

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

Université Constantine.1
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Magistère

Présenté par

M. lecheheb zohir

Pour obtenir le diplôme de Magistère en Chimie

Option : **inorganique**

Intitulé

Cristallochimie et interaction
Interatomique des composés hybrides à base
des chlorures

Soutenu le :19-03-2014

Devant le jury composé de

| | | |
|--------------------------------|---|-------------------|
| M.H.MERAZIG | Professeur, Université de Constantine 1 | Président |
| M.S.BOUACIDA | M.C.A, Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi | Rapporteur |
| M.C.BOUDAREN | Professeur, Université de Constantine 1 | Examineur |
| M^{me}.F.BERRAH | Professeur, Université de Guelma | Examineur |
| M.K.BOUCHOUIT | M.C.A, Université A.Benhamouda de jijel | Examineur |

Dédicaces

A mes parents

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

Je n'y serai pas arrivé sans eux

A mes soeurs et mes frères, pour m'avoir soutenue moralement.

Pour leur soutien et leur encouragement

A mes nièces et à mes neveux

A toute ma famille.

A mes très chères amis,

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

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale de l'université de Constantine 1 (UR CHEMS) sous la direction du professeur H. MERAZIG.

Ce mémoire de magister a été dirigé par M. BOUACIDA Sofiane Maître de conférence à l'université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi, qui m'a fait profiter de sa compétence et de ses conseils, Je le remercie sincèrement pour sa disponibilité, sa patience et surtout pour ses précieuses orientations.

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

J'adresse mes vifs remerciements et ma profonde gratitude à M^{me} F. BERRAH, Professeur à l'université de guellma, d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à M. BOUDAREN Chaouki, Professeur à l'université de Constantine1, d'avoir accepté de juger et d'examiner cette thèse.

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

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

Je tiens à remercier les collègues et les amis de ma promotion ainsi que les membres du laboratoire.

J'associe mes remerciements à toute personne participé de loin ou de près à ce travail.

SOMMAIRE

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
| Bibliographie..... | 3 |

Chapitre I

GENERALITES ET TECHNIQUE D'ANALYSE

| | |
|--|-----------|
| I.1 Introduction..... | 4 |
| I.2 La chimie de l'étain..... | 6 |
| I.1.2.1 Historique | 7 |
| I.1.2.2 Propriétés physico-chimiques et métallurgie | 8 |
| <i>I.1.2.a Propriétés physiques et métallurgie</i> | 7 |
| <i>I.1.2.b Propriétés chimiques</i> | 8 |
| I.1.3 Les composés de l'étain (II)..... | 9 |
| I.1.4 Les composés de l'étain (IV) | 9 |
| I.1.5 l'Utilisations de l'étain..... | 9 |
| <i>I.1.5.a Sous forme d'étain métallique</i> | 9 |
| <i>I.1.5.b Sous forme de bronze</i> | 9 |
| I.1.6 La chimie des composés hybrides à base d'étain..... | 10 |
| I.3 Les liaisons hydrogène | 11 |
| I.2.1 Introduction..... | 11 |
| I.3.2 Définition de la liaison hydrogène | 12 |
| I.3.3 Mise en évidence de l'existence de la liaison hydrogène | 12 |
| I.3.3 Propriétés de la liaison hydrogène | 12 |
| I.3.4 <i>Directivité de la liaison</i> | 13 |
| I.3.5 Les différents types de liaisons hydrogène..... | 13 |
| I.3.5.a <i>Liaisons hydrogène faibles</i> | 13 |
| I.3.5.b <i>Liaisons hydrogène modérées</i> | 14 |
| I.3.5.c <i>Liaisons hydrogène fortes</i> | 14 |
| I.3.6 Les différentes configurations de la liaison hydrogène | 15 |
| I.3.6.a <i>Liaison hydrogène à deux centres</i> | 15 |
| I.3.6.b <i>Liaison hydrogène à trois centres</i> | 15 |
| I.3.6.c <i>Liaison hydrogène chélatée</i> | 16 |
| I.3.6.d <i>Liaisons hydrogène bifurquée</i> | 16 |
| I.3.6.e <i>Liaisons hydrogène quatre centres</i> | 16 |
| I.3.6.f <i>Liaisons hydrogène Tandem</i> | 17 |
| I.3.7 Groupements fonctionnels des liaisons hydrogène | 17 |
| I.4 Description d'un réseau de liaison hydrogène dans une structure cristalline | 19 |
| I.4.1 Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène..... | 19 |

| | | |
|-----------------------------|---|-----------|
| I.4.2 | Glossaire de termes..... | 20 |
| I. 5 | - Technique de caractérisation | 21 |
| I.5.1 | Introduction..... | 21 |
| I.3.2 | Diffraction des rayons X sur monocristal..... | 21 |
| I.5.2.a | <i>Enregistrement des données</i> | 22 |
| I.5.2.b | <i>Réduction des données et correction d'absorption</i> | 22 |
| I.5.2.c | <i>Résolution structurale</i> | 22 |
| <u>Bibliographie</u> | | 24 |

Chapitre II

Synthèse et étude structurale du composé

Triethylenetetraminium hexachlorostannate(IV)dichloride dihydrate

| | | |
|-----------------------------|--|-----------|
| II.1 | Introduction | 27 |
| II.2 | Partie expérimentale | 27 |
| II.3 | Caractérisation par EDS | 28 |
| II.4 | Etude cristallographique | 29 |
| II.4.1 | Enregistrement des intensités | 29 |
| II.4.2 | Résolution et affinement de la structure..... | 31 |
| II.5 | Description de la structure | 31 |
| II.5.1 | Unité asymétrique | 33 |
| II.5.2 | Partie anionique (hexachlorostannate) SnCl_6^{2-} | 33 |
| II.5.3 | Partie cationique..... | 37 |
| II.5.4 | L'ion chlorure et les molécules d'eau | 39 |
| II.5.4.a | <i>Les molécules d'eau</i> | 40 |
| II.5.4.b | <i>L'ion chlorure(Cl^-)</i> | 41 |
| II.6 | La liaison hydrogen | 41 |
| II.6.1 | Liaisons cation –anion..... | 42 |
| II.6.2 | Liaison Cation-anion (SnCl_6^{2-}) | 44 |
| II.6.3 | Liaison Cation-anion (Cl^-)..... | 45 |
| II.6.4 | Liaisons cation-eau | 47 |
| II.6.5 | Liaisons anion-eau..... | 47 |
| II.7 | Analyse des différentes entités | 49 |
| II.7.1 | Analyse de l'anion..... | 49 |
| II.7.2 | Analyse de l'anion Cl^- | 50 |
| II.7.3 | Analyse des cations | 50 |
| II.7.4 | Analyse des molécules d'eau | 52 |
| II.8 | Conclusion | 53 |
| <u>Bibliographie</u> | | 54 |

Chapitre III

Synthèse et étude structurale du composé

N, N'-bis-(2-aminoethyl)piperazinium) hexachlorostannate(IV)

Dichloride, dihydrate

| | |
|--|----|
| III.1 Introduction | 55 |
| III.2 Partie expérimentale | 56 |
| III.2.1 Enregistrement des intensités | 56 |
| III.2.2 Résolution et affinement de la structure | 58 |
| III.3 Description de la structure | 59 |
| III.3.1 Unité asymétrique | 61 |
| III.3.2 Partie anionique | 62 |
| III.3.3 Les ions chlorure libres Cl ⁻ et le complexe hexachlorostannate SnCl ₆ ²⁻ | 64 |
| III.3.4 Partie cationique | 65 |
| III.3.5 Les molécules d'eau | 67 |
| III.4 Les liaisons hydrogène | 68 |
| III.4.1 Liaisons cation-anion | 68 |
| III.4.2 Enchaînement des liaisons hydrogènes de type cation-anion..... | 70 |
| III.4.2.a <i>Cation-anion (SnCl₆)²⁻</i> | 70 |
| III.4.2.b <i>Cation-anion (Cl⁻)</i> | 70 |
| III.4.2.c <i>Liaisons cation-eau</i> | 71 |
| III.4.3 Liaisons eau-anion | 72 |
| III.5 Analyse des différentes entités | 73 |
| III.5.1 Analyse des cations..... | 73 |
| III.5.2 Analyse des anions..... | 74 |
| III.5.2.a <i>L'ion hexachlorostannate</i> | 74 |
| III.5.2.b <i>L'ion chlorure cl⁻</i> | 75 |
| III.5.2.c <i>Analyse des molécules d'eau</i> | 76 |
| <u>Conclusion</u> | 77 |
| <u>Bibliographie</u> | 78 |
| <u>CONCLUSION GENERALE</u> | 79 |
| <u>ANNEXES</u> | |
| <u>RESUMES</u> | |

Introduction générale

La chimie est la science de compréhension de la matière et sa symbolique, son langage moléculaire qui ressemble au langage des mots, constitue un passage obligé pour décrire les espèces. L'étude de la chimie vise à comprendre la matière et ses transformations, cette compréhension passe par l'étude de la structure atomique de la matière.

Une des difficultés majeures de la chimie réside dans la connexion entre le monde macroscopique de l'observation et le monde microscopique des atomes et molécules, c'est l'aspect qui distingue la chimie des autres sciences, sans cette connexion, on ne peut pas comprendre la cohérence et l'importance de la chimie par rapport au monde réel.

La diversité des matériaux est exceptionnelle. Les minéraux (inorganique) sont en général denses, présentent des indices de réfraction élevés. Ils sont souvent durs mais cassants, usinables à chaud. Ils peuvent présenter de très forts moments magnétiques.

Les composés organiques ont des densités faibles et sont plus facilement déformables.

Ils peuvent être élastiques ou plastiques et présentent de fortes réponses optiques.

Les matériaux hybrides, objet de notre étude sont basés sur des molécules que l'on rencontre dans les mécanismes de la chimie de la vie et sont l'objet d'un intérêt immense [1-3], en permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau organique-inorganique et des propriétés de macromolécules.

Cette symbiose entre deux types de chimie trop longtemps considérés comme antagonistes s'hybrident à merveille et libèrent des propriétés complètement nouvelles et ouvre un vaste champ d'investigations pour les chimistes.

Les applications de ces matériaux (matériaux hybrides) couvrent des champs très variés telles que les propriétés électrique [4, 5] magnétique [6, 7], optique (en particulier optique non linéaire) [8, 9] électroluminescence [10] et ionique [11, 12].

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

Au cours de notre investigation dans ce travail de magister, nous nous sommes intéressés aux composés hybrides à base de chlorures d'étain comme partie minérale et aux composés à base de polyamine aliphatique en tant que matrice organique.

Deux nouvelles phases ont été préparées et caractérisées par la technique de diffraction des rayons X sur un monocristal.

Les résultats de ce travail sont présentés dans ce mémoire sous forme de trois chapitres.

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

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté la synthèse et l'étude structurale des liaisons hydrogène d'un nouveau composé hybride à base d'étain et de Triéthylentetramine le "(triéthylentetraammonium hexachlorostannate(IV) dichloride dihydrate) ".

Cette nouvelle phase a été préparé par voie aqueuse puis caractérisées par diffraction des rayons X sur un monocristal.

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

"N,N'-bis-(2-aminoethyl) piperazinium) hexachlorostannate(IV)Dichloride, dihydrate "

Ce manuscrit se terminera par une conclusion générale, des résumés et des annexes.

Bibliographie

- [1]- Siegel, R. K. O. E.Freisinger,S.Metzger,B.Lippert(1998).J. Am.Chem. Soc.120, 12000.12007.
- [2]- Mayer, C. R. Herson, P. Thouvenot R . (1999). Inorg. Chem. 38, 4159-4163.
- [3]- Mazeaud, A. Y. Dromzee, R. Thouvenot. (2000). Inorg. Chem. 39, 6152-6158.
- [4]- Kagan, C. R. Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos C. D. (1999). Science, 286, 945-947.
- [5]- Knutson J. L. ,Martin J. D. & Mitzi D. B (2005). Inorg. Chem. 44, 4699-4705.
- [6]- Sekine Taketoshi, Okuno Tsunehisa & Awaga Kunio. (1996),Molecular Crystals and Liquid Crystals Science andTechnology, Section A 279 65-72.
- [7]- Aruta, C., Licci, F., Zappettini, A., Bolzoni, F.,Rastelli,F., Ferro, P. & Besagni,T. (2005). Appl.Phys. A, 81,
- [8]-Mitzi,D.B.Dimitrakopoulos,C.D.& Kosbar, L. L.(2001).963-968.Chem. Mater.13,3728 .3740.
- [9]- Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Mousdis, G. A. & Papavassiliou,G. C. (2002). Z.Naturforsch. Teil B, 57,
- [10]- Chondroudīs K. & Mitzi, D. B. (1999). Chem. Mater. 11, .3028-3030.
- [11]- Tominaga Y., Ohno H. (2000).Electrochimica Acta, 45(19),3081-3086.
- [12]- Di Noto V., Fauri M., Vittadello M., Lavina S.& Biscazzo S. (2001),ElectrochimicaActa 46,1587-1594.

CHAPITRE I

**Généralités et technique
d'analyse**

I-1-Introduction

Historiquement la cristallographie est une science naturelle, auxiliaire de la minéralogie. Elle a été créée par les minéralogistes attachés à l'étude des propriétés des matériaux du règne minéral, matériaux qui sont pour la plupart cristallisés. Mais, dépassant son premier objet, elle s'est proposée, d'une façon générale, l'analyse de la constitution des corps à l'état cristallin; à ce titre elle est devenue une branche importante des sciences physico-chimique.

La cristallographie actuelle constitue une des parties fondamentales de la physique de l'état solide, un des grands courants de la physique d'aujourd'hui et son prolongement dans la cristallographie en fait également une des pierres angulaires de la chimie moderne.

Longtemps, on n'a disposé d'aucun moyen d'observation directe de la structure de la matière cristallisée. Jusqu'au début du siècle la découverte des rayons X par Röntgen en 1895 [1-5], les études portèrent, de façon exclusive, sur les propriétés des corps cristallins et en particulier, sur la plus frappante d'entre elles, à savoir la tendance de ces corps à acquérir des formes polyédriques.

Elles avaient conduit, de façon presque obligée, à l'hypothèse de la périodicité du milieu cristallin, hypothèse que l'investigation directe de la structure par les rayons X est venue définitivement confirmer. Les chimistes ont ainsi trouvé dans la diffraction des rayons X un outil d'une puissance extraordinaire pour l'investigation des architectures moléculaires.

La diffraction des rayons X par les cristaux [6, 7] est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs indices (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (ex : verres) des produits cristallisés.

I-2-La chimie de l'étain

I-2-1-Historique

L'étain était déjà connu dans l'Antiquité, sur toute la planète, le bronze, alliage de cuivre et d'étain, était connu antérieurement. En Mésopotamie, à Ur, on a trouvé des objets en bronze datés de 5000 ans avant Jésus-Christ. Jules César a décrit l'exploitation de minerais d'étain dans les mines de Cornouailles (Grande-Bretagne).

Depuis la Grande Bretagne, la route de l'étain passe en Gaule, empruntant le Rhône et l'un des objectifs de la conquête césarienne est de sécuriser cette voie d'approvisionnement.

De nos jours la Malaisie est le pays où se situe la plupart des réserves mondiales d'étain. L'étain trouve son utilisation dans de nombreux procédés industriels. Sous la forme de fer-blanc, il est utilisé comme revêtement protecteur pour les récipients de cuivre, pour différents métaux employés dans la fabrication de boîtes en fer-blanc et d'articles similaires. Cet élément est important dans la production d'alliages communs de bronze (étain et cuivre), d'étain à braser (étain et plomb), et de métaux pour caractères d'imprimerie (étain, plomb et antimoine).

Il est utilisé sous forme d'alliage avec le titane dans l'industrie aérospatiale et comme ingrédient dans certains insecticides. Le sulfure stannique, également appelé or mosaïque, est utilisé sous forme de poudre pour bronzer les articles en plâtre ou en bois.

La chimie de l'étain est très développée, aussi bien en phase homogène que sur support solide.

L'étain est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Sn, son numéro et sa masse atomique sont respectivement $Z = 50$ et $M = 118.69 \text{ g / mole}$.

C'est un métal gris-argent, malléable, moyennement ductile à température ambiante, le nom d'origine latine « stannum » ou « stagnum » fut d'abord utilisé pour un mélange d'argent et de plomb. Dans les 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 atomiques de 112 à 124 [Tableau. I-1] [8].

Tableau I-1: Les isotopes de l'étain et leur abondance dans la nature

| Isotope | Masse atomique relative | Abondance (%) |
|-------------------|-------------------------|---------------|
| ^{112}Sn | 111.904821(5) | 0.97(1) |
| ^{114}Sn | 113.902782(3) | 0.65(1) |
| ^{115}Sn | 114.903346(3) | 0.34(1) |
| ^{116}Sn | 115.901744(3) | 14.53(1) |
| ^{117}Sn | 116.902954(3) | 7.68(7) |
| ^{118}Sn | 117.901606(3) | 24.23(11) |
| ^{119}Sn | 118.903309(3) | 8.59(4) |
| ^{120}Sn | 119.902197(3) | 32.59(10) |
| ^{122}Sn | 121.903440(3) | 4.63(3) |
| ^{124}Sn | 123.905275(1) | 5.79(5) |

I-2-2-Propriétés physico-chimiques et métallurgie

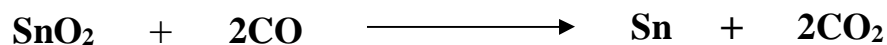
I-2-2- a-Propriétés physiques et métallurgie

On connaît trois variétés allotropiques de l'étain, La variété stable dans les conditions standards de température, est l'étain blanc ou étain β , c'est un métal blanc, de densité 7.28 peu dur et 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. À basse température (en dessous de 12 à 13°C), l'étain β se transforme lentement en étain α ou étain gris, 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 (Australie, Sibérie). En Bolivie, le minerai se trouve sous une forme : la stannite, de formule Cu₂FeSnS₄.

Le minerai le plus souvent exploité est la cassitérite de formule SnO₂. 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 de sérieuses difficultés, car il faut éviter les pertes en étain. En effet, la réduction de la cassitérite à L'exploitation de l'étain se fait exclusivement à partir de la Cassitérite (SnO₂). 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 [9, 10]. C'est en 1849 que les premiers cristaux synthétiques rhomboïdaux et quadratiques (identique a ceux de la cassitérite) ont été obtenus respectivement [11]. 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, est 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 [12] 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.

I-2-2-b-Propriétés chimiques

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.

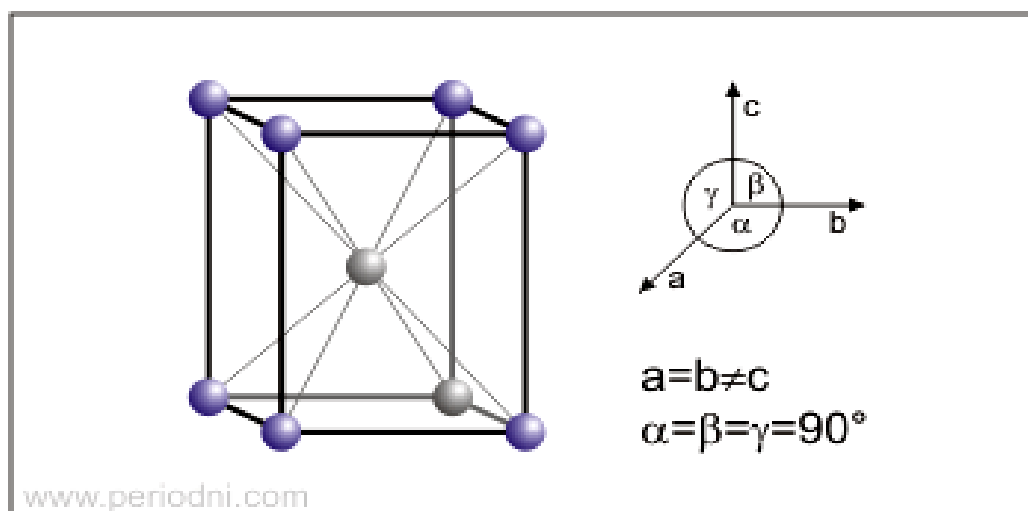
Les organo-étains constituent une catégorie importante de composés d'étain.

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

| Généralités | |
|-----------------------|-------------------------|
| 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 |

| Propriétés atomiques | |
|--------------------------------|------------------|
| 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]4d10 5s2 5p2 |
| Électrons par niveau d'énergie | 2, 8, 18, 18, 4 |
| État(s) d'oxydation | 4, 2 |
| Structure cristalline | Tétragonal |

| Propriétés physiques | |
|-----------------------------|--|
| 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 | $16,29 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ |
| Pression de la vapeur | $5,78 \times 10^{-21} \text{ Pa}$ à 505 K source |
| Vélocité du son | 2 500 m/s à 20 °C |



Structure cristalline

I-2-3- Les composés de l'étain (II)

Techniquement le composé le plus important de l'étain (II) est le chlorure stanneux SnCl_2 souvent appelé sel d'étain, en raison de son applications dans le développement des lampes à décharge électrique [13, 14].

D'un grand intérêt, sont aussi l'oxyde SnO et l'hydroxyde d'étain Sn(OH)_2 . Ce dernier est amphotère, il donne en présence d'acides l'ion Sn^{2+} et en présence des bases le Sn(OH)_4^{2-} [15].

I-2-4- Les composés de l'étain (IV)

La chimie structurale des dérivés inorganiques de l'étain IV est relativement simple, elle est basée dans la plupart des cas sur la géométrie octaédrique dans les composés qui présentent plus de liaisons ioniques ainsi que dans la plupart des complexes de l'étain IV.

Il existe cependant des exemples de coordinations 5, 6, 7 et même de 8. D'intérêt particulier des composés de l'étain IV sont le tétrachlorure SnCl_4 et l'oxyde d'étain SnO_2 .

Dans la plupart de ses composés à l'état solide, l'étain occupe un site de coordination 6. L'étude des propriétés de ces composés a gagné récemment un intérêt croissant [16], l'oxyde d'étain IV, les stannate IV et les phases d'oxyde mixtes contenant l'étain IV constituent un groupe de solide qui a des propriétés physiques intéressantes. L'oxyde de l'étain IV lui-même a une maille déficitaire en oxygène, ce qui fait de lui un semi-conducteur de type n avec une gap de 3.7 eV [17].

I-2-5-1-Utilisations de l'étain

I-2-5-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-2-5-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-2-6-La chimie des composés hybrides à base d'étain

Au cours de notre investigation dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux composés hybrides à base d'halogénures d'étain comme partie minérale et aux composés à base d'amine en tant que matrice organique. Deux types de matériaux hybrides sont envisageables, selon l'existence ou non d'un lien covalent entre les parties organiques et minérales.

-Les hybrides de classe I : pour lesquels seule une liaison relativement faible de type liaison hydrogène ou Van der Waals assure le lien entre les deux composantes, ce qui est le cas des structures étudiées au cours de ce travail.

-Les hybrides de classe II : où les parties organiques et minérales sont reliées par une liaison covalente permettant l'obtention de systèmes plus au moins solides par le piégeage efficace de la partie organique.

Quelques tétrahalogénures des éléments du groupe IVa de tableau périodique (MX_4) forment immédiatement l'ion complexe MX_6^{2-} à la présence de l'acide HX [18]. et sa formation dépend de la taille de l'atome central M et des halogénures qui l'entourent [19]. La stabilité, de l'ion MX_6^{2-} peut être déterminée par le caractère oxydo-réducteur de l'atome central relativement à celui de ligands halogénures [20, 21].

Selon le modèle du Close-packing des ligands qui entourent l'atome central, la dimension des constituants de l'ion complexe MX_6^{2-} doit être en accord avec la force de répulsion entre les ligands et ne doit pas dépasser la force d'attraction entre M et X.

Ce modèle explique l'inexistence d'ions CCl_6^{2-} , et parmi les ions SiX_6^{2-} on a seulement l'ion SiF_6^{2-} où la formation des ions de Si^{4+} avec le chlorure, bromure et l'iodure est gêné par la petite taille de l'atome central relativement à ces ligands .

Les ions MX_6^{2-} du Ge, Sn, et Pb peuvent exister mais leur stabilité dépend essentiellement du caractère oxydo-réducteur de M et de X. Le potentiel redox des halogénures ($F_2/F^- = 2.87$, $Cl_2/Cl^- = 1.36$, $Br_2/Br^- = 1.07$, $I_2/I^- = 0.535$ V) et celui des éléments du groupe IVa ($Ge^{4+}/Ge^{2+} = -0.12$, $Sn^{4+}/Sn^{2+} = 0.15$, $Pb^{4+}/Pb^{2+} = 1.5$ V) [22, 23], nous indique que les ions MX_6^{2-} devraient être stables à l'exception de PbX_6^{2-} (X, Cl, Br, I). L'ion $SnCl_6^{2-}$ est parmi les ions les plus stables à cause de son bas potentiel Sn^{4+}/Sn^{2+} et son arrangement stérique fortement favorisé entre l'atome d'étain et les autres atomes de chlore.

L'hexachlorure d'étain, SnCl_6^{2-} , a été choisi au vu de sa stabilité dans les structures ioniques et également à cause de l'implication du métal (l'étain, Sn) dans plusieurs domaines d'applications de la conduction ionique et de la conduction électrique.

Au cours de ce travail quelques précurseurs à base d'amine, ont été utilisés : polyamine aliphatique (acyclique), tétraéthylpentamine et triéthyltétramine.

Le premier composé hybride à base de chlorure d'étain et de matrice organique à base d'amine connu est le bis phenylmethaniminium hexachlorostannate, il a été synthétisé en 1959 (université de Pékin) [24]. Quelques années après d'autres composés ont été étudiés et leurs structures ont été élucidées [25-28].

La première application réalisée sur ce type de composés est le dichroïsme circulaire (on dit qu'un matériau présente un dichroïsme circulaire s'il absorbe différemment la lumière selon sa polarisation) qui a été effectuée en 1969 par l'équipe de McCaffery [29].

A partir des années quatre vingt et quatre vingt dix le champ d'application de ces composés est devenu plus étendu où plusieurs matrices organiques ont été élaborées [30-32].

Au cours de ces années des études sur le comportement thermique de ces composés ont été réalisées [33-36] et des investigations sur les transitions de phases avec les alkylammonium ont été menées [37].

Actuellement plusieurs laboratoires se penchent sur cet axe de recherche pour ses diverses applications dans le domaine de la chimie et de la physique.

I-3- Les liaisons hydrogène

I-3-1- Introduction

Un cas particulier de liaison non covalente, la liaison hydrogène, est d'une grande importance en chimie et biochimie, elle est particulièrement connue pour être responsable de la structure tridimensionnelle de la glace et de l'environnement d'une molécule d'eau liquide. Elle est également responsable des propriétés remarquables de la glace et de l'eau (diminution du volume à la fusion), densité maximale (à 3,984°C), notons qu'elle influence également la dynamique des liquides par sa propre durée d'existence [38].

La liaison hydrogène joue un rôle central dans les processus biologiques. En particulier, elle retient les différents segments d'une protéine, lui donnant ainsi sa forme et par la même ses fonctions, et stabilise l'ADN en reliant les deux brins. C'est d'ailleurs lorsque Watson et Crick [39], découvrirent que c'est la liaison hydrogène qui couple les bases (couples adénine-

thymine et cytosine-guanine), qu'ils se mirent sur la piste de la configuration en double hélice de l'ADN.

Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom de « liaison de lavie », tout comme l'eau est la « molécule de la vie ».

I-3-2- Définition de la liaison hydrogène

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-1 et I-2).

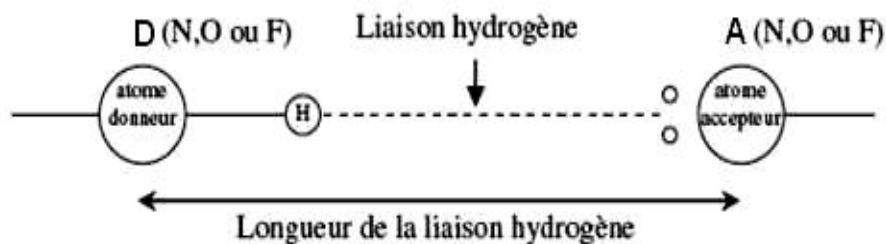


Figure I-1 : Représentation schématique de la liaison hydrogène.

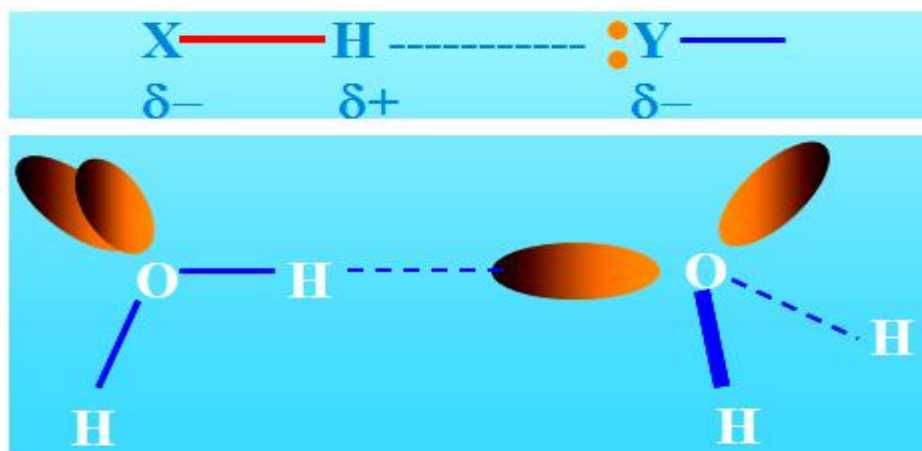


Figure- I-2 : L'interaction électrostatique entre deux molécules d'eau.

I-3-3- 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, La distance H---O est par exemple d'environ 1,9 Å dans le complexe N-H---O=C alors que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène est de 2,6Å, la liaison covalente H---O est par contre d'environ 1Å.

Tableau I-3 : Caractéristiques géométriques statistiques de quelques types de liaisons hydrogène. [40].

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

I-3-4- Directivité de la liaison hydrogène

L'angle de liaison est proche de 180°, le proton pointe directement vers le doublet électronique non liant de l'atome accepteur (Figure I-3).

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-3 : La liaison hydrogène.

I-3-5- Les différents types de liaisons hydrogène

I-3-5-a- Liaisons hydrogène faibles

Avec des enthalpies entre 1 et 4 kJ·mol⁻¹ les liaisons hydrogène ayant cette intensité sont semblable aux forces de van der Waals. Elles sont de la catégorie électrostatique.

Dans une interaction de ce type, la distance entre les atomes se situe entre 2.2- 3.2Å (H-A) et 3.2-4.0Å (D-A) et l'angle donneur-hydrogène –accepteur (D-H...A) se situe entre 90° et 150°.

Les meilleurs exemples de ponts hydrogène faibles sont les dimères en phase gazeuse contenant certains acides faibles et les systèmes dans lesquels on retrouve les liaisons hydrogène de type C-H...O, C-H...Cl, C-H...F [41-42] et N—H...π et C-H... π [43-45] , (Figure I-4).

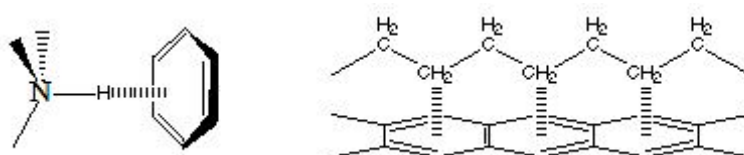


Figure I-4 : La liaison faible N—H...π et C-H... π.

I-3-5-b- Liaisons hydrogène modérées

Avec des enthalpies entre 4 et 15 kJ·mol⁻¹ étant donné que ce type de liaisons se situe entre les deux extrêmes, leurs propriétés ont des valeurs médianes.

La distance entre atomes est située entre 1.5- 2.2Å (H-A) et 2.5-3.2Å (D-A) et l'angle donneur-hydrogène –accepteur (D-H...A) se situe entre 130° et 180°.

Tous les acides carboxyliques, les alcools, les phénols, les acides aminés, les «hydrates» et molécules biologiques comprennent des liaisons hydrogènes modérées de type O-H...O [46].

I-3-5-c- Liaisons hydrogène fortes

Avec des enthalpies entre 15 et 40 kJ·mol⁻¹ Semblables aux liaisons covalentes, les ponts hydrogène forts constituent des interactions plus rapprochées, 1.2-1.5Å (H-A) et 2.2-2.5Å (D-A), l'angle donneur-hydrogène –accepteur (D-H...A) se situe entre 175° et 180°.

Tableau I-4: Caractéristiques des liaisons hydrogène fortes, modérées ou faibles.

| type de liaison H | forte | modérée | faible |
|----------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| énergie de la liaison | > 60 kJ.mol ⁻¹ | 15 - 60 kJ.mol ⁻¹ | < 15 kJ.mol ⁻¹ |
| longueur D...A | 2.2 - 2.5 Å | 2.5 - 3.2 Å | > 3.2 Å |
| longueur H...A | 1.2 - 1.5 Å | 1.5 - 2.2 Å | > 2.2 Å |
| Les longueurs D-H et H...A | D-H ~ H-A | D-H < H...A | D-H << H...A |

| | | | |
|---------------------------|--|--|--------------------------------|
| angle DHA (°) | 170 – 180 | > 130 | > 90 |
| Directionnalité | forte | modérée | faible |
| type d'interaction | covalente | électrostatique | Electrostatique/ dispersive |
| Exemples | [F-H-F]-, [H ₃ N-H-NH ₃] | HOH...OH ₂ , O=C-OH...O=C-OH | C-H...O, C-H...X, |

I-3-6- 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 premiers sont les liaisons hydrogène.

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

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

I-3-6- a-Liaison hydrogène à deux centres

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

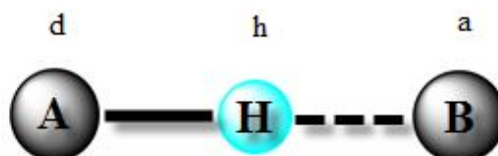


Figure I-5 : Liaison hydrogène à deux centres.

I-3-6-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 trouve 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).

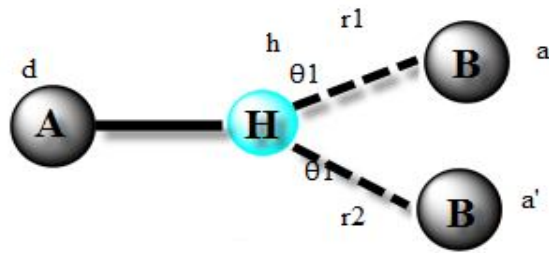


Figure I-6 : *Liaison hydrogène à trois centres.*

I-3-6-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).

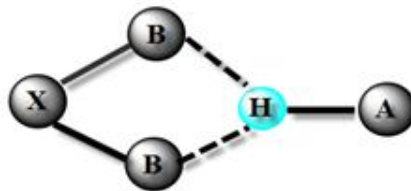


Figure I-7 : *Liaison hydrogène chélatée.*

I-3-6- d-Liaison hydrogène bifurquée

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

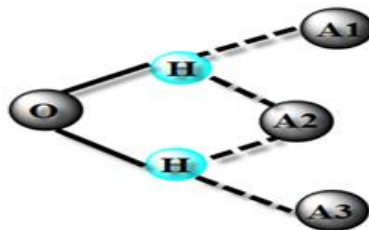


Figure 1-8 : *Configuration bifurquée.*

I-3-6- 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 supérieur à 90° .

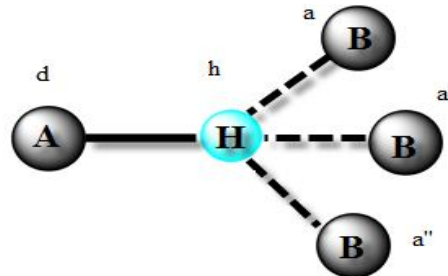


Figure I-9 : *Liaison hydrogène à quatre centres.*

I-3-6- 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.

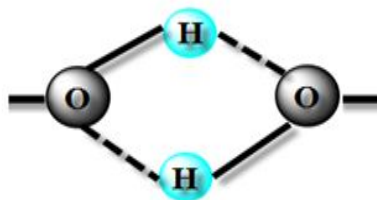
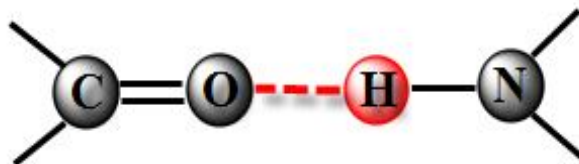


Figure I-10 : *Liaison hydrogène Tandem.*

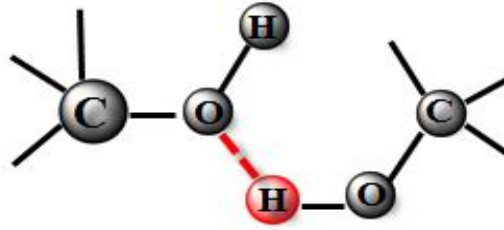
I-3-7-Groupements fonctionnels des liaisons hydrogène

La liaison hydrogène peut se former entre différents groupements.

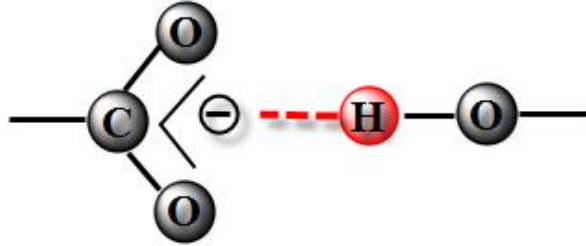
Liaison hydrogène entre peptides ou entre acides nucléiques.



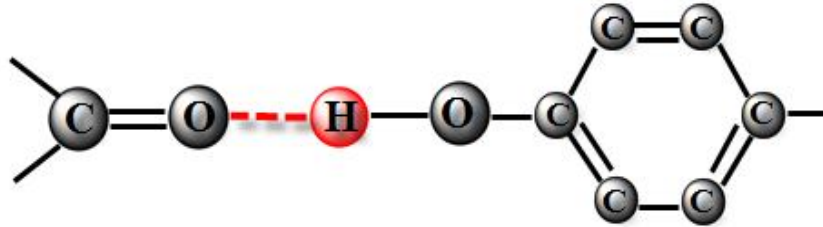
Liaison hydrogène entre groupements neutres.



Liaison hydrogène entre groupements neutres et groupements chargés ion-dipôle.



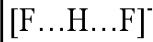
Liaison hydrogène entre peptides et groupements R dipôle-dipôle.



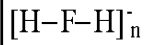
Groupes donneurs et accepteurs des différentes catégories de liaisons hydrogène [47].

Liaisons hydrogène fortes.

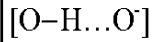
Donneurs et accepteurs



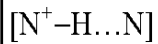
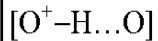
Ion symétrique d'hydro bi fluorure (ion hydro bi fluorure)



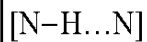
Anions dans les composés contenant HF



Anions organiques contenant de l'hydrogène,
hydrogène phosphates et sulfates, ions carboxylates

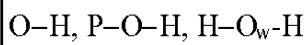


Ions hydroxonium, pseudo hydrates, éponges de protons

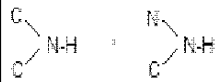


Liaisons hydrogène modérées.

Donneurs et accepteurs



Eau, hydrates, alcools, acides carboxyliques, phénols
carbohydrates, oligo et polysaccharides nucléosides éotides et acides
nucléiques.



Amines secondaires, amides, carbamates, hydrazide
purines, pyrimidines, bar biturâtes, nucléosides, nucléotide

Donneurs seulement



Sels d'ammonium



Acides aminés sous forme de zwitterions

Accepteurs seulement



Carboxylates, Acides aminés sous forme de zwitterions
acides carboxyliques, cétones, esters, N-oxides, pyrimidines
purines, nucléosides, nucléotides, acides nucléiques



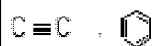
Purines, pyrimidines, barbiturâtes, nucléosides, nucléotides

Liaisons hydrogène faibles.

Donneurs



Accepteurs



I-4-Description d'un réseau de liaison hydrogène dans une structure cristalline

I-4-1-Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène

La description des structures à base de liaisons hydrogène nécessite la détermination de leur géométrie, l'identification et la compréhension de leurs enchaînements dans le réseau.

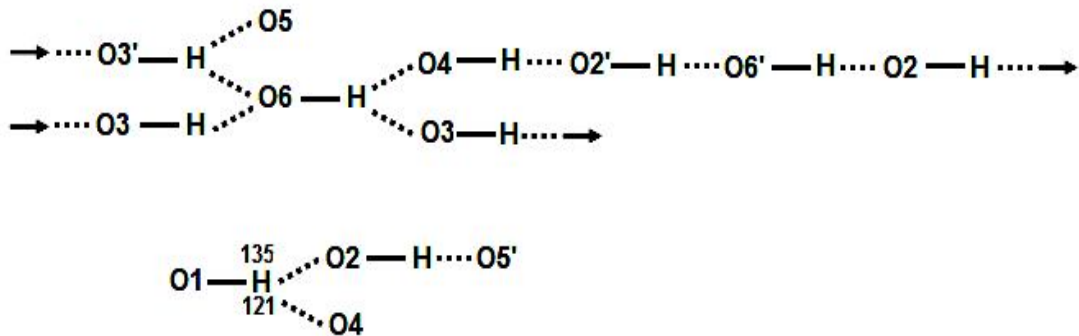


Figure I-11 : Réseau de liaison hydrogène (connectivité) dans la cellulose [48].

Le besoin d'une manière systématique de comprendre la nature des interactions assurant la cohésion des molécules organiques et décrire l'enchaînement des liaisons hydrogène ont mené Etter en 1990 à proposer une méthode d'établissement d'un graphe de liaison hydrogène [49]. Cette méthode a été développée et bien décrite par Etter, MacDonald et Bernstein [50], puis par Etter en 1991 [51], Bernstein en 1991 [52], et Bernstein et ces collaborateurs en 1995 [53], en étudiant de nombreuses structures.

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

- 1- Tout les modèles de liaisons hydrogène sont désignés par : (C) pour les chaînes, (R) pour les cycles, (D) pour les complexes ou modèles finies et (S) pour les liaisons hydrogène intramoléculaires.
- 2- Le nombre de donneurs et d'accepteurs de liaisons hydrogène sont notés respectivement (d) et (a).
- 3- Le nombre d'atomes noté (n) est appelé le degré du modèle et il est mis entre parenthèses.
- 4- Ces symboles sont combinés pour former un graphe qui s'écrit : $G_d^a(n)$, où G représente C, R, D ou S.

I-4-2- Glossaire de termes

| | |
|------------------------|--|
| Degré (n) | nombre de liaisons hydrogène indépendantes |
| G | Le graphe des liaisons hydrogène, peut être désigné par (C =Chaîne), (R= Cycle), (D=Chaîne finie) ou(S= liaison intramoléculaire). |
| Gad(n) | d= nombre de donneurs, a= nombre d'accepteurs |
| Motif | Réseau de liaisons hydrogène où un seul type est présent |
| N1[a] | Graphe unitaire, [a] : liste de motifs où un seule type de liaison est présent |
| N2[a, b] | Graphe binaire, [a, b] : liste de motifs ou deux type de liaisons sont présentes |
| Graphe de base | met en jeu le plus petit degré dans un même type de liaison |
| Graphe complexe | met en jeu le plus grand degré dans un même type de liaison |

Tableau I-5 : Glossaire de termes [54]

I-5- Technique de caractérisation

I-5-1- Introduction

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

I-5-2- Diffraction des rayons X sur monocristal

Un cristal unique, ou monocristal [55], est un cristal de dimensions suffisantes pour diffracter les rayons X et conduire à un rayonnement diffracté mesurable.

Après la synthèse des produits, des cristaux ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre

quatre cercle Kappa CCD (Charge Coupled Device) à détecteur bidimensionnel de la société Bruker (Figure I-12)



Figure I-12 : *Diffractomètre Kappa CCD.*

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

1- Une source des rayons X

2- Un monochromateur à lame de graphite

3- Un goniomètre permettant la rotation du cristal autour des trois axes et le positionnement des plans réticulaires en position de diffraction dans le plan horizontal (plan du détecteur).

4- Un détecteur bidimensionnel de type CCD dont la grande sensibilité permet de mesurer la diffraction de cristaux de petite dimension ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$) ou possédant un faible pouvoir diffractant.

I-5-2-a-Enregistrement des données

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

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

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

I-5-2-b-Réduction des données et correction d'absorption

L'acquisition des données a été effectuée par l'intermédiaire du programme COLLECT[56]. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont été réalisées ensuite à l'aide de programme SCALEPACK [57] et le programme DENZO [58] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction. Le fichier final contient la liste des intensités des réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), Les écarts-types et les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique.

Lors de l'intégration de réflexions, une correction de polarisation a été appliquée.

I-5-2-c-Résolution structurale

Les structures cristallines des composés synthétisés ont été résolues par les méthodes directes à l'aide de programme SIR 2002 [59] et SHELXS-97 [60].

Les différents paramètres structuraux : positions atomiques, paramètres de déplacement aniso et isotropes et les occupations statiques des sites cristallographiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure F^2 , à l'aide du programme SHELXL97 [60].

Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes Fourier différence et calculées géométriquement par l'intermédiaire des programmes XHYDEX [61], Tous ces programmes ont été utilisés par l'intermédiaire de l'interface WinGX [62].

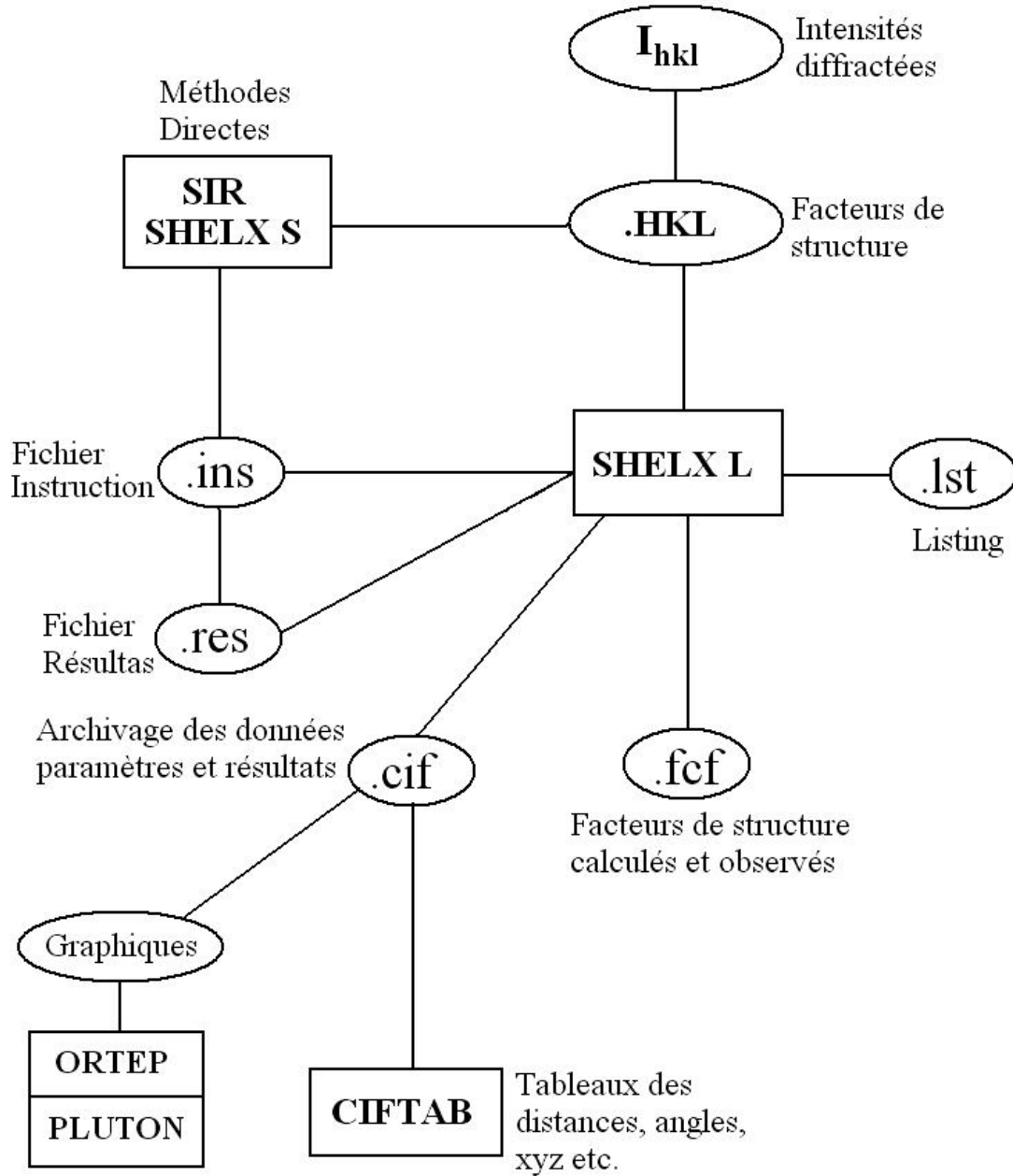
Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Diamond version 3.1 et Ortep [63].

Les modèles structuraux obtenus ont été validés suivants les deux principaux facteurs d'accord ou de fiabilité, pondéré et non pondéré R_1 et wR_2 et d'une estimation de variance (Good Of Fitness).

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

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

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



Organigramme général de détermination structurale par le programme WinGX.

Bibliographie:

- [1]-Arons, aronol B. (1965). Development of concepts of physics, Reading, Massachusetts; Addison- wesley.
- [2]-Baker, George F, Rontgen Rays. (1899). New york: Harper and Brothers, pub.
- [3]-Bowers. (1970). Brian. X-Rays and Their Discovery. London: Her Majesty's stationary office.
- [4]-Crowther. (1969). J. G. A. Short History of science. London: Methuem E ducationnal ltd;pp151-161.
- [5]-Glasser, otto "Wilhelm Conrad Rsntgen", classical Descriptions in radiology.(Andre J. Bruwe r,ed), spring field, Illinois, charles C. Thomas. 1964. Shorter vention of this book. pp. 23-46.
- [6]-Jelsch. C, M. Teeter, V, Lamzin, V, Pichon - Pesme, R. H. Blessing and C. Lecomt (2000).Accurate. Protein Crystallography at ultra high resolution : Valence Electron distribution incrambin Proc. Nat. Acad. Sci. USA; 97, 3171-5176.
- [7]-Morris, V, S. R. S. Z. Douter, K. S. Wilson and M. Teeter, J. (1999). Biol. Chem; 274; 20753-20755.
- [8]- *L.C. Basciano., R.T. Peterson., P.L. Roeder., I. Swainson. (1998). Can. Mineral. 36, 1203-1205.*
- [9]-Kohnke E.E. (1962). Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, Phys. Chem. Solids, 23, 1557-1562.
- [10]-Reimann K & Steube M. (1998). Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂,Solid State Commun., 105, 649-652.
- [11] -Nouveau Traite de Chimie Minerale. Tome VIII.Germanium, Etain, Plomb. (1963). Pt. 3. Publié sous la direction de Paul Pascal, 816 pp.
- [12]- Wiberg, H.Lehrbuch der Anorganischen Chemie(1976).Walter de Gruyter Berlin·Neu York.
- [13]- Kagan C. R., Mitzi D. B. & Dimitrakopoulos C. D. (1999). Science, 286, 945-947.
- [14]-Knutson J. L. ,Martin J. D. & Mitzi D. B (2005). Inorg. Chem. 44, 4699-4705.
- [15]- M ller, B. F. Zinn Taschenbuch. Metall-Verlag GMBH·Berlin 33.
- [16] Aruta, C., Licci, F., Zappettini, A., Bolzoni, F.,Rastelli, F., Ferro, P. & Besagni,T. (2005). Appl. Phys. A, 81, 963-968.
- [17] S. Bouacida, H. Kechout, R. Belhouas, H. Merazig & T. Roisnel. (2011). Acta Cryst. E67, m39.

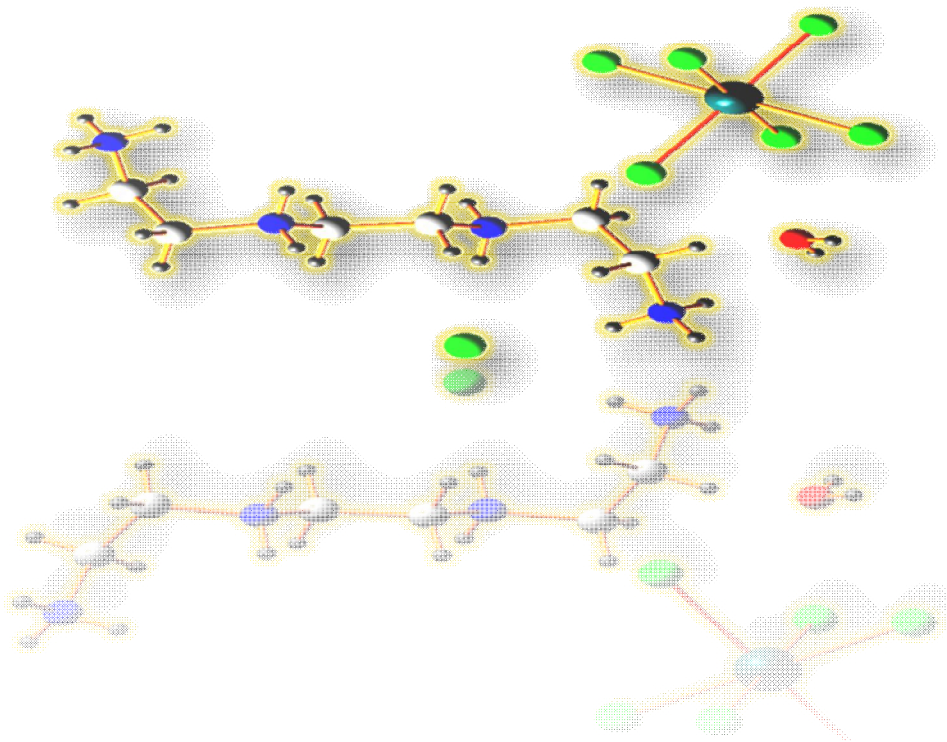
- [18] - Chemistry of tin, P. G. Harrison, PhD DSc Lond.
- [19]-Downs, A.J., Ebsworth, E.A.V., Maddock, A.G., Sharpe A.G., New Phathways in Inorganic Chemistry, Cambridge University
- [20]-Kowalewska, E. & Blazejowski, J. (1986). *Thermochim. Acta*, 101, Press, Combridge, 1968, pp. 15-36. 271.
- [21]-Janiak, T. & Blazejowski, J. (1989). *Thermochim. Acta*, 141, 93
- [22]-Handbook of chemistry and physics, CRS Press, Boca Raton,
- [23]-Janiak, T. & Blazejowski, J. (1989). *Thermochim. Acta*, 157, 137. Florida, 67th edn., 1988.
- [24]-Chou Kung Tu; Lu Chao-Fa; T'ang Yu-Ch'I. (1959). *Huaxue Xuebao* 25 65-72.
- [25]-Jasinski Tadeusz; Smagowski Henryk; Korewa Ryszard. (1964).
- [26]-Fergusson, J.E.; Roper, W.R.; Wilkins, C.J. (1965), *Journal Chemia Analityczna* (Warsaw, Poland) 9(2), 343-347 Gearhart, R.C.; Brill, T.B.; Welsh, W. A.; Wood, R.H. of the Chemical Society (June), 3716-3720 (1973), *Journal of the Chemical Society, Dalton*.
- [28]-Kitahama, K. Kiriyaama H. & Baba Y. (1979). *Bull. Chem. Transactions: Inorganic Chemistry* (1972-1999) (4), 359-61.
- [29]-McCaffery Anthony, J.; Schatz Paul N.; Lester, T. E. (1969). *Soc. Jpn*, 52, 324 328. *Journal of Chemical Physics* 50(1), 379-385.
- [30]-Knop O, Cameron, T. S., James M. A. & Falk M. (1981). *Can. J. Chem.* 61, 1620 –1650 . 17-18.
- [31]-Elleuch, H. Kamoun, M. Daoud, A. & Jouini, T. (1996). *Phys. Status Solidi A*, 157, 3–9.
- [32]-Elleuch, H. Kamoun, M. Daoud, A. (1996). *Phase Transitions*, 59(4), 225-239
- [33]-Jacek Lubkowski & Jerzy Blazejowski. (1986). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1986, 82, 3069-3080
- [34]-Jacek Lubkowski & Jerzy Blazejowski. (1987). *Thermochimica-Trans* 1 82, 3069-3080.
- [35]-Tadeusz Janiak & Jerzy Blazejowski. (1989). *Thermochimica Acta* 121, 413-436. 156, 27-43.
- [36]-Tadeusz Janiak & Jerzy Blazejowski. (1990) *Thermochimica Acta* 157, 137-154. Kroupa Jan, Fuith Armin, Schenk Kurt J. & Warhanek Hans, (1994), *Ferroelectrics* 159(1-4), 3251-6.
- [38]-Cavillon, F. (2007). Thèse d'état. Université des sciences et technologies de Lille.
- [39]-Watson, J. D. Crick, F. H. (1953) Structures of deoxyribose nucleic acid. *Nature* (London) 171: 737-38.
- [40]- Aakeröy ,C. Seddon ,B. K. R. (1993). *Chem. Soc. Rev*, 397.

- [41]-Desiraju, G.R. and Steiner, T.(1999). *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press.
- [42]-Desiraju, G.R. (1991). *Acc. Chem. Res.* 24, 270-276.
- [43]-Madhavi, N. N. L. K.Katz, A. Carrell, H. L. Nangia, A. & Desiraju, G.R. (1997). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1953-1954.
- [44]- Malone, J. F. Murray, C.M. Charlton, M.H. Docherty, R. & A.Lavery. (1997). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 3429-3436.
- [45]-Nishio, M. Umezawa, Y. Honda, K. Tsuboyama, S. and Suezawa, H. (2009). *CrystEngComm.* 11, 1757-1788,
- [46]-Madhavi, N. N. L . Bilton, CHoward, . J.A.K. Allen, F.H. Nangia, A. & Desiraju, G.R. (2000). *New J. Chem.* 24, 1-4.
- [47]-A.George,Jeffrey,(1997).*An introduction to hydrogen bond*. Oxford University Press,Inc.
- [48]- Etter,M.C, (1990) *Accts. Chem. Res*23: 120-26.
- [49]-Etter M. C., MacDonald J. C, and Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* B46, 256-262
- [50]-Etter,M.C, (1991).*J.Phys.Chem.*95: 4610-10.
- [51]-Bernstein,J, (1991). *Acta Cryst* B74: 1004-10.
- [52]-Bernstein,J., R.,E. Davis, L.Shimoni, and N-L.Chang.(1995).*Angew Chem Ind.* Ed.Engl. 34: 1555-73.
- [53]-Bernstein ,J.Davis, R.E.Shimoni, L.and Chang, N.L.(1995).*Chem.Int.Ed.Engl.*34,1555-1573.
- [54]-Jeffrey,G.A. and M. S. Shen. (1972). *J.Chem.Phys.* 57. 56-61.
- [55]- *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1, 1986, 82, P127-P128
- [56]-Nonius (1998) . *KappaCCD server software*. Nonius BV , Delft , The Netherlands.
- [57]-Otwinoski , Z. & Minor , W. (1997) . *Methods in Enzymology* , Vol. 276, *Macromoleculer Crystallography* , Part A , edited by C. W. Carter Jr & R . M. Sweet, 307-326.
- [58]-Blessig, R., H.(1995). *Acta Cryst .* A51, 33-38.
- [59]-Burla, M. C. , Camalli, M. , Carrozzini, B., Cascarano, G.L., Giacovazzo , C., Polidori , G. &Spagna, R. (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 1103.
- [60]-Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112-122.
- [61]-Nardelli , M. (1999) . *J.Appl. Crystalogr.*, 32, 563-571.
- [62]-Farrugia, L. J. (1999) . *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
- [63]-Farrugia, L. J. (1997) . *J. Appl. Cryst.* 30, 565-566.

CHAPITRE Ii

Synthèse et étude Structurale du composé

TriethyleneTetraammonium
hexachlorostannate(IV)dichloride
monohydrate



II-1-Introduction

Un nouveau composé hybride à base d'étain et d'une polyamine aliphatique a été préparé et étudié au cours de cette partie de travail. La polyamine en question a été utilisée dans plusieurs applications pour les matériaux poreux avec les phosphates d'indium [1], les aluminophosphates [2-4] et dans des propriétés magnétiques avec le cuivre [19, 20]. D'autres parts, des structures ouvertes à base de cette polyamine ont été explorées avec le zinc phosphates [5, 6], zincoborophosphate [7] et tetrathiomolybdène [8]. D'après la bibliographie le triethylenetetraamine se complexe avec le métal formant trois cycles à cinq liés au métal par les atomes d'azote, ce phénomène a été observé avec le nickel [9], le cobalt [10] et le cuivre [11].

II -2-Partie expérimentale

Le composé a été préparé à partir d'un mélange de chlorure d'étain anhydre (SnCl_2) et de triethylenetetraamine ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$) dans une solution aqueuse acidifié par quelques gouttes d'acide hydrochlorique (HCl) avec un rapport molaire de 1/1. La solution a été placée dans un bêcher de 50ml à une température ambiante de 70°C pendant 1 heure de temps. Après deux semaines d'évaporation lente des cristaux incolores sous forme de plaquettes ont été obtenus.

Cet amine aliphatique possède quatre sites susceptible à la protonation, ce sont les quatre groupements amine de la molécule (figure I-1). La forte libération des protons de l'acide hydrochlorique a conduit à la protonation des quatre groupements amine du triethylene tetraamine (figure I-1)

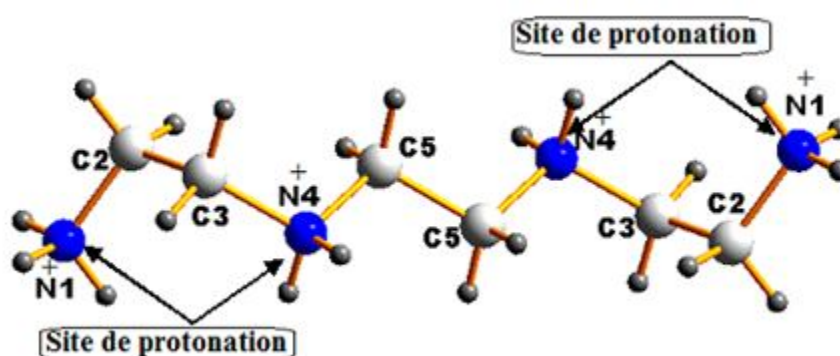
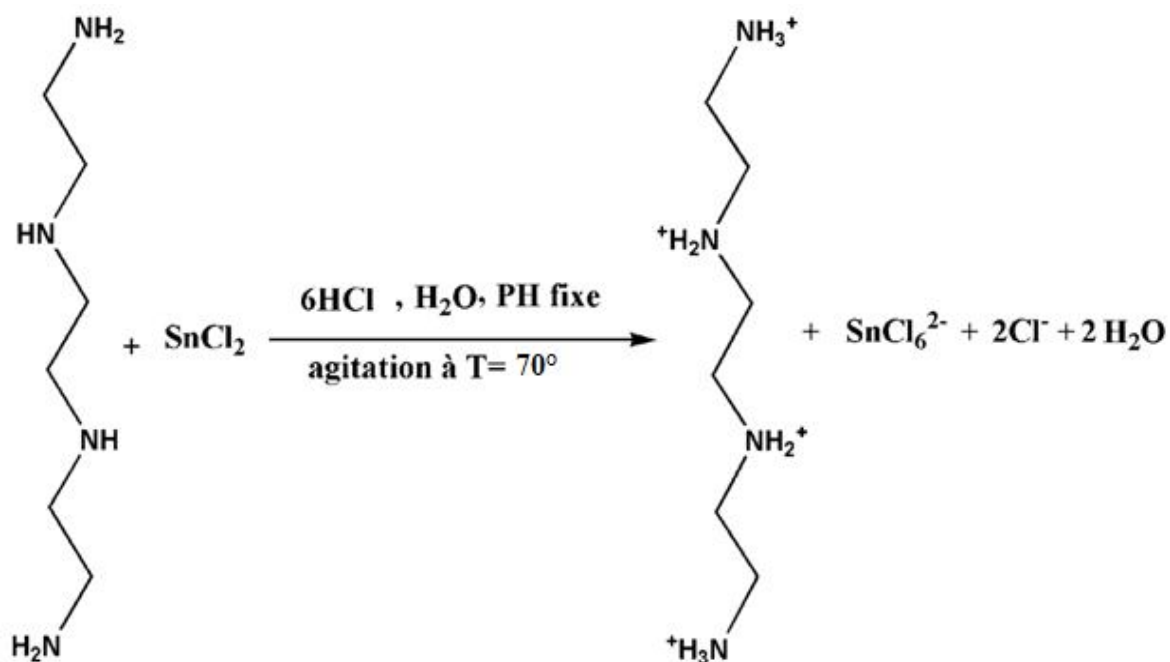


Figure II-1 : Sites de protonation de l'amine aliphatique.

Le schéma réactionnel est présenté ci-dessous.



II -3- Caractérisation par EDS

La moyenne des rapports atomiques entre l'étain et le chlore calculée à partir de micro analyses de la spectroscopie d'énergie dispersive a une valeur de 0.123 relativement proche à la valeur théorique (calculée après résolution structurale), qui est de $\text{Sn}/\text{Cl}=0.125$.

La figure I-1 nous montre l'irrégularité des cristaux de ce composé, qui sont sous forme de plaquettes fragile.

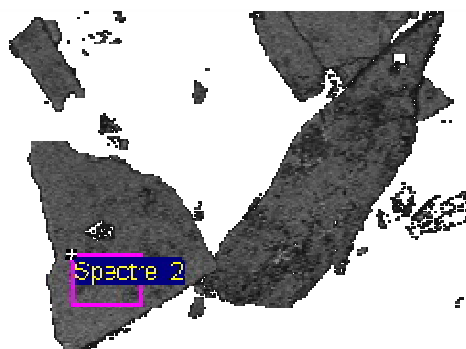


Figure II-2 : L'image de cristaux de ce composé prise par le MEB

II-4- Etude cristallographique

II-4-1- Enregistrement des intensités

L'enregistrement de données a été réalisé sur un diffractomètre à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD (Charged Coupled Device), utilisant la radiation $K\alpha$ de Mo ($MoK\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire allant de $\theta_{\min} = 2.93^\circ$ à $\theta_{\max} = 27.49^\circ$, sur un monocristal de dimensions $(0.08 \times 0.12 \times 0.20) \text{ mm}^3$.

L'acquisition de données a été réalisée par l'intermédiaire du programme COLLECT [12].

La mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme SCALEPACK [13].

Le programme DENZO [14] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction et le fichier final contient la liste des intensités des réflexions avec leurs indices de Miller (hkl) , les écarts-types et les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique.

Une correction d'absorption semi empirique, MULTISCAN [15] a été appliquée afin d'améliorer la qualité des données de diffraction.

Sur les 4666 réflexions enregistrées dans le domaine ($h : -11 \rightarrow 11 / k : -16 \rightarrow 16 / l : -12 \rightarrow 12$), 2133 avec $I > 2 \sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution et l'affinement de la structurale.

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

Tableau II-1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

| | |
|--|---|
| Formule chimique | $[\text{SnCl}_6]^{2-}, (\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4)^{4+}, 2\text{Cl}^-, 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Masse molaire (g/mole) | 898.95 |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe d'espace, N° | P 2 ₁ /c, 15 |
| a(Å) | 8.75700 (4) |
| b(Å) | 12.8370 (1) |
| c(Å) | 9.7100 |
| β (°) | 107.2650 (8) |
| V(Å ³) | 1091.53 (9) |
| z | 4 |
| dcal (g/cm ³) | 2.2537 |
| Radiation | MoK α |
| Longueur d'onde (Å) | 0.71073 |
| Facteur d'absorption (mm ⁻¹) | 2.257 |
| F(000) | 583.0 |
| Température (K) | 295 |
| Dimensions du monocristal (mm ³) | 0.08 x 0.12 x 0.2 |
| Forme | Plaquette |
| Couleur | Incolore |
| Conditions d'enregistrement: | |
| Diffractomètre | Nonius Kappa CCD |
| Limites de θ (°) | 2.93 -27.49 |
| Limites h, k, l | -11 =< h =< 11, -16 =< k =< 16, -12 =< l =< 12 |
| réflexions mesurées | 4666 |
| réflexions indépendantes | 2394 |
| réflexions $I > 2\sigma(I)$ | 2133 |
| Affinement: Affinement en F² | |
| Rw(%) | 6.53 |
| R(%) | 2.98 |
| GOF | 1.171 |
| Nombre de paramètre | 103 |

II-4-2- Résolution et affinement de la structure

La structure cristalline de ce composé a été résolue par l'intermédiaire de l'interface WinGX [16] à l'aide du programme SIR 2002 [17] grâce auquel on a pu positionner tout les atomes (non hydrogènes) de la structure (Sn,Cl,N,C,H,O).

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir des cartes Fourier différence, au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97[18], ensuite ils ont été placés par calcul géométrique et leurs facteurs d'agitation thermique ont été définis comme isotrope tel que $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(X)$, X étant l'atome parent auquel est lié l'atome d'hydrogène.

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

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

R = 2.98% et $R_w = 6.53\%$ avec un GOF de 1.171.

A ce stade d'affinement la Fourier différence ne révèle aucun pic significatif

Highest peak 0.82 at 0.0078 0.1482 0.1579 [1.14 Å from CL1]

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

II-5- Description de la structure

La structure de ce composé hybride est formée d'un réseau cationique, d'un réseau anionique et des molécules d'eau.

La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires.

La projection de la structure sur le plan (b, c) peut être décrite comme une alternance de files d'anions et de cations qui forment des couches perpendiculaires à l'axe b.

Les files anioniques se situent à (0,0,0) et (0,1/2,1/2), les files cationiques viennent s'insérer entre ces files et se placent à (0,1/2,0) et (0,0,1/2).

On peut aussi décrire l'édifice cristallin comme une alternance de couches cationiques et anioniques le long de la rangée [011], en plus des molécules d'eau et des ions chlorure libres (Figure II-3 et II-4).

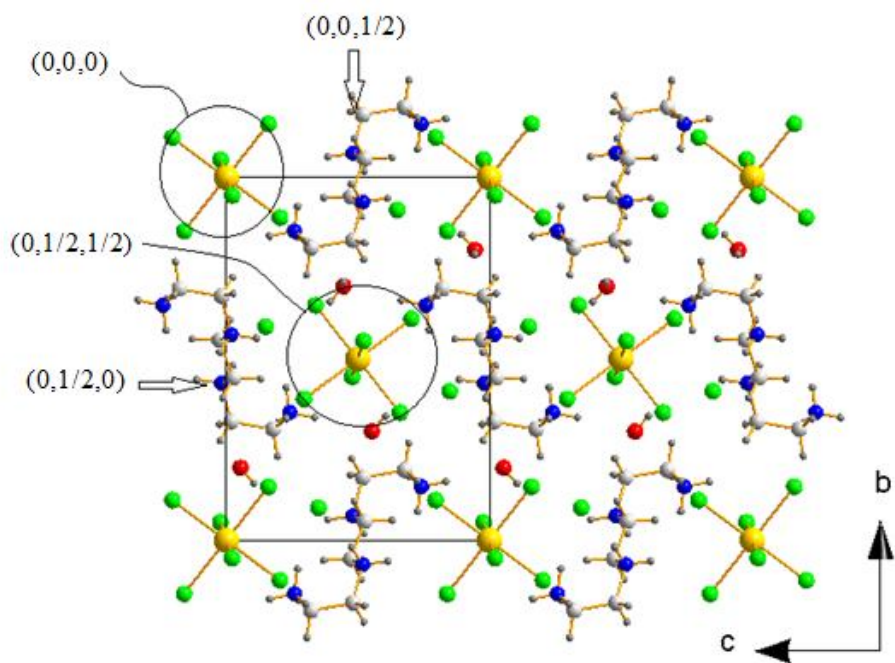


Figure II-3 : *Projection de la structure sur le plan (b, c) :
Disposition des cations et anions*

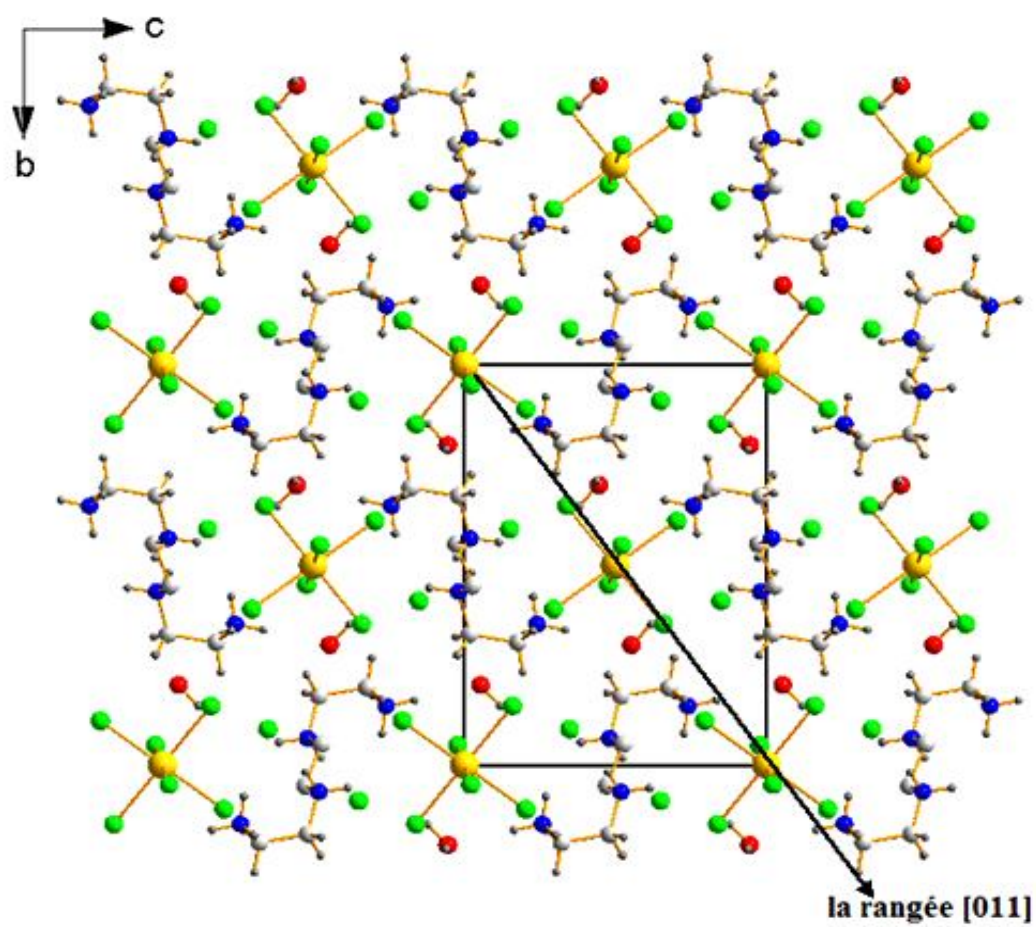


Figure II-4 : *Projection de la structure sur le plan (100)*

II-5-1- Unité asymétrique

L'unité asymétrique est formée de la moitié de cation Triéthylentetrammonium, et de la moitié de l'anion minéral (hexachlorostannate SnCl_6^{2-}) et d'un ion (Cl^-) et une molécule d'eau (figure II-5).

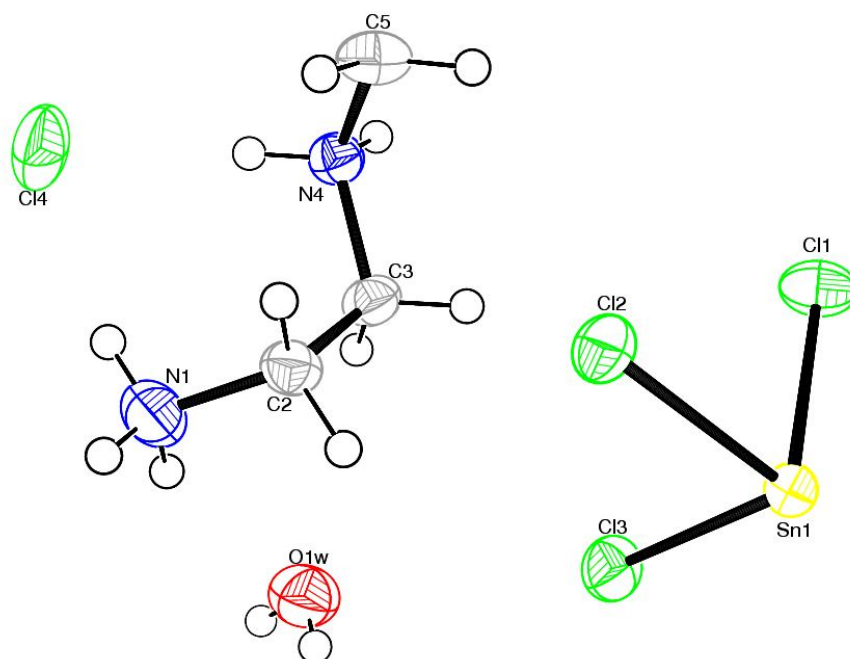


Figure II-5 : Ortep de l'unité asymétrique du composé Triéthylentetraminium hexachlorostannate(IV) dichloride monohydrate

II-5-2-Partie anionique (hexachlorostannate) SnCl_6^{2-}

La partie anionique est formée de deux anions différents, on distingue d'une part un ion chlorure libre dans la maille qui possède plusieurs interactions avec la matrice organique et les molécules d'eau.

D'autre part un deuxième anion en l'occurrence l'hexachlorostannate (SnCl_6^{2-}) forme un octaèdre quasi- régulier.

L'atome d'étain qui passe d'un degré d'oxydation 2+ à un degré d'oxydation 4+ est six fois coordonné par des atomes de chlore (Figure II-6). L'atome d'étain se trouve en position spéciale sur le centre d'inversion du groupe d'espace $P2_1/c$, Ce dernier engendre les trois atomes de chlore restants et donne un octaèdre quasi- régulier pour l'entité SnCl_6 .

La géométrie de ce polyèdre est comparable à celle observée dans la Littérature.

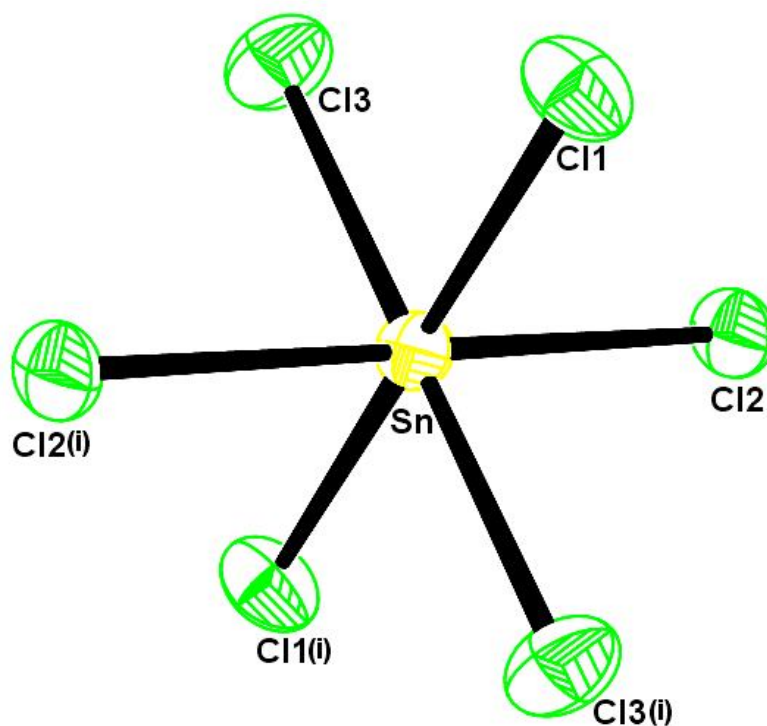


Figure II-6 : Environnement octaédrique de l'étain (IV)

| Atome 1 | Atome 2 | Distance \hat{A} | Atome 1 | Atome 2 | Atome 3 | Angles $^{\circ}$ |
|-----------|------------|--------------------|------------|-----------|------------|-------------------|
| 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) |

Tableau II-2 : Distances et angles de liaisons autour de l'étain.

Dans la maille élémentaire, l'étain se trouve aux sommets (0, 0, 0) et au centre du plan (100) (figure II-7).

Les octaèdres $(\text{SnCl}_6)^{2-}$ se développent en couches parallèles au plan (a, c) le long de l'axe b, à ($b=0$ et $b=1/2$) (figures II-8).

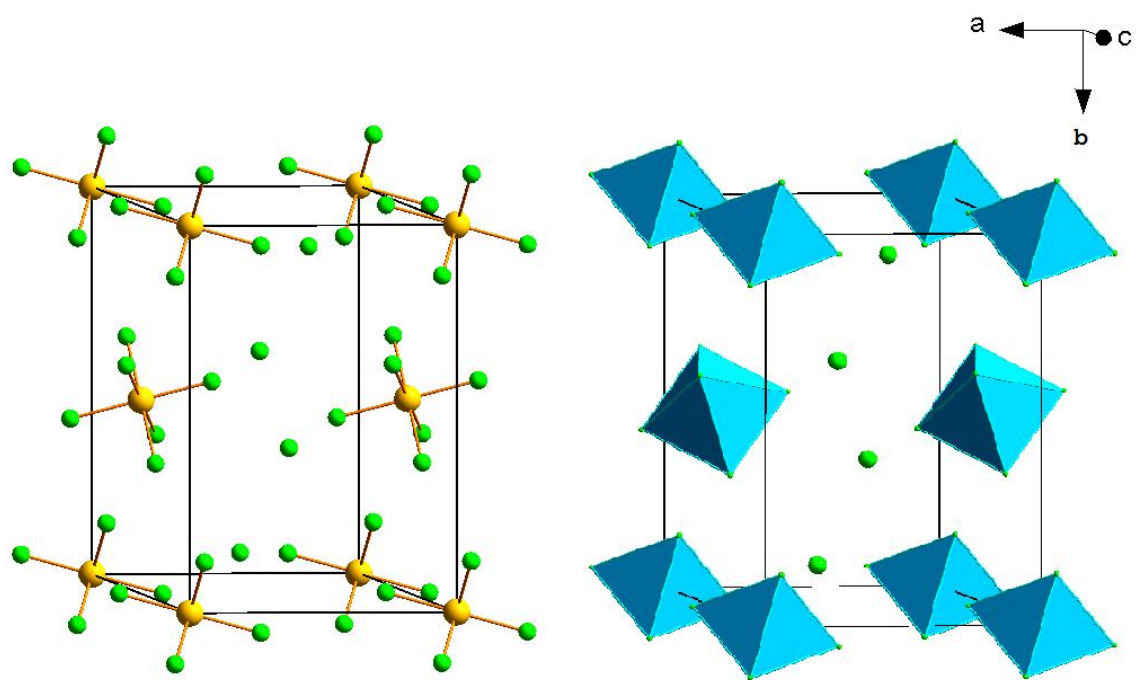


Figure II-7 : Représentation de la partie anionique dans la maille élémentaire

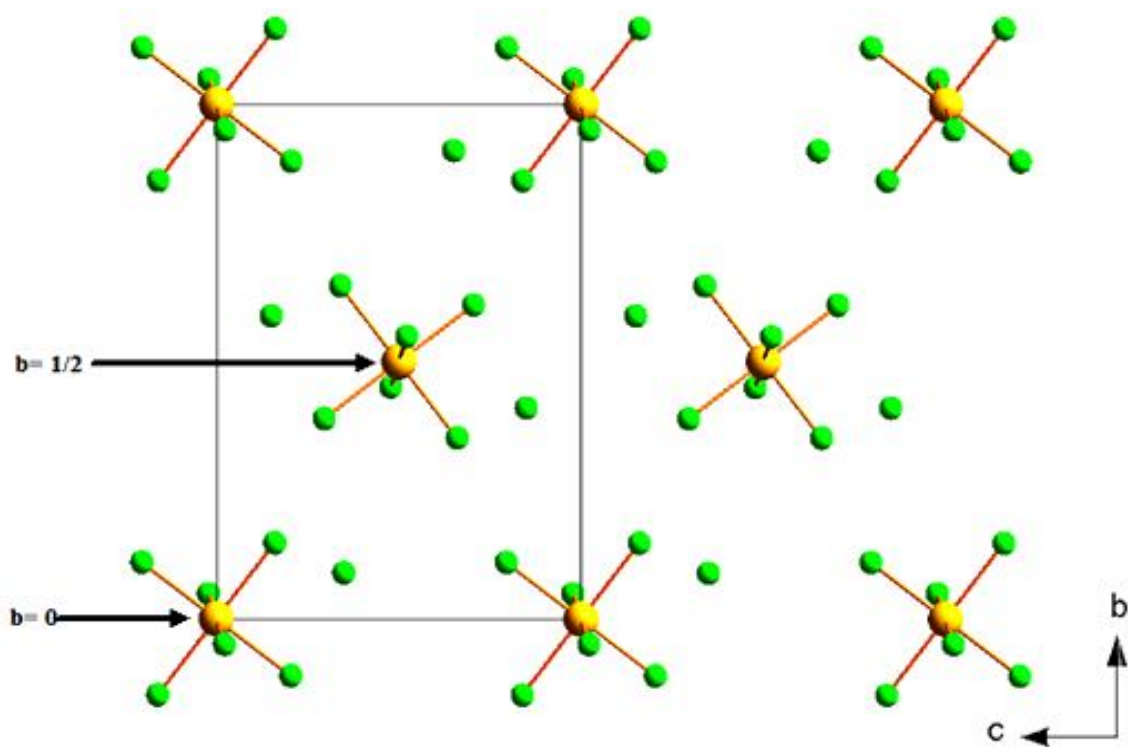


Figure II-8 : Projection de la partie anionique sur le plan (b,c)

Les ions chlorure (Cl⁻) libres se trouvent coincés en sandwich entre les couches des octaèdres le long de l'axe a, à $a = 1/2$ (Figure II-9) (figure II-10).

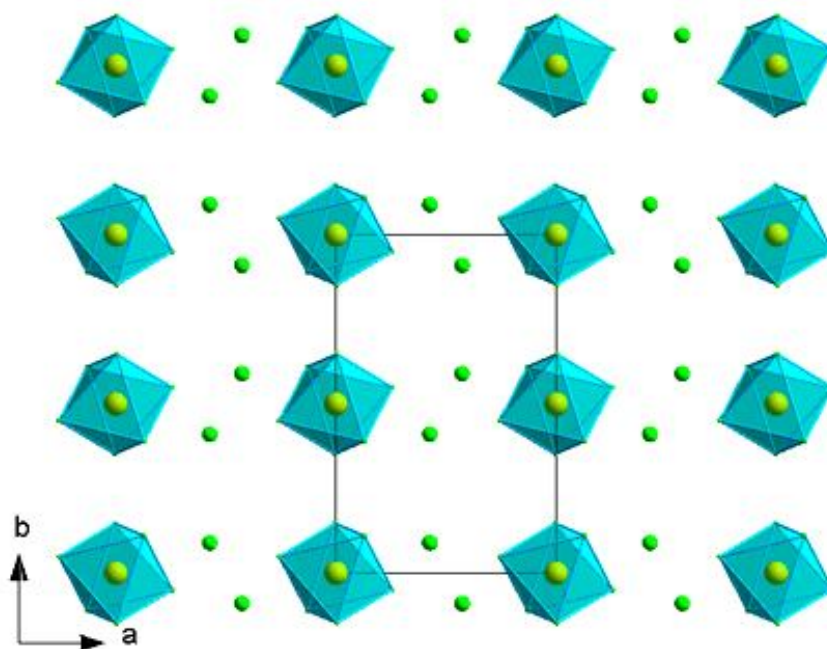


Figure II-9 : *Projection des couches d'octaèdres avec les ions chlorure sur le plan (a,b)*

Ces ions jouent un rôle très important dans les interactions inter et intramoléculaire, Ils participent à la stabilité du réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène avec les cations organiques et les molécules d'eau.

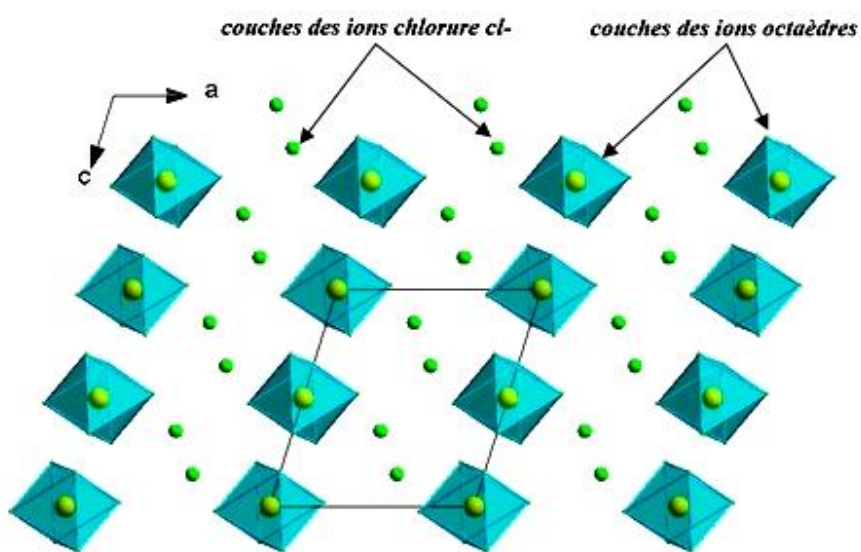
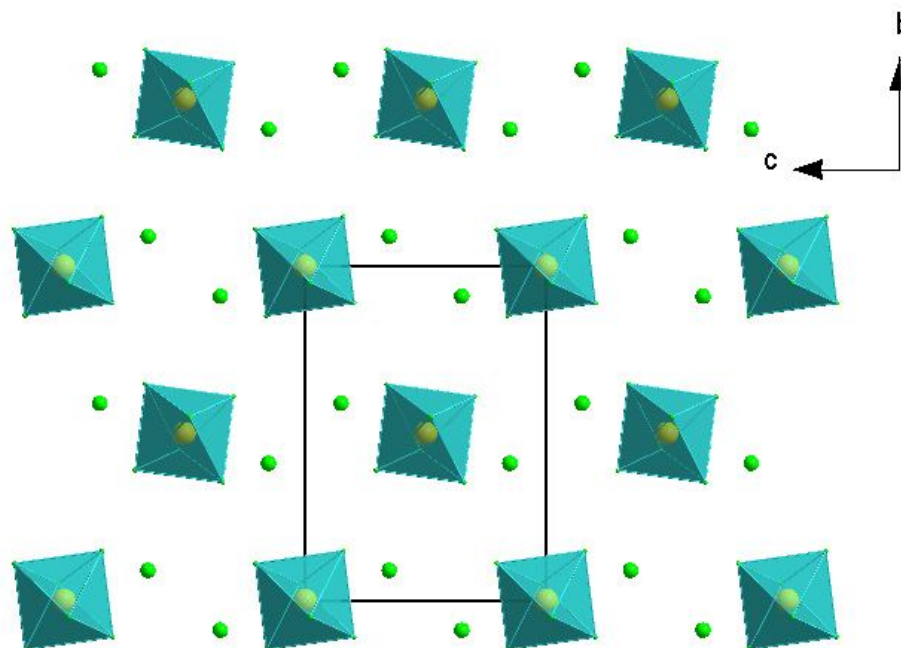


Figure II-10 : *Projection des couches d'octaèdres avec les ions chlorure sur le plan (a,c)*

La projection sur le plan (b,c) démontre que l'inclinaison des octaèdres est différente d'une couche à l'autre, ils sont inclinés vers la droite parallèlement au plan (010) puis vers la gauche parallèlement au plan (020) formant deux types de couches l'une à $b=0$, et l'autre à $b=1/2$.

Deux couches d'orientation différentes sont séparées d'une distance $b/2= 6.2 \text{ \AA}$ (Figure II-



11).

Figure II-11 : Alternance des couches de deux types d'anion ($[\text{SnCl}_6]^{2-}$ et Cl^-)

II-5-3-Partie cationique

La partie cationique est formée d'une molécule triétylentetrammonium quatre fois protonées sur les quatre atomes d'azote, Ces quatre sites de protonation ont été confirmés géométriquement au cours de la résolution structurale.

Les cations se déploient sous forme d'enfilades en zigzag parallèlement au plan (b, c), ces couches se répètent périodiquement le long de l'axe (a) (Figure II-12).

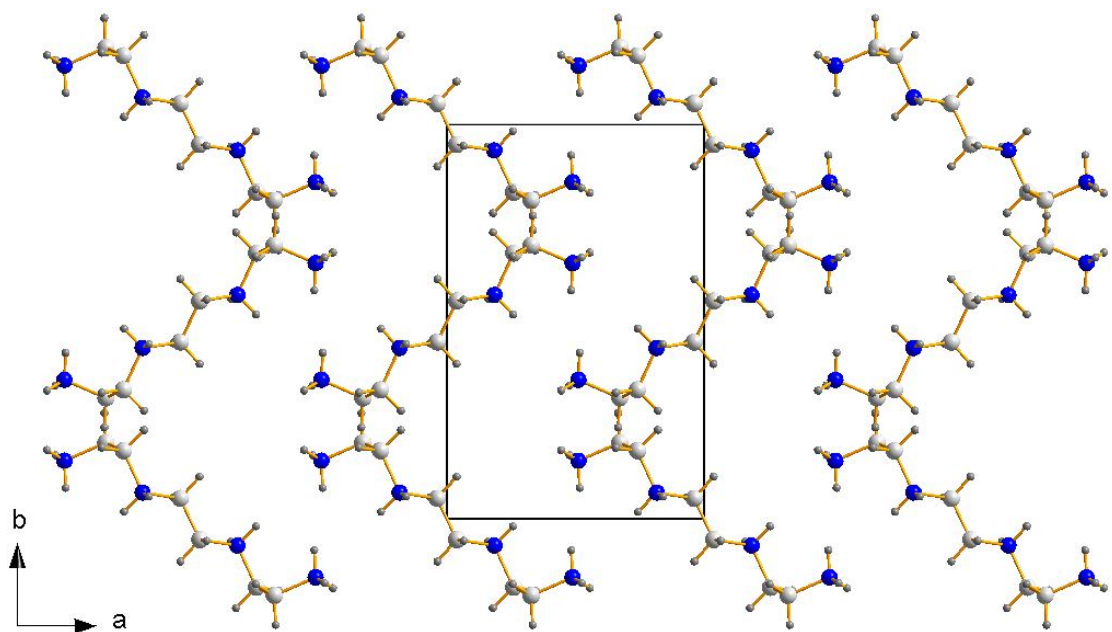


Figure II-12 : *Projection des couches cationiques sur le plan (a, b)*

La projection sur le plan (b,c) montre clairement la disposition des cation à $(b=1/2)$ et $(c=1/2)$.

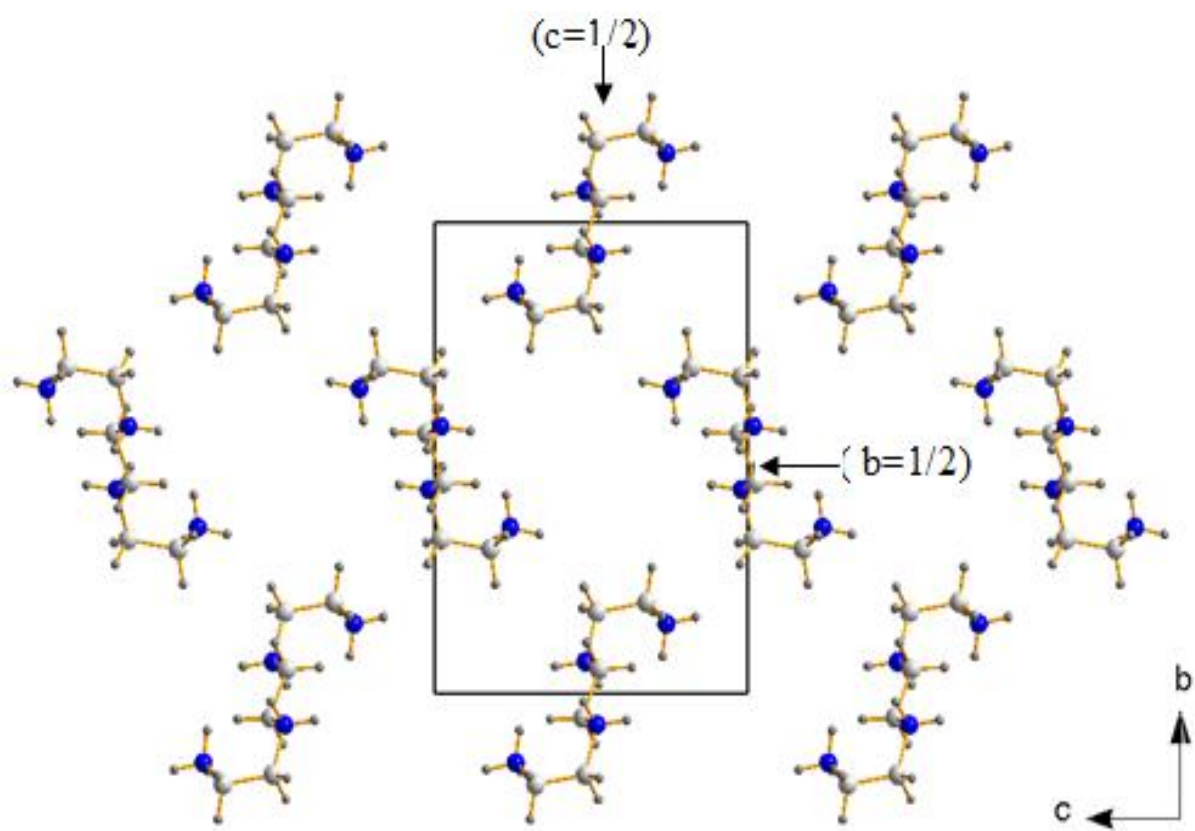


Figure II-13 : *Disposition des couches cationiques sur le plan (b,c)*

II-5-4-L'ion chlorure et les molécules d'eau

La charge positive des entités organiques est équilibrée par l'anion hexachlorostannate et aussi par les ions chlorure qui se trouvent en sandwich entre les molécules d'eau.

Ces ions se déploient sous forme de double couches en zigzag alternées à $b=0$, $b=1/2$ avec deux couches de molécules d'eau le long de l'axe b parallèlement au plan (a, c) (figure II-14) et (figure II-15), on peut aussi décrire les molécules d'eau comme des double couches à $c=1/4$, $c=3/4$, le long de l'axe c parallèlement au plan (a,b) (figure II-14).

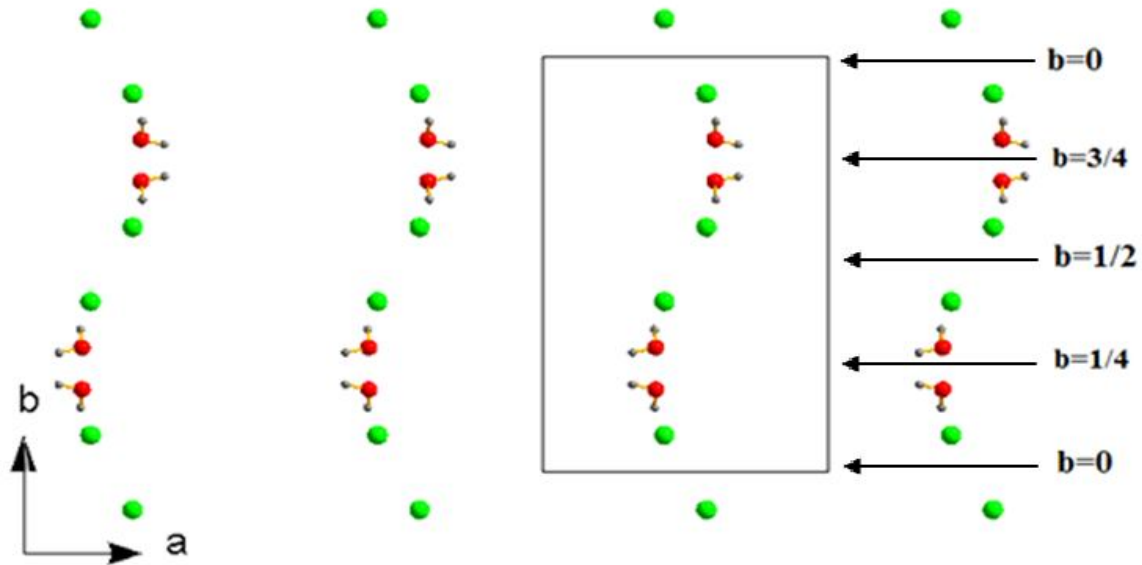


Figure II-14 : Alternance de couches d'ions chlorure et de molécules d'eau sur le plan (a,b) .

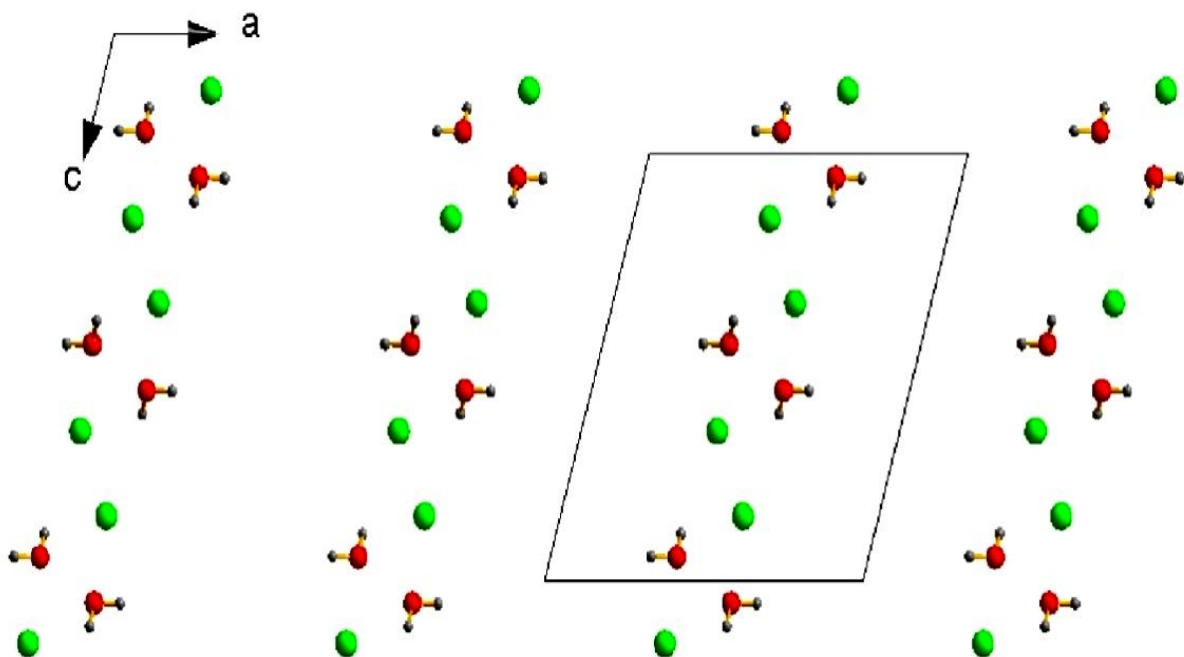


Figure II-15 : Projection des ions chlorure et des molécules d'eau sur le plan (a,c) .

II-5-4-a-Les molécules d'eau

Les molécules d'eau jouent un rôle important dans les interactions trouvées dans l'édifice cristallin, ces molécules se développent en deux couches décalées l'une à coté de l'autre, à $b=1/4$, $b=3/4$, parallèlement au plan (a, c) (figure II-17).

On peut aussi les décrire comme des double couches à $c=0$, $c=1/2$, le long de l'axe c parallèlement au plan (a, b) (figure II-16)

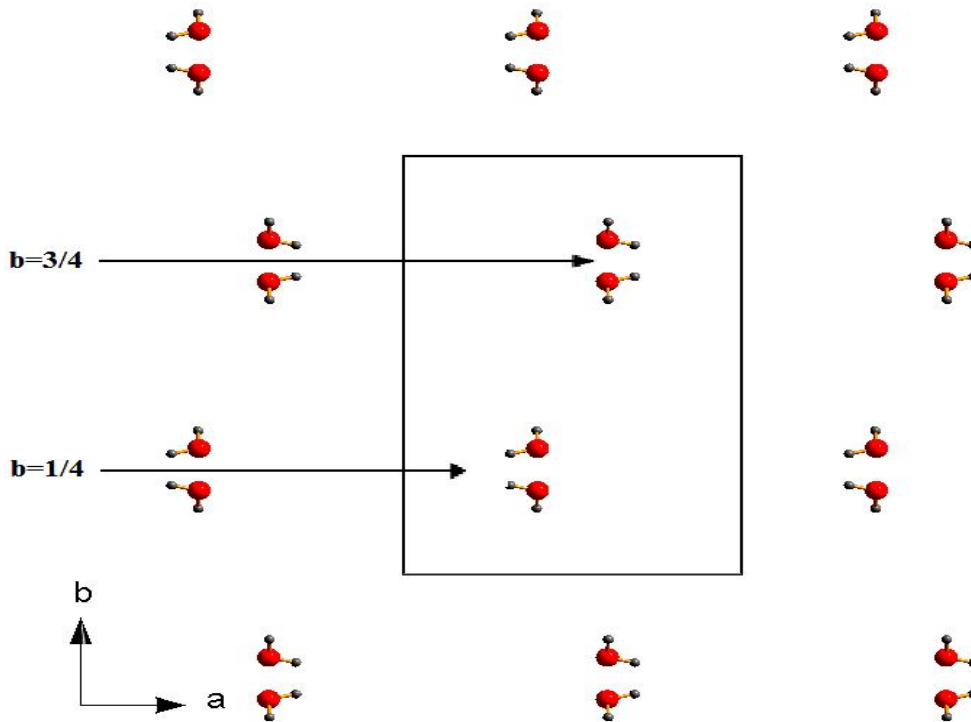


Figure II-16 : Projection des molécules d'eau sur le plan (a-b)

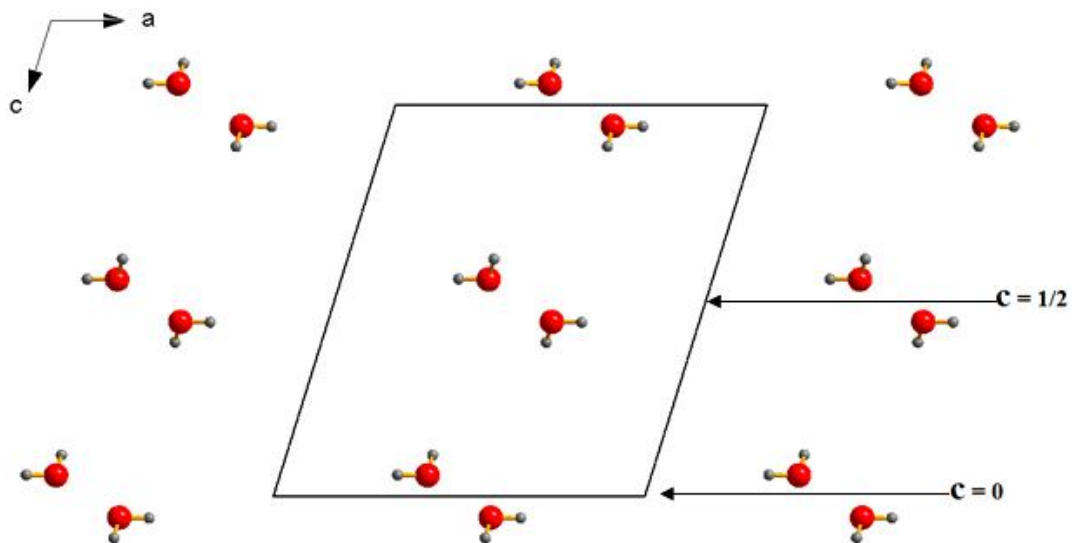


Figure II-17 : Projection des molécules d'eau sur le plan (a,c)

II -5-4-b- L'ion chlorure (Cl⁻)

Les ions chlorures constituent la partie anionique, Ils se déploient deux à deux sur des double files à $c = 1/4$ et $c = 3/4$ (Figure II-18).

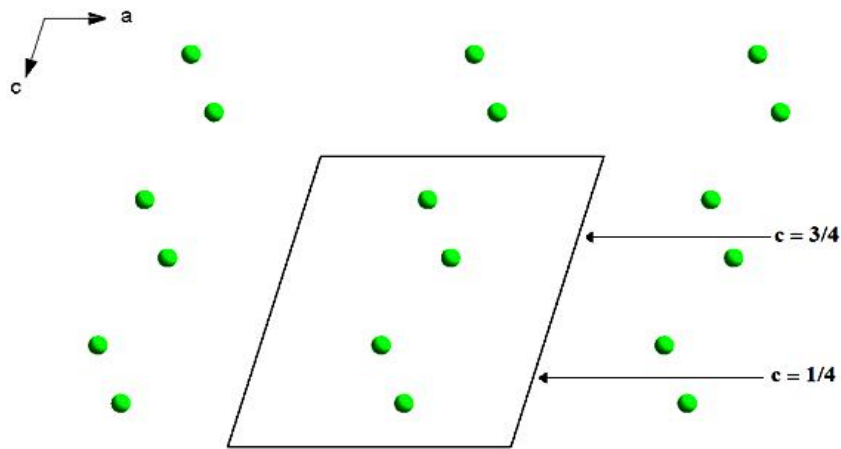


Figure II-18 : Position des ions chlorures dans le réseau.

II-6-La liaison hydrogène

Au cours de notre investigation sur la liaison hydrogène dans ce composé, plusieurs interactions intermoléculaires de type (Cation-anion, cation-eau, anion-eau) ont été explorées. Il a été constaté qu'il n'y a pas des liaisons hydrogène de type cation-cation (Figure II-19) .

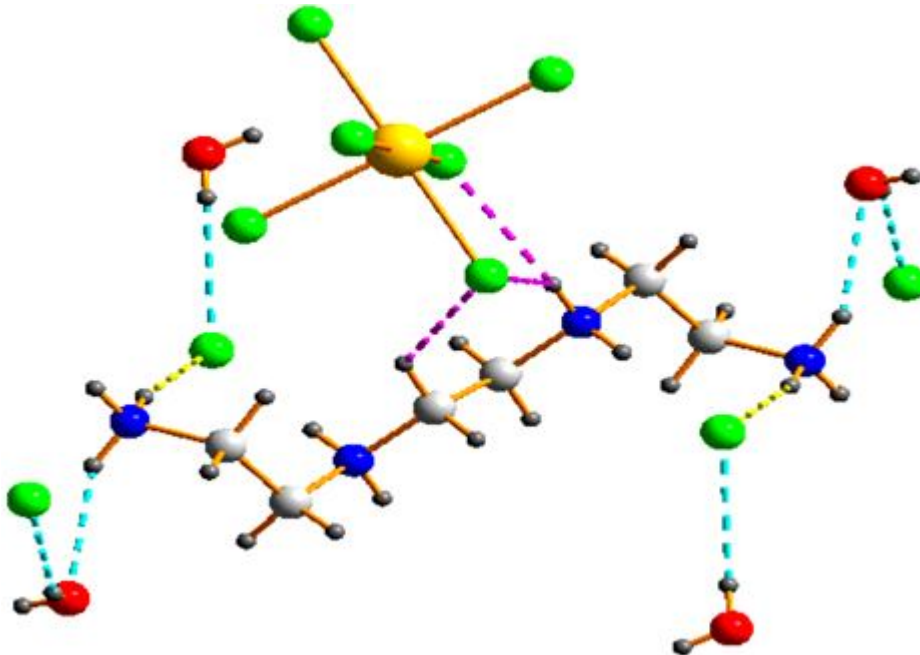


Figure II-19 : Vue en perspective des liaisons hydrogène des différentes entités

Tableau II-3: Longueurs des liaisons hydrogène engagés par les différent entités chimique

| D | H | A | D - H | H..A | D..A | D - H..A | Codes de symétrie |
|-----|-----|-----|---------|---------|------------|----------|-------------------|
| O1W | H1W | Cl2 | 0.72(4) | 2.81(4) | 3.423(3) | 144(4) | -1+ x,1/2-y,1/2+z |
| O1W | H2W | Cl4 | 0.74(4) | 2.62(4) | 3.281(3) | 150(4) | x,y,z |
| N1 | H1B | Cl1 | 0.8900 | 2.7500 | 3.255(3) | 117.00 | -1+ x,y,z |
| N1 | H1A | O1w | 0.8900 | 2.0900 | 2.979(4) | 178.00 | -x+2,y-1/2,-z+1/2 |
| N1 | H1B | O1w | 0.8900 | 2.2500 | 3.036(4) | 147.00 | x-1,-y+1/2,+z-1/2 |
| N1 | H1C | Cl4 | 0.8900 | 2.3000 | 3.172(2) | 168.00 | 1-x,-1/2+y,1/2-z |
| N4 | H4A | Cl2 | 0.9000 | 2.5000 | 3.2226(19) | 138.00 | x,y,1+z |
| N4 | H4A | Cl1 | 0.9000 | 2.7500 | 3.452(2) | 136.00 | 2 -x,-y,1-z |
| N4 | H4B | Cl4 | 0.9000 | 2.1300 | 3.026(2) | 173.00 | 1 -x,-1/2+y,1/2-z |
| C5 | H5B | Cl1 | 0.9700 | 2.7600 | 3.445(3) | 128.00 | x,y,z |

II-6-1-Liaisons cation –anion

Le cation quatre fois protonné de triéthylèntetraammonium s’engage avec les deux types d’anions existants l’hexachlorostannate (SnCl_6^{2-}) et le chlorure (Cl^-).

Nous avons quatre interactions avec l’anion (SnCl_6^{2-}) et deux autres avec l’ion libre (Cl^-).

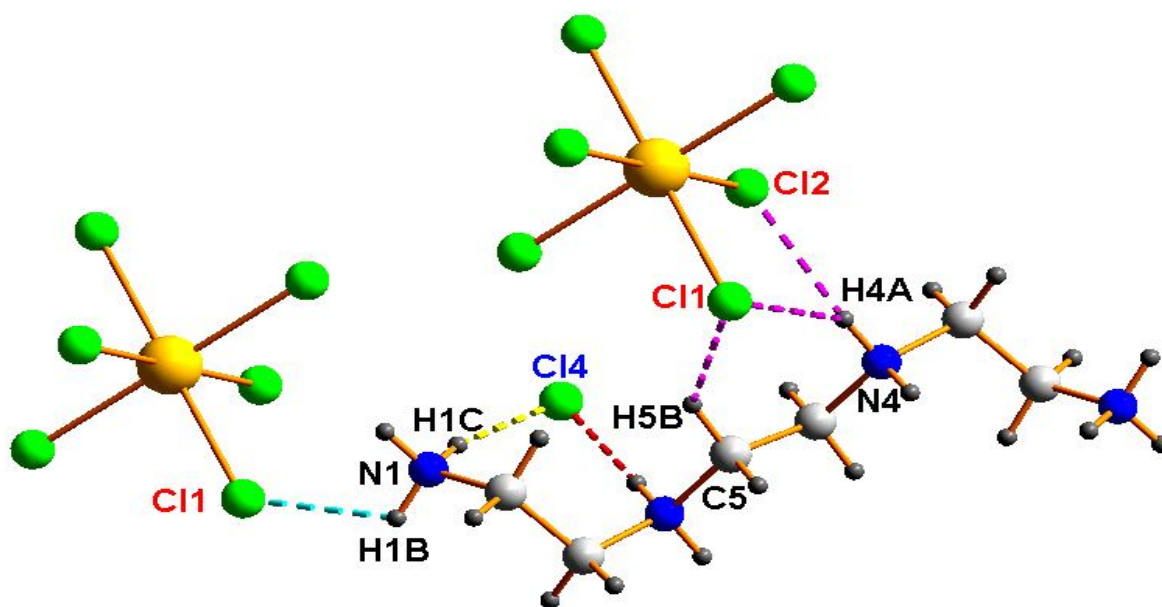


Figure II-20 : Vue en perspective des liaisons hydrogène de type cation-anion

Les longueurs des liaisons hydrogène de type cation-anion ainsi que leurs angles de liaisons sont consignés dans le tableau (II-4), On constate d’après ce tableau que toutes les liaisons hydrogène de type cation-anion sont des interactions inter moléculaires.

Tableau II-4 : Longueurs des liaisons hydrogène de types cation-anion.

| D | H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|----|-----|-----------|--------|--------|------------|-----------|
| N1 | H1B | Cl1 (i) | 0.8900 | 2.7500 | 3.255(3) | 117.00 |
| N1 | H1C | Cl4 (iv) | 0.8900 | 2.3000 | 3.172(2) | 168.00 |
| N4 | H4A | Cl2 (ii) | 0.9000 | 2.5000 | 3.2226(19) | 138.00 |
| N4 | H4A | Cl1 (iii) | 0.9000 | 2.7500 | 3.452(2) | 136.00 |
| N4 | H4B | Cl4 (iv) | 0.9000 | 2.1300 | 3.026(2) | 173.00 |
| C5 | H5B | Cl1 (v) | 0.9700 | 2.7600 | 3.445(3) | 128.00 |

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

L'ion chlorure libre Cl4 s'engage avec une seule molécule de triéthylènetétrammonium formant deux liaisons hydrogène de types N-H...Cl, les deux interactions avec le même cation via N1-H1c...Cl4 et N4-H4b...Cl4 (figure II-21).

D'autre part, l'anion hexachlorostannate engage quatre interactions par les atomes Cl1, Cl2 avec deux cations différents de types (N-H...Cl) et (C-H...Cl):

(N1-H1b...Cl1), (N4-H4a...Cl1, Cl2) et (C5-H5b...Cl1) (figure II-21).

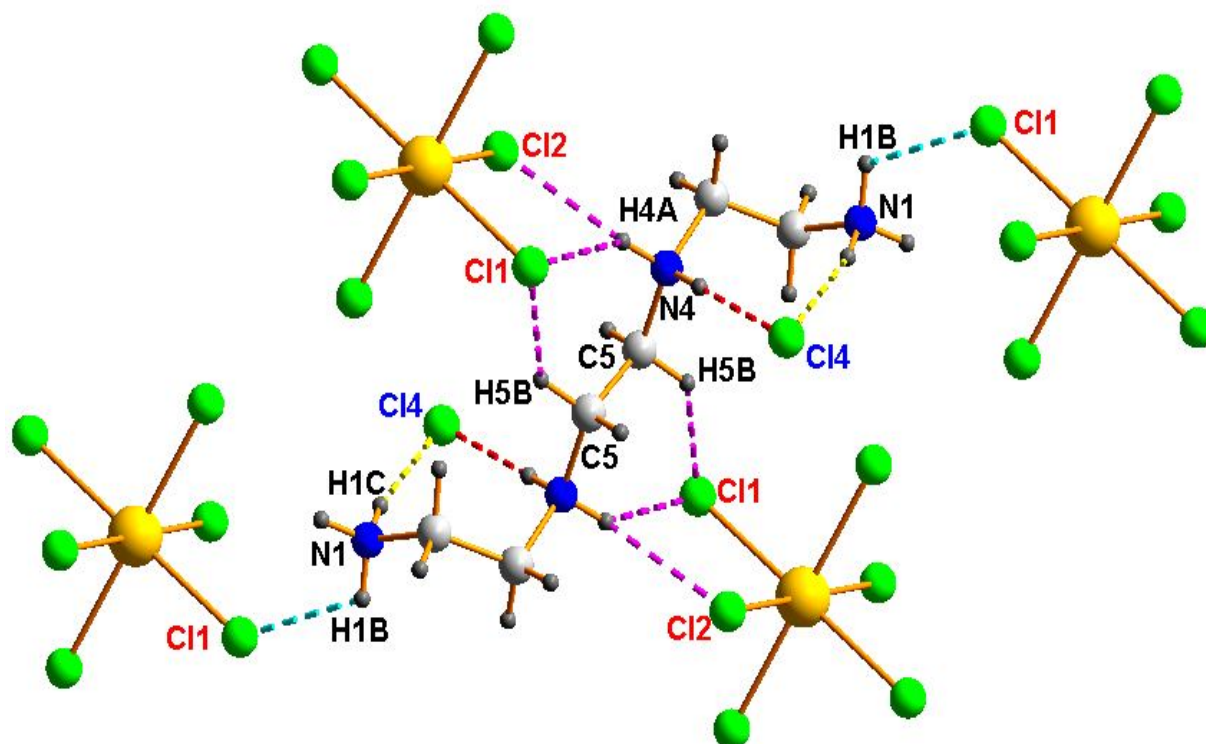


Figure II-21 : Environnement du cation par les liaisons hydrogène engagées avec les anions.

II-6-2-Liaison Cation-anion (SnCl_6^{2-})

L'entité cationique engage avec le complexe (SnCl_6^{2-}) des liaisons hydrogène de type cation- anion via $\text{N}-\text{H}\dots\text{Cl}$ et $\text{C}-\text{H}\dots\text{Cl}$, le tableau (II-5) résume les valeurs de ces interactions intermoléculaires et indique que ces derniers sont relativement faibles.

Tableau II-5 : Longueurs des liaisons hydrogène de types Cation-anion (SnCl_6^{2-})

| D | H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|----|-----|-----------|--------|--------|------------|-----------|
| N1 | H1B | Cl1 (i) | 0.8900 | 2.7500 | 3.255(3) | 117.00 |
| N4 | H4A | Cl2 (ii) | 0.9000 | 2.5000 | 3.2226(19) | 138.00 |
| N4 | H4A | Cl1 (iii) | 0.9000 | 2.7500 | 3.452(2) | 136.00 |
| C5 | H5B | Cl1 (iv) | 0.9700 | 2.7600 | 3.445(3) | 128.00 |

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

La figure (II-22) montre l'engagement du complexe (SnCl_6^{2-}) dans le réseau cristallin tant qu'accepteur avec les molécules d'amine protonée via les deux atomes du chlore Cl1 et Cl2 avec les liaisons covalentes $\text{N}-\text{H}$ et $\text{C}-\text{H}$. Les liaisons hydrogènes de type cation-anion forment des chaînes qui se déploient le long de l'axe (c) formant des cycles (Rings) qui assurent la cohésion entre un cation et un anion successifs, Selon la théorie des modèles des liaisons hydrogène de Bernstein [8-9], on possède dans ce réseau d'un motif fini noté D, et deux autre noté R pour les cycles $\text{R}_2^1(6)$ et $\text{R}_1^2(4)$ (Figure II-23).

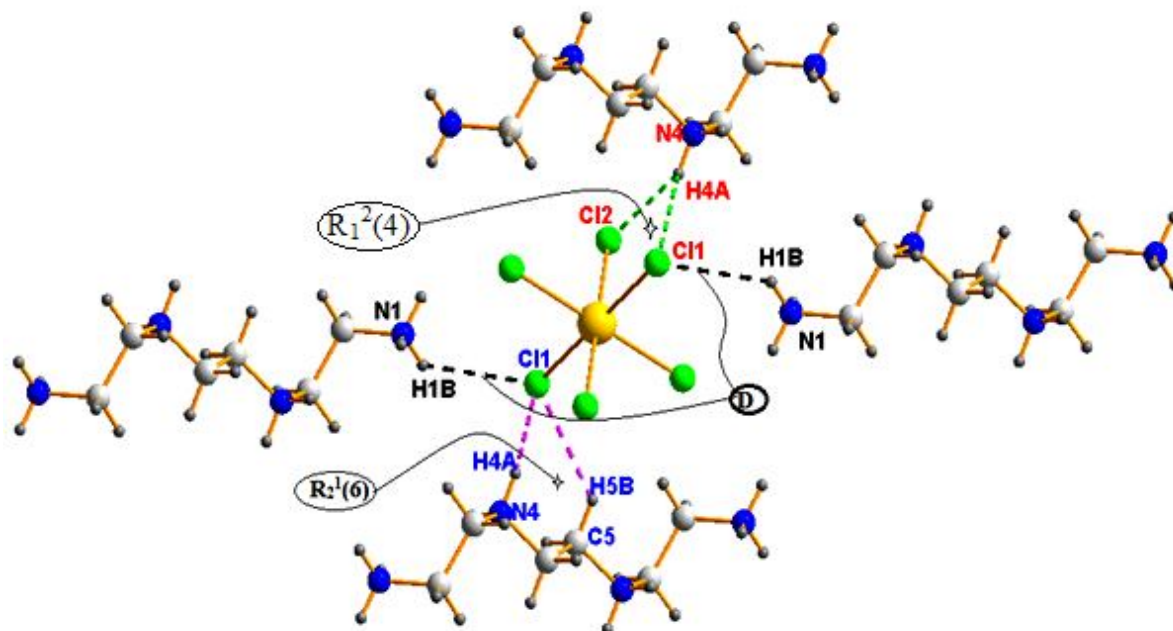


Figure II-22 : Environnement du complexe SnCl_6 par les liaisons hydrogènes.

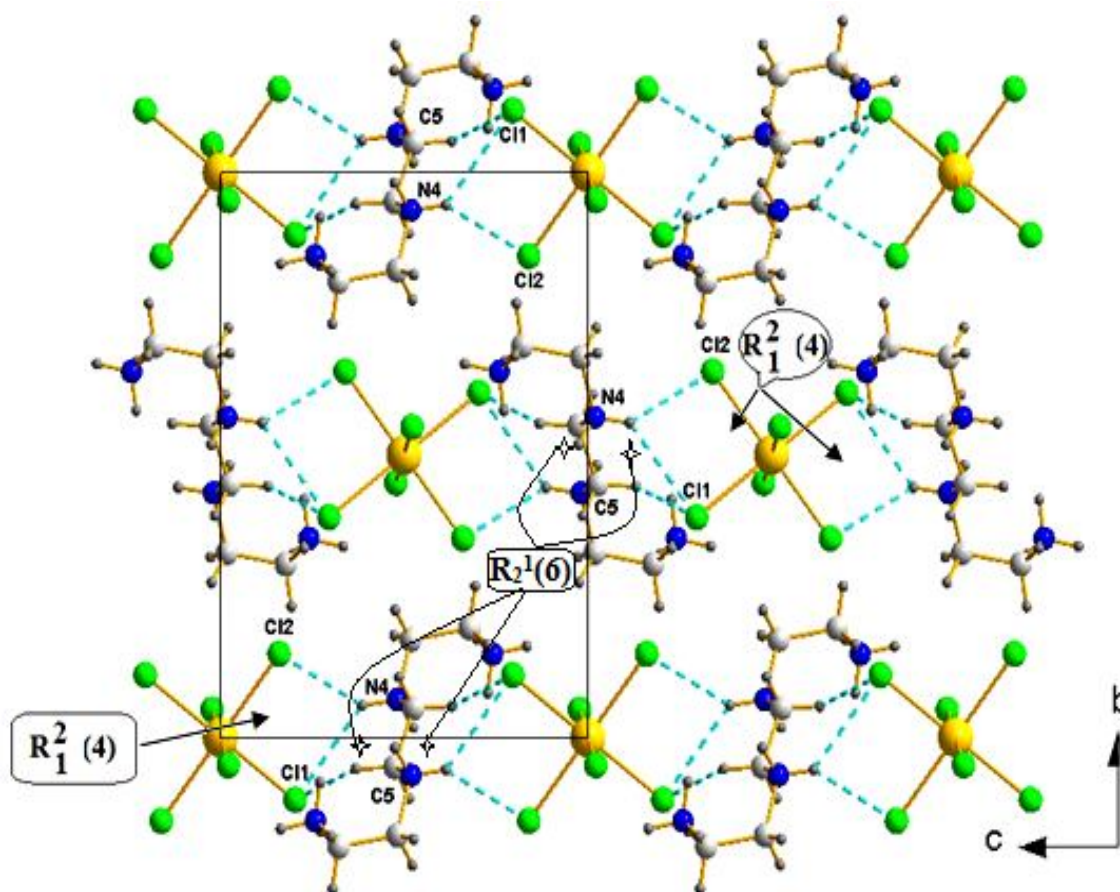


Figure II-23 : *Enchaînement en enfilade des liaisons hydrogènes de type cation-anion.*

II-6-3-Liaison Cation-ion (Cl⁻)

Les cations forment des liaisons hydrogène avec l'ion chlorure libre Cl4. Ces interactions intermoléculaires sont plus fortes que celles engagées avec le complexe SnCl₆²⁻. La figure (II-24) montre l'engagement de l'anion (Cl⁻) dans le réseau cristallin en tant qu'accepteur avec une molécule d'amine protonée avec les liaisons covalentes N-H .

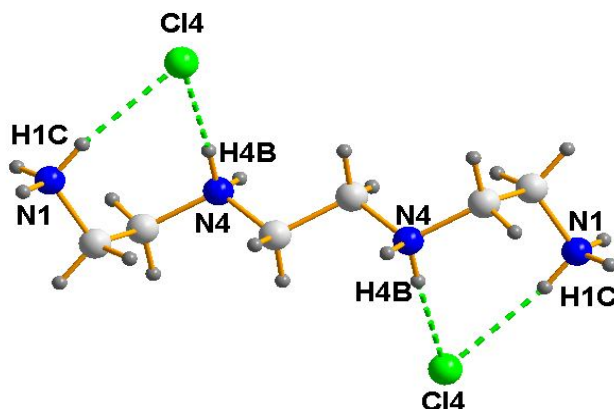


Figure II-24 : *les liaisons hydrogènes (cation-ion cl⁻)*

Pour ce type de liaisons hydrogènes (cation-ion Cl⁻) nous pouvons les définir dans le réseau comme des couches alternées à $b=0$ et $b=1/2$ (Figure II-25) .

Selon la théorie des modèles des liaisons hydrogène on possède dans ce réseau un motif noté R pour les cycles $R^1_2(7)$.

Tableau II-6 : Longueurs des liaisons hydrogène de types cation-ion(Cl⁻) .

| D | H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|----|-----|----------|--------|--------|----------|-----------|
| N1 | H1C | Cl4 (i) | 0.8900 | 2.3000 | 3.172(2) | 167.00 |
| N4 | H4B | Cl4 (ii) | 0.9000 | 2.1300 | 3.026(2) | 173.00 |

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

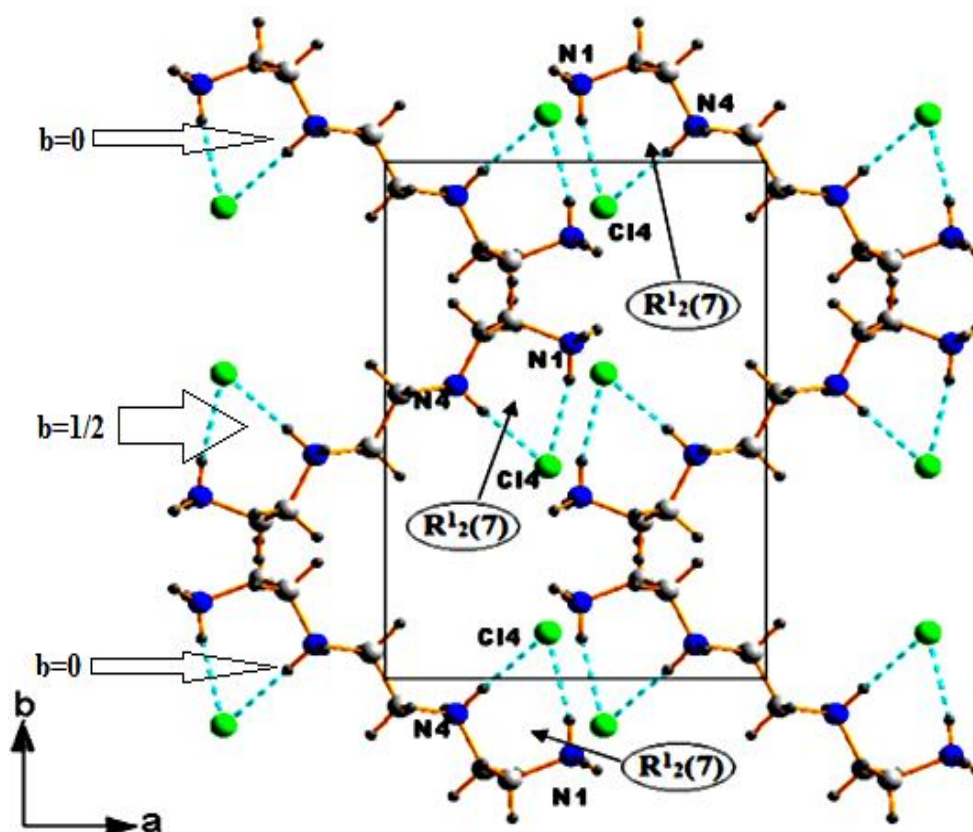


Figure II-25 : Liaisons hydrogène entre l'ion chlorure libre et les cations

II-6-4-Liaisons cation-eau

Les molécules d'eau jouent un rôle d'accepteur avec les cations via les interactions (N1-H1a--- O1w) et (N1- H1b--- O1w) (Figure II-26).

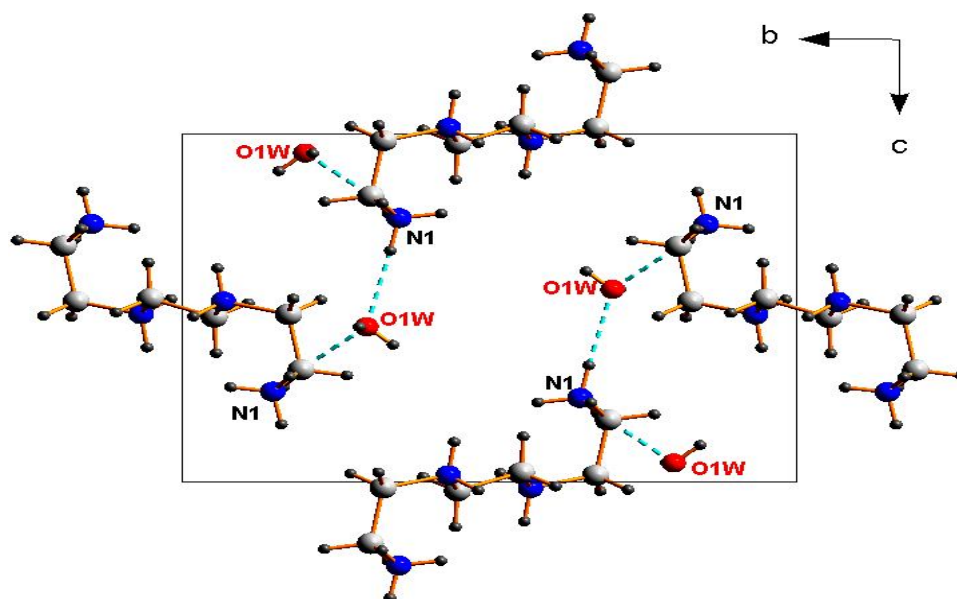


Figure II-26 : Les liaisons hydrogène de type cation-eau.

Les valeurs de ces interactions ainsi que les angles de liaisons sont consignés dans le tableau ci-dessous (Tableau II-7)

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

| D | H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|----|-----|----------|--------|--------|----------|-----------|
| N1 | H1A | O1w (i) | 0.8900 | 2.0900 | 2.979(4) | 178.00 |
| N1 | H1B | O1w (ii) | 0.8900 | 2.2500 | 3.036(4) | 147.00 |

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

II-6-5-Liaisons anion-eau

Les molécules d'eau jouent un deuxième rôle tant que donneur avec les anions hexachlorostannate et les ions libres de chlorure.

On remarque que les molécules d'eau sont engagées à des liaisons moyennement fortes avec les atomes Cl2 et Cl4 (Figure II-27).

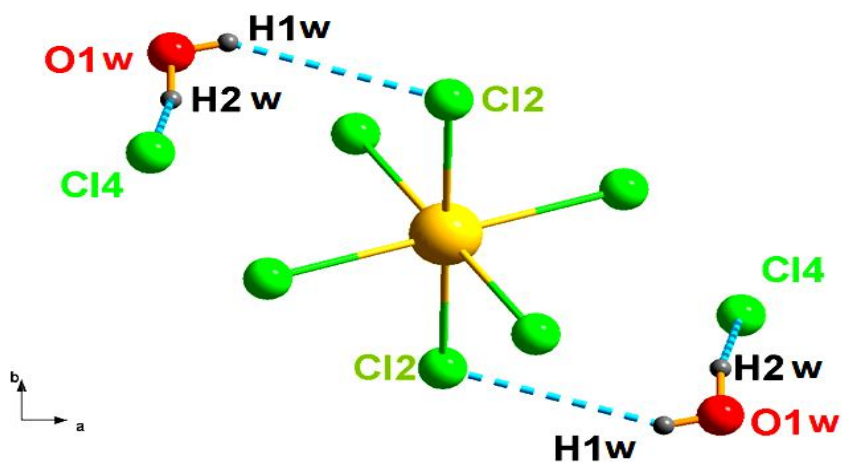


Figure II-27 : Les liaisons hydrogène entre l'anion et l'eau.

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

Tableau II-8 : Longueurs des liaisons hydrogène de types anion-eau

| D | H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|-----|------|----------|---------|---------|----------|-----------|
| O1w | H1 w | Cl2 (i) | 0.72(4) | 2.82(4) | 3.423(3) | 144(4) |
| O1w | H2w | Cl4 (ii) | 0.74(4) | 2.62(4) | 3.282(3) | 151(4) |

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

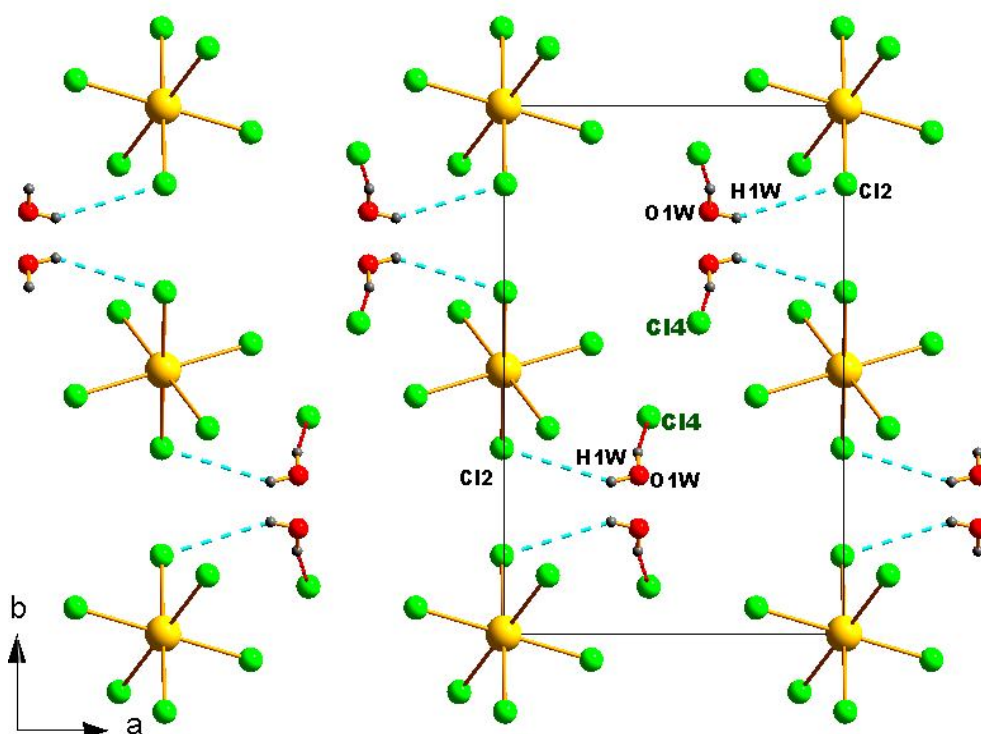


Figure II-28 : projection des liaisons hydrogène de types anion-eau sur le plan (a,b)

II-7-Analyse des différentes entités

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

I-7-1-Analyse de l'anion

L'anion hexachlorostanate est entouré de quatre cations, et de deux molécules d'eau formant ainsi huit interactions intermoléculaires dont quatre de type N-H...Cl, et deux autres liaisons de type O-H...Cl, les quatre atomes de chlore de l'anion participent au ces interactions entant que des accepteurs (Figure II-29).

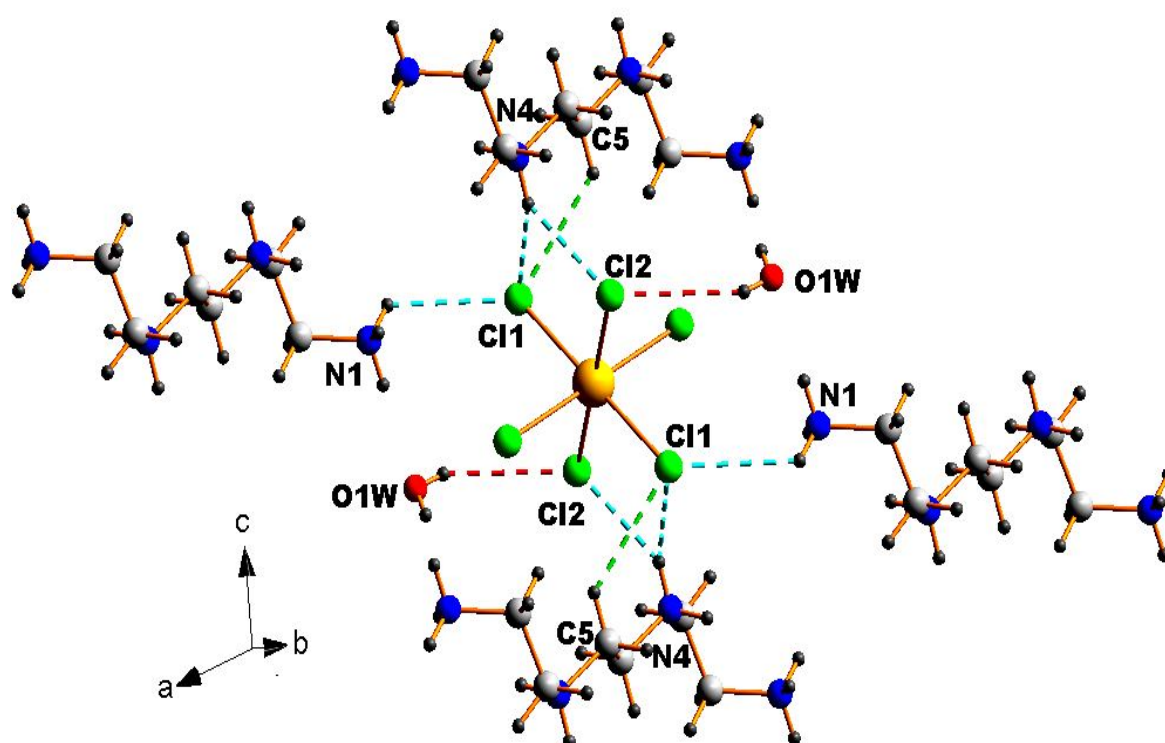


Figure II-29 : Liaisons hydrogène engagées par l'anion

Tableau II-9 : Longueurs des liaisons hydrogène engagés par l'anion

| D | H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|-----|-----|----------|---------|---------|------------|-----------|
| O1W | H1W | Cl2(i) | 0.72(4) | 2.81(4) | 3.423(3) | 144(4) |
| N1 | H1B | Cl1(ii) | 0.8900 | 2.7500 | 3.255(3) | 117.00 |
| N4 | H4A | Cl2(iii) | 0.9000 | 2.5000 | 3.2226(19) | 138.00 |
| N4 | H4A | Cl1(iv) | 0.9000 | 2.7500 | 3.452(2) | 136.00 |
| C5 | H5B | Cl1(v) | 0.9700 | 2.7600 | 3.445(3) | 128.00 |

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

II-7-2-Analyse de l'anion Cl⁻

L'anion Cl⁻ est entouré d'un cation et une molécule d'eau, formant ainsi trois interactions intermoléculaires dont deux de type N-H...Cl, et une autre liaison de type O-H...Cl. (Figure II-30).

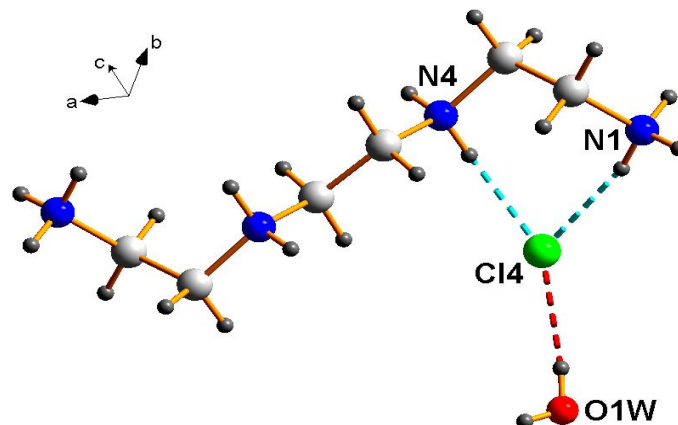


Figure II-30 : Liaisons hydrogène engagées par l'anion Cl

Tableau II-10 : Longueurs des liaisons hydrogène engagées par l'anion Cl

| D | H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|-----|-----|----------|---------|---------|----------|-----------|
| O1W | H2W | Cl4(i) | 0.74(4) | 2.62(4) | 3.281(3) | 150(4) |
| N1 | H1C | Cl4(ii) | 0.8900 | 2.3000 | 3.172(2) | 168.00 |
| N4 | H4B | Cl4(iii) | 0.9000 | 2.1300 | 3.026(2) | 173.00 |

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

I-7-3-Analyse des cations

Chaque cation dans la structure présente (12) interactions intermoléculaires, dont deux liaisons avec deux molécules d'eau de type N-H...O, et le reste de ces interactions sont engagées avec six anions, deux ions chlorure (Cl⁻) et quatre anions (SnCl₆²⁻) de type N-H...Cl et C-H...Cl.

Ce cation est entouré de six anions et quatre molécules d'eau, la cohésion entre ces entités est assurée par des liaisons modérées et faibles (Figure II-31).

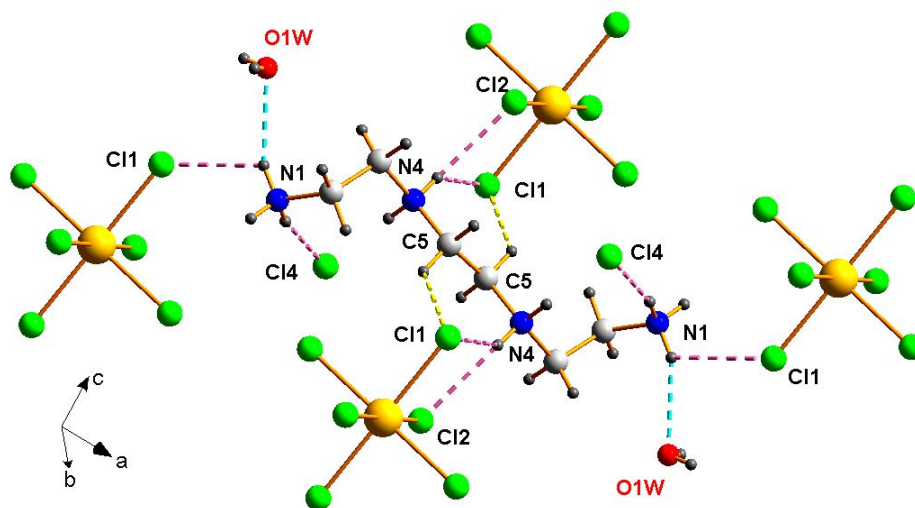


Figure-II-31: Liaisons hydrogène engagées par le cation

Tableau II-11 : Longueurs des liaisons hydrogène engagés par le cation

| D | H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|----|-----|-----------|--------|--------|------------|-----------|
| N1 | H1B | Cl1 (i) | 0.8900 | 2.7500 | 3.255(3) | 117.00 |
| N1 | H1B | O1W (ii) | 0.8900 | 2.2500 | 3.036(4) | 147.00 |
| N1 | H1C | Cl4 (iii) | 0.8900 | 2.3000 | 3.172(2) | 168.00 |
| N4 | H4A | Cl2 (iv) | 0.9000 | 2.5000 | 3.2226(19) | 138.00 |
| N4 | H4A | Cl1 (v) | 0.9000 | 2.7500 | 3.452(2) | 136.00 |
| N4 | H4B | Cl4 (vi) | 0.9000 | 2.1300 | 3.026(2) | 173.00 |
| C5 | H5B | Cl1 (ii) | 0.9700 | 2.7600 | 3.445(3) | 128.00 |

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

II-7-4-Analyse des molécules d'eau

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

Chaque molécule d'eau participe à deux liaisons hydrogènes avec deux anions (l'anion hexachlorostannate $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ et l'ion chlorure (Cl^-) comme donneur via l'atome d'oxygène avec les liaisons covalentes (O1-H1) et (O1-H2), et avec un cation tant qu'accepteur (Figure II-32).

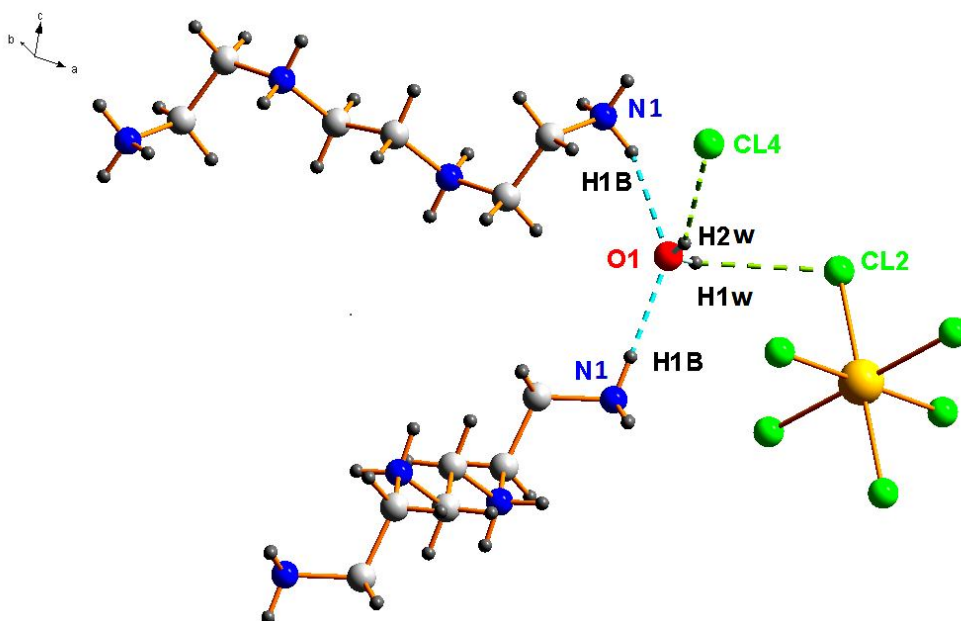


Figure II-32 : L'environnement de la molécule d'eau via les liaisons hydrogènes

Tableau V-4 : Longueurs des liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau.

| D H...A | H | A | D - H | H...A | D...A | D - |
|------------|-----|----------|---------|---------|----------|--------|
| O1W | H1W | Cl2 (i) | 0.72(4) | 2.81(4) | 3.423(3) | 144(4) |
| O1W | H2W | Cl4 (ii) | 0.74(4) | 2.62(4) | 3.281(3) | 150(4) |
| N1 | H1B | O1W (ii) | 0.8900 | 2.2500 | 3.036(4) | 147.00 |

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

II-8-Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons synthétisé un nouveau composé hybride à base d'étain et d'une polyamine de formule $[\text{SnCl}_6^{2-}]$, $(\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4)^{4+}$, 2Cl^- , $2\text{H}_2\text{O}$.

Cette nouvelle phase a été caractérisée par diffraction des rayons X sur monocristal.

Ce composé possède un cation organique $(\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4)^{4+}$, deux types d'anions (un complexe minéral $[\text{SnCl}_6^{2-}]$, et deux ions chlorures (Cl^-) et deux molécule d'eau. Il cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique ($P_{21/c}$) (N°14) du système Monoclinique.

L'édifice cristallin peut être décrit comme une alternance de files d'anions et des cations qui forment des couches perpendiculaires à l'axe b. Les molécules d'eau et les chlorures viennent s'insérer en sandwich entre ces couches assurant ainsi la jonction entre les anions et les cations par l'intermédiaire de liaisons hydrogène intermoléculaires.

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

La stabilité du réseau cristallin est assurées d'autres parts par des interactions entre l'hexachlorostannate et les cations Triéthylentetraammonium.

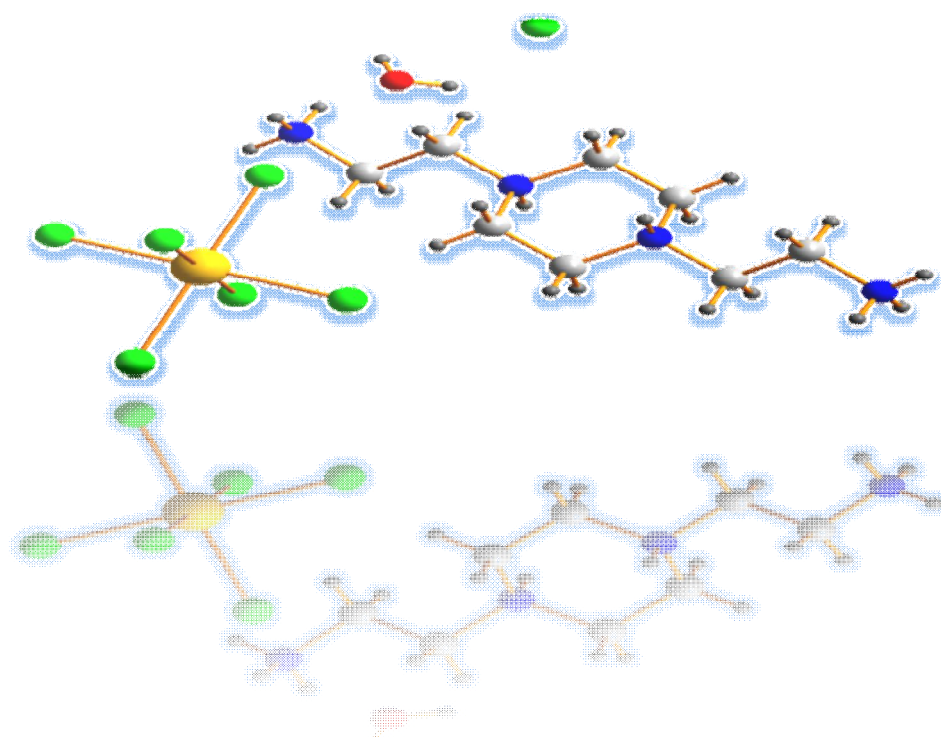
Bibliographie

- [1]-Chao.Chen,ZhuoYi,HongDing,GuanghuaLi,MinghuiBi,Shougui Li,Yulin Yang,Weisheng Li & Wenqin Pang (2005), *Microporous and Mesoporous Materials* 83 301–308.
- [2]-Wei Bo, Yu Jihong, Shi Zhan, Qiu Shilun & Li Jiyang (2000), *Dalton* (13), 1979-1980.
- [3]-Wang Mei, Li Jiyang, Yu Jihong, Li Guanghua, Pan Qinhe, & Xu Ruren. (2005), *Inorganic Chemistry Communications*8(9), 866-869.
- [4]-You-Wei Yao, Srinivasan Natarajan, Jie-Sheng Chen, & Wen-Qin Pang. (1999), *Journal of Solid State Chemistry* 146, 458-463
- [5]-Losee D. B., Hatfield W. E. & Ivan. (1975),*Physical Review Letters* 35(24), 1665-1668.
- [6]-Defotis G. C., McGhee E. Bernal I. & Losee D.B.(1987, *J.Appl.Phys.* 61(8), 3298-3300.
- [7]-Choudhury A., Natarajan S. & Rao C. N. R. (2001), *Journal of Solid State Chemistry* 157, 110-116
- [8]-Choudhury A. Natarajan S. & Rao C. N. R. (2000), *Inorganic Chemistry* 39(19), 4295-4304.
- [9]-Wiebcke, M.; Boegershausen, A.; Koller, H. (2005), *Microporous and Mesoporous Materials* 78(2-3), 97-102.
- [10]-Pokhrel S., Nagaraja K. S. & Varghese B. (2003), *Journal of Structural Chemistry* (Translation of *Zhurnal Strukturnoi Khimii*)44(4), 689-694.
- [11]-Wang G.-M., Sun Y.-Q. & Yang, G.-Y. (2004). *Acta Cryst.* E60,m705-m707.
- [12]-Oliver P. J., Hoskins B. F. & Grant H. M. (1991). *Acta Cryst.*C47, 2348-2351.
- [13]-Luo J., Zhou X-G., Weng L.-H. & Hou X.-F. (2003). *Acta Cryst.* C59, m392-m395.
- [14]-Nonius (1998) . *KappaCCD Server Software*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [15]-Otwiniski, Z. & Minor, W. (1997), *Methods in Enzymology*, Vol. 276,Macromolecular Crystallography, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp.
- [16]-Blessig, R., H. (1995), *Acta Cryst.* A51, 33-38.
- [17]-Farrugia, L., J. (1997), *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- [18]-Farrugia, L., J. (1999), *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838 .
- [19]-Burla, M.C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G.L. Giacovazzo, C., Polidori,G. & Spagna, R. (2003), *J. Appl. Cryst.* 36, 1103.
- [20]-Sheldrik, G. M. (2008), *Acta Cryst.* A64, 112-122.
- [21]-Bernstein,J.Davis,R.E. Shimoni, L. & Chang, N.L. (1995), *Patterns inhydrogen bonding functionality and graph-set analysis in crystals.* *Angew.Chem. Int. Ed Engl.* 34: 1555-73.
- [22]-Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.*B46, 256--262.

CHAPITRE Iii

Synthèse et étude Structurale du composé

N, N'-bis-(2-aminoethyl)piperazinium)
hexachlorostannate(IV) Dichloride,
monohydrate



II-1-Introduction

Au cours de ce chapitre un nouveau composé hybride à base de chlorure d'étain et de bases azotée de formule $(\text{SnCl}_6^{2-} (\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_4)^{4+}, 2\text{Cl}^-, 2\text{H}_2\text{O})$ a été obtenu à partir d'un mélange aqueux de dichlorure d'étain, et de Tétraéthylènepentamine et d'acide hydrochlorique après vingt jours d'une évaporation lente de cette solution.

La Tétraéthylènepentamine est une base azotée, appartenant à la famille des polyamines acycliques, son nom chimique 3,6,9 - triazaundecamethylenediamine tetraethylenepentamine (TEPA) on peut aussi l'appeler : 1,2-Éthanediamine,N-(2-aminoéthyl)-N'-(2-((2-aminoéthyl)amino)éthyl)Tétraéthylène pentamine et 1,2-Éthanediamine, N-(Z-aminoéthyl)-N'-(2-((2-aminoéthyl)amino)éthyl) [1]. Ce produit est inflammable dans les conditions suivantes il peut s'enflammer s'il est chauffé fortement. Il est utilisé comme un solvant ou comme un réactif dans la fabrication de produits organiques.

Une recherche bibliographique sur la tetraethylenepentamine nous a permis de mettre en évidence son implication avec le Nickel [2,3], le Fer [4], le Cobalt (II) [5], l'Aluminium [6] et le Chrome [7].

-Propriétés physiques de la Tétraéthylènepentamine

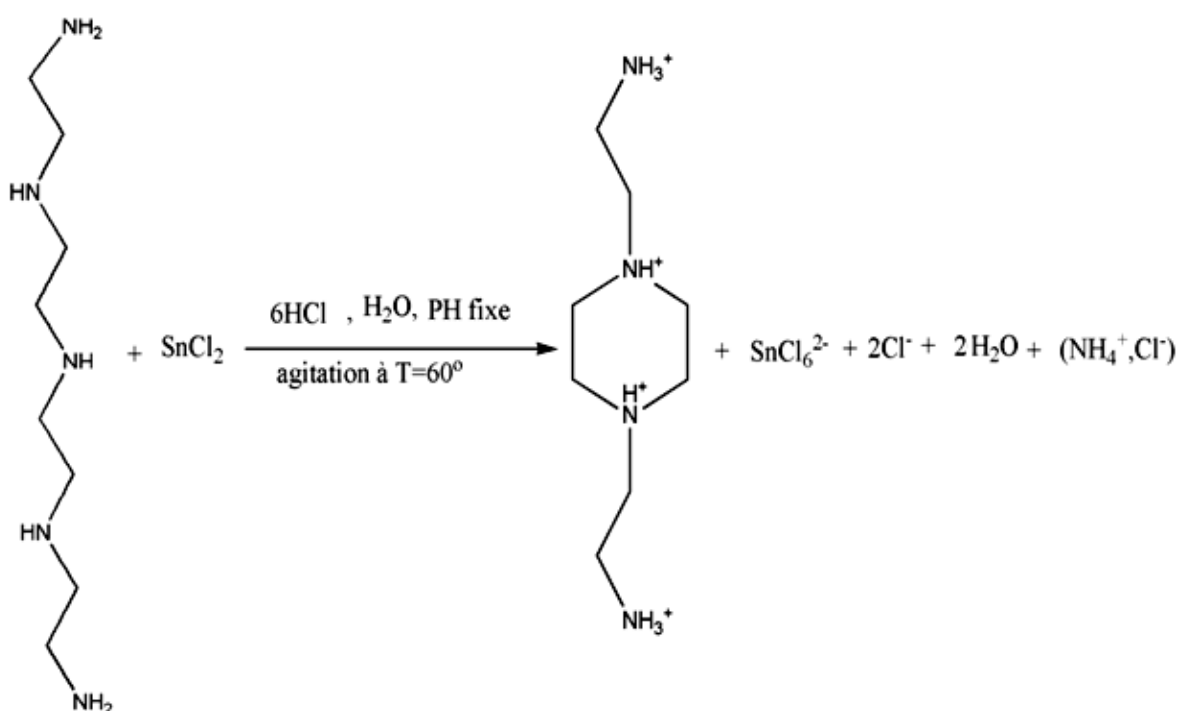
| | |
|------------------------------|---------------------------------|
| État physique | Liquide |
| Point d'ébullition | 340,3 °C |
| Masse moléculaire | 189,31 g/Mole |
| Densité | 0,998 g/ml à 20 °C |
| Solubilité dans l'eau | > 100,00 g/l à 20 °C |
| Point de fusion | -30,00 °C |
| pH | 8,4 solution aqueuse 0,5M (10%) |

III-2-Partie expérimentale

Le composé a été préparé à partir d'une quantité de dichlorure d'étain dissoute dans l'eau distillé avec une quantité de la tetraethylenpentamine dans un milieu aqueux acidifié par l'acide hydrochlorique.

Après trois semaines d'évaporation lente à la température ambiante des cristaux incolores sous forme de plaquettes et de tiges sont formés.

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



III-2-1-Enregistrement des intensités

La collection des données a été effectuée à température ambiante sur un diffractomètre Kappa CCD utilisant la radiation K_α du Mo ($\lambda_{\text{Mo } K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire allant de 3.17 -27.51° en θ sur un cristal de dimensions (0.08 x 0.12 x 0.1) mm³.

Sur les 4329 réflexions enregistrées dans le domaine (h : -9→9 k : -9→9 l : -15→ 15), seules 2319 réflexions avec $I > 2 \sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution structurale.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau suivant.

| | |
|---|---|
| Formule chimique | [SnCl ₆] ²⁻ , (C ₈ H ₂₄ N ₄) ⁴⁺ , 2Cl ⁻ , H ₂ O |
| Masse molaire (g/mole) | 614.7 |
| Système cristallin | triclinique |
| Groupe d'espace, N° | P ₋₁ , 2 |
| a(Å) | 7.0856(2) |
| b (Å) | 7.3269(2) |
| c(Å) | 12.1624(4) |
| α(°) | 93.614(2) |
| β(°) | 101.357(2) |
| γ(°) | 117.021(2) |
| V(Å³) | 543.01(8) |
| Z | 1 |
| d_{cal} (g/cm³) | 1.880 |
| Radiation | MoKα |
| Longueur d'onde (Å) | 0.71073 |
| Facteur d'absorption (rim1) | 2.171 |
| F(000) | 306.0 |
| Température (K) | 295 |
| Dimensions du monocristal (mm³) | 0.08 x 0.12 x 0.1 |
| Forme | Irrégulière |
| Couleur | incolore |
| Conditions d'enregistrement: | |
| Diffractomètre | Nonius Kappa CCD |
| Limites de θ(°) | 3.17 - 27.51 |
| Limites h, k, l | -9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 15 |
| réflexions mesurées | 4329 |
| réflexions indépendantes | 2494 |
| réflexions I>2σ(I) | 2319 |

| Affinement: Affinement en F² | |
|--|-------|
| Rw(%) | 6.51 |
| R(%) | 2.88 |
| R_{int} (%) | 1.43 |
| GOF | 1.124 |
| Nombre de paramètre | 113 |

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

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

La structure cristalline de ce composé a été résolue par l'intermédiaire de l'interface WinGX [8] à l'aide du programme SIR 2002 [9] grâce auquel on a pu positionner tout les atomes (non hydrogènes) de la structure (Sn,Cl,N,C,O).

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir des cartes Fourier différence, au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97 [10] ensuite ils ont été placés par calcul géométrique et leurs facteurs d'agitation thermique ont été définis comme isotrope tel que $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(X)$, X étant l'atome parent auquel est lié l'atome d'hydrogène. A l'exception, les positions atomiques des hydrogènes de la molécule d'eau ont été affinées d'une façon isotrope.

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

$R = 2.88\%$ et $R_w = 6.51\%$ avec un GOF de 1.124.

A ce stade d'affinement la Fourier différence ne révèle aucun pic significatif.

Highest peak 0.60 at 0.0000 0.5000 0.0000 [1.82 Å from H1A].

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

III-3-Description de la structure

La structure N,N'-bis-(2-aminoethyl)piperazinium)hexachlorostannate(IV) Dichloride, dihydrate. peut être décrite comme une alternance de couches anioniques à $(C=0)$ et de couches cationiques à $(C=1/2)$ parallèlement au plan (a, b) le long de l'axe c (Figure III-1 et Figure III-2).

Les molécules d'eau et les ions chlorures se trouvent coincées en sandwich entre les cations.

La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène de types cation-anion, cation-eau et anion-eau .

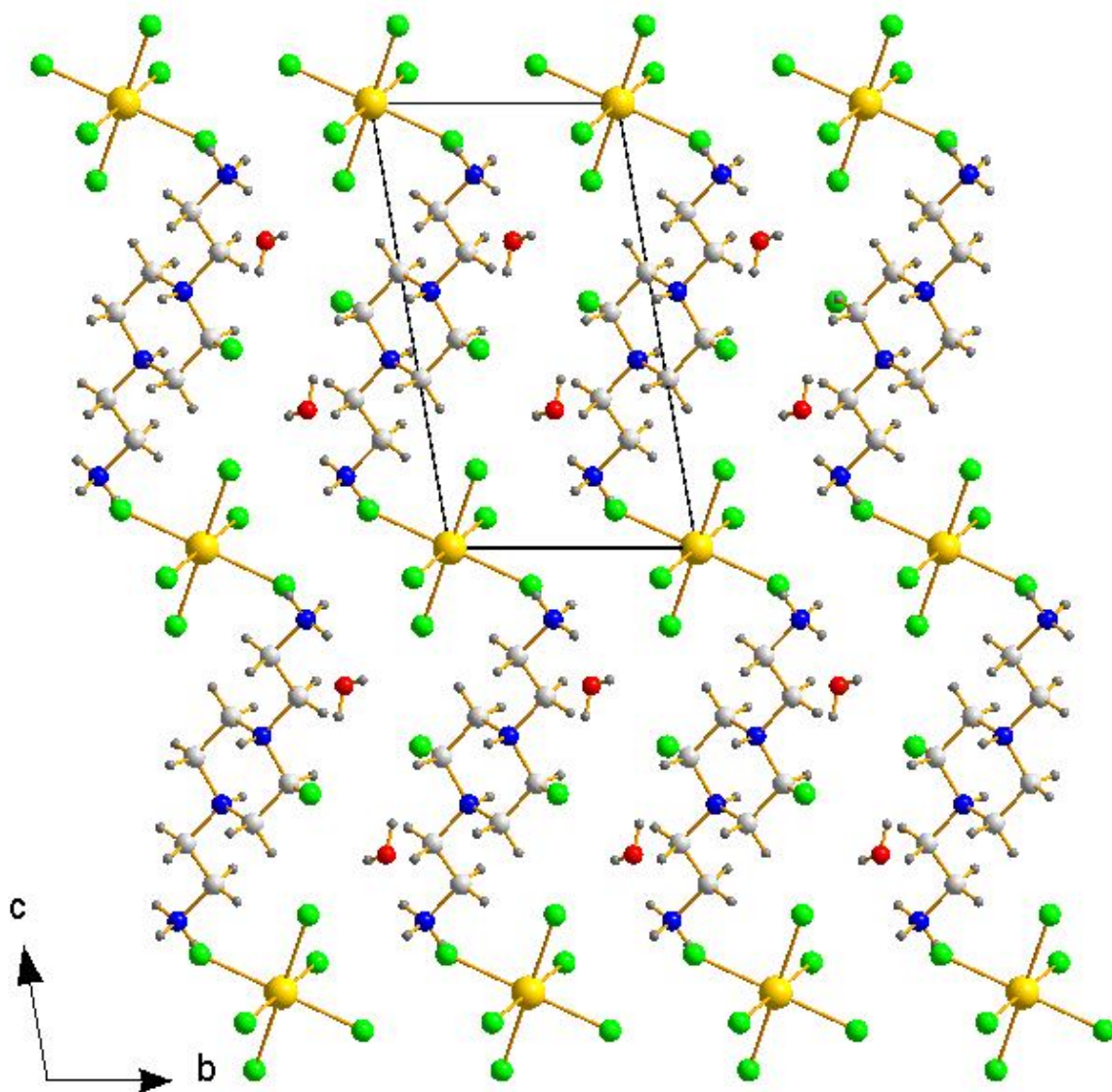


Figure III-1 : Projection de la structure sur le plan (b,c).

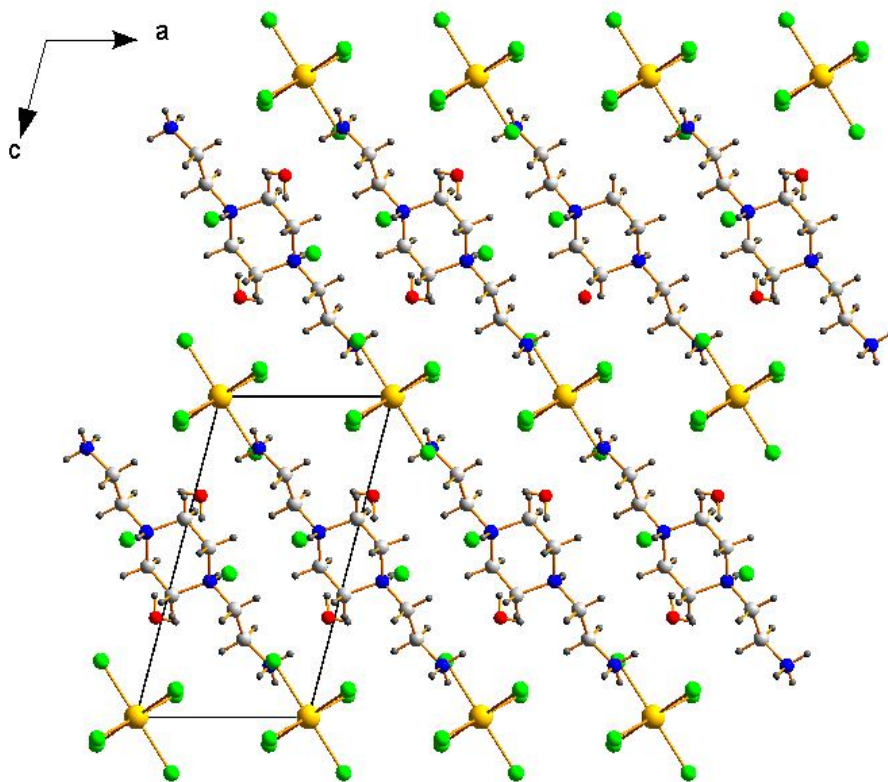


Figure III-2 : Projection de la structure sur le plan (a,c).

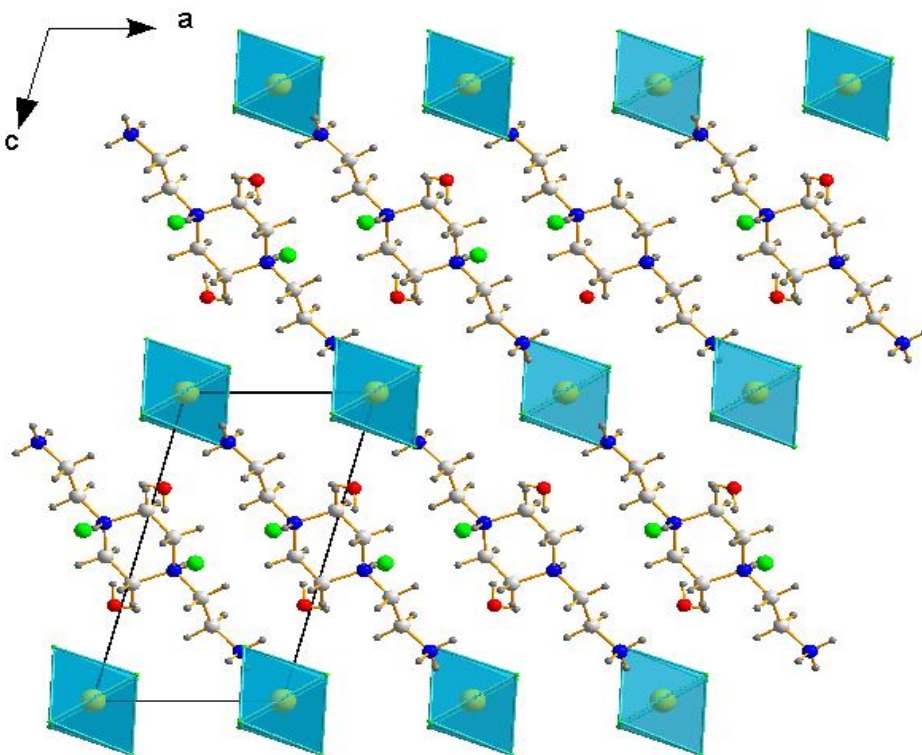


Figure III-3 : Disposition des couches cationiques et anioniques

III-3-1-Unité asymétrique

L'unité asymétrique (Figure III-4) de ce composé est formée de la moitié d'un cation deux fois protoné, d'un ion chlorure libre et un atome d'étain en position spécial entouré de trois atomes de chlore.

L'atome d'étain étant en position spéciale sur un centre d'inversion du groupe d'espace (P-1) engendre trois autres équivalents par symétrie formant un octaèdre (SnCl_6^{2-}). (Figure III-5).

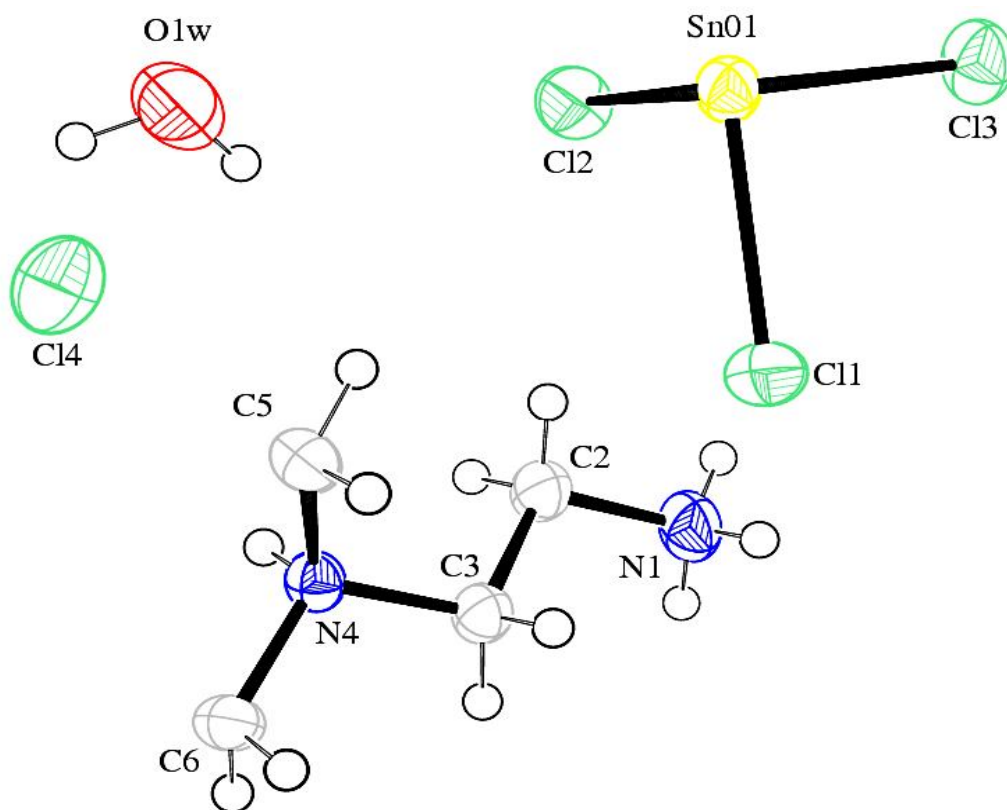


Figure III-4: Ortep de l'unité asymétrique

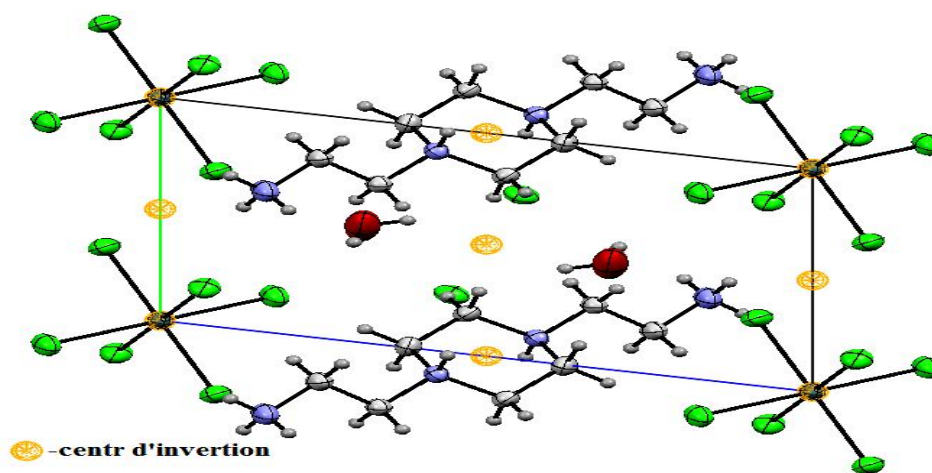


Figure III-5: Les éléments de symétrie présente dans la structure

III-3-2-Partie anionique

L'atome d'étain se trouve en position spéciale 2a (centre de symétrie) du groupe d'espace (P-1) (N°:02). La multiplicité de cette position qui est de 0.5, ce qui engendre la totalité de l'octaèdre (SnCl_6^{2-}) (figure III-6).

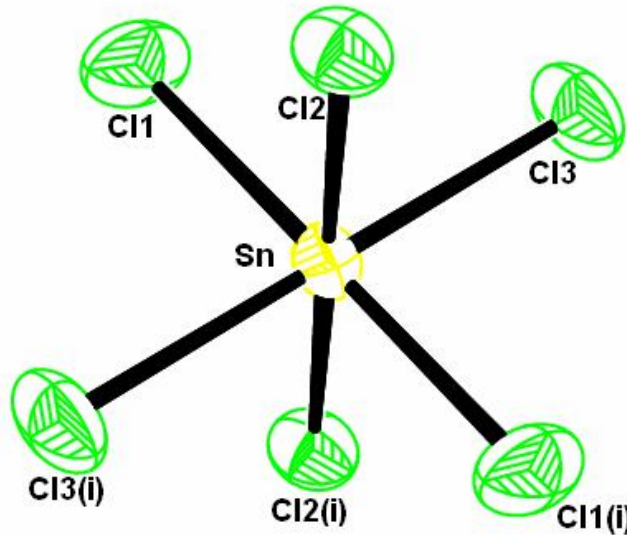


Figure III-6 : Environnement de l'étain (IV)

Dans la maille élémentaire du réseau, l'étain(Sn) se trouve aux sommets de la maille (000).

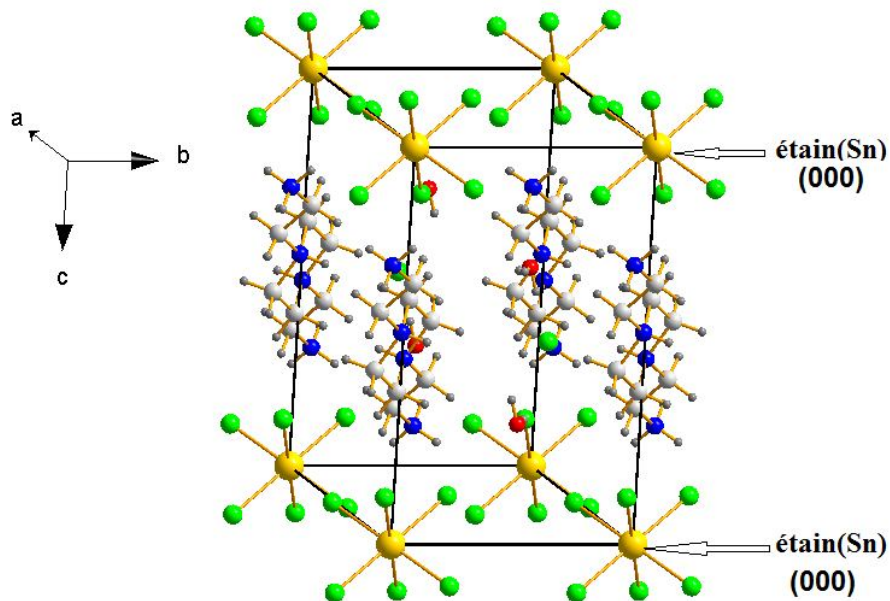


Figure III-7 : Représentation de la maille élémentaire

Les distances Sn-Cl et les angles de liaisons Sn-Cl-Sn sont présentées dans le (Tableau III-2).

| Atome 1 | Atome 2 | Distance (Å) | Atome 1 | Atome 2 | Atome 3 | Angle(°) |
|---------|---------|--------------|---------|---------|---------|----------|
| Sn | C11 | 2.4331(6) | C11 | Sn | C12 | 91.45(2) |
| Sn | C12 | 2.4319(6) | C11 | Sn | C13 | 90.42(2) |
| Sn | C13 | 2.4265(6) | C12 | Sn | C13 | 90.31(2) |

Tableau III-2 : Distances et angles de liaisons dans (SnCl_6^{2-})

Les octaèdres SnCl_6^{2-} occupent les sommets de la maille, ils se développent sous forme de couches parallèlement au plan (a, b) le long de l'axe c (figure III-8 et III-9). La distance entre ces couches est de l'ordre du paramètre de la maille a (figure III-9).

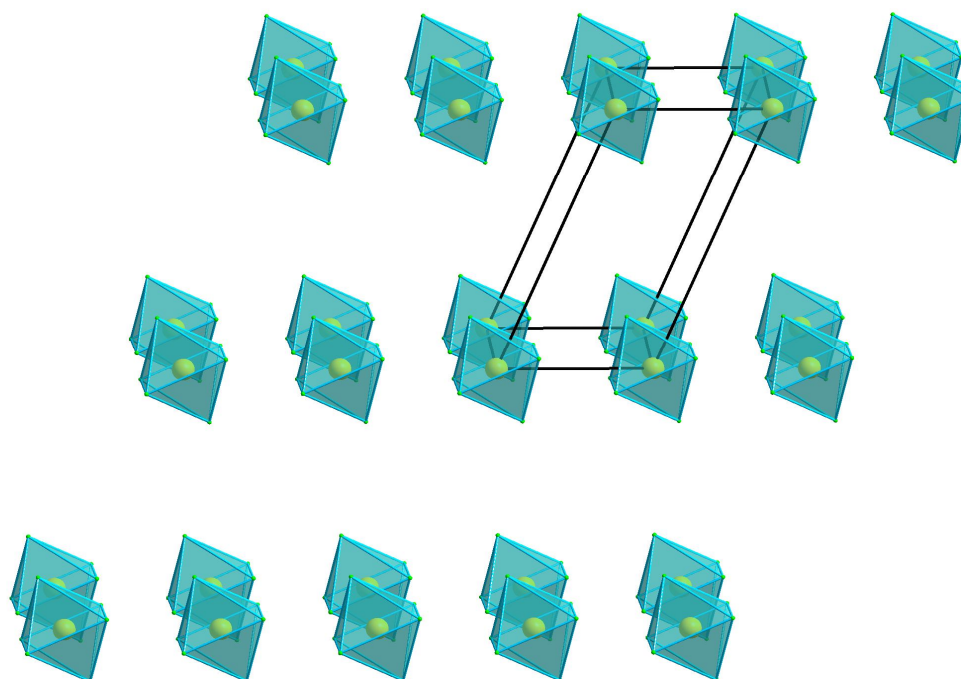


Figure III-8 : Vue en perspective des couches d'octaèdres (SnCl_6^{2-}).

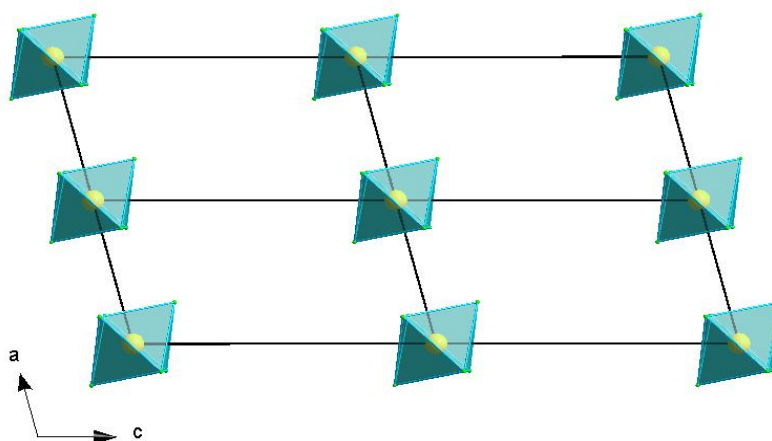


Figure III-9 : Projection des polyèdres sur le plan (a,c).

III-3-3-Les ions chlorures libres Cl^- et le complexe hexachlorostannate (SnCl_6^{2-})

Les polyèdres (SnCl_6^{2-}) sont disposés en couche parallèle au plan (a, b) le long de l'axe C. Les ions chlorure se trouvent en sandwich deux à deux entre les couches de ces polyèdres SnCl_6^{2-} (Figure III-10 et III-11).

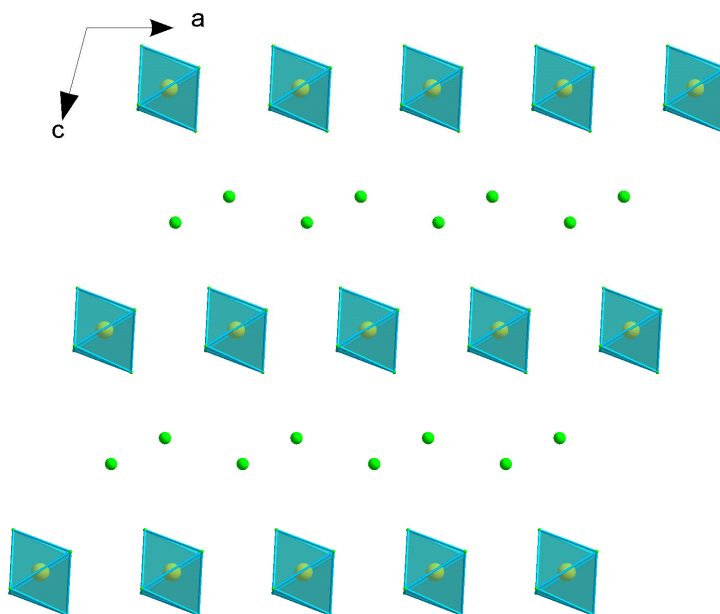


Figure III-10 : Alternance des couches de deux types d'anion (SnCl_6^{2-}) et (Cl^-)

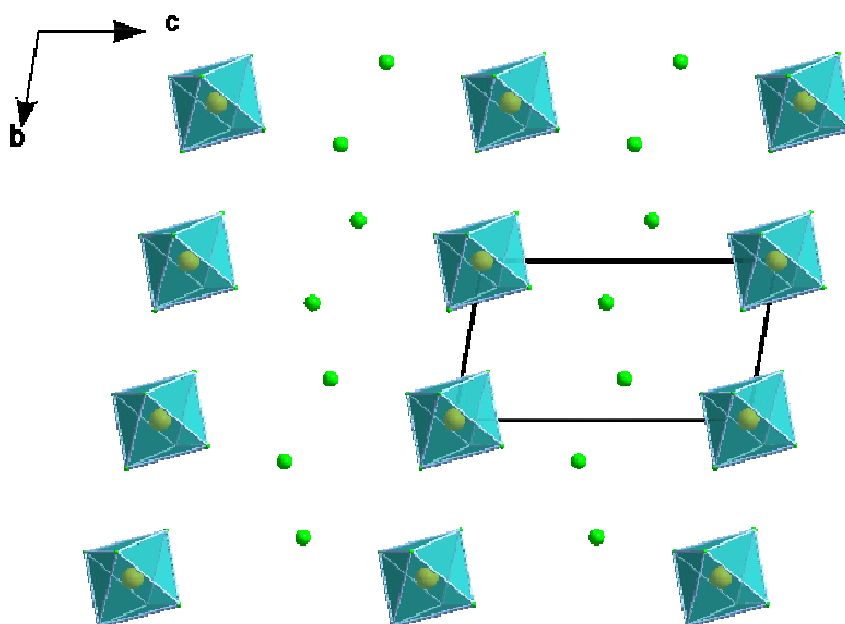


Figure III-11 : Projection des couches des octaèdres sur le plan (b, c) avec les ions chlorure.

Les ions Cl^- jouent un rôle très important dans les interactions inter et intramoléculaire, ils participent à la stabilité du réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène avec les cations et les molécules d'eau.

Ces ions se trouvent coincés en sandwich entre les anions ($[\text{SnCl}_6]^{2-}$) le long de l'axe C, à $C = 1/2$ (figure III-12).

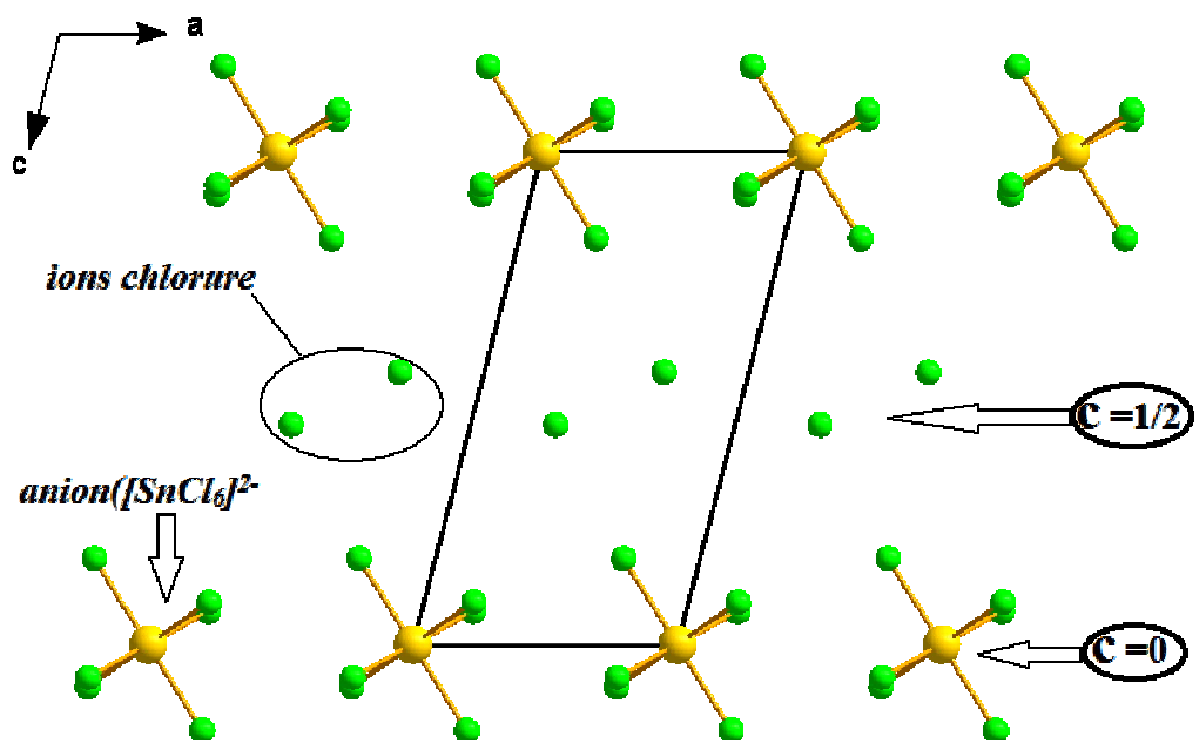


Figure III-12 : *Projection de la partie anionique sur le plan (ac)*

III-3-4-Partie cationique

La partie cationique est formée d'une polyamine cyclique quatre fois protonées sur les quatre atomes d'azote, respectivement.

Les cations se développent sous forme de couches organiques le long de l'axe C avec une distance de l'ordre de cet axe (figure III-13) .

Ce déploiement des cations protonés s'effectue un par un par rapport au centre d'inversion du groupe d'espace P-1 (figure III-14).

La figure III-13 représente la projection des cations sur le plan (a, c).

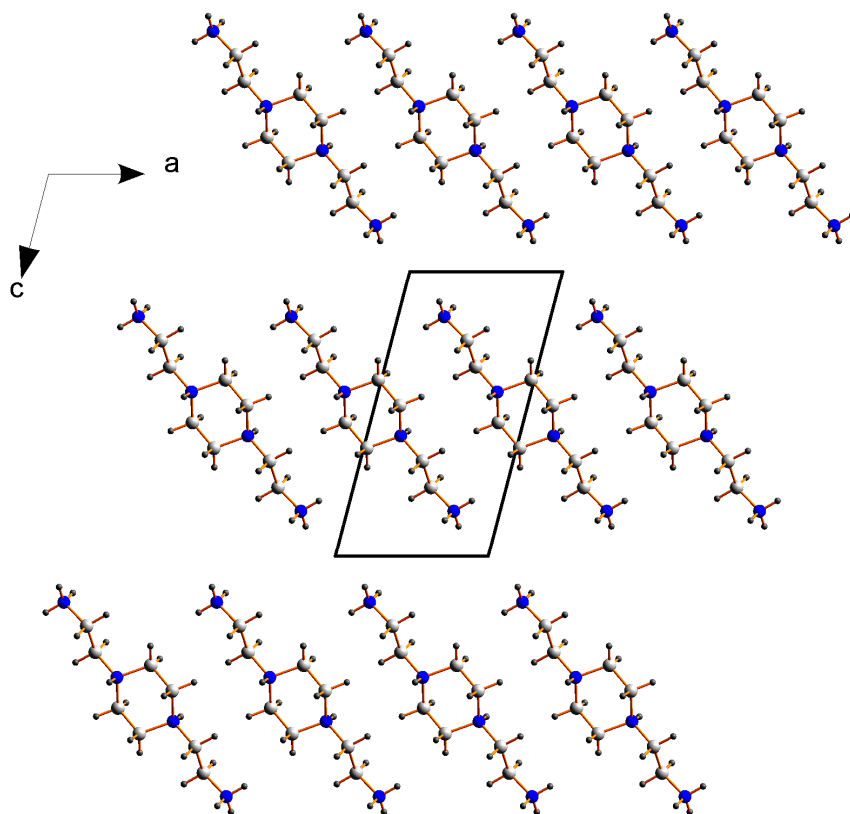


Figure III-13 : *Déploiement du cation protonée*

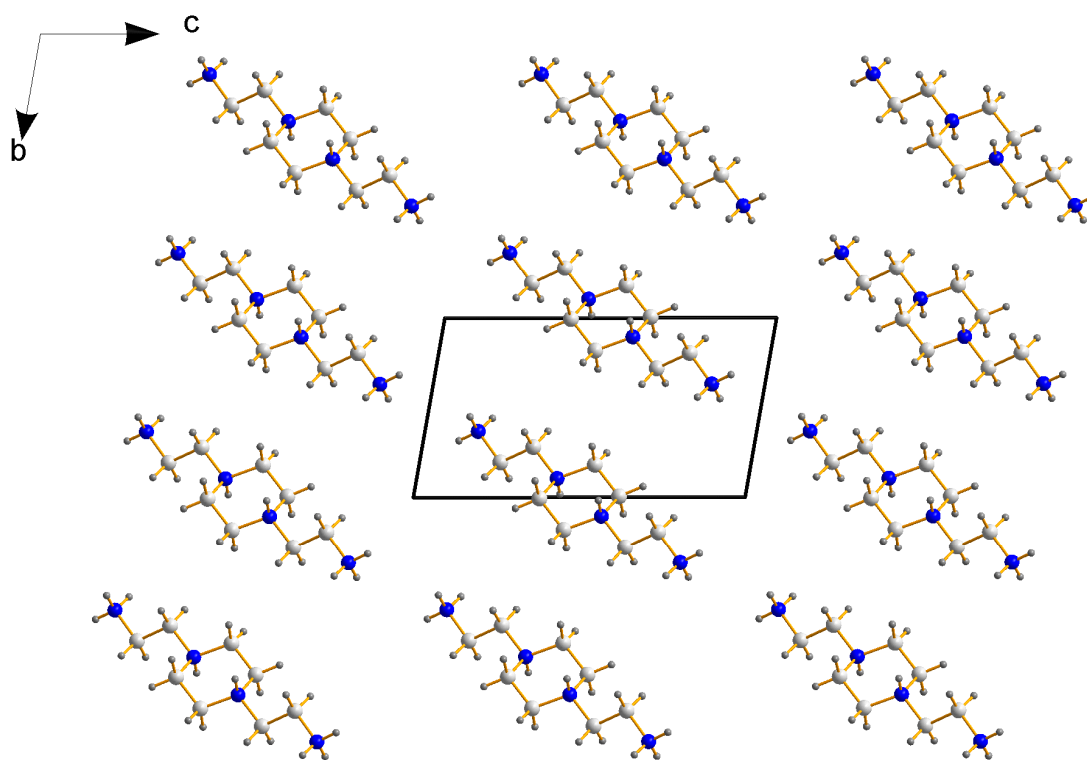


Figure III-14 : *Projection des cations sur le plan (b ,c)*

III-3-5-Les molécules d'eau

Les molécules d'eau se développent en double couches l'une à côté de l'autre, parallèlement au plan (a, b), et se répètent le long de l'axe c à $c=1/3$ et $c=2/3$. (Figure III-15)

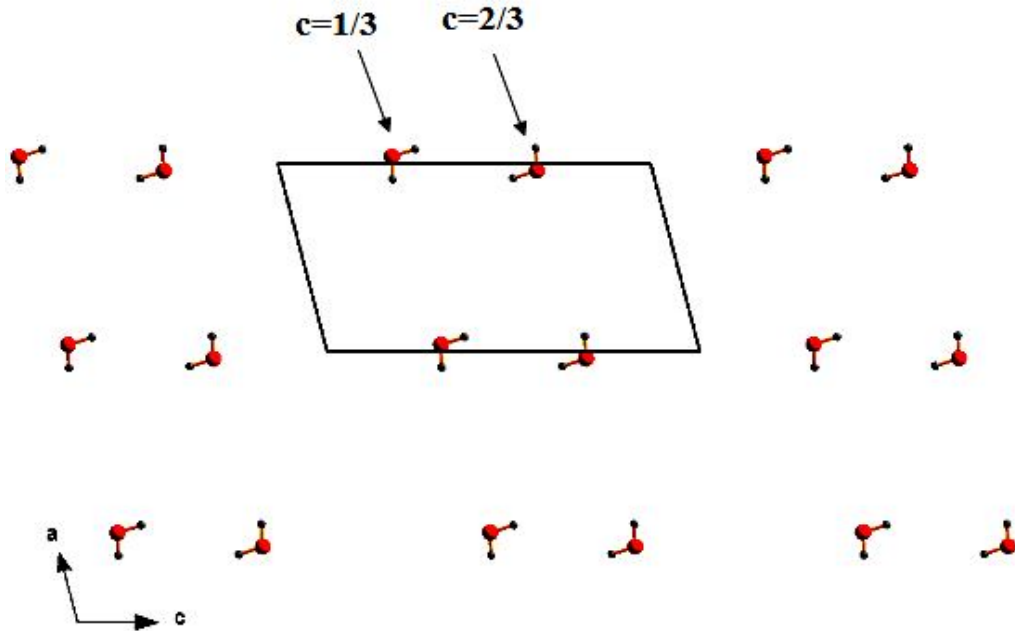


Figure III-15 : Projection des double couches des molécules d'eau sur le plan (a, c).

La projection des molécules d'eau sur le plan (b, c) montre que les molécules d'eau se présentent aussi sous forme d'une seule couche parallèlement au plan (a, c) et se répètent le long de l'axe b à $b=1/2$ (Figure III-16).

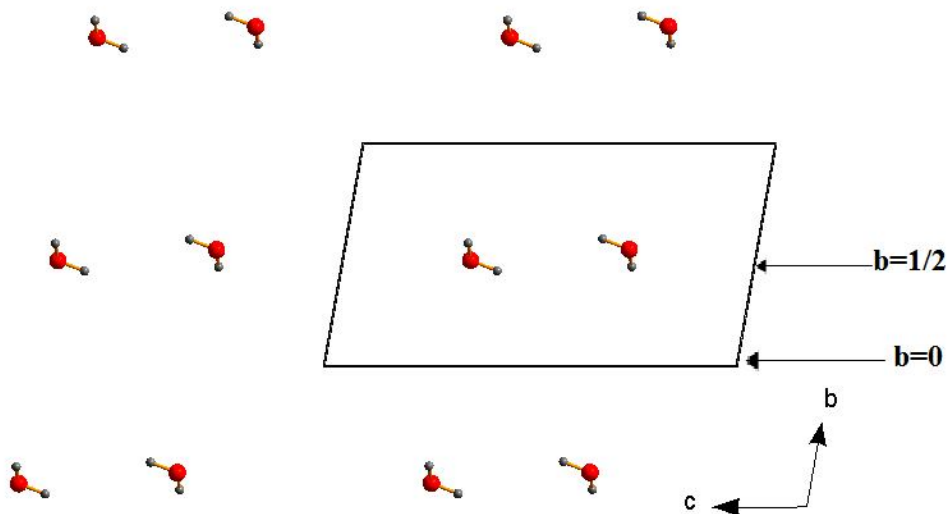


Figure III-16 : Projection des molécules d'eau sur le plan (b, c).

III-4-Les liaisons hydrogène

La disposition des cations ne laisse aucune possibilité d'avoir des interactions de type cation-cation dans l'édifice cristallin de cette structure.

On ne trouve que des liaisons hydrogène de type cation-anion, cation-eau et anion-eau.

III-4-1-Liaisons cation-anion

La structure N,N'-bis-(2-aminoéthyl)piperazinium) hexachlorostannate(IV) Dichloride dihydrate, est très riche en liaisons hydrogène de type cation-anion avec les chlorures libres et les complexes d'hexachlorure d'étain (IV).

Les cations possèdent deux types de sites donneurs : l'azote et le carbone (N—H et C—H), ces interactions peuvent être classées selon deux types :

(i) N—H...Cl [ions libres (Cl⁻) ou chlorures du complexe (SnCl₆²⁻)].

(ii) C—H...Cl [ions libres (Cl⁻) ou chlorures du complexe (SnCl₆²⁻)].

Nous avons quatre liaisons hydrogène de type N—H...Cl et deux liaisons de type C—H...Cl. On constate d'autres parts que les interactions effectuées avec les ions libres Cl⁻ sont plus fortes que les interactions avec le complexe (SnCl₆²⁻).

Le tableau (III-3) donne les longueurs de ces interactions ainsi que les angles D-H...A.

Tableau III-3 : Liaisons hydrogènes de type cation-anion

| D H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|--------------|------------|---------|---------|----------|-----------|
| N4 H4A | Cl4 (ii) | 0.85(4) | 2.24(4) | 3.074(2) | 164(3) |
| N1 H1C | Cl1(i) | 0.8900 | 2.7700 | 3.431(2) | 132.00 |
| N1.....H1A | Cl2 (ii) | 0.8900 | 2.4900 | 3.343(2) | 160.00 |
| N1.....H1C | Cl3(i) | 0.8900 | 2.7800 | 3.397(2) | 128.00 |
| C2.....H2B | Cl2 (iii) | 0.9700 | 2.7900 | 3.715(3) | 160.00 |
| C6 H6B | Cl4(iv) | 0.9700 | 2.6900 | 3.506(3) | 141.00 |

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

Pour le type de liaison N—H...Cl, les entités organiques s'engagent par l'intermédiaire de N1 et N4 des liaisons hydrogène via H1A, H4A et H1C, avec Cl2, Cl4, Cl1 et Cl3 respectivement (Figure III-17).

D'autre part les cations organiques engage deux hydrogènes différents (H2B et H6B) des atomes de carbone C2 et C6 avec Cl2 et Cl4 (de l'ion libre) (Figure III-18).

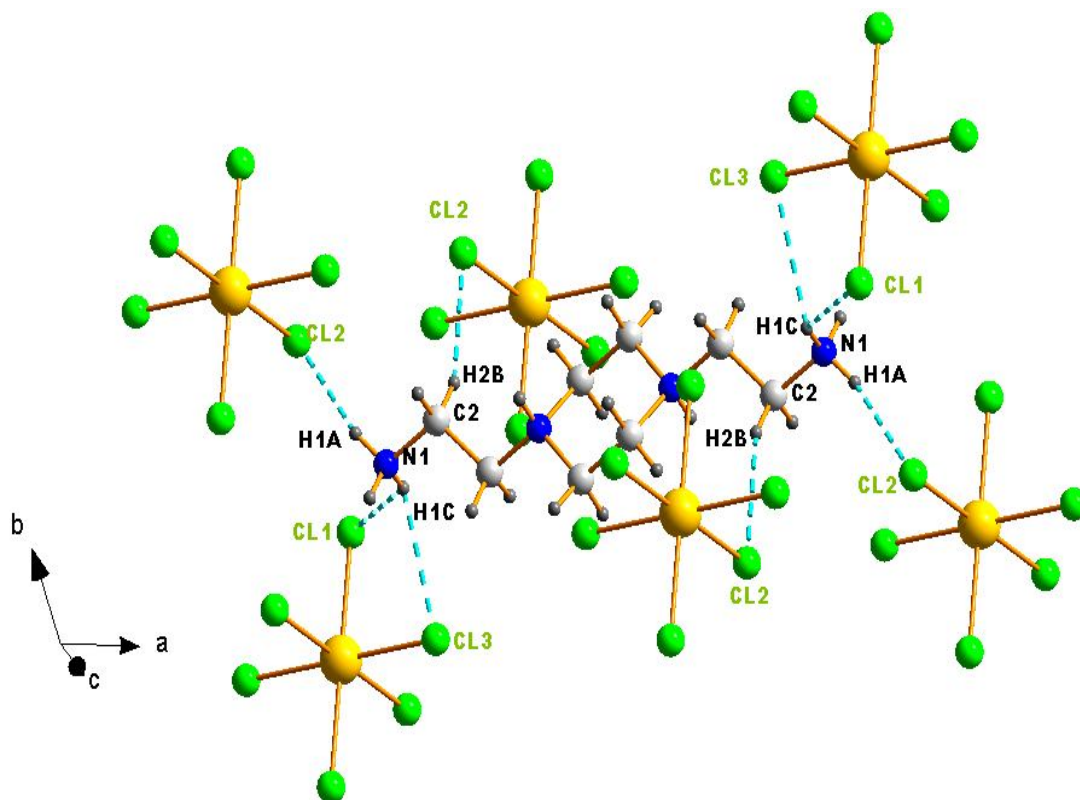


Figure III-17 : Interaction de type cation - anion (SnCl_6^{2-})

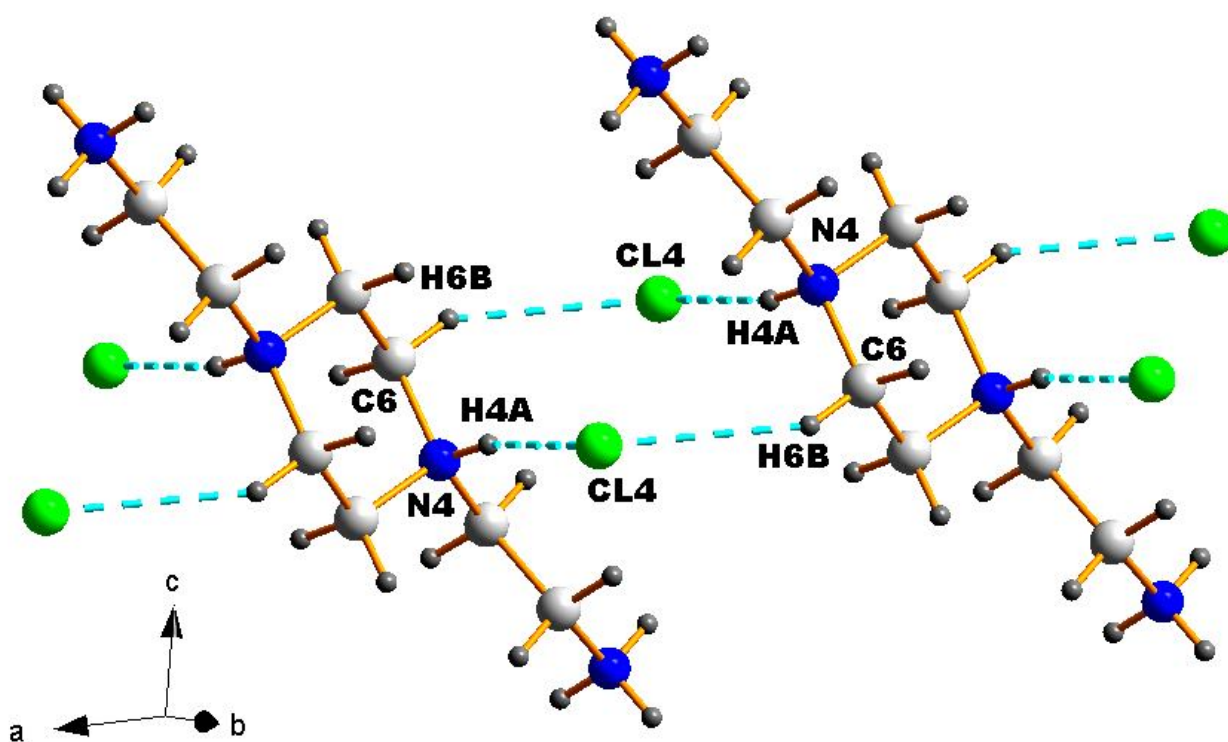


Figure III-18 : Interaction de type cation - ion (Cl^-)

III-4-2-Enchaînement des liaisons hydrogènes de type cation-anion.

III-4-2-a-Cation-anion (SnCl_6^{2-})

Les liaisons hydrogènes de type cation-anion (SnCl_6^{2-}) forment des chaînes qui se déploient le long de l'axe (c) formant des cycles (Rings) et des chaînes qui assurent la cohésion entre les cations et les anions successifs, ces liaisons intermoléculaires ont un motif fini noté D, et un autre noté R les cycles $\text{R}^2_1(4)$ (Figure III-19).

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

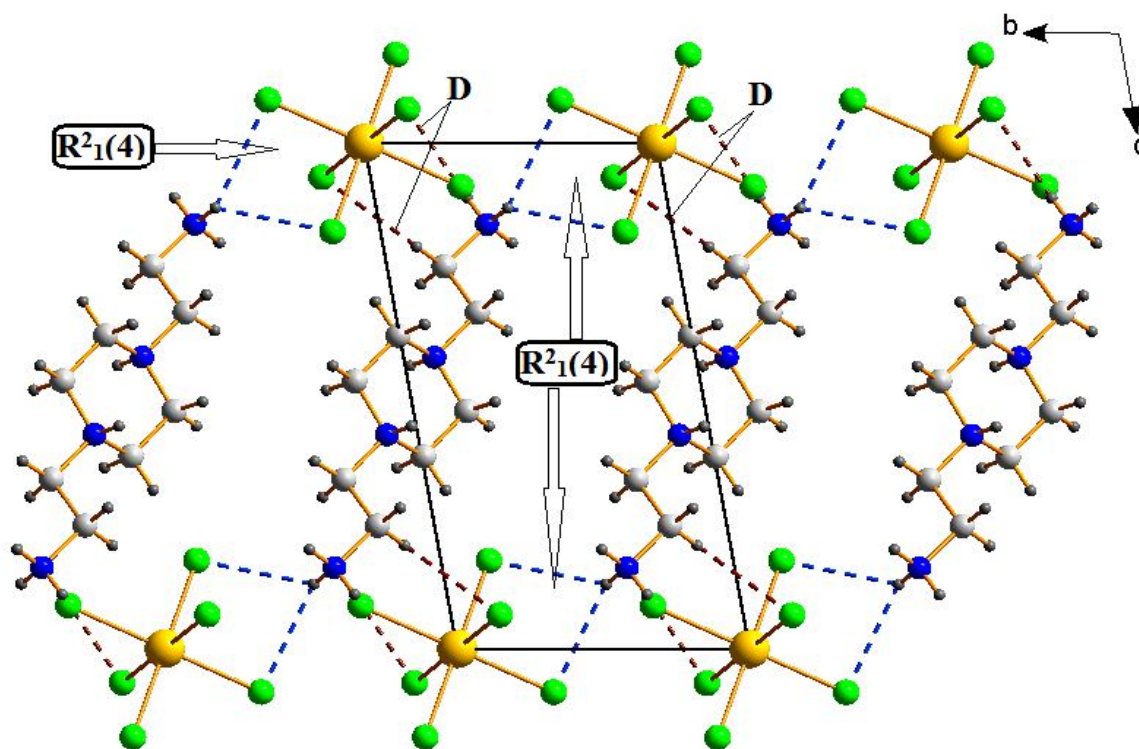


Figure III-19- Les motifs de liaisons hydrogènes de type cation-anion (SnCl_6^{2-}).

III-4-2-b-Cation-anion (Cl)

Les liaisons hydrogène entre les cations et les ions chlorure libres se présentent sous forme de double couche le long de l'axe (c), à $C=1/2$ où les ions chlorure se trouvent coincés entre les molécules organiques formant ces interactions (Figure III-20).

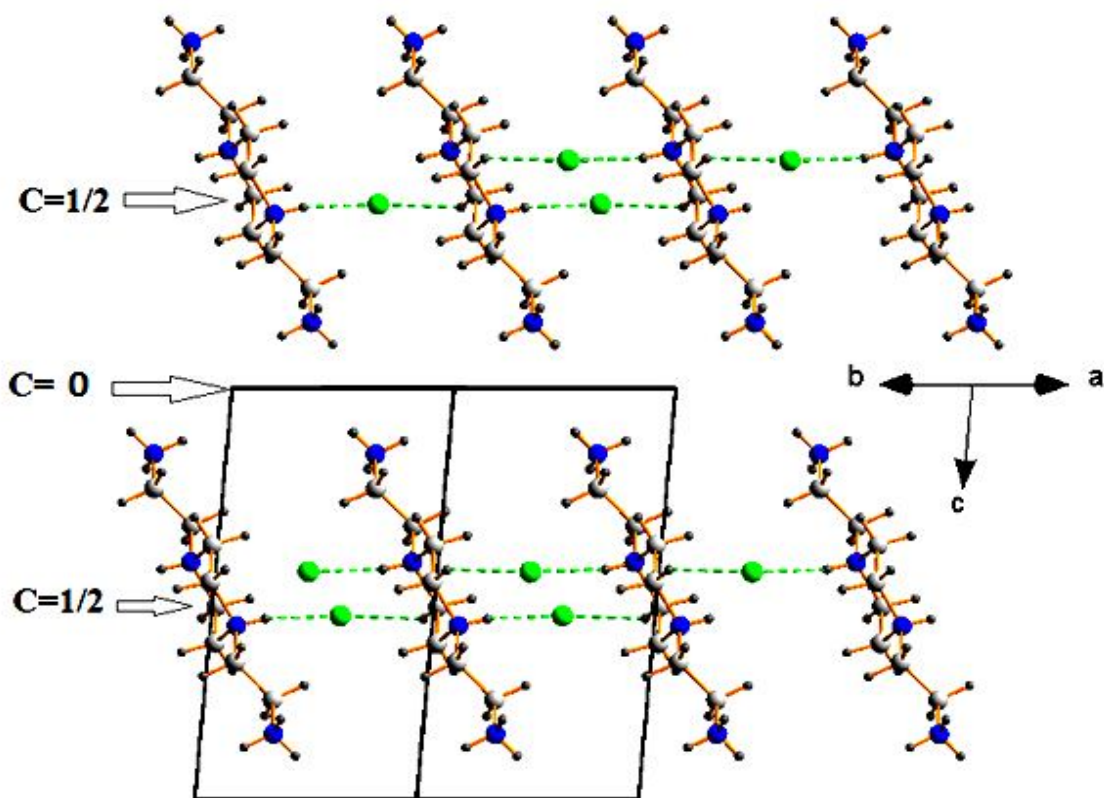


Figure III-20-Liaisons hydrogène entre l'ion chlorure libre et les cations

III-4-2-c- Liaisons cation-eau

Une seule interaction de type cation- eau a été observée dans cette structure. On constate que l'entité cationique participe à cet interaction via les liaisons (N1-H1b) avec les oxygènes des molécules d'eau (O1W), (Figure III-21, Tableau III-4).

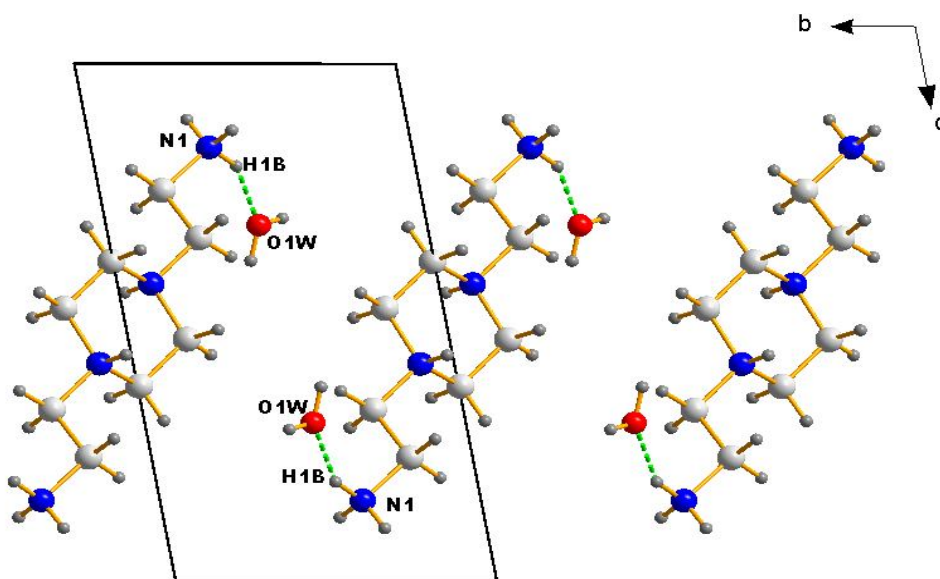


Figure III-21 : Liaisons cation-eau

Tableau III-4 : Longueurs des liaisons hydrogène de types cation-eau

| D | H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|----------|-----|-----|--------|--------|----------|-----------|
| N1 | H1B | O1W | 0.8900 | 1.9400 | 2.767(4) | 154.00 |

Codes de symétrie : (i) x,y,z

III-4-3-Liaisons eau-anion

Les molécules d'eau jouent un deuxième rôle tant que donneur avec les ions libres de chlorure. (Figure III-22)

On remarque que les molécules d'eau engagent des liaisons moyennement fortes avec Cl⁻.

Les valeurs de ces interactions ainsi que les angles de liaisons sont consignés dans le (tableau III-5).

Tableau III-5 : Interactions eau-anion.

| D | H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|----------|-----|----------|---------|---------|----------|-----------|
| O1W..... | H1W | Cl4 (i) | 0.83(2) | 2.30(3) | 3.080(3) | 157(5) |
| O1W | H2W | Cl4 (ii) | 0.77(5) | 2.72(5) | 3.249(3) | 128(4) |

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

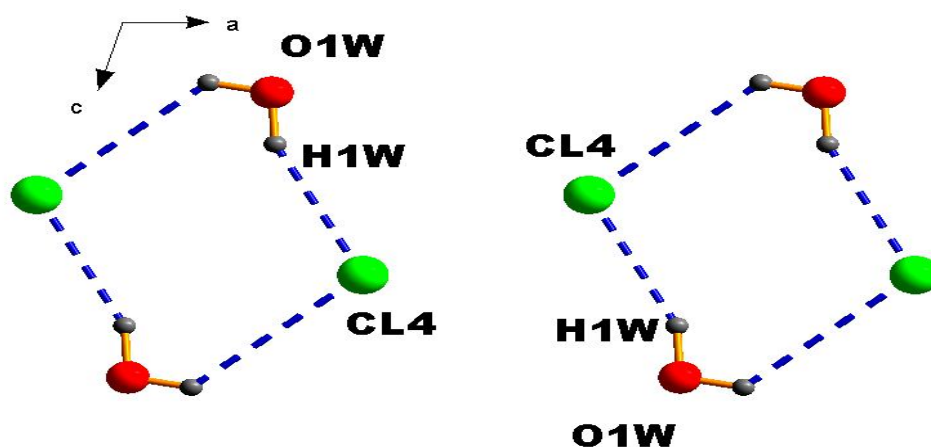


Figure III-22 : Les liaisons hydrogène de type eau -anion (Cl⁻).

Les liaisons hydrogènes de type eau-anion (Cl⁻) forment des chaînes qui se déploient le long de l'axe (C) formant des cycles (Rings) qui assurent la cohésion entre les molécules d'eau et les anions chlorures. Ces liaisons intermoléculaires ont un motif noté R, chacun contient huit atomes, on les note R²₄(8) selon la théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène de Bernstein [11-12] (Figure III-23).

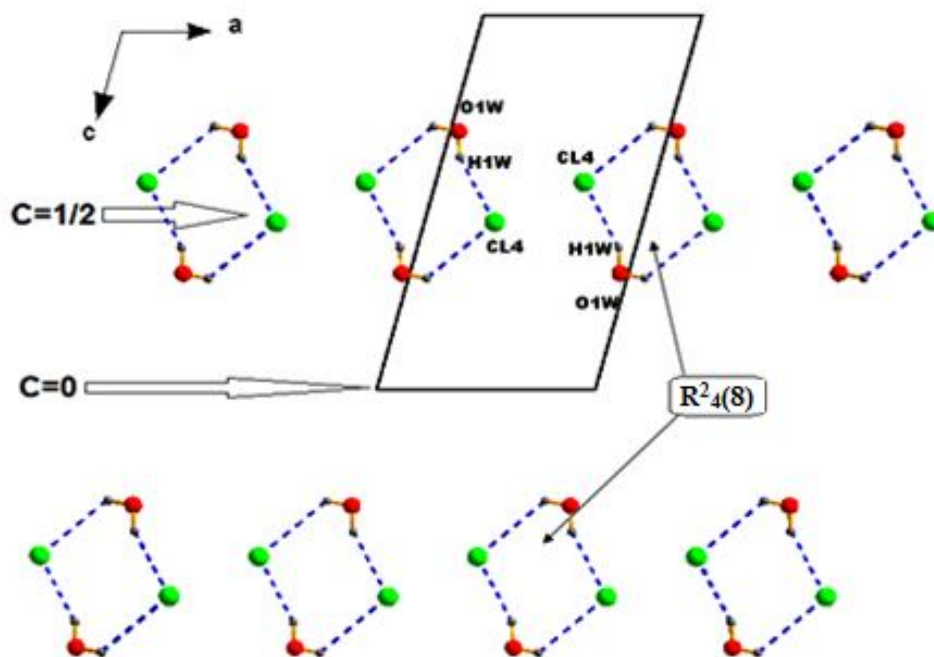


Figure III-23 : Projection des liaisons hydrogène de type anion-eau sur le plan (b ,c).

III-5-Analyse des différentes entités

II-5-1-Analyse des cations

Chaque cation engage quatorze liaisons hydrogène dans le réseau, douze avec les ions chlorides libre (Cl) et Hexachlorostannate (SnCl_6^{2-}) de type N-H...Cl et C-H...Cl et deux avec la molécule d'eau de type N-H...O, (Figure III-24).

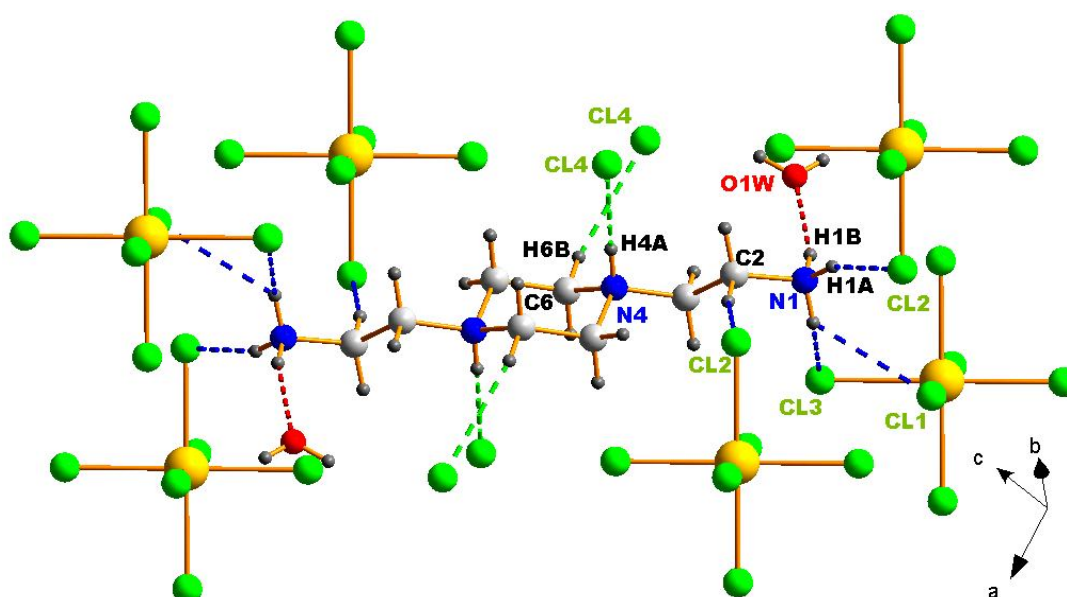


Figure III-24 :Liaisons hydrogène engagées par le cation

Tableau III-6 : Longueurs des liaisons hydrogène engagés par le cation :

| D H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|--------------|----------|---------|---------|----------|-----------|
| N1H1B | O1W (i) | 0.8900 | 1.9400 | 2.767(4) | 154.00 |
| C6 H6B | Cl4 (ii) | 0.9700 | 2.6900 | 3.506(3) | 141.00 |
| N4 H4A | Cl4(iii) | 0.85(4) | 2.24(4) | 3.074(2) | 164.00 |
| N1 H1C | Cl1(i) | 0.8900 | 2.7700 | 3.431(2) | 132.00 |
| N1.....H1A | Cl2(iii) | 0.8900 | 2.4900 | 3.343(2) | 160.00 |
| N1.....H1C | Cl3(i) | 0.8900 | 2.7800 | 3.397(2) | 128.00 |
| C2.....H2B | Cl2(iv) | 0.9700 | 2.7900 | 3.715(3) | 160.00 |

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

III-5-2-Analyse des anions

III-5-2-a-L'anion hexachlorostannate

L'anion Hexachlorostannate est entouré de six cations, formant ainsi huit interactions intermoléculaires dont deux de type C-H...Cl et six de type N-H...Cl, les six atomes de chlore de l'anion participent au ces interactions entant que des accepteurs, (Figure II-25).

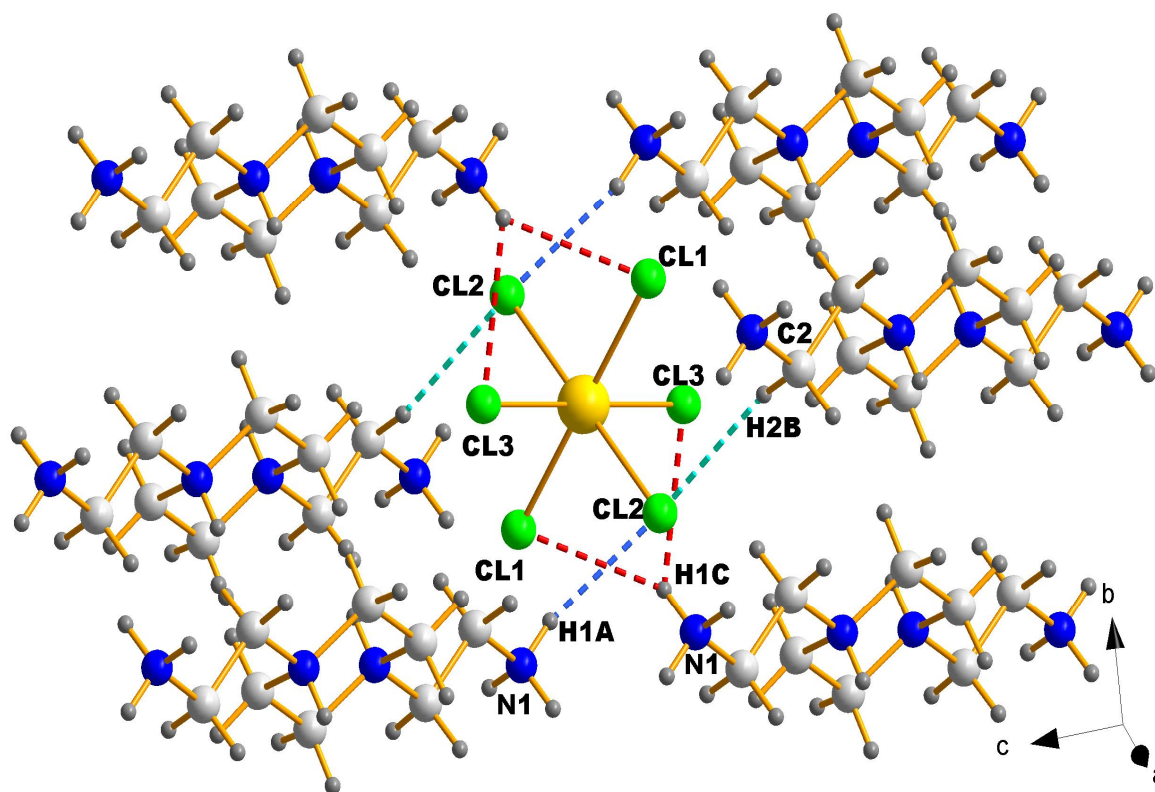


Figure III-25 : Liaisons hydrogène engagées par l'anion hexachlorostannate .

Tableau III-7 : Longueurs des liaisons hydrogène engagés par l'anion

| D H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|--------------|----------|--------|--------|----------|-----------|
| N1 H1C | Cl1(i) | 0.8900 | 2.7700 | 3.431(2) | 132.00 |
| N1.....H1A | Cl2(ii) | 0.8900 | 2.4900 | 3.343(2) | 160.00 |
| N1.....H1C | Cl3(iii) | 0.8900 | 2.7800 | 3.397(2) | 128.00 |
| C2.....H2B | Cl2(ii) | 0.9700 | 2.7900 | 3.715(3) | 160.00 |

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

III-5-2-b- L'ion chlorure Cl⁻

L'ion chlorure est impliqué dans quatre liaisons hydrogène en tant qu'accepteur avec deux entités organiques différentes et deux molécules d'eau (Figure III-26).

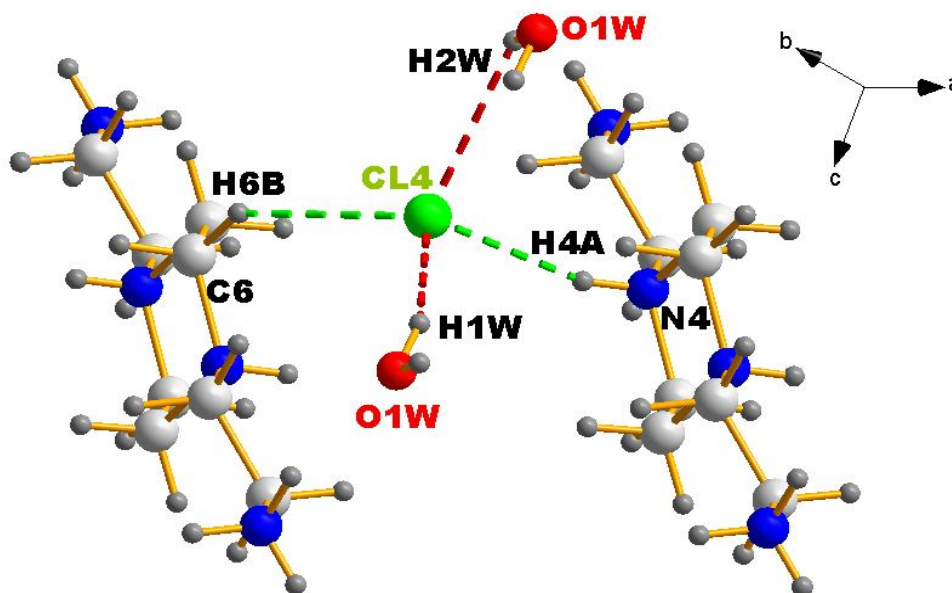


Figure III-26 : Liaisons hydrogènes dans les anions Cl⁻.

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

| D H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|--------------|----------|---------|---------|----------|-----------|
| O1W.....H1W | Cl4(i) | 0.83(2) | 2.30(3) | 3.080(3) | 157(5) |
| O1WH2W | Cl4(ii) | 0.77(5) | 2.72(5) | 3.249(3) | 128(4) |
| C6 H6B | Cl4(i) | 0.9700 | 2.6900 | 3.506(3) | 141.00 |
| N4 H4A | Cl4(iii) | 0.85(4) | 2.24(4) | 3.074(2) | 164(3) |

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

III-5-3-Analyse des molécules d'eau

Les molécules d'eau de la structure s'engagent à trois interactions intermoléculaires dont Deux de type OW-HW...Cl où elles participant entant que donneurs via l'atome d'oxygène, et une de type C-H...OW entant qu'accepteur (Figure III-27).

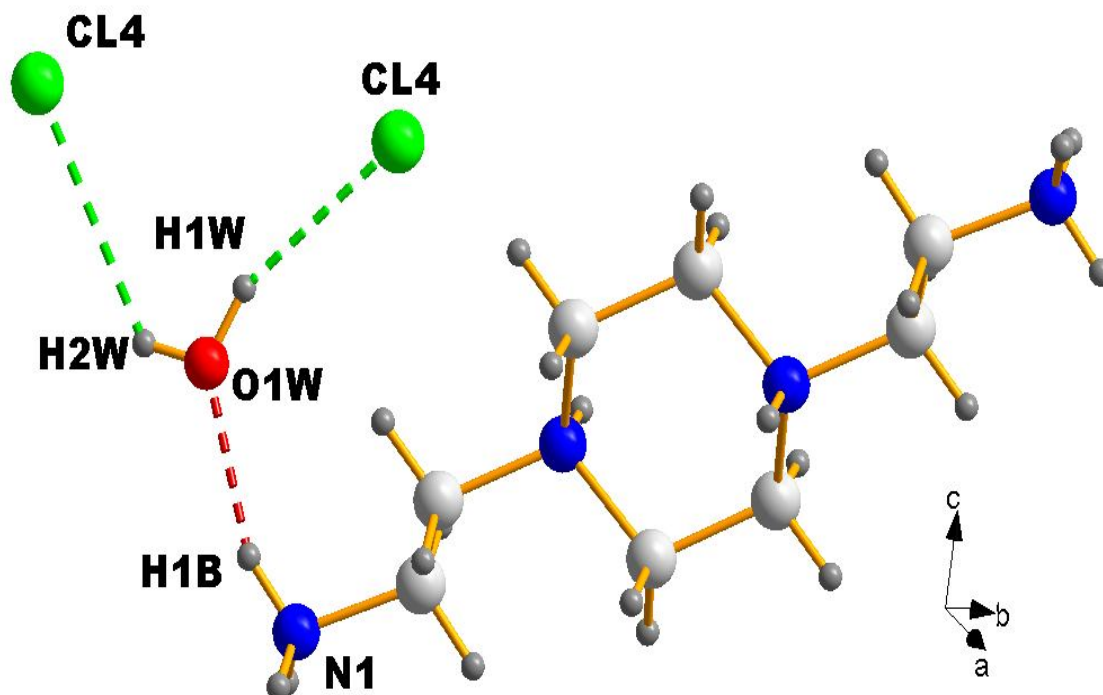


Figure III-27 : Liaisons hydrogène formées par la molécule d'eau (H_2O_{1W}).

Tableau III-9 : Longueurs des liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau.

| D | H | A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|----------|-----|-----------|---------|---------|----------|-----------|
| N1 | H1B | O1W(i) | 0.8900 | 1.9400 | 2.767(4) | 154.00 |
| O1W..... | H1W | Cl4 (ii) | 0.83(2) | 2.30(3) | 3.080(3) | 157(5) |
| O1W | H2W | Cl4 (iii) | 0.77(5) | 2.72(5) | 3.249(3) | 128(4) |

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

III-6-Conclusion

Au cours de cette partie de travail, nous avons synthétisé un nouveau composé hybride à base d'étain et de base azoté, de formule $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $(\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4)^{4+}$, 2Cl^- , $2\text{H}_2\text{O}$, ayant comme cation organique la (N, N'-bis-(2-aminoethyl)piperazinium) et deux types d'anions (un complexe minéral $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ et des ions chlorures (Cl^-) et deux molécules d'eau. Il cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace **P-1**.

La structure de ce composé peut être décrite par une alternance de couches de cationique et de polyèdres $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ qui s'alternent parallèlement au plan (a, b) le long de l'axe c. Le composé étudié présente des liaisons hydrogène cation-anion, cation-eau et eau-anion, faibles et modérés, qui sont respectivement de type C-H...Cl, N-H...Cl, N-H...O et O-H...Cl, dans lesquelles il y'a des motifs de liaison sous forme des cycles (rings) à quatre et huit atomes entre anion-eau, cation-cation et cation-anion. et des liaisons linéaires type (D), et à deux centre. D'autre part il existe des interactions modérés entre les cations et les anion de type C-H...Cl et, N-H...Cl, et avec les molécules d'eau de type O-H...Cl. On remarque l'existence des motifs de liaison sous forme des cycles (rings) à huit atome.

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

Bibliographie

- [1]-Wikipédia
- [2]-Jing-Jing Liang, Jing Zhao, Yong Zhang,.(2011). Inorganic Chemistry.141,1023-1026
- [3]-Tomkiewicz, A. Boča, R. M. Nahorska, Mrozinsk ,J. (2005), Molecular Structure 143-148
- [4]-Jian Zhou, Yong Zhang, Ai-Bin Tang.(2007). Inorganic Chemistry.33,348-351
- [5]-Xun-Ping Yao, Zhen-Jun Fu, Yong-Gang Zhao, Li Wang.(2012), 97, 124-130
- [6]-Xianxue LI, Wenju WANG 2009.Rare Earths, 27, 967-970
- [7]-Yong-Gang Zhao, Hao-Yu Shen, Sheng-Dong Pan. (2010) Materials Science.
- [8] Farrugia L. J. (1999) . J. Appl. Cryst . 32, 837-838 .
- [9] Burla, M.C., Camalli, M., Carrozzini B., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Polidori G. & Spagna, R. (2003) .J. Appl. Cryst. 36, 1103.
- [10] Sheldrik, G. M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.
- [11] Bernstein, J., Davis, R.E., Shimoni, L. & Chang, N.L.(1995). Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph-set analysis in crystals. Angew. Chem. Int. Ed Engl. 34: 1555-73.
- [12] Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). Acta Cryst.B46, 256-262.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, deux composés hybrides à base d'étain et de matrice organique à base d'amine ont été étudiés avec objectif principal l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal de ces nouveaux composés hybrides.

La préparation de ces composés a été réalisée par voie aqueuse.

Le premier composé est le Triéthylentetraammonium hexachlorostannate(IV) , dichlorure, dihydrate, Il se distingue par une unité asymétrique formée de la moitié de cation Triéthylentetraammonium, et de la moitié de l'anion minéral (hexa chlorure d'étain SnCl_6^{2-}) et d'un anion (Cl^-) et une molécule d'eau. Il cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique ($\text{P } 2_1/c$) ($N^\circ 14$) du système Monoclinique.

L'édifice cristallin peut être décrit comme une alternance de files d'anions et de cations qui forment des couches perpendiculaires à l'axe b. Sa structure est stabilisée par des liaisons hydrogène moyennes de type N-H...O , N-H...Cl et O-H...Cl ; et faibles de type C-H...Cl entre les cations et les anions.

Le deuxième composé est le N,N'-bis-(2-aminoéthyl)piperazinium) hexachlorostannate(IV) Dichlorure, dihydrate a été préparé par voie aqueuse.

Il cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace P-1. La structure de ce composé peut être décrite par une alternance de couches cationique et de polyèdres $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ qui s'alternent parallèlement au plan (a,b) le long de l'axe c. Le composé étudié présente des liaisons hydrogène cation-anion, cation-eau et eau-anion, faibles et modérés qui sont respectivement de type C-H...Cl, N-H...Cl, N-H...O et O-H... Cl, dans les quelles Il y a des motifs de liaison sous forme des cycles (rings) à quatre et huit atomes entre eau-anion, cation-cation et cation-anion. et des liaisons linéaires(D).

ANNEXES

Annexes I

Du composé

Triethylenetetraammonium hexachlorostannate(IV) , dichloride, monohydrate

Table 1

Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents (Å²)

| | x/a | y/b | z/c | U |
|-------|-------------|-------------|------------|-------|
| SN(1) | 1.00000 | 0.50000 | 1.50000 | 0.022 |
| CL(1) | 1.13022(8) | 0.38957(5) | 1.70419(7) | 0.037 |
| CL(2) | 0.99558(8) | 0.35219(5) | 1.33975(6) | 0.033 |
| CL(3) | 0.74253(8) | 0.45074(5) | 1.52198(7) | 0.037 |
| CL(4) | 0.57323(11) | -0.08960(6) | 1.34986(8) | 0.053 |
| N(4) | 0.8155(2) | 0.0670(2) | 1.5183(2) | 0.027 |
| H(4A) | 0.83994 | 0.05724 | 1.61415 | 0.031 |
| H(4B) | 0.74337 | 0.01821 | 1.47507 | 0.031 |
| O(1W) | 0.3970(3) | 0.3001(2) | 1.4460(3) | 0.050 |
| H(2W) | 0.394(5) | 0.343(3) | 1.394(4) | 0.058 |
| H(1W) | 0.316(5) | 0.288(3) | 1.445(4) | 0.058 |
| N(1) | 0.5113(3) | 0.1476(2) | 1.2588(3) | 0.043 |
| H(1A) | 0.47703 | 0.16164 | 1.16489 | 0.065 |
| H(1B) | 0.44382 | 0.17480 | 1.30189 | 0.065 |
| H(1C) | 0.51625 | 0.07891 | 1.27183 | 0.065 |
| C(2) | 0.6726(3) | 0.1934(2) | 1.3220(3) | 0.030 |
| H(2A) | 0.66648 | 0.26807 | 1.30582 | 0.034 |
| H(2B) | 0.74456 | 0.16492 | 1.27259 | 0.034 |
| C(3) | 0.7409(3) | 0.1729(2) | 1.4817(3) | 0.030 |
| H(3A) | 0.82102 | 0.22543 | 1.52296 | 0.034 |
| H(3B) | 0.65609 | 0.18036 | 1.52649 | 0.034 |
| C(5) | 0.9621(3) | 0.0521(2) | 1.4738(3) | 0.036 |
| H(5A) | 1.03756 | 0.10752 | 1.51357 | 0.041 |
| H(5B) | 0.93516 | 0.05525 | 1.36948 | 0.041 |

Table 2

Les paramètres de vibrations dans l'expression de calcul de Ueq :

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

| | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 |
|-------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| SN(1) | 0.0219(1) | 0.0213(1) | 0.0197(1) | -0.0003(1) | 0.0067(1) | 0.0000(1) |
| CL(1) | 0.0401(4) | 0.0393(3) | 0.0293(3) | 0.0120(3) | 0.0110(3) | 0.0106(3) |
| CL(2) | 0.0358(3) | 0.0287(3) | 0.0299(3) | 0.0001(2) | 0.0079(3) | -0.0077(2) |
| CL(3) | 0.0288(3) | 0.0335(3) | 0.0469(4) | -0.0049(2) | 0.0173(3) | -0.0010(3) |
| CL(4) | 0.0690(5) | 0.0346(4) | 0.0455(4) | -0.0195(3) | 0.0064(4) | -0.0031(3) |
| N(4) | 0.028(1) | 0.026(1) | 0.022(1) | 0.003(1) | 0.007(1) | 0.001(1) |
| O(1W) | 0.039(1) | 0.046(1) | 0.058(1) | 0.004(1) | 0.012(1) | 0.004(1) |
| N(1) | 0.034(1) | 0.040(1) | 0.047(1) | -0.003(1) | 0.000(1) | 0.007(1) |
| C(2) | 0.027(1) | 0.028(1) | 0.031(1) | 0.002(1) | 0.007(1) | 0.004(1) |
| C(3) | 0.034(1) | 0.024(1) | 0.028(1) | 0.005(1) | 0.009(1) | -0.002(1) |
| C(5) | 0.034(1) | 0.033(1) | 0.040(1) | 0.009(1) | 0.018(1) | 0.009(1) |

Table 3
Les distances inter atomiques (Å)

| | | | |
|---------------|----------|---------------|----------|
| N(4) - H(4A) | 0.900(2) | N(4) - H(4B) | 0.900(2) |
| O(1W) - H(2W) | 0.75(4) | O(1W) - H(1W) | 0.72(5) |
| N(1) - H(1A) | 0.890(3) | N(1) - H(1B) | 0.890(3) |
| N(1) - H(1C) | 0.890(3) | C(2) - H(2A) | 0.970(3) |
| C(2) - H(2B) | 0.970(3) | C(2) - C(3) | 1.510(4) |
| C(3) - H(3A) | 0.970(3) | C(3) - H(3B) | 0.970(3) |
| C(5) - C(5) | 1.512(4) | C(5) - H(5A) | 0.970(3) |
| C(5) - H(5B) | 0.970(3) | | |

Table 4
Les angles de liaisons (°)

| | | |
|-----------------|--------|------|
| C11 - Sn1 - C12 | 88.94 | 0.02 |
| C11 - Sn1 - C13 | 89.98 | 0.02 |
| C12 - Sn1 - C13 | 90.81 | 0.02 |
| H4A - N4 - H4B | 107.70 | 0.21 |
| H4A - N4 - C3 | 108.85 | 0.19 |
| H4A - N4 - C5 | 108.84 | 0.20 |
| H4B - N4 - C3 | 108.84 | 0.19 |
| H4B - N4 - C5 | 108.84 | 0.20 |
| C3 - N4 - C5 | 113.62 | 0.20 |
| H2W - O1W - H1W | 108.53 | 4.64 |
| O1W - H2W - H1W | 35.06 | 2.71 |
| O1W - H1W - H2W | 36.42 | 2.99 |
| H1A - N1 - H1B | 109.47 | 0.27 |
| H1A - N1 - H1C | 109.47 | 0.27 |
| H1A - N1 - C2 | 109.47 | 0.24 |
| H1B - N1 - H1C | 109.48 | 0.27 |
| H1B - N1 - C2 | 109.47 | 0.24 |
| H1C - N1 - C2 | 109.47 | 0.24 |
| N1 - C2 - H2A | 108.94 | 0.22 |
| N1 - C2 - H2B | 108.94 | 0.22 |
| N1 - C2 - C3 | 113.18 | 0.21 |
| H2A - C2 - H2B | 107.75 | 0.24 |
| H2A - C2 - C3 | 108.94 | 0.22 |
| H2B - C2 - C3 | 108.94 | 0.22 |
| N4 - C3 - C2 | 114.31 | 0.19 |
| N4 - C3 - H3A | 108.68 | 0.21 |
| N4 - C3 - H3B | 108.68 | 0.21 |
| C2 - C3 - H3A | 108.68 | 0.22 |
| C2 - C3 - H3B | 108.68 | 0.22 |
| H3A - C3 - H3B | 107.61 | 0.24 |
| N4 - C5 - H5A | 109.59 | 0.24 |
| N4 - C5 - H5B | 109.59 | 0.24 |
| H5A - C5 - H5B | 108.12 | 0.27 |

Table 5
Les angles de torsion (°)

| | | | | | |
|-----|-----|-----|------|---------|------|
| H4A | -N4 | -C3 | -H3A | 66.70 | 0.27 |
| H4A | -N4 | -C3 | -H3B | -50.14 | 0.28 |
| H4B | -N4 | -C3 | -C2 | -54.60 | 0.27 |
| H4B | -N4 | -C3 | -H3A | -176.18 | 0.21 |
| H4B | -N4 | -C3 | -H3B | 66.98 | 0.27 |
| C5 | -N4 | -C3 | -C2 | 66.84 | 0.27 |
| C5 | -N4 | -C3 | -H3A | -54.74 | 0.28 |
| C5 | -N4 | -C3 | -H3B | -171.58 | 0.21 |
| H4A | -N4 | -C5 | -H5A | -67.36 | 0.29 |
| H4A | -N4 | -C5 | -H5B | 174.14 | 0.22 |
| H4B | -N4 | -C5 | -H5A | 175.52 | 0.22 |
| H4B | -N4 | -C5 | -H5B | 57.02 | 0.30 |
| C3 | -N4 | -C5 | -H5A | 54.08 | 0.30 |
| C3 | -N4 | -C5 | -H5B | -64.41 | 0.29 |
| H1A | -N1 | -C2 | -H2A | 58.95 | 0.31 |
| H1A | -N1 | -C2 | -H2B | -58.35 | 0.31 |
| H1A | -N1 | -C2 | -C3 | -179.70 | 0.22 |
| H1B | -N1 | -C2 | -H2A | -61.05 | 0.31 |
| H1B | -N1 | -C2 | -H2B | -178.35 | 0.23 |
| H1B | -N1 | -C2 | -C3 | 60.30 | 0.30 |
| H1C | -N1 | -C2 | -H2A | 178.95 | 0.23 |
| H1C | -N1 | -C2 | -H2B | 61.65 | 0.31 |
| H1C | -N1 | -C2 | -C3 | -59.71 | 0.30 |
| N1 | -C2 | -C3 | -N4 | 81.15 | 0.26 |
| N1 | -C2 | -C3 | -H3A | -157.27 | 0.22 |
| N1 | -C2 | -C3 | -H3B | -40.44 | 0.30 |
| H2A | -C2 | -C3 | -N4 | -157.50 | 0.21 |
| H2A | -C2 | -C3 | -H3A | -35.92 | 0.30 |
| H2A | -C2 | -C3 | -H3B | 80.92 | 0.28 |
| H2B | -C2 | -C3 | -N4 | -40.21 | 0.29 |
| H2B | -C2 | -C3 | -H3A | 81.37 | 0.28 |
| H2B | -C2 | -C3 | -H3B | -161.79 | 0.22 |

Annexes II

Du composé

N, N'-bis-(2-aminoethyl)piperazinium) hexachlorostannate(IV)

Dichloride, monohydrate

Table 1

Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents (Å²)

| | x/a | y/b | z/c | U |
|--------|--------------|--------------|-------------|-------|
| SN(01) | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.030 |
| CL(1) | -0.18793(12) | -0.30270(10) | 0.08532(6) | 0.046 |
| CL(3) | -0.28920(11) | -0.16432(10) | -0.17478(6) | 0.044 |
| CL(2) | -0.19398(11) | 0.16733(10) | 0.06748(6) | 0.044 |
| C(2) | -0.5068(4) | -0.1957(4) | 0.2435(2) | 0.034 |
| H(2A) | -0.55334 | -0.10583 | 0.27854 | 0.038 |
| H(2B) | -0.39808 | -0.11363 | 0.20442 | 0.038 |
| C(3) | -0.4064(4) | -0.2808(3) | 0.3350(2) | 0.030 |
| H(3A) | -0.51753 | -0.36991 | 0.37087 | 0.032 |
| H(3B) | -0.35177 | -0.36380 | 0.30049 | 0.032 |
| C(6) | -0.1631(4) | -0.1818(3) | 0.5298(2) | 0.030 |
| H(6A) | -0.11880 | -0.28492 | 0.51158 | 0.033 |
| H(6B) | -0.29096 | -0.24816 | 0.55965 | 0.033 |
| N(1) | -0.6968(4) | -0.3683(3) | 0.1607(2) | 0.043 |
| H(1A) | -0.75409 | -0.31675 | 0.10754 | 0.059 |
| H(1B) | -0.79727 | -0.44226 | 0.19657 | 0.059 |
| H(1C) | -0.65354 | -0.44980 | 0.12813 | 0.059 |
| C(5) | -0.0205(4) | 0.0059(4) | 0.3805(2) | 0.032 |
| H(5A) | -0.05602 | 0.06106 | 0.31365 | 0.034 |
| H(5B) | 0.02773 | -0.09218 | 0.35823 | 0.034 |
| N(4) | -0.2218(3) | -0.1054(3) | 0.4233(2) | 0.027 |
| H(4) | -0.26716 | -0.01215 | 0.44154 | 0.029 |
| CL(4) | 0.67859(10) | 0.25980(9) | 0.44659(6) | 0.042 |
| O(1W) | 0.0367(4) | 0.5237(5) | 0.3103(2) | 0.076 |
| H(1W) | 0.087(5) | 0.577(6) | 0.387(1) | 0.087 |
| H(2W) | -0.114(2) | 0.428(5) | 0.293(3) | 0.087 |

Table 2

Les paramètres de vibrations dans l'expression de calcul de Ueq :

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

| | U11 | U22 | U33 | U12 | U13 | U23 |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| SN(01) | 0.0324(2) | 0.0248(1) | 0.0228(1) | 0.0148(1) | 0.0033(1) | 0.0033(1) |
| CL(1) | 0.0553(4) | 0.0303(3) | 0.0372(3) | 0.0190(3) | 0.0180(3) | 0.0115(3) |
| CL(3) | 0.0426(3) | 0.0413(3) | 0.0303(3) | 0.0211(3) | -0.0060(3) | -0.0003(3) |
| CL(2) | 0.0443(3) | 0.0386(3) | 0.0376(3) | 0.0265(3) | 0.0129(3) | 0.0076(3) |
| C(2) | 0.031(1) | 0.028(1) | 0.028(1) | 0.012(1) | -0.001(1) | 0.004(1) |
| C(3) | 0.027(1) | 0.025(1) | 0.026(1) | 0.012(1) | 0.002(1) | 0.003(1) |
| C(6) | 0.026(1) | 0.028(1) | 0.028(1) | 0.011(1) | 0.006(1) | 0.010(1) |
| N(1) | 0.046(1) | 0.039(1) | 0.028(1) | 0.021(1) | -0.004(1) | 0.001(1) |
| C(5) | 0.027(1) | 0.034(1) | 0.024(1) | 0.015(1) | 0.007(1) | 0.007(1) |
| N(4) | 0.0232(9) | 0.0254(9) | 0.0231(9) | 0.0131(7) | 0.0030(7) | 0.0029(7) |
| CL(4) | 0.0368(3) | 0.0320(3) | 0.0449(4) | 0.0191(3) | 0.0078(3) | 0.0000(3) |
| O(1W) | 0.059(1) | 0.086(2) | 0.044(1) | 0.011(1) | 0.011(1) | 0.013(1) |

Table 3
Les distances inter atomiques (Å)

| | | | |
|---------------|-----------|---------------|-----------|
| C(2) - H(2A) | 0.970(3) | C(2) - H(2B) | 0.970(3) |
| C(2) - C(3) | 1.520(4) | C(3) - H(3A) | 0.970(3) |
| C(3) - H(3B) | 0.970(3) | C(6) - H(6A) | 0.970(3) |
| C(6) - H(6B) | 0.970(3) | C(6) - C(5) | 1.511(4) |
| N(1) - H(1A) | 0.890(3) | N(1) - H(1B) | 0.890(3) |
| N(1) - H(1C) | 0.890(3) | C(5) - H(5A) | 0.970(3) |
| C(5) - H(5B) | 0.970(3) | N(4) - H(4) | 0.910(2) |
| O(1W) - H(1W) | 0.923(16) | O(1W) - H(2W) | 0.941(18) |

Table 4
Les angles de liaisons (°)

| | | |
|------------------|--------|------|
| C11 - Sn01 - C13 | 89.58 | 0.02 |
| C11 - Sn01 - C12 | 91.45 | 0.03 |
| C13 - Sn01 - C12 | 90.31 | 0.03 |
| H2A - C2 - H2B | 108.13 | 0.27 |
| H2A - C2 - C3 | 109.61 | 0.24 |
| H2A - C2 - N1 | 109.61 | 0.22 |
| H2B - C2 - C3 | 109.61 | 0.22 |
| H2B - C2 - N1 | 109.61 | 0.23 |
| C3 - C2 - N1 | 110.24 | 0.21 |
| C2 - C3 - H3A | 109.59 | 0.21 |
| C2 - C3 - H3B | 109.59 | 0.23 |
| C2 - C3 - N4 | 110.33 | 0.20 |
| H3A - C3 - H3B | 108.12 | 0.25 |
| H3A - C3 - N4 | 109.58 | 0.21 |
| H3B - C3 - N4 | 109.59 | 0.20 |
| H6A - C6 - H6B | 107.96 | 0.27 |
| H6A - C6 - N4 | 109.31 | 0.21 |
| H6B - C6 - N4 | 109.31 | 0.20 |
| C2 - N1 - H1A | 109.47 | 0.23 |
| C2 - N1 - H1B | 109.47 | 0.24 |
| C2 - N1 - H1C | 109.47 | 0.22 |
| H1A - N1 - H1B | 109.47 | 0.24 |
| H1A - N1 - H1C | 109.48 | 0.28 |
| H1B - N1 - H1C | 109.47 | 0.28 |
| H5A - C5 - H5B | 107.96 | 0.25 |
| H5A - C5 - N4 | 109.32 | 0.21 |
| H5B - C5 - N4 | 109.32 | 0.24 |
| C3 - N4 - C6 | 111.23 | 0.18 |
| C3 - N4 - C5 | 112.25 | 0.19 |
| C3 - N4 - H4 | 108.08 | 0.18 |
| C6 - N4 - C5 | 109.00 | 0.18 |
| C6 - N4 - H4 | 108.07 | 0.19 |
| C5 - N4 - H4 | 108.07 | 0.21 |
| H1W - O1W - H2W | 109.54 | 2.53 |

Table 5
Les angles de torsion (°)

| | | | | | |
|-----|-----|-----|------|---------|------|
| H2A | -C2 | -C3 | -H3A | 64.98 | 0.30 |
| H2A | -C2 | -C3 | -H3B | -176.52 | 0.23 |
| H2A | -C2 | -C3 | -N4 | -55.77 | 0.29 |
| H2B | -C2 | -C3 | -H3A | -176.49 | 0.23 |
| H2B | -C2 | -C3 | -H3B | -57.99 | 0.31 |
| H2B | -C2 | -C3 | -N4 | 62.77 | 0.28 |
| N1 | -C2 | -C3 | -H3A | -55.76 | 0.29 |
| N1 | -C2 | -C3 | -H3B | 62.74 | 0.29 |
| N1 | -C2 | -C3 | -N4 | -176.51 | 0.20 |
| H2A | -C2 | -N1 | -H1A | 59.38 | 0.32 |
| H2A | -C2 | -N1 | -H1B | -60.61 | 0.32 |
| H2A | -C2 | -N1 | -H1C | 179.39 | 0.24 |
| H2B | -C2 | -N1 | -H1A | -59.15 | 0.32 |
| H2B | -C2 | -N1 | -H1B | -179.14 | 0.24 |
| H2B | -C2 | -N1 | -H1C | 60.86 | 0.32 |
| C3 | -C2 | -N1 | -H1A | -179.88 | 0.23 |
| C3 | -C2 | -N1 | -H1B | 60.13 | 0.30 |
| C3 | -C2 | -N1 | -H1C | -59.87 | 0.30 |
| C2 | -C3 | -N4 | -C6 | 163.66 | 0.20 |
| C2 | -C3 | -N4 | -C5 | -73.90 | 0.25 |
| C2 | -C3 | -N4 | -H4 | 45.18 | 0.26 |
| H3A | -C3 | -N4 | -C6 | 42.91 | 0.28 |
| H3A | -C3 | -N4 | -C5 | 165.35 | 0.21 |
| H3A | -C3 | -N4 | -H4 | -75.57 | 0.26 |
| H3B | -C3 | -N4 | -C6 | -75.58 | 0.26 |
| H3B | -C3 | -N4 | -C5 | 46.86 | 0.28 |
| H3B | -C3 | -N4 | -H4 | 165.94 | 0.21 |
| H6A | -C6 | -N4 | -C3 | 59.69 | 0.27 |
| H6A | -C6 | -N4 | -C5 | -64.60 | 0.26 |
| H6A | -C6 | -N4 | -H4 | 178.18 | 0.21 |
| H6B | -C6 | -N4 | -C3 | -58.28 | 0.27 |
| H6B | -C6 | -N4 | -C5 | 177.42 | 0.21 |
| H6B | -C6 | -N4 | -H4 | 60.20 | 0.27 |
| H5A | -C5 | -N4 | -C3 | 58.90 | 0.27 |
| H5A | -C5 | -N4 | -C6 | -177.40 | 0.21 |
| H5A | -C5 | -N4 | -H4 | -60.19 | 0.27 |
| H5B | -C5 | -N4 | -C3 | -59.08 | 0.27 |
| H5B | -C5 | -N4 | -C6 | 64.61 | 0.26 |
| H5B | -C5 | -N4 | -H4 | -178.17 | 0.21 |

RESUME

Ce travail a été consacré à la synthèse de nouveaux matériaux hybrides formés à base de chlorures d'étain et des ions chlorures avec des matrices organiques à base d'amine.

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

- . "(Triethylenetetraammonium hexachlorostannate(IV) dichloride, dihydrate) "
- . "(N,N'-bis-(2-aminoethyl)piperazinium) hexachlorostannate(IV) dichloride, dihydrate) "

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

Mots-Clés :

- Composés hybrides
- Amines
- Diffraction des rayons X
- étain

ABSTRACT

The purpose of this work is the synthesis of new hybrid materials formed of dichlorostannate, and the organic matrix: polyamine.

The structural study and the characterization of these composites were carried using X-rays diffraction.

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

- Synthesis by way of chemistry in solution.

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

- . "(Triethylenetetraammonium hexachlorostannate(IV) dichloride, dihydrate) "
- . "(N,N'-bis-(2-aminoethyl)piperazinium) hexachlorostannate(IV) dichloride, dihydrate) "

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

Key words:

- Hybrid compounds
- Amines
- X-rays diffraction
- tin

ملخص

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

استعملنا تقنية حيود الأشعة السينية (RX) إن تحضير هذه المركبات تم بطريقة هي التحضير باستعمال محاليل كيميائية.

إن تحضير هذه المركبات الهجينة سمح لنا الحصول على عدة مركبات مكونة اساسا من معدن القصدير و عدة مصفوفات عضوية للأمين حيث تمكننا من تحضير مركبين وهما

. " (Triethylenetetraammonium hexachlorostannate(IV) dichloride, dihydrate) "

. " (N,N'-bis-(2-aminoethyl)piperazinium) hexachlorostannate(IV) dichloride, dihydrate) "

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

الكلمات المفتاحية :

- مركبات هجينة

- أمينات

- حيود الأشعة السينية

- القصدير