; 0.83
<i>No. de réflexions mesurées, indépendantes et observées [I > 2σ(I)]</i>	18210, 4684, 3453
<i>R_{int}</i>	0.045

<i>Affinement</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.032
$wR(F^2)$	0.029
S	0.96
No. de réflexions	3453
No. de paramètres	172
traitement des atomes d'hydrogène	All H-atom parameters refined
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	1.78, -0.80

Tableau 2. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes du composé (B).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
Sn	0.00000	0.280684 (11)	0.25000	0.01516 (8)
C11	0.15748 (3)	0.27827 (3)	0.35641 (7)	0.0234 (2)
C12	-0.00232 (3)	0.37851 (3)	0.44659 (7)	0.0247 (2)
C13	0.00999 (3)	0.18574 (3)	0.05070 (7)	0.0238 (2)
N1	0.24779 (13)	0.12256 (11)	0.2709 (2)	0.0228 (9)
C2	0.31643 (14)	0.12906 (12)	0.2159 (3)	0.0231 (10)
C21	0.3473 (2)	0.20574 (14)	0.1915 (4)	0.0323 (12)
C3	0.35617 (15)	0.06302 (13)	0.1847 (3)	0.0239 (10)
C4	0.32445 (15)	-0.00584 (13)	0.2081 (3)	0.0226 (10)
C4a	0.25072 (13)	-0.01163 (12)	0.2652 (3)	0.0207 (9)
C5	0.21349 (16)	-0.08085 (13)	0.2899 (3)	0.0263 (10)
C6	0.14197 (16)	-0.08190 (14)	0.3442 (3)	0.0291 (11)
C7	0.10537 (15)	-0.01462 (15)	0.3779 (3)	0.0296 (11)
C8	0.13926 (15)	0.05345 (14)	0.3549 (3)	0.0253 (10)
C8a	0.21221 (14)	0.05534 (12)	0.2979 (3)	0.0200 (9)
H1	0.2301 (17)	0.1595 (16)	0.291 (3)	0.035 (8)*

H21a	0.390 (2)	0.2210 (18)	0.282 (5)	0.072 (12)*
H21b	0.304 (2)	0.243 (2)	0.175 (4)	0.070 (11)*
H21c	0.368 (2)	0.2063 (18)	0.101 (5)	0.065 (11)*
H3	0.4039 (16)	0.0687 (14)	0.149 (3)	0.029 (7)*
H4	0.3512 (16)	-0.0496 (14)	0.187 (3)	0.035 (7)*
H5	0.2355 (16)	-0.1251 (14)	0.259 (3)	0.030 (7)*
H6	0.118 (2)	-0.1279 (17)	0.363 (4)	0.054 (9)*
H7	0.0531 (16)	-0.0151 (14)	0.415 (3)	0.031 (7)*
H8	0.1188 (16)	0.0925 (15)	0.374 (3)	0.031 (7)*

Tableau 3. Facteurs d'agitation thermique anisotropes du composé (B)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sn	0.01433 (9)	0.01403 (9)	0.01810 (10)	0.00000	0.00626 (7)	0.00000
C11	0.0144 (2)	0.0199 (2)	0.0345 (3)	0.0007 (2)	0.0049 (2)	-0.0012 (2)
C12	0.0293 (3)	0.0216 (3)	0.0234 (3)	0.0040 (2)	0.0079 (2)	-0.0051 (2)
C13	0.0301 (3)	0.0199 (3)	0.0252 (3)	-0.0018 (2)	0.0140 (2)	-0.0054 (2)
N1	0.0302 (10)	0.0151 (9)	0.0230 (9)	0.0052 (7)	0.0076 (8)	-0.0017 (7)
C2	0.0258 (11)	0.0222 (11)	0.0185 (10)	-0.0022 (9)	0.0022 (8)	0.0000 (8)
C21	0.0390 (15)	0.0227 (13)	0.0345 (14)	-0.0055 (10)	0.0092 (12)	0.0015 (10)
C3	0.0221 (11)	0.0254 (12)	0.0252 (11)	-0.0003 (9)	0.0083 (9)	0.0001 (9)
C4	0.0239 (11)	0.0217 (11)	0.0223 (11)	0.0053 (9)	0.0066 (8)	-0.0012 (8)
C4a	0.0219 (10)	0.0197 (10)	0.0192 (10)	0.0018 (8)	0.0040 (8)	0.0018 (8)
C5	0.0304 (12)	0.0195 (11)	0.0291 (12)	0.0009 (9)	0.0089 (10)	-0.0002 (9)
C6	0.0313 (13)	0.0254 (12)	0.0313 (13)	-0.0051 (10)	0.0100 (10)	0.0035 (10)
C7	0.0238 (12)	0.0393 (14)	0.0274 (12)	0.0021 (10)	0.0098 (10)	0.0045 (10)
C8	0.0250 (11)	0.0247 (12)	0.0272 (12)	0.0084 (9)	0.0090 (9)	0.0003 (9)
C8a	0.0215 (10)	0.0203 (10)	0.0170 (10)	0.0028 (8)	0.0036 (8)	0.0005 (8)

Tableau 4. Longueurs des liaisons (Å) au sein du complexe (B)

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
---------	----------	---------	----------

Sn—Cl1	2.4553 (6)	C3—C4	1.365 (3)
Sn—Cl2	2.4139 (6)	C3—H3	0.92 (3)
Sn—Cl3	2.4237 (6)	C4—C4a	1.418 (4)
Sn—Cl1 ⁱ	2.4553 (6)	C4—H4	0.93 (3)
Sn—Cl2 ⁱ	2.4139 (6)	C4a—C5	1.414 (3)
Sn—Cl3 ⁱ	2.4237 (6)	C4a—C8a	1.409 (3)
N1—C2	1.331 (3)	C5—C6	1.367 (4)
N1—C8a	1.376 (3)	C5—H5	0.93 (3)
N1—H1	0.76 (3)	C6—C7	1.402 (4)
C2—C21	1.488 (4)	C6—H6	0.94 (3)
C2—C3	1.402 (3)	C7—C8	1.367 (4)
C21—H21a	0.91 (3)	C7—H7	0.99 (3)
C21—H21b	0.94 (4)	C8—C8a	1.402 (4)
C21—H21c	0.92 (4)	C8—H8	0.81 (3)

Tableau 5. Angles de liaison (°) autour du composé (B)

Angle	Valeur	Angle	Valeur
Cl1—Sn—Cl2	88.950 (19)	H21b—C21—H21c	108 (3)
Cl1—Sn—Cl3	88.345 (19)	C2—C3—C4	120.7 (2)
Cl1—Sn—Cl1 ⁱ	178.000 (18)	C2—C3—H3	116.7 (16)
Cl1—Sn—Cl2 ⁱ	92.492 (19)	C4—C3—H3	122.6 (16)
Cl1—Sn—Cl3 ⁱ	90.26 (2)	C3—C4—C4a	120.4 (2)
Cl2—Sn—Cl3	176.63 (2)	C3—C4—H4	120.3 (17)
Cl2—Sn—Cl1 ⁱ	92.49 (2)	C4a—C4—H4	119.3 (17)
Cl2—Sn—Cl2 ⁱ	87.75 (2)	C4—C4a—C5	123.6 (2)
Cl2—Sn—Cl3 ⁱ	90.36 (2)	C4—C4a—C8a	118.1 (2)
Cl3—Sn—Cl1 ⁱ	90.261 (18)	C5—C4a—C8a	118.3 (2)
Cl3—Sn—Cl2 ⁱ	90.36 (2)	C4a—C5—C6	120.2 (2)
Cl3—Sn—Cl3 ⁱ	91.66 (2)	C4a—C5—H5	118.5 (17)
Cl1 ⁱ —Sn—Cl2 ⁱ	88.950 (19)	C6—C5—H5	121.1 (17)
Cl1 ⁱ —Sn—Cl3 ⁱ	88.34 (2)	C5—C6—C7	120.5 (2)

Cl2 ⁱ —Sn—Cl3 ⁱ	176.63 (2)	C5—C6—H6	120 (2)
C2—N1—C8a	124.6 (2)	C7—C6—H6	119 (2)
C2—N1—H1	114 (2)	C6—C7—C8	121.1 (3)
C8a—N1—H1	121 (2)	C6—C7—H7	120.8 (15)
N1—C2—C21	118.5 (2)	C8—C7—H7	118.1 (15)
N1—C2—C3	118.1 (2)	C7—C8—C8a	119.0 (2)
C21—C2—C3	123.4 (2)	C7—C8—H8	122 (2)
C2—C21—H21a	111 (2)	C8a—C8—H8	119 (2)
C2—C21—H21b	113 (2)	N1—C8a—C4a	118.1 (2)
C2—C21—H21c	110 (2)	N1—C8a—C8	121.0 (2)
H21a—C21—H21b	105 (3)	C4a—C8a—C8	120.9 (2)
H21a—C21—H21c	109 (4)		

Symétrie code: (i) $-x, y, -z+1/2$.

Annexes de Chapitre VI

Tableau 1. Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement du composé (C).

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	3(C ₉ H ₇ N)·2(C ₉ H ₈ N)·Cl ₆ Sn
M _r	979.25
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinic, <i>P</i> ⁻ 1
Température (K)	150
a,b,c (Å)	8.7160 (11) , 10.2490 (13) , 12.1930 (15)
α, β, γ (°)	93.439 (2), 101.193 (2), 94.538 (2)
V (Å ³)	1062.0 (2)
Z	1
Type de rayonnement	Mo Kα
λ (Å)	0.71073
μ (mm ⁻¹)	1.02
θ (°)	3.2–26.6
Paramètres de cristal (mm)	0.4 × 0.33 × 0.04
cristal	Plate, colourless
F(000)	494
D _x (Mg m ⁻³)	1.531
<i>Collecte des données</i>	
<i>Diffractomètre</i>	Bruker SMART CCD
<i>Correction d'absorption</i>	multi-scan (SADABS; Sheldrick, 1996)

T_{min}, T_{max}	0.75; 0.86
<i>No. de réflexions mesurées, indépendantes et observées</i> [$I > 2\sigma(I)$]	10388, 5148, 4189
R_{int}	0.020
h, k, l	-11→11, -14→13, -16→16
$\theta_{max}, \theta_{min}$ (°)	29.1, 1.7
Affinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.031
$wR(F^2)$	0.035
S	1.04
<i>No. de réflexions</i>	4189
<i>No. de paramètres</i>	335
<i>Traitement des atomes d'hydrogène</i>	All H-atom parameters refined
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	1.20, -0.53

Tableau 2. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes du composé (C).

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Sn	0.00000	1.00000	1.00000	0.03195 (12)
Cl1	-0.02244 (7)	0.84928 (5)	1.14520 (5)	0.0380 (3)
Cl2	0.28334 (7)	0.99009 (5)	1.03470 (5)	0.0384 (3)
Cl3	-0.03035 (7)	0.81304 (5)	0.86316 (5)	0.0383 (3)
N11	0.3971 (2)	1.1458 (2)	0.68605 (16)	0.0361 (10)
C12	0.3077 (3)	1.0577 (3)	0.7252 (2)	0.0417 (13)
C13	0.2053 (4)	0.9619 (3)	0.6566 (3)	0.0497 (15)
C14	0.1974 (4)	0.9590 (3)	0.5440 (3)	0.0515 (15)

C14a	0.2905 (3)	1.0495 (3)	0.4980 (2)	0.0420 (12)
C15	0.2888 (4)	1.0533 (4)	0.3817 (2)	0.0559 (16)
C16	0.3826 (4)	1.1437 (4)	0.3437 (3)	0.0625 (18)
C17	0.4829 (4)	1.2374 (4)	0.4187 (3)	0.0586 (17)
C18	0.4875 (3)	1.2386 (3)	0.5311 (2)	0.0439 (13)
C18a	0.3918 (3)	1.1446 (2)	0.5723 (2)	0.0353 (11)
N21	0.5607 (2)	1.3452 (2)	0.82072 (17)	0.0349 (10)
C22	0.6999 (3)	1.3267 (3)	0.8789 (2)	0.0453 (13)
C23	0.7929 (4)	1.4256 (3)	0.9489 (3)	0.0511 (15)
C24	0.7393 (3)	1.5458 (3)	0.9598 (2)	0.0446 (13)
C24a	0.5894 (3)	1.5686 (2)	0.9001 (2)	0.0343 (11)
C25	0.5220 (3)	1.6895 (3)	0.9088 (2)	0.0426 (13)
C26	0.3751 (4)	1.7031 (3)	0.8501 (3)	0.0484 (14)
C27	0.2896 (3)	1.5993 (3)	0.7797 (2)	0.0470 (14)
C28	0.3505 (3)	1.4811 (3)	0.7688 (2)	0.0399 (12)
C28a	0.5002 (3)	1.4648 (2)	0.82910 (19)	0.0315 (10)
N31	-0.0034 (3)	0.3560 (2)	0.5860 (2)	0.0433 (12)
C31	-0.0034 (3)	0.3560 (2)	0.5860 (2)	0.0433 (12)
C32	-0.0886 (3)	0.4006 (3)	0.6575 (2)	0.0498 (14)
C33	-0.1482 (4)	0.5238 (3)	0.6538 (2)	0.0521 (15)
C34	-0.1190 (3)	0.6048 (3)	0.5744 (2)	0.0465 (14)
C34a	0.0289 (3)	0.4371 (2)	0.5040 (2)	0.0358 (11)
H12	0.319 (3)	1.062 (3)	0.799 (2)	0.057 (9)*
H13	0.145 (3)	0.906 (3)	0.685 (2)	0.043 (7)*
H14	0.133 (4)	0.902 (3)	0.499 (3)	0.065 (10)*
H15	0.220 (4)	0.998 (3)	0.333 (3)	0.061 (10)*
H16	0.382 (5)	1.147 (4)	0.260 (4)	0.116 (14)*
H17	0.552 (4)	1.304 (3)	0.392 (3)	0.068 (10)*
H18	0.550 (3)	1.300 (3)	0.580 (2)	0.044 (8)*
H21	0.498 (5)	1.267 (4)	0.771 (4)	0.141 (18)*
H22	0.730 (3)	1.234 (3)	0.861 (2)	0.049 (8)*

H23	0.880 (3)	1.411 (3)	0.981 (2)	0.051 (9)*
H24	0.796 (4)	1.615 (3)	1.008 (3)	0.069 (10)*
H25	0.587 (3)	1.756 (2)	0.956 (2)	0.036 (7)*
H26	0.332 (3)	1.782 (3)	0.857 (2)	0.049 (8)*
H27	0.179 (4)	1.614 (3)	0.737 (3)	0.075 (10)*
H28	0.292 (3)	1.412 (3)	0.731 (2)	0.048 (8)*
H31	0.045 (6)	0.266 (5)	0.590 (4)	0.044 (14)*
H32	-0.117 (4)	0.343 (3)	0.714 (3)	0.072 (10)*
H33	-0.207 (5)	0.541 (4)	0.711 (3)	0.109 (14)*
H34	-0.155 (3)	0.699 (3)	0.569 (2)	0.058 (9)*

Tableau 3. Facteurs d'agitation thermique anisotropes du composé (C)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sn	0.03430 (14)	0.02371 (12)	0.04341 (15)	0.00762 (9)	0.01845 (10)	0.00600 (9)
C11	0.0425 (3)	0.0302 (3)	0.0482 (4)	0.0093 (2)	0.0214 (3)	0.0118 (3)
C12	0.0332 (3)	0.0289 (3)	0.0577 (4)	0.0064 (2)	0.0182 (3)	0.0060 (3)
C13	0.0438 (3)	0.0274 (3)	0.0479 (4)	0.0068 (2)	0.0185 (3)	0.0011 (3)
N11	0.0450 (12)	0.0360 (11)	0.0329 (11)	0.0160 (9)	0.0156 (9)	0.0053 (9)
C12	0.0525 (16)	0.0413 (14)	0.0393 (15)	0.0172 (12)	0.0223 (13)	0.0068 (12)
C13	0.0484 (17)	0.0409 (15)	0.067 (2)	0.0080 (13)	0.0255 (15)	0.0113 (14)
C14	0.0456 (17)	0.0427 (16)	0.063 (2)	0.0115 (13)	0.0048 (15)	-0.0083 (15)
C14a	0.0461 (15)	0.0450 (15)	0.0376 (14)	0.0208 (12)	0.0088 (12)	0.0008 (12)
C15	0.063 (2)	0.069 (2)	0.0360 (16)	0.0327 (17)	0.0033 (15)	-0.0044 (15)
C16	0.076 (2)	0.089 (3)	0.0336 (16)	0.048 (2)	0.0190 (16)	0.0158 (17)
C17	0.063 (2)	0.074 (2)	0.0537 (19)	0.0311 (17)	0.0309 (16)	0.0299 (17)
C18	0.0459 (16)	0.0487 (16)	0.0433 (15)	0.0147 (13)	0.0172 (13)	0.0124 (13)
C18a	0.0411 (14)	0.0386 (13)	0.0317 (12)	0.0178 (11)	0.0137 (10)	0.0067 (10)
N21	0.0383 (12)	0.0327 (11)	0.0385 (11)	0.0105 (9)	0.0155 (9)	0.0065 (9)
C22	0.0407 (15)	0.0448 (16)	0.0575 (17)	0.0106 (12)	0.0194 (13)	0.0216 (14)
C23	0.0335 (15)	0.0542 (18)	0.066 (2)	0.0003 (13)	0.0062 (14)	0.0251 (15)
C24	0.0383 (15)	0.0509 (17)	0.0438 (15)	-0.0126 (13)	0.0113 (12)	0.0092 (13)

C24a	0.0377 (13)	0.0348 (13)	0.0330 (12)	-0.0021 (10)	0.0148 (10)	0.0055 (10)
C25	0.0540 (17)	0.0325 (13)	0.0451 (15)	-0.0045 (12)	0.0234 (13)	-0.0005 (12)
C26	0.0597 (19)	0.0344 (14)	0.0606 (18)	0.0147 (13)	0.0302 (15)	0.0068 (13)
C27	0.0442 (16)	0.0489 (16)	0.0521 (17)	0.0198 (13)	0.0128 (13)	0.0075 (13)
C28	0.0407 (14)	0.0383 (14)	0.0404 (14)	0.0086 (12)	0.0065 (12)	-0.0016 (12)
C28a	0.0365 (13)	0.0308 (12)	0.0315 (12)	0.0079 (10)	0.0145 (10)	0.0055 (10)
N31	0.0449 (14)	0.0396 (13)	0.0456 (14)	0.0057 (11)	0.0070 (11)	0.0102 (11)
C31	0.0449 (14)	0.0396 (13)	0.0456 (14)	0.0057 (11)	0.0070 (11)	0.0102 (11)
C32	0.0437 (16)	0.0577 (18)	0.0512 (17)	0.0044 (13)	0.0139 (13)	0.0156 (14)
C33	0.0524 (17)	0.068 (2)	0.0424 (16)	0.0175 (15)	0.0178 (14)	0.0106 (14)
C34	0.0463 (16)	0.0473 (16)	0.0458 (16)	0.0126 (13)	0.0062 (12)	0.0022 (13)
C34a	0.0365 (14)	0.0324 (13)	0.0348 (13)	0.0035 (10)	-0.0017 (11)	0.0016 (10)

Tableau 4. Longueurs des liaisons (Å) au sein du complexe (C)

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
Sn—Cl1	2.4440 (7)	C22—H22	1.03 (3)
Sn—Cl2	2.4346 (7)	C23—C24	1.360 (5)
Sn—Cl3	2.4270 (6)	C23—H23	0.82 (3)
Sn—Cl1	2.4440 (7)	C24—C24a	1.411 (4)
Sn—Cl2	2.4346 (7)	C24—H24	0.93 (3)
Sn—Cl3	2.4270 (6)	C24a—C25	1.419 (4)
N11—C12	1.317 (4)	C24a—C28a	1.408 (3)
N11—C18a	1.378 (3)	C25—C26	1.362 (4)
C12—C13	1.391 (4)	C25—H25	0.94 (2)
C12—H12	0.88 (3)	C26—C27	1.393 (4)
C13—C14	1.359 (5)	C26—H26	0.92 (3)
C13—H13	0.88 (3)	C27—C28	1.370 (4)
C14—C14a	1.399 (4)	C27—H27	1.03 (3)
C14—H14	0.86 (3)	C28—C28a	1.396 (3)
C14a—C15	1.417 (4)	C28—H28	0.89 (3)
C14a—C18a	1.413 (3)	N31—C32	1.333 (4)

C15—C16	1.349 (5)	N31—C34a	1.395 (4)
C15—H15	0.90 (3)	N31—H31	1.04 (5)
C16—C17	1.405 (4)	C31—C32	1.333 (4)
C16—H16	1.02 (5)	C31—C34a	1.395 (4)
C17—C18	1.363 (4)	C31—H31	1.04 (5)
C17—H17	0.98 (3)	C32—C33	1.403 (5)
C18—C18a	1.403 (4)	C32—H32	0.98 (3)
C18—H18	0.91 (2)	C33—C34	1.361 (4)
N21—C22	1.315 (3)	C33—H33	0.96 (4)
N21—C28a	1.378 (3)	C34—H34	1.04 (3)
N21—H21	1.03 (4)	C34—C34a	1.418 (4)
C22—C23	1.382 (4)	C34a—C34a	1.422 (3)

Tableau 5. Angles de liaison (°) autour du composé (C)

Angle	Valeur	Angle	Valeur
C11—Sn—Cl2	90.57 (2)	C23—C22—H22	126.3 (14)
C11—Sn—Cl3	89.30 (2)	C22—C23—C24	119.6 (3)
C11—Sn—Cl1	180.0000	C22—C23—H23	119 (2)
C11—Sn—Cl2	89.43 (2)	C24—C23—H23	122 (2)
C11—Sn—Cl3	90.70 (2)	C23—C24—C24a	119.9 (2)
C12—Sn—Cl3	89.34 (2)	C23—C24—H24	123 (2)
C12—Sn—Cl1	89.43 (2)	C24a—C24—H24	117 (2)
C12—Sn—Cl2	180.0000	C24—C24a—C25	123.8 (2)
C12—Sn—Cl3	90.66 (2)	C24—C24a—C28a	118.2 (2)
C13—Sn—Cl1	90.70 (2)	C25—C24a—C28a	118.0 (2)
C13—Sn—Cl2	90.66 (2)	C24a—C25—C26	120.4 (2)
C13—Sn—Cl3	180.0000	C24a—C25—H25	114.6 (16)
C11—Sn—Cl2	90.57 (2)	C26—C25—H25	125.0 (16)
C11—Sn—Cl3	89.30 (2)	C25—C26—C27	120.6 (3)
C12—Sn—Cl3	89.34 (2)	C25—C26—H26	119.5 (16)
C12—N11—C18a	119.7 (2)	C27—C26—H26	119.9 (16)

N11—C12—C13	123.0 (3)	C26—C27—C28	120.8 (3)
N11—C12—H12	115.2 (18)	C26—C27—H27	118.2 (17)
C13—C12—H12	121.8 (18)	C28—C27—H27	121.0 (17)
C12—C13—C14	118.5 (3)	C27—C28—C28a	119.4 (2)
C12—C13—H13	121.2 (16)	C27—C28—H28	121.1 (18)
C14—C13—H13	120.3 (16)	C28a—C28—H28	119.1 (18)
C13—C14—C14a	121.0 (3)	N21—C28a—C24a	119.5 (2)
C13—C14—H14	120 (2)	N21—C28a—C28	119.8 (2)
C14a—C14—H14	119 (2)	C24a—C28a—C28	120.7 (2)
C14—C14a—C15	124.4 (3)	C32—N31—C34a	117.9 (3)
C14—C14a—C18a	117.8 (2)	C32—N31—H31	124 (3)
C15—C14a—C18a	117.9 (3)	C34a—N31—H31	118 (3)
C14a—C15—C16	120.9 (3)	C32—C31—C34a	117.9 (3)
C14a—C15—H15	119 (2)	C32—C31—H31	124 (3)
C16—C15—H15	120 (2)	C34a—C31—H31	118 (3)
C15—C16—C17	120.5 (3)	N31—C32—C33	123.5 (3)
C15—C16—H16	121 (2)	N31—C32—H32	119 (2)
C17—C16—H16	118 (2)	C31—C32—C33	123.5 (3)
C16—C17—C18	120.7 (3)	C31—C32—H32	119 (2)
C16—C17—H17	121.6 (17)	C33—C32—H32	117 (2)
C18—C17—H17	117.7 (17)	C32—C33—C34	119.8 (3)
C17—C18—C18a	119.6 (3)	C32—C33—H33	113 (2)
C17—C18—H18	121.5 (19)	C34—C33—H33	127 (2)
C18a—C18—H18	118.9 (19)	C33—C34—H34	123.8 (18)
N11—C18a—C14a	120.1 (2)	C33—C34—C34a	119.3 (3)
N11—C18a—C18	119.5 (2)	H34—C34—C34a	116.9 (18)
C14a—C18a—C18	120.4 (2)	N31—C34a—C34	120.5 (2)
C22—N21—C28a	120.8 (2)	N31—C34a—C34a	121.0 (2)
C22—N21—H21	118 (3)	C31—C34a—C34	120.5 (2)
C28a—N21—H21	121 (3)	C31—C34a—C34a	121.0 (2)
N21—C22—C23	122.1 (3)	C34—C34a—C34a	118.5 (2)

N21—C22—H22	111.6 (14)		
-------------	------------	--	--

RESUME

Ce travail a été consacré à l'étude cristallographique de composés à base de chlorures d'étain avec des matrices organiques, pouvant présenter des propriétés intéressantes associées aux parties minérales et organiques. L'étude structurale des trois composés organiques-inorganiques, à savoir le bis (4-acétylanilinium) hexachloridostannate(IV), le bis (2-méthylquinolinium) hexachloridostannate(IV) et le bis (quinolinium) hexachloridostannate(IV) tris (quinoline), a été réalisée en utilisant la technique de la diffraction des rayons X sur monocristal. En outre, une étude quantitative des liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires présentes dans les empilements cristallins de ces composés en établissant les surfaces Hirshfeld venaient compléter cette étude cristallographique.

Mots Clé : étude cristallographique, DRX sur monocristal, interactions intermoléculaires, surfaces Hirshfeld

ABSTRACT

This work was devoted to the crystallo-chemical study of tin chloride-based compounds having organic matrices, which could be gifted with interesting properties associated to the mineral and organic moieties. The structural study of the three organic-inorganic compounds, namely bis (4-acetylanilinium) hexachloridostannate(IV), bis (2-méthylquinolinium) hexachloridostannate(IV) and bis (quinolinium) hexachloridostannate(IV) tris (quinoline), was carried out using the technique of single crystal X-ray diffraction. Furthermore, a complementary quantitative analysis of the hydrogen bonds and the intermolecular interactions stabilizing the crystal packing of these compounds was performed together with the crystallo-chemical study by establishing the Hirshfeld surface.

Key Words: crystallochemical study, XRD on single crystal, intermolecular interactions, Hirshfeld surfaces

ملخص

تم تخصيص هذا العمل لدراسة البنية البلورية الكيميائية لمركبات تعتمد على كلوريد القصدير مع المصفوفات العضوية , حيث ان هذه المركبات بإمكانها التمتع بخصائص مثيرة للاهتمام مرتبطة بالأجزاء المعدنية. الدراسة الهيكلية للثلاث المركبات العضوية-اللاعضوية , "ثنائي (4- أسيتيلانيوم) سداسي كلوريدوستانات " , "ثنائي (2- الهيكلية للثلاث المركبات العضوية-اللاعضوية , "ثنائي (4- أسيتيلانيوم) سداسي كلوريدوستانات " , "ثنائي (2-

ميثيلكينولينيوم) سداسي كلوريدوسنانات" و "ثنائي (الكينولينيوم) سداسي كلوريدوسنانات ثلاثي (كينولين)", أجريت باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية البلورية الأحادية. بالإضافة الى ذلك تم إجراء دراسة كمية للروابط الهيدروجينية و الروابط البين جزيئية المساهمة في استقرار البنية البلورية لهذه المركبات وذلك باستخدام مجسمات هيرشفالدي.

الكلمات المفتاحية: دراسة كيميائية بلورية ، XRD على بلورة أحادية ، تفاعلات بين الجزيئات ، أسطح

هيرشفالدي