

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi  
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de La vie  
Département des Sciences de la Matière



N° d'ordre : .....  
Série : ...

## **THÈSE DE DOCTORAT**

*Présentée par*

**AMINA CHACHOUA**

*En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat LMD*

*Spécialité : Chimie inorganique*

*Intitulé*

***Synthèse, caractérisation, étude  
cristallochimique et théorique des composés  
hybrides azotés.***

Soutenu le : 27/02/2025

Devant le jury composé de :

Mr. Bouhenguel Mustafa	Professeur	Université d'Oum El Bouaghi	Président
Mr. Bouacida Sofiane	Professeur	Université d'Oum El Bouaghi	Directeur de thèse
Mr. Boudraa Mhamed	Professeur	Université de Constantine 1	Examineur
Mr. Boudaren Chaouki	Professeur	Université de Constantine 1	Examineur
Mr. Zaiter Abdellah	MCA.	Université d'Oum El Bouaghi	Examineur

*« Tout obstacle renforce la détermination. Celui qui s'est fixé un but n'en change pas. »*

*Léonard De Vinci*

*« L'unique moyen de savoir jusqu'où l'on peut aller, c'est de se mettre en route et de marcher »*

*Henri Bergson*

# Remerciement

*Ecrire des remerciements n'est jamais chose aisée, néanmoins c'est la contrepartie naturelle d'un travail de thèse, en effet, de nos jours la recherche ne se fait plus seul. Rien ne serait possible sans les nombreux échanges scientifiques et humains qui permettent à chaque chercheur d'avancer quelles que soient les difficultés auxquelles il est confronté.*

*Le travail de cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux (LCATM) de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, et à l'unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS) de l'Université Constantine 1.*

*Avant toute chose, je tiens à remercier Allah le tout puissant, pour m'avoir donnée la force et la patience, le courage durant ces longues années d'étude.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, monsieur le professeur **Sofiane Bouacida**, pour le sujet passionnant qu'il m'a proposé, ses conseils avisés, son soutien permanent, sa disponibilité et sa gentillesse. Pendant ces années de thèse, il était un excellent modèle en tant que chercheur et directeur de thèse et il m'a beaucoup appris sur la manière d'exercer le métier de chercheur. Merci de m'avoir fait découvrir le monde de la recherche. Merci de m'avoir fait voyager, au propre et au figuré, vers des destinations variées pour m'imprégner d'autres disciplines. Merci de m'avoir fait confiance..... Merci beaucoup.*

*Je remercie vivement Monsieur **Bouhenguel Mustafa**, professeur à l'université d'Oum El pour m'avoir honoré par la présidence du jury de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à tous les membres du jury : Monsieur le professeur **Boudraa Mhamed**, Monsieur le professeur **Boudaren Chaouki**, Monsieur le docteur **Zaiter Abdellah** pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette thèse en acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Mes remerciements les plus sincères vont également aux Professeur **Fadila Berrah**, Professeur **Rafika Bouchene**, Professeur **Karim Bouchouit** pour la participation à ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements les plus respectueux à monsieur le professeur **Christian Jelsch**, directeur de recherche CNRS au laboratoire de cristallographie, résonance magnétique et modélisations (CRM2) de l'université de Lorraine (Nancy, France), pour*

*m'avoir accueillie très chaleureusement durant mon stage scientifique. Merci pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa générosité scientifique. Je n'oublie pas d'associer à mes remerciements aux groupes de recherche (CRM2) spécialement monsieur le professeur **Dominik Schaniel**, monsieur le professeur **Benoît Guillot**, monsieur le docteur **Emmanuel Wenger** pour leurs sympathies, leurs conseils et leurs aides. C'est une opportunité pour moi d'acquérir de nouvelles compétences.*

*Je tiens à remercier aussi docteur **Guerah Nour El Houda** pour sa bonne humeur, son soutien et pour son aide, ses encouragements, sa grande motivation.*

*Je témoigne toute ma gratitude à tous mes enseignants qui m'ont formés durant tout mon parcours universitaire et en particulier : docteur **Salim Benaïche** (que Dieu l'accueille dans son vaste paradis), professeur **Abderrahim Benabbas**, professeur **Lotfi Mouni** et docteur **Hadj Ben Ali Mahfoud**.*

*Je remercie du fond du cœur mes amies très proches **Khadra Bengerabi**, **Samiya Telli** qui étaient toujours présentes et disponibles à tout moment et m'ont confié énormément de leur temps. Elles ont su me remotiver à chaque fois. Leur générosité et leur confiance ont compté plus que je ne saurais le dire...*

*Un immense merci plein d'amour à toute **ma famille** et en particulier à **mes parents** qui m'ont toujours aidé, soutenu et encouragé tout au long de mes études. Tous les mots ne suffisent pas pour vous exprimer ma gratitude et la chance que j'ai de vous avoir à mes côtés.*

*J'aimerais adresser une pensée particulière à ma sœur docteur **Hassiba Chachoua** pour avoir toujours cru en moi. Merci pour ta présence au quotidien, pour ton soutien, pour ton réconfort dans les moments de doute, pour tout ce que tu m'as aidé à surmonter. Si j'en suis ici aujourd'hui, c'est aussi grâce à toi. Un grand merci à toi, sœurlette.*

*Enfin, que toutes les personnes qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre au cours de ces années d'études et qui ne sont pas citées dans ces lignes trouvent ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance. Merci à tous et à toutes.*

# *Dédicaces*

## *À mes très chers parents*

*Je les remercie avec affection pour leurs sacrifices, leurs encouragements et pour le soutien moral qu'ils m'ont toujours apporté ; sans eux, je ne serai jamais arrivée jusque-là.*

*Mes parents, aucun mot ne saurait témoigner de l'étendue des sentiments que nous éprouvons à leur égard. Nous souhaitons que Dieu leur préserve une longue vie pleine de santé.*

## *À ma très chère sœur Hassiba et mes très chers frères : Ahmed, Raouf, Yacine*

*En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.*

*À la mémoire de mes grands-parents et ma tante Malika.*

*À ma tante Louiza.*

*À toute ma grande famille*

*À mes chères Amies.*

*Success means nothing when you have no one to share with.*

*AMINA*

# *SOMMAIRE*

Introduction générale.....	1
Références .....	4

## *CHAPITRE I : LA CHIMIE DE L'ÉTAIN ET APERÇU THÉORIQUE SUR LES LIGANDS*

I. La chimie de l'étain.....	6
I.1.Introduction: .....	6
I.2. Propriétés physico-chimiques de l'étain.....	6
I.3. Réactions chimiques de l'étain.....	8
I.4. Les composés de l'étain.....	8
I.4.1. Les composés de l'étain (II).....	8
I.4.2. Les composés de l'étain (IV).....	10
I.5.Utilisations de l'étain.....	11
II. Aperçu théorique sur les ligands.....	12
II.1. Le 4- méthoxyaniline.....	12
II.1.1. Propriétés de 4- méthoxyaniline .....	14
II.1.2. La description structurale de 4- méthoxyaniline et ses dérivés .....	14
II. 2. La créatinine.....	22
II 2. 1. Propriétés de la créatinine.....	24
II. 3. La tyramine.....	30
II. 3. 1. Propriétés de la tyramine.....	32
Références .....	36

## *CHAPITRE II : PARTIE A : GÉNÉRALITÉS ET TECHNIQUES D'ANALYSE*

I. Introduction : .....	47
-------------------------	----

II. Diffraction des rayons X sur monocristal.....	47
III. Les interactions intermoléculaires .....	52
III.1. Liaisons hydrogènes.....	52
III.1.1. Les différentes configurations d'une liaison hydrogène.....	54
III.2. Interactions $\pi$ - $\pi$ .....	56
IV. La surface Hirshfeld.....	57
IV.1. Modes de représentations de la surface d'Hirshfeld.....	58
IV.1.1. Propriétés des surfaces $d_i$ et $d_e$ .....	58
IV.1.2. Propriétés des surfaces $d_{norm}$ .....	58
IV.2. Les empreintes 2D des surfaces Hirshfeld.....	59
Références.....	61

## *CHAPITRE II : PARTIE B : MÉTHODES DE CALCUL THÉORIQUE*

I.1. Introduction .....	64
I.2. Généralités sur la chimie quantique .....	64
I. 3. Méthode de Hartree-Fock.....	66
I. 3.1. Equation de HF- Roothan (HF-R) .....	67
I. 4. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	67
I.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	67
I. 4.2. Approche de Kohn et Sham .....	68
I.4.3. Principales fonctionnelles utilisées en DFT .....	69
I.4.3.a Approximation de la densité locale.....	69
I. 4.3.b. Approximation du gradient généralisé.....	70
I.4.3.c. Les fonctionnels hybrides.....	71
I.4.4. Les succès et limites de la DFT.....	71
Références.....	73

## CHAPITRE III

### *SYNTHÈSE, ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DU COMPOSÉ :*

#### *TETRA (4-METHOXYANILINIUM) HEXACHLOROSTANNATE (IV) DICHLORIDE.*

I. Introduction.....	76
II. partie expérimentale.....	76
II.1. Matériels et méthodes générales.....	76
II.2. Synthèse .....	76
II.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- <sup>1</sup> H).....	77
II.4. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.....	78
II.5. Etude cristallographique.....	79
II.5.1. Conditions d'enregistrement et affinement de la structure.....	79
II.5.2. Description de la structure.....	80
II.5.3. Les liaisons hydrogènes.....	83
II.6. Analyse de surface Hirshfeld.....	86
II.7. Etude par spectroscopie UV/ Vis.....	88
II.8. Test de propriété optique non linéaire (NLO).....	89
II.9. Analyse thermique .....	90
III. Etude théorique par la méthode DFT .....	91
III.1. Détails du calcul théorique.....	91
III.2. Propriétés géométriques de la Structure optimisée.....	92
III.3. Propriétés thermodynamiques.....	94
III.4. Distributions des charges atomiques .....	95
III.5. Analyse des orbitales naturelles de liaisons (NBO).....	96
III.6. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).....	97

III.7. Analyse des orbitales frontières (HOMO-LUMO).....	98
III.8. Analyse vibrationnelle.....	100
III.8.a. Vibrations du groupement ammonium (-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) .....	101
III.8. b. Vibrations du cycle aromatique.....	101
III.8.c. Vibrations du groupement méthoxy (-OCH <sub>3</sub> ) .....	102
III.8. d. vibrations d'anion SnCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> .....	102
IV. Conclusion.....	103
Références : .....	104

## *CHAPITRE IV*

### *SYNTHÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE DU COMPOSÉ :*

#### *BIS (CREATININIUM) HEXAFLUOROSTANNATE (IV)*

I. Introduction.....	109
II.1. Synthèse.....	109
II.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	110
II.2.1. Enregistrement des intensités, Résolution et affinement structurale .....	110
II.2.2. Description de la structure.....	112
II.3. Etude des Liaisons hydrogènes.....	116
III.4. Graphe de modèle des liaisons hydrogène .....	120
II.5. Analyse de surface Hirshfeld.....	121
II.6. Conclusion.....	124
Références .....	125

## *CHAPITRE V*

### *SYNTHÈSE, ÉTUDE STRUCTURALE DU COMPOSÉ :*

#### *LE BIS 4-(2-AMMONIUMÉTHYL) PHÉNOL HEXAFLUOROSTANNATE (IV)*

#### *HYDRATE*

I. Introduction.....	127
II.1. Synthèse.....	127

III.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	127
III.2.1. Enregistrement des intensités, Résolution et affinement structurale .....	129
III.2.2. Description structurale.....	129
III.3. Les liaisons hydrogène.....	132
III.3.1. Liaisons cation-anion.....	133
III.3.2. Liaisons cations-eau.....	138
III.3.3. Liaisons eau-cations.....	139
III.3.4. Liaisons eau – anions.....	140
III.4. Graphe de modèle des liaisons hydrogène .....	141
IV. Analyse de surface Hirshfeld.....	143
V. Conclusion .....	146
Références .....	147
Conclusion générale .....	149
Annexes.....	151
Résumés .....	181

# *INTRODUCTION GÉNÉRALE*

## *Introduction générale*

Aujourd'hui, le développement de nouveaux matériaux doit se concentrer sur la préparation de systèmes aux propriétés prévisibles et contrôlables, et visant des applications technologiques prédéterminées. Cela signifie que les recherches menées dans le domaine de la science et de la technologie des matériaux doivent être basées sur des critères de multidisciplinarité qui permettent la conception et la préparation de matériaux spécifique

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques représentent généralement l'interface entre deux mondes de la chimie, chacun apportant des contributions très importantes au domaine de la science des matériaux, et chacun ayant des propriétés caractéristiques qui se traduisent par des avantages et des limites distincts.

La recherche sur le thème des matériaux hybrides présente des défis et des opportunités. Le principal défi consiste à réussir la synthèse des matériaux hybrides qui conservent ou améliorent les meilleures propriétés de chacun des composants tout en réduisant leurs limites particulières. Relever ce défi offre l'opportunité de développer de nouveaux matériaux au comportement synergique conduisant à des performances améliorées ou à des nouvelles propriétés utiles [1]. En effet, les matériaux hybrides organiques-inorganiques impliquent souvent une combinaison de composants qui ont été étudiés en profondeur dans leurs domaines respectifs, mais qui apportent une dimension supplémentaire à leurs propriétés en faisant partie du composé hybride.

*Sanchez* [2] définit un matériau hybride comme un matériau constitué d'au moins une phase organique et d'une phase inorganique, dans laquelle au moins l'une de ces phases à une dimension comprise entre un dixième et une centaine de nanomètres. Selon la nature ou la force des interactions entre les différentes entités, ces composés ont été classés en deux familles :

-Les composés hybrides classe I : sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/inorganique sont faibles (de type : liaisons hydrogènes, électrostatiques ou Van der Waals), ce qui est le cas des structures étudiées au cours de cette thèse

- Les composés hybrides classe II : sont des matériaux où les interactions organique/inorganique sont fortes (de type iono-covalentes ou covalentes).

La chimie de l'étain est un vaste sujet qui s'applique à des domaines aussi divers que la chimie inorganique structurale, la chimie organique synthétique, la science des matériaux et la

chimie biologique. Il s'agit de l'un des systèmes organométalliques les plus étudiés en termes de techniques utilisées et d'étendue de ses applications commerciales.

Les composés hybrides à base d'étain et de matrice organique ont fait l'objet de plusieurs publications ces dernières années. De plus, les composés hybrides de halogenostannate contenant des cations amines protonés ont récemment reçu une attention considérable grâce à leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes, telles que le magnétisme, l'électroluminescence, la photoluminescence et la conductivité, qui peuvent conduire à des innovations technologiques [3-6]. Les structures de ces matériaux hybrides sont généralement caractérisées par des chaînes ou des clusters, isolés ou connectés, d'octaèdres  $\text{SnX}_6$  (X un halogène) séparés par des cations amines [7-10]. Dans cette catégorie de matériaux, les parties organiques, équilibrant la charge négative sur les parties inorganiques, agissent généralement comme des agents directeurs de structure et affectent grandement la structure et la dimensionnalité de l'assemblage supramoléculaire formé [11-12].

Dans cette optique, le travail de cette thèse a été orienté sur la recherche de nouveaux composés hybrides à base d'halogénures d'étain ( $\text{SnCl}_2/\text{SnF}_2$ ) comme partie anionique (minérale) et une matrice organique à base d'amine comme partie cationique en présence d'acides (HCl ou HF). Les structures des composés obtenus ont été confirmées par la technique de diffraction des rayons X sur monocristal. Les résultats de ce travail sont présentés dans cette thèse sous forme de cinq chapitres :

**Le chapitre I** présentera des généralités sur la chimie de l'étain et les différents ligands utilisés (4-méthoxyaniline, créatinine, tyramine).

**Le chapitre II** est divisé en deux parties : une partie est relative à des concepts sur la technique de diffraction des rayons X sur monocristal et un rappel théorique sur les interactions intermoléculaires non covalentes (la liaison hydrogène, les interactions  $\pi$ - $\pi$ ), elle comprend également une description de la méthode de surface de Hirshfeld. La deuxième partie comprend un rappel sur les différentes méthodes quantiques de calcul.

**Dans le chapitre III**, nous avons présenté la synthèse, l'étude spectroscopique, la caractérisation structurale et l'analyse thermique du composé hybride à base d'étain et de 4-méthoxyaniline. Une étude théorique par la méthode DFT a été également effectuée.

**Chapitre IV** : rassemblera les résultats de la préparation, la caractérisation structurale et l'étude des interactions interatomiques d'une nouvelle phase hybride à base d'étain et de créatinine, le bis (creatininium) hexafluorostannate (IV).

**Chapitre V** : Dédié à la synthèse, la détermination structurale par DRX sur monocristal, le réseau des liaisons hydrogène et l'analyse de la surface de Hirshfeld d'un nouveau composé hybride : le bis 4-(2-ammoniuméthyl) phénol hexafluorostannate (IV) hydrate.

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

## Références

- [1] S.H. Mir, L.A. Nagahara, T. Thundat, P. Mokarian-Tabari, H. Furukawa, A. Khosla, J. Electrochem. Soc. 165 (2018), B3137-B3156.
- [2] C. Sanchez, F. Ribot, C, New J. Chem, 18 (1994) 1007-1047.
- [3] C. Aruta, F. Licci, A. Zappettini, F. Bolzoni, F. Rastelli, P. Ferro, T. Besagni, Appl. Phys. 81 (2005) 963–968.
- [4] H. Chouaib, S. Kamoun, J. Phys. Chem. Solids, 85 (2015)218– 225
- [5] G.C. Papavassiliou, G.A. Mousdis, I.B. Koutselas, Adv. Mater. Opt. Electron. 9 (1999) 265–271.
- [6] R.Z. Yin, C.H. Yo, Bull. Korean Chem. Soc. 19 (1998) 947–951.
- [7] B. Zhou, H. Liu, Acta Cryst. E68 (2012) m782.
- [8] S. Shahzadi, H.N. Khan, S. Ali, M. Helliwell, Acta Cryst. E64 (2008) m573.
- [9] M.L. Liu, Acta Cryst. E68 (2012) m681.
- [10] M. B Diop, M. Sarr, S. Cissé, L. Diop, G.O. Allen, M. Akkurt, Int. J. Eng. Res. Appl. 10 (2020) 17–23.
- [11] P. Díaz, J. Benet-Buchholz, R. Vilar, A.J.P. White, Inorg. Chem. 45 (2006) 1617–1626.
- [12] M.J. Hannon, C.L. Painting, E.A. Plummer, L.J Childs, N.W. Alcock, Chem. Eur. J. 8, (2002) 2225–2238.

*CHAPITRE I :*  
*LA CHIMIE DE L'ÉTAIN ET APERÇU THÉORIQUE*  
*SUR LES LIGANDS*

## I. La chimie de l'étain

### I.1. Introduction

L'étain a eu un impact profond sur l'histoire de l'humanité. Les premiers métaux découverts et largement utilisés par l'être humain sont le cuivre et l'étain, dont l'alliage est appelé bronze, qui est le premier alliage de l'histoire de la métallurgie [1-2]. L'invention du bronze a écrit une page glorieuse de l'histoire de la civilisation humaine, appelée l'âge du bronze [3-4]. Avec le développement rapide de la science et de la technologie modernes, l'étain est de plus en plus utilisé dans des domaines technologiques tels que l'électronique, la chimie, l'information, l'aérospatiale et les machines en raison de son excellente ductilité et de sa forte résistance à la corrosion, de son excellente conductivité électrique et d'autres propriétés physiques et propriétés chimiques [5-6]. La cassitérite ( $\text{SnO}_2$ ) est généralement considérée comme la matière première la plus économique et la plus essentielle pour extraire l'étain. Elle est lourde, dure, extrêmement cassante par nature et est généralement associée à des minéraux de gangue plus légers. Il est rapporté qu'environ 80 % des réserves mondiales d'étain sont des gisements alluvionnaires [7].

Le premier composé organostannique, le dichlorure de diéthylétain, a été préparé par Frankland en 1849 en chauffant du chlorure d'éthyle avec de l'étain métallique, ce qui est souvent considéré comme le début de la chimie organométallique. La première application des composés organostanniques a eu lieu vers 1943, lorsqu'ils ont été utilisés pour la première fois pour stabiliser le PVC contre la chaleur pendant le traitement et diverses applications industrielles et biologiques ont ensuite été développées [8].

### I.2. Propriétés physico-chimiques de l'étain [8]

L'étain est un élément chimique de la famille du carbone portant le symbole Sn, de l'étymologie latine « stannum : plomb argentifère » et de numéro atomique  $Z = 50$  et d'une masse molaire  $M = 118,71$  g/mol avec une température de fusion ( $T_f = 232$  °C). Il appartient au groupe IV-b du tableau de classification périodique. Il a une configuration électronique de  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$  et qui peut former des ions stanneux ( $\text{Sn}^{2+}$ ) ou stanniques ( $\text{Sn}^{4+}$ ). L'étain est un métal très malléable et peu ductile à température ambiante. Il est très résistant à la corrosion mais peut être attaqué par les acides forts, peu réducteur et inaltérable aux agents atmosphériques, ce qui explique son intérêt d'emploi dans l'étamage

L'étain possède 10 isotopes stables (**tableau I.1**), ce qui représente le plus grand nombre pour un élément, et donne des spectres de masse très caractéristiques. Les isotopes  $^{117}\text{Sn}$  et

$^{119}\text{Sn}$ , chacun de spin 1/2, sont utilisés en spectroscopie RMN. L'isotope  $\gamma$ -actif  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , qui est préparé par irradiation neutronique de  $^{118}\text{Sn}$  enrichi, est utilisé dans la spectroscopie Mössbauer

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

Isotope	Masse atomique Relative	Abondance (%)
$^{112}\text{Sn}$	111.904821(5)	0.97(1)
$^{114}\text{Sn}$	113.902782(3)	0.65(1)
$^{115}\text{Sn}$	114.903346(3)	0.34(1)
$^{116}\text{Sn}$	115.901744(3)	14.53(1)
$^{117}\text{Sn}$	116.902954(3)	7.68(7)
$^{118}\text{Sn}$	117.901606(3)	24.23(11)
$^{119}\text{Sn}$	118.903309(3)	8.59(4)
$^{120}\text{Sn}$	119.902197(3)	32.59(10)
$^{122}\text{Sn}$	121.903440(3)	4.63(33)
$^{124}\text{Sn}$	123.905275(1)	5.79(5)

Du point de vue cristallin, l'étain peut exister sous trois formes avec des structures cristallines et des densités différentes (**tableau I.2**) [9-10] :

- ✓ À des températures allant de 13 °C à 162 °C, l'étain a une structure tétragonale (forme  $\beta$ ). C'est un étain blanc avec une masse volumique de 7,29 g cm<sup>-3</sup>.
- ✓ Lorsqu'il est chauffé à une température supérieure à 162 °C, il devient orthorhombique (forme  $\gamma$ ) et la variation de sa structure le rend extrêmement cassant.
- ✓ Quand la température descend en dessous de 13°C, l'étain  $\beta$  se transforme lentement en étain  $\alpha$  ou étain gris, correspondant à la structure cubique du diamant (forme  $\alpha$ ), de masse volumique 5,75g cm<sup>-3</sup>. 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

**Tableau I.2 :** Caractéristiques cristallographiques de l'étain.

Variété	Sn ( $\alpha$ )	Sn ( $\beta$ )	Sn ( $\gamma$ )
Domaine de stabilité	T < 13 C°	13 C° < T < 162C°	T > 162C°
Système cristallin	CFC diamant	Tétragonal centré	Orthorhombique
Masse volumique	5,77 g/cm <sup>3</sup>	7,29 g/cm <sup>3</sup>	6,50 g/cm <sup>3</sup>

### I.3. Réactions chimiques de l'étain [11]

À température ambiante, l'étain est peu réactif et inerte par rapport à l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'eau et l'ammoniac. L'oxydation de la surface se produit à des températures élevées, entraînant un ternissement important de la surface à 200°C. À chaleur blanche, on dit que l'étain brûle avec une flamme blanche pour former de l'oxyde d'étain (IV). La vapeur d'eau réagit avec la surface de l'étain à des températures supérieures à 700°C pour donner des films d'oxyde et de l'hydrogène.

Ainsi, l'étain métallique est attaqué par le chlore et le brome pour former l'halogénure d'étain (IV) correspondant. La réaction avec le fluor et l'iode est lente en dessous de 100°C.

Le soufre et le sélénium réagissent uniquement lors du chauffage, lorsque la réaction est signalée comme vigoureuse, donnant le chalcogénure d'étain (II) ou d'étain (IV) correspondant, en fonction du rapport molaire des réactifs utilisés. Le tellure d'étain (II) est formé avec le tellure.

Peu de réactions sont observées avec les acides chlorhydrique ou sulfurique dilués, mais on dit que l'acide nitrique dilué produit du  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$  et du  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Les acides concentrés chauds réagissent rapidement pour donner respectivement du chlorure d'étain (II), du sulfate d'étain (II) et de « l'acide métastannique », un oxyde d'étain (IV) hydraté. La vitesse de réaction est considérablement augmentée en présence d'oxygène.

L'étain se dissout dans les solutions alcalines aqueuses chaudes pour donner des hydroxystannates de métaux alcalins,  $\text{M}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ). Les acides organiques réagissent beaucoup plus lentement et l'attaque par les acides acétique ou citrique n'est pas significative en l'absence d'oxygène.

### I.4. Les composés de l'étain :

Dans ses composés, l'étain peut prendre la valence II (composés stanneux) ou la valence IV (composés stanniques).

#### I.4.1. Les composés de l'étain (II) : [12-13]

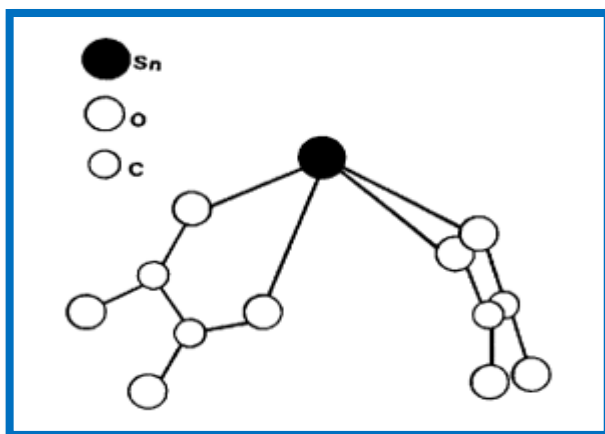
L'arrangement structural le plus simple pour les composés d'étain (II) est le réseau géométrique angulaire. Il a été démontré que les halogénures d'étain (II),  $\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ ), ont une structure angulaire à la fois en phase vapeur et dans des matrices inertes à basse température. D'autres composés  $\text{SnX}_2$  ayant une structure angulaire sont ceux avec des ligands

extrêmement volumineux comme le 2,6-t-Bu<sub>2</sub>-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O [14], (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N [15] et 2,4,6-t-Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>S [16].

L'étain (II) a une configuration électronique de [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup>, conservant une paire non liant d'électrons dans l'orbitale 5s qui influence la stéréochimie de ses complexes. L'environnement d'étain (II) fréquemment rencontré présente un arrangement pyramidal trigonal de trois courtes distances Sn-X couplées à trois contacts Sn-X beaucoup plus longs, à la limite ou près de la limite de la liaison. Les interactions plus longues peuvent être considérées comme une conséquence de l'obstacle généré par la paire d'électrons 5s non liants à l'approche des ligands vers l'étain.

Si les six contacts sont pris en compte, la géométrie globale peut être considérée comme octaédrique ou, de préférence, octaédrique déformé [17]. Un exemple de cette disposition structurale est celui montré par le sulfate d'étain (II) [18] possède trois liaisons Sn-O courtes (2,25-2,27 Å) dans un arrangement pyramidal avec trois distances Sn-O plus longues (2,92-2,99 Å) complétant une coordination octaédrique déformée. Autres composés ayant ce type de structure sont [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Sn (HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [19], [Ni (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (SnF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [20], Sn<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [21] Ga<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>5</sub> [22], Cs<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23], Sn<sub>2</sub>F<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> [24].

Le deuxième type le plus courant de l'environnement d'étain (II) a un arrangement pyramidal déformé de quatre atomes coordonnés autour de l'étain. La principale caractéristique structurale trouvée dans presque tous les environnements d'étain à quatre coordonnées est l'existence de deux liaisons d'une longueur considérablement plus grande que celles que l'on trouve normalement dans les composés d'étain (II). L'environnement de l'étain dans Na<sub>2</sub>Sn(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**figure I. 1**) fournit un bon exemple de ce type de site d'étain (II) [25]. D'autres composés qui contiennent ce type de site comprennent : RbSn<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> [26], InSn<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> [27], InSn<sub>2</sub>I<sub>5</sub> [27], Sn<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [28], Sn[C<sub>5</sub>(COOMe)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> [29], Sn(OSO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> [30], Sn[S<sub>2</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [31], Sn[C(PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [32].



*Figure I. 1 : L'environnement de l'étain dans  $Sn_2(C_2O_4)_2$*

#### **I.4.2. Les composés de l'étain (IV) [12,13-33]**

La chimie structurale des dérivés inorganiques de l'étain (IV) est relativement simple, étant principalement basée sur la coordination tétraédrique dans les composés moléculaires et sur la géométrie octaédrique dans les composés avec plus de liaisons ioniques et dans la plupart de ses complexes. Il existe cependant des exemples de cinq coordinations à sept et à huit.

Les halogénures  $SnX_4$  ( $X=Cl, Br, I$ ) sont des molécules tétraédriques en phase vapeur. Les solides  $SnBr_4$  et  $SnI_4$  ont des structures constituées d'atomes d'halogènes hexagonalement compacts, l'étain occupant un huitième des sites tétraédriques. Dans les deux cas, les atomes d'étain ont un environnement tétraédrique déformé. Le stannane,  $SnH_4$ , est également tétraédrique et réagit avec le sodium dans l'ammoniac liquide pour donner  $NaSnH_3$  et  $Na_2SnH_2$ .

Dans la plupart de ses composés à l'état solide, l'étain se trouve dans un site à six coordonnées. Il présente une symétrie octaédrique dans  $SnO_2$  qui a la structure rutilé, et dans  $SnS_2$  qui cristallise dans le réseau  $CdI_2$ . L'étain forme une large gamme de stannates (IV) dans lesquels on le retrouve généralement en coordination six. Les stannates (IV) typiques comprennent  $BaSnO_3$ ,  $K_2SnO_3$ ,  $Na_2Sn_2O_5$ ,  $Ca_2Sn_2O_7$ ,  $Ca_2SnO_4$  et  $CO_2SnO_4$ .

Le fluorure d'étain (IV) solide,  $SnF_4$ , a un environnement octaédrique déformé avec deux liaisons Sn-F courtes et quatre liaisons Sn-F longues et est isostructural avec  $PbF_4$ . La plupart des dérivés solides des ions  $[SnX_6]$  ( $X=Cl, Br, I$ ) ont de l'étain dans une coordination régulière à six, et les sels de métaux alcalins ont la structure  $K_2PtCl_6$ .

Il a été démontré que le chlorure d'étain (IV) forme des complexes d'addition 1 : 1 et 2 : 1 du type  $SnCl_4[NiL]. H_2O$  et  $2SnCl_4[NiL]. H_2O$  avec des complexes  $[NiL].H_2O$  où, par exemple, L est bis(3-méthoxysalicylidène) éthylènediamine [34]. Des complexes d'étain (IV) à

six coordinations de type  $\text{SnL}_2\text{X}_2$  ont également été préparés où HL est un ligand chélatant monobasique et  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  ou  $\text{I}$  [35].

Les halogénures d'étain (IV) et de nombreux autres matériaux à base d'étain (IV) agissent comme accepteurs et forment des complexes avec des ligands donneurs neutres [36]. On connaît des complexes d'étain (IV) à six coordonnées du type  $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{L}$  dans lesquels les atomes de ligand peuvent être en position cis ou trans.

Les composés  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{L}$  où L : est un ligand monodenté [37],  $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$  et  $\text{POCl}_3$  [38],  $\text{SeOCl}_2$  [39], ou un ligand pontant bifonctionnel, par exemple,  $\text{L} = \text{glutaronitrile}$  [40], adoptent une géométrie octaédrique cis. D'autre part, lorsque les ligands L sont volumineux ou stériquement encombrés dans le sens où de grands groupes d'atomes sont attachés à l'atome donneur [ $\text{L} = \text{pyridine}$  [41], tétrahydrothiophène [42], triéthylphosphine [43], le donneur occupera préférentiellement les positions trans dans les complexes  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{L}$ .

En plus des coordinations à quatre et six les plus courantes trouvées pour l'étain dans son état d'oxydation +IV, il existe certains composés dans lesquels les environnements d'étain sont plus facilement décrits en termes de coordination à cinq, sept ou huit. L'ion  $[\text{SnCl}_5]^-$  dans son sel de 3-chloro-1,2,3,4-tétraphénylcyclobuténium [44] a une structure bipyramidale trigonale à cinq coordonnées. Une coordination à cinq a également été rapportée pour l'étain (IV) dans  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  [45],  $\text{SnTa}_2\text{O}_7$  [46]. Une coordination sept a été attribuée à l'étain dans un certain nombre de composés, notamment  $\text{Sn}(\text{edta}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  [47],  $\text{K}_6\text{Sn}_2[\text{C}_2\text{O}_4]_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [48]. Les structures d'étain à huit coordonnées trouvées pour l'étain dans  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$  [49],  $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  [50].

### **I.5. Utilisations de l'étain**

Il est très utilisé pour réaliser :

- ✓ La soudure : l'étain est très couramment utilisé pour souder des composants électroniques sur des circuits imprimés.
- ✓ Applications chimiques : les dialkylétains sont utilisés comme stabilisant thermique du PVC. Le dilaurate de dibutylétain sert de catalyseur pour la fabrication des caoutchoucs silicones.
- ✓ Fer-blanc : il est surtout utilisé pour fabriquer les emballages métalliques (boîtes de conserve).

- ✓ L'étain est utilisé de nombreuses façons comme composant d'alliage (Bronze : alliage de cuivre-étain utilisé pour les pièces de monnaie ainsi que comme des anodes dans les batteries de Lithium).
- ✓ Les composés organiques très toxiques de l'étain sont utilisés comme fongicides ou désinfectants.
- ✓ La production de verre flotté

## II. Aperçu théorique sur les ligands

### II. 1. Le 4- méthoxyaniline

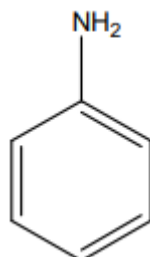
Les amines sont des composés organiques azotés qui subissent un grand nombre de réactions dues au groupe fonctionnel azoté et à la nature basique et nucléophile résultante de la paire d'électrons portés par l'atome d'azote [51].

Les amines sont des composés qui dérivent formellement de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), par remplacement d'un, deux, ou trois atomes d'hydrogène par des substituants alkyles (on a alors une amine aliphatique ou alkylamine) ou aryles (on a une amine aromatique ou arylamine) [52]. Bien que les amines aliphatiques et aromatiques aient des propriétés communes, la présence d'un cycle aromatique confère aux amines aromatiques des propriétés particulières.

Les amines aromatiques sont très importantes en biologie ainsi qu'en science des matériaux [53,54]. En particulier l'aniline qui joue un grand rôle en raison de son application technologique dans un grand nombre de processus industriels [55,56], en fait, l'aniline et ses dérivés ont été largement utilisés dans les industries des colorants chimiques, la fabrication de nano-câbles dans les industries électroniques, le revêtement par électro-polymérisation dans les industries sidérurgiques, la fabrication de produits pharmaceutiques [57–62]. Ils ont été utilisés également dans les applications électro-optiques, la conduction électrique, l'électroluminescence, les batteries rechargeables et les applications anticorrosion [63–66]. Par conséquent, la compréhension de la structure moléculaire et les propriétés de l'aniline et ses dérivés a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales.

L'aniline est le modèle moléculaire classique des amines aromatiques [67]. Constituée d'un groupe phényle attaché à un groupe amine avec la formule  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (**Figure I. 2**), elle est connue également sous les noms d'aminobenzène, phénylamine. Sa structure a été rapportée théoriquement à l'aide des méthodes semi-empiriques [68,69], ab initio [68-71] et méthodes de mécanique moléculaire [72]. Des analyses vibrationnelles basées sur la FT-IR (en phases vapeur, solution et liquide) et les spectres Raman (à l'état liquide) ont été rapportées pour

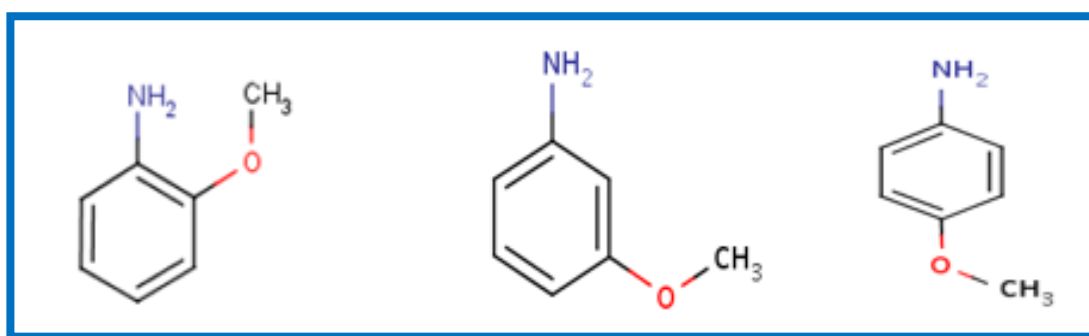
l'aniline [73]. Elle a également été étudiée expérimentalement, en phase gazeuse par spectroscopie micro-onde [74,75] et par diffraction électronique [76], et à l'état solide par la diffraction des rayons X [77].



**Figure I. 2 :** Structure de l'aniline.

La géométrie moléculaire de l'aniline change en raison d'une interaction accrue entre le groupe amino et le cycle aromatique. L'inclusion d'un groupe substituant dans l'aniline conduit à la variation de la distribution de charge dans la molécule, et par conséquent cela affecte grandement les paramètres structuraux, électroniques, et vibrationnels [78]. La position des substituants dans le cycle benzénique joue un rôle très important sur les propriétés structurales et électroniques des molécules.

Le méthoxyaniline (l'anisidine) : c'est une amine aromatique dérivée de l'aniline, substitué par un groupement méthoxy (-OCH<sub>3</sub>). Il existe sous forme de trois isomères selon la position du substituant : 2-méthoxyaniline (o-anisidine), 3- méthoxyaniline (m-anisidine) et 4-méthoxyaniline (p-anisidine) (**Figure I.3**). Tous les isomères sont toxiques [79].



2- méthoxyaniline

3- méthoxyaniline

4- méthoxyaniline

**Figure I.3.** Les isomères de méthoxyaniline

Le méthoxyaniline est un ligand connu qui contient un groupe méthoxy donneur puissant d'électrons, rendant l'azote plus riche en électrons. La capacité de donner des électrons et l'encombrement stérique potentiel du ligand dépendent de la position du groupe méthoxy sur

le cycle (2-, 3- ou 4-méthoxyaniline) [80]. Il a été utilisé pour préparer plusieurs complexes de base de Schiff [81-83] et des complexes de métaux de transition du ligand neutre [84-90], ainsi que des sels de l'ion méthoxyanilinium correspondant [91-93].

### II. 1.1. Propriétés de 4- méthoxyaniline

Le 4-méthoxyaniline est une aniline substituée dans laquelle l'hydrogène para du groupe amino a été remplacé par un groupe méthoxy (-OCH<sub>3</sub>) [94]. C'est un solide de couleur gris à marron, de formule chimique C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO et d'une masse molaire 123.15g/mol, avec un point de fusion de 57,2°C et un point d'ébullition de 243°C et dont la densité est de 1,07 g / cm<sup>3</sup>. Il est également connu sous les noms : para-anisidine, 4-aminoanisole et 4-méthoxybenzénamine [95]. Il est soluble dans l'eau, l'acétone et le benzène ; très soluble dans l'éther diéthylique et l'éthanol [96].

Le 4-méthoxyaniline a été synthétisé pour la première fois par Cahours en 1850 par réduction du para-nitroanisole avec du sulfure d'ammonium éthanolique. Il est produit commercialement à partir de 4-nitroanisole par hydrogénation catalytique ou réduction Béchamp (avec de la limaille de fer et de l'acide chlorhydrique). Il peut également être préparé par méthylation du para-aminophénol [96].

Le 4-méthoxyaniline a plusieurs applications industrielles dans la recherche biochimique et la synthèse organique. Il est utilisé comme réactif pour la détection des produits d'oxydation tels que les aldéhydes et les cétones dans les graisses et les huiles ; une méthode officielle pour les détecter par l'American Oil Chemists' Society. Il est efficace pour détecter les aldéhydes insaturés ce qui le rend particulièrement utile dans les tests de qualité des aliments. La production de plusieurs colorants azoïques et produits pharmaceutiques nécessite le 4- méthoxyaniline comme intermédiaire [95,97].

Le 4- méthoxyaniline est le plus toxique des trois isomères de méthoxyaniline, il peut gravement endommager le sang en cas d'ingestion orale, d'inhalation ou de contact cutané. Lorsqu'il est fortement chauffé, des vapeurs toxiques contenant des oxydes d'azote sont libérées. Cela peut également entraîner des lésions rénales et une anémie [95].

### II. 1.2. La description structurale de 4- méthoxyaniline et ses dérivés.

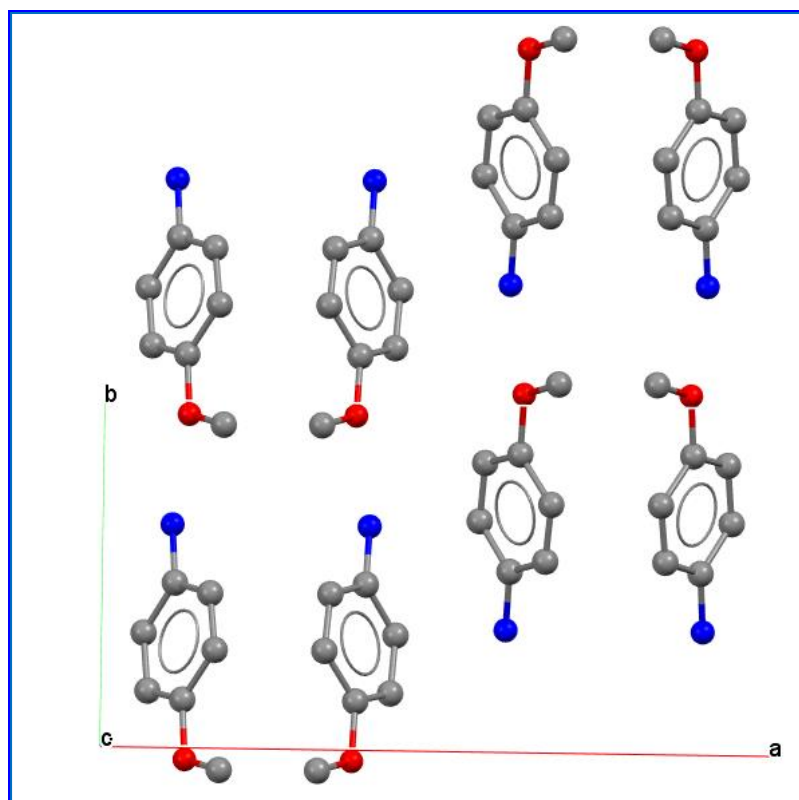
Les premières études de structure cristalline de 4- méthoxyaniline ont été réalisées par *Khan & Misra* en 1966 [98]. Les cristaux de ce composé sont de forme prismatique longue avec une couleur brunâtre et de formule générale C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>1</sub>O appartient au groupe d'espace

$P2_1/c$  du système monoclinique, avec les paramètres de maille :  $a = 7.78 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.60 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.08 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.22^\circ$  et  $Z = 4$ .

La structure de ce composé présente un intérêt dans le cadre de l'étude de la corrélation des propriétés optiques non linéaires avec la structure cristalline atomique. La méthode optique non linéaire la plus simple pour détecter l'absence de centre d'inversion est la génération de seconde harmonique (SHG). La présence d'un signal double fréquence indique immédiatement l'absence de centre d'inversion dans le cristal étudié. Lors de l'étude de la génération de seconde harmonique optique dans les poudres de substances organiques pour un certain nombre de composés, dont le 4- méthoxyaniline, un effet clairement prononcé de doublement de la fréquence du rayonnement laser a été observé [99-100], en contradiction avec la centrosymétrie des cristaux, obtenus à partir de mêmes solvant, déterminée par la méthode des rayons X [98]. Il est évidemment plus raisonnable de supposer que le groupe spatial a été mal déterminé pour le 4- méthoxyaniline.

En 1975, **V.E. Zavondnik** et al [101] ont déterminé que le 4-méthoxyaniline présente deux polymorphes : (monoclinique)  $P2_1$  lorsqu'il est cristallisé à partir du benzène avec les paramètres de maille  $a = 7.75 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.60 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.05 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104^\circ$ ,  $z = 2$ , et (Orthorhombique)  $Pca2_1$  lorsqu'il est cristallisé à partir d'éthanol avec les paramètres de maille  $a = 14.535 (5) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.510 (5) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.140 (1) \text{ \AA}$ ,  $z = 4$ .

Toujours en 1975, **Z.P. Povet'eva** et al [102] réalisèrent une étude sur la structure cristalline de la modification (Orthorhombique) de 4-méthoxyaniline. L'empilement des molécules dans le cristal est représenté sur la **Figure I.4**. Les longueurs des liaisons C – C dans le cycle benzénique sont comprises entre 1,36 -1,41  $\text{ \AA}$  avec une valeur moyenne de 1,39  $\text{ \AA}$  qui s'accorde bien avec la valeur standard pour les cycles aromatiques 1,398 (3)  $\text{ \AA}$  [103]. Les longueurs des liaisons N- $C_{\text{arom}}$  et O- $C_{\text{arom}}$ , égales à 1,41 et 1,40  $\text{ \AA}$ , respectivement, les angles de valence C-C-C sont compris entre 118 et 122  $^\circ$ . L'angle de valence de l'atome de carbone avec le substituant  $\text{NH}_2$  dans le cycle benzénique est de 118  $^\circ$ , tandis que l'angle de valence de l'atome de carbone avec le substituant  $\text{OCH}_3$  dans le cycle benzénique est de 120  $^\circ$ . Les liaisons hydrogènes N-H...O d'une longueur de 3,29  $\text{ \AA}$  sont faibles, l'interaction intermoléculaire dans le cristal est principalement du type Van der Waals.



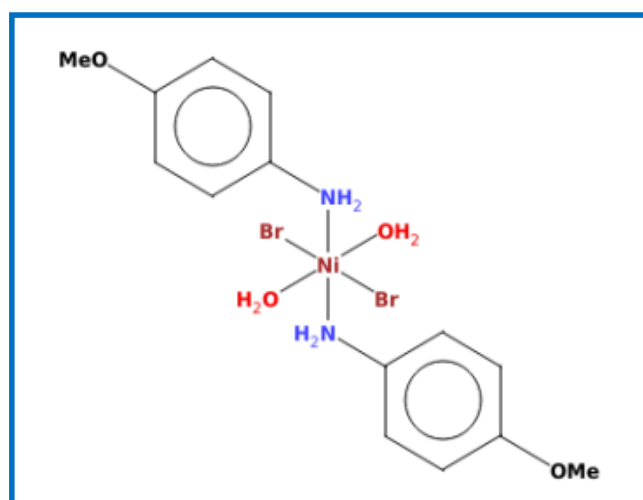
**Figure I.4.** Projection de la structure de 4-méthoxyaniline sur le plan (001)

En 2013, *M. Suresh* et al. [104] ont étudié les propriétés structurales, spectrales, NLO, thermiques et mécaniques de la 4-méthoxyaniline. Les monocristaux de 4-méthoxyaniline ont été synthétisés à partir d'une solution éthanol-eau par évaporation lente du solvant à température ambiante. Le système cristallin a été confirmé par l'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal, l'étude DRX révèle que le cristal appartient au système orthorhombique avec les paramètres de maille  $a = 14,545 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,516 \text{ \AA}$  et  $c = 6,150 \text{ \AA}$   $Z = 4$  et le groupe spatial est  $Pca2_1$ , ce qui est en accord avec ceux des valeurs rapportées [102]. Les groupes fonctionnels du composé ont été identifiés par spectroscopie FT-IR. Les études d'absorption optique montrent que l'échantillon est optiquement transparent sur une large plage de longueurs d'onde et que l'absorption minimale est observée dans toute la région visible. L'efficacité SHG (La génération de seconde harmonique) de 4-méthoxyaniline s'avère très élevée (1,66 fois supérieure) par rapport à dihydrogénophosphate de potassium (KDP) standard comme matériau de référence. Le point de fusion est de  $61^\circ\text{C}$  d'après l'analyse thermique différentielle (ATD). Le test de microdureté Vickers montre que le cristal est stable jusqu'à 100 g.

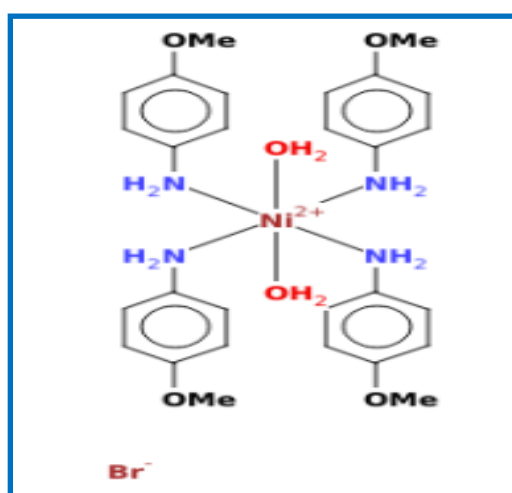
Dans divers domaines scientifiques, de nombreuses recherches ont été réalisées, et d'autres en cours de réalisation en vue de l'obtention de nouveaux composés avec de nouvelles

propriétés et applications en utilisant le 4- méthoxyaniline comme ligand vu les caractéristiques importantes que porte ce dernier.

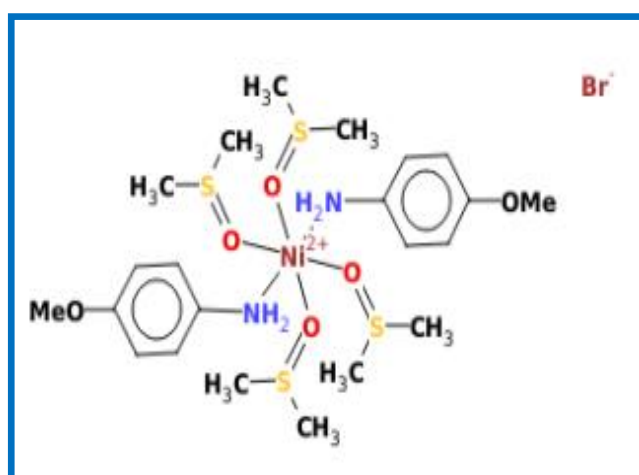
Dans ce contexte, nous allons citer quelques travaux : Commenant par le travail de **K. L. Meehan** et al (2021).**[105]**, qui ont réussi à élaborer trois complexes à base de Ni (II) avec 4-méthoxyaniline,  $[\text{Ni}(\text{4-MeOan})_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{4-MeOan})_4(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{Br})_2$ ,  $[(\text{4MeOan})_2(\text{DMSO})_4\text{Ni}] (\text{Br})_2$ , 4-MeOan = 4-méthoxyaniline. Ces complexes ont été étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal et mesures magnétiques à température variable. Tous ces complexes sont à six coordonnées, remplissant la sphère de coordination d'une combinaison d'ions halogénures (bromure), de 4- méthoxyaniline et/ou des molécules de solvant.



**Figure I.5 :** Structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{4-MeOan})_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

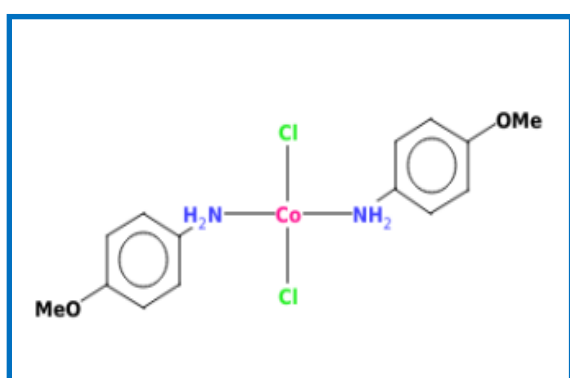


**Figure I.6:** Structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{4-MeOan})_4(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{Br})_2$

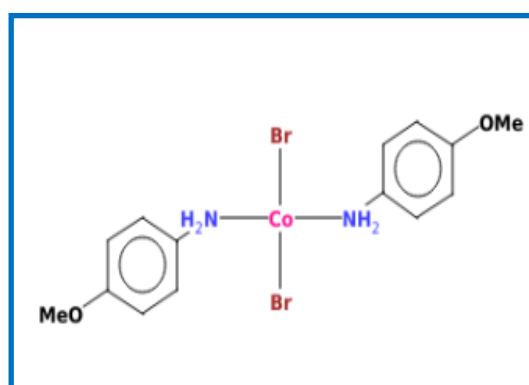


**Figure I.7:** Structure du complexe  $[(\text{4-MeOan})_2(\text{DMSO})_4\text{Ni}] (\text{Br})_2$

En 2020 *N. Kupko* et al. [80] ont réalisé la synthèse de deux composés de cobalt (II) de formule  $[(4\text{-MeOan})_2\text{CoX}_2]$ , ( $\text{X} = \text{Cl} ; \text{Br}$ ). Ces derniers ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal et IR. Les composés sont des tétraèdres légèrement déformés avec des liaisons hydrogène et de courts contacts intermoléculaires halogénure  $\text{X}\dots\text{Co}$  reliant les molécules en chaînes. Les complexes ont également été étudiés par des mesures de susceptibilité magnétique à température variable. Les données de susceptibilité magnétique à température variable indiquent que les composés possèdent des structures magnétiques antiferromagnétiques de faible dimension avec des contributions variables de l'anisotropie d'un seul ion.

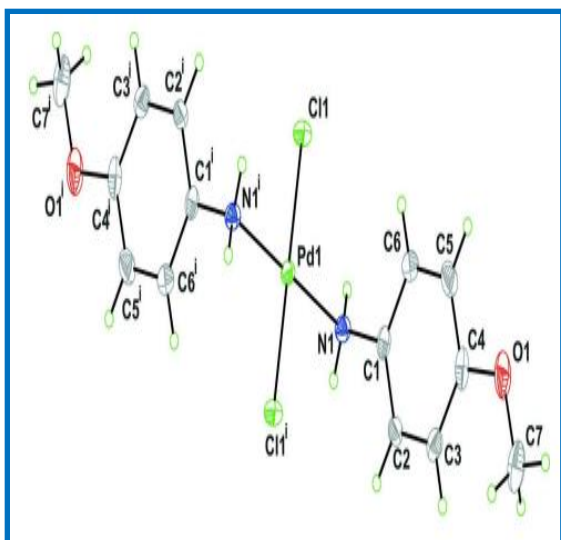


**Figure I.8:** Structure du complexe  
 $[(4\text{-MeOan})_2\text{CoCl}_2]$

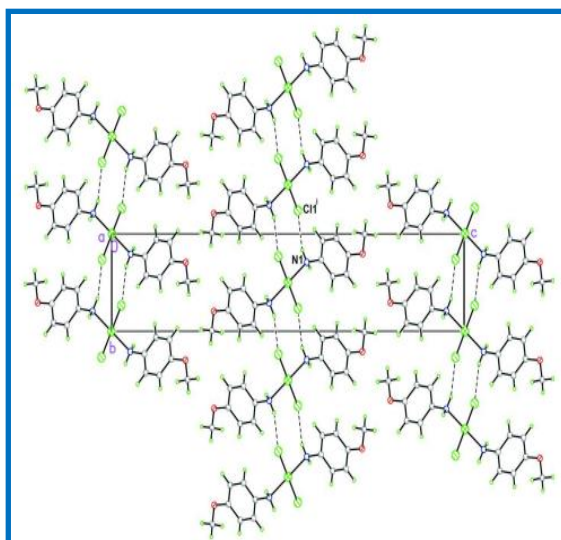


**Figure I.9:** Structure du complexe  
 $[(4\text{-MeOan})_2\text{CoBr}_2]$

Parmi les chercheurs intéressés par la complexation de 4- méthoxyaniline, *V. Bon* et al [87]. Ils ont préparé et caractérisé par DRX le complexe  $[\text{PdCl}_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO})_2]$ , en faisant réagir le 4- méthoxyaniline avec  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  en présence de l'éthanol comme solvant. L'unité asymétrique de ce composé est constitué de la moitié de la molécule où l'atome Pd occupe une position spéciale sur un centre d'inversion qui génère la deuxième moitié de la molécule. L'environnement de coordination de l'atome de Pd montre une géométrie "plane-carrée" légèrement déformée contenant deux atomes de chlore et deux groupes amino en position trans (**Figure I.10**). La structure cristalline montre de faibles interactions intermoléculaires  $\text{Pd}\dots\text{Cl}$  avec des distances  $\text{Pd}-\text{Cl}$  de 3,6912 (6) Å. Un arrangement en forme de chaîne de molécules réalisé par des faibles liaisons hydrogène  $\text{N}-\text{H}\dots\text{Cl}$  est observé le long de la direction 010 (**Figure I.11**).



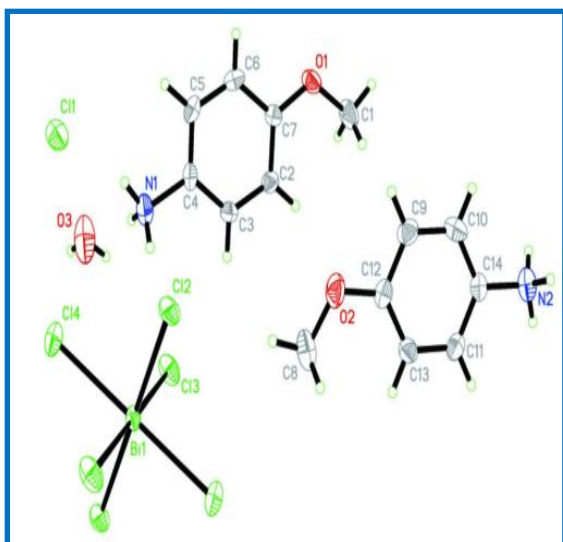
**Figure I.10.** Structure du composé  
 $[PdCl_2(C_7H_9NO)_2]$ .



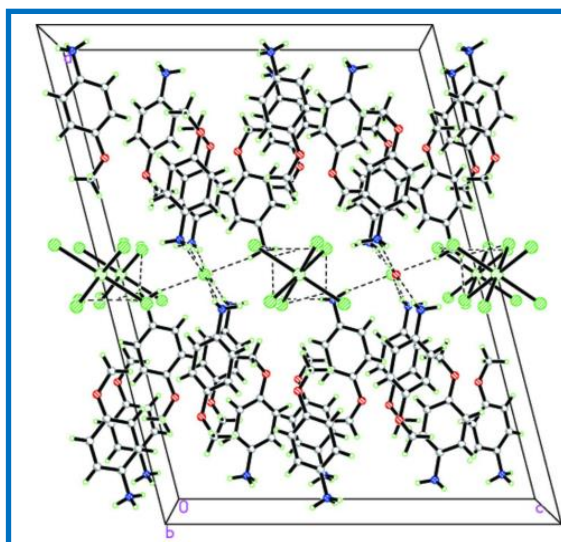
**Figure I.11.** Emballage cristallin du composé,  
 Projection sur l'axe a. Les lignes pointillées  
 indiquent les liaisons hydrogènes.

D'autre part, **Ming-Liang Liu**. [106] a synthétisé un nouveau complexe de chlorure de bismuth avec le 4-méthoxyaniline. Sa structure a été déterminée par l'analyse de diffraction des rayons X. Le composé du titre,  $[(C_7H_9NO)_4BiCl_6] Cl \cdot H_2O$ , a une unité asymétrique qui se compose de deux cations 4-méthoxyanilinium, un demi-anion hexachloridobismuthate octaédrique, un anion chlorure et une molécule d'eau (**Figure I.12**). L'atome de bismuth est coordonné par six chlorures, formant un octaèdre déformé, les distances moyennes des liaisons Bi—Cl sont dans la gamme de  $[2,6881(12) \text{ \AA} \text{ à } 2,6926(10) \text{ \AA}]$ , les angles Cl—Bi—Cl varient entre  $85,67(4)^\circ$  et  $180,00(7)^\circ$ . Dans le cristal, de nombreuses liaisons hydrogène N—H...Cl, N—H...O, O—H...Cl et N—H...(Cl, Cl) bifurquées relient les composants à une structure de forme de couche parallèle au plan (bc) (**Figure I.13**).

Une étude ferroélectrique montre que la constante diélectrique du composé en fonction de la température indique que la permittivité est fondamentalement indépendante de la température ( $\epsilon = C / (T - T_0)$ ), ce qui suggère que ce composé n'est pas ferroélectrique ou qu'il peut n'y avoir aucune transition de phase se produisant à la température mesurée au sein de la température mesurée (en dessous du point de fusion)

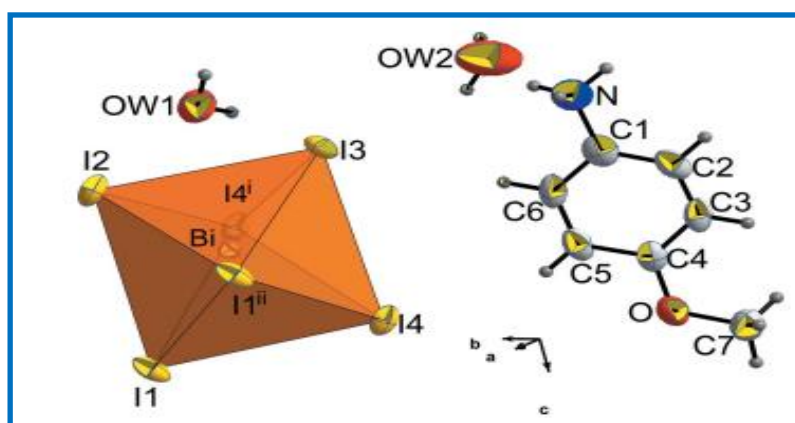


**Figure I.12:** Structure du composé  
 $[(C_7H_{10}NO)_4BiCl_6] Cl.H_2O$



**Figure I.13:** Structure cristalline du composé  
 le long de l'axe b. Les interactions intermoléculaires  
 sont représentées sous forme de lignes pointillées

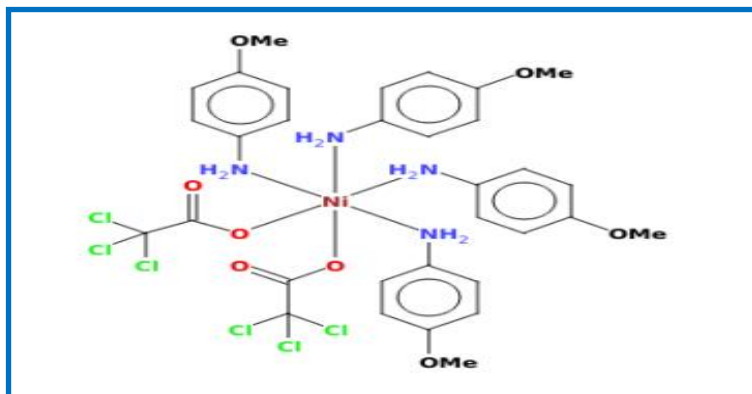
Parmi les groupes travaillant dans le domaine, on peut également citer **M.E.M. Touati** et al [107] qui ont synthétisé un autre composé à base de bismuth de type  $\{(C_7H_{10}NO) [BiI_4] 2H_2O\}_n$  qui a été obtenu par réaction d'iodure de bismuth (III) avec de 4 méthoxyaniline dans un mélange  $H_2O / HI$ . Il a été caractérisé par DRX. Les principaux éléments constitutifs du composé sont les unités octaédriques d'iodidobismuthate  $[BiI_6]$ , cation 4-méthoxyanilinium et deux molécules d'eau (**Figure I.14**).



**Figure I.14.** Structure du complexe  $[(C_7H_{10}NO) [BiI_4] 2H_2O$

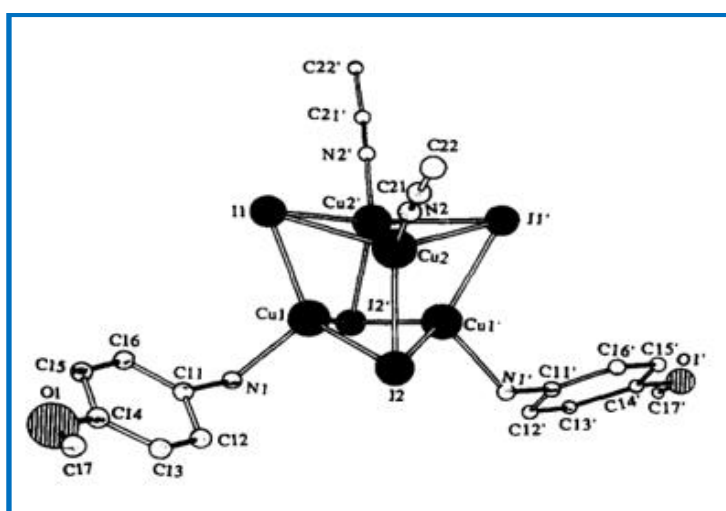
L'équipe de **T. S. Kuntsevich** [89] a également préparé un complexe, de composition  $[(Cl_3CCOO)_2Ni \cdot 4n-OCH_3C_6H_4NH_2]$  qui a été synthétisé de 4-méthoxyaniline avec le trichloroacétate de nickel à partir d'une solution alcoolique, sa structure a été déterminée par la diffraction des rayons X. L'environnement octaédrique de l'atome de Ni est constitué de 4 atomes

d'azote de ligand  $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , ( $d(\text{Ni}-\text{N}) = 2.18(2) \text{ \AA}$ ), et de 2 atomes d'oxygène des ions  $(\text{Cl}_3\text{CCOO})^-$ , ( $d(\text{Ni}-\text{O}) = 2.10(2) \text{ \AA}$ ). Les distances N-C dans les molécules de 4-méthoxyaniline attachées sont légèrement supérieures à celles de la molécule libre [102].



**Figure I.15:** Structure du complexe  $[(\text{Cl}_3\text{CCOO})_2\text{Ni}\cdot 4n\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$ .

Une autre étude qui a été effectuée par **G. Hu** et al [108] pour le but de préparation d'un nouveau complexe de formule  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{L})_2]$ ,  $\text{L} = 4$  méthoxyaniline, qui a été obtenu par réaction de  $\text{CuI}$  avec 4-méthoxyaniline dans l'acétonitrile. Il a été caractérisé par analyse de diffraction des rayons X sur monocristal et fluorescence. Des calculs ab initio ont été également effectués. L'analyse DRX montrent que ce complexe cristallise avec des atomes de cuivre et d'iode dans les coins alternés d'un cube déformé et avec deux des quatre atomes de cuivre liés à des groupes acétonitrile donneurs de paires d'électrons d'azote et les deux autres atomes de cuivre liés à des ligands donneurs de paires d'électrons d'azote (**Figure I.16**). La Coordination des atomes de cuivre sont tétraédriques avec chaque atome de cuivre lié à trois atomes d'iode et à l'électron paire donnant un atome d'azote de ligand.

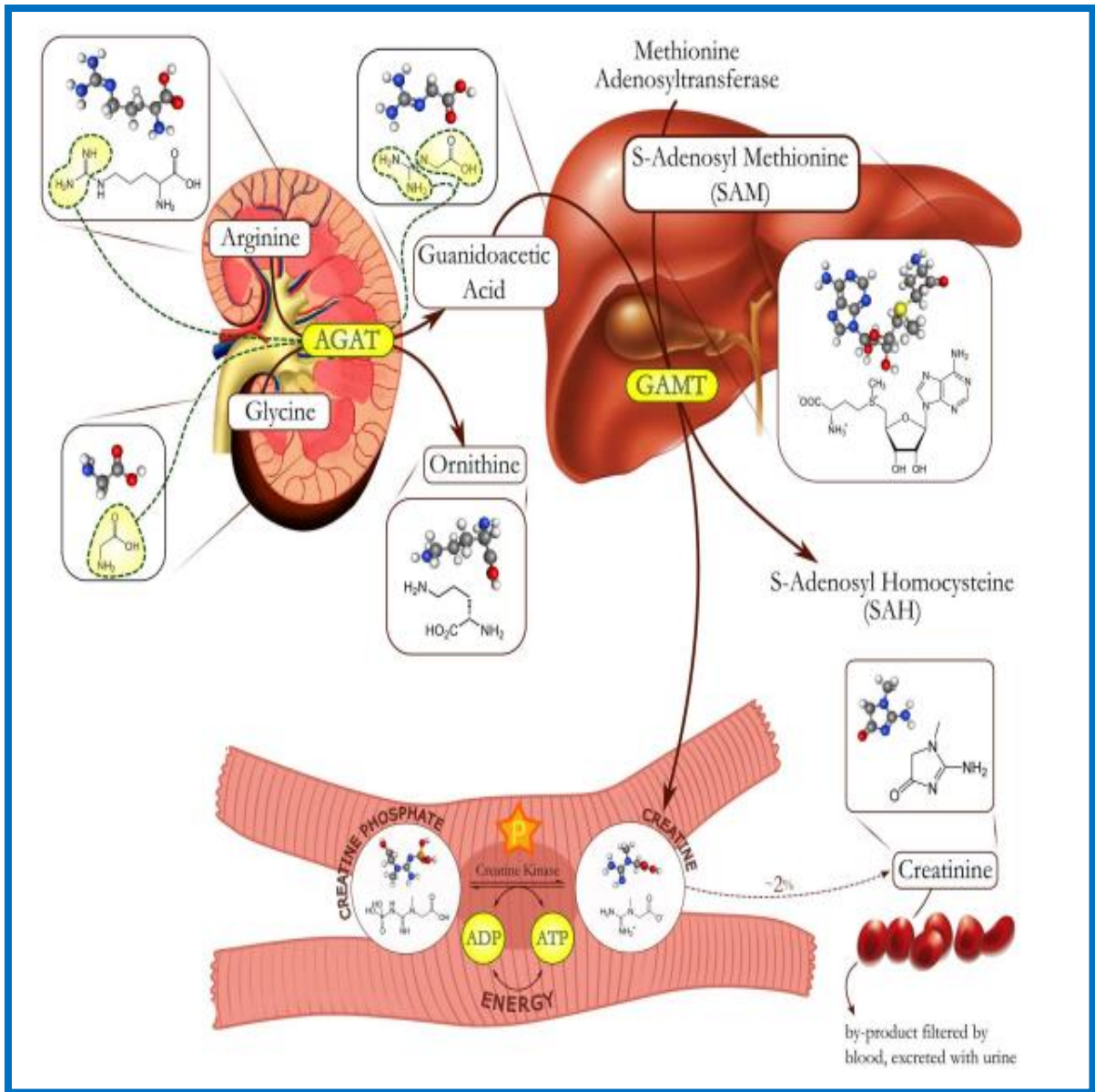


**Figure I.16:** Structure du complexe  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{L})_2]$ ,  $\text{L} = 4$ -méthoxyaniline

## II. 2. La créatinine

La créatinine, un bioligand d'un intérêt considérable qui joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, c'est le produit catabolique final de la créatine, un composant de base pour la circulation de l'énergie dans les tissus musculaires. [109]. Le terme créatinine fut probablement employé la première fois en 1847 par Justus von Liebig lorsqu'il décrit la substance obtenue après avoir chauffé de la créatine en présence de sels minéraux [110].

La créatine est synthétisée de manière endogène et absorbée à partir de sources alimentaires, puis principalement stockée dans les muscles. La biosynthèse endogène implique 2 étapes séquentielles : premièrement, le transfert d'un groupe amidino de l'arginine à la glycine, catalysé par la L-arginine glycine amidinotransférase (AGAT), donne le guanidinoacétate (GA) intermédiaire ; GA est ensuite converti en créatine via l'enzyme S-adénosyl-L méthionine:guanidinoacétate N-méthyltransférase (GAMT), (G A) est principalement produite dans les reins et méthylé en créatine dans le foie (*figure I.17*) [111], la créatine est libérée dans le flux sanguin et absorbée par les cellules musculaires surtout et transformée en créatine phosphate par une kinase. Elle constitue alors une réserve d'énergie. En perdant une molécule d'eau et en libérant de l'ATP, La créatinine est formée par une conversion spontanée et irréversible de la créatine et du phosphate de créatine. La formation de créatinine est raisonnablement constante et environ 2 % de la créatine du corps entier est ainsi transformée toutes les 24 heures, Produit final du catabolisme protéique, c'est un déchet éliminé en grande partie par le rein [112].



**Figure I.17.** Schéma de la biosynthèse, de la créatine et créatinine [111].

La créatinine c'est un métabolite sanguin d'une importance considérable en chimie clinique, notamment en tant qu'indicateur de la fonction rénale. Il a été prouvé que la détermination de la créatinine est plus utile pour la détection d'un dysfonctionnement rénal que celle de l'urée [113-114]. Un niveau anormal de créatinine dans les fluides biologiques est un indicateur de divers états pathologiques [110]. Étant biocompatibles et biodégradables, la créatinine et ses dérivés ont été largement étudiés dans des applications biomédicales telles que les effets vasodilatateurs, hypoglycémiques, bactériostatiques [115] analgésiques [116] et anticonvulsivants [117,118]. Il a également été étudié dans des études biochimiques et fonctionnelles [119,120].

## II 2. 1. Propriétés de la créatinine

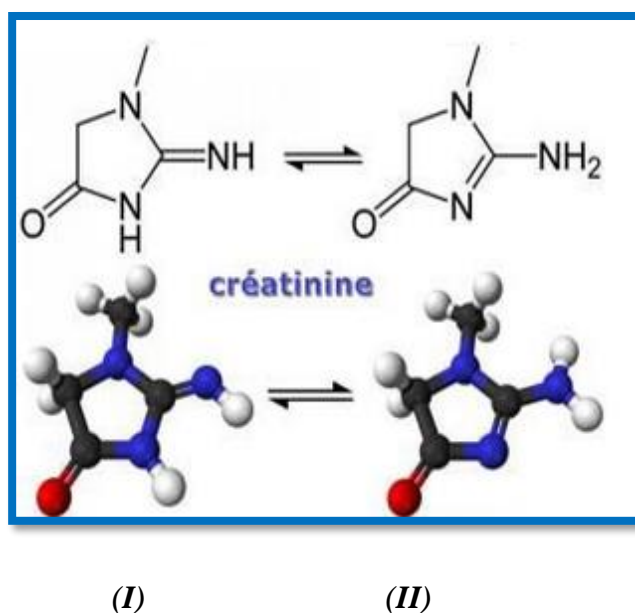
Chimiquement, la créatinine (2-amino-1,5dihydro-1-méthyl-4-H-imidazol-4-one) de formule moléculaire  $C_4H_7N_3O$ , est un composé hétéro monocyclique aliphatique possédant de nombreux groupes fonctionnels avec un potentiel d'associations de liaisons hydrogène par rapport à d'autres composés organiques appropriés [121]. En solution aqueuse, la créatinine présente des propriétés acides ( $pK_a = 4,89$  à  $20^\circ C$ ) [122]. Elle est inodore, très caustique, soluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'alcool.



*Figure I.18. Représentation de la créatinine*

La créatinine possède différents tautomères qui peuvent avoir des propriétés et réactivité, elles affectent donc les résultats des mesures de différentes manières. Plusieurs groupes de recherche ont étudié les tautomères de la créatinine et leurs propriétés structurales par des méthodes théoriques et des techniques expérimentales [123-129].

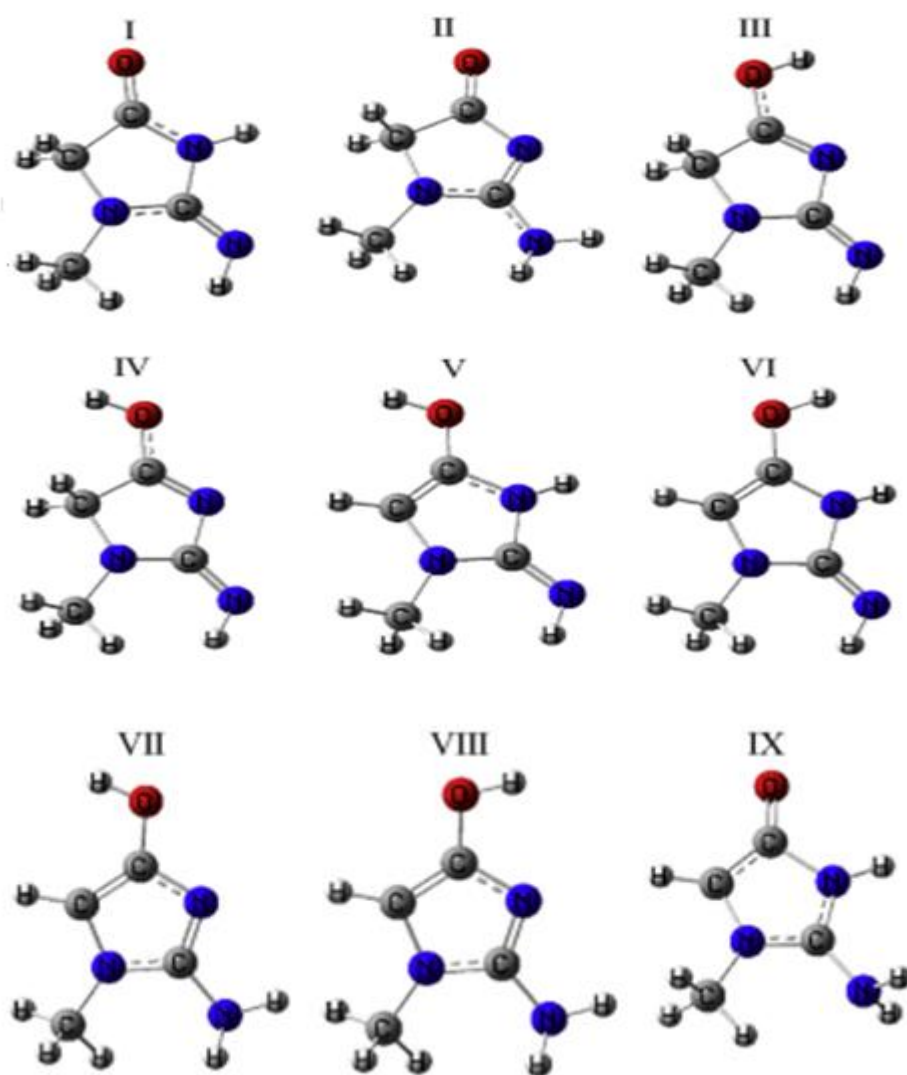
La créatinine peut avoir différents tautomères, mais il en existe deux des tautomères plus stables que d'autres. Le tautomère aminé de créatinine (2-amino-1-méthyl-2-imidazoline-4-one, tautomère II **figure I.19**) est le tautomère le plus stable en phase aqueuse [125–127,129], en phase gazeuse, le tautomère imino (2-imino 1-méthyl-imidazoline-4-one, tautomère I, **figure I.19**) est plus stable [125,126,130]. Bien que la créatinine puisse contenir plus de ces deux tautomères, seuls ses tautomères amino et imino ont été pris en compte dans la littérature [124-126,130,131].



**Figure 1.19.** Formes tautomères imine (I) et amine (II) de la créatinine

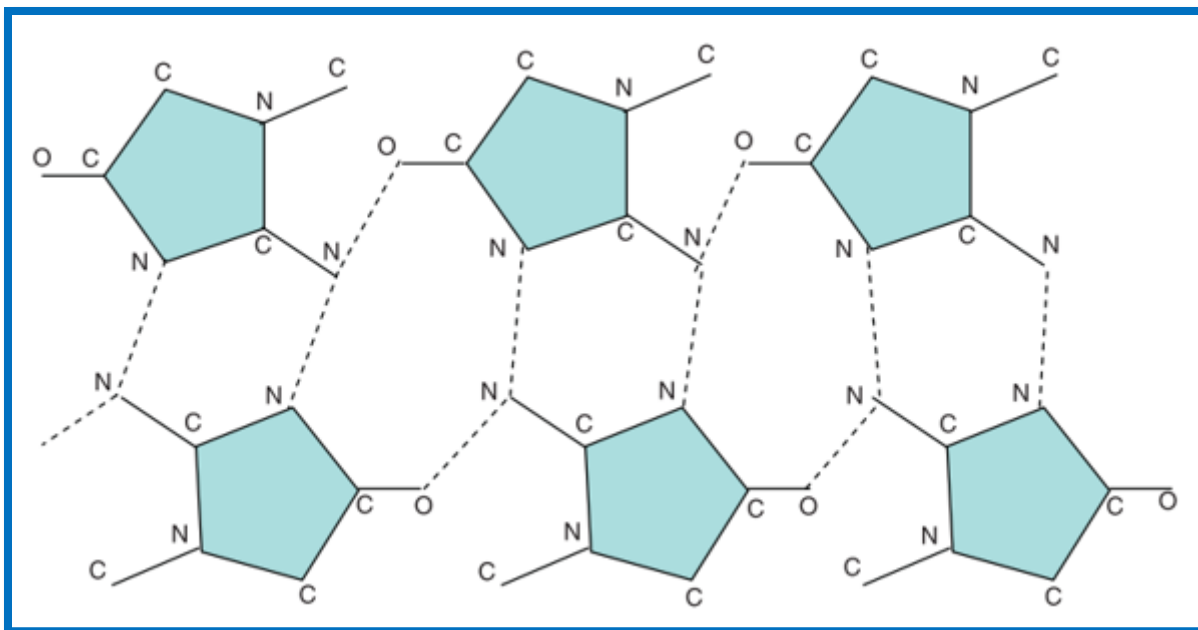
Une étude théorique sur la structure de la créatinine a montré que le tautomère imino est plus stable que la forme aminée de 8,3 kJ/mol, en phase gazeuse tandis que la forme aminée le tautomère est préféré en phase aqueuse à raison de 10,8 kJ/mol [125]. Aussi, il existe quelques études sur le calcul des rotations internes dans créatinine. *Craw et al* [130] ont calculé la barrière de rotation autour de liaison C – NH<sub>2</sub> sous forme aminé de créatinine par spectroscopie RMN et méthodes informatiques en phase aqueuse. Ils ont obtenu le la barrière de rotation doit être d'environ 54 et 37 kJ/mol en utilisant des et méthodes théoriques, respectivement. *Kotsyubynskyy et al.* [126] réalisé une autre étude sur la rotation C – NH<sub>2</sub> de la créatinine par Spectroscopie RMN dans une solution DMSO-d<sub>6</sub> et obtenu le même résultat.

Selon une étude théorique réalisé par *Y. Valadbeigi et al* (2015) [132], la créatinine peut présenter neuf tautomères (*figure 1.20.*). Les propriétés thermodynamiques et structurales de neuf tautomères de la créatinine sont étudiées en phases gazeuse et aqueuse ainsi que sous formes mono- et dihydratées. De plus, les tautométries simples et par catalyse aqueuse dans la créatinine sont étudiées et leurs énergies d'activation sont calculées à l'aide des méthodes MP2 et B3LYP.



**Figure I.20.** Structures des tautomères de la créatinine optimisée par B3LYP/6-311++G (3df, 3pd) [132]

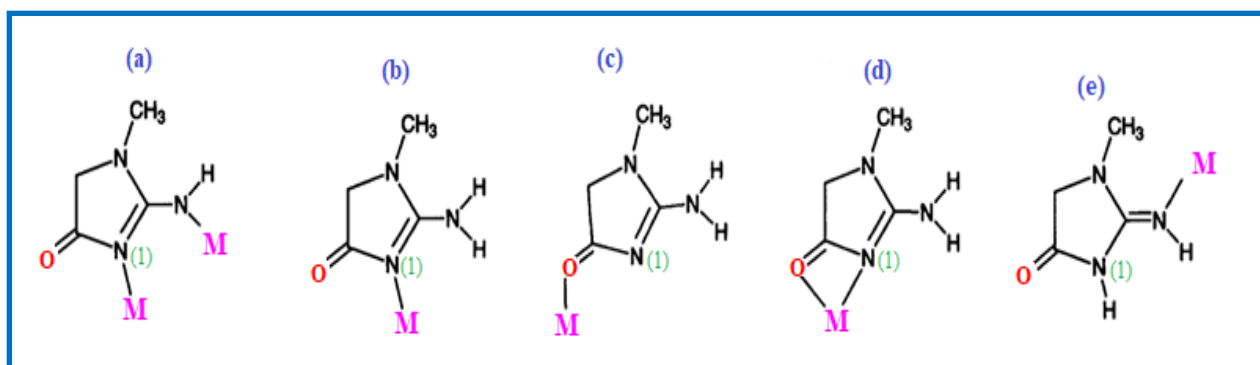
L'étude cristallographique de la créatinine a été réalisée par *Du Pré et Mendel* en 1955[133], d'après les données cristallographique, ce composé cristallise en prismes incolores dans le groupe d'espace  $P2_1/C$  du système monoclinique, avec une structure plane, ses paramètres de maille :  $a=8.06 \pm 0,02\text{Å}$ ,  $b=5.97 \pm 0,01 \text{ Å}$ ,  $c=13.34 \pm 0,04 \text{ Å}$ ,  $\beta=121^\circ$  et  $Z=4$ . La disposition schématique des molécules de créatinine à l'aide des données cristallographiques disponibles est dessinée et représentée sur la (**figure I.21**). les molécules sont liées par les fortes liaisons hydrogène de types  $N-H \cdots N$  et  $O-H \cdots N$  (**figure I.21**). Ces liens intermoléculaires forment un réseau tridimensionnel de molécules dans la structure cristalline.



**Figure I.21.** Disposition schématique des molécules de créatinine dans un cristal

La capacité de complexation de la créatinine est bien reconnue et des études sur les interactions des ions métalliques avec la créatinine peuvent être utiles pour déchiffrer les voies métaboliques de la créatinine [134-137]. L'étude des complexes binaires et ternaires de ce bioligand devrait être intéressante puisque le métabolisme de la créatinine pourrait être lié à sa complexation à différents ions métalliques [138]. Cinq modes de coordination ont été établis par cristallographie aux rayons X (**figure I.22**)


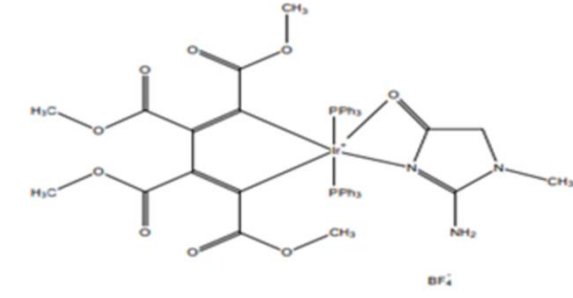
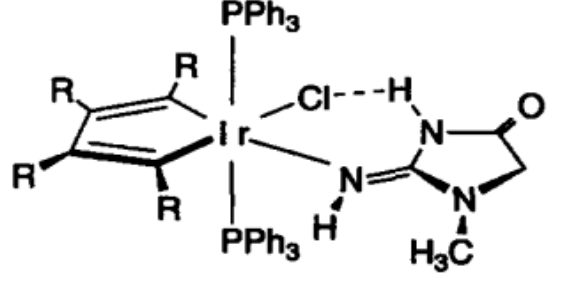

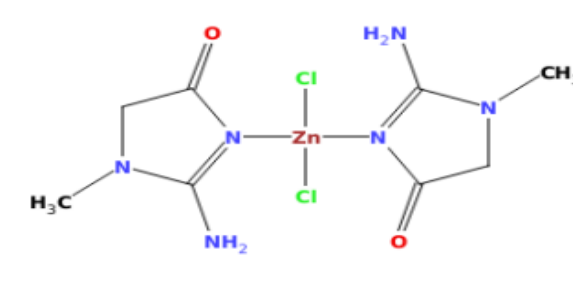
- (a) pont bidenté à travers N(1) (cycle) et site NH exocyclique déprotoné [139].
- (b) liaison monodentate via le site N(1) (cycle), ce type représente le mode de coordination le plus courant [140].
- (c) liaison monodentate via le O(C=O) exocyclique [109].
- (d) liaison bidentate via N(1) (cycle) et le O(C=O) exocyclique [141].
- (e) mode monodenté via le groupe NH exocyclique déprotoné [141].


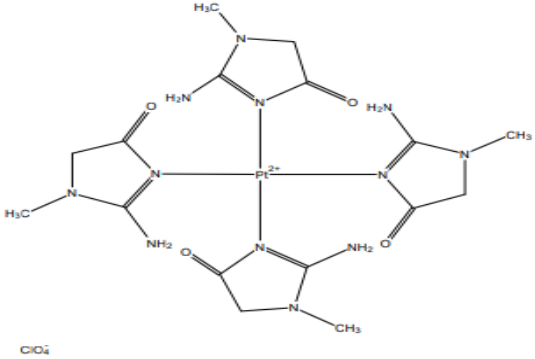
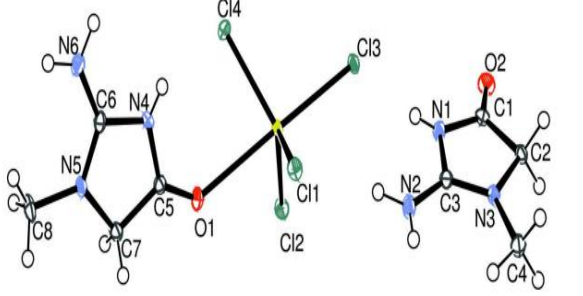


**Figure I.22.** Présentation schématique de l'interaction de coordination de la créatinine avec les ions métalliques, établie par cristallographie aux rayons X.

**Tableau I.3.** Résumé de quelques composés de créatinine

Composés	Structure	Références
Structure du cation $[(\text{PhHg})_2, \text{Hcreat}]^+$ dans le complexe $[(\text{PhHg})_2, \text{Hcreat}] [\text{NO}_3]$ (Creat = créatinine)		[139]
$[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CO})_6(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{O})]$		[142]
$[\text{CuCl}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2]$		[140]

<p><math>[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{creat})_2] [\text{BPh}_4]_2</math></p>		<p>[109]</p>
<p><math>[(\text{C}_4(\text{CO}_2\text{CH}_3)_4)\text{Ir}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})(\text{PPh}_3)_2]</math> <math>[\text{BF}_4]</math></p>		<p>[141]</p>
<p><math>[(\text{C}_4\text{R}_4)\text{Ir}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]</math>, <math>\text{R}=\text{CO}_2\text{CH}_3</math></p>		<p>[141]</p>
<p><math>[\text{PtCl}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></p>		<p>[143]</p>
<p><math>[\text{ZnCl}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2]</math></p>		<p>[144]</p>

$[\text{CdCl}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2]$		[145]
$[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}) (\text{ClO}_4)_2]$		[146]
$[\text{CdCl}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_3\text{O})_2]$		[147]

### II. 3. La tyramine

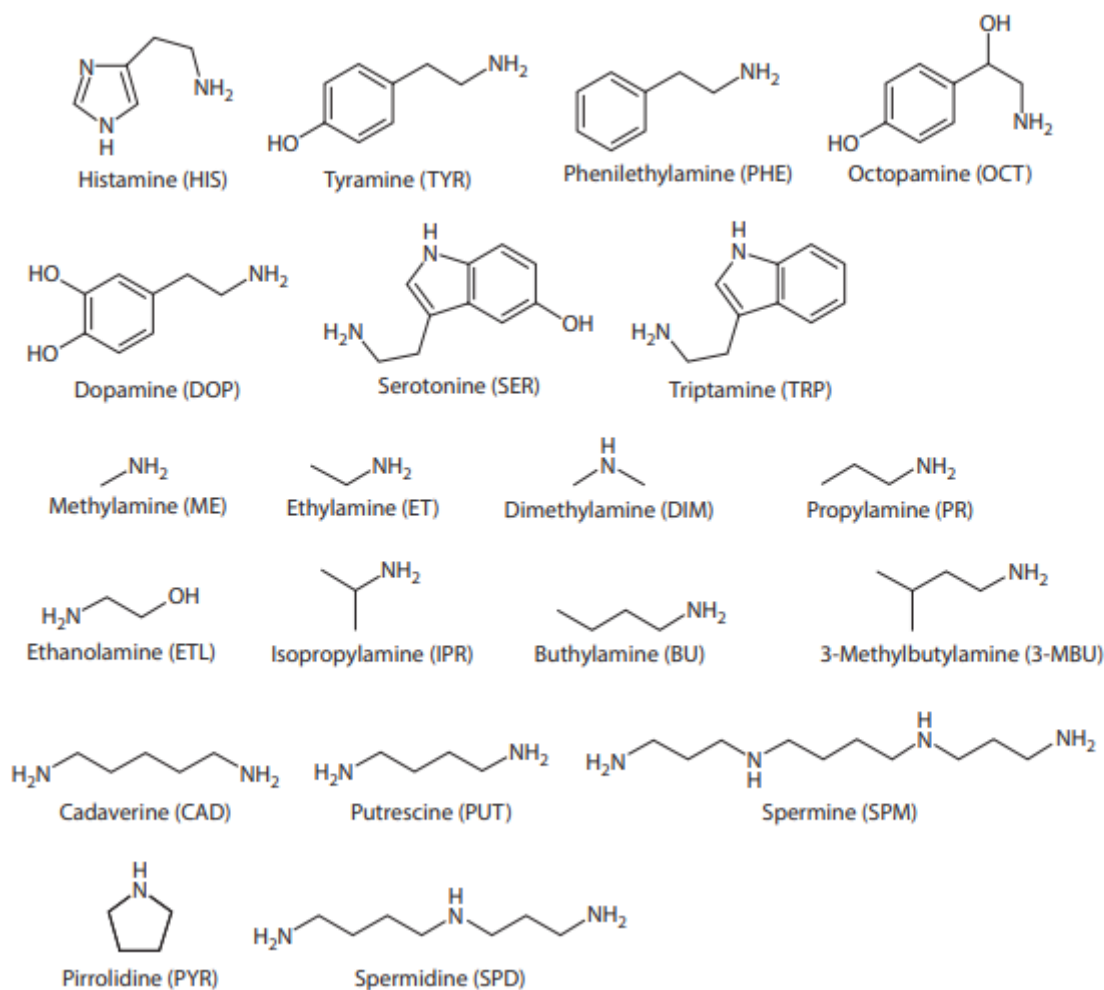
Les amines biogènes (BA) sont des composés azotés basiques qui montrent une activité biologique élevée. Ils apparaissent principalement dans les tissus de organismes vivants à la suite de la décarboxylation enzymatique des acides aminés ou par amination et transamination d'aldéhydes et les cétones [148-149]. Les BA jouent des rôles importants dans les systèmes biologiques et les processus cellulaires, tels que la modulation de l'activité neuronale et de la transmission synaptique, la synthèse d'acides nucléiques et de protéines et la stabilisation des membranes cellulaires [150].

La classification des amines biogènes (BA) peut varier en fonction de leurs structures chimiques (tableau 1) : les amines aliphatiques (putrescine, cadavérine), aromatiques (tyramine, 2-phényléthylamine) ou hétérocycliques (histamine, tryptamine). Il est possible de les classer également en fonction du nombre de groupements amines ( $\text{NH}_2$ ) : on peut identifier : les

monoamines (2-phényléthylamine, tyramine, tryptamine, histamine), les diamines (putrescine, cadavérine, spermidine, spermine) et les polyamines (agmatine). Elles peuvent aussi être regroupées en BA volatils (phényléthylamines) et non volatils (histamine, cadavérine, putrescine, spermine, agmatine, tryptamine et tyramine) [151], les structures chimiques des amines biogènes les plus importantes sont présentés dans **la (figure I.23)**

**Tableau I.4.** Amines biogènes et acides aminés précurseurs (selon ten Brink et al) [152].

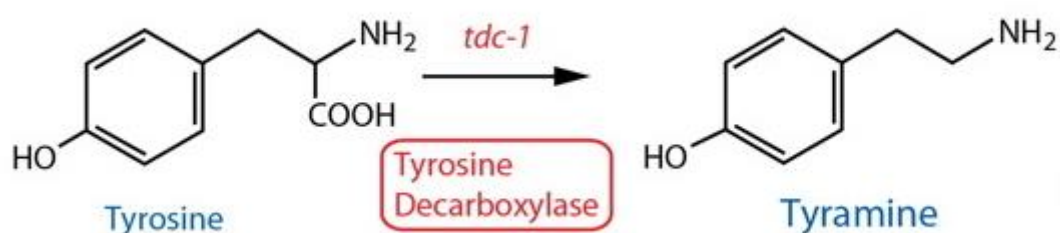
<b>Acides aminés</b>	<b>Décarboxylases</b>	<b>AMINES BIOGENES</b>
<i>Hétérocycliques</i>		<i>Hétérocycliques</i>
Histidine	Histidine décarboxylase	Histamine
Tryptophane	Tryptophane décarboxylase	Tryptamine/ Sérotonine
<i>Aromatiques</i>		<i>Aromatiques</i>
Tyrosine	Tyrosine décarboxylase	Tyramine
Phénylalanine	Tyrosine décarboxylase	2-Phényléthylamine
<i>Basiques</i>		<i>Aliphatiques</i>
Ornithine	Ornithine décarboxylase	Putrescine
Lysine	Lysine décarboxylase	Cadavérine
Arginine	Arginine décarboxylase	Agmatine



**Figure I. 23 :** Structures chimiques des amines biogènes [151].

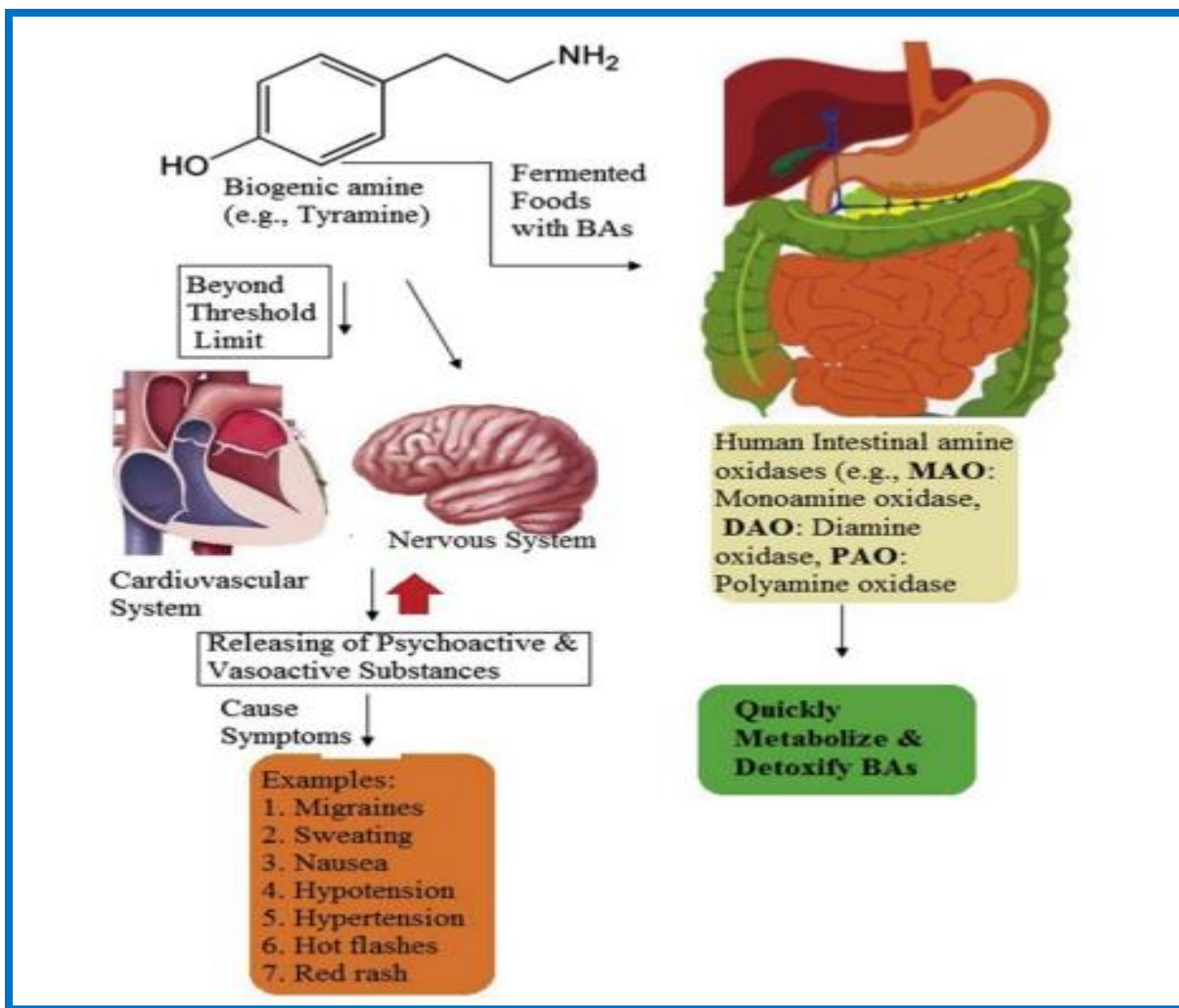
### II. 3. 1. Propriétés de la tyramine

La Tyramine (4-hydroxyphénéthylamine, 4-(2-aminoéthyl) phénol, mydrial, utéramine) est une amine biogène de type monoamine naturel dérivé de l'acide aminé tyrosine. La tyramine est largement présente dans les plantes et les animaux et est métabolisée par l'enzyme monoamine oxydase. Dans les aliments, elle est souvent produite par décarboxylation de la tyrosine pendant la fermentation ou la décomposition (**figure I. 24**) [153-154]. La tyramine peut s'accumuler en concentrations élevées dans une large gamme d'aliments crus et fermentés, tels que le poisson, la viande, les fruits, le fromage, les produits à base de soja [155].



*Figure I. 24* : synthèse de tyramine

La tyramine est une amine sympathomimétique à action indirecte qui libère de la noradrénaline à partir d'une terminaison nerveuse sympathique. Elle est largement utilisée comme outil pharmacologique pour comprendre et évaluer le rôle du système nerveux sympathique sur la physiologie et la pathologie humaines et son influence sur le système cardiovasculaire [153]. L'ingestion d'aliments contenant de grandes quantités de tyramine a des effets toxicologiques, provoquant des symptômes tels que migraine, hypertension, hémorragie cérébrale, insuffisance cardiaque et diarrhée (**figure I. 25**) [156, 157]. Pour cette raison, le développement d'une nouvelle méthode pour mesurer les concentrations de tyramine dans les aliments serait important. De nombreuses techniques ont été développées et améliorées pour la détection et la quantification de tyramine dans différents produits alimentaires, notamment fluorométrie, chromatographie sur couche mince, électrophorèse capillaire, chromatographie liquide haute performance (HPLC) et méthodes électrochimiques [158–161].



**Figure I. 25.** *Modèle proposé : BA dans les légumes fermentés et effets sur la santé humaine, et voies générales de sa détoxification par le système intestinal humain [149].*

La tyramine, c'est l'une des amines biogènes les plus biologiquement actives [162]. En raison de la flexibilité de la chaîne éthylamine et de l'orientation du groupe hydroxyle, la tyramine possède plusieurs conformères énergétiquement accessibles à température ambiante. Une compréhension de ces conformations peut fournir des informations précieuses sur ses fonctions dans la neurotransmission, car différents conformères présenteront différentes affinités de liaison avec divers récepteurs biologiques [153].

Peu de travaux concernant les études structurales et les spectres vibrationnels de la tyramine sont disponibles [163-167].

La molécule de tyramine a été étudiée par Makara et al, en utilisant la spectroscopie de fluorescence, et spectroscopie IR. Ils ont optimisé la structure de la tyramine par des calculs ab initio au niveau théorique B3LYP/aug-cc-pVDZ et ont observé neuf conformères différents [163].

Siddiqui et al [164] ont exploré en détail les caractéristiques vibratoires (IR, Raman) de la tyramine hydrochloride et ont également étudié certaines propriétés électroniques importantes de cette molécule.

La tyramine et ses clusters monohydratés ont été étudiés par méthode spectroscopique laser. Yoon et al ont étudié l'effet de la liaison hydrogène sur la structure avec l'atome de N sur la chaîne latérale de l'éthylamine comme site de liaison pour le donneur de protons et le groupe OH comme site de liaison pour la molécule d'eau acceptant les protons et les calculs ont été effectués au niveau MP2/6-31G\*\* [165].

Melandri et Maris ont rapporté une étude de la tyramine par micro-ondes [166]. Ils ont signalé quatre conformères gauches stables dans leur étude.

Richardson et al [167] ont également travaillé sur l'analyse conformationnelle de la tyramine et effectué des calculs théoriques au niveau MP2/6-31G\*\* pour confirmer d'éventuelles conformations d'énergie de basse altitude. Leurs calculs théoriques ont abouti à sept conformères à basse énergie.

La structure cristalline de la tyramine n'a pas encore été rapportée. Bien que les structures moléculaires des formes hémihydrate, chlorhydrate, dihydrogénophosphate et 4-nitrophthalate de tyrammonium dihydraté de la tyramine aient été étudiées par diffraction des rayons X [168-171].

## Références

- [1] S.C. Gad, T. Pham, Tin. In: Wexler, P. (Ed.), Encyclopedia of Toxicology. Academic Press, Oxford, (2014) pp. 574–576.
- [2] A. Mason, W. Powell, H.A. Bankoff, R. Mathur, M. Price, A. Bulatovic', V. Filipovic', J. Archaeol. Sci. 122 (2020) 105181.
- [3] J. Gao, Z. Jin, B. Wang, X. Chang, Y. Wang, E.Lv, A. Fan, F. Huang, J. Archaeol. Sci.Rep.,39 (2021) 103175.
- [4] X. Sun, L. Hu, B. Hu, X. Sun, X. Wu, N., Bi, T. Lin, Z. Guo, Z. Yang, Sci. Total. Environ, 804 (2022) 150209.
- [5] Y. Chen, H. Li, D. Feng, X. Tong, S. Hu, F. Yang, G. Wang, Miner. Eng. 160 (2021) 106658.
- [6] S.B. Lyon, In: B. Cottis, M. Graham, R. Lindsay, S. Lyon, T. Richardson, D. Scantlebury, H. Stott, (Eds.), Shreir's Corrosion. Elsevier, Oxford, pp. 2068–2077.
- [7] S.I. Angadi, T. Sreenivas, H.S. Jeon, S.H. Baek, B.K. Mishra, Miner. Eng. 70 (2015) 178–200.
- [8] A.G. Davies, Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications Edited by M. Gielen, A.G..Davies, K. Pannell, E. Tiekink, John Wiley & Sons, Ltd. (2008) Chap. 1. P1-15
- [9] C. Meudre, Obtention de revêtements électrochimiques de bronze en milieu acide avec ajout d'additifs organiques à base de gélatine, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, France (2015).
- [10] R. Gheribi, Étude de nouveaux matériaux hybrides dans les systèmes  $\text{SnF}_2\text{-SnCl}_2\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , Université Frères Mentouri Constantine 1, (2022)
- [11] P.G. Harrison, In Chemistry of Tin, P.J. Smith (Ed.), 2nd Edn., Blackie Academic & Professional, London (1998) Chap. 1, Pages 1-9.
- [12] J. L. Wardell, in Encyclopedia of Inorganic Chemistry, R. B. King (Ed.), Wiley, Chichester, Vol. 9, (2005) 5590–5605.
- [13] J.D. Donaldson, S.M. Grimes, In Chemistry of Tin, P.J. Smith (Ed.), 2nd Edn., Blackie Academic & Professional, London (1998) Chap 3, P 62-94.

- [14] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* (1983) 639-641.
- [15] B. Cetinkaya, I. Gumruka, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, (1980) 2088–2089.
- [16] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, B. J. Samways, E. L. Weinberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1492-1494.
- [17] J. D. Donaldson, S. M. Grimes, in ‘Chemistry of Tin’, P. G. Harrison (ed.), Blackie, Glasgow, 1989, Chap. 4.
- [18] J. D. Donaldson, D. C. Puxley, *Acta Cryst.*, B 28 (1972) 864-867.
- [19] T. Yamaguchi, O. Lindquist, *Acta Cryst.* B38 (1982) 1441-1445.
- [20] I. Abrahams, J.D Donaldson, Z. I. Khan, *Acta Cryst.* C51 (1995) 345-346.
- [21] J.D. Donaldson, S.M Grimes, S.R. Johnston, I. Abrahams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1995) 2273-2276.
- [22] A. Mazurier, F. Thevet, S. Jaulmes, *Acta Cryst.* C39 (1983) 814-816.
- [23] V.R.M. Braun, R. Hoppe, *z. Anorg. Allg. Chem*, 480 (1981) 81 – 89.
- [24] V.J. Bonish, G. Bergerhoff, *Z. Anorg. Allg. Chem*, 473 (1981) 35-41.
- [25] J.D. Donaldson, M.T. Donoghue, C.H. Smith, *Acta Cryst.* B32, (1976) 2098-2101.
- [26] I. Abrahams, J.D. Donaldson, S.M. Grimes, G. Valle, S. Calogero, *Polyhedron*, Vol 5 (1986) 1593-1596.
- [27] H.P. Berk, *Z. anorg. allg. Chem.* 536 (1986) 45-52.
- [28] A. Magnusson, L.G. Johansson, *Acta. Chem Scand*, A36 (1982) 429-433.
- [29] P. Jutzi, F.X. Kohl, E. Schlüter, M.B. Hursthouse, N.P.C. Walker, *J. Organomet. Chem*, 271 (1984) 393-402.
- [30] D. C. Adams, Birchall, R. Faggiani, R. J. Gillespie, J.E. Vekris. *Can. J. Chem.* 69 (1991) 2122-2126.
- [31] J. L. Lefferts, K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. Van der Helm, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1410–1416.
- [32] H.H. Karsch, A. Appelt, G. Muller, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* 24(1985) 402-404.

- [33] J. A. Zubieta, J. J. Zuckerman, in: *Progress in Inorganic Chemistry*, S. J. Lippard (ed), John Wiley & Sons, Inc, Vol 24 (1978) chap 5, p 251- 468.
- [34] D. Cunningham, J. F. Gallagher, T. Higgins, P. McArdle, J. McGinley, M. O'Gara, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1993) 2183-2190.
- [35] C. I. F. Denekamp, D. F. Evans, A.M. Z. Slawin, D.J. Williams, C. Y. Wong, J. D. Woollins. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1992) 2375-2382.
- [36] K.B. Dillon., J. Halfpenny, A. Marshall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1091-1094
- [37] I.R Beattie, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 17 (1963) 382-405.
- [38] C. I. Branden, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 759-768.
- [39] y. Hermodsson, *Acta Cryst.* 13 (1960) 656-659 .
- [40] D. M. Barnhart, C. N. Caughlan, M. UI-Haque, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1135–113.
- [41] I.R. Beattie, M. Milne, M. Webster, H. E. Blayden, P. J. Jones, R. C. G. Killcan, J. J. Lawrence, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 482-485.
- [42] I. R. Beattie, R. Hulme, L. Rule, *J. Chem. Soc* (1965) 1581-1583.
- [43] G. G. Mather, G. M. McLaughlin, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 1823-1827.
- [44] R. F. Brayon, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 733–734.
- [45] B. M. Gatehouse, D. J. Lloyd, *J. Solid State Chem.*, 2 (1970) 410-415.
- [46] W. G. Mumme, *Amer. Mineral.*, 55, (1970) 367–377.
- [47] F.P. Van Remoortere, J.J. Flynn, F.B. Boer, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2313–2319.
- [48] G.J. Kruger, E. L. J. Breet, R. Van. Eldik, *Inorg Chim. Acta*, 19 (1976) 151-157.
- [49] C. D Garner, D. Sutton, S.C. Wallwork, *J. Chem. Soc. A* (1967)1949-1954.
- [50] N.W. Alcock, V.L Tracy, *Acta Cryst.* B35 (1979) 80-83.
- [51] F. A Cotton, G. Wilkinson, P. L Gauss, *Basic Inorganic Chemistry*, 3<sup>e</sup> éd., John Wiley & Sons, Inc., New York. 1995.
- [52] P. Krausz, R. Benhaddou, R. Granet, *Mini- Manuel de Chimie Organique*, Dunod, Paris, 2008.
- [53] F. Kippert, D. Lloyd, *FEMS Microbiol. Lett.* 132 (1995) 215-219.

- [54] L. Olmedo, P. Hourquebie, F. Jousse, Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. In: H. S. Nalwa (Ed), John Wiley & Sons Ltd, New York, vol.3 (1997) pp. 367.
- [55] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Photonic and Optoelectronic Polymer. In: S.A. Jenekhe, K.J. Wynne (Eds.), American Chemical Society, Washington, DC, (1997) pp. 395.
- [56] A.J. Epstein, M.R.S. Bull. 22 (1997) 16.
- [57] A. Usha Rani, N. Sundaraganesan, M. Kurt, M. Cinar, M. Karabacak, Spectrochim. Acta, Part A75 (2010)1523–1529.
- [58] A. Altun, K. Gölcük, M. Kumru, J. Mol. Struct. (Theochem.) 625 (2003) 17–24
- [59] J. Whysner, L. Vera, G.M. Williams, Pharmacol. Ther. 71 (1996) 107-126.
- [60] E. Akalin, S. Akyüz, J. Mol. Struct. 651–653 (2003) 571–577.
- [61] A. Malinuaskas, R. Garjonyte, R. Mazeikiene, I. Jureviciute, Talanta 64 (2004) 121–129.
- [62] M.N. Nadagouda, R. Rajender, S. Varma, Macromol. Rapid Commun. 28 (2007) 2106–2111.
- [63] V. Siva, S. Suresh Kumar, M. Suresh, M. Raja, S. Athimoolam, S. Asath Bahadur J. Mol. Struct. 1133 (2017) 163-171.
- [64] C.T. Yan, T.S. Shih, J.F. Jen, Talanta 64 (2004) 650–654.
- [65] H.L. Wang, F. Huang, A.G. Mac Diamid, Y.Z. Wang, D.D. Gebler, A.J. Epstein, Synth. Met. 78 (1996) 33–37.
- [66] P. Novak, K. Muller, K.S.V. Santhanam, O. Haas, Chem. Rev. 97 (1997) 207–281.
- [67] E. Drougas, J. G. Philis, A. M. Kosmas, J. Mol. Struct. (Theochem) 758 (2006) 17–20.
- [68] M. Castellá-Ventura, E. Kassab, Spectrochim. Acta 50 (1994) 69-86.
- [69] A.D. Gorse, M. Pesquer, J. Mol. Struct. (Theochem.) 281 (1993) 21-32.
- [70] C.W. Bock, P. George, M. Trachtman, Theor. Chim. Acta 69 (1986) 235-245.
- [71] Y. Wang, S. Saebø, C.U. Pittman, J. Mol. Struct. (Theochem.) 281 (1993) 91-98.
- [72] N.L. Allinger, L. Yan, K. Chen, J. Comput. Chem. 15 (1994) 1321-1330.
- [73] J.C. Evans, Spectrochim. Acta 16(1960) 428-442.
- [74] G. Roussy, A. Nonat, J. Mol. Spectrosc. 118(1986) 180-188.
- [75] D.G. Lister, J.K. Tyler, J.H. Hog, N.W. Larsen, J. Mol. Struct. 23 (1974) 253-264.

- [76] G. Schultz, G. Portalone, F. Ramondo, A. Domenicano, I. Hargittai, *Struct. Chem.* 7 (1996) 59-71.
- [77] M. Fukuyo, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Acta Cryst. B* 38 (1982) 640-643.
- [78] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864-871.
- [79] B. Bardakci, N. Kaya, T. Kalayci, *Environ. Earth. Sci.* 70 (2013) 849–856.
- [80] N. Kupko, K.L. Meehan, F.E. Witkos, H. Hutcheson, J. C. Monroe, C. P. Landee, D.A. Dickie, M. M. Turnbull, F. Xiao, *Polyhedron* 187 (2020) 114680.
- [81] S. Bharti, M. Choudhary, B. Mohan, *J. Coord. Chem.* 71 (2018) 284-310.
- [82] K. Sudoh, T. Satoh, T. Amaya, K. Furukawa, M. Minoura, H. Nakano, Y. Matano, *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 16364-16373.
- [83] N. Raman, R. Mahalakshmi, *Inorg. Chem. Commun.* 40 (2014) 157-163.
- [84] V. Amani, *J. Mol. Struct.* 1155 (2018) 477-483.
- [85] P.S. Bassi, G.S. Chopra, R. Singh, *Ind. J. Chem.*, 35A (1996), 458-462.
- [86] P.C. Young, S.L.J. Green, G.M. Rosair, A.L. Lee, *Dalton Trans.* 42 (2013) 9645-9653.
- [87] V. Bon, S. Orysyk, V. Pekhnyo, *Acta Cryst. E* 65 (2009) m673.
- [88] J. Vicente, M.T. Chicote, R. Guerrero, I.M. Saura-Llamas, P.G. Jones, M.C.R. de Arellano, *Chem. Eur.J.* 7 (2001) 638- 646.
- [89] T.S. Kuntsevich, T.N. Tarkhova, A.V. Ablov *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 243 (1978) 649–651.
- [90] N. Bresciani-Pahor, S. Geremia, E. Zangrando, A.R. Raselli, *Inorg. Chim. Acta* 162 (1989) 205-209.
- [91] A. Harchani, A.D. Price, C.E. Botez, A. Haddad *J. Mol. Struct.* 1179 (2019) 33-39.
- [92] Z. Aloui, V. Ferretti, S. Abid, F. Lefebvre, M. Rzaigui, C. Ben Nasr *J. Mol. Struct.* 1118 (2016) 301-306.
- [93] H. Chouaib, S. Karoui, S. Kamoun, F. Michaud, *Acta Cryst. E* 69 (2013) m678–m679.
- [94] K. Thilaga, P. Selvarajan, S. M. Abdul Kader, *J. Mol. Struct.* 1270 (2022) 133841.
- [95] N.K. Chaturvedi, S.S. Katoch, *Appl. Water. Sci.* 10 (2020) 1–6.

- [96] International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Some Aromatic Amines, Anthraquinones and Nitroso Compounds, and Inorganic Fluorides Used in Drinking-water and Dental Preparations, Vol. 27, Lyon, France, 1982, p 81-89.
- [97] G. Sridevi, S.K. Fakruddin Babavali. Mater. Today: Proc (2023).
- [98] M.Y. Khan, Y. Misra, Ind. J. Phys., 40, (1966) 271-272.
- [99] V. D. Shigorin, Materials and Apparatus in Quantum Radiophysics Edited by (N. G. Basov) Vol 98(1982) pp 77-135.
- [100] L. G. Koreneva, V. F. Zoliv, B. L. Davydov, V. I. Tsaryuk., Kristallografiya ,18 (1973) 633-634.
- [101] V.E. Zavondnik, Z.P. Povet'eva, Z.V. Zvonkova, Kristallografiya, 20, (1975) 839.
- [102] Z.P. Povet'eva, S.L. Ginzburg, Z.V. Zvonkova, J Struct Chem 16 (1975) 994–996.
- [103] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham (1968), p. 276.
- [104] M. Suresh, S. Asath Bahadur, S. Athimoolam, Adv. Appl. Sci. Res. 4 (2013) 160–164
- [105] K. L. Meehan, D. FA Fontaine, A. D. Richardson, S. M. Fowles, B. Mukda, J. C. Monroe, C.P. Landee, D.A. Dickie, M.M. Turnbull, S. Jiang, F. Xiao, Polyhedron 200 (2021) 115094.
- [106] Ming-Liang Liu, Acta Cryst. E68 (2012) m652.
- [107] M.E.M. Touati, S. Elleuch, H. Boughzala Acta Cryst. E71 (2015). 1352–1355.
- [108] G. Hu, G.J. Mains, E.M. Holt, Inorg. Chim. Acta 240 (1995) 559-565.
- [109] A. Panffl, J.J. Fiol, M. Sabat. J. Inorg. Biochem. 60 (1995) 109-122.
- [110] S. Narayanan, H. D. Appleton, Clin. Chem, 26 (1980) 1119-1126.
- [111] A. Del Franco, G. Ambrosio, L. Baroncelli, T. Pizzorusso, A. Barison, I. Olivotto, F. A. Recchia, C.M. Lombardi, M. Metra, Yu F. Ferrari Chen, C. Passino, M. Emdin, G. Vergaro, Heart. Fail.Rev. 27 (2022)1605–1616.
- [112] K. Spencer, Ann. Clin. Biochem ,23(1986)1-25.
- [113] A. P. Soldatkin, J. Montoriol, W. Sant, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault, Talanta ,58 (2002) 351-357.

- [114] A. C. Sharma, T. Jana, R. Kesavamoorthy, L. Shi, M. A. Virji, D. N. Finegold, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2971–2977.
- [115] C. Lempert, *Chem. Rev.* 59 (1959) 667-736.
- [116] S. N. Khan, M. Shoaib, S. W. A. Shah, M. Shuaib, H. Muhammad, G. Nabi, *World J. Zool* 10 (2015) 241-246.
- [117] J. Cade, *Med. J. Aust.* 2 (1947) 621-623.
- [118] A. Pfeifer, I. Pataky, P. Hajdu, *Acta Physiol. Hung.* 3 (1952), 153.
- [119] J. V. Bonventre, V. S. Vaidya, R. Schmouder, P. Feig, F. Dieterle, *Nat. Biotechnol.* 28 (2010)436-440.
- [120] S. S. Waikar, R. A. Betensky, J. V. Bonventre, *Nephrol. Dial Transplant.* 24 (2009) 3263–3265.
- [121] P. P. Matheswari, R. N. Asha, N. Bhuvanesh, B. R. D. Nayagam, *J. Phys. Org. Chem.* (2021) e4247.
- [122] A.K. Grzybowski, S.P. Data, *J. Chem. Soc.* (1964) 187-196.
- [123] N.M. Settergren, P. Buhlmann, E.A. Amin, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 861 (2008) 68–73.
- [124] J. Gao, Y. Hu, S. Li, Y. Zhang, X. Chen, *Chem. Phys.* 410 (2013) 81–89.
- [125] J.S. Craw, S.P. Greatbanks, I.H. Hillier, M.J. Harrison, N. A. Burton, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 6612–6617.
- [126] D. Kotsyubynskyy, S. Molchanov, A. Gryff-Keller, *Magn. Reson. Chem.* 42 (2004) 1027–1036.
- [127] G.L. Kenyon, G.L. Rowley, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5552–5560.
- [128] A. Moghimi, H.R. Khavassi, F. Dashtestani, B. Maddah, S. Moradi, *J. Iran. Chem. Soc.* 4 (2007) 418–430.
- [129] D. Kotsyubynskyy, S. Molchanov, A. Gryff-Keller, *Pol. J. Chem.* 78 (2004) 239–248.
- [130] J.S. Craw, I.H. Hillier, G.A. Morris, M.A. Vincent, *Mol. Phys.* 92 (1997) 421–427.
- [131] C. Bayrak, S.H. Bayari, *Hacettepe J. Biol. Chem.* 38 (2010) 107–118.
- [132] Y. Valadbeigi, V. Ilbeigi, M. Tabrizchi, *Comput. Theor. Chem.* 1061 (2015) 27–35.

- [133] S. Du Pre, H. Mendel, *Acta Cryst.* 8 (1955) 311.
- [134] M.R. Udupa, B. Krebs. *Inorg. Chim. Acta* 33 (1979) 241-244.
- [135] M.R. Udupa, B. Krebs. *Inorg. Chim. Acta* 55 (1981) 153-156.
- [136] S. Muralidharan, K.S. Nagaraja and M.R. Udupa, *Transition. Met. Chem.* 9 (1984) 218-220.
- [137] J.L. Hughes, R.C. Liu, T. Enkoji, C.M. Smith, J.W. Bastian, P.D. Luna. *J. Med. Chem.* 18 (1975) 1077-1088.
- [138] M. Mitewa. *Coord. Chem. Rev.* 140 (1995) 1-25.
- [139] A. J. Canty, M. Fyfe, B.M. Gatehouse, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1467-1471.
- [140] B.S. Parajon-Costa, E.J. Baran, O.E. Piro, *Polyhedron*, 16 (1997) 3379-3383.
- [141] J.M. O'Connor. Hübner, A.L. Rheingold, L.M. Liable-Sands. *Polyhedron* 16 (1997) 2029-2035.
- [142] M. Schutte, H. G. Visser, A. Rood, *Acta Cryst.* E68 (2012) m1359–m1360.
- [143] M. Ramos Silva, J.A. Paixao , A.Matos Beja, L.Alte da Veiga, J.Martin-Gil, F.J.Martin-Gil , *Acta Cryst.* C52, (1996) 2450-2452.
- [144] N. Okabe, Y. Kohyama, K. Ikeda, *Acta Cryst.*C51 (1995) 222-224.
- [145] N. Okabe, K. Ikeda, Y. Kohyama, Y. Sasaki. *Acta Cryst.* C51 (1995)224-226.
- [146] M. Mitewa, G. Gencheva, P.R. Bontchev, O. Angelova, J. Macicek, *Polyhedron* ,7 (1988) 1273-1278.
- [147] S. Boufas, T.N. Mouas, P. Bénard-Rocherullé, *Acta Cryst.* E65 (2009) m930–m931.
- [148] A.I. Danchuk, N.S. Komova, S.N. Mobarez, S. Y. Doronin, N.A. Burmistrova, A. V. Markin, A. Duerkop, *Anal. Bioanal. Chem* ,412 (2020) 4023–4036.
- [149] S. S. Behera, S. K. Panda, R. C. Ray, “Biogenic amines in fermented vegetables: food safety issues,” in *Microbial Biotechnology in Food and Health*, ed R. C. Ray, Elsevier, (London: Academic Press) (2021). 165–195.
- [150] D. Kim, Y. H. Jin, J.H. Mah, *Heliyon*, 10 (2024) e26135.
- [151] D. Restuccia, U. G. Spizzirri, F. Puoci, O.I. Parisi, M. Curcio, N. Picci, Accumulation of biogenic amines in foods: hazard identification and control options. In: Ravishankar Rai, V.,

Jamuna Ba, A. (Eds.), *Microbial Food Safety and Preservation Techniques*. CRC press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York (2015) pp. 53-74.

[152] B. Ten Brink, C. Damink, H.M.L.J. Joosten, J.H.J. Huis, In 't Veld, *Int. J. Food Microbiol.* 11 (1990) 73–84.

[153] R. Quevedo, N. Nuñez-Dallos, K. Wurst, Á. Duarte-Ruiz, *J. Mol. Struct.* 1029 (2012) 175-179.

[154] M. Z. Khan, W. Nawaz, *Biomed. Pharmacother.* 83 (2016) 439–449.

[155] M.G. Jimenez, J.A. Valganon, M.D.P.G. Santos, E. Calle, J. Casado, *Food Chemistry*, 216 (2017)60-65.

[156] B. J. McCabe-Sellers, C.G. Staggs, M. L. Bogle, *J. Food Compos. Anal.*,19 (2006) 58-65

[157] R.R Smith, E.R Dimayuga, J.N., Keller, W.F Maragos, *Neurochem. Res.*, 30 (2005) 527–531.

[158] I.M. Apetrei, C. Apetrei, *Sens. Actuators B Chem.* 178 (2013) 40–46.

[159] C.N. Banks, M.E. Adams, *Toxicol.*,59 (2012 )320-328.

[160] J. Huang, X. Xing, X. Zhang, X. He, Q. Lin, W. Lian, H. Zhu, *Food Res. Int.* 44 (2011) 276-281.

[161] J.B. Raoof, R. Ojani, M. Baghayeri, M. Amiri-Aref, *Anal. Methods*,4 (2012) 1579 –1587.

[162] V. Ladero, M. Fernández, I. Cuesta, M.A., Alvarez, *Food. Microbiol.* 27 (2010) 933 - 939.

[ 163] K. Makara, K. Misawa, M. Miyazaki, H. Mitsuda, S. Ishiuchi, M. Fujii, *J. Phy. Chem. A*, 112 (2008), 13463-13469.

[ 164] S.A. Siddiqui, A. Dwivedi, P.K. Singh, T. Hasan, S. Jain, N. Sundaraganesan, H. Saleem, N. Mishra, *J. Theo. & Comp. Chem.* 8 (2009) 433-450.

[ 165] I. Yoon, K. Seo, S. Lee, Y. Lee, B. Kim, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007), 1800-1807.

[166] S. Melandri, A. Maris, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 2863—2866.

[167] P.R. Richardson, S.P. Bates, A.C. Jones, *J. Phys. Chem. A* ,108 (2004) 1233-1241.

[168] A.M. Andersen, *Acta Chem. Scand. B* 31 (1977) 162-166.

[169] A. Podder, J.K. Dattagupta, N.N. Saha, W. Saenger, *Acta Cryst. B* 35 (1979) 649-652

[170] T. Kolev, B. Koleva, M. Spiteller, W. Sheldrick, H. Mayer-Figge, *Amino Acids* ,36 (2009) 185–193

[171] T. Kolev, B. Koleva, R. Seidel, H. Mayer-Figge, M. Spiteller, W. Sheldrick, *Amino Acids*, 36 (2009) 29- 33.

*CHAPITRE II*

*PARTIE A :*

*GÉNÉRALITÉS ET TECHNIQUES D'ANALYSE*

## I. Introduction

Afin de caractériser les composés étudiés, ces derniers ont fait l'objet d'étude structurale par diffraction des RX sur monocristal qui a permis de décrire de manière précise les liaisons hydrogène et les interactions aromatiques au sein des réseaux des structures cristallines. La stabilité et la cohésion des empilements des composés obtenus sont assurées par ces liaisons. Grâce à l'étude de la surface Hirshfeld autour des entités synthétisées, il a été possible d'analyser toutes les interactions intermoléculaires dans chaque composé.

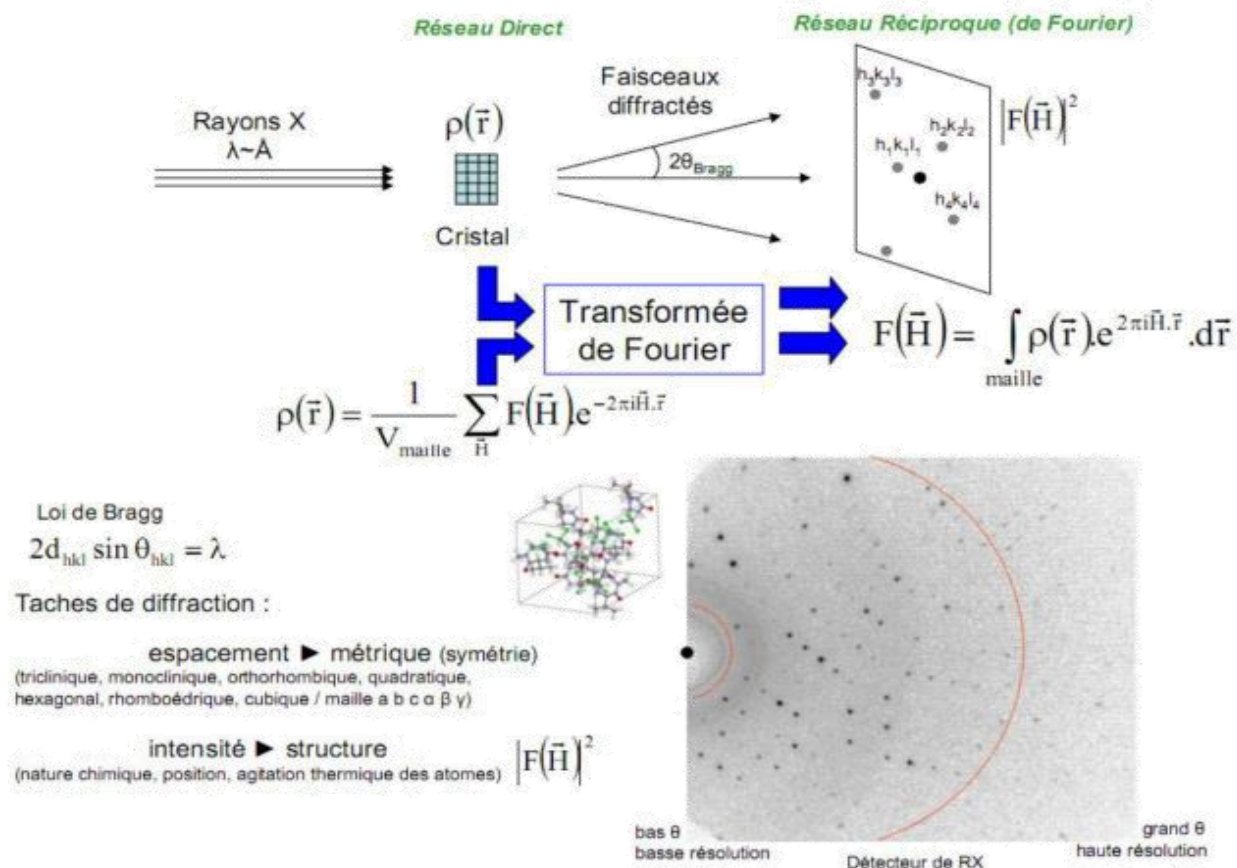
## II. Diffraction des rayons X sur monocristal

La diffraction des rayons X demeure la méthode de caractérisation structurale la plus puissante à l'heure de l'avènement des nanosciences, qui concernent l'étude de systèmes à des échelles de l'ordre du nanomètre.

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Angström (Å), du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

Lorsqu'un cristal subit un flux de rayons X, un phénomène de diffraction a lieu aboutissant à la création de nouveaux faisceaux de rayons X sous des angles et d'intensités bien spécifiques. Ces angles de diffraction sont reliés par la loi de Bragg  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$  et reflètent la géométrie du réseau direct (système cristallin, paramètres de maille). Les taches de diffraction forment le réseau réciproque et sont donc nommées par leurs indices de Miller (hkl).

Les intensités des faisceaux diffractés portent l'information sur le contenu atomique de la maille qui compose le cristal, qui est défini comme la convolution de cette maille (forme et contenu atomique) par le réseau direct.



**Figure II.1:** Principe de la diffraction des RX sur monocristal.

L'interprétation de ce phénomène permet de déduire deux types d'informations :

- ✓ Analyse de la symétrie : caractéristique de la maille, réseau, groupe ponctuel et groupe spatial.
- ✓ L'architecture des molécules d'une part, et l'agencement des molécules entre elles d'autre part, autrement dit la détermination de l'arrangement atomique dans l'espace tridimensionnel.

Pour obtenir une structure bien résolue à partir d'un monocristal, il faut passer par plusieurs étapes :

### a. Choix du monocristal

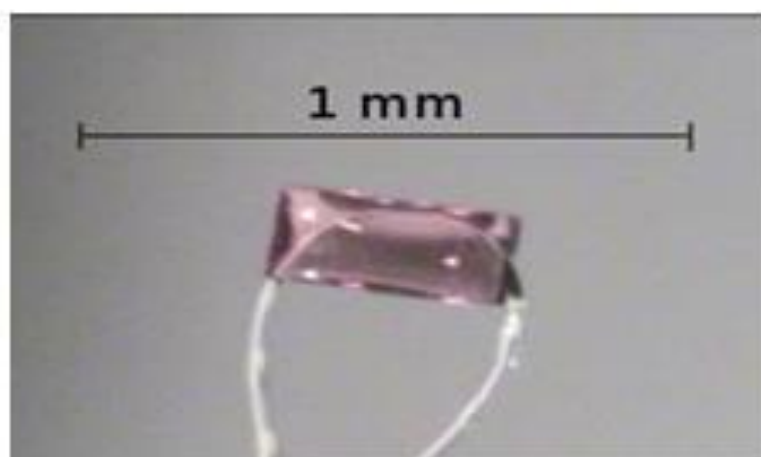
Après la genèse des cristaux, le choix du cristal convenable est crucial pour l'obtention des données d'analyse intéressantes. Au préalable, les cristaux sont triés à l'aide d'un microscope optique. En général, le cristal idéal ne doit pas présenter de fractures, ni de macles. Il doit avoir des faces bien définies, doit être le plus possible isotrope et sa taille doit légèrement être inférieure à la largeur du faisceau de rayon X utilisé. En effet, les cristaux de très petites

tailles produisent des intensités de diffraction très faibles alors que les cristaux de grande taille peuvent entraîner des sérieux problèmes de facteur d'échelle ou des problèmes liés à une grande absorption, spécialement les cristaux contenant des atomes lourds.

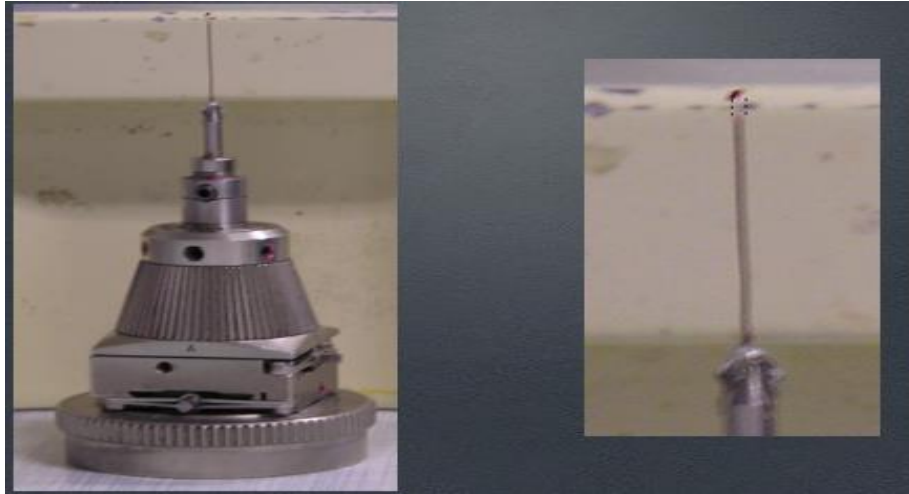


*Figure II.2: Comment choisir et manipuler le monocristal.*

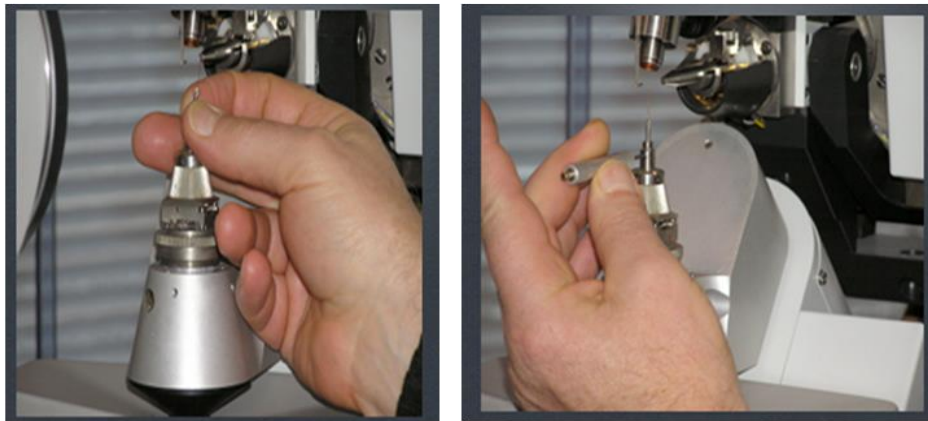
Après avoir choisi le bon cristal, ce dernier est monté sur la tête goniométrique dans un diffractomètre, soit à l'aide d'un lasso (*figure II.3: a*), soit à l'aide de pâte à modeler pour les monocristaux les plus gros (environ cm). Cela permettra de faire tourner le cristal dans les trois dimensions, ce qui entraînera une variation de l'angle  $\theta$ .



*Figure II.3: a) Monocristal monté sur un lasso*



*Figure II.3: b) Monocrystal monté sur la tête goniométrique*



*Figure II.3: c) Monter la tête goniométrique le diffractomètre*

### **b) Enregistrement des données :**

Les données ont été enregistrées en deux étapes. Tout d'abord, une mesure rapide a été réalisée afin de déterminer la matrice d'orientation nécessaire pour l'acquisition globale (la collecte des données), d'obtenir les paramètres de maille, d'évaluer la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales pour les enregistrements des données. Ensuite on lance les mesures.

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

### **c) Réduction des données et correction d'absorption**

Les données ont été collectées en utilisant le programme COLLECT [1]. Par la suite, on a effectué la mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes

en utilisant le programme SCALEPACK [2], tandis que le programme DENZO [3] a été employé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction

Dans le fichier final, on retrouve la liste des intensités des réflexions ainsi que 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 effectuée.

#### d) La résolution structurale

La résolution structurale est la détermination de la nature et la position des atomes dans la maille [4]. Le problème est complexe : pour chaque atome, il faut déterminer les trois coordonnées et les six paramètres d'agitation thermique (modèle anisotrope) soit neuf paramètres par atome ou quatre dans le cas d'un modèle d'agitation thermique isotrope. Les composés synthétisés ont été résolus par divers méthodes parmi lesquelles les méthodes utilisant la transformation de Fourier (méthodes de Patterson, méthode de l'atome lourd) et les méthodes directes, on peut faire la résolution à l'aide du programme SIR 2002 [5].

#### e) L'affinement

L'affinement a été traité par le programme SHELXL 97 [6] qui ajuste les carrés des facteurs de structure  $F_{hkl}$  par la méthode des moindres carrés [7]. Le critère d'un "bon affinement" est basé sur la valeur des deux facteurs d'accord ou de reliabilité pondéré ( $R_w$ ) et non pondéré ( $R$ ), qui doivent être les plus petits possibles :

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \qquad wR_2 = \frac{\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

$F_o$  : Facteurs de structure observés                       $F_c$  : Facteurs de structure calculés

Facteur statistique de confiance S ou Goof (Goodness of Fit) qui doit être proche de 1 ;

$$S = \left\{ \frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{n - m} \right\}^{1/2}$$

n : nombre de réflexions.

m : nombre de paramètres dans l'affinement

En résumé, pour juger la validité d'une structure, il faut s'assurer des cinq critères suivants :

1. Il est essentiel que les valeurs des facteurs d'accord R et  $wR_2$  convergent vers un minimum.
2. L'examen des facteurs de température anisotropes.

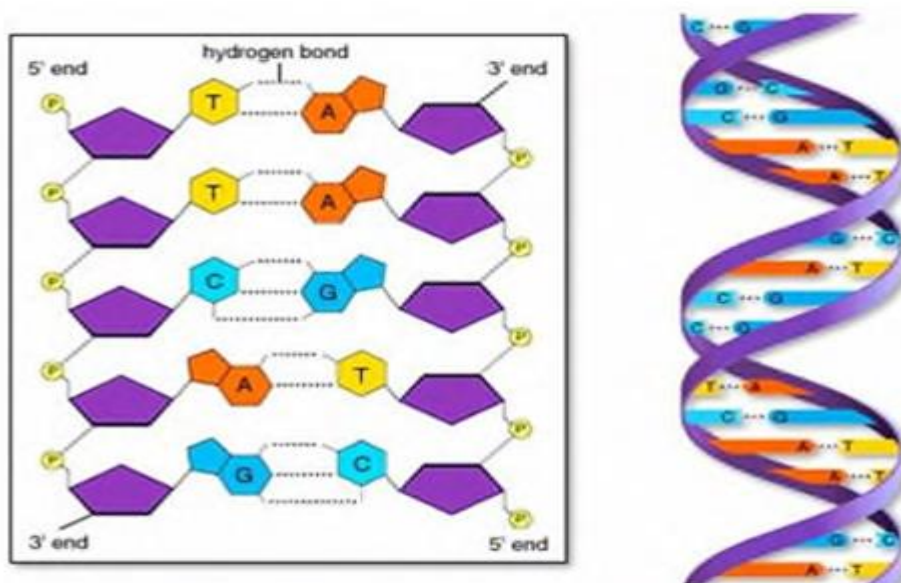
3. Vérifier la bonne convergence de l'affinement et la valeur du déplacement moyen des atomes sur l'écart type qui doit être le plus petit possible (mean shift /esd).
4. Le goodness of fit (Goof) doit être proche de 1
5. La structure doit être chimiquement correcte.

### III. Les interactions intermoléculaires :

Les interactions intermoléculaires sont des liaisons faibles et de différentes natures. Elles assurent la cohésion et la stabilité des composés synthétisés tel que (liaison hydrogène, interaction  $\pi$ - $\pi$ , ...).

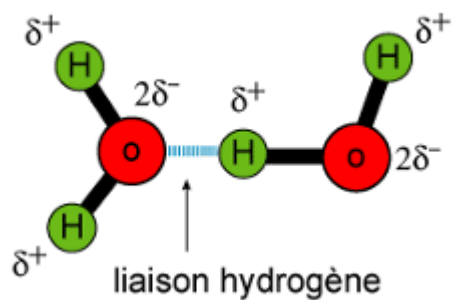
#### III.1. Liaisons hydrogènes :

Depuis plus d'un siècle, la liaison hydrogène est reconnue comme une interaction importante qui oriente l'arrangement des espèces chimiques telles que les molécules ou les ions. Elle est cruciale dans de nombreux processus chimiques, physiques et biologiques (par exemple, les réactions de transfert de protons et les processus de la vie, y compris la réplication de l'ADN) [8].



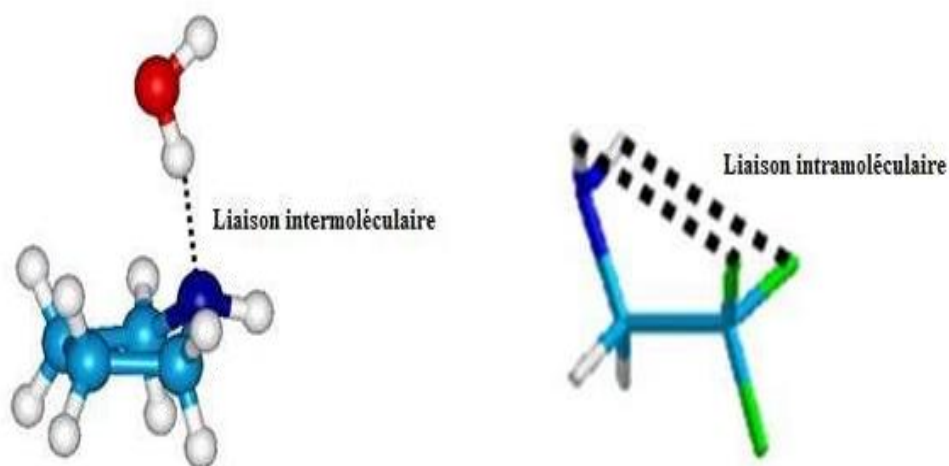
*Figure II.4: Liaisons hydrogène entre les bases de l'ADN*

La liaison hydrogène est une interaction de liaison dipôle-dipôle entre un atome d'hydrogène, lié de manière covalente à un atome électronégatif D (donneur), et un autre atome électronégatif A (accepteur). Afin qu'un atome A soit accepteur, il doit posséder un doublet d'électrons libres ou des électrons  $\pi$  polarisables [9-10].



**Figure II.5:** Représentation schématique de la liaison hydrogène.

Il existe deux types de liaisons hydrogène : intramoléculaires lorsque le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsque ces liaisons proviennent de deux molécules différentes (*figure II.6*).



**Figure II.6:** Liaison hydrogène intermoléculaire et intramoléculaire.

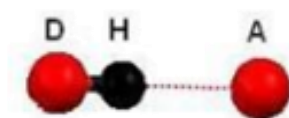
Les liaisons hydrogène peuvent être classées en trois catégories différentes ; liaisons fortes, liaisons moyennes ou modérées et liaisons faibles ; en fonction des valeurs des trois variables : D-H (la distance donneur-hydrogène), H...A (l'interaction hydrogène-accepteur) et D-H...A (l'angle donneur-hydrogène-accepteur) (*tableau II.1*).

**Tableau II.1: Propriétés des liaisons hydrogène [11]**

Type de liaison-H	Forte	Modérée	Faible
Type d'interaction	covalente	électrostatique	électrostatique/dispersive
Distance A...H (Å)	1,2 – 1,5	1,5 – 2,2	> 2,2
Distance D...A (Å)	2,2 – 2,5	1,5 – 3,2	> 3,2
Rapport entre les longueurs D-H et H...A	D-H $\approx$ H...A	D-H < H...A	D-H $\ll$ H...A
Angle DHA (°)	170 – 180	> 130	> 90
Energies de liaisons (kJ·mol <sup>-1</sup> )	> 60	15 - 60	< 15
Directionnalité	forte	modérée	faible
Exemples typiques <sup>[37]</sup>	[F...H...F] <sup>-</sup> [RCOO...H...OOCR] <sup>-</sup> [ $\equiv$ N...H...N $\equiv$ ] <sup>+</sup>	-O-H...O= (ou N $\equiv$ ) -N-H...O= (ou N $\equiv$ ) ...O-H...O-H...	C-H...O –ou N C/O/N-H...Halogène C/O/N-H... $\pi$

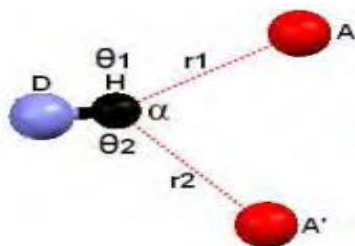
### III.1.1. Les différentes configurations d'une liaison hydrogène :

La liaison hydrogène forte est pratiquement linéaire avec un seul atome accepteur, elle est appelée liaison à deux centres (*figure II.7*).



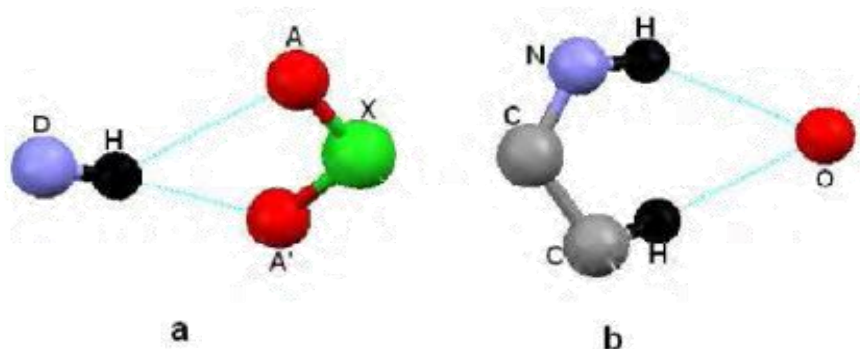
*Figure II.7: Liaison hydrogène à deux centres.*

Les liaisons d'hydrogène moyennes sont appelées liaisons tri-centrées ou à trois centres lorsque l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : une liaison covalente et deux liaisons hydrogène. Du fait que ce sont des forces attractives, l'hydrogène devrait être proche du plan de D, A et A' dans ce cas la somme des angles est proche de 360° ( $\theta_1 + \theta_2 + \alpha \approx 360^\circ$ ). Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques où  $r_1 \neq r_2$  (*figure II.8*).



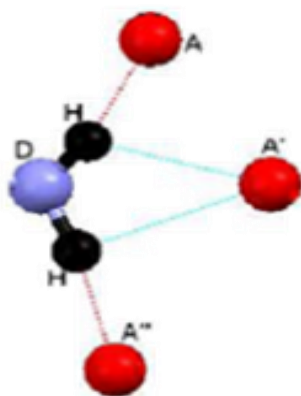
*Figure II.8: Liaison hydrogène à trois centres*

Une liaison hydrogène chélate est une liaison à trois centres, où l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : un à partir d'une liaison covalente et deux par deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X (*figure II.9-a*). La (*figure II.9-b*) présente aussi une liaison hydrogène chélate, dans ce cas les deux liaisons hydrogène sont à deux centres.



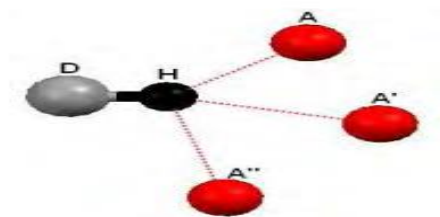
*Figure II.9: Liaison hydrogène chélatée*

En combinant deux configurations à trois centres, on obtient une configuration bifurquée, où ces liaisons à trois centres ne sont pas coplanaires et présentent un angle d'environ  $50^\circ$  (*figure II.10*).



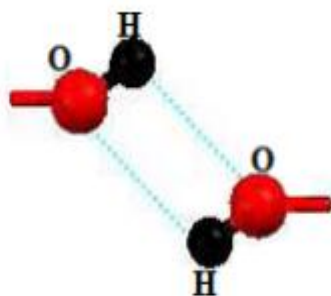
*Figure II.10: Liaison hydrogène bifurquée*

Une liaison hydrogène à quatre centres est une configuration où l'atome d'hydrogène établit trois liaisons hydrogène avec trois atomes accepteurs différents (*figure II.11*). Les liaisons hydrogène de ce type sont peu fréquentes 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 dépasser  $90^\circ$ .



**Figure II.11:** Liaison hydrogène à quatre centres.

La présence de la liaison hydrogène tandem (**figure II.12**) est principalement constatée dans la structure de la molécule d'eau, où les atomes d'hydrogène sont désordonnés.



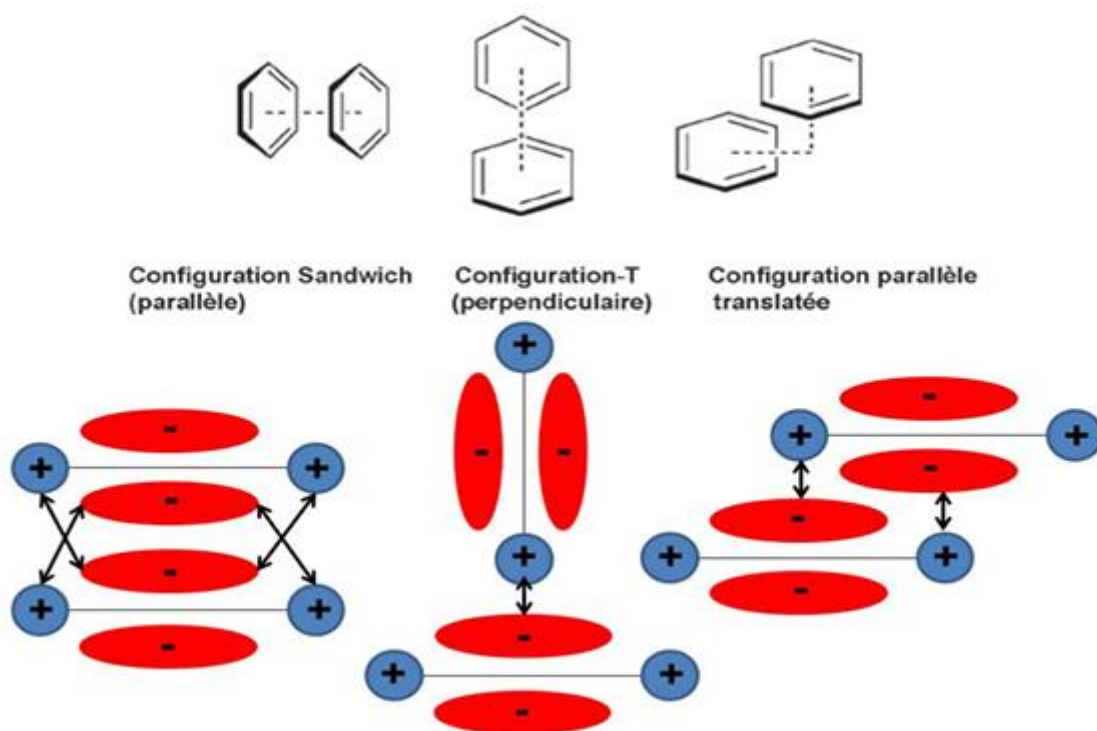
**Figure II.12:** Liaison hydrogène Tandem

### III.2. Interactions $\pi$ - $\pi$

Les molécules aromatiques sont des molécules comportant un ou plusieurs cycles, plans où chaque atome du cycle contribue par une orbitale p à un système délocalisé de  $4n+2$  électrons  $\pi$ . Les électrons  $\pi$  délocalisés forment un nuage électronique au-dessus et en dessous du plan de la molécule. Ces noyaux aromatiques, riches en électrons, peuvent interagir avec des cations (interaction  $\pi$ -cation), des métaux (interaction  $\pi$ -métal) et d'autres molécules aromatiques (interaction  $\pi$ - $\pi$ ). L'importance de ces interactions  $\pi$ - $\pi$  non covalentes est évidente dans divers assemblages moléculaires et biomoléculaires.

En 1990, **Hunter et Sanders** [12] ont proposé un modèle pour les interactions aromatiques, basé sur les interactions « quadripôle-quadripôle » : une région riche en électrons au-dessus et en dessous de noyau aromatique et une région pauvre en électrons aux extrémités de ce noyau (**figure II.13**).

Cette interaction peut être classée selon l'une des trois configurations suivantes basées sur l'orientation relative des cycles. La configuration sandwich où les cycles sont parallèles entre eux, la configuration T où les cycles sont perpendiculaires avec l'extrémité d'un des cycles qui pointent au centre de l'autre cycle et enfin la configuration parallèle décalée. Ces configurations sont représentées sur (**figure II.13**).



*Figure II.13: Configuration des dimères de benzène associés aux interactions "quadrupôle -quadrupôle".*

#### IV. La surface Hirshfeld

Au cours des dernières années, une nouvelle façon d'explorer les modes d'emballage et les interactions intermoléculaires dans les cristaux est décrite en utilisant des surfaces d'Hirshfeld pour partitionner l'espace cristallin. [13] Cette méthode basée sur le schéma de partition d'Hirshfeld divise la distribution des électrons d'un cristal en fragments moléculaires, ainsi que les vides intermoléculaires de faible densité électronique.

Les surfaces en trois dimensions de Hirshfeld et les cartes d'empreintes digitales 2D sont spécifiques pour les molécules construisant l'unité asymétrique du composé étudié. Les surfaces d'Hirshfeld donnent une image en trois dimensions des interactions intermoléculaires dans un cristal en utilisant l'outil CrystalExplorer. [14,15].

En définissant  $\rho_A(r)$  comme étant la densité électronique moyenne d'un noyau atomique A centré sur ce noyau, la surface d'Hirshfeld résulte d'une fonction de distribution  $W(r)$  [16] définie par l'équation suivante :

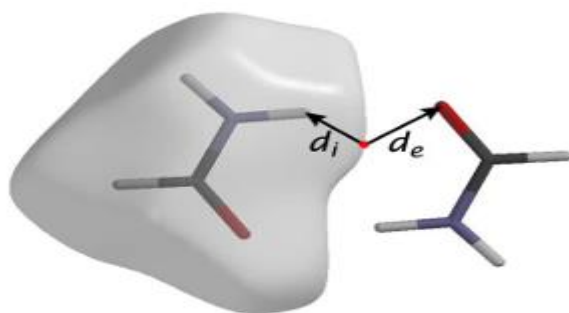
$$W(r) = \rho_{\text{promolécule}}(r) / \rho_{\text{procristal}}(r) = \sum \rho_A(r) [A \in \text{molécule}] / \sum \rho_A(r) [A \in \text{cristal}]$$

La surface d'Hirshfeld, entourant une molécule, divise le cristal en régions où la distribution électronique d'une somme d'atomes sphériques pour la molécule (la promolécule) domine la somme correspondante sur le cristal (le procrystal). [17] c'est défini lorsque  $w(r) \geq 0.5$ . [18,19] Afin de tirer un maximum d'informations de façon pratique, il s'avère impératif de transposer les résultats qui en résultent sous forme graphique. Ces surfaces moléculaires d'Hirshfeld intermoléculaires d'une manière nouvelle et visuelle.

#### IV.1. Modes de représentations de la surface d'Hirshfeld :

##### IV.1.1. Propriétés des surfaces $d_i$ et $d_e$ :

Le terme  $d_e$  correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'extérieur de cette surface. Quant à lui, le terme  $d_i$  correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'intérieur de la surface (voir la *figure II.14*). Lorsque le  $d_e$  est utilisé pour représenter la surface de la molécule analysée, l'image qui en résulte donne accès à une multitude d'informations quant à la nature de contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal.



*Figure III.14: : les distances  $d_i$  et  $d_e$*

##### IV.1.2. Propriétés des surfaces $d_{norm}$ :

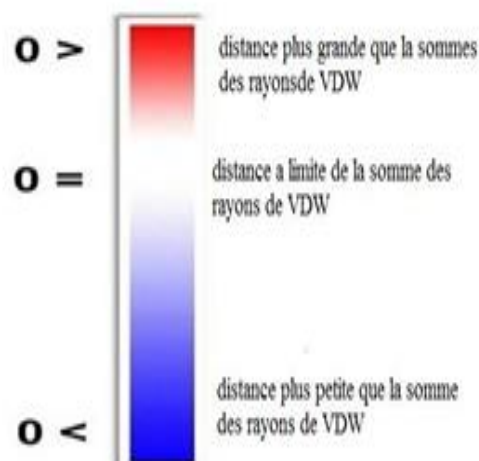
Le mode  $d_{norm}$  est une représentation qui implique des distances de contact normalisées en tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse.[20] Cette propriété est constituée par sommation de la contribution normalisée des  $d_e$  et  $d_i$  en rapport au rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'expression. Le  $d_{norm}$  est donné par l'équation suivante :

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}}$$

De façon plus concrète, ce type d'analyse permet d'illustrer de façon graphique le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble. Encore une fois, un gradient de couleur est employé afin de quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié. Tel qu'illustré à la (*figure II.15*), ce gradient varie du bleu au rouge en passant par le blanc. En considérant des interactions intermoléculaires. [21]

- 1) Les domaines bleutés indiquent que la distance séparant des atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de van der Waals respectifs.
- 2) Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme du rayon de van der Waals des atomes considérés.
- 3) La couleur rouge est employée pour représenter les endroits où il y a interpénétration des rayons de van der Waals des atomes voisins.

De ces faits, il est approprié de suspecter la présence d'interactions non covalentes entre les atomes (ou groupe d'atomes) situés à l'interface des zones représentées en rouge qui mettent en évidence un rapprochement significatif entre ces atomes. La situation est plus délicate lorsque les domaines considérés sont dépeints en blanc, étant donné l'éloignement des atomes voisins qui est à la limite de la somme des rayons de van der Waals. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux. [22]



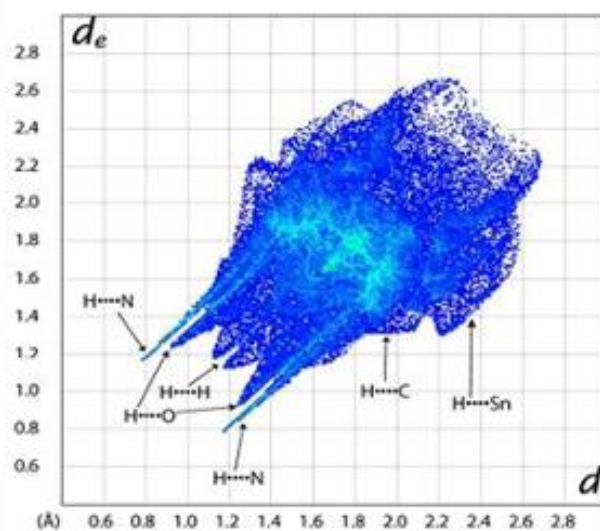
*Figure II.15: gradient de couleur employé pour couvrir les surfaces d'Hirshfeld d'un cristal.*

## IV.2. Les empreintes 2D des surfaces Hirshfeld

Les empreintes 2D des surfaces de Hirshfeld constituent une autre façon d'analyser des informations sur les interactions intermoléculaires contenues dans un cristal étudié. En fait, à chaque point de la surface de Hirshfeld est associée une valeur de  $d_i$  et  $d_e$ . L'empreinte 2D est un graphique à deux dimensions obtenues en rapportant tous les points correspondant à une

paire unique ( $d_i$ ,  $d_e$ ) qui met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal. La (figure II.16). La couleur bleue observée est associée à la densité de points occupant une région spécifique du graphique, par contre, Les points laissés en gris pâle ne contribuent pas à l'analyse. On peut ainsi répertorier tous les contacts présents dans le cristal et isoler les contacts particuliers ayant lieu entre certains atomes. Pour une paire ( $d_i$ ,  $d_e$ ), la somme de ces composantes équivaut à la distance séparant les atomes contribuant à ce point. On dit qu'il y a présence de contacts rapprochés lorsque la somme de ces composantes est plus petite ou égale à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués (équation suivante) [23].

$$d_i + d_e \leq r_i^{\text{vdw}} + r_e^{\text{vdw}}$$



**Figure II.16:** Exemple d'empreinte digitale 2D dans le composé ( $C_{10}H_8N_6O_4Sn$ )

## Références

- [1] Nonius. Kappa CCD server software. Nonius BV, Delft, The Netherlands, (1998).
- [2] Z. Otwinoski, *Minor Macromol Cryst*, A276, (1997)307 - 326.
- [3] V. Luzzati, *Acta Cryst*, 6, (1953)142 - 152.
- [4] J. Berthou, J. Elguero, C. Rérat, *Acta Cryst*, B26 (1970) 1880 - 1881.
- [5] M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozini, G. L. Casciarano, L. Decarro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagana, J. *Acta. Cryst*, 38, (2005)381 - 388.
- [6] M. Nardelli, *J. Appl. Cryst*, 32, (1999)563 - 571.
- [7] R. Blessig, *Acta Cryst*, A51(1995) 33 - 38.
- [ 8] S.J. Grabowski, *Chem. Commun.*, 60 (2024) 6239-6255.
- [9] M. Beach, T. Davey, P. Subramanian, G. Such, *Prog. Org. Coating* 183 (2023) 107759
- [10] F. Cavillon., caractérisation de la liaison hydrogène dans des systèmes moléculaires d'intérêt biologique par diffusion de neutrons. Thèse de doctorat, université des Sciences et Technologie, université de Lille I (2004). P 16.
- [11] G. Mouchaham, Architectures supramoléculaires à structures ouvertes fondées sur la liaison hydrogène : élaboration, caractérisation structurale et propriétés de sorption. Thèse de doctorat, université de Toulouse (2012) p 18.
- [12] C. A., Hunter, J. K. M Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990)5525–5534
- [13] J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, M. A. Spackman, *J. Chem. Eur*, 4 (1998) 2136 - 2141.
- [14] T. V. Quoc, L. N. Ngoc, D. D. Ba, T. P. Chien, H. N. Huy, L. V. Meervelt, *Acta Cryst*, E74 (2018) 812 - 815.
- [15] A. Wahaibi, L. H. Joubert, J. Blacque, O. Blacque, N. H. Al-Shaalan, A. A. El-Emam, *Sci. Rep*, 9 (2019) 41598 - 56331.
- [16] M. A. Spackman, P. G. Byrom, *Chem. Phys. Lett*, 267 (1997) 215 - 220.
- [17] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Cryst*, B59 (2004) 627 – 668
- [18] A. L. Rohl, M. Moret, W. Kaminsky, K. Claborn, J. J. McKinnon, B. Kahr, *Cryst. Growth. Des*, 8 (2008) 4517 - 4525.

- [19] A. Parkin, G. Barr, W. D, Christophe, J. Gilmore, D. Jayatilaka, J. J. McKinnon, M. A. Spackman, C. C. Wilson, *Cryst Eng Comm*, 9 (2007) 648 - 652.
- [20] S. I. Al-Resayes, M. Azam, M. Alam, R.S. Kumar, S. F. Adil, *J. Saudi. Chem. Soc*, 21 (2017) 481 - 486.
- [21] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, *J. Chem Comm*, 37(2007) 3814 - 3838.
- [22] M. B. Jomaa, H. Chebbi, N. F. Bourguiba, M. F. Zid, *Acta Cryst*, E7 (2018) 91 - 97.
- [23] M. A. Spackman, J. J. McKinnon. *Cryst. Eng. Comm.*, 4 (2002)378 – 392.

*CHAPITRE II*

*PARTIE B*

*MÉTHODES DE CALCUL THÉORIQUE*

## I.1. Introduction :

Aujourd'hui, il est courant d'associer la recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques et biochimiques à une étude par modélisation moléculaire.

Grace au développement informatique de ces dernières années, la modélisation moléculaire est devenue un véritable enjeu. En effet les systèmes moléculaires qui sont amenés à être étudiés tendent à devenir de plus en plus complexes. Cette complexité est bien sur liée à la taille des molécules envisagées et aussi au degré de précision exigé pour le calcul de certaines grandeurs physiques.

La modélisation moléculaire est une application des méthodes théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre de problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique [1]. Les méthodes de la modélisation moléculaire peuvent être rangées en trois catégories [2,3] :

- ✓ Les méthodes quantiques.
- ✓ La mécanique moléculaire.
- ✓ La dynamique moléculaire.

La Chimie Quantique donne accès à des informations précises notamment sur les propriétés moléculaires et électroniques du système étudié. La taille du système, la problématique et les moyens de calcul disponibles imposent le choix de la méthodologie à employer.

## I.2. Généralités sur la chimie quantique :

*Planck, Einstein, Bohr, De Broglie, Schrödinger* et *Heisenberg* ont réalisé des travaux au début du vingtième siècle qui ont conduit à la création de la mécanique quantique. En utilisant les principes de cette mécanique pour les systèmes chimiques (molécules), une nouvelle discipline a été créée, désormais connue sous le nom de chimie quantique.

La chimie quantique décrit la structure moléculaire comme une série de noyaux atomiques autour desquels gravitent des électrons. Elle s'appuie sur la résolution de l'équation de Schrödinger décrivant les interactions électroniques à l'intérieur d'une structure moléculaire [4].

L'état d'un système à N noyaux et n électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde  $\Psi$  satisfaisant l'équation de Schrödinger non relativiste, Indépendante du temps [5,6].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien du système,  $\Psi$  est la fonction d'onde et  $E$  est l'énergie totale du système

L'hamiltonien  $\hat{H}$  total d'une molécule comportant  $N$  noyaux et  $n$  électrons, est défini par :

$$\hat{H} = \hat{T}_E(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{EN}(r, R) + \hat{V}_{EE}(r) + \hat{V}_{NN}(R) \quad (2)$$

Où :

$$\hat{T}_E(r) = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \Delta_i^2 \quad \text{Opérateur énergie cinétique électronique.}$$

$$\hat{T}_N(R) = \sum_{K=1}^M \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 \quad \text{Opérateur énergie cinétique nucléaire.}$$

$$\hat{V}_{EN}(r, R) = \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|} \quad \text{Opérateur d'interaction électron – noyau.}$$

$$\hat{V}_{EE}(r) = \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Opérateur d'interaction électron – électron.}$$

$$\hat{V}_{NN}(R) = \sum_{K<L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} \quad \text{Opérateur d'interaction noyau – noyau.}$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

En 1927, **Born et Oppenheimer** ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\Psi$ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons. Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [7]. Une telle approximation suppose que la fonction d'onde totale d'une molécule  $\Psi(r, R)$  peut être exprimée sous forme de produit de fonctions électroniques  $\Psi_{el}(r, R)$  et nucléaire  $\Psi_N(R)$  :

$$\Psi(r, R) = \Psi_{el}(r, R)\Psi_N(R) \quad (3)$$

Les coordonnées  $R$  dans les fonctions électroniques sont considérées comme des paramètres. Ceci nous permet d'écrire l'équation de Schrödinger pour les électrons évoluant dans un champ de noyaux :

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(r, R) = E_{el}\Psi_{el}(r, R) \quad (4)$$

Cependant, l'équation ainsi formulée ne peut être résolue de manière exacte que pour les systèmes hydrogénoïdes. Pour un système polyélectronique, il est indispensable d'introduire de nouvelles approximations afin de décrire les électrons en interaction. Deux approches sont connues, le premier fait appel à la fonction d'onde, l'autre à la densité électronique [8].

### I. 3. Méthode de Hartree-Fock

La méthode de Hartree Fock [9,10] repose essentiellement sur le modèle à particules indépendantes et sur l'utilisation du principe variationnel [11].

Pour un système à  $N$  électrons, l'équation de Schrödinger (4) est impossible à résoudre exactement à cause de la présence des termes mixtes en  $1/r_{ij}$  qui interdisent la séparation des coordonnées entre les électrons. Cela signifie qu'une fonction multiélectronique  $\Psi$  ne peut pas être exactement décrite par un produit de fonctions mono électroniques  $\Psi_i$ .

On suppose cependant, en première approximation, que  $\Psi$  peut se mettre sous la forme d'un produit de  $N$  spin-orbitales mono électroniques  $\Psi_i(r, s)$  orthonormées. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction des coordonnées d'espace  $\Phi_i(r)$  et d'une fonction de spin  $\sigma(\Delta)$  ( $\alpha(\Delta)$  ou  $\beta(\Delta)$ ), selon que l'état de la composante de spin de l'électron est  $\sigma(\Delta) = \pm (1/2)$ .

Pour tenir compte de l'indiscernabilité des électrons et du principe d'exclusion de Pauli qui suppose l'anti-symétrie de la fonction d'onde.

Cette dernière est écrite sous forme d'un déterminant de Slater [12] :

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\Psi_1(1) \dots \Psi_N(N)| \quad (5)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est le facteur de normalisation.

### I. 3.1. Equation de HF- Roothan (HF-R):

Pour simplifier le calcul des équations de HF, difficiles à résoudre telles quelles, on utilise la méthode LCAO développée par Roothan [13].

Elle consiste à supposer que chaque spin -orbitale  $\Psi_i$  peut s'exprimer comme une combinaison linéaire de fonctions d'onde atomiques  $\chi_p$

$$\Psi_i = \sum_{p=1}^M C_{pi} \chi_p \quad (6)$$

### I. 4. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a connu un succès remarquable durant les dernières décennies. Actuellement, c'est l'une des méthodes les plus utilisées par la communauté scientifique des physiciens et chimistes en raison de son large champ d'application et sa capacité à traiter des systèmes de grandes dimensions pouvant atteindre des centaines d'atomes tout en étant moins exigeante en ressources de calcul. L'idée de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de déterminer les observables d'un système quantique à l'état fondamental avec pour paramètre la densité électronique qui est fonction de seulement 3 variables d'espace, plutôt qu'avec une fonction d'onde qui dépend de  $3N$  variables.

La densité électronique notée  $\rho$  qui constitue le pivot de la DFT est une fonction qui dépend de trois variables seulement (Les coordonnées spatiales). L'énergie peut être donc considérée comme une fonctionnelle de la densité électronique et s'écrit  $E[\rho]$ . L'énergie électronique totale s'exprime par la somme des fonctionnelles : énergies cinétique et potentielle d'attraction électron-noyaux et de répulsion électron-électron.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (7)$$

La conception de la DFT remonte aux années vingt, suite aux travaux de Thomas [14] et Fermi [15] qui proposèrent de calculer l'énergie cinétique d'un système en fonction de la densité électronique, mais la mise au point de la DFT a été accomplie et approfondie par les théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 [16] et Kohn et Sham en 1965 [17].

#### I.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

*Hohenberg et Kohn* ont démontré que l'énergie à l'état fondamental d'un système polyélectronique ainsi que toutes les autres propriétés sont complètement déterminées par la connaissance de la densité électronique en chaque point de l'espace.

Au point  $\mathbf{r}_1$  de l'espace, la densité électronique d'un système à  $n_e$  électrons s'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}_1) = n_e \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n \quad (8)$$

Au cours de leurs travaux pour le calcul de l'énergie totale d'un système, **Hohenberg et Kohn** ont introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn  $F[\rho(\mathbf{r})]$ .

Ils ont montré aussi que l'énergie du système atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. En d'autres termes, la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho(\mathbf{r})]$  satisfait le principe variationnel.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (9)$$

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\rho(\mathbf{r})} E[\rho(\mathbf{r})] \quad (10)$$

Le terme  $\int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  détermine l'interaction attractive noyaux-électrons et  $F[\rho(\mathbf{r})]$  représente une fonctionnelle universelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (11)$$

$T[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})]$  est la fonctionnelle d'interaction répulsive électron-électron. Elle se décompose en deux fonctionnelles :

$$V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] = J[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (12)$$

Où  $J[\rho(\mathbf{r})]$  est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron :

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (13)$$

Et  $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Cette fonctionnelle s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation :

$$E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] = E_{\text{x}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{c}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (14)$$

#### I. 4.2. Approche de Kohn et Sham

L'approche de Kohn-Sham repose sur la recherche d'un système d'équations monoélectroniques. **Kohn et Sham** considèrent un système fictif d'électrons sans interactions, dans lequel le potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$  est choisi pour que ce système ait la même densité que le système réel.

L'avantage de cette méthode est de fournir une description correcte de l'énergie cinétique du système fictif, la différence avec l'énergie cinétique électronique réelle est alors prise en compte dans le terme inconnu d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$  inclus dans l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$V_{\text{eff}}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{xc}}[\rho(r)] + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (15)$$

$V_{\text{xc}}[\rho(r)]$  est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de  $E_{\text{xc}}[\rho(r)]$  par rapport à la densité  $\rho(r)$  et au potentiel électron-électron classique  $\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ .

Le potentiel effectif est utilisé dans les  $n_e$  équations de Schrödinger monoélectroniques du système dont la résolution conduit à  $n_e$  fonctions d'ondes monoélectroniques.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (16)$$

La densité électronique s'exprime par la sommation de leur carré :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{n_e} |\Phi_i(r)|^2 \quad (17)$$

À partir d'une densité d'essai, on calcule le potentiel effectif qui sera injecté dans l'équation (16) qui conduit à une nouvelle densité électronique. Ainsi, selon une résolution itérative, le système convergera quand le potentiel effectif ne varie plus.

Les méthodes DFT sont confrontées à un lourd défi qui consiste à trouver une meilleure approximation de la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(r)]$  afin d'aboutir à la description la plus précise d'un système chimique.

### I.4.3. Principales fonctionnelles utilisées en DFT

Plusieurs familles de fonctionnelles ont été proposées dans le but d'approximer le potentiel d'échange-corrélation, on peut citer le modèle de la densité locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA. D'autres méthodes dérivées ont été également développées dans le cadre d'une approche non locale.

#### I.4.3.a Approximation de la densité locale

L'approximation locale de la densité, dite LDA, est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes. Ce modèle simple découle de l'assimilation du système à un gaz d'électrons homogène. Cette fonctionnelle est définie par l'expression suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (18)$$

Où le terme  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  représente l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz uniforme de densité  $\rho(\mathbf{r})$  qui peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (19)$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r}))$  formulé par Dirac [18,19] est connu exactement :

$$\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (20)$$

Pour l'énergie de corrélation  $\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$ , aucune forme analytique n'est connue. L'expression de cette énergie la plus fréquemment utilisée est celle de Vosko, Wilk et Nusair [20] qui a été déterminée numériquement à partir de calculs quantiques Monte-Carlo [21]. L'extension de l'approximation LDA aux systèmes possédant les orbitales partiellement occupées (Unrestricted Kohn-Sham) permet de prendre en compte le spin de l'électron (LSDA), dans ce cas la fonctionnelle d'échange-corrélation sépare les densités de spin  $\alpha$  et  $\beta$ , et s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (21)$$

Cependant, à cause de son caractère local uniforme, l'approximation LDA ne décrit pas correctement la variation rapide de la densité électronique dans les systèmes moléculaires présentant des inhomogénéités de la densité. À cet effet, de nouvelles fonctionnelles améliorées qui prennent en compte la densité et son gradient ont été développées.

#### I. 4.3.b. Approximation du gradient généralisé

L'approximation du gradient généralisé GGA tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en améliorant la description des fonctionnelles d'échange-corrélation par l'introduction du gradient de la densité  $\nabla \rho$  :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (22)$$

Les fonctionnelles qui sont couramment utilisées sont celles à caractère non-local de Becke (B88) [22] et Perdew-Wang (PW91) [23] pour l'échange, et celles de Perdew (P86) [24] et Lee-Yang-Parr (LYP) [25] pour la corrélation.

### I.4.3.c. Les fonctionnels hybrides

Une famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation issue de la troisième génération est celle des fonctionnelles hybrides qui contiennent de l'échange non local provenant de la méthode Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn et Sham. La première fonctionnelle de type hybride a été proposée par Becke en 1993, et utilise 50% d'échange Hartree-Fock ; c'est la fonctionnelle dite « *half and half* » [26]. La fonctionnelle hybride la plus populaire connue sous le nom de B3LYP, utilise l'échange proposé par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désignés par B3 et fait appel à l'approximation de Lee, Yang et Parr (LYP). Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes [22,25].

D'autres fonctionnelles hybrides ont été conçues dans le but d'améliorer la description des systèmes chimiques. Parmi elles, les fonctionnelles PBE0 [27] et B98 [28] se sont avérées performantes pour le calcul des énergies d'excitation.

Toutefois, la DFT ne décrit pas correctement les systèmes multi-configurationnels et les interactions faibles (Van der Waals, interactions  $\pi - \pi$  ...).

Pour inclure le traitement des interactions non covalentes, diverses fonctionnelles de type hybride méta-GGA ont été développées et récemment implémentées dans les codes de calcul, telles les fonctionnelles de Zhao et Truhlar M05 [29], M06 [30], M08 [31] et celles de Head-Gordon de type wB97 [32] et ses dérivées.

### I.4.4. Les succès et limites de la DFT

Le succès et la popularité de la DFT sont relativement récents [33]. **W. Kohn** a obtenu le prix Nobel pour ses travaux sur cette théorie en 1998. Depuis le début des années 90, le nombre de publications scientifiques dans différents domaines de la chimie et de la physique utilisant la DFT a connu une ascension véritable.

La DFT permet d'obtenir, à un relatif faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec les méthodes post-HF. Les nombreux travaux réalisés ces dernières années, montrent que les calculs basés sur la DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros, contenant plusieurs centaines d'électrons (systèmes métalliques, ioniques, organométalliques...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...).

Cependant, la DFT souffre encore d'un certain nombre de faiblesses [33]. Etant une méthode mono-déterminante, elle ne permet pas la description correcte des systèmes multi – configurationnels des états excités. En raison de sa limitation par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, l'énergie du système peut varier dans de très larges limites selon la fonctionnelle utilisée. De plus, il n'existe pas de critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre ; comme il est difficile de trouver des critères permettant l'amélioration d'une fonctionnelle donnée [34].

## Références

- [1] D. Liotta, *Advances in Molecular Modeling*, 1, Ed. JAI Press ,1988.
- [2] J. Debord, *Introduction à la modélisation moléculaire*, (2004 )37-41
- [3] P.A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London*, 123 (1929) 714.
- [4] E. Schrodinger, *Phys. Rev.* 28(1926)1049.
- [5] E. Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig* ,76 (1926) 361.
- [6] M. Born et J. R Oppenheimer, *Ann. Physik.* 84 (1927) 457.
- [7] E. Schrödinger, *Ann. Physik.* 79(1926 )489.
- [8] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc*, 24 (1928) 89.
- [9] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928) 111
- [10] V. Z. Fock, *Physik.* 61 (1930) 126.
- [11] L. Pauling and E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, Mc Graw-Hill, New York (1935).
- [12] J. C. Slater, *Phys Rev.* 35, (1930) 509.
- [13] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.
- [14] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [15] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 (1927) 602.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* B136 (1964) 864.
- [17] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* A140 (1965) 1133.
- [18] P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 26 (1930) 376.
- [19] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81(1951) 385.
- [20] S.J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [21] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [22] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988 )3098.

- [23] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992)13244.
- [24] J.P. Perdew, Phys. Rev. B 33 (1986) 8822.
- [25] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988)785.
- [26] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993)1372.
- [27] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 110 (1999) 5029.
- [28] H.L. Schmider, A.D. Becke, J. Chem. Phys. 108 (1998) 9624.
- [29] Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, J. Chem. Phys. 123 (2005) 161130.
- [30] Y. Zhao, D.G. Truhlar, J. Chem. Phys. 125 (2006) 194101.
- [31] Y. Zhao, D.G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput. 4 (2008) 1849.
- [32] J.D. Chai, M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 6615.
- [33] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, L. A. Constantin, J. Sun, G. I. Csonka, J. Chem. Theory Comput. 5 (2009) 902.
- [334] A. Ipatov, A. Fouqueau, C. Perez del Valle, F. Cordova, M. E. Casida, A. M. Köster, A. Vela, C. Jödicke Jamorski, J. Molec. Struct. (Theochem), 762 (2006)179.

**CHAPITRE III**

***SYNTHÈSE, ÉTUDE EXPÉRIMENTALE, THÉORIQUE DU  
COMPOSÉ :***

***TETRA (4-METHOXYANILINIUM)  
HEXACHLOROSTANNATE (IV) DICHLORIDE***

## I. Introduction

La recherche de nouveaux matériaux fonctionnels concentre son attention sur les matériaux organiques - inorganiques. La combinaison de ces deux matériaux différents et indépendants peut transmettre les propriétés synergiques des deux fragments en un seul composé hybride. Dans ce cas, les composés hybrides halogenostannate présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés ioniques, électriques, magnétiques et optiques qui pourrait conduire à des innovations technologiques [1-12].

## II. partie expérimentale

Cette partie de travail abordera le protocole suivi lors de la synthèse d'un nouveau composé hybride à base de chlorure d'étain comme partie minérale et le 4-méthoxyaniline en tant que matrice organique par la voie de la chimie douce (en solution), ainsi que l'étude structurale par diffraction des rayons X, et les propriétés spectroscopiques et thermiques. L'analyse de la surface de Hirshfeld a été effectuée afin d'étudier l'ensemble des interactions intermoléculaires existant dans ce composé.

### II.1. Matériels et méthodes générales

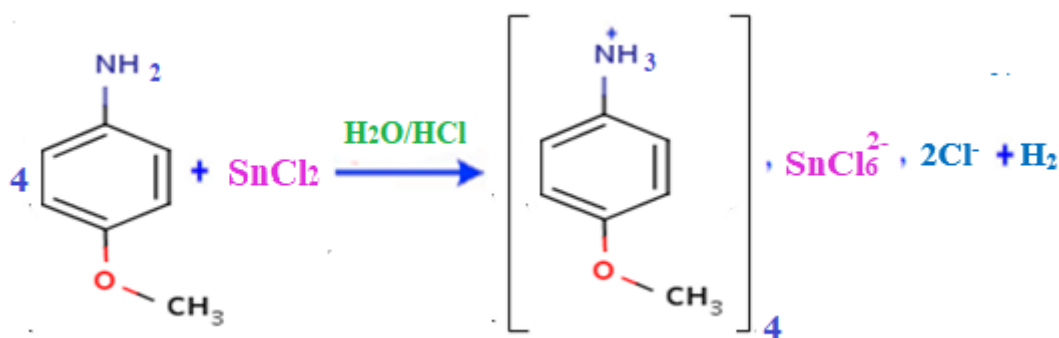
Tous les réactifs sont des produits commerciaux et ont été utilisés sans purification. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés, à température ambiante (298 K), sur un spectromètre Bruker à 300 MHz et ont été obtenus dans DMSO- $d_6$ . Le spectre FT-IR a été réalisé avec un spectromètre Jasco FT/IR-4700. Le spectre UV/Vis a été effectué en utilisant un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1650PC. Le système de spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie utilisé dans cette étude est un analyseur Oxford Link-Isis Si/Li. Le microscope électronique à balayage Quanta 200 FEG, il permet d'effectuer des analyses qualitatives et des examens morphologiques sur le composé étudié. L'analyse thermique des processus de décomposition des composés présentés a été effectuée sur une thermobalance "Labsys of SETARAM" sous azote avec une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$  dans l'intervalle de température de  $25^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$ .

### II.2. Synthèse

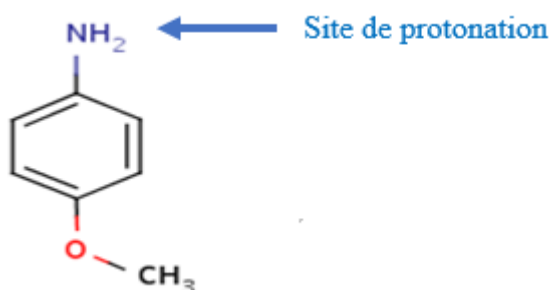
Des cristaux Marron foncé de forme prismatique correspondant au composé Tetra(4-méthoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride ( $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ ,  $4(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO})^+$ ,  $2\text{Cl}^-$ ) ont été obtenus par évaporation lente à température ambiante d'un mélange de (0,226 g, 1 mmole) de chlorure d'étain et (0,123 g, 1 mmole) de 4-méthoxyaniline dissous dans l'eau distillé acidifié

par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Ce mélange a été maintenu sous agitation magnétique à température de 60 °C pendant une heure. Des cristaux marron foncé ont été isolés sous un microscope optique pour la diffraction des rayons X sur monocristal.

Le composé a été synthétisé selon le schéma réactionnel suivant :



La forte libération des protons par l'acide chlorhydrique conduit à une protonation de la matrice organique (le 4-méthoxyaniline) sur le site susceptible de recevoir des protons qui est le groupement amine  $\text{-NH}_2$  (le seul site de protonation) comme le montre la figure suivante au-dessus.

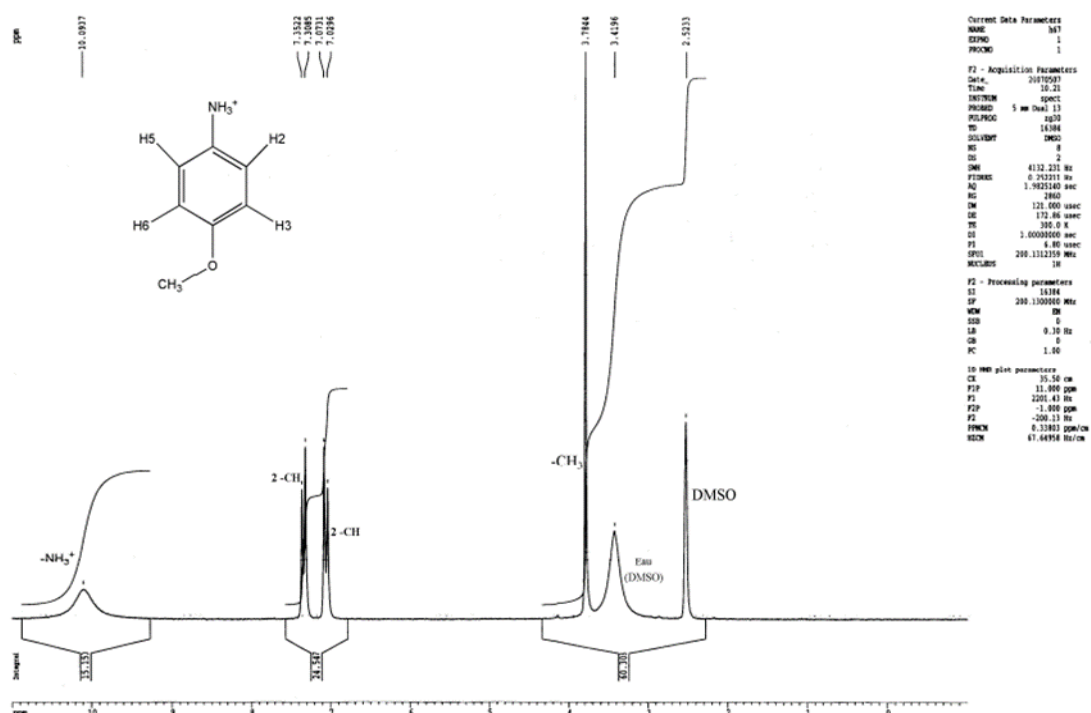


*Figure III.1: Site de protonation de 4-méthoxyaniline*

### II.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- $^1\text{H}$ )

Afin de confirmer la protonation de de la matrice organique du composé Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride une étude de caractérisation par la Résonance Magnétique Nucléaire ( RMN) du proton a été effectuée. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  a été réalisé à température ambiante (298 K), sur un spectromètre Bruker à 300 MHz et en utilisant le DMSO- $\text{d}_6$  comme solvant.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (**figure III.2**) présente les déplacements chimiques des différents hydrogènes appartenant à la partie organique du composé étudié. On remarque un déplacement sous forme d'un singulet large situé entre 9.7 et 10.4 ppm représente les protons de  $\text{NH}_3^+$  ce qui confirme la formation d'un cation anilinium. Le spectre a également révélé deux doublets à (7.02-7.07 ppm) et à (7.3-7.35 ppm) respectivement attribué aux quatre protons aromatiques. De plus, les trois protons de groupement méthoxy est distingué par un singulet à 3.78 ppm, un pic de référence pour le DMSO est à 2.52 ppm.

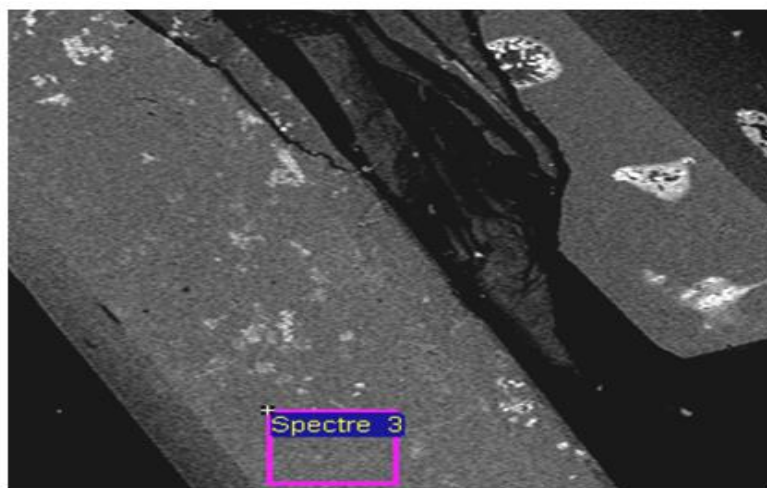


**Figure III.2:** Le spectre RMN du proton du composé Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride

## II.4. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

A l'aide de la microanalyse électronique, il a été possible de confirmer la présence de l'étain et du chlore dans le composé synthétisé, et conduit au rapport atomique moyen Sn/Cl (EDS) = 0.165. Cette valeur est relativement proche de la valeur théorique (calculée après résolution structurale) qui est de Sn /Cl (Théorique) = 1/6 = 0,166.

**Figure III.3** montre une micrographie obtenue par la microscopie électronique à balayage (MEB) du composé synthétisé se présentant sous forme de plaquettes avec des faces bien définies.



*Figure III.3 : Micrographies MEB montrant la morphologie du composé étudié.*

## II.5. Etude cristallographique

L'analyse par la diffraction des rayons X montre que ce composé cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace C 2/c, avec les paramètres de maille  $a = 28.5162(4)$  (Å),  $b = 7.25900(10)$  (Å),  $c = 21.5223(3)$  (Å),  $\beta = 122.1590(10)^\circ$  et un nombre de motifs  $Z = 4$  ;

### II.5.1. Conditions d'enregistrement et affinement de la structure.

La collection des données d'un monocristal de dimensions  $(0.21 \times 0.17 \times 0.11)$  mm<sup>3</sup> a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre Bruker Apex II à détecteur CCD, utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0.71073$  Å). Les mesures ont été effectuées dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de  $\theta_{\min} = 2.91^\circ$  à  $\theta_{\max} = 27.485^\circ$ . Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le **tableau III.1**.

La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme SIR 2002 [13] et affinée par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure  $F^2$  en utilisant le programme SHELXL-97 [14.] Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de densité électronique tridimensionnelles mais ils ont été positionnés par calcul géométrique. Tous les calculs ont été effectués sous l'interface WinGX [15].

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques anisotropes, les distances inter atomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans le **tableau 3 (annexe 1)**.

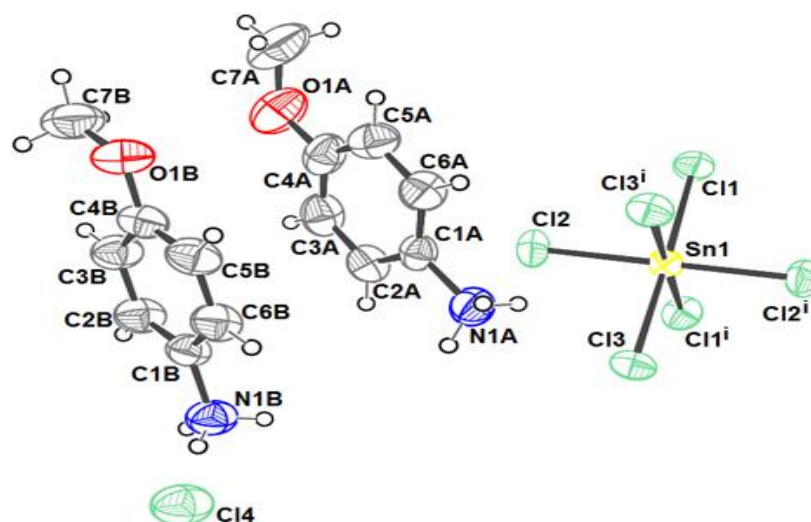
**Tableau III.1.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et résultat d'affinement

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	$4(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO})^+, [\text{SnCl}_6]^{2-}, 2 \text{Cl}^-$
Masse molaire (g /mol)	898.95
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace, N°	C2/c, 15
a(Å)	28.5162(4)
b(Å)	7.25900(10)
c(Å)	21.5223(3)
$\beta$ (°)	122.1590(10)
Volume (Å <sup>3</sup> )	3771.57(9)
Z	4
dcal (g /cm <sup>3</sup> )	1.583
Radiation	MoK $\alpha$
Longueur d'onde(Å)	0.71073
Facteur d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.282
F (000)	1816
Température (K)	295
Dimensions du monocristal (mm <sup>3</sup> )	0.21 x 0.17x 0.11
Forme	Prisme
Couleur	Marron foncé
<b>Conditions d'enregistrement</b>	
Diffractomètre	Bruker APEX II CCD
Limites de $\theta$ (°)	2.91- 27.485
Limites h, k, l	-36 $\rightarrow$ 36, -9 $\rightarrow$ 9, -27 $\rightarrow$ 27
Réflexions mesurées	8281
Réflexions indépendantes	4326
Réflexions $I > 2\sigma(I)$	3837
<b>Affinement : Affinement en F<sup>2</sup></b>	
R (%)	2.96
Rw (%)	7.46
GOF	1.106
Nombre de paramètres affinés	209
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	1.689, -0.709

## II.5.2. Description de la structure

La détermination structurale du composé Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée de la moitié du complexe minérale SnCl<sub>6</sub>, un ion chlorure libre et de

deux entités organiques protonées 4-methoxyanilinium (A et B) cristallographiquement indépendantes (**figure III.4**).

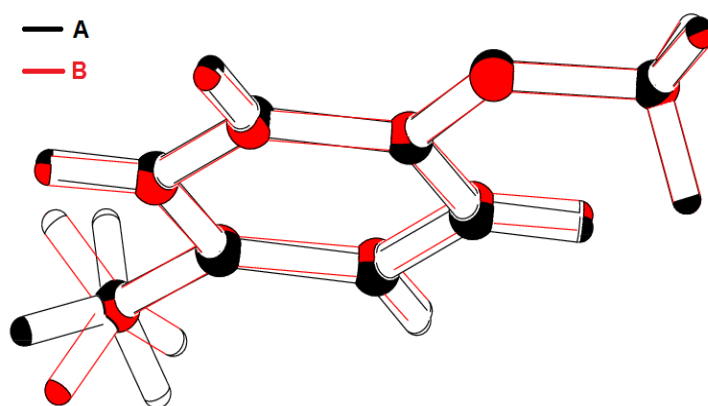


**Figure III.4:** Présentation Otrep de l'unité asymétrique du composé Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride, avec ellipsoïdes de déplacements à 50% de probabilité

Dans l'anion  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ , l'ion central étain (IV) occupe une position spéciale sur l'axe binaire du groupe d'espace  $C 2/c$ , il est coordonné à trois atomes de chlore en position générale et trois autres engendrés par la symétrie formant un octaèdre  $\text{SnCl}_6$ . Les distances Sn-Cl sont comprises dans l'intervalle  $[2,4147(5)\text{Å} - 2,4431(5)\text{Å}]$ , elles sont conformes avec ceux trouvés dans des composés similaires [16-19]. Ces longueurs de liaisons sont beaucoup plus courtes que la somme des rayons de Vander Waals des atomes d'étain et de chlore ( $3,43\text{ Å}$ ). Les angles Cl-Sn-Cl équatoriaux varient entre  $87,85(3)^\circ$  et  $91,13(2)^\circ$  tandis que les angles Cl-Sn-Cl axiaux sont de l'ordre de  $178,38$  à  $179,62(3)^\circ$ , indiquant de petites distorsions de la géométrie octaédrique idéale. Ces données sont rassemblées dans le tableau 3 et 4 (annexe 1).

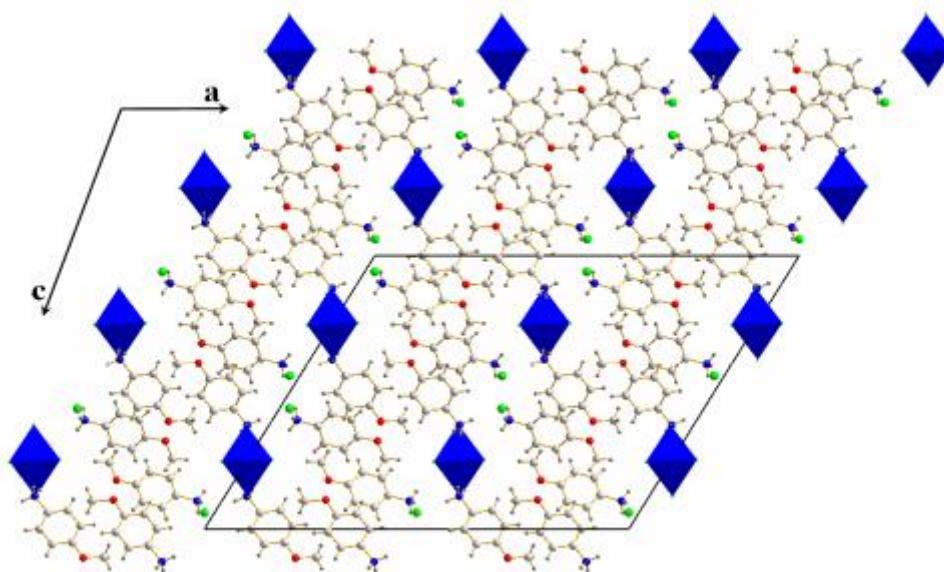
Les cations organiques 4-methoxyanilinium (A et B) possèdent des structures presque identiques, comme le montre la superposition des deux cations (**figure III.5**) [20]. La seule différence notable est une légère différence des orientations du groupement  $\text{NH}_3^+$ , en raison de la rotation autour de la liaison C1 – N1. Les groupement méthoxy ( $-\text{O1ACH}_3$ ,  $-\text{O1BCH}_3$ ) se trouvent dans le plan avec les systèmes cycliques aromatiques formant un angle dièdre de  $178,13(19)^\circ$  et  $179,46(18)^\circ$  avec les cycles (C1A – C6A) et (C1B – C6B), respectivement. Les longueurs de liaison C – C dans les cycles benzéniques sont comprises entre  $1,386(4) -$

1,371(3) Å et les angles C–C–C varient entre 118,9 (2) et 121,5 (2) °, La valeur la plus élevée correspond à l'angle C6 – C1 – C2 ipso par rapport à l'azote d'amine. Cet angle change systématiquement lorsque l'amine est protonée. La protonation des atomes d'azote aminé s'accompagne également d'un allongement des liaisons C<sub>Ar</sub> – N, qui est indiqué par la valeur de 1,475(3) Å pour C1A – N1A et 1,465 (3) Å pour C1B – N1B. Ils sont en bon accord avec les valeurs moyennes qui égale à 1,466 (7) Å dans le cation anilinium [21], et sont bien corrélés avec les longueurs moyennes des liaisons C<sub>Ar</sub> – N pour les atomes d'azote à quatre coordonnées [22]. Plus important encore, il a été observé que la longueur de la liaison C<sub>Ar</sub> – N varie dans une plage étroite pour le cas où N – H du groupe NH<sub>3</sub><sup>+</sup> est impliqué dans la liaison H en tant que donneur.



*Figure III.5: Superposition entre les cations organiques de composé étudié.*

Le composé Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride peut être décrit comme étant une alternance de couches de la partie organique et de couches de la partie anionique le long de l'axe a. Les ions chlorure libres et les polyèdres du complexe SnCl<sub>6</sub> forment des couches anioniques parallèles au plan (b, c). Les méthoxyanilinium se regroupent deux à deux par un centre de symétrie et forment des couches parallèles au plan (b, c) (**figure III.6**).



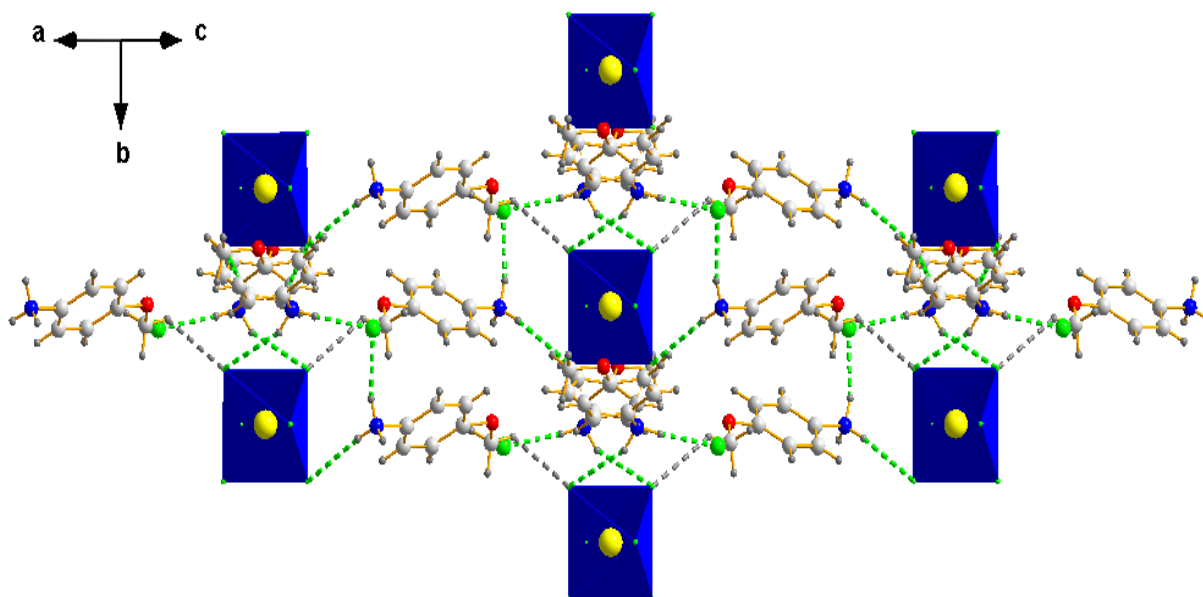
**Figure III.6 :** Projection de la structure sur le plan (a, c) :

*Disposition des couches cationiques et anioniques*

### II.5.3. Les liaisons hydrogène :

L'empilement et la cohésion du cristal sont assurés par la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires qui sont établies entre les entités cationiques et anioniques donnant une grande stabilité à cet édifice cristallin (**figure III.7**), les cations organiques 4-méthoxyanilinium (A et B) ont une grande capacité à former des liaisons hydrogène intermoléculaires grâce principalement au groupement  $-NH_3$  via l'atome d'azote et également par le groupement méthoxy via l'atome de carbone qui agissent comme donneurs de liaisons hydrogène type N-H...Cl et C-H...Cl avec les deux atomes du chlore Cl<sub>1</sub> et Cl<sub>3</sub> d'anions l'hexachlorostannate ( $SnCl_6^{2-}$ ) comme accepteurs (**figure III.8**).

D'autre part les cations organiques (A et B) participe également à la formation des liaisons hydrogène intermoléculaires avec l'ion chlorure libre Cl<sub>4</sub>, ces liaisons hydrogène entre eux se présentent sous forme de cycles où les ions chlorure se trouvent coincés entre les molécules organiques formant ces interactions (**figure III.9**). Les paramètres des liaisons hydrogène sont rassemblés dans le **tableau III.2**.

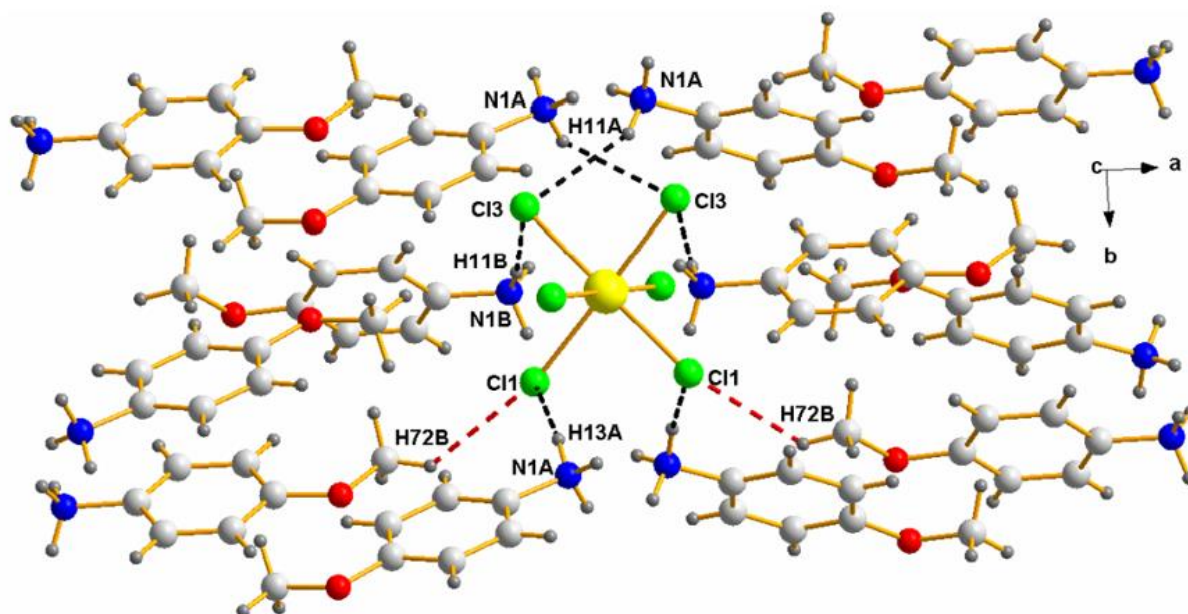


**Figure III.7.** Projection de l'empilement cristallin du composé vers le plan (101).  $\text{SnCl}_6$  est donné en représentation octaédrique. Les lignes pointillées indiquent les liaisons hydrogène

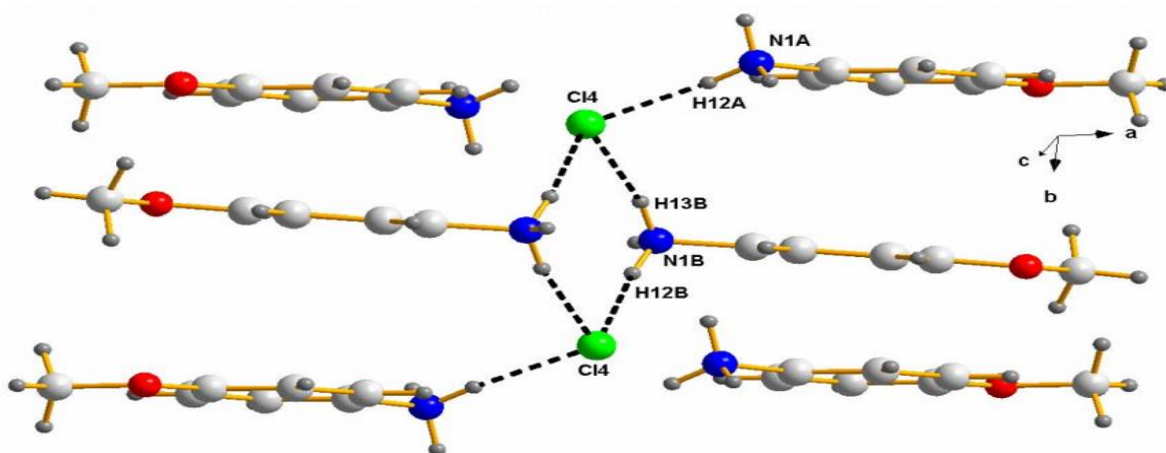
**Tableau III.2.** : Les paramètres des liaisons hydrogène de composé étudié

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N1B-H11B... Cl3(ii)	0.89	2.65	3.531(2)	173
N1B-H12B... Cl4(iv)	0.89	2.27	3.139(2)	165
N1B-H13B...Cl4(vi)	0.89	2.28	3.143(2)	163
N1A-H11A... Cl3(i)	0.89	2.65	3.438(2)	148
N1A-H12A... Cl4(iii)	0.89	2.21	3.101(3)	176
N1A-H13A... Cl1(v)	0.89	2.68	3.488(2)	151
C7B-H72B...Cl1(v)	0.96	2.81	3.574(4)	137

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

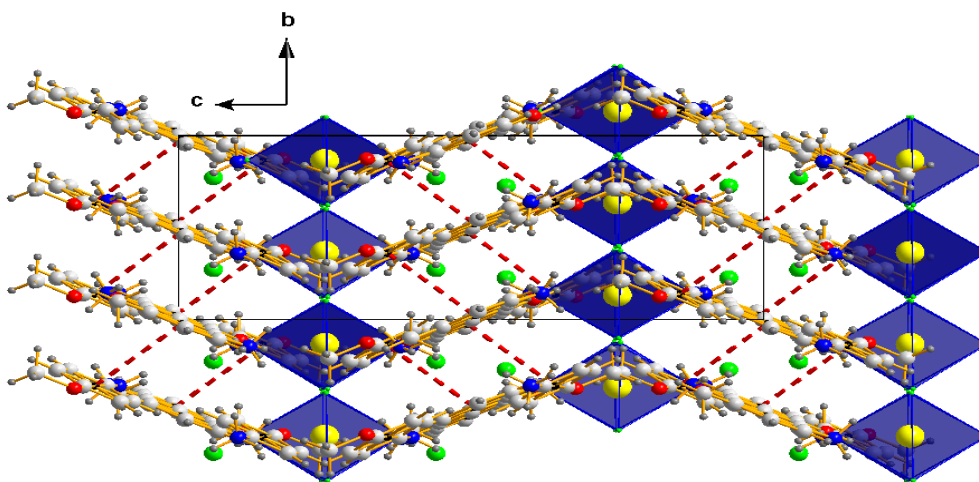


*Figure III.8:* Interaction de type cation -anion ( $\text{SnCl}_6$ ).



*Figure III.9 :* Interaction de type cation -anion ( $\text{Cl}$ ).

L'empilement cristallin possède une chaîne en zigzag supramoléculaire prolongée le long de l'axe c est stabilisé également par la présence des interactions intermoléculaires de type  $\pi$ - $\pi$  entre les centroïdes des cycles phényle de la partie organique reliés entre eux par des interactions renforçant la cohésion dans l'édifice cristallin, avec des distances de centroïdes Cg1 – Cg2 de 3,89 Å, Cg1 et Cg2 sont les centroïdes des cycles C1A – C6A et C1B – C6B, respectivement (**Figure III.10**).



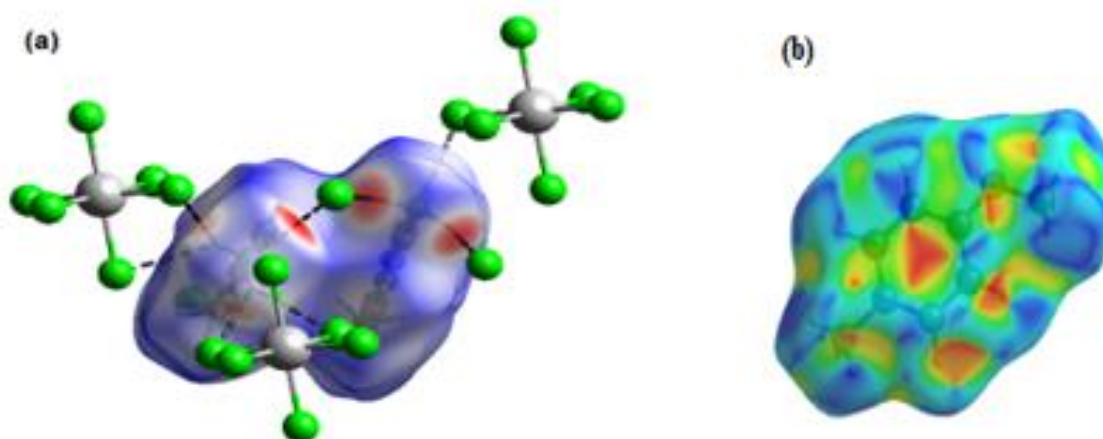
*Figure III.10. Vue de l'empilement cristallin de la structure suivant l'axe a, montrant les interactions  $\pi - \pi$  entre les cycles phényle indiqué par des lignes pointillées*

## II.6. Analyse de surface Hirshfeld

La surface de Hirshfeld fournit un moyen remarquable d'explorer les interactions intermoléculaires dans les cristaux moléculaires. Les diagrammes d'empreintes digitales associés permettent une évaluation quantitative des types et des contributions relatives des contacts intermoléculaires reliant une molécule à son environnement [23,24].

Afin d'examiner plus les interactions intermoléculaires dans le composé Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride, une analyse de surface de Hirshfeld a été effectuée. La surface de Hirshfeld, ses empreintes digitales bidimensionnelles ont été calculés à l'aide du logiciel Crystal Explorer [25], en utilisant la valeur de  $d_{\text{norm}}$  dans l'intervalle d'échelle de couleur de 0,42 Å (rouge) à 1,2 Å (bleu).

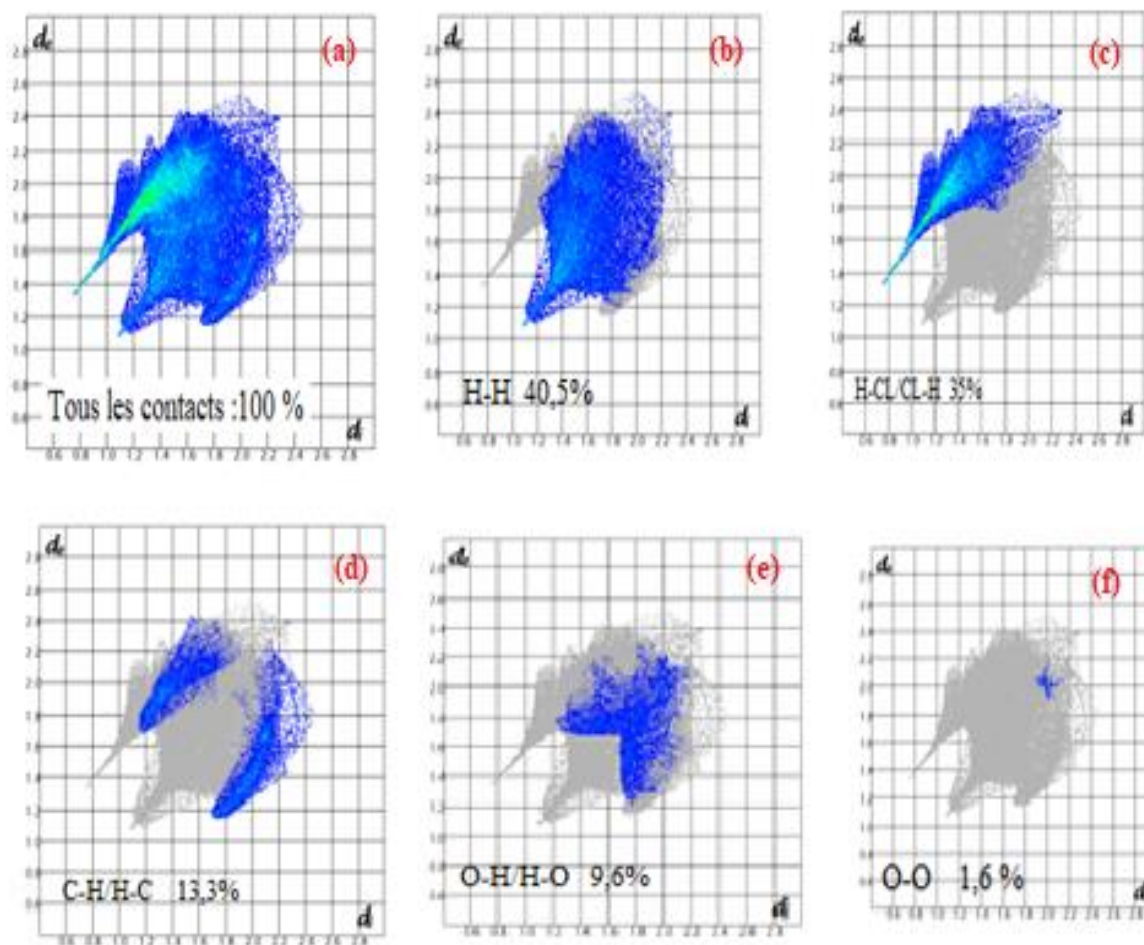
(La Figure III.11.a) présente la surface Hirshfeld mappée avec  $d_{\text{norm}}$  montrant les points où les accepteurs et les donneurs pour les liaisons hydrogène sont situés. Elle est représentée en mode transparent pour une meilleure visualisation. Les taches rouges correspondent aux contacts rapprochés qui sont dus aux liaisons hydrogène. Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins est de l'ordre de la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux. La surface Hirshfeld illustrée dans (la figure III.11.b) est construite en employant Shape index comme mode de représentation. Elle peut mettre en évidence les interactions d'empilement  $\pi - \pi$  entre les cycles phényle de façon claire sous la forme d'un motif des triangles rouges.



**Figure III.11:** Surface Hirshfeld du composé Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride en mode  $d_{norm}$  (a), en mode Shape index (b)

Afin d'analyser et de comparer la proportion et la nature des différentes entités du réseau cristallin, des cartes 2D empreintes digitales du composé étudié ont été calculées et présentées dans les **(figure III.12 (a-e))**. Les proportions et la nature des interactions sont données par le graphique 2D. La figure .8 (a), montre la totalité des contacts contribuant à la surface de Hirsfeld du composé Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride. Les contacts de type : H ... H représentent la plus importante participation avec un pourcentage de 40.5%, **(figure III.12 (b))**.

Les contacts H...Cl/Cl...H représentent également la deuxième contribution la plus élevée aux surfaces totales de Hirshfeld **figure (c)** avec 35 %, suivis des contacts de type H...C/C...H qui participent avec 13 ,3% **figure (d)**, d'autres contributions sont présentées dans l'ordre décroissant de pourcentage : O...H/H...O avec (9,6%) **figure (e)** et O...O (1,6%) **figure (f)**.



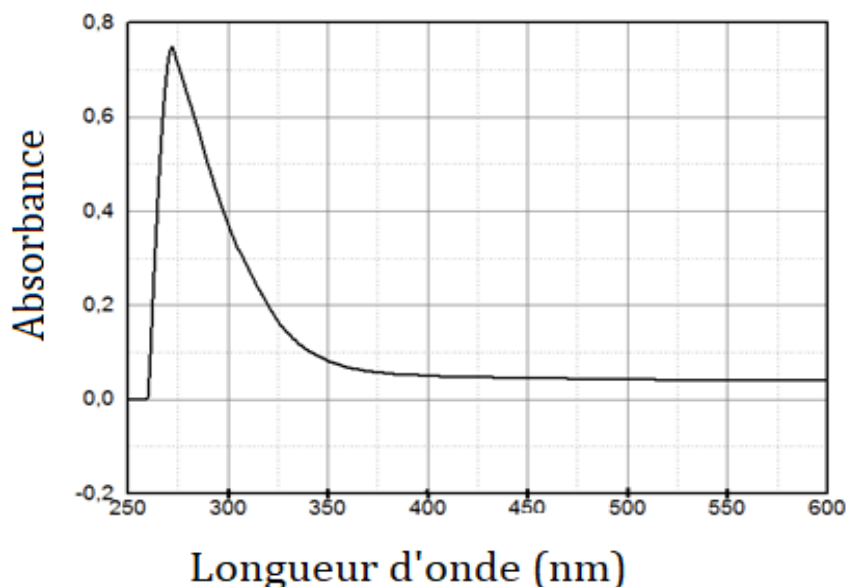
**Figure III.12.** Empreintes digitales bidimensionnelle des différents contacts contribuant à la surface de Hirshfeld rencontrés dans le composé étudié.

## II.7. Etude par spectroscopie UV/ Vis

Le spectre UV/ Vis a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1650P dans le DMSO- $d_6$ , notre étude s'effectue dans la région entre 190 et 1200 nm. Cette dernière couvre les régions : proche ultraviolet ultraviolette (200 - 400 nm), visible (400–800 nm) et l'infrarouge lointain (800–1200 nm).

La **Figure III.13** présente le spectre UV-visible du composé Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride, On constate que ce composé présente une bande de forte intensité à une longueur d'onde de 272 nm (la région proche ultraviolette) Correspond à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du système  $\pi$  délocalisé [26-28]. L'absence d'absorption dans la région comprise entre 400 et 1000 nm est un avantage car c'est la condition essentielle pour les matériaux ayant des propriétés optiques non linéaires (NLO) [29]. Cette observation

importante de cette mesure a été utilisée pour étudier les propriétés optiques non linéaires (réponse THG).



**Figure III.13:** le Spectre UV-Visible du composé Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride.

## II.8. Test de propriété optique non linéaire (NLO)

L'optique non linéaire est l'étude de l'interaction d'un champ électromagnétique intense, résultant de l'application externe d'une source laser intense, avec des matériaux pour produire des champs modifiés différents du champ d'entrée en phase, fréquence ou amplitude ou d'autres caractéristiques de propagation à partir du champ incident. Les propriétés optiques non linéaires (NLO) sont associées à la capacité d'un matériau à subir une polarisation non linéaire régie par un transfert de charge intramoléculaire entre les fragments donneur et accepteur via des  $\pi$ -espaceurs /systèmes conjugués [30-33].

La génération de troisième harmonique (THG) est l'une des techniques expérimentales du domaine de l'optique non linéaire, où la lumière générée a une fréquence triplée de faisceau incident [34]. Cette technique, contrairement à la génération de deuxième harmonique, peut être étudiée pour les molécules centrosymétriques, ainsi que non centrosymétriques. Ce phénomène peut être décrit par la susceptibilité du troisième ordre ( $\chi_{THG}^3$ ).

Le composé synthétisé a été caractérisé pour sa propriété (NLO) en utilisant la mesure de génération de troisième harmonique (THG). L'échantillon de cristal a été soumis à un test

NLO à l'aide d'un laser Nd. -YAG Q -Switch à haute intensité (modèle : Quantum elite) fonctionnant à 1064 nm et d'une largeur d'impulsion de 10 ns avec un taux de répétition d'entrée de 10 Hz et une énergie de 5 mJ/impulsion. La valeur de la susceptibilité optique non linéaire de troisième ordre  $\chi_{THG}^3$  de ce composé a été estimée à  $0.67 \times 10^{13}$  [esu] a et elle est comparativement beaucoup plus élevée que la silice comme matériau de référence ( $3.58 \times 10^{15}$  esu). Ce résultat ci-dessus a montré que la présente molécule est un bon candidat pour l'application NLO en tant que bon générateur de troisième harmonique en tant que tel dans la phase actuelle.

## II.9. Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon pendant qu'il est chauffé. L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques ou chimiques lors d'un cycle thermique.

La décomposition thermique du composé Tetra (4-méthoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichlorure a été effectuée sur une thermobalance « Labsys de SETARAM » sous azote avec une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  dans un domaine de température allant de  $25^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$ .

D'après la **figure III.14** qui présente les deux courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentiel (ATD), on remarque que la décomposition se fait pratiquement en deux étapes, la première entre  $190^\circ\text{C}$  et  $320^\circ\text{C}$  et la deuxième entre  $320^\circ\text{C}$  et  $520^\circ\text{C}$  qui est relativement lente par rapport à la première. Le produit est stable jusqu'à une température de  $190^\circ\text{C}$ . Au cours de ces changements thermique on constate la décomposition de la partie organique et la sublimation du chlorure d'étain. Dans la première étape, nous avons une perte de masse de 54.7% qui en accord avec la valeur théorique de 55.16%, ce qui explique la disparition de la partie organique (les quatre entités du méthoxyanilinium).

Dans la deuxième partie de la courbe ( $320^\circ\text{C}$  et  $520^\circ\text{C}$ ), la décomposition est très lente et donne la sublimation du chlorure d'étain qui est simultanée avec la formation de l'oxyde d'étain.

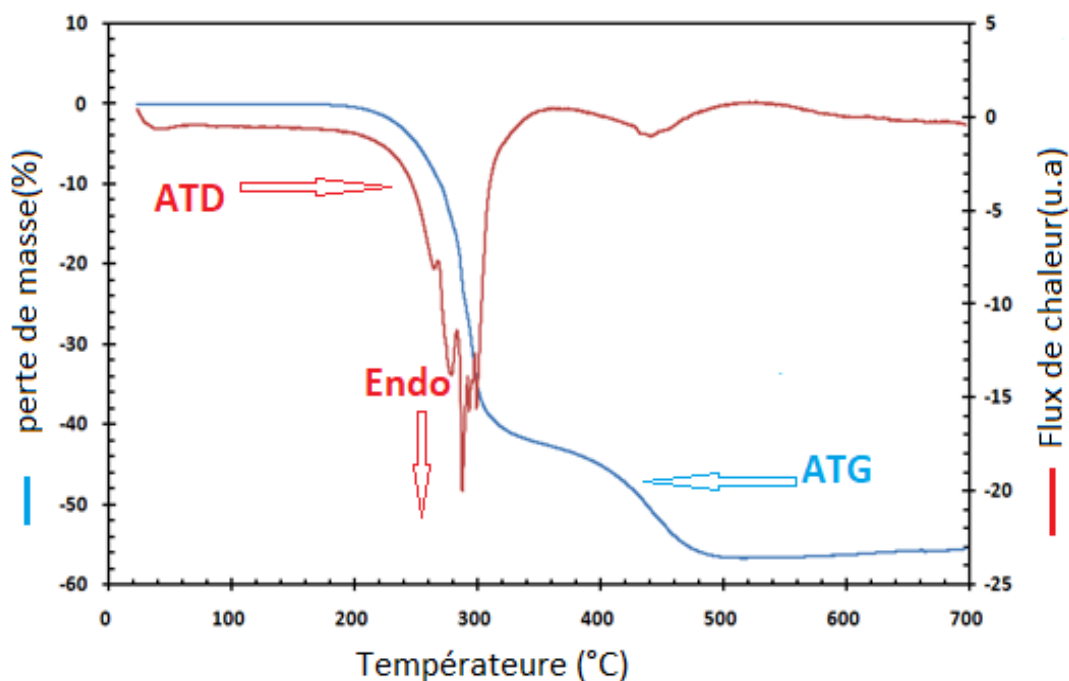


Figure III.14: Courbes (ATG /ATD) du composé étudié.

### III. Etude théorique par la méthode DFT

#### III.1. Détails du calcul théorique

Cette étude a été réalisée en utilisant le logiciel GAUSSIAN 03 [35]. Les calculs ont été effectués par la méthode DFT « Density Functional Theory ». La géométrie initiale (la molécule obtenue à partir des données DRX) a été minimisée sans aucune contrainte ni considération de symétrie (l'état isolé) en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP (la fonction d'échange non local à trois paramètres de Becke avec la fonction de corrélation Lee–Yang–Parr) [36,37] avec la base LANL2DZ [38].

Les fréquences de vibration ont été calculées par la même méthode (DFT/ B3LYP / LANL2DZ). Aucune fréquence négative n'a été trouvée (absence de fréquences imaginaires) ce qui confirme que la géométrie optimale de la molécule est située dans un minimum local dans la surface d'énergie potentielle.

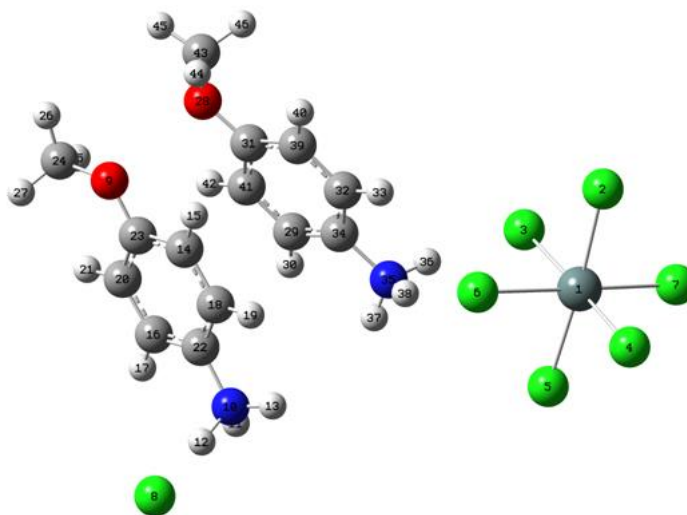
Les orbitales naturelles de liaison (NBO) [39] ont été calculées en utilisant le programme NBO 3.1 tel qu'implémenté dans le programme Gaussian 03W, afin d'obtenir un aperçu des diverses interactions de second ordre entre les orbitales remplies et vacantes des

différents sous-systèmes présents dans la molécule étudiée. Les résultats obtenus ont été visualisés à l'aide du programme Gauss View 5.0.8 [40].

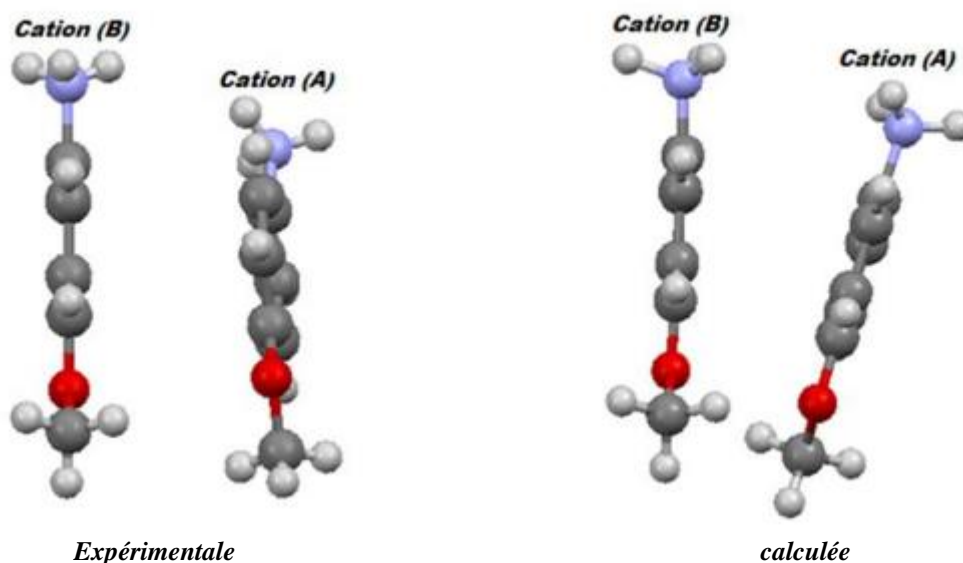
### III.2. Propriétés géométriques de la Structure optimisée

La structure optimisée du composé Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride est illustrée à la (**figure III.15**) les paramètres géométriques (longueurs de liaison, angles de liaison et angles dièdres) calculés par la méthode (DFT /B3LYP / LANL2DZ) et ceux obtenus expérimentalement sont présentés dans **tableau 3 (annexe 1)**.

Lors de la comparaison de la molécule obtenue à partir de l'analyse aux rayons X avec son homologue optimisée, leur similitude est clairement remarquée bien que certaines **divergences** conformationnelles sont observées, telles que les dispositions relatives des deux cations (A et B) et les orientations des groupements ammonium (**figure III.15**).



*Figure III.15. Structure optimisée du composé étudié calculé par la méthode DFT/ B3LYP/LANL2DZ.*

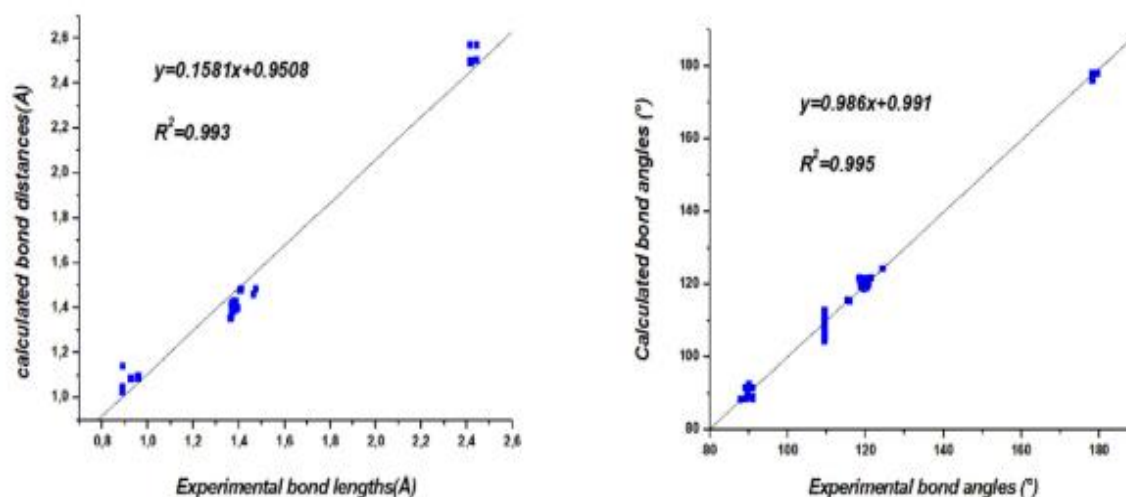


**Figure III.16.** Projection montrant les dispositions relatives des deux cations (A et B) et les orientations des groupements ammonium dans la molécule du composé étudié.

La fiabilité des résultats obtenus est évaluée par la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales. Pour cette raison, on a comparé les paramètres géométriques théoriques et ceux obtenus par la diffraction des rayons X pour ce composé.

Pour obtenir une meilleure comparaison entre ces paramètres géométriques calculés et expérimentaux (les longueurs de liaisons, les angles de liaison), des graphes de corrélation ont été tracés et illustrée par (**figure III.17**). Les coefficients de corrélation linéaire  $R^2$  obtenus sont de 0,993 pour les longueurs de liaison et de 0,995 pour les angles de liaison. Dans les cations, les écarts ne dépassent pas 0,0715 Å et 3,1365 ° pour les longueurs et les angles de liaisons respectivement. Dans l'anion, ces divergences sont respectivement de 0,1537Å et 2, 7015°. Il apparaît de façon significative que les calculs obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales.

Les faibles écarts notés entre les valeurs calculées et expérimentales peuvent être dues au fait que les calculs sont effectués en phase gazeuse où aucune interaction moléculaire n'est prise en compte, tandis que les données expérimentales sont collectées à l'état solide et à l'état cristallin où toutes les interactions sont prise en compte par exemple les interactions de Van de Waals et les interactions des liaisons hydrogènes.



**Figure III.17.** Les graphiques de corrélation des paramètres géométriques calculés et expérimentaux du composé étudié.

### III.3. Propriétés thermodynamiques

Les valeurs des quelques propriétés thermodynamiques (tels que la capacité calorifique, l'entropie, l'énergie thermique et l'énergie vibratoire) et paramètres moléculaires du composé étudié sont représentés dans le **tableau III.3**. L'énergie totale et le moment dipolaire sont respectivement de  $E = -913.642866226$  a.u et 56.4918 D. Le moment dipolaire très élevé révèle la nature ionique du composé étudié.

**Tableau III.3:** les Paramètres thermodynamiques calculés de du composé étudié.

Paramètres thermodynamiques(298k)	Tetra(4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride. DFT/B3LYP/LANL2DZ
SCF Énergie (Hartree)	-913.642866226
Energie Totale (thermal), $E_{total}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	232.984
Capacité calorifique à volume constant, $C_v$ (cal mol <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup> )	114.431
Entropie, $S$ (cal mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	236.397
Energie vibratoire, $E_{vib}$ (Kcal mol <sup>-1</sup> )	231.207
Energie vibratoire à point zéro, $E_0$ (Kcal mol <sup>-1</sup> )	211.22535
Constantes rotationnelles (GHz)	
<b>A</b>	0.15239
<b>B</b>	0.04282
<b>C</b>	0.03677
Moment dipolaire (Debye)	
$\mu_x$	-54.4117
$\mu_y$	-12.8025

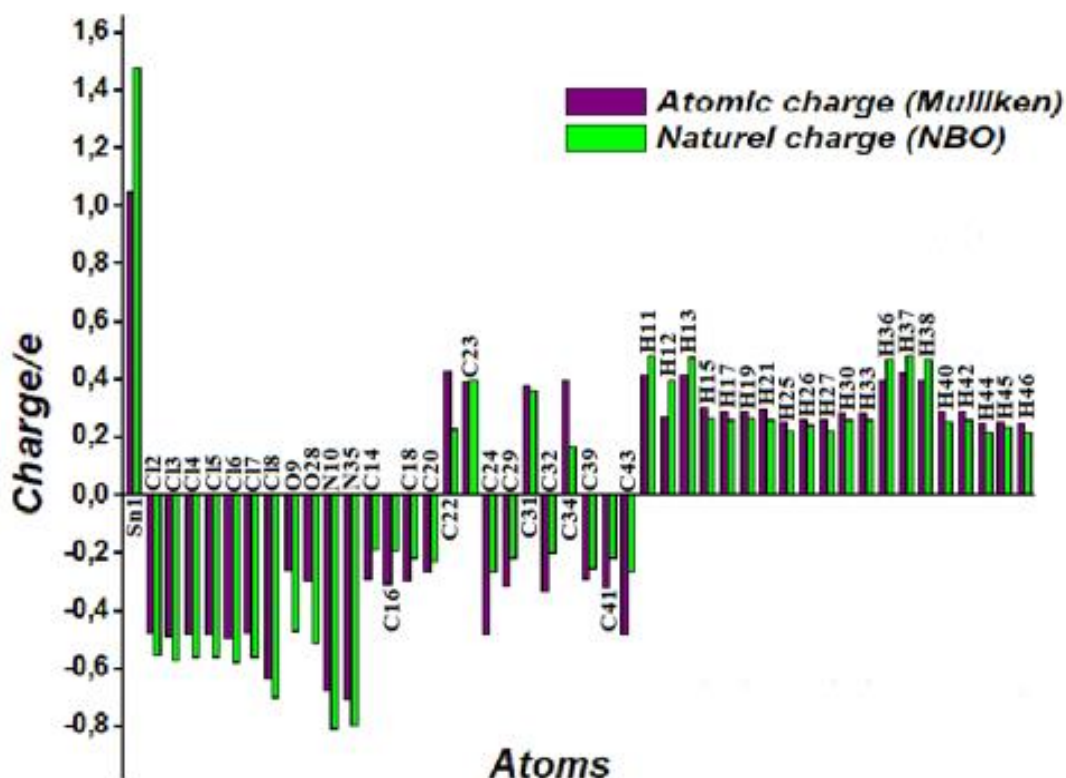
$\mu_z$	8.1726
$\mu_{\text{Total}}$	56.4918
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-3.158
$E_{\text{LUMO-LUMO}}$ (eV)	-7.039
	3.881

### III.4. Distributions des charges atomiques

Le rôle de la répartition de la charge sur les atomes est crucial pour contrôler de nombreuses propriétés des systèmes moléculaires comme le moment dipolaire, la polarisabilité moléculaire et la structure électronique [41]. De plus, La charge atomique a également été utilisée pour décrire certains processus chimiques tels que le transfert de charge [42-43].

Les charges atomiques de Mulliken et les charges naturelles calculées par la méthode NBO au niveau B3LYP/LANL2DZ sont regroupées dans le **tableau 4 (annexe 1)**. Une comparaison entre les méthodes Mulliken et NBO présentées dans (**figure III. 18**) montre qu'elles donnent des résultats globalement similaires.

La distribution de charge dans le composé étudié est très similaire à celle observée dans les molécules homologues [17] ; les atomes (C24 et C43) des deux groupements méthoxy ont la plus grande charge négative (environ -0,48) Parmi les atomes de carbone. Les atomes de carbone non substitués du cycle aromatique présentent des charges négatives tandis que ceux substitués ont des charges positives ; les atomes de carbone (C22 et C34) liés à l'atome d'azote des groupements ammonium et les atomes de carbone (C23 et C31) liés à l'oxygène des groupements méthoxy portent la charge positive la plus élevée. Les atomes de chlore Cl3 et Cl6 de l'anion  $\text{SnCl}_6^{2-}$  sont les plus négatifs parmi les atomes de chlore avec des charges de -0,489481 et -0,493702, respectivement. Le Cl8 (anion chlorure) a une charge de -0,633796. Ces trois atomes sont impliqués dans les liaisons hydrogène N-H...Cl voir **tableau 4 (annexe 1)**. Tous les atomes d'hydrogène ont une charge positive comprise entre 0,245922 et 0,425519.



*Figure III.18. Comparaison des charges atomiques de Mulliken et naturelles du composé étudié.*

### III.5. Analyse des orbitales naturelles de liaisons (NBO)

Grâce à l'analyse NBO, il est possible d'étudier les liaisons intra et intermoléculaires ainsi que l'interaction entre les liaisons. De plus, elle constitue une base pratique pour étudier le transfert de charge, les interactions conjuguatives et les liaisons hydrogène dans le système moléculaire [44]. L'analyse NBO permet d'examiner toutes les interactions possibles entre les orbitales des donneurs (i) et des accepteurs (j) et également de calculer l'énergie de stabilisation  $E^{(2)}$  due aux ces interactions à l'aide de la théorie de perturbation de second ordre. Cette énergie est associée à une délocalisation électronique entre l'orbitale des donneurs et l'orbitale des accepteurs, des valeurs  $E^2$  élevées indiquent une forte interaction stabilisante entre ces orbitales [45]. Pour chaque donneur NBO(i) et accepteur NBO(j), l'énergie de stabilisation  $E^2$  associée à la délocalisation électronique  $i \rightarrow j$  est donnée par l'équation suivante :

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{(\epsilon_j - \epsilon_i)}$$

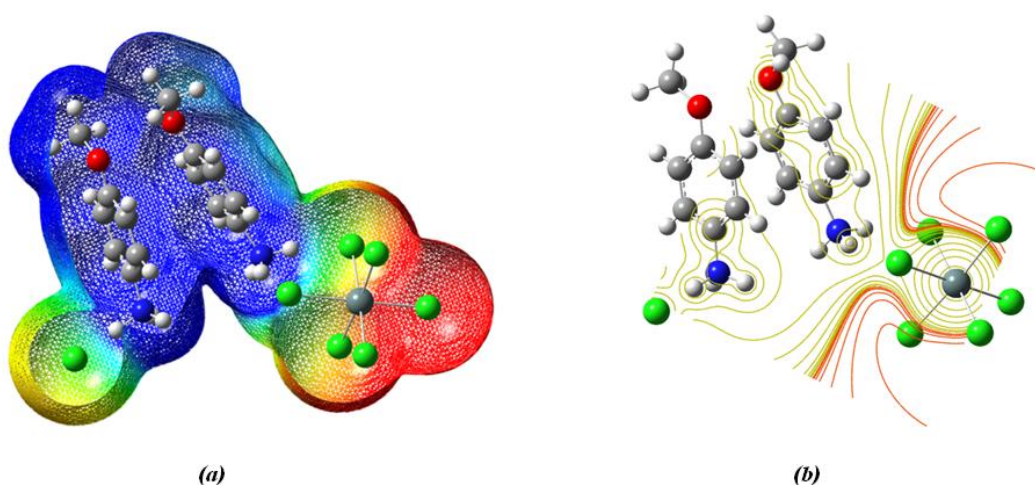
Où  $q_i$  est l'occupation de l'orbitale donneur  $i$ ,  $F(i,j)$  est l'opérateur de Fock et  $\epsilon_i, \epsilon_j$  sont les énergies des orbitales NBO

Dans le présent composé, différents types d'interactions donneur-accepteur sont observés, les interactions sélectionnées sont regroupées dans le **tableau 5 (annexe 1)**. Trois interactions intermoléculaires différentes entre les doublets libres d'atomes de chlore/anion chlorure et les orbitales sigma antiliantes des liaisons N-H du groupe ammonium sont observées :  $n_{Cl3} \rightarrow \sigma^*_{N35-H36}$ ,  $n_{Cl6} \rightarrow \sigma^*_{N35-H38}$  et  $n_{Cl8} \rightarrow \sigma^*_{N10-H12}$  avec une énergie totale de stabilisation de 7,31, 6,19 et 39,94 Kcal / mol, respectivement. Ces interactions confirment la présence de liaisons hydrogène N-H... Cl comme déjà montré par l'étude DRX du présent composé. Dans les deux cations  $[C_7H_{10}NO]^{2+}$ , des interactions de transfert de charge  $\pi_{C-C} \rightarrow n^*_C$  ont été observées avec des énergies variant de 27,09 à 32,93 kcal/mol. De plus, des interactions hyperconjugatives  $\pi_{C-C} \rightarrow \pi^*_{O-C}$  (avec  $E^2 = 15,08$  et  $17,12$  kcal / mol) sont observées dans le cation proche de l'anion chlorure, tandis que  $\pi_{C-C} \rightarrow n^*_C$  et  $n_O \rightarrow n^*_C$  (avec  $E^2 = 12,06$  et  $40,12$  kcal / mol) sont observés dans celui proche de l'anion  $SnCl_6^{2-}$ .

### III.6. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

La surface du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est un concept très utile pour comprendre les sites d'attaque électrophile et nucléophile, ainsi que les interactions de liaison hydrogène.[46]. Il fournit une méthode visuelle pour comprendre la polarité relative des composés [47].

La surface MEP, et le contour du potentiel électrostatique du composé étudié, calculés avec la méthode DFT / B3LYP / LANL2DZ sont représentés sur la (figure III.19).



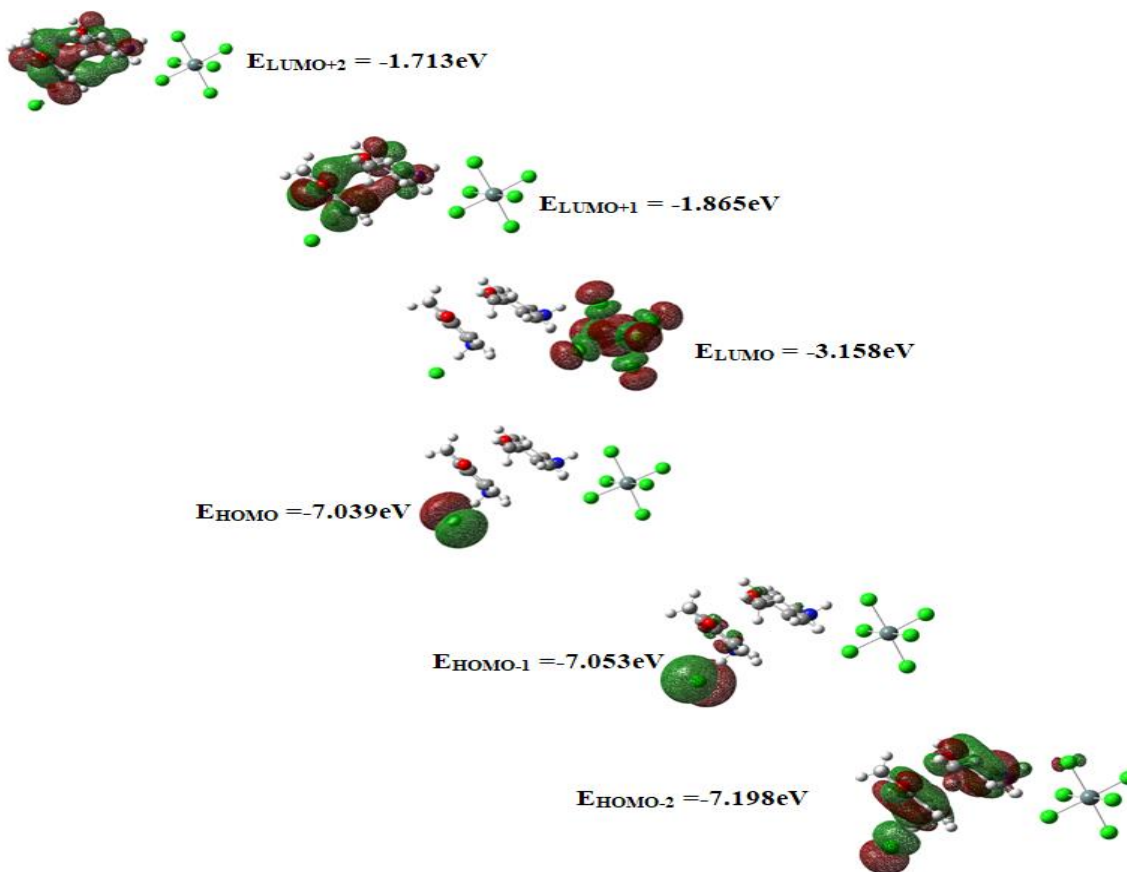
**Figure III.19.** La densité totale cartographiée avec la surface électrostatique potentielle (a) et la carte de contour du potentiel électrostatique (b) du composé étudié.

D'après la **figure III.19.a**, la plupart des atomes de chlore de l'anion  $\text{SnCl}_6^{2-}$  sont entourés d'une région de couleur rouge qui révèle la zone riche en électrons et la charge partiellement négative, les deux cations sont situés dans la région de couleur bleue du MEP qui indique la charge partiellement positive et déficiente en électrons, Les régions colorées en bleu clair, jaune et vert indiquent respectivement une région légèrement déficiente en électrons, une région légèrement riche en électrons et une région neutre (potentiel nul) [48].

### III.7. Analyse des orbitales frontières (HOMO-LUMO)

Les orbitales moléculaires frontières ont un impact profond sur les propriétés des molécules telles que les propriétés électriques et optiques et jouent également un rôle important dans les spectres UV Visible et les réactions chimiques [49,50]. L'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) sont les deux orbitales moléculaires les plus importantes. Conventionnellement, La HOMO est liée à l'énergie d'ionisation (I) et agit comme donneur d'électron et la LUMO est liée à l'affinité électronique (A) et agit comme accepteur d'électron, donc les énergies de ces orbitales sont étroitement liées aux caractères nucléophiles et électrophiles d'une molécule de sorte que le fort nucléophile a une faible énergie HOMO et que le fort électrophile a une haute énergie LUMO [49]. L'écart énergétique HOMO -LUMO permet de caractériser la réactivité chimique et la stabilité cinétique de la molécule. Une molécule présentant une faible valeur d'écart énergétique HOMO-LUMO est généralement associée à une réactivité chimique élevée, et une faible stabilité cinétique et est également appelée molécule molle [51,52].

Pour avoir un aperçu de la distribution HOMO et LUMO sur composé étudié et pour calculer leurs énergies ainsi que l'écart HOMO-LUMO, nous avons effectué les calculs par la méthode DFT / B3LYP / LANL2DZ. Les localisations et les énergies de six orbitales moléculaires frontières du ce composé sont présentés à la (**figure III.20**). Les énergies des orbitales HOMO, LUMO sont respectivement de -7.039 eV et -3.158 eV. On peut constater que l'orbitale moléculaire HOMO est entièrement localisé sur l'anion chlorure tandis que la LUMO est entièrement localisé sur l'anion  $\text{SnCl}_6^{2-}$ . L'écart énergétique HOMO-LUMO égale à 3.881 eV est comparable à ceux rapportés dans des composés similaires [17, 53]. La faible valeur de l'écart énergétique HOMO-LUMO reflète la forte réactivité chimique de la molécule étudiée [52].



**Figure III.20.** Orbitales moléculaires frontières du composé étudié

Il est bien connu que les propriétés électroniques comme le potentiel d'ionisation, le potentiel chimique ( $\mu$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté ( $\eta$ ) et la douceur chimiques ( $S$ ) sont des indicateurs puissants de l'activité et de la stabilité chimiques, et sont des grandeurs essentielles pour comparer les systèmes moléculaires. Ces grandeurs sont déterminées comme il est indiqué par les équations (1-4) en utilisant les énergies des orbitales HOMO et LUMO puisque ( $IE$ ) qui représente l'énergie d'ionisation est égale à  $-E_{HOMO}$  et ( $AE$ ) représentant l'affinité électronique égale  $-E_{LUMO}$ . La dureté chimique ( $\eta$ ) est caractérisée la résistance à modifier la distribution électronique des systèmes chimiques et le potentiel chimique ( $\mu$ ) reflète la tendance au don d'électrons d'un système à l'état fondamental et lié à la réorganisation de la charge électronique dans les processus chimiques [54].

$$\eta = (IE - AE) / 2 \dots\dots\dots (1)$$

$$\mu = - (IE + AE) / 2 \dots\dots\dots (2)$$

$$\chi = (IE + AE) / 2 \dots\dots\dots (3)$$

$$S = 1 / \eta \dots\dots\dots (4)$$

Dans le **tableau III.4**. Sont consignés les valeurs des grandeurs quantiques calculées pour le composé étudié.

**Tableau III.4:** Paramètres de chimie quantique du composé Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride calculés avec (DFT / B3LYP / LANL2DZ)

Paramètres de chimie quantique	Composé Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride. (DFT / B3LYP / LANL2DZ)
$E_{LUMO}$	-3.158 eV
$E_{HOMO}$	-7.039 eV
Gap énergétique $\Delta E_{LUMO-HOMO}$	3.881 eV
Energie d'ionisation ( $IE = -E_{HOMO}$ )	7.039 eV
Affinité électronique ( $AE = -E_{LUMO}$ )	3.158 eV
Dureté chimique $\eta = \frac{(IE-AE)}{2}$	<b>1.9405 eV</b>
Douceur chimique $S = \frac{1}{\eta}$	<b>0.5153311 eV<sup>-1</sup></b>
Potentiel chimique $\mu = -\frac{(IE+AE)}{2}$	<b>-5.0985 eV</b>
Electronégativité $\chi = \frac{(IE+AE)}{2}$	<b>5.0985 eV</b>

### III.8. Analyse vibrationnelle

Les spectres FT-IR (expérimentale et théorique) du composé Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride sont représentés sur la (**Figure III.21**). Les nombres d'ondes observés FT-IR, les nombres d'onde calculés à l'aide de la méthode DFT / B3LYP / LANL2DZ avec leurs intensités relatives et les attributions des vibrations probables de ce composé sont rassemblées dans le **tableau 6 (ANNEXE 1)**.

Les bandes observées dans la région mesurée du spectre 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  proviennent des modes de vibration des différents groupes fonctionnels qui existent dans le groupement cationique ; ceux appartenant à l'anion  $\text{SnCl}_6^{2-}$  n'apparaissent pas dans cette région du spectre. Les attributions des bandes de vibration sont basées sur la littérature et ont été effectuées à l'aide du programme de visualisation GaussView.

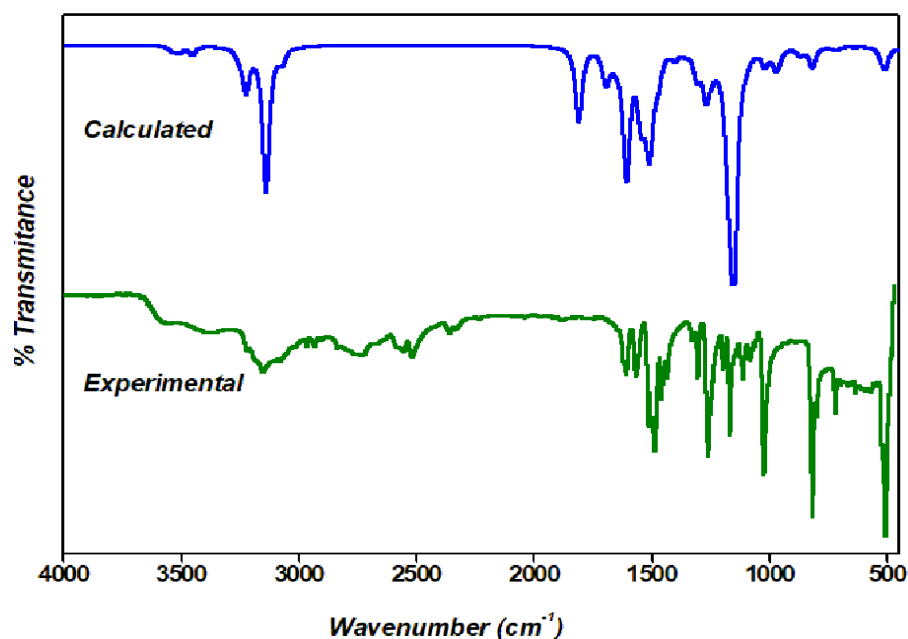


Figure III.21. Les Spectres FT-IR expérimental et théorique du composé étudié.

### III.8.a. Vibrations du groupement ammonium ( $\text{-NH}_3^+$ )

Dans le spectre IR, les modes d'élongation asymétrique et symétrique du groupement  $\text{NH}_3^+$  se produisent dans la région de 3000 à 3500  $\text{cm}^{-1}$ ; par la suite, les larges bandes faibles observées entre 3538 et 3157  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux modes  $\nu_{\text{asy}}\text{NH}_3^+$  et  $\nu_{\text{sy}}\text{NH}_3^+$ . Les bandes associées aux modes de déformation sont représentées par des bandes moyennes à 1620 et 1609  $\text{cm}^{-1}$ . La bande forte détectée à 1261  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée au mode  $\nu\text{C-N}$  puisque les amines aromatiques primaires avec l'azote directement lié au cycle absorbent dans la région 1330–1260  $\text{cm}^{-1}$  en raison d'élongation de la liaison phényl carbone-azote [17,55–57]. Les calculs théoriques (DFT / B3LYP / LANL2DZ) ont prédit les modes  $\nu\text{NH}_3^+$  à 3539, 3508 et 3455  $\text{cm}^{-1}$ , les modes de déformation à plusieurs pics entre 1511-1699  $\text{cm}^{-1}$  et le  $\nu\text{C-N}$  à 1251  $\text{cm}^{-1}$  (voir le tableau 6 (ANNEXE 1)).

### III.8. b. Vibrations du cycle aromatique

- **Modes C-H** : les vibrations d'élongation  $\nu\text{C-H}$  du cycle aromatique sont habituellement observées sous forme des bandes multiples au-dessus de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , les vibrations de déformation dans le plan  $\delta\text{C-H}$  apparaissent dans la région 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  et celles hors-plan  $\gamma\text{C-H}$  se trouvent autour de 1000-600  $\text{cm}^{-1}$  [55, 58-60]. Dans le spectre IR du composé étudié, différentes bandes sont observées dans les régions concernées (à environ 3365, 1304 et 722  $\text{cm}^{-1}$ ) peuvent être attribuées à ces modes, respectivement.

**Modes C = C** : Généralement, pour les C=C aromatiques, les bandes caractéristiques aux modes d'élongation et de déformation sont attendues dans la région spectrale de 1650 à 1450

$\text{cm}^{-1}$  et  $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , respectivement [56, 60]. Dans la présente étude, les vibrations d'élongation  $\nu\text{C}=\text{C}$  sont identifiées comme des larges bandes moyennes à fortes à  $1620$ ,  $1558$  et  $1516\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes observées à  $1083$  et  $1024\text{ cm}^{-1}$  sont affectées aux déformations  $\delta\text{C}=\text{C}$ . La bande forte à  $818\text{ cm}^{-1}$  peut provenir de la flexion  $\gamma\text{C}=\text{C}$ . Les valeurs expérimentales observées ci-dessus des différents modes de vibrations des  $\text{C}=\text{C}$  aromatiques sont en bon accord avec leurs équivalentes calculées avec et sont tout à fait cohérentes avec les valeurs bibliographiques rapportées [44,61].

### III.8.c. Vibrations du groupement méthoxy (-OCH<sub>3</sub>)

Les vibrations d'élongation C-H se présentent sous forme des bandes larges très faibles à  $3221\text{ cm}^{-1}$  (pour  $\nu_{\text{asy}}\text{CH}$ ) et  $3082\text{ cm}^{-1}$  (pour  $\nu_{\text{sy}}\text{CH}$ ) dans le spectre IR expérimental. Leurs homologues calculées apparaissent à  $3238$  et  $3071\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Les  $\delta\text{CH}_3$  sont observés comme des forts pics à  $1503$  et  $1488\text{ cm}^{-1}$  ; les pics moyens à  $1459$  et  $1435\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux mode  $\gamma\text{CH}_3$  [54,62-65]. Les vibrations d'élongations du C-O (C-O-CH<sub>3</sub>) ont été rapportées à  $1032\text{ cm}^{-1}$  dans le complexe 4-méthoxypyridine-2-carboxylate [54], dans le composé étudié ces vibrations sont observées à  $1304$  et  $1261\text{ cm}^{-1}$ . Les valeurs calculées correspondantes sont trouvées à  $1309$  et  $1271\text{ cm}^{-1}$ .

### III.8. d. vibrations d'anion $\text{SnCl}_6^{2-}$

Dans la présente étude, les bandes résultant de la vibration  $\text{SnCl}_6^{2-}$  ne sont pas observées dans le spectre IR expérimental ; comme indiqué dans les études précédentes sur les complexes hexachlorostannate, les modes de vibration interne de l'anion  $\text{SnCl}_6^{2-}$  apparaissent en dessous de  $500\text{ cm}^{-1}$  en IR [16,17, 66]. Dans le spectre calculé, les vibrations l'élongation asymétrique  $\nu_1$  et l'élongation symétrique  $\nu_2$  de l'anion  $\text{SnCl}_6^{2-}$  ont été détectées à  $292\text{ cm}^{-1}$  et  $263\text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

## IV. Conclusion

Un nouveau composé hybride organique-inorganique a été obtenu à température ambiante par la réaction du chlorure d'étain avec de la 4-méthoxyaniline dans de l'eau acidifiée : Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride. Le composé synthétisé a été caractérisé par DRX, RMN  $^1\text{H}$ , FT-IR/UV-Vis, ATG/ATD et MEB/EDS.

La structure cristalline a été déterminée par analyse de diffraction des rayons X sur monocristal. L'unité asymétrique de ce composé formée de la moitié du complexe minérale  $\text{SnCl}_6$ , deux entités de 4-methoxyanilinium (A et B) et un ion chlorure libre. Sa structure est stabilisée par des liaisons hydrogène de type N-H...Cl et C-H...Cl entre les cations et les anions. Les interactions intermoléculaires ont été étudiées à l'aide de l'analyse de surface de Hirshfeld.

Le spectre FTIR a révélé la présence de divers groupes fonctionnels, le spectre RMN $^1\text{H}$  a été en accord avec la structure des rayons X et l'analyse EDS a montré que les rapports Sn sur Cl sont cohérents avec les données empiriques formule du composé étudié. De plus, la charge atomique, la surface MEP, l'écart énergétique HOMO/LUMO et l'analyse vibrationnelle ont été calculé à l'aide de la méthode DFT/B3LYP/LANL2DZ pour obtenir un aperçu et une vision le plus détaillé sur ce composé étudié. Une bonne cohérence relationnelle est trouvée entre les études expérimentales et théoriques.

L'analyse thermique a constaté que le cristal était stable jusqu'à 190°C. D'après l'évaluation optique, la propriété NLO du le cristal a été confirmé par la technique de génération de troisième harmonique (THG) utilisant laser Nd. -YAG. La valeur de la susceptibilité optique non linéaire de troisième ordre  $\chi_{THG}^3$  de ce composé a été estimée à  $0.67 \times 10^{13}$  [esu].

## Références

- [1] S. Karoui, S. Kamoun, A. Jouini. *J. Solid State Chem* 197 (2013) 60–68
- [2] Y. Li, G. Zheng, C. Lin, J. Lin. *J. Solid State Sci* 9(2007) 855-861.
- [3] C. Aruta, F. Licci, A. Zappettini, F. Bolzoni, F. Rastelli, P. Ferro, T. Besagni *Appl. Phys A* 81 (2005) 963-968.
- [4] W. Zhang, H. Y. Ye, H. L. Cai, J. Z. Ge, R. G. Xiong, S. D. Huang. *J. Am. Chem. Soc* 132 (2010) 7300-7302.
- [5] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, C. R. Kagan. *IBM. J. Res. Dev* 45(2001)29-45.
- [6] R. Xue, L. Kong, *Acta Cryst E*70 (2014) m269
- [7] M. Daszkiewicz, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 131 (2014) 335–341.
- [8] M. Daszkiewicz *Cryst. Growth Des* ,13(2013)2277-2285.
- [9] C. Aruta, F. Licci, A. Zappettini, F. Bolzoni, F. Rastelli, P. Ferro and T. Besagni. *Appl. Phys. A* 81 (2005) 963–968.
- [10] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos. *Science* 286 (1999)945– 947.
- [11] J. L. Knutson, J. D. Martin, D. B. Mitzi. *Inorg. Chem* 44 (2005) 4699–4705.
- [12] R. H. Al-Far, S. F. Haddad, B. F. Ali. *Acta Cryst E*65 (2009) m583-m584
- [13] Burla M. C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G. L., Giacovazzo C., Polidori G. & Spagna R. (2003). *J. Appl.Cryst.* 36, 1103.
- [14] Sheldrick, G. M. (1997a). *SHELXS97: Programs for crystal* *Appl. Cryst.* 36, 1103.
- [15] Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837–838.
- [16] S. BelhajSalah, M. S. M. Abdelbaky, S. García-Granda, K. Essalah, C. Ben Nasr, M. L. Mrad, *J. Mol. Struct.* 1152 (2018) 276-286.
- [17] S. Bouacida, R. Bouchene, F. Berrah, *J. Mol. Struct.* 1198 (2019) 126900-126909.
- [18] S. Bouacida, H. Kechout, R. Belhouas, H. Merazig, T. Roisnel, *ActaCryst E*67 (2011) m395.
- [19] R. Bouchene, Z. Lecheheb, R. Belhouas, S. Bouacida, *Acta Crystallogr. E*74 (2018) 206-211.

- [20] AL Spek, *Acta Cryst. D*65 (2009) 148–155.
- [21] FH Allen, O. Kennard et DG Watson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1987) S1-S19.
- [22] C.H. MacGillavry, G.D. Rieck, *International Tables for X-ray Crystallography, Physical and Chemical Tables*, 2nd ed, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1999 Vol.CI. U. CrTable 9.5.1. 1
- [23] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Cryst. Eng.* 11 (2009)19-32.
- [24] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *Cryst. Eng.* 4(2002) 378-392.
- [25] S.K Wolff, D.J Grimwood, J.J McKinnon, D. Jayatilaka, MA Spackman, *Crystal Explorer*, Université d'Australie occidentale, Perth, Australie, 2007, version 1.5.
- [26] A. Maalaoui, B.S. Olfa, S.T. Akriche, S.S. Al-Deyabd, M. Rzaigui, *J. Cryst. Struct.*, 67b (2012) 1178-1184.
- [27] M.S. Lassoued, S.M. Abdelbaky, A. Lassoued, R. Mendoza Meroño, S. Ammar, A. Gadri, A. Ben Salah, S. García-Granda, *J. Mol. Struct.*, 03 (2017) 104.
- [28] S. BelhajSalah, M.S.M. Abdelbaky, S. García-Granda, K. Essalah, C. Ben Nasr, M.L. Mrad, *Solid State Sci.* 86 (2018) 77-85.
- [29] N. Vijayan, R. Ramesh Babu, R. Gopalakrishnan, S. Dhanuskodi, P. Ramasamy. *J. Crystal Growth.* 236 (2002) 407–412.
- [30] P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, NY, USA (1991).
- [31] D.S. Chemla, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (2012).
- [72] M. Drozd, M. Marchewka, *J. Mol. Struct. Theochem* ,716 (2005)175–192.
- [33] M.R.S.A. Janjua, *J. Iranian Chem. Soc.* 14 (2017) 2041–2054.
- [34] S. Abed, M.S. Aida, K. Bouchouit, A. Arbaoui, K. Iliopoulos, B. Sahraoui, *Opt. Mat.* 33 (2011) 968–972
- [35] M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E .Scuseria, M.A.Robb,J.R.Cheeseman, J.A Montgomery, J.r., T. Vreven, K.N Kudin, J.C Burant, JM Millam, SS Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, GA Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, JE Knox, HP Hratchian, JB Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo,

R. Gomperts, RE Stratmann, O. Yazyev , AJ Austin, R. Cammi, C. Pomelli, JW Ochterski, PY Ayala, K. Morokuma, GA Voth, P. Salvador, JJ Dannenberg, VG Zakrzewski, S. Dapprich, AD Daniels, MC Strain, O. Farkas, DK Malick, AD Rabuck, K. Raghavachari, JB Foresman, JV Ortiz, Q. Cui, AG Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, BB Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I.Komaromi, RL Martin, DJ Fox, T. Keith, MA Al-Laham, CY Peng, A. Nanayakkara, M.Challacombe, PMW Gill, B. Johnson, W. Chen, MW Wong, C. Gonzalez, JA Pople, Gaussian 03, Révision C.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.

[36] AD Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648-5652.

[37] C. Lee, W. Yang, RG Parr, Phys. Rev. B 37 (1998) 785–789.

[38] PJ Hay, WR Wadt, J. Chem. Phys. 82 (1985) 270.

[39] J.B Foresman, A. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1996.

[40] R. D. Dennington, T.A Keith, J.M Millam, GaussView 5.0.8, Inc., 2008

[41] I. Sidir, Y.G. Sidir, M. Kumalar, E. Tasal, J. Mol. Struct. 964 (2010) 134-151.

[42] K. Jug, Z.B. Maksic, in: Z.B. Maksic (Ed.), Theoretical Model of Chemical Bonding, Springer, Berlin, 1991, pp.29-233. Part 3.

[43] S. Fliszar, Charge Distributions and Chemical Effects, Springer-Verlag, New York, 1983.

[44] M. Snehalatha, C. Ravikumar, I.H. Joe, N. Sekar, V.S. Jayakumar, Spectrochim. Acta, Part A72 (2009) 654-662.

[45] Z. Haddadi, thèse de doctorat, étude théorique dans les séries hétérocycliques : structure, réactivité, relations structure-activité et sélectivité dans les réactions d'hétérocyclisation, université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Alger, (2019).

[46] S. Uzun, Z. Esen, E. Koç, N.C. Usta, M. Ceylan, J. Mol. Struct. 1178 (2019) 450-457.

[47] J.M. Seminario, Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory 4 (1996) 3- 838.

[48] P. Politzer, J.S Murray, Theor. Chem. Acc. 108 (2002) 134-142.

[49] I. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, John Wiley and Sons, New York, (1976)5-27.

[50] T. Karakurtm, M. Dincer, A. Cetin, M. Sekera, Spectrochim. Acta (Part A 77) (2010)189.

[51] L. X. Hong, L. X. Ru, Z. X. Zhou, Comput. Theor. Chem. 969 (2011) 27-34.

[52] R. M. Yosadara, J. Phys. Chem. A106 (2002) 11283-11308.

- [53] A. Kessentini, T. Dammak, M. Belhouchet, *J. Mol. Struct.* 1149 (2017) 818-827.
- [54] O. Tamer, *J. Mol. Struct.* 1144 (2017) 370-378.
- [55] N.B. Colthup, L.H. Daly, Wiberley Introduction to infrared and Raman Spectroscopy S.E., 3rd ed., Academic Press Inc, New York, 1990.
- [56] P.L. Anto, R.J. Anto, H.T. Varghese, C.Y. Panicker, D. Philipe, A.G. Brolof, *J. Raman Spectrosc.* 40 (2009) 1810–1815.
- [57] W.B. Tzeng, K. Narayanan, K.C. Shieh, C.C. Tung, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 428 (1998) 231.
- [58] John. Coates, Interpretation of Infrared Spectra, in: R.A. Meyers (Ed.), *A Practical Approach Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000 pp. 10815–10837.
- [59] H. Tanak, K. Pawlus, M.K. Marchewka, A. Pietraszko, *Spectrochim Acta Part A* 118 (2014) 82.
- [60] N. Sudharsana, G. Subramanian, V. Krishnakumar and R. Nagalakshmi, *Spectrochim Acta Part A* 97 (2012) 798.
- [61] V. Arjunan, Mariusz K. Marchewka, A. Pietraszko, M. Kalaivani, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 97 (2012) 625–638.
- [62] Z. Aloui, V. Ferretti, S. Abid, M. Rzaigui, C. Ben Nasr, *J. Chem. Sci.* 127 (2015) 461-466.
- [63] S. Guidara, H. Feki, Y. Abid, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 133(2014) 856–866.
- [64] G. Singh, I.P. Singh Kapoor, J. Kaur, *J. Therm. Anal. Calorim.* 62 (2000) 305-315.
- [65] M.S. Ahmad, M. Khalid, M.A. Shaheen, M.N. Tahir, M.U. Khan, A.A.C. Braga, H. A, Shad. *J. Phys. Chem. Solids* 115 (2018) 265–276.
- [66] A. Ouasri, M.S.D. Elyoubi, T. Guedira, A. Rhandour, T. Mhiri, A. Daoud, *Spectrochim. Acta Part A* 57 (2001) 2593–2598.

*CHAPITRE IV*

*SYNTHÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE DU COMPOSÉ :  
BIS (CREATININIUM) HEXAFLUOROSTANNATE (IV)*

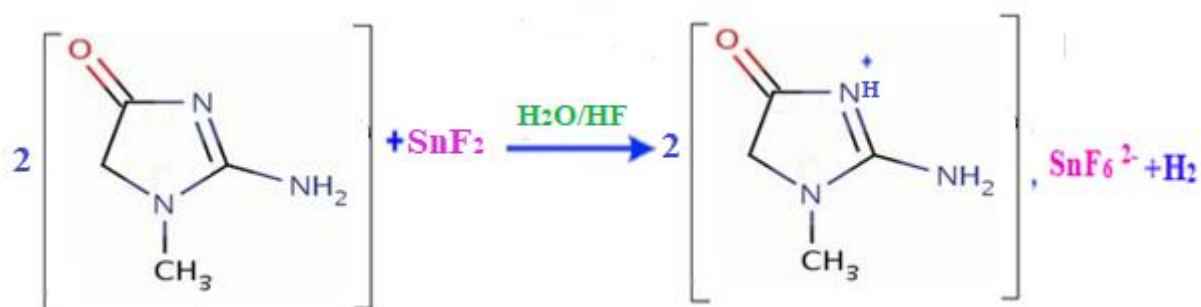
## I. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposerons la préparation, la caractérisation et la description structurale du composé hybride : Bis (creatininium) hexafluorostannate (IV), ce dernier a été caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal. L'étude de réseau de liaisons hydrogène et l'analyse de la surface d'Hirshfeld ont été également réalisés.

### II.1. Synthèse

Le composé hybride Bis (creatininium) hexafluorostannate (IV) a été préparé à partir d'un mélange d'une solution aqueuse de fluorure d'étain anhydre ( $\text{SnF}_2$ ), créatinine et d'acide hydrofluorique (HF). Des cristaux prismatiques transparents ont été obtenus. Ces cristaux ont été isolés sous un microscope optique pour la diffraction des rayons X.

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



L'utilisation de l'acide fluorhydrique laisse prévoir une libération complète des protons ce qui induit par conséquent à une protonation de la matrice organique. Bien que possédant quatre sites susceptibles d'être protoné, la créatinine ne peut ; en réalité, accepter de proton que sur l'atome d'azote du groupement imine. Cela a été démontré par une étude réalisée par *Kotsyubynskyy* et al. [1] ; dans laquelle un calcul par la méthode DFT des énergies de stabilité des différentes formes tautomériques du cation créatininium a montré que la protonation est plus probable sur le site N1 dont l'énergie de stabilité est la plus basse (tableau **IV.1.**)

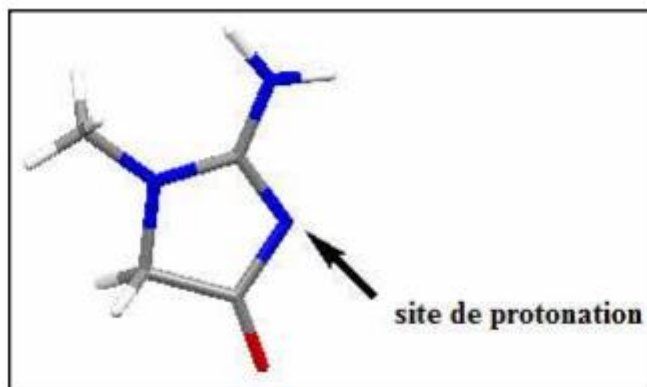


Figure IV.1. Site de protonation de la créatinine

Tableau IV.1. Les énergies de stabilité des formes tautomérique pour le cation créatininium.

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

## II.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

La diffraction des rayons X nous a révélé que le composé étudié cristallise dans le groupe d'espace  $P 21/n$  du système monoclinique avec les paramètres de maille suivants :  $a=6.4646(2) \text{ \AA}$ ,  $b=16.9379(6) \text{ \AA}$ ,  $c=7.3122(3) \text{ \AA}$  avec  $Z=2$ .

### II.2.1. Enregistrement des intensités, Résolution et affinement structurale

La collection des données a été effectuée à température ambiante sur un diffractomètre APEX II (Bruker) utilisant la radiation  $K\alpha$  du Mo ( $\lambda_{\text{Mo } K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire allant de  $3.52$ - $27.47$  en  $\theta$  sur un cristal de dimensions  $(0.42 \times 0.38 \times 0.16) \text{ mm}^3$ .

Sur les 5350 réflexions enregistrées dans le domaine ( $h : -8 \rightarrow 5 / k : -21 \rightarrow 21 / l : -9 \rightarrow 9$ ), seules 1623 réflexions avec  $I > 2 \sigma(I)$  ont été utilisées pour la résolution structurale.

Cette structure cristalline a été résolue à l'aide la chaîne de logiciels, WINGX [2], son affinement final effectuée avec le programme SHELXL 14 [3]. Les illustrations graphiques et

les différentes projections ont été réalisées en utilisant les trois programmes de dessin Ortep-3 [2], Diamond [4] et Mercury [5].

Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur les cartes de Fourier différence et positionné par calcul géométrique et leur facteur d'agitation thermique a été défini comme isotrope tel que  $U_{iso}(H)=1.2U_{eq}(X)$ , X étant l'atome parent auquel est lié l'atome d'hydrogène.

L'affinement final a conduit aux facteurs de reliabilité suivants :

R = 1.88 % et  $R_w = 4.7$  % avec un GOF de 1.11

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons et les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5 (Annexe 2). Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le **tableau IV.2**.

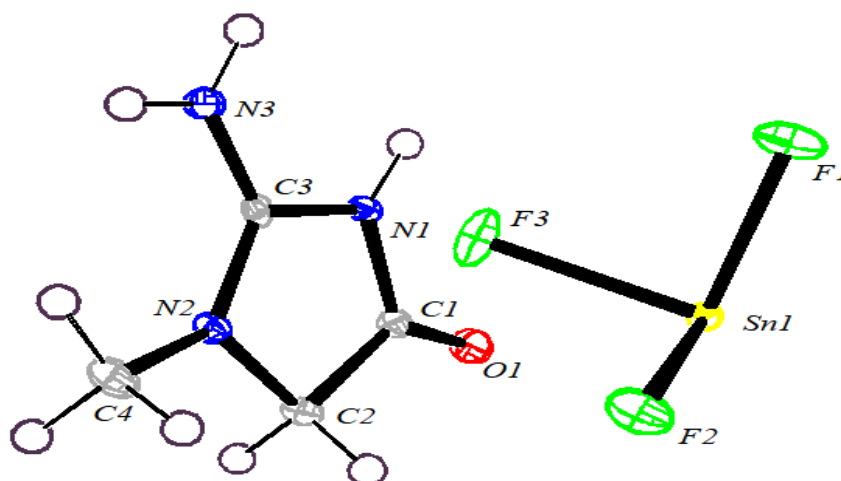
**Tableau IV.2.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	
Formule chimique	$[SnF_6]^{2-} \cdot 2(C_4H_8N_3O)^+$
Masse molaire (g /mol)	460.96
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace, N°	P 21/n ,14
a(Å)	6.4646(2)
b(Å)	16.9379(6)
c(Å)	7.3122(3)
$\beta$ (°)	107.5730(10)
Volume (Å <sup>3</sup> )	763.30(5)
Z	2
dcal (g /cm <sup>3</sup> )	2.006
Radiation	MoK $\alpha$
Longueur d'onde(Å)	0.71073
Facteur d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.756
F (000)	452
Température (K)	100
Dimensions du monocristal (mm <sup>3</sup> )	0.42 x 0.38 x 0.16
Forme	Prismatique

Couleur	Incolore
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	APEXII
Limites de $\theta$ (°)	3.52-27.47
Limites h, k, l	-8 $\rightarrow$ 5, -21 $\rightarrow$ 21, -9 $\rightarrow$ 9
Réflexions mesurées	5350
Réflexions indépendantes	1754
Réflexions $I > 2\sigma(I)$	1623
Affinement : Affinement en $F^2$	
R (%)	1.88
Rw (%)	4,7
GOF	1.11
Nombre de paramètres affinés	107
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	-0.633,0.408

### II.2.2. Description de la structure :

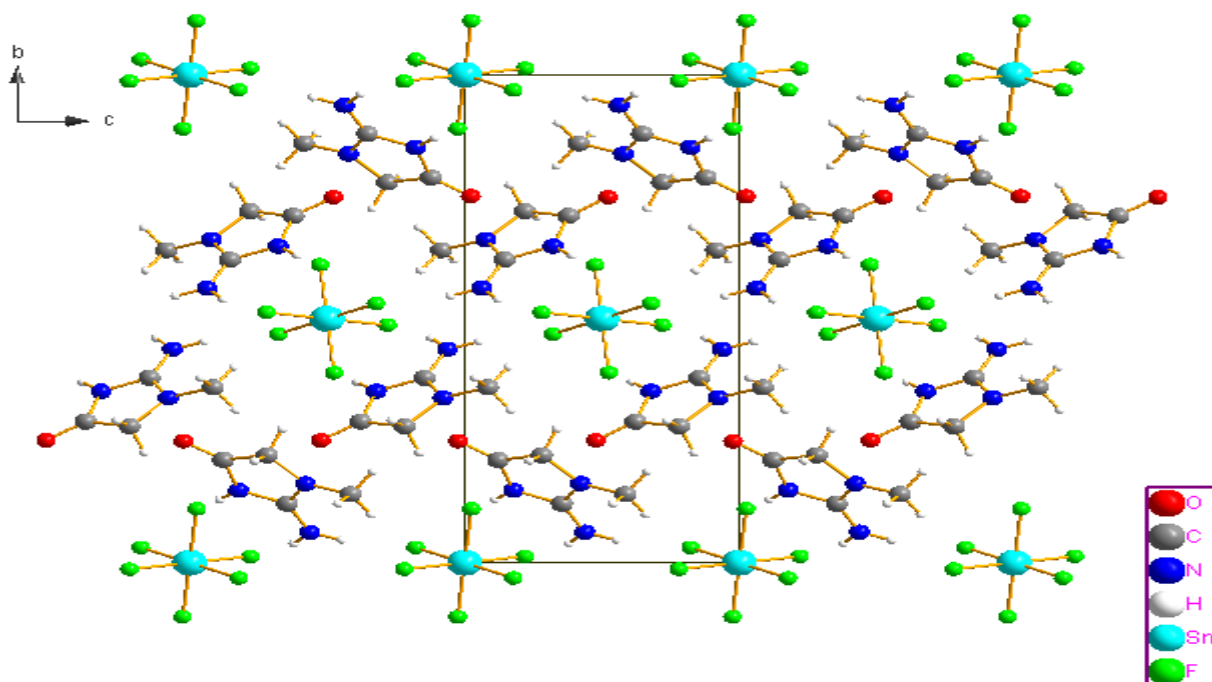
L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a fait dévoiler que ce composé hybride de formule générale  $(2(C_4H_8N_3O)^+ [SnF_6]^{2-})$ , cristallise dans le groupe d'espace P 21/n du système monoclinique avec deux motifs par maille  $Z=2$ . Comme illustré sur (la figure IV.2), l'unité asymétrique comprend la moitié de l'ion inorganique  $[SnCl_6]^{2-}$  et un cation créatininium monoprotoné  $(C_4H_8N_3O)^+$



*Figure IV.2. L'ORTEP de l'unité asymétrique du composé étudié.*

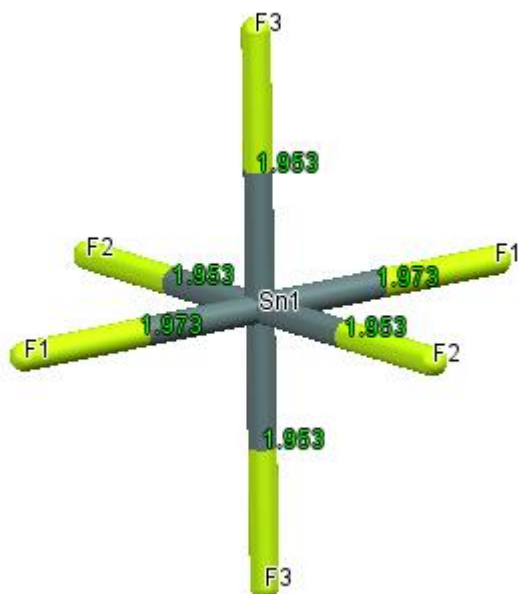
L'édifice cristallin peut être décrit comme une alternance des couches cationiques et anioniques le long de l'axe  $b^*$  comme indique *la figure IV.3*. Ces couches sont liées entre elles via des liaisons hydrogène intermoléculaires qui assurent la cohésion de la structure.

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



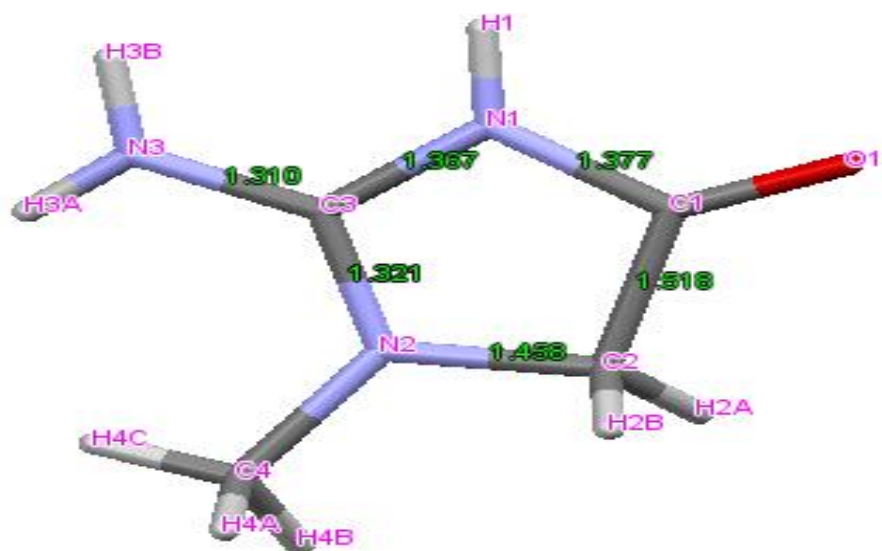
*Figure IV.3. L'empilement cristallin suivant le plan (b, c).*

Dans l'entité anionique de ce composé, L'atome d'étain étant en position spéciale sur le centre d'inversion du groupe d'espace  $P 2_1/n$  entouré par trois atomes de chlore en position générale et trois autres engendrés par la symétrie formant un octaèdre  $(\text{SnCl}_6)^{2-}$  quasi-régulier (*Figure IV.4*), Les distances Sn-F varient entre 1,95 et 1,97 Å et les angles F-Sn-F sont compris dans l'intervalle [88.48-90.93°]. Ces paramètres géométriques sont en accord avec celles observées dans des composés similaires [6-8]. Ces données sont résumées dans le tableau 3 et 4 (annexe 2).

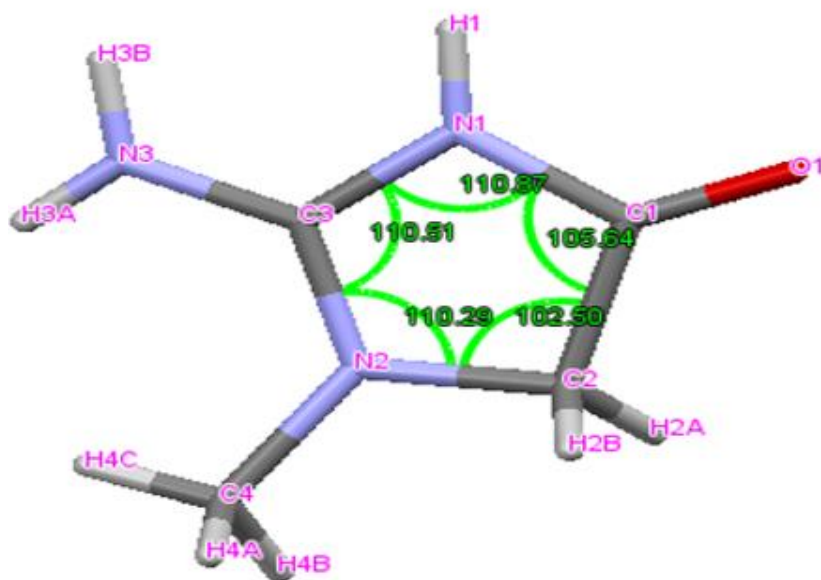


**Figure IV.4.** Géométrie, distances dans l'entité anionique.

L'entité cationique (créatininium) est une matrice organique monoprotinée, cette protonation au niveau du groupe imino N1, cela se traduit par une augmentation de l'angle  $C3-N1-C1 = 110.86(15)^\circ$  et la diminution de liaison interatomiques  $N1-C3=1.367(2) \text{ \AA}$  de la créatininium par rapport aux valeurs correspondantes trouvées dans la molécule de créatinine neutre [9], Les distances et les angles de liaison de composé étudié sont comparables à ceux observé dans des composés similaires contenant le cation créatininium comme Créatininium Perchlorate [10], créatininium benzoate [11], Créatininium dipicolinate monohydrate [12] (Figure IV.5, tableau IV.3)



(a)



(b)

**Figure IV.5.** Distances inter atomiques (a) en Å et (b) angles de liaisons dans le cation du composé étudié.

**Tableau IV.3.** Comparaison des distances et angles de liaisons dans le cation du composé étudié avec les composés similaires.

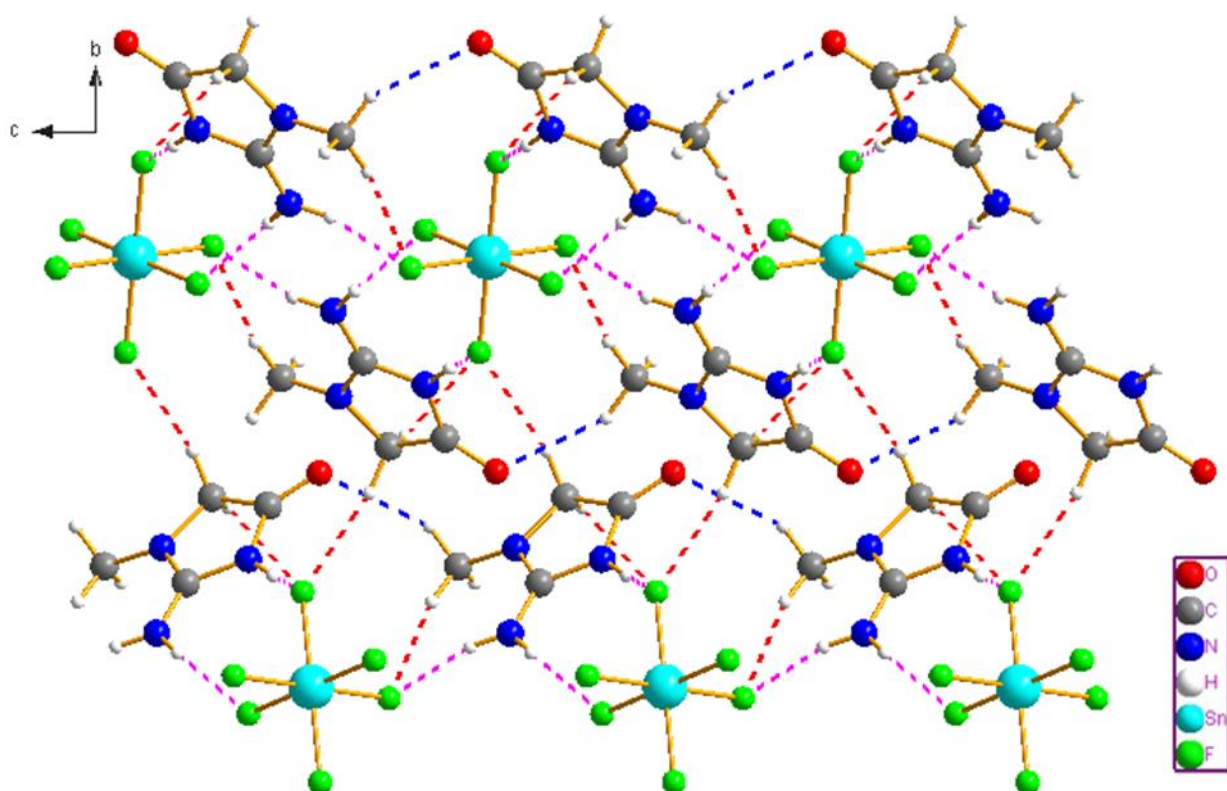
<i>Liaisons Å</i>	<i>Bis (Créatininium) Hexafluorostannate (Présent travail)</i>	<i>Structure cristalline de la créatinine [9]</i>	<i>Créatininium Perchlorate [10]</i>	<i>Créatininium benzoate [11]</i>	<i>Créatininium dipicolinate monohydrate [12]</i>
O1—C1	1.207(2)	1.22	1.197(5)	1.2068(16)	1.201(2)
C1—N1	1.377(2)	1.37	1.389(4)	1.3732	1.381(2)
C1—C2	1.519(2)	1.47	1.497(6)	1.508	1.507(3)
<b>N1—C3</b>	<b>1.367(2)</b>	<b>1.40</b>	<b>1,361(4)</b>	<b>1.3590</b>	<b>1.368(2)</b>
C3—N3	1.310(2)	1.30	1,305(4)	1.3103(16)	1.300(2)
C3—N2	1.321(2)	1.34	1.312(4)	1.3202	1.319(2)
N2—C2	1.458(2)	1.40	1.460(4)	1.4494	1.451(2)
N2—C4	1.460(2)	1.46	1.455 (5)	1.4477(17)	1.457(3)
<b>Angles (°)</b>					
N1—C1—C2	105.64(15)	107	104.6(3)	105.85	105.70(15)
<b>C3—N1—C1</b>	<b>110.86(15)</b>	<b>107</b>	<b>111.4(3)</b>	<b>110.52</b>	<b>110.76(15)</b>
N2—C3—N1	110.52(16)	112	110.03(3)	110.91	110.04(16)
C3—N2—C2	110.31(15)	107	110.0(3)	109.89	110.75(14)
N2—C2—C1	102.49(14)	107	103.6(3)	102.83	102.75(15)

### II.3. Etude des Liaisons hydrogènes

La structure cristalline du composé Bis (creatininium) hexafluorostannate (IV) est construite sur la base des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N-H...F, C-H...O, C-H...F, qui assurent la cohésion de cet édifice cristallin, dont les caractéristiques sont données dans **tableau IV.4** et qui sont représentées sur la **figure IV.6**.

**Tableau IV.4.** Les paramètres des liaisons hydrogènes de composé étudié

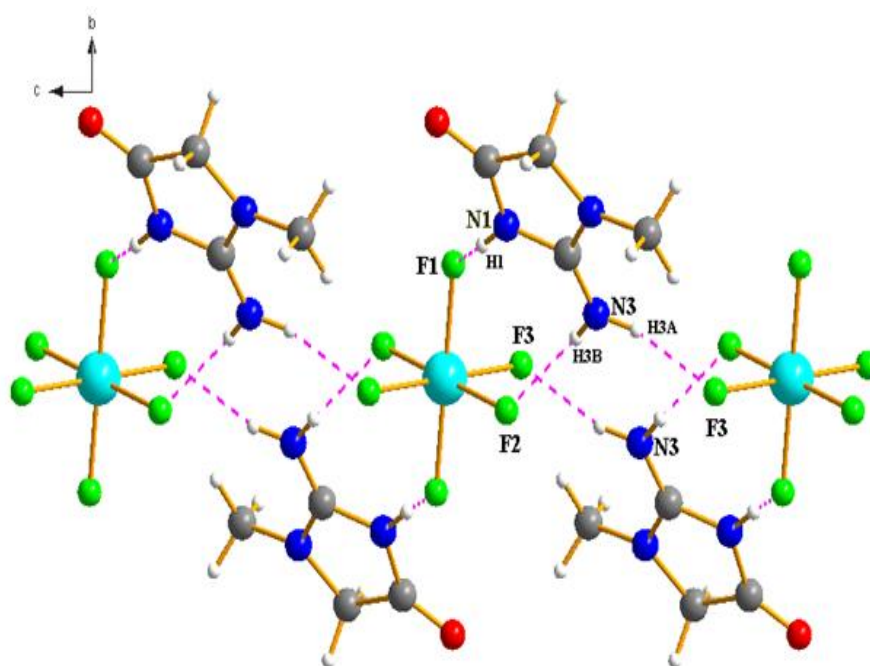
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	Symétrie
N1-H1... F1	0.88	1.89	2.7347(19)	159.3	1-x, -y, -z
N3- H3A... F3	0.88	1.92	2.784(2)	165.8	1-x, -y, 1-z
N3- H3B... F2	0.88	1.96	2.763(2)	150.5	1+x, y, z
C4 -H4B ...O1	0.98	2.47	3.363(2)	152	x, y, 1+z
C4 -H4C ...F3	0.98	2.51	3.476(2)	166.8	1-x, -y, 1-z
C2 -H2A ...F1	0.99	2.36	3.330(2)	167.7	1/2-x, 1/2+y, 1/2-z
C2 -H2B ...F1	0.99	2.56	3.392(2)	141.2	-x, -y, -z



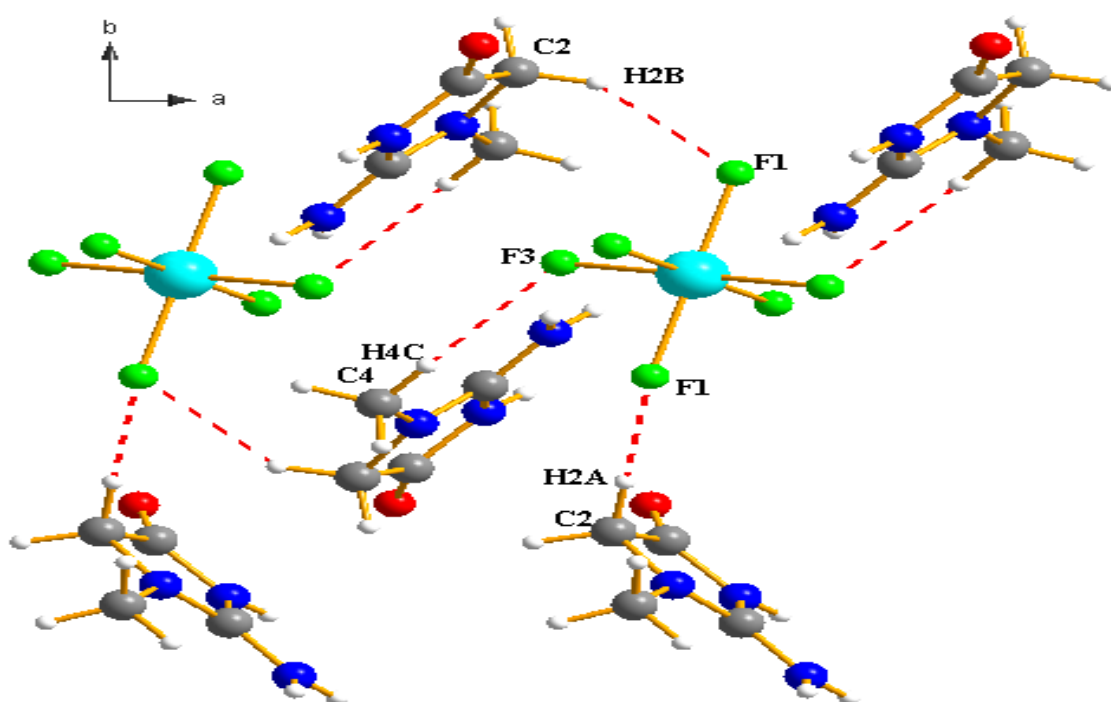
*Figure IV.6.* Réseau de liaisons hydrogène dans le composé étudié.

La jonction entre l'entité cationique et anionique est assurée par six liaisons hydrogène. On note la présence de trios interactions hydrogène de type N-H...F, elles sont établies par les atomes azote N 1, N3 du cation créatininium et les atomes fluores (F1, F2, F3) de l'entité anionique. On remarque que l'atome N3 est engagé dans deux liaisons hydrogènes alors que l'atome N1 participe à une seule liaison ; les interactions intermoléculaires N3- H3A... F3, N3- H3B... F2 sont bâties avec le même anion et l'interaction N1-H1... F1 s'est établie avec un autre anion (*figure IV.7*).

D'autre part, Pour les trois autres interactions hydrogènes de type C-H...F, Le cation créatininium engage via les atomes C2 et C4 qui agissent comme donneurs avec les deux atomes du chlore F1 et F3 d'anions l'hexachlorostannate ( $\text{SnCl}_6^{2-}$ ) comme accepteurs (*figure IV.8*).

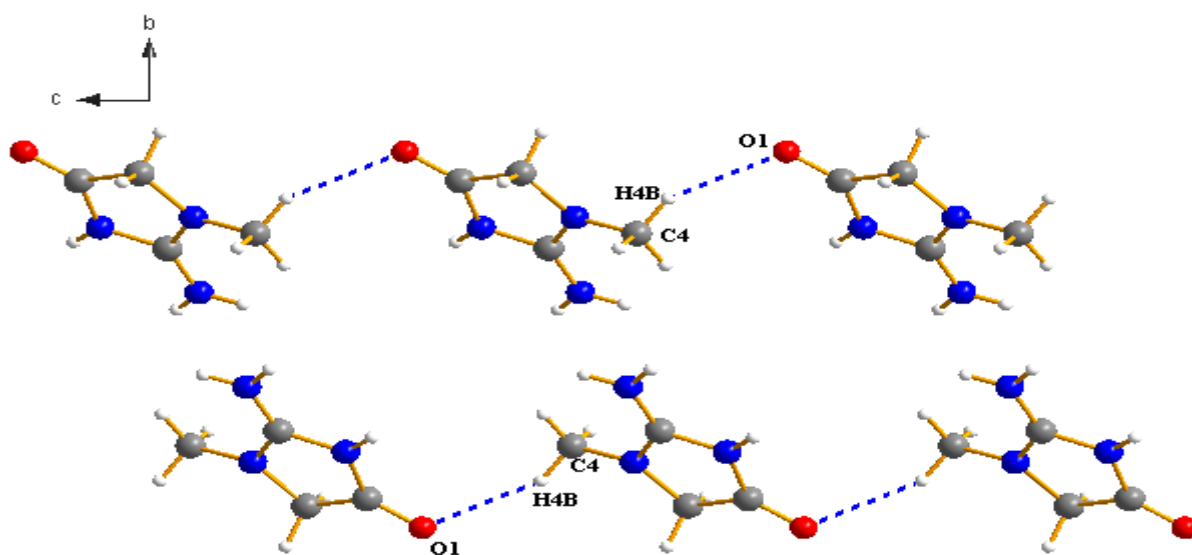


*Figure IV.7. Liaisons hydrogènes de type N-H...F.*



*Figure IV.8. Liaisons hydrogènes de type C-H...F*

Pour le type de liaisons cation-cation, on a une seule interaction intermoléculaire de type C-H...O, le cation joue le rôle d'un donneur via l'atome C4 et le rôle d'accepteur par l'atome d'oxygène O1 avec un autre cation (*figure IV.9*).



*Figure IV.9. Liaisons hydrogène de type C-H...O.*

## II.4. Graphe de modèle des liaisons hydrogène

Pour mieux appréhender l'organisation des différentes entités de cette structure cristalline à travers les liaisons hydrogène, la théorie des graphes [13] a été employée. Les graphes représentant les liaisons hydrogène présentes dans cette structure ont été générés grâce au programme Diamond [14].

Les atomes de fluor jouent un rôle de médiateur en participant aux interactions intermoléculaires en tant qu'accepteurs. L'association de ces liaisons forme des cycles  $R^4(12)$ ,  $R^2(8)$ ,  $R^1_2(7)$  et  $R^4_4(16)$ , des chaînes finie  $D^1_1(2)$   $D^2_2(5)$  et chaînes infinie  $C^2_2(8)$   $C^1_2(6)$ , assurant la liaison entre les entités cationiques et les anions fluorure le long des axes cristallographiques (Figure IV. 10. 11.13).

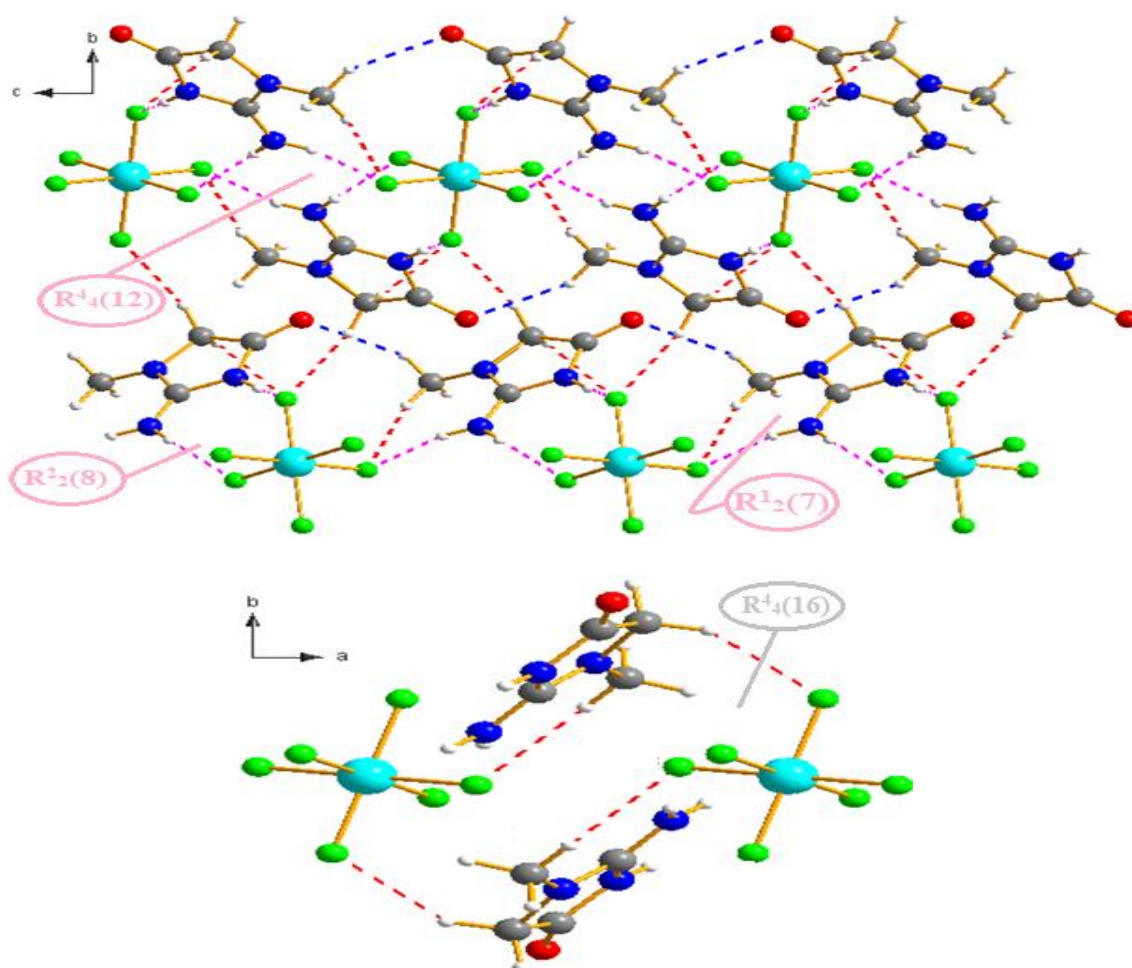


Figure IV. 10 : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le complexe

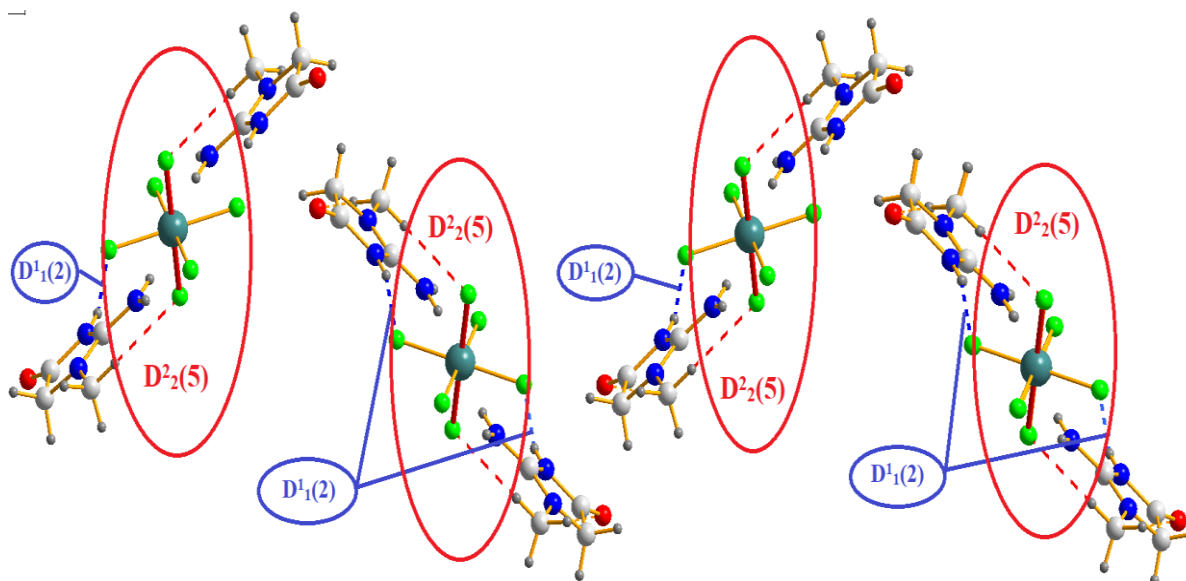


Figure IV. 11 : Enchainement des liaisons hydrogène de type N-H...F et C-H...F

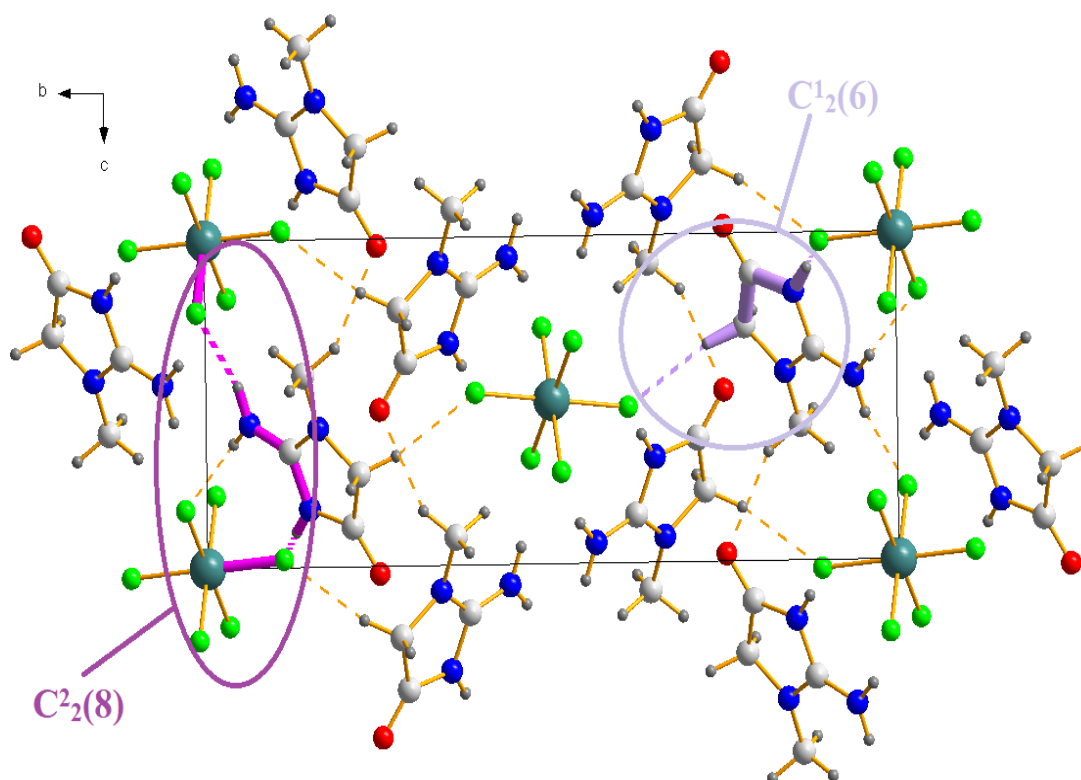


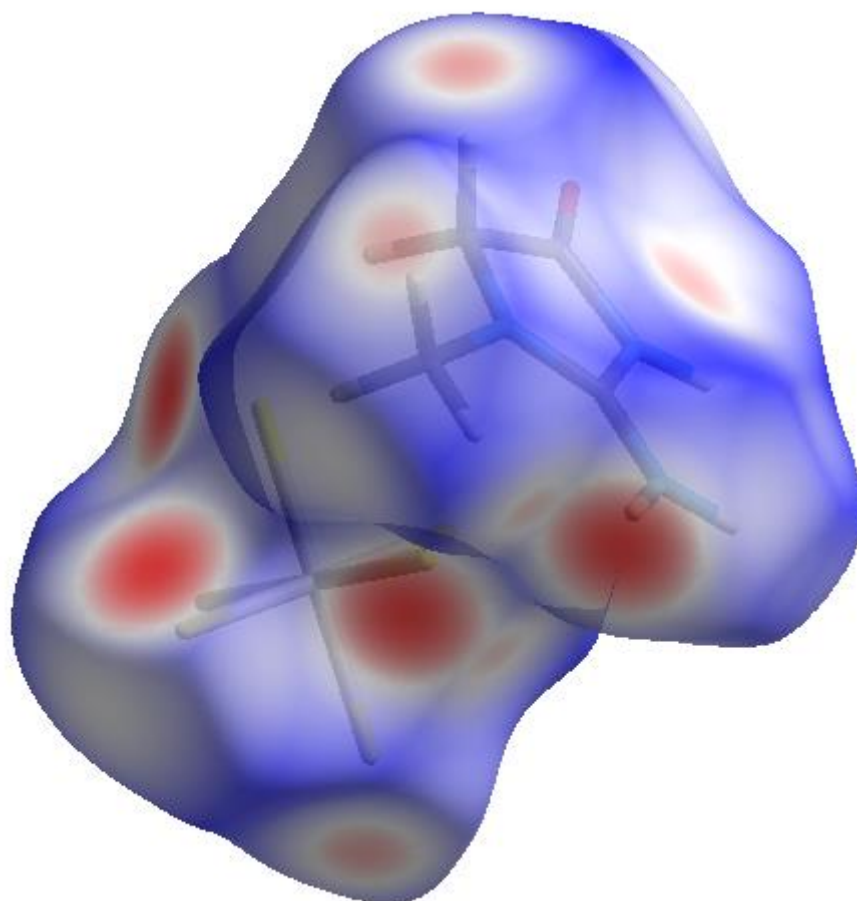
Figure IV. 12 : Liaison hydrogène de type : N-H...F, C-H...F

## II.5. Analyse de surface Hirshfeld

Pour avoir un aperçu sur la présence de liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires dans la structure cristalline du composé étudié, nous avons utilisé la surface

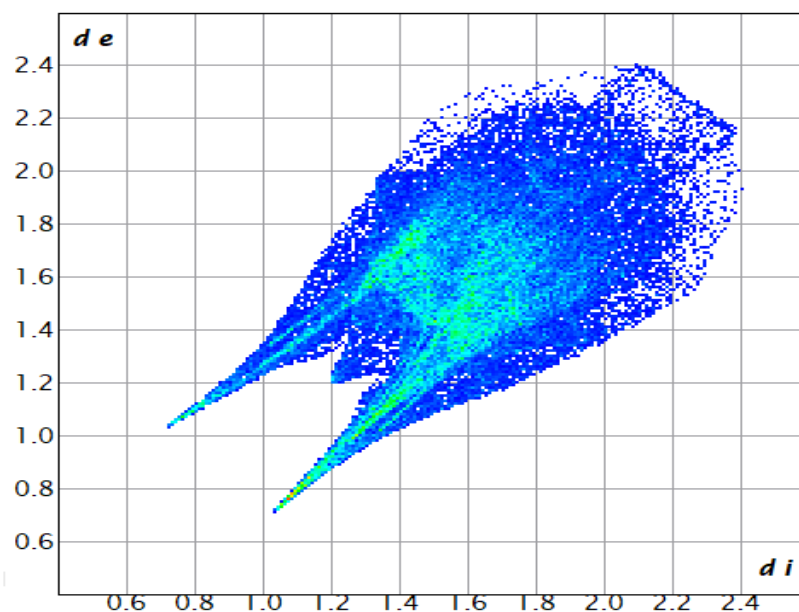
Hirshfeld et ses empreintes digitales bidimensionnelles qui sont calculés à l'aide du programme Crystal Explorer 3.1 [15].

La surface Hirshfeld en mode  $d_{norm}$  est illustrée dans la **figure IV.13**. Les taches rouges conviennent aux contacts rapprochés H...F/F...H et H...O/O...H qui sont dus aux liaisons hydrogène N-H...F, C-H...O.



**Figure IV.13.** La Surface de Hirshfeld en mode  $d_{norm}$  du composé étudié.

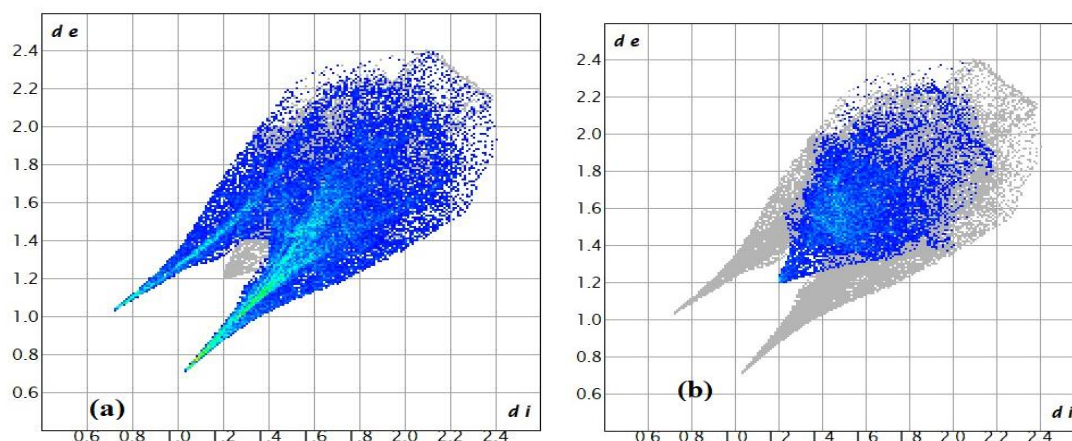
La **Figure IV.14** représente l'empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts participant à la surface Hirshfeld représentée en mode  $d_{norm}$ .

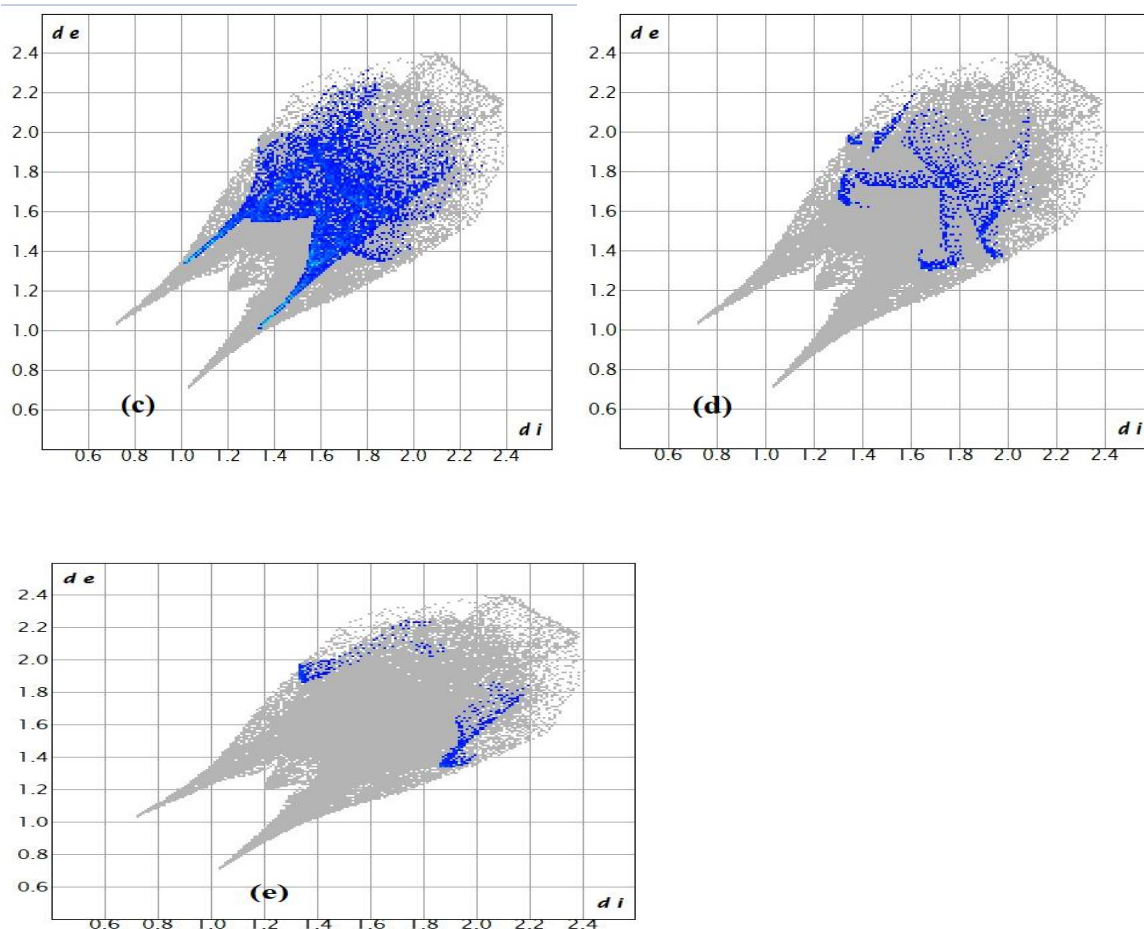


**Figure IV.14.** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé étudié.

Les contacts H...F/F...H (Fig. IV.15 a) possèdent la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale avec un pourcentage de 55.6%, aussi les contacts H...H (Fig. IV.15b) et O...H/H...O (Fig. IV.15 c) représentent une participation importante de la totalité de tous les contacts intermoléculaires de l'ordre de 19.8% et 12.7%, respectivement.

La décomposition de l'empreinte digitale bidimensionnelle montre aussi d'autres contacts tels que : N...H/H...N (2.2 %) (Fig. IV.15 d) et H...C/C...H (0.9 %) (Fig. IV.15 e).





**Figure IV.15.** Empreintes digitales bidimensionnelles (a-e).

## II.6. Conclusion

Au sein de ce chapitre, nous avons présenté la synthèse par voie douce un nouveau composé hybride : le Bis(creatininium) hexafluorostannate (IV) de formule  $2(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_3\text{O})^+ [\text{SnF}_6]^{-2}$ . Il cristallise dans le groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{n}$  du système monoclinique avec deux unités par maille. L'unité asymétrique est formée d'une entité cationique monoprotinée, qui est la créatininium  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_3\text{O})^+$  et la moitié de l'entité anionique hexafluorostannate (IV). La cohésion cristalline est assurée par la présence des liaisons hydrogènes intermoléculaires de type N-H...F, C-H...O, C-H...F.

## ***Références***

- [1] D. Kotsyubynskyy, S. Molchanov, A. Gryff-Keller, *Pol. J. Chem.* 78 (2004) 239–248.
- [2] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 849-854.
- [3] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* C71 (2015) 3–8.
- [4] K. Brandenburg, (2015), Diamond Version 4.0. 3. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [5] C. Macrae, F. Bruno, I. J. Chisholm, J. A. Edgington, P. R. McCabe, P. Pidcock, E. Rodriguez-Monge, L. Taylor, R. V.D. Streek, J. P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* 41 (2008) 466 – 470
- [6] M. Cortijo, V. Bulicanu, K.S. Pedersen, M. Rouzieres, J. Bendix, R. Clerac, E.A. Hillard, *Eur. J. Inorg. Chem* (2018) 320–325.
- [7] S. Bouacida, H. Merazig, A. Beghidja, C. Beghidja, *Acta Crystallogr., Sect.E*, **61** (2005) m577
- [8] Yu.V. Kokunov, Yu.E. Gorbunova, G.A. Razgonyaeva, *Russ.J. Inorg.Chem*, **52** (2007) 158–164.
- [9] S. Du Pre, H. Mendel, *Acta Cryst.* 8 (1955) 311.
- [10] A. Messai, A. Direm, N. Benali-Cherif, D. Luneau, E. Jeanneau, *Acta Cryst.* (2009). E65, o460.
- [11] S. Asath Bahadur, S. Sivapragasam, R. Sayee Kannanb, B. Sridhar, *Acta Cryst.* E63 (2007) o1714-o1716.
- [12] A. Moghimi, M. A. Sharif, H. Aghabozorg, *Acta Cryst.* E60 (2004) o1790-o1792.
- [13] Bernstein, J., Davis, R. E., *Graph Set Analysis of Hydrogen-Bond Motifs*. In: *Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies*. (Eds. J. A. K. Howard et al.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1999, pp. 275-290.
- [14] Putz, H., Brandenburg, K., *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact, *J. Appl. Cryst.*, 1999, 32, 1028-1029.
- [15] SK Wolff, DJ Grimwood, JJ McKinnon, D. Jayatilaka, MA Spackman, *Crystal Explorer*, Université d'Australie occidentale, Perth, Australie, 2007, version 1.5.

*CHAPITRE V*

*SYNTHÈSE, ÉTUDE STRUCTURALE DU COMPOSÉ :*

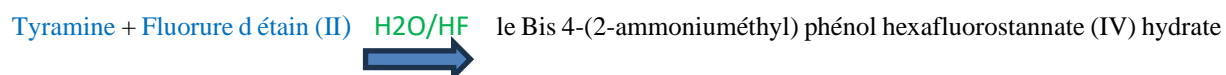
*LE BIS 4-(2-AMMONIUMÉTHYL) PHÉNOL  
HEXAFLUOROSTANNATE (IV) HYDRATE*

## I. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation structurale, menée par l'étude de réseau de liaisons hydrogène et l'analyse de la surface d'Hirshfeld, du composé hybride le Bis 4-(2-ammoniuméthyl) phénol hexafluorostannate (IV) hydrate.

### II.1. Synthèse

Ce composé a été préparé à partir d'une solution aqueuse de fluorure d'étain (II) ( $\text{SnF}_2$ ), de tyramine (4-(2-aminoéthyl) phénol) et quelques gouttes de l'acide fluorhydrique. Après évaporation lente à température ambiante, des cristaux transparents sous forme de plaquettes, ont été obtenus. Ces cristaux ont été isolés sous un microscope optique pour la diffraction des rayons X. Le schéma réactionnel est présenté ci-dessous :



### III.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

Le composé étudié cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/C$  du système monoclinique avec les paramètres de maille suivants :  $a = 7.5294(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 23.3824(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.5388(7) \text{ \AA}$  et  $\beta = 93.190(2)^\circ$  avec  $Z = 4$ .

#### III.2.1. Enregistrement des intensités, Résolution et affinement structurale

Les intensités diffractées par un monocristal de dimension  $(0.53 \times 0.35 \times 0.06) \text{ mm}^3$  ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Bruker Apex II, utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  de Molybdène avec ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire allant de  $\theta_{\text{min}} = 3.156^\circ$  à  $\theta_{\text{max}} = 27.484^\circ$ . Les conditions d'enregistrement et les paramètres de la maille sont consignés dans le **tableau V.1**.

La structure cristalline a été résolue à l'aide du programme WINGX [1]. Son affinement final, effectué avec le programme SHELXL14 [2], en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes, conduit aux facteurs de fiabilité non pondéré  $R = 3.04\%$  et pondéré  $R_w = 6.23\%$

avec un GOF de 1.21. Les illustrations graphiques et les différentes projections ont été réalisées en utilisant les programmes de dessin Ortep-3 [1], Diamond [3] et Mercury [4]. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques, les distances et angles de liaisons de tous les atomes sont consignés dans les tableaux (1, 2, 3 et 4) (Annexe 3).

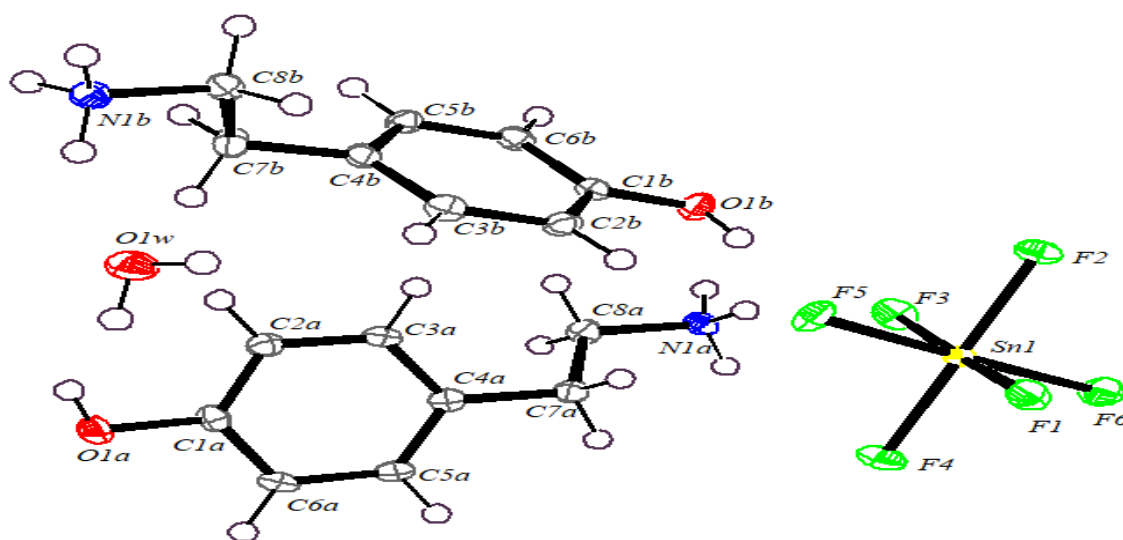
Tableau V.1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	
Formule chimique	[SnF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> , 2(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NO) <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O
Masse molaire (g/mol)	527.08
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace, N°	P 2 <sub>1</sub> /c, 14
a(Å)	7.5294(5)
b(Å)	23.3824(15)
c(Å)	11.5388(7)
β (°)	93.190(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2028.3(2)
Z	4
dcal (g/cm <sup>3</sup> )	1.726
Radiation	MoKα
Longueur d'onde(Å)	0.71073
Facteur d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.332
F (000)	1056
Température (K)	100
Dimensions du monocristal (mm <sup>3</sup> )	0.53×0.35×0.06
Forme	Plaquettes
Couleur	Incolore
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	APEX II
Limites de θ (°)	3.156- 27.484
Limites h, k, l	-9→ 9, -30→ 30, -14 → 14
Réflexions mesurées	27959
Réflexions indépendantes	4639
Réflexions I>2σ(I)	4358

Affinement : Affinement en $F^2$	
R (%)	3.04
Rw (%)	6.23
GOF	1.21
Nombre de paramètres affinés	263
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	0.453, -0.551

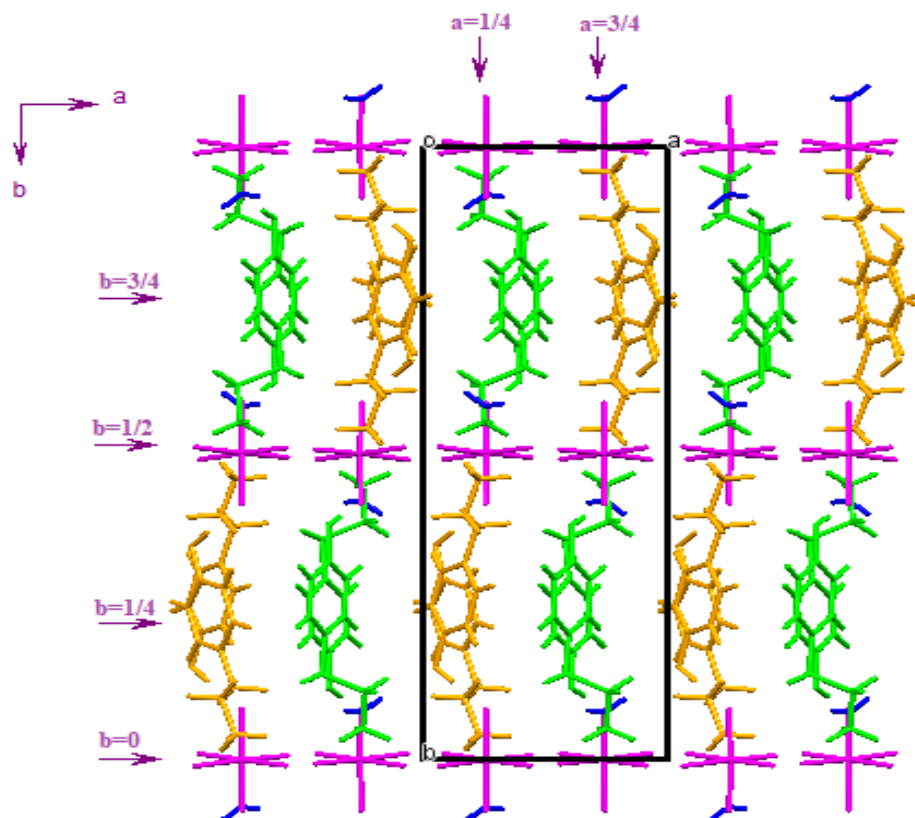
### III.2.2. Description structurale :

La technique de la diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la structure moléculaire du composé Bis 4-(2-ammoniuméthyl) phénol hexafluorostannate (IV) hydrate. Ce dernier cristallise dans le groupe d'espace  $P 2_1/c$  de système monoclinique. La représentation ORTEP de l'unité asymétrique (*figure V.1*) contient deux cations tyraminium (A, B) cristallographiquement indépendantes, un anion minéral  $\text{SnF}_6$ , et une molécule d'eau. Ces entités interagissent les unes avec les autres via des liaisons hydrogènes intermoléculaires assurant la cohésion du cristal.



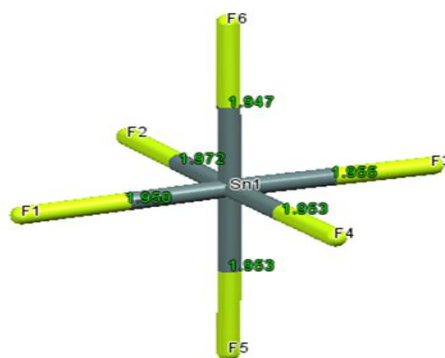
*Figure V.1 : Otrep de l'unité asymétrique du composé étudié.*

La structure cristalline peut être décrite comme une alternance de couches anioniques à ( $b=0$  et  $b=1/2$ ) et de couches cationiques à ( $b=1/4$  et  $b=3/4$ ) parallèlement au plan ( $a, c$ ). Les molécules d'eau se trouvent entre ces couches à ( $a=1/4$  et  $a=3/4$ ) (figure V. 2).



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

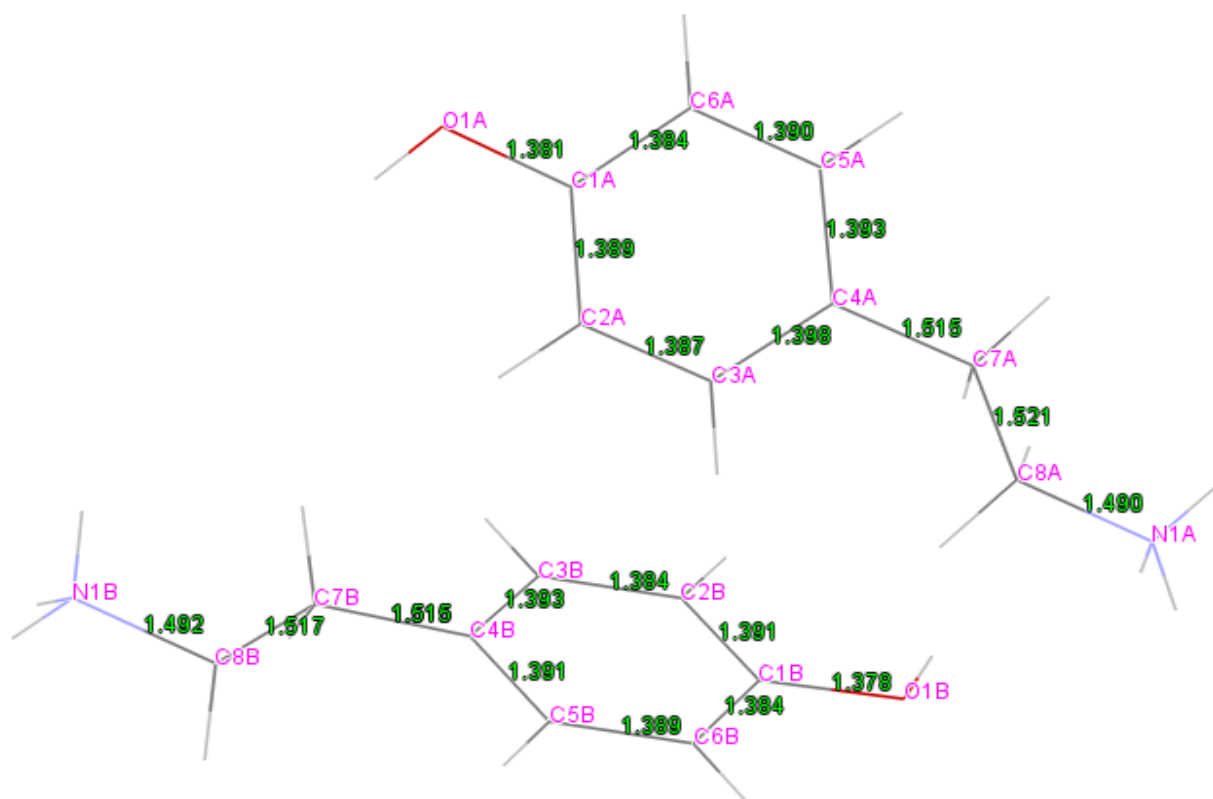
La partie anionique de ce composé est formée par le complexe minéral (hexafluorostannate)  $\text{SnF}_6$ . L'atome d'étain occupe une position générale du groupe d'espace  $P2_1/c$  contrairement aux mêmes types de composés étudiés dans ce travail où l'étain occupe des positions spéciale. Il est coordonné par six atomes de fluor en position générale formant un octaèdre légèrement déformé, avec des longueurs de liaisons Sn-F comprises entre 1.9469(16) et 1.9720(15) Å (*figure V. 3*) et des angles de liaisons F-Sn-F consignés dans les tableaux 3,4 (Annexe 3).



*Figure V.3. Géométrie, distances dans l'entité anionique.*

Les cations tyrammonium (A et B) peuvent être décrites comme constituées de deux parties presque planes : une partie phénol et une chaîne latérale éthylammonium entièrement étendue, l'analyse géométrique dans la partie des cycles phénols révèle que les distances moyennes C-C et la distance C-O sont respectivement de (C-C : A= 1,390 Å, B = 1,388 Å) et de (C1A -O1A=1.381(3) Å, O1B- C1B=1.378(3)) Å, (*figure V. 4*), ces valeurs ne sont pas significativement différentes de celles trouvées dans L-tyrosine (1,390 et 1,369 Å) [5], L-tyrosine hydrochloride(1,391 et 1,374 Å ) [6], DL-tyrosine(1,393 et 1,371Å)[7], Tyramine hydrochloride(1,388et1,361Å) [8], (1,387et1,363 Å) [9], Bis(tyrammonium) sulfate dihydrate: (1,386et1,371 Å) [10], Tyraminium dihydrogenphosphate (1.391 et 1.372 Å) [11].

Les distances C-C dans la chaîne latérale éthylammonium, c'est-à-dire C4A-C7A= 1.515(3)Å et C7A-C8A= 1.521(3) Å (molécule A) et C4B-C7B= 1.515(3)Å et C7B-C8B =1.517(3)Å (molécule B) sont légèrement plus courtes que la valeur standard de 1,542 Å [12]. Un tel raccourcissement a également été constaté dans des composés similaires étudiés par Carlström et al [13]. Les longueurs des liaisons C8-N (1.490 (molécule A) et 1.492 (molécule B) concordent bien avec celle de liaison C- NH<sub>3</sub><sup>+</sup> standard de 1,505 Å [14]. Les distances et angles de liaison sont donnés dans les tableaux 3, 4 (annexe 3).



*Figure V. 4. Distances inter atomiques en Å dans les cations du composé étudié.*

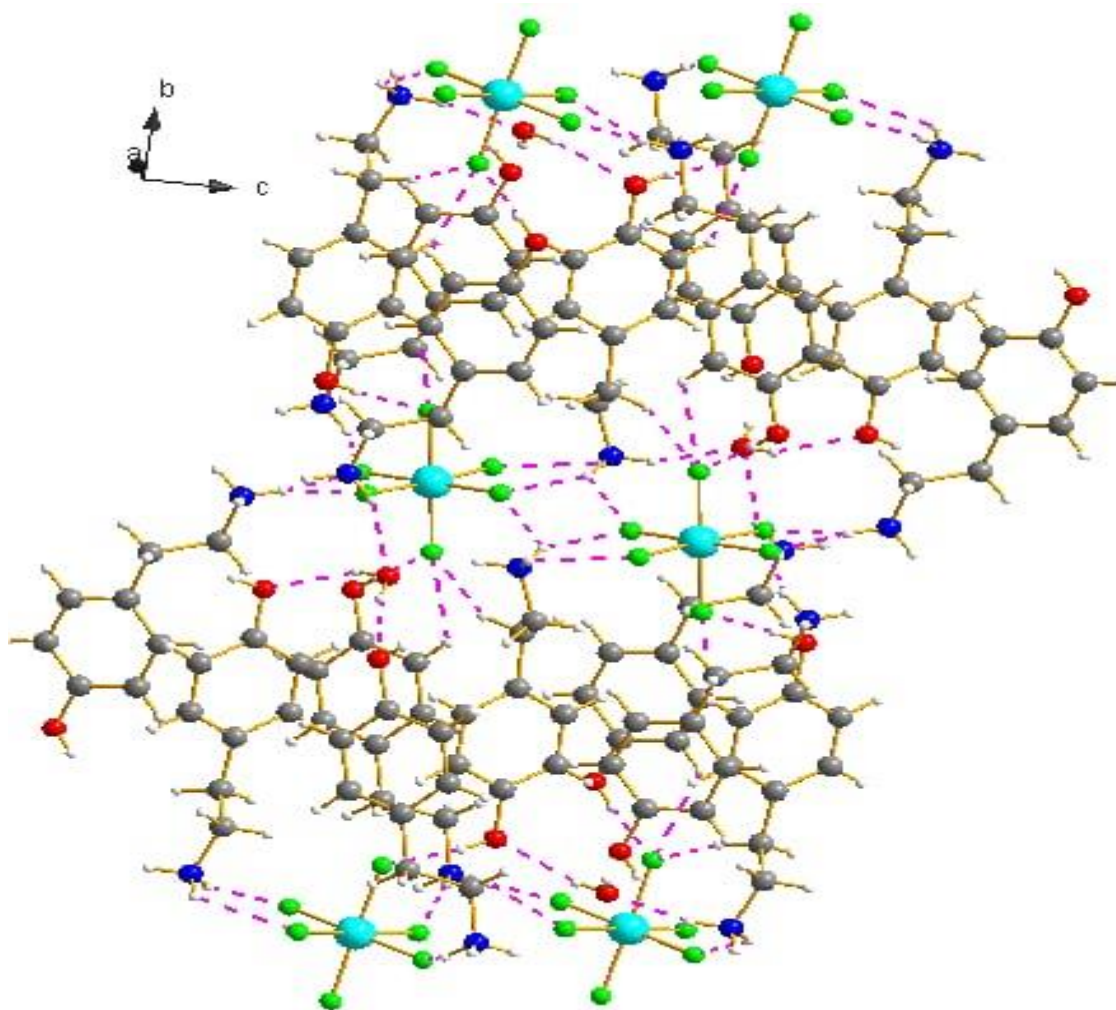
Selon une étude réalisée par *Briggs et al* (2012), les cations tyrammonium adoptent deux conformations différentes de la chaîne latérale, l'une où le squelette aliphatique éthylammonium est étendu et l'autre où il se replie vers le cycle aryle. Ces deux conformations différentes peuvent être largement définies par l'angle de torsion C1—C7—C8—N1 [15], comme illustré dans la (*figure V. 5*). Dans le composé étudié., les cations tyrammonium ont une conformation étendue : l'angle de torsion  $\theta$  [C4A-C7A-C8A-N1A] est de  $178,18^\circ$  et [C4B-C7B-C8B-N1B] est de  $-162,82^\circ$ . Cette conformation étendue a également été observée dans Tyramine hydrochloride ( $\theta = 179,7^\circ$ ) [8], Tyramine - 1-thyminylacetic acid ( $\theta = 178,7^\circ$ ) [16], 3-Indole-acetic acid tyramine ( $\theta = -173.7(2)^\circ$ ) [17].



**Figure V.5 :** Deux conformations différentes sont trouvées pour le cation tyrammonium. A gauche se trouve la conformation étendue, et à droite se trouve la variante pliée [15].

### III.3. Les liaisons hydrogène :

Dans le composé Bis 4-(2-ammoniuméthyl) phénol hexafluorostannate (IV) hydrate, l'étude cristallographique nous a permis de mettre en évidence la très grande richesse de la liaison hydrogène dans ce système tridimensionnel d'interaction entre les cations, les anions et les molécules d'eau. La jonction entre les différentes entités est assurée par des interactions intermoléculaires de type : cation-anion, cation-eau, eau-cation, eau-anion. **La figure V. 6** montre clairement la complexité du réseau de liaisons hydrogène qui assure la cohésion de l'édifice cristallin.



*Figure V.6. Réseau de liaisons hydrogène dans le composé étudié.*

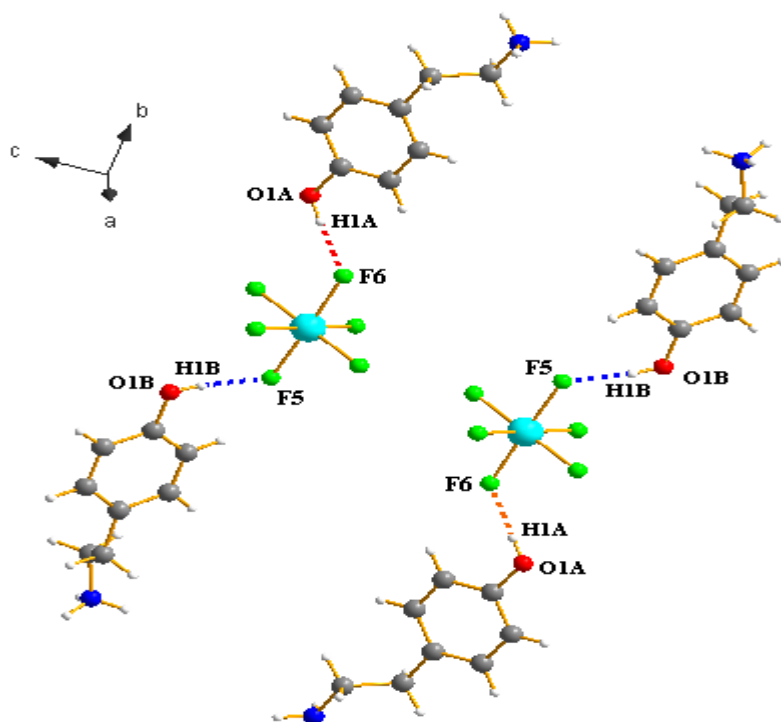
### **III.3.1. Liaisons cation-anion**

La jonction entre l'entité cationique et anionique est assurée par 13 liaisons hydrogène de types O-H...F, F et C-H...F, N-H...F. Ces liaisons hydrogène assurent la cohésion du cristal. Les valeurs numériques de ces interactions sont consignées dans le tableau V. 2.

**Tableau V. 2** : liaisons hydrogène cation-anion

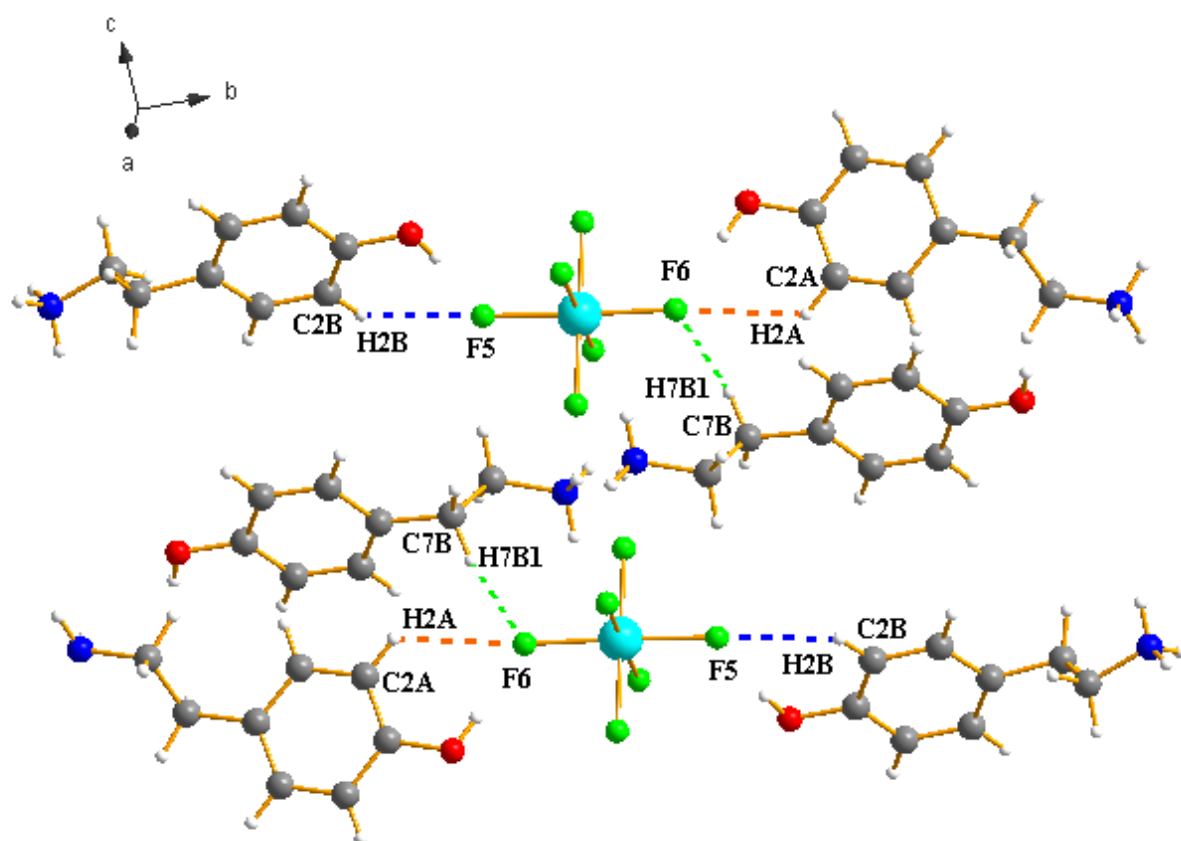
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	Symétrie
O1A- H1A... F6	0.8400	1.8100	2.655(3)	178.000	1-x, 1/2+y, 1/2-z
O1B-H1B...F5	0.8400	1.8200	2.659(2)	172.500	x, y, z
C2A-H2A...F6	0.9500	2.6200	3.259(3)	125.300	1-x, 1/2+y, 1/2-z
C2B- H2B...F5	0.9500	2.4600	3.155(3)	129.700	x, y, z
C7B- H7B1...F6	0.9900	2.6300	3.502(3)	146.400	1-x, 1/2+y, 1/2-z
N1A- H1A1...F3	0.9100	1.9600	2.786(3)	149.400	x, y, z
N1A- H1A2...F3	0.9100	2.5600	3.101(3)	119.000	1-x, -y, 1-z
N1A- H1A2 ... F2	0.9100	1.8900	2.790(3)	168.000	1-x, -y, 1-z
N1A- H1A3 ... F2	0.9100	2.0700	2.790(3)	135.200	1+x, y, z
N1B- H1B1... F4	0.9100	2.2200	2.819(3)	123.000	1-x, 1/2+y, 1/2-z
N1B- H1B1...F4	0.9100	2.0400	2.839(3)	146.300	x, 1/2-y, 1/2+z
N1B- H1B2... F1	0.9100	1.9200	2.785(3)	158.500	-x, 1/2+y, 1/2-z
N1B- H1B2...F1	0.9100	2.3900	2.920(3)	117.100	x, 1/2-y, 1/2+z

Les entités cationiques (A et B) forment deux liaisons hydrogène avec le complexe  $\text{SnCl}_6^{2-}$  de type O1A-H1A...F6, O1B-H1B...F5, où les atomes d'oxygène O2A, O7B des cations (A et B) agit comme atome donneur, et F5, F6 de l'ion hexachlorostannate comme accepteur (figure V. 7).



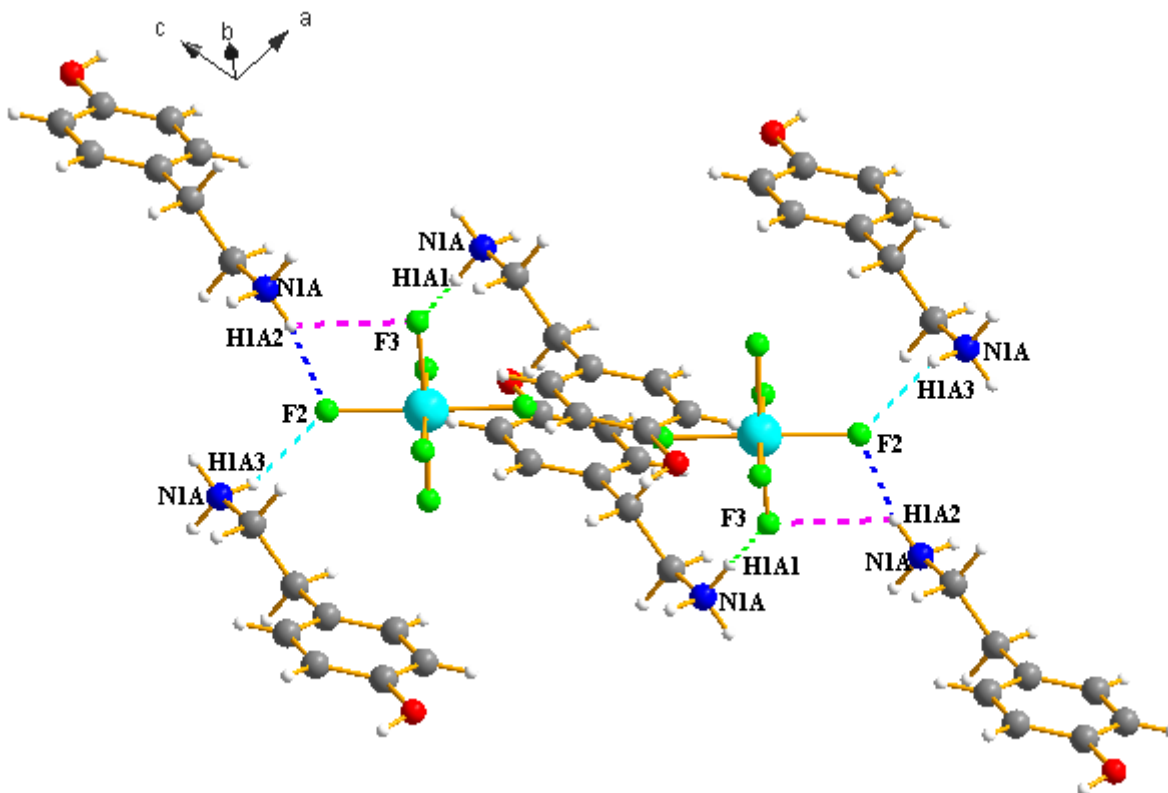
*Figure V.7. Interaction cation -anion de type O-H...F*

Dans cette structure trois interactions intermoléculaires cation- anion de type C-H...F ont été observées, une interaction C2A-H2A ...F6 entre le cation (A) via C2 avec l'atome F6 et deux autres interactions type C2B-H2B...F5, C7B-H7B1...F6, sont établies par les atomes C2B, C7B de cation (B) et les atomes fluorés (F5, F6) de l'entité anionique (figure V.8).



*Figure V.8. Interaction cation -anion de type C-H...F.*

L'atome d'azote (N1) de cation (A) s'engage à des quatre interactions intermoléculaires de type N-H...F avec les chlores F3, F2 de l'entité anionique entant que donneur afin d'assurer la cohésion entre les deux entités organique et inorganique (figure V.9).



**Figure V. 9.** Interaction cation(A) -anion de type N-H...F.

D'autre part, les cations (B) participent également à quatre interactions de type N-H...F tantant que donneur à travers l'atome N1B avec les atomes de chlore F4, F1 de la partie anionique (figure V.10).

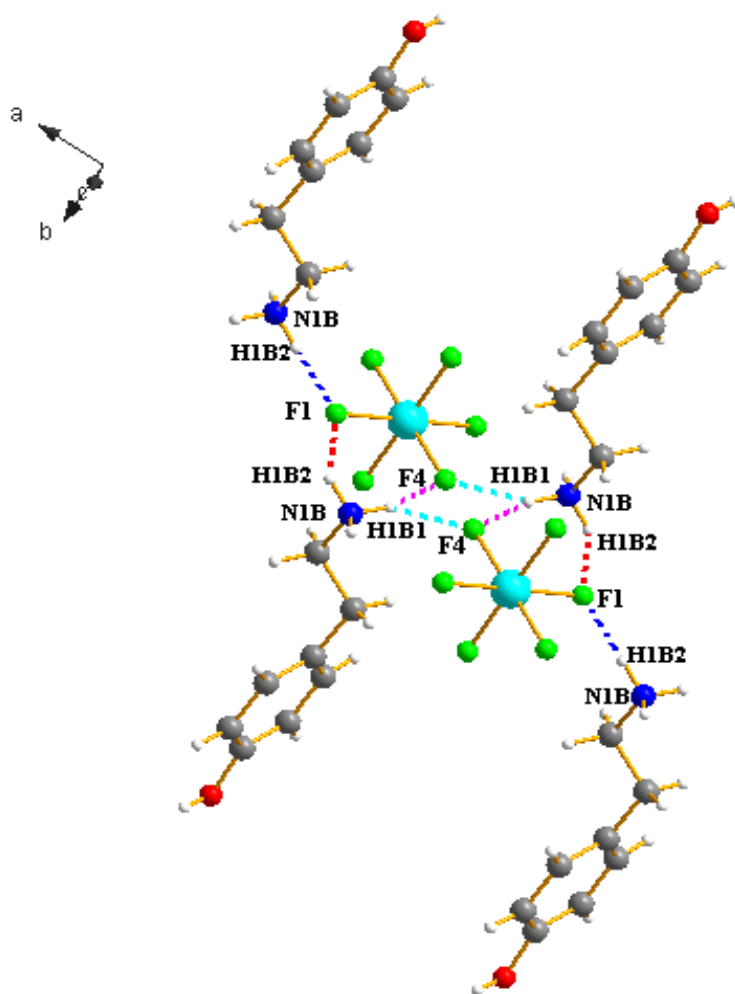


Figure V.10. Interaction cation(B) -anion de type N-H...F.

### III.3.2. Liaisons cations-eau

Deux interactions de type cation- eau ont été observées dans cette structure. On constate que les molécules d'eau jouent un rôle d'accepteur avec les cations (A, B) via les interactions (N1A- H1A3...O1W) et (N1B-H1B3...O1W) (figure V.11). Les valeurs de ces interactions ainsi que les angles de liaisons sont consignées dans le tableau V .3.

Tableau V.3 : liaisons hydrogène cation-eau

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	Symétrie
N1A-H1A3...O1W	0.9100	2.3600	3.028(3)	130.200	1-x, -1/2+y, 1/2-z
N1B- H1B3...O1W	0.9100	1.9400	2.796(3)	155.600	x, y, z

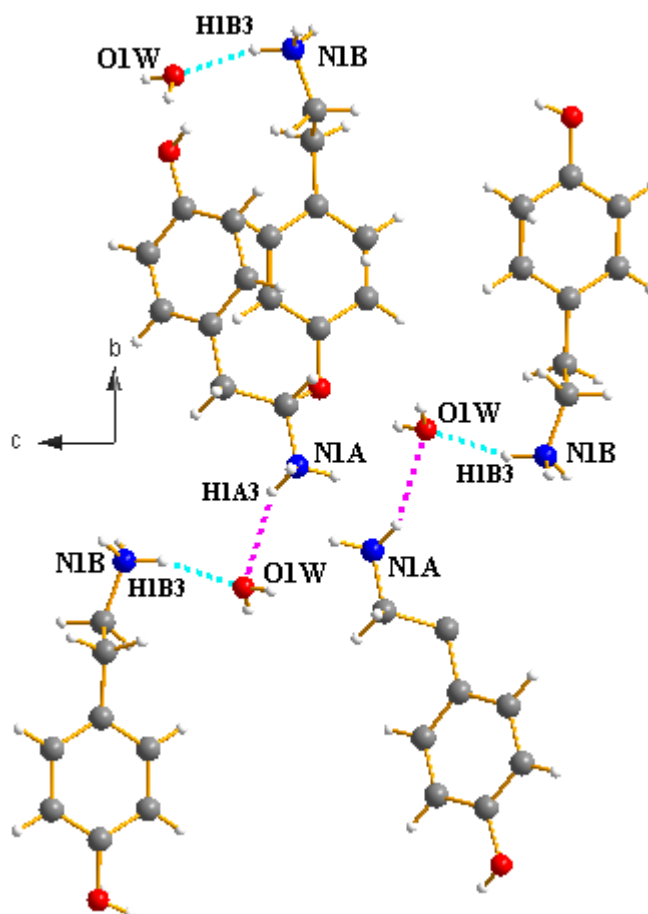


Figure V.11 : Liaisons hydrogène cations-eau.

### III.3.3. Liaisons eau-cations :

L'atome d'oxygène O1W de la molécule d'eau présente deux liaisons hydrogènes (O1W-H1W...O1B) (O1W-H2W...O1), agissant comme donneur avec les entités cationiques (A et B) (figure V.12). Le tableau V.4 donne les longueurs de liaisons hydrogène eau-cation.

Tableau V.4 : liaisons hydrogène eau-cation

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	Symétrie
O1W-H1W... O1B	0.82(4)	2.11(4)	2.861(3)	152.(4)	x, 1/2-y, -1/2+z
O1W- H2W... O1A	0.76(4)	2.11(4)	2.865(3)	170.(4)	-1+x, y, z

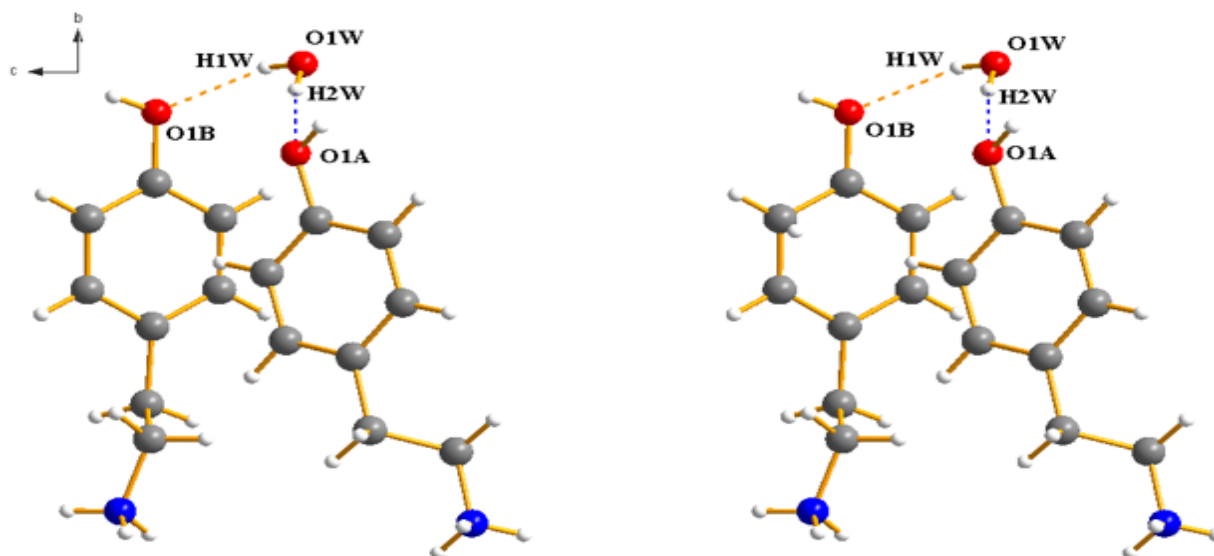


Figure V.12 : Liaisons hydrogène eau-cation.

### III.3.4. Liaisons eau - anions

Une seule liaison de type eau-anion a été trouvée dans cet édifice cristallin de type O1W-H1W...F3 (figure V.13). Le tableau 5 donne la longueur de la liaison hydrogène.

Tableau V. 5 : Liaison hydrogène de type eau-anion

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	Symétrie
O1W-H1W...F3	0.82(4)	2.50(4)	2.900(3)	112.(3)	1-x, 1/2+y, 1/2-z

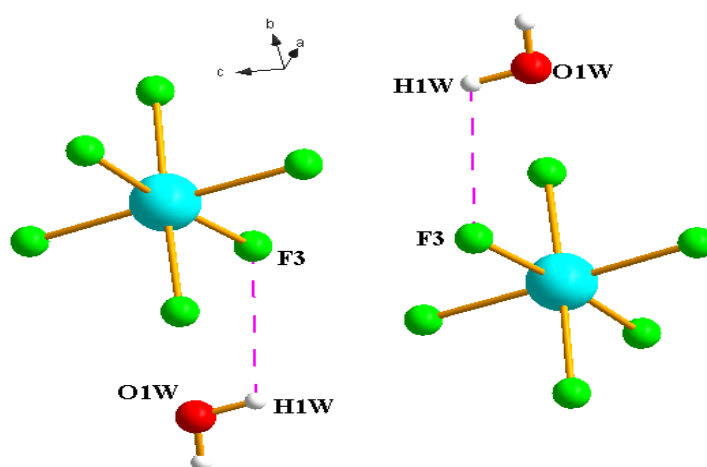


Figure V.13 : Liaisons hydrogène eau-anion

### III.4. Graphe de modèle des liaisons hydrogène :

La combinaison des différentes liaisons cation-cation, anion-cation, cation-molécule d'eau et anion-molécule d'eau génère des graphes sous forme de cycles  $R^2_1(4)$ ,  $R^1_2(6)$ ,  $R^2_2(8)$ ,  $R^3_4(18)$ ,  $R^4_4(24)$ ,  $R^4_4(16)$ ,  $R^2_2(4)$ ,  $R^2_2(6)$  et  $R^2_4(8)$  (Figure V.14) et de chaînes finies  $D^1_1(2)$ ,  $D^2_2(5)$  (Figure V.15), de chaînes finies ou infinies  $C^2_2(11)$  (Figure V.16).

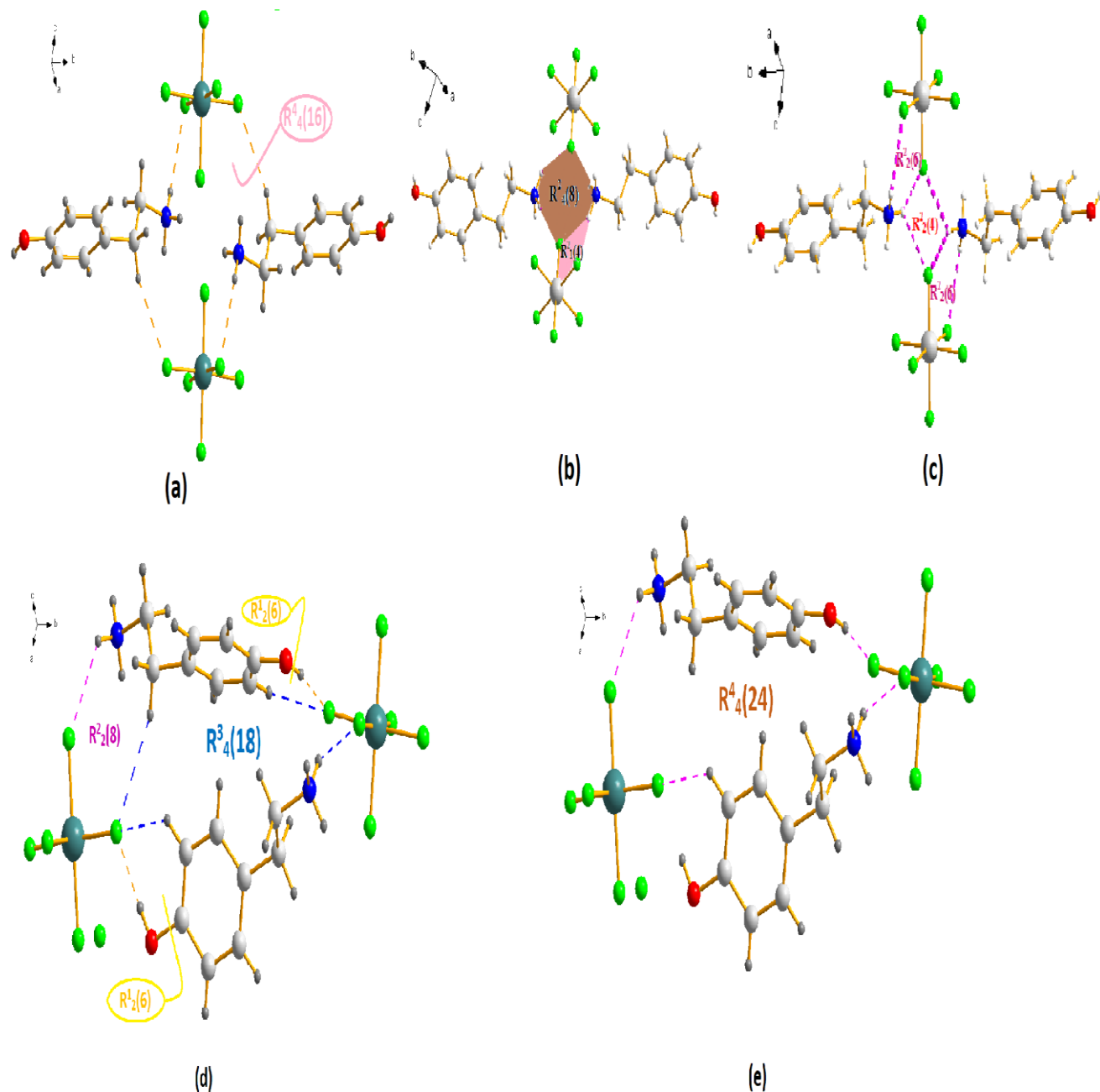
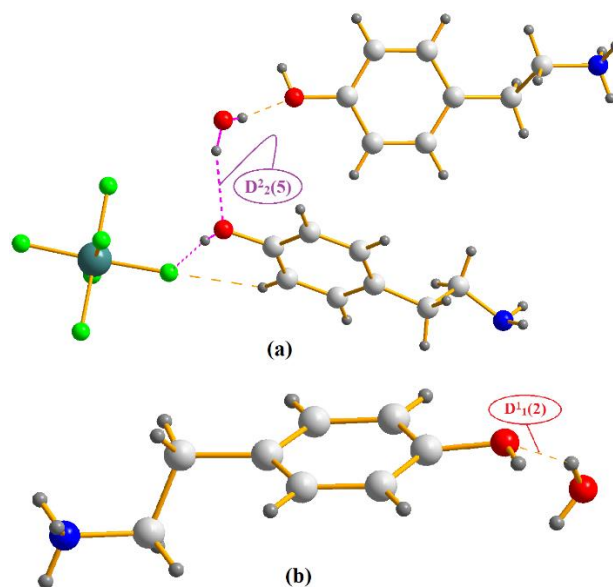
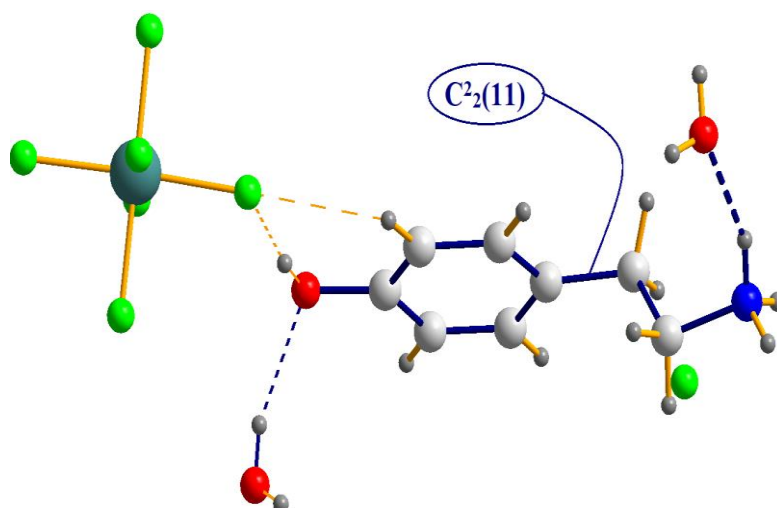


Figure V. 14 : Les liaisons hydrogène de type O-H...F, N-H...F et C-H...F.



**Figure V. 15 :** Les liaisons hydrogène de type O-H...O.

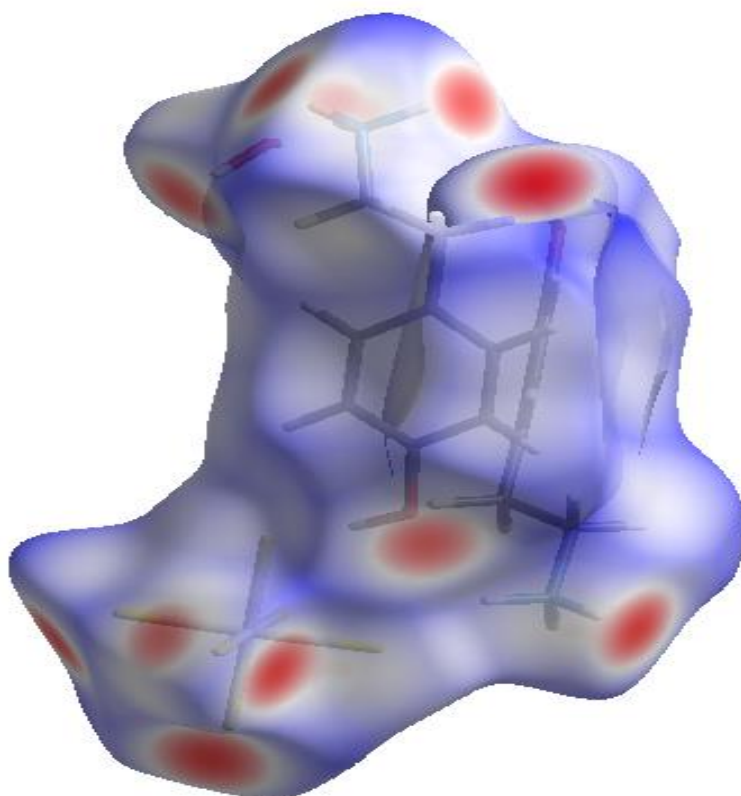


**Figure V. 16 :** Les liaisons hydrogène de type O-H...O et N-H...O.

#### IV. Analyse de surface Hirshfeld :

La Surface Hirshfeld (SH) est un outil primordial pour décrire les caractéristiques de surface des molécules et identifier les interactions électrostatiques intermoléculaires dans la structure cristalline. La surface d'Hirshfeld et les tracés d'empreintes digitales 2D de composé étudié ont été générés en utilisant toujours le programme Crystal Explorer 3.1 [18].

La surface Hirshfeld en mode  $d_{norm}$  est illustrée dans la figure V.17. Les taches rouges conviennent aux contacts rapprochés H...F et H...O qui sont dus aux liaisons hydrogène :O-H...F, N-H...F, N-H...O et O-H...O.



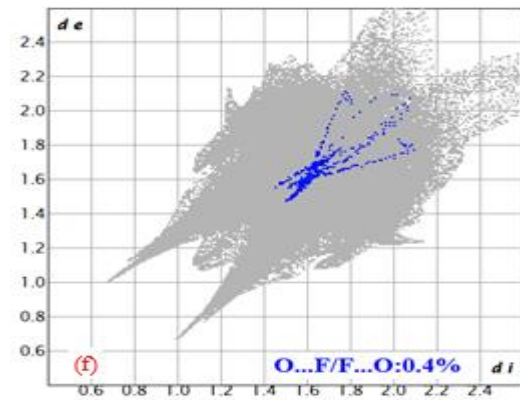
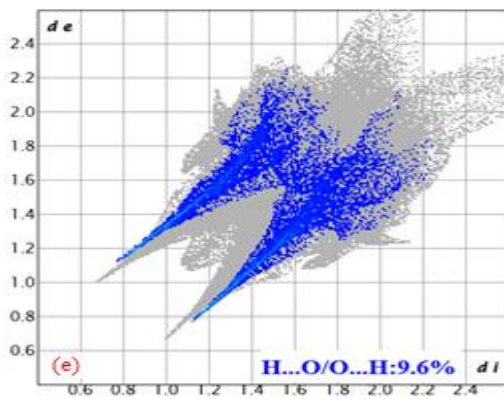
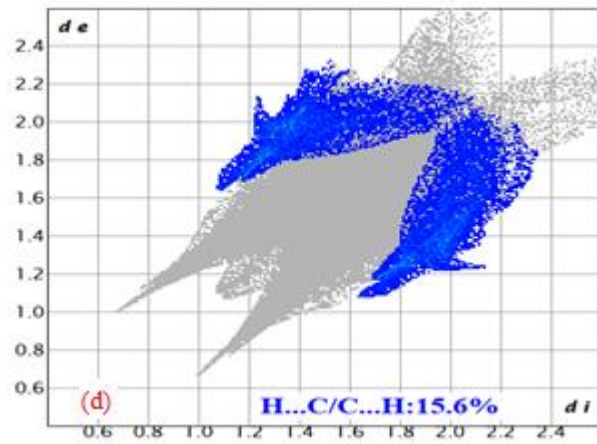
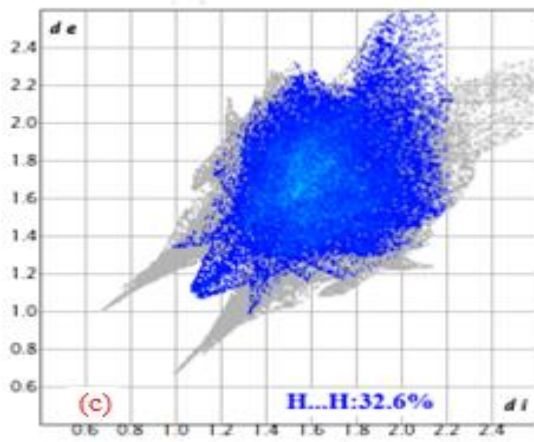
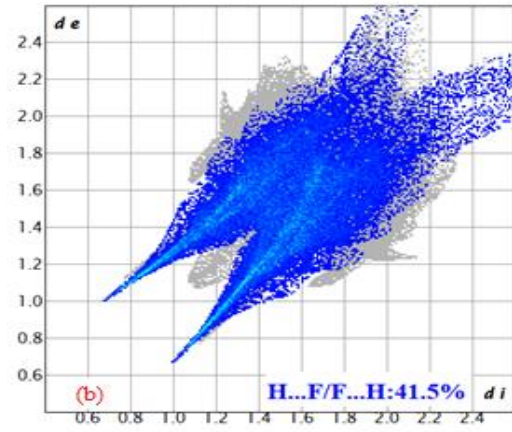
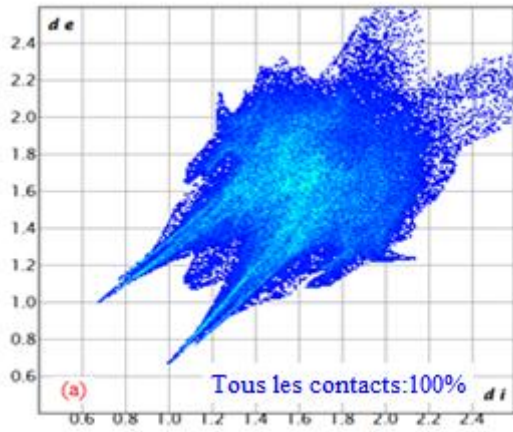
**FigureV. 17.** Surface Hirshfeld en mode  $d_{norm}$  du composé.

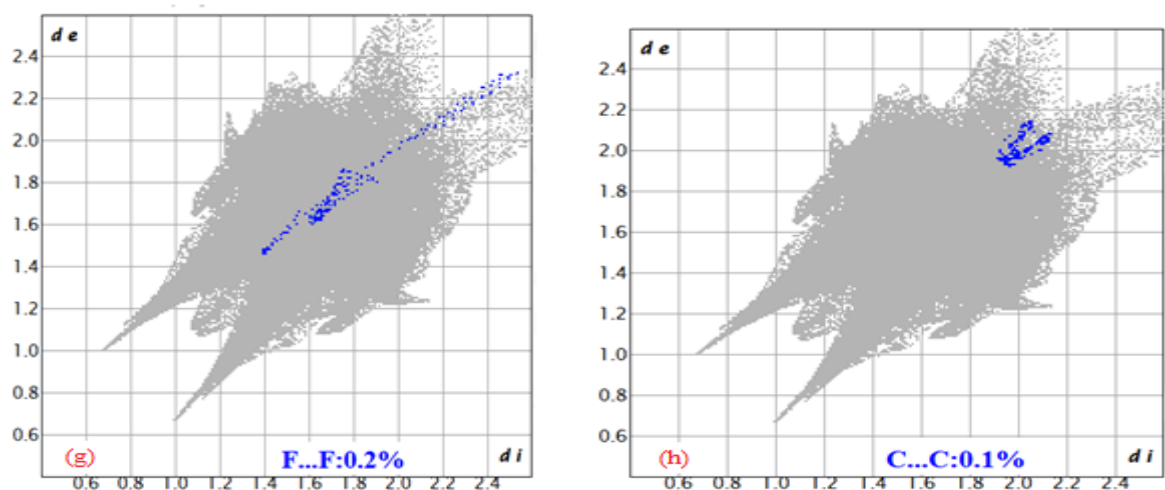
La figure V. (18 a) illustre l’empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts participant à la surface Hirshfeld représentée en mode  $d_{norm}$  ;

Les contacts H...F/ F...H (Fig. V.18b) possèdent une contribution importante avec un pourcentage de 41.5%, les contacts H...H (Fig. 18c) et H...C/C...H (Fig. V.18d) représentent une participation convergente de l’ordre de 32.6% et 15.6%, respectivement ;

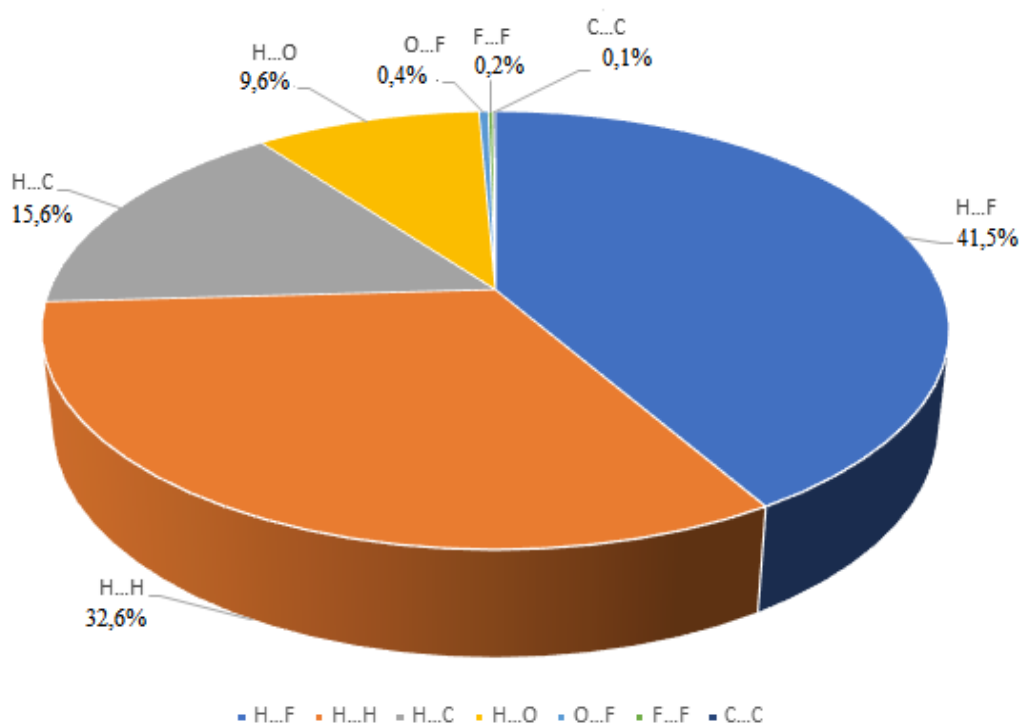
La décomposition de l’empreinte digitale 2D montre aussi d’autres contacts tels que : H...O/O...H (9.6%, FigV.18e), O...F/F...O (0.4%, Fig. 18f), F...F (Fig. 18g), C...C (Fig. 18h)

Les pourcentages de contribution, à cette dernière, de tous les contacts présents sont détaillés dans un diagramme circulaire (Figure V.19).





**Figure V.18.** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé étudié : tous les contacts intermoléculaires (a), contacts H...F/ F...H (b), H...H (c) et H...C/C...H (d), H...O/O...H (e), O...F/F...O (f), F...F (g), C...C (h)



**Figure V.19.** Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé étudié.

## V. Conclusion :

Au cours de cette partie du travail un nouveau composé hybride qui est le Bis 4-(2-ammoniuméthyl) phénol hexafluorostannate (IV) hydrate, a été synthétisé par voie aqueuse. Cette nouvelle phase a été caractérisée par la diffraction des rayons X sur monocristal.

Ce composé possède deux cations tyraminium, un anion minéral  $\text{SnF}_6$ , et une molécule d'eau. Il cristallise dans le groupe d'espace  $P 2_1/c$ . Sa structure présente une richesse de liaisons hydrogène donnant des interactions intermoléculaires entre les différentes entités cationiques, anioniques et les molécules d'eau.

L'étude de la surface d'Hirshfeld a permis l'identification et la quantification des interactions électrostatiques intermoléculaires dans la structure cristalline du composé synthétisé. Elle a montré que les interactions H...F et H...H sont les interactions prédominantes dans cette structure.

## ***Références***

- [1] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 849-854.
- [2] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst*, C71 (2015) 3–8.
- [3] K. Brandenburg, (2015), Diamond Version 4.0. 3. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [4] C. Macrae, F. Bruno, I. J. Chisholm, J. A. Edgington, P. R. McCabe, P. Pidcock, E. Rodriguez-Monge, L. Taylor, R. V.D. Streek, J. P. A. Wood, *J. Appl. Cryst*, 41 (2008) 466 - 470
- [5] A. Mostad, H.M. Nissen, c. Romming, *Acta. Chem. scand*, 26(1972)3819-3833.
- [6] M.N. Frey, T.F. Koetzle, M.S. Lehmann, W.C. Hamilton, *J. Chem.phys*, 58(1973)2547–2556
- [7] A. Mostad, G. Romming, *Acta. Chem. Scand*, 27(1973)401-410.
- [8] K. Tamura, A. Wakahara, T. Fujiwara, K.I. Tomita, *Bull. Chem. Soc. Jpn* ,47 (1974) 2682-2685.
- [9] A. Podder, J. K. Dattagupta, N. N. Saha, W. Saenger, *Acta Cryst.* B35(1979) 649–652.
- [10] B.B. Koleva, T. Kolev, R.W. Seidel, M. Spitteller, H. Mayer-Figge, W.S. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* 888 (2008) 138–144.
- [11] T.M. Kolev, B.B. Koleva, M. Spitteller, W.S. Sheldrick, H. Mayer-Figge, *Amino Acids*,36 (2009) 185–193.
- [12] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca: Cornell Univ. Press. (1960).
- [13] D. Carlström, R. Bergin, G. Falkenberg, *Q. Rev. Biophys.* 6 (1973) 257-310.
- [14] T. Hahn, *Z. Kristallogr.* 109 (1957)438-466.
- [15] N. E. B. Briggs, A.R. Kennedy, C.A. Morrison, *Acta Cryst.* B68 (2012)453–464
- [16] K. Ogawa, K. Tago, T. Ishida, K. I. Tomita, *Acta Cryst.* B36 (1980) 2095-2099.
- [17] T. Ishida, M. Inoue, *Acta Cryst.* B37(1981) 2117-2120.
- [18] SK Wolff, DJ Grimwood, JJ McKinnon, D. Jayatilaka, MA Spackman, *Crystal Explorer*, Université d'Australie occidentale, Perth, Australie, 2007, version 1.5.

# *CONCLUSION GÉNÉRALE*

## Conclusion générale

L'axe de recherche sur les composés dits hybrides à matrice organique vise l'obtention de composés doués de propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes. Dans cette perspective, Le travail de recherche réalisé au cours de cette thèse sur les composés hybrides à base d'étain et de matrice organique à base d'amine, nous a permis de synthétiser et de caractériser par diffraction des rayons X sur monocristal de nouveaux composés hybrides très riches en interactions intermoléculaires via les liaisons hydrogène entre entités cationiques et anioniques. La synthèse par voie aqueuse a conduit à trois nouveaux composés hybrides :

- ✚ Le premier composé hybride est le tetra (4-méthoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride. Ce composé synthétisé a été entièrement caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal, FTIR et spectroscopie d'absorption UV-visible, analyses TGA/DTA et SEM/EDS. Sa structure cristalline a été déterminée par analyse par diffraction des rayons X sur monocristal. Il se distingue par une unité asymétrique formée de la moitié du complexe minérale  $\text{SnCl}_6$ , deux entités de 4-méthoxyanilinium (A et B) et un ion chlorure libre. Sa structure est stabilisée par des liaisons hydrogène de type N-H...Cl et C-H...Cl entre les cations et les anions. Les interactions intermoléculaires ont été étudiées à l'aide d'une analyse de surface de Hirshfeld. Le comportement thermique a été également étudié à l'aide de l'ATG/ATD qui a montré la stabilité thermique du composé jusqu'à 190°C. Les calculs DFT ont été effectués en utilisant la méthode B3LYP au niveau LANL2DZ. Les paramètres géométriques optimisés et les modes de vibrations calculés sont en accord avec leurs équivalents obtenus expérimentalement. L'évaluation optique a confirmé la propriété NLO du cristal par la technique de génération de troisième harmonique (THG) utilisant le laser Nd : YAG comme source. Les valeurs  $\chi^3$  THG de ce composé se sont avérées être de 0,67 1013 esu.
- ✚ Le deuxième composé hybride le Bis(creatininium) hexafluorostannate (IV), cette nouvelle phase cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  du système monoclinique. L'unité asymétrique de ce composé est formée d'un cation organique monoproté et la moitié d'un anion minéral hexacoordonné. Une étude de réseau de liaisons hydrogène et l'analyse de la surface d'Hirshfeld de ce composé a été effectuée. La cohésion

cristalline est assurée par la présence des liaisons hydrogènes intermoléculaires de type N-H...F, C-H...O, C-H...F.

✚ Le troisième composé hybride est le Bis 4-(2-ammoniuméthyl) phénol hexafluorostannate (IV) hydrate, l'étude par diffraction des rayons X montre que ce composé cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P 2_1/c$ . son unité asymétrique est formée par deux entités organiques, un complexe minéral et une molécule d'eau. L'étude de réseau de liaisons hydrogène et l'analyse de la surface d'Hirshfeld ont fait l'objet de cette étude, sa structure présente une très grande richesse de liaisons hydrogène donnant des interactions intermoléculaires entre les différentes entités cationiques, anioniques et les molécules d'eau.

# *ANNEXES*

*ANNEXE 1*

*DU COMPOSÉ*

*TETRA(4-METHOXYANILINIUM)*  
*HEXACHLOROSTANNATE (IV) DICHLORIDE*

**Tableau 1 : Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ )**

	X/a	y/b	z/c	U
Sn	0	0.86617 (2)	-0.25	0.03169 (9)
C12	0.05582 (3)	0.86726 (8)	-0.11753 (3)	0.04708 (15)
C13	-0.05726 (2)	0.62376 (7)	-0.24481 (3)	0.04370 (14)
C14	0.02366 (3)	-0.27264 (11)	0.05988 (4)	0.0654 (2)
C11	0.05894 (2)	1.10140 (8)	-0.25249 (3)	0.04430 (14)
O1B	0.27882 (9)	0.1256 (3)	0.17834 (13)	0.0675 (5)
N1B	0.05856 (9)	0.1406 (3)	0.10222 (12)	0.0587 (6)
H11B	0.0556	0.1943	0.1372	0.088
H12B	0.0465	0.0249	0.0962	0.088
H13B	0.0382	0.202	0.0603	0.088
O1A	0.25715 (10)	0.6111 (3)	0.10629 (13)	0.0846 (7)
C2A	0.11224 (10)	0.4975 (3)	0.00058 (12)	0.0474 (5)
H2A	0.0816	0.5115	0.0046	0.057
C5B	0.18558 (11)	0.0508 (4)	0.09929 (14)	0.0548 (6)
H5B	0.1954	-0.0087	0.0696	0.066
C4A	0.20880 (11)	0.5395 (4)	0.04936 (14)	0.0562 (6)
C6A	0.15168 (11)	0.3929 (4)	-0.06742 (14)	0.0510 (6)
H6A	0.1474	0.3374	-0.1091	0.061
C1A	0.10712 (9)	0.4143 (3)	-0.06014 (11)	0.0399 (4)
N1A	0.05178 (9)	0.3543 (3)	-0.11998 (11)	0.0504 (5)
H11A	0.0356	0.4453	-0.1524	0.076
H12A	0.0312	0.3253	-0.1016	0.076
H13A	0.0552	0.2562	-0.1421	0.076
C5A	0.20351 (11)	0.4556 (4)	-0.01159 (15)	0.0588 (6)
H5A	0.2343	0.4409	-0.0154	0.071
C3A	0.16348 (12)	0.5597 (4)	0.05521 (13)	0.0561 (6)
H3A	0.1674	0.616	0.0966	0.067
C2B	0.15618 (10)	0.2270 (4)	0.18691 (14)	0.0537 (6)
H2B	0.1461	0.2866	0.2163	0.064
C6B	0.13103 (11)	0.0526 (4)	0.07945 (13)	0.0529 (6)
H6B	0.1041	-0.0056	0.0366	0.063
C3B	0.21114 (11)	0.2250 (4)	0.20724 (14)	0.0553 (6)
H3B	0.238	0.2826	0.2503	0.066
C1B	0.11667 (10)	0.1414 (3)	0.12353 (13)	0.0450 (5)
C4B	0.22593 (11)	0.1370 (3)	0.16315 (15)	0.0495 (6)
C7A	0.30521 (14)	0.5996 (6)	0.1034 (2)	0.0965 (13)
H71A	0.3143	0.4725	0.1028	0.145
H72A	0.3354	0.659	0.1457	0.145
H73A	0.2988	0.6595	0.0598	0.145
C7B	0.32160 (13)	0.2100 (5)	0.24293 (19)	0.0778 (9)
H71B	0.3151	0.3403	0.2404	0.117
H72B	0.3565	0.1872	0.2476	0.117
H73B	0.3223	0.1599	0.2847	0.117

**Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes**

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn	0.03444 (12)	0.02909 (12)	0.03289 (12)	0	0.01882 (9)	0
C12	0.0498 (3)	0.0534 (3)	0.0308 (2)	0.0036 (2)	0.0166 (2)	0.0068 (2)
C13	0.0458 (3)	0.0377 (3)	0.0565 (3)	0.0004 (2)	0.0332 (3)	-0.0067 (2)
C14	0.0580 (4)	0.0826 (5)	0.0654 (4)	-0.0208 (3)	0.0395 (3)	-0.0161 (3)
C11	0.0414 (3)	0.0414 (3)	0.0489 (3)	0.0016 (2)	0.0232 (2)	-0.0100 (2)
O1B	0.0506 (10)	0.0750 (14)	0.0886 (14)	-0.0076 (10)	0.0450 (10)	-0.0058 (9)
N1B	0.0489 (12)	0.0802 (17)	0.0540 (12)	-0.0123 (10)	0.0321 (10)	0.0109 (10)
O1A	0.0603 (13)	0.0930 (17)	0.0705 (13)	-0.0185 (12)	0.0147 (11)	0.0165 (11)
C2A	0.0570 (14)	0.0424 (12)	0.0477 (12)	-0.0004 (9)	0.0311 (11)	0.0009 (10)
C5B	0.0623 (15)	0.0565 (15)	0.0633 (14)	-0.0122 (12)	0.0454 (13)	0.0076 (12)
C4A	0.0539 (14)	0.0464 (13)	0.0498 (13)	0.0010 (10)	0.0151 (11)	0.0040 (11)
C6A	0.0537 (14)	0.0514 (13)	0.0501 (13)	-0.0054 (10)	0.0292 (11)	0.0023 (11)
C1A	0.0427 (11)	0.0338 (10)	0.0381 (10)	0.0026 (8)	0.0180 (9)	0.0017 (9)
N1A	0.0481 (11)	0.0514 (12)	0.0462 (11)	0.0002 (8)	0.0214 (9)	-0.0026 (8)
C5A	0.0465 (13)	0.0620 (16)	0.0694 (16)	0.0008 (13)	0.0318 (12)	0.0025 (12)
C3A	0.0704 (17)	0.0503 (14)	0.0448 (12)	-0.0072 (10)	0.0287 (12)	0.0052 (12)
C2B	0.0539 (14)	0.0637 (16)	0.0541 (13)	-0.0171 (12)	0.0358 (12)	0.0103 (12)
C6B	0.0565 (14)	0.0607 (15)	0.0485 (12)	-0.0143 (11)	0.0327 (11)	0.0128 (12)
C3B	0.0496 (14)	0.0631 (16)	0.0555 (14)	-0.0154 (12)	0.0295 (12)	0.0138 (12)
C1B	0.0440 (12)	0.0517 (14)	0.0461 (12)	-0.0042 (9)	0.0285 (10)	-0.0070 (9)
C4B	0.0497 (13)	0.0447 (13)	0.0647 (15)	0.0004 (10)	0.0375 (12)	0.0040 (10)
C7A	0.0475 (18)	0.091 (3)	0.108 (3)	0.004 (2)	0.0125 (18)	0.0056 (17)
C7B	0.0522 (16)	0.086 (2)	0.096 (2)	-0.0028 (19)	0.0401 (16)	0.0160 (16)

**Tableau 3 : Paramètres géométriques expérimentaux (DRX) et optimisés.**

Paramètres structuraux	DRX	DFT/ LANL2DZ (d,p)
<b>Longueur de liaison (Å)</b>		
Sn – C12	2.4148 (5)	2.5685
Sn – C13	2.4432 (5)	2.5039
Sn – C11	2.4165 (5)	2.4974
Sn – C12	2.4148 (5)	2.4942
Sn – C13	2.4432 (5)	2.5699
Sn – C11	2.4165 (5)	2.4929
O1B – C4B	1.365 (4)	1.3542
O1B – C7B	1.411 (4)	1.4829
N1B – H11B	0.891	1.1392
N1B – H12B	0.891	1.0277
N1B – H13B	0.890	1.027
N1B – C1B	1.465 (4)	1.4573
C5B – H5B	0.929	1.0841
C5B – C6B	1.377 (4)	1.3908
C5B – C4B	1.386 (3)	1.4313
C2B – H2B	0.929	1.0855
C2B – C3B	1.385 (4)	1.3906
C2B – C1B	1.371 (3)	1.4177
C6B – H6B	0.930	1.0853
C6B – C1B	1.377 (5)	1.414
C3B – H3B	0.930	1.0833
C3B – C4B	1.383 (5)	1.4299
C7B – H71B	0.960	1.0932
C7B – H72B	0.960	1.0884
C7B – H73B	0.960	1.0939
O1A – C4A	1.369 (3)	1.3701
O1A – C7A	1.407 (6)	1.4765
C2A – H2A	0.928	1.0858
C2A – C1A	1.375 (4)	1.4065
C2A – C3A	1.376 (3)	1.3976
C4A – C5A	1.380 (5)	1.4216

C4A – C3A	1.371 (5)	1.4227
C6A – H6A	0.930	1.0856
C6A – C1A	1.369 (5)	1.4081
C6A – C5A	1.395 (3)	1.3983
C1A – N1A	1.475 (3)	1.4826
N1A – H11A	0.891	1.0472
N1A – H12A	0.890	1.0274
N1A – H13A	0.890	1.0421
C5A – H5A	0.930	1.0833
C3A – H3A	0.931	1.0845
C7A – H71A	0.960	1.0944
C7A – H72A	0.960	1.0893
C7A – H73A	0.959	1.095
<b>Les angles de liaisons (°)</b>		
C12 – Sn – C13	89.14	88.4285
C12 – Sn – C11	89.70	89.5588
C12 – Sn – C12	179.62	178.0618
C12 – Sn – C13	91.13	88.486
C12 – Sn – C11	90.04	92.365
C13 – Sn – C11	178.38	175.8886
C13 – Sn – C12	91.13	88.42851
C13 – Sn – C13	87.85	88.1796
C13 – Sn – C11	91.05	91.2804
C11 – Sn – C12	90.04	88.7004
C11 – Sn – C13	91.05	88.8035
C11 – Sn – C11	90.08	91.6395
C12 – Sn – C13	89.14	91.292
C12 – Sn – C11	89.70	89.5587
C13 – Sn – C11	178.38	177.9850
C4B – O1B – C7B	118.4 (3)	121.5365
H11B – N1B – H12B	109.4	106.3479
H11B – N1B – H13B	109.5	106.6075
H11B – N1B – C1B	109.5	110.251
H12B – N1B – H13B	109.4	108.3768
H12B – N1B – C1B	109.5	112.5422
H13B – N1B – C1B	109.5	112.3685

H5B - C5B - C6B	119.7	121.4645
H5B - C5B - C4B	119.8	118.8167
C6B - C5B - C4B	120.5 (3)	119.706
H2B - C2B - C3B	119.9	119.7232
H2B - C2B - C1B	120.0	120.433
C3B - C2B - C1B	120.1 (3)	119.8423
C5B - C6B - H6B	120.2	119.9489
C5B - C6B - C1B	119.5 (3)	119.3072
H6B - C6B - C1B	120.3	120.7438
C2B - C3B - H3B	120.2	119.79
C2B - C3B - C4B	119.7 (3)	119.1283
H3B - C3B - C4B	120.1	121.0779
N1B - C1B - C2B	120.4 (2)	118.9734
N1B - C1B - C6B	118.9 (2)	119.4484
C2B - C1B - C6B	120.6 (3)	121.4505
O1B - C4B - C5B	116.0 (3)	115.2283
O1B - C4B - C3B	124.4 (3)	124.2099
C5B - C4B - C3B	119.6 (3)	120.5558
O1B - C7B - H71B	109.4	109.7749
O1B - C7B - H72B	109.4	104.5445
O1B - C7B - H73B	109.5	109.5466
H71B - C7B - H72B	109.5	110.6508
H71B - C7B - H73B	109.5	111.3881
H72B - C7B - H73B	109.4	110.7141
C4A - O1A - C7A	118.6 (3)	120.351
H2A - C2A - C1A	120.5	121.1119
H2A - C2A - C3A	120.6	119.8185
C1A - C2A - C3A	118.9 (2)	119.0682
O1A - C4A - C5A	124.5 (3)	124.2335
O1A - C4A - C3A	115.3 (3)	115.3344
C5A - C4A - C3A	120.2 (3)	120.4313
H6A - C6A - C1A	120.4	120.54
H6A - C6A - C5A	120.5	119.8982
C1A - C6A - C5A	119.1 (3)	119.5598
C2A - C1A - C6A	121.5 (2)	121.7625
C2A - C1A - N1A	118.9 (2)	119.545

C6A – C1A – N1A	119.6 (2)	118.6554
C1A – N1A –H11A	109.4	111.5709
C1A – N1A –H12A	109.5	111.8915
C1A – N1A –H13A	109.4	111.7454
H11A –N1A – H12A	109.5	108.461
H11A –N1A – H13A	109.4	104.1963
H12A–N1A – H13A	109.5	108.6309
C4A – C5A – C6A	119.5 (3)	119.3202
C4A – C5A – H5A	120.2	121.2263
C6A – C5A – H5A	120.2	119.4523
C2A – C3A – C4A	120.7 (3)	119.8546
C2A – C3A – H3A	119.6	121.1137
C4A – C3A – H3A	119.7	119.0164
O1A – C7A – H71A	109.5	110.2531
O1A – C7A – H72A	109.5	104.8089
O1A – C7A – H73A	109.5	110.038
H71A –C7A – H72A	109.4	110.3248
H71A –C7A – H73A	109.5	110.9225
H72A –C7A – H73A	109.4	110.3295
<b>Les angles de torsion (°)</b>		
C7B – O1B – C4B – C5B	-179.6 (3)	-179.2843
C7B – O1B – C4B – C3B	-0.5 (4)	-0.1714
C4B – O1B – C7B – H71B	-62.2	-60.9405
C4B – O1B – C7B – H72B	177.8	-179.6558
C4B – O1B – C7B – H73B	57.8	61.667
H11B – N1B – C1B – C2B	-3.8	-82.7208
H11B –N1B – C1B – C6B	175.3	93.2318
H12B –N1B – C1B – C2B	-123.8	35.8321
H12B –N1B – C1B – C6B	55.3	-148.2152
H13B –N1B – C1B – C2B	116.3	158.5113
H13B –N1B – C1B – C6B	-64.7	-25.5361
H5B – C5B – C6B – H6B	0.1	-0.8491
H5B – C5B – C6B – C1B	-179.8	179.0322
C4B – C5B – C6B – H6B	-179.9	-179.5302
C4B – C5B – C6B – C1B	0.2 (4)	0.3511

H5B - C5B - C4B - O1B	-0.7	0.323
H5B - C5B - C4B - C3B	179.9	-178.825
C6B - C5B - C4B - O1B	179.3 (3)	179.0391
C6B - C5B - C4B - C3B	0.2 (4)	-0.1089
H2B - C2B - C3B - H3B	0.3	0.1994
H2B - C2B - C3B - C4B	-179.7	179.5039
C1B - C2B - C3B -H3B	-179.8	179.7461
C1B - C2B - C3B - C4B	0.3 (4)	-0.9493
H2B - C2B - C1B - N1B	-1.0	-3.3661
H2B - C2B - C1B - C6B	180.0	-179.2346
C3B - C2B - C1B - N1B	179.1 (3)	177.0904
C3B - C2B - C1B - C6B	0.0 (4)	1.2219
C5B - C6B - C1B - N1B	-179.3 (3)	-176.7599
C5B - C6B - C1B - C2B	-0.3 (4)	-0.9106
H6B - C6B - C1B - N1B	0.7	3.1204
H6B - C6B - C1B - C2B	179.8	178.9697
C2B - C3B - C4B - O1B	-179.4 (3)	-178.6572
C2B - C3B - C4B - C5B	-0.4 (4)	0.4108
H3B - C3B - C4B - O1B	0.6	0.6381
H3B - C3B - C4B - C5B	179.7	179.7061
C7A - O1A - C4A - C5A	0.0 (5)	0.8844
C7A - O1A - C4A - C3A	-178.5 (3)	-178.7921
C4A - O1A - C7A- H71A	-62.2	-61.684
C4A - O1A - C7A - H72A	177.8	179.5978
C4A - O1A - C7A - H73A	57.9	0.9819
H2A - C2A - C1A - C6A	179.7	179.0676
H2A - C2A - C1A - N1A	2.3	1.3126
C3A - C2A - C1A - C6A	-0.3 (4)	-0.5093
C3A - C2A - C1A - N1A	-177.6 (2)	-178.2643
H2A - C2A - C3A - C4A	-179.9	-179.4588
H2A - C2A - C3A - H3A	0.2	-0.8969
C1A - C2A - C3A - C4A	0.1 (4)	0.1237
C1A - C2A - C3A - H3A	-179.9	178.6856
O1A - C4A - C5A - C6A	-177.9 (3)	-179.474
O1A - C4A - C5A - H5A	2.1	0.1384
C3A - C4A - C5A - C6A	0.5 (5)	0.187

C3A - C4A - C5A - H5A	-179.4	179.7993
O1A - C4A - C3A - C2A	178.4 (3)	179.7218
O1A - C4A - C3A - H3A	-1.7	1.1297
C5A - C4A - C3A - C2A	-0.2 (5)	0.0319
C5A - C4A - C3A - H3A	179.7	-178.5602
H6A - C6A - C1A - C2A	-179.3	-179.7907
H6A - C6A - C1A - N1A	-2.0	-2.0163
C5A - C6A - C1A - C2A	0.6 (4)	0.7318
C5A - C6A - C1A - N1A	177.9 (3)	178.5062
H6A - C6A - C5A - C4A	179.2	179.9619
H6A - C6A - C5A - H5A	-0.8	0.3426
C1A - C6A - C5A - C4A	-0.7 (4)	-0.5572
C1A - C6A - C5A - H5A	179.3	179.8234
C2A - C1A - N1A - H11A	90.5	96.3668
C2A - C1A - N1A - H12A	-29.6	-25.3571
C2A - C1A - N1A - H13A	-149.6	-147.4268
C6A - C1A - N1A - H11A	-86.9	-81.4581
C6A - C1A - N1A - H12A	153.0	156.818
C6A - C1A - N1A - H13A	33.0	34,7483

**Tableau 4 :** La distribution des charges calculée par les méthodes Mulliken et NBO au niveau DFT/B3LYP/LANL2DZ.

Atoms	Atomic charges (Mulliken)	Natural charges (NBO)	Atoms	Atomic charges (Mulliken)	Natural charges (NBO)
Sn1	1.051457	1.47697	C24	-0.478540	-0.26536
C12	-0.474344	-0.55328	H25	0.257004	0.22549
C13	-0.489481	-0.57126	H26	0.262932	0.24063
C14	-0.478644	-0.55633	H27	0.257809	0.22508
C15	-0.480736	-0.55865	O28	-0.294732	-0.51338
C16	-0.493702	-0.57902	C29	-0.315066	-0.21505
C17	-0.478345	-0.55617	H30	0.282739	0.25860
C18	-0.633796	-0.69855	C31	0.382560	0.36609
O9	-0.259334	-0.46709	C32	-0.327641	-0.19608
N10	-0.673302	-0.80722	H33	0.283017	0.25879
H11	0.418679	0.48105	C34	0.399072	0.17308
H12	0.272736	0.39867	N35	-0.704576	-0.79351
H13	0.417744	0.47933	H36	0.400361	0.47060
C14	-0.289553	-0.18637	H37	0.425519	0.48137
H15	0.300452	0.26780	H38	0.399732	0.46919
C16	-0.308011	-0.18988	C39	-0.290623	-0.24939
H17	0.288085	0.26331	H40	0.289016	0.25644
C18	-0.296143	-0.21484	C41	-0.318799	-0.21403
H19	0.288835	0.26411	H42	0.290963	0.26105
C20	-0.264943	-0.22702	C43	-0.483333	-0.26671
H21	0.297011	0.26250	H44	0.245922	0.21742
C22	0.428451	0.22985	H45	0.255058	0.23504
C23	0.390835	0.39938	H46	0.247656	0.21734

**Tableau 5 : Analyse de la théorie des perturbations du second ordre de la matrice de Fock en base NBO.**

Type	Donor	Type	Acceptor	E <sup>2</sup> (Kcal/mol)
LP (1)	C12	LP*(3)	Sn1	9.55
LP (4)	C12	LP*(3)	Sn1	47.28
LP (1)	C13	LP*(4)	Sn1	5.23
LP (4)	C13	LP*(2)	Sn1	21.84
LP (4)	C13	LP*(4)	Sn1	20.94
LP (1)	C14	LP*(4)	Sn1	5.43
LP (4)	C14	LP*(2)	Sn1	24.75
LP (4)	C14	LP*(4)	Sn1	25.57
LP (4)	C15	LP*(3)	Sn1	45.64
LP (3)	C16	LP*(2)	Sn1	5.09
LP (4)	C16	LP*(2)	Sn1	20.29
LP (3)	C16	LP*(4)	Sn1	20.45
LP (1)	C17	LP*(4)	Sn1	5.30
LP (4)	C17	LP*(2)	Sn1	22.89
LP (4)	C17	LP*(4)	Sn1	25.17
LP (3)	C13	$\sigma^*$	N 35 - H 36	7.31
LP (3)	C16	$\sigma^*$	N35 - H38	6.19
LP (1)	C18	$\sigma^*$	N10 - H12	1.46
LP (3)	C18	$\sigma^*$	N10 - H12	4.70
LP (4)	C18	$\sigma^*$	N10 - H12	33.78
$\pi$	C14 - C18	$\pi^*$	O9 - C23	15.08
$\pi$	C16 - C20	$\pi^*$	O9 - C23	17.12
LP*(1)	C31	$\pi^*$	C32 - C39	24.50
LP*(1)	C41	$\pi^*$	C29 - C34	35.59
$\pi^*$	C29 - C34	$\pi^*$	C32 - C39	116.08
LP*(1)	C22	$\pi^*$	C14 - C18	18.94
LP*(1)	C22	$\pi^*$	C16 - C20	19.48
$\pi^*$	O9 - C23	$\pi^*$	C14 - C18	17.12
$\pi^*$	O9 - C23	$\pi^*$	C 16 - C 20	17.05
$\pi$	C32 - C39	$\pi^*$	C29 - C34	12.06
$\sigma$	C34 - N35	$\sigma^*$	C29 - C41	1.16
$\pi$	C29 - C34	LP*(1)	C41	28.33
$\pi$	C32 - C39	LP*(1)	C31	27.09
LP (2)	O28	LP*(1)	C31	40.12
LP*(1)	C31	LP*(1)	C 41	543.06

$\pi$	C14 - C18	LP*(1)	C22	32.93
$\pi$	C16 - C20	LP*(1)	C22	28.86

**Tableau 6 : Fréquences FT-IR observées et calculées à l'aide de la méthode DFT/B3LYP/LANL2DZ, ainsi que leurs intensités relatives et affectations probables**

Experimental Wavenumber (Cm <sup>-1</sup> )	Calculated Wavenumber (Cm <sup>-1</sup> )	Intensity	Assignment
3564wb	3539	103.2092	$\nu_{asy}NH_3$
	3508	130.3833	$\nu_{asy}NH_3$
	3455	173.1269	$\nu_{sy}NH_3$
3365wb	3268	8.8765	$\nu_{sy}CH$
	3263	64.3107	$\nu_{sy}CH$
	3255	52.7393	$\nu_{sy}CH$
	3238	21.7680	$\nu_{asy}CH_3 + \nu_{asy}CH$
	3233	28.9432	$\nu_{asy}CH$
	3230	32.6718	$\nu_{asy}CH$
	3225	732.7254	$\nu_{asy}CH + \nu_{asy}NH_3$
3221vwb	3224	37.9222	$\nu_{asy}CH_3$
	3191	12.5363	$\nu_{asy}CH_3$
	3174	26.1409	$\nu_{asy}CH_3$
3157wb	3141	2904.7201	$\nu_{sy}NH_3$
3082vwb	3083	68.4902	$\nu_{sy}CH_3$
	3071	211.9919	$\nu_{sy}CH_3$
2836vwb			
2735wb			
2557wb			
2521mb			
2360wb			
2340wb			
2235vwb			
2042vwb			
1976vwb			
1874vwb	1811	1487.4084	$\nu NH$ (H-bond with chloride anion)
	1699	355.9729	$\delta NH_3$
	1697	228.6532	$\delta NH_3$
	1685	110.8897	$\delta NH_3$
	1657	169.7896	$\delta NH_3 + \nu C=C + \delta CH$
	1620mb	1635	60.4154
1609mb	1609	2247.8033	$\delta NH_3 + \nu C=C + \delta CH$
	1604	239.5417	$\delta NH_3$
	1596	61.0132	$\delta NH_3 + \nu C=C + \delta CH$
1568mb	1555	298.9924	$\delta NH_3 + \nu C=C + \delta CH$
	1546	925.6649	$\delta NH_3 + \delta CH + \delta CH_3$

1516sb	1527	327.2133	$\delta\text{CH}_3 + \delta\text{C}=\text{C} + \delta\text{CH}$	
	1511	1563.4624	$\delta\text{NH}_3 + \delta\text{CH} + \delta\text{CH}_3$	
	1509	50.6808	$\delta\text{CH}_3$	
1503sb	1506	41.4348	$\delta\text{CH}_3$	
	1502	94.6406	$\delta\text{CH}_3$	
	1500	123.9920	$\delta\text{CH}_3$	
1488sb	1482	14.9130	$\delta\text{CH}_3 + \delta\text{CH} + \delta\text{C}=\text{C}$	
	1474	407.0810	$\delta\text{CH}_3 + \delta\text{CH}$	
	1472	86.3685	$\delta\text{CH}_3 + \delta\text{CH}$	
1459mb				
1435mb	1418	31.2326	$\delta\text{CH} + \delta\text{C}=\text{C} + \delta\text{NH}_3$	
	1400	142.4815	$\delta\text{CH} + \delta\text{C}=\text{C} + \delta\text{NH}_3$	
	1362	20.1687	$\delta\text{CH}$	
	1355	41.9126	$\delta\text{CH}$	
1304mb	1309	501.3037	$\delta\text{CH}_3 + \delta\text{CH} + \nu\text{C}-\text{O}(\text{CH}_3) + \delta\text{C}=\text{C}$	
1261sb	1271	793.2785	$\delta\text{CH}_3 + \delta\text{CH} + \nu\text{C}-\text{O}(\text{CH}_3)$	
	1251	273.2264	$\nu\text{C}-\text{NH}_3 + \delta\text{CH} + \delta\text{C}=\text{C}$	
	1231	70.6841	$\nu\text{C}-\text{NH}_3 + \delta\text{CH}$	
	1222	52.1854	$\delta\text{CH}$	
1199mb	1197	43.2635	$\delta\text{CH} + \delta\text{CH}_3$	
	1178	1342.4278	$\delta\text{CH} + \gamma\text{NH}_3 + \gamma\text{CH}_3$	
	1173	150.5150	$\gamma\text{NH}_3$	
1170sb	1168	227.2384	$\delta\text{CH} + \delta\text{NH}_3 + \delta\text{CH}_3$	
	1162	116.4095	$\delta\text{CH} + \delta\text{NH}_3 + \delta\text{CH}_3$	
	1153	4533.2882	$\delta\text{CH} + \gamma\text{NH}_3$	
1112mb	1109	49.2618	$\gamma\text{NH}_3 + \delta\text{CH}$	
	1100	103.3031	$\gamma\text{NH}_3 + \delta\text{CH}$	
1083wb				
1062vwb				
1024sb	1022	161.0522	$\gamma\text{CH}$	
	1021	68.6736	$\gamma\text{CH}$	
	1020	16.8238	$\gamma\text{CH}$	
	1017	50.6373	$\delta\text{CH} + \gamma\text{C}=\text{C}$	
	1011	7.7477	$\gamma\text{CH}$	
	1006	10.7629	$\gamma\text{CH}$	
	975	329.3124	$\nu\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3) + \text{ring breathing}$	
	959	159.1864	$\nu\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3) + \text{ring breathing}$	
	874	80.4296	$\gamma\text{CH}$	
	869	74.1347	$\gamma\text{CH}$	
	835	15.1572	$\gamma\text{CH}$	
	822	51.5203	ring breathing + $\nu\text{C}-\text{NH}_3$	
	818vsb	817	346.4038	ring breathing + $\nu\text{C}-\text{NH}_3$
	798mb			
		733	15.3017	$\gamma\text{CH} + \gamma\text{C}=\text{C} + \gamma\text{NH}_3 + \delta\text{C}-\text{OCH}_3$
722mb	723	8.6169	$\delta\text{CH} + \delta\text{ring} + \nu\text{C}-\text{NH}_3 + \delta\text{O}-\text{CH}_3$	

	715	54.1966	$\delta\text{CH} + \delta\text{ring} + \nu\text{C-NH}_3 + \delta\text{O-CH}_3$
698vwb			
656vwb	642	7.87983	$\delta\text{ring}$
	634	8.2229	$\delta\text{ring}$
602vwb			
571vwb			
548vwb			
	528	78.6623	$\gamma\text{ring} + \gamma\text{CH} + \gamma\text{CN}$
	526	268132	$\gamma\text{CH} + \delta\text{ring} + \gamma\text{CN} + \delta\text{O-CH}_3$
522sb	521	49.5164	$\gamma\text{CH} + \delta\text{ring} + \gamma\text{CN} + \delta\text{O-CH}_3$
509vsb	509	376.6032	$\gamma\text{CH} + \delta\text{ring} + \gamma\text{CN} + \delta\text{O-CH}_3$
481wb			
454mb			
445mb			
430mb	430	12.1592	$\gamma\text{CH} + \gamma\text{NH}_3$
	428	11.5442	$\gamma\text{CH} + \gamma\text{C=C}$
422sb	421	55.0515	$\gamma\text{CH} + \gamma\text{NH}_3$
	417	84.9948	
	377	50.8142	$\delta\text{CH} + \delta\text{NH}_3 + \delta\text{O-CH}_3$
	360	164.5366	$\gamma\text{ring} + \gamma\text{NH}_3$
	358	209.1681	
	351	11.7225	$\gamma\text{NH}_3 + \gamma\text{CH} + \delta\text{O-CH}_3$
	292	142.4475	$\nu_1\text{Sn-Cl}_2 + \gamma\text{NH}_3$
	285	83.0718	$\gamma\text{NH}_3 + \nu_1\text{Sn-Cl}_2$
	284	148.3539	$\nu_2\text{Sn-Cl}_2 + \gamma\text{NH}_3 + \gamma\text{O-CH}_3$
	282	456.0688	$\nu\text{Cl-H (Hbond)} + \text{lattice vibration}$
	273	27.2452	$\gamma\text{NH}_3$
	263	56.2338	$\nu_1\text{Sn-Cl}_2$
	231	15.3117	$\gamma\text{O-CH}_3$
	224	62.3215	$\gamma\text{CH}_3 + \delta\text{NH}_3$
	222	50.8721	$\gamma\text{CH}_3 + \delta\text{NH}_3$
	199	50.3774	$\gamma\text{CH}_3 + \gamma\text{NH}_3$
	177	38.0587	$\gamma\text{CH}_3 + \gamma\text{CH}$
	168	64.8086	$\gamma\text{O-CH}_3 + \delta\text{CH} + \nu_4\text{SnCl}_2$
	162	59.6730	$\gamma\text{O-CH}_3 + \delta\text{SnCl}_2$
	144	39.8182	$\nu_5\text{SnCl}_2$
	142	70.9147	$\nu_5\text{SnCl}_2$
	128	29.6422	$\gamma\text{CH}_3 + \delta\text{CH} + \gamma\text{NH}_3$
	113	16.7858	$\delta\text{SnCl}_2 + \delta\text{CH}_3 + \delta\text{CH} + \delta\text{NH}_3$
	109	12.7078	
	103	26.1139	$\gamma\text{SnCl}_2$
	87	10.3085	$\gamma\text{O-CH}_3$
	81	21.4987	$\gamma\text{SnCl}_2$
	<b>39</b>	18.2623	
	28	21.7637	Lattice vibrations

	25	13.2964	γSnCl <sub>2</sub> + Lattice vibrations
	<b>24</b>	12.5033	

**Abbreviations:** *s, strong; w, weak; v, very; m, medium; b, broad; ν, stretching; δ, in-plan bending; γ, out-of-plan bending.*

*ANNEXE 2*  
*DU COMPOSÉ BIS (CREATININIUM)*  
*HEXAFLUOROSTANNATE (IV)*

**Tableau 1 : Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ )**

	x/a	y/b	z/c	U
O1	0.4176 (3)	0.24916 (9)	-0.02260 (19)	0.0164 (3)
C1	0.4491 (3)	0.21067 (11)	0.1222 (3)	0.0107 (4)
N1	0.5923 (2)	0.14869 (9)	0.1778 (2)	0.0097 (3)
H1	0.6713	0.1295	0.109	0.012
C3	0.5952 (3)	0.12102 (10)	0.3542 (3)	0.0091 (3)
N3	0.7216 (3)	0.06262 (9)	0.4373 (2)	0.0115 (3)
H3A	0.7228	0.0467	0.5522	0.014
H3B	0.8052	0.0394	0.3784	0.014
N2	0.4607 (3)	0.16208 (9)	0.4220 (2)	0.0101 (3)
C4	0.3865 (3)	0.14053 (12)	0.5850 (3)	0.0148 (4)
H4A	0.2368	0.1212	0.5384	0.022
H4B	0.3925	0.1869	0.6665	0.022
H4C	0.4802	0.099	0.6596	0.022
C2	0.3452 (3)	0.22037 (11)	0.2814 (3)	0.0115 (4)
H2A	0.3673	0.2744	0.3356	0.014
H2B	0.1878	0.2088	0.2351	0.014
Sn1	0	0	0	0.00608 (7)
F1	0.08308 (19)	-0.11060 (6)	-0.02514 (17)	0.0161 (2)
F2	-0.15787 (19)	-0.03127 (7)	0.17775 (16)	0.0151 (2)
F3	0.2591 (2)	0.01305 (7)	0.21985 (18)	0.0182 (3)

**Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes**

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<b>O1</b>	0.0217(8)	0.0156(7)	0.0122(6)	0.0033(5)	0.0056(5)	0.0053(6)
<b>C1</b>	0.0102(9)	0.0101(8)	0.0113(8)	-0.0021(7)	0.0025(7)	0.0002(7)
<b>N1</b>	0.0101(7)	0.0107(7)	0.0090(7)	-0.0006(6)	0.0040(6)	0.0022(6)
<b>C3</b>	0.0087(8)	0.0091(8)	0.0087(8)	-0.0032(7)	0.0016(7)	-0.0033(7)
<b>N3</b>	0.0128(8)	0.0125(8)	0.0098(7)	0.0016(6)	0.0044(6)	0.0033(6)
<b>N2</b>	0.0123(8)	0.0106(7)	0.0089(7)	-0.0003(6)	0.0051(6)	0.0005(6)
<b>C4</b>	0.0191(10)	0.0158(9)	0.0134(9)	0.0002(7)	0.0108(8)	0.0000(8)
<b>C2</b>	0.0124(9)	0.0103(8)	0.0130(9)	-0.0002(7)	0.0056(7)	0.0020(7)
<b>Sn1</b>	0.00606(10)	0.00716(10)	0.00537(10)	0.00059(5)	0.00224(7)	0.00052(6)
<b>F1</b>	0.0206(6)	0.0092(5)	0.0234(6)	0.0014(4)	0.0140(5)	0.0030(5)
<b>F2</b>	0.0193(6)	0.0146(6)	0.0166(6)	0.0016(5)	0.0133(5)	-0.0007(5)
<b>F3</b>	0.0142(6)	0.0234(6)	0.0126(6)	0.0040(5)	-0.0025(5)	-0.0061(5)

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

O1-C1	1.207(2)
C1-N1	1.377(2)
C1-C2	1.519(2)
N1-C3	1.367(2)
N1-H1	0.88
C3-N3	1.310(2)
C3-N2	1.321(2)
N3-H3A	0.88
N3-H3B	0.88
N2-C2	1.458(2)
N2-C4	1.460(2)
C4-H4A	0.98
C4-H4B	0.98
C4-H4C	0.98
C2-H2A	0.99
C2-H2B	0.99
Sn1-F3	1.9525(12)
Sn1-F3	1.9525(12)
Sn1-F2	1.9525(11)
Sn1-F2	1.9526(11)

Sn1-F1	1.9726(11)
Sn1-F1	1.9726(11)

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

O1- C1 -N1	126.22(18)
O1- C1 -C2	128.13(17)
N1- C1 -C2	105.64(15)
C3- N1 -C1	110.86(15)
C3- N1 - H1	124.6
C1- N1- H1	124.6
N3 -C3- N2	127.74(17)
N3 -C3 -N1	121.73(17)
N2 -C3 -N1	110.52(16)
C3 -N3- H3A	120
C3 -N3- H3B	120
H3A -N3- H3B	120
C3-N2 -C2	110.31(15)
C3-N2- C4	126.21(16)
C2 - N2- C4	121.36(15)
N2 -C4- H4A	109.5
N2 -C4 -H4B	109.5
H4A -C4 -H4B	109.5
N2 -C4 -H4C	109.5
H4A -C4 -H4C	109.5
H4B -C4 -H4C	109.5
N2 -C2- C1	102.49(14)
N2 -C2 -H2A	111.3
C1 -C2 -H2A	111.3
N2 -C2- H2B	111.3
C1 -C2 -H2B	111.3
H2A -C2- H2B	109.2
F3 -Sn1 -F3	180 3
F3 -Sn1 -F2	88.48(5)
F3 -Sn1 -F2	91.52(5)
F3 -Sn1 -F2	91.52(5)
F3 -Sn1 -F2	88.48(5)

F2 -Sn1 -F2	180	3
F3 -Sn1 -F1	90.33	(5)
F3 -Sn1 -F1	89.67	(5)
F2 -Sn1 -F1	89.08	(5)
F2 -Sn1 -F1	90.93	(5)
F3 -Sn1 -F1	89.67	(5)
F3 -Sn1 -F1	90.33	(5)
F2 -Sn1 -F1	90.92	(5)
F2 -Sn1 -F1	89.07	(5)
F1 -Sn1 -F1	180.00	(7)

)

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

O1- C1- N1 -C3	176.88	(19)
C2 -C1 -N1 -C3	-2.2	(2)
C1 -N1- C3- N3	-179.20	(17)
C1 -N1 -C3 -N2	-0.5	(2)
N3 -C3 -N2 -C2	-178.24	(18)
N1 -C3 -N2 -C2	3.1	(2)
N3 -C3 -N2 -C4	-14.8	(3)
N1 -C3 -N2 -C4	166.59	(17)
C3- N2 -C2 -C1	-4.21	(19)
C4 -N2 -C2 -C1	-168.61	(16)
O1 -C1 -C2 -N2	-175.32	(19)
N1 -C1 -C2 -N2	3.75	(18)

*ANNEXE 3*

*DU COMPOSÉ BIS 4-(2-AMMONIUMÉTHYL) PHÉNOL  
HEXAFLUOROSTANNATE (IV) HYDRATE*

**Tableau 1 : Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ )**

	x/a	y/b	z/c	U
O1A	0.9509 (3)	0.34846 (8)	0.17066 (16)	0.0198 (4)
H1A	0.8859	0.371	0.2061	0.03
C1A	0.9122 (3)	0.29278 (11)	0.2003 (2)	0.0147 (5)
C2A	0.8211 (3)	0.28065 (11)	0.2988 (2)	0.0155 (5)
H2A	0.7867	0.3107	0.3482	0.019
C3A	0.7808 (3)	0.22433 (11)	0.3246 (2)	0.0148 (5)
H3A	0.7182	0.2161	0.3919	0.018
C6A	0.9658 (3)	0.24920 (11)	0.1290 (2)	0.0160 (5)
H6A	1.0298	0.2576	0.0623	0.019
C5A	0.9246 (3)	0.19302 (11)	0.1563 (2)	0.0155 (5)
H5A	0.9614	0.1631	0.1074	0.019
C4A	0.8308 (3)	0.17947 (11)	0.2533 (2)	0.0142 (5)
C7A	0.7784 (3)	0.11830 (11)	0.2782 (2)	0.0161 (5)
H7A1	0.837	0.0924	0.2241	0.019
H7A2	0.6482	0.1141	0.264	0.019
C8A	0.8302 (4)	0.10071 (11)	0.4024 (2)	0.0165 (5)
H8A1	0.9609	0.1035	0.4161	0.02
H8A2	0.7746	0.1272	0.4568	0.02
N1A	0.7719 (3)	0.04107 (9)	0.42543 (18)	0.0150 (4)
H1A1	0.6517	0.0385	0.4132	0.022
H1A2	0.8031	0.0316	0.5003	0.022
H1A3	0.8253	0.0166	0.3768	0.022
O1B	0.3915 (3)	0.11728 (7)	0.46950 (15)	0.0178 (4)
H1B	0.3431	0.1043	0.4076	0.027
C1B	0.3871 (3)	0.17618 (11)	0.4668 (2)	0.0140 (5)
C2B	0.3160 (3)	0.20583 (11)	0.3705 (2)	0.0158 (5)
H2B	0.2612	0.1858	0.3063	0.019
C3B	0.3265 (3)	0.26490 (11)	0.3697 (2)	0.0162 (5)
H3B	0.2801	0.2853	0.3034	0.019

C6B	0.4606 (3)	0.20536 (11)	0.5622 (2)	0.0154 (5)
H6B	0.5058	0.1849	0.6287	0.018
C5B	0.4677 (3)	0.26470 (11)	0.5603 (2)	0.0161 (5)
H5B	0.5174	0.2847	0.626	0.019
C4B	0.4032 (3)	0.29530 (11)	0.4635 (2)	0.0152 (5)
C7B	0.4182 (3)	0.35979 (11)	0.4560 (2)	0.0180 (5)
H7B1	0.4726	0.3702	0.3828	0.022
H7B2	0.4975	0.3738	0.5213	0.022
C8B	0.2385 (3)	0.38881 (11)	0.4602 (2)	0.0164 (5)
H8B1	0.149	0.3673	0.4116	0.02
H8B2	0.2005	0.3889	0.541	0.02
N1B	0.2491 (3)	0.44881 (9)	0.41723 (19)	0.0155 (4)
H1B1	0.3361	0.4679	0.4593	0.023
H1B2	0.143	0.4666	0.4251	0.023
H1B3	0.2747	0.4486	0.3411	0.023
Sn1	0.25869 (2)	0.00027 (2)	0.23631 (2)	0.01192 (6)
F6	0.2547 (3)	-0.08222 (7)	0.21332 (15)	0.0308 (4)
F3	0.4409 (2)	-0.00639 (7)	0.36309 (13)	0.0214 (3)
F4	0.4359 (2)	0.00954 (7)	0.12046 (13)	0.0213 (3)
F5	0.2561 (2)	0.08268 (6)	0.26358 (13)	0.0209 (3)
F1	0.0662 (2)	0.01022 (7)	0.11780 (13)	0.0236 (4)
F2	0.08394 (19)	-0.00973 (7)	0.35580 (13)	0.0186 (3)
O1W	0.2538 (3)	0.42279 (9)	0.18094 (18)	0.0235 (4)
H1W	0.320 (6)	0.4197 (17)	0.127 (4)	0.05
H2W	0.178 (6)	0.4015 (18)	0.171 (4)	0.05

**Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes**

U11	U22	U33	U23	U13	U12
O1A	0.0242 (10)	0.0144 (9)	0.0212 (10)	0.0036 (7)	0.0053 (8) 0.0010 (8)
C1A	0.0132 (12)	0.0146 (12)	0.0159 (12)	0.0041 (10)	-0.0015 (9) 0.0008 (9)
C2A	0.0152 (12)	0.0171 (13)	0.0142 (12)	-0.0016 (10)	0.0007 (9) 0.0001 (10)
C3A	0.0136 (12)	0.0201 (13)	0.0109 (11)	0.0005 (10)	0.0019 (9) 0.0008 (10)
C6A	0.0144 (12)	0.0221 (13)	0.0116 (11)	0.0024 (10)	0.0030 (9) 0.0014 (10)
C5A	0.0148 (12)	0.0187 (13)	0.0131 (12)	-0.0024 (10)	0.0017 (9) 0.0027 (10)

C4A	0.0135(12)	0.0163(12)	0.0125(12)	0.0010(9)	-0.0019(9)	0.0019(10)
C7A	0.0178(13)	0.0160(12)	0.0144(12)	0.0002(10)	0.0008(10)	0.0017(10)
C8A	0.0185(13)	0.0149(12)	0.0160(12)	0.0020(10)	-0.0008(10)	0.0012(10)
N1A	0.0136(10)	0.0175(11)	0.0138(10)	0.0031(8)	0.0006(8)	0.0000(8)
O1B	0.0249(10)	0.0135(9)	0.0147(9)	-0.0006(7)	-0.0015(7)	-0.0020(8)
C1B	0.0129(12)	0.0155(12)	0.0138(12)	-0.0001(9)	0.0031(9)	0.0011(10)
C2B	0.0160(12)	0.0183(13)	0.0131(12)	-0.0030(10)	0.0007(9)	0.0008(10)
C3B	0.0148(12)	0.0195(13)	0.0140(12)	0.0017(10)	-0.0013(9)	0.0009(10)
C6B	0.0151(12)	0.0197(13)	0.0113(11)	0.0026(10)	-0.0004(9)	0.0013(10)
C5B	0.0154(12)	0.0195(13)	0.0135(12)	-0.0041(10)	0.0000(9)	0.0032(10)
C4B	0.0121(12)	0.0162(12)	0.0174(12)	-0.0002(10)	0.0026(9)	0.0007(10)
C7B	0.0154(13)	0.0139(12)	0.0246(14)	-0.0010(10)	0.0006(10)	0.0014(10)
C8B	0.0161(12)	0.0156(12)	0.0176(12)	0.0003(10)	0.0030(10)	0.0009(10)
N1B	0.0123(10)	0.0166(11)	0.0176(11)	-0.0013(8)	0.0014(8)	-0.0006(8)
Sn1	0.01261(9)	0.01187(9)	0.01150(9)	-0.00120(6)	0.00265(6)	0.00068(6)
F6	0.0487(11)	0.0142(8)	0.0310(9)	-0.0048(7)	0.0165(8)	-0.0041(8)
F3	0.0145(7)	0.0260(9)	0.0233(8)	0.0066(7)	-0.0029(6)	0.0026(6)
F4	0.0198(8)	0.0251(9)	0.0200(8)	0.0040(6)	0.0092(6)	0.0042(7)
F5	0.0322(9)	0.0135(8)	0.0161(8)	-0.0022(6)	-0.0051(6)	0.0013(6)
F1	0.0194(8)	0.0359(10)	0.0151(7)	0.0021(7)	-0.0034(6)	0.0102(7)
F2	0.0139(7)	0.0264(8)	0.0158(7)	0.0027(6)	0.0036(6)	0.0031(6)
O1W	0.0202(11)	0.0284(11)	0.0228(10)	-0.0042(9)	0.0080(8)	-0.0033(8)

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

O1A	C1A	1.381(3)
O1A	H1A	0.84
C1A	C6A	1.384(4)
C1A	C2A	1.389(4)
C2A	C3A	1.387(4)
C2A	H2A	0.95
C3A	C4A	1.398(3)
C3A	H3A	0.95
C6A	C5A	1.390(4)

C6A	H6A	0.95
C5A	C4A	1.393 (4)
C5A	H5A	0.95
C4A	C7A	1.515 (3)
C7A	C8A	1.521 (3)
C7A	H7A1	0.99
C7A	H7A2	0.99
C8A	N1A	1.490 (3)
C8A	H8A1	0.99
C8A	H8A2	0.99
N1A	H1A1	0.91
N1A	H1A2	0.91
N1A	H1A3	0.91
O1B	C1B	1.378 (3)
O1B	H1B	0.84
C1B	C6B	1.384 (3)
C1B	C2B	1.392 (3)
C2B	C3B	1.383 (4)
C2B	H2B	0.95
C3B	C4B	1.394 (4)
C3B	H3B	0.95
C6B	C5B	1.389 (4)
C6B	H6B	0.95
C5B	C4B	1.391 (4)
C5B	H5B	0.95
C4B	C7B	1.515 (3)
C7B	C8B	1.517 (3)
C7B	H7B1	0.99
C7B	H7B2	0.99
C8B	N1B	1.492 (3)
C8B	H8B1	0.99
C8B	H8B2	0.99
N1B	H1B1	0.91
N1B	H1B2	0.91
N1B	H1B3	0.91
Sn1	F6	1.9469 (16)

Sn1	F1	1.9505 (15)
Sn1	F4	1.9525 (15)
Sn1	F5	1.9526 (15)
Sn1	F3	1.9555 (15)
Sn1	F2	1.9720 (15)
O1W	H1W	0.82 (4)
O1W	H2W	0.76 (4)

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

C1A	O1A	H1A	109.5
O1A	C1A	C6A	118.3 (2)
O1A	C1A	C2A	121.0 (2)
C6A	C1A	C2A	120.6 (2)
C3A	C2A	C1A	119.6 (2)
C3A	C2A	H2A	120.2
C1A	C2A	H2A	120.2
C2A	C3A	C4A	121.1 (2)
C2A	C3A	H3A	119.4
C4A	C3A	H3A	119.4
C1A	C6A	C5A	119.0 (2)
C1A	C6A	H6A	120.5
C5A	C6A	H6A	120.5
C6A	C5A	C4A	121.8 (2)
C6A	C5A	H5A	119.1
C4A	C5A	H5A	119.1
C5A	C4A	C3A	117.9 (2)
C5A	C4A	C7A	121.0 (2)
C3A	C4A	C7A	121.0 (2)
C4A	C7A	C8A	112.2 (2)
C4A	C7A	H7A1	109.2
C8A	C7A	H7A1	109.2
C4A	C7A	H7A2	109.2
C8A	C7A	H7A2	109.2
H7A1	C7A	H7A2	107.9
N1A	C8A	C7A	111.0 (2)

N1A	C8A	H8A1	109.4
C7A	C8A	H8A1	109.4
N1A	C8A	H8A2	109.4
C7A	C8A	H8A2	109.4
H8A1	C8A	H8A2	108
C8A	N1A	H1A1	109.5
C8A	N1A	H1A2	109.5
H1A1	N1A	H1A2	109.5
C8A	N1A	H1A3	109.5
H1A1	N1A	H1A3	109.5
H1A2	N1A	H1A3	109.5
C1B	O1B	H1B	109.5
O1B	C1B	C6B	117.8 (2)
O1B	C1B	C2B	121.6 (2)
C6B	C1B	C2B	120.6 (2)
C3B	C2B	C1B	118.9 (2)
C3B	C2B	H2B	120.6
C1B	C2B	H2B	120.6
C2B	C3B	C4B	121.7 (2)
C2B	C3B	H3B	119.2
C4B	C3B	H3B	119.2
C1B	C6B	C5B	119.6 (2)
C1B	C6B	H6B	120.2
C5B	C6B	H6B	120.2
C6B	C5B	C4B	121.0 (2)
C6B	C5B	H5B	119.5
C4B	C5B	H5B	119.5
C5B	C4B	C3B	118.2 (2)
C5B	C4B	C7B	122.3 (2)
C3B	C4B	C7B	119.5 (2)
C4B	C7B	C8B	112.0 (2)
C4B	C7B	H7B1	109.2
C8B	C7B	H7B1	109.2
C4B	C7B	H7B2	109.2
C8B	C7B	H7B2	109.2
H7B1	C7B	H7B2	107.9

N1B	C8B	C7B	110.2 (2)
N1B	C8B	H8B1	109.6
C7B	C8B	H8B1	109.6
N1B	C8B	H8B2	109.6
C7B	C8B	H8B2	109.6
H8B1	C8B	H8B2	108.1
C8B	N1B	H1B1	109.5
C8B	N1B	H1B2	109.5
H1B1	N1B	H1B2	109.5
C8B	N1B	H1B3	109.5
H1B1	N1B	H1B3	109.5
H1B2	N1B	H1B3	109.5
F6	Sn1	F1	90.99 (8)
F6	Sn1	F4	91.31 (7)
F1	Sn1	F4	90.93 (7)
F6	Sn1	F5	177.89 (7)
F1	Sn1	F5	88.95 (7)
F4	Sn1	F5	90.80 (7)
F6	Sn1	F3	91.60 (7)
F1	Sn1	F3	175.67 (7)
F4	Sn1	F3	92.48 (7)
F5	Sn1	F3	88.33 (6)
F6	Sn1	F2	88.39 (7)
F1	Sn1	F2	90.32 (6)
F4	Sn1	F2	178.72 (6)
F5	Sn1	F2	89.51 (7)
F3	Sn1	F2	86.28 (6)
H1W	O1W	H2W	108 (4)

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

O1A	C1A	C2A	C3A	178.5 (2)
C6A	C1A	C2A	C3A	1.2 (4)
C1A	C2A	C3A	C4A	0.2 (4)
O1A	C1A	C6A	C5A	178.7 (2)
C2A	C1A	C6A	C5A	1.0 (4)
C1A	C6A	C5A	C4A	0.1 (4)
C6A	C5A	C4A	C3A	1.0 (4)
C6A	C5A	C4A	C7A	176.7 (2)
C2A	C3A	C4A	C5A	0.9 (4)
C2A	C3A	C4A	C7A	176.8 (2)
C5A	C4A	C7A	C8A	129.9 (2)
C3A	C4A	C7A	C8A	52.4 (3)
C4A	C7A	C8A	N1A	178.2 (2)
O1B	C1B	C2B	C3B	175.6 (2)
C6B	C1B	C2B	C3B	2.6 (4)
C1B	C2B	C3B	C4B	1.2 (4)
O1B	C1B	C6B	C5B	176.4 (2)
C2B	C1B	C6B	C5B	1.8 (4)
C1B	C6B	C5B	C4B	0.4 (4)
C6B	C5B	C4B	C3B	1.8 (4)
C6B	C5B	C4B	C7B	176.6 (2)
C2B	C3B	C4B	C5B	1.0 (4)
C2B	C3B	C4B	C7B	177.5 (2)
C5B	C4B	C7B	C8B	110.7 (3)
C3B	C4B	C7B	C8B	70.9 (3)
C4B	C7B	C8B	N1B	162.8 (2)

## *RÉSUMÉ*

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont été orientés sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés hybrides organiques-inorganiques formés à base d'hexachlorure et hexafluorure d'étain et des matrices organiques à base d'amine. La méthode de préparation utilisée au cours de ce travail est la synthèse par voie de chimie en solution. La caractérisation structurale de ces composés a été réalisée par la technique de diffraction des rayons X sur monocristal et une étude de la Surface Hirshfeld des composés isolés a été réalisée pour identifier et qualifier les interactions intermoléculaires qui assurent la stabilité et la cohésion des empilements moléculaires des structures étudiées. Ces investigations sur ce type de composés hybrides a conduit à la préparation de trois nouvelles phases à base d'étain avec matrices organiques différentes :

- *Le Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride.*
- *Le Bis(creatininium) hexafluorostannate (IV).*
- *Le Bis 4-(2-ammoniuméthyl) phénol hexafluorostannate (IV) hydrate.*

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

**Mots clés :** Composés hybrides, Amines, Synthèse et cristallisation, Diffraction des rayons X, Liaisons hydrogène, Analyse de la Surface de Hirshfeld.

## *ABSTRACT*

The work carried out in this thesis focused on the synthesis and characterization of new organic-inorganic hybrid compounds based on hexachloro- and hexafluoro- tin and organic matrices based on amine. The preparation method used in this work is by way of chemistry in solution. The structural characterization of these compounds was carried out by the single-crystal X-ray diffraction technique and a study of the Hirshfeld surface of the isolated compounds was carried out to identify and qualify the intermolecular interactions that ensure the stability and cohesion of the molecular stacks of the structures studied. These investigations on this type of hybrid compounds led to the preparation of three new tin-based phases with different organic matrices:

- *The Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride.*
- *The Bis(creatininium) hexafluorostannate (IV).*
- *The Bis 4-(2-ammoniuméthyl) phénol hexafluorostannate (IV) hydrate.*

The main aim of this work is to conduct systematic investigations on new organic-inorganic hybrid compounds in order to prepare new products with interesting properties associated with mineral and organic parts.

**Key words:** Hybrid compounds, Amines, Synthesis and crystallization, X-rays diffraction, Hydrogen bonds, Hirshfeld surface analysis.

ركز العمل الذي تم تنفيذه في هذه الأطروحة على تخليق وتوصيف المركبات الهجينة العضوية وغير العضوية الجديدة المتكونة على أساس سداسي كلور وسداسي فليور القصدير والمصفوفات العضوية المعتمدة على الأمين. طريقة التحضير المستخدمة خلال هذا العمل هي باستعمال محاليل كيميائية. تم إجراء التوصيف الهيكلي لهذه المركبات باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية على البلورة الأحادية كما تم إجراء دراسة سطح هيرشفيد للمركبات المعزولة للتحديد وتأهيل التفاعلات بين الجزيئات التي تضمن استقرار وتماسك الأكوام الجزيئية للمباني

المدرسة. أدت هذه الأبحاث على هذا النوع من المركبات الهجينة إلى تحضير ثلاث مركبات جديدة تعتمد على القصدير مع مصفوفات عضوية مختلفة:

*Le Tetra (4-methoxyanilinium) hexachlorostannate (IV) dichloride.*

*Le Bis(creatininium) hexafluorostannate (IV).*

*Le Bis 4-(2-ammoniuméthyl) phénol hexafluorostannate (IV) hydrate.*

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو إجراء أبحاث منهجية على مركبات هجينة عضوية وغير عضوية من أجل تحضير مركبات جديدة تتمتع بخصائص مثيرة للاهتمام مرتبطة بالأجزاء المعدنية والعضوية الكلمات المفتاحية: المركبات الهجينة، الأمينات، التوليف والتبلور، حيود الأشعة السينية، الروابط الهيدروجينية، تحليل سطح هيرشفيد