

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP



ECOLE DOCTORALE, PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE LA TERRE DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Année 2015-2016

THESE DE DOCTORAT

Chimie Moléculaire Option Inorganique

Présentée par:

M. MOUHAMADOU BIRAME DIOP

Maître ès sciences physiques

SUJET:

SYNTHESE ET CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DE NOUVEAUX COMPLEXES MOLYBDATO, NITRATO, OXALATO ET PHENYLPHOSPHONATO D'ORGANOSTANNIQUES ET D'HALOGENURES METALLIQUES.

Soutenue le 09 Juillet 2016 devant le jury:

Président:	M. Abdoulaye Samb	Professeur FST/UCAD
Rapporteurs:	M. Mamadou Sidibé	Professeur FST/UCAD
	M. Cheikh Abdoul Khadir Diop	Professeur FST/UCAD
	M. Djibril Fall	Professeur FMPO/UCAD
Examineurs:	M. Ibrahima Cissé	Professeur /UAM
	Mme. Aminata Diassé-Sarr	Professeur FST/UCAD
Directeur de Thèse:	M. Libasse DIOP	Professeur FST/UCAD

**« DE NOTRE PIEDESTAL D'EGYPTE
PHARAONIQUE, NOUS SOMMES
DEVENUS LA LIE DU MONDE;
EFFORCONS NOUS A ETRE, PAR
L'EFFORT ET LE SERIEUX AU
QUOTIDIEN, LE FUTUR DE
L'HUMANITE » Cambérène le 10
Mai 2016 Professeur Libasse Diop**

Mots clés: Molybdate, Nitrate, Oxalate, Phénylphosphonate, diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate, 2-méthylimidazolium, infrarouge, RMN (^1H , ^{13}C et ^{119}Sn), diffraction des rayons X.

Résumé: Ce travail a permis de synthétiser quatre-vingt-dix (90) composés dont huit (8) ligands. Cinquante-deux (52) d'entre eux, dont huit (8) complexes molybdato, huit (8) complexes nitrato, vingt-deux (22) complexes oxalato, quatre (4) complexes phénylphosphonato et dix (10) autres complexes, sont synthétisés puis caractérisés par spectroscopie infrarouge et un (1) par spectroscopie RMN (^1H , ^{13}C et ^{119}Sn). Trente (30) de ces composés sont cristallins et ont été étudiés par la diffraction des rayons X. Parmi ces cristaux, neuf (9) sont des composés organiques et les vingt-un (21) autres sont organométalliques.

Considérant la nature coordinante des anions dans ces complexes, le molybdate est monodentate, bidentate, tétradentate, monochélatant ou bichélatant; le nitrate est monodentate, bidentate, tridentate ou monochélatant; l'oxalate est monodentate, bidentate, monochélatant, monochélatant et bidentate ou bichélatant; le phénylphosphonate est monodentate, bidentate ou tridentate; le diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate est monodentate N-donneur. Nous avons pu obtenir la trichélation ou tétrachélation de l'ion molybdate avec des organo- et halostanniques déjà trouvées par nos prédécesseurs mais avec des halogénures métalliques.

keywords: Molybdate, Nitrate, Oxalate, Phenylphosphonate, dimethyl N-cyanodithioiminocarbonate, 2-methylimidazolium, infrared, NMR (^1H , ^{13}C and ^{119}Sn), X-ray diffraction.

Summary: Ninety (90) compounds including eight (8) ligands have been synthesized in this work. Fifty two (52) of these compounds [eight (8) molybdato complexes, eight (8) nitrato complexes, twenty two (22) oxalato complexes, four (4) phenylphosphonato complexes and ten (10) other complexes] are synthesized and characterized by infrared spectroscopy while only one is characterized by infrared and NMR (^1H , ^{13}C and ^{119}Sn) spectroscopies. Thirty (30) crystals have been studied by X-ray crystallography analysis. The crystal structures include nine (9) organic and twenty one (21) organometallic compounds.

In the structures, the molybdate behaves as a monodentate, a bidentate, a tetradentate, a monochelating or bichelating ligand; the nitrate behaves as a monodentate, a bidentate, a tridentate or monochelating ligand; the oxalate behaves as a monodentate, a bidentate, a monochelating, a monochelating and bidentate or bichelating ligand; the phenylphosphonate behaves as a monodentate, a bidentate or tridentate; the dimethyl N-cyanodithioimino carbonate behaves as a monodentate N-donor ligand. The environments around the metallic centres are tetrahedral, octahedral, trigonal bipyramidal or pentagonal pyramidal.

SOMMAIRE

DEDICACES.....	6
REMERCIEMENTS.....	7
GLOSSAIRE.....	8
INTRODUCTION GENERALE.....	9
PARTIE THEORIQUE.....	12
Chapitre 1. RAPPELS SUR LA CHIMIE DE L'ETAIN.....	13
I. <u>Applications de l'étain:</u>	14
II. <u>Propriétés physiques et métallurgie:</u>	15
III. <u>Propriétés chimiques:</u>	16
IV. <u>Les composés de l'étain (II):</u>	16
V. <u>Les composés de l'étain (IV):</u>	16
VI. <u>Toxicité - importance biologique:</u>	17
Chapitre 2. INSTRUMENTATION.....	19
Chapitre 3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.	21
I. <u>Spectroscopie infrarouge et raman</u>	22
II. <u>Analyses élémentaires</u>	29
III. <u>Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire</u>	30
IV. <u>Diffraction des rayons X</u>	33
<u>PARTIE EXPERIMENTALE.....</u>	37
Chapitre 1. METHODES DE SYNTHESE	38
I. <u>Synthèse des sels</u>	39
II. <u>Synthèse des complexes</u>	40
Chapitre 2. ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET DETERMINATION DES STRUCTURES.....	55
I. <u>Complexes Molybdato</u>	56
II. <u>Complexes Nitrato</u>	71
III. <u>Complexes Oxalato</u>	90
IV. <u>Complexes phénylphosphonato</u>	130
V. <u>Autres Complexes</u>	139
Chapitre 3. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE.....	157
I. Composés Organiques	158

II. <u>Composés Organométalliques</u>	207
CONCLUSION GENERALE.....	367
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	369
ANNEXE: PUBLICATIONS.....	383

A la mémoire de mon Père BIRAME

A la mémoire de ma Mère DIE SECK

*A la mémoire de mes Grands Parents KAMA
SECK, YACINE FALL, LAITY THIARE ET TENING DIOUF*

A la mémoire de ma tante Ndeye Awa Sarr

A la mémoire de mon « oncle » Boubacar Diallo

*A la mémoire de mes cousin et ami Antoine Ng
Ngom et Diamé Diouf*

QU'ALLAH LES ACCEUILLE DANS SON PARADIS.

DEDICACES

Je dédie ce Travail à :

- *Mes oncles et tantes Alphonse D. Thiaré, Grégoire Thiaré, François Thiaré, Djiré Ngom, Hélène Thiaré, Astou Diagne et Tening Thiaré*
- *Mon épouse*
- *Tous mes frères, sœurs, cousins et cousines*
- *Mes beaux-parents Niène Ndour et Amy Ndiaye*
- *Tous mes amis, en l'occurrence Edouard L. Thiaré, Mamadou M. Diallo, Karfa Diouf, Mamadou Sané, Malick Sagna, Sofia A Badji, Laity Ngom (Mbassor), Malick Diom (Galaye), Demba Niane, Omor Seck, Lamine Fall, Mandiaye Fall (Gorqui), Oumar Dieng, Waly Ndiaye, Babacar Ndiaye, Maye, Ndeye Awa Ndiaye...*
- *A mes grands-pères singulièrement Amadou Fall.*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar-Sénégal, sous la direction du Professeur **Libasse Diop** à qui je tiens à exprimer tout mon respect et toute ma sincère gratitude, pour m'avoir accueilli dans son équipe puis cultivé en moi la vertu d'un travail sérieux et sans relâche, pour sa disponibilité permanente, pour l'attention et la rigueur immenses avec lesquelles il a dirigé ce travail; que le Tout Puissant lui accorde une longue vie et une très bonne santé. Amen !

Le professeur **Abdoulaye Samb** m'a fait l'honneur de présider ce jury, je lui exprime toute ma profonde gratitude. Les professeurs **Mamadou Sidibé**, **Cheikh Abdoul Khadir Diop** et **Djibril Fall** ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime toute ma profonde gratitude.

Les professeurs **Aminata Diassé-Sarr** et **Ibrahima Cissé** ont accepté de juger ce travail. Je les en remercie vivement.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'Université de Bourgogne-Dijon-France (**Docteur Laurent Plasseraud**), au Collège Universitaire de Saint Boniface-Winnipeg-Canada (**Professeur Lamine A. Diop**) et en Afrique du Sud à l'université de Rhodes (**Professeur Tebello Nyokong**). Je les remercie vivement.

Mes camarades et grands frères de laboratoire (**Dame Seye, Assane Touré, Mouhamadou S. Boye, Modou Sarr, Serigne Fallou Pouye, Yaya Sow, Mouhamadou A. Diallo, Serigne Cissé, Daouda Ndoeye, Tidiane Diop, Ndongo Gueye, Waly Diallo, Mamadou Ndiaye, Gorgui Awa Seck, Antoine Blaise Kama, Bougar Sarr**) pour la bonne ambiance qu'ils ont su créer, ont rendu quelque part, ce travail possible. Mille mercis.

Je remercie également les secrétaires du département de chimie **Anna** et **Diabel**.

GLOSSAIRE

Bu : butyl

tBu: tertibutyl

MEI : 2-méthylimidazole

MEIH: 2-méthylimidazolium

MeOH : méthanol

EtOH : éthanol

IR : infrarouge

Me : méthyl

Ph: phényl

TMN: tétraméthylammonium

ν_{as} : vibration de valence antisymétrique

ν_s : vibration de valence symétrique

δ : vibration de déformation

TF: très forte

F: forte

m: moyenne

f: faible

Tf: très faible

ep: épaulement



INTRODUCTION GENERALE

L'étain, un métal stable convenablement adapté à engager une multitude de liaisons avec la plupart des éléments, suivant des environnements différents, constitue un centre riche et considérable de recherche.

Utilisés en médecine pour traiter le cancer –le benzoate de triphénylétain ($\text{PhCO}_2\text{SnPh}_3$) a montré une meilleure performance que le cis platine $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ encore utilisé dans la thérapie de cette maladie-, en agriculture comme fongicides, herbicides, et insecticides -le Duter(SnPh_3OH) et le Brestan($\text{SnPh}_3\text{O}_2\text{CMe}$) utilisés pour protéger les plantes, le bois et la cellulose-, dans le commerce comme pesticides, bactéricides, acaricides, biocides industriels, en industrie comme catalyseurs, stabilisateurs de matériaux tels que le PVC, les composés organo- et halostanniques couvrent un champ très étendu dans bon nombre de domaines [1-17].

L'immense caractère coordinant des oxoanions, résumé dans les travaux de HATHAWAY [18], conduit à de remarquables variétés de composés organo- et halostanniques incontestablement importants pour l'avancement de la médecine, de l'industrie, de l'agriculture et surtout de la pluralité notamment structurale en chimie fondamentale.

Ainsi des études larges et approfondies par les méthodes spectroscopiques IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{119}Sn et par la diffraction aux rayons X d'oxoanions, pyramidaux tels que le sélénite, l'iodate, tétraédriques substitués tels que le phénylarséniate, le diphénylphosphinate, le dihydrogénophosphinate, l'aminobenzènesulfonate, le phénylphosphonate, tétraédriques comme le sulfate, le tungstate, le séléniate, ont été entreprises dans notre laboratoire (LA.CHI.MI.A) [19-54].

Aussi faut-il ajouter que plusieurs variétés de composés oxalato et nitrato ont été synthétisés puis caractérisés par spectroscopie IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{119}Sn , Mössbauer et par la diffraction des rayons X par d'autres auteurs [55-82] ainsi que dans notre laboratoire (LA.CHI.MI.A) [83-103] où l'étude de l'oxalate a été initiée par GUEYE [83].

Notre travail est assujéti, à la recherche de nouveaux complexes tant importants sur le plan structural que sur les plans de l'application médicale, industrielle et agropastorale, mais également à la continuité des travaux antérieurs concernant les anions nitrato, molybdate, phénylphosphonate et oxalate avec l'introduction du cation 2-méthylimidazolium pour lequel nous initions, dans notre laboratoire (LA.CHI.MI.A), l'étude de sels avec les anions nitrato, molybdate, phénylphosphonate et oxalate.

Aussi avons-nous initié l'étude des complexes, du trichlorure de butylétain et du diméthoxide de dibutylétain dans notre laboratoire.

Dès lors, dans ce travail, nous avons étudié, grâce à l'analyse élémentaire, l'infrarouge et par la diffraction des rayons X, dans une première partie les interactions de l'ion molybdate avec les organo- et halostanniques; dans une deuxième partie les interactions de l'anion nitrate avec les organo- et halostanniques; dans une troisième partie, les interactions de l'ion oxalate avec les composés de l'étain mais également avec quelques chlorures et bromures de métaux transitionnels ou non; dans une quatrième partie les interactions entre l'ion hydrogénophénylphosphonate et le chlorure d'étain II, enfin dans une cinquième partie nous présentons l'étude cristallographique de quelques composés.



PARTIE THEORIQUE

Chapitre 1 : RAPPELS SUR LA CHIMIE DE L'ETAIN

GENERALITES SUR LA CHIMIE DE L'ETAIN :

La chimie de l'étain est très développée, aussi bien en phase homogène que sur support solide. L'étain est un élément appartenant au groupe IV-b du tableau de la classification périodique. Son symbole est Sn, de l'étymologie latine stannum: plomb argentifère. Son numéro et sa masse atomique sont respectivement $Z = 50$ et $M = 118.69$. L'étain naturel est formé des isotopes de masse atomiques de 112 à 124 (**Tableau 1**) [104].

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

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

I. Applications de l'étain:

L'étain trouve son utilisation dans de nombreux procédés industriels. Sous la forme de fer-blanc, il est utilisé comme revêtement protecteur pour les récipients de cuivre, pour différents métaux employés dans la fabrication de boîtes en fer-blanc et d'articles similaires. Cet élément est important dans la production d'alliages communs de bronze (étain et cuivre), d'étain à braser (étain et plomb), et de métaux pour caractères d'imprimerie (étain, plomb et antimoine). Il est utilisé sous forme d'alliage avec le titane dans l'industrie aérospatiale et

comme ingrédient dans certains insecticides. Le sulfure stannique, également appelé or mosaïque, est utilisé sous forme de poudre pour bronzer les articles en plâtre ou en bois.

II. Propriétés physiques et métallurgie:

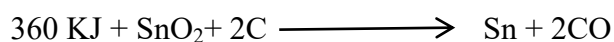
On connaît trois variétés allotropiques de l'étain. La variété stable, dans les conditions standards de température, est l'étain blanc ou étain β . C'est un métal blanc, de densité 7.28 g.cm^{-3} , peu dur et très malléable. Plié, l'étain blanc produit un bruit particulier, dit cri de l'étain. Ce bruit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

À basse température (en dessous de 12 à 13°C), l'étain β se transforme lentement en étain α ou étain gris, de densité 5.75 g cm^{-3} . À -50°C , cette transformation est rapide et l'étain devient alors pulvérulent. Ce phénomène est connu sous le nom de peste de l'étain.

Il arrive qu'on trouve l'étain à l'état naturel (Australie, Sibérie). En Bolivie, le minerai se trouve sous une forme: la stannite, de formule $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. Le minerai le plus souvent exploité est la cassitérite de formule SnO_2 . Ce minerai de l'étain est très impur, il contient en moyenne 1% d'étain et 4% au maximum.

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

L'exploitation de l'étain se fait exclusivement à partir de la cassitérite (SnO_2). Cette dernière est d'abord soumise à un broyage suivi de grillage pour éliminer les impuretés sélectivement sous forme d'oxydes de soufre et d'arsenic. Le grillage est suivi ensuite de la réduction du minerai en présence de coke dans des fours électriques ou dans des fours à réverbères.



L'étain brut obtenu, fortement pollué par le fer, est chauffé à une température légèrement supérieure à 232°C . L'étain, placé sur la sole inclinée d'un four à réverbère, fond et coule en se débarrassant du fer sous forme d'alliage avec l'étain ou sous forme d'oxyde.

L'étain utilisé dans le fer blanc peut être récupéré soit par électrolyse à anode soluble [105] soit par traitement par le chlore sec. Ce procédé récemment utilisé, est basé sur le fait que l'étain est, contrairement au fer, légèrement attaqué.

III. Propriétés chimiques:

L'étain est un métal peu réducteur. Il résiste bien à l'action des agents atmosphériques, ce qui explique son emploi pour l'étamage de divers métaux (fer, cuivre, etc.). À température élevée, il s'oxyde en présence d'oxygène pour donner le dioxyde SnO_2 , et finit par brûler avec une flamme blanche. Les solutions basiques, même concentrées et chaudes, ne l'attaquent pas. Il en est de même pour les acides chlorhydrique et nitrique dilués. Mais, concentrés, ces derniers attaquent vivement l'étain, qui passe alors sous une forme de complexe.

Dans ses composés, l'étain peut prendre la valence II (composés stanneux) ou la valence IV (composés stanniques). L'étain réagit avec les halogènes pour donner des composés de type SnX_2 ou SnX_4 et avec l'oxygène, on obtient le dioxyde de l'étain SnO_2 et l'oxyde stanneux SnO , qui est amphotère. Enfin, avec le soufre pour obtenir des sulfures. Les organo-étains constituent une catégorie importante de composés d'étain.

IV. Les composés de l'étain (II):

Techniquement le composé le plus important de l'étain (II) est le chlorure stanneux SnCl_2 souvent appelé sel d'étain. Il sert à étamer électrolytiquement le fer et pour le traitement des surfaces des verres. C'est un réducteur très fort, principalement pour les manganates, les chromates et pour les ions de métaux nobles. D'un grand intérêt, sont aussi l'oxyde SnO et l'hydroxyde d'étain Sn(OH)_2 . Ce dernier est amphotère, il donne en présence d'acides l'ion Sn^{2+} et en présence des bases le Sn(OH)_4^{2-} [106].

V. Les composés de l'étain (IV):

La chimie structurale des dérivés inorganiques de l'étain (IV) est relativement simple. Elle est basée dans la plupart des cas sur la géométrie octaédrique dans les composés qui présentent plus de liaisons ioniques ainsi que dans la plupart des complexes de l'étain (IV). Il existe cependant des exemples de coordinations 5, 6, 7 et même de 8. D'intérêt particulier des composés de l'étain (IV) sont le tétrachlorure SnCl_4 et l'oxyde d'étain SnO_2 .

Dans la plupart de ses composés à l'état solide, l'étain occupe un site de coordination 6. L'étude des propriétés de ces composés a gagné récemment un intérêt croissant. L'oxyde d'étain (IV), les stannates (IV) et les phases d'oxyde mixtes contenant l'étain (IV) constituent un groupe de solides qui ont des propriétés physiques intéressantes. L'oxyde de l'étain (IV) lui-même a une maille déficitaire en oxygène, ce qui fait de lui un semi-conducteur de type n avec un gap de 3.7 eV [107].

Le dioxyde d'étain (IV) trouve, à cause de sa grande sensibilité à la détection des gaz tel que H_2 , H_2S , CH_4 et CO , sa place comme élément de base dans l'industrie des capteurs. La

catalyse se révèle aussi un domaine attractif pour l'oxyde d'étain SnO_2 . En effet les composés à base de SnO_2 sont actifs aussi bien dans des réactions de déshydratation [108-109], que dans l'oxydation catalytique de CO [110] et l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile [111]. Il est aussi utilisé dans l'industrie des céramiques comme opacifiant des vernis ou des émaux. Il sert aussi comme composé de base pour les pigments par exemple : $\text{SnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ jaune, $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ bleu-gris, $\text{SnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ rose. Le dioxyde d'étain (IV) peut être préparé selon différentes méthodes de synthèse.

VI. Toxicité - importance biologique:

L'étain minéral est peu toxique et il faut absorber une dose relativement élevée, supérieure à 250 mg pour provoquer des troubles digestifs chez l'adulte.

Les dérivés organiques de l'étain, par contre, sont toxiques et provoquent des troubles neuropsychiatriques: céphalées, vertiges, troubles auditifs, états confusionnels, somnolence, désorientation, hallucinations, agitation, agressivité, perte de mémoire, troubles de l'équilibre, stupeur.

Les composés organiques de l'étain peuvent rester dans l'environnement pendant de longues périodes. Ils sont très résistants et peu biodégradables. Les micro-organismes ont beaucoup de mal à les décomposer quand ils se sont accumulés dans les sols pendant des années. De ce fait, la concentration de ce type de composés ne cesse d'augmenter. L'usage du tributylétain comme peintures anti-salissures marines pour le traitement de certains bateaux a été interdit en France en 1982 et continue d'être autorisé pour d'autres usages.

Dans la série des composés organostanniques $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$), l'activité biologique augmente lorsque n augmente (les composés de type R_3SnX présentent une activité biologique maximale). Le radical X peut influencer la toxicité des composés de type SnR_3X , cependant la nature des groupements organiques R est d'une importance capitale [112-113]. L'absorption de composé de l'étain peut provoquer des effets immédiats et des effets à long terme.

Les effets immédiats sont:

- ✓ Maux de tête
- ✓ Irritations des yeux et de la peau
- ✓ Nausées et vertiges
- ✓ Problème d'urination

Les effets à long terme sont:

- ✓ Dépressions
- ✓ Altérations des chromosomes
- ✓ Carence en globules rouges
- ✓ Dommages au cerveau (causant colère, problème de mémoire, désordre du sommeil...)

Chapitre 2 : INSTRUMENTATION

- ✓ Les spectres IR des composés ont été enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 580 au Collège Universitaire de Saint Boniface (Canada) et d'un spectromètre Bruker Vector 22 à l'Université de Bourgogne Franche-Comté (Dijon, France) et à l'Université de Rhodes (Afrique du Sud). Les faces utilisées sont en iodures de césium. Chaque spectromètre est couplé à un ordinateur, et le logiciel «Infrared Spectroscopy» fonctionnant avec Windows, gère, traite et extrait les informations permettant à l'ordinateur de tracer le spectre.
- ✓ Les analyses élémentaires ont été effectuées à l'Institut de Chimie Moléculaire, Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon-France et à « Rhodes University » en Afrique du Sud en utilisant un analyseur Thermo Electron CHNS/O Flash EA 112 Series.
- ✓ Les spectres RMN (^1H , ^{13}C et ^{119}Sn) ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre, Bruker Avance III 500 MHz équipé d'un large détecteur BBFO, sous forme de solution dans le CDCl_3 ou le toluène à l'Université de Bourgogne Franche-Comté (Dijon, France) à la fréquence 186.446 MHz. Les références sont tétraméthylsilane (TMS) pour RMN (^1H), CHCl_3 pour RMN (^{13}C) et SnMe_4 pour RMN (^{119}Sn).
- ✓ La diffraction des rayons X a été faite à l'Université de Montréal (Canada) utilisant un diffractomètre Bruker Venture Metaljet de type de radiation $\text{Ga K}\alpha$ à la longueur d'onde $\lambda = 1,34139 \text{ \AA}$, à l'Université de Bourgogne Franche-Comté (Dijon, France) utilisant un diffractomètre Bruker APEXII CCD de type de radiation $\text{Mo K}\alpha$ à la longueur d'onde $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, à l'Université de Notre Dame (USA) utilisant un diffractomètre Bruker Kappa X8-APEX-II de type de radiation $\text{Mo K}\alpha$ à la longueur d'onde $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), Université de Picardie Jules Verne à Amiens (France) utilisant un diffractomètre Bruker D8 Venture de type de radiation $\text{Mo K}\alpha$ à la longueur d'onde $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ et à l'Université de Floride utilisant un diffractomètre Bruker APEX-II DUO de type de radiation $\text{Mo K}\alpha$ à la longueur d'onde $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$. Toutes les collectes ont été faites à basse température. Les structures ont été résolues et raffinées en utilisant les programmes *SHELXS2013*, *SHELXL2014*, *SADABS2014/4*, *SAINT (2013) V8.34A*, *XT*, *XL*, *Jana 2006* et *Olex2*.

Chapitre 3: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Spectroscopie Infrarouge et Raman

I.1. Principe

La spectroscopie Infrarouge fournit une solution rapide à l'identification d'un composé. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnages (gaz, liquides ou solides) et avec des appareils de même performance.

La moindre différence structurale apparaît sur le spectre surtout au niveau des faibles nombres d'ondes (vibrations de valence et de déformation).

Un spectre d'absorption I.R. présente des bandes dues aux vibrations de valences et d'autres dues à celles de déformations

Nous pouvons distinguer deux régions dans un spectre I.R.:

- **La première**: du côté des fréquences élevées, comporte les bandes de vibrations de valence.
- **La seconde**: vers les basses fréquences qui sont nombreuses et plus intéressantes, difficilement identifiables toutes avec certitudes.

La spectroscopie Raman, bien que ses spectres utilisent des radiations de grande énergie donc correspondant à des transitions électroniques (domaine du visible et de l'ultraviolet), leur intérêt comme celui de l'absorption infrarouge, est de connaître les vibrations (ou les radiations) de la molécule.

Découvert en 1928 par le physicien Indien Raman, puis quelque peu supplantée par la spectroscopie infrarouge, bien que les renseignements fournis soient souvent complémentaires, la spectroscopie Raman connaît un nouvel essor grâce à l'utilisation du laser.

Pour qu'une vibration soit active en spectroscopie Raman, il faut qu'elle provoque une variation de la polarisation de la molécule et du moment électrique induit.

Cette variation n'entraîne pas obligatoirement l'existence d'un moment électrique dipolaire permanent dans la molécule qui, est nécessaire à l'absorption en spectroscopie infrarouge.

Bien au contraire, il existe, dans le cas d'une molécule présentant un centre de symétrie, un principe d'exclusion mutuelle en absorption infrarouge et Raman.

En effet, pour qu'une variation soit active en absorption infrarouge, il faut qu'elle soit antisymétrique par rapport au centre de symétrie.

Pour qu'une variation soit active en spectroscopie Raman, elle doit être symétrique par rapport au centre de symétrie.

I.2 Modes de vibration

I.2.1 Vibrations de valence

Ici le mouvement des atomes a lieu le long de l'axe de liaison idéal qui les relie, d'où le nom de vibration de valence qui est donné à ce type (en anglais stretching).



La fréquence de l'onde électromagnétique qui induit la vibration d'élongation est donnée par la relation :

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k est la constante de force de la liaison proportionnelle à l'énergie de liaison.

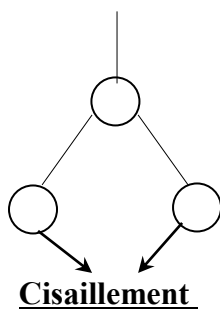
μ est la masse réduite.

I.2.2 Vibrations de déformation dans et hors du plan

Il en résulte que l'angle des deux liaisons n'est plus constant, et que la molécule se déforme. Ce sont donc des vibrations de déformation (en anglais bending)

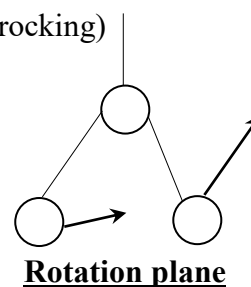
Il y a deux types de vibrations déformation dans le plan :

***Vibration de cisaillement**

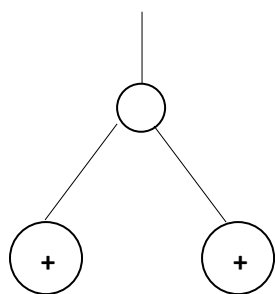


*** vibration de rotation plane**

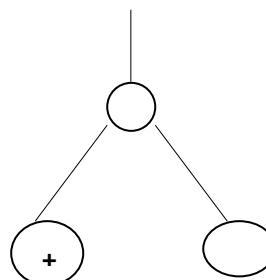
(En anglais rocking)



Il y a aussi deux types de vibration hors du plan, vibration dit balancement (wagging) et celle de torsion (twisting) :



(Wagging)



(Twisting)

I.3. Absorptions d'une radiation lumineuse par une molécule en vibration

Lorsqu'une molécule vibre, les distances inter atomiques varient et il en résulte une modification :

- de la position des pôles positif et négatif
- de la charge électrique résultante portée par chacun de ces pôles, qui peut éventuellement varier en fonction de la position étirée ou comprimée de la molécule.

Le moment électrique dipolaire de la molécule est donc variable. Si ces variations sont en phase avec celui du champ électrique oscillant de la radiation, il y a absorption d'énergie; dans ce cas le plus général d'une molécule poly-atomiques il y a deux possibilités:

- La molécule ne présente pas un centre de symétrie:

Toutes les vibrations normales sont en principe actives, puisqu'il y a variation du moment dipolaire.

- La molécule présente un centre de symétrie :

Toutes les vibrations symétriques par rapport au centre de symétrie, il y a existence d'un moment dipolaire dans la molécule. Cette vibration est active en IR et en Raman

I.4 Application de l'IR et Raman à la détermination de la structure d'un composé organostannique.

L'anion libre XO_4^{n-} a une symétrie T_d , parmi les quatre vibrations fondamentales seules les vibrations antisymétriques d'espèce T_2 (ν_3 et ν_4) sont actives en infrarouge alors qu'elles sont toutes actives en Raman.

Lorsque l'anion XO_4^{n-} est coordonné il peut rester Td ou bien subir un abaissement de symétrie et il est soit C_{3v} , C_{2v} , C_s , ou C_1 . Si V_1 est absente en I.R on peut dire XO_4^{n-} est Td.

XO_4^{n-} peut être:

✓ Symétrie Td:

V_3 et V_4 apparaissent en une seule bande, c'est le cas où l'anion est tétra-unidentate ou bichélatant.

✓ Symétrie C_{3v} :

V_3 et V_4 éclatent chacune en deux composantes d'espèce E et A actives en I.R. Dans ce cas l'anion est monodentate ou tri-unidentate ou tétra-unidentate avec un oxygène différent des trois autres équivalents.

✓ Symétrie C_{2v}

V_3 et V_4 éclatent en trois composantes d'espèce A_1 , B_1 et B_2 active en I.R. L'anion peut être bi-unidentate, tétra-unidentate ou monochélatant avec des oxygènes identiques deux à deux.

✓ Symétrie C_s ou C_1

L'anion peut être bi-unidentate, tridentate ou tétradentate avec au moins deux oxygènes perturbés différemment.

V_2 apparaît sous forme de deux bandes sur le spectre I.R. La spectroscopie I.R ne fait pas la distinction entre C_s et C_1 .

Dans le **tableau 2** suivant nous reportons: le nombre de bandes, les espèces et les activités I.R et Raman des diverses vibrations dans les différentes symétries de XO_4^{n-} .

Tableau 2: bandes, espèces et activités I.R, Raman des diverses vibrations dans les différentes symétries de XO_4^{n-} .

symétrie de l'anion ↓	Vibrations				Nombre de Bandes I.R
	ν_3	ν_1	ν_4	ν_2	
Td	$T_2(\text{IR}, \text{R})$	$A_1(\text{R})$	$T_2(\text{IR}, \text{R})$	$E(\text{R})$	2
C_{3v}	$E(\text{IR}, \text{R})$ $A_1(\text{IR}, \text{R})$	$A_1(\text{IR}, \text{R})$	$E(\text{IR}, \text{R})$ $A_1(\text{IR}, \text{R})$	$E(\text{IR}, \text{R})$	6
C_{2v}	$A_1(\text{IR}, \text{R})$ $B_1(\text{IR}, \text{R})$ $B_2(\text{IR}, \text{R})$	$A_1(\text{IR}, \text{R})$	$A_1(\text{IR}, \text{R})$ $B_1(\text{IR}, \text{R})$ $B_2(\text{IR}, \text{R})$	$A_1(\text{IR})$ $A_2(\text{R})$	8
Cs ou C_1	$A'(\text{IR}, \text{R})$ $A''(\text{IR}, \text{R})$ $B''(\text{IR}, \text{R})$	$A'(\text{IR}, \text{R})$	$A'(\text{IR})$ $A''(\text{IR}, \text{R})$ $B''(\text{IR}, \text{R})$	$A'(\text{IR}, \text{R})$ $A''(\text{IR}, \text{R})$	9

Composantes de vibrations fondamentales

(I.R, R) : active en infrarouge et en Raman (R) : active en Raman

Selon le mode de coordination, l'anion AO_4^{n-} peut être de :

I.4.1.) symétrie Td:

ν_3 et ν_4 d'espèce T_2 , apparaissent sous forme d'une seule bande, c'est le cas où l'anion est tétra-unidentate ou bichélatant.

I.4.2.) symétrie C_{3v} :

ν_3 et ν_4 éclatent chacune en deux composantes d'espèce E et A actives en infrarouge. Dans ce cas l'oxo-anion est monodentate, tri-unidentate et tétra-unidentate avec un oxygène différent des trois autres équivalents.

I.4.3.) symétrie C_{2v} :

ν_3 et ν_4 éclatent chacune en trois composantes d'espèce A_1 , B_1 et B_2 actives en infrarouge. L'oxo-anion peut être bi-unidentate, tétra-unidentate ou monochélatant avec des oxygènes identiques deux à deux.

I.4.4.) symétrie C_s ou C_1 :

Dans ce cas l'oxo-anion peut être bi-unidentate, tri-unidentate ou tétra-unidentate avec au moins deux des quatre oxygènes perturbés différemment. ν_2 apparaît sous forme de deux bandes sur le spectre infrarouge. La spectroscopie infrarouge ne permet pas de faire la distinction entre une symétrie C_s et une symétrie C_1 .

Ainsi le nombre de bandes que nous observons sur le spectre permet de déduire la symétrie de l'anion et partant son mode de coordination.

I.5. Groupelement SnC_2 , SnC_3 et SnX_4 :

- groupelement SnC_2 :

Le squelette SnC_2 peut être linéaire ou coudé. Si ν_{SnC_2} apparaît le groupelement SnC_2 est coudé, son absence entraîne un groupelement linéaire.

- groupelement SnC_3 :

Le groupelement SnC_3 peut être soit pyramidal (symétrie C_{3v}) soit plan (symétrie D_{3h}). L'apparition de ν_{SnC_3} entraîne un groupelement SnC_3 pyramidal et son absence un groupelement plan.

L'apparition ou l'absence de ν_{SnC_2} ou ν_{SnC_3} permet de déterminer le groupe ponctuel du groupelement SnC_2 ou SnC_3 .

I.6. Groupelement SnX_4 :

SnX_4 libre est de symétrie T_d , sa complexation entraîne un abaissement de symétrie. Dans le cas d'une complexation cis la symétrie est C_{2v} et dans le cas d'une complexation trans la symétrie est D_{4h} .

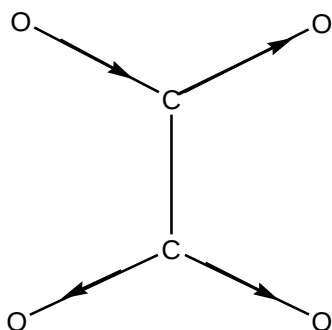
Dans le cas d'une cis complexation, les vibrations antisymétriques éclatent en trois composantes d'espèce A_1 , B_1 , et B_2 , toutes actives en infrarouge et en Raman, et dans la trans complexation, le groupement SnX_4 devient centro-symétrique, il y aura une activité sélective infrarouge-Raman et les seules vibrations d'espèce u seront actives en ir, vasSnX_4 apparaît sous forme d'une bande fine et intense.

I.7 Cas de l'anion oxalate:

Les vibrations de valence de l'anion oxalate sont au nombre de quatre. Elles sont classées comme suit:

- ✓ deux vibrations d'espèce u
- ✓ deux vibrations d'espèce g

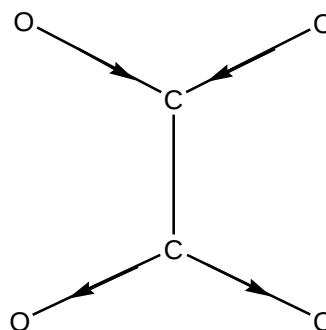
Vas COO^- en opposition de phase



Vibration d'espèce u

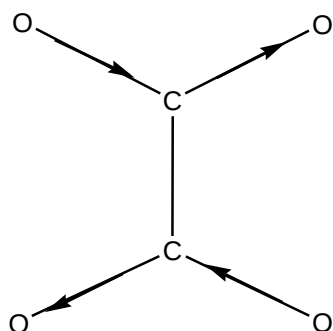
Vas COO^- en phase

Vs COO^- en opposition de phase

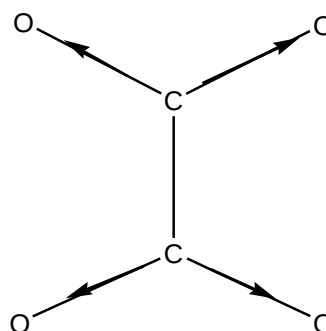


Vibration d'espèce u

Vs COO^- en phase



Vibration d'espèce g



Vibration d'espèce g

Lorsque l'oxalate est centrosymétrique c'est-à-dire est de groupe ponctuel ou de symétrie D_{2h} , il ya une activité sélective ir-raman: les vibrations de type g ne sont actives qu'en raman alors que les vibrations d'espèce u ne sont actives qu'en ir; ce qui laisse ainsi apparaitre en infrarouge deux bandes d'absorption. Pour un oxalate non centrosymétrique, les deux composantes de chaque espèce (u et g) peuvent être active aussi bien en infrarouge qu'en raman; ce qui fera donc apparaitre quatre bandes correspondants aux vibrations de valence. Dès lors, il est possible de distinguer différentes coordinations de l'oxalate sur la simple base du nombre de bandes des vibrations de valence présent sur un spectre infrarouge d'un complexe contenant l'anion oxalate.

II. ANALYSES ELEMENTAIRES

L'analyse élémentaire a pour objet l'identification et le dosage des atomes constitutifs de la molécule ; appliquée au composé isolé à l'état pur, elle représente la première étape dans l'établissement de la formule brute.

Ses méthodes comprennent deux phases successives:

- Destruction complète de la molécule par minéralisation oxydante ou réductrice.
- Dosage spécifique de l'élément ou des ions issus de la minéralisation.

Exemple D'analyse élémentaire: carbone (C), hydrogène (H) et azote (N).

La méthode de Dumas est la méthode de référence applicable au dosage de l'azote à toutes les molécules hydrocarbures azotés. Elle repose sur le principe suivant:

Destruction du composé par chauffage vers 800° en présence d'oxyde de cuivre CuO avec un courant d'oxygène ; le carbone est transformé en dioxyde de carbone CO_2 , l'hydrogène

en eau H_2O et avec formation d'azote gazeux et faible quantité d'oxyde d'azote N_xO_y (les faibles quantités de N_xO_y sont réduites en Azote N_2 gazeux par le CO_2). Divers adjudants favorisent la dégradation.

Oxydants: MnO_2 , oxyde de cérium

Catalyseurs d'oxydation: $AgMnO_4$, oxyde de chrome ou contact (platine, palladium).

Pour déterminer les titres massiques de C, H, N, on:

Mesure de volume d'azote dégagé par exemple par chromatographie en phase gazeuse.

Mesure de CO_2 par Titrimétrie après réception dans l'hydroxyde de baryum titré.

Mesure de H_2O par Gravimétrie après réception de l'eau sur du perchlorate de magnésium.

A partir de ces mesures on déduit les pourcentages de carbone (C) de l'hydrogène (H) et de l'azote (N).

III. SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

La résonance magnétique nucléaire, ou RMN, fut découverte dans la matière condensée à la fin de 1945 par deux équipes américaines: Purcell, Torrey et Pound à Harvard; Bloch, Hansen et Packard à Stanford. La résonance magnétique nucléaire porte sur l'analyse structurale d'une molécule organique ou minérale, mais également sur l'analyse quantitative. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) conduit à des certitudes structurales qui ne pourrait être acquises que très difficilement par d'autre méthodes. Elle est de ce point de vue, complémentaire de la spectroscopie I.R, mais d'un intérêt pratique encore plus grand.

III.1. Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1H):

L'analyse de ce déplacement chimique des fréquences d'absorption donne des renseignements précieux sur la structure des molécules contenant des protons.

Le déplacement chimique δ sera donc généralement exprimé en « parties par million » (ppm). Les spectres sont alors présentés dans la forme ci-dessous:

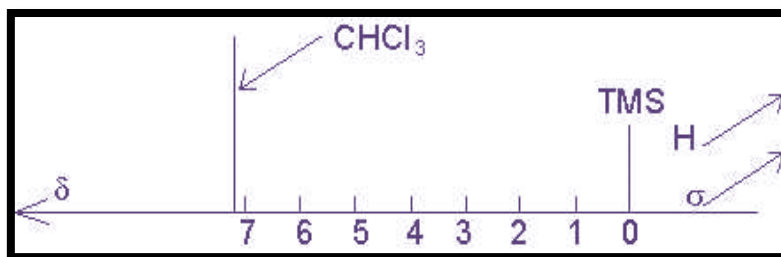


Schéma 1: Le déplacement chimique va croissant de la droite vers la gauche.

En fonction de la résolution du spectromètre RMN utilisé, on peut décomposer des pics larges en plusieurs pics fins. La comparaison des spectres RMN du bromo-éthane ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$) montre qu'à faible résolution (30 MHz), on détecte deux (2) pics larges dont la surface est proportionnelle au nombre de protons résonants (rapport 2-3). Par contre, à haute résolution (60 MHz), ces pics se décomposent en massifs de 3 et 4 pics respectivement. De même, l'aire de chaque massif est toujours proportionnelle au nombre de protons résonants (rapport 2-3). Les écarts entre les pics sont identiques et égaux à 7 Hz, cet écart correspond à la constante de couplage J entre les protons résonants. Cette valeur de couplage J est indépendante de la fréquence du champ, mais pas du déplacement chimique δ et est donc une caractéristique intrinsèque de la molécule étudiée.

Les constantes de couplage J dépendent de:

- la distance entre les protons résonants, et donc du nombre de liaisons sur l'hétéroatome lié aux protons :
- la délocalisation des électrons dans les systèmes conjugués, le couplage peut se produire entre des protons séparés par 4 liaisons
- l'angle dièdre entre les liaisons des protons

Dans le cas où la constante de couplage J est petite par rapport à la différence des déplacements chimiques δ , la multiplicité des pics s'explique par l'influence réciproque des moments magnétiques d'un proton sur un autre proton placé sur un atome adjacent. Si n protons équivalents sur un atome i influencent n' protons sur un atome adjacent j , et inversement, comme le nombre de spin est $\pm 1/2$, on aura ainsi la multiplicité de pics suivante : - Pour l'atome i lié à n protons, il y a un massif comportant $(n'+1)$ pics - Pour l'atome j lié à n' protons, il y a un massif comportant $(n+1)$ pics L'intensité des pics du massif prend les valeurs du « triangle de Pascal » :

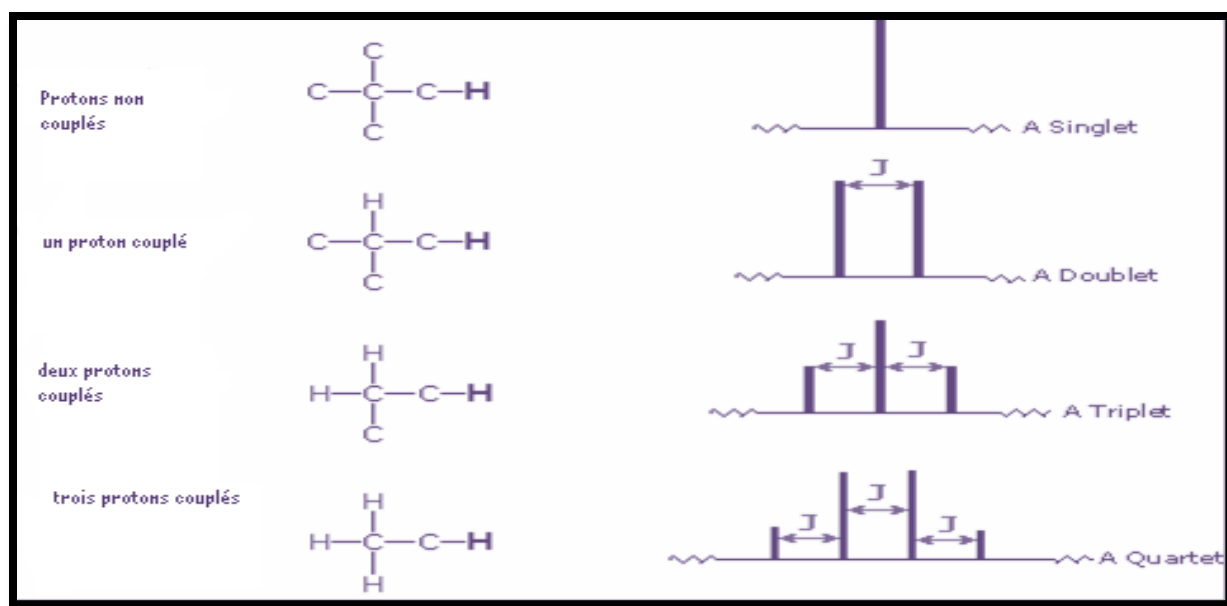


Schéma 2

III.2. Résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN ^{13}C):

Les paramètres les plus utilisés du spectre RMN ^{13}C dans la chimie des composés organostanniques sont le déplacement chimique du carbone ipso et la valeur de la constante de couplage $^1J(^{119}\text{Sn} - ^{13}\text{C})$ qui permet de déterminer l'environnement autour de l'étain.

Tableau 3: Déplacements chimiques $\delta^1\text{H}$ (ppm) de quelques solvants

Solvants	Formules	$\delta^1\text{H}$ (ppm)
Méthanol	CH_3OH	3,35
	CH_3OH	4,89
DMSO	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	2,50
Chloroforme	CHCl_3	7,02
Méthanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,18
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	3,63

III.3. Résonance magnétique nucléaire de l'étain (RMN ^{119}Sn):

Le spectre RMN ^{119}Sn donne le nombre de type d'étains différents dans un composé organostannique et la valeur du déplacement chimique combinée à celle de la constante de couplage 1J permet de déterminer l'environnement autour de l'étain. Cependant le déplacement chimique est très sensible à la nature du solvant.

Les travaux de Holecek et col [114] nous permettent de dresser le **tableau 4**. Pour les composés contenant le résidu SnPh_3 .

Tableau 4. Déplacements chimiques et constantes de couplage avec les environnements correspondant.

Environnement	δ (C ipso) dans CDCl_3 (ppm)	J ($^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$) (Hz)	δ (^{119}Sn) (ppm)
Tétraèdre	> 139	550 à 660	-40 à -120
Cis bipyramidal trigonal		600 à 660	-180 à -200
Trans bipyramidal trigonal	<140	750 à 850	-200 à -260

IV. LA DIFFRACTION DES RAYONS X

L'analyse cristallographique donne des informations sur des substances cristallines organiques et inorganiques (distance entre atomes, agencement spatial des atomes, identification de phases cristallines, taille des cristallites). La cristallographie est une technique d'analyse du matériau, à rôle interdisciplinaire qui s'intéresse à la physique, à la chimie, à la biologie, à la biochimie et à la médecine etc. Plusieurs programmes sont utilisés pour résoudre et affiner les structures [115-131].

Elle permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Elle n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux).

L'état cristallin est caractérisé par la répétition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires (h, k, l). Les distances inter réticulaires sont de l'ordre de 0,15 Å -15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction des rayons x.

Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est à dire placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors ces

interférences vont être constructrices dans certaines directions (c'est à dire les ondes s'additionnent), destructrices dans d'autres (c'est à dire les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction.

Donc, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructrices), ce sont les pics du diffractogramme ; ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayon X: c'est la ligne de fond du signal.

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (ou «distance inter réticulaire»), alors les interférences sont constructrices si $2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$ où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X (souvenez-vous que l'on travaille en monochromatique): c'est la loi de Bragg.

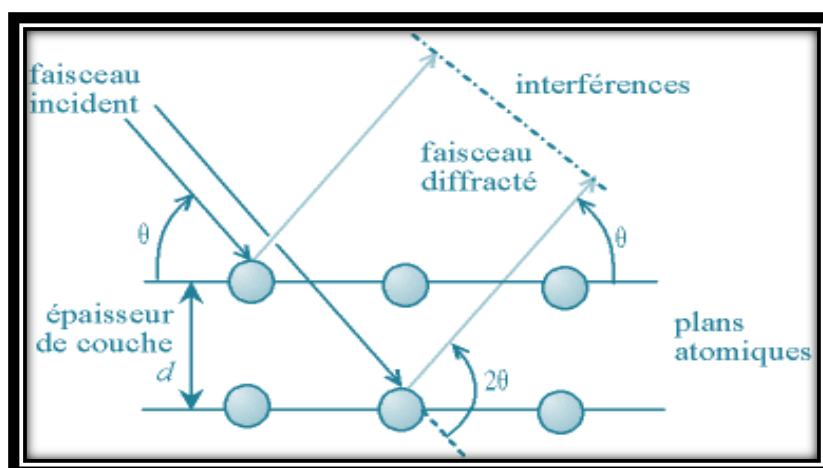


Schéma 3: illustration de la loi de Bragg

Si le faisceau de rayons X qui éclaire l'échantillon est ponctuel (ou tout du moins est un fin cylindre), il y a alors une symétrie de révolution autour de l'axe du faisceau. Les rayons diffractés forment donc des cônes dont l'axe est le faisceau incident. Dans le cas d'une chambre de Debye-Scherrer, les anneaux de Debye qui impressionnent le film sont les traces de ces cônes.

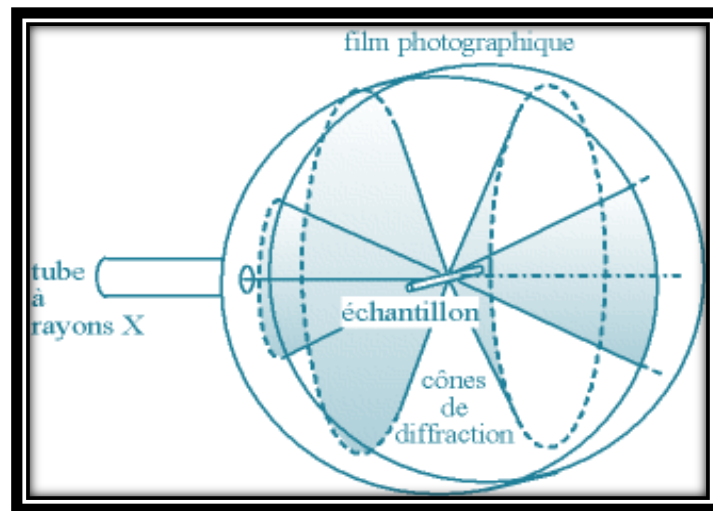


Schéma 4: Diffraction dans une chambre de Debye-Scherrer

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le détecteur de rayons X enregistre un maximum lorsqu'il se trouve sur un cône. (Sur l'image ci-dessous, les cônes devraient bien sûr être tronqués sous l'échantillon, car les rayons X sont absorbés par l'échantillon et le porte-échantillon. Ce point a été volontairement négligé pour des raisons de clarté).

Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'«indexation des pics».

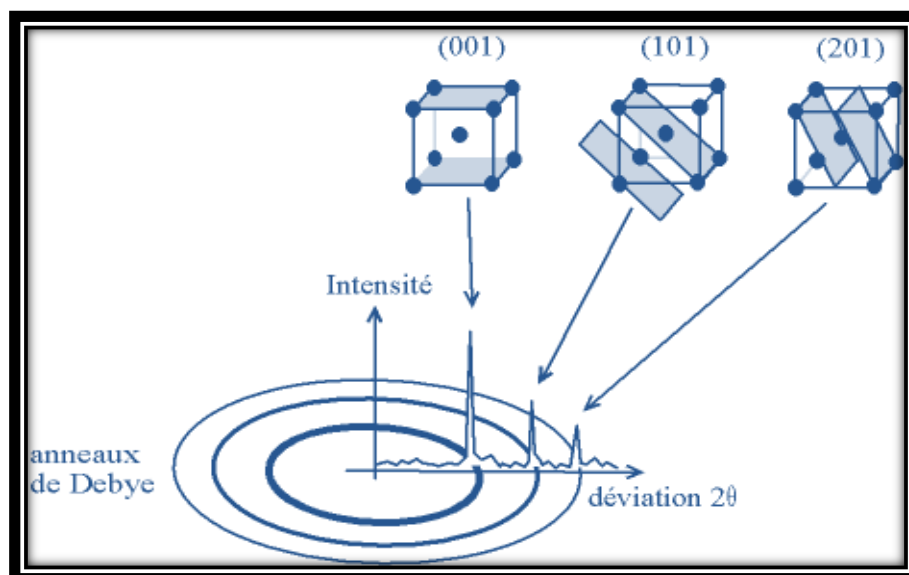


Schéma 5: Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)

Dans le cas d'une chambre de Debye-Scherrer, le faisceau incident est un fin cylindre, le trait qui sert à le représenter dans ce document est donc pertinent.

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le faisceau est divergent et a une section rectangulaire (la fenêtre de sortie du tube est un rectangle d'environ 1 cm de large pour 1 mm de haut).

Si l'on regarde le dispositif de profil, on considère par approximation que l'échantillon, le tube et le détecteur se trouvent sur un cercle, appelé «cercle de focalisation de Rowland», donc si le cône d'un des rayons incidents passe par le détecteur, les cônes des autres rayons aussi. On peut donc assimiler tous ces rayons au rayon central, et donc représenter le faisceau entier par un trait unique passant par le centre de l'échantillon.

Notons que le cercle de focalisation est le cercle imaginaire passant par l'échantillon, le tube et le détecteur. Il est donc différent pour chaque position angulaire. Ce cercle possède une propriété géométrique : si l'on prend n'importe quel point A de ce cercle, l'angle tube- A -détecteur est toujours le même (et si O est le centre du cercle, il vaut la moitié de l'angle tube- O -détecteur, car les deux secteurs angulaires interceptent le même arc - propriété classique de la géométrie du cercle). Ceci explique pourquoi, en faisant l'approximation que la surface de l'échantillon épouse le cercle de Rowland, si un des points de l'échantillon est en condition de Bragg, tous les points le sont puisque les faisceaux ont la même déviation.

L'effet de la largeur du faisceau est étudié plus loin, mais il peut être négligé dans un premier temps. La fenêtre du détecteur est elle aussi rectangulaire.

La loi de Bragg énoncée ci-dessus, on voit qu'il y a une relation unique entre la déviation 2θ et la distance interréticulaire d (si l'on ne considère que le premier ordre de diffraction, $n = 1$). Un pic est présent en 2θ s'il existe, dans le cristal, des plans atomiques parallèles espacés d'une distance $d = \lambda / (2 \cdot \sin \theta)$. On peut donc dire que le pic représente une distance d . Ceci présente l'avantage d'être indépendant de la longueur d'onde λ des rayons X utilisés. En effet, si l'on mesure un même échantillon avec deux longueurs d'ondes différentes, les positions en 2θ des pics seront différentes, par contre, les d seront les mêmes.

Pour cette raison, de nombreux utilisateurs affichent les diffractogrammes en (d, I) . Par ailleurs, les listes de pics des signatures des produits sont toujours indiquées en (d, I) .

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre 1 : METHODES DE SYNTHÈSE

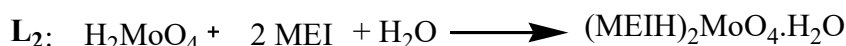
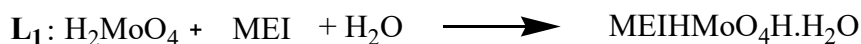
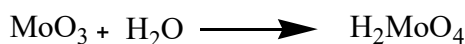
Tous les produits intervenant dans la synthèse des ligands et des complexes sont des produits ALDRICH ou MERCK utilisés sans purification supplémentaire.

I. Synthèse des sels

I.1. Synthèse des sels d'acide molybdique



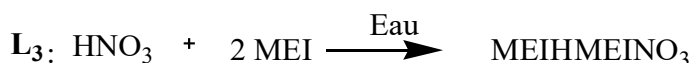
Les sels d'acide molybdique **L₁** et **L₂** ont été récupérés sous forme de poudre blanche après évaporation à l'étuve à 60° C des solutions obtenues par neutralisation partielle (**L₁**) ou totale (**L₂**) de l'acide molybdique en milieu aqueux avec le 2-méthylimidazole. L'acide molybdique a été obtenu en dissolvant le MoO₃ dans l'eau. Les équations associées à ces réactions sont les suivantes:



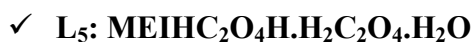
I.2. Synthèse du sel d'acide nitrique (Ligand à cation prisonnier)



L'acide nitrique réagit en solution aqueuse avec le 2-méthylimidazole dans le rapport 1/1 ou 2/1 suivant l'équation bilan ci-dessous, pour donner MEIHMEINO₃ (**L₃**) recueilli sous forme de cristaux blancs après l'évaporation de la solution obtenue à 60° C dans l'étuve.



I.3. Synthèse des sels d'acide oxalique

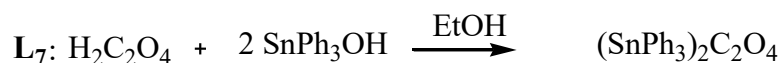
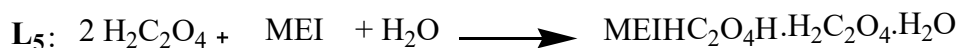
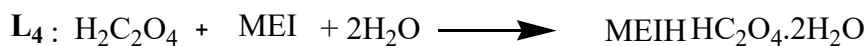


Les sels **L₄**, **L₅**, **L₆** et **L₇** ont été obtenus sous forme de cristaux blancs (**L₄** et **L₆**) ou de poudre blanche (**L₅** et **L₇**) par action de l'acide oxalique:

✓ Sur le 2-méthylimidazole en milieu aqueux (**L₄**, **L₅** et **L₆**) suivant les rapports respectifs 1/1, 2/1 et 1/2.

✓ Sur le SnPh₃OH dans l'éthanol (**L₇**) dans le rapport 1/2.

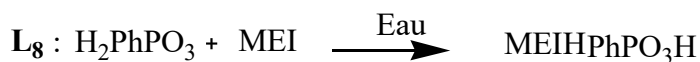
Les équations bilan des réactions correspondantes sont mentionnées ci-dessous:



I.4. Synthèse du sel d'acide phénylphosphonique

L₈: MEIHP₃O₃H

Le ligand L₈ a été obtenu sous forme de cristaux blancs en faisant réagir dans l'eau de l'acide phénylphosphonique avec le 2-méthylimidazole dans le rapport 1/1 selon la réaction suivante:



II. Synthèse des complexes

Les complexes ont été obtenus en faisant réagir les sels L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇ et L₈, le chlorure de tétraméthylammonium, le chlorure d'acétyltriphénylphosphonium, le chlorure de 2,3,5-triphényltétrazolium ainsi que le N-cyanodiméthyliminodithiocarbonate avec des composés de l'étain ou des halogénures de métaux dans de multiples solvants en l'occurrence le méthanol, l'éthanol, l'acétonitrile, le dioxane, le propan-2-ol. Dans tous les cas, les solutions obtenues sont chauffées en quelques minutes à l'étuve à 60° C puis agitées pendant 2h environ dans le but d'obtenir des composés stables. Les solutions limpides sont soumises à une évaporation lente tandis que les solutions troubles sont filtrées, les précipités séchés à l'étuve à 60° C sont récupérés au bout de quelques minutes puis les filtrats mis en évaporation lente. Les composés sont obtenus sous forme de cristaux ou de poudre au bout de quelques jours.

Nous reportons, dans les tableaux qui suivent, pour chaque complexe obtenu, les réactifs, les quantités utilisées, les rapports de mélange, les solvants, la nature (et la couleur) et les analyses élémentaires.

Complexes molybdate

A₁: (MEIH)₂MoO₄.4SnBuCl₃					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHM ₂ O ₄ .H ₂ O	1,70	2	acétonitrile	Poudre bleue	C : 19,81 (19,91) H : 3,46 (3,57)
SnBuCl ₃	0,85	1	acétonitrile		N : 3,85 (3,91)

A₂: 2(MEIH)₂MoO₄.SnBuCl₃.2Sn(MoO₄)₂					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ MoO ₄ .H ₂ O	0,82	1	méthanol	Poudre blanche	C: 13,26 (13,15) H: 2,06 (2,03)
SnBu ₂ Cl ₂	0,82	1	méthanol		N: 6,19 (6,07)

A₃: (MEIH)₂MoO₄.SnBu₂MoO₄.2SnBuClMoO₄					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ MoO ₄ .H ₂ O	1,56	1	acétonitrile	Poudre blanche	C: 19,72 (19,67) H: 3,45 (3,54)
SnBuCl ₃	1,56	1	acétonitrile		N: 3,83 (3,87)

A₄: (MEIH)₂MoO₄.2SnPh₂MoO₄					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ MoO ₄ .H ₂ O	1,72	2	méthanol	Poudre blanche	C: 32,25 (31,94) H: 2,88 (2,82)
SnPh ₃ Cl	0,86	1	méthanol		N: 4,70 (4,65)

A₅: Sn(MoO₄)₂.MEI					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHM ₂ O ₄ .H ₂ O	1,86	1	acétonitrile	Poudre jaune	C : 9,23 (9,40) H : 1,16 (1,26)
SnBuCl ₃	3,72	2	acétonitrile		N : 5,38 (5,37)

A₆: (MEIH)₂MoO₄.2Sn(MoO₄)₂.SnCl₄					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ MoO ₄ .H ₂ O	1,78	2	méthanol	Poudre marron	C: 6,56 (6,45) H: 0,96 (1,09)
SnCl ₂ .2H ₂ O	0,89	1	méthanol		N: 3,83 (3,94)

A₇: SnCl₂MoO₄.1/6(MEIH)₂SnCl₆.2H₂O					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ MoO ₄ .H ₂ O	1,38	1	méthanol	Poudre marron	C: 3,42 (3,53) H: 1,36 (1,40)
SnCl ₂ .2H ₂ O	1,38	1	méthanol		N: 1,99 (2,03)

A₈: (MEIH)₂MoO₄.2SnCl₄.1/4(MEIH)₂MoO₄					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHM ₂ O ₄ .H ₂ O	2,00	2	acétonitrile	Poudre bleuâtre	C: 12,93 (12,84) H: 1,90 (2,00)
SnCl ₄	1,00	1	acétonitrile		N: 7,54 (7,60)

Complexes nitrato

B₁: SnPh₃(NO₃)₂.MEIH.SnPh₃Cl					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
SnPh ₃ Cl	0,77	1	méthanol	Poudre blanchâtre	C : 50,97 (50,80)
AgNO ₃	0,77	1	méthanol		H : 3,96 (4,09)
MEI	0,77	1	méthanol		N : 5,94 (5,86)

B₂: 3(MEIHNO₃).2SnBu₂(OCH₃)₂					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHNO ₃	3,85	1	méthanol	Poudre blanche	C : 37,48 (37,32)
SnBu ₂ (OCH ₃) ₂	3,85	1	méthanol		H : 6,78 (6,71)
					N : 12,29 (12,11)

B₃: 2MEIHSnCl₅.MEIHNO₃					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHNO ₃	1,86	1	acétonitrile	Poudre blanche	C : 15,96 (16,05)
SnCl ₂ 2H ₂ O	1,86	1	acétonitrile		H : 2,34 (2,38)
					N : 10,85 (10,91)

B₄: 2(MEIHNO₃).SnBu₂(OCH₃)₂.3H₂O					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHNO ₃	2,84	2	acétonitrile	Poudre blanche	C : 33,82 (33,73)
SnBu ₂ (OCH ₃) ₂	1,42	1	acétonitrile		H : 6,94 (7,04)
					N : 13,15 (12,92)

B₅: SntBu₂NO₃Cl.EtOH.H₂O					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
AgNO ₃	1,90	1	éthanol	Poudre blanche	C : 30,45 (30,39) H : 6,64 (6,69)
SntBu ₂ Cl ₂	1,90	1	éthanol		N : 3,55 (3,60)

B₆: [MEI]₂H⁺NO₃.SnCl₄.2H₂O					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEI) ₂ HNO ₃	2,26	2	acétonitrile	Poudre beige	C : 18,34 (18,45) H : 3,27 (3,10)
SnCl ₂ .2H ₂ O	1,13	1	acétonitrile		N : 13,37 (12,47)

B₇: MEIHNO₃.SnCl₄.3H₂O					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEI) ₂ HNO ₃	1,44	1	acétonitrile	Poudre beige	C : 10,45 (10,30) H : 2,85 (2,22)
SnCl ₂ .2H ₂ O	2,88	2	acétonitrile		N : 9,14 (9,21)

B₈: 2(MEIHNO₃).Sn(NO₃)₃Cl.2EtOH					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
SnCl ₂ .2H ₂ O	1,34	1	éthanol	Poudre blanche	C: 19,95 (20,59)
AgNO ₃	2,68	2	éthanol		H: 3,63 (3,23)
(MEI) ₂ HNO ₃	1,34	1	éthanol		N: 17,45 (17,56)

Complexes oxalato

C ₁ : (MEIH) ₂ C ₂ O ₄ .2SnCl ₄ .2MeOH					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHC ₂ O ₄ H.2H ₂ O	1,58	1	méthanol	Poudre blanche	C : 17,17 (16,82) H : 2,64 (2,62)
SnCl ₂	1,58	1	éthanol		N : 6,67 (6,63)

C ₂ : (MEIH) ₂ C ₂ O ₄ .3SnCl ₄ .2MeOH.1/8MEIHCl					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHC ₂ O ₄ H.2H ₂ O	0,98	1	méthanol	Poudre blanche	C : 13,47 (13,55) H : 2,07 (2,03)
SnCl ₄	1,96	2	méthanol		N : 5,34 (5,30)

C ₃ : (MEIH) ₂ C ₂ O ₄ .Sn(C ₂ O ₄) ₂ .3SnCl ₄ .3MeOH.MEIHCl					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHC ₂ O ₄ H.H ₂ C ₂ O ₄	0,53	1	méthanol	Poudre blanche	C : 16,32 (15,94) H : 2,15 (2,02)
.H ₂ O	1,06	2	méthanol		N : 5,44 (5,45)
SnCl ₂ .2H ₂ O					

C ₄ : MEIHC ₂ O ₄ SnCl ₃ .H ₂ O.1/4MEIHCl					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ C ₂ O ₄	0,54	1	méthanol	Poudre blanche	C: 18,94 (18,69) H : 2,44 (2,64)
SnCl ₂ .2H ₂ O	1,08	2	méthanol		N : 7,89 (8,71)

C ₅ : (MEIH) ₂ C ₂ O ₄ .CuC ₂ O ₄ .2MeOH					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ C ₂ O ₄	1,34	2	méthanol	Poudre bleue	C: 35,78 (35,42) H: 4,72 (4,37)
CuBr ₂	0,67	1	méthanol		N: 11,92 (12,45)

C ₆ : (MEIH) ₂ C ₂ O ₄ .ZnC ₂ O ₄ .2ZnBr ₂ .2MeOH					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ C ₂ O ₄	1,57	1	méthanol	Poudre blanche	C: 18,23 (18,55) H: 2,40 (2,30)
ZnBr ₂	1,57	1	méthanol		N: 6,08 (5,98)

C ₇ : 3(MEIH) ₂ C ₂ O ₄ .2CoC ₂ O ₄					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ C ₂ O ₄	0,55	1	acétonitrile	Poudre blanche	C: 38,65 (38,50) H: 4,01 (4,44)
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,55	1	acétonitrile		N: 15,91 (15,78)

C₈: Ag(HC₂O₄)₂MEIH					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHC ₂ O ₄ H.2H ₂ O	1,54	2	acétonitrile	Poudre blanche	C: 26,04 (25,48) H: 2,46 (2,38)
AgNO ₃	0,77	1	acétonitrile		N: 7,59 (8,20)

C₉: (MEIH)₂C₂O₄.SnBuCl₃					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ C ₂ O ₄	2,87	1	méthanol	Poudre blanche	C : 31,35 (31,36) H : 4,32 (4,42)
SnBuCl ₃	2,87	1	méthanol		N : 10,44 (10,34)

C₁₀: (MEIH)₂C₂O₄.2SnBuCl₃					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ C ₂ O ₄	1,89	1	méthanol	Poudre blanche	C : 26,41 (26,73) H : 3,94 (4,81)
SnBuCl ₃	3,78	2	méthanol		N : 6,84 (6,89)

C₁₁: (MEIH)HC₂O₄.SnBuCl₃.H₂O					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHC ₂ O ₄ H.2H ₂ O	1,08	1	acétonitrile	Poudre blanche	C: 25,43 (25,74) H: 4,05 (3,80)
SnBuCl ₃	1,08	1	acétonitrile		N: 5,93 (5,15)

C₁₂: (MEIH)₂C₂O₄.2SnBu₂Cl₂					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ C ₂ O ₄	0,49	1	acétonitrile	Poudre blanche	C : 36,23 (36,15) H : 5,85 (6,00)
SnBu ₂ Cl ₂	0,98	2	acétonitrile		N : 6,50 (6,45)

C₁₃: (MEIH)₂C₂O₄.SnBuClC₂O₄					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ C ₂ O ₄	1,04	2	acétonitrile	Poudre blanche	C : 34,72 (34,82) H : 4,19 (4,15)
SnBu ₂ Cl ₂	0,52	1	acétonitrile		N : 10,12 (9,95)

C₁₄: MEIHC₂O₄SnBu₂(OMe).SnBu₂(OMe)₂					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ C ₂ O ₄	0,97	1	acétonitrile	Poudre blanche	C: 41,13 (40,73) H: 7,18 (6,44)
SnBu ₂ (OMe) ₂	0,97	1	Propan-2-ol		N: 3,84 (4,06)

C₁₅: 2(MEIH)₂C₂O₄.SnBu₂Cl₂.SnBuCl₃.2H₂O					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ C ₂ O ₄	0,66	1	acétonitrile	Poudre blanche	C : 34,00 (34,26) H : 5,26 (5,32)
SnBu ₂ Cl ₂	0,66	1	acétonitrile		N : 9,91 (10,02)

C₁₆: SnPh₂(HC₂O₄)₂.C₆H₆.H₂O.1/4(MEIH.HC₂O₄)					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ C ₂ O ₄	0,52	1	dioxane	Poudre blanche	C : 47,83 (48,71) H : 3,76 (3,81)
SnPh ₃ Cl	0,52	1	éthanol		N : 1,19 (1,14)

C₁₇: (SnPh₃)₂C₂O₄.(dioxane)₂.1/4MEI					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ C ₂ O ₄	1,02	2	dioxane	Poudre blanche	C : 57,32 (57,13) H : 4,86 (4,92)
SnPh ₃ Cl	0,51	1	éthanol		N : 0,71 (0,76)

C₁₈: (SnPh₃)₂C₂O₄.4H₂O.1/6 MEIHC₂O₄H					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHC ₂ O ₄ H.H ₂ C ₂ O ₄	1,10	2	méthanol	Poudre blanche	C: 52,70 (52,69) H: 4,46 (4,51)
.H ₂ O					
SnPh ₃ Cl	0,55	1	méthanol		N: 0,53 (0,51)

C₁₉: (SnPh₃)₂C₂O₄.3H₂NCONH₂					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH)(H ₂ NCONH ₃)C ₂ O ₄	1,59	1	acétonitrile	Poudre blanche	C : 50,86 (50,82) H : 4,37 (4,46)
SnPh ₃ Cl	1,59	1	acétonitrile		N : 8,68 (8,72)

C₂₀: 2MEIHC₂O₄SnPh₃.(SnPh₃)₂C₂O₄					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHC ₂ O ₄	0,55	2	méthanol	Poudre blanche	C : 56,43 (56,27) H : 4,08 (4,19) N : 3,06 (3,02)
(SnPh ₃) ₂ C ₂ O ₄	1,10	1	méthanol		

C₂₁: SnPh₃HC₂O₄.2H₂C₂O₄.1/6(MEIHC₂O₄H.H₂C₂O₄.H₂O)					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHC ₂ O ₄ H.H ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O	1,06	2	méthanol	Poudre blanche	C: 45,70 (45,74) H: 3,33 (3,38) N: 0,70 (0,73)
(SnPh ₃) ₂ C ₂ O ₄	0,53	1	méthanol		

C₂₂: (MEIH)₂C₂O₄.2(MEIHC₂O₄SnMe₃)					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHC ₂ O ₄ H.H ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O	0,36	1	méthanol	Poudre blanche	C: 33,76 (34,34) H: 5,46 (5,64) N: 11,25 (10,97)
SnMe ₃ Cl	0,36	1	méthanol		

Complexes Phénylphosphonato

D₁: MEIHPHPO₃H.2(SnCl₃PhPO₃H.H₂O)					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHPHPO ₃ H	3,09	1	éthanol	Poudre blanche	C: 25,39 (25,97) H: 2,81 (2,75)
SnCl ₂ .2H ₂ O	3,09	1	éthanol		N: 2,69 (2,59)

D₂: (MEIH)PhPO₃H.SnBu₂Cl₂.3H₂O					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHPHPO ₃ H	1,58	1	acétonitrile	Poudre blanche	C: 34,95 (34,96) H: 6,25 (6,42)
SnBu ₂ Cl ₂	1,58	1	acétonitrile		N: 4,29 (4,17)

D₃: (MEIH)₂PhPO₃.3SnBu₂Cl₂.4H₂O					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHPHPO ₃ H	0,65	1	acétonitrile	Poudre blanche	C: 35,46 (35,21) H: 5,86 (5,66)
SnBu ₂ Cl ₂	1,30	2	acétonitrile		N: 2,43 (2,53)

D₄: SnBu₂Cl PhPO₃H.1/4MEIHCl					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHPHPO ₃ H	2,40	2	acétonitrile	Poudre blanche	C: 39,59 (38,98) H: 5,70 (5,49)
SnBu ₂ Cl ₂	1,20	1	acétonitrile		N: 1,54 (1,35)

Autres Complexes

E₁: SnPh₃Cl.MEI					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEI	1,61	1	acétonitrile	Poudre blanche	C: 56,51 (56,42) H: 4,53 (4,69)
SnPh ₃ Cl	1,61	1	acétonitrile		N: 5,99 (6,02)

E₂: MEI.3SntBu₂Cl₂.3H₂O					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEI	2,70	1	acétonitrile	Poudre blanche	C: 33,85 (33,62) H: 6,09 (6,28)
SntBu ₂ Cl ₂	2,70	1	acétonitrile		N: 2,82 (2,71)

E₃: CuBr₂(MEI)₄					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEI	4,17	2	acétonitrile	Poudre noirâtre	C: 34,83 (34,59) H: 4,38 (4,27)
CuBr ₂	2,09	1	acétonitrile		N: 20,31 (20,05)

E₄: SnPh₃Cl.[(CH₃S)₂CNCN]					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
NCNC(SCH ₃) ₂	1,61	1	éthanol	Cristaux blancs	C: 49,70 (49,69) H: 3,98 (4,15)
SnPh ₃ Cl	1,61	1	éthanol		N: 5,27 (5,33) S: 12,06 (10,89)

E₅: ZnCl₂[(CH₃S)₂CNCN]₂					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
NCNC(SCH ₃) ₂	6,95	1	acétonitrile	Cristaux blancs	C: 22,41 (21,96)
ZnCl ₂	6,95	1	acétonitrile		H: 2,82 (2,62) N: 13,07 (12,77) S: 29,91 (29,83)

E₆: Ag₃(CO₂CH₂CO₂)(CO₂CH₂CO₂H).1/5Ag(NO₃)₂MEIH					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEIHO ₂ CCH ₂ CO ₂ H	5,86	1	acétonitrile	Poudre blanche	C: 13,80 (13,60)
AgNO ₃	5,86	1	acétonitrile		H: 1,09 (1,04) N: 1,89 (1,74)

E₇: (MEIH)₂.SnCl₆					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
(MEIH) ₂ MoO ₄ .H ₂ O	1,01	1	acétonitrile	Poudre blanche	C: 19,31 (19,13)
SnCl ₄	1,01	1	acétonitrile		H: 2,84 (2,85) N: 11,26 (11,29)

E₈: 2SnCl₃OH.MEI					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
MEI	1,05	1	acétonitrile	Poudre blanche	C: 8,48 (8,55)
SnCl ₂ .2H ₂ O	1,05	1	acétonitrile		H: 1,42 (1,78) N: 4,95 (4,58)

E₉: SnI(OH)₃.2[H₂NC(O)NHC(O)SCH₃].1/2CH₃CN					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
NCNC(SCH ₃) ₂	5,40	2	acétonitrile	Poudre noirâtre	C: 14,36 (13,15) H: 2,84 (2,49) N: 10,77 (11,14) S: 10,95 (11,33)
SnI ₄	2,70	1	acétonitrile		

E₁₀: SnI₂(OH)₂.[H₂NC(O)NHC(O)SCH₃].2H₂O					
Réactifs	Quantités (mmol)	Rapports	Solvants	Nature du composé	Analyses élémentaires % calculé(% trouvé)
NCNC(SCH ₃) ₂	2,70	1	acétonitrile	Poudre noirâtre	C: 6,25 (6,78) H: 2,10 (1,60) N: 4,86 (5,75) S: 5,56 (4,82)
SnI ₄	2,70	1	acétonitrile		

Chapitre 2 : ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET DETERMINATION DES STRUCTURES

COMPLEXES MOLYBDATO

Les bandes des oxoanions utilisés dans ce travail apparaissent à des fréquences voisines à celles du cation 2-méthyl imidazolium. Dès lors le nombre de bandes attribuées aux vibrations de ces oxoanions ne permet pas de connaître avec exactitude leurs symétries.

I. Les complexes molybdate

INTRODUCTION

L'anion molybdate a fait l'objet d'étude de nombreux chercheurs d'ici et d'ailleurs qui ont pu obtenir des composés intéressants dans l'application industrielle, la médecine, l'agriculture...[132-134]. Ainsi, a été depuis belle lurette entrepris, une implication dans la recherche de nouveau composés molybdate, par plusieurs chercheurs [135-146] et dans notre laboratoire, où une variété de nouveaux composés ont pu être synthétisés puis caractérisés par les méthodes spectroscopiques et par la cristallographie [147-152]. Dans le souci d'approfondir les travaux antérieurs et surtout d'apporter une contribution dans le développement des composés molybdate, susceptibles d'avoir une application dans un des domaines précités, nous avons étudié les interactions entre les sels non symétriques 2-méthylimidazolium de l'acide molybdique avec des composés de l'étain et avons pu obtenir quelques nouveaux composés.

I.1. Complexes molybdate contenant le résidu SnR_x (R = Bu, Ph; x=1, 2)

- ✓ A₁: (MEIH)₂MoO₄.4SnBuCl₃
- ✓ A₂: 2(MEIH)₂MoO₄.SnBuCl₃.2Sn(MoO₄)₂
- ✓ A₃: (MEIH)₂MoO₄.SnBu₂MoO₄.2SnBuClMoO₄
- ✓ A₄: (MEIH)₂MoO₄.2SnPh₂MoO₄

Les attributions des bandes fondamentales des spectres infrarouges des composés A₁, A₂, A₃ et A₄ sont reportées dans le **tableau 5**.

Tableau 5: Attributions des bandes principales des spectres infrarouges

Complexes	νMoO_4^{2-}	δMoO_4^{2-}
A ₁	983(m)	679(m)
	921(F)	612(m)
	870(m)	540(F)
	801(m)	
	753(m)	

A₂	980(ép) 965(TF) 941(TF) 860(F) 780(F) 754(F) 748(F)	650(F) 630(TF) 570(F)
A₃	982(m) 920(TF) 869(m) 752 (m)	678(m) 613(m)
A₄	940(m) 899(m) 799(TF)	692(m) 659(f)

A₁: (MEIH)₂MoO₄.4SnBuCl₃

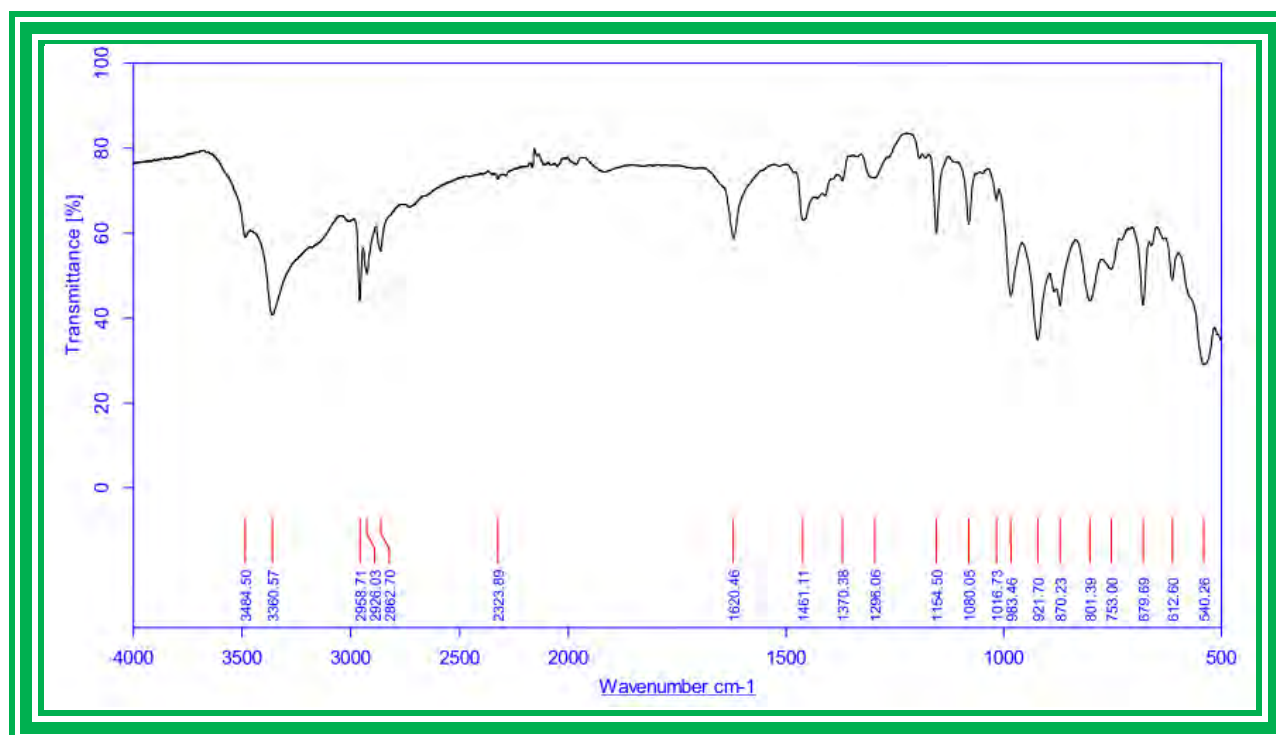


Figure 1: Spectre infrarouge du composé A₁

Le spectre infrarouge du composé **A₁** est représenté sur la **figure 1**. Les attributions des bandes principales sont reportées dans le **tableau 5**. La bande large centrée à 3300 cm⁻¹ montre la présence de liaisons hydrogène, donc du cation. Les bandes à 983, 921 et 870 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de valence du molybdate alors que celles à 679, 612 cm⁻¹ à ses

vibrations de déformation. Une structure contenant un molybdate se comportant comme un ligand tétrachélatant a en effet déjà été publiée [147]. Ainsi, en l'absence de données RMN ou Mossbauer nous avons proposé une structure discrète reportée sur la **figure 1a** avec un molybdate tétrachélatant, les molécules de SnBuCl_3 étant cis coordonnées. Les cations 2-méthylimidazolium interagissent avec cet anion-complexe par le biais de liaisons hydrogène pouvant être de type $\text{N-H}\dots\text{O}$ ou de type $\text{N-H}\dots\text{Cl}$.

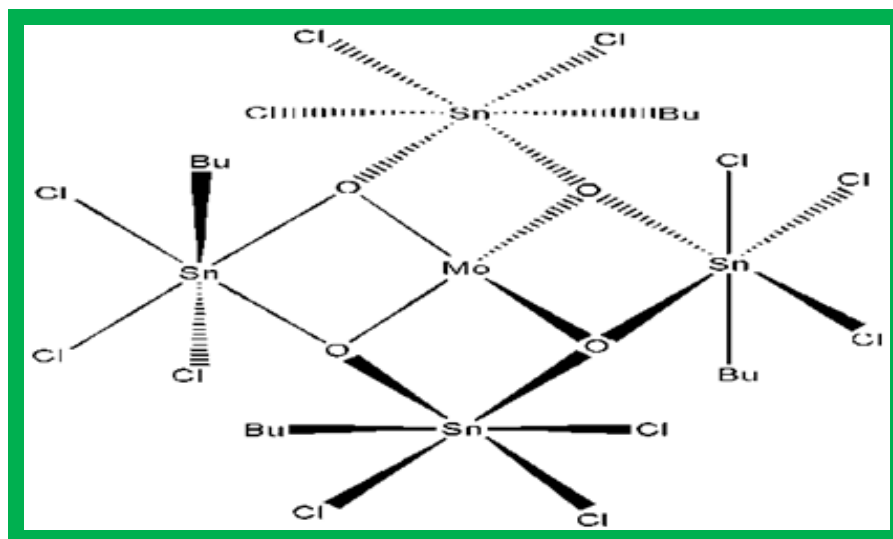


Figure 1a: Structure proposée pour le composé A_1

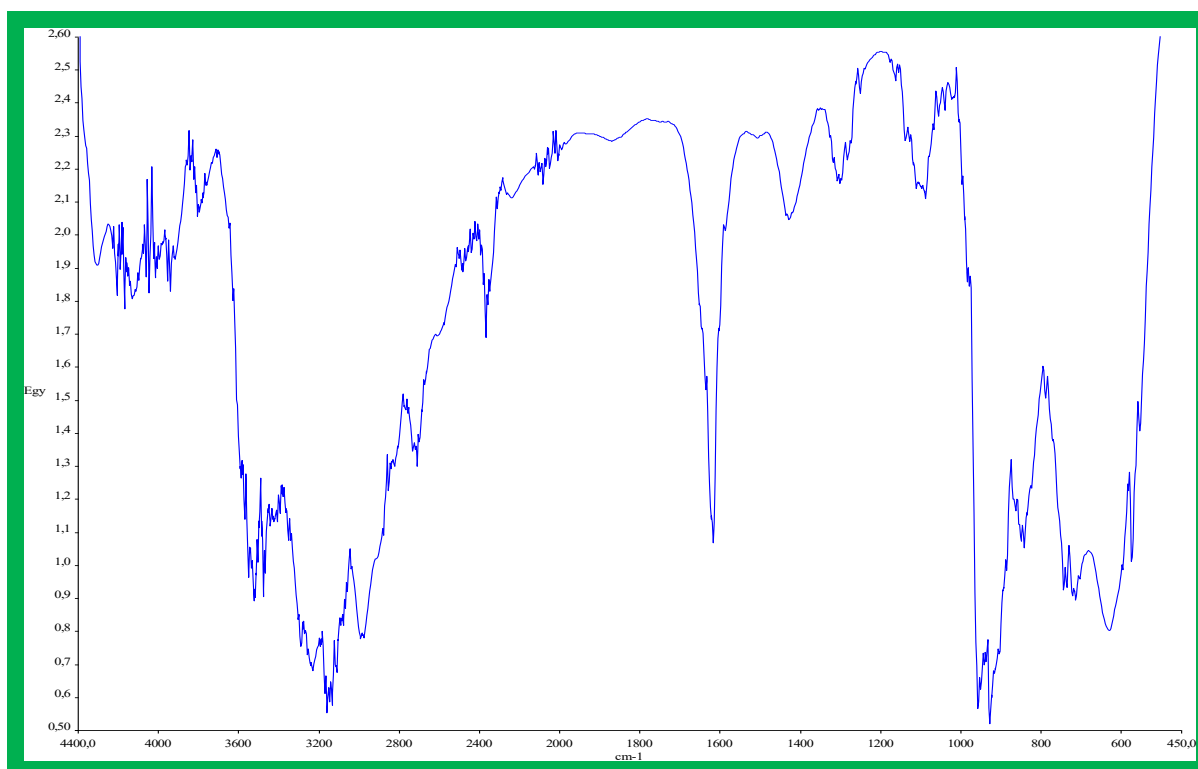


Figure 2: Spectre infrarouge du composé A_2

Représenté sur la **figure 2**, le spectre infrarouge du composé **A₂** renseigne sur la présence de liaisons hydrogène par la bande large centrée à 3200 cm⁻¹. Le spectre infrarouge de ce composé montre également une multitude de bandes à 980 cm⁻¹, 965 cm⁻¹, 941 cm⁻¹, 860 cm⁻¹, 780 cm⁻¹, 754 cm⁻¹ et à 748 cm⁻¹ attribuées aux vibrations de valence et de déformation de l'anion molybdate. Ces données nous ont permis de proposer une structure discrète constituée d'un anion complexe [SnBuCl₃.2Sn(MoO₄)₃]⁴⁻ lui-même composé de deux anions complexes [Sn(MoO₄)₃]²⁻ avec des molybdates monochélatant, la molécule de SnBuCl₃ étant monocoordinée de part et d'autre par les deux [Sn(MoO₄)₃]²⁻, les atomes d'étain étant dans un environnement octaédrique et les cations interagissant par des liaisons hydrogène pour donner une architecture supramoléculaire (**figure 2a**).

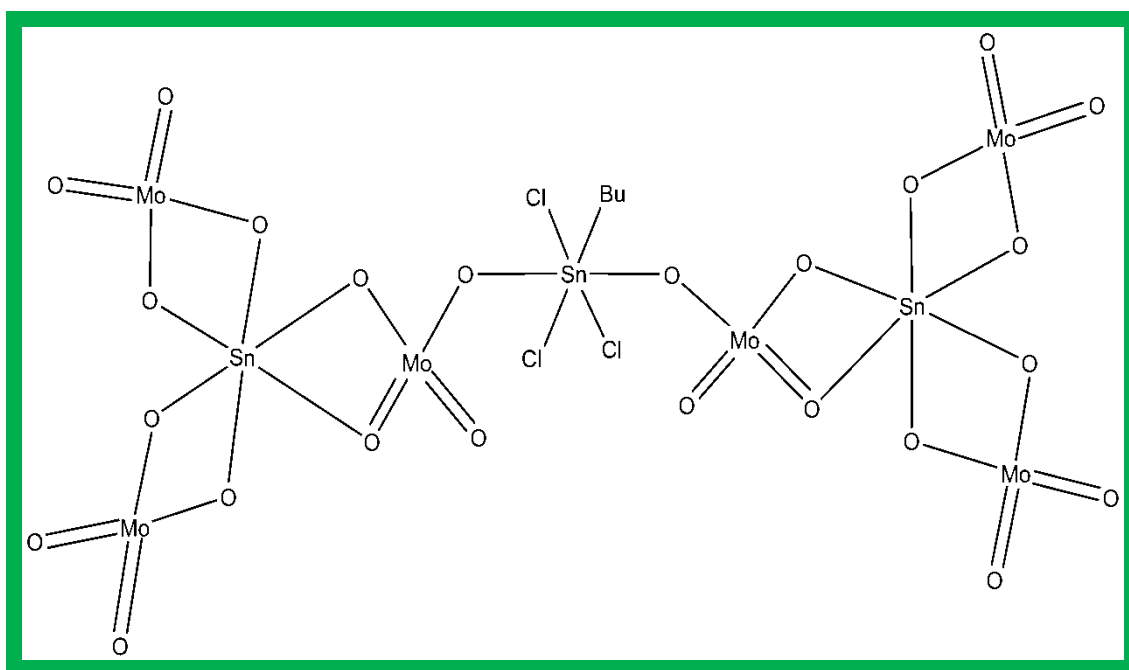


Figure 2a: Structure proposée pour le composé **A₂**

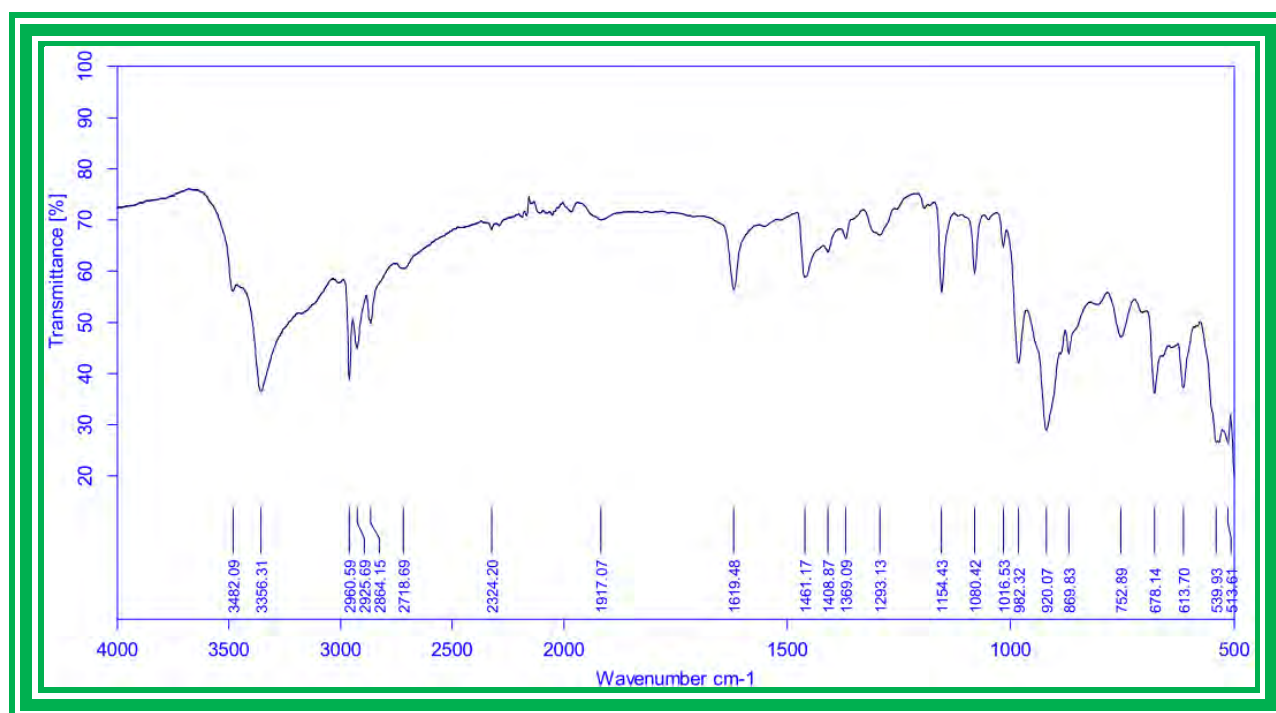


Figure 3: *Spectre infrarouge du composé A₃*

Le spectre infrarouge du composé A₃ est représenté sur la **figure 3**. Les attributions des bandes principales de ce spectre infrarouge sont reportées dans le tableau 1. La bande large centrée à 3356 cm⁻¹ montre la présence de liaisons hydrogène donc du cation. Les bandes à 982, 920, 869, 752, 678 et 613 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation du molybdate. Ces données spectroscopiques nous ont permis de proposer une structure discrète (**figure 3a**) avec des anions molybdate bichélatants, l'environnement autour de l'étain étant octaédrique. Les cations sont liés à cet ensemble anion complexe par des liaisons hydrogène de type N-H...O ou N-H...Cl.

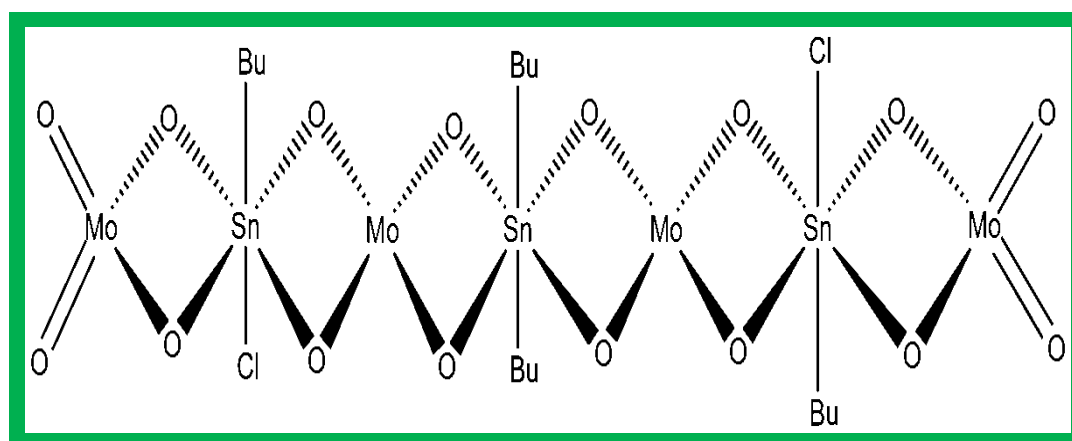


Figure 3a: *Structure proposée pour le composé A₃*

A₄: (MEIH)₂MoO₄.2SnPh₂MoO₄

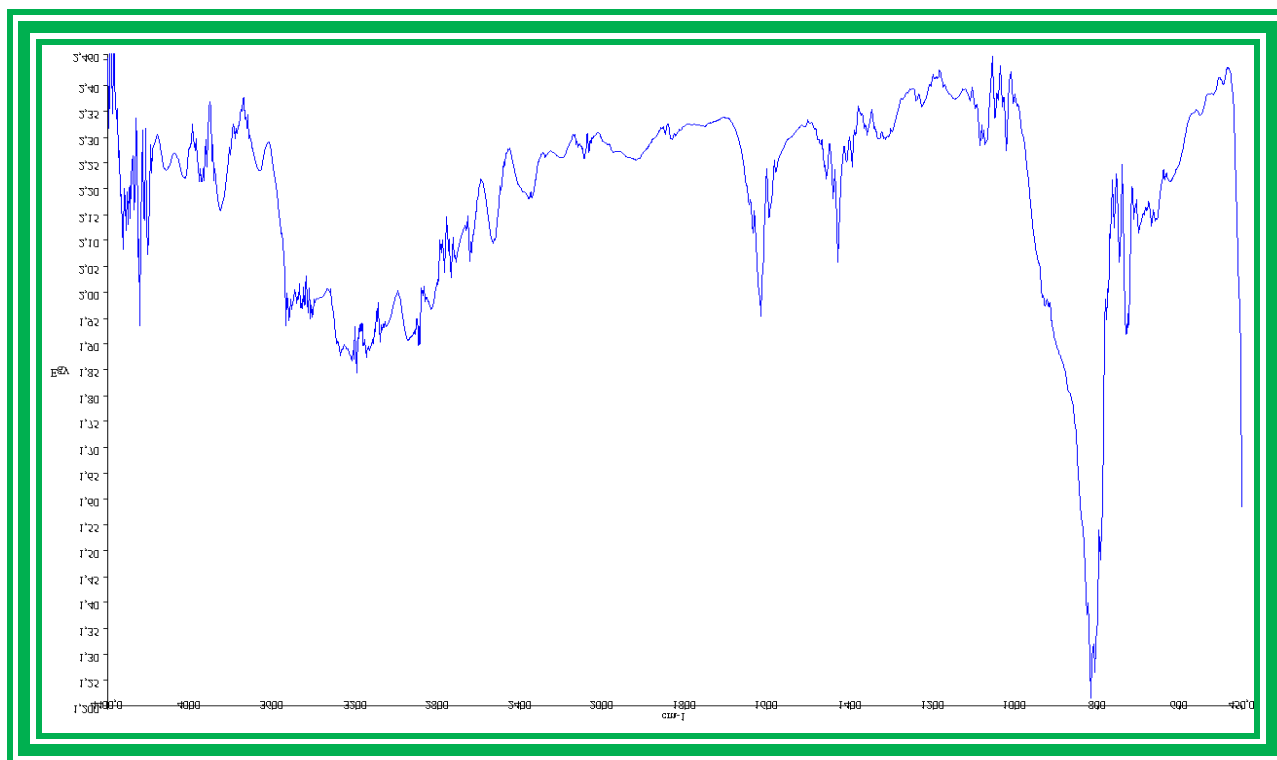


Figure 4: Spectre infrarouge du composé A₄

Le spectre infrarouge du composé **A₄** est reporté sur la **figure 4**. Ce spectre révèle une bande large centrée à 3200 cm⁻¹ montrant la présence de liaisons hydrogène donc la présence du cation mais aussi une bande très forte vers 800 cm⁻¹ avec des épaulements correspondant aux vibrations de valence antisymétriques du molybdate. Aussi faut-il noter que les vibrations de l'oxoanion ainsi que ceux liés à Sn-Ph se situent dans la même zone de fréquence; ce qui rend difficile l'attribution des bandes. Sur la base de ces données infrarouge, nous proposons une structure discrète composée d'un anion central bichélatant et de deux anions externes monochélatants, l'environnement autour de l'étain étant trans octaédrique (**figure 4a**). Ce type de structure a été trouvé par Gueye [153] pour l'anion [(SnPh₂)₂(C₂O₄)₃]²⁻. Cet anion complexe interagit avec les cations via des liaisons hydrogène de type N-H...O entraînant une architecture supramoléculaire.

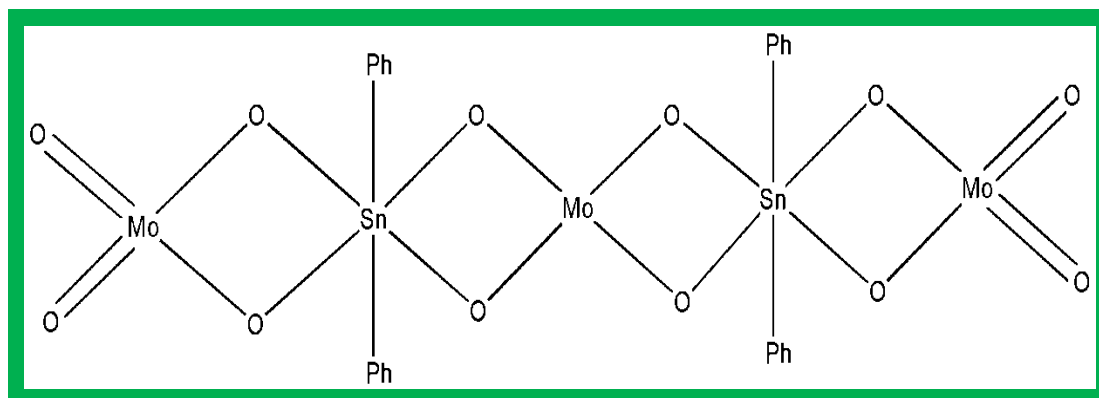


Figure 4a: Structure proposée pour le composé **A₄**

I.2. Complexes molybdate contenant Sn(MoO₄)₂, SnCl₂MoO₄ ou SnCl₄

- ✓ **A₅:** Sn(MoO₄)₂.MEI
- ✓ **A₆:** (MEIH)₂MoO₄.2SnCl₂MoO₄.Sn(MoO₄)₂
- ✓ **A₇:** SnCl₂MoO₄. 1/6(MEIH)₂SnCl₆. 2H₂O
- ✓ **A₈:** (MEIH)₂MoO₄.2SnCl₄.1/4(MEIH)₂MoO₄

Les attributions des bandes fondamentales des spectres infrarouges des composés **A₅**, **A₆**, **A₇**, **A₈** et **A₉** sont reportées dans le **tableau 6**.

Tableau 6: Attributions des bandes principales des spectres infrarouges

Complexes	νMoO_4^{2-}	δMoO_4^{2-}
A₅	954(TF) 919(ep) 870(F) 761(F)	683(F) 572(m)
A₆	953(ép) 900(TF) 790(TF) 750(TF)	621(m) 500(m)
A₇	980(F) 960(F) 860(F) 850(F) 750(F)	690(m) 600(m) 550(m)
A₈	986(f) 944(f) 859(m) 733(TF)	679(TF) 652(m) 566(m) 508(m)

A₅: Sn(MoO₄)₂.MEI

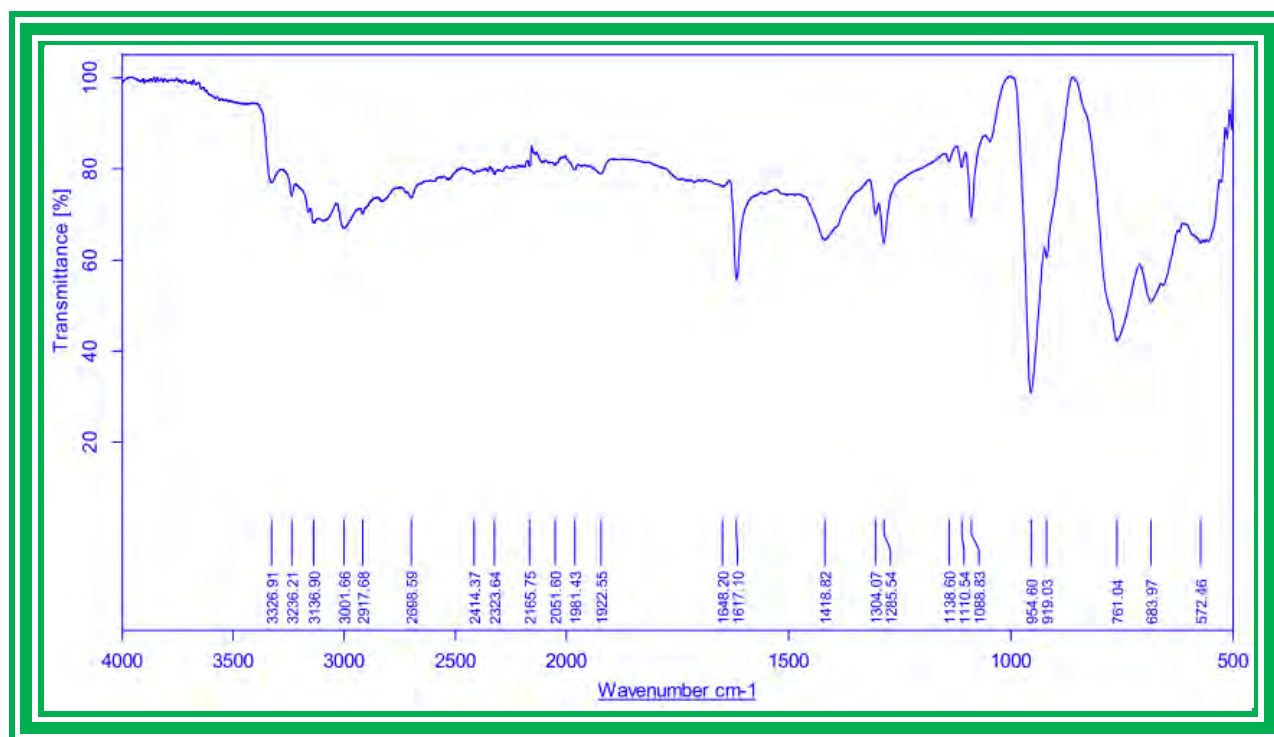


Figure 5: Spectre infrarouge du composé A₅

Le spectre infrarouge du composé A₅ est reporté sur la **figure 5**. Les attributions des bandes principales sont reportées dans le **tableau 6**. Les bandes à 954, 919, 751 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de valence du molybdate alors que celles à 683, 572 cm⁻¹ à ses vibrations de déformation. Sur la base de ces données spectroscopiques nous avons proposé une structure dimère reportée sur la **figure 5a** dans laquelle il ya deux types d'anions molybdate: un molybdate bichélatant et trois molybdates bidentate pontant les atomes d'étain; les deux molécules d'imidazole étant N-donneur coordinant chacune un centre stannique, l'environnement autour de l'étain étant ainsi octaédrique.

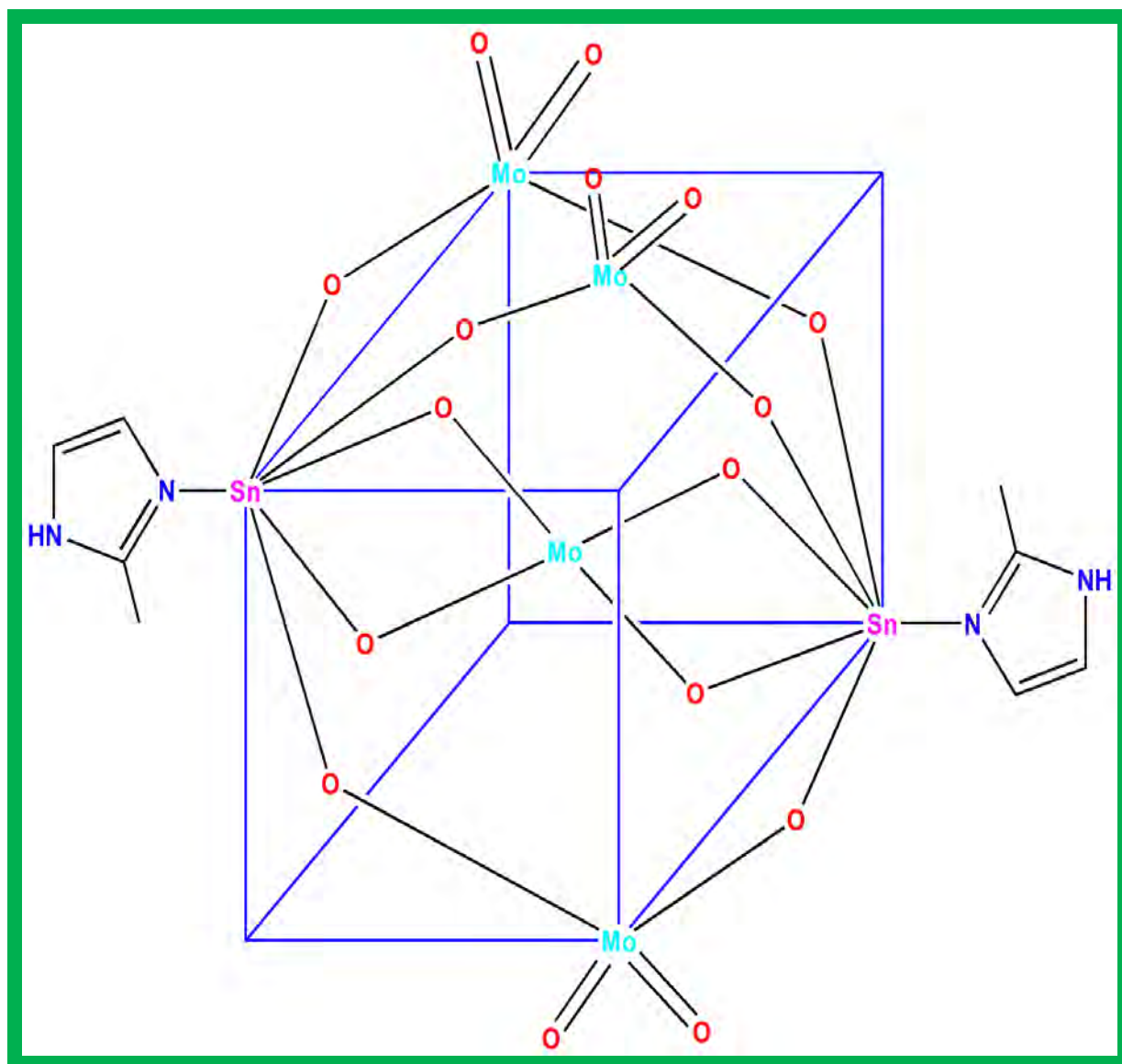


Figure 5a: *Structure proposée pour le composé A_5*

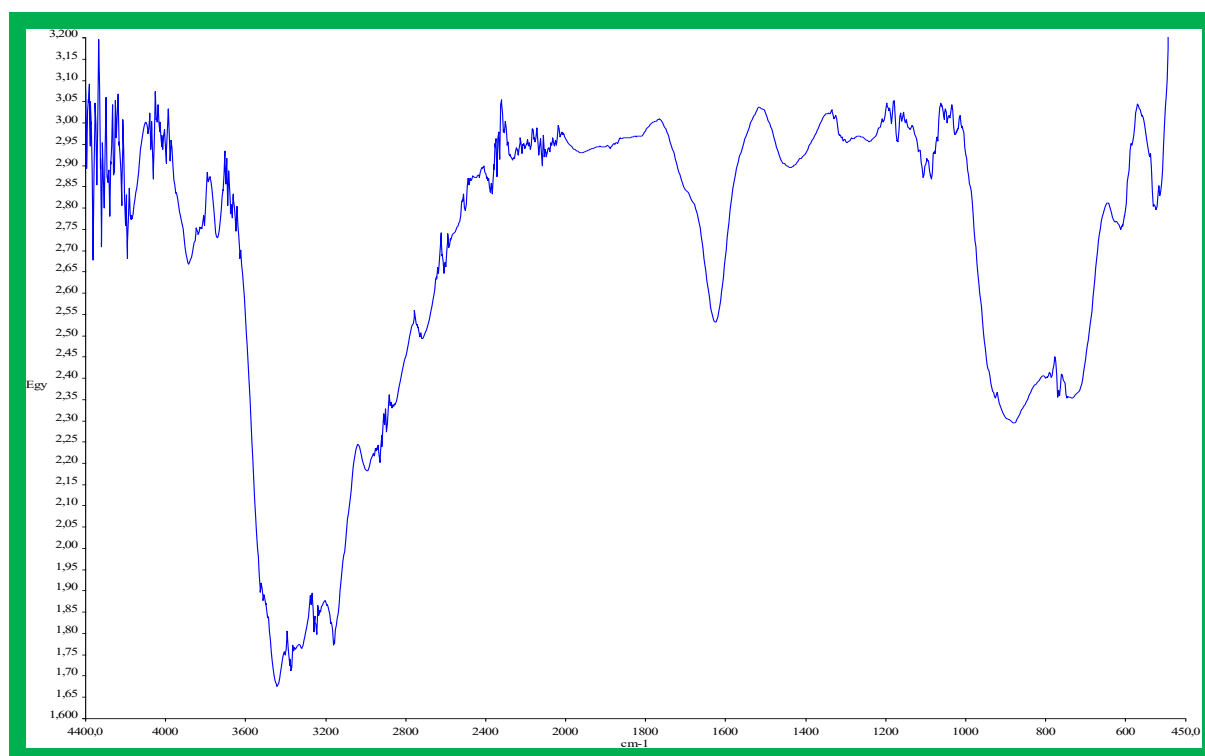


Figure 6: Spectre infrarouge du composé A₆

Le spectre infrarouge du composé **A₆** est reporté sur la **figure 6**. Ce spectre indique une bande large centrée à 3400 cm⁻¹ montrant la présence de liaisons hydrogène mais aussi plusieurs bandes à 953 cm⁻¹, 900 cm⁻¹, 790 cm⁻¹ et 750 cm⁻¹ avec des épaulements attribuées aux vibrations de valence du molybdate. Sur la base de ces données infrarouge, nous proposons une structure discrète, enregistrée sur la figure **figure 6a**, constituée d'un anion central trichélatant deux molécules de SnCl₂MoO₄ et une molécule de Sn(MoO₄)₂ ainsi que des anions externes monochélatants, l'environnement autour de l'étain étant octaédrique. les cations interagissent avec cet anion-complexe par l'intermédiaire de liaisons hydrogène de type N-H---Cl et N-H---O conduisant à une architecture supramoléculaire.

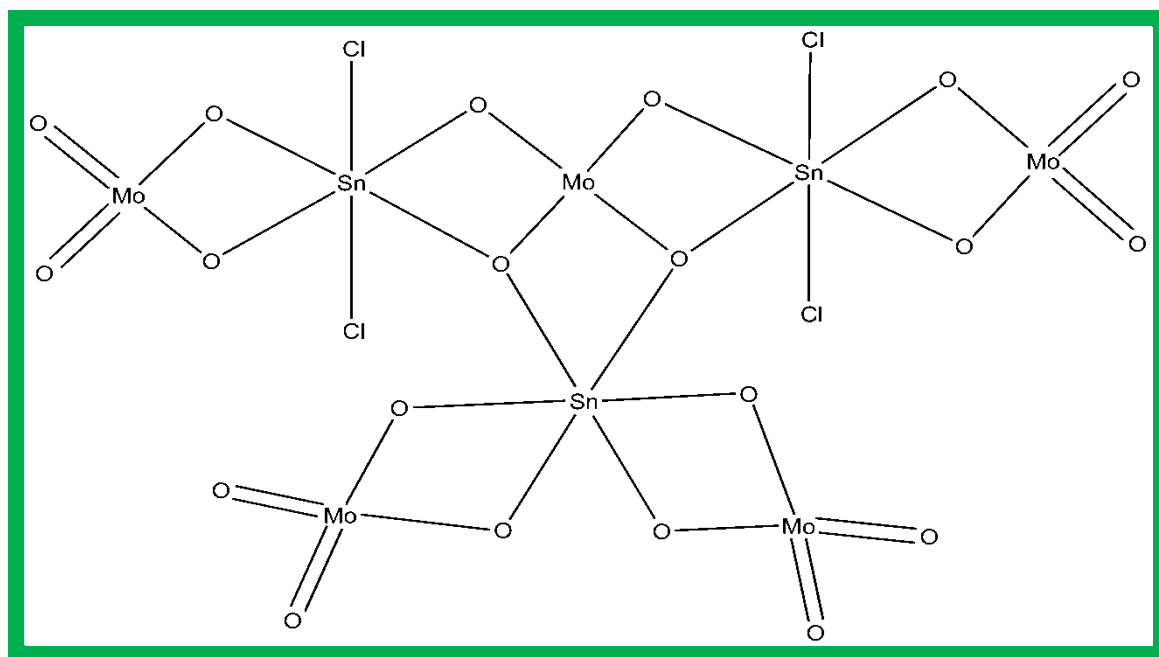


Figure 6a: Structure proposée pour le composé A_6

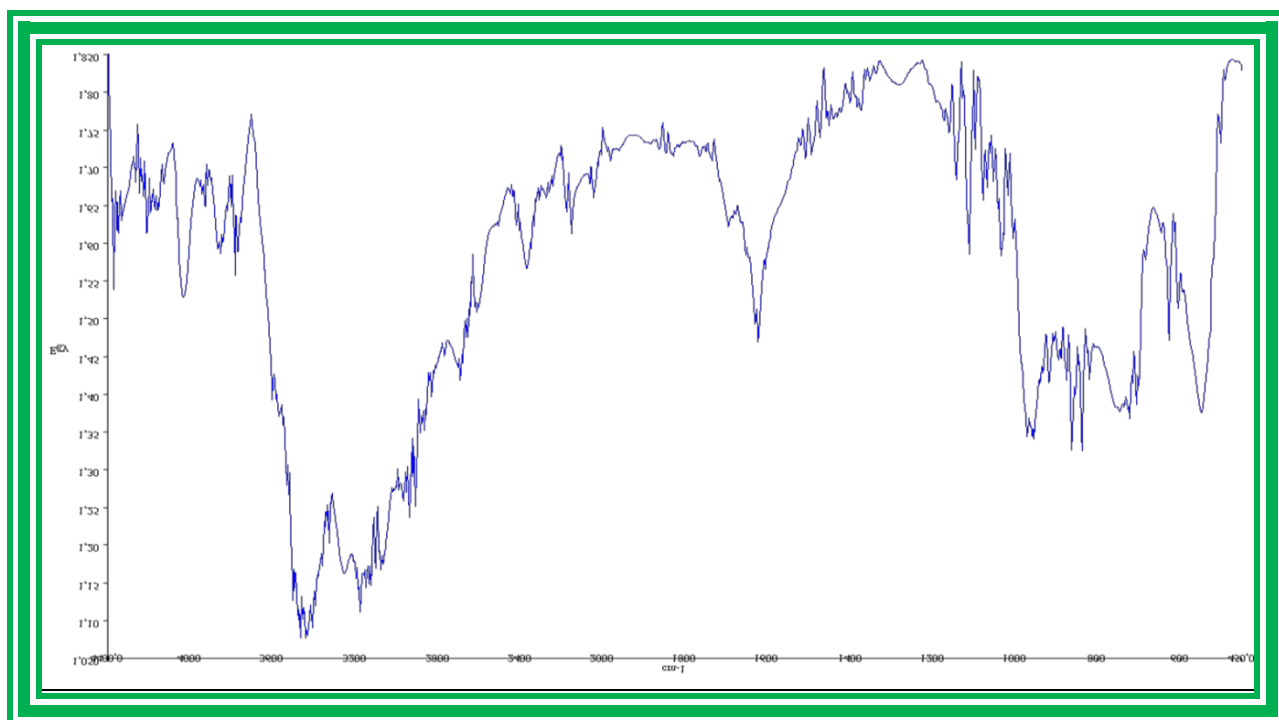
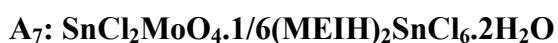


Figure 7: Spectre infrarouge du composé A_7

Représenté sur la **figure 7**, le spectre infrarouge du composé A_7 révèle la présence de plusieurs bandes à 980, 960, 860, 850, 750 et 700 cm^{-1} attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique du molybdate. Les attributions des bandes principales du spectre

infrarouge du composé **A₇** sont reportées dans le **tableau 6**. La bande large centrée à 3200 cm⁻¹ montre la présence du cation. Sur la bases de ces données spectroscopiques nous proposons deux structures:

- ✓ Une première structure discrète (**figure 7a**) avec des anions molybdate monochélatants, les molécules d'eau coordonnant le centre stannique entrainant ainsi un environnement octaédrique autour de l'étain.
- ✓ Une deuxième structure discrete; un dimère (**figure 7b**) dans laquelle les molybdates sont bidentates pontants, les molécules d'eau étant également coordonnées aux centres stanniques.

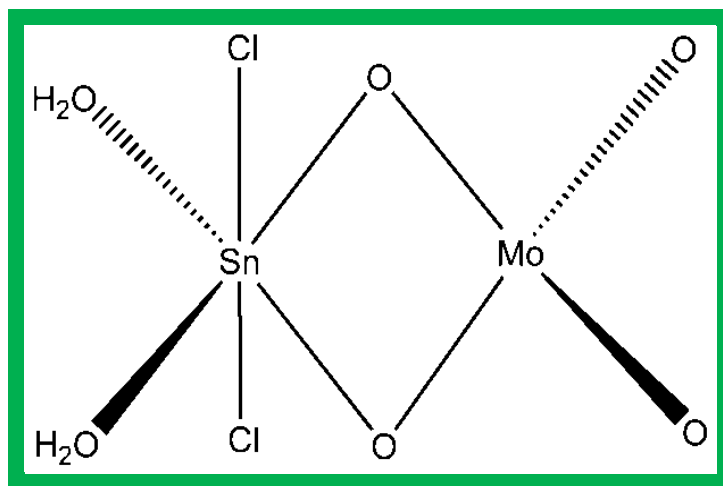


Figure 7a: Structure proposée pour le composé **A₇**

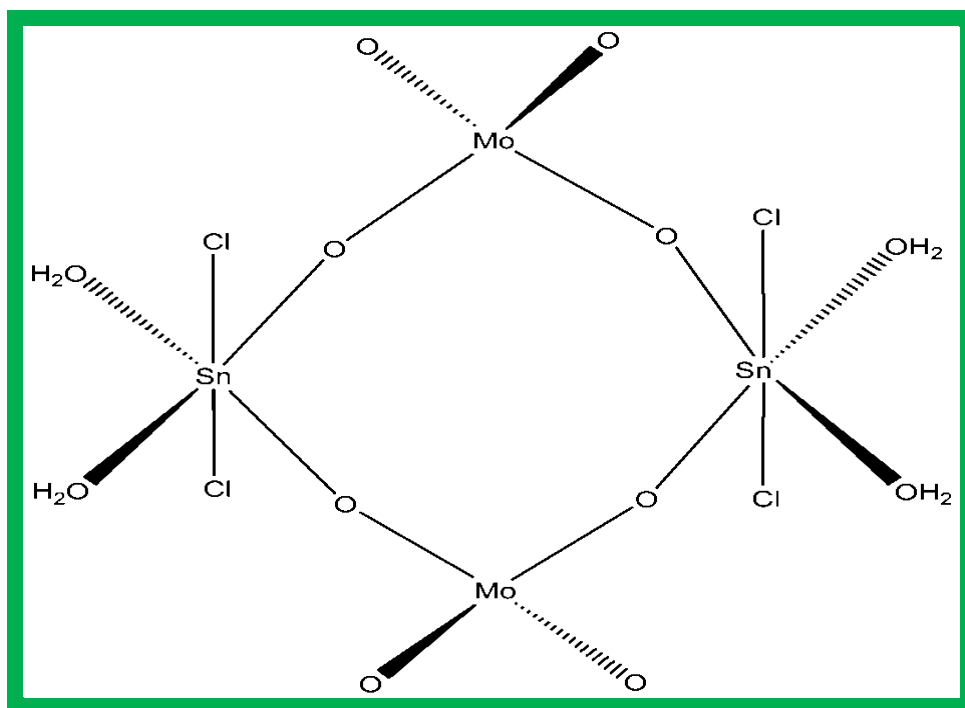


Figure 7b: Structure proposée pour le composé **A₇**

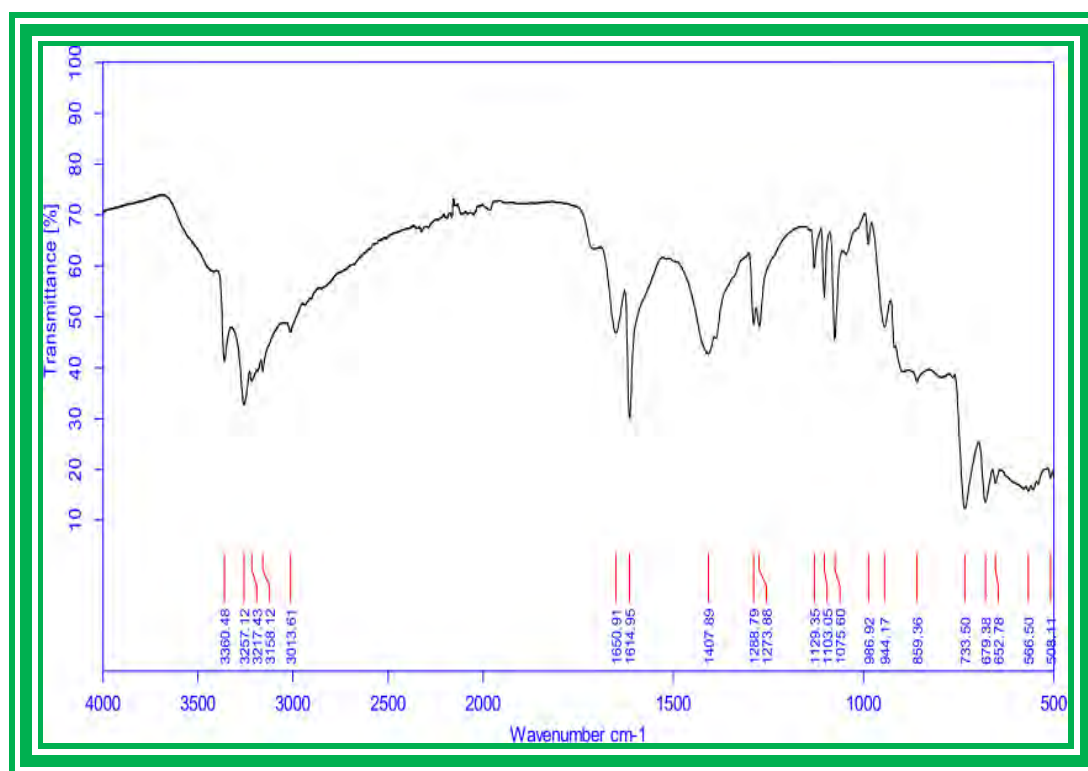


Figure 8: *Spectre infrarouge du composé A₈*

Sur la **figure 8** est représenté le spectre infrarouge du composé **A₈**. Les attributions des bandes principales du spectre infrarouge sont enregistrées dans le **tableau 6**. La bande large centrée à 3217 cm^{-1} indique la présence du cation. Les bandes situées à 944 , 859 , 733 , 679 et 652 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation du molybdate. Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons:

En considérant l'ion complexe $[\text{MoO}_4(\text{SnCl}_4)_2]^{2-}$ une structure discrète représentée sur la **figure 8a** où l'anion molybdate tétraédrique est bichélatant, les molécules SnCl_4 étant cis-coordinées et l'environnement autour de l'étain octaédrique.

Si on considère les cations liés à cet ensemble par des liaisons hydrogène on obtient une structure supramoléculaire unidimensionnelle (**figure 8b**) dans laquelle les anion-complexes sont reliés par les cations par l'intermédiaire de liaisons hydrogène de type $\text{N-H}\dots\text{Cl}$.

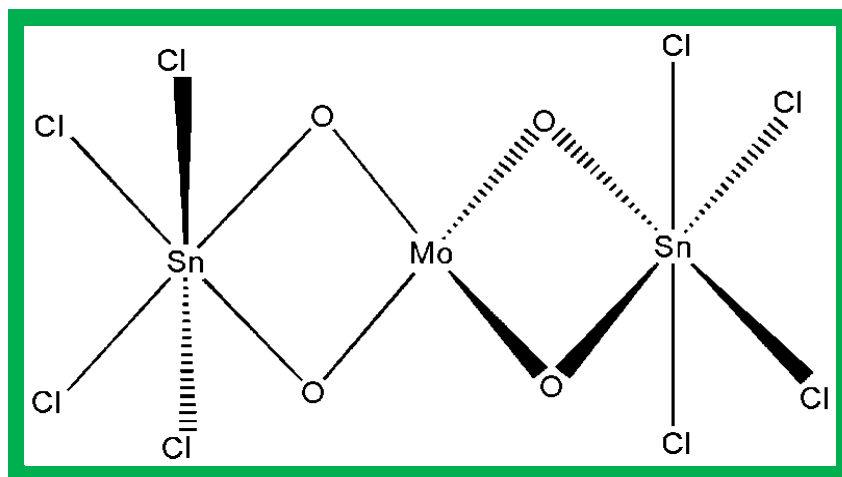


Figure 8a : Structure proposée pour le composé A_8

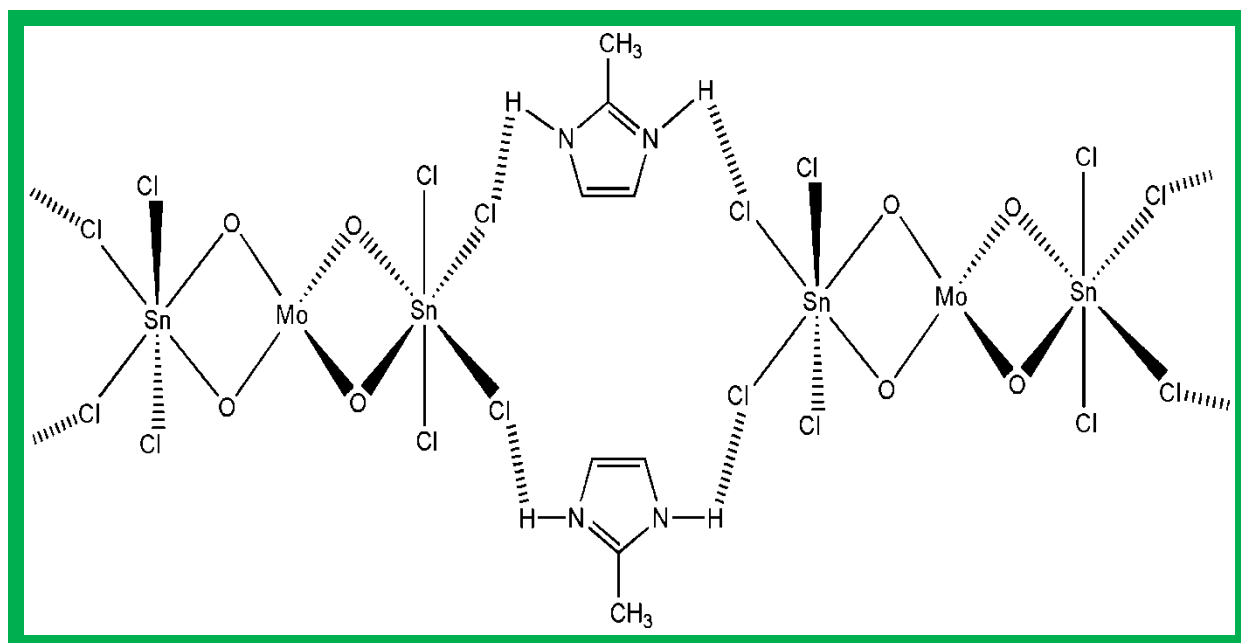


Figure 8b : Structure proposée pour le composé A_8

CONCLUSION

Huit nouveaux complexes molybdato organo- et halostanniques ont pu être synthétisés. Ces composés ont été obtenus à partir des sels L_1 et L_2 molybdate de 2-méthylimidazolium et d'acides de Lewis organo- et halostanniques. Des structures, pour la plupart discrètes mais également infinies par l'intervention des cations dissymétriques 2-méthylimidazolium dans des liaisons hydrogène, ont pu être proposées. Dans ces complexes, le molybdate s'est comporté comme un ligand monodentate, bidentate, monochélatant, bichélatant, trichélatant ou tétrachélatant. Bon nombre de processus de désalkylation ont été obtenus. Les susceptibles liaisons hydrogène intramoléculaires et/ou intermoléculaires notées dans les structures peuvent conduire, pour toutes les structures proposées, à des architectures supramoléculaires.

COMPLEXES NITRATO

II. Les complexes nitrato

INTRODUCTION

L'anion nitrate est le centre d'une large étude marquée par une variété d'innombrables composés structurellement très intéressantes reportées par de nombreux chercheurs y compris notre laboratoire [65-82]. Ces nombreuses études sur l'anion nitrate basées sur des composés de nature différentes montrent que le nitrate peut se comporter comme un ligand monodentate, bidentate, monochélatant, tridentate ou monochélatant et bidentate. Pour élargir les travaux antérieur réalisés sur le nitrate, apporter une contribution dans le développement des composés nitrato ayant une application ou structurellement inédite, nous avons étudié les interactions entre le sel 2-methylimidazolium de l'acide nitrique ou le nitrate d'argent avec des composés de l'étain. Nous avons ainsi pu obtenir quelques nouveaux composés.

- ✓ **B₁**: $\text{SnPh}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{MEIH} \cdot \text{SnPh}_3\text{Cl}$
- ✓ **B₂**: $3(\text{MEIHNO}_3) \cdot 2\text{SnBu}_2(\text{OCH}_3)_2$
- ✓ **B₃**: $2\text{MEIHSnCl}_5 \cdot \text{MEIHNO}_3$
- ✓ **B₄**: $2(\text{MEIHNO}_3) \cdot \text{SnBu}_2(\text{OCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- ✓ **B₅**: $\text{Sn}(\text{Bu}_2\text{NO}_3)\text{Cl} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
- ✓ **B₆**: $[\text{MEI}]_2\text{H}^+\text{NO}_3 \cdot \text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ✓ **B₇**: $\text{MEIHNO}_3 \cdot \text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- ✓ **B₈**: $2(\text{MEIHNO}_3) \cdot \text{Sn}(\text{NO}_3)_3\text{Cl} \cdot 2\text{EtOH}$

Les attributions des bandes principales des spectres infrarouges des composés **B₁**, **B₂**, **B₃**, **B₄**, **B₅**, **B₆**, **B₇** et **B₈** sont enregistrées dans le **tableau 7**.

Tableau 7: Attributions des bandes principales des spectres infrarouges

Complexes	νNO_3^-	δNO_3^-	νasSnC	δCC et δCH (Phényl)	$\nu_s(\text{SnBu}_2)$
B₁	1412(F) 1374(F) 1319(TF) 1296(TF)	1105(m) 1067(m) 1037(m) 1005(m)	729(TF) 695(TF)		
B₂	1479(TF) 1425(ep) 1335(TF) 1286(TF)	1112(F) 1074(m) 1041(m) 1023(m)	663(m)		
B₃	1410(TF) 1390(TF) 1325(TF) 1290(TF) 1275(F)	1120(m) 1100(m) 1080(F)			
B₄	1415(TF) 1410(TF) 1380(TF) 1365(TF) 1300(F) 1251(F)	1128(m) 1090(f) 1053(m)	695(m)	602(Tf)	620(trace)
B₅	1435(TF) 1390(TF) 1300(TF)	1150(TF) 1035(m) 1010(m)	670(f)	600(Tf)	623(trace)
B₆	1450(TF) 1383(TF) 1250(TF)	1140(m) 1062(m)			
B₇	1400(TF) 1350(TF) 1250(ep)	1150(f) 1097(f)			
B₈	1412(TF) 1344(TF) 1291(m)	1115(TF) 1042(TF)			

B₁: SnPh₃(NO₃)₂.MEIH.SnPh₃Cl

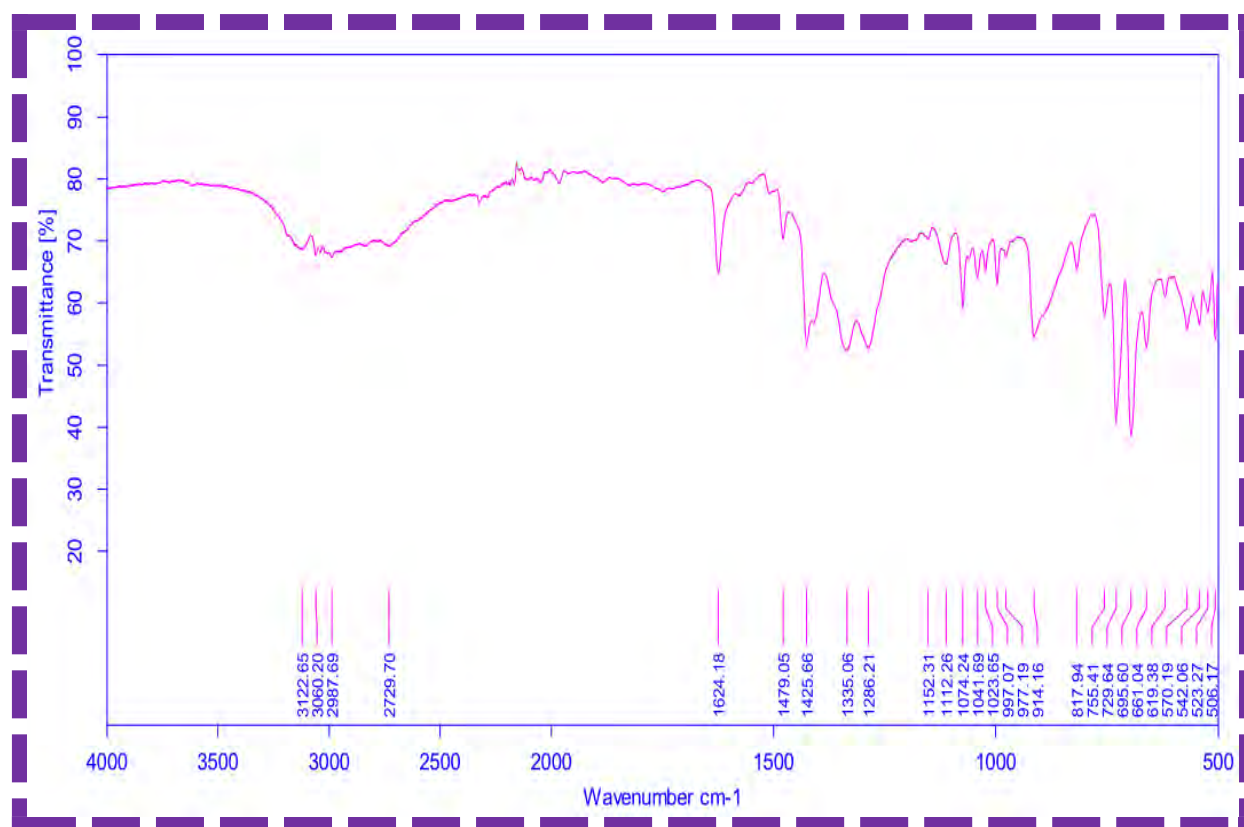


Figure 9: Spectre infrarouge du composé B₁

Le spectre infrarouge du composé **B₁** représenté sur la **figure 9** montre la présence de liaisons hydrogène impliquant le cation par la bande large centrée à 3060 cm⁻¹. Le doublet à 729, 695 cm⁻¹ attribuées aux vibrations du phényl confirment la présence du résidu SnPh₃. Les bandes à 1412, 1374, 1319, 1296 cm⁻¹, 1112 cm⁻¹, 1074 cm⁻¹, 1041 cm⁻¹ et 1023 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de valence du nitrate. Ces données nous ont permis de proposer une structure discrète (**figure 9a**) avec un nitrate bidentate coordinant un SnPh₃Cl et un SnPh₃NO₃ à l'image de la structure obtenue par étude cristallographique pour le composé Et₄N[NO₃(SnClPh₃)(SnPh₃NO₃)] [**81**], l'environnement autour de l'étain étant bipyramidal trigonal. Nous proposons également, en dimérisant la formule, une seconde structure formée de deux composantes métalliques connectées par le biais des cations via des liaisons hydrogène N-H...O (**figure 9b**); la première composante étant constituée d'un nitrate bidentate coordinant deux molécule SnPh₃Cl, la seconde composante étant par contre constituée de deux types de nitrates (bidentate pontant et monodentate), l'environnement autour des atomes d'étain étant bipyramidal trigonal.

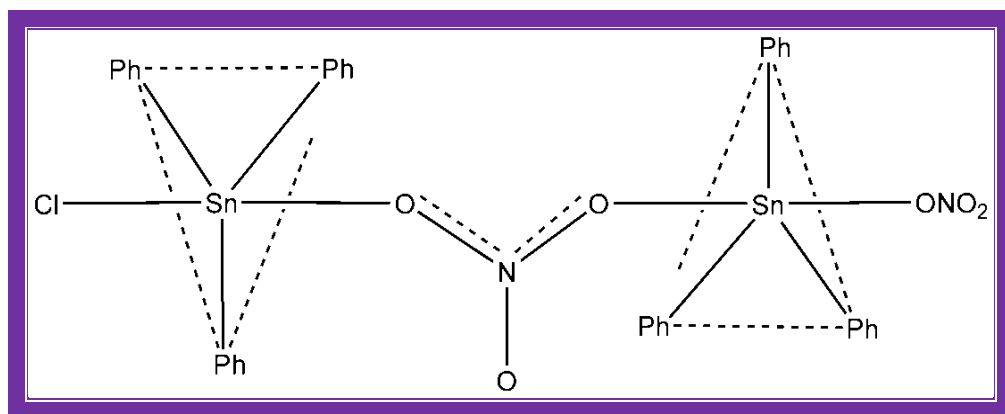


Figure 9a: Structure proposée pour le composé B_1

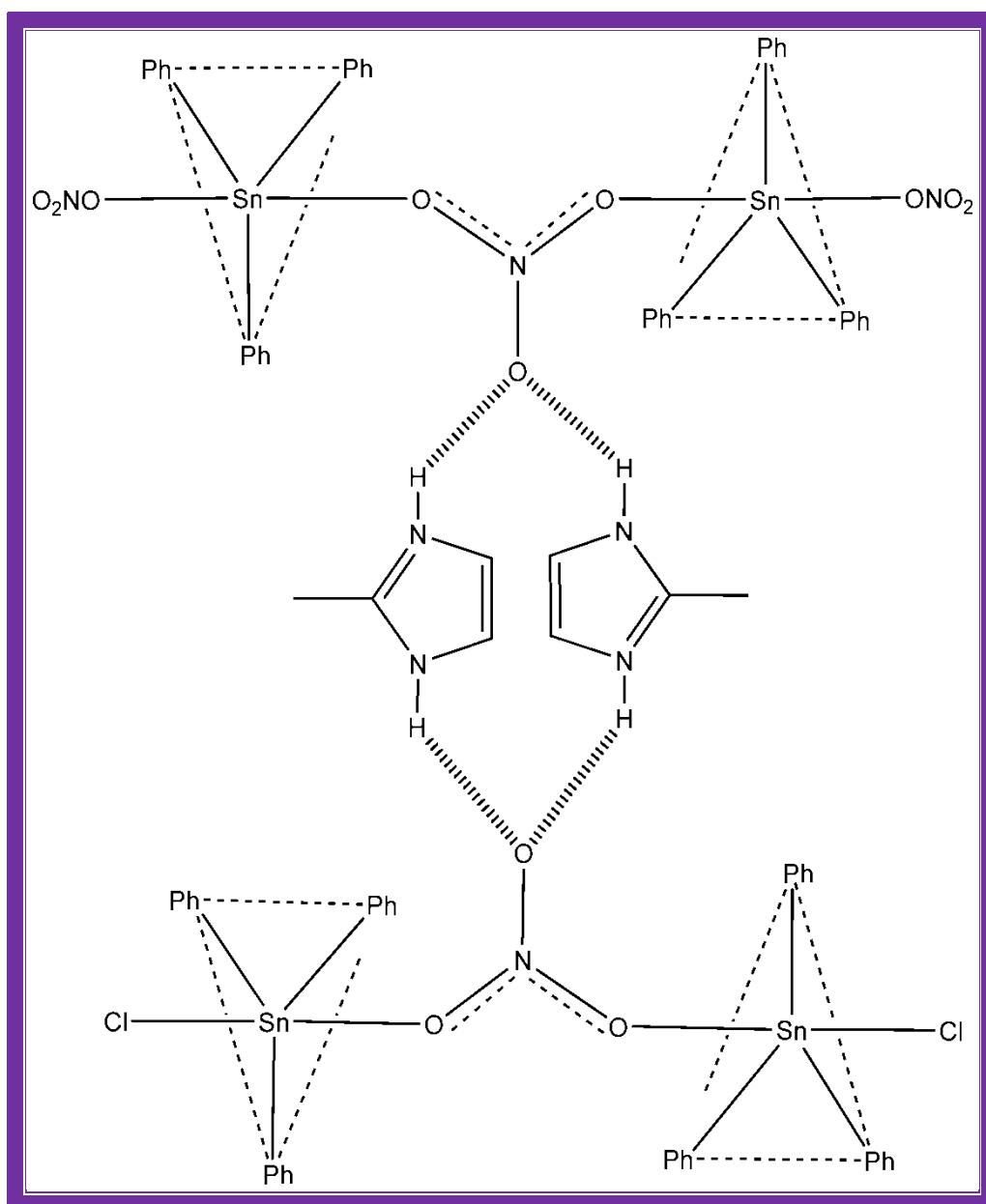


Figure 9b: Structure proposée pour le composé B_1

B₂: 3(MEIHNO₃).2SnBu₂(OCH₃)₂



Figure 10: Spectre infrarouge du composé **B₂**

Le spectre infrarouge du composé **B₂** représenté sur la **figure 10** indique une bande large centrée à 3133 cm⁻¹ impliquant la présence de l'imidazolium. Les bandes à 1479, 1425, 1335, 1286 cm⁻¹, 1105 cm⁻¹, 1067 cm⁻¹, 1037 cm⁻¹ et à 1005 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de valence du nitrate. L'absence de la bande $\nu_s(\text{SnBu}_2)$ attendue vers 617 cm⁻¹ sur le spectre infrarouge indique le résidu SnBu₂ n'est pas coudé. La structure proposée, reportée sur la **figure 10a**, est un monomère avec un nitrate central bidentate pontant les molécules de SnBu₂(OCH₃)₂ et deux nitrates externes monodentates entraînant autour des atomes d'étain un environnement octaédrique. Les cations interagissent avec cet anion complexe par l'intermédiaire de liaisons hydrogène N-H...O conduisant à une structure supramoléculaire.

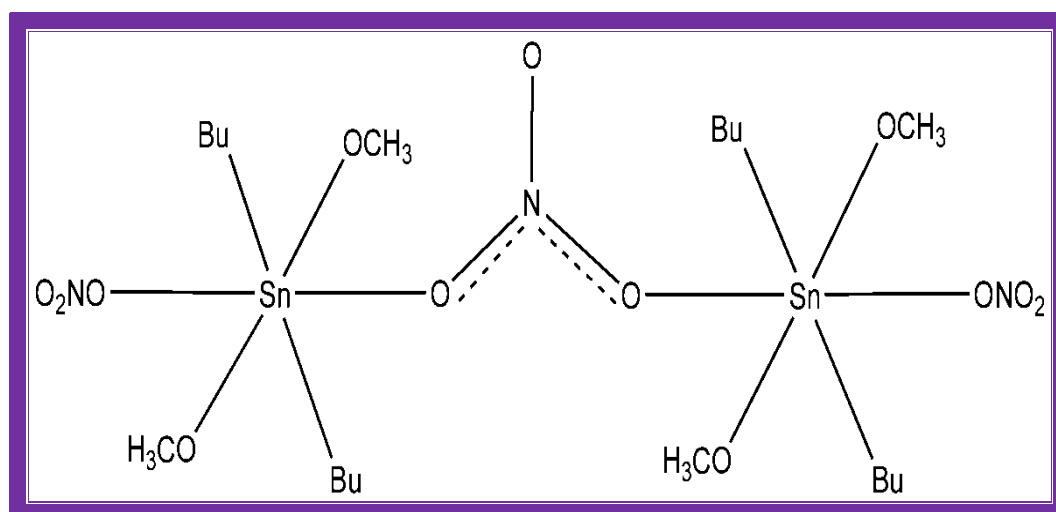


Figure 10a: Structure proposée pour le composé **B₂**

B₃: 2MEIHSnCl₅.MEIHNO₃

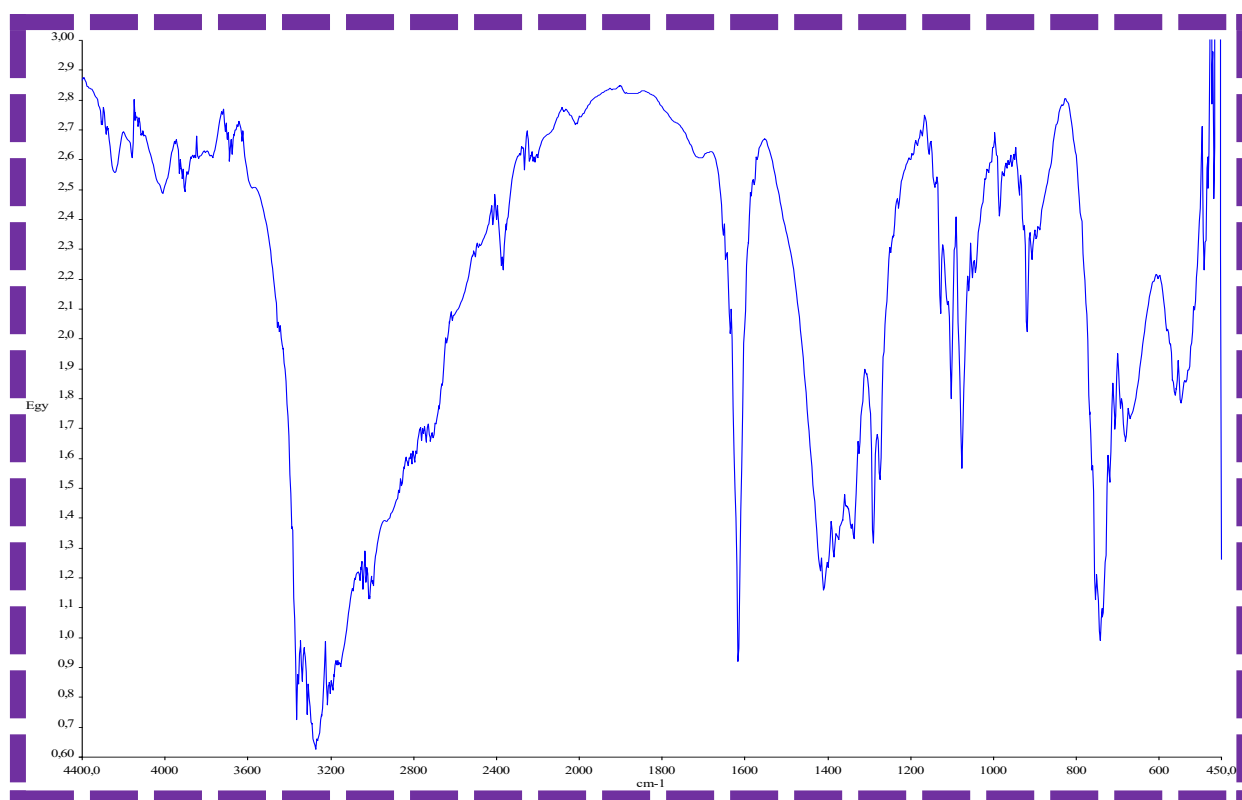


Figure 11: *Spectre infrarouge du composé B₃*

Sur la **figure 11** nous représentons le spectre infrarouge du composé **B₃** qui nous renseigne sur la présence de liaisons hydrogène de par la bande large centrée à 3250 cm⁻¹. Nous notons également à travers le spectre plusieurs bandes à 1410 cm⁻¹, 1390 cm⁻¹, 1325 cm⁻¹, 1290 cm⁻¹, 1275 cm⁻¹, 1120 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹ et 1080 cm⁻¹ correspondant aux vibrations de valence du nitrate. Sur la base de ces données nous proposons sur la **figure 11a** une structure discrète, en considérant l'anion complexe [NO₃(SnCl₅)₂]³⁻, avec un nitrate bidentate pontant deux SnCl₅⁻, l'environnement autour des centres stanniques étant ainsi octaédrique, les cations intervenant à travers des liaisons hydrogène N-H...O et N-H...Cl.

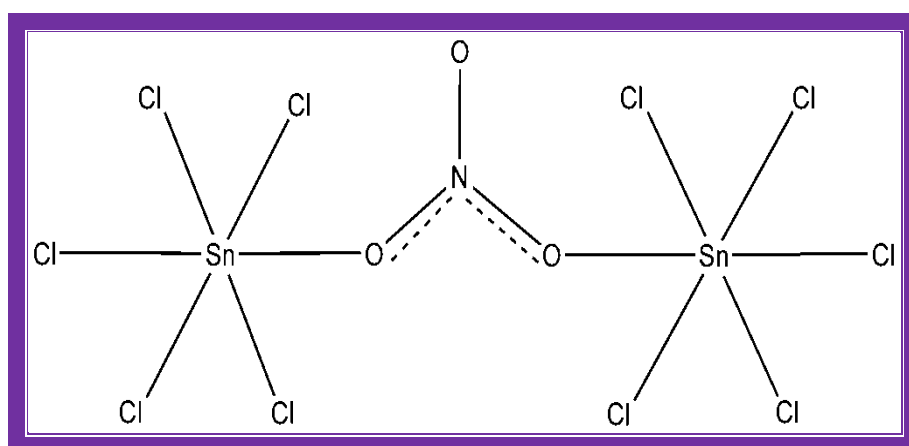


Figure 11a: *Structure proposée pour le composé B₃*

B₄: 2(MEIHNO₃).SnBu₂(OCH₃)₂.3H₂O

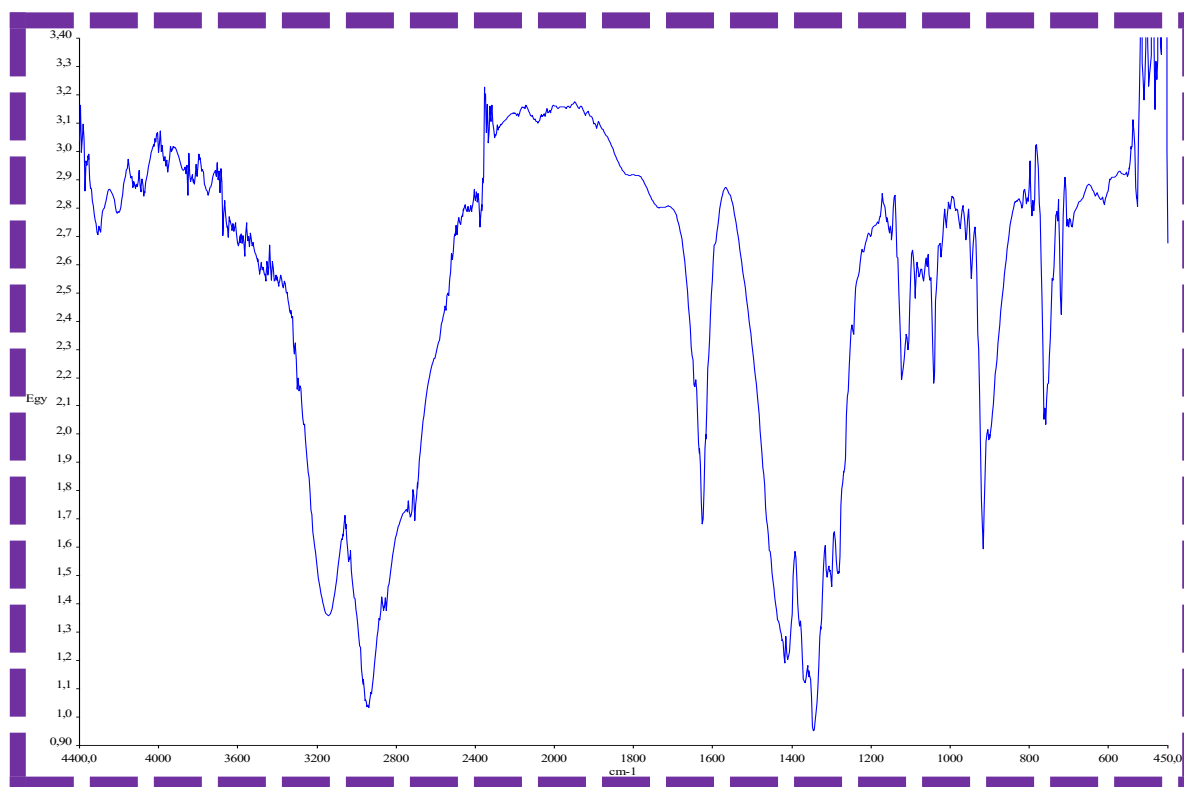


Figure 12: Spectre infrarouge du composé B₄

Le spectre infrarouge du composé **B₄** est représenté sur la **figure 12**. Ce spectre révèle la présence d'une bande large centrée à 3000 cm⁻¹ indiquant la présence de liaisons hydrogène et plusieurs bandes à 1415 cm⁻¹, 1410 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹, 1365 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹, 1251 cm⁻¹, 1128 cm⁻¹, 1090 cm⁻¹ ainsi qu'à 1053 cm⁻¹ attribuées aux vibrations de valence du nitrate. L'apparition de $\nu_s(\text{SnBu}_2)$ sous forme d'une bande très faible (trace) montre que le résidu SnBu₂ n'est pas coudé. En nous basant sur ces données nous avons proposé deux structures:

- ✓ Une structure dimère dans laquelle les nitrates sont monodentates coordonnant les molécules de SnBu₂(OCH₃)₂ entraînant un environnement octaédrique autour des atomes d'étain, la dimérisation étant assurée par les cations *via* des liaisons hydrogène N-H...O. La structure est enregistrée sur la **figure 12a**.
- ✓ Une structure infinie représentée sur la **figure 12b** constituées d'une chaîne d'anions complexes $[(\text{NO}_3)_2\text{SnBu}_2(\text{OCH}_3)_2]^{2-}$ connectés par les cations par le biais de liaisons hydrogène O....cation....O, les nitrates étant monodentates et l'environnement autour des centres stanniques octaédrique.

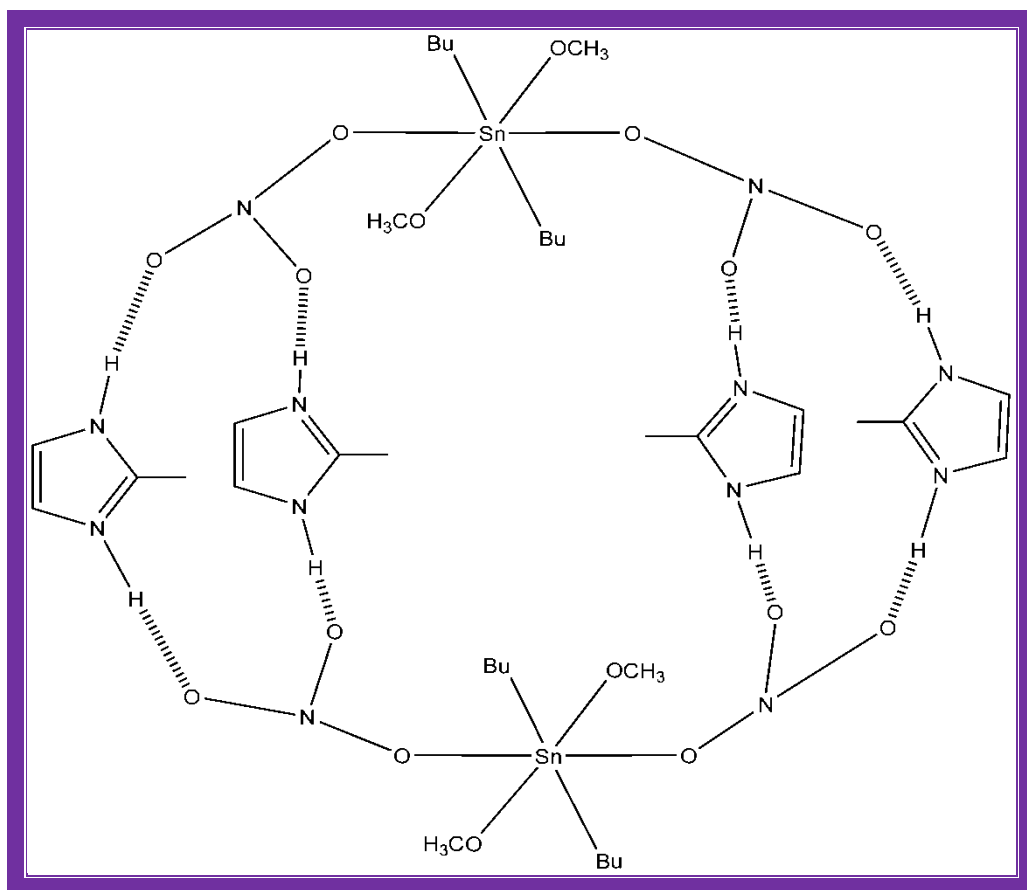


Figure 12a: Structure proposée pour le composé **B₄**

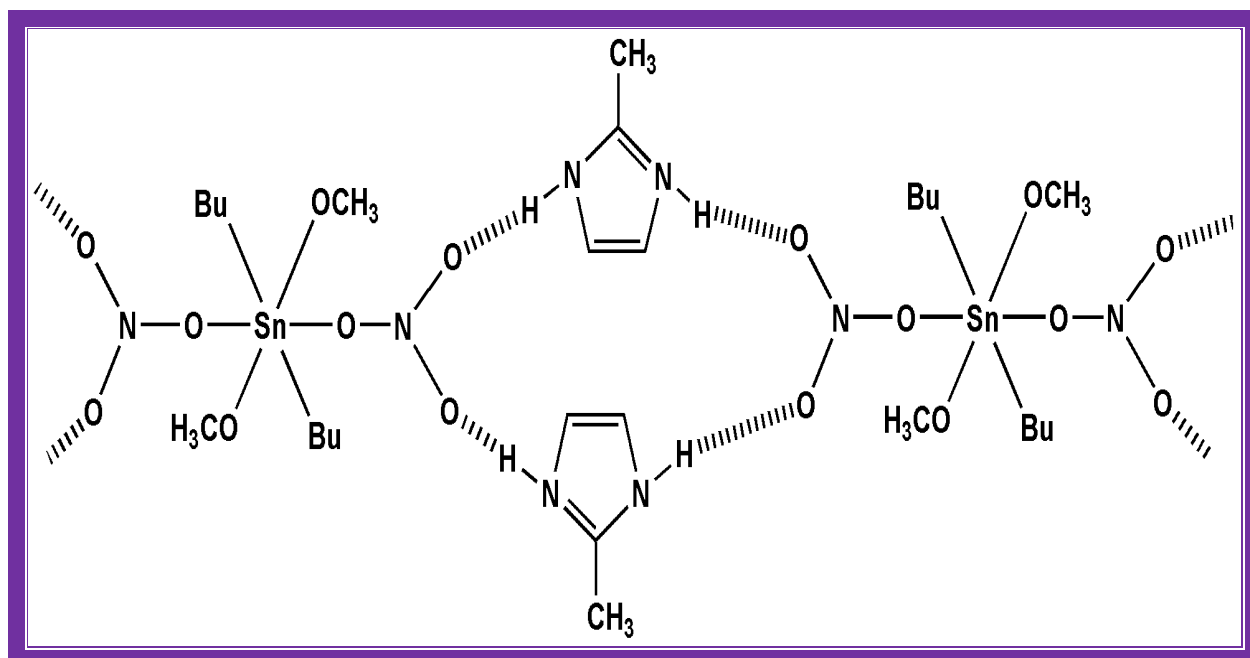


Figure 12b: Structure proposée pour le composé **B₄**

B₅: SntBu₂NO₃Cl.EtOH.H₂O

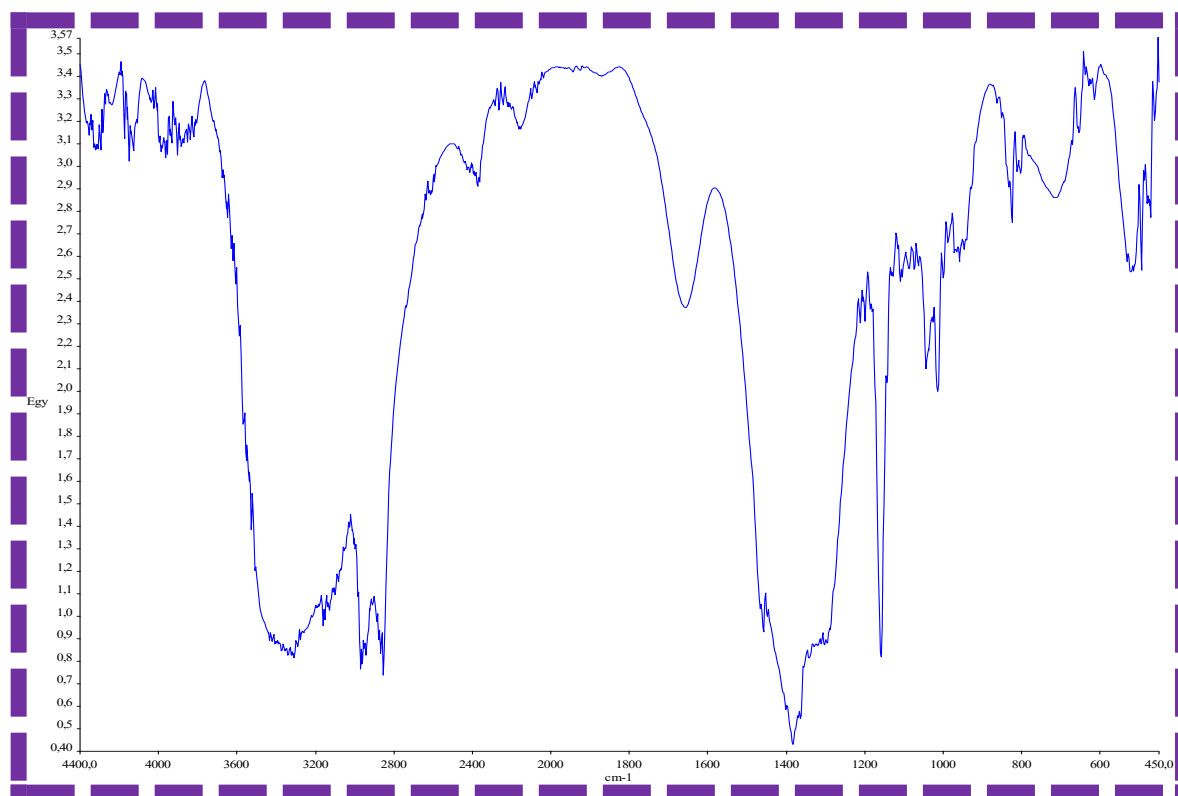


Figure 13: Spectre infrarouge du composé B₅

Le spectre infrarouge du composé est représenté sur la **figure 13**. Sur ce spectre nous notons une bande large centrée à 3200 cm⁻¹ attestant la présence de liaisons hydrogène. Ce spectre infrarouge montre aussi un nombre important de bandes à 1435 cm⁻¹, 1390 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹, 1035 cm⁻¹ et à 1010 cm⁻¹ correspondant aux vibrations de valence du nitrate. L'apparition de $\nu_s(\text{SnBu}_2)$ sous forme d'une bande très faible (trace) montre que le résidu SnBu₂ est presque linéaire. Sur la base de ces données nous proposons deux structures:

- ✓ Une structure discrète reportée sur la **figure 13a** avec un nitrate monodentate, des molécules d'eau et d'éthanol coordinantes, l'environnement étant octaédrique autour du centre métallique.
- ✓ Une chaîne infinie représentée sur la **figure 13b** avec des nitrates bidentates pontant les cations complexes $[\text{SntBu}_2\text{Cl}(\text{OH}_2)\text{EtOH}]^+$, dans lesquels les molécules d'éthanol et d'eau sont coordinantes, la coordinance autour de l'étain étant 7.

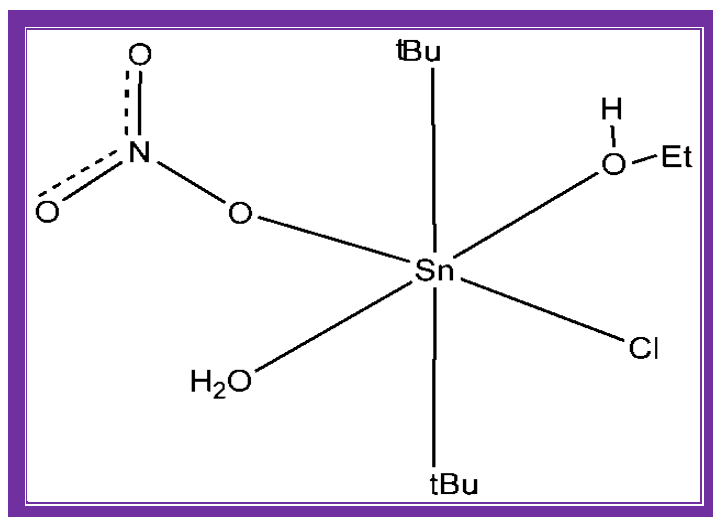


Figure 13a: Structure proposée pour le composé B_5

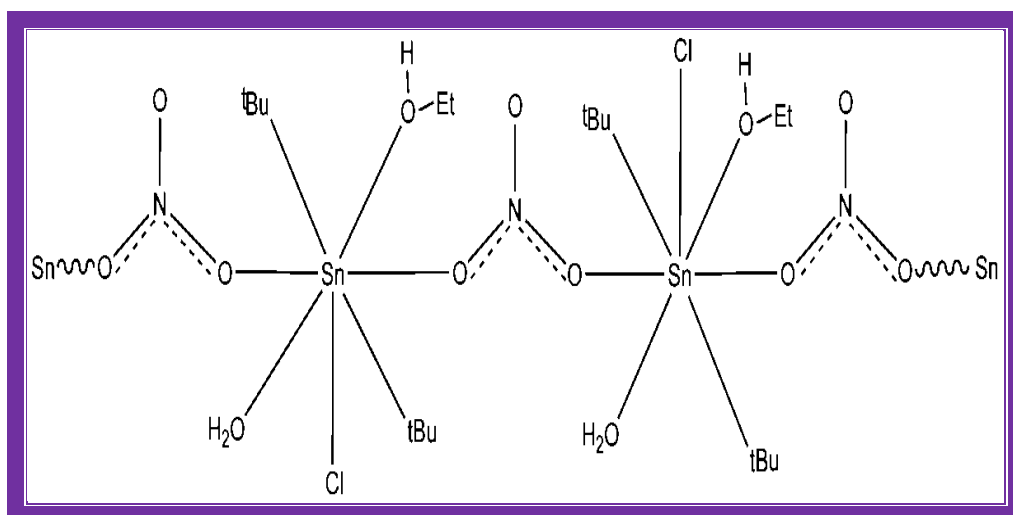


Figure 13b: Structure proposée pour le composé B_5

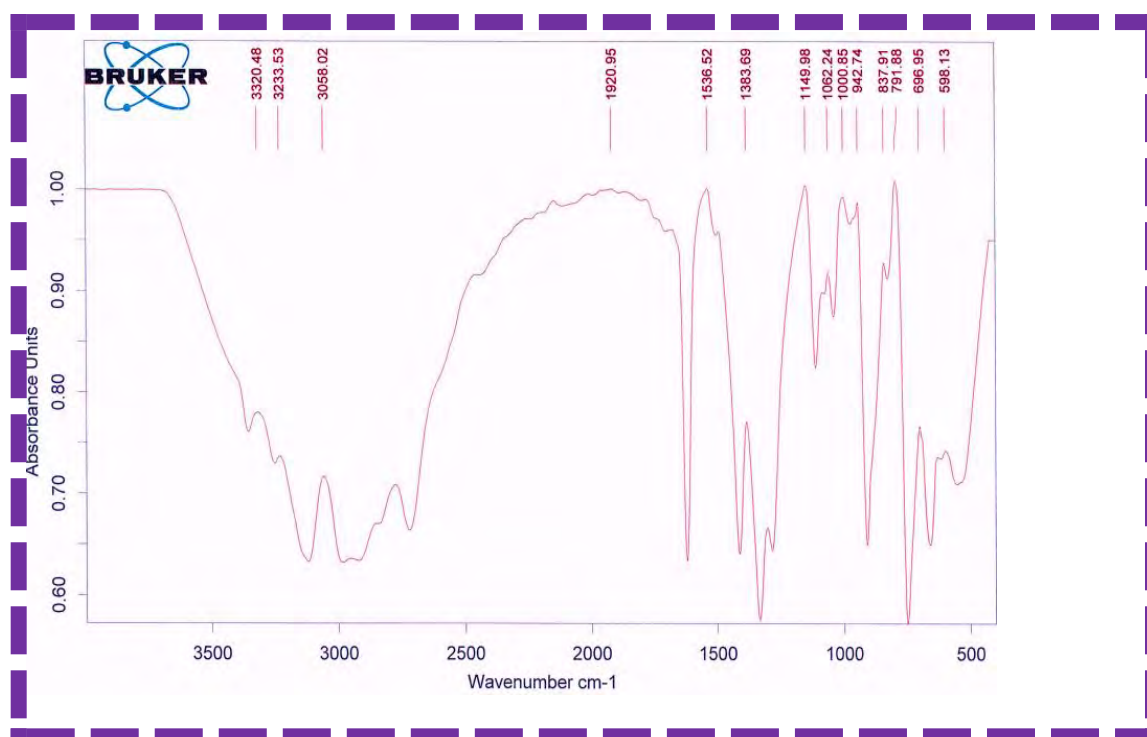


Figure 14: *Spectre infrarouge du composé B₆*

Le spectre infrarouge du composé **B₆** est représenté sur la **figure 14**. Ce spectre montre une bande large centrée à 3058 cm⁻¹ indiquant la présence de liaisons hydrogène; ce qui confirme l'implication du 2-méthylimidazole. Sur ce spectre on note plusieurs bandes à 1450 cm⁻¹, 1383 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹, 1140 cm⁻¹ et à 1062 cm⁻¹ attribuables aux vibrations de valence du nitrate. Ces données nous ont permis de proposer:

- ✓ Une structure infinie constituée, d'une chaîne infinie dans laquelle un cation H⁺ est retenu prisonnier par deux 2-méthylimidazole eux-même liés à des atomes d'oxygène des nitrates, et des molécules SnCl₄(H₂O)₂ interagissant avec la chaîne infinie par le biais de liaisons hydrogène OH...O (**figure 14a**). Toutefois, d'autres liaisons hydrogène telles que O-H...Cl intra et intermoléculaires peuvent avoir lieu; ce qui conduirait à une architecture supramoléculaire.
- ✓ Une seconde structure infinie avec le même type de chaîne que précédemment, les atomes d'oxygène non impliqués dans les liaisons hydrogène de la chaîne coordinant les atomes d'étain des molécules SnCl₄ elles même déjà coordonnées chacune par une molécule d'eau, l'environnement autour de l'étain étant ainsi octaédrique (**figure 14b**), les molécules d'eau restantes étant des molécules de réseau, impliqués dans des liaisons hydrogène (O-H...O et/ou O-H...Cl) ou même coordinant les atomes d'étain entraînant une coordination sept autour de l'étain.
- ✓ Une troisième structure infinie constituée d'une double chaîne avec des molécules SnCl₄ coordonnées par deux nitrates appartenant à des chaînes distinctes (**figure 14c**), les molécules d'eau étant des molécules de réseau, impliquées dans des liaisons

hydrogène ou coordonnant les atomes d'étain conduisant à une coordination huit autour des centres stanniques.

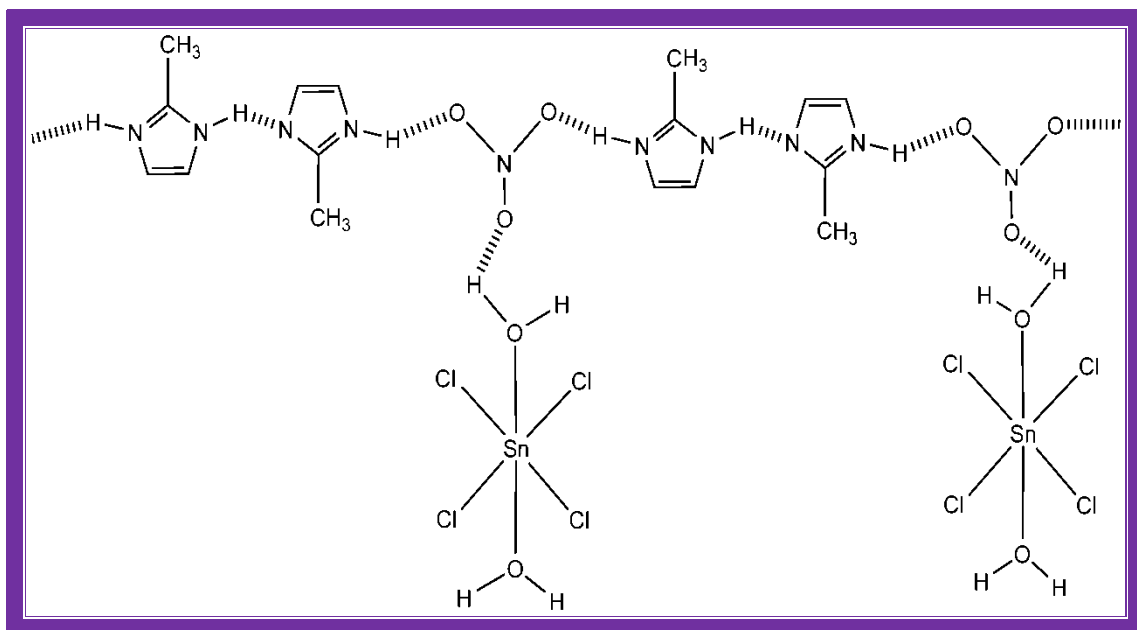


Figure 14a: Structure proposée pour le composé **B₆**

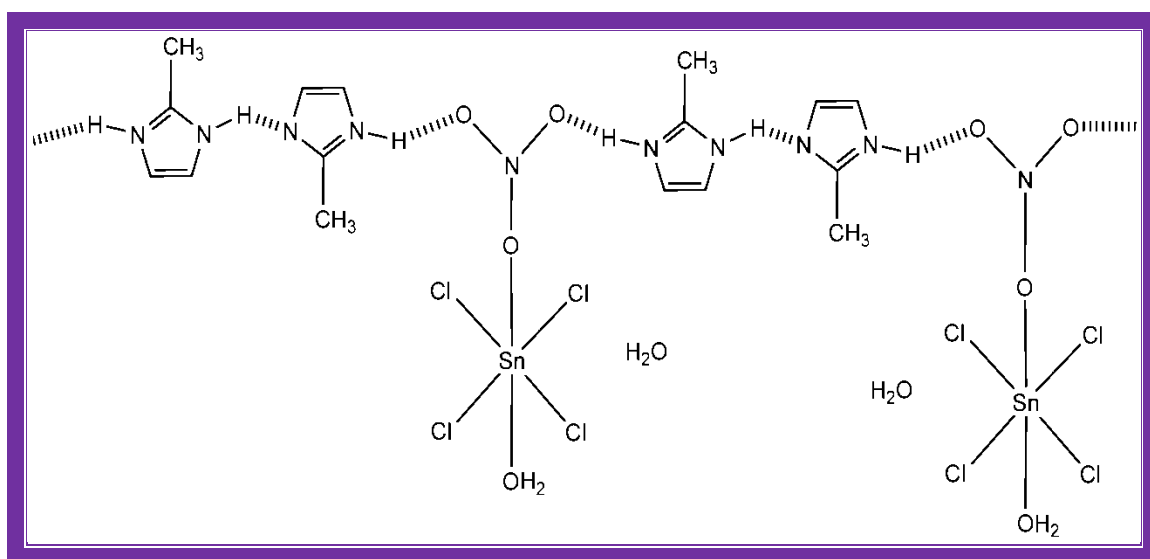


Figure 14b: Structure proposée pour le composé **B₆**

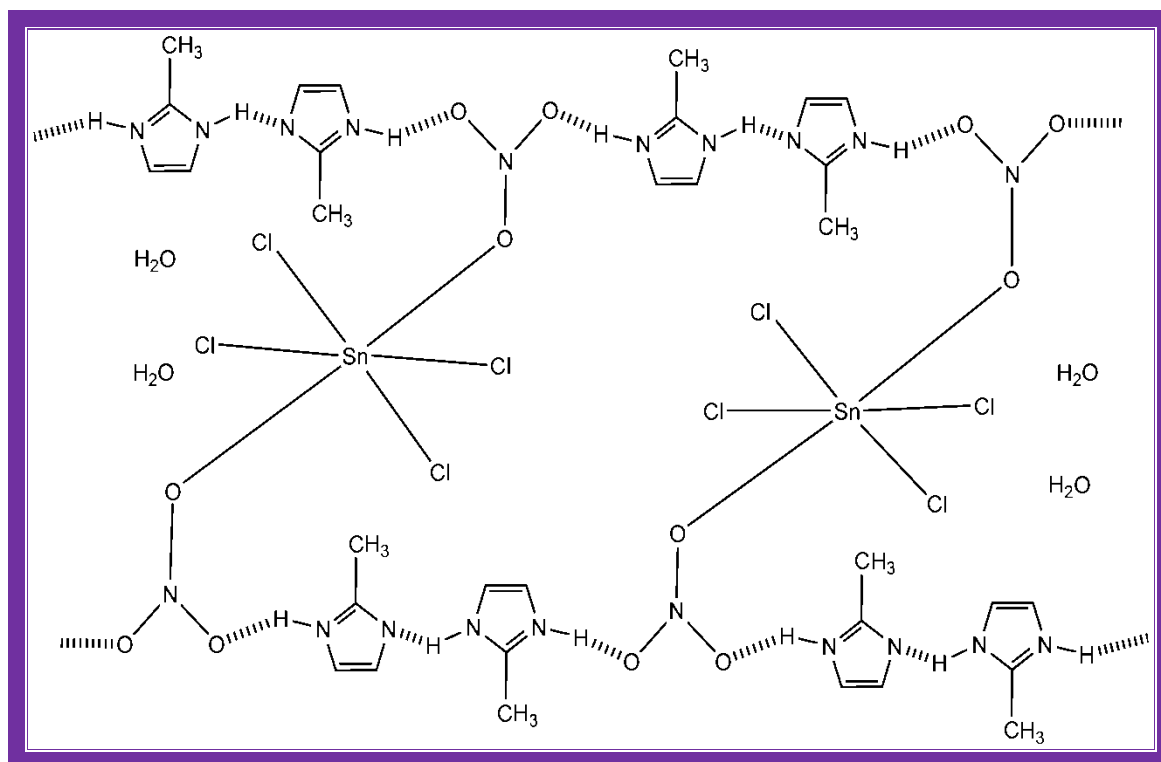


Figure 14c: Structure proposée pour le composé B_6

B_7 : $MEIHNO_3 \cdot SnCl_4 \cdot 3H_2O$

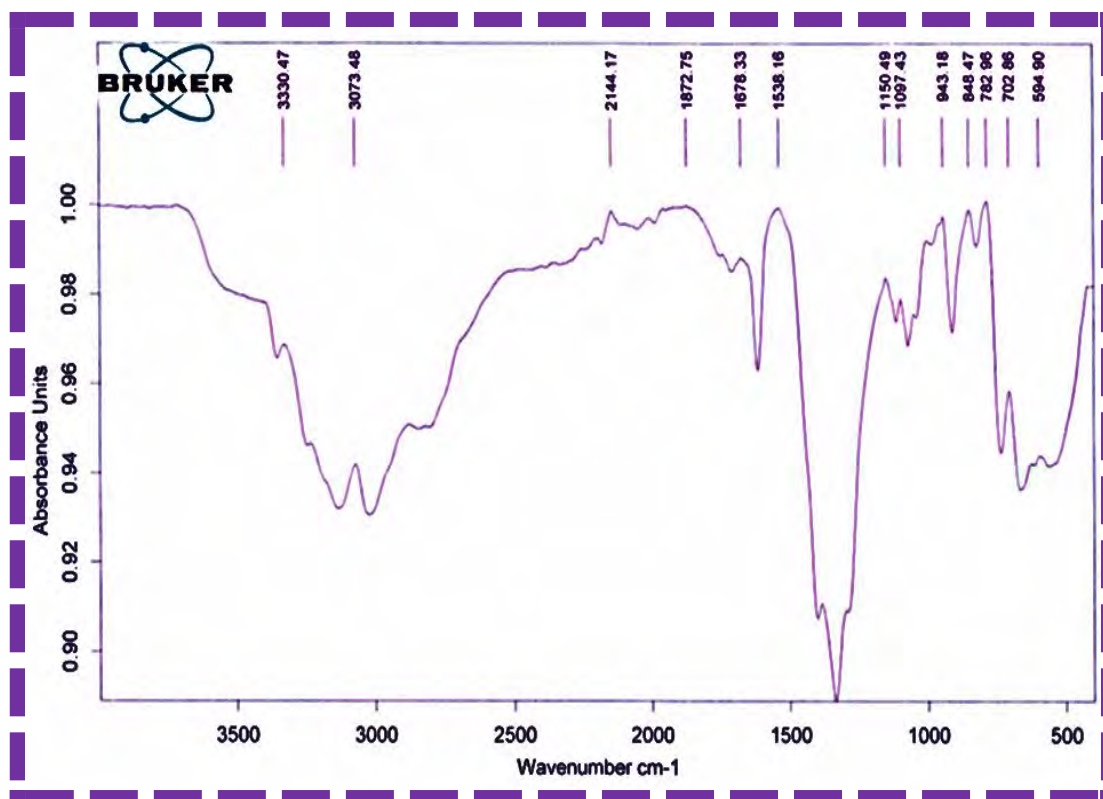


Figure 15: Spectre infrarouge du composé B_7

Le spectre infrarouge du composé **B₇** représenté sur la **figure 15** montre une bande large centrée à 3073 cm⁻¹ indiquant la présence de liaisons hydrogène donc du cation 2-methylimidazolium. Ce spectre présente plusieurs bandes à 1400 cm⁻¹, 1350 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹ et à 1097 cm⁻¹ attribuées aux vibrations de valence de l'anion nitrate. Sur la base de ces données nous avons proposé, à l'image du composé précédent trois structures infinies:

- ✓ Une première structure formée d'une chaîne infinie, où le cation 2-methylimidazolium et l'anion nitrate, interagissant via des liaisons hydrogène, s'alternent, et des molécules SnCl₄(H₂O)₂ issues de la coordination des molécules SnCl₄ par les molécules d'eau; la chaîne infinie et les molécules SnCl₄(H₂O)₂ étant connectées par des liaisons hydrogène O-H...O, l'environnement autour de l'étain étant octaédrique (**figure 15a**), les molécules d'eau restantes peuvent être impliquées dans des liaisons hydrogène, coordonnant les centres métalliques ou tout bonnement être des molécules de réseau.
- ✓ Une deuxième structure infinie constituée du même type de chaîne avec des nitrates coordonnant les molécules SnCl₄. Chaque molécule SnCl₄ est, en plus de la coordination provenant d'un nitrate, coordonnée par une molécule d'eau complétant la sphère octaédrique de coordination autour des atomes d'étain (**figure 15b**), les molécules d'eau restantes étant de réseau ou interagissant avec cet ensemble défini ci-dessus par l'intermédiaire de liaisons hydrogène; certaines d'entre elles pouvant même coordonner les atomes d'étain pour amener la coordinance autour de ces centres métalliques à sept ou huit.
- ✓ Une troisième structure infinie avec cette fois deux chaînes connectées par des molécules SnCl₄ coordonnées de part et d'autre, par deux nitrates appartenant chacun à une chaîne (**figure 15c**), les molécules d'eau étant dans le réseau ou impliquées dans des liaisons hydrogène pour consolider la structure, l'environnement autour des atomes d'étain étant octaédrique. Tout comme dans la structure précédente, certaines molécules d'eau peut s'avérer coordonnant les centres stanniques menant la coordinance autour de ces atomes de six à sept ou huit.

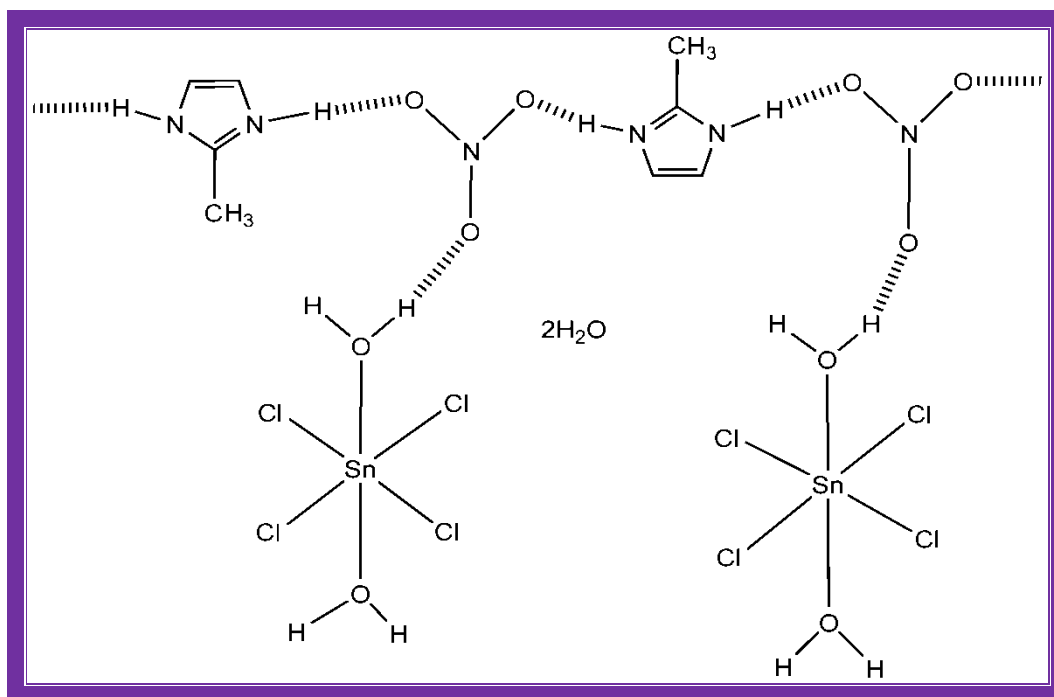


Figure 15a: Structure proposée pour le composé **B₇**

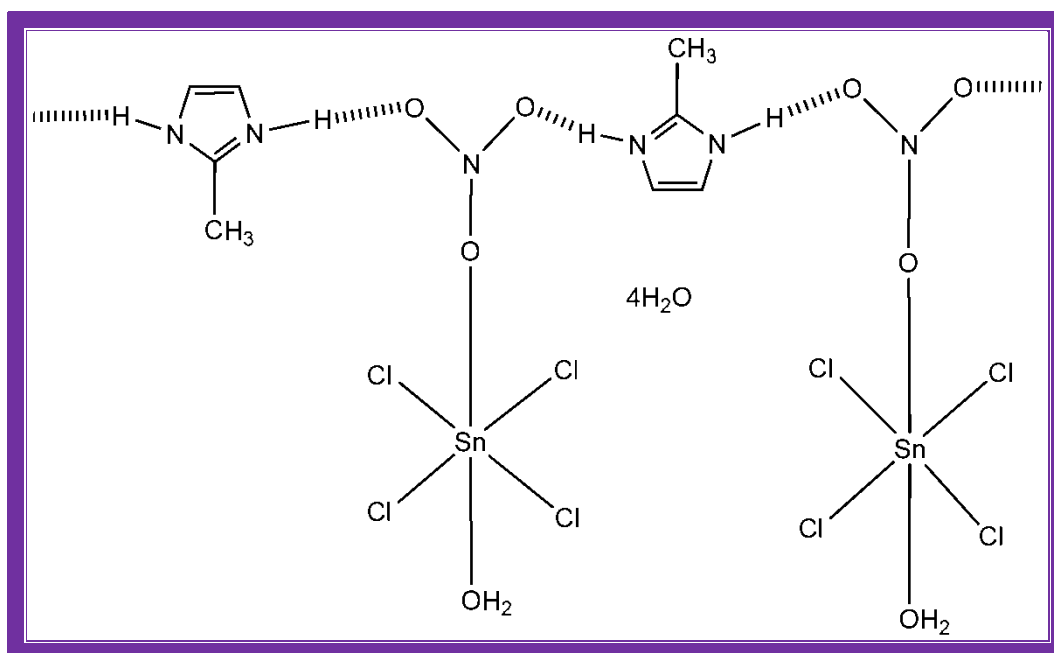


Figure 15b: Structure proposée pour le composé **B₇**

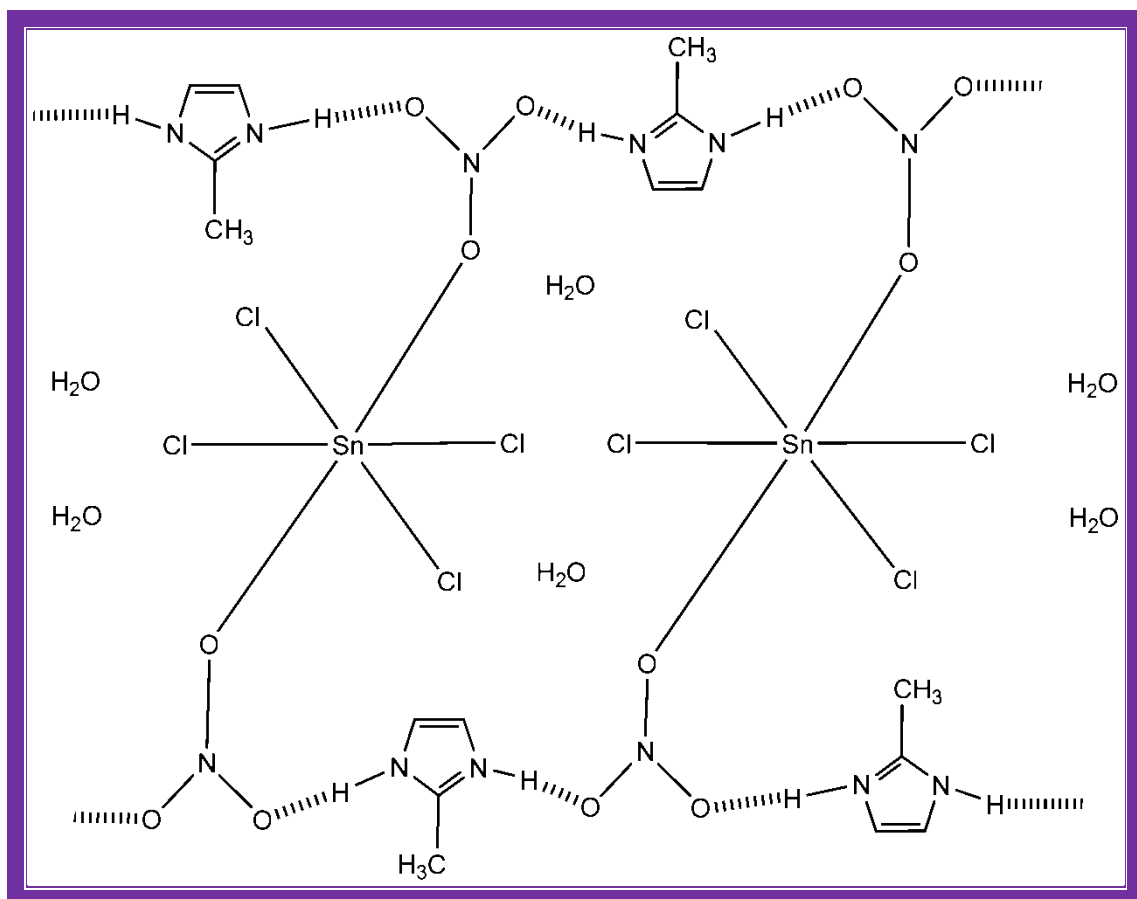


Figure 15c: Structure proposée pour le composé **B₇**

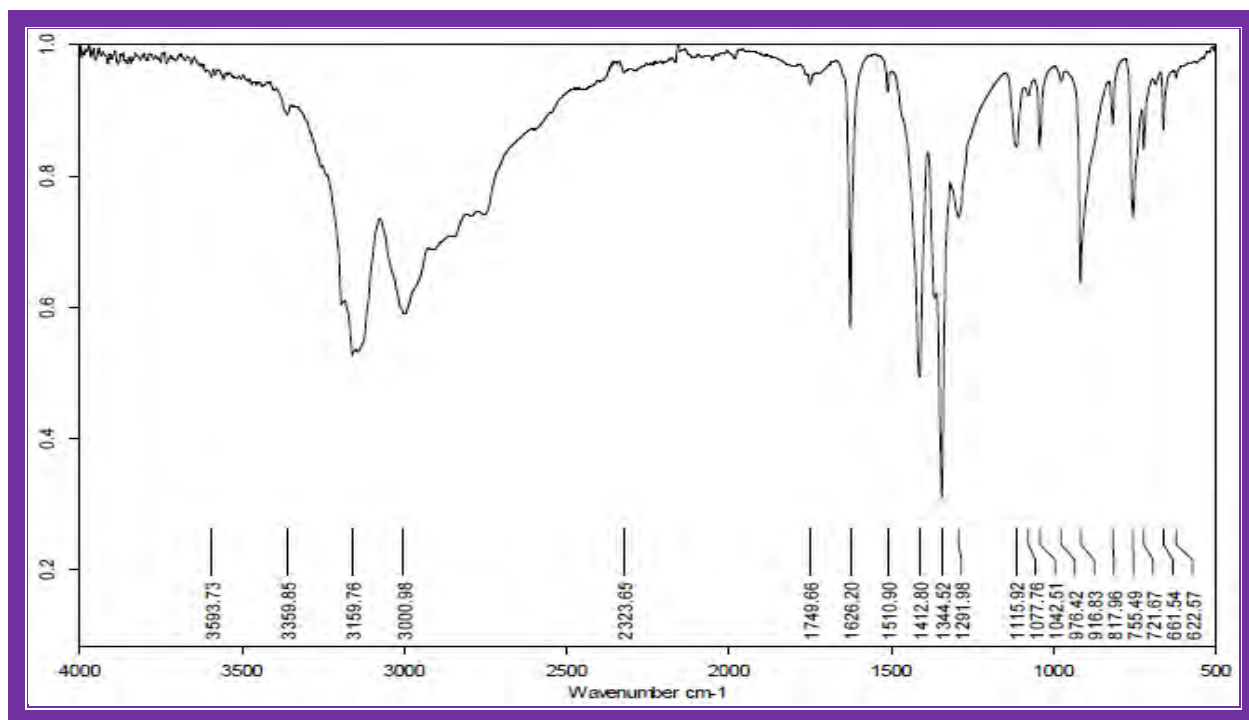
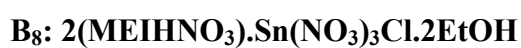


Figure 16: Spectre infrarouge du composé **B₈**

Le spectre infrarouge du composé **B₈** est représenté sur la **figure 16**. Ce spectre révèle la présence d'une bande large centrée à 3000 cm⁻¹ indiquant la présence de liaisons hydrogène donc du cation 2-methylimidazolium. Ce spectre montre également plusieurs bandes à 1412 cm⁻¹, 1344 cm⁻¹, 1291 cm⁻¹, 1115 cm⁻¹ et à 1042 cm⁻¹ attribuées aux vibrations de valence du nitrate. Sur la base de ces données nous avons proposé:

- ✓ Une première structure dimère (**figure 16a**) constituée de deux anions complexes [Sn(NO₃)₅Cl]²⁻ reliés par l'intermédiaire des cations via des liaisons hydrogène de type N-H...O. Dans les anions complexes les nitrates sont modentates, l'environnement autour de l'atome d'étain octaédrique. Les molécules d'éthanol peuvent être impliqué dans des liaisons hydrogène ou simplement être des molécules de réseau.
- ✓ Une seconde structure dimère (**figure 16a**) constituées de deux composantes: [Sn(NO₃)₆]²⁻ et [Sn(NO₃)₄Cl₂]²⁻, connectées l'une à l'autre par le biais des cations via des liaisons hydrogène, l'environnement autour de l'étain étant octaédrique, les molécules d'éthanol étant dans le réseau.

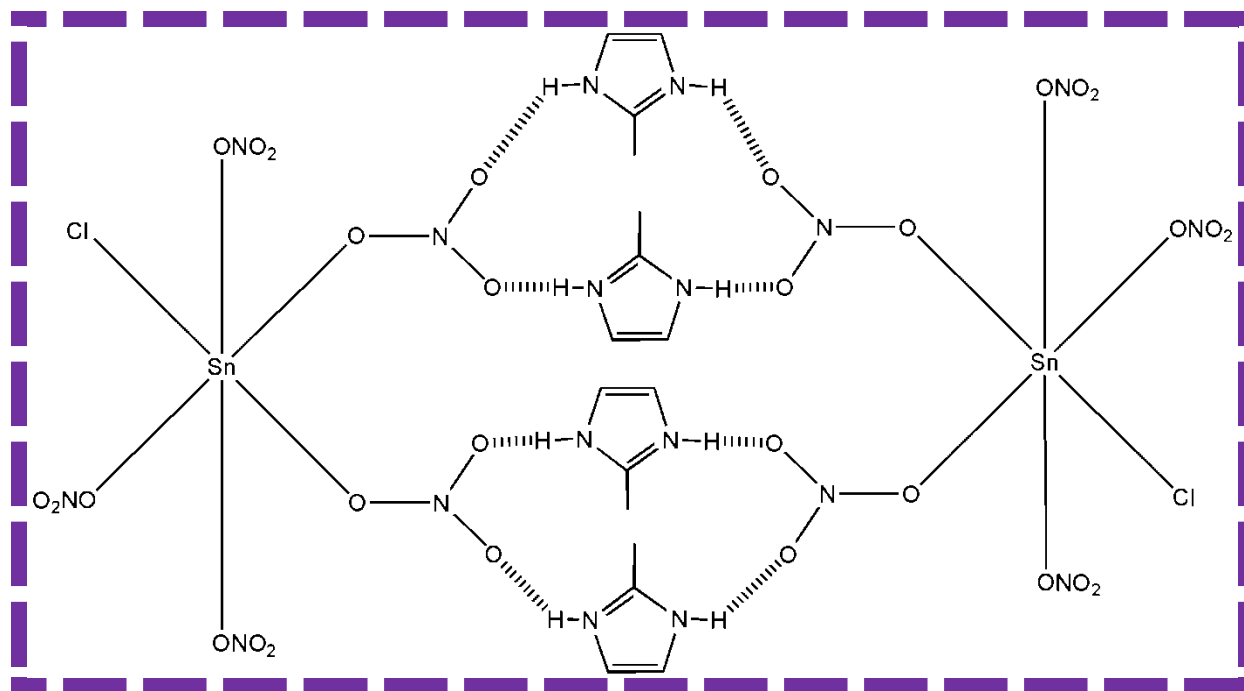


Figure 16a: Structure proposée pour le composé **B₈**

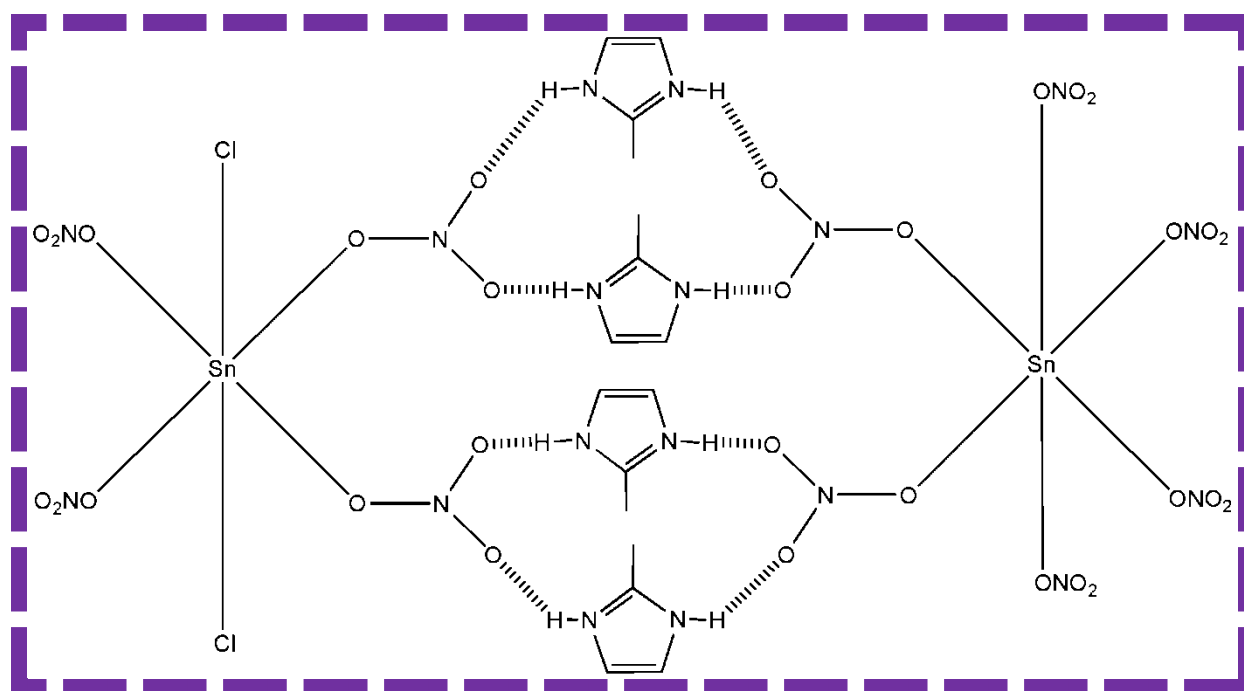


Figure 16b: Structure proposée pour le composé B_8

CONCLUSION

Huit nouveaux composés nitrato ont été obtenus puis étudiés par la spectroscopie infrarouge. Le long de l'étude de ces composés nitrato, nous avons confirmé les natures monodentate et bidentate de l'anion nitrate. Les structures obtenues sont monomère, dimère ou en chaîne infinie. Dans toutes les structures proposées la considération de liaisons hydrogène intermoléculaires conduirait à une architecture supramoléculaire.

COMPLEXES OXALATO

III. Les complexes oxalato

INTRODUCTION

Dans la quête de nouveaux composés organo- ou halostanniques structuralement inédites ou pourvu d'application, plusieurs types de complexes ont été reportés dans la littérature. C'est ainsi que Gueye [100] a récemment reporté l'étude cristallographique du composé cristallin $(\text{Pr}_2\text{NH}_2)_4\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$. Dans leur étude ils ont obtenu une structure supramoléculaire avec une coordinance 8 autour de l'étain ouvrant davantage le champs des structures jusque là inédites. Les composés contenant des résidus SnR_2 mixtes ou non ont fait l'objet d'études variées à travers le monde ainsi que dans notre laboratoire [154-171]. Ng *et col.* [172] ont déterminé la structure cristalline de l'anion complexe $[(\text{SnBu}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ avec le dicyclohexylammonium comme cation stabilisateur et ont pu trouver deux types d'oxalate: un oxalate central bichélatant et deux oxalates externes monochélatant les résidues SnBu_2 donnant, autour de l'étain, un environnement octaédrique. De même Sow [173] a synthétisé les anions $[(\text{C}_2\text{O}_4)_4\text{SnBu}_2]^{6-}$ et $[(\text{C}_2\text{O}_4)_5\text{SnPh}_2]^{8-}$ en utilisant comme cation stabilisateur le diisobutylammonium et a pu trouver avec la spectroscopie Mössbauer deux types d'oxalate: monodentate et bichélatant avec des environnements octaédriques ou cis pentagonal autour du centre stannique. Outre les composés contenant le résidu SnR_2 , ceux contenant le résidu SnR_3 ont aussi largement été étudiés [174-180]. Cissé [181] a enregistré dans l'étude cristallographique et mossbauer de composés contenant le résidu SnR_3 des oxalates tétradentates puis Sow [183] a également pu trouver avec la spectroscopie mossbauer des complexes avec des résidus SnR_3 et des oxoanions oxalates tri- et tétradentates.

III.1. Composés oxalato contenant SnCl_4 , MC_2O_4 ou MHC_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu, Zn, Co, Ag}$)

- ✓ $\text{C}_1: (\text{MEIH})_2\text{C}_2\text{O}_4.2\text{SnCl}_4.2\text{MeOH}$
- ✓ $\text{C}_2: (\text{MEIH})_2\text{C}_2\text{O}_4.3\text{SnCl}_4.2\text{MeOH}.1/8\text{MEIHCl}$
- ✓ $\text{C}_3: (\text{MEIH})_2\text{C}_2\text{O}_4.\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2.3\text{SnCl}_4.2\text{MeOH}.\text{MEIHCl}$
- ✓ $\text{C}_4: \text{MEIHC}_2\text{O}_4\text{SnCl}_3.\text{H}_2\text{O}.1/4\text{MEIHCl}$
- ✓ $\text{C}_5: (\text{MEIH})_2\text{C}_2\text{O}_4.\text{CuC}_2\text{O}_4.2\text{MeOH}$
- ✓ $\text{C}_6: (\text{MEIH})_2\text{C}_2\text{O}_4.\text{ZnC}_2\text{O}_4.2\text{ZnBr}_2.2\text{MeOH}$
- ✓ $\text{C}_7: 3(\text{MEIH})_2\text{C}_2\text{O}_4.2\text{CoC}_2\text{O}_4$
- ✓ $\text{C}_8: \text{Ag}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2\text{MEIH}$

Les attributions des bandes principales des spectres infrarouges des composés C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , C_7 et C_8 sont enregistrées dans le **tableau 8**.

Tableau 8: Attributions des bandes principales des spectres infrarouges

Complexes	$\nu\text{C=O}$	νasCOO^-	νsCOO^-	δCOO^-
C₁	-----	1708(F) 1658(TF) 1671(F)	1300(m) 1271(F)	799(F) 742(F)
C₂	-----	1715(TF) 1655(TF) 1615(TF)	1300(m) 1270(TF)	802(TF) 741(TF)
C₃	-----	1603(TF)	1351(m) 1310(m)	797(m) 729(F)
C₄	-----	1695(TF) 1685(TF) 1630(TF)	1315(TF) 1280(m) 1260(TF)	790(TF) 760(TF)
C₅	-----	1650(TF)	1320(f) 1300(f) 1280(f) 1250(f)	805(TF) 790(f) 760(f)
C₆	-----	1630(TF)	1300(TF)	820(F) 810(F) 790(F) 765(F)
C₇	-----	1671(TF) 1627(TF)	1313(F) 1292(F)	800(m) 775(m) 753(m)
C₈	-----	1650(TF) 1580(TF)	1305(TF)	809(m) 774(m) 742(m)

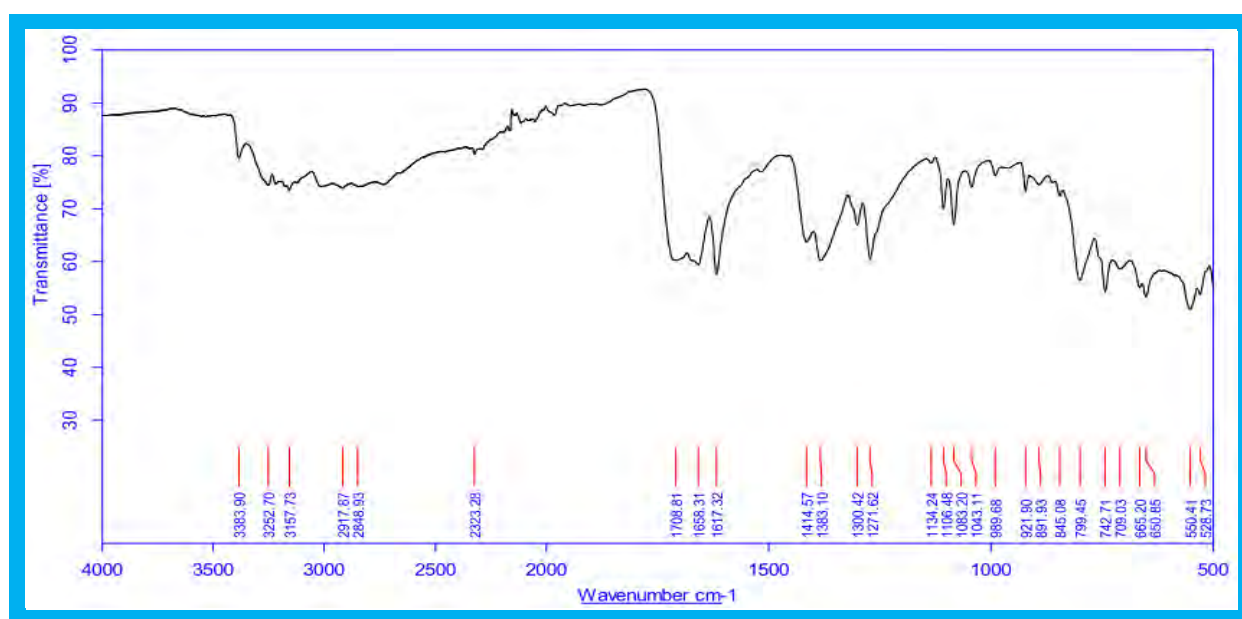
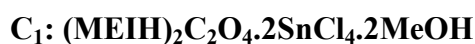


Figure 17: Spectre infrarouge du composé C₁

Le spectre infrarouge du composé C_1 représenté sur la **figure 17** montre plusieurs bandes dont les principales attributions sont reportées dans le tableau 8. Ce spectre nous montre une bande large centrée à 3252 cm^{-1} qui indique la présence du cation mais également plusieurs autres bandes à 1708 , 1658 , 1617 , 1300 , 1271 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations de valence antisymétriques et symétriques de l'oxalate.

L'anion complexe $[C_2O_4(SnCl_4)_2]^{2-}$ a déjà été étudié par Skapski *et col.* ainsi que Le Floch *et col.* [183-184]. Dans leurs études, ils ont trouvé un anion oxalate bichélatant deux molécules $SnCl_4$. De même Fournet et Theobald [185] ont également réalisé l'étude de $[SnCl_4.2CyOH].CyOH$ et ont obtenu des molécules de $SnCl_4$ coordonnées par les molécules de cyclohexanol. Sur la base de ces données nous proposons une structure discrète reportée sur la **figure 17a**, en considérant l'anion complexe $[C_2O_4(SnCl_4)_2]^{2-}$, avec un oxalate bichélatant, chélatant chacune des molécules $SnCl_4$, l'environnement autour de l'étain étant octaédrique. Les molécules de méthanol sont considérées comme des molécules de réseau et les cations 2-méthylimidazolium interagissent avec l'anion complexe via des liaisons hydrogène.

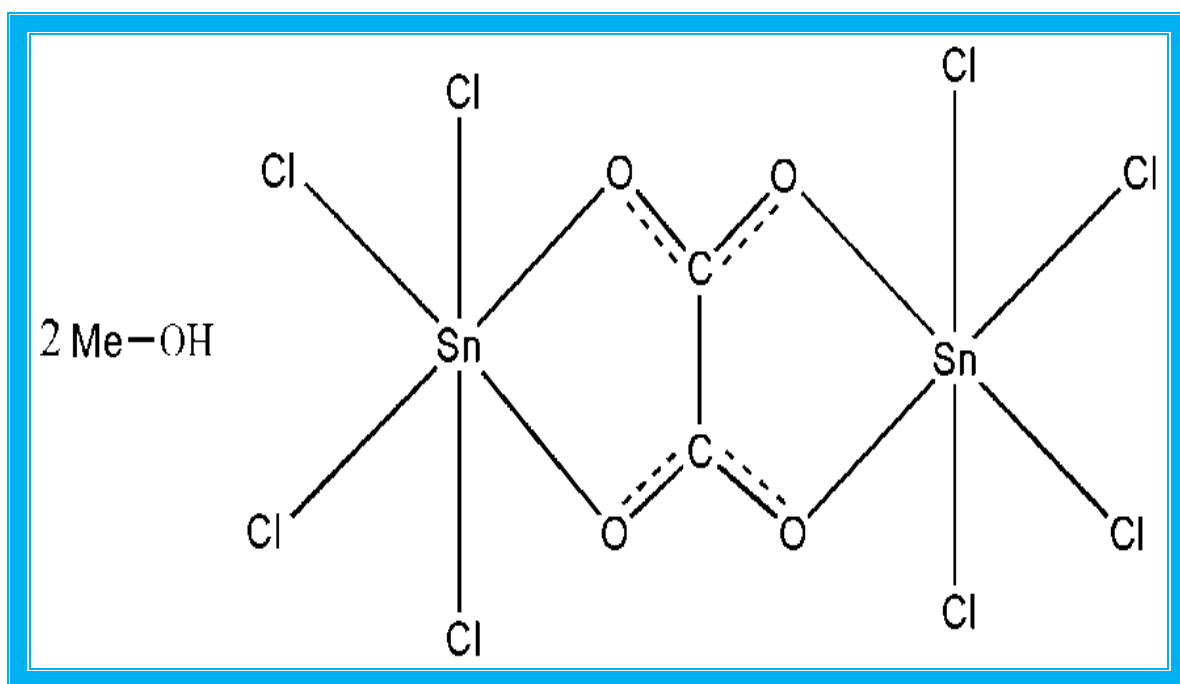


Figure 17a: Structure proposée pour le composé C_1

C₂: (MEIH)₂C₂O₄.3SnCl₄.2MeOH.1/8MEIHCl

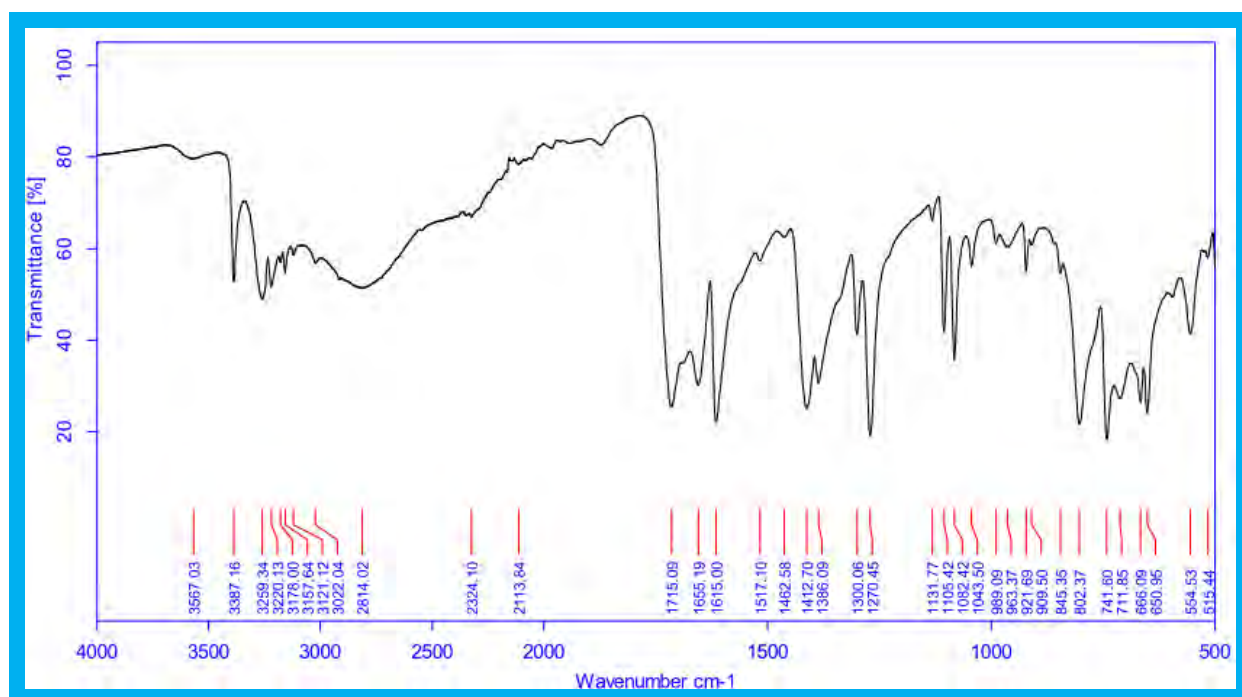


Figure 18: Spectre infrarouge du composé C₂

Le spectre infrarouge du composé C₂ représenté sur la **figure 18** révèle la présence d'une bande large centrée à 2914 cm⁻¹ attestant la présence du cation. Les multiples bandes à 1715, 1655, 1615, 1300, 1270 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxalate. Ces données spectroscopiques nous ont permis de proposer deux structures:

- ✓ Une structure discrète en considérant l'anion complexe [SnCl₄C₂O₄.(SnCl₄.MeOH)₂]²⁻ dans laquelle l'oxalate chélate une molécule SnCl₄ et coordine deux autres molécules SnCl₄, l'environnement autour des atomes d'étain étant octaédrique (**figure 18a**).
- ✓ Une structure à deux composantes métalliques reportée sur la **figure 18b**: une composante dinucléaire avec un oxalate bichélatant comme dans l'article de Martinez-Lilo *et col.* [186] et une composante à un seul centre métallique constituée d'une comolécule SnCl₄ coordonnée par les molécules de méthanol. Dans toutes les deux structures les cations sont reliés aux anions par des liaisons hydrogène conduisant à une architecture supramoléculaire.

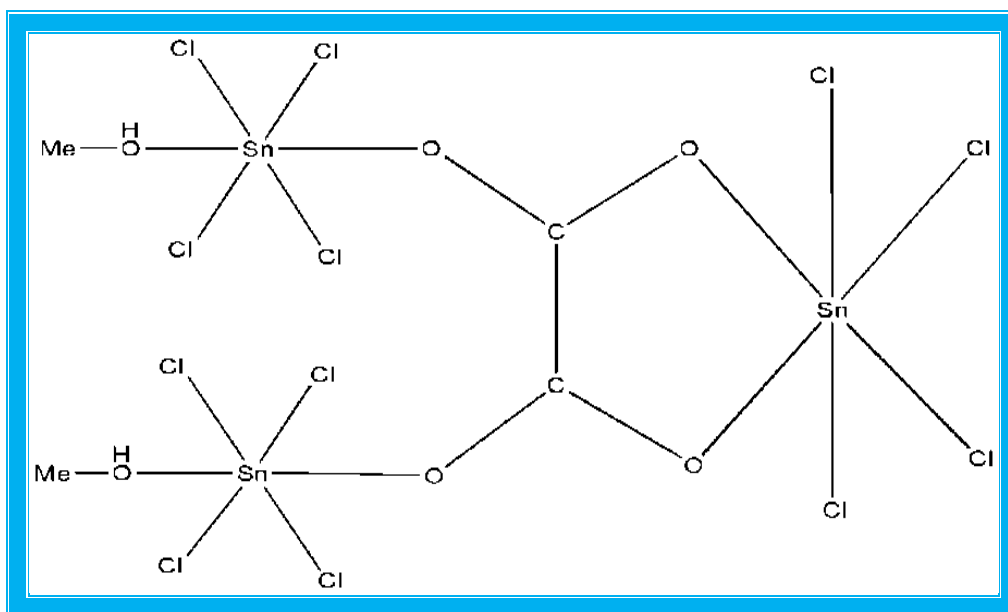


Figure 18a : Structure proposée pour le composé C_2

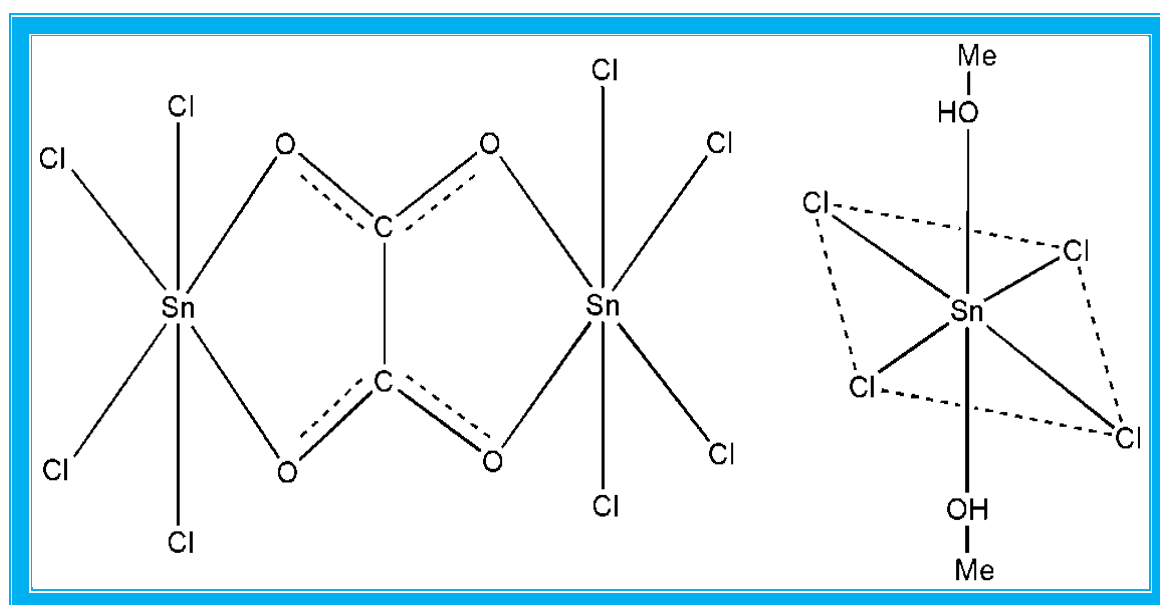


Figure 18b : Structure proposée pour le composé C_2

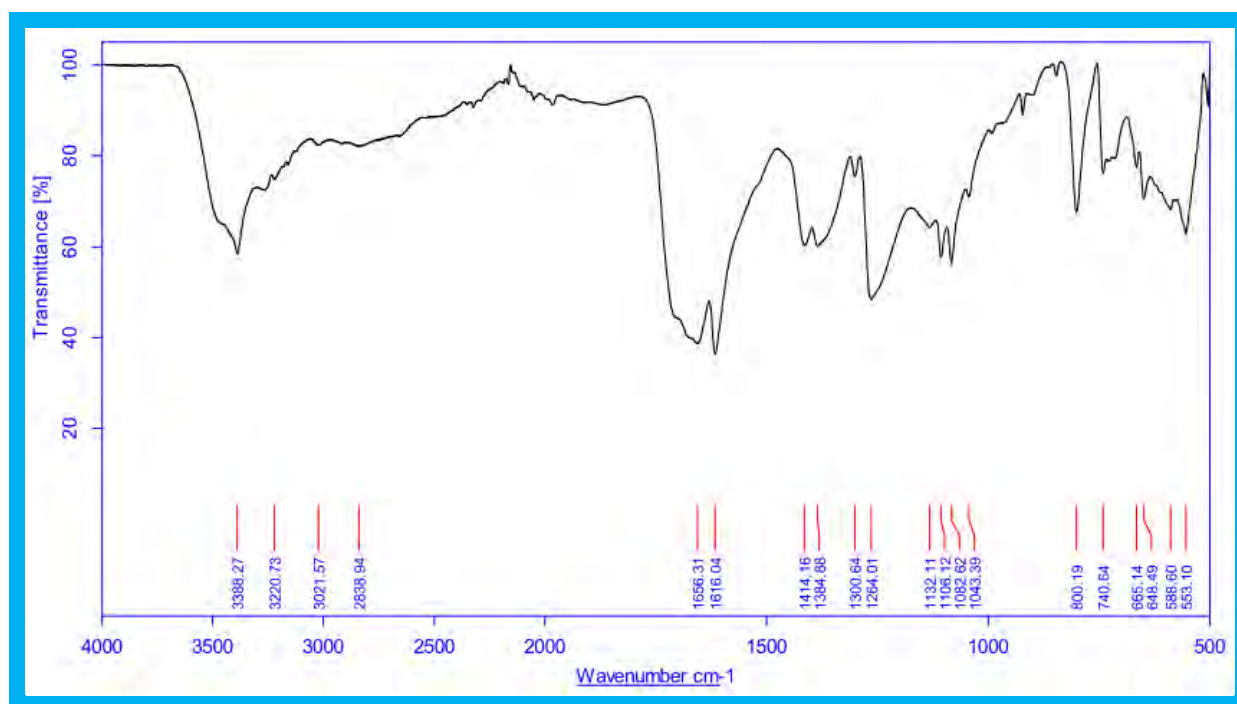
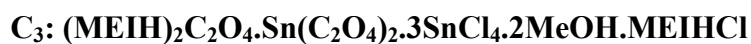


Figure 19: Spectre infrarouge du composé C_3

Le spectre infrarouge du composé C_3 est représenté sur la **figure 19**. Ce spectre nous montre la présence du cation par la bande large centrée à 3021 cm^{-1} . Sur ce spectre apparaissent plusieurs bandes à 1656 , 1616 , 1300 , 1264 cm^{-1} attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxoanion. Ces données spectroscopiques nous permettent de proposer:

- ✓ Une structure discrète reportée sur la **figure 19a** avec deux composantes métalliques reliées par les cations via des liaisons hydrogène cation... Cl^-cation, $N-H...Cl$ et $N-H...O$: la première composante est constituée de deux molécules $SnCl_4$ coordonnées au complexe $Sn(MeOH)_2(C_2O_4)_2$ comme dans [186] où le cation stabilisateur est le tétrapropylammonium, les deux oxalates bichélatant formant ainsi des ponts entre les atomes d'étain, l'environnement autour de ceux-ci étant octaédrique ; la seconde composante - $[C_2O_4.SnCl_5]^{3-}$ - est constituée d'un oxalate monodentate coordonnant un $SnCl_5^-$. Plusieurs composés contenant l'anion complexe $SnCl_5^-$ sont enregistrés dans la littérature [187-189].
- ✓ Une structure représentée sur la **figure 19b** dans laquelle les trois anions oxalates bichélatant, chélatent chacun une molécule $SnCl_4$ et un même centre métallique Sn, l'environnement autour de l'étain étant octaédrique, les cations impliqués dans des liaisons hydrogène de type $N-H...Cl$, les molécules de méthanol liés au chlore restant par des liaisons hydrogènes de type $O-H...Cl$.

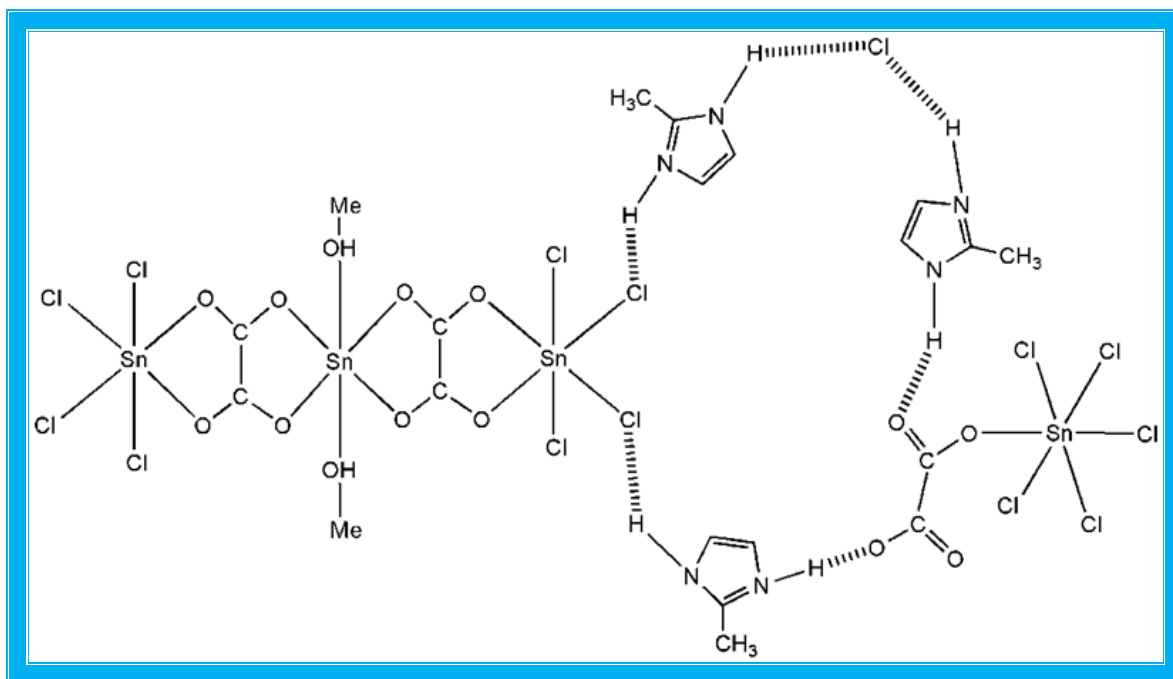


Figure 19a: Structure proposée pour le composé C_3

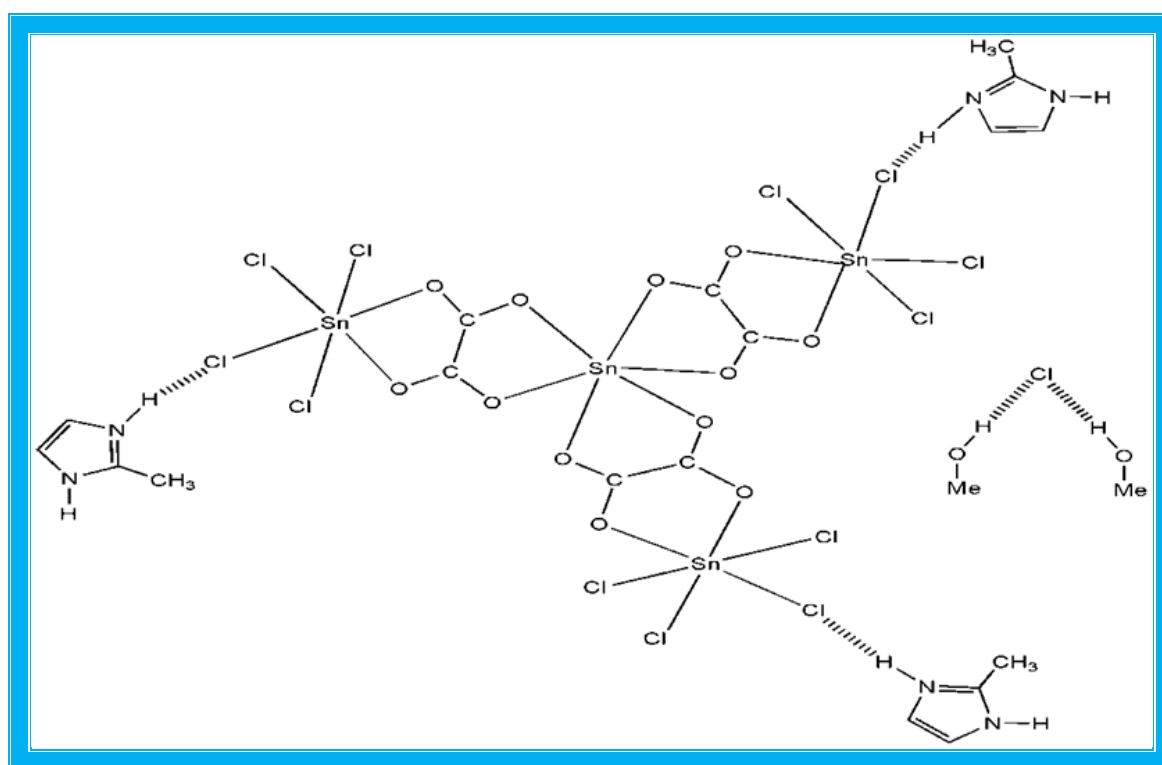


Figure 19b: Structure proposée pour le composé C_3

C₄: MEIHC₂O₄SnCl₃·H₂O.1/4MEIHCl

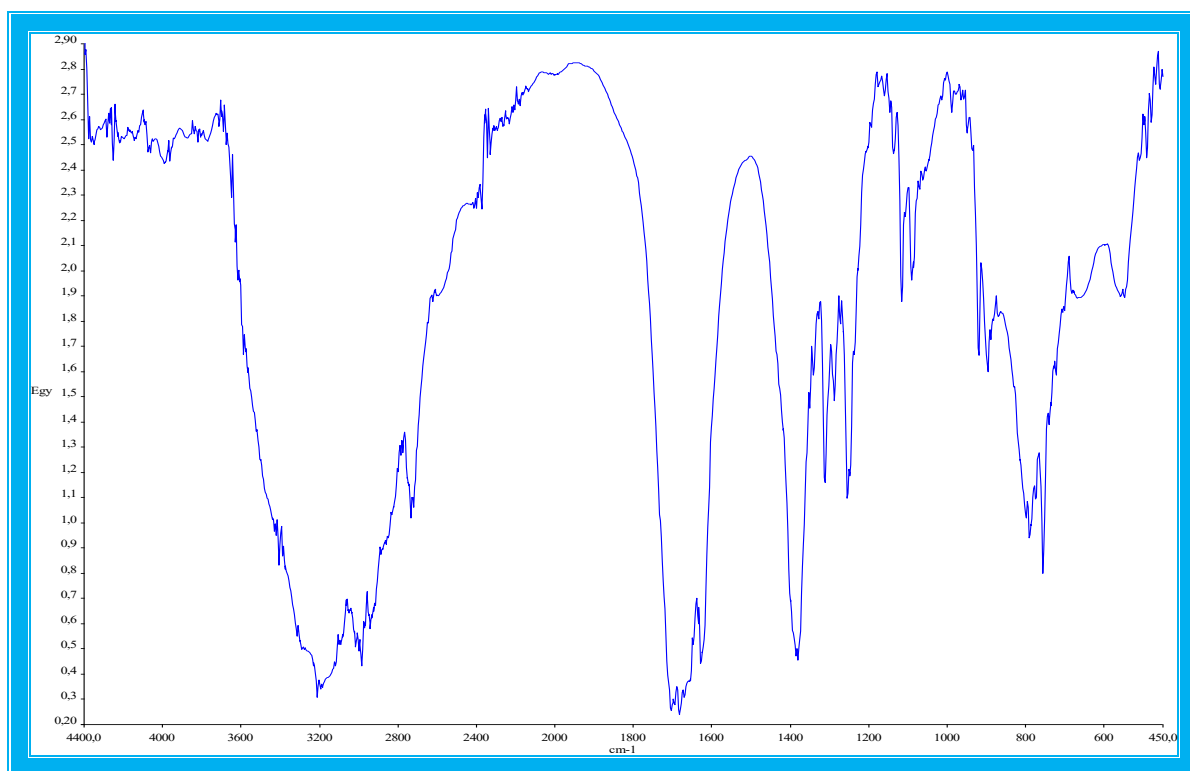


Figure 20: Spectre infrarouge du composé C₄

Le spectre infrarouge du composé C₄ représenté sur la **figure 20** indique la présence de liaisons hydrogène via la bande large centrée à 3200 cm⁻¹. Ce spectre permet de noter également plusieurs bandes à 1695 cm⁻¹, 1685 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹, 1315 cm⁻¹, 1280 cm⁻¹ et à 1260 cm⁻¹ attribuées aux vibrations de valence antisymétriques et symétriques de l'oxalate. Le nombre important de bandes dans la zone de valence de l'oxoanion montre que ce dernier est non centrosymétrique. La structure proposée (**figure 20a**) est discrète avec un oxalate monochélatant et une molécule d'eau coordonnant l'étain; ce qui conduit à un environnement octaédrique autour de l'étain. Le cation interagit avec l'anion complexe [C₂O₄SnCl₃(H₂O)]⁻ par l'intermédiaire de liaisons hydrogène de type N-H...O et N-H...Cl menant à une structure supramoléculaire.

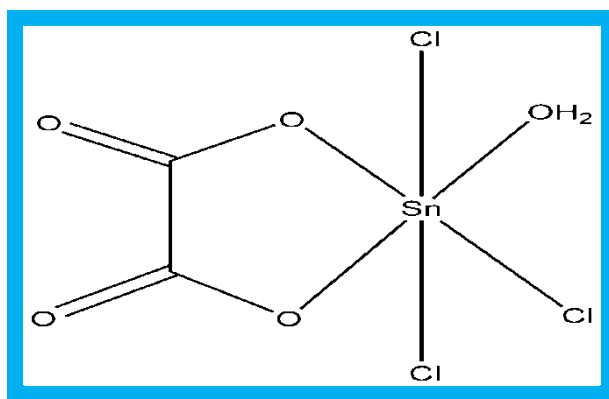


Figure 20a: Structure proposée pour le composé C₄

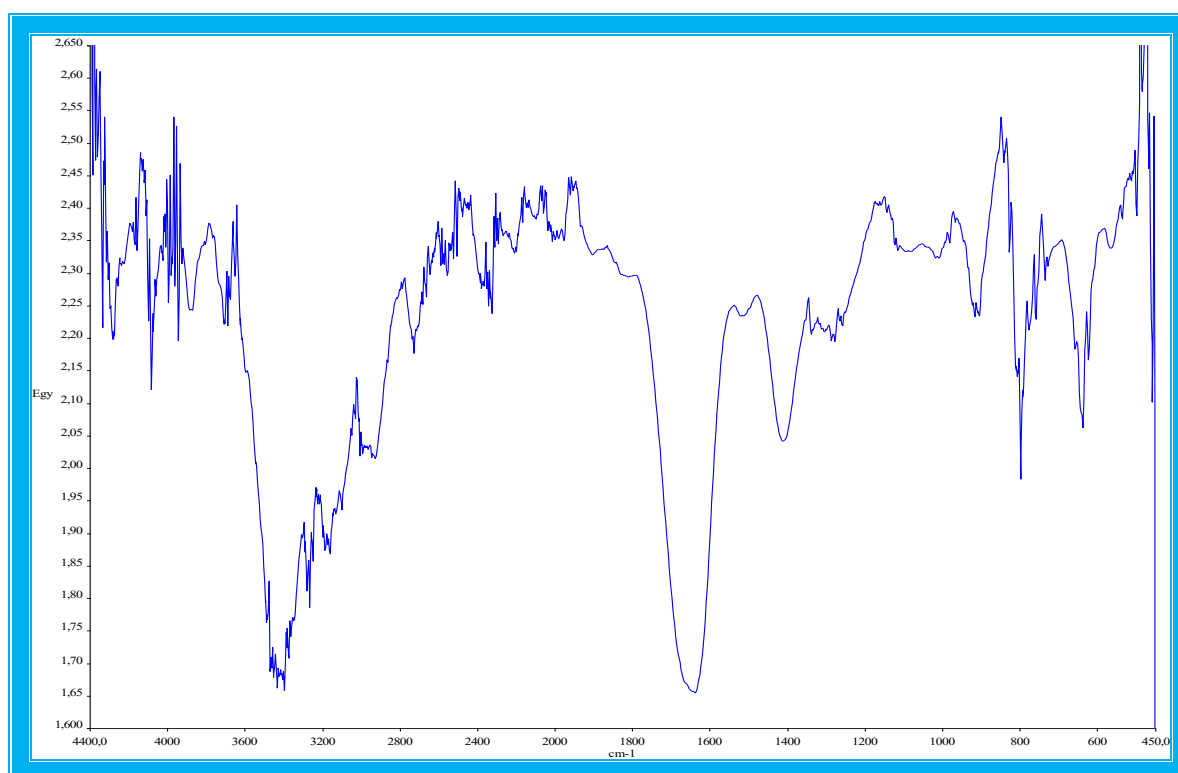
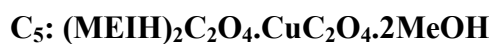


Figure 21: *Spectre infrarouge du composé C₅*

Le spectre infrarouge du composé **C₅** est reporté sur la **figure 21** qui révèle une bande large centrée à 3400 cm⁻¹ confirmant la présence de liaisons hydrogène. Ce spectre permet également de noter une forte bande à 1650 cm⁻¹ ainsi que quelques bandes faibles à 1320 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹, 1280 cm⁻¹ et à 1250 cm⁻¹ attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxalate. Ces données nous ont permis de proposer une chaîne infinie représentée sur la **figure 21a** dans laquelle les motifs sont reliés par les cations par l'intermédiaire de liaisons hydrogène N-H...O impliquant les oxygènes non engagés dans la chélation. Dans chaque motif, les oxalates sont monochélatants et les molécules de méthanol transcoordinant le centre métallique conduisant autour du cuivre un environnement octaédrique.

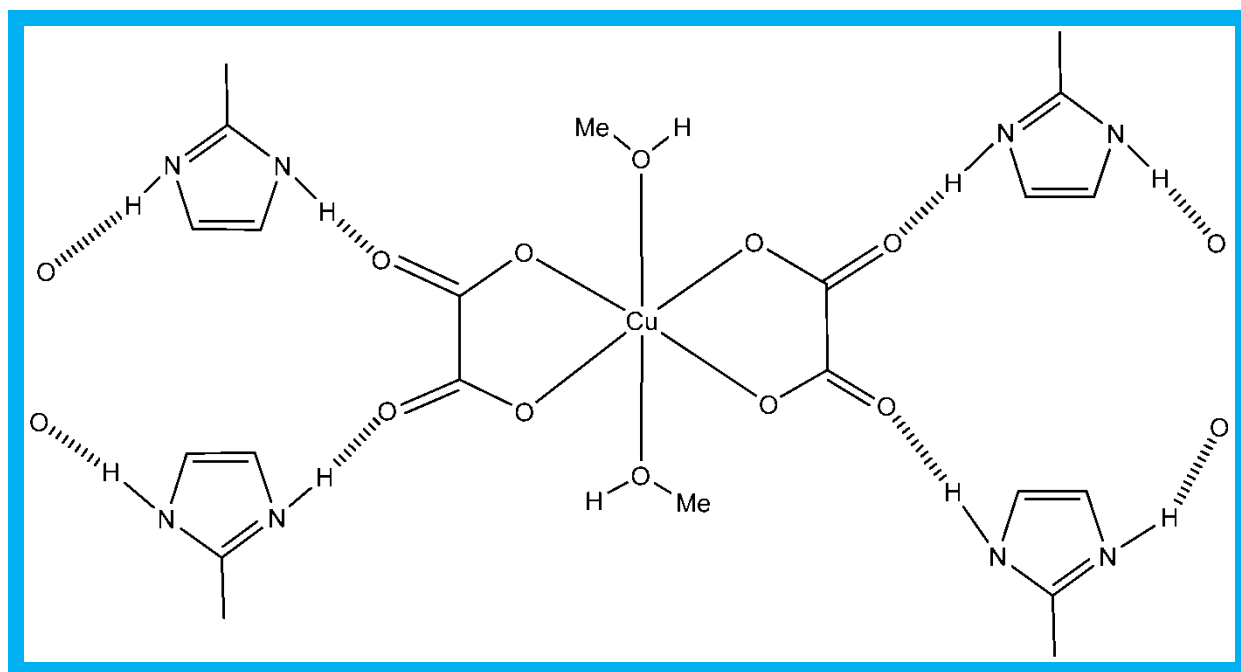


Figure 21a: Structure proposée pour le composé C_5

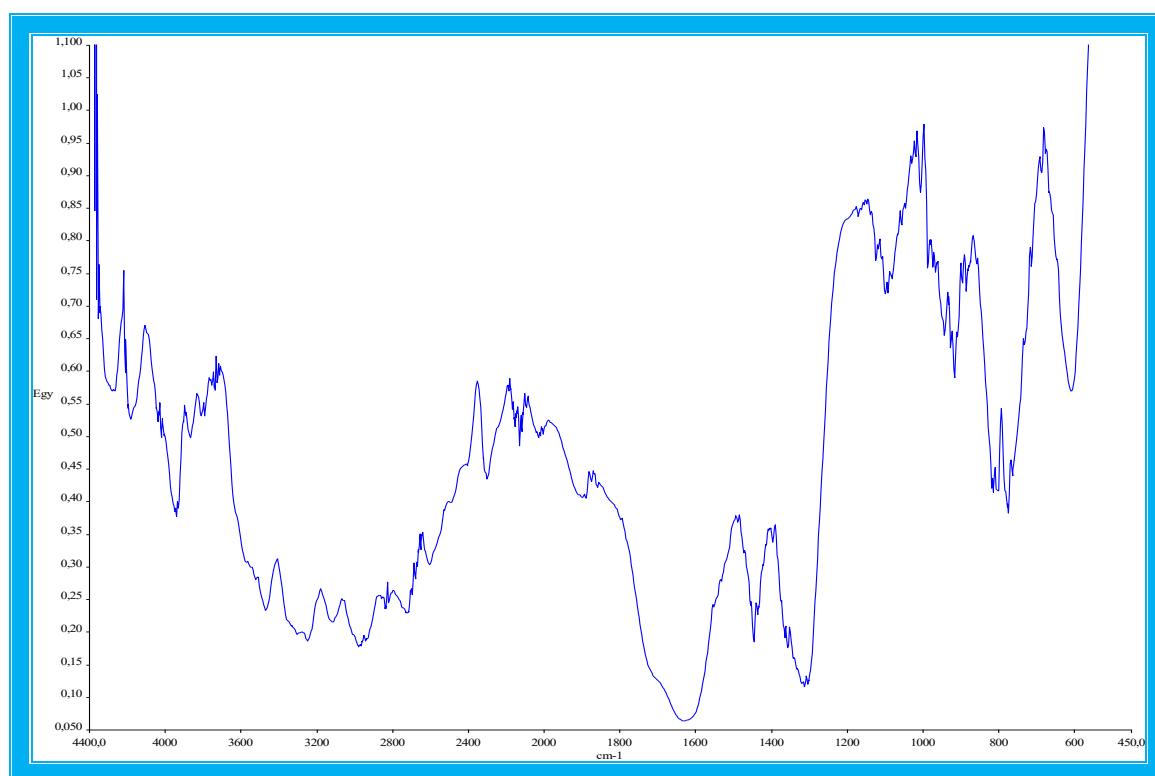


Figure 22: Spectre infrarouge du composé C_6

Le spectre infrarouge du composé C_6 est représenté sur la **figure 22**. Ce spectre indique une bande large centrée à 3000 cm^{-1} montrant la présence de liaisons hydrogène. Les bandes avec des épaulements centrées à 1630 cm^{-1} et à 1300 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence

antisymétrique et symétrique de l'oxalate centrosymétrique. L'atome de zinc est connu pour sa stabilité dans différents environnements: tétraédrique, pentagonal, octaédrique, heptacoordiné ou octacoordiné [190-193, 34]. Sur la base de ces données nous avons proposé deux structures:

- ✓ Une première structure discrète (**figure 22a**) avec des oxalates bichélatants, l'environnement autour des atomes de zinc externes étant tétraédrique et octaédrique pour le zinc central sur lequel se sont fixées deux molécules de méthanol, les cations interagissant avec cet ensemble formant l'anion complexe $[(C_2O_4)_2Zn(MeOH)_2(ZnBr_2)_2]^{2-}$ à travers des liaisons hydrogène.
- ✓ Une seconde structure discrète (**figure 22b**) en considérant l'anion complexe $[Zn(C_2O_4)_2(ZnBr_2)_2]^{2-}$ dans laquelle les oxalates sont bichélatants, les cations de même que les molécules de méthanol interagissant avec l'anion proposé par le biais de liaisons hydrogène, l'environnement étant tétraédrique au tour des centres métalliques.

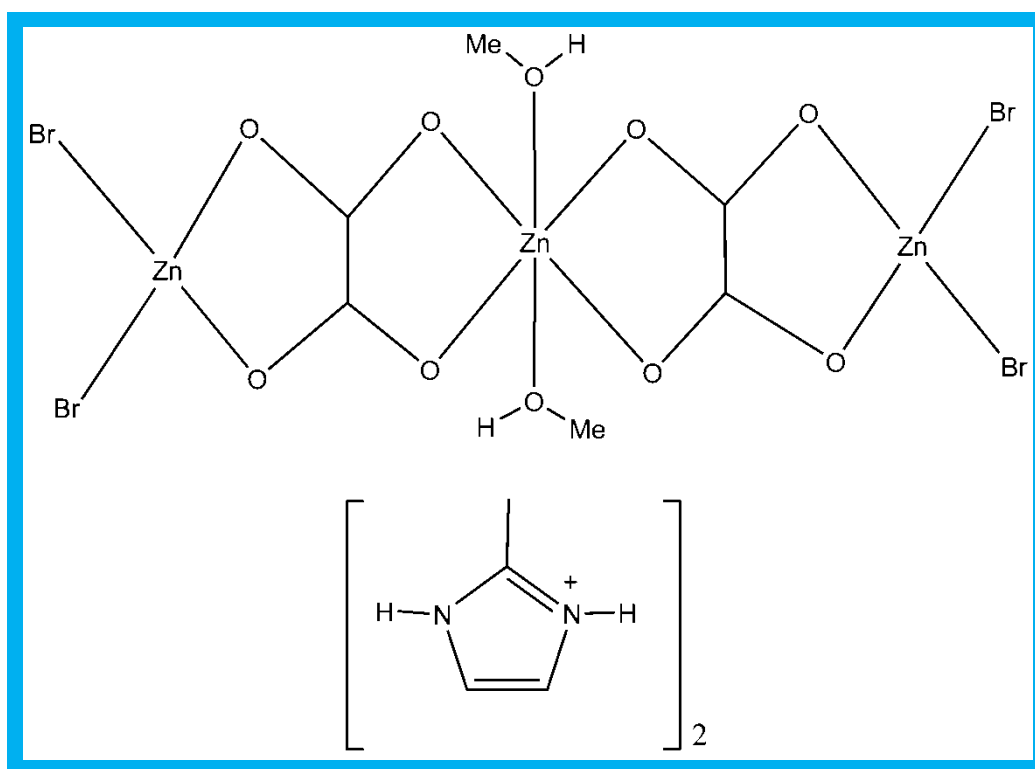


Figure 22a: Structure proposée pour le composé C_6

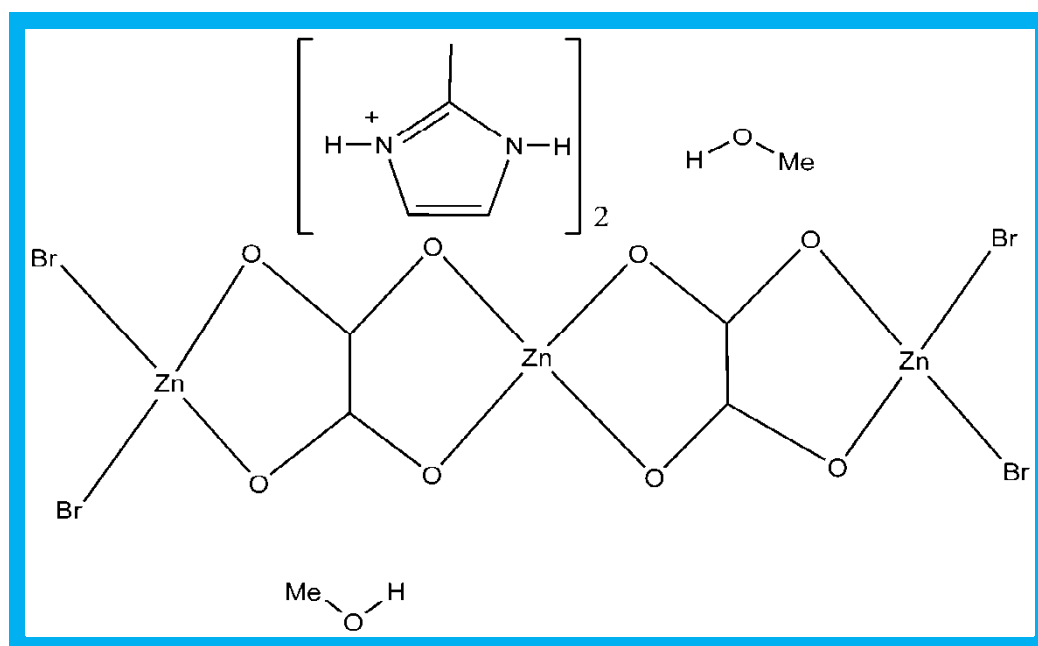


Figure 22b: Structure proposée pour le composé C_6

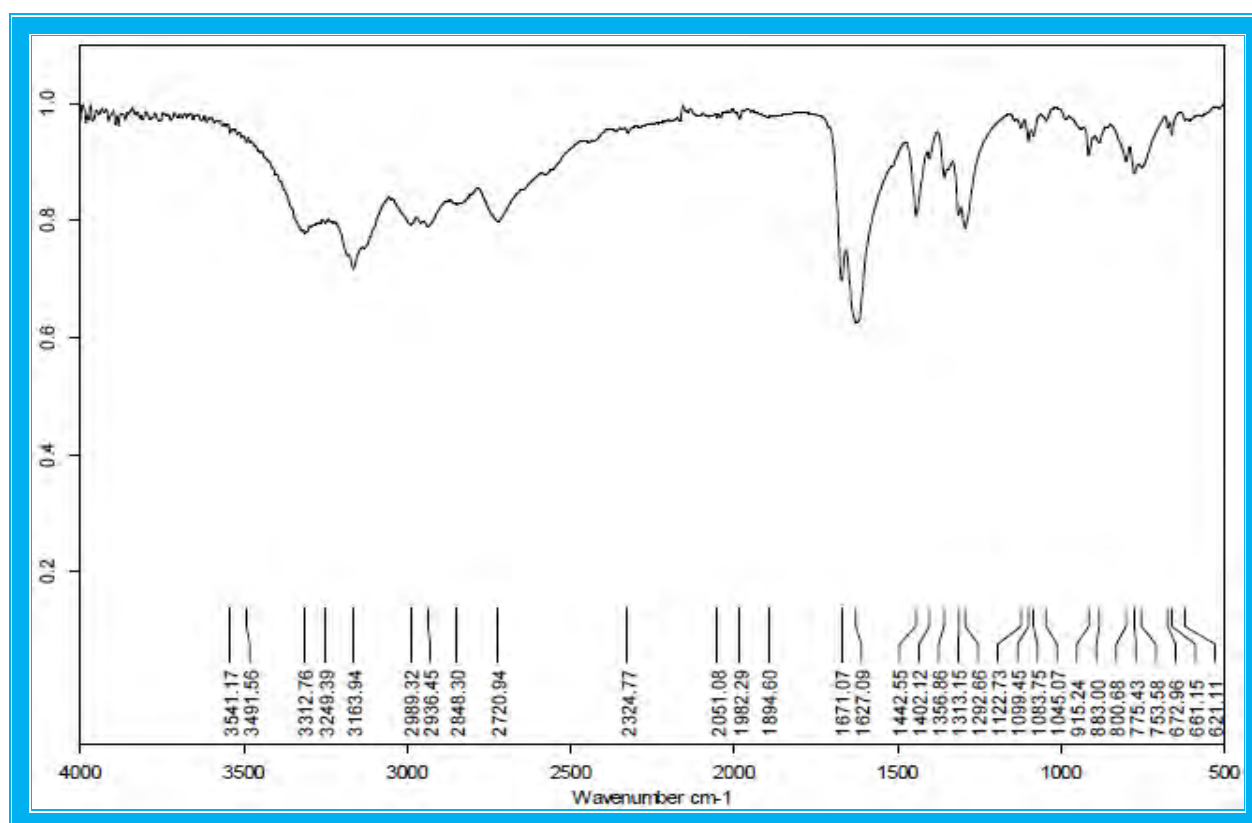
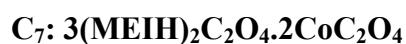


Figure 23: Spectre infrarouge du composé C_7

Le spectre infrarouge du composé C_7 représenté sur la **figure 23** montre une bande large centrée à 3100 cm^{-1} indiquant la présence de liaisons hydrogène. Les bandes à 1671 cm^{-1} , 1627 cm^{-1} , 1313 cm^{-1} et à 1292 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence antisymétrique

et symétrique de l'oxalate. Ces données nous ont permis de proposer une chaîne infinie représentée sur la **figure 23a**. Dans la structure les anions complexes $[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$, constitués chacun d'un oxalate bichélatant et de deux oxalates monochélatants, sont reliés de part et d'autre à un oxalate par l'intermédiaire des cations via des liaisons hydrogène; l'environnement autour du cobalte étant tétraédrique.

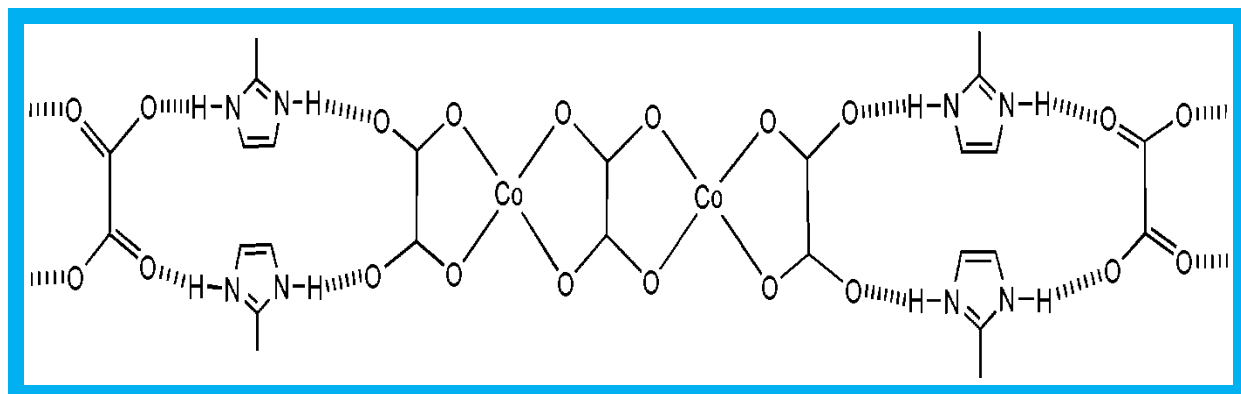


Figure 23a: Spectre infrarouge du composé C_7

C_8 : $\text{Ag}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2\text{MEIH}$

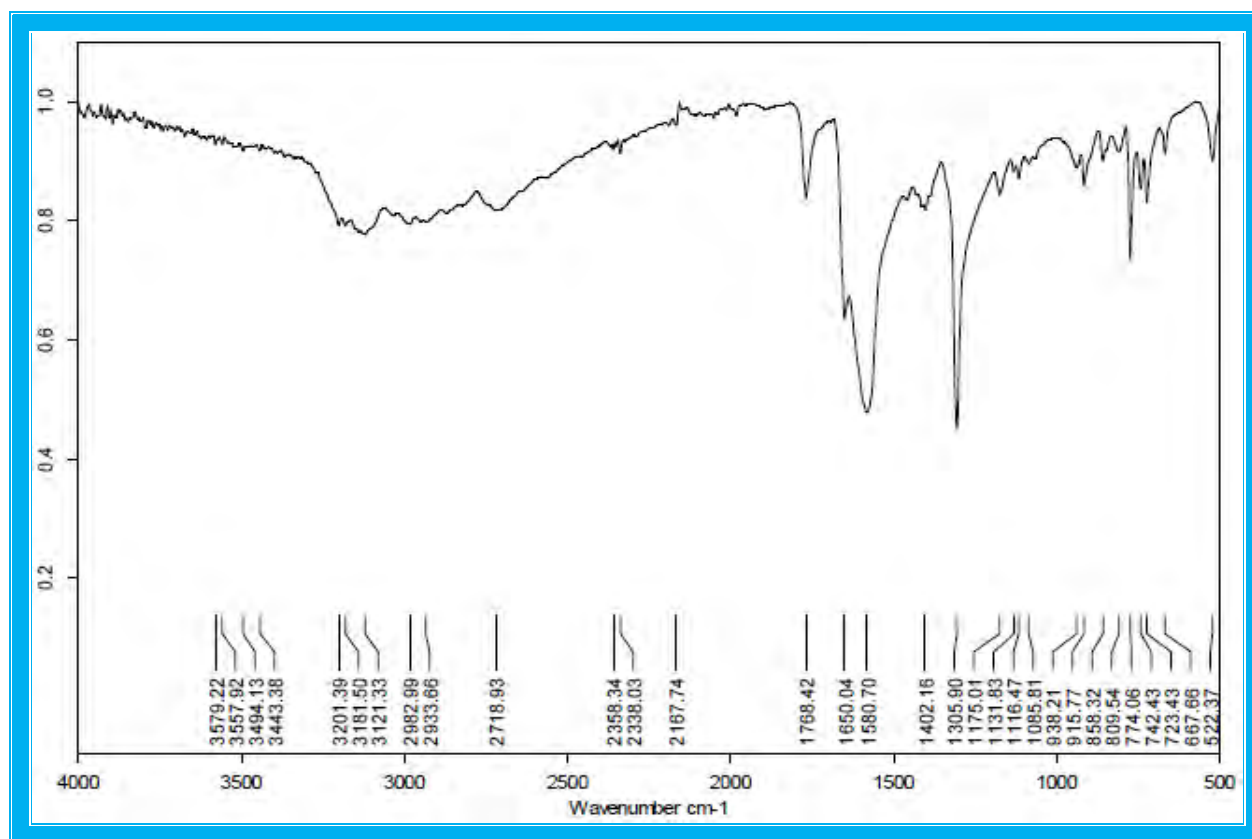


Figure 24: Spectre infrarouge du composé C_8

Le spectre infrarouge du composé C_8 représenté sur la **figure 24**. La bande large centrée à 3000 cm^{-1} indique la présence de liaisons hydrogène relatives aux groupes OH et NH. Les

bandes à 1650 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} et à 1305 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxalate. Sur la base de ces données nous proposons une couche infinie reportée sur la **figure 24a**. Dans cette structure, les hydrogénooxalates sont monochélatants coordonnant les atomes d'argent, l'environnement autour de ces atomes étant tétraédrique. Les anions complexes $[\text{Ag}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2]^-$ ainsi obtenus sont connectés via des liaisons hydrogène de type acétique pour donner une chaîne infinie. Ces chaînes sont ensuite connectées les unes aux autres par le biais des cations à travers des liaisons hydrogène.

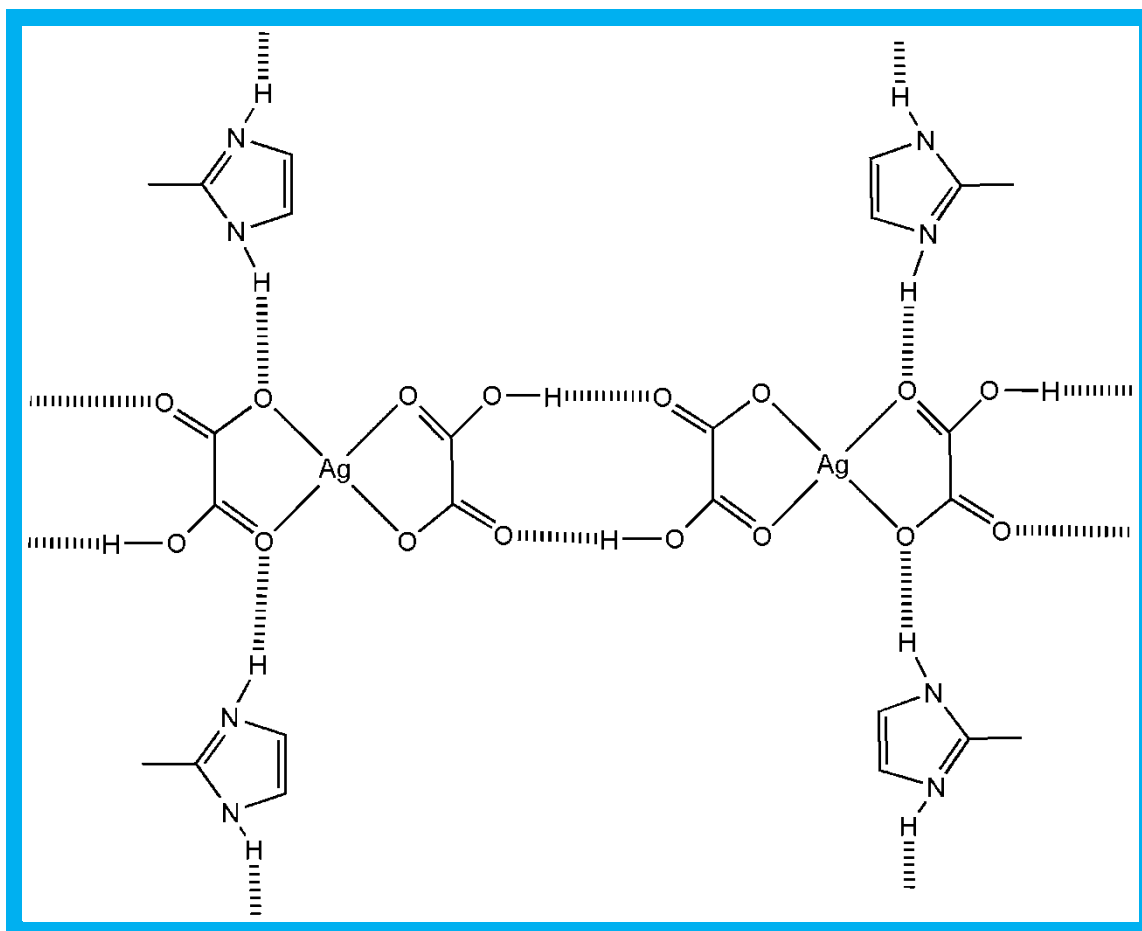


Figure 24a: Spectre infrarouge du composé C_8

III.2. Composés oxalato contenant le résidu SnR_x ($R = \text{Bu}, \text{Ph}$; $x = 1, 2, 3$)

- ✓ C_9 : $(\text{MEIH})_2\text{C}_2\text{O}_4.\text{SnBuCl}_3$
- ✓ C_{10} : $(\text{MEIH})_2\text{C}_2\text{O}_4.2\text{SnBuCl}_3$
- ✓ C_{11} : $(\text{MEIH})\text{HC}_2\text{O}_4.\text{SnBuCl}_3.\text{H}_2\text{O}$
- ✓ C_{12} : $(\text{MEIH})_2\text{C}_2\text{O}_4.2\text{SnBu}_2\text{Cl}_2$
- ✓ C_{13} : $(\text{MEIH})_2\text{C}_2\text{O}_4.\text{SnBuClClC}_2\text{O}_4$
- ✓ C_{14} : $\text{MEIHC}_2\text{O}_4\text{SnBu}_2(\text{OMe}).\text{SnBu}_2(\text{OMe})_2$
- ✓ C_{15} : $2(\text{MEIH})_2\text{C}_2\text{O}_4.\text{SnBu}_2\text{Cl}_2.\text{SnBuCl}_3.2\text{H}_2\text{O}$
- ✓ C_{16} : $\text{SnPh}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2.\text{C}_6\text{H}_6.\text{H}_2\text{O}.1/4(\text{MEIH}.\text{HC}_2\text{O}_4)$

Les attributions des bandes principales des spectres infrarouges des composés C_7 , C_8 , C_9 , C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} et C_{16} sont enregistrées dans le **tableau 9**.

Tableau 9: Attributions des bandes principales des spectres infrarouges

Complexes	vasCOO ⁻	vsCOO ⁻	δCOO ⁻	δCC et δCH (Phényl)	vs(SnBu ₂)
C ₉	1673(TF) 1641(TF)	1270(TF)	780(TF) 742(TF)	-----	-----
C ₁₀	1675(TF) 1660(TF)	1350 (F) 1300(F) 1285(m)	805(F) 795(m) 765(TF)	-----	-----
C ₁₁	1655(TF) 1623(TF)	1349(m) 1303(f) 1282(f)	808(m) 759(m)	-----	-----
C ₁₂	1679(ep) 1608(TF)	1347(m) 1306(F)	791(TF) 756(m)	-----	-----
C ₁₃	1605(TF)	1351(m) 1309(F)	786(F) 742(F)	-----	-----
C ₁₄	1619(TF)	1376(m) 1352(m) 1312(m)	790(m) 740(m)	-----	-----
C ₁₅	1615(TF) 1605(TF)	1300(F)	785(F) 770(F)	-----	618(trace)
C ₁₆	1603(TF)	1351(m) 1310(m)	797(m)	729(F) 690(TF)	-----

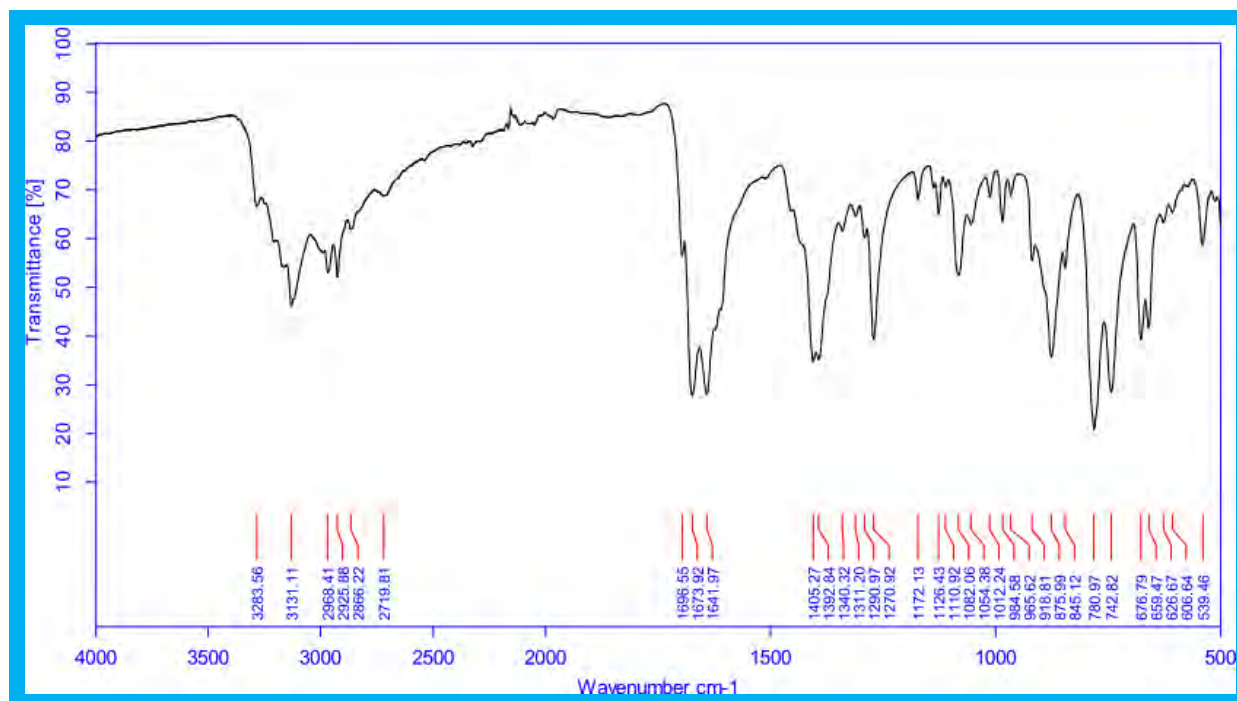


Figure 25: Spectre infrarouge du composé C₉

Sur la **figure 25** nous avons représenté le spectre infrarouge du composé C₉. Ce spectre révèle la présence d'une bande large centrée à 2968 cm⁻¹ et plusieurs bandes attribuées aux

vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxalate à 1673, 1541 et à 1270 cm^{-1} . Sur la base de ces données infrarouge nous proposons trois structures:

- ✓ Un monomère (**figure 25a**), en considérant l'anion-complexe $[\text{C}_2\text{O}_4\text{SnBuCl}_3]^{2-}$, avec un anion oxalate monochélatant, l'environnement autour de l'étain étant octaédrique. Les cations interagissent avec cet anion complexe $[\text{C}_2\text{O}_4\text{SnBuCl}_3]^{2-}$ par le biais de liaisons hydrogène.
- ✓ Un dimère reporté sur la **figure 25b** constitué d'une cage de deux anions-complexes $[\text{C}_2\text{O}_4\text{SnBuCl}_3]^{2-}$ connectés par les cations via des liaisons hydrogène de type N-H...O et N-H...Cl.
- ✓ Une structure en chaîne infinie (**figure 25c**) où les cations relient les anions-complexes $[\text{C}_2\text{O}_4\text{SnBuCl}_3]^{2-}$ par des liaisons hydrogène de type N-H...O et N-H...Cl, l'environnement autour de l'étain étant octaédrique.

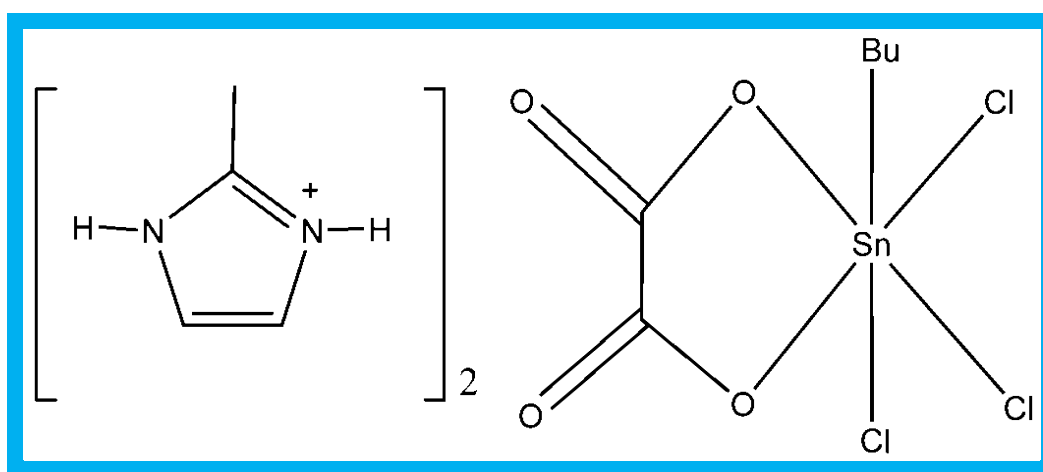


Figure 25a: Structure proposée pour le composé C_9

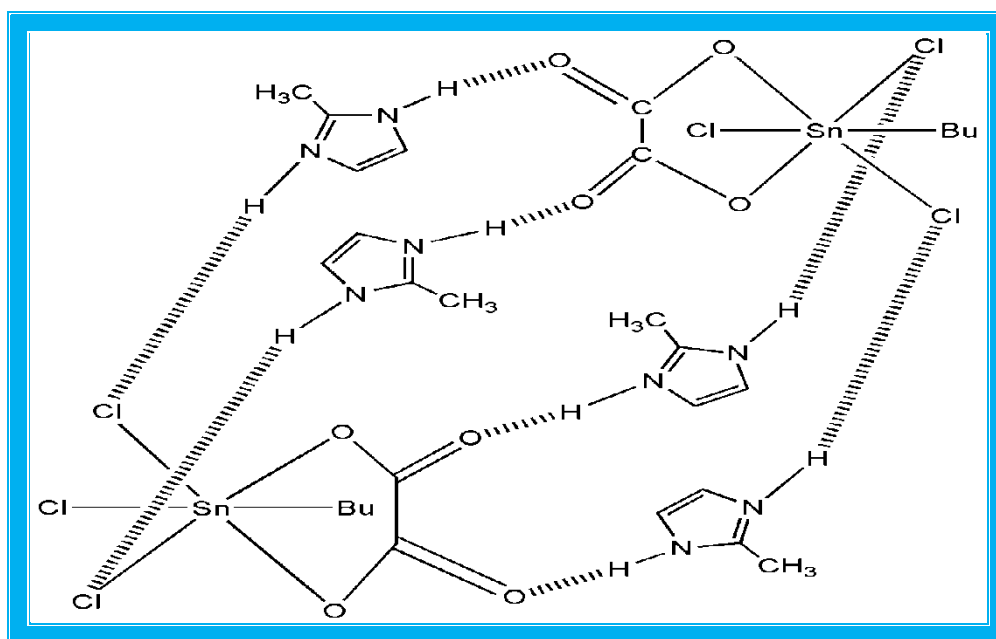


Figure 25b: Structure proposée pour le composé C_9

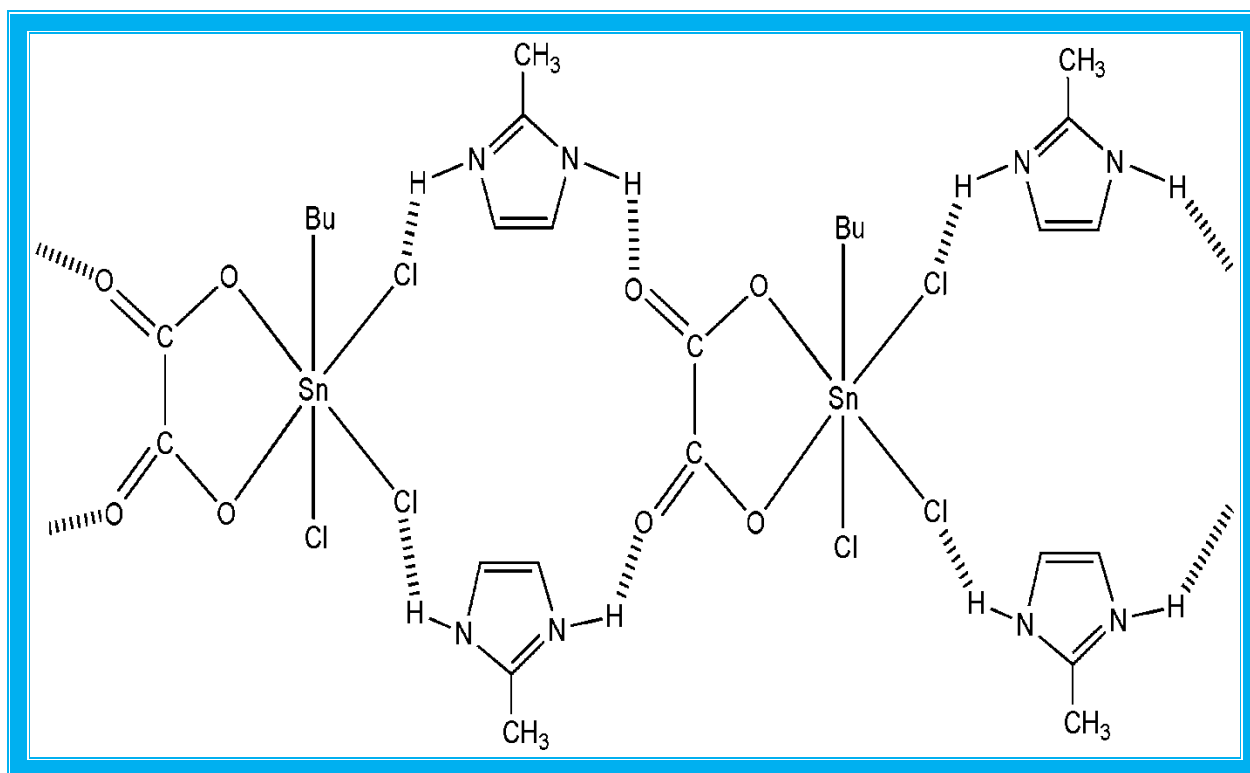


Figure 25c : *Structure proposée pour le composé C₉*

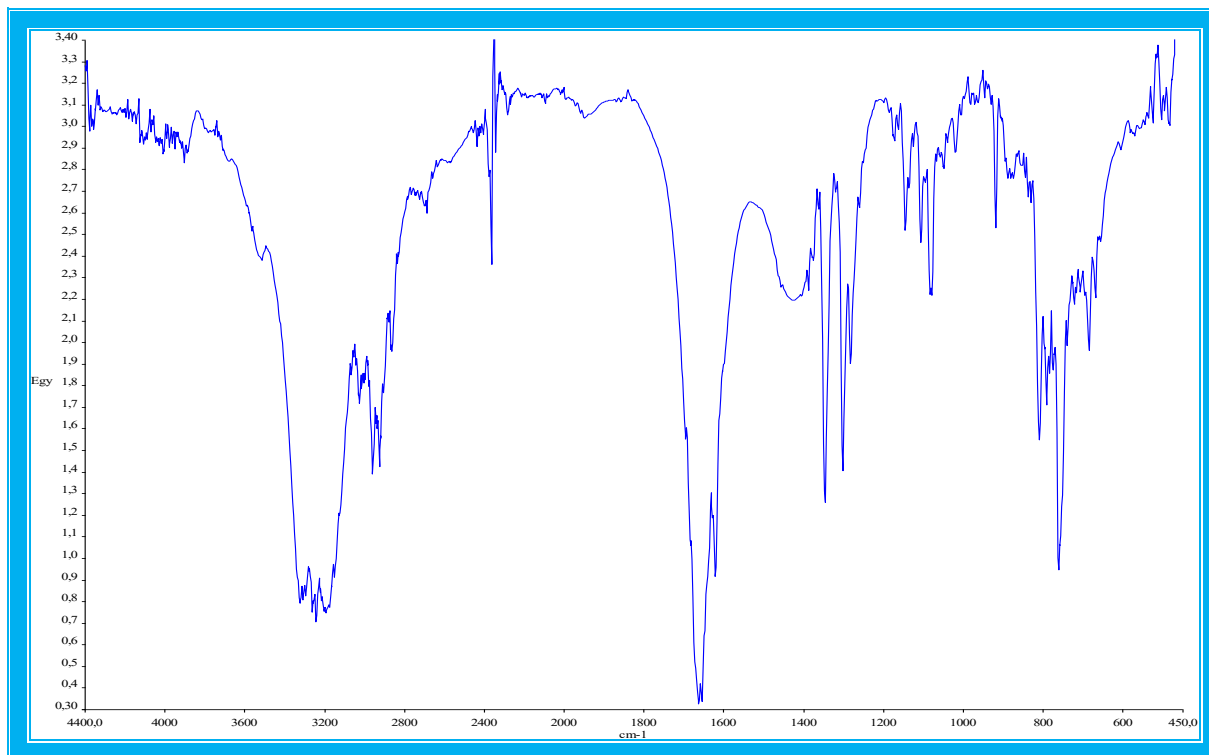
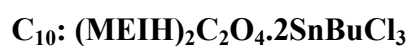


Figure 26: *Spectre infrarouge du composé C₁₀*

Le spectre infrarouge du composé **C₁₀** représenté sur la **figure 26** montre une bande large centrée à 3200 cm⁻¹ attestant la présence de liaisons hydrogène. Les multiples bandes à 1675 cm⁻¹, 1660 cm⁻¹, 1350 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹ et à 1285 cm⁻¹ notée sur le spectre infrarouge sont attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique d'un anion oxalate centrosymétrique; les bandes faibles étant dues à l'effet de cristal. Nous proposons une structure (**figure 26a**) constituée d'un anion complexe [C₂O₄(SnBuCl₃)₂]²⁻ contenant un oxalate bichélatant, les cations interagissant avec cet anion complexe par des liaisons hydrogène N-H...O et N-H...Cl conduisant à une architecture supramoléculaire.

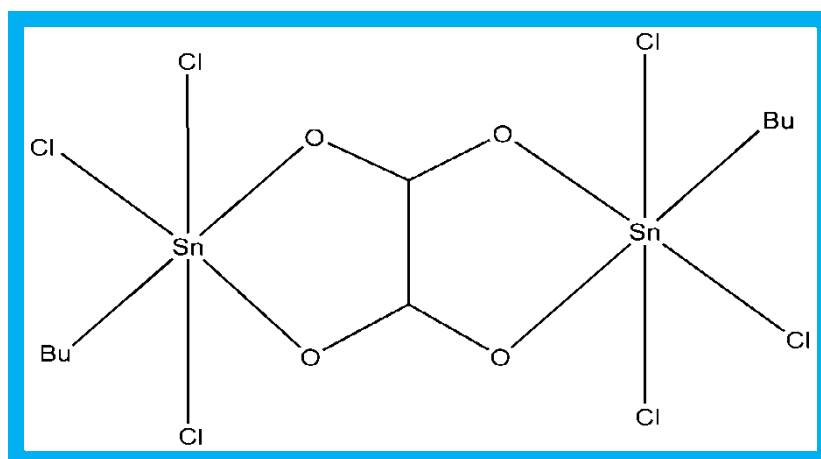


Figure 26a : Structure proposée pour le composé **C₁₀**

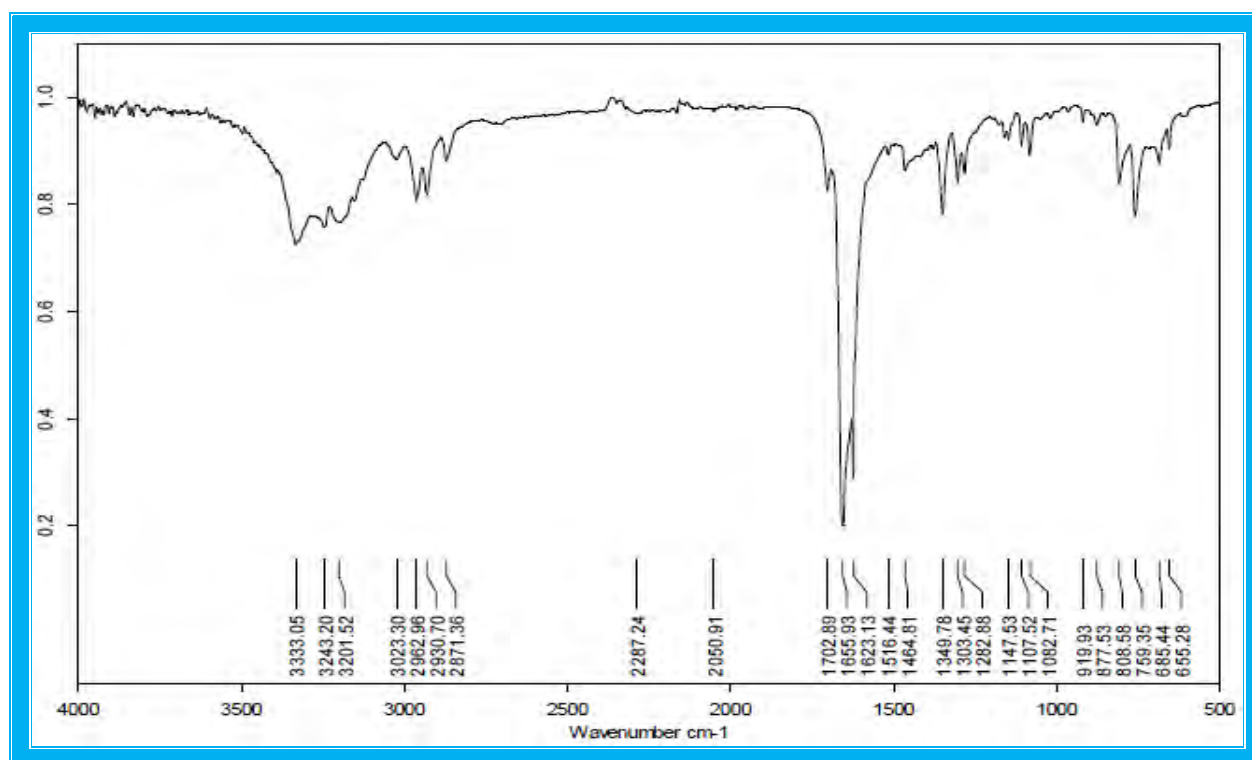


Figure 27: Spectre infrarouge du composé **C₁₁**

Sur la **figure 27** est représenté le spectre infrarouge du composé **C₁₁**. Ce spectre révèle la présence d'une bande large centrée à 3300 cm⁻¹ et plusieurs bandes attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxalate à 1655, 1623, 1349, 1303 et à 1282 cm⁻¹. Sur la base de ces données infrarouge nous proposons:

- ✓ Une chaîne infinie, le motif étant un dimère de l'anion complexe [SnBuCl₃HC₂O₄]⁻ avec un hydrognooxalate monochélatant une molécule SnBuCl₃, l'environnement autour de l'atome d'étain étant octaédrique, la dimérisation étant assurée par des liaisons hydrogène de type acétique. Dans cette structure, les motifs sont connectés par l'intermédiaire des cations via des liaisons hydrogène, les molécules d'eau étant considérées comme des molécules de réseau (**figure 27a**).
- ✓ Une couche infinie dans laquelle, les chaînes précédemment décrites sont liées, par le biais des molécules d'eau, par des liaisons hydrogène de type O-H...O (**figure 27b**).

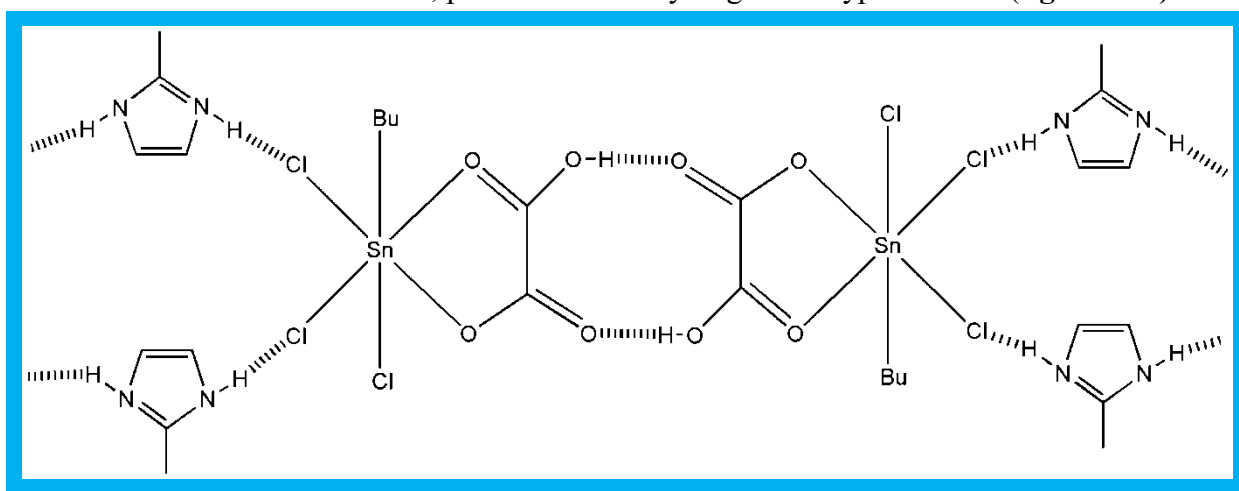


Figure 27a : Structure proposée pour le composé **C₁₁**

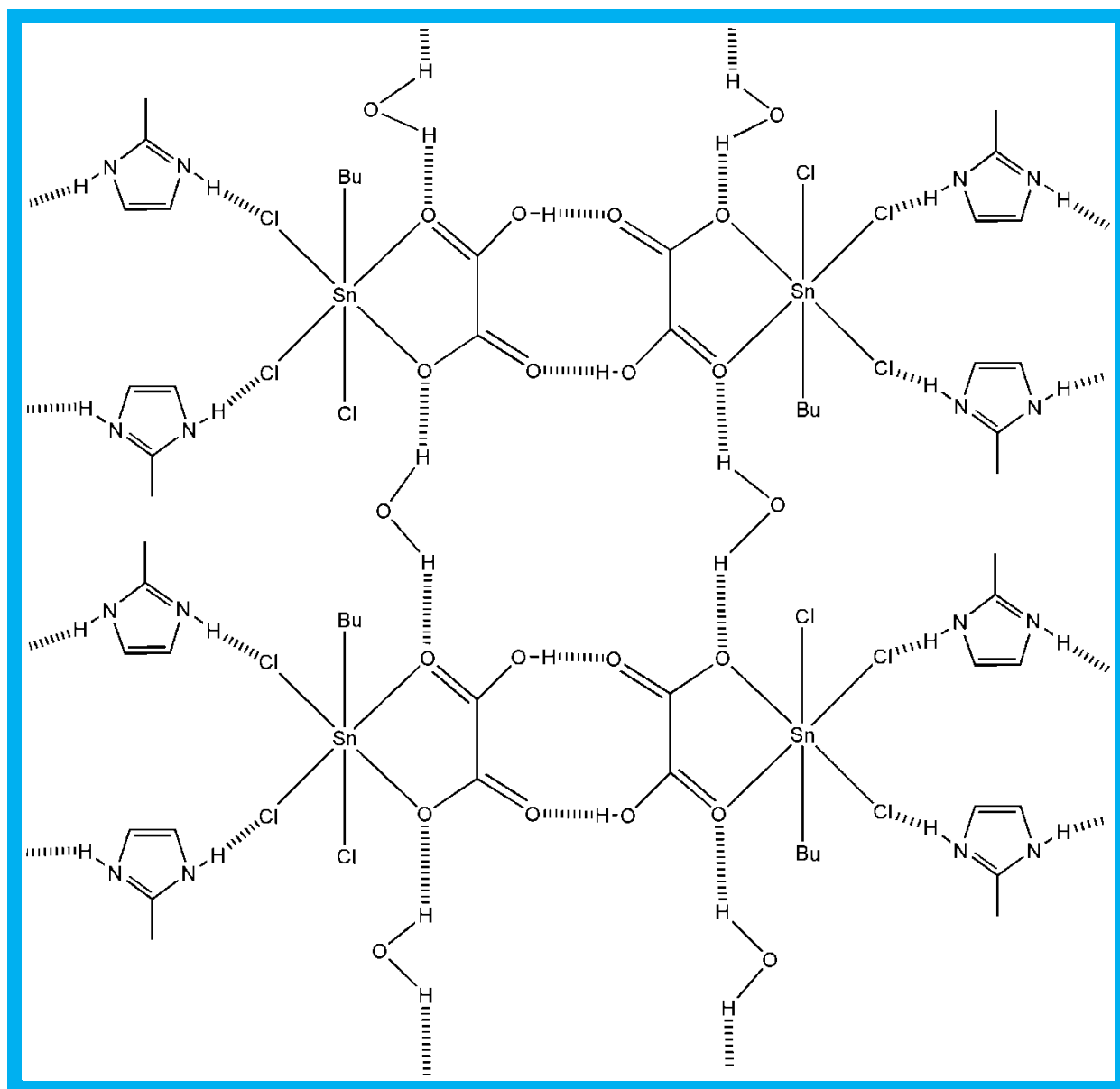


Figure 27b : Structure proposée pour le composé **C₁₁**

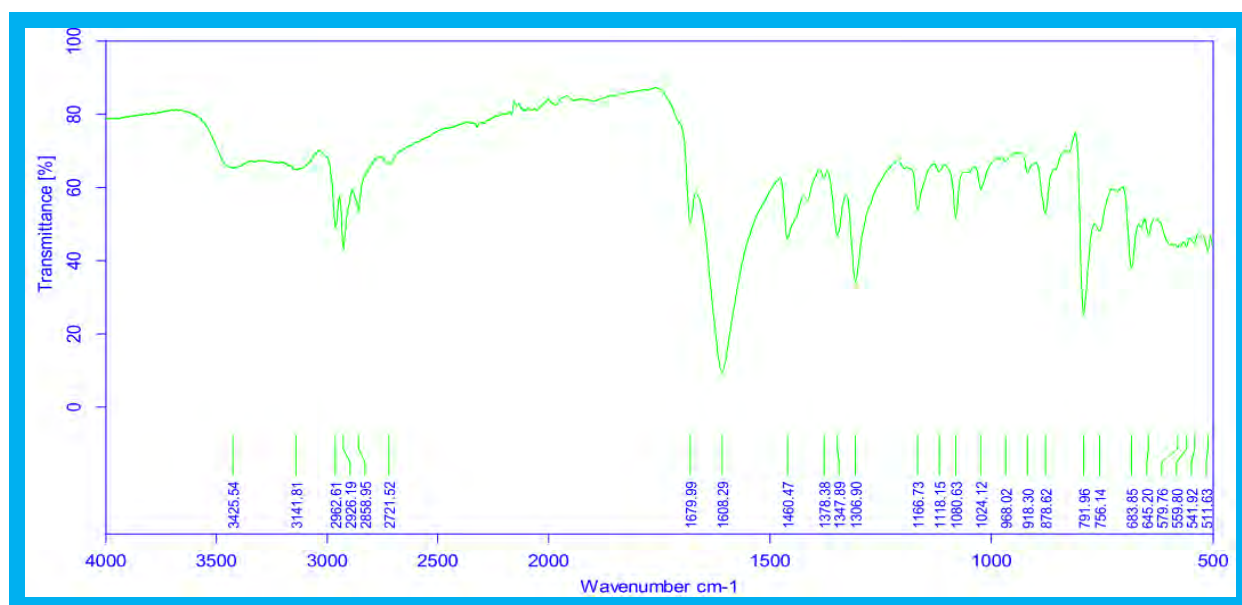


Figure 28: Spectre infrarouge du composé C_{12}

Le spectre infrarouge du composé C_{12} reporté sur la **figure 28** montre une bande large centrée à 3000 cm^{-1} indiquant la présence du cation. Ce spectre permet aussi de noter une bande très forte à 1608 cm^{-1} avec un épaulement ainsi que des bandes moyenne et forte respectivement à 1347 cm^{-1} et 1306 cm^{-1} attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxalate. L'absence de $\nu_s(SnBu_2)$ dans le spectre infrarouge indique un résidu $SnBu_2$ non coudé. Sur la base de ces données nous avons proposé une structure en chaîne infinie (**figure 28a**) dans laquelle les motifs, les anions complexes $[C_2O_4(SnBu_2Cl_2)_2]^{2-}$, constitués d'un oxalate bichélatant cis coordinant deux molécules de $SnBu_2Cl_2$, sont connectés par les cations par le biais de liaisons hydrogène $N-H \cdots Cl$, l'environnement autour de l'étain étant octaédrique.

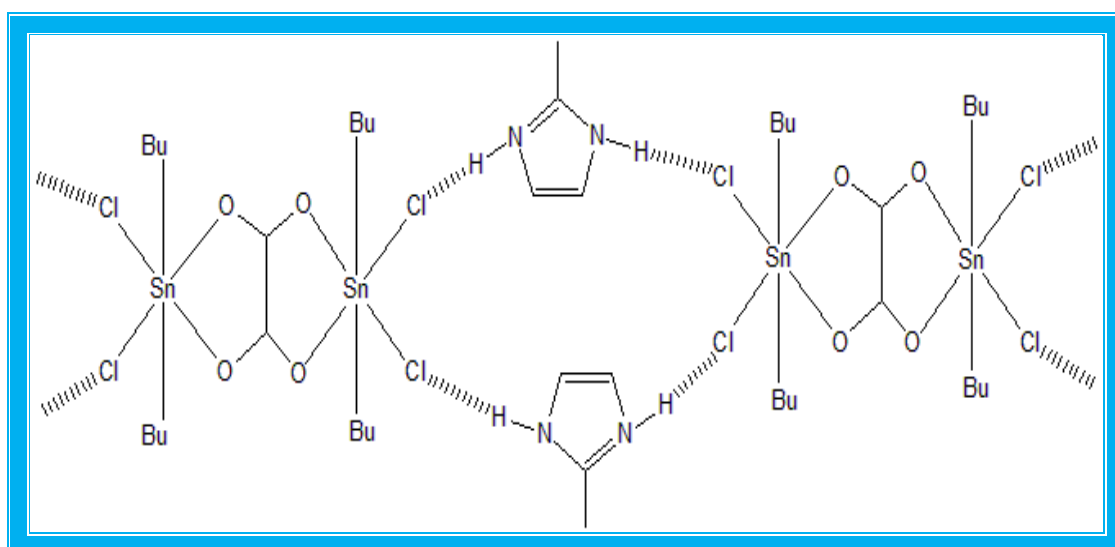


Figure 28a: Structure proposée pour le composé C_{12}

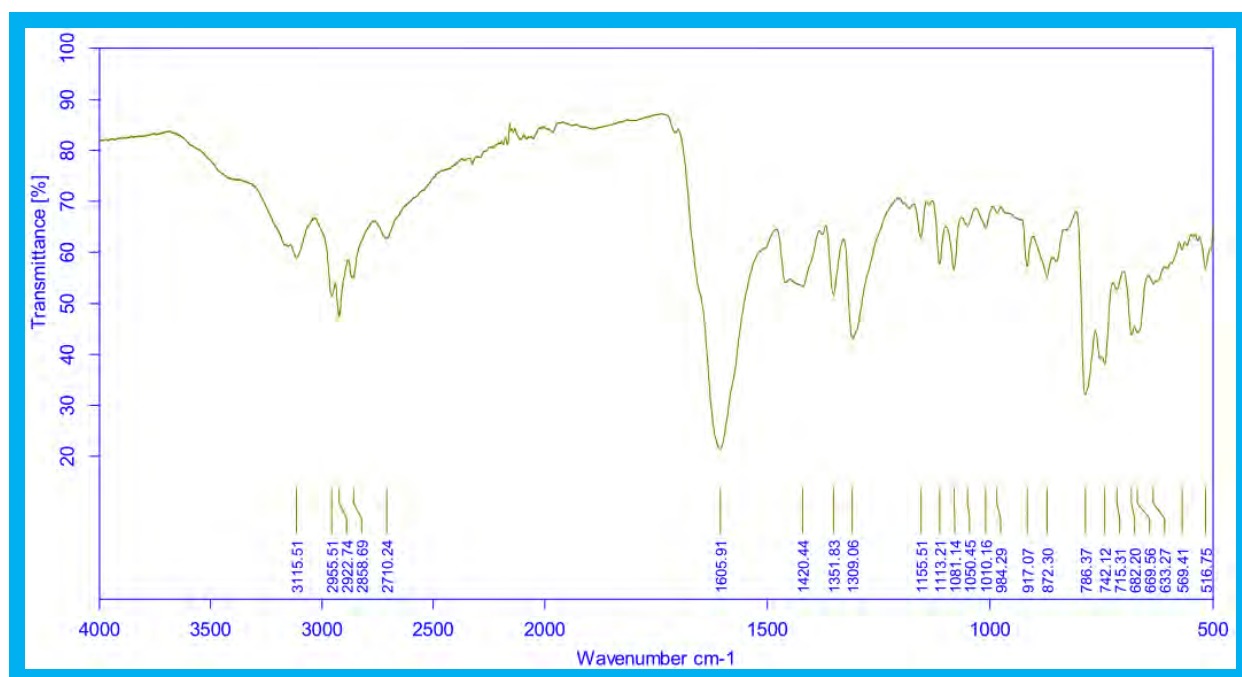


Figure 29: Spectre infrarouge du composé C_{13}

Le spectre infrarouge du composé C_{13} est représenté sur la **figure 29**. Ce spectre révèle la présence d'une bande large centrée à 3115 cm^{-1} et des bandes attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxalate à 1605, 1351 cm^{-1} et à 1309 cm^{-1} . Sur la base de ces données infrarouge nous proposons après dimérisation et réarrangement de la formule:

- ✓ Une structure discrète, en considérant les anions complexes $[SnCl_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ déjà enregistré par Sarr et col. [97] et $[SnBu_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ contenant des oxalates monochélatant, dans laquelle les anions complexes sont connectés par les cations par l'intermédiaire de pont N-H...O impliquant deux oxygènes n'intervenant pas dans la chélation, l'environnement autour des centres stanniques étant octaédrique (**figure 29a**).
- ✓ Une autre structure discrète dans laquelle les deux anions complexes sont reliés par des ponts N-H...O impliquant tous les atomes d'oxygène qui ne participent pas dans la chélation ainsi que les cations (**figure 29b**).

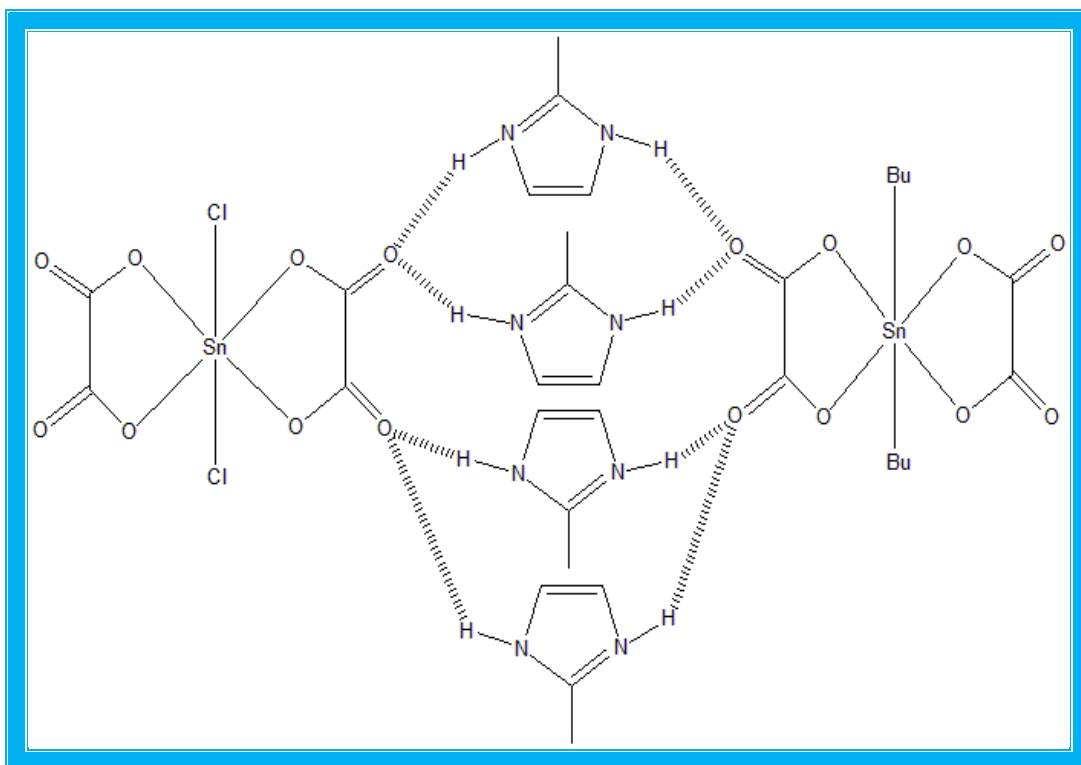


Figure 29a: Structure proposée pour le composé C_{13}

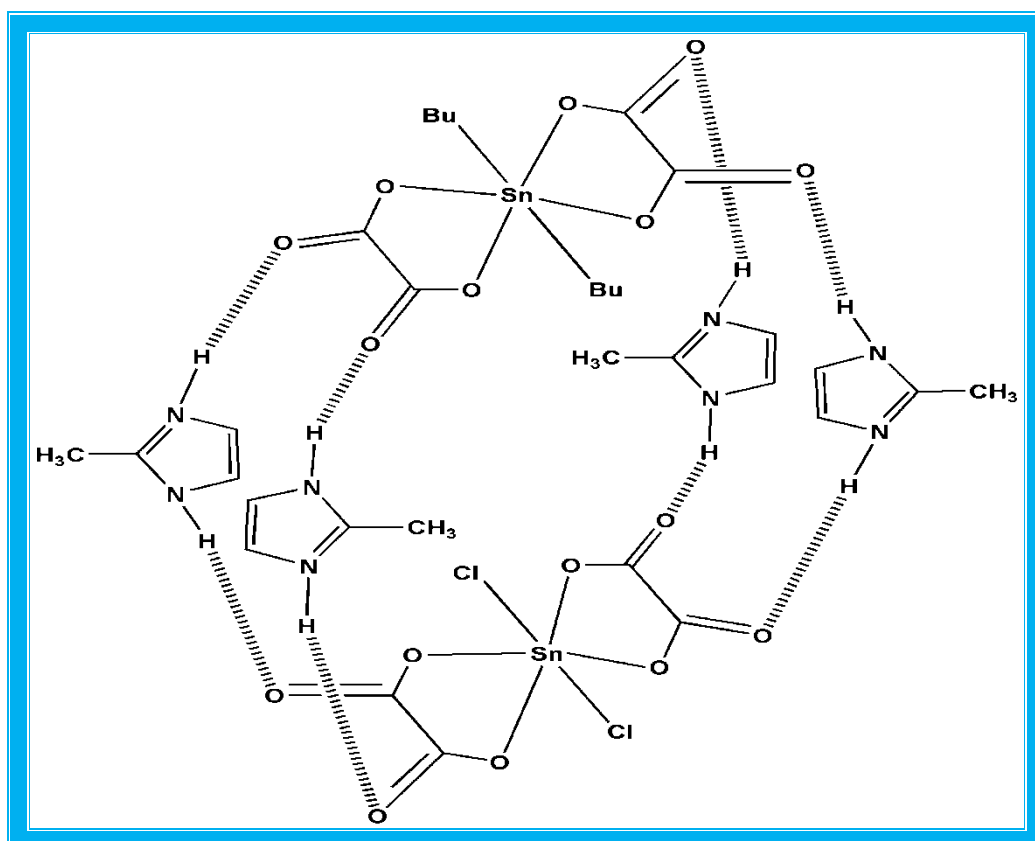


Figure 29b: Structure proposée pour le composé C_{13}

C₁₄: MEIHC₂O₄SnBu₂(OMe).SnBu₂(OMe)₂

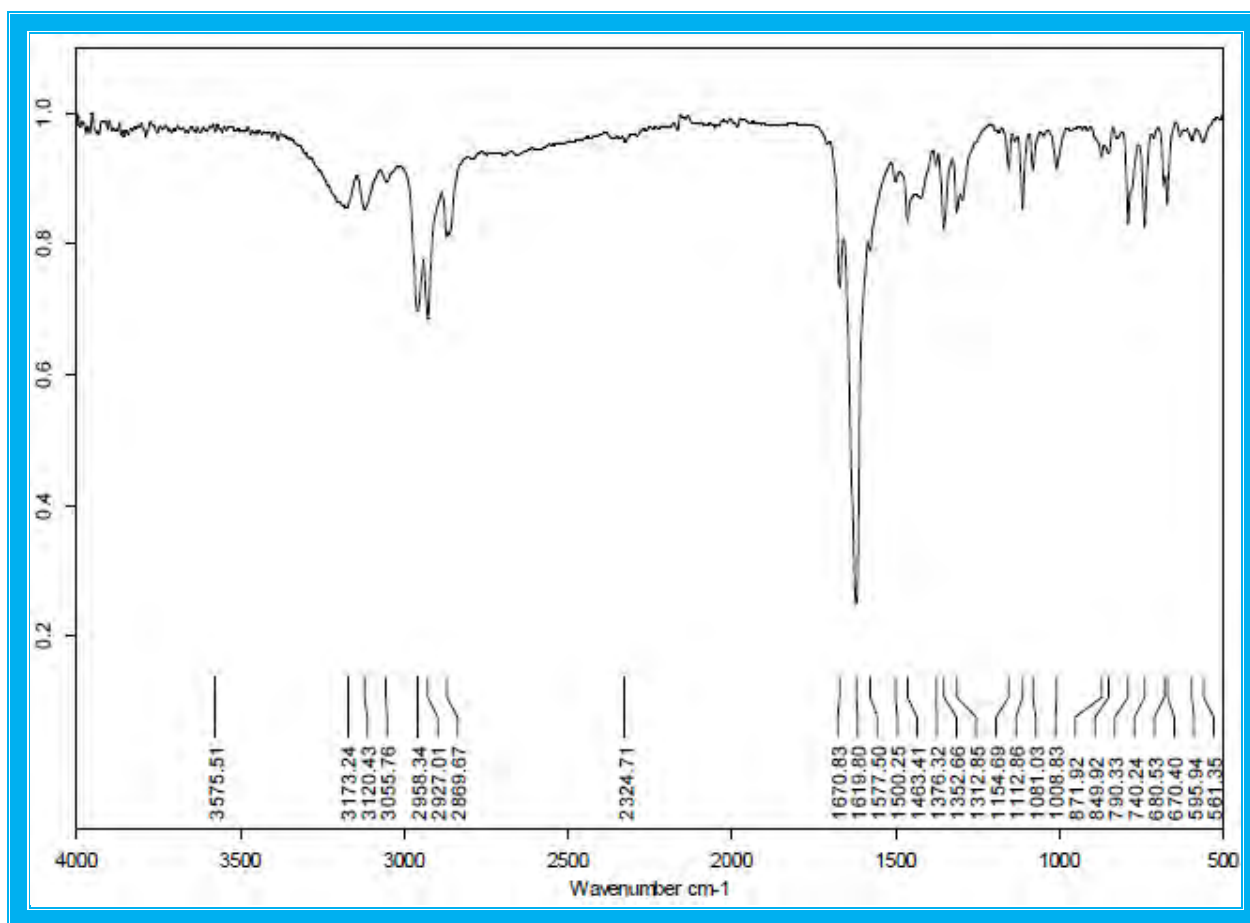


Figure 30: Spectre infrarouge du composé C₁₄

Le spectre infrarouge du composé C₁₄, représenté sur la **figure 30**, révèle la présence d'une bande large centrée à 3100 cm⁻¹ indiquant la présence de liaisons hydrogène. Ce spectre montre également plusieurs bandes attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxalate à 1619 cm⁻¹, 1376 cm⁻¹, 1352 cm⁻¹ et à 1312 cm⁻¹. Sur la base de ces données infrarouge nous proposons une double chaîne infinie (**figure 30a**) dans laquelle les chaînes sont connectées par les cations via des liaisons hydrogène de type N-H...O. Dans les chaînes, les oxalates sont monochélatants coordonnant les molécules SnBu₂(OMe)₂ et bidentates pontant les cations métalliques [SnBu₂(OMe)]⁺, l'environnement autour de l'étain étant octaédrique ou bipyramidal trigonal.

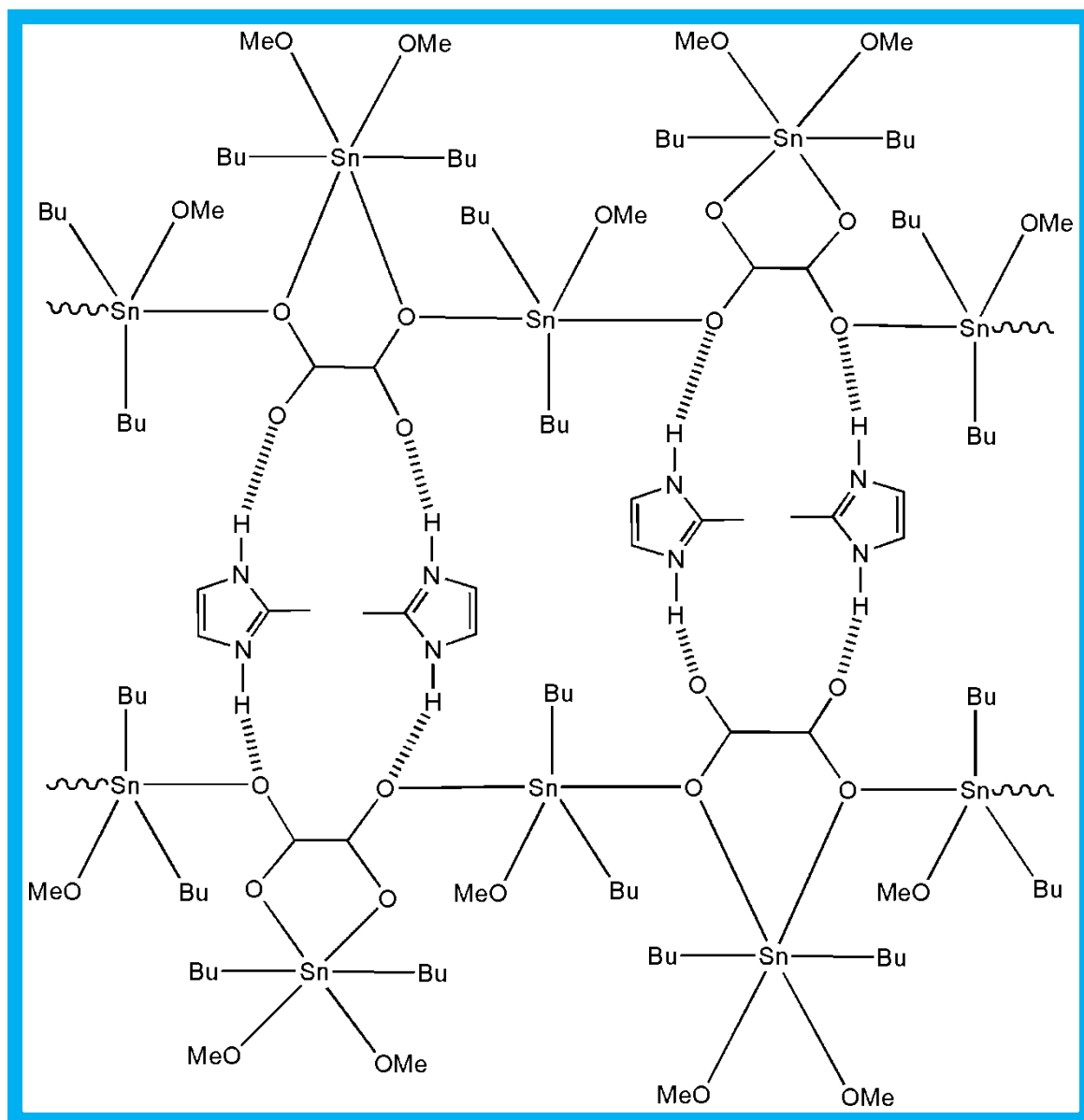


Figure 30a: Structure proposée pour le composé C_{14}

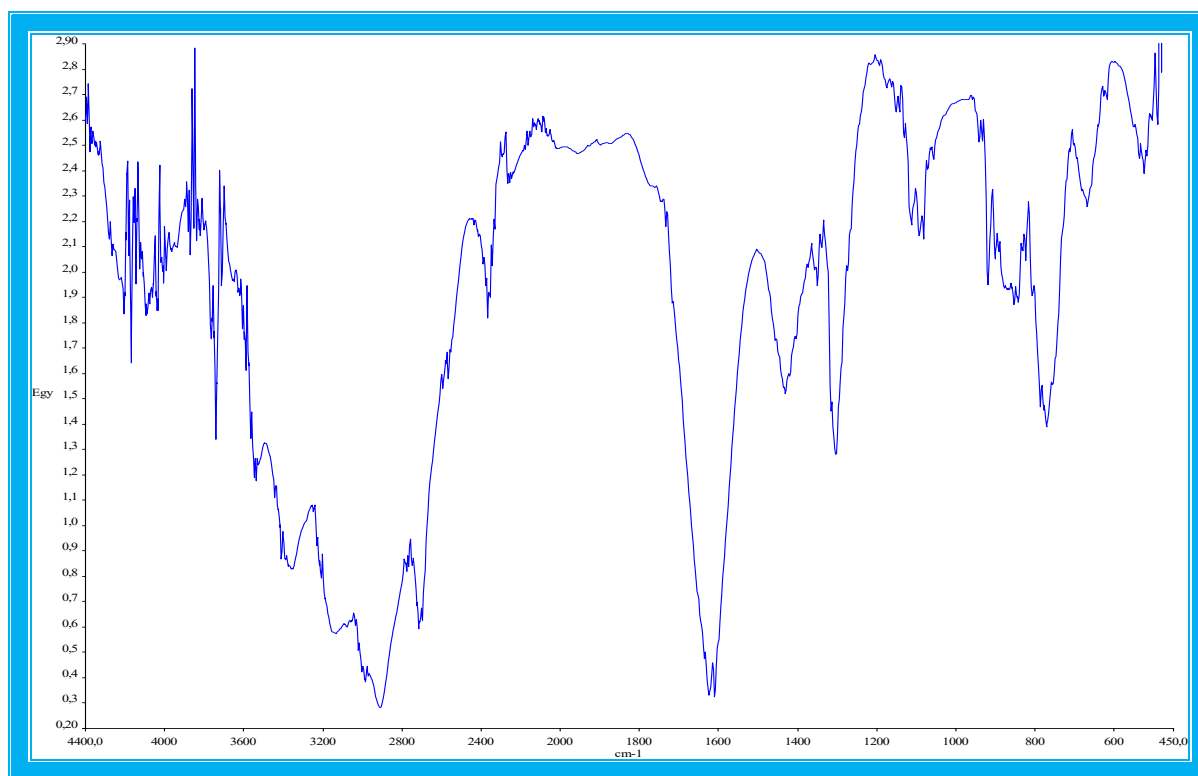


Figure 31: Spectre infrarouge du composé C_{15}

Le spectre infrarouge du composé C_{15} est reporté sur la **figure 31**. Sur ce spectre, nous remarquons une bande large centrée à 3000 cm^{-1} attestant la présence de liaisons hydrogène. Nous notons également sur ce spectre un nombre important de bandes à 1615 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} et à 1300 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique d'un anion oxalate non centrosymétrique. La présence de $\nu_s(\text{SnBu}_2)$ sous forme de trace indique un résidu non coudé. Sur la base de ces données nous proposons trois structures:

- ✓ Une structure discrète (**figure 31a**) dans laquelle les anions oxalates sont bidentates pontant les molécules SnBu_2Cl_2 et SnBuCl_3 , l'environnement autour des centres stanniques étant octaédrique, les molécules d'eau étant dans le réseau ou connectées à l'anion complexe par des liaisons hydrogène comme à l'instar des cations.
- ✓ Une première chaîne infinie représentée sur la **figure 31b** avec deux types de motifs, qui s'alternent, liés par des cations via des liaisons hydrogène: les anions complexes $[\text{C}_2\text{O}_4\text{SnBuCl}_3]^{2-}$ et $[\text{C}_2\text{O}_4\text{SnBu}_2\text{Cl}_2]^{2-}$, les cations restant de même que les molécules d'eau interagissent avec la chaîne par l'intermédiaire de liaisons hydrogène.
- ✓ Une seconde chaîne infinie reportée sur la **figure 31c** constituée par des motifs, les anions complexes $[\text{SnBuCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{SnBu}_2]^{2-}$, connectés les uns des autres par les cations via des liaisons hydrogène impliquant également les atome de chlore et les molécules d'eau. Les motifs comportent deux types d'oxalates: un oxalate bichélatant et un oxalate monochélatant entraînant autour de l'étain un environnement octaédrique.

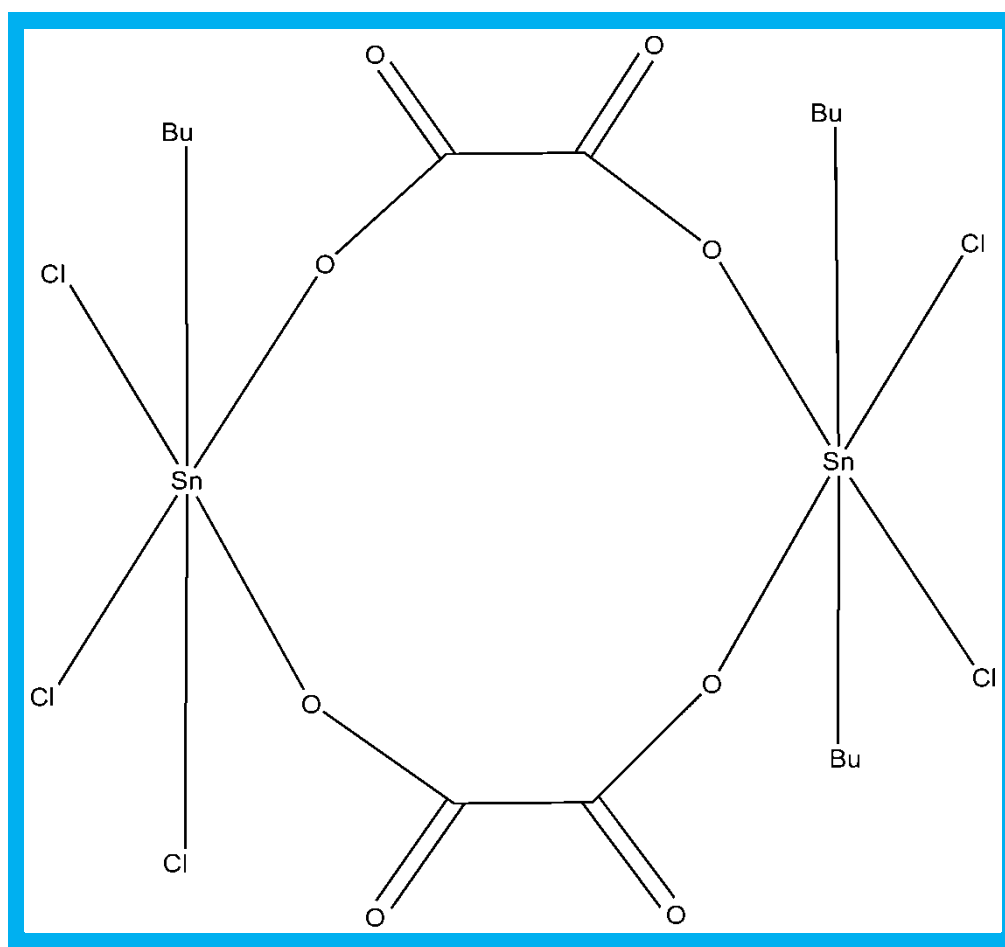


Figure 31a: Structure proposée pour le composé C_{15}

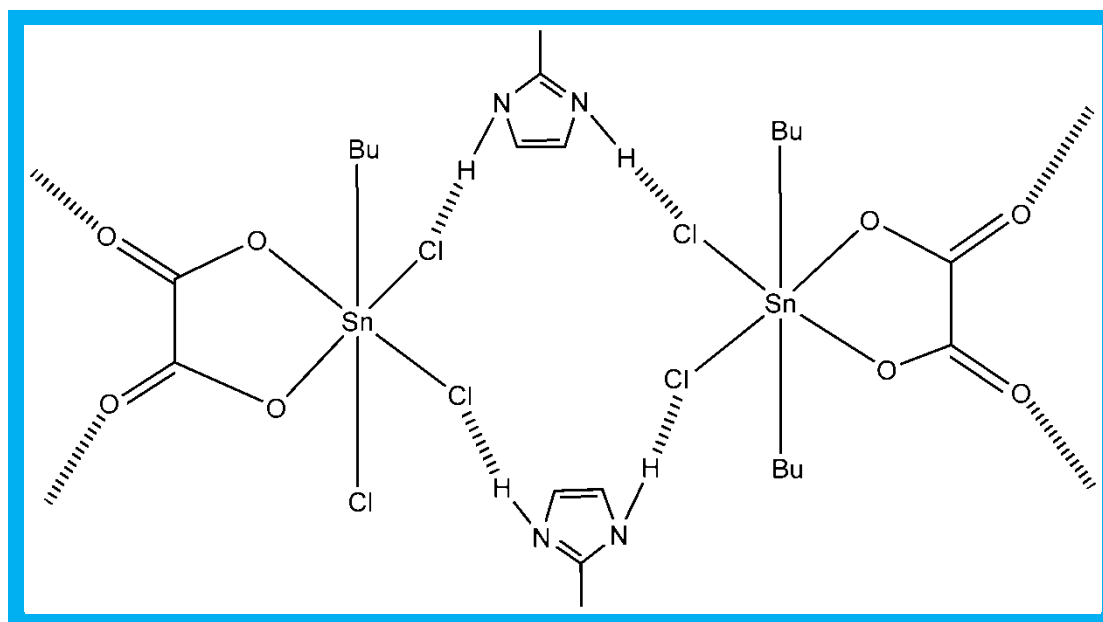


Figure 31b: Structure proposée pour le composé C_{15}

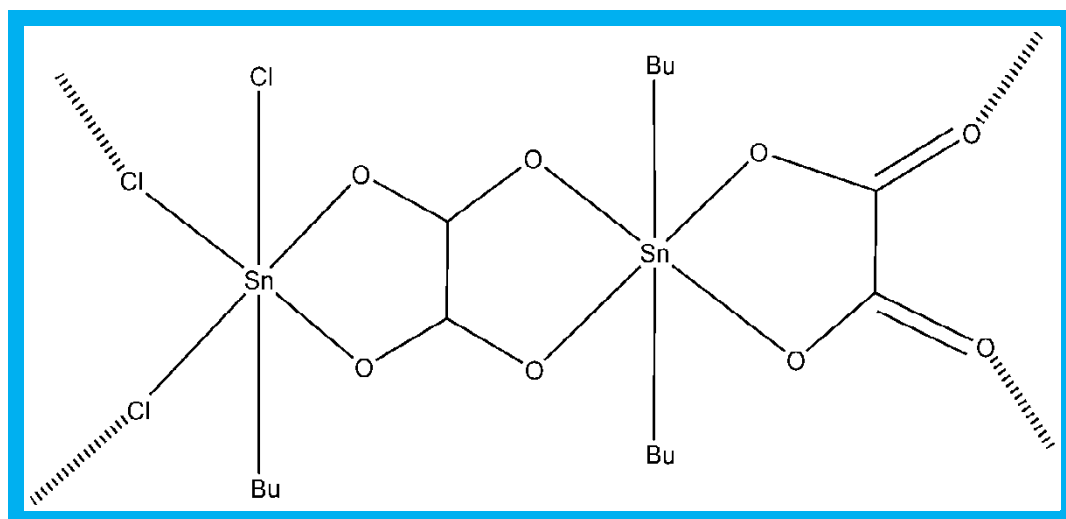


Figure 31c: Structure proposée pour le composé C_{15}

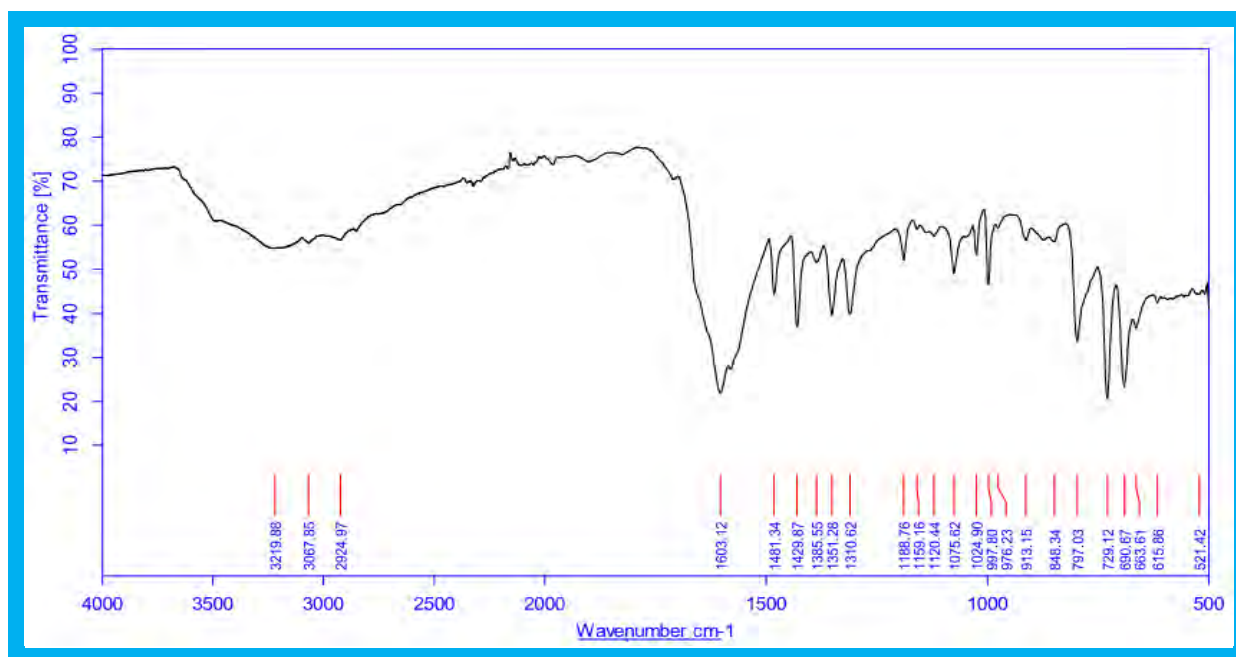


Figure 32: Spectre infrarouge du composé C_{16}

Représenté sur la **figure 32**, le spectre infrarouge du composé C_{16} permet de noter plusieurs bandes attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxoanion permettant de conclure que celui-ci n'est pas centrosymétrique.

L'anion $[\text{SnPh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ a été étudié par Ng et Kumar Das et Tao Xu *et col.* [57, 61]. Dans ces études, les structures proposées sont infinies, l'oxalate étant chélatant et l'environnement autour de l'étain octaédrique. Sur cette base nous proposons une structure en chaîne infinie représentée sur la **figure 32a**. Les motifs sont des groupements $\text{SnPh}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2$, reliés par des liaisons hydrogène, avec des oxalates monochélatant, l'environnement autour de l'étain étant

trans octaédrique. les molécules de benzène et d'eau sont considérées comme étant dans le réseau.

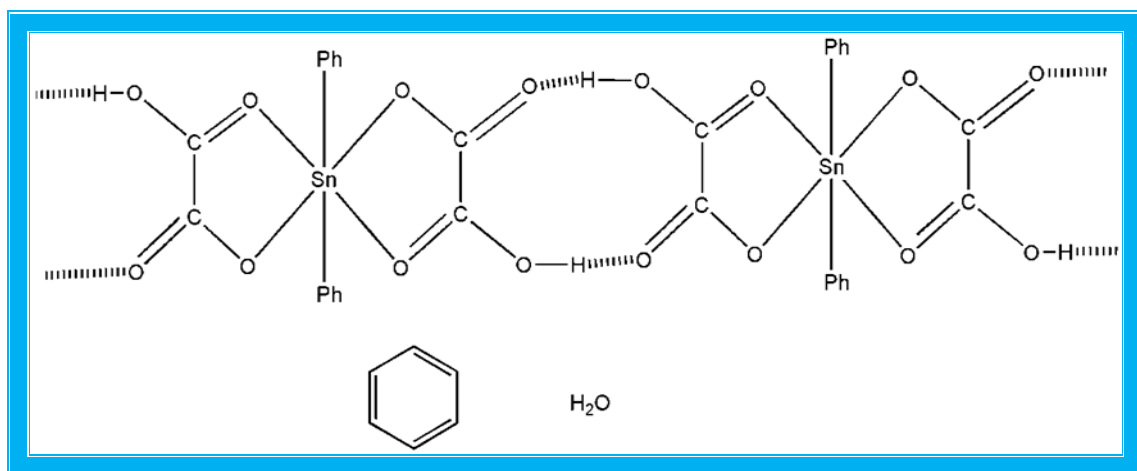


Figure 32a: Structure proposée pour le composé C_{16}

III.3. Composés oxalato contenant le résidu SnR_3 (R = Ph, Me)

- ✓ C_{17} : $(SnPh_3)_2C_2O_4 \cdot (dioxane)_2 \cdot 1/4 MEI$
- ✓ C_{18} : $(SnPh_3)_2C_2O_4 \cdot 4H_2O \cdot 1/6 MEIHC_2O_4H$
- ✓ C_{19} : $(SnPh_3)_2C_2O_4 \cdot 3H_2NCONH_2$
- ✓ C_{20} : $2MEIHC_2O_4SnPh_3 \cdot (SnPh_3)_2C_2O_4$
- ✓ C_{21} : $SnPh_3HC_2O_4 \cdot 2H_2C_2O_4 \cdot 1/6 (MEIHC_2O_4H \cdot H_2C_2O_4 \cdot H_2O)$
- ✓ C_{22} : $(MEIH)_2C_2O_4 \cdot 2(MEIHC_2O_4SnMe_3)$

Les attributions des bandes principales des spectres infrarouges des composés C_{17} , C_{18} , C_{19} , C_{20} , C_{21} et C_{22} sont enregistrées dans le **tableau 10**.

Tableau 10: Attributions des bandes principales des spectres infrarouges

Complexes	vas COO^-	vs COO^-	δCOO^-	δCC et δCH (Phényle)
C_{17}	1602(F) 1580(F)	1304(F) 1263(m)	799(m) 776(m)	-----
C_{18}	1605(TF)	1350(F) 1308(F)	797(TF)	-----
C_{19}	1645(TF)	1300(F) 1200(F)	-----	-----
C_{20}	1635(TF)	1300(TF) 1285(TF) 1250(TF)	902(F) 890(F)	765(TF) 735(TF) 695(TF)
C_{21}	1630(TF)	1350(F) 1300(m) 1290(F) 1250(m)	800(F)	720(TF) 698(TF)
C_{22}	1695(TF) 1680(TF) 1650(TF)	1305(m) 1285(F) 1250(TF) 1225(TF)	730(m) 710(TF)	-----

C₁₇: (SnPh₃)₂C₂O₄.(dioxane)₂.1/4MEI

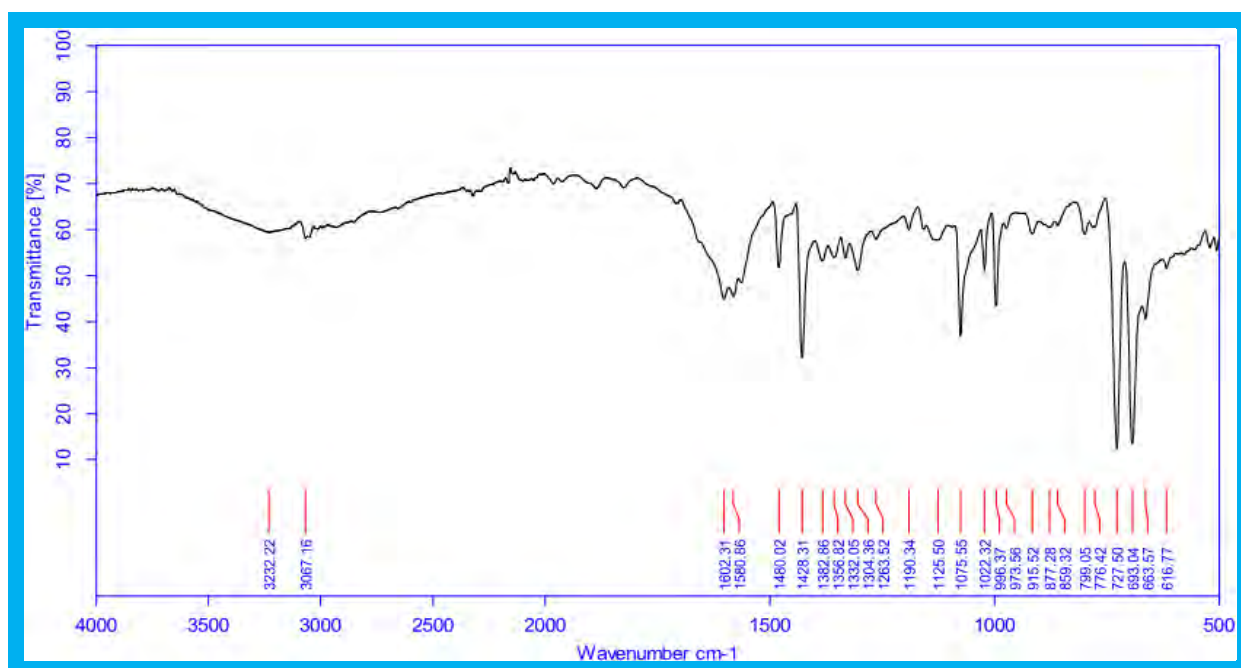


Figure 33: *Spectre infrarouge du composé C₁₇*

Le spectre infrarouge du composé **C₁₇** est représenté sur la **figure 33**. Ce spectre permet de conclure que l'oxalate est non centrosymétrique de par le nombre et l'intensité des bandes dans sa zone de valence symétrique et antisymétrique.

Les structures cristallines de C₂O₄(SnPh₃,dimethylformamide)₂ [92] ainsi que de C₂O₄(SnPh₃,thiourea)₂ [194] déjà étudiées consistent à des entités discrètes avec des oxalates pontant et des environnements trans bipyramidal trigonal autour de l'étain. Comparativement à ces structures, nous proposons une structure discrète avec un oxalate bidentate pontant, les molécules de dioxanes coordonnant les résidues SnPh₃, l'environnement autour de l'étain étant trans bipyramidal trigonal (**figure 33a**).

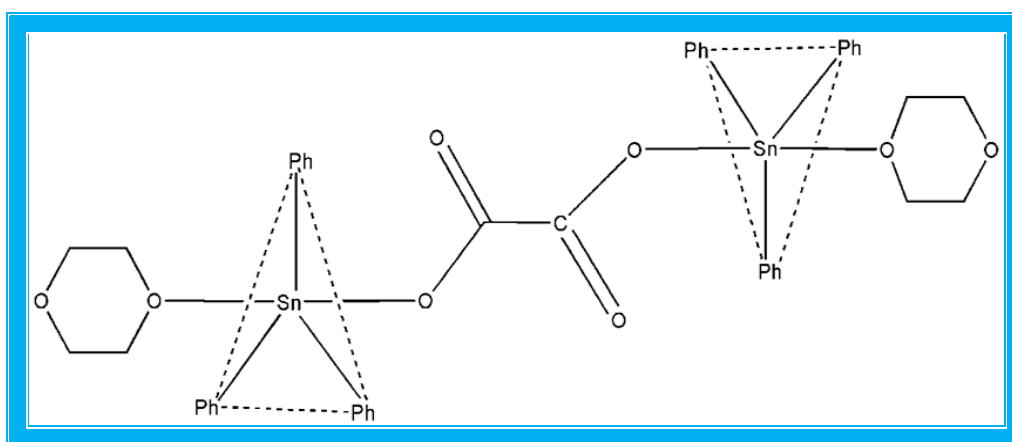


Figure 33a: *Structure proposée pour le composé C₁₇*

C₁₈: (SnPh₃)₂C₂O₄·4H₂O·1/6 MEIHC₂O₄H

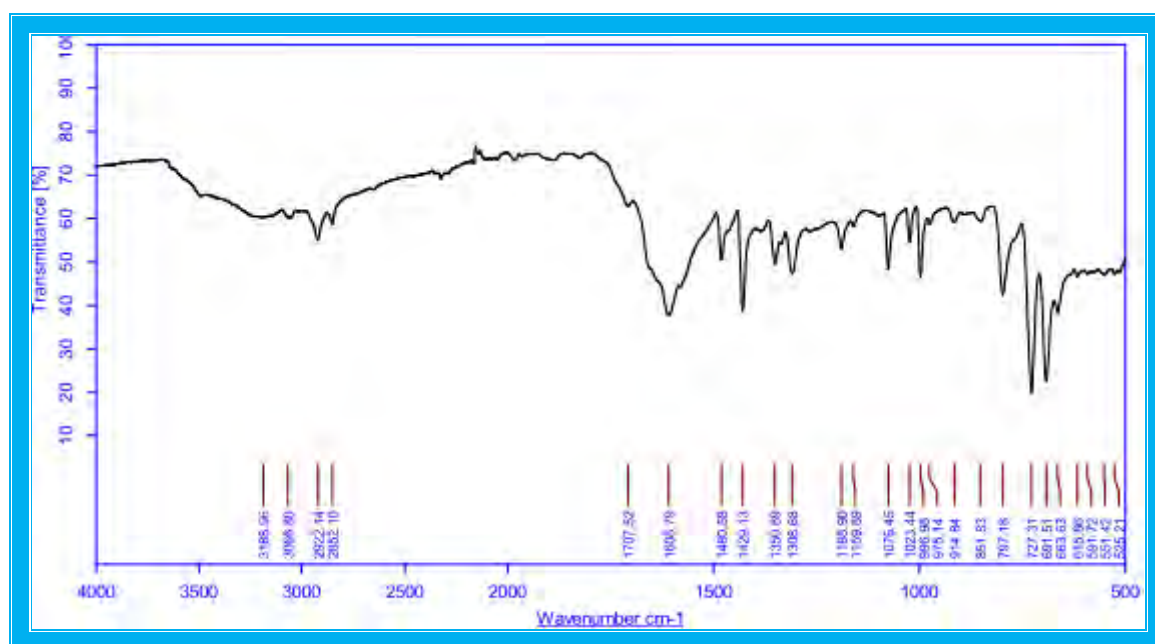


Figure 34: *Spectre infrarouge du composé C₁₈*

Le spectre infrarouge du composé **C₁₈** représenté sur la **figure 34** indique une bande large centrée à 3066 cm⁻¹ liée à la présence de liaisons hydrogène. Nous notons également sur ce spectre des bandes à 1707 cm⁻¹ sous forme d'épaule et à 1605 cm⁻¹ ainsi que plusieurs autres bandes à 1350 cm⁻¹ et 1308 cm⁻¹ correspondant aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxalate. Le doublet intense à 727 cm⁻¹ et 691 cm⁻¹ est attribué aux groupes phényle; ce qui confirme leur présence. Sur la base de ces données nous proposons une structure discrète représentée sur la **figure 34a** avec un oxalate bidentate pontant les résidus SnPh₃ coordonné chacun par une molécule d'eau, l'environnement autour du centre stannique étant bipyramidal trigonale, les deux molécules d'eau restantes interagissant à travers des liaisons hydrogène de type O-H...O.

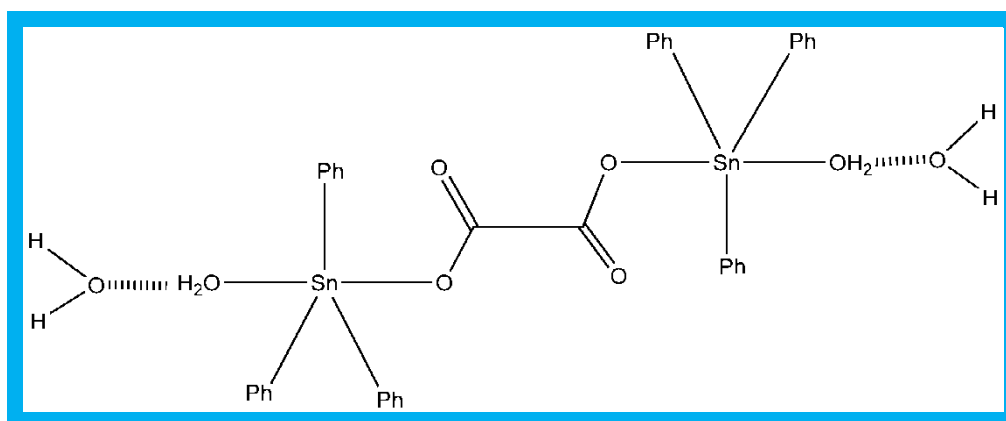


Figure 34a: *Structure proposée pour le composé C₁₈*

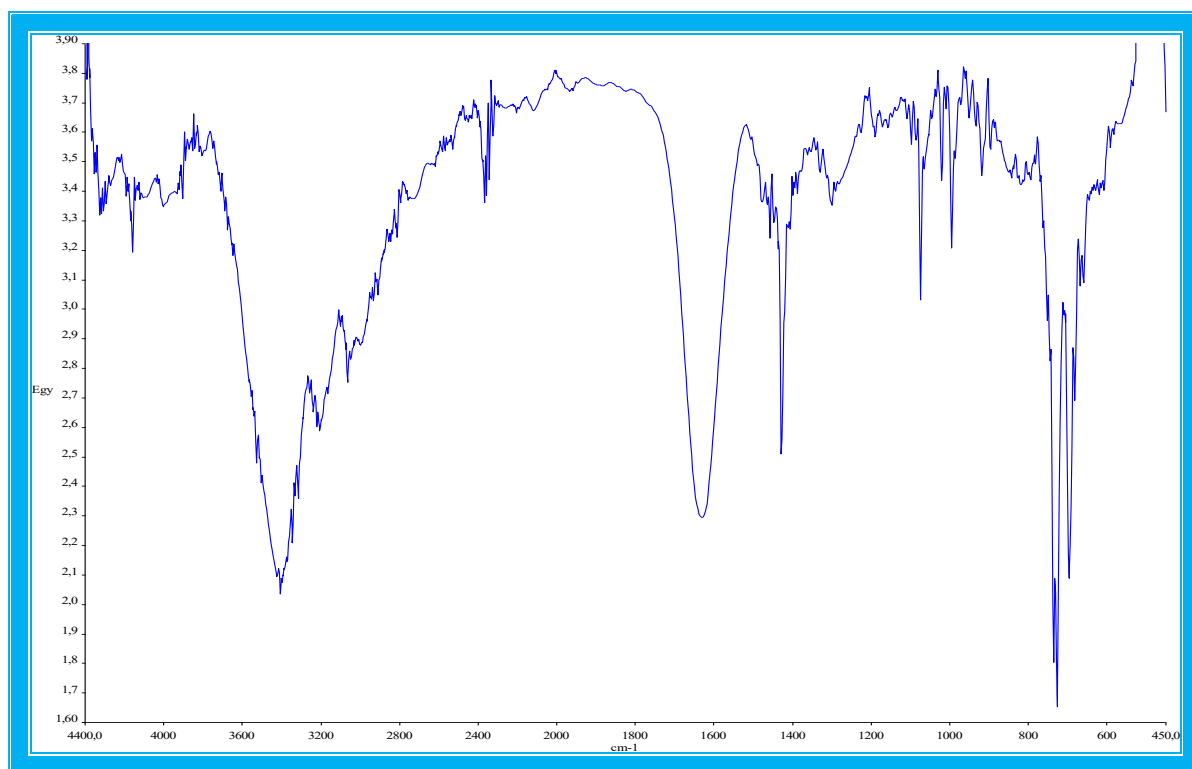
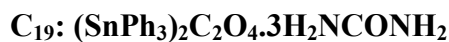


Figure 35: Spectre infrarouge du composé C₁₉

Le spectre infrarouge du composé **C₁₉** reporté sur la **figure 35** montre une bande large centrée à 3400 cm⁻¹ indiquant la présence de liaisons hydrogène. Le spectre révèle plusieurs bandes à 1645 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹ et 1200 attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxoanion. Sur la base de ces données nous proposons une structure en chaîne infinie reportée sur **figure 35a** dans laquelle les motifs sont constitués de deux résidus SnPh₃ coordonné chacun par une molécule d'urée, l'oxalate étant bidentate coordonnant les entités SnPh₃(H₂NCONH₂) entraînant ainsi un environnement bidpyramidal trigonale autour de l'étain. Les interconnexions entre les motifs se font par l'intermédiaire de liaisons hydrogène de type N-H---O impliquant la troisième molécule d'urée et conduisant à une structure tridimensionnelle.

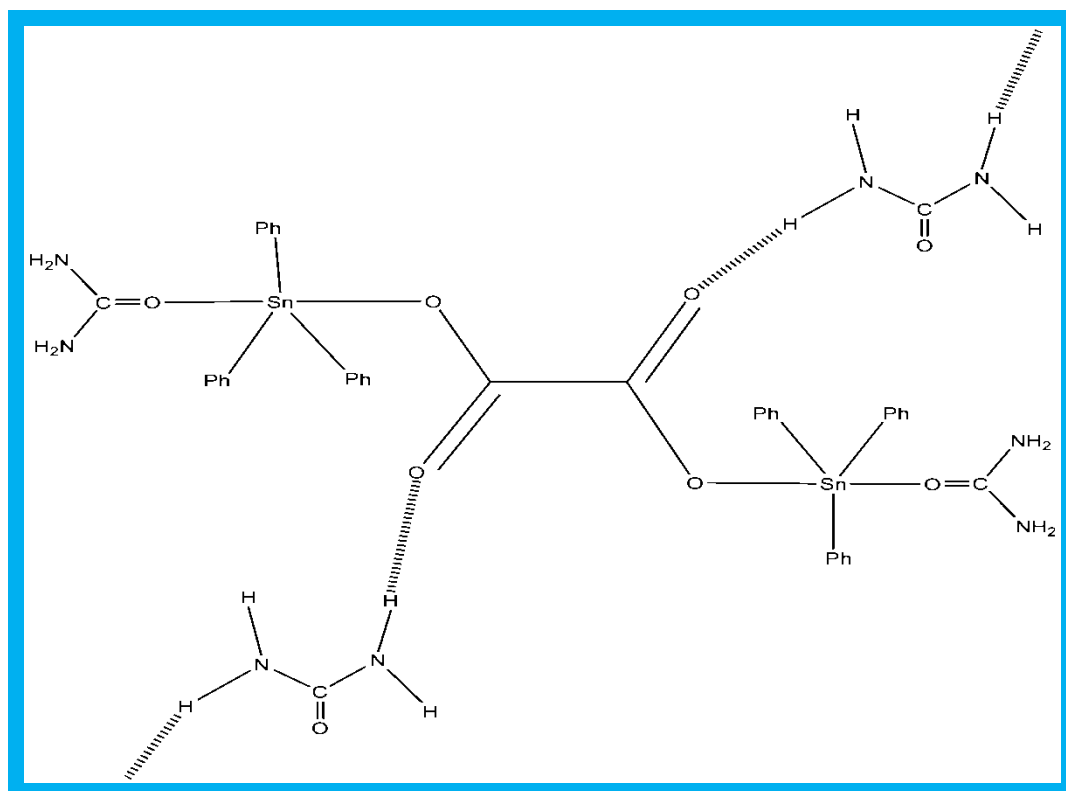


Figure 35a: Structure proposée pour le composé C_{19}

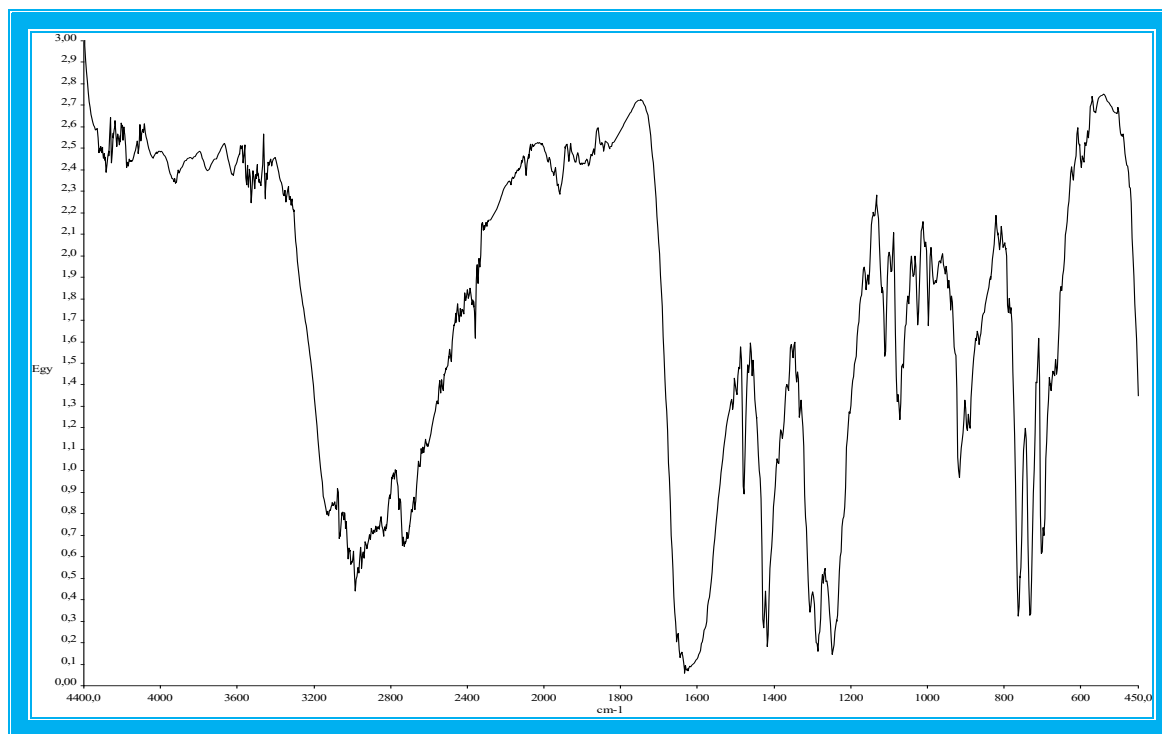


Figure 36: Spectre infrarouge du composé C_{20}

Nous avons représenté le spectre infrarouge du composé **C₂₀** sur la **figure 36** qui nous permet de noter une bande large centrée à 2990 cm⁻¹ ainsi qu'une multitude de bandes à 1635 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹, 1285 cm⁻¹ et à 1250 cm⁻¹ attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxoanion. Le triplet intense qui apparaît autour de 735 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations des groupes phényle des résidues SnPh₃. Sow *et col.* [173] ont étudié puis caractérisé par spectroscopie mossbauer le complexe [(i-Bu₂NH₂)₂C₂O₄]₄.SnPh₂C₂O₄.C₂O₄(SnPh₃)₂ et ont trouvé un environnement pentagonal avec des résidues SnPh₃ *cis* coordonnés. Sur la base de ces données nous avons proposé une structure discrète à deux composantes représentée sur la **figure 36a**; la première composante étant un dimère du complexe MEIHSnPh₃C₂O₄ où la dimérisation est assurée par les cations par l'intermédiaire de liaisons hydrogène N-H---O, la deuxième composante est constituée d'une entité C₂O₄(SnPh₃)₂ avec un oxalate bichélatant *cis* coordonnant les résidues SnPh₃ comme dans [195].

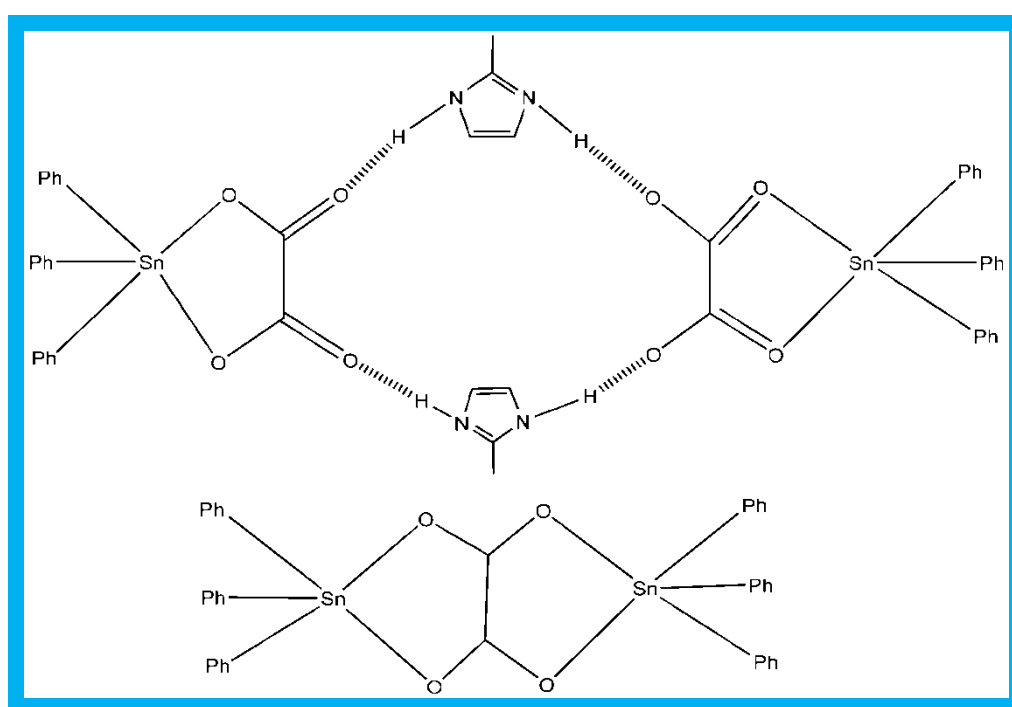


Figure 36a: Structure proposée pour le composé **C₂₀**

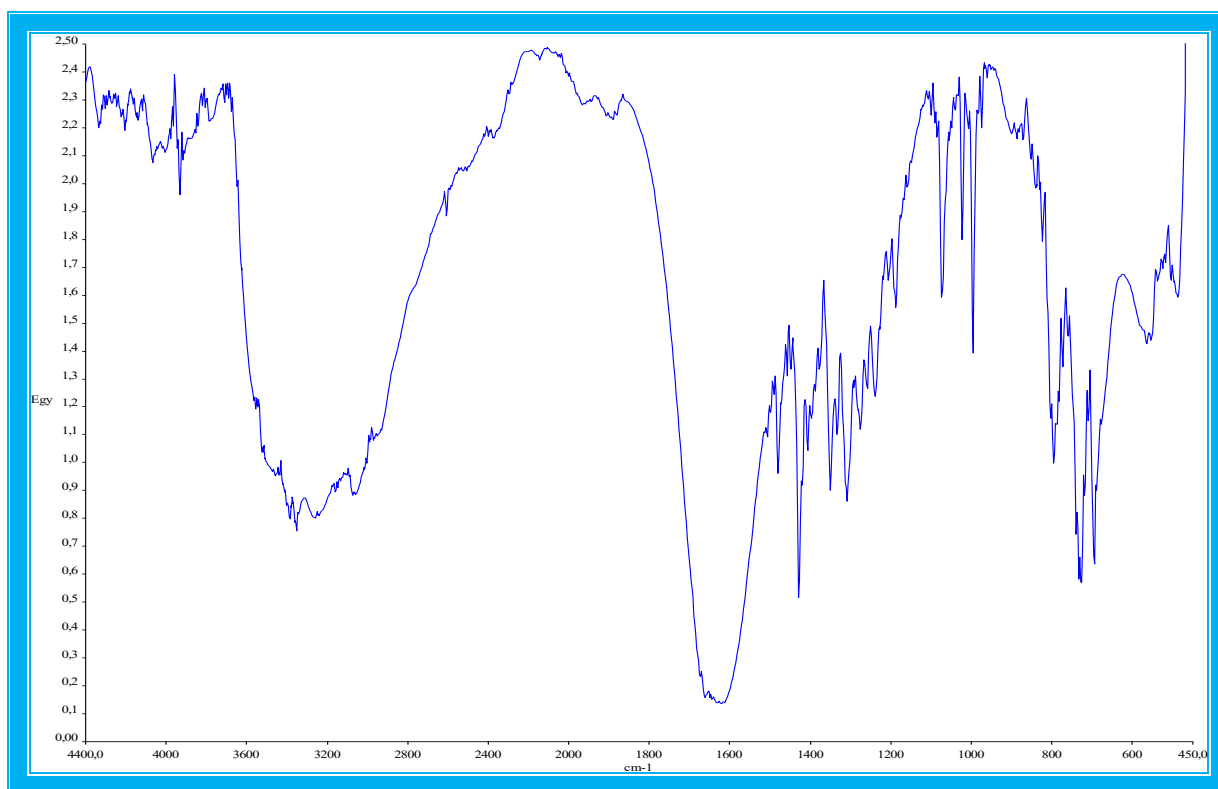
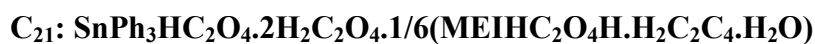


Figure 37: Spectre infrarouge du composé C_{21}

Le spectre infrarouge du composé C_{21} est reporté sur la **figure 37**. Ce spectre nous révèle une bande large centrée à 1630 cm^{-1} et plusieurs autres bandes à 1350 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} et à 1250 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxalate. Le doublet intense à 720 et 698 cm^{-1} est attribué aux vibrations du phéyl confirmant la présence des groupes phényl. Sur la base de ces données nous proposons une structure infinie, reportée sur la **figure 37a**, dans laquelle les motifs sont formés par un hydrogénéoxalate monocoordinant les résidues SnPh_3 , les deux molécules d'acide oxalique étant des molécules de réseau ou interagissant avec la chaîne via des liaisons hydrogène, l'environnement étant bipyramidal trigonale autour du centre stannique.

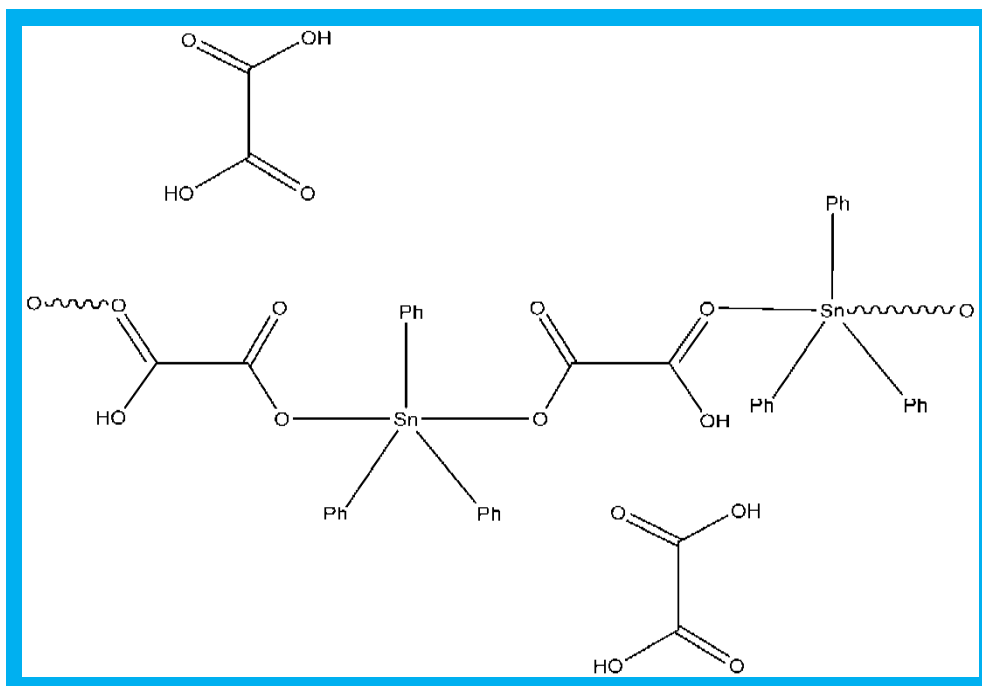


Figure 37a: Structure proposée pour le composé C_{21}

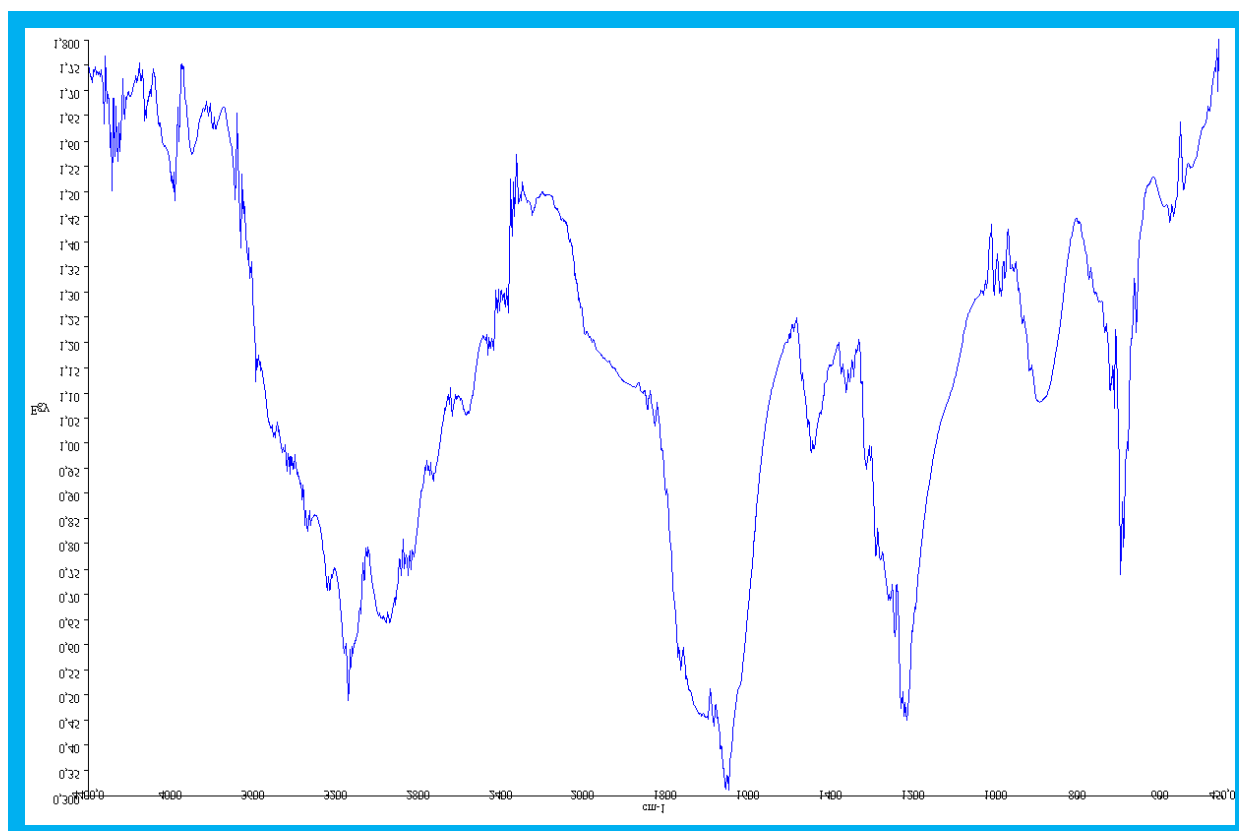
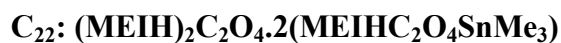


Figure 38: Spectre infrarouge du composé C_{22}

Le spectre infrarouge du composé C_{22} est enregistré sur la **figure 38**. Ce spectre montre une bande large centrée à 2900 cm^{-1} confirmant la présence du cation mais également plusieurs

bandes dans la zone de valence antisymétrique et symétrique de l'oxalate; ce qui permet de conclure que l'oxalate est non centrosymétrique. Ce composé est similaire aux composés, $\text{Cy}_2\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{SnMe}_3 \cdot 1/2(\text{Cy}_2\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cy}_2\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{SnMe}_3$ et $i\text{-Bu}_2\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{SnMe}_3$ [95] qui ont des structures en double chaîne infinie ou de type couche infinie. Sur la base de ces données nous proposons:

- ✓ Une structure en double chaîne infinie constituée de deux chaînes reliées par les cations et les oxalates non coordonnant par le biais de liaisons hydrogène N-H...O. Dans la structure (**figure 38a**) il y'a deux types d'oxalate: des oxalates bidentates pontant conduisant à un environnement bipyramidal trigonal autour des atomes d'étain, et des oxalates uniquement impliqués dans des liaisons hydrogène.
- ✓ Une structure en couche infinie (**figure 38b**) constituée de doubles chaînes –dans lesquelles les oxalates sont bidentates coordonnant les résidues SnMe_3 entraînant autour des atomes d'étain un environnement bipyramidal trigonal- connectées par des oxalates et des cations par l'intermédiaire de liaisons hydrogène N-H...O. Dans cette structure les chaînes infinies sont reliées uniquement par les cations.

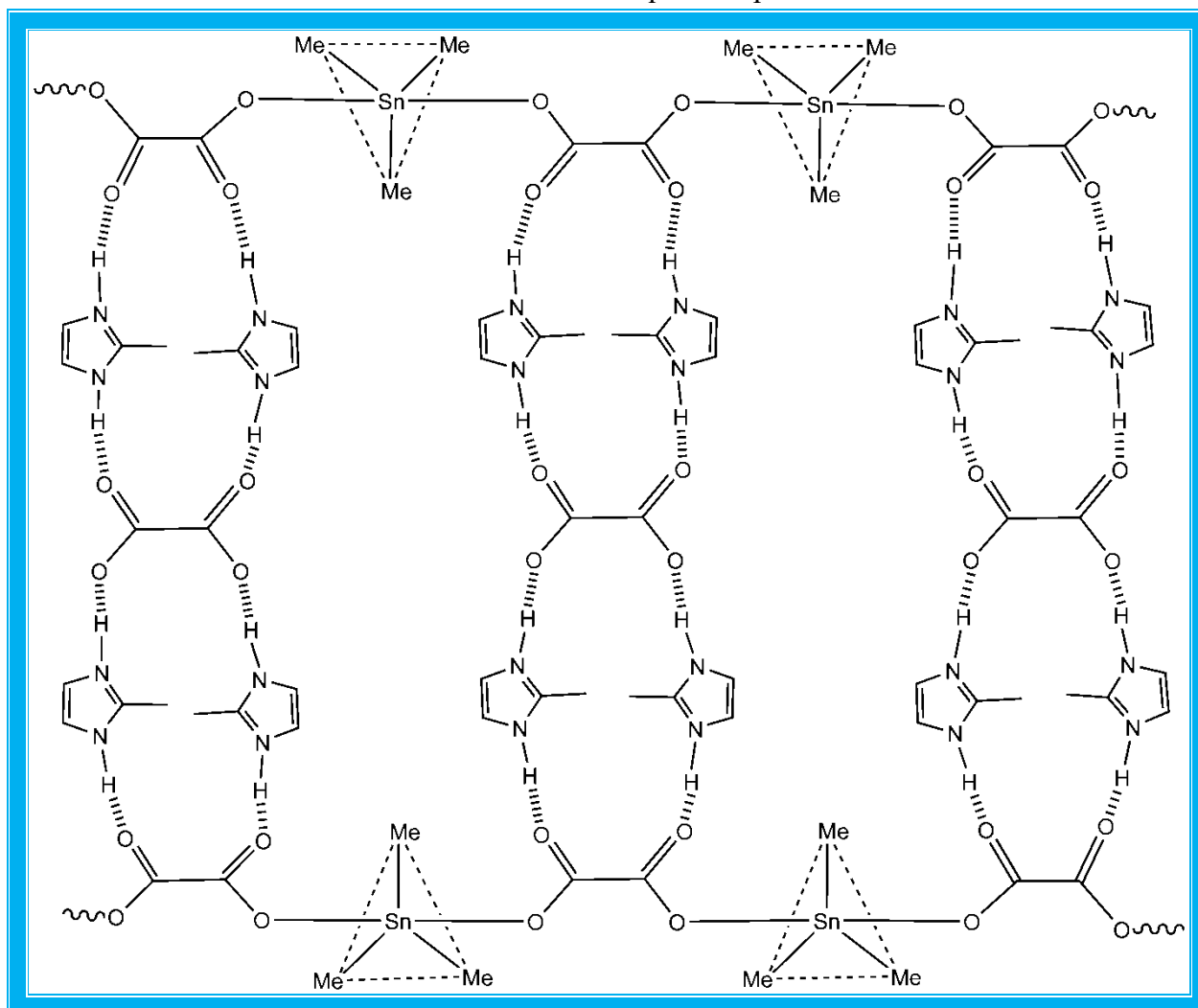


Figure 38a: Structure proposée pour le composé C_{22}

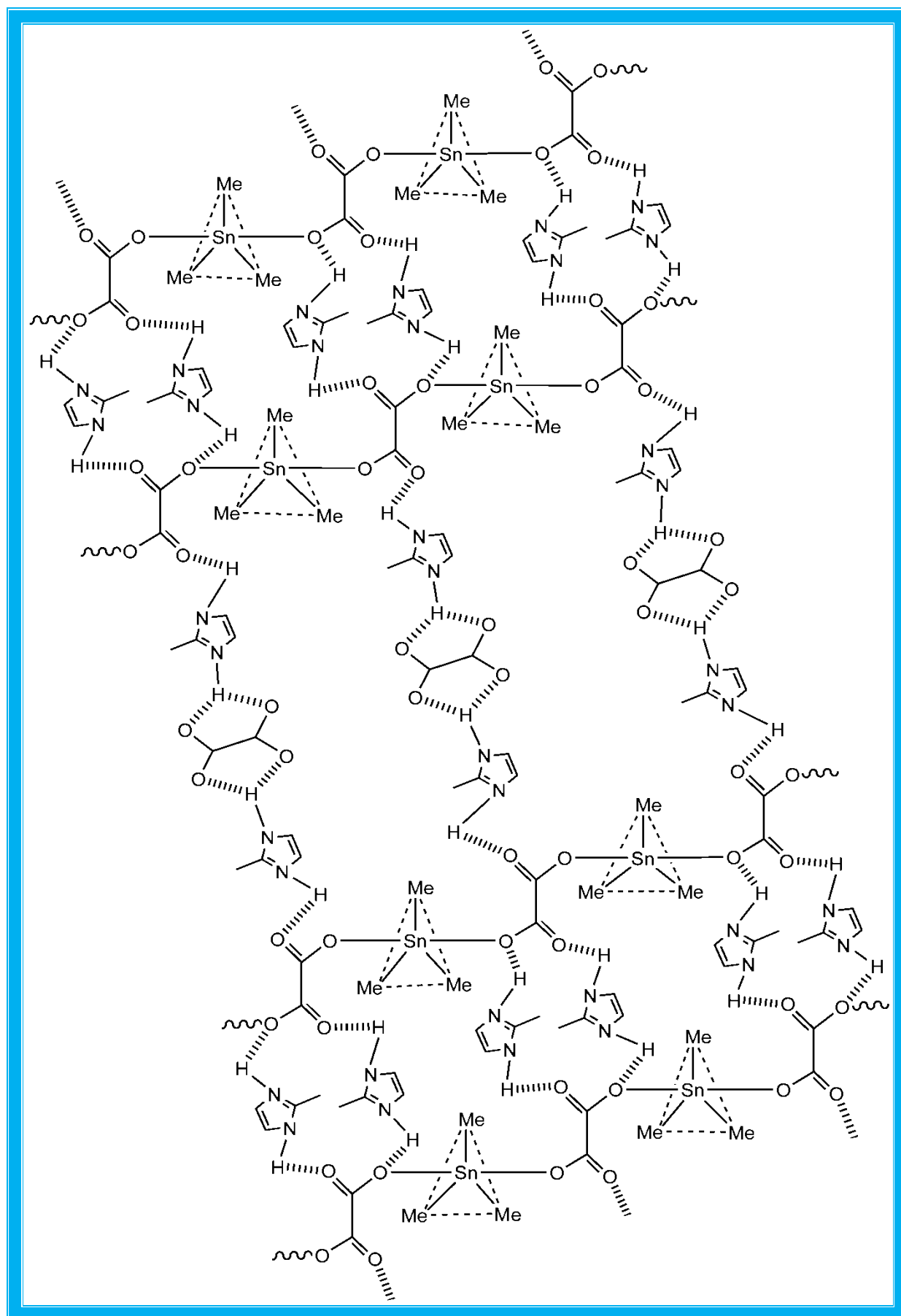


Figure 38b: Structure proposée pour le composé C_{22}

CONCLUSION

Vingt deux nouveau composés ont été synthétisés puis caractérisés par la spectroscopie infrarouge. Les complexes étudiés ont des structures discrètes ou infinies. L'étude de cette série de composés a montré que l'oxalate s'est comporté comme un ligand monodentate, bidentate pontant, monochélatant, monochélatant et bidentate ou bichélatant. Un processus inattendu de désarylation a été révélé. Des interactions supplémentaires intermoléculaires et intramoléculaires peuvent avoir lieu dans la quasi-totalité des structures proposées contenant le cation 2-mthylimidazolium, l'urée ou des molécules d'eau favorisant ainsi l'obtention d'architectures supramoléculaires.



COMPLEXES PHENYLPHOSPHONATO

IV. Complexes phénylphosphonato

INTRODUCTION

Plusieurs complexes contenant l'anion hydrogénophénylphosphonate ont déjà fait l'objet de publications dans notre laboratoire [196-200]. Les multiples études réalisées sur cet anion montre que celui-ci se comporte généralement comme un ligand monodentate et souvent impliqué dans des liaisons hydrogène de type acétique avec ses voisins. Nous avons entrepris les études des interactions entre l'hydrogénophénylphosphonate de 2-méthylimidazolium et quelques organo- et halostanniques. Quatre nouveaux composés ont été obtenus puis caractérisés par spectroscopie infrarouge.

- ✓ **D₁**: MEIHPhPO₃H.2(SnCl₃PhPO₃H.H₂O)
- ✓ **D₂**: (MEIH)PhPO₃H.SnBu₂Cl₂.3H₂O
- ✓ **D₃**: (MEIH)₂PhPO₃.3SnBu₂Cl₂.4H₂O
- ✓ **D₄**: SnBu₂Cl PhPO₃H.1/4MEIHCl

Les attributions des bandes principales des spectres infrarouges des composés **D₁**, **D₂**, **D₃** et **D₄** sont enregistrées dans le **tableau 11**.

Tableau 11: Attributions des bandes principales des spectres infrarouges

Complexes	νPO ₃	δPO ₃	δCC et δCH (Phényl)	vs(SnBu ₂)
D₁	1150(TF) 1060(TF) 980(TF)	750(m) 720(m) 695(m)		
D₂	1125(TF) 1005(TF) 968(TF)	730(F) 719(TF)	690(F)	623(trace)
D₃	1100(TF) 1007(TF) 902(m)	770(m) 729(F) 595(F)	695(F)	627(trace)
D₄	1131(TF) 1109(TF) 1070(TF) 1033(F) 995(TF) 946(TF) 918(TF) 880(F)	771(m) 750(m) 718(TF)	690(F)	631(trace)

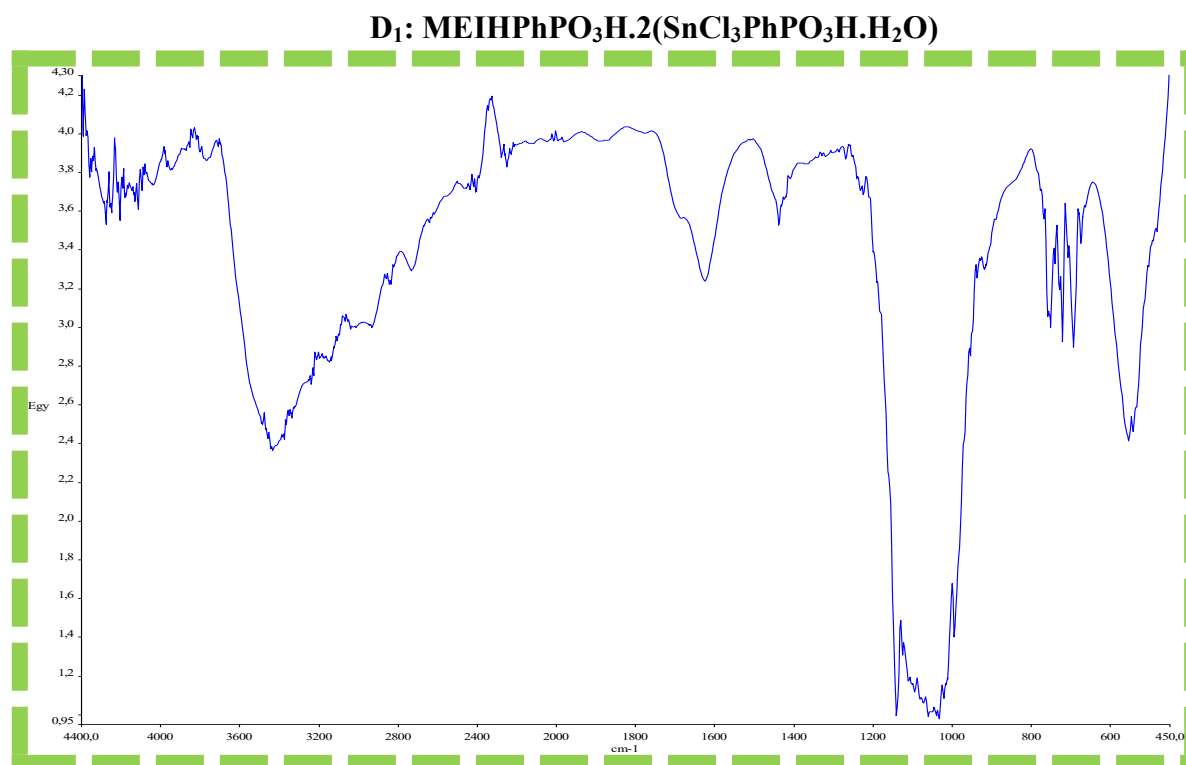


Figure 39: Spectre infrarouge du composé D₁

Le spectre infrarouge du composé **D₁** est représenté sur la **figure 39**. Ce spectre montre une bande large centrée à 3300 cm⁻¹ confirmant la présence de liaisons hydrogène impliquant le cation et l'anion par son groupement OH mais également plusieurs bandes à 1150 cm⁻¹, 1060 cm⁻¹, 980 cm⁻¹, 550 cm⁻¹ et à 560 cm⁻¹ attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'hydrogène phénylphosphonate. La structure proposée, reportée sur la **figure 39a**, est une chaîne infinie dans laquelle les motifs sont liés par les cations par le biais de liaisons hydrogène. Les motifs sont des dimères du complexe $[[\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{PhPO}_3\text{H})_2]$ dans lequel existent deux types d'anions hydrogénéphénylphosphonates: un bidentate deux monodentates conférant aux centres stanniques un environnement octaédrique; la dimérisation étant assurée via des liaisons hydrogène de type acétique impliquant les hydrogénéphénylphosphonates monodentates externes d'une part, les hydrogénéphénylphosphonates bidentates internes d'autres part. Une structure semblable à celle-ci a été reportée par Diop *et col.* [197].

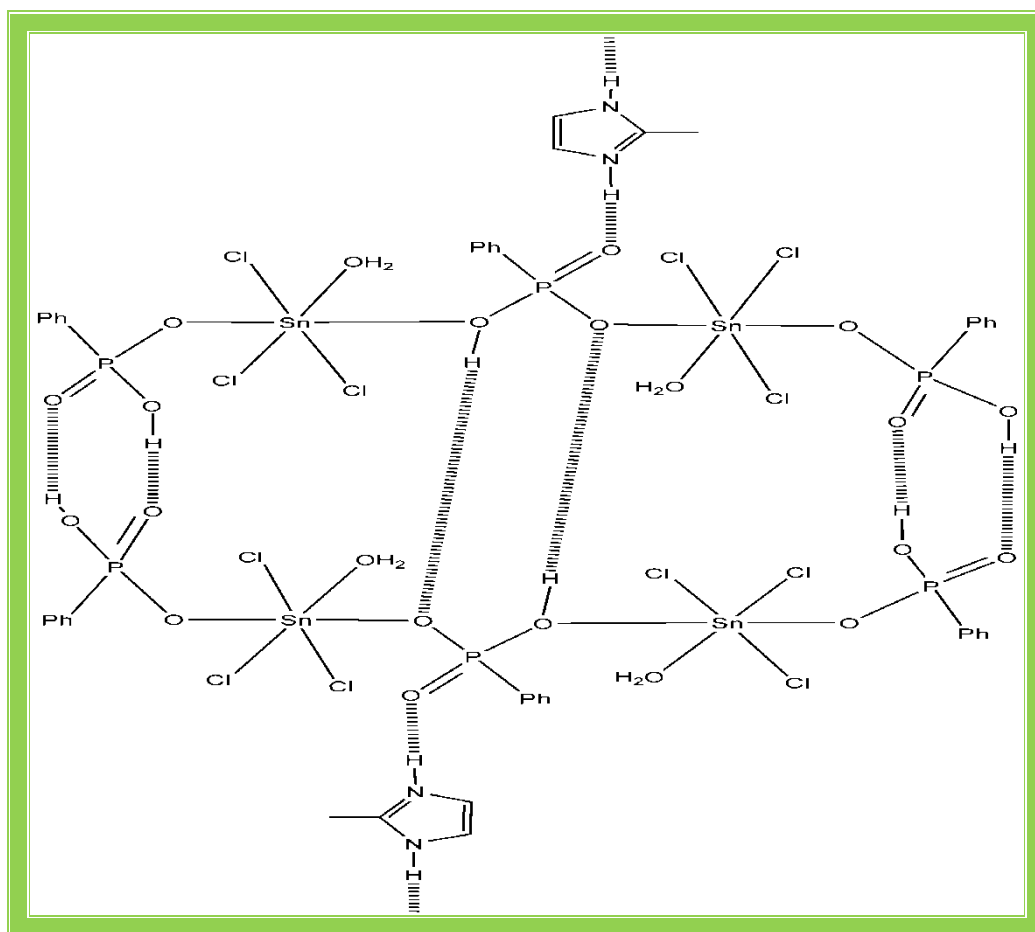


Figure 39a: Structure proposée pour le composé **D₁**

D₂: (MEIH)PhPO₃H.SnBu₂Cl₂.3H₂O

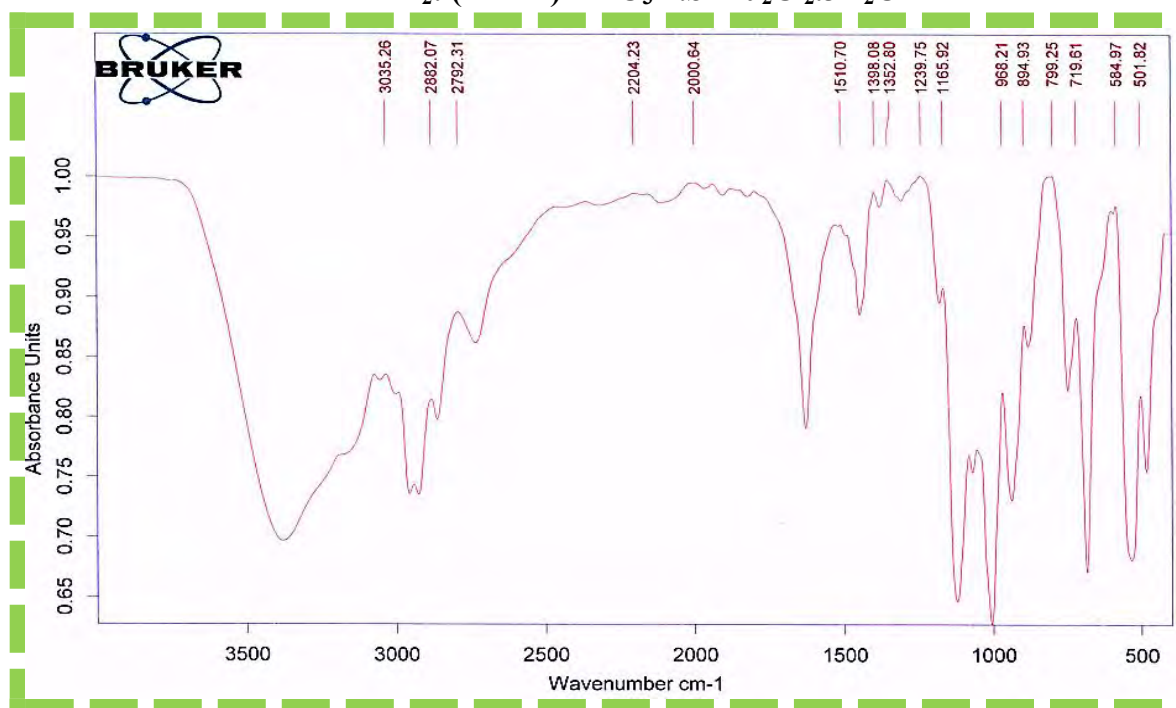


Figure 40: Spectre infrarouge du composé **D₂**

Le spectre infrarouge du composé **D₂** est représenté sur la **figure 40**. La bande large centrée à 3250 cm⁻¹. Montre la présence de liaison hydrogène, donc la présence du cation et de l'hydrogénophénylphosphonate. Sur ce spectre on peut également noter plusieurs bandes à 1125 cm⁻¹, 1005 cm⁻¹, 968 cm⁻¹, 730 cm⁻¹ et à 719 cm⁻¹ attribuables aux vibrations de valence et de déformation de l'hydrogénophénylphosphonate. La présence de vs SnBu₂ attendue vers 617 cm⁻¹ sous forme d'épaulement très faible indique un résidu SnBu₂ non coudé. Sur la base de ces données infrarouge nous proposons une structure infinie avec des interconnexions de type acétique entre les monomères constituées de deux molécules SnBu₂Cl₂PhPO₃(H₂O) connectées par l'intermédiaire du cation via des liaisons hydrogène N-H...O et N-H...Cl; l'anion hydrogénophénylphosphonate étant monodentate, l'environnement autour des atomes d'étain octaédrique (**figure 40a**), les molécules d'eau restantes sont considérées comme des molécules de réseau mais elles peuvent s'impliquer dans des liaisons hydrogène conduisant à une architecture supramoléculaire.

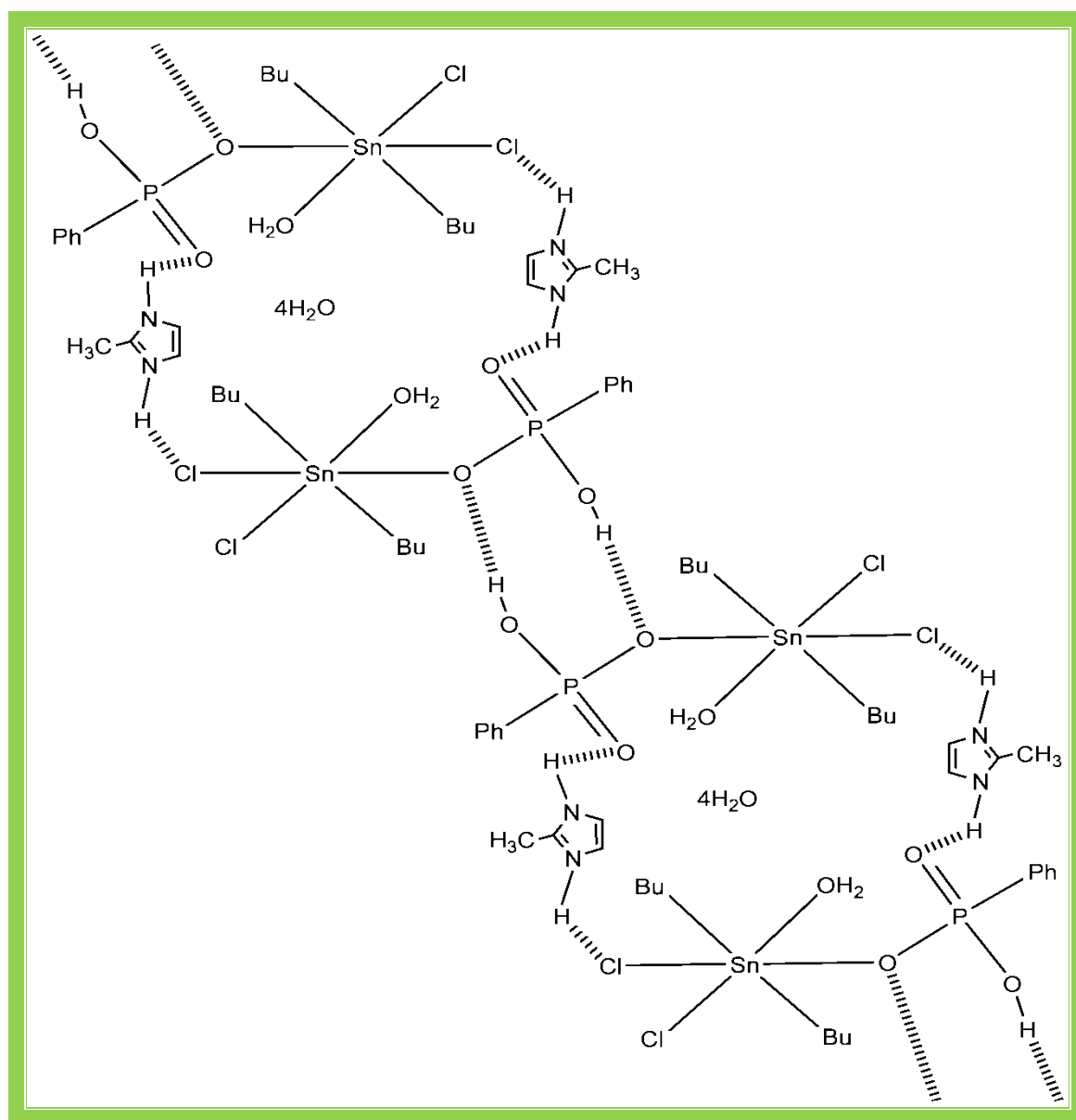


Figure 40a: Structure proposée pour le composé **D₂**

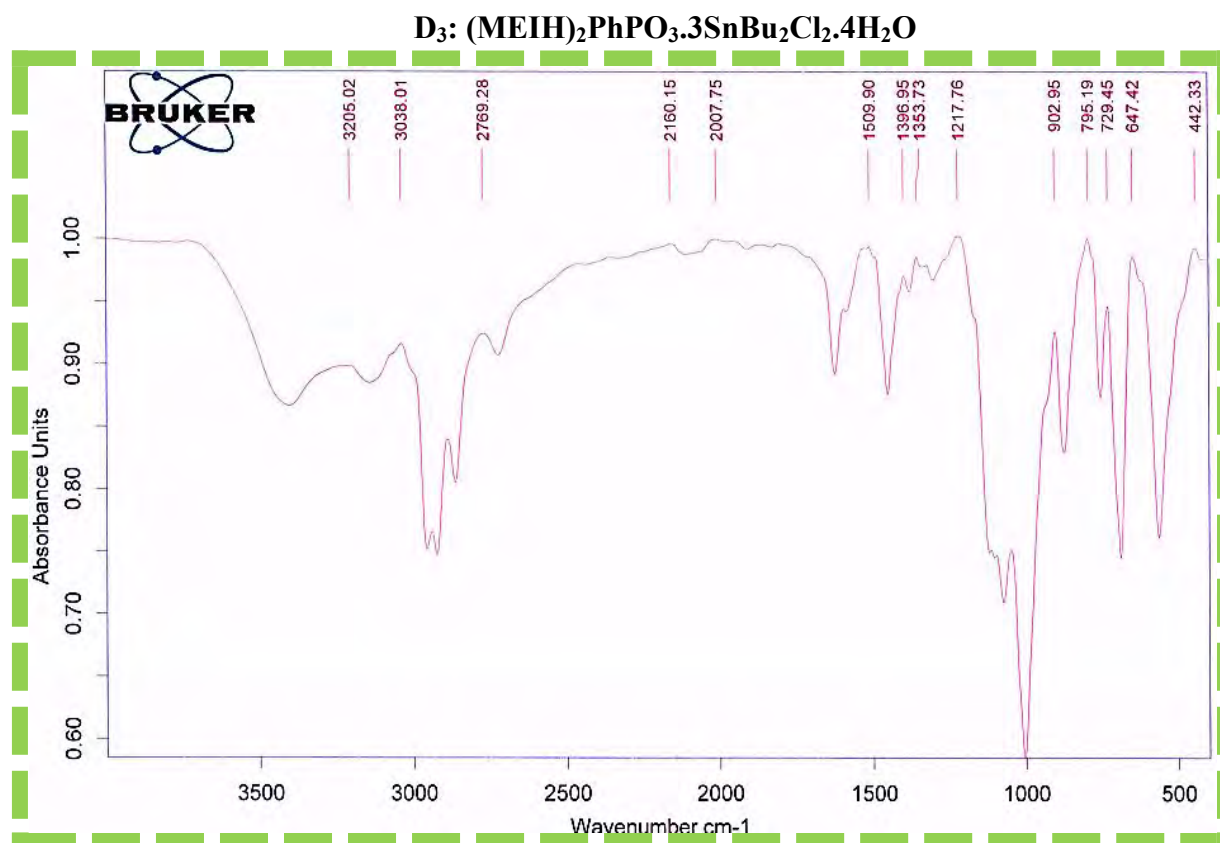


Figure 41: Spectre infrarouge du composé D₃

Le spectre infrarouge du composé **D₃** est représenté sur la **figure 41**. La bande large centrée à 3205 cm⁻¹ indique la présence de liaisons hydrogène. Les nombreuses bandes notées à 1100 cm⁻¹, 1007 cm⁻¹, 902 cm⁻¹, 770 cm⁻¹, 729 cm⁻¹ et à 595 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de valences et de déformation de l'anion phénylphosphonate. Aussi faut-il ajouter que la présence de *vs* SnBu₂ sous forme d'épaulement très faible est en accord avec un résidu SnBu₂ non coudé. Ces données nous permettent de proposer:

- ✓ Une structure à deux composantes métalliques (**figure 41a**) connectées entres elles par le biais des cations via des liaisons hydrogènes. La première composante est constituée d'un oxoanion phenylphosphonate bidentate pontant deux molécules SnBu₂Cl₂ coordonnées chacune par une molécule d'eau, la seconde composante constituant une molécule SnBu₂Cl₂ liée à deux molécules d'eau; ce qui conduit à un environnement octaédrique autour de l'étain.
- ✓ Une deuxième structure discrète (**figure 41b**) avec un anion phénylphosphonate tridentate coordonnant trois molécules SnBu₂Cl₂(H₂O), la molécule d'eau restante ainsi que les cations interagissent avec cette entité trinucéaire à travers des liaisons hydrogène.

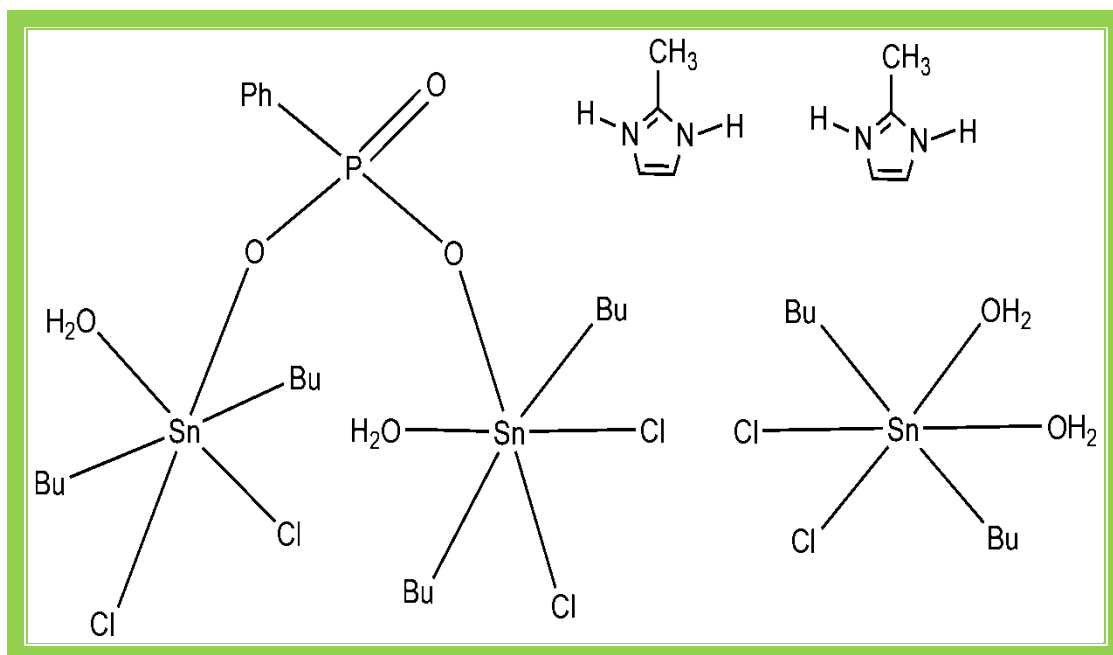


Figure 41a: Structure proposée pour le composé D_3

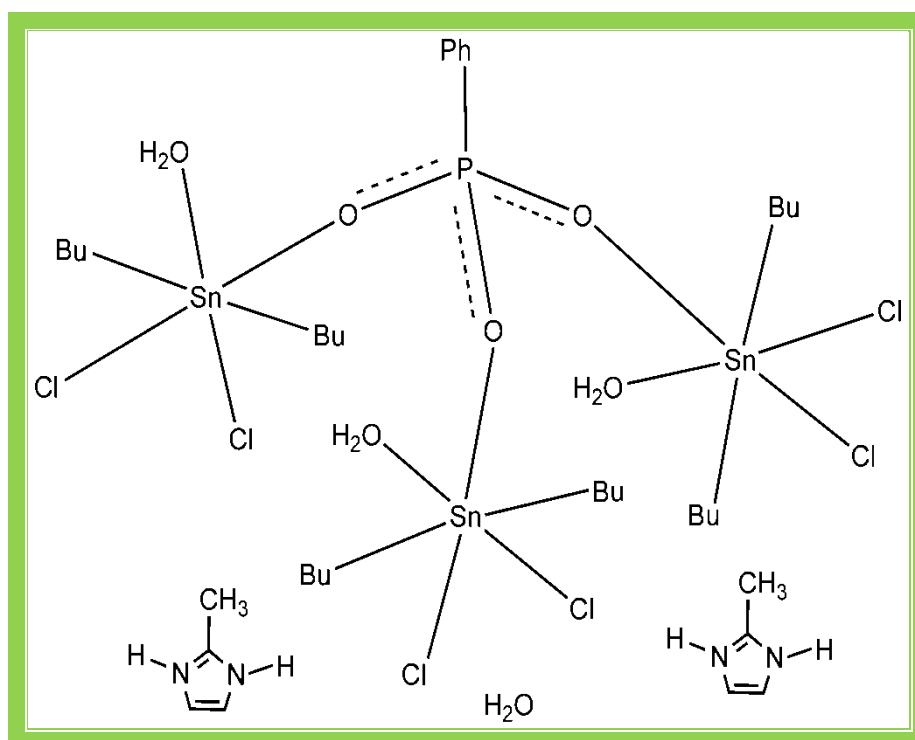


Figure 41b: Structure proposée pour le composé D_3

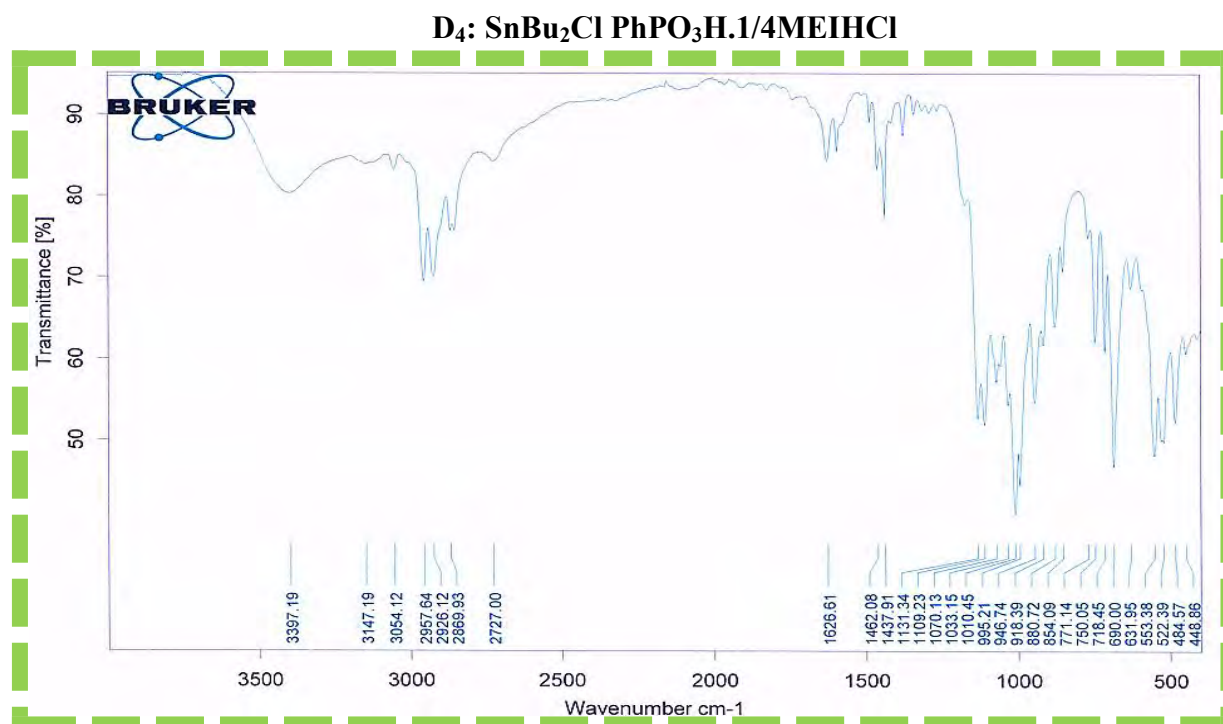


Figure 42: Spectre infrarouge du composé D₄

Le spectre infrarouge du composé **D₄** est représenté sur la **figure 42**. La bande large centrée à 3397 cm⁻¹ reflète la présence de liaisons hydrogène. Ce spectre permet également de noter plusieurs bandes à 1131 cm⁻¹, 1109 cm⁻¹, 1070 cm⁻¹, 1033 cm⁻¹, 995 cm⁻¹, 946 cm⁻¹, 918 cm⁻¹, 880 cm⁻¹, 771 cm⁻¹, 750 cm⁻¹ et à 718 cm⁻¹ attribuables aux vibrations de valence et de déformation de l'hydrogénophénylphosphonate. La présence de $\nu_s(\text{SnBu}_2)$ sous forme de trace dans le spectre infrarouge indique que le résidu SnBu_2 n'est pas coudé. Ces données nous ont permis de proposer deux structures:

- ✓ Une structure dimère avec des anions hydrogénophénylphosphonates monodentates coordonnant les cations métalliques SnBu_2Cl^+ , l'environnement autour du centre stannique étant tétraédrique, la dimérisation étant assurée par des liaisons hydrogène de type acétique impliquant les hydrogénophénylphosphonates (**figure 42a**).
- ✓ Une structure infinie avec des hydrogénophénylphosphonates monochélatant et monodentate, l'environnement autour des atomes d'étain étant octaédrique (**figure 42b**).

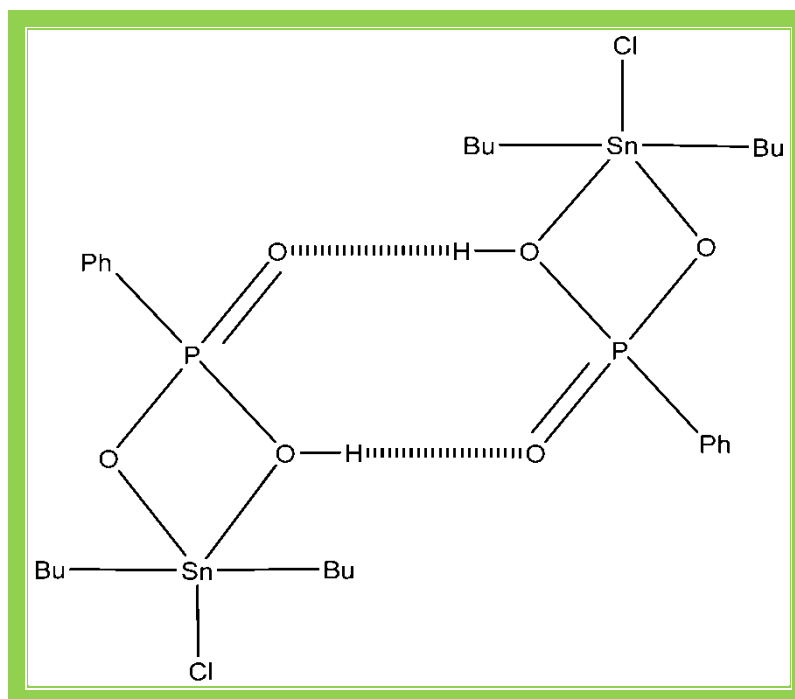


Figure 42a: Structure proposée pour le composé D_4

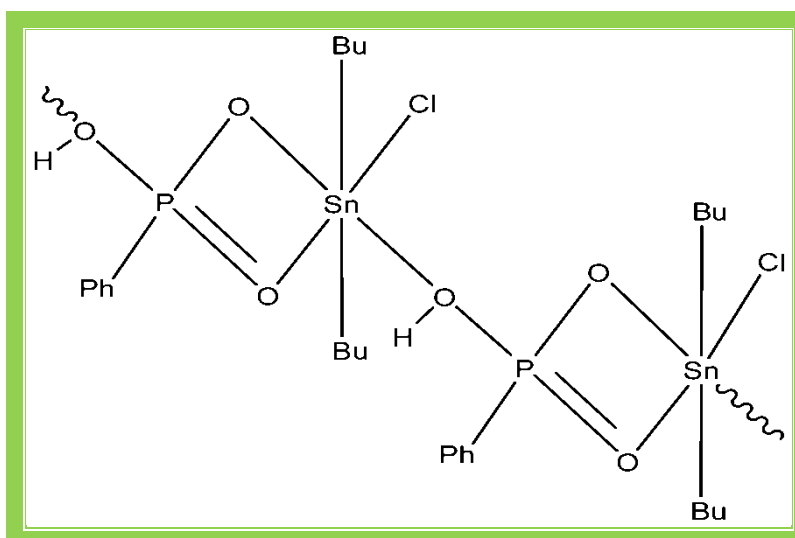


Figure 42b: Structure proposée pour le composé D_4

CONCLUSION

Quatre nouveaux composés ont été synthétisés puis caractérisés par la spectroscopie infrarouge. Les complexes étudiés ont des structures discrètes ou infinies. L'étude de ces quatre composés a montré que l'anion hydrogénophénylphosphonate se comporte comme un ligand monodentate ou bidentate alors que le phénylphosphonate se comporte tel un ligand bidentate, tridentate ou monochélatant et monodentate vis-à-vis des métaux. Un processus d'oxydation de l'étain (II) en étain (IV) a été noté. Des interactions supplémentaires intermoléculaires et intramoléculaires peuvent avoir lieu menant à l'obtention d'architectures supramoléculaires.

AUTRES COMPLEXES

V. Autres complexes

INTRODUCTION

Le 2-méthylimidazole a fait l'objet d'études variées dans lesquelles celui-ci est utilisé en tant que ligand N-donneur. La large gamme de composés organométalliques trouvés dans les travaux, portant sur le 2-méthylimidazole, reportés dans la littérature [201-208] a montré que le 2-méthylimidazole se comporte vis-à-vis des métaux tel un ligand monodentate N-donneur. Quelques rares composés contenant la base S,S-Diméthyl cyanoiminodithiocarbamate ont été par contre étudiés [214, 222]. Aussi faut-il ajouter que quelques variétés de composés contenant l'argent ont été reportés dans la littérature [223-231] ainsi que très peu de composés organostanniques iodés [232-235]. Nous avons entrepris les études des interactions entre le 2-méthylimidazole vis-à-vis du chlorure de triphénylétain, le bromure de cuivre (II) et le SnBu_2Cl_2 , le malonate d'imidazolium et le nitrate d'argent mais également celles entre le S,S-Diméthyl cyaniminodithiocarbamate et les métaux transitionnels ou non transitionnels. Nous avons pu obtenir globalement 10 nouveaux composés dont les neuf sont caractérisés par spectroscopie infrarouge et un par spectroscopies infrarouge, RMN ^1H , RMN ^{13}C et RMN ^{119}Sn .

- ✓ **E₁: $\text{SnPh}_3\text{Cl} \cdot \text{MEI}$**
- ✓ **E₂: $\text{MEI} \cdot 3\text{SnBu}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**
- ✓ **E₃: $\text{CuBr}_2(\text{MEI})_4$**
- ✓ **E₄: $\text{SnPh}_3\text{Cl} \cdot [(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CNCN}]$**
- ✓ **E₅: $\text{ZnCl}_2[(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CNCN}]_2$**
- ✓ **E₆: $\text{Ag}_3(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}) \cdot 1/5\text{Ag}(\text{NO}_3)_2\text{MEIH}$**
- ✓ **E₇: $(\text{MEIH})_2 \cdot \text{SnCl}_6$**
- ✓ **E₈: $2\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot \text{MEI}$**
- ✓ **E₉: $\text{SnI}(\text{OH})_3 \cdot 2[\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{SCH}_3] \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$**
- ✓ **E₁₀: $\text{SnI}_2(\text{OH})_2 \cdot [\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{SCH}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

E₁: SnPh₃Cl.MEI

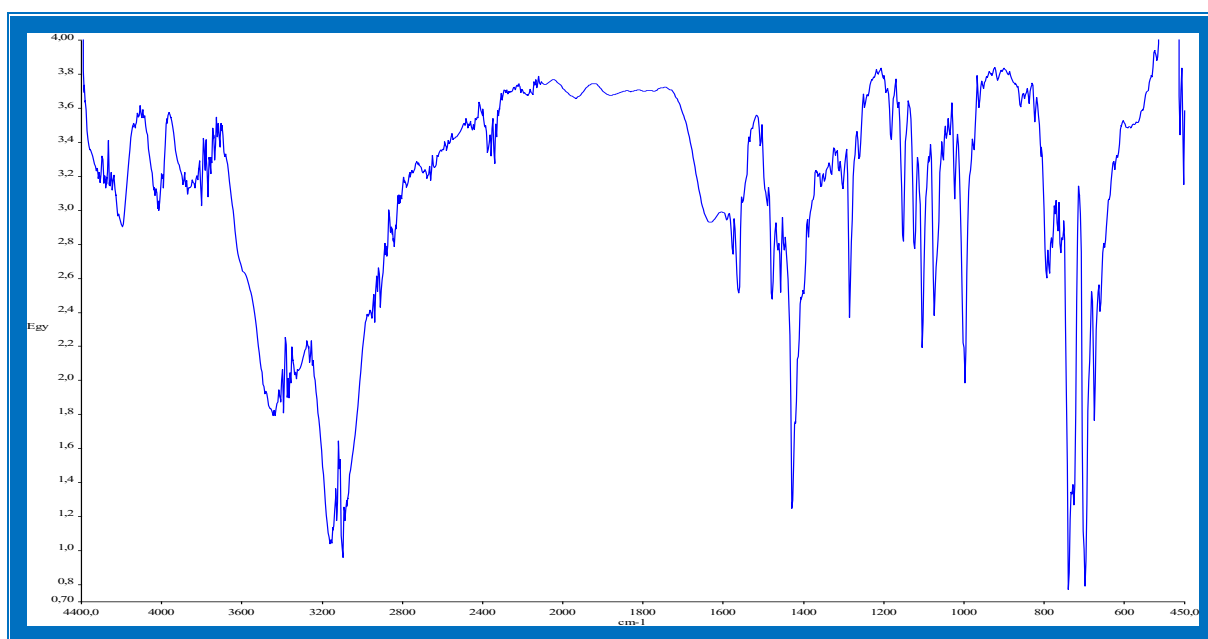


Figure 43: *Spectre infrarouge du composé E₁*

Le spectre infrarouge du composé **E₁** est représenté sur la **figure 43** qui révèle des bandes à 3400 cm⁻¹, 3200 cm⁻¹ et à 3000 cm⁻¹ correspondant aux vibrations de valence N-H du 2-méthylimidazole. Ce spectre montre aussi plusieurs bandes à 1591cm⁻¹, 1483 cm⁻¹ et à 1310 cm⁻¹ attribuées aux vibrations de déformation N-H du 2-méthylimidazole. Sur la base de ces données nous proposons:

- ✓ Une structure discrète (**figure 43a**) avec une molécule de 2-méthylimidazole se comportant comme un ligand N-donneur coordonnant l'entité SnPh₃Cl, l'environnement étant bipyramidal trigonal autour de l'étain.
- ✓ Une chaîne infinie (**figure 43b**) avec des motifs (le monomère précédant) connectés à travers des liaisons hydrogène N-H...Cl.

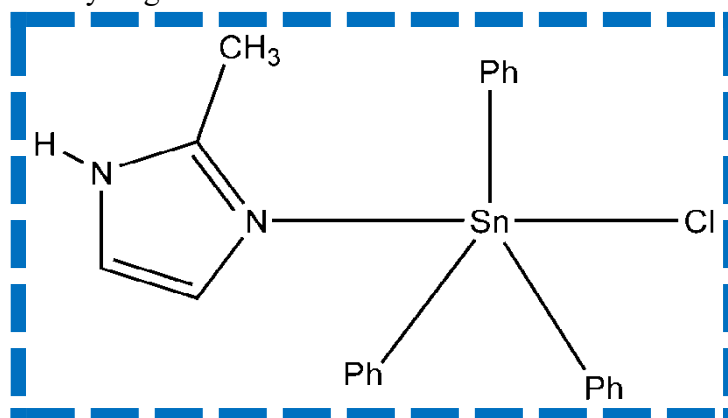


Figure 43a: *Structure proposée pour le composé E₁*

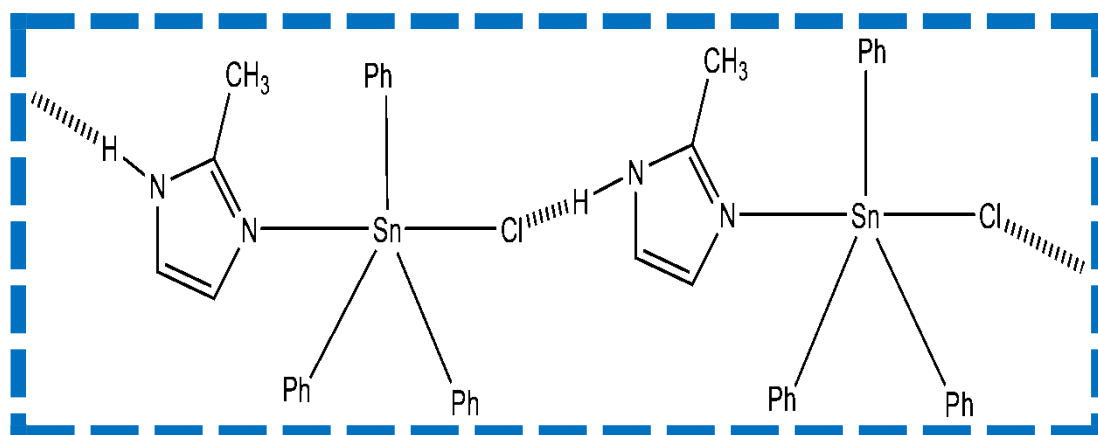


Figure 43b: Structure proposée pour le composé E_1

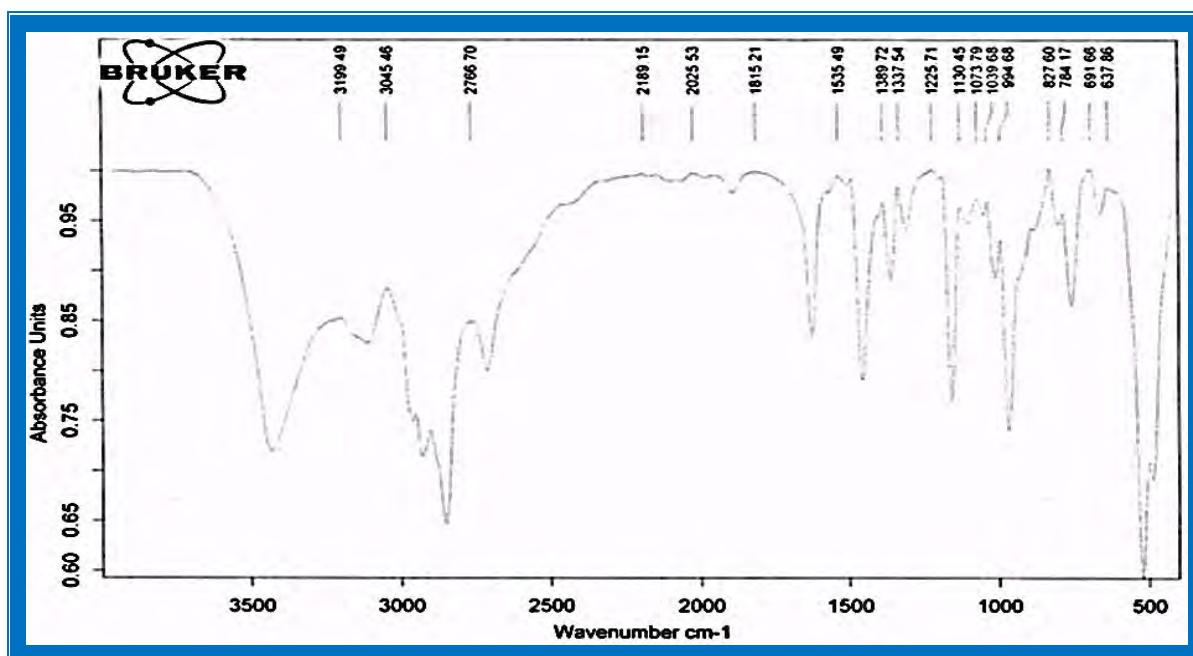


Figure 44: Spectre infrarouge du composé E_2

Le spectre infrarouge du composé E_2 est représenté sur la **figure 44** qui révèle une bande large centrée à 3000 cm^{-1} indiquant la présence de liaisons hydrogène. Sur ce spectre nous pouvons également noter des bandes à 1600 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} et à 1340 cm^{-1} attribuables aux vibrations de déformation N-H. En l'absence d'autres données spectroscopiques, nous proposons une structure à deux composantes métalliques (**figure 44a**):

La première composante est binucléaire, un dimère de $\text{Sn(tBu)}_2\text{Cl(H}_2\text{O)}$, la dimérisation étant assurée par des ponts Cl, l'environnement autour de l'étain étant octaédrique. La deuxième composante est une molécule $\text{Sn(tBu)}_2\text{Cl}_2$ coordonnée par une molécule d'eau et par une molécule 2-méthylimidazole, la sphère de coordination autour de l'atome d'étain étant octaédrique. Les deux composantes peuvent interagir via des liaisons hydrogène ce qui pourrait conduire à une architecture supramoléculaire.

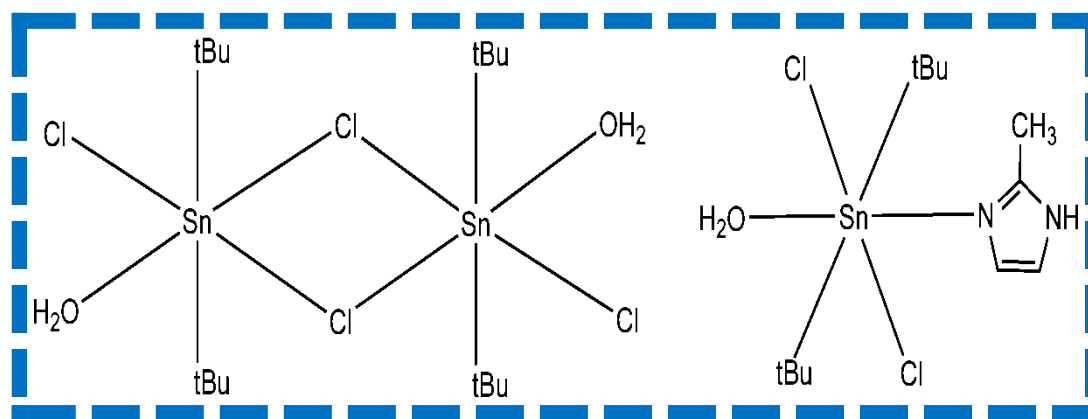


Figure 44a: Structure proposée pour le composé E_2

E_3 : $\text{CuBr}_2(\text{MEI})_4$

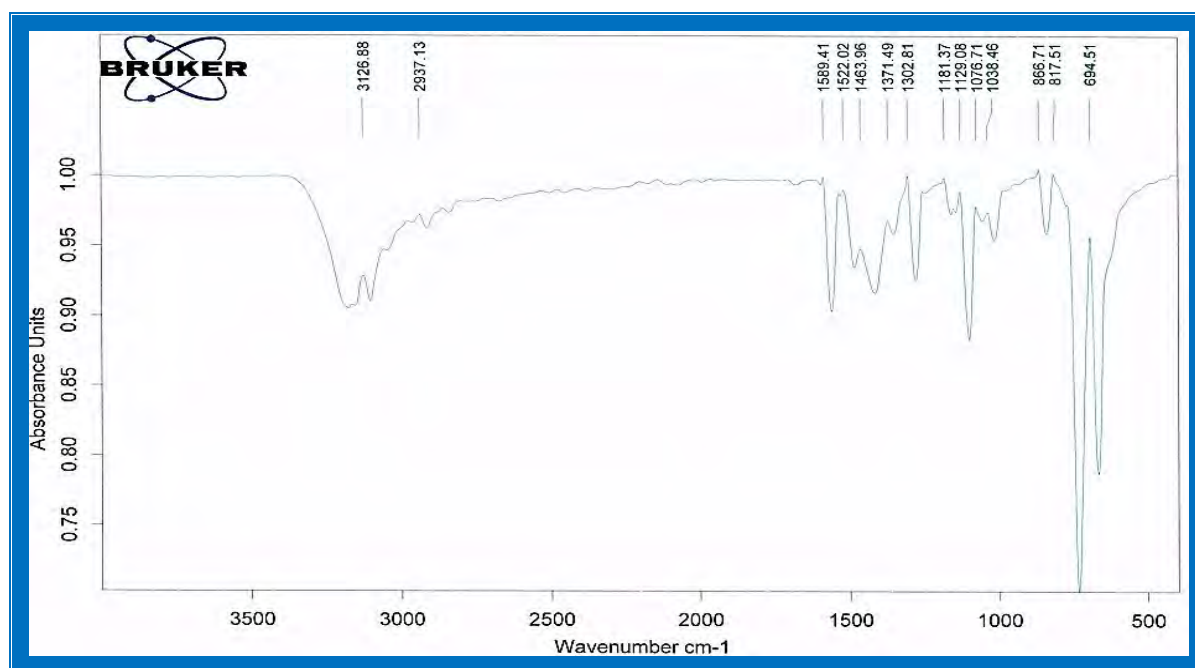


Figure 45: Spectre infrarouge du composé E_3

Le spectre infrarouge du composé E_3 est représenté sur la **figure 45** montre une bande large centrée à 3126 correspondant aux vibrations de valence des N-H du 2-méthylimidazole. Plusieurs autres bandes attribuées aux vibrations de déformation des N-H sont aussi relevées à 1570 cm^{-1} , 1468 cm^{-1} et à 1390 cm^{-1} . Ces données nous ont permis de proposer une stucture discrète constituée d'un CuBr_2 coordonné par quatre molécules 2-méthylimidazole; ce qui entraine autour du cuivre un environnement octaédrique (**figure 45a**).

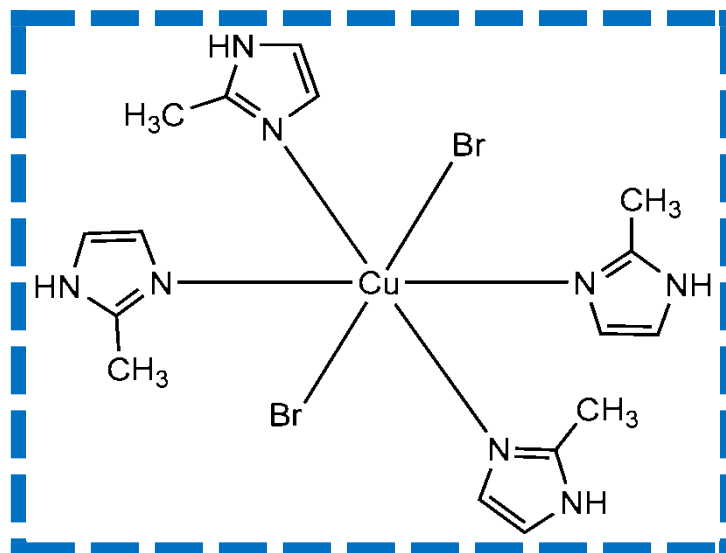


Figure 45a: Structure proposée pour le composé E_3

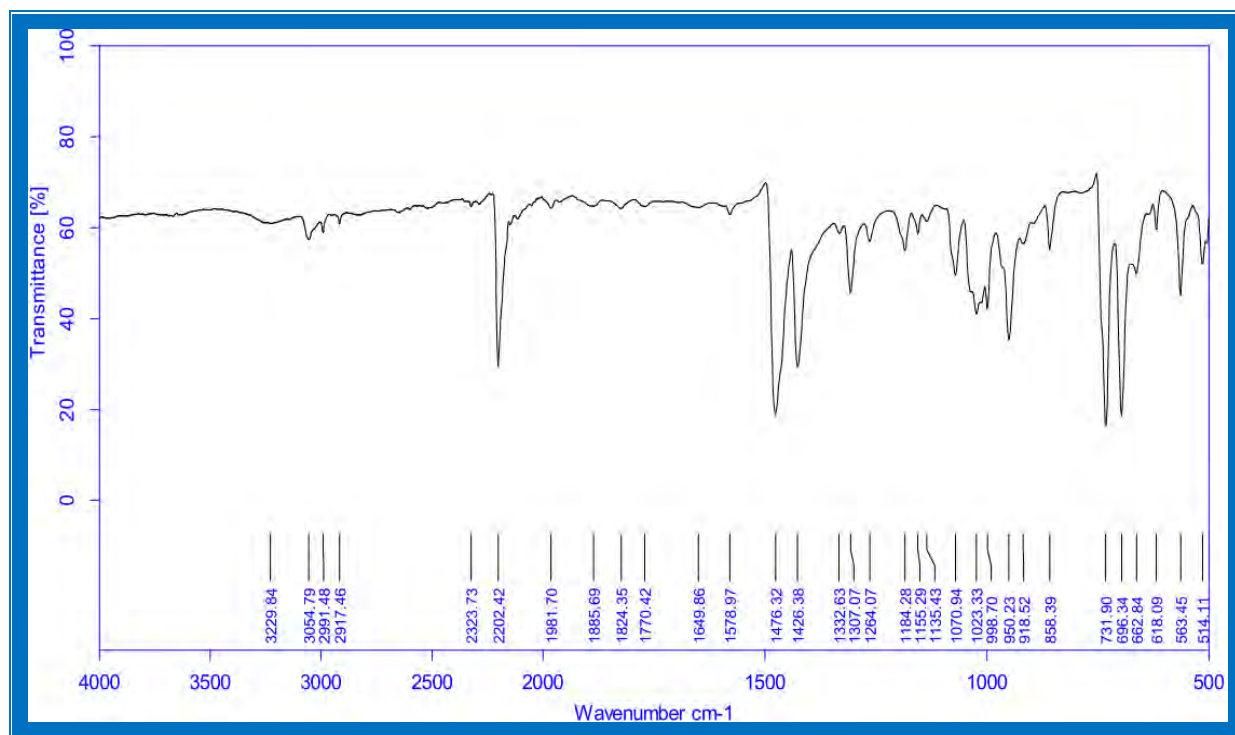


Figure 46: Spectre infrarouge du composé E_4

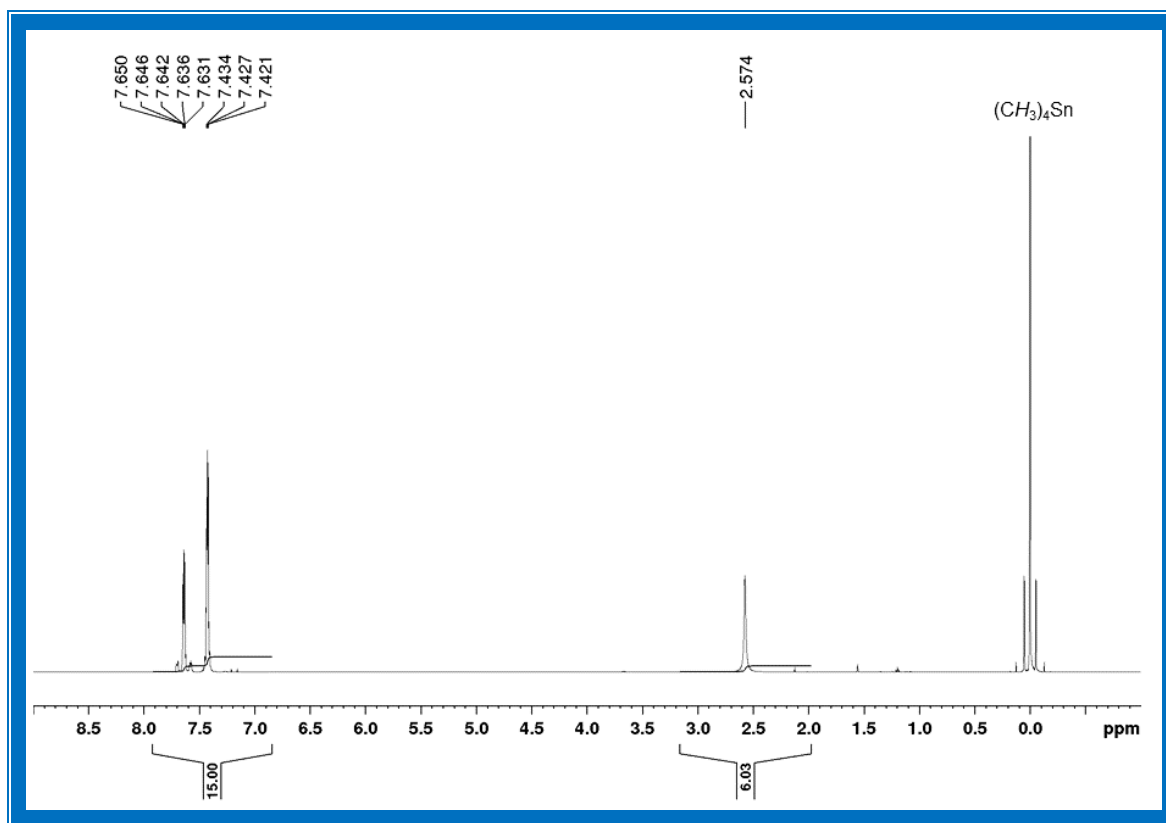


Figure 46a: Spectre RMN ¹H du composé **E₄**

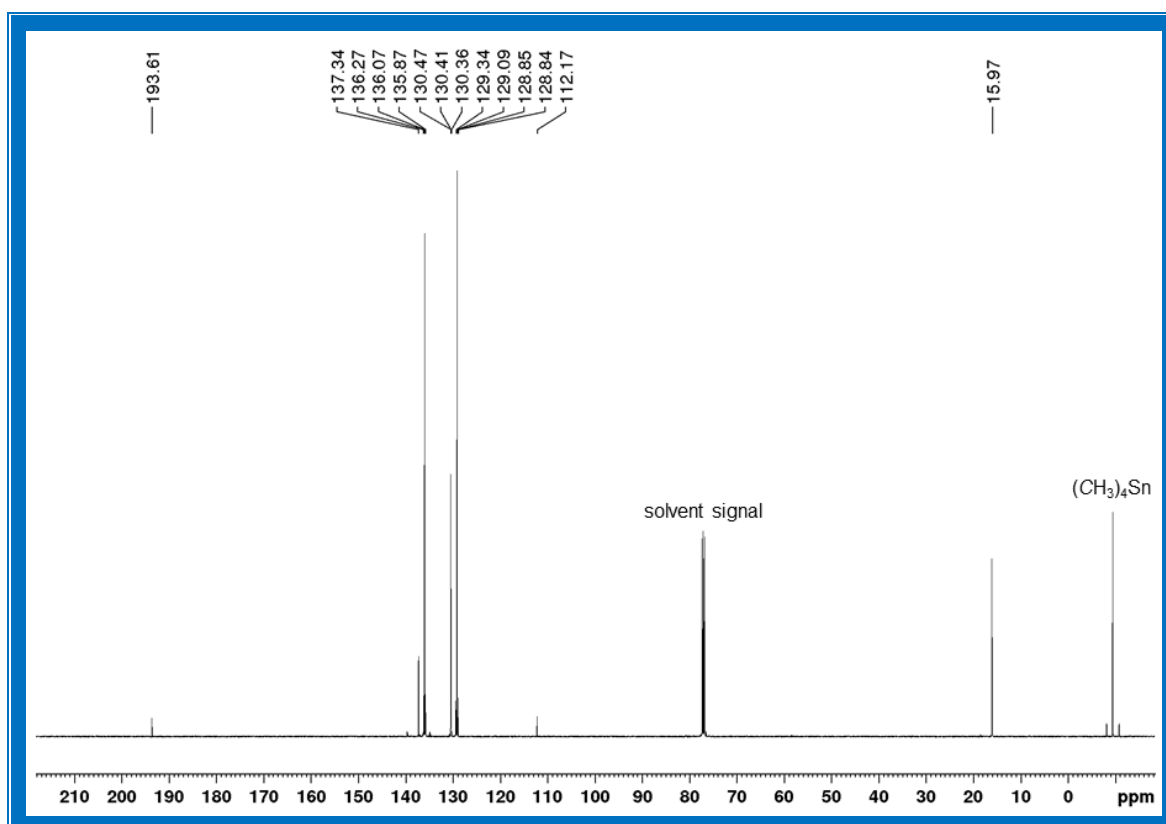


Figure 46b: Spectre RMN ¹³C du composé **E₄**

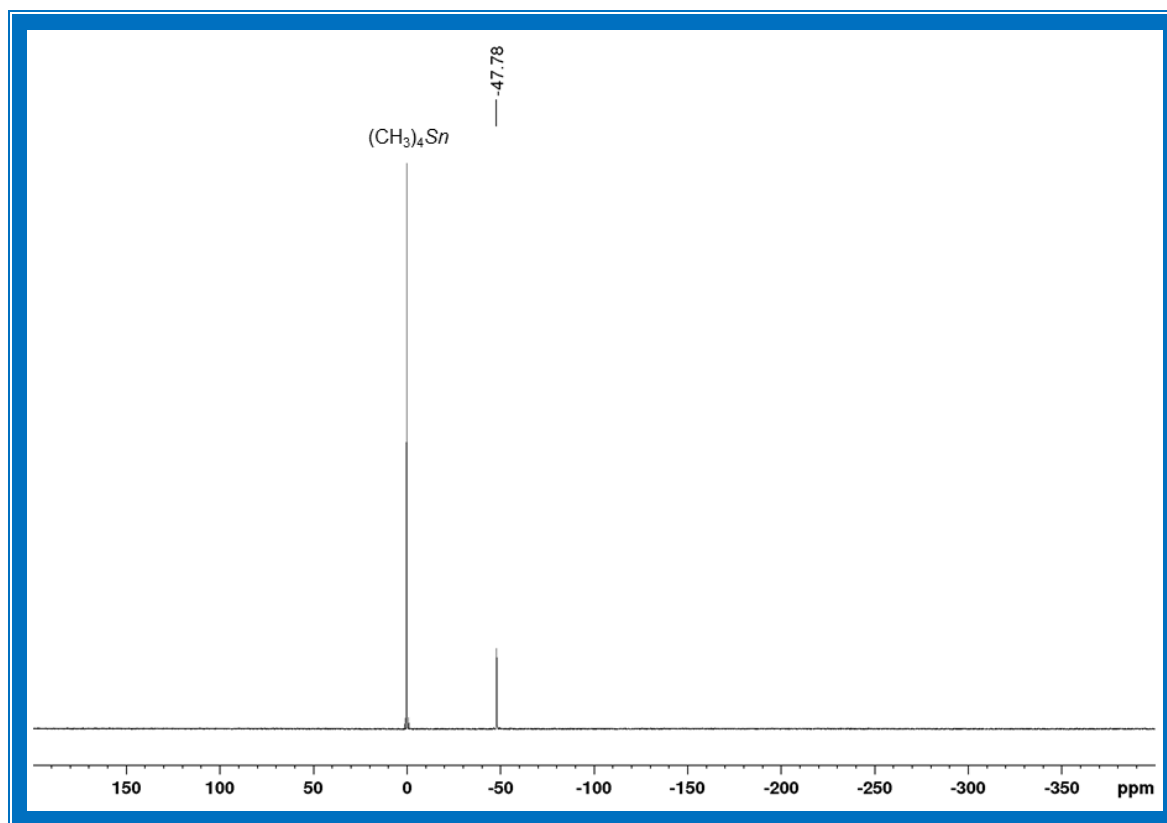


Figure 46c: Spectre RMN ^{119}Sn du composé **E₄**

Les spectres infrarouge, RMN ^1H , RMN ^{13}C et RMN ^{119}Sn du composé **E₄** sont respectivement représentés sur les **figures 46, 46a, 46b** et **46c**. Sur le spectre infrarouge est présente une bande fine intense à 2202 cm^{-1} attribuée à la vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ du groupe nitrile présent dans le diméthyl *N*-cyanodithioiminocarbonate; ce qui confirme sa présence. Aussi faut-il ajouter la présence d'un doublet intense à 731 et 696 cm^{-1} attribué aux vibrations de déformation $\delta(\text{C-H})$ et $\delta(\text{C}=\text{C})$ impliquant les groupes phényles.

Le spectre RMN ^1H présente un multiplet à $2,57\text{ ppm}$ attribué aux protons CH_3S (**6H**) et deux autres multiplets allant de $7,42\text{ ppm}$ à $7,65\text{ ppm}$ attribués aux protons CH (**15H**) des groupes phényles.

Sur le spectre RMN ^{13}C nous pouvons remarquer un pic à $16,0\text{ ppm}$ attribuable aux $\text{CH}_3\text{-S}$, un pic à $112,2\text{ ppm}$ attribuable aux $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{}$, des pics à $129,1\text{ ppm}$, $130,4\text{ ppm}$, $136,1\text{ ppm}$ et à $137,3\text{ ppm}$ attribuables aux Carbones des groupes phényles et enfin un pic à $193,6\text{ ppm}$ attribuable aux $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{N}-$.

Le spectre RMN ^{119}Sn en solution dans le CDCl_3 montre par contre un seul pic à $-47,8\text{ ppm}$ en accord avec un SnPh_3Cl libre. Repris dans du toluène- d_8 , le spectre RMN ^{119}Sn , n'a fournit qu'un seul pic à $-50,9\text{ ppm}$. Ces résultats obtenus indiquent que le ligand diméthyl *N*-cyano dithioimino carbonate s'est décroché en solution.

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons une structure discrète avec un résidu SnPh_3 trans coordonné par un atome de chlore et une molécule diméthyl *N*-cyano

dithioiminocarbonate, l'environnement autour du centre stannique étant bipyramidal trigonal (figure 46d).

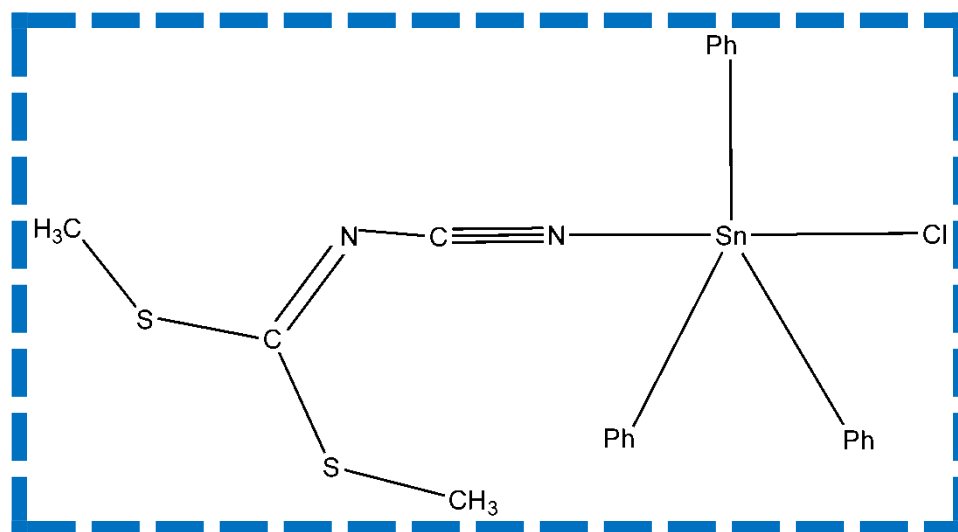


Figure 46d: Structure proposée pour le composé E_4

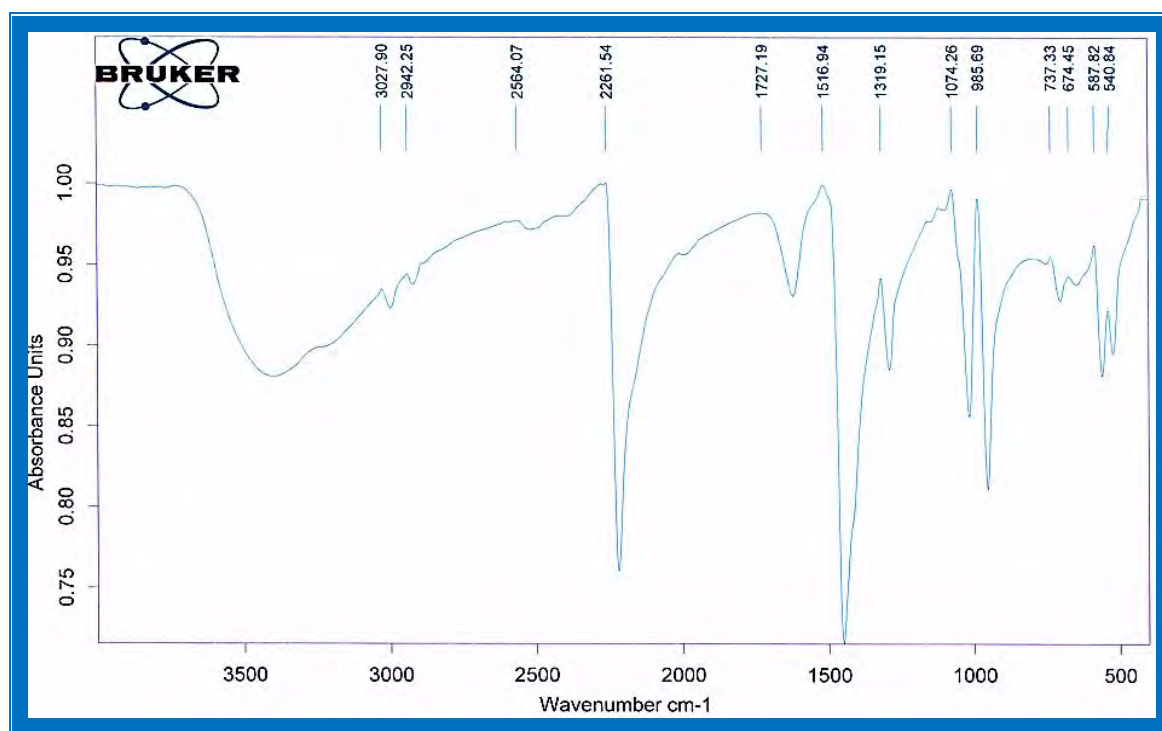


Figure 47: Spectre infrarouge du composé E_5

La spécificité du spectre infrarouge du composé E_5 représenté sur la **figure 47** est la bande fine intense révélée à 2240 cm^{-1} correspondant aux vibrations $\nu(CN)$ du groupe nitrile. Ceci est la confirmation que le ligand diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate est bien présent dans

le composé. Nous avons, sur cette base, proposer une structure discrète avec des molécules diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate N-donneurs coordonnant l'atome de zinc dans une sphère de coordination tétraédrique complétée par deux atomes de chlore (figure 47a).

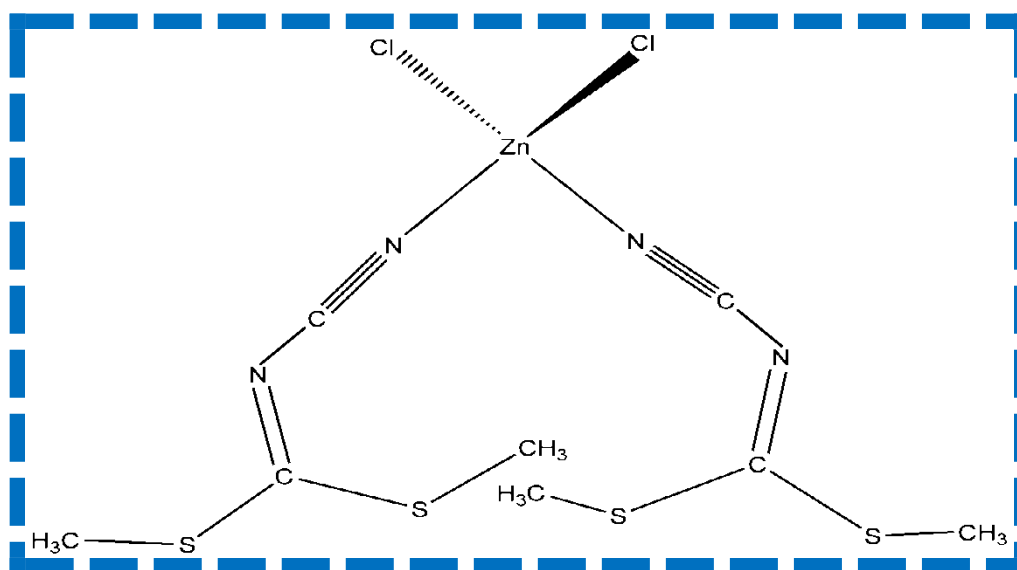


Figure 47a: Structure proposée pour le composé E_5

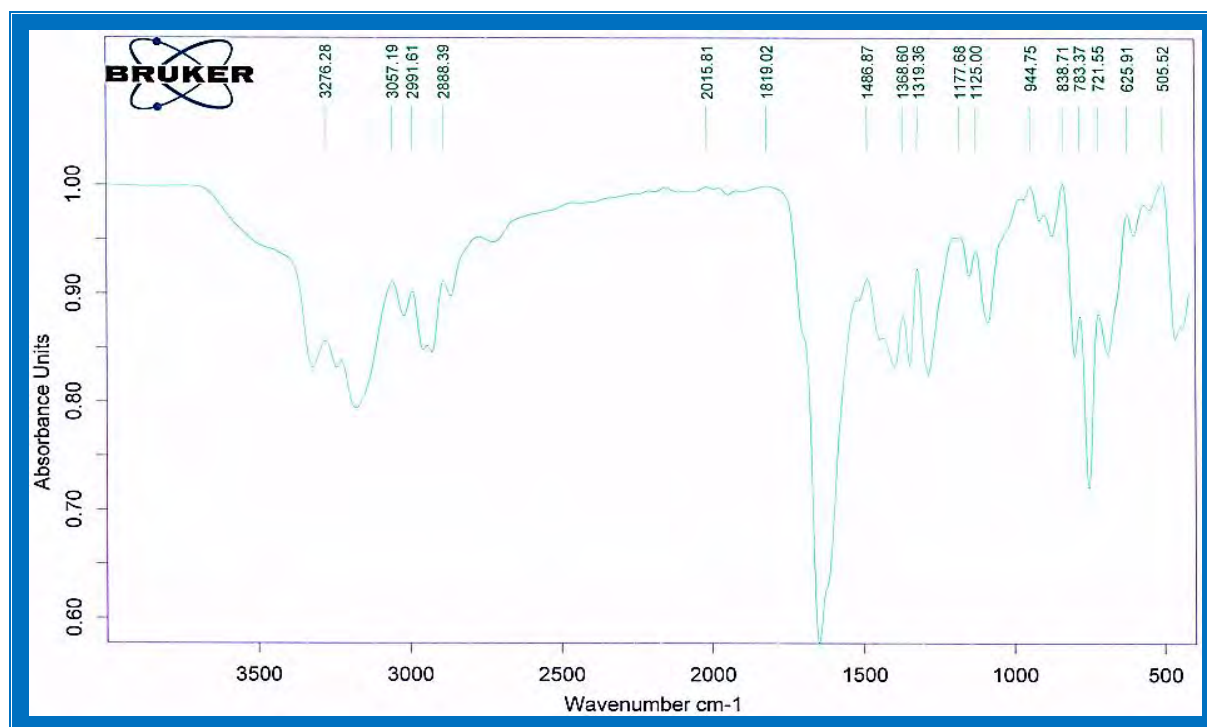


Figure 48: Spectre infrarouge du composé E_6

Le spectre infrarouge du composé E_6 est représenté sur la **figure 48** qui révèle une bande large centrée à 3200 cm^{-1} attestant la présence de liaisons hydrogène. Les multiples bandes à 1670 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} et à 1280 cm^{-1} notées sur le spectre infrarouge de

ce composé sont attribuées aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique de l'oxoanion. Sur la base de ces données infrarouge nous proposons:

- ✓ Une structure dimère (**figure 48a**), la dimérisation étant assurée par des liaisons hydrogène de type acétique, constituée de deux types d'oxoanion: un malonate bichélatant et bidentate et un hydrogénomalonate bidentate.
- ✓ Une structure en couche infinie (**figure 48b**) constituée de chaînes infinies connectées par des liaisons hydrogène O-H...O, les oxoanions malonate et hydrogénomalonate étant monochélatant et bidentate.
- ✓ Une troisième structure tridimensionnelle (**figure 48c**) dans laquelle tous les malonate et hydrogénomalonate sont bichélatant et bidentate coordonnant les atomes d'argent. Les groupements OH des hydrogénomalonates peuvent être impliqués dans des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires conduisant à une architecture supramoléculaire.

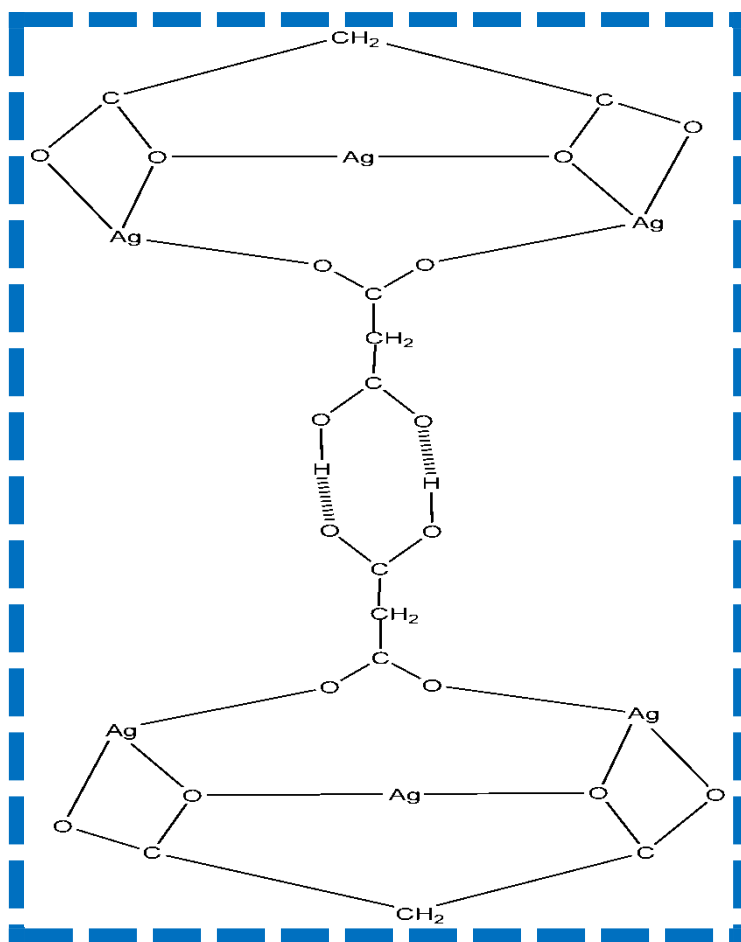


Figure 48a: Structure proposée pour le composé E_6

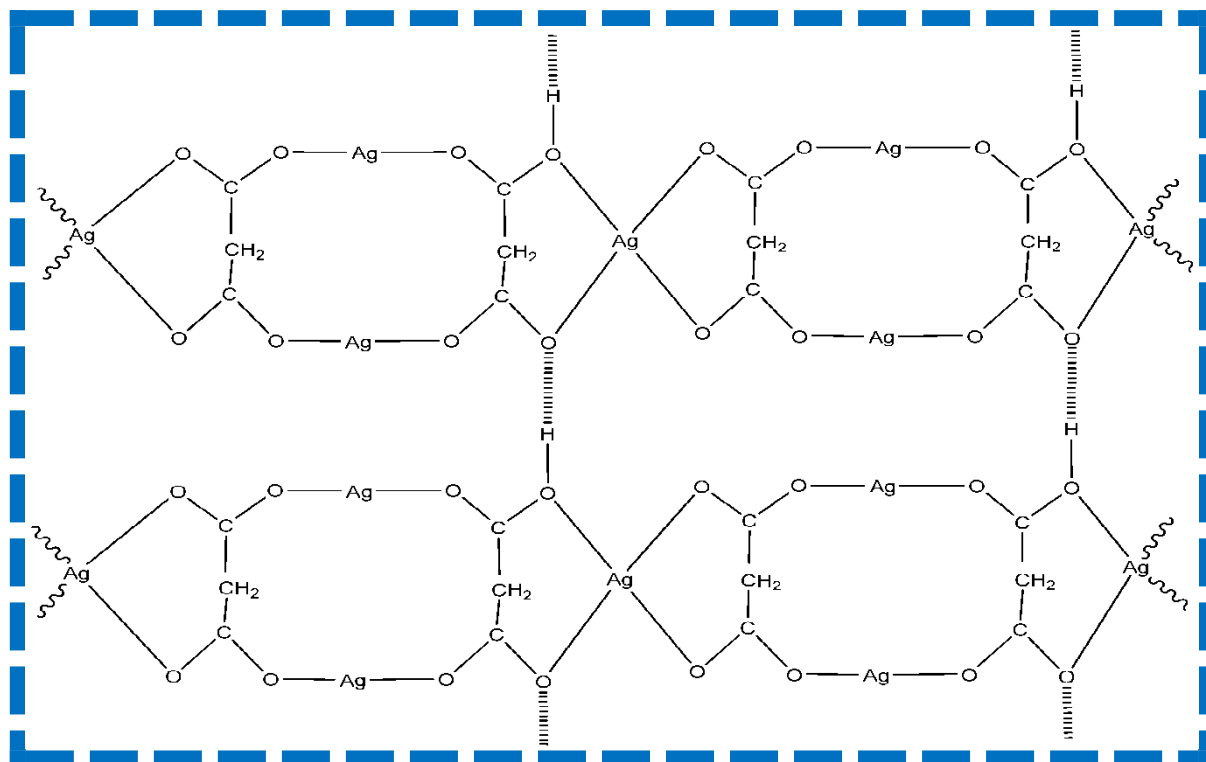


Figure 48b: Structure proposée pour le composé E_6

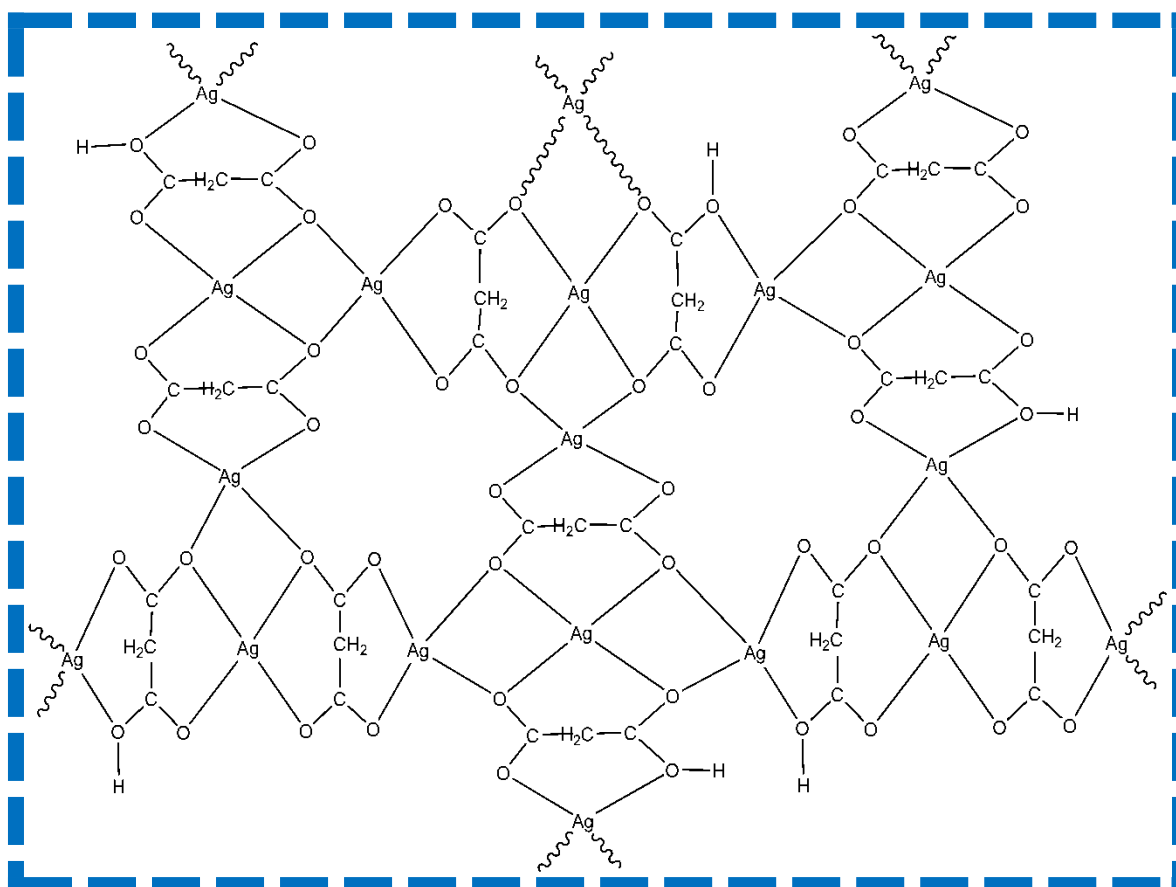


Figure 48c: Structure proposée pour le composé E_6

E₇: (MEIH)₂.SnCl₆

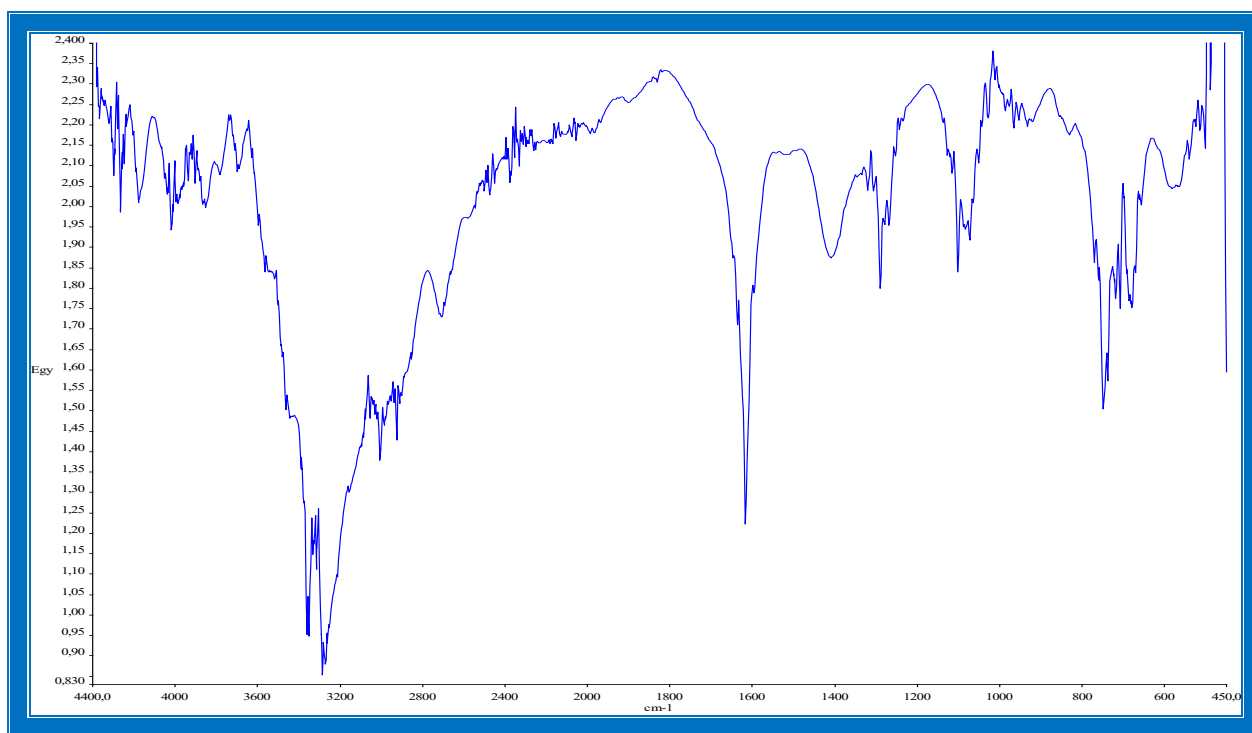


Figure 49: *Spectre infrarouge du composé E₇*

Le spectre infrarouge du composé **E₇** est représenté sur la **figure 49**. Ce spectre révèle la présence d'une bande large centrée à 3000 cm⁻¹ attribuée aux vibrations de valence des N-H attestant la présence de liaisons hydrogène donc du cation imidazolium. Les bandes à 1630 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹ et à 1280 cm⁻¹ sur le spectre infrarouge de ce composé sont attribuées aux vibrations de déformation des N-H. Ces données infrarouges nous ont permis de proposer une structure (**figure 49a**) constituée d'anion-complexes [SnCl₆]²⁻ avec un environnement octaédrique autour des atomes d'étain. Les anion-complexes interagissent avec les cations via des liaisons hydrogène N-H...Cl.

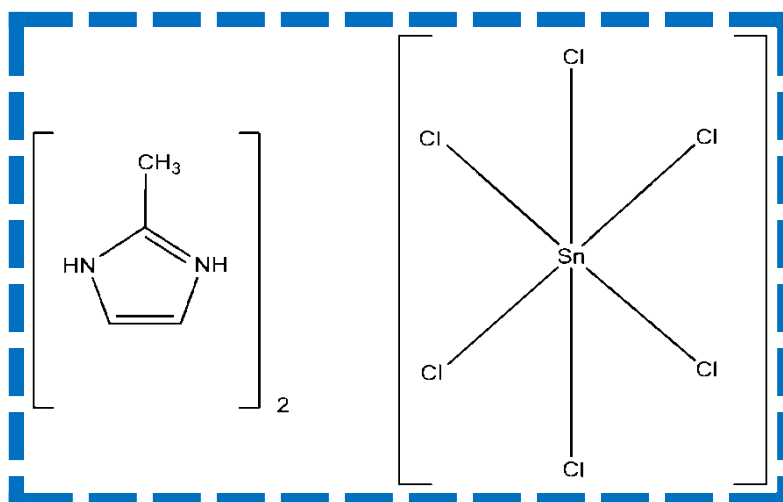


Figure 49a: *Structure proposée pour le composé E₇*

E₈: 2SnCl₃OH.MEI

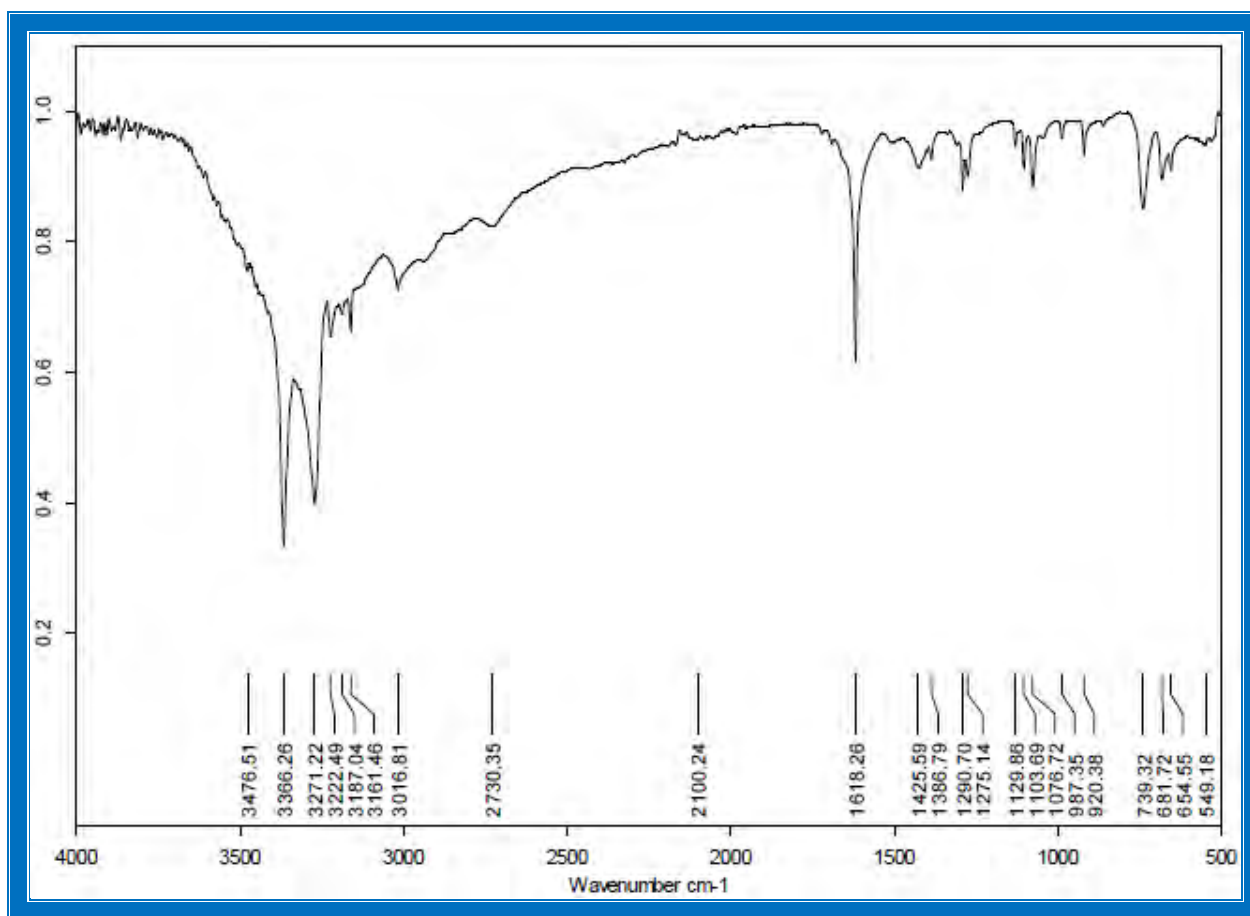


Figure 50: Spectre infrarouge du composé E₈

Le spectre infrarouge du composé E₈ est représenté sur la **figure 50**. Ce spectre révèle la présence d'une bande large centrée à 3000 cm⁻¹ attestant la présence de liaisons hydrogène. La bande intense à 1618 cm⁻¹ ainsi que les bandes faibles à 1425 cm⁻¹, 1386 cm⁻¹, 1290 cm⁻¹ et à 1275 cm⁻¹ sur le spectre infrarouge de ce composé sont attribuées aux vibrations de déformation des groupes N-H. Ces données infrarouges nous ont permis de proposer une structure dimère représentée sur la **figure 50a**, constituée de deux molécules SnCl₃(OH) connectées par deux ponts OH comme dans [236-237]. Chaque molécule SnCl₃(OH) est coordonnée par le 2-méthylimidazole, l'environnement autour des atomes d'étain étant octaédrique.

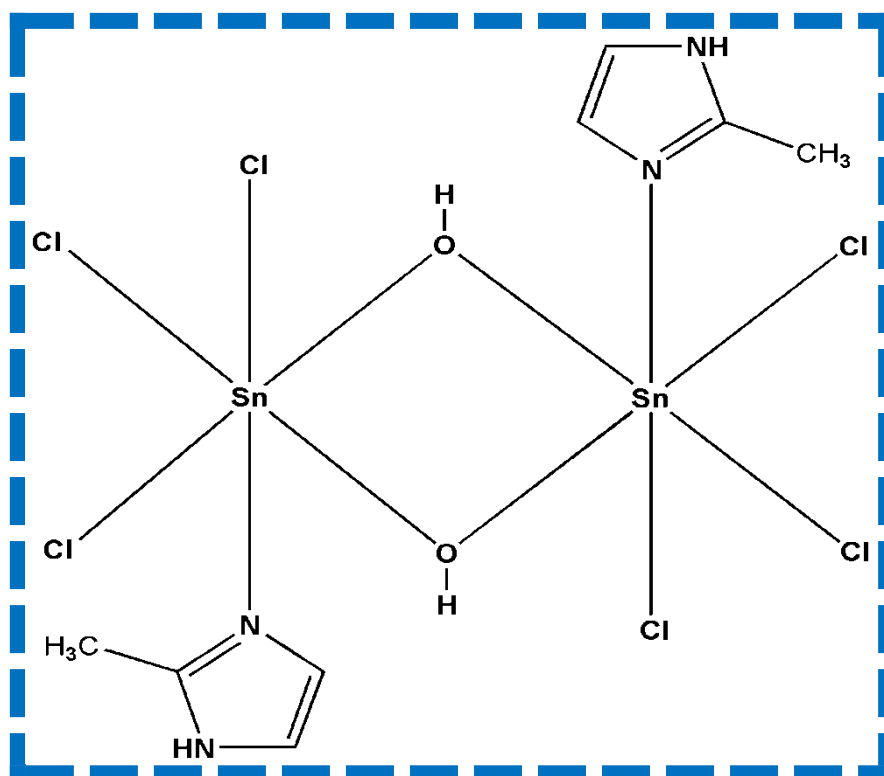


Figure 50a: Structure proposée pour le composé E_8

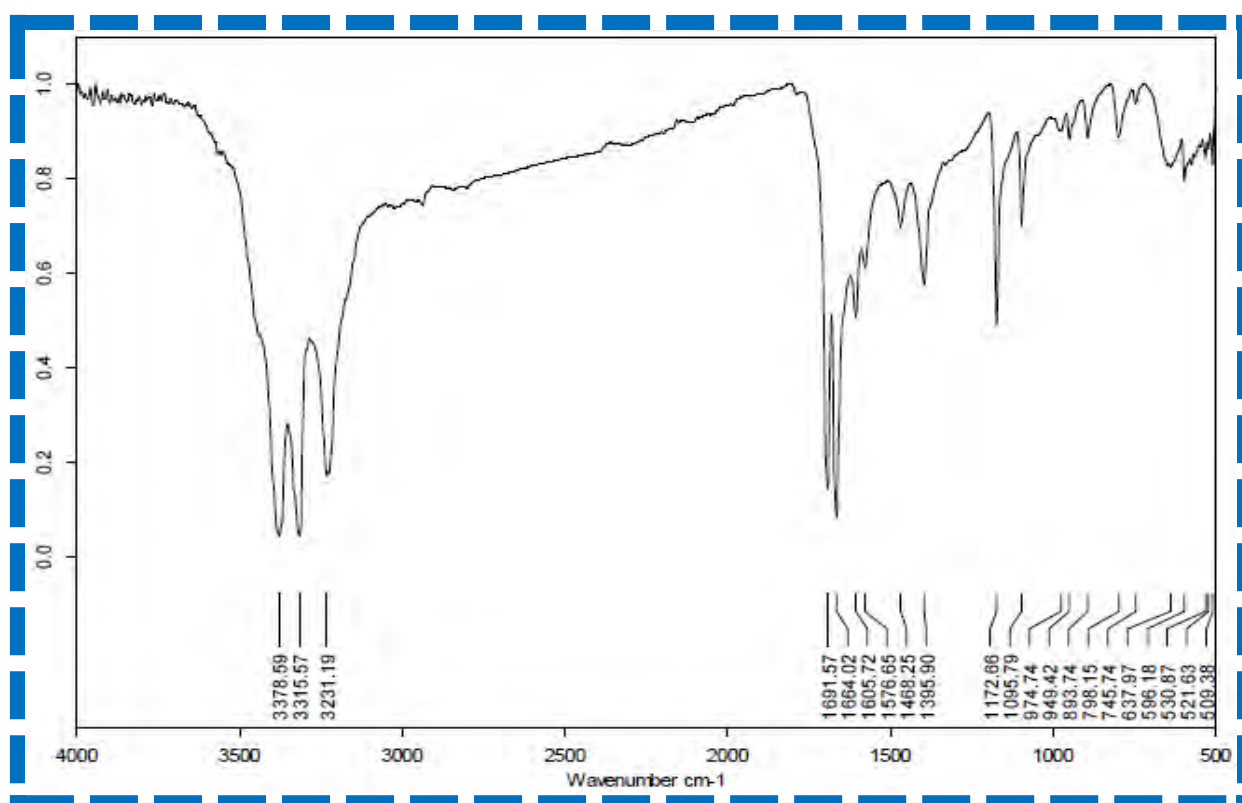


Figure 51: Spectre infrarouge du composé E_9

Le spectre infrarouge du composé **E₉** est représenté sur la **figure 51**. Ce spectre révèle la présence d'une bande large centrée à 3300 cm⁻¹ indiquant la présence de liaisons hydrogène. Les bandes à 1691 cm⁻¹, 1664 cm⁻¹, 1605 cm⁻¹, 1576 cm⁻¹, 1468 cm⁻¹ et à 1395 cm⁻¹ sur le spectre infrarouge de ce composé sont attribuées à la somme des vibrations de déformation des groupes N-H et des vibrations de valence des groupes carbonyles. L'absence de $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ attendu vers 2200 cm⁻¹ montre que le ligand diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate s'est bien oxydé. Nous avons pu trouver la forme oxydé N-[(methylsulfanyl)carbonyl]urée de ce ligand dans [238]. Sur la base de ces données infrarouges nous proposons une structure discrète représentée sur la **figure 51a** dans laquelle l'atome d'étain est coordonné par trois groupes OH, un atome d'iode et deux molécules N-[(methylsulfanyl)carbonyl]urée; l'environnement autour de l'étain étant octaédrique.

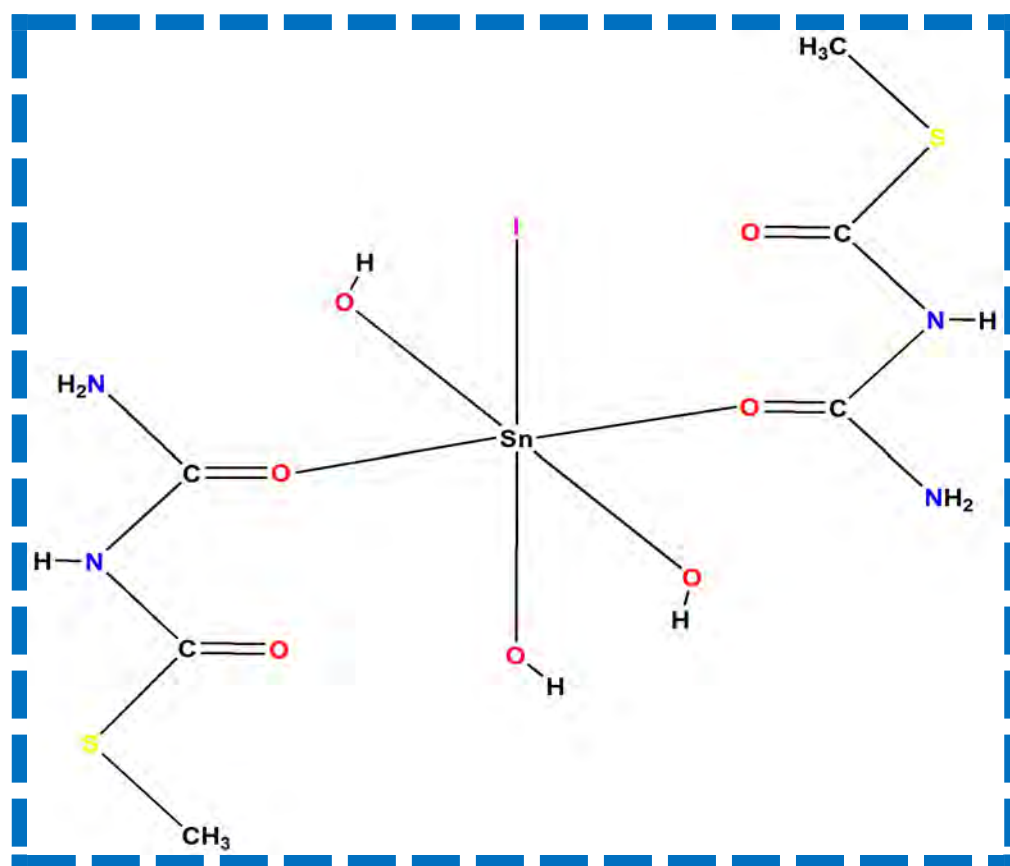


Figure 51a: Structure proposée pour le composé **E₉**

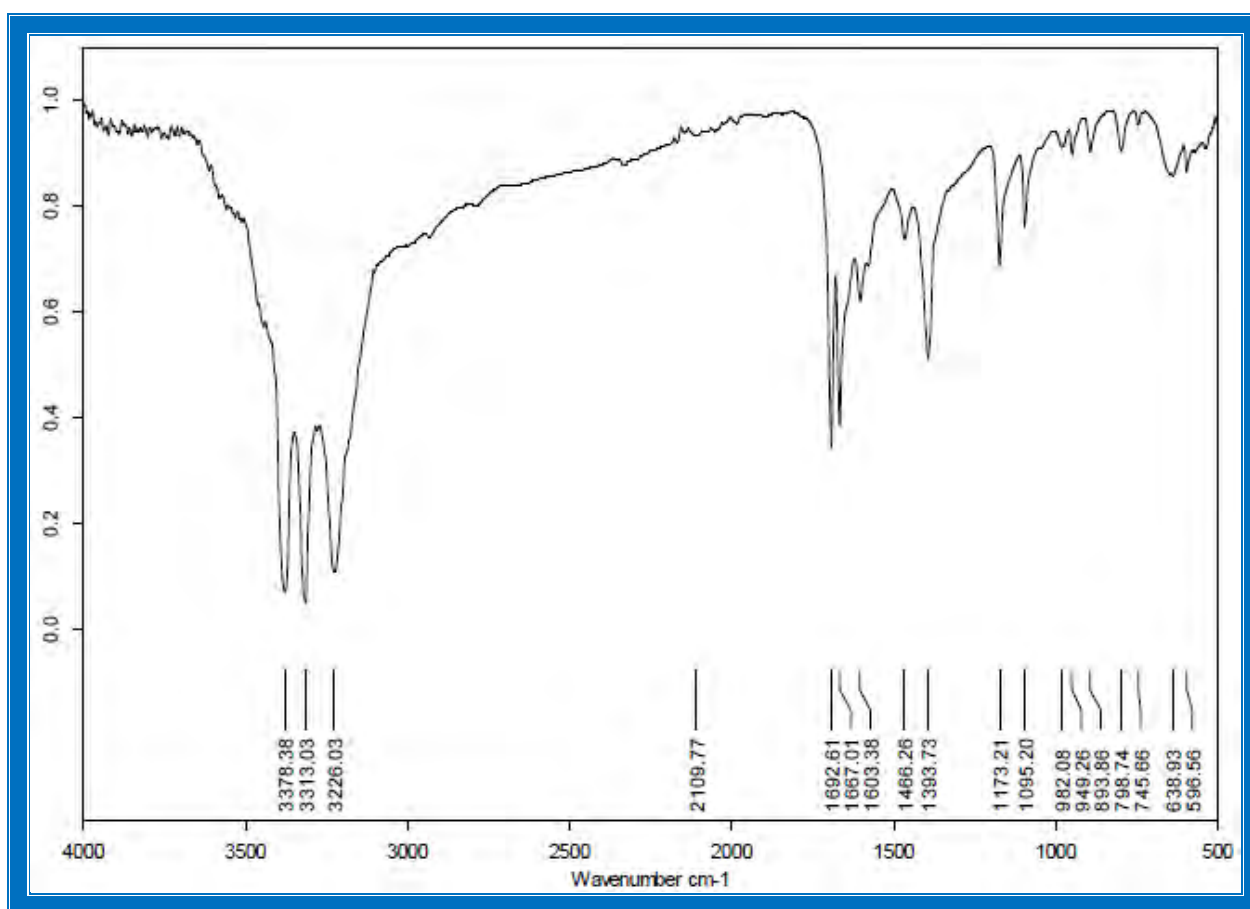


Figure 52: Spectre infrarouge du composé **E₁₀**

Le spectre infrarouge du composé **E₁₀** est représenté sur la **figure 52**. Ce spectre révèle la présence d'une bande large centrée à 3300 cm⁻¹ indiquant la présence de liaisons hydrogène. Les bandes à 1692 cm⁻¹, 1667 cm⁻¹, 1603 cm⁻¹, 1466 cm⁻¹ et à 1393 cm⁻¹ sur le spectre infrarouge de ce composé sont attribuées à la somme des vibrations de déformation des groupes N-H et des vibrations de valence des groupes carbonyles. L'absence de ν(C≡N) attendu vers 2200 cm⁻¹ montre que le ligand diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate s'est réarrangé pour donner le N-[(méthylsulfanyl)carbonyl]urée [238]. Ces données nous permettent de proposer une structure dimère (**figure 52a**) dans laquelle les deux molécules SnI(OH)₃ sont liées par deux ponts OH, la sphère de coordination octaédrique autour des centres stanniques étant complétée par les molécules N-[(méthylsulfanyl)carbonyl]urée, les atomes d'iode et les groupes hydroxyle restant; les molécules d'eau sont considérées comme des molécules de réseau.

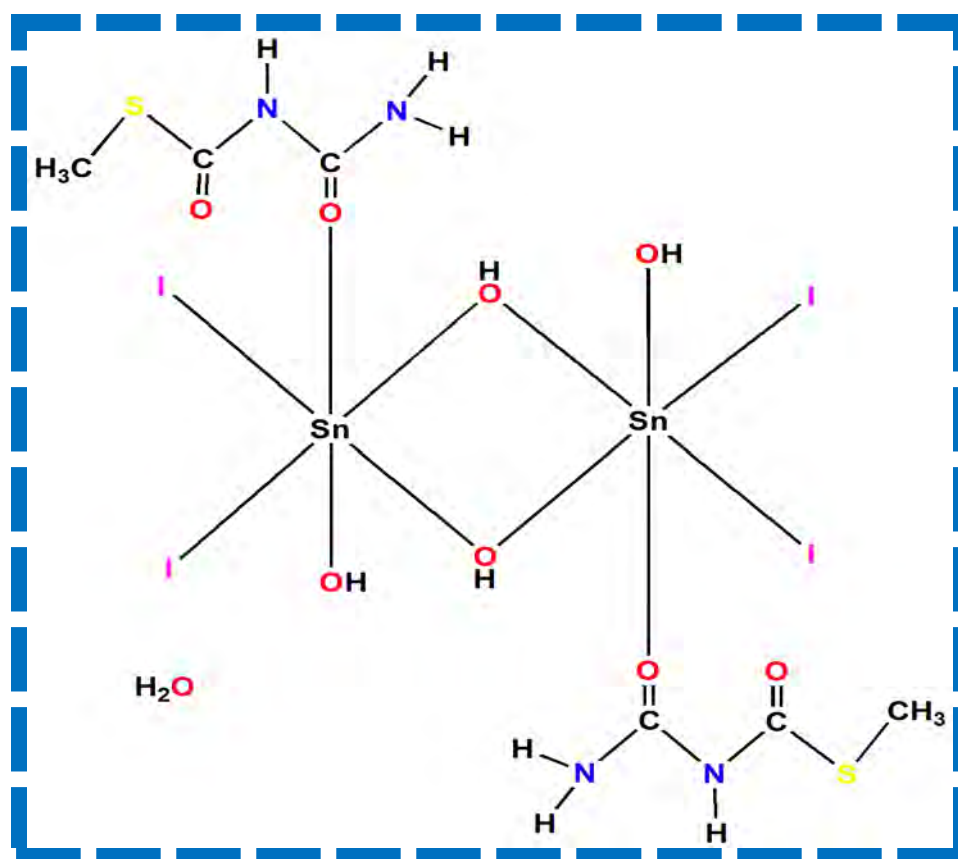


Figure 52a: Structure proposée pour le composé E₁₀

CONCLUSION

Dix nouveaux composés ont été synthétisés puis caractérisés par spectroscopie infrarouge. Les complexes étudiés ont des structures discrètes ou infinies. L'étude ces complexes a montré que le 2-méthylimidazole se comporte, tout comme le ligand diméthyl N-cyanodithioimino carbonate, en tant que ligand monodentate N-donneur vis-à-vis des métaux. Un processus d'oxydation de l'étain (II) en étain (IV) ainsi que du diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate en N-[(méthylsulfanyl)carbonyl]urée a été noté. Des interactions supplémentaires intramoléculaires et intermoléculaires peuvent avoir lieu menant à l'obtention d'architectures supramoléculaires.

Chapitre 3 : ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE



COMPOSES ORGANIQUES

I. Composés Organiques

✓ Etude cristallographique du composé O_1 : MEI.MEIH.NO₃

Un cristal de dimensions $0,25 \times 0,19 \times 0,19$ mm a été utilisé pour la collecte des données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 53a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 12**, les longueurs et les angles de liaisons sont consignés dans le **tableau 13** alors que les longueurs et les angles de liaisons concernant les liaisons hydrogène sont enregistrés dans le **tableau 14**.

Tableau 12: Données Cristallographiques de O_1

Formule empirique	C ₈ H ₁₃ N ₄ ·NO ₃
Masse moléculaire	227,23
Température (K)	100
Longueur d'onde (Å)	1,34139
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Dimensions	a = 10,1879 (4) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 10,0912 (4) Å, $\beta = 115,188 (2)^\circ$ c = 11,9055 (5) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	1107,60 (8)
Z	4
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,363
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,58
F(000)	480
Taille du cristal	0,25 × 0,19 × 0,19 mm
Intervalle de Θ (°)	5,7 à 60,7
Intervalles hkl	-12 ≤ h ≤ 13; -13 ≤ k ≤ 13; -15 ≤ l ≤ 13
Réflexions collectées	8771
Réflexions indépendantes	1286 [R(int) = 0,033]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,034$, $wR(F^2) = 0,100$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,25 et - 0,20

Tableau 13: Longueurs de liaison (Å) et angles (°) entre les atomes dans O₁

Longueurs de liaison			
N1—H1	0,83 (3)	C1—H1C	0,90 (2)
N1—C2	1,3247 (15)	C1—C2	1,4821 (16)
N1—C3	1,3822 (17)	C3—H3	0,974 (19)
N2—C2	1,3381 (15)	C3—C4	1,3504 (18)
N2—H2	0,845 (19)	C4—H4	0,971 (18)
N2—C4	1,3783 (16)	O1—N3	1,2433 (11)
C1—H1A	0,95 (2)	O2—N3	1,2774 (19)
C1—H1B	0,94 (2)	N3—O1 ¹	1,2433 (11)
Angles entre les atomes			
C2—N1—H1	125 (3)	N1—C2—N2	109,58 (10)
C2—N1—C3	107,21 (10)	N1—C2—C1	125,45 (11)
C3—N1—H1	128 (3)	N2—C2—C1	124,91 (11)
C2—N2—H2	122,4 (13)	N1—C3—H3	121,6 (10)
C2—N2—C4	108,41 (10)	C4—C3—N1	108,53 (11)
C4—N2—H2	129,1 (13)	C4—C3—H3	129,9 (10)
H1A—C1—H1B	104,5 (17)	N2—C4—H4	123,6 (10)
H1A—C1—H1C	114,3 (18)	C3—C4—N2	106,26 (11)
H1B—C1—H1C	107,4 (19)	C3—C4—H4	130,1 (10)
C2—C1—H1A	109,7 (13)	O1—N3—O1 ¹	121,58 (14)
C2—C1—H1B	111,1 (12)	O1 ¹ —N3—O2	119,21 (7)
C2—C1—H1C	109,7 (14)	O1—N3—O2	119,21 (7)
Angles de torsion			
N1—C3—C4—N2	-0,02 (14)	C3—N1—C2—C1	176,33 (12)
C2—N1—C3—C4	0,57 (14)	C4—N2—C2—N1	0,92 (13)
C2—N2—C4—C3	-0,53 (14)	C4—N2—C2—C1	-176,35 (11)
C3—N1—C2—N2	-0,91 (13)		

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $-x+1, y, -z+3/2$.

Tableau 14: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans O₁

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N2—H2...O1 ¹	0,845 (19)	2,594 (19)	3,1837 (14)	127,9 (15)
N2—H2...O2	0,845 (19)	2,06 (2)	2,9031 (10)	172,5 (18)

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $-x+1, y, -z+3/2$.

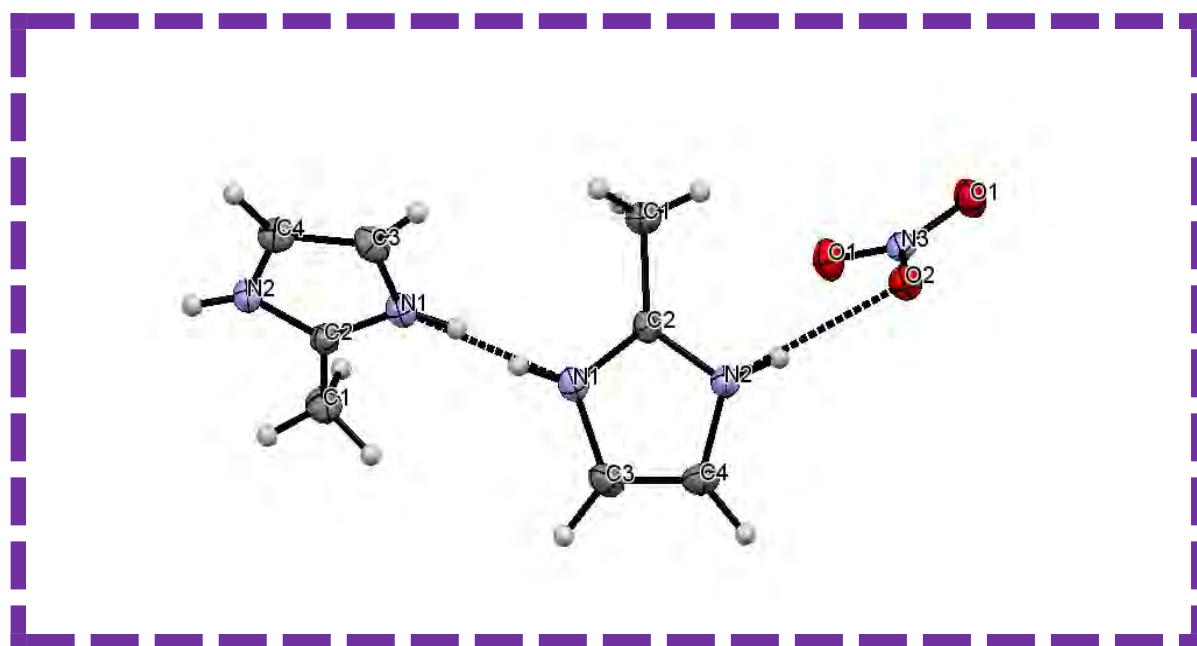


Figure 53a. Unité asymétrique de O_1

Le composé a été obtenu par action de l'acide nitrique sur le 2-méthylimidazole en milieu aqueux dans le rapport 1/1 ou 2/1. Le mélange limpide a été chauffé puis agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation dans l'étuve à 60° C. Des cristaux blancs ont été recueillis quelques jours plus tard. Le composé cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace $C2/c$.

La structure obtenue est constituée de chaînes infinies formées par des cations 2-méthylimidazolium, des molécules de 2-méthylimidazole et des anions nitrate connectés par des liaisons hydrogène. Dans la chaîne les cations 2-méthylimidazoliums sont liés chacun à une molécule de 2-méthylimidazole via des liaisons hydrogène $N-H...N$ et à un nitrate par le biais de liaisons hydrogène bifurquées $N-H...O,O$. Chaque nitrate est lié par des liaisons hydrogène bifurquées, impliquant tous les atomes d'oxygène, à deux groupes 2-méthylimidazolium.....2-méthylimidazole. La chaîne infinie est représentée sur la **figure 53b**. Dans la maille montrant l'occupation de l'espace, reportée sur la **figure 53c**, il y'a un empilement des chaînes non connectées entre eux. Les chaînes interagissent probablement via des interactions de type van der Waals.

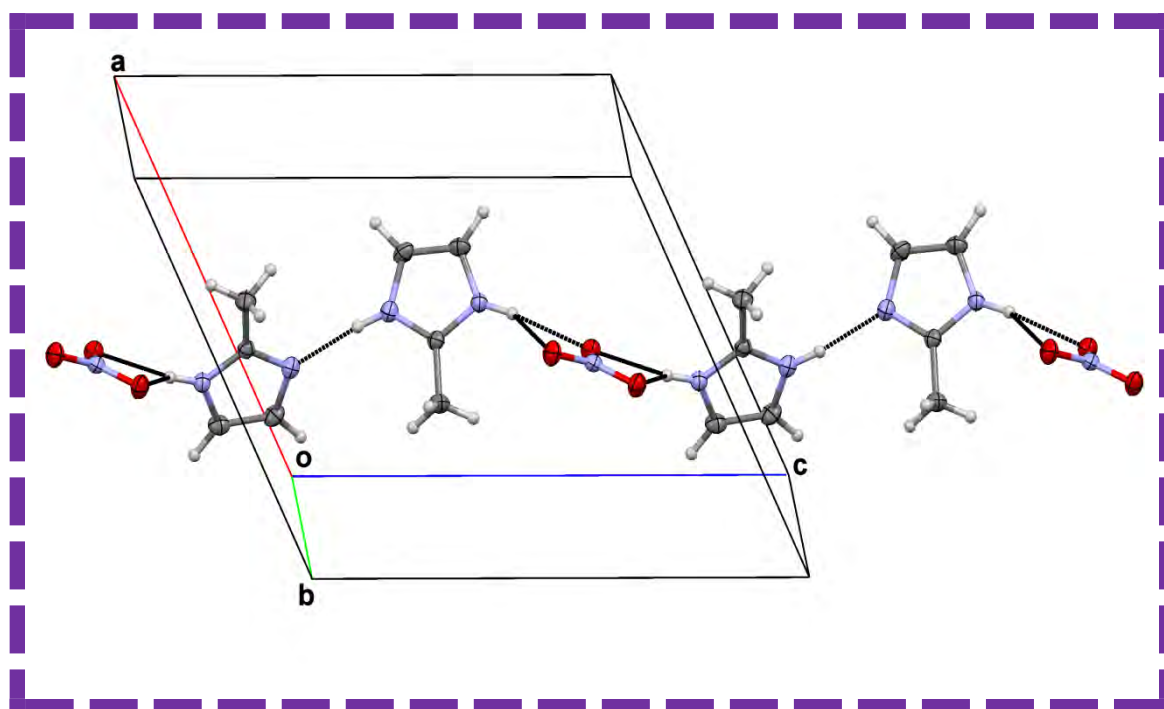


Figure 53b. Chaîne infinie montrant les interconnexions dans O_1

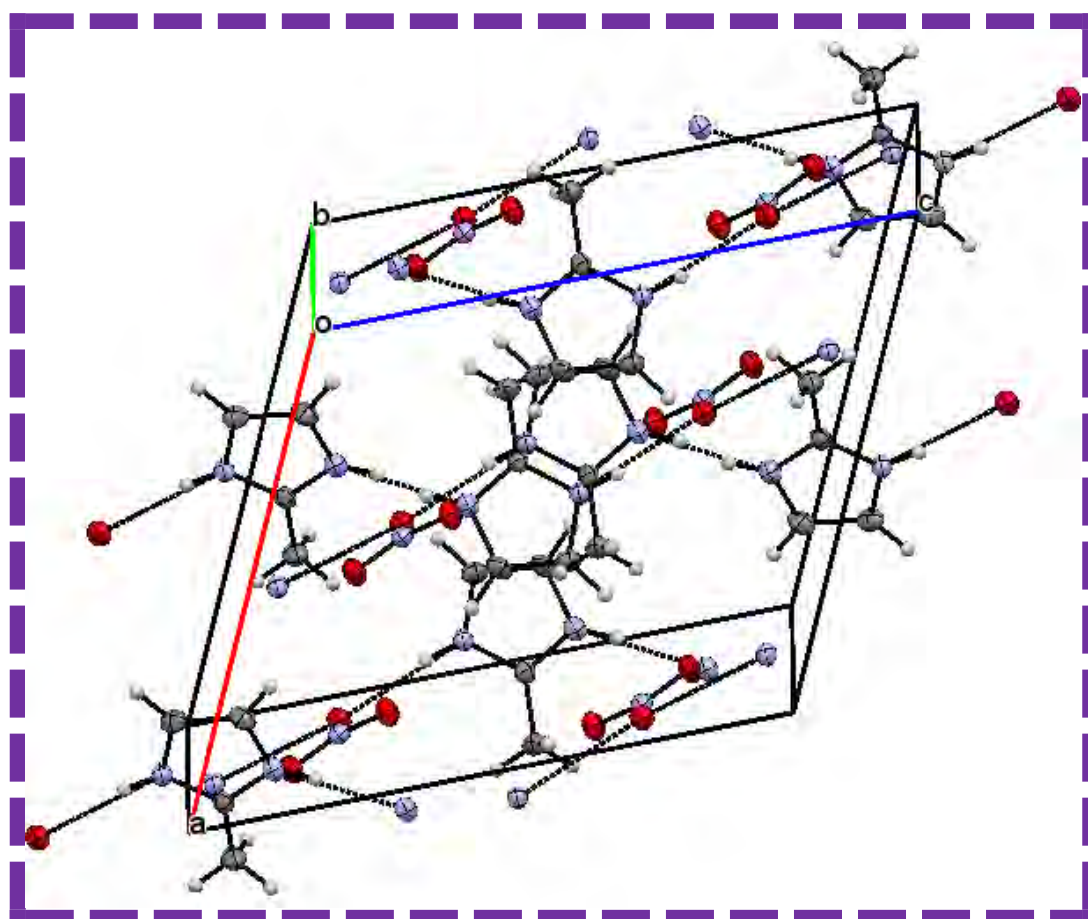


Figure 53c. Maille élémentaire de O_1

✓ **Etude cristallographique du composé O₂: MEIH.NO₃**

Un cristal de dimensions $0,09 \times 0,04 \times 0,03$ mm a été utilisé pour la collecte des données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 54a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 15**, les longueurs et les angles de liaisons sont consignés dans le **tableau 16** alors que les longueurs et les angles de liaisons concernant les liaisons hydrogène sont enregistrés dans le **tableau 17**.

Tableau 15: Données Cristallographiques de O₂

Formule empirique	C ₄ H ₇ N ₃ O ₃
Masse moléculaire	145,13
Température (K)	110
Longueur d'onde (Å)	1,34139
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnma
Dimensions	a = 14,1402(11) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 6,2297(5) Å, $\beta = 90^\circ$ c = 7,4571(6) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	656,89(9)
Z	4
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,467
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,70
F(000)	304
Taille du cristal	0,09 × 0,04 × 0,03 mm
Intervalle de Θ (°)	5,162 à 60,667
Intervalles hkl	-16 ≤ h ≤ 18; -8 ≤ k ≤ 8; -9 ≤ l ≤ 9
Réflexions collectées	13253
Réflexions indépendantes	817 [R(int) = 0,060]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,049$, $wR(F^2) = 0,146$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,22 et -0,28

Tableau 16: Longueurs (Å) de liaison et angles (°) entre les atomes dans O₂

Longueurs de liaison			
N1—C2	1,376 (3)	C2—H2A	0,9500
N1—C3	1,332 (3)	C3—C4	1,474 (3)
N1—H1	0,82 (4)	C4—H4A	0,9800
N2—C1	1,369 (3)	C4—H4B	0,9800
N2—C3	1,329 (2)	C4—H4C	0,9800
N2—H2	0,94 (3)	O1—N3	1,237 (2)
C1—H1A	0,9500	O2—N3	1,274 (2)
C1—C2	1,331 (3)	O3—N3	1,244 (2)
Angles entre les atomes			
C2—N1—H1	122 (3)	N1—C3—C4	127,3 (2)
C3—N1—C2	109,29 (19)	N2—C3—N1	106,91 (18)
C3—N1—H1	128 (3)	N2—C3—C4	125,8 (2)
C1—N2—H2	124,3 (18)	C3—C4—H4A	109,5
C3—N2—C1	109,63 (18)	C3—C4—H4B	109,5
C3—N2—H2	126,1 (18)	C3—C4—H4C	109,5
N2—C1—H1A	126,4	H4A—C4—H4B	109,5
C2—C1—N2	107,18 (19)	H4A—C4—H4C	109,5
C2—C1—H1A	126,4	H4B—C4—H4C	109,5
N1—C2—H2A	126,5	O1—N3—O2	119,85 (17)
C1—C2—N1	106,98 (19)	O1—N3—O3	122,22 (18)
C1—C2—H2A	126,5	O3—N3—O2	117,93 (16)
Angles de torsion			
N2—C1—C2—N1	0,000 (1)	C2—N1—C3—C4	180,000 (1)
C1—N2—C3—N1	0,000 (1)	C3—N1—C2—C1	0,000 (1)
C1—N2—C3—C4	180,000 (1)	C3—N2—C1—C2	0,000 (1)
C2—N1—C3—N2	0,000 (1)		

Tableau 17: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans O₂

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
N2—H2···O1	0,94 (3)	2,50 (3)	3,231 (2)	135 (2)
N2—H2···O2	0,94 (3)	1,83 (3)	2,760 (2)	167 (3)
N1—H1···O2 ⁱ	0,82 (4)	2,12 (4)	2,894 (2)	157 (4)
N1—H1···O3 ⁱ	0,82 (4)	2,41 (4)	3,125 (3)	147 (4)

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents:

- (i) $x+1/2, y, -z+3/2$.

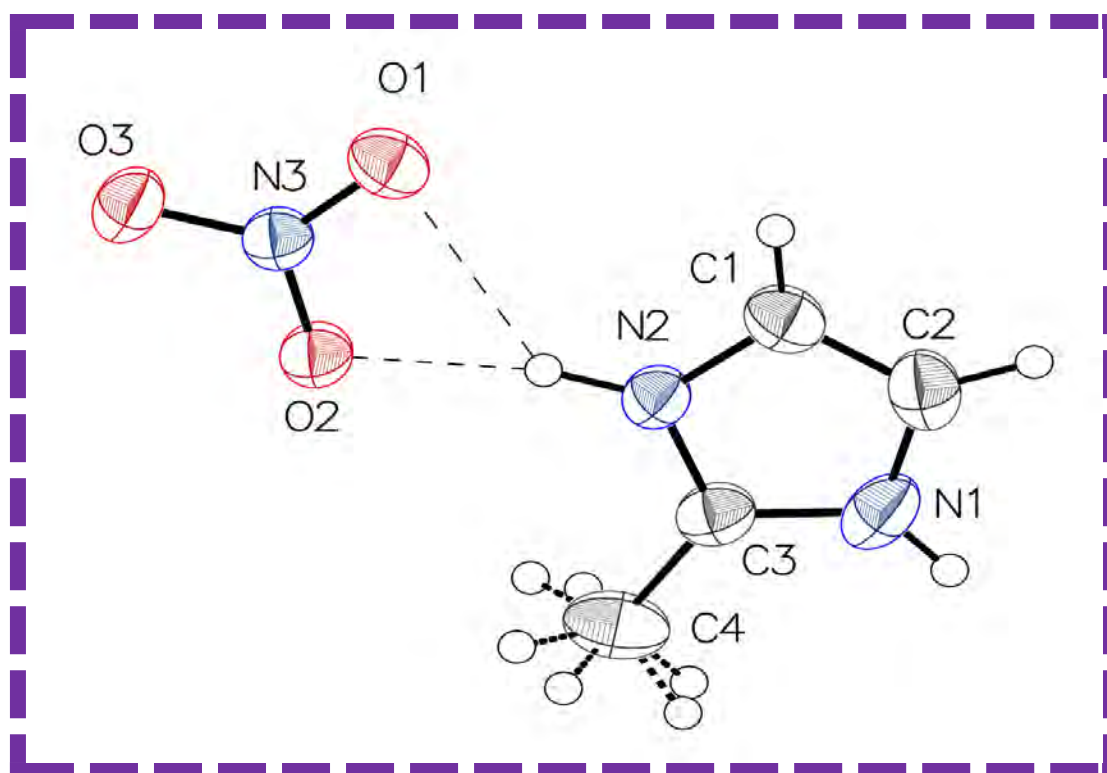


Figure 54a. Unité asymétrique de O₂

Le composé **O₂** a été obtenu lors d'une tentative d'étude des interactions entre **O₁** et CH₃COOSnMe₃ dans le méthanol selon le rapport 2/1. Le mélange limpide a été chauffé puis agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation dans l'étuve à 60° C. Des cristaux blancs ont été recueillis au bout de quelques jours. Le composé cristallise dans un système Orthorhombique de groupe d'espace Pnma.

La structure obtenue est, à l'image de celle de **O₁**, formée de chaînes infinies (**figure 54b**) constituées de cations 2-méthylimidazolium et d'anions nitrates qui s'alternent. Les nitrates sont liés aux cations par des liaisons hydrogène bifurquées l'une étant plus longue que l'autre. La maille montrant l'empilement de chaînes non connectées remplissant l'espace est reportée

sur la **figure 54c**. Les chaînes interagissent probablement via des interactions de type Van der Waals.

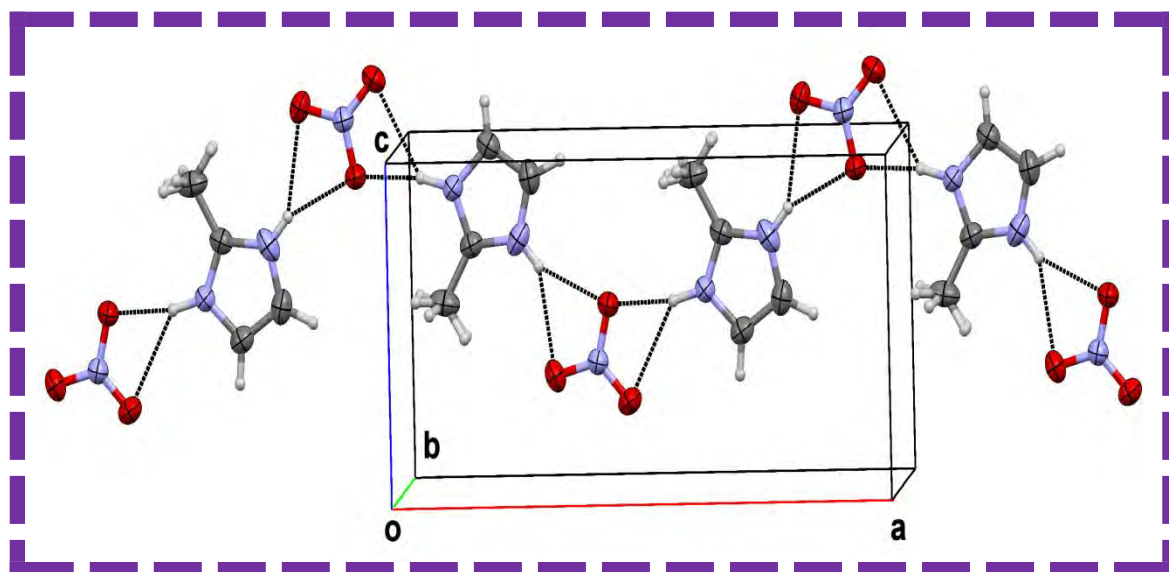


Figure 54b. Chaîne infinie montrant les interconnections dans O_2

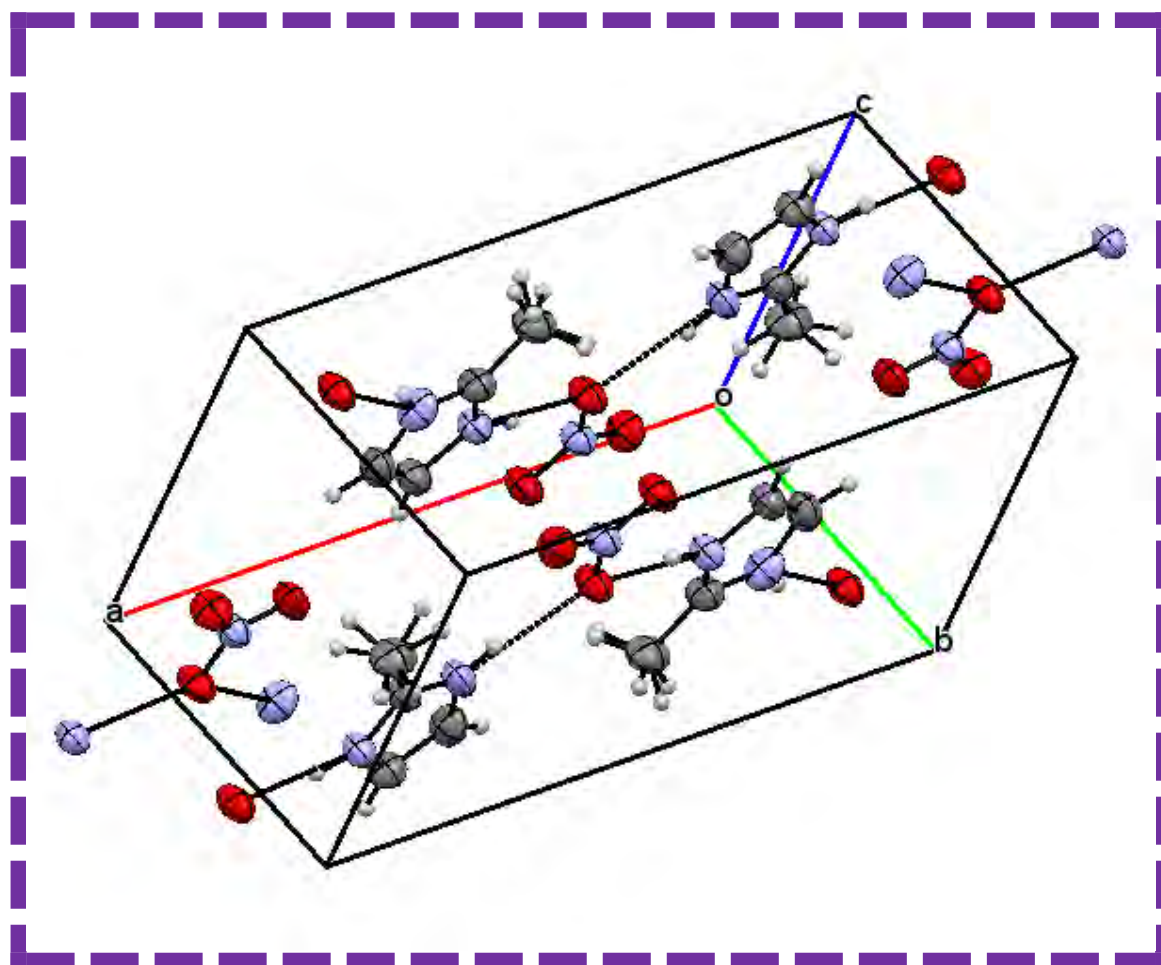


Figure 54b. Maille élémentaire de O_2

✓ **Etude cristallographique du composé O₃: MEIH.C₂O₄H.2H₂O**

Un cristal de dimensions $0,30 \times 0,10 \times 0,08$ mm a été utilisé dans la collecte des données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes [116, 117, 125].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 55a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 18**, les longueurs et angles de liaisons sont consignés dans le **tableau 19** et les longueurs et angles concernant les liaisons hydrogène sont dans le **tableau 20**.

Tableau 18: Données Cristallographiques de O₃

Formule empirique	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₆
Masse moléculaire	208,18
Température (K)	115(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
Dimensions	a = 6,7139 (7) Å, α = 90° b = 9,5116(7) Å, β = 101,151(6) ° c = 15,2115(13) Å, γ = 90°
Volume (Å ³)	953,07(15)
Z	4
Densité (calculée) (g/cm ³)	1,451
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,130
F(000)	440
Taille du cristal	0,30×0,10×0,08mm
Intervalle de Θ (°)	2,539 à 27,507
Intervalles hkl	-8≤h≤8; -12≤k≤12; -19≤l≤19
Réflexions collectées	15445
Réflexions indépendantes	2187[R(int) = 0,0633]
Facteur de reliabilité R	R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,0428, wR(F ²) = 0,1151
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,399 et -0,229

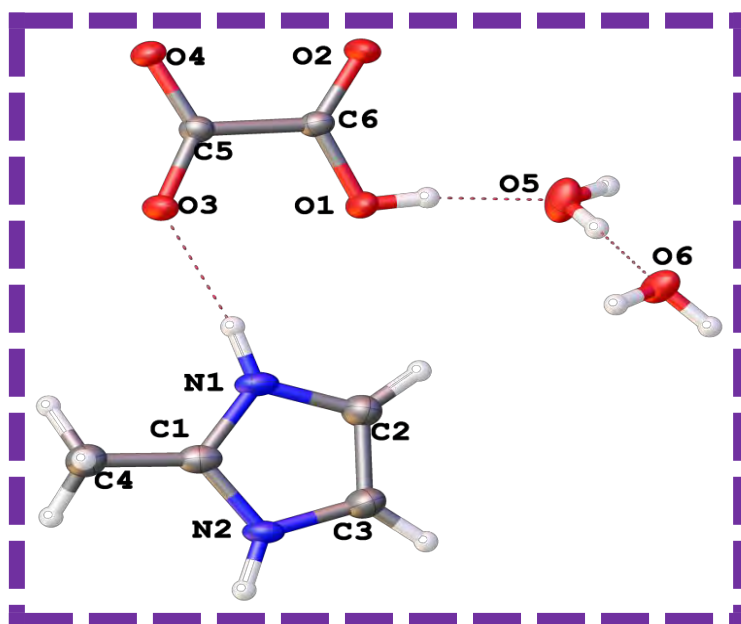
Tableau 19: Longueurs de liaison et angles entre les atomes dans O₃

Longueurs de liaison			
Atome	Atome	Distance/Å	
O4	C5	1,245(2)	
O3	C5	1,249(2)	
O1	C6	1,306(2)	
O2	C6	1,206(2)	
N2	C1	1,323(2)	
N2	C3	1,385(2)	
N1	C1	1,325(3)	
N1	C2	1,398(2)	
C5	C6	1,542(3)	
C1	C4	1,469(3)	
C2	C3	1,336(3)	
Angles entre les atomes			
Atome	Atome	Atome	Angle/°
C1	N2	C3	109,64(16)
C1	N1	C2	108,83(16)
O4	C5	O3	127,68(17)
O4	C5	C6	115,41(16)
O3	C5	C6	116,90(17)
O1	C6	C5	113,79(16)
O2	C6	O1	124,38(17)
O2	C6	C5	121,81(18)
N2	C1	N1	107,91(17)
N2	C1	C4	126,36(18)
N1	C1	C4	125,72(18)
C3	C2	N1	106,85(18)
C2	C3	N2	106,76(18)

Tableau 20: longueurs et angles concernant les liaisons hydrogène dans O₃

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1 $\cdots$ O3	0.88	1.94	2.811 (2)	172
N1—H1 $\cdots$ O1	0.88	2.50	2.991 (2)	116
N2—H2 $\cdots$ O4 ⁱ	0.88	1.97	2.842 (2)	169
N2—H2 $\cdots$ O2 ⁱ	0.88	2.49	2.977 (2)	116
O1—H1A $\cdots$ O5	0.84	1.69	2.5234 (19)	169
O6—H6A $\cdots$ O2 ⁱⁱ	0.85	2.02	2.7893 (19)	150
O6—H6B $\cdots$ O3 ⁱⁱⁱ	0.85	1.87	2.700 (2)	166
O5—H5A $\cdots$ O6	0.85	1.82	2.672 (2)	176
O5—H5B $\cdots$ O4 ^{iv}	0.85	1.88	2.720 (2)	167

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$.

Figure 55a. Unité asymétrique de O₃

Le composé a été obtenu en mélangeant l'acide oxalique et le 2-méthylimidazole dans l'eau dans un rapport 1/1. Le mélange limpide a été chauffé puis agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation dans l'étuve à 60° C. Des cristaux blancs ont été recueillis quelques jours plus tard. Le composé cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace P2₁/n. La structure consiste à des anions hydrogénéooxalates connectés par les cations par le biais de liaisons hydrogène bifurquées de type N—H $\cdots$ O conduisant à une chaîne infinie. Les chaînes infinies obtenues sont ensuite reliées par les molécules d'eau via des liaisons hydrogène du type O—H $\cdots$ O (O1—H1 $\cdots$ O5; O5—H5B $\cdots$ O4; O6—H6A $\cdots$ O2 and O6—H6B $\cdots$ O3) conduisant à la formation d'une couche infinie. Ces couches infinies sont par suite reliées par des liaisons hydrogène O—H $\cdots$ O impliquant uniquement les molécules d'eau pour

donner une structure tridimensionnelle. La maille est représentée sur la **figure 55b**. Sur la **figure 55c** nous montrons la disposition des couches indépendamment dans l'espace, le développement de la structure dans l'espace.

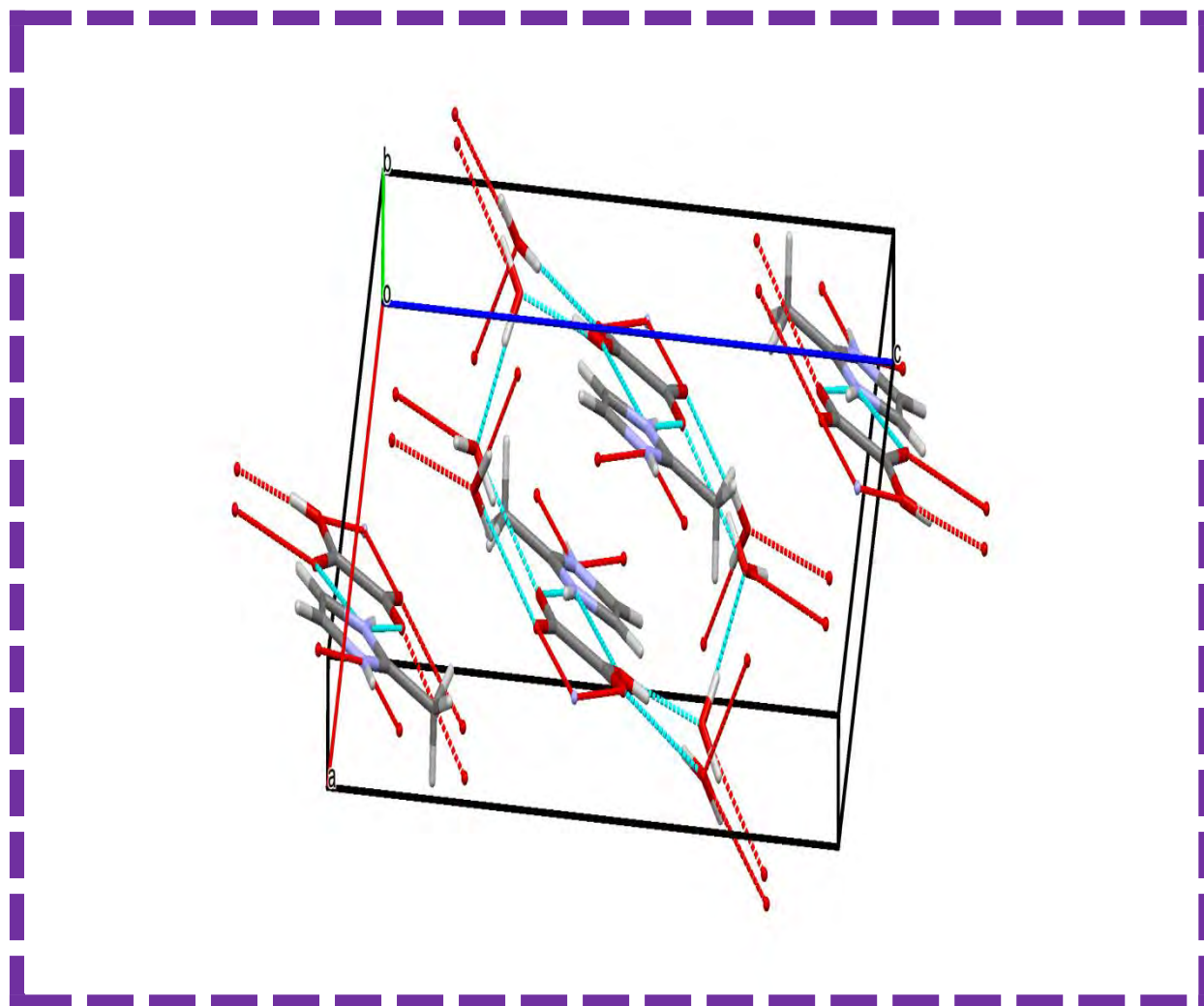


Figure 55b. Maille élémentaire de O₃

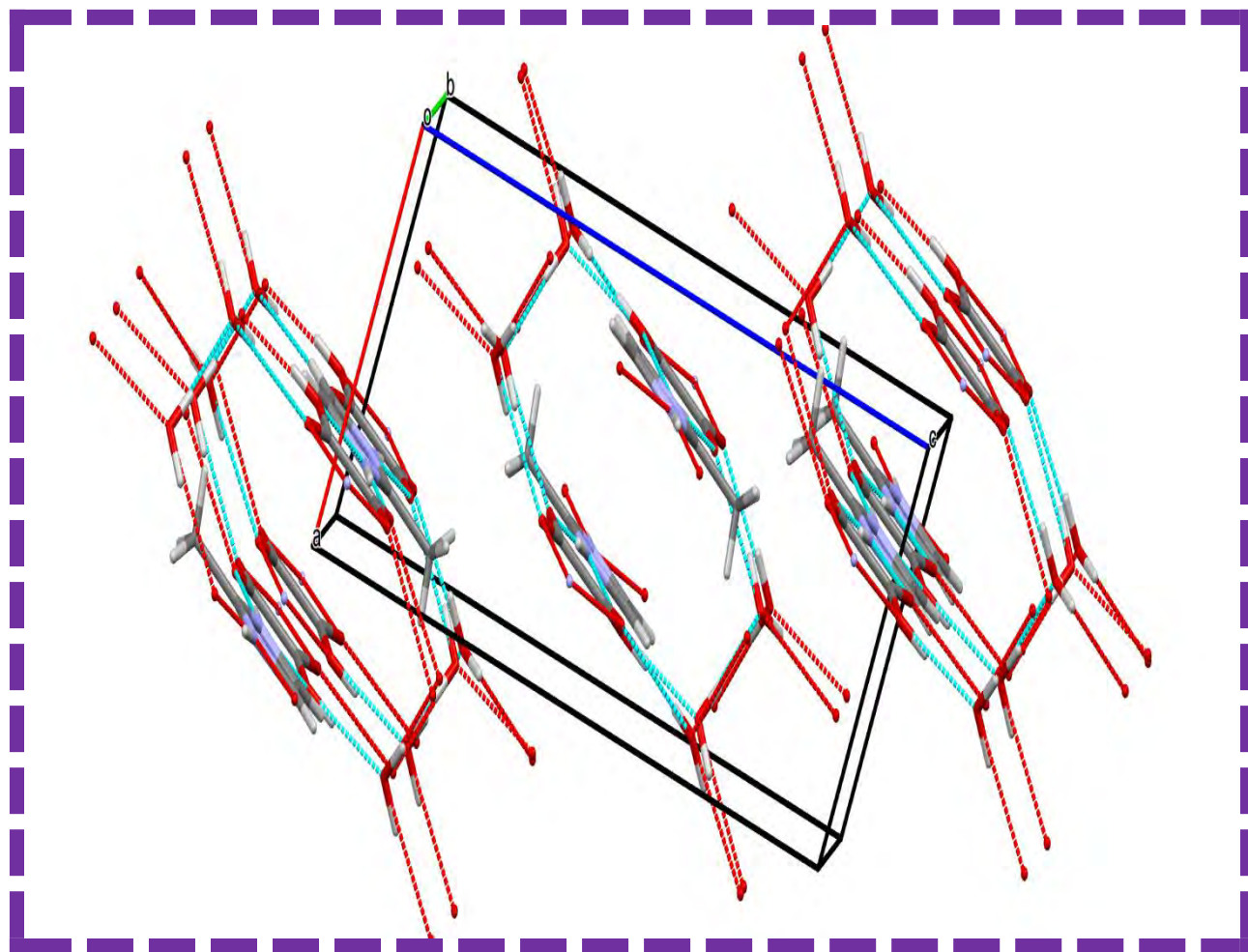


Figure 55c. Développement de la structure de O₃ dans l'espace

✓ **Etude cristallographique du composé O₄: (MEIH)₂C₂O₄**

Un cristal de dimensions $0,30 \times 0,25 \times 0,05$ mm a été utilisé dans la collecte des données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes [116, 117, 125].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 56a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 21** et les longueurs et angles de liaisons sont consignés dans le **tableau 22**.

Tableau 21: Données Cristallographiques de O₄

Formule empirique	C ₁₀ H ₁₄ N ₄ O ₄
Masse moléculaire	254,25
Température (K)	115(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca
Dimensions	a = 13,9808(9) Å, α = 90° b = 13,3039(10) Å, β = 90 ° c = 19,6563(13) Å, γ = 90°
Volume (Å ³)	3656,1(4)
Z	12
Densité (calculée) (g/cm ³)	1,386
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,109
F(000)	
Taille du cristal	0,30×0,25×0,05 mm
Intervalle deb Θ (°)	2,072 à 27,649
Intervalles hkl	-<h<; -<k<; -<l<
Réflexions collectées	57910
Réflexions indépendantes	4229[R(int) = 0,1075]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0739$, $wR(F^2) = 0,1856$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,282 et - 0,373

Tableau 22: Longueurs de liaison et angle entre les atomes dans O₄

Longueurs de liaison		
Atome	Atome	Distance/Å
O1	C13	1,259(4)
O2	C13	1,243(4)
O3	C14	1,258(4)
O4	C14	1,243(4)
C13	C14	1,568(4)
O5	C15	1,248(4)
O6	C15	1,256(4)

C15	C15 ¹	1,561(6)	
N5	C9	1,332(4)	
N5	C10	1,378(4)	
N6	C9	1,334(4)	
N6	C11	1,381(4)	
C9	C12	1,486(5)	
C10	C11	1,354(5)	
N3	C5	1,326(4)	
N3	C6	1,378(4)	
N4	C5	1,333(4)	
N4	C7	1,365(4)	
C5	C8	1,486(5)	
C6	C7	1,347(5)	
N1	C1	1,331(4)	
N1	C2	1,375(4)	
N2	C1	1,332(4)	
N2	C3	1,370(4)	
C1	C4	1,482(4)	
C2	C3	1,348(5)	
Angle entre les atomes (°)			
Atome	Atome	Atome	Angle/°
O1	C13	C14	116,0(3)
O2	C13	O1	126,1(3)
O2	C13	C14	117,9(3)
O3	C14	C13	115,7(3)
O4	C14	O3	125,9(3)
O4	C14	C13	118,3(3)
O5	C15	O6	125,5(3)
O5	C15	C15 ¹	117,8(3)
O6	C15	C15 ¹	116,7(3)
C9	N5	C10	109,7(3)
C9	N6	C11	109,1(3)

N5	C9	N6	107,6(3)
N5	C9	C12	126,4(3)
N6	C9	C12	126,0(3)
C11	C10	N5	106,5(3)
C10	C11	N6	107,1(3)
C5	N3	C6	108,9(3)
C5	N4	C7	108,8(3)
N3	C5	N4	108,1(3)
N3	C5	C8	126,5(3)
N4	C5	C8	125,4(3)
C7	C6	N3	106,7(3))
C6	C7	N4	107,5(3)
C1	N1	C2	109,2(3)
C1	N2	C3	109,0(3)
N1	C1	N2	107,8(3)
N1	C1	C4	125,9(3)
N2	C1	C4	126,3(3)
C3	C2	N1	106,7(3)
C2	C3	N2	107,3(3)

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: $\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z; ^{ii}$
 $+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$

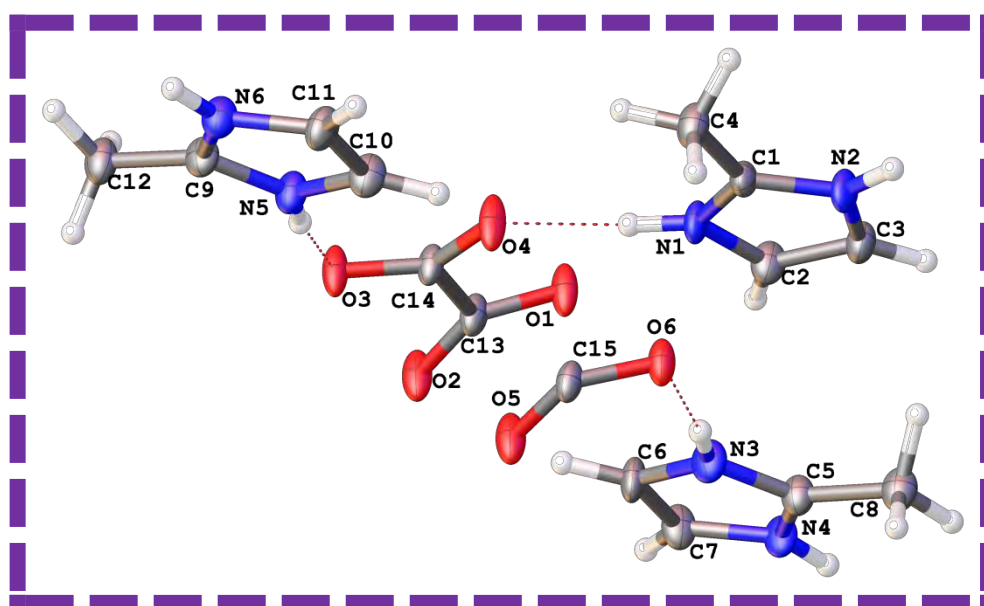


Figure 56a. Unité asymétrique de O₄

Le composé a été obtenu en mélangeant l'acide oxalique et le 2-méthylimidazole dans l'eau dans un rapport 1/2. Le mélange limpide a été chauffé puis agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation dans l'étuve à 60° C. Des cristaux blancs ont été recueillis quelques jours après. Le composé cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace Pbca. La valeur de $Z' = 1,5$ montre que l'unité asymétrique compte exactement une entité et demi du composé. Dans cette structure, les oxalates, entourés chacun par quatre cations, sont liés à ces derniers par des liaisons hydrogène N—H $\cdots$ O bifurquées et non bifurquées, la force des liaisons hydrogène impliquant les anions oxalates montre l'existence de deux types d'oxalates. L'un des types d'oxalates interagit avec les cations via des liaisons hydrogène bifurquées deux à deux identiques [N4—H4 $\cdots$ O6 = 2,955 Å et N4—H4 $\cdots$ O5 = 2,680 Å] et des liaisons hydrogène non bifurquées similaires (2,660 Å) tandis que l'autre type d'oxalate est connecté aux cations par l'intermédiaire de liaisons hydrogène bifurquées et non bifurquées toutes différentes; ce qui conduit à deux couches infinies distinctes. La structure globale consiste à des couches infinies distinctes, s'alternant, en regard probablement interagissant par des interactions de type van der Waals. La maille représentant la structure globale en couche infinie s'alternant est reportée sur la **figure 56b**.

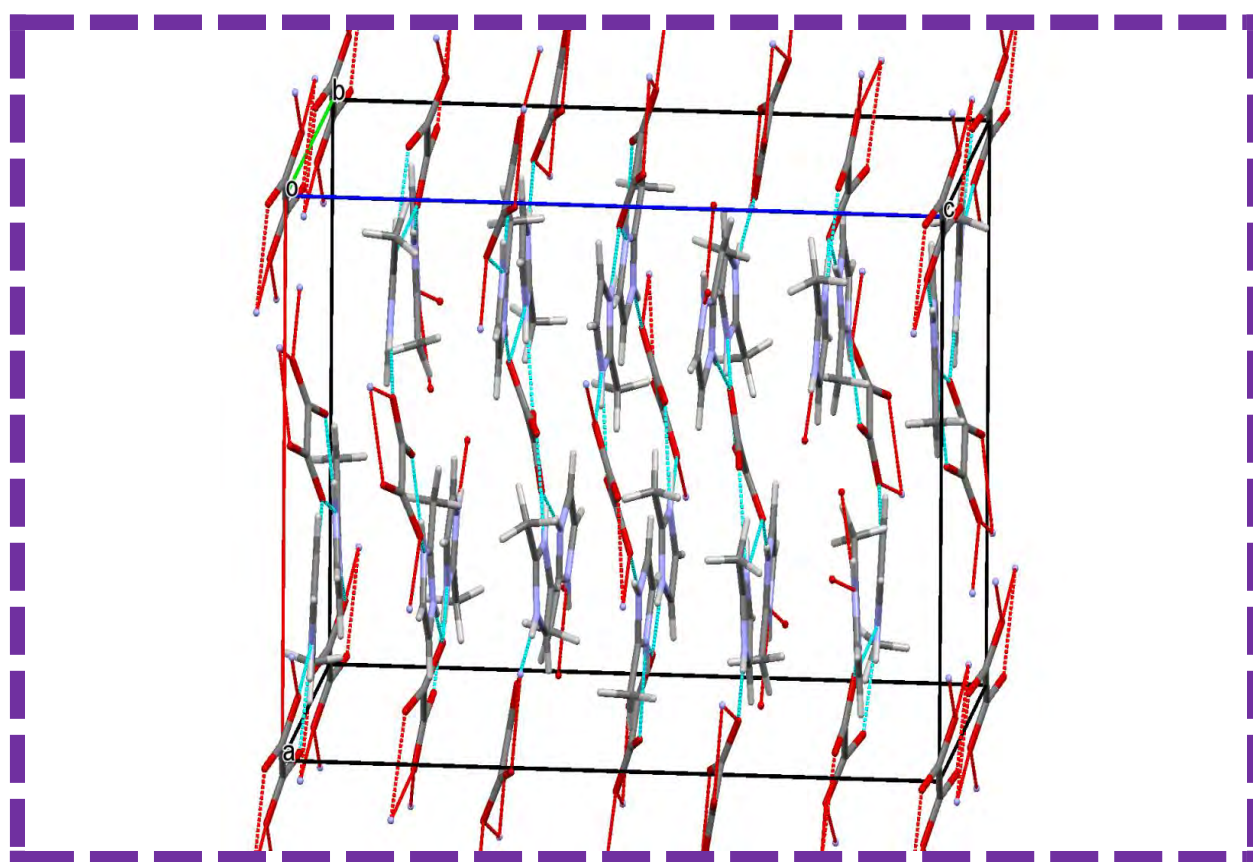


Figure 56b. Structure globale de O₄

✓ **Etude cristallographique du composé O₅: C₄H₁₆N₃³⁺·SO₄²⁻·HSO₄⁻**

Un cristal de dimensions 0,46 × 0,22 × 0,21 mm a été utilisé dans la collecte des données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes [116-117, 124-125].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 57a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 23**, les longueurs et angles de liaisons sont consignés dans le **tableau 24** alors que les longueurs de liaison et angles de liaisons concernant les liaisons hydrogène sont enregistrés dans le **tableau 25**.

Tableau 23: Données Cristallographiques de O₅

Formule empirique	C ₄ H ₁₆ N ₃ ³⁺ ·SO ₄ ²⁻ ·HSO ₄ ⁻
Masse moléculaire	299,33
Température (K)	170
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
Dimensions	a = 8,9173 (4) Å, α = 90° b = 12,1240 (6) Å, β = 91,816 (4) ° c = 10,4826 (4) Å, γ = 90°
Volume (Å ³)	1132,74 (9)
Z	4
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,755
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,51
F(000)	632
Taille du cristal	0,46×0,22×0,21 mm
Intervalle de Θ (°)	3,9 à 28,8
Intervalles hkl	-11≤h≤7; -15≤k≤13; -13≤l≤13
Réflexions collectées	7178
Réflexions indépendantes	2305 [R(int) = 0,049]
Facteur de reliabilité R	R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,040, wR(F ²) = 0,105
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,36 et - 0,47

Tableau 24: Longueurs de liaison et angles entre les atomes dans O₅

Longueurs de liaison (Å)			
C1—N1	1,481 (3)	N1—H1E	0,91
C1—C2	1,511 (3)	N2—H2C	0,915 (16)
C1—H1A	0,99	N2—H2D	0,918 (16)
C1—H1B	0,99	N3—H3C	0,91
C2—N2	1,495 (3)	N3—H3D	0,91
C2—H2A	0,99	N3—H3E	0,91
C2—H2B	0,99	O1—S1	1,4557 (19)
C3—N2	1,495 (3)	O2—S1	1,4756 (18)
C3—C4	1,509 (4)	O3—S1	1,470 (2)
C3—H3A	0,99	O4—S1	1,4910 (19)
C3—H3B	0,99	O5—S2	1,4497 (19)
C4—N3	1,485 (4)	O6—S2	1,4658 (19)
C4—H4A	0,99	O7—S2	1,4390 (19)
C4—H4B	0,99	O8—S2	1,5576 (18)
N1—H1C	0,91	O8—H8	0,84
N1—H1D	0,91		
Angles entre les atomes (°)			
N1—C1—C2	113,4 (2)	H1C—N1—H1E	109,5
N1—C1—H1A	108,9	H1D—N1—H1E	109,5
C2—C1—H1A	108,9	C3—N2—C2	111,8 (2)
N1—C1—H1B	108,9	C3—N2—H2C	108,7 (15)
C2—C1—H1B	108,9	C2—N2—H2C	108,3 (15)
H1A—C1—H1B	107,7	C3—N2—H2D	108,4 (15)
N2—C2—C1	111,6 (2)	C2—N2—H2D	108,4 (15)
N2—C2—H2A	109,3	H2C—N2—H2D	111 (2)
C1—C2—H2A	109,3	C4—N3—H3C	109,5
N2—C2—H2B	109,3	C4—N3—H3D	109,5
C1—C2—H2B	109,3	H3C—N3—H3D	109,5

H2A—C2—H2B	108	C4—N3—H3E	109,5
N2—C3—C4	111,7 (2)	H3C—N3—H3E	109,5
N2—C3—H3A	109,3	H3D—N3—H3E	109,5
C4—C3—H3A	109,3	O1—S1—O3	110,93 (12)
N2—C3—H3B	109,3	O1—S1—O2	109,29 (11)
C4—C3—H3B	109,3	O3—S1—O2	109,78 (11)
H3A—C3—H3B	107,9	O1—S1—O4	110,06 (12)
N3—C4—C3	112,5 (2)	O3—S1—O4	108,35 (11)
N3—C4—H4A	109,1	O2—S1—O4	108,38 (11)
C3—C4—H4A	109,1	S2—O8—H8	109,5
N3—C4—H4B	109,1	O7—S2—O5	114,12 (13)
C3—C4—H4B	109,1	O7—S2—O6	112,51 (12)
H4A—C4—H4B	107,8	O5—S2—O6	111,58 (12)
C1—N1—H1C	109,5	O7—S2—O8	107,55 (11)
C1—N1—H1D	109,5	O5—S2—O8	103,88 (11)
H1C—N1—H1D	109,5	O6—S2—O8	106,44 (11)
C1—N1—H1E	109,5		

Tableau 25: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans O₅

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
N1—H1C···O1	0,91	2,03	2,891 (3)	157
N1—H1E···O5	0,91	1,92	2,787 (3)	159
N1—H1D···O6 ⁱ	0,91	1,98	2,884 (3)	170
N2—H2C···O2	0,92 (2)	1,92 (2)	2,809 (3)	165 (2)
N2—H2D···O3 ⁱⁱ	0,92 (2)	1,84 (2)	2,740 (3)	167 (2)
N3—H3C···O2	0,91	2,09	2,893 (3)	147
N3—H3E···O3 ⁱⁱⁱ	0,91	2,13	2,882 (3)	139
N3—H3D···O6 ^{iv}	0,91	1,98	2,872 (3)	164
O8—H8···O4 ^v	0,84	1,68	2,507 (3)	169

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x, -y, -z$; (iv) $-x+1, -y, -z$; (v) $x+1, y, z$.

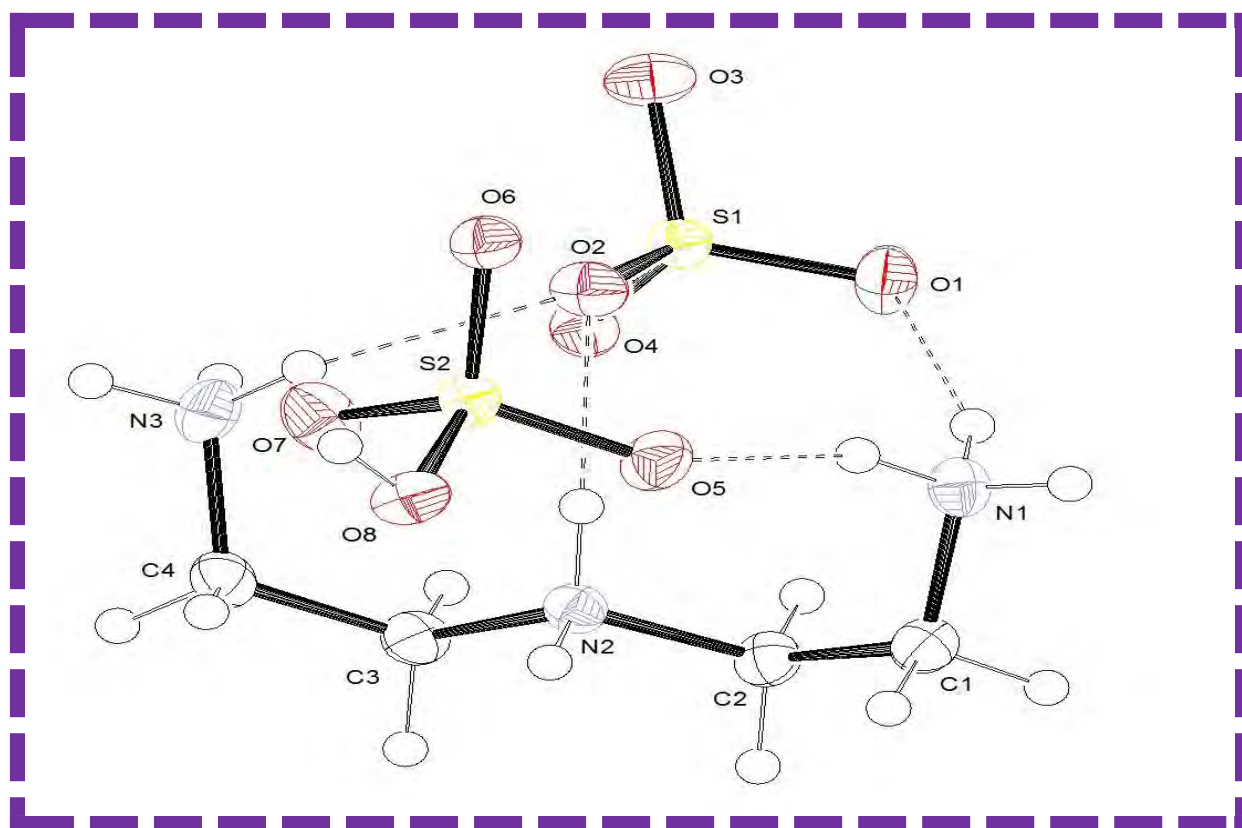


Figure 57a. Unité asymétrique de O₅

Le composé a été obtenu en mélangeant le diéthylènetriamine et l'acide sulfurique dans l'eau suivant le rapport 1/1. Le mélange limpide a été chauffé puis agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux incolores ont été recueillis quelques jours après. Le complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$.

Le complexe est constitué d'un cation diéthylènetriammonium interagissant à travers des liaisons hydrogènes par deux anions tétraédriques: un sulfate et un hydrogénosulfate. Des structures contenant l'anion homoconjugué $[\text{SO}_4\text{H}\cdots\text{SO}_4]^{3-}$ ont été reportés dans la littérature par Kamoun *et col* [209] et par Diop *et col* [210]. Dans la structure, chaque sulfate est lié à un hydrogénosulfate ainsi qu'à quatre cations distincts par l'intermédiaire de liaisons hydrogène de type O-H...O et N-H...O [$\text{O}(8)\text{-H}(8)\cdots\text{O}(4) = 2,507(3) \text{ \AA}$, $\text{N}(3)\text{-H}(3\text{E})\cdots\text{O}(3) = 2,882(3) \text{ \AA}$, $\text{N}(2)\text{-H}(2\text{D})\cdots\text{O}(3) = 2,740(3) \text{ \AA}$, $\text{N}(3)\text{-H}(3\text{C})\cdots\text{O}(2) = 2,893(3) \text{ \AA}$, $\text{N}(2)\text{-H}(2\text{C})\cdots\text{O}(2) = 2,809(3) \text{ \AA}$ et $\text{N}(1)\text{-H}(1\text{C})\cdots\text{O}(1) = 2,891(3) \text{ \AA}$]. En plus de la liaison hydrogène $\text{O}(8)\text{-H}(8)\cdots\text{O}(4)$ impliquant les groupes OH, chaque anion hydrogénosulfate est connecté à trois cations diéthylènetriammonium via des liaisons hydrogène [$\text{N}(1)\text{-H}(1\text{E})\cdots\text{O}(5) = 2,787(3) \text{ \AA}$, $\text{N}(3)\text{-H}(3\text{C})\cdots\text{O}(7) = 2,893(3) \text{ \AA}$, $\text{N}(3)\text{-H}(3\text{D})\cdots\text{O}(6) = 2,872(3) \text{ \AA}$ et $\text{N}(1)\text{-H}(1\text{D})\cdots\text{O}(6) = 2,884(3) \text{ \AA}$]. Chaque cation couche sur un plan parallèle au plan (b,c) ou (100) et se retrouve lié à trois anions hydrogénosulfates et à quatre anions sulfates par des liaisons hydrogène; ce qui conduit à une structure globalement tridimensionnelle (**figure 57b**).

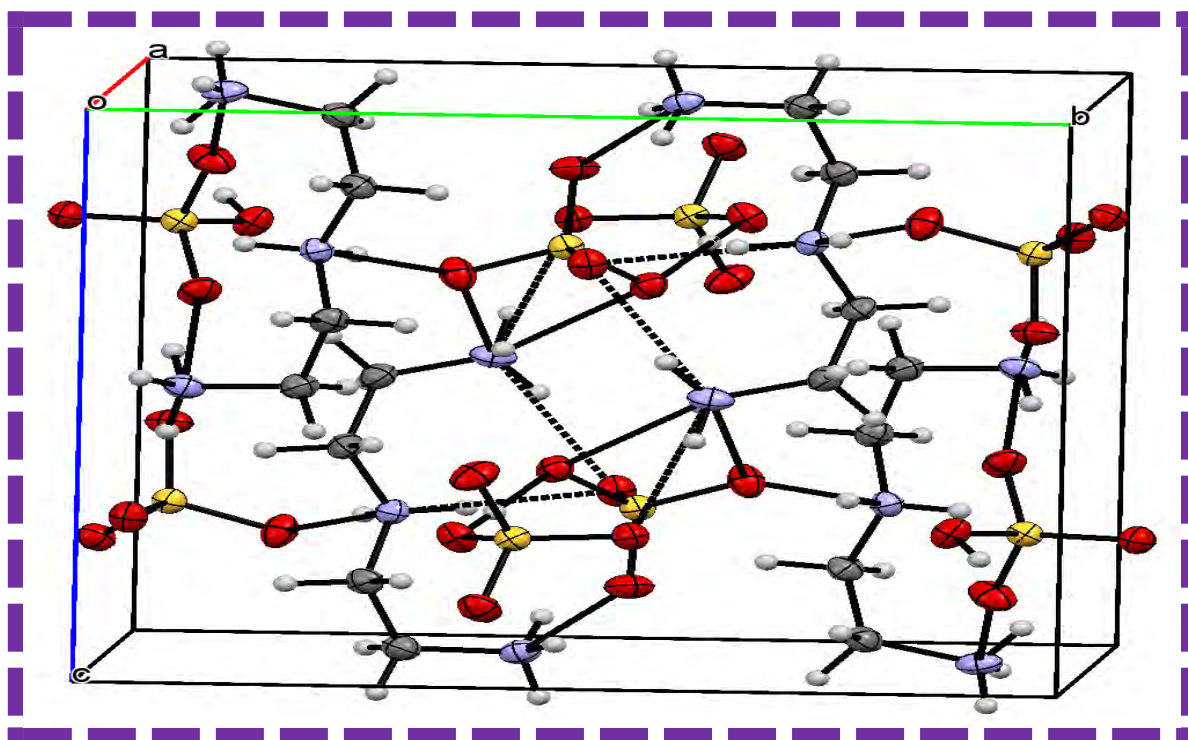


Figure 57b. Maille élémentaire de O₅ vue approximativement suivant l'axe a

✓ **Etude cristallographique du composé O₆: (MeS)₂CNCN**

Un cristal de dimensions $0,194 \times 0,122 \times 0,039$ mm a été utilisé collecter les données. La structure a été résolue et raffinée par les programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 58a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 26**, les longueurs et angles de liaisons sont consignés dans le **tableau 27**, les longueurs de liaison et angles de liaisons concernant les liaisons hydrogène sont enregistrés dans le **tableau 28** et les paramètres de déplacement atomique dans le **tableau 29**.

Tableau 26: Données Cristallographiques de O₆

Formule empirique	C ₄ H ₆ N ₂ S ₂
Masse moléculaire	146,23
Température (K)	120(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
Dimensions	a = 15,2211(18) Å b = 12,2037(15) Å, β = 98,788(5)° c = 14,4716(18) Å
Volume (Å ³)	2656,6(6)
Z	16
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,462
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,694
F(000)	1216
Taille du cristal	0,194 × 0,122 × 0,039 mm
Intervalle de Θ (°)	1,354 à 25,351
Intervalles hkl	-18 ≤ h ≤ 18; -10 ≤ k ≤ 14; -17 ≤ l ≤ 17
Réflexions collectées	36932
Réflexions indépendantes	4868 [R(int) = 0,1051]
Facteur de reliabilité R	R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,0478, wR(F ²) = 0,0891
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,864 et -0,370

Tableau 27: Longueurs (Å) de liaison et angles (°) entre les atomes dans O₆

Longueurs de liaison (Å)			
S1A—C2A	1,709 (4)	S1C—C2C	1,726 (4)
S1A—C3A	1,785 (4)	S1C—C3C	1,787 (4)
S2A—C2A	1,738 (4)	S2C—C2C	1,727 (4)
S2A—C4A	1,794 (4)	S2C—C4C	1,797 (4)
N1A—C1A	1,143 (5)	N1C—C1C	1,147 (5)
N2A—C2A	1,309 (5)	N2C—C2C	1,295 (5)
N2A—C1A	1,339 (5)	N2C—C1C	1,347 (5)
C3A—H3AA	0,9800	C3C—H3CA	0,9800
C3A—H3AB	0,9800	C3C—H3CB	0,9800
C3A—H3AC	0,9800	C3C—H3CC	0,9800
C4A—H4AA	0,9800	C4C—H4CA	0,9800
C4A—H4AB	0,9800	C4C—H4CB	0,9800
C4A—H4AC	0,9800	C4C—H4CC	0,9800
S1B—C2B	1,727 (4)	S1D—C2D	1,717 (4)
S1B—C3B	1,788 (4)	S1D—C3D	1,777 (4)
S2B—C2B	1,728 (4)	S2D—C2D	1,725 (4)
S2B—C4B	1,778 (4)	S2D—C4D	1,779 (4)
N2B—C2B	1,297 (5)	N2D—C2D	1,306 (5)
N2B—C1B	1,336 (6)	N2D—C1D	1,344 (7)
C1B—N1B	1,145 (6)	C1D—N1D	1,136 (6)
S1BA—C4B	1,707 (11)	S1DA—C2D	1,736 (10)
S1BA—C2B	1,773 (12)	S1DA—C4D	1,740 (11)
S2BA—C2B	1,625 (11)	S2DA—C2D	1,642 (11)
S2BA—C3B	1,797 (12)	S2DA—C3D	1,730 (11)
N2BA—C2B	1,32 (4)	N2DA—C2D	1,36 (3)
N2BA—C1BA	1,55 (7)	N2DA—C1DA	1,43 (7)
C1BA—N1B	1,05 (6)	C1DA—N1D	1,06 (7)
C3B—H3BA	0,9800	C3D—H3DA	0,9800
C3B—H3BB	0,9800	C3D—H3DB	0,9800
C3B—H3BC	0,9800	C3D—H3DC	0,9800
C3B—H3BD	0,9800	C3D—H3DD	0,9800
C3B—H3BE	0,9800	C3D—H3DE	0,9800
C3B—H3BF	0,9800	C3D—H3DF	0,9800
C4B—H4BA	0,9800	C4D—H4DA	0,9800
C4B—H4BB	0,9800	C4D—H4DB	0,9800
C4B—H4BC	0,9800	C4D—H4DC	0,9800
C4B—H4BD	0,9800	C4D—H4DD	0,9800
C4B—H4BE	0,9800	C4D—H4DE	0,9800
C4B—H4BF	0,9800	C4D—H4DF	0,9800

Angles entre les atomes (°)			
C2A—S1A—C3A	101,4 (2)	C2C—S1C—C3C	100,45 (19)
C2A—S2A—C4A	104,26 (19)	C2C—S2C—C4C	105,78 (19)
C2A—N2A—C1A	117,1 (3)	C2C—N2C—C1C	117,9 (4)
N1A—C1A—N2A	174,1 (4)	N1C—C1C—N2C	173,3 (5)
N2A—C2A—S1A	120,7 (3)	N2C—C2C—S1C	119,7 (3)
N2A—C2A—S2A	120,4 (3)	N2C—C2C—S2C	122,3 (3)
S1A—C2A—S2A	118,9 (2)	S1C—C2C—S2C	118,0 (2)
S1A—C3A—H3AA	109,5	S1C—C3C—H3CA	109,5
S1A—C3A—H3AB	109,5	S1C—C3C—H3CB	109,5
H3AA—C3A—H3AB	109,5	H3CA—C3C—H3CB	109,5
S1A—C3A—H3AC	109,5	S1C—C3C—H3CC	109,5
H3AA—C3A—H3AC	109,5	H3CA—C3C—H3CC	109,5
H3AB—C3A—H3AC	109,5	H3CB—C3C—H3CC	109,5
S2A—C4A—H4AA	109,5	S2C—C4C—H4CA	109,5
S2A—C4A—H4AB	109,5	S2C—C4C—H4CB	109,5
H4AA—C4A—H4AB	109,5	H4CA—C4C—H4CB	109,5
S2A—C4A—H4AC	109,5	S2C—C4C—H4CC	109,5
H4AA—C4A—H4AC	109,5	H4CA—C4C—H4CC	109,5
H4AB—C4A—H4AC	109,5	H4CB—C4C—H4CC	109,5
C2B—S1B—C3B	101,4 (2)	C2D—S1D—C3D	102,28 (18)
C2B—S2B—C4B	105,2 (2)	C2D—S2D—C4D	105,62 (19)
C2B—N2B—C1B	117,1 (4)	C2D—N2D—C1D	117,7 (4)
N1B—C1B—N2B	175,4 (5)	N1D—C1D—N2D	173,9 (5)
C4B—S1BA—C2B	106,3 (6)	C2D—S1DA—C4D	106,9 (6)
C2B—S2BA—C3B	105,2 (6)	C2D—S2DA—C3D	107,6 (6)
C2B—N2BA—C1BA	110 (4)	C2D—N2DA—C1DA	111 (4)
N1B—C1BA—N2BA	177 (5)	N1D—C1DA—N2DA	159 (6)
N2BA—C2B—S2BA	127,7 (19)	N2DA—C2D—S2DA	123,3 (16)
N2B—C2B—S1B	120,0 (3)	N2D—C2D—S1D	120,5 (3)
N2B—C2B—S2B	122,4 (3)	N2D—C2D—S2D	120,6 (3)
S1B—C2B—S2B	117,6 (2)	S1D—C2D—S2D	118,9 (2)
N2BA—C2B—S1BA	108,7 (19)	N2DA—C2D—S1DA	114,0 (16)
S2BA—C2B—S1BA	123,4 (6)	S2DA—C2D—S1DA	122,0 (5)
S1B—C3B—H3BA	109,5	S1D—C3D—H3DA	109,5
S1B—C3B—H3BB	109,5	S1D—C3D—H3DB	109,5
H3BA—C3B—H3BB	109,5	H3DA—C3D—H3DB	109,5
S1B—C3B—H3BC	109,5	S1D—C3D—H3DC	109,5
H3BA—C3B—H3BC	109,5	H3DA—C3D—H3DC	109,5
H3BB—C3B—H3BC	109,5	H3DB—C3D—H3DC	109,5
S2BA—C3B—H3BD	109,5	S2DA—C3D—H3DD	109,5

S2BA—C3B—H3BE	109,5	S2DA—C3D—H3DE	109,5
H3BD—C3B—H3BE	109,5	H3DD—C3D—H3DE	109,5
S2BA—C3B—H3BF	109,5	S2DA—C3D—H3DF	109,5
H3BD—C3B—H3BF	109,5	H3DD—C3D—H3DF	109,5
H3BE—C3B—H3BF	109,5	H3DE—C3D—H3DF	109,5
S2B—C4B—H4BA	109,5	S2D—C4D—H4DA	109,5
S2B—C4B—H4BB	109,5	S2D—C4D—H4DB	109,5
H4BA—C4B—H4BB	109,5	H4DA—C4D—H4DB	109,5
S2B—C4B—H4BC	109,5	S2D—C4D—H4DC	109,5
H4BA—C4B—H4BC	109,5	H4DA—C4D—H4DC	109,5
H4BB—C4B—H4BC	109,5	H4DB—C4D—H4DC	109,5
S1BA—C4B—H4BD	109,5	S1DA—C4D—H4DD	109,5
S1BA—C4B—H4BE	109,5	S1DA—C4D—H4DE	109,5
H4BD—C4B—H4BE	109,5	H4DD—C4D—H4DE	109,5
S1BA—C4B—H4BF	109,5	S1DA—C4D—H4DF	109,5
H4BD—C4B—H4BF	109,5	H4DD—C4D—H4DF	109,5
H4BE—C4B—H4BF	109,5	H4DE—C4D—H4DF	109,5
Angles de torsion			
C1A—N2A—C2A—S1A	-179,2 (3)	C1C—N2C—C2C—S2C	0,9 (5)
C1A—N2A—C2A—S2A	-0,4 (5)	C3C—S1C—C2C—N2C	0,1 (4)
C3A—S1A—C2A—N2A	0,0 (4)	C3C—S1C—C2C—S2C	178,9 (2)
C3A—S1A—C2A—S2A	-178,8 (2)	C4C—S2C—C2C—N2C	-177,5 (3)
C4A—S2A—C2A—N2A	175,8 (3)	C4C—S2C—C2C—S1C	3,8 (3)
C4A—S2A—C2A—S1A	-5,4 (3)	C2D—N2DA—C1DA—N1D	149 (15)
C1B—N2B—C2B—S1B	-179,4 (3)	C1D—N2D—C2D—S1D	-176,5 (4)
C1B—N2B—C2B—S2B	-0,5 (5)	C1D—N2D—C2D—S2D	2,6 (5)
C1BA—N2BA—C2B—S2BA	-5 (4)	C1DA—N2DA—C2D—S2DA	-11 (4)
C1BA—N2BA—C2B—S1BA	180 (3)	C1DA—N2DA—C2D—S1DA	179 (3)
C3B—S2BA—C2B—N2BA	-176 (2)	C3D—S2DA—C2D—N2DA	-176,0 (17)
C3B—S2BA—C2B—S1BA	-0,5 (9)	C3D—S2DA—C2D—S1DA	-6,8 (8)
C3B—S1B—C2B—N2B	0,6 (4)	C3D—S1D—C2D—N2D	-3,6 (4)
C3B—S1B—C2B—S2B	-178,4 (2)	C3D—S1D—C2D—S2D	177,4 (2)
C4B—S2B—C2B—N2B	179,9 (3)	C4D—S2D—C2D—N2D	-178,8 (3)
C4B—S2B—C2B—S1B	-1,2 (3)	C4D—S2D—C2D—S1D	0,2 (3)
C4B—S1BA—C2B—N2BA	-9,0 (18)	C4D—S1DA—C2D—N2DA	-17,2 (17)

C4B—S1BA—C2B—S2BA	175,0 (5)	C4D—S1DA—C2D—S2DA	172,6 (6)
C1C—N2C—C2C—S1C	179,7 (3)		

Tableau 28: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans O₆

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C3A—H3AA···N1C ⁱ	0,98	2,63	3,566 (6)	161
C3A—H3AC···S2C ⁱⁱ	0,98	3,03	3,785 (4)	135
C4A—H4AA···S2D ⁱⁱⁱ	0,98	3,02	4,000 (4)	174
C4A—H4AC···S2BA	0,98	2,92	3,472 (11)	116
C4A—H4AC···S1C ⁱⁱ	0,98	2,98	3,771 (4)	139
C3B—H3BB···N1A ^{iv}	0,98	2,67	3,318 (6)	124
C4B—H4BB···N1B ^v	0,98	2,56	3,424 (5)	147
C4B—H4BE···N2BA	0,98	2,13	2,71 (4)	117
C3C—H3CA···S2BA ^{vi}	0,98	2,91	3,763 (11)	147
C3C—H3CA···S2DA	0,98	2,88	3,432 (11)	117
C4C—H4CA···S2A ^{vi}	0,98	3,01	3,957 (4)	164

C4C—H4CC…S2A ⁱ	0,98	2,94	3,590 (4)	125
C3D—H3DB…N1C ^{vii}	0,98	2,59	3,460 (5)	149
C4D—H4DA…N1B ^{viii}	0,98	2,52	3,485 (6)	166
C4D—H4DE…S2C ^{iv}	0,98	2,86	3,768 (4)	154
C4D—H4DE…N2DA	0,98	2,31	2,86 (4)	114
C4D—H4DF…S1A ⁱⁱⁱ	0,98	2,96	3,716 (5)	135

Tableau 29: Paramètres de déplacement atomique

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1A	0,0203 (5)	0,0274 (6)	0,0291 (6)	0,0038 (5)	0,0044 (4)	0,0013 (5)
S2A	0,0189 (5)	0,0278 (6)	0,0274 (6)	0,0009 (5)	0,0036 (4)	0,0017 (5)
N1A	0,031 (2)	0,031 (2)	0,046 (2)	0,0022 (19)	0,0149 (18)	0,0002 (18)
N2A	0,0201 (18)	0,027 (2)	0,026 (2)	0,0028 (16)	0,0042 (14)	0,0004 (16)
C1A	0,026 (2)	0,026 (3)	0,032 (3)	-0,005 (2)	0,0073 (19)	0,001 (2)
C2A	0,020 (2)	0,028 (3)	0,014 (2)	0,0026 (18)	-0,0016 (16)	0,0002 (17)
C3A	0,019 (2)	0,034 (3)	0,034 (3)	0,0008 (19)	0,0062 (19)	-0,003 (2)
C4A	0,028 (2)	0,024 (2)	0,033 (3)	-0,0053 (19)	0,0051 (19)	0,008 (2)
S1B	0,0238 (6)	0,0277 (7)	0,0331 (7)	-0,0003 (5)	0,0045 (5)	0,0012 (6)
S2B	0,0227 (6)	0,0288 (8)	0,0311 (7)	0,0032 (5)	0,0070 (5)	0,0027 (6)
N2B	0,021 (2)	0,0211 (19)	0,026 (2)	0,0025 (17)	0,0009 (15)	0,0005 (16)
C1B	0,027 (3)	0,026 (3)	0,028 (2)	0,004 (2)	0,003 (2)	-0,002 (2)
N1B	0,027 (2)	0,036 (2)	0,038 (2)	-0,0022 (19)	0,0065 (17)	0,0002 (19)
C2B	0,016 (2)	0,030 (3)	0,020 (2)	-0,0035 (19)	0,0013 (17)	-0,0009 (19)
C3B	0,021 (2)	0,034 (3)	0,041 (3)	-0,002 (2)	0,0040 (19)	-0,001 (2)
C4B	0,030 (2)	0,027 (3)	0,039 (3)	0,009 (2)	0,009 (2)	0,001 (2)
S1C	0,0234 (6)	0,0266 (6)	0,0325 (6)	0,0013 (5)	0,0065 (5)	-0,0002 (5)
S2C	0,0254 (6)	0,0278 (6)	0,0294 (6)	0,0012 (5)	0,0054 (5)	-0,0028 (5)

N1C	0,023 (2)	0,044 (3)	0,038 (2)	0,0007 (18)	0,0068 (17)	0,0020 (19)
N2C	0,0251 (18)	0,031 (2)	0,029 (2)	-0,0032 (18)	0,0058 (15)	0,0031 (17)
C1C	0,025 (3)	0,032 (3)	0,027 (3)	-0,003 (2)	-0,003 (2)	0,003 (2)
C2C	0,025 (2)	0,021 (2)	0,013 (2)	0,0006 (18)	-0,0015 (17)	0,0003 (17)
C3C	0,033 (3)	0,018 (2)	0,043 (3)	0,003 (2)	0,008 (2)	0,003 (2)
C4C	0,026 (2)	0,025 (2)	0,025 (2)	-0,0024 (19)	0,0062 (18)	-0,0044 (19)
S1D	0,0183 (6)	0,0252 (7)	0,0289 (7)	0,0019 (5)	0,0057 (5)	0,0028 (5)
S2D	0,0203 (6)	0,0226 (7)	0,0369 (7)	0,0004 (5)	0,0063 (5)	0,0020 (6)
N2D	0,0216 (19)	0,023 (2)	0,029 (2)	0,0009 (17)	0,0066 (16)	0,0011 (17)
C1D	0,029 (3)	0,024 (3)	0,030 (3)	-0,006 (3)	0,006 (2)	0,003 (2)
N1D	0,019 (2)	0,038 (2)	0,047 (2)	0,0007 (18)	0,0083 (17)	0,0005 (19)
C2D	0,022 (2)	0,018 (2)	0,017 (2)	-0,0032 (18)	0,0034 (16)	0,0033 (17)
C3D	0,030 (2)	0,021 (2)	0,028 (2)	0,0073 (19)	0,0076 (18)	0,0015 (19)
C4D	0,024 (2)	0,027 (3)	0,041 (3)	-0,004 (2)	0,007 (2)	0,003 (2)

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $x, y+1, z$; (v) $-x, y+1/2, -z+3/2$; (vi) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; (vii) $-x+2, -y, -z+1$; (viii) $x+1, y, z$.

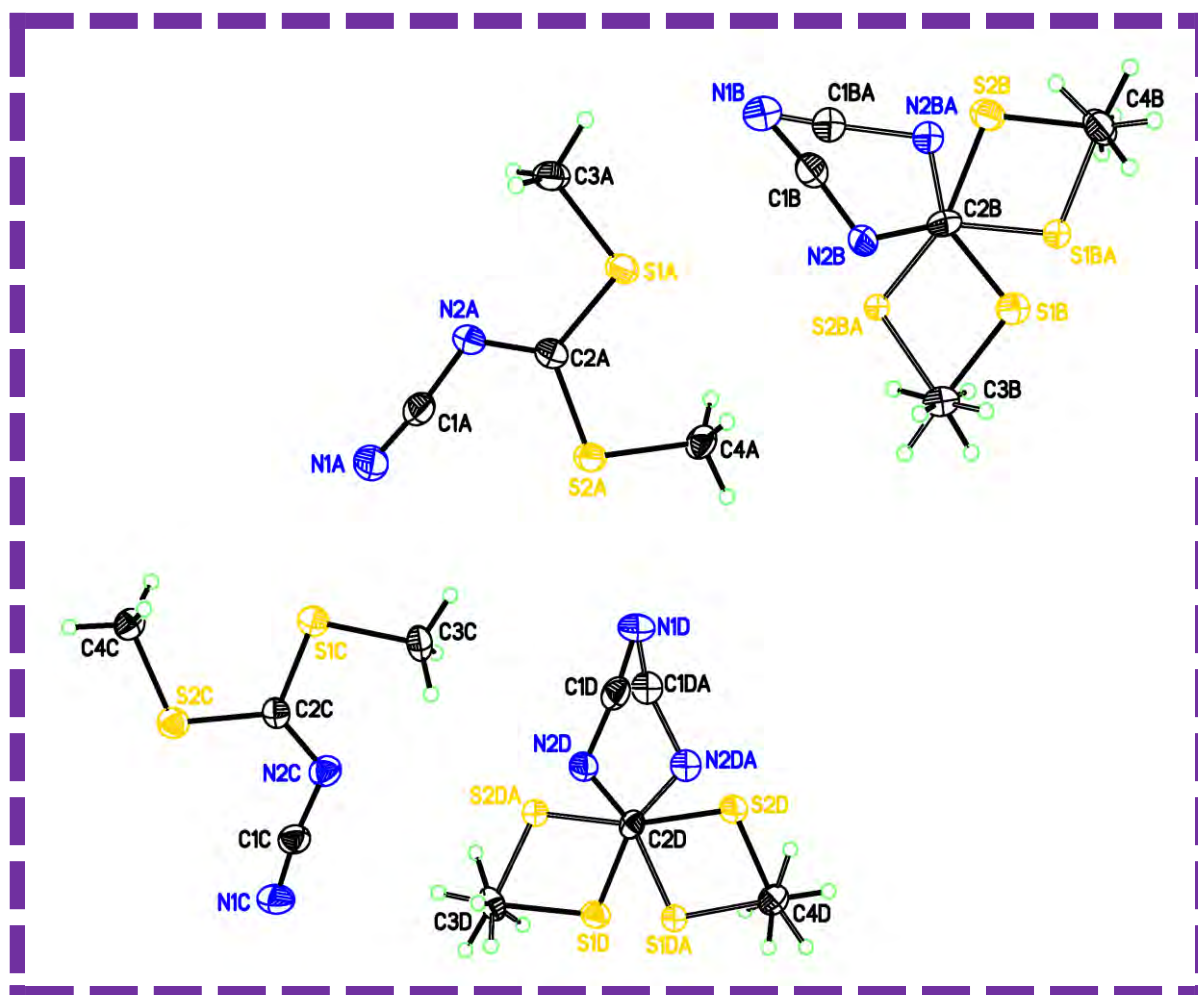


Figure 58a. Unité asymétrique de O_6

Le composé a été obtenu en mélangeant le ligand diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate et CrO_2Cl_2 dans l'acétonitrile suivant le rapport 1/1. Le mélange limpide vert a été agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux incolores ont été recueillis quelques jours après. Le complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$.

Le composé s'avère être le ligand S,S-Diméthyl cyanoiminodithiocarbamate. L'unité asymétrique est composée d'un réseau de quatre molécules indépendantes du ligand dont deux normales et deux désordonnées. Les molécules de diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate sont deux à deux symétriquement équivalentes. Le désordre touche les atomes de carbone et d'azote du groupe CN, l'atome d'azote impliqué dans la double liaison ainsi que les atomes de soufre. La structure globale (**Figure 58b**) est constituée de molécules de réseau. Ce réseau de molécules indépendantes est consolidé par des interactions de type Van der Waals mais également de faibles interactions hydrogène C-H...N et C-H...S.

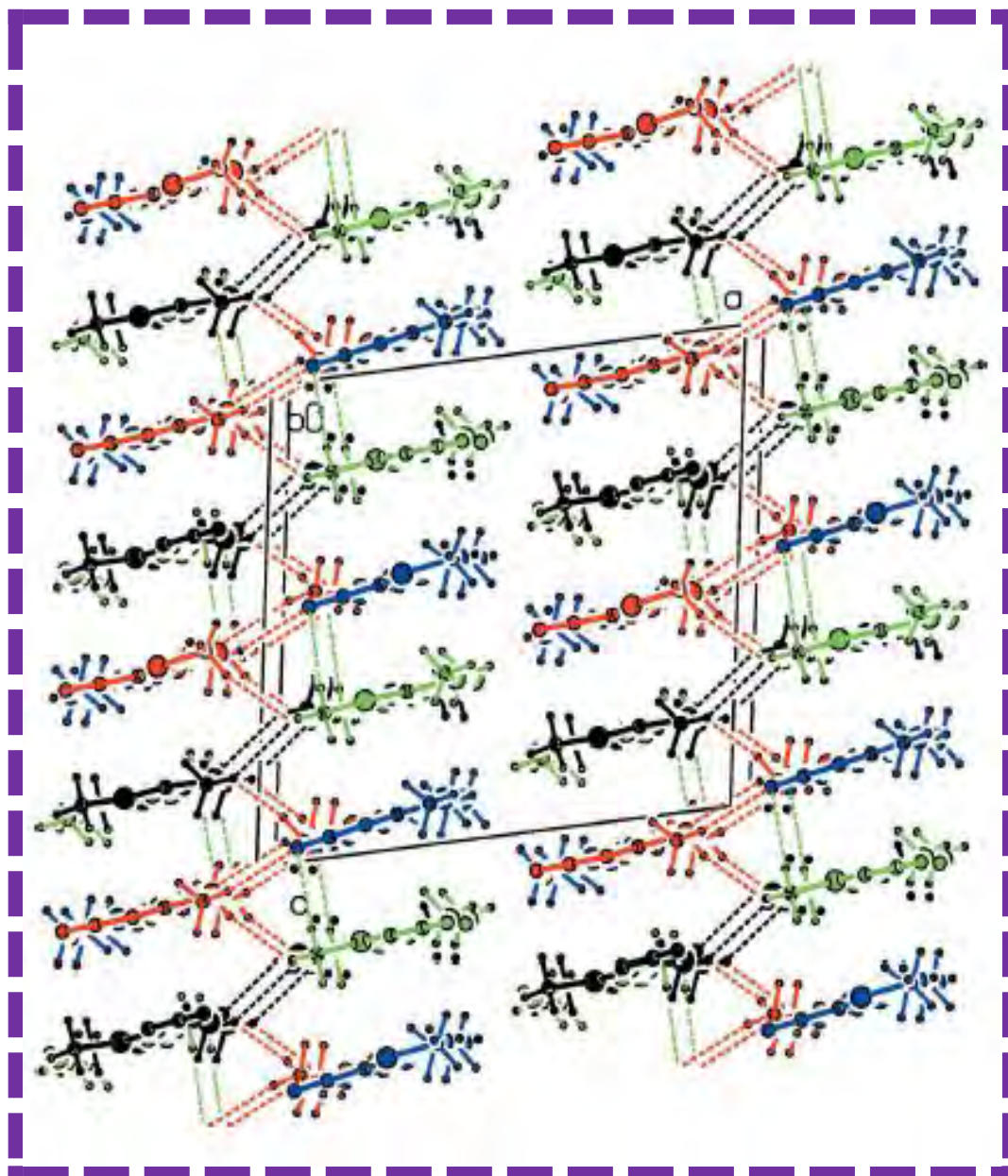


Figure 58b. Structure globale de O₆: les molécules de même couleur sont identiques

✓ Etude cristallographique du composé O₇: (MeS)C(O)NHC(O)NH₂

Un cristal de dimensions 0,24 × 0,19 × 0,14 mm a été utilisé collecter les données. La structure a été résolue et raffinée par les programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 59a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 30**, les longueurs et angles de liaisons sont consignés dans le **tableau 31** alors que les longueurs de liaison et angles de liaisons concernant les liaisons hydrogène sont enregistrés dans le **tableau 32**.

Tableau 30: Données Cristallographiques de O₇

Formule empirique	C ₃ H ₆ N ₂ O ₂ S
Masse moléculaire	134,16
Température (K)	120
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
Dimensions	a = 9,9388 (13) Å b = 5,0999 (6) Å, β = 94,136 (4)° c = 10,6755 (14) Å
Volume (Å ³)	539,70 (12)
Z	4
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,651
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,50
F(000)	280
Taille du cristal	0,24 × 0,19 × 0,14 mm
Intervalle de Θ (°)	2,7 à 28,3
Intervalles hkl	-13 ≤ h ≤ 13; -6 ≤ k ≤ 6; -8 ≤ l ≤ 14
Réflexions collectées	8437
Réflexions indépendantes	1344 [R(int) = 0,024]
Facteur de reliabilité R	R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,031, wR(F ²) = 0,084
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,38 et -0,23

Tableau 31: Longueurs (Å) de liaison et angles (°) entre les atomes dans O₇

Longueurs de Liaison (Å)			
S1—C2	1,7569 (14)	N2—C2	1,3623 (18)
S1—C3	1,7885 (15)	N2—C1	1,3977 (18)
O1—C1	1,2239 (18)	N2—H2NA	0,805 (19)
O2—C2	1,2088 (17)	C3—H3A	0,9800
N1—C1	1,3159 (19)	C3—H3B	0,9800
N1—H1NB	0,77 (2)	C3—H3C	0,9800
N1—H1NA	0,87 (2)		
Angles entre les atomes (°)			
C2—S1—C3	99,22 (7)	O2—C2—N2	124,61 (13)
C1—N1—H1NB	118,6 (16)	O2—C2—S1	123,61 (11)
C1—N1—H1NA	112,5 (16)	N2—C2—S1	111,78 (10)
H1NB—N1—H1NA	129 (2)	S1—C3—H3A	109,5
C2—N2—C1	128,44 (12)	S1—C3—H3B	109,5
C2—N2—H2NA	119,3 (12)	H3A—C3—H3B	109,5
C1—N2—H2NA	112,0 (12)	S1—C3—H3C	109,5
O1—C1—N1	124,62 (13)	H3A—C3—H3C	109,5
O1—C1—N2	116,95 (13)	H3B—C3—H3C	109,5
N1—C1—N2	118,43 (13)		
C2—N2—C1—O1	173,40 (14)	C1—N2—C2—S1	-176,11 (11)
C2—N2—C1—N1	-6,5 (2)	C3—S1—C2—O2	-1,02 (14)
C1—N2—C2—O2	3,7 (2)	C3—S1—C2—N2	178,83 (11)

Tableau 32: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans O₇

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1NB...O1 ⁱ	0,77 (2)	2,27 (2)	2,8518 (16)	132,3 (19)
N1—H1NB...O2	0,77 (2)	2,15 (2)	2,7397 (17)	134 (2)
N1—H1NA...O1 ⁱⁱ	0,87 (2)	2,05 (2)	2,9221 (16)	178 (2)
N2—H2NA...O2 ⁱⁱⁱ	0,805 (19)	2,18 (2)	2,9709 (15)	168,9 (16)
C3—H3A...O2 ^{iv}	0,98	2,54	3,494 (2)	166
C3—H3B...S1 ^v	0,98	2,85	3,7064 (15)	147

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$; (v) $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$.

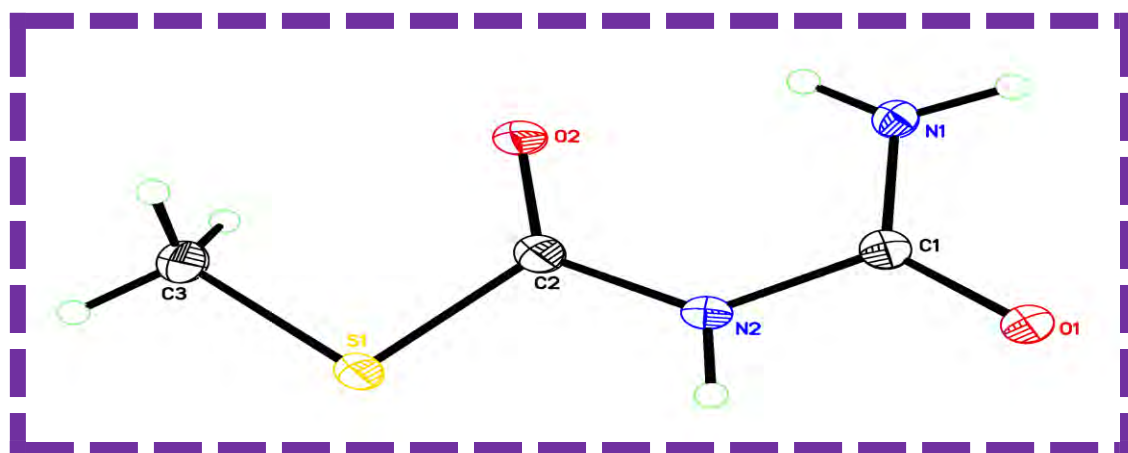


Figure 59a. Unité asymétrique de O_7

Le composé a été obtenu en mélangeant le ligand diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate et CrO_2Cl_2 dans l'acétonitrile suivant le rapport 1/1. Le mélange limpide vert a été agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux incolores ont été recueillis quelques jours après. Le complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$.

Le composé obtenu est organique, donc la fixation escomptée du ligand sur le métal chrome n'a pas eu lieu. En effet, une oxidation inattendue s'est produite provoquant la rupture de toutes les liaisons multiples au sein du ligand diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate qui a libéré un groupe CH_3S tout en se liant à travers ses deux atomes de carbone internes (C1 et C2) à deux atomes d'oxygène formant des groupes carbonyles $\text{C}=\text{O}$, les atomes d'azote étant liés à des atomes d'hydrogène.

Dans la structure, chaque molécule de base où règne une liaison hydrogène intramoléculaire $[\text{N}(1)\text{-H}(1\text{NB})\dots\text{O}(2) = 2,7397(17) \text{ \AA}]$ est liée à deux voisins par l'intermédiaire de quatre liaisons hydrogène intermoléculaires deux à deux équivalentes symétriquement $[\text{N}(1)\text{-H}(1\text{NB}) \dots \text{O}(1) = 2,8518(16) \text{ \AA}]$ et $[\text{N}(2)\text{-H}(2\text{NA})\dots\text{O}(2) = 2,9709(15) \text{ \AA}]$ pour donner des chaînes infinies. Ces chaînes sont ensuite connectées par le biais de liaisons hydrogène $\text{N}(1)\text{-H}(1\text{NA})\dots\text{O}(1)$ conduisant à la formation de couches infinies. Les couches ainsi formées sont agencées dans l'espace suivant des plans parallèles au plan $(3 \ 0 \ -1)$ comme le montre les figures 59b et c.

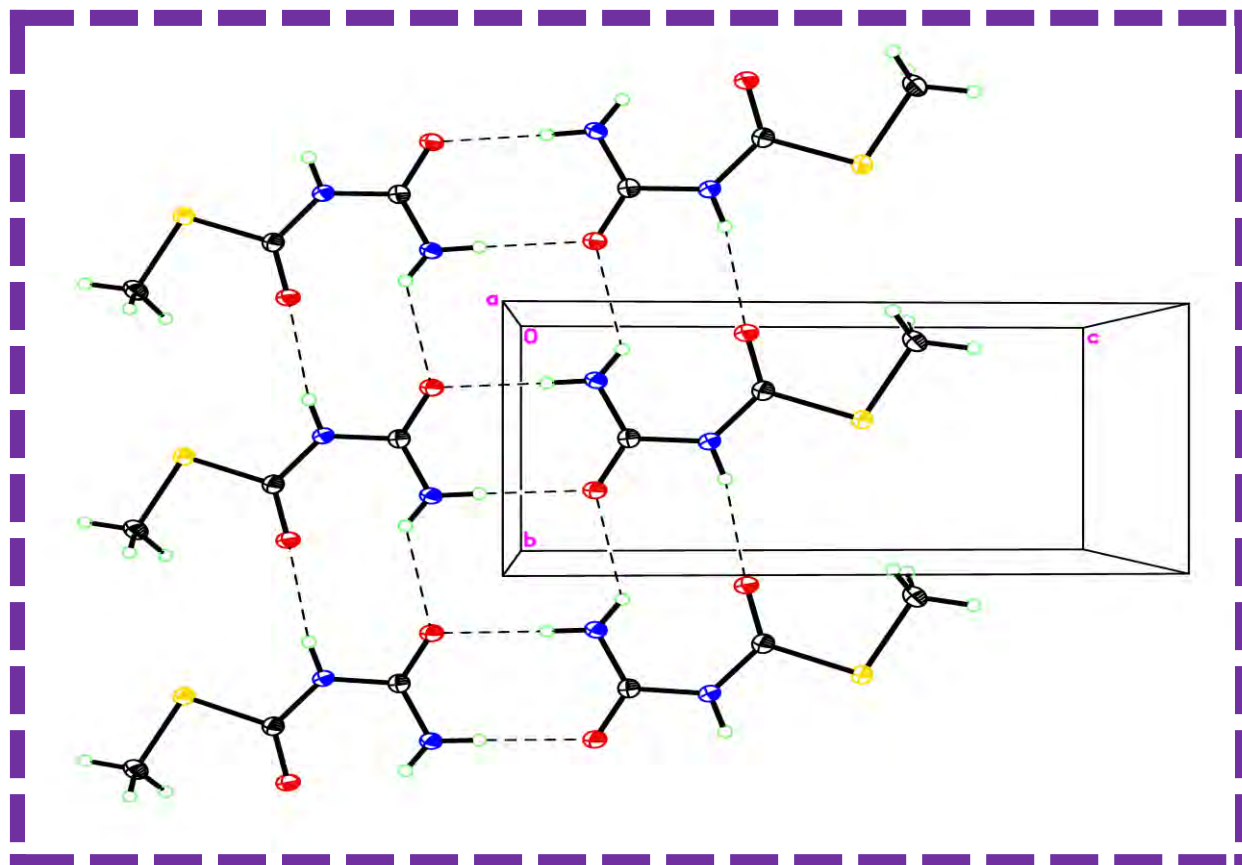


Figure 59b. Structure montrant une couche de O_7

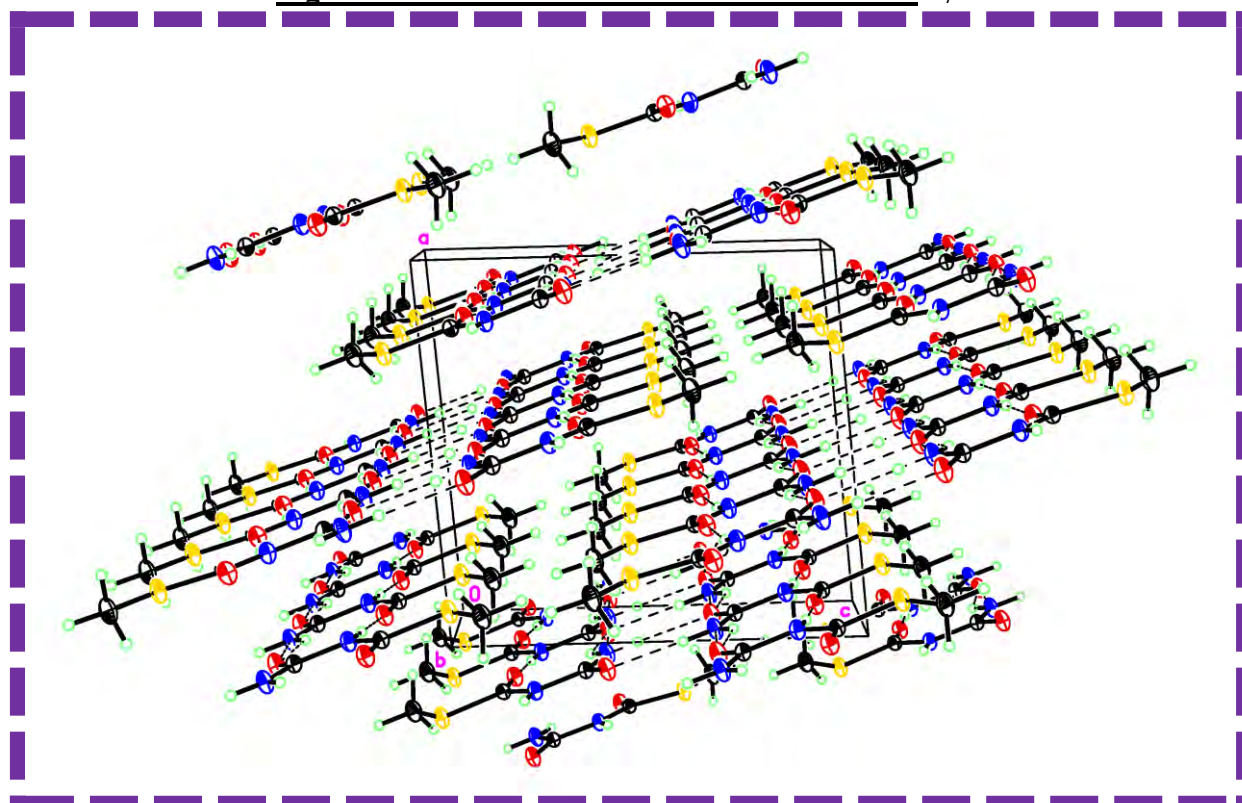


Figure 59c. Structure globale montrant les couches de O_7

✓ **Etude cristallographique du composé O₈: C₁₉H₁₅N₄•Cl•H₂O**

Un cristal de dimensions 0,18 × 0,12 × 0,09 mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 60a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 33**, les longueurs de liaison et les angles entre les atomes sont consignés dans le **tableau 34** et les longueurs et angles concernant les liaisons hydrogène dans le **tableau 35**.

Tableau 33: Données Cristallographiques de O₈

Formule empirique	C ₁₉ H ₁₅ N ₄ •Cl•H ₂ O
Masse moléculaire	352,82
Température (K)	120(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Dimensions	a = 9,0802 (6) Å; α = 101,435 (2)° b = 12,0726 (8) Å; β = 97,590 (2)° c = 16,7968 (11) Å; γ = 103,639 (2)°
Volume (Å ³)	1722,7 (2)
Z	4
Densité (calculée) (g/cm ³)	1,360
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,24
F(000)	736
Taille du cristal	0,18 × 0,12 × 0,09 mm
Intervalle de Θ (°)	1,259 à 27,103
Intervalles hkl	-11 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21
Réflexions collectées	28373
Réflexions indépendantes	7614 [R(int) = 0,043]
Facteur de reliabilité R	R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,047, wR(F ²) = 0,130
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,95 et -0,39

Tableau 34: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans O₈

Longueurs de liaison (Å)			
N1—N2	1,303 (2)	C33—H33A	0,9500
N1—C5	1,342 (3)	C34—C35	1,374 (3)
N2—N3	1,332 (2)	C34—H34A	0,9500
N2—C11	1,439 (3)	C35—C36	1,381 (3)
N3—N4	1,305 (2)	C35—H35A	0,9500
N3—C21	1,441 (3)	C36—H36A	0,9500
N4—C5	1,339 (3)	C41—C42	1,367 (3)
N6—N7	1,306 (2)	C41—C46	1,377 (3)
N6—C10	1,341 (3)	C42—C43	1,387 (3)
N7—N8	1,336 (2)	C42—H42A	0,9500
N7—C41	1,436 (3)	C43—C44	1,377 (3)
N8—N9	1,307 (2)	C43—H43A	0,9500
N8—C51	1,435 (3)	C44—C45	1,370 (3)
N9—C10	1,338 (3)	C44—H44A	0,9500
C5—C31	1,456 (3)	C45—C46	1,385 (3)
C10—C61	1,454 (3)	C45—H45A	0,9500
C11—C12	1,374 (3)	C46—H46A	0,9500
C11—C16	1,377 (3)	C51—C52	1,376 (3)
C12—C13	1,382 (3)	C51—C56	1,377 (3)
C12—H12A	0,9500	C52—C53	1,383 (3)
C13—C14	1,380 (4)	C52—H52A	0,9500
C13—H13A	0,9500	C53—C54	1,378 (3)
C14—C15	1,378 (4)	C53—H53A	0,9500
C14—H14A	0,9500	C54—C55	1,375 (3)
C15—C16	1,379 (3)	C54—H54A	0,9500
C15—H15A	0,9500	C55—C56	1,384 (3)
C16—H16A	0,9500	C55—H55A	0,9500
C21—C26	1,371 (3)	C56—H56A	0,9500

C21—C22	1,381 (3)	C61—C66	1,387 (3)
C22—C23	1,382 (3)	C61—C62	1,391 (3)
C22—H22A	0,9500	C62—C63	1,378 (3)
C23—C24	1,377 (3)	C62—H62A	0,9500
C23—H23A	0,9500	C63—C64	1,380 (3)
C24—C25	1,382 (3)	C63—H63A	0,9500
C24—H24A	0,9500	C64—C65	1,384 (3)
C25—C26	1,384 (3)	C64—H64A	0,9500
C25—H25A	0,9500	C65—C66	1,379 (3)
C26—H26A	0,9500	C65—H65A	0,9500
C31—C32	1,386 (3)	C66—H66A	0,9500
C31—C36	1,392 (3)	O1W—H1WA	0,89 (4)
C32—C33	1,374 (3)	O1W—H1WB	0,82 (5)
C32—H32A	0,9500	O2W—H2WA	0,90 (5)
C33—C34	1,385 (3)	O2W—H2WB	1,02 (5)
Angles entres les atomes (°)			
N2—N1—C5	103,59 (17)	C34—C33—H33A	120,0
N1—N2—N3	110,17 (16)	C35—C34—C33	120,0 (2)
N1—N2—C11	123,27 (17)	C35—C34—H34A	120,0
N3—N2—C11	126,53 (17)	C33—C34—H34A	120,0
N4—N3—N2	110,07 (17)	C34—C35—C36	120,5 (2)
N4—N3—C21	123,41 (17)	C34—C35—H35A	119,7
N2—N3—C21	126,51 (17)	C36—C35—H35A	119,7
N3—N4—C5	103,64 (16)	C35—C36—C31	119,5 (2)
N7—N6—C10	103,73 (17)	C35—C36—H36A	120,3
N6—N7—N8	110,05 (16)	C31—C36—H36A	120,3
N6—N7—C41	123,87 (17)	C42—C41—C46	123,7 (2)
N8—N7—C41	126,04 (16)	C42—C41—N7	117,87 (19)
N9—N8—N7	109,85 (16)	C46—C41—N7	118,46 (19)
N9—N8—C51	123,13 (17)	C41—C42—C43	117,7 (2)

N7—N8—C51	127,01 (16)	C41—C42—H42A	121,1
N8—N9—C10	103,87 (17)	C43—C42—H42A	121,1
N4—C5—N1	112,51 (18)	C44—C43—C42	119,7 (2)
N4—C5—C31	123,93 (18)	C44—C43—H43A	120,1
N1—C5—C31	123,56 (19)	C42—C43—H43A	120,1
N9—C10—N6	112,49 (18)	C45—C44—C43	121,3 (2)
N9—C10—C61	123,55 (19)	C45—C44—H44A	119,3
N6—C10—C61	123,94 (19)	C43—C44—H44A	119,3
C12—C11—C16	123,6 (2)	C44—C45—C46	119,9 (2)
C12—C11—N2	118,73 (19)	C44—C45—H45A	120,0
C16—C11—N2	117,5 (2)	C46—C45—H45A	120,0
C11—C12—C13	117,3 (2)	C41—C46—C45	117,6 (2)
C11—C12—H12A	121,4	C41—C46—H46A	121,2
C13—C12—H12A	121,4	C45—C46—H46A	121,2
C14—C13—C12	120,7 (2)	C52—C51—C56	123,3 (2)
C14—C13—H13A	119,7	C52—C51—N8	120,24 (19)
C12—C13—H13A	119,7	C56—C51—N8	116,44 (19)
C15—C14—C13	120,4 (2)	C51—C52—C53	117,6 (2)
C15—C14—H14A	119,8	C51—C52—H52A	121,2
C13—C14—H14A	119,8	C53—C52—H52A	121,2
C14—C15—C16	120,2 (2)	C54—C53—C52	120,5 (2)
C14—C15—H15A	119,9	C54—C53—H53A	119,7
C16—C15—H15A	119,9	C52—C53—H53A	119,7
C11—C16—C15	117,9 (2)	C55—C54—C53	120,4 (2)
C11—C16—H16A	121,1	C55—C54—H54A	119,8
C15—C16—H16A	121,1	C53—C54—H54A	119,8
C26—C21—C22	123,4 (2)	C54—C55—C56	120,4 (2)
C26—C21—N3	117,9 (2)	C54—C55—H55A	119,8
C22—C21—N3	118,54 (19)	C56—C55—H55A	119,8
C21—C22—C23	117,4 (2)	C51—C56—C55	117,7 (2)

C21—C22—H22A	121,3	C51—C56—H56A	121,1
C23—C22—H22A	121,3	C55—C56—H56A	121,1
C24—C23—C22	120,4 (2)	C66—C61—C62	120,2 (2)
C24—C23—H23A	119,8	C66—C61—C10	120,4 (2)
C22—C23—H23A	119,8	C62—C61—C10	119,4 (2)
C23—C24—C25	120,9 (2)	C63—C62—C61	119,5 (2)
C23—C24—H24A	119,6	C63—C62—H62A	120,3
C25—C24—H24A	119,6	C61—C62—H62A	120,3
C24—C25—C26	119,7 (2)	C62—C63—C64	120,4 (2)
C24—C25—H25A	120,2	C62—C63—H63A	119,8
C26—C25—H25A	120,2	C64—C63—H63A	119,8
C21—C26—C25	118,2 (2)	C63—C64—C65	120,2 (2)
C21—C26—H26A	120,9	C63—C64—H64A	119,9
C25—C26—H26A	120,9	C65—C64—H64A	119,9
C32—C31—C36	119,7 (2)	C66—C65—C64	119,9 (2)
C32—C31—C5	120,44 (19)	C66—C65—H65A	120,1
C36—C31—C5	119,83 (19)	C64—C65—H65A	120,1
C33—C32—C31	120,2 (2)	C65—C66—C61	119,9 (2)
C33—C32—H32A	119,9	C65—C66—H66A	120,1
C31—C32—H32A	119,9	C61—C66—H66A	120,1
C32—C33—C34	120,0 (2)	H1WA—O1W—H1WB	91 (4)
C32—C33—H33A	120,0	H2WA—O2W—H2WB	105 (3)
C5—N1—N2—N3	0,3 (2)	N4—C5—C31—C32	-174,5 (2)
C5—N1—N2—C11	178,64 (19)	N1—C5—C31—C32	5,1 (3)
N1—N2—N3—N4	0,4 (2)	N4—C5—C31—C36	5,2 (3)
C11—N2—N3—N4	-177,89 (19)	N1—C5—C31—C36	-175,18 (19)
N1—N2—N3—C21	-178,28 (18)	C36—C31—C32—C33	-1,3 (3)
C11—N2—N3—C21	3,5 (3)	C5—C31—C32—C33	178,5 (2)
N2—N3—N4—C5	-0,9 (2)	C31—C32—C33—C34	0,6 (3)

C21—N3—N4—C5	177,83 (19)	C32—C33—C34—C35	0,5 (3)
C10—N6—N7—N8	0,6 (2)	C33—C34—C35—C36	-1,0 (3)
C10—N6—N7—C41	178,37 (19)	C34—C35—C36—C31	0,4 (3)
N6—N7—N8—N9	-1,0 (2)	C32—C31—C36—C35	0,7 (3)
C41—N7—N8—N9	-178,68 (19)	C5—C31—C36—C35	-178,99 (19)
N6—N7—N8—C51	178,16 (18)	N6—N7—C41—C42	-64,1 (3)
C41—N7—N8—C51	0,5 (3)	N8—N7—C41—C42	113,3 (2)
N7—N8—N9—C10	0,9 (2)	N6—N7—C41—C46	116,0 (2)
C51—N8—N9—C10	-178,32 (18)	N8—N7—C41—C46	-66,6 (3)
N3—N4—C5—N1	1,1 (2)	C46—C41—C42—C43	1,2 (3)
N3—N4—C5—C31	-179,23 (19)	N7—C41—C42—C43	-178,76 (19)
N2—N1—C5—N4	-0,9 (2)	C41—C42—C43—C44	0,1 (3)
N2—N1—C5—C31	179,44 (19)	C42—C43—C44—C45	-0,7 (3)
N8—N9—C10—N6	-0,5 (2)	C43—C44—C45—C46	0,0 (3)
N8—N9—C10—C61	177,81 (19)	C42—C41—C46—C45	-1,8 (3)
N7—N6—C10—N9	-0,1 (2)	N7—C41—C46—C45	178,11 (19)
N7—N6—C10—C61	-178,39 (19)	C44—C45—C46—C41	1,2 (3)
N1—N2—C11—C12	-109,1 (2)	N9—N8—C51—C52	135,6 (2)
N3—N2—C11—C12	68,9 (3)	N7—N8—C51—C52	-43,5 (3)
N1—N2—C11—C16	65,3 (3)	N9—N8—C51—C56	-41,5 (3)
N3—N2—C11—C16	-116,6 (2)	N7—N8—C51—C56	139,4 (2)
C16—C11—C12—C13	-1,1 (3)	C56—C51—C52—C53	-2,0 (3)
N2—C11—C12—C13	173,01 (19)	N8—C51—C52—C53	-178,98 (19)
C11—C12—C13—C14	-0,3 (3)	C51—C52—C53—C54	2,0 (3)
C12—C13—C14—C15	1,2 (4)	C52—C53—C54—C55	0,0 (3)
C13—C14—C15—C16	-0,8 (4)	C53—C54—C55—C56	-2,0 (3)
C12—C11—C16—C15	1,5 (4)	C52—C51—C56—C55	0,1 (3)
N2—C11—C16—C15	-172,7 (2)	N8—C51—C56—C55	177,15 (19)
C14—C15—C16—C11	-0,5 (4)	C54—C55—C56—C51	2,0 (3)
N4—N3—C21—C26	70,4 (3)	N9—C10—C61—C66	178,6 (2)

N2—N3—C21—C26	-111,2 (2)	N6—C10—C61—C66	-3,3 (3)
N4—N3—C21—C22	-104,8 (2)	N9—C10—C61—C62	-2,0 (3)
N2—N3—C21—C22	73,6 (3)	N6—C10—C61—C62	176,1 (2)
C26—C21—C22—C23	0,1 (3)	C66—C61—C62—C63	0,5 (3)
N3—C21—C22—C23	175,05 (19)	C10—C61—C62—C63	-178,9 (2)
C21—C22—C23—C24	-0,8 (3)	C61—C62—C63—C64	0,1 (3)
C22—C23—C24—C25	1,2 (3)	C62—C63—C64—C65	-0,7 (4)
C23—C24—C25—C26	-0,9 (3)	C63—C64—C65—C66	0,7 (4)
C22—C21—C26—C25	0,2 (3)	C64—C65—C66—C61	-0,1 (4)
N3—C21—C26—C25	-174,79 (18)	C62—C61—C66—C65	-0,5 (3)
C24—C25—C26—C21	0,2 (3)	C10—C61—C66—C65	178,9 (2)

Tableau 35: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène (°) dans O₈

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1W—H1WA...O2W	0,89 (4)	1,99 (4)	2,853 (3)	165 (3)
O1W—H1WB...C11 ⁱ	0,82 (5)	2,43 (5)	3,195 (2)	155 (4)
O2W—H2WA...C11	0,90 (5)	2,24 (5)	3,138 (2)	171 (4)
O2W—H2WB...C11 ⁱ	1,02 (5)	2,39 (5)	3,247 (2)	141 (4)
C12—H12A...C12 ⁱⁱ	0,95	2,77	3,551 (2)	141
C22—H22A...C11	0,95	2,95	3,728 (2)	140
C26—H26A...C12 ⁱⁱ	0,95	2,78	3,556 (2)	140

C56—H56A···O1W	0,95	2,56	3,365 (3)	143
----------------	------	------	-----------	-----

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $x-1, y-1, z$.

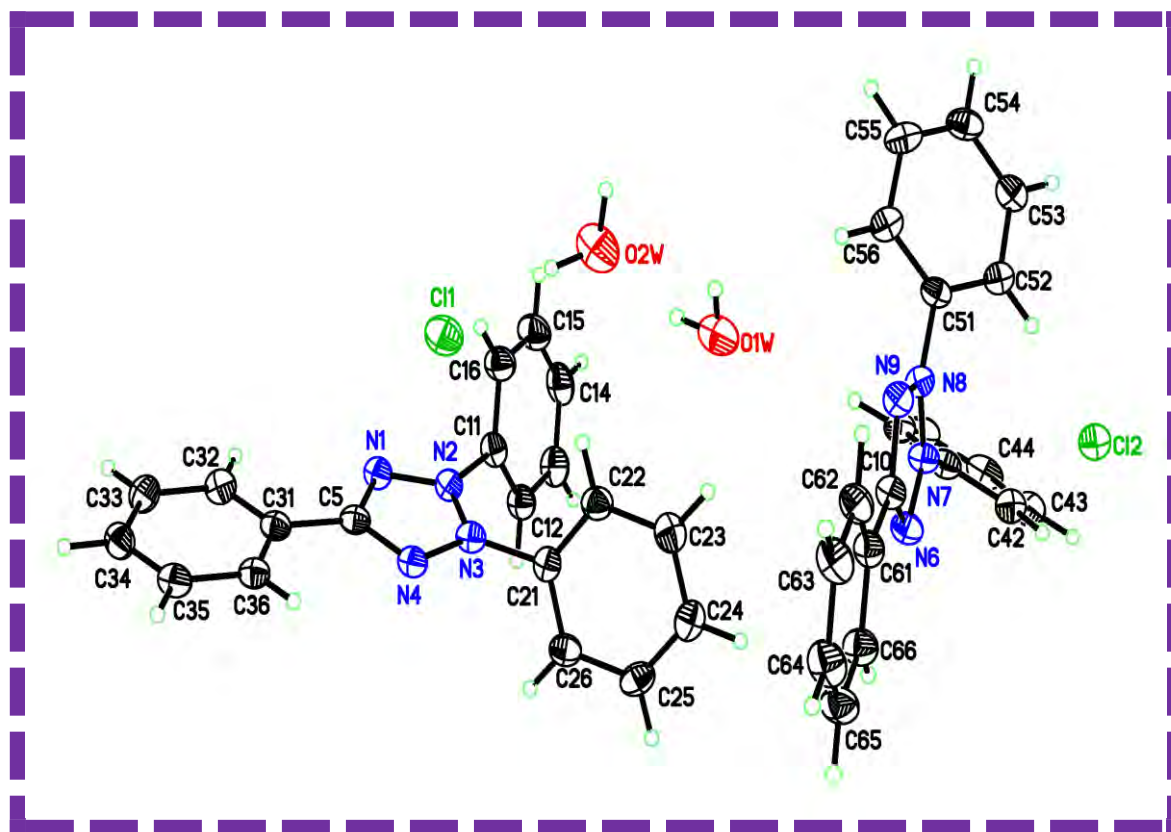


Figure 60a. Unité asymétrique de O_8

Le composé a été obtenu en mélangeant le chlorure de 2,3,5-triphényltétrazolium et le $ZnCl_2$ dans l'acétonitrile suivant le rapport 1/1. Le mélange limpide a été agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux incolores ont été recueillis quelques jours après. Le complexe cristallise dans un système triclinique de groupe d'espace $P-1$.

La fixation escomptée du ligand sur le métal zinc n'a pas eu lieu; le composé obtenu est organique. Il est important de noter la présence de deux cations, deux anions et de deux molécules d'eau dans l'unité asymétrique. La structure est constituée de cations 2,3,5-triphényltétrazolium, d'anions chlorure discrets et impliqués dans des liaisons hydrogène mais également de molécules d'eau, dont deux types, impliquées dans des liaisons hydrogène O-H...Cl et O-H...O. Le premier type de molécule d'eau est liée à l'autre molécule d'eau via une liaison hydrogène O(1W)-H(1WA)...O(2W) = 2,853(3) Å et à un atome de chlore (Cl1)

par le biais d'une liaison $O(1W)-H(1WB)\dots Cl(1) = 3,195(2) \text{ \AA}$. Le deuxième type par contre n'est lié qu'à des atomes de chlore symétriquement équivalents ($Cl1$) via deux liaisons hydrogène disymétriques $O(2W)-H(2WA)\dots Cl(1) = 3,138(2)/ 3,247(2) \text{ \AA}$. Ces interconnexions molécule d'eau/ $Cl(1)^-$ /molécule d'eau/ $Cl(1)^-$ conduit à la formation anionique. Ces édifices et les ions $Cl(2)^-$ interagissent avec les cations dans lesquels git une délocalisation, par des interactions typiquement van der Waals. La structure globale est discrète et est représentée sur la **figure 60b**.

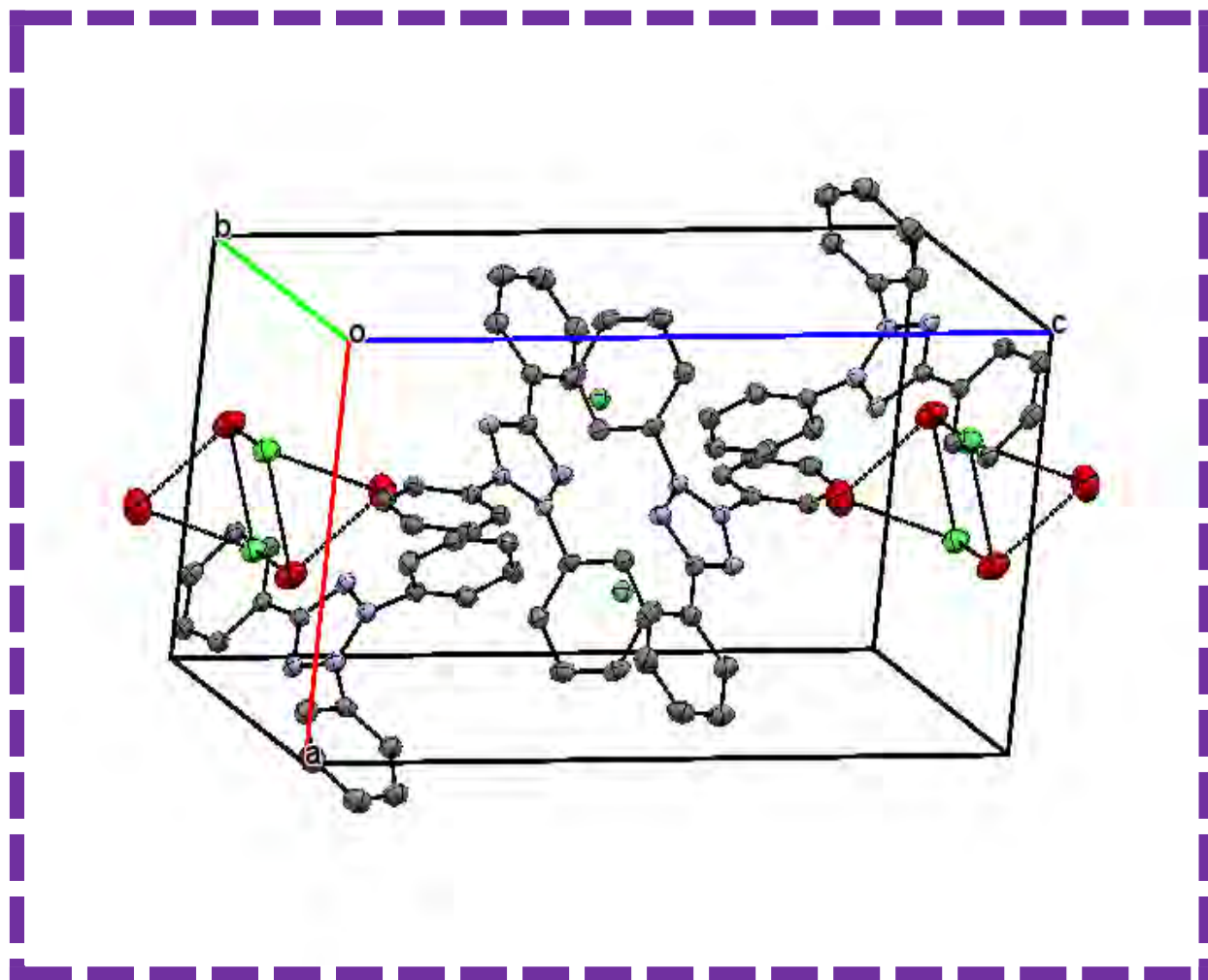


Figure 60b. Maille élémentaire de O_8 : les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté

✓ **Etude cristallographique du composé O_9 : $MEIH \cdot 1/2(C_2O_4) \cdot H_2C_2O_4$**

Un cristal de dimensions $0,25 \times 0,15 \times 0,10 \text{ mm}$ a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 61a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 36** et les longueurs et les angles entre les atomes dans le **tableau 37**.

Tableau 36: Données Cristallographiques de O₉

Formule empirique	C ₇ H ₁₁ N ₂ O ₇
Masse moléculaire	235,18
Température (K)	100
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Dimensions	a = 24,682(4) Å b = 3,7589(7) Å; β = 113,486(4)° c = 22,829(4) Å
Volume (Å ³)	1942,5(6)
Z	8
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,608
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,146
F(000)	984
Taille du cristal	0,25 × 0,15 × 0,10 mm
Intervalle de θ (°)	3,133 à 27,548
Intervalles hkl	-32 ≤ h ≤ 32; -4 ≤ k ≤ 4; -29 ≤ l ≤ 29
Réflexions collectées	15990
Réflexions indépendantes	2222 [R(int) = 0,0299]
Facteur de reliabilité R	R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,0353, wR(F ²) = 0,0885
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,607 et - 0,365

Tableau 37: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans O₉

Longueurs de liaison			
Atome	Atome	Longueur(Å)	
O1	C5	1,2837(16)	
O2	C5	1,2245(16)	
O3	C6	1,3106(16)	
O4	C6	1,2048(16)	
O5	C7	1,2726(17)	
O6	C7	1,2314(16)	
C5	C6	1,5506(19)	
C7	C7 ¹	1,559(3)	
N1	C1	1,3341(18)	
N1	C2	1,3797(18)	
N2	C1	1,3305(18)	
N2	C3	1,3764(18)	
C1	C4	1,474(2)	
C2	C3	1,350(2)	
Angle entre les atomes			
Atome	Atome	Atome	Angle(°)
O1	C5	C6	114,18(11)
O2	C5	O1	127,82(13)
O2	C5	C6	118,00(12)
O3	C6	C5	112,71(11)
O4	C6	O3	126,76(13)

O4	C6	C5	120,53(12)
O5	C7	C7 ¹	114,14(14)
O6	C7	O5	127,22(12)
O6	C7	C7 ¹	118,63(15)
C1	N1	C2	109,46(12)
C1	N2	C3	109,62(11)
N1	C1	C4	127,26(13)
N2	C1	N1	107,32(12)
N2	C1	C4	125,41(12)
C3	C2	N1	106,70(12)
C2	C3	N2	106,90(12)

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: ⁱ +x. ¹/₂-y. ¹/₂+z; ⁱⁱ +x. ¹/₂-y. -¹/₂+z

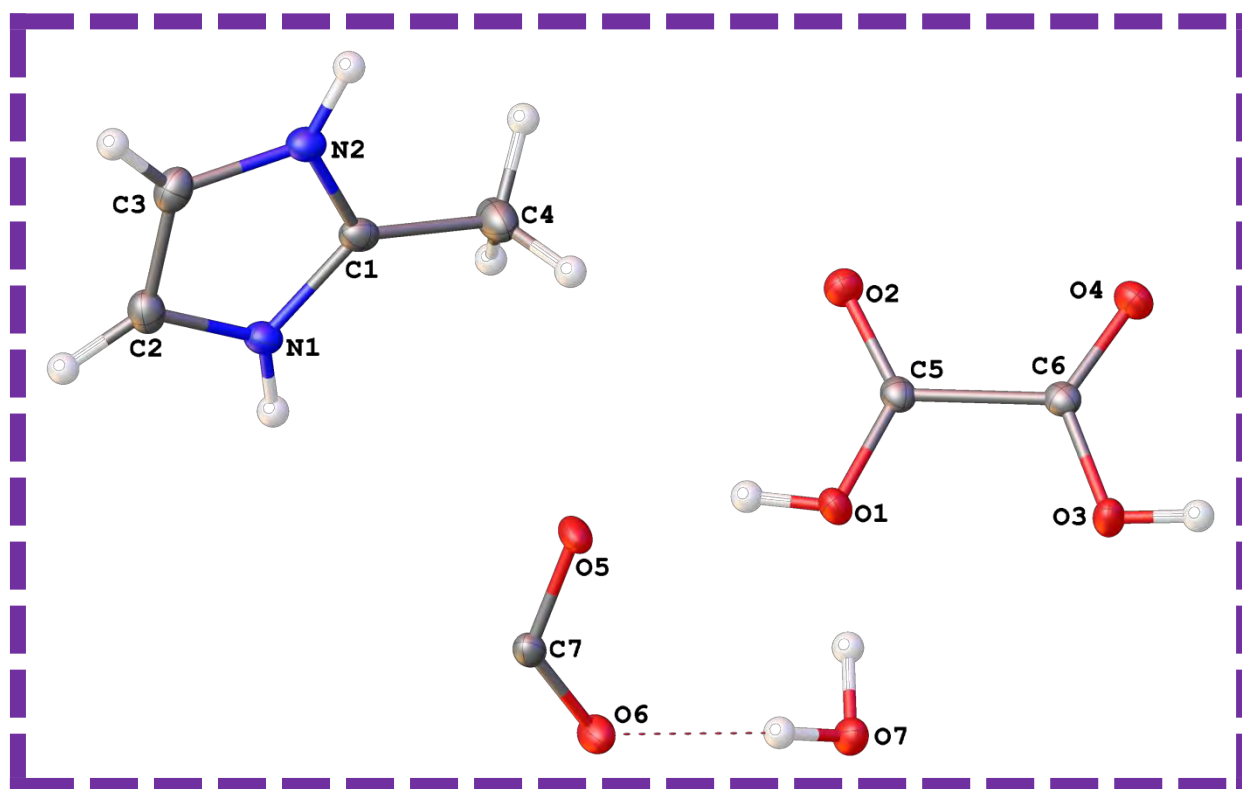


Figure 61a. Unité asymétrique de O₉

Le composé a été obtenu en mélangeant l'acide oxalique et le 2-méthylimidazole dans l'eau suivant le rapport 2/1. Le mélange limpide a été agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation dans l'étuve à 60°C. Des cristaux incolores ont été recueillis quelques jours après. Le complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $C2/c$.

Dans la structure obtenue chaque molécule d'acide oxalique est liée à un cation 2-méthyl-1H-imidazol-3-ium et à une molécule d'eau à travers des liaisons hydrogène bifurquées dissymétriques $N(2)-H(2)\dots O(2), O(4)$ et $O(7)-H(7B)\dots O(1), O(3)$ [2,884 Å / 2,940 Å et 2,917 Å / 2,909 Å]. L'entité cationnique ainsi formée $[C_4H_7N_2.C_2O_4H_2.H_2O]^+$ est liée à une autre *via* des liaisons hydrogène $O(3)-H(3)\dots O(7) = 2,533$ Å impliquant uniquement les molécules d'eau conduisant au dimère $2[C_4H_7N_2.C_2O_4H_2.H_2O]^+$. Ces dimères sont ensuite reliés par les oxalates par le biais de liaisons hydrogène $N(1)-H(1A)\dots O(6) = 2,799$ Å; ce qui conduit à la formation de chaînes infinies dans lesquelles s'alternent dimère/oxalate. Chaque chaîne infinie est enfin connectée, par le biais des oxalates, à quatre chaînes similaires qui lui sont sécantes *via* des liaisons hydrogène $O-H\dots O$ [$O(1)-H(1)\dots O5 = 2,461$ Å and $O(7)-H(7A)\dots O6 = 2,749$ Å] impliquant les molécules d'acide oxalique et d'eau; la liaison hydrogène $O-H\dots O$ la plus longue impliquant la molécule d'eau. La structure globale tridimensionnelle résultant de ces interconnections est représentée sur la **Figure 61b**.

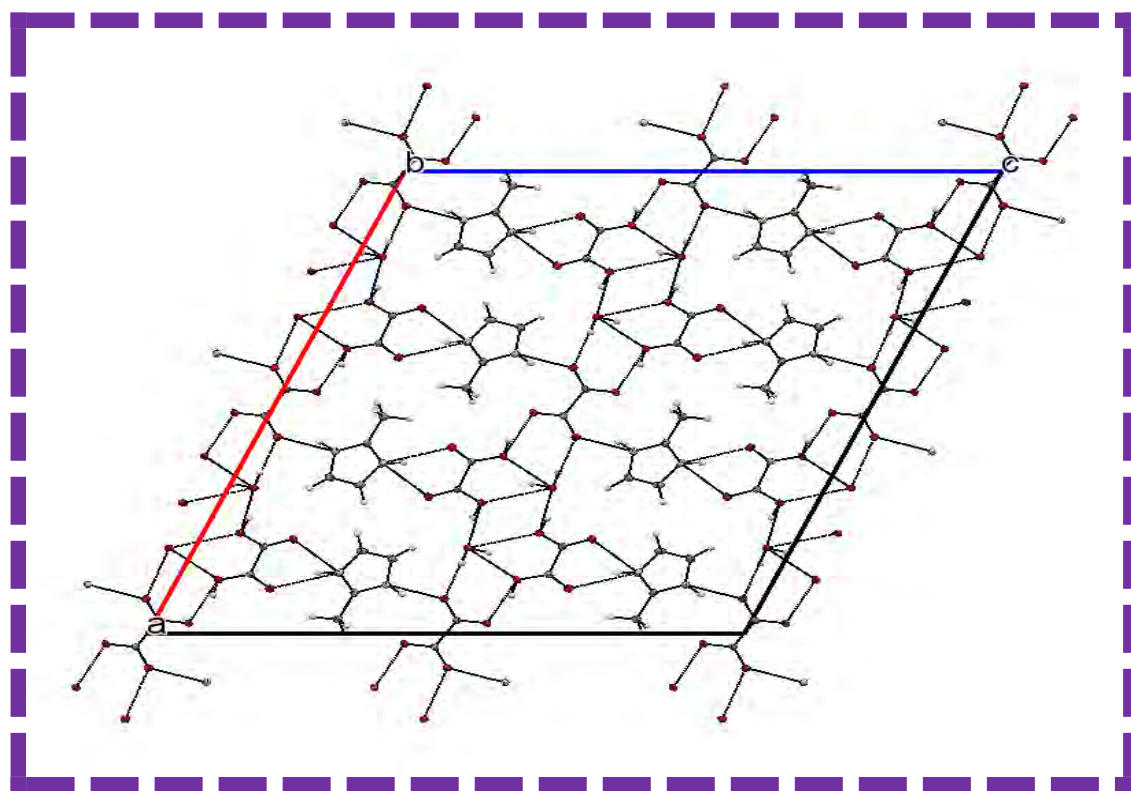
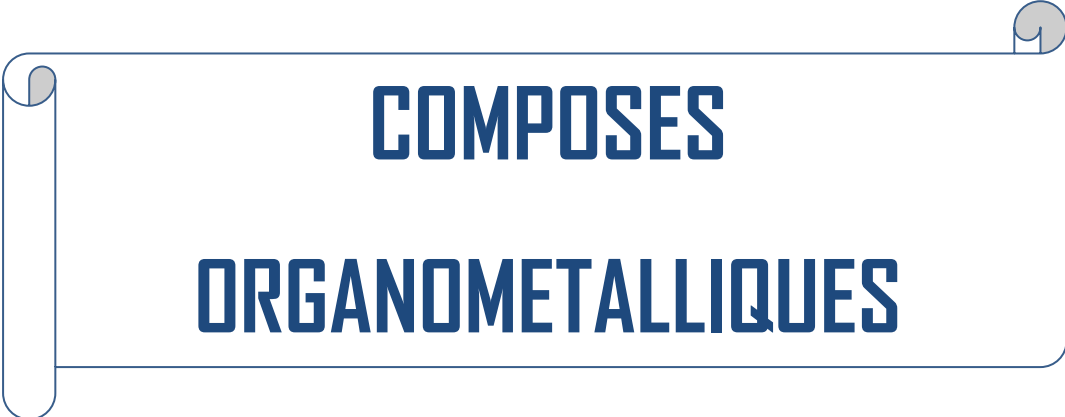


Figure 61b. Maille élémentaire de O_9 suivant l'axe b



COMPOSES ORGANOMETALLIQUES

II. Composés Organométalliques

✓ Etude cristallographique du composé M_1 : $(MEIH)[C_2O_4SnCl_3(H_2O)]$

Un cristal de dimensions 0,05 x 0,04 x 0,04 mm a été utilisé collecter les données. La structure a été résolue et raffinée par les programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 62a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 38**, les longueurs et angles de liaisons sont consignés dans le **tableau 39** alors que les longueurs de liaison et angles de liaisons concernant les liaisons hydrogène sont enregistrés dans le **tableau 40**.

Tableau 38: Données Cristallographiques de M_1

Formule empirique	$SnC_6H_9Cl_3N_2O_5$
Masse moléculaire	414,19
Température (K)	120
Longueur d'onde (Å)	1,34139
Système cristallin	Triclinic
Groupe d'espace	P1
Dimensions	$a = 7,4757 (9) \text{ Å}$, $\alpha = 80,856 (8)^\circ$ $b = 8,0857 (10) \text{ Å}$, $\beta = 83,946 (9)^\circ$ $c = 11,2846 (14) \text{ Å}$, $\gamma = 86,587 (8)^\circ$
Volume (Å ³)	669,05 (14)
Z	2
Densité (calculée) (Mg/m ³)	2,056
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	13,92
F(000)	400
Taille du cristal	0,05 x 0,04 x 0,04 mm
Intervalle deb Θ (°)	3,5 à 53,3
Intervalles hkl	$-8 \leq h \leq 9$; $-9 \leq k \leq 9$; $-12 \leq l \leq 13$
Réflexions collectées	5497
Réflexions indépendantes	2520[R(int) = 0,112]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,062$, $wR(F^2) = 0,150$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	2,10 et -1,23

Tableau 39: Longueurs (Å) de liaison et angles (°) entre les atomes dans M₁

Sn1—Cl2	2,364 (3)	N1—C5	1,304 (13)
Sn1—Cl3	2,378 (3)	N1—C4	1,377 (12)
Sn1—Cl1	2,359 (2)	C1—C2	1,542 (14)
Sn1—O1	2,097 (6)	C5—N2	1,330 (12)
Sn1—O5	2,124 (7)	C5—C6	1,486 (13)
Sn1—O2	2,111 (6)	N2—H2	0,8800
O1—C1	1,277 (11)	N2—C3	1,375 (12)
O5—H5A	0,8700	C3—H3	0,9500
O5—H5B	0,8691	C3—C4	1,336 (14)
O3—C2	1,235 (12)	C4—H4	0,9500
O2—C2	1,282 (12)	C6—H6A	0,9800
O4—C1	1,243 (12)	C6—H6B	0,9800
N1—H1	0,8800	C6—H6C	0,9800
Cl2—Sn1—Cl3	95,47 (10)	O4—C1—O1	125,3 (9)
Cl1—Sn1—Cl2	100,40 (9)	O4—C1—C2	118,3 (8)
Cl1—Sn1—Cl3	97,56 (9)	N1—C5—N2	105,5 (8)
O1—Sn1—Cl2	168,07 (19)	N1—C5—C6	127,6 (9)
O1—Sn1—Cl3	88,82 (19)	N2—C5—C6	126,9 (9)
O1—Sn1—Cl1	90,03 (18)	O3—C2—O2	125,0 (10)
O1—Sn1—O5	87,8 (3)	O3—C2—C1	119,3 (9)
O1—Sn1—O2	78,6 (3)	O2—C2—C1	115,6 (9)
O5—Sn1—Cl2	87,18 (19)	C5—N2—H2	124,6

O5—Sn1—Cl3	175,21 (18)	C5—N2—C3	110,9 (8)
O5—Sn1—Cl1	85,86 (18)	C3—N2—H2	124,6
O2—Sn1—Cl2	90,23 (19)	N2—C3—H3	127,0
O2—Sn1—Cl3	90,25 (19)	C4—C3—N2	106,0 (9)
O2—Sn1—Cl1	166,09 (18)	C4—C3—H3	127,0
O2—Sn1—O5	85,7 (2)	N1—C4—H4	126,9
C1—O1—Sn1	114,2 (6)	C3—C4—N1	106,1 (10)
Sn1—O5—H5A	110,8	C3—C4—H4	126,9
Sn1—O5—H5B	110,3	C5—C6—H6A	109,5
H5A—O5—H5B	108,2	C5—C6—H6B	109,5
C2—O2—Sn1	114,3 (6)	C5—C6—H6C	109,5
C5—N1—H1	124,2	H6A—C6—H6B	109,5
C5—N1—C4	111,5 (9)	H6A—C6—H6C	109,5
C4—N1—H1	124,2	H6B—C6—H6C	109,5
O1—C1—C2	116,5 (9)		
Sn1—O1—C1—O4	170,5 (8)	N1—C5—N2—C3	-0,9 (12)
Sn1—O1—C1—C2	-8,7 (10)	C5—N1—C4—C3	0,6 (13)
Sn1—O2—C2—O3	-172,8 (8)	C5—N2—C3—C4	1,3 (13)
Sn1—O2—C2—C1	4,3 (10)	N2—C3—C4—N1	-1,1 (13)
O1—C1—C2—O3	-179,7 (8)	C4—N1—C5—N2	0,2 (12)
O1—C1—C2—O2	3,0 (13)	C4—N1—C5—C6	-179,8 (10)
O4—C1—C2—O3	1,1 (14)	C6—C5—N2—C3	179,1 (10)
O4—C1—C2—O2	-176,2 (8)		

Tableau 40: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans M_1

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O5—H5A $\cdots$ O4 ⁱ	0,87	1,76	2,618 (9)	170
O5—H5B $\cdots$ O3 ⁱⁱ	0,87	1,83	2,602 (9)	146
N1—H1 $\cdots$ O3	0,88	2,32	3,010 (11)	136
N1—H1 $\cdots$ O4	0,88	2,31	2,974 (10)	132
N2—H2 $\cdots$ Cl2 ⁱⁱⁱ	0,88	2,70	3,354 (8)	132
N2—H2 $\cdots$ Cl1 ^{iv}	0,88	2,84	3,435 (10)	126

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents:

(i) $-x+1, -y+2, -z+1$; (ii) $-x, -y+2, -z+1$; (iii) $x, y-1, z+1$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$.

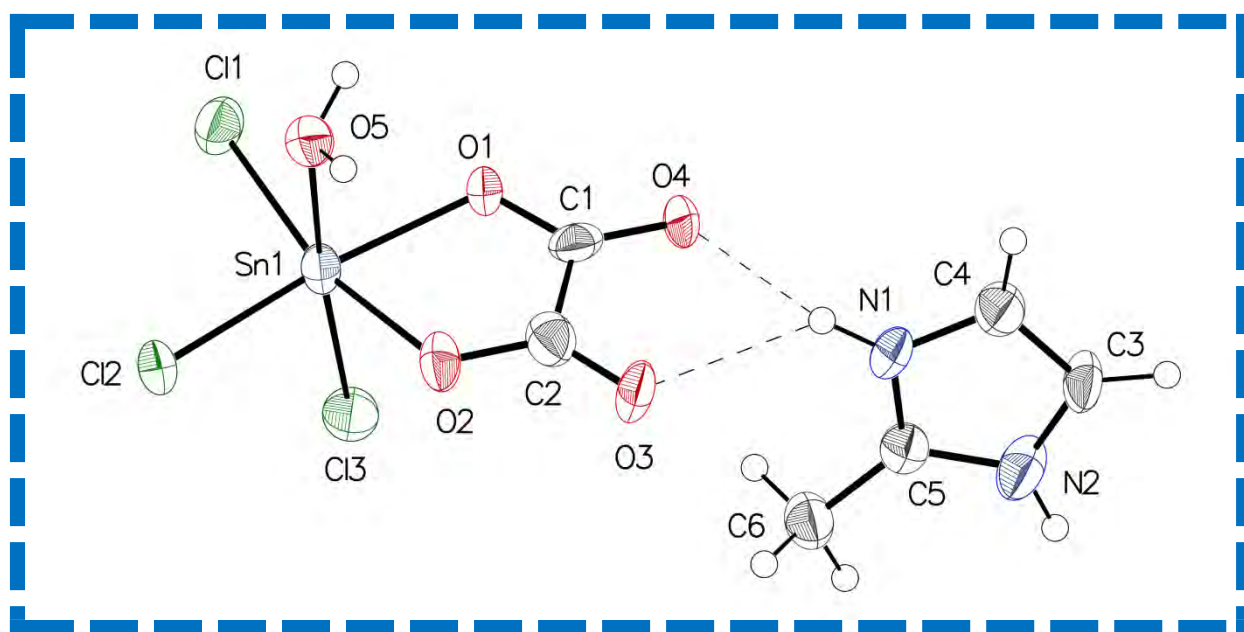


Figure 62a. Unité asymétrique de M_1

Le composé a été obtenu en mélangeant O_3 et $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ dans le méthanol suivant le rapport 1/2. Le mélange limpide a été chauffé puis agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux beiges ont été recueillis quelques jours après. Le complexe cristallise dans un système triclinique de groupe d'espace P1.

Le complexe est constitué d'anions complexes $[C_2O_4SnCl_3(H_2O)]^-$ contenant des anions oxalates monochélatants et de cations 2-méthylimidazolium liés par des liaisons hydrogène.

Chaque anion-complexe $[\text{C}_2\text{O}_4\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ est lié à deux autres anions par l'intermédiaire de liaison hydrogène impliquant les molécules d'eau $[\text{O5}—\text{H5A}\cdots\text{O4} = 2,618 \text{ (9) } \text{\AA}$, $\text{O5}—\text{H5B}\cdots\text{O3} = 2,602 \text{ (9) } \text{\AA}]$ et avec le cation 2-méthylimidazolium via des liaisons hydrogènes bifurquées $[\text{N1}—\text{H1}\cdots\text{O4} (2,974 \text{ (10) } \text{\AA}) \text{ and } \text{N1}—\text{H1}\cdots\text{O3} (3,010 \text{ (11) } \text{\AA})]$. L'anion-complexe est ensuite lié à deux autres cations par le biais des atomes de chlore Cl1 et Cl2 par des liaisons hydrogène $\text{N2}—\text{H2}\cdots\text{Cl2} = 3,354 \text{ (8) } \text{\AA}$ et $\text{N2}—\text{H2}\cdots\text{Cl1} = 3,435 \text{ (10) } \text{\AA}$. De plus chaque cation 2-méthylimidazolium est connecté à trois anions-complexes par le biais de liaisons hydrogène impliquant ses deux atomes d'azote intervenant dans deux liaisons hydrogène bifurquées. La structure globale est tridimensionnelle. La maille est représentée sur la **figure 62b**.

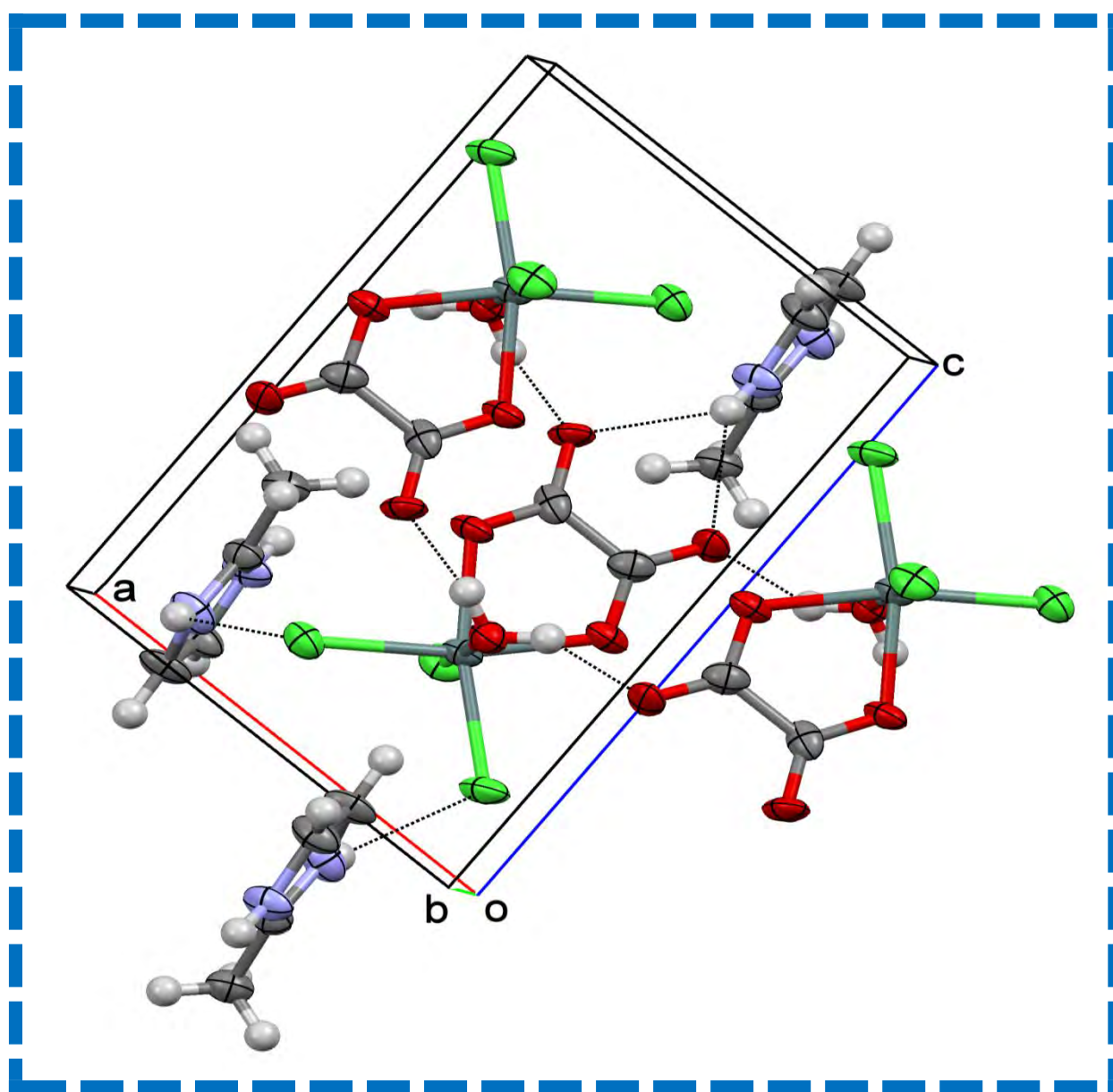


Figure 62b. Maille élémentaire de M_1

✓ **Etude cristallographique du composé M_2 : $(MEIH)_2[Sn(OH)_2(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$**

Un cristal de dimensions $0,19 \times 0,11 \times 0,09$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant les programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 63a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 41**, les longueurs de liaison et angles de liaisons sont consignés dans le **tableau 42** alors que les longueurs de liaison et angles de liaisons concernant les liaisons hydrogène sont enregistrés dans le **tableau 43**.

Tableau 41: Données Cristallographiques de M_2

Formule empirique	$C_{12}H_{18}O_{11}N_4Sn$
Masse moléculaire	512,99
Température (K)	110
Longueur d'onde (Å)	1,34139
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Dimensions	$a = 20,1391 (13) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 7,0651 (5) \text{ Å}$, $\beta = 106,582 (2)^\circ$ $c = 13,4942 (9) \text{ Å}$, $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	1840,2 (2)
Z	4
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,852
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	7,83
F(000)	1024
Taille du cristal	$0,19 \times 0,11 \times 0,09$ mm
Intervalle de Θ (°)	4,2 à 60,8
Intervalles hkl	$-26 \leq h \leq 26$; $-8 \leq k \leq 9$; $-17 \leq l \leq 17$
Réflexions collectées	42907
Réflexions indépendantes	4235 [R(int) = 0,058]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,040$, $wR(F^2) = 0,097$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	1,85 et - 0,81

Tableau 42: Longueurs (Å) de liaison et angles (°) entre les atomes dans M₂

Longueurs de liaison			
Sn1—O1	2,102 (2)	N2—H2	0,88 (3)
Sn1—O2	2,077 (2)	C5—H5A	0,9800
Sn1—O5	2,074 (2)	C5—H5B	0,9800
Sn1—O6	2,114 (2)	C5—H5C	0,9800
Sn1—O9	2,001 (2)	C5—C6	1,478 (5)
Sn1—O10	1,974 (2)	C7—H7	0,9500
O1—C1	1,296 (4)	C7—C8	1,343 (5)
O2—C2	1,300 (4)	C8—H8	0,9500
O3—C2	1,215 (4)	N3—C10	1,324 (4)
O4—C1	1,224 (4)	N3—C11	1,377 (5)
O5—C4	1,299 (4)	N3—H3	0,87 (3)
O6—C3	1,290 (4)	N4—C10	1,332 (4)
O7—C3	1,220 (4)	N4—C12	1,374 (4)
O8—C4	1,212 (4)	N4—H4	0,86 (3)
O9—H9	0,8825	C9—H9A	0,9800
O10—H10	0,88 (6)	C9—H9B	0,9800
C1—C2	1,563 (4)	C9—H9C	0,9800
C3—C4	1,560 (4)	C9—C10	1,484 (5)
N1—C6	1,332 (4)	C11—H11	0,9500
N1—C7	1,379 (5)	C11—C12	1,344 (5)
N1—H1	0,87 (3)	C12—H12	0,9500
N2—C6	1,338 (4)	O11—H11A	0,839 (16)
N2—C8	1,381 (4)	O11—H11B	0,836 (16)
Angles entre les atomes			
O1—Sn1—O6	86,86 (9)	C8—N2—H2	124 (3)
O2—Sn1—O1	78,99 (9)	H5A—C5—H5B	109,5
O2—Sn1—O6	92,68 (8)	H5A—C5—H5C	109,5
O5—Sn1—O1	90,56 (9)	H5B—C5—H5C	109,5

O5—Sn1—O2	166,64 (9)	C6—C5—H5A	109,5
O5—Sn1—O6	78,32 (8)	C6—C5—H5B	109,5
O9—Sn1—O1	88,57 (10)	C6—C5—H5C	109,5
O9—Sn1—O2	96,66 (9)	N1—C6—N2	107,1 (3)
O9—Sn1—O5	91,33 (9)	N1—C6—C5	126,2 (3)
O9—Sn1—O6	168,63 (9)	N2—C6—C5	126,6 (3)
O10—Sn1—O1	169,11 (9)	N1—C7—H7	126,6
O10—Sn1—O2	92,17 (9)	C8—C7—N1	106,8 (3)
O10—Sn1—O5	97,17 (10)	C8—C7—H7	126,6
O10—Sn1—O6	87,21 (10)	N2—C8—H8	126,4
O10—Sn1—O9	98,87 (10)	C7—C8—N2	107,1 (3)
C1—O1—Sn1	114,73 (19)	C7—C8—H8	126,4
C2—O2—Sn1	115,6 (2)	C10—N3—C11	109,1 (3)
C4—O5—Sn1	115,80 (18)	C10—N3—H3	124 (3)
C3—O6—Sn1	114,94 (19)	C11—N3—H3	127 (2)
Sn1—O9—H9	110,0	C10—N4—C12	109,4 (3)
Sn1—O10—H10	104 (4)	C10—N4—H4	121 (3)
O1—C1—C2	115,2 (3)	C12—N4—H4	129 (3)
O4—C1—O1	126,1 (3)	H9A—C9—H9B	109,5
O4—C1—C2	118,7 (3)	H9A—C9—H9C	109,5
O2—C2—C1	114,7 (3)	H9B—C9—H9C	109,5
O3—C2—O2	125,1 (3)	C10—C9—H9A	109,5
O3—C2—C1	120,2 (3)	C10—C9—H9B	109,5
O6—C3—C4	114,9 (3)	C10—C9—H9C	109,5
O7—C3—O6	126,1 (3)	N3—C10—N4	107,6 (3)
O7—C3—C4	119,0 (3)	N3—C10—C9	125,8 (3)
O5—C4—C3	114,6 (3)	N4—C10—C9	126,5 (3)
O8—C4—O5	124,8 (3)	N3—C11—H11	126,4
O8—C4—C3	120,6 (3)	C12—C11—N3	107,3 (3)
C6—N1—C7	109,7 (3)	C12—C11—H11	126,4

C6—N1—H1	125 (3)	N4—C12—H12	126,7
C7—N1—H1	125 (3)	C11—C12—N4	106,5 (3)
C6—N2—C8	109,2 (3)	C11—C12—H12	126,7
C6—N2—H2	127 (3)	H11A—O11—H11B	109 (3)
Angles de torsion			
Sn1—O1—C1—O4	173,6 (3)	O7—C3—C4—O8	-2,5 (5)
Sn1—O1—C1—C2	-5,5 (3)	N1—C7—C8—N2	-0,2 (4)
Sn1—O2—C2—O3	-172,4 (2)	C6—N1—C7—C8	0,4 (4)
Sn1—O2—C2—C1	7,4 (3)	C6—N2—C8—C7	0,0 (4)
Sn1—O5—C4—O8	-168,6 (3)	C7—N1—C6—N2	-0,4 (4)
Sn1—O5—C4—C3	11,0 (3)	C7—N1—C6—C5	178,5 (3)
Sn1—O6—C3—O7	172,8 (3)	C8—N2—C6—N1	0,2 (4)
Sn1—O6—C3—C4	-6,1 (3)	C8—N2—C6—C5	-178,6 (3)
O1—C1—C2—O2	-1,2 (4)	N3—C11—C12—N4	-0,1 (4)
O1—C1—C2—O3	178,6 (3)	C10—N3—C11—C12	0,1 (4)
O4—C1—C2—O2	179,6 (3)	C10—N4—C12—C11	0,1 (4)
O4—C1—C2—O3	-0,6 (4)	C11—N3—C10—N4	0,0 (4)
O6—C3—C4—O5	-3,2 (4)	C11—N3—C10—C9	-179,0 (3)
O6—C3—C4—O8	176,5 (3)	C12—N4—C10—N3	-0,1 (4)
O7—C3—C4—O5	177,8 (3)	C12—N4—C10—C9	178,9 (3)

Tableau 43: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans M₂

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1...O3 ⁱ	0,87 (3)	1,97 (3)	2,793 (4)	156 (4)
N1—H1...O4 ⁱ	0,87 (3)	2,51 (4)	3,131 (4)	129 (3)
N2—H2...O9	0,88 (3)	1,89 (3)	2,743 (3)	165 (5)
N3—H3...O11	0,87 (3)	1,85 (3)	2,714 (4)	172 (4)
N4—H4...O7 ⁱⁱ	0,86 (3)	2,59 (4)	3,093 (4)	118 (4)
N4—H4...O8 ⁱⁱ	0,86 (3)	1,94 (3)	2,787 (4)	166 (4)
O9—H9...O7 ⁱⁱⁱ	0,88	1,98	2,834 (3)	163
O10—H10...O4 ^{iv}	0,88 (6)	2,04 (6)	2,909 (3)	172 (6)
O11—H11A...O10	0,84 (2)	1,94 (2)	2,766 (4)	169 (5)
O11—H11B...O9 ^v	0,84 (2)	2,09 (2)	2,915 (4)	170 (7)
C7—H7...O2 ^{vi}	0,95	2,39	3,327 (4)	169
C8—H8...O4 ^{iv}	0,95	2,58	3,444 (4)	152
C12—H12...O5 ^{vii}	0,95	2,33	3,232 (4)	159

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents:

- (i) $-x, -y+2, -z$; (ii) $-x+1, -y, -z+1$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $x, -y+3/2, z+1/2$; (v) $x, y-1, z$; (vi) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (vii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

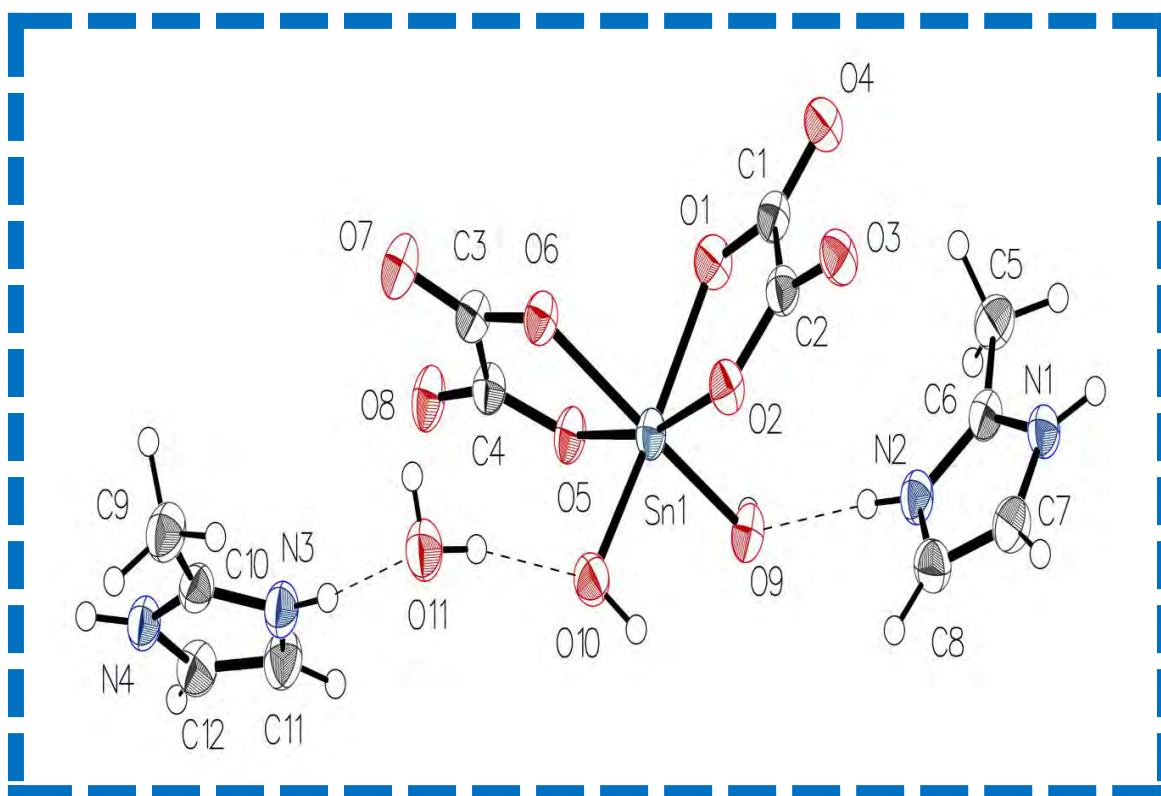


Figure 63a. Unité asymétrique de M_2

Le composé a été obtenu en mélangeant O_4 et $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ dans le méthanol suivant le rapport 2/1. Le mélange limpide a été chauffé puis agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux blancs ont été recueillis quelques jours après. Le complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$.

L'anion-complexe $[Sn(OH)_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ consiste à un centre stannique monochélaté par deux oxalates et lié à deux groupes OH dans un environnement cis octaédrique. Les anions complexes sont ensuite connectés entre eux par des liaisons hydrogène $O_9-H_9 \cdots O_7$ (2,834 (3) Å) et $O_{10}-H_{10} \cdots O_4$ (2,909 (3) Å) impliquant les oxalates et les groupes OH. La molécule d'eau est liée à deux groupements OH de deux anions-complexes différents par l'intermédiaire de liaisons hydrogène ($O_{11}-H_{11} \cdots O_{10}$ = 2,766 (4) Å; $O_{11}-H_{11} \cdots O_9$ = 2,915 (4) Å). Les cations 2-méthylimidazolium sont connecté à deux anions-complexes via des liaisons hydrogène $O-H \cdots O$ impliquant un atome d'oxygène, ne participant pas dans la chélation, d'un oxalate et un groupe OH ($N_1-H_1 \cdots O_3$ = 2,793 (4) Å et $N_2-H_2 \cdots O_9$ = 2,743 (3) Å) ou à un anion-complexe et une molécule d'eau par l'intermédiaire de liaisons hydrogène $N-H \cdots O$ ($N_3-H_3 \cdots O_{11}$ = 2,714 (4) Å et $N_4-H_4 \cdots O_8$ = 2,787 (4) Å). La structure globale qui découle des interconnexions anion-complexe/ cation / molécule d'eau est tridimensionnelle. Le développement de la structure est représenté sur la **figure 63b**.

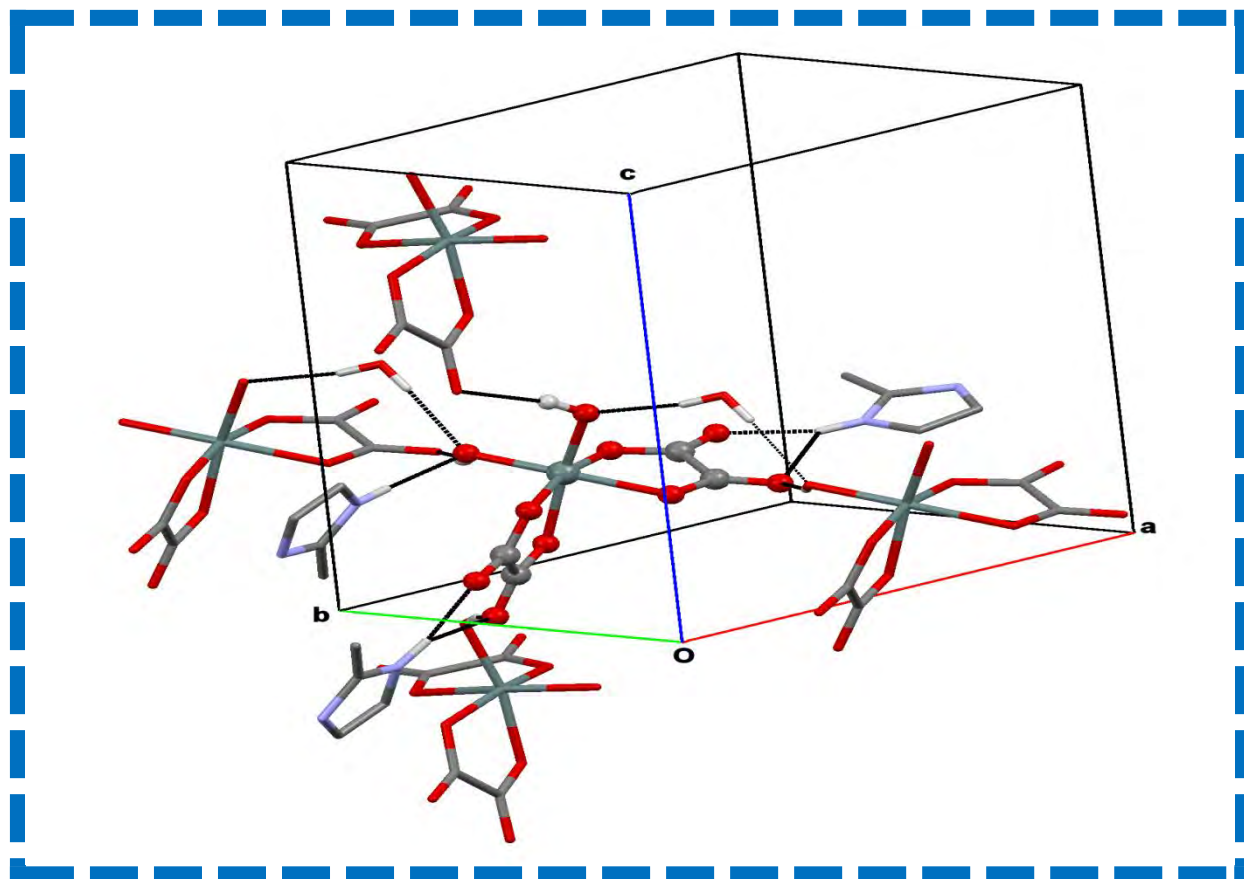


Figure 63b. Structure globale de M_2

✓ **Etude cristallographique du composé M_3 : $(MEIH)_2[(SnBuCl_3)_2C_2O_4]$**

Un cristal de dimensions $0,291 \times 0,183 \times 0,116$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 64a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 44**, les paramètres de déplacement atomique dans le **tableau 45**, les longueurs et angles de liaisons sont consignés dans le **tableau 46** alors que les longueurs de liaison et angles de liaisons concernant les liaisons hydrogène sont enregistrés dans le **tableau 47**.

Tableau 44: Données Cristallographiques de M₃

Formule empirique	C ₉ H ₁₆ Cl ₃ N ₂ O ₂ Sn
Masse moléculaire	409,28
Température (K)	200 (2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensions	a = 13,4674 (5) Å, α = 90° b = 11,4709 (4) Å, β = 100,4530 (10)° c = 10,2030 (3) Å, γ = 90°
Volume (Å ³)	1550,03 (9)
Z	4
Densité (calculée) (g/cm ³)	1,754
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	2,158
F(000)	804
Taille du cristal	0,291 × 0,183 × 0,116 mm
Intervalle de θ (°)	2,349 à 28,337
Intervalles hkl	-17 ≤ h ≤ 13; -14 ≤ k ≤ 15; -13 ≤ l ≤ 13
Réflexions collectées	20211
Réflexions indépendantes	3868 [R(int) = 0,0178]
Facteur de reliabilité R	R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,0210, wR(F ²) = 0,0493
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,687 et - 0,456

Tableau 45: Paramètres de déplacement atomiques ($\text{\AA}$) dans M_3

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sn1	0,02611 (7)	0,04132 (8)	0,02698 (7)	-0,00213 (5)	0,00611 (5)	-0,00174 (5)
Cl1	0,0358 (3)	0,0706 (4)	0,0385 (3)	0,0073 (2)	0,0116 (2)	-0,0100 (2)
Cl2	0,0549 (3)	0,0459 (3)	0,0359 (2)	-0,0024 (2)	0,0097 (2)	0,0052 (2)
Cl3	0,0489 (3)	0,0611 (4)	0,0522 (3)	0,0034 (3)	0,0101 (3)	0,0221 (3)
O1	0,0282 (7)	0,0459 (7)	0,0289 (6)	-0,0013 (6)	0,0074 (5)	-0,0078 (6)
O2	0,0286 (7)	0,0432 (8)	0,0304 (6)	-0,0032 (6)	0,0065 (5)	-0,0085 (6)
C1	0,0300 (9)	0,0354 (9)	0,0243 (8)	-0,0013 (7)	0,0073 (7)	-0,0005 (7)
C2	0,0365 (11)	0,0579 (14)	0,0445 (11)	-0,0075 (10)	0,0058 (9)	-0,0150 (10)
C3	0,045 (3)	0,059 (3)	0,078 (3)	-0,020 (2)	0,000 (3)	0,002 (3)
C4	0,077 (5)	0,080 (5)	0,121 (6)	-0,043 (4)	-0,009 (4)	-0,041 (4)
C5	0,061 (4)	0,082 (4)	0,283 (12)	-0,032 (3)	-0,009 (5)	-0,007 (6)
C3A	0,050 (8)	0,110 (13)	0,111 (12)	-0,031 (7)	0,024 (7)	-0,061 (10)
C4A	0,053 (7)	0,094 (10)	0,233 (19)	0,011 (6)	0,042 (9)	-0,020 (11)
C5A	0,058 (8)	0,169 (18)	0,122 (13)	-0,011 (10)	0,027 (8)	-0,018 (12)
N1	0,0598 (13)	0,0507 (11)	0,0279 (9)	-0,0053 (9)	0,0073 (8)	-0,0023 (8)

N2	0,0590 (12)	0,0515 (11)	0,0290 (9)	-0,0022 (9)	0,0097 (8)	-0,0031 (8)
C6	0,0551 (14)	0,0579 (14)	0,0330 (10)	-0,0088 (11)	0,0080 (9)	0,0010 (9)
C7	0,0513 (13)	0,0393 (11)	0,0425 (11)	0,0014 (9)	0,0132 (10)	0,0031 (9)
C8	0,0495 (12)	0,0363 (10)	0,0443 (11)	-0,0019 (9)	0,0050 (10)	-0,0012 (9)
C9	0,063 (2)	0,153 (4)	0,0526 (17)	-0,038 (2)	0,0123 (14)	-0,0002 (19)

Tableau 46: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans M₃

<i>Longueurs de liaison (Å)</i>			
Sn1—C2	2,122 (2)	C5—H5C	0,9800
Sn1—O1	2,1878 (13)	C3A—C4A	1,76 (2)
Sn1—O2 ⁱ	2,2475 (13)	C3A—H3C	0,9900
Sn1—Cl1	2,3731 (5)	C3A—H3D	0,9900
Sn1—Cl3	2,4460 (6)	C4A—C5A	1,33 (2)
Sn1—Cl2	2,4536 (5)	C4A—H4C	0,9900
O1—C1	1,248 (2)	C4A—H4D	0,9900
O2—C1	1,243 (2)	C5A—H5D	0,9800
O2—Sn1 ⁱ	2,2475 (13)	C5A—H5E	0,9800
C1—C1 ⁱ	1,531 (3)	C5A—H5F	0,9800
C2—C3	1,463 (7)	N1—C6	1,313 (3)
C2—C3A	1,524 (16)	N1—C7	1,354 (3)
C2—H2A	0,9900	N1—H1N	0,74 (3)
C2—H2B	0,9900	N2—C6	1,323 (3)
C2—H2C	0,9900	N2—C8	1,356 (3)
C2—H2D	0,9900	N2—H2N	0,77 (2)

C3—C4	1,471 (9)	C6—C9	1,465 (4)
C3—H3A	0,9900	C7—C8	1,336 (3)
C3—H3B	0,9900	C7—H7	0,9500
C4—C5	1,443 (11)	C8—H8A	0,9500
C4—H4A	0,9900	C9—H9A	0,9800
C4—H4B	0,9900	C9—H9B	0,9800
C5—H5A	0,9800	C9—H9C	0,9800
C5—H5B	0,9800		
Angles entre les atomes (°)			
C2—Sn1—O1	166,44 (7)	C4—C5—H5B	109,5
C2—Sn1—O2 ⁱ	92,40 (7)	H5A—C5—H5B	109,5
O1—Sn1—O2 ⁱ	74,04 (5)	C4—C5—H5C	109,5
C2—Sn1—Cl1	108,24 (6)	H5A—C5—H5C	109,5
O1—Sn1—Cl1	85,32 (4)	H5B—C5—H5C	109,5
O2 ⁱ —Sn1—Cl1	159,27 (4)	C2—C3A—C4A	109,7 (11)
C2—Sn1—Cl3	98,81 (7)	C2—C3A—H3C	109,7
O1—Sn1—Cl3	80,48 (4)	C4A—C3A—H3C	109,7
O2 ⁱ —Sn1—Cl3	86,17 (4)	C2—C3A—H3D	109,7
Cl1—Sn1—Cl3	92,40 (2)	C4A—C3A—H3D	109,7
C2—Sn1—Cl2	96,58 (7)	H3C—C3A—H3D	108,2
O1—Sn1—Cl2	82,42 (4)	C5A—C4A—C3A	97,3 (16)
O2 ⁱ —Sn1—Cl2	84,14 (4)	C5A—C4A—H4C	112,3
Cl1—Sn1—Cl2	91,38 (2)	C3A—C4A—H4C	112,3
Cl3—Sn1—Cl2	162,13 (2)	C5A—C4A—H4D	112,3
C1—O1—Sn1	116,64 (12)	C3A—C4A—H4D	112,3
C1—O2—Sn1 ⁱ	114,80 (11)	H4C—C4A—H4D	109,9
O2—C1—O1	125,55 (17)	C4A—C5A—H5D	109,5
O2—C1—C1 ⁱ	117,2 (2)	C4A—C5A—H5E	109,5
O1—C1—C1 ⁱ	117,2 (2)	H5D—C5A—H5E	109,5
C3—C2—Sn1	115,4 (3)	C4A—C5A—H5F	109,5

C3A—C2—Sn1	116,0 (6)	H5D—C5A—H5F	109,5
C3—C2—H2A	108,4	H5E—C5A—H5F	109,5
Sn1—C2—H2A	108,4	C6—N1—C7	110,7 (2)
C3—C2—H2B	108,4	C6—N1—H1N	122 (2)
Sn1—C2—H2B	108,4	C7—N1—H1N	126 (2)
H2A—C2—H2B	107,5	C6—N2—C8	110,15 (19)
C3A—C2—H2C	108,3	C6—N2—H2N	117,8 (19)
Sn1—C2—H2C	108,3	C8—N2—H2N	132,1 (19)
C3A—C2—H2D	108,3	N1—C6—N2	106,0 (2)
Sn1—C2—H2D	108,3	N1—C6—C9	127,2 (2)
H2C—C2—H2D	107,4	N2—C6—C9	126,7 (2)
C2—C3—C4	113,7 (6)	C8—C7—N1	106,4 (2)
C2—C3—H3A	108,8	C8—C7—H7	126,8
C4—C3—H3A	108,8	N1—C7—H7	126,8
C2—C3—H3B	108,8	C7—C8—N2	106,6 (2)
C4—C3—H3B	108,8	C7—C8—H8A	126,7
H3A—C3—H3B	107,7	N2—C8—H8A	126,7
C5—C4—C3	116,7 (8)	C6—C9—H9A	109,5
C5—C4—H4A	108,1	C6—C9—H9B	109,5
C3—C4—H4A	108,1	H9A—C9—H9B	109,5
C5—C4—H4B	108,1	C6—C9—H9C	109,5
C3—C4—H4B	108,1	H9A—C9—H9C	109,5
H4A—C4—H4B	107,3	H9B—C9—H9C	109,5
C4—C5—H5A	109,5		
Angles de torsion			
Sn1 ⁱ —O2—C1—O1	177,81 (15)	C7—N1—C6—N2	0,7 (3)
Sn1 ⁱ —O2—C1—C1 ⁱ	-1,5 (3)	C7—N1—C6—C9	-178,6 (3)

Sn1—O1—C1—O2	178,19 (15)	C8—N2—C6—N1	-0,6 (3)
Sn1—O1—C1—C1 ⁱ	-2,5 (3)	C8—N2—C6—C9	178,7 (3)
Sn1—C2—C3—C4	179,1 (5)	C6—N1—C7—C8	-0,5 (3)
C2—C3—C4—C5	-174,8 (6)	N1—C7—C8—N2	0,1 (3)
Sn1—C2—C3A—C4A	-170,7 (8)	C6—N2—C8—C7	0,3 (3)
C2—C3A—C4A—C5A	-83,0 (15)		

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents:

(i) (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Tableau 47: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans M₃

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1N...Cl1	0,74 (3)	2,75 (3)	3,398 (2)	147 (3)
N1—H1N...O1	0,74 (3)	2,44 (3)	2,993 (2)	133 (3)
N2—H2N...Cl2 ⁱⁱ	0,77 (2)	2,43 (3)	3,187 (2)	170 (2)
C7—H7...Cl3 ⁱⁱⁱ	0,95	2,87	3,517 (2)	127
C9—H9A...Cl1	0,98	2,92	3,696 (3)	136

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents:

(ii) $x, y, z-1$; (iii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.

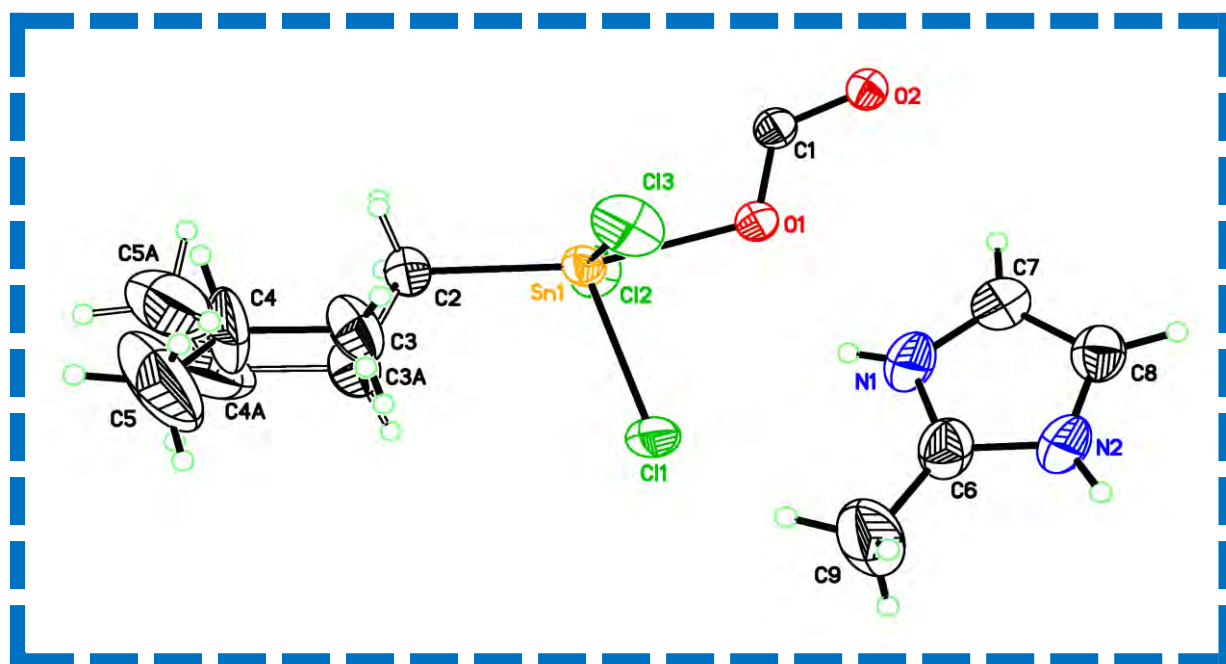


Figure 64a. Unité asymétrique de M_3

Le composé a été obtenu en mélangeant O_3 et $SnBuCl_3$ dans un rapport 2/1 dans l'acétonitrile. Le mélange limpide a été agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux blancs ont été recueillis après quelques jours. Le complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$.

Dans la structure, les anions oxalates sont bichélatants coordonnant deux molécules $SnBuCl_3$ conduisant à un environnement octaédrique autour des atomes d'étain; les groupes n-butyle s'avèrent désordonnés au niveau de deux sites. Les anions complexes $[C_2O_4(SnBuCl_3)_2]^{2-}$ sont connectés les uns des autres par l'intermédiaire des cations via des liaisons hydrogène impliquant deux oxygènes de chaque oxalate et un atome de chlore appartenant à chaque molécule $SnBuCl_3$. Chaque chlore impliqué dans des liaisons hydrogène est lié à deux cations. Chacun des cations est lié à deux atomes de chlore et à un atome d'oxygène tous les trois appartenant à différents anions complexes. Dans le complexe $(MEIH)_2[C_2O_4(SnBuCl_3)_2]$, les cations sont liés à l'anion complexe $[C_2O_4(SnBuCl_3)_2]^{2-}$ par le biais des liaisons hydrogène $N-H \cdots O$ et $N-H \cdots Cl$. Les anions complexes sont reliés par les cations formant ainsi une chaîne infinie d'alternance anion-complexe cation. La structure globale est un empilement de chaînes infinies interagissant à travers des forces de van der Waals ainsi que par de faibles liaisons hydrogène de type $C-H \cdots Cl$. L'entité binucléaire contenant l'oxalate bichélatant est reportée sur la **figure 64b**. La structure globale est représentée sur la **figure 64c**.

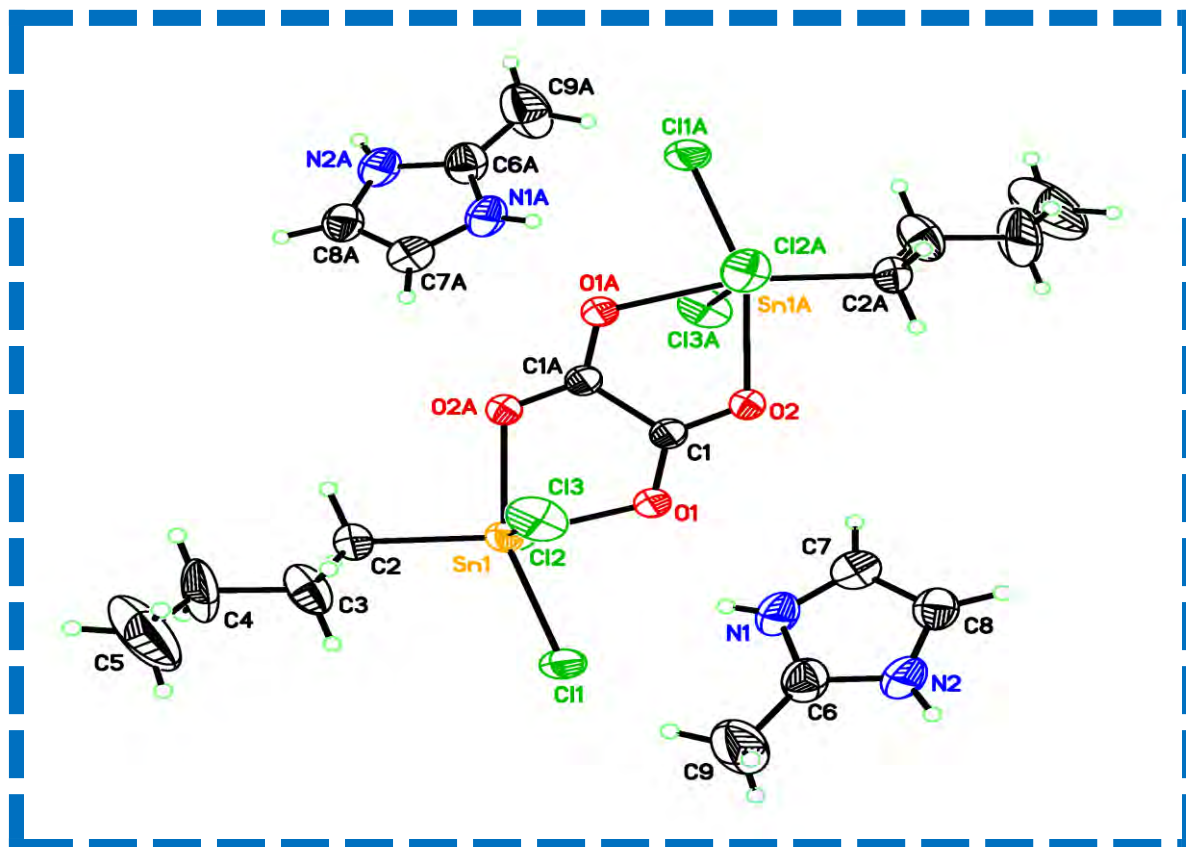


Figure 64b. Entité binucléaire contenant un oxalate complet de M_3

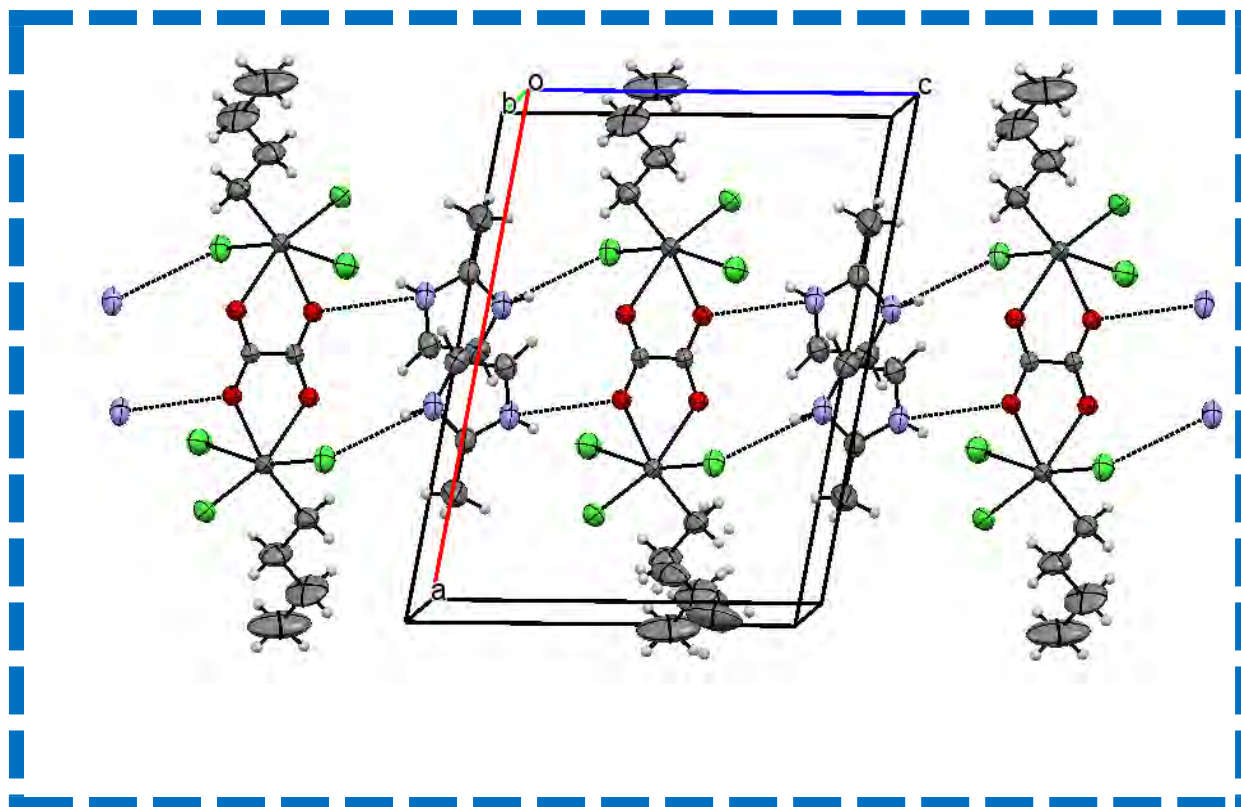


Figure 64c. Maille élémentaire de M_3 montrant la chaîne infinie

✓ **Etude cristallographique du composé M_4 : $(MEIH)[SnPh_3C_2O_4]$**

Un cristal de dimensions $0,23 \times 0,12 \times 0,06$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125]. La valeur $Z' = 2$ indique la présence de deux entités indépendantes dans l'unité asymétrique.

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 65a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 48** et les longueurs de liaison et angles entre les atomes sont reportés dans le **tableau 49**.

Tableau 48: Données Cristallographiques de M_4

Formule empirique	$C_{24}H_{22}N_2O_4Sn$
Masse moléculaire	521,12
Température (K)	100
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Dimensions	$a = 16,9334(14)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 17,3251(14)$ Å, $\beta = 90,590(2)^\circ$ $c = 14,5114(10)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	4257,0(6)
Z	8
Densité (calculée) (g/cm ³)	1,626
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,234
F(000)	2096
Taille du cristal	0,25×0,20×0,08 mm
Intervalle de Θ (°)	2,985 à 27,540
Intervalles hkl	$-22 \leq h \leq 22$; $-22 \leq k \leq 22$; $-17 \leq l \leq 18$
Réflexions collectées	163580
Réflexions indépendantes	9768 [R(int) = 0,0628]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0241$, $wR(F^2) = 0,0512$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	1,227 et -0,487

Tableau 49: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans M₄

Longueurs de liaison		
Atome	Atome	Distance/ Å
Sn1	O1	2,2190(14)
Sn1	O4 ¹	2,2164(13)
Sn1	C1	2,128(2)
Sn1	C7	2,138(2)
Sn1	C13	2,152(2)
O1	C19	1,271(2)
O2	C19	1,235(2)
O3	C20	1,236(2)
O4	Sn1 ²	2,2165(13)
O4	C20	1,277(2)
C1	C2	1,396(3)
C1	C6	1,396(3)
C2	C3	1,396(3)
C3	C4	1,386(3)
C4	C5	1,387(3)
C5	C6	1,391(3)
C7	C8	1,402(3)
C7	C12	1,404(3)
C8	C9	1,391(3)
C9	C10	1,389(3)
C10	C11	1,387(3)
C11	C12	1,396(3)

C13	C14	1,400(3)
C13	C18	1,396(3)
C14	C15	1,390(3)
C15	C16	1,385(3)
C16	C17	1,383(3)
C17	C18	1,395(3)
C19	C20	1,555(3)
Sn2	O5	2,2574(13)
Sn2	O8 ¹	2,2992(13)
Sn2	C21	2,1188(19)
Sn2	C27	2,129(2)
Sn2	C33	2,135(2)
O5	C39	1,280(2)
O6	C39	1,238(2)
O7	C40	1,217(2)
O8	Sn2 ²	2,2992(13)
O8	C40	1,302(2)
C21	C22	1,393(3)
C21	C26	1,399(3)
C22	C23	1,391(3)
C23	C24	1,387(3)
C24	C25	1,383(3)
C25	C26	1,387(3)
C27	C28	1,402(3)
C27	C32	1,399(3)

C28	C29	1,391(3)	
C29	C30	1,385(3)	
C30	C31	1,387(3)	
C31	C32	1,387(3)	
C33	C34	1,399(3)	
C33	C38	1,394(3)	
C34	C35	1,393(3)	
C35	C36	1,389(3)	
C36	C37	1,385(3)	
C37	C38	1,395(3)	
C39	C40	1,551(3)	
N1	C41	1,334(3)	
N1	C42	1,376(3)	
N2	C41	1,333(3)	
N2	C43	1,376(3)	
C41	C44	1,483(3)	
C42	C43	1,348(3)	
N3	C45	1,328(3)	
N3	C46	1,375(3)	
N4	C45	1,330(3)	
N4	C47	1,382(3)	
C45	C48	1,483(3)	
C46	C47	1,346(3)	
Angles entre les atomes			
Atome	Atome	Atome	Angle/ °

O4 ¹	Sn1	O1	173,82(5)
C1	Sn1	O1	83,92(6)
C1	Sn1	O4 ¹	102,25(6)
C1	Sn1	C7	115,02(8)
C1	Sn1	C13	112,26(8)
C7	Sn1	O1	88,12(7)
C7	Sn1	O4 ¹	89,39(7)
C7	Sn1	C13	132,35(7)
C13	Sn1	O1	91,30(6)
C13	Sn1	O4 ¹	86,21(6)
C19	O1	Sn1	124,44(12)
C20	O4	Sn1 ²	113,50(12)
C2	C1	Sn1	121,70(15)
C6	C1	Sn1	119,41(15)
C6	C1	C2	118,38(19)
C3	C2	C1	120,6(2)
C4	C3	C2	120,2(2)
C3	C4	C5	119,8(2)
C4	C5	C6	119,9(2)
C5	C6	C1	121,1(2)
C8	C7	Sn1	119,06(15)
C8	C7	C12	117,6(2)
C12	C7	Sn1	123,13(16)
C9	C8	C7	121,3(2)
C10	C9	C8	120,2(2)

C11	C10	C9	119,7(2)
C10	C11	C12	120,1(2)
C11	C12	C7	121,2(2)
C14	C13	Sn1	119,96(15)
C18	C13	Sn1	122,14(15)
C18	C13	C14	117,77(19)
C15	C14	C13	120,9(2)
C16	C15	C14	120,5(2)
C17	C16	C15	119,5(2)
C16	C17	C18	120,2(2)
C17	C18	C13	121,15(19)
O1	C19	C20	112,66(17)
O2	C19	O1	126,65(18)
O2	C19	C20	120,67(17)
O3	C20	O4	125,38(18)
O3	C20	C19	118,74(17)
O4	C20	C19	115,82(17)
O5	Sn2	O8 ¹	174,01(5)
C21	Sn2	O5	86,78(6)
C21	Sn2	O8 ¹	90,84(6)
C21	Sn2	C27	117,01(8)
C21	Sn2	C33	115,09(8)
C27	Sn2	O5	92,02(6)
C27	Sn2	O8 ¹	84,16(6)
C27	Sn2	C33	127,89(7)

C33	Sn2	O5	91,39(6)
C33	Sn2	O8 ¹	94,60(6)
C39	O5	Sn2	119,71(12)
C40	O8	Sn2 ²	124,80(12)
C22	C21	Sn2	119,24(14)
C22	C21	C26	118,64(18)
C26	C21	Sn2	122,11(15)
C23	C22	C21	120,69(19)
C24	C23	C22	120,05(19)
C25	C24	C23	119,72(19)
C24	C25	C26	120,4(2)
C25	C26	C21	120,47(19)
C28	C27	Sn2	120,30(15)
C32	C27	Sn2	121,59(15)
C32	C27	C28	118,10(19)
C29	C28	C27	120,83(19)
C30	C29	C28	120,3(2)
C29	C30	C31	119,4(2)
C30	C31	C32	120,6(2)
C31	C32	C27	120,7(2)
C34	C33	Sn2	122,74(15)
C38	C33	Sn2	118,99(15)
C38	C33	C34	118,24(19)
C35	C34	C33	120,87(19)
C36	C35	C34	120,1(2)

C37	C36	C35	119,7(2)
C36	C37	C38	120,2(2)
C33	C38	C37	120,95(19)
O5	C39	C40	116,31(17)
O6	C39	O5	125,20(18)
O6	C39	C40	118,49(17)
O7	C40	O8	127,23(19)
O7	C40	C39	119,34(18)
O8	C40	C39	113,41(17)
C41	N1	C42	109,14(17)
C41	N2	C43	109,68(17)
N1	C41	C44	126,19(19)
N2	C41	N1	107,34(18)
N2	C41	C44	126,47(19)
C43	C42	N1	107,32(19)
C42	C43	N2	106,51(18)
C45	N3	C46	109,46(18)
C45	N4	C47	109,41(17)
N3	C45	N4	107,51(18)
N3	C45	C48	125,8(2)
N4	C45	C48	126,71(19)
C47	C46	N3	107,09(19)
C46	C47	N4	106,53(19)

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: ^1+x . $^1/2-y$. $^1/2+z$; $^{ii}+x$. $^1/2-y$. $^{-1/2}+z$

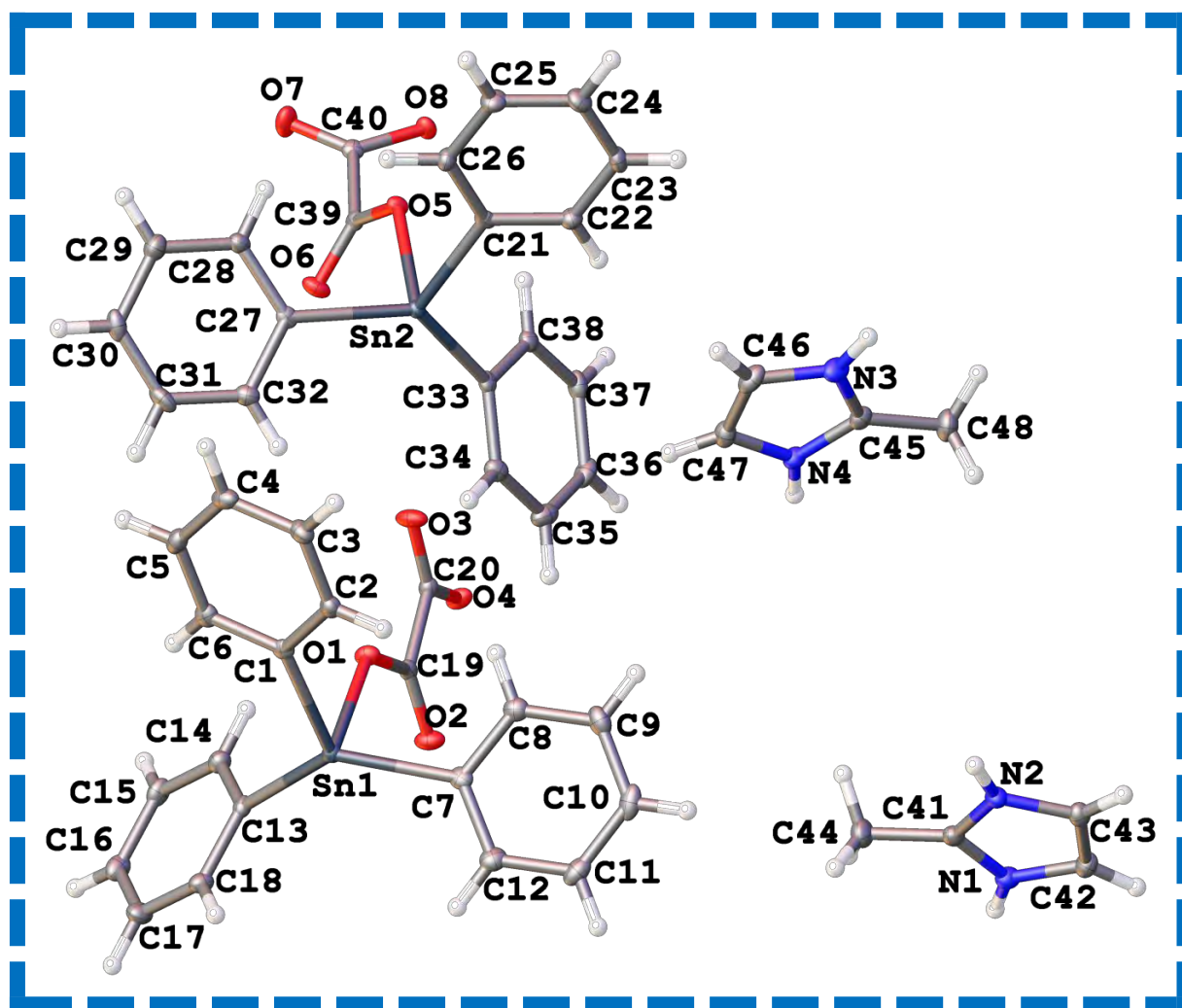


Figure 65a. Unité asymétrique de M_4

Le composé a été obtenu en mélangeant dans le méthanol O_4 et $(SnPh_3)_2C_2O_4$ dans un rapport 2/1. Le mélange limpide a été chauffé puis agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux blancs ont été recueillis quelques jours après.

Le complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$. Dans la structure, les oxalates sont bidentates pontant reliant les résidus $SnPh_3$ conduisant ainsi à une chaîne infinie. Les chaînes infinies formées sont connectées par les cations par l'intermédiaire de liaisons hydrogène donnant naissance à des couches infinies. La structure globale se développant dans l'espace est constituée de couches infinies indépendantes se développant le long de l'axe a comme le montre la **figure 65b**.

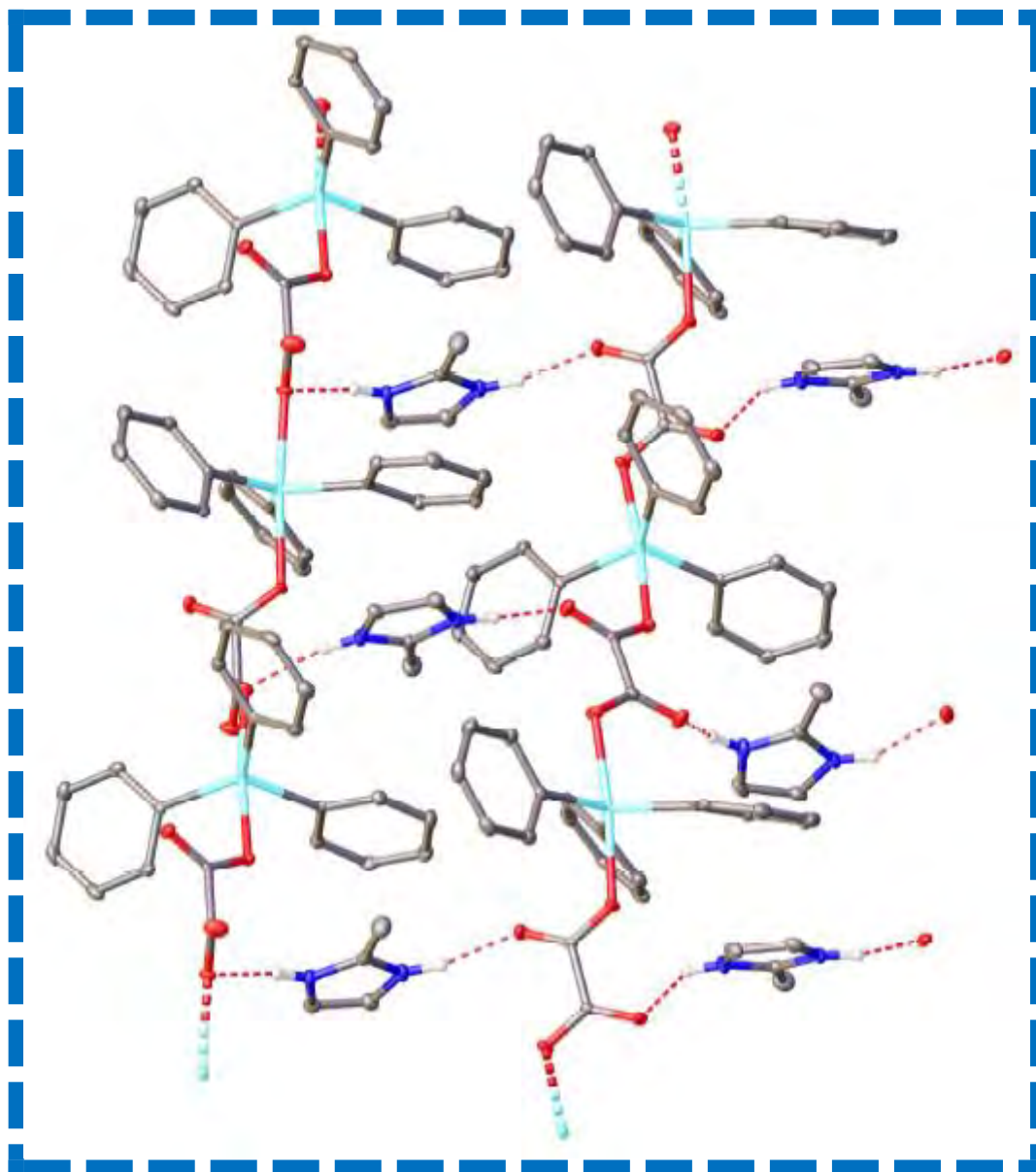


Figure 65b. Structure globale de M_4 suivant l'axe a (les atomes d'hydrogène sont omis pour des raisons de clarté)

✓ Etude cristallographique du composé M_5 : $(MEIH)_2CoCl_4$

Un cristal de dimensions $0,23 \times 0,12 \times 0,06$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la figure 66a. Les données cristallographiques sont reportées dans le tableau 50, les longueurs de liaison et angles de liaisons sont consignés dans le tableau 51 alors que les longueurs de liaison et angles de liaisons concernant les liaisons hydrogène sont enregistrés dans le tableau 52.

Tableau 50: Données Cristallographiques de M₅

Formule empirique	C ₈ H ₁₄ Cl ₄ N ₄ Co
Masse moléculaire	366,96
Température (K)	100
Longueur d'onde (Å)	1,34139
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Dimensions	a = 26,847 (3) Å, α = 90° b = 7,9029 (8) Å, β = 111,184 (6)° c = 15,0938 (14) Å, γ = 90°
Volume (Å ³)	2986,0 (5)
Z	8
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,633
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	10,45
F(000)	1480
Taille du cristal	0,23 × 0,12 × 0,06 mm
Intervalle de Θ (°)	5,1 à 61,0
Intervalles hkl	-34 ≤ h ≤ 34; -9 ≤ k ≤ 10; -19 ≤ l ≤ 19
Réflexions collectées	27212
Réflexions indépendantes	3435 [R(int) = 0,063]
Facteur de reliabilité R	R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,042, wR(F ²) = 0,102
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,61 et - 0,54

Tableau 51: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans M₅

Longueurs de liaison (Å)			
N3—C6	1,336 (4)	N1—H1	0,76 (5)
N3—C7	1,381 (5)	N2—C2	1,330 (5)
N3—H3	0,79 (4)	N2—C4	1,381 (4)
N4—C6	1,336 (4)	N2—H2	0,77 (5)
N4—C8	1,381 (5)	C1—H1A	0,9800
N4—H4	0,78 (4)	C1—H1B	0,9800
C5—H5A	0,9800	C1—H1C	0,9800
C5—H5B	0,9800	C1—C2	1,479 (5)
C5—H5C	0,9800	C3—C4	1,346 (5)
C5—C6	1,481 (5)	C3—H3A	0,93 (5)
C7—C8	1,354 (5)	C4—H4A	0,94 (4)
C7—H7	0,94 (4)	Co1—Cl1	2,2799 (9)
C8—H8	0,96 (5)	Co1—Cl2	2,2803 (9)
N1—C2	1,332 (5)	Co1—Cl3	2,2506 (8)
N1—C3	1,380 (5)	Co1—Cl4	2,2907 (8)
Angles entre les atomes (°)			
C6—N3—C7	110,6 (3)	C2—N2—C4	110,1 (3)
C6—N3—H3	124 (3)	C2—N2—H2	123 (3)
C7—N3—H3	126 (3)	C4—N2—H2	127 (3)
C6—N4—C8	110,4 (3)	H1A—C1—H1B	109,5
C6—N4—H4	123 (3)	H1A—C1—H1C	109,5
C8—N4—H4	126 (3)	H1B—C1—H1C	109,5
H5A—C5—H5B	109,5	C2—C1—H1A	109,5

H5A—C5—H5C	109,5	C2—C1—H1B	109,5
H5B—C5—H5C	109,5	C2—C1—H1C	109,5
C6—C5—H5A	109,5	N1—C2—C1	126,6 (3)
C6—C5—H5B	109,5	N2—C2—N1	106,6 (3)
C6—C5—H5C	109,5	N2—C2—C1	126,8 (3)
N3—C6—C5	126,9 (3)	N1—C3—H3A	119 (3)
N4—C6—N3	106,1 (3)	C4—C3—N1	106,4 (3)
N4—C6—C5	126,9 (3)	C4—C3—H3A	134 (3)
N3—C7—H7	123 (3)	N2—C4—H4A	124 (3)
C8—C7—N3	106,3 (3)	C3—C4—N2	106,7 (3)
C8—C7—H7	130 (3)	C3—C4—H4A	130 (3)
N4—C8—H8	121 (3)	Cl1—Co1—Cl2	106,55 (3)
C7—C8—N4	106,6 (3)	Cl1—Co1—Cl4	108,56 (3)
C7—C8—H8	132 (3)	Cl2—Co1—Cl4	110,57 (3)
C2—N1—C3	110,2 (3)	Cl3—Co1—Cl1	111,89 (3)
C2—N1—H1	123 (4)	Cl3—Co1—Cl2	110,00 (3)
C3—N1—H1	127 (4)	Cl3—Co1—Cl4	109,25 (3)
N3—C7—C8—N4	0,0 (4)	N1—C3—C4—N2	0,6 (4)
C6—N3—C7—C8	-0,1 (4)	C2—N1—C3—C4	0,1 (4)
C6—N4—C8—C7	0,1 (4)	C2—N2—C4—C3	-1,1 (4)
C7—N3—C6—N4	0,1 (4)	C3—N1—C2—N2	-0,8 (4)
C7—N3—C6—C5	-177,8 (3)	C3—N1—C2—C1	177,3 (3)
C8—N4—C6—N3	-0,1 (4)	C4—N2—C2—N1	1,1 (4)
C8—N4—C6—C5	177,8 (3)	C4—N2—C2—C1	-176,9 (3)

Tableau 52: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans M_5

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N1-H1\cdots Cl4$	0,76 (5)	2,46 (5)	3,220 (3)	177 (5)
$N2-H2\cdots Cl4^i$	0,77 (5)	2,54 (5)	3,282 (3)	163 (4)
$N3-H3\cdots Cl1$	0,79 (4)	2,39 (4)	3,166 (3)	165 (4)
$N4-H4\cdots Cl2^{ii}$	0,78 (4)	2,42 (5)	3,198 (3)	175 (4)
$C4-H4A\cdots Cl3^{iii}$	0,94 (4)	2,73 (4)	3,428 (4)	132 (3)
$C3-H3A\cdots Cl3^{ii}$	0,93 (5)	2,70 (5)	3,535 (4)	151 (4)
$C8-H8\cdots Cl1^{iv}$	0,96 (5)	2,65 (5)	3,575 (4)	160 (3)
$C7-H7\cdots Cl2^v$	0,94 (4)	2,69 (4)	3,617 (4)	168 (3)

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x, -y+1, z-1/2$; (iii) $x, -y, z-1/2$; (iv) $x, -y+2, z-1/2$; (v) $x, y+1, z$.

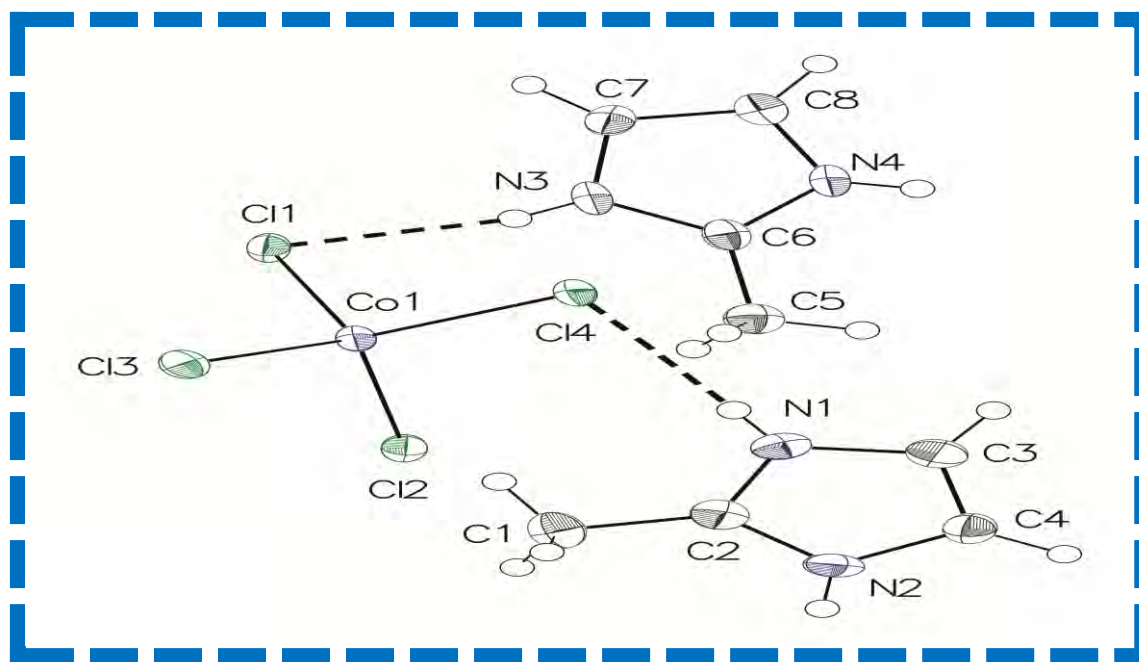


Figure 66a. Unité asymétrique de M_5

Le composé a été obtenu en mélangeant $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $MeNH_3Cl$ et 2-méthylimidazole en milieu aqueux dans le rapport 1/2/1. Le mélange limpide a été chauffé puis agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux bleus ont été recueillis quelques jours après. Il faut signaler qu'une substitution a eu lieu dans le milieu:

le 2-méthylimidazole a remplacé le MeNH_2 . Le complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $C2/c$.

L'anion-complexe $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ consiste à un Co^{II} lié à quatre atomes de chlore dans un environnement tétraédrique distordu. Chaque $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ interagit avec quatre cations: deux par l'intermédiaire de liaisons hydrogène $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ impliquant deux chlores et deux autres via des liaisons hydrogène impliquant un seul chlore. Les cations 2-méthylimidazolium sont chacun liés à deux anions complexes par l'intermédiaire des groupes $\text{N}-\text{H}$. Ces interconnections conduisent à une structure bidimensionnelle, une couche infinie, le long de l'axe a , constituée de cages (**figure 66b**) formées par l'alternance entre l'anion complexe et deux cations 2-méthylimidazolium. Le développement de structure globale dans l'espace approximativement suivant l'axe a est reporté sur la **figure 66c**.

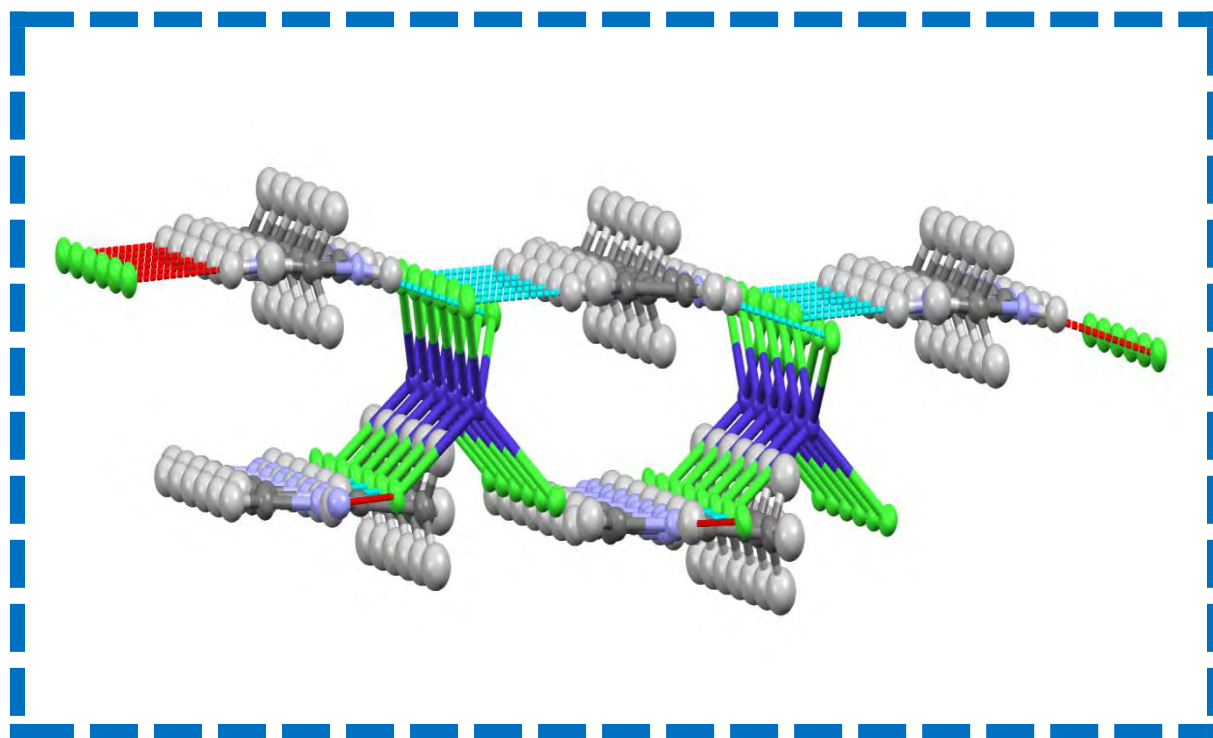


Figure 66b. Couche infinie dans M_5

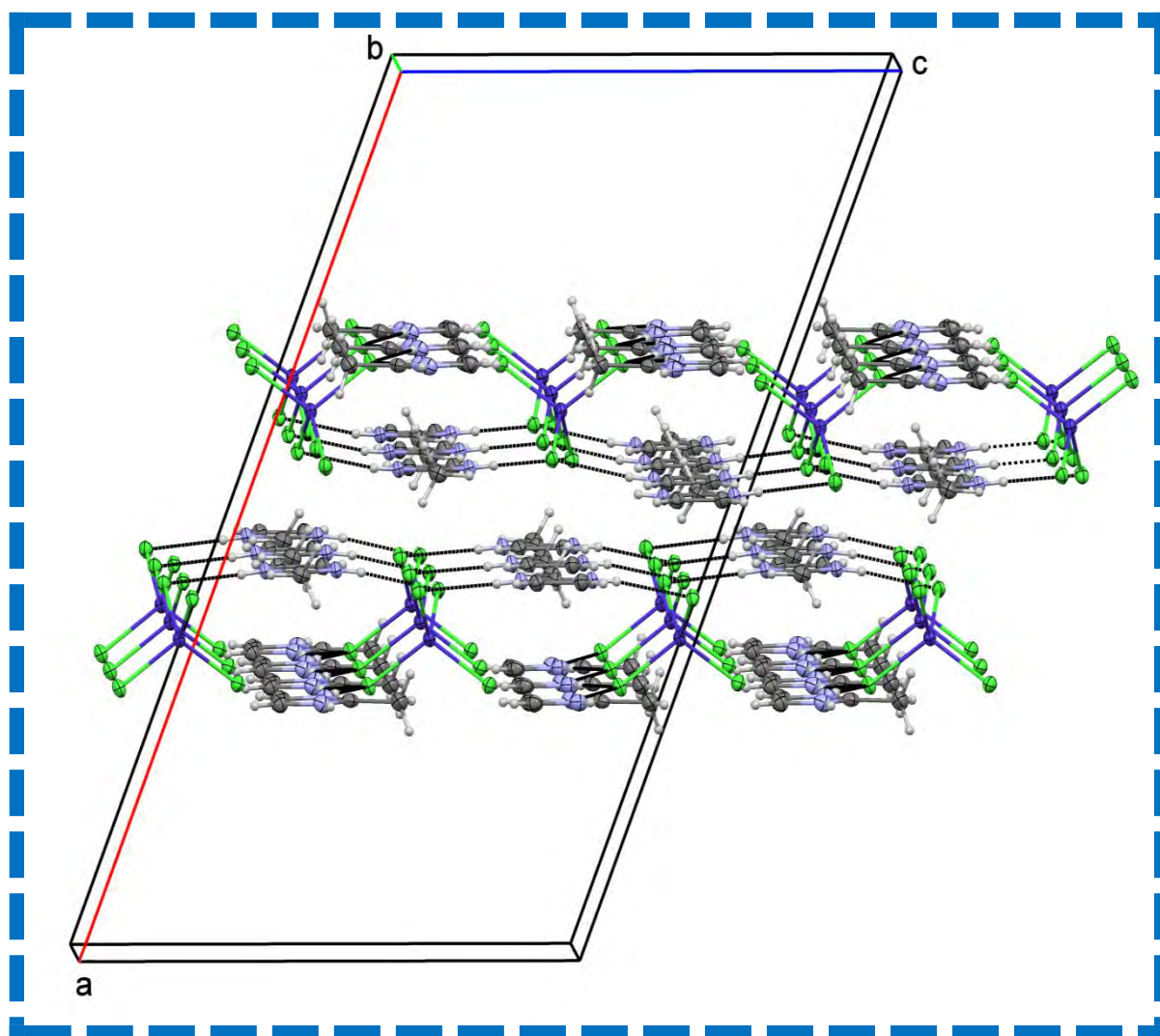


Figure 66c. Maille élémentaire de M_5 suivant l'axe b

✓ **Etude cristallographique du composé M_6 : $[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{PPh}_3]_2\text{CoCl}_4$**

Un cristal de dimensions $0,236 \times 0,164 \times 0,095$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 67a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 53** et les longueurs de liaison et les angles entre les atomes sont enregistrés dans le **tableau 54**.

Tableau 53: Données Cristallographiques de M_6

Formule empirique	$2(C_{21}H_{20}OP) \cdot Cl_4Co$
Masse moléculaire	839,41
Température (K)	120(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca
Dimensions	$a = 18,758 (3) \text{ Å}$; $\alpha = 90^\circ$ $b = 15,769 (2) \text{ Å}$; $\beta = 90^\circ$ $c = 27,157 (4) \text{ Å}$; $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	8033 (2)
Z	8
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,388
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,808
F(000)	3464
Taille du cristal	0,236 × 0,164 × 0,095 mm
Intervalle de Θ (°)	1,500 à 28,400
Intervalles hkl	$-25 \leq h \leq 25$; $-21 \leq k \leq 21$; $-36 \leq l \leq 36$
Réflexions collectées	148135
Réflexions indépendantes	10073 [R(int) = 0,0613]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0384$, $wR(F^2) = 0,0900$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,755 et - 0,251

Tableau 54: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes dans M₆

<i>Longueurs de liaison (Å)</i>			
Co1—Cl3	2,2721 (6)	C20—H20	0,9500
Co1—Cl4	2,2845 (6)	C21—H21	0,9500
Co1—Cl1	2,2859 (6)	P2—C25	1,785 (2)
Co1—Cl2	2,2901 (6)	P2—C37	1,7892 (19)
P1—C10	1,7912 (19)	P2—C31	1,7912 (19)
P1—C4	1,7914 (19)	P2—C22	1,801 (2)
P1—C16	1,7988 (18)	O2—C23	1,213 (3)
P1—C1	1,8059 (18)	C22—C23	1,519 (3)
O1—C2	1,212 (2)	C22—H22A	0,9900
C1—C2	1,519 (3)	C22—H22B	0,9900
C1—H1A	0,9900	C23—C24	1,481 (3)
C1—H1B	0,9900	C24—H24A	0,9800
C2—C3	1,492 (3)	C24—H24B	0,9800
C3—H3A	0,9800	C24—H24C	0,9800
C3—H3B	0,9800	C25—C26	1,391 (3)
C3—H3C	0,9800	C25—C30	1,393 (3)
C4—C5	1,391 (3)	C26—C27	1,381 (3)
C4—C9	1,401 (3)	C26—H26	0,9500
C5—C6	1,391 (3)	C27—C28	1,377 (4)
C5—H5	0,9500	C27—H27	0,9500
C6—C7	1,386 (3)	C28—C29	1,377 (5)
C6—H6	0,9500	C28—H28	0,9500
C7—C8	1,384 (3)	C29—C30	1,382 (4)

C7—H7	0,9500	C29—H29	0,9500
C8—C9	1,392 (3)	C30—H30	0,9500
C8—H8	0,9500	C31—C32	1,395 (3)
C9—H9	0,9500	C31—C36	1,399 (3)
C10—C15	1,392 (3)	C32—C33	1,386 (3)
C10—C11	1,399 (3)	C32—H32	0,9500
C11—C12	1,383 (3)	C33—C34	1,386 (3)
C11—H11	0,9500	C33—H33	0,9500
C12—C13	1,389 (3)	C34—C35	1,381 (3)
C12—H12	0,9500	C34—H34	0,9500
C13—C14	1,383 (3)	C35—C36	1,389 (3)
C13—H13	0,9500	C35—H35	0,9500
C14—C15	1,382 (3)	C36—H36	0,9500
C14—H14	0,9500	C37—C42	1,396 (3)
C15—H15	0,9500	C37—C38	1,397 (3)
C16—C21	1,394 (3)	C38—C39	1,389 (3)
C16—C17	1,402 (3)	C38—H38	0,9500
C17—C18	1,387 (3)	C39—C40	1,380 (3)
C17—H17	0,9500	C39—H39	0,9500
C18—C19	1,387 (3)	C40—C41	1,384 (3)
C18—H18	0,9500	C40—H40	0,9500
C19—C20	1,384 (3)	C41—C42	1,387 (3)
C19—H19	0,9500	C41—H41	0,9500
C20—C21	1,387 (3)	C42—H42	0,9500

Angles entres les atomes (°)

Cl3—Co1—Cl4	112,24 (2)	C20—C21—C16	119,51 (18)
Cl3—Co1—Cl1	106,12 (2)	C20—C21—H21	120,2
Cl4—Co1—Cl1	111,19 (2)	C16—C21—H21	120,2
Cl3—Co1—Cl2	111,32 (2)	C25—P2—C37	111,83 (9)
Cl4—Co1—Cl2	109,17 (2)	C25—P2—C31	107,53 (9)
Cl1—Co1—Cl2	106,64 (2)	C37—P2—C31	108,65 (9)
C10—P1—C4	112,22 (8)	C25—P2—C22	109,59 (10)
C10—P1—C16	109,37 (9)	C37—P2—C22	111,29 (10)
C4—P1—C16	106,98 (8)	C31—P2—C22	107,79 (9)
C10—P1—C1	108,21 (9)	C23—C22—P2	112,85 (15)
C4—P1—C1	112,66 (9)	C23—C22—H22A	109,0
C16—P1—C1	107,25 (8)	P2—C22—H22A	109,0
C2—C1—P1	111,90 (13)	C23—C22—H22B	109,0
C2—C1—H1A	109,2	P2—C22—H22B	109,0
P1—C1—H1A	109,2	H22A—C22—H22B	107,8
C2—C1—H1B	109,2	O2—C23—C24	123,0 (2)
P1—C1—H1B	109,2	O2—C23—C22	120,91 (19)
H1A—C1—H1B	107,9	C24—C23—C22	116,03 (18)
O1—C2—C3	123,76 (18)	C23—C24—H24A	109,5
O1—C2—C1	120,53 (17)	C23—C24—H24B	109,5
C3—C2—C1	115,71 (16)	H24A—C24—H24B	109,5
C2—C3—H3A	109,5	C23—C24—H24C	109,5
C2—C3—H3B	109,5	H24A—C24—H24C	109,5
H3A—C3—H3B	109,5	H24B—C24—H24C	109,5
C2—C3—H3C	109,5	C26—C25—C30	120,0 (2)

H3A—C3—H3C	109,5	C26—C25—P2	120,28 (15)
H3B—C3—H3C	109,5	C30—C25—P2	119,50 (18)
C5—C4—C9	120,21 (17)	C27—C26—C25	119,9 (2)
C5—C4—P1	121,30 (14)	C27—C26—H26	120,0
C9—C4—P1	118,38 (14)	C25—C26—H26	120,0
C4—C5—C6	119,42 (19)	C28—C27—C26	119,7 (3)
C4—C5—H5	120,3	C28—C27—H27	120,1
C6—C5—H5	120,3	C26—C27—H27	120,1
C7—C6—C5	120,39 (19)	C29—C28—C27	120,8 (3)
C7—C6—H6	119,8	C29—C28—H28	119,6
C5—C6—H6	119,8	C27—C28—H28	119,6
C8—C7—C6	120,40 (19)	C28—C29—C30	120,1 (2)
C8—C7—H7	119,8	C28—C29—H29	120,0
C6—C7—H7	119,8	C30—C29—H29	120,0
C7—C8—C9	119,93 (19)	C29—C30—C25	119,5 (3)
C7—C8—H8	120,0	C29—C30—H30	120,3
C9—C8—H8	120,0	C25—C30—H30	120,3
C8—C9—C4	119,62 (18)	C32—C31—C36	120,16 (18)
C8—C9—H9	120,2	C32—C31—P2	117,58 (14)
C4—C9—H9	120,2	C36—C31—P2	122,23 (15)
C15—C10—C11	120,19 (17)	C33—C32—C31	119,79 (19)
C15—C10—P1	122,35 (14)	C33—C32—H32	120,1
C11—C10—P1	117,43 (14)	C31—C32—H32	120,1
C12—C11—C10	119,52 (18)	C34—C33—C32	120,0 (2)
C12—C11—H11	120,2	C34—C33—H33	120,0

C10—C11—H11	120,2	C32—C33—H33	120,0
C11—C12—C13	120,16 (18)	C35—C34—C33	120,5 (2)
C11—C12—H12	119,9	C35—C34—H34	119,8
C13—C12—H12	119,9	C33—C34—H34	119,8
C14—C13—C12	120,10 (19)	C34—C35—C36	120,4 (2)
C14—C13—H13	120,0	C34—C35—H35	119,8
C12—C13—H13	120,0	C36—C35—H35	119,8
C15—C14—C13	120,50 (18)	C35—C36—C31	119,20 (19)
C15—C14—H14	119,8	C35—C36—H36	120,4
C13—C14—H14	119,8	C31—C36—H36	120,4
C14—C15—C10	119,51 (17)	C42—C37—C38	120,29 (18)
C14—C15—H15	120,2	C42—C37—P2	121,68 (15)
C10—C15—H15	120,2	C38—C37—P2	117,94 (14)
C21—C16—C17	120,25 (17)	C39—C38—C37	119,49 (19)
C21—C16—P1	120,22 (14)	C39—C38—H38	120,3
C17—C16—P1	119,17 (14)	C37—C38—H38	120,3
C18—C17—C16	119,27 (18)	C40—C39—C38	119,9 (2)
C18—C17—H17	120,4	C40—C39—H39	120,1
C16—C17—H17	120,4	C38—C39—H39	120,1
C19—C18—C17	120,39 (18)	C39—C40—C41	120,92 (19)
C19—C18—H18	119,8	C39—C40—H40	119,5
C17—C18—H18	119,8	C41—C40—H40	119,5
C20—C19—C18	120,18 (18)	C40—C41—C42	119,92 (19)
C20—C19—H19	119,9	C40—C41—H41	120,0
C18—C19—H19	119,9	C42—C41—H41	120,0

C19—C20—C21	120,39 (18)	C41—C42—C37	119,50 (18)
C19—C20—H20	119,8	C41—C42—H42	120,2
C21—C20—H20	119,8	C37—C42—H42	120,2
C10—P1—C1—C2	-48,98 (15)	C25—P2—C22—C23	51,93 (18)
C4—P1—C1—C2	75,68 (15)	C37—P2—C22—C23	-72,28 (18)
C16—P1—C1—C2	-166,87 (13)	C31—P2—C22—C23	168,68 (15)
P1—C1—C2—O1	-22,6 (2)	P2—C22—C23—O2	21,0 (3)
P1—C1—C2—C3	157,19 (14)	P2—C22—C23—C24	-157,50 (18)
C10—P1—C4—C5	129,00 (16)	C37—P2—C25—C26	-33,4 (2)
C16—P1—C4—C5	-111,05 (16)	C31—P2—C25—C26	85,80 (19)
C1—P1—C4—C5	6,56 (19)	C22—P2—C25—C26	-157,29 (18)
C10—P1—C4—C9	-54,84 (17)	C37—P2—C25—C30	152,48 (17)
C16—P1—C4—C9	65,11 (16)	C31—P2—C25—C30	-88,33 (19)
C1—P1—C4—C9	-177,28 (14)	C22—P2—C25—C30	28,6 (2)
C9—C4—C5—C6	1,2 (3)	C30—C25—C26—C27	-0,8 (4)
P1—C4—C5—C6	177,30 (15)	P2—C25—C26—C27	-174,9 (2)
C4—C5—C6—C7	0,2 (3)	C25—C26—C27—C28	-0,1 (4)
C5—C6—C7—C8	-0,8 (3)	C26—C27—C28—C29	0,5 (5)
C6—C7—C8—C9	-0,1 (3)	C27—C28—C29—C30	0,0 (5)
C7—C8—C9—C4	1,6 (3)	C28—C29—C30—C25	-0,9 (4)
C5—C4—C9—C8	-2,1 (3)	C26—C25—C30—C29	1,2 (4)
P1—C4—C9—C8	-178,31 (15)	P2—C25—C30—C29	175,4 (2)
C4—P1—C10—C15	1,85 (18)	C25—P2—C31—C32	-49,08 (17)
C16—P1—C10—C15	-116,70 (16)	C37—P2—C31—C32	72,13 (17)

C1—P1—C10—C15	126,77 (16)	C22—P2—C31—C32	-167,16 (15)
C4—P1—C10—C11	-176,27 (14)	C25—P2—C31—C36	128,93 (16)
C16—P1—C10—C11	65,18 (16)	C37—P2—C31—C36	-109,86 (16)
C1—P1—C10—C11	-51,35 (17)	C22—P2—C31—C36	10,86 (19)
C15—C10—C11—C12	1,0 (3)	C36—C31—C32—C33	-0,6 (3)
P1—C10—C11—C12	179,16 (16)	P2—C31—C32—C33	177,42 (16)
C10—C11—C12—C13	0,5 (3)	C31—C32—C33—C34	0,1 (3)
C11—C12—C13—C14	-1,4 (3)	C32—C33—C34—C35	0,6 (3)
C12—C13—C14—C15	0,6 (3)	C33—C34—C35—C36	-0,7 (3)
C13—C14—C15—C10	0,9 (3)	C34—C35—C36—C31	0,1 (3)
C11—C10—C15—C14	-1,7 (3)	C32—C31—C36—C35	0,5 (3)
P1—C10—C15—C14	-179,79 (15)	P2—C31—C36—C35	-177,42 (15)
C10—P1—C16—C21	-150,60 (15)	C25—P2—C37—C42	-28,81 (19)
C4—P1—C16—C21	87,64 (16)	C31—P2—C37—C42	-147,34 (16)
C1—P1—C16—C21	-33,46 (17)	C22—P2—C37—C42	94,13 (18)
C10—P1—C16—C17	36,28 (17)	C25—P2—C37—C38	154,75 (16)
C4—P1—C16—C17	-85,48 (16)	C31—P2—C37—C38	36,22 (19)
C1—P1—C16—C17	153,41 (15)	C22—P2—C37—C38	-82,31 (18)
C21—C16—C17—C18	-0,7 (3)	C42—C37—C38—C39	0,1 (3)
P1—C16—C17—C18	172,39 (15)	P2—C37—C38—C39	176,59 (17)
C16—C17—C18—C19	0,4 (3)	C37—C38—C39—C40	0,7 (3)
C17—C18—C19—C20	0,7 (3)	C38—C39—C40—C41	-0,4 (4)
C18—C19—C20—C21	-1,5 (3)	C39—C40—C41—C42	-0,6 (3)
C19—C20—C21—C16	1,2 (3)	C40—C41—C42—C37	1,4 (3)
C17—C16—C21—C20	-0,1 (3)	C38—C37—C42—C41	-1,1 (3)

P1—C16—C21—C20	-173,14 (14)	P2—C37—C42—C41	-177,50 (15)
----------------	--------------	----------------	--------------

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $x, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $x-1, -y+1/2, z-1/2$.

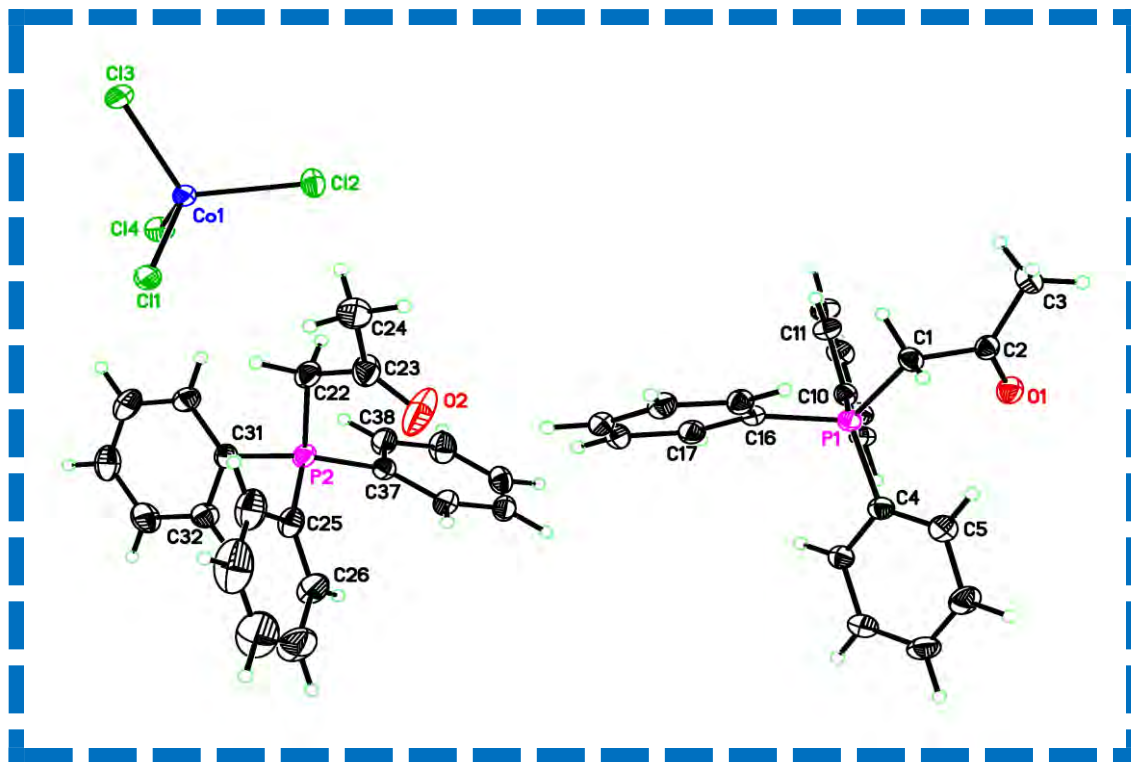


Figure 67a. Unité asymétrique de M_6

Le composé a été obtenu en mélangeant $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le chlorure d'acétyl triphénylphosphonium dans l'acétonitrile suivant le rapport 1/1. Le mélange bleu foncé limpide a été agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux bleus foncés ont été recueillis quelques jours après. La réaction est de type addition. Le complexe cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $Pbca$.

Les composés contenant l'acétyl triphénylphosphonium comme cation stabilisateur sont, jusqu'à ce jour, très peu étudiés [211-212]. Son étude avait déjà été entamée dans notre laboratoire par Diop [82]. Ce dernier a pu en obtenir le nitrate.

L'anion-complexe $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ consiste à un cobalte(II) lié à quatre atomes de chlore formant un tétraèdre légèrement déformé. Les cations acétyl triphénylphosphonium ont également, autour de l'atome de phosphore, un environnement tétraédrique. L'anion-complexe $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ et les cations interagissent par le biais d'interactions électrostatiques pour donner une structure discrète dont l'empaquement est représenté sur la **figure 67b**.

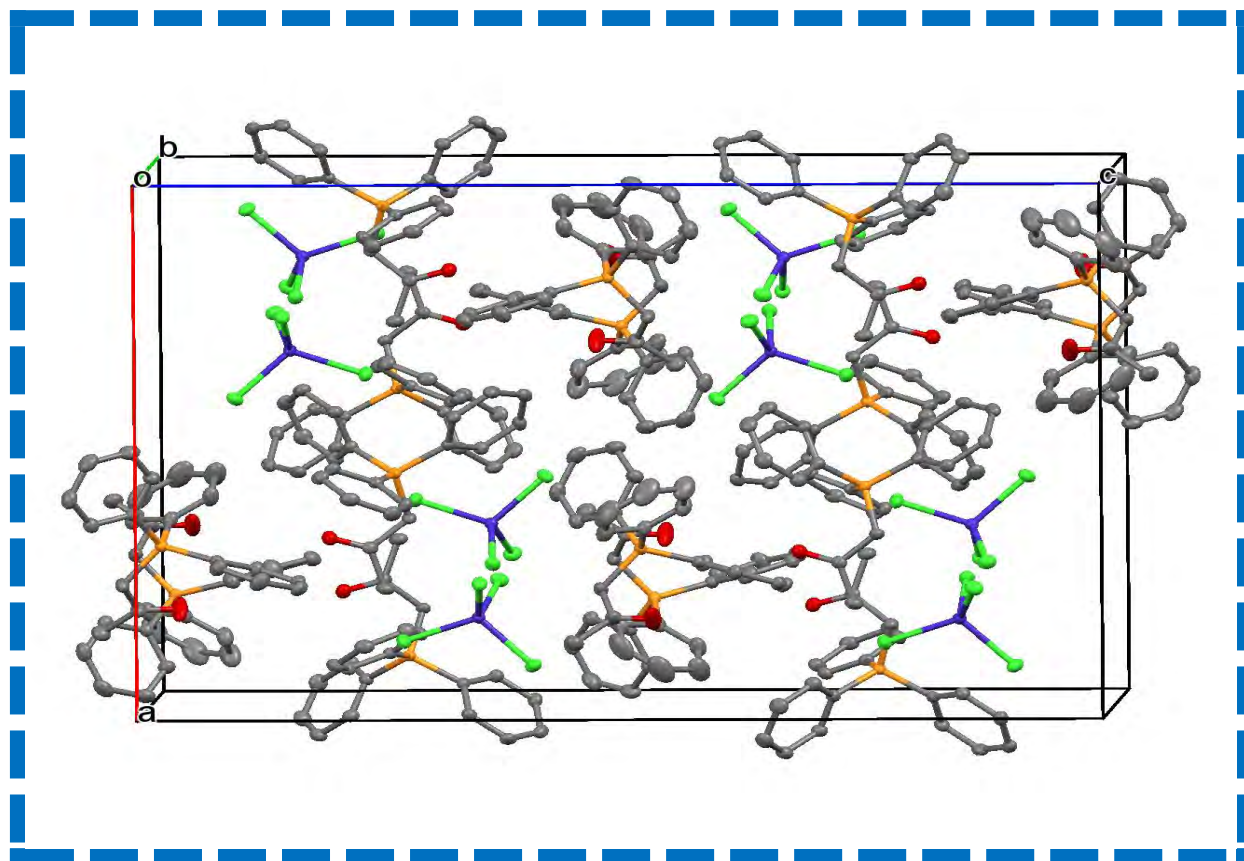


Figure 67b. Maille élémentaire de M_6 : les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté

✓ **Etude cristallographique du composé M_7 : $2(C_{19}H_{15}N_4) \cdot Cl_4Co$**

Un cristal de dimensions $0,190 \times 0,184 \times 0,100$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 68a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 55**, les longueurs de liaison et les angles entre les atomes sont consignés dans le **tableau 56**, en fin les longueurs et les angles concernant les liaisons hydrogène sont reportés dans le **tableau 57**.

Tableau 55: Données Cristallographiques de M₇

Formule empirique	2(C ₁₉ H ₁₅ N ₄)·Cl ₄ Co
Masse moléculaire	799,43
Température (K)	120(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensions	a = 12,0894 (7) Å; α = 90° b = 15,1839 (8) Å; β = 90,786 (2)° c = 19,8015 (11) Å; γ = 90°
Volume (Å ³)	3634,5 (3)
Z	4
Densité (calculée) (g/cm ³)	1,461
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,807
F(000)	1636
Taille du cristal	0,190 × 0,184 × 0,100
Intervalle de Θ (°)	1,685 à 28,450
Intervalles hkl	-14 ≤ h ≤ 16; -20 ≤ k ≤ 19; -26 ≤ l ≤ 26
Réflexions collectées	63695
Réflexions indépendantes	9108 [R(int) = 0,0387]
Facteur de reliabilité R	R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,0416, wR(F ²) = 0,1078
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	2,200 et - 0.291

Tableau 56: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes dans M₇

<i>Longueurs de liaison (Å)</i>			
Co1—Cl4	2,2604 (6)	C18—H18	0,9500
Co1—Cl1	2,2749 (6)	C19—H19	0,9500
Co1—Cl2	2,2829 (6)	N5—N6	1,306 (2)
Co1—Cl3	2,2918 (6)	N5—C20	1,334 (3)
N1—N2	1,307 (2)	N6—N7	1,330 (2)
N1—C1	1,339 (3)	N6—C21	1,440 (2)
N2—N3	1,330 (2)	N7—N8	1,306 (2)
N2—C2	1,440 (3)	N7—C27	1,437 (2)
N3—N4	1,296 (2)	N8—C20	1,340 (3)
N3—C8	1,439 (3)	C20—C33	1,450 (3)
N4—C1	1,340 (3)	C21—C26	1,373 (3)
C1—C14	1,452 (3)	C21—C22	1,381 (3)
C2—C7	1,373 (3)	C22—C23	1,378 (3)
C2—C3	1,381 (3)	C22—H22	0,9500
C3—C4	1,382 (3)	C23—C24	1,380 (3)
C3—H3	0,9500	C23—H23	0,9500
C4—C5	1,361 (4)	C24—C25	1,381 (3)
C4—H4	0,9500	C24—H24	0,9500
C5—C6	1,380 (4)	C25—C26	1,380 (3)
C5—H5	0,9500	C25—H25	0,9500
C6—C7	1,384 (3)	C26—H26	0,9500
C6—H6	0,9500	C27—C28	1,378 (3)
C7—H7	0,9500	C27—C32	1,378 (3)
C8—C13	1,372 (3)	C28—C29	1,383 (3)
C8—C9	1,378 (3)	C28—H28	0,9500
C9—C10	1,383 (3)	C29—C30	1,375 (3)
C9—H9	0,9500	C29—H29	0,9500
C10—C11	1,378 (4)	C30—C31	1,383 (3)

C10—H10	0,9500	C30—H30	0,9500
C11—C12	1,376 (3)	C31—C32	1,382 (3)
C11—H11	0,9500	C31—H31	0,9500
C12—C13	1,386 (3)	C32—H32	0,9500
C12—H12	0,9500	C33—C34	1,385 (3)
C13—H13	0,9500	C33—C38	1,388 (3)
C14—C15	1,387 (3)	C34—C35	1,384 (3)
C14—C19	1,393 (3)	C34—H34	0,9500
C15—C16	1,382 (3)	C35—C36	1,376 (4)
C15—H15	0,9500	C35—H35	0,9500
C16—C17	1,384 (3)	C36—C37	1,380 (4)
C16—H16	0,9500	C36—H36	0,9500
C17—C18	1,381 (3)	C37—C38	1,375 (3)
C17—H17	0,9500	C37—H37	0,9500
C18—C19	1,382 (3)	C38—H38	0,9500
Angles entres les atomes (°)			
C14—Co1—C11	106,03 (2)	C18—C19—C14	119,2 (2)
C14—Co1—C12	109,57 (2)	C18—C19—H19	120,4
C11—Co1—C12	110,02 (2)	C14—C19—H19	120,4
C14—Co1—C13	115,35 (2)	N6—N5—C20	103,98 (16)
C11—Co1—C13	107,73 (2)	N5—N6—N7	109,72 (16)
C12—Co1—C13	108,07 (2)	N5—N6—C21	121,85 (16)
N2—N1—C1	103,54 (16)	N7—N6—C21	128,03 (16)
N1—N2—N3	109,96 (16)	N8—N7—N6	110,29 (15)
N1—N2—C2	125,34 (17)	N8—N7—C27	122,79 (16)
N3—N2—C2	124,47 (16)	N6—N7—C27	126,89 (16)
N4—N3—N2	110,28 (16)	N7—N8—C20	103,48 (16)
N4—N3—C8	123,85 (17)	N5—C20—N8	112,51 (17)
N2—N3—C8	125,79 (16)	N5—C20—C33	122,64 (18)
N3—N4—C1	103,87 (16)	N8—C20—C33	124,77 (18)

N1—C1—N4	112,35 (17)	C26—C21—C22	123,86 (19)
N1—C1—C14	124,39 (18)	C26—C21—N6	118,68 (18)
N4—C1—C14	123,21 (18)	C22—C21—N6	117,15 (18)
C7—C2—C3	124,4 (2)	C23—C22—C21	117,5 (2)
C7—C2—N2	118,65 (19)	C23—C22—H22	121,2
C3—C2—N2	116,9 (2)	C21—C22—H22	121,2
C2—C3—C4	116,9 (2)	C22—C23—C24	120,1 (2)
C2—C3—H3	121,5	C22—C23—H23	119,9
C4—C3—H3	121,5	C24—C23—H23	119,9
C5—C4—C3	120,3 (2)	C23—C24—C25	120,7 (2)
C5—C4—H4	119,8	C23—C24—H24	119,6
C3—C4—H4	119,8	C25—C24—H24	119,6
C4—C5—C6	121,4 (2)	C26—C25—C24	120,4 (2)
C4—C5—H5	119,3	C26—C25—H25	119,8
C6—C5—H5	119,3	C24—C25—H25	119,8
C5—C6—C7	120,2 (2)	C21—C26—C25	117,3 (2)
C5—C6—H6	119,9	C21—C26—H26	121,3
C7—C6—H6	119,9	C25—C26—H26	121,3
C2—C7—C6	116,7 (2)	C28—C27—C32	123,84 (19)
C2—C7—H7	121,6	C28—C27—N7	119,15 (19)
C6—C7—H7	121,6	C32—C27—N7	116,96 (17)
C13—C8—C9	124,09 (19)	C27—C28—C29	117,4 (2)
C13—C8—N3	116,17 (18)	C27—C28—H28	121,3
C9—C8—N3	119,68 (18)	C29—C28—H28	121,3
C8—C9—C10	117,3 (2)	C30—C29—C28	120,3 (2)
C8—C9—H9	121,4	C30—C29—H29	119,8
C10—C9—H9	121,4	C28—C29—H29	119,8
C11—C10—C9	120,2 (2)	C29—C30—C31	120,9 (2)
C11—C10—H10	119,9	C29—C30—H30	119,6
C9—C10—H10	119,9	C31—C30—H30	119,6

C12—C11—C10	120,8 (2)	C32—C31—C30	120,2 (2)
C12—C11—H11	119,6	C32—C31—H31	119,9
C10—C11—H11	119,6	C30—C31—H31	119,9
C11—C12—C13	120,5 (2)	C27—C32—C31	117,4 (2)
C11—C12—H12	119,8	C27—C32—H32	121,3
C13—C12—H12	119,8	C31—C32—H32	121,3
C8—C13—C12	117,1 (2)	C34—C33—C38	120,7 (2)
C8—C13—H13	121,4	C34—C33—C20	119,97 (19)
C12—C13—H13	121,4	C38—C33—C20	119,2 (2)
C15—C14—C19	120,66 (19)	C35—C34—C33	119,3 (2)
C15—C14—C1	118,98 (18)	C35—C34—H34	120,3
C19—C14—C1	120,28 (19)	C33—C34—H34	120,3
C16—C15—C14	119,5 (2)	C36—C35—C34	119,7 (2)
C16—C15—H15	120,3	C36—C35—H35	120,1
C14—C15—H15	120,3	C34—C35—H35	120,1
C15—C16—C17	120,0 (2)	C35—C36—C37	120,9 (2)
C15—C16—H16	120,0	C35—C36—H36	119,5
C17—C16—H16	120,0	C37—C36—H36	119,5
C18—C17—C16	120,5 (2)	C38—C37—C36	119,9 (2)
C18—C17—H17	119,8	C38—C37—H37	120,1
C16—C17—H17	119,8	C36—C37—H37	120,1
C17—C18—C19	120,2 (2)	C37—C38—C33	119,4 (2)
C17—C18—H18	119,9	C37—C38—H38	120,3
C19—C18—H18	119,9	C33—C38—H38	120,3
C1—N1—N2—N3	0,0 (2)	C20—N5—N6—N7	-1,2 (2)
C1—N1—N2—C2	174,78 (18)	C20—N5—N6—C21	172,15 (17)
N1—N2—N3—N4	0,2 (2)	N5—N6—N7—N8	0,9 (2)
C2—N2—N3—N4	-174,63 (18)	C21—N6—N7—N8	-171,89 (18)
N1—N2—N3—C8	177,14 (17)	N5—N6—N7—C27	-177,16 (18)

C2—N2—N3—C8	2,3 (3)	C21—N6—N7—C27	10,0 (3)
N2—N3—N4—C1	-0,3 (2)	N6—N7—N8—C20	-0,2 (2)
C8—N3—N4—C1	-177,33 (17)	C27—N7—N8—C20	177,96 (17)
N2—N1—C1—N4	-0,2 (2)	N6—N5—C20—N8	1,1 (2)
N2—N1—C1—C14	-177,73 (18)	N6—N5—C20—C33	-175,85 (18)
N3—N4—C1—N1	0,3 (2)	N7—N8—C20—N5	-0,6 (2)
N3—N4—C1—C14	177,87 (18)	N7—N8—C20—C33	176,31 (18)
N1—N2—C2—C7	89,4 (3)	N5—N6—C21—C26	-121,4 (2)
N3—N2—C2—C7	-96,5 (2)	N7—N6—C21—C26	50,6 (3)
N1—N2—C2—C3	-92,7 (2)	N5—N6—C21—C22	52,6 (3)
N3—N2—C2—C3	81,3 (3)	N7—N6—C21—C22	-135,4 (2)
C7—C2—C3—C4	0,8 (4)	C26—C21—C22—C23	-0,8 (3)
N2—C2—C3—C4	-176,9 (2)	N6—C21—C22—C23	-174,43 (19)
C2—C3—C4—C5	-0,4 (4)	C21—C22—C23—C24	-0,2 (3)
C3—C4—C5—C6	0,1 (4)	C22—C23—C24—C25	0,1 (4)
C4—C5—C6—C7	-0,1 (4)	C23—C24—C25—C26	1,1 (3)
C3—C2—C7—C6	-0,8 (4)	C22—C21—C26—C25	1,9 (3)
N2—C2—C7—C6	176,9 (2)	N6—C21—C26—C25	175,46 (18)
C5—C6—C7—C2	0,4 (4)	C24—C25—C26—C21	-2,0 (3)
N4—N3—C8—C13	46,6 (3)	N8—N7—C27—C28	-130,3 (2)
N2—N3—C8—C13	-129,9 (2)	N6—N7—C27—C28	47,6 (3)
N4—N3—C8—C9	-130,6 (2)	N8—N7—C27—C32	47,1 (3)
N2—N3—C8—C9	52,8 (3)	N6—N7—C27—C32	-135,0 (2)
C13—C8—C9—C10	1,3 (3)	C32—C27—C28—C29	1,2 (3)
N3—C8—C9—C10	178,35 (19)	N7—C27—C28—C29	178,41 (18)
C8—C9—C10—C11	-1,6 (3)	C27—C28—C29—C30	0,0 (3)
C9—C10—C11—C12	1,2 (4)	C28—C29—C30—C31	-1,0 (3)
C10—C11—C12—C13	-0,3 (4)	C29—C30—C31—C32	0,9 (3)
C9—C8—C13—C12	-0,4 (3)	C28—C27—C32—C31	-1,3 (3)
N3—C8—C13—C12	-177,60 (18)	N7—C27—C32—C31	-178,56 (18)

C11—C12—C13—C8	-0,1 (3)	C30—C31—C32—C27	0,2 (3)
N1—C1—C14—C15	149,9 (2)	N5—C20—C33—C34	170,74 (19)
N4—C1—C14—C15	-27,4 (3)	N8—C20—C33—C34	-5,8 (3)
N1—C1—C14—C19	-27,1 (3)	N5—C20—C33—C38	-4,9 (3)
N4—C1—C14—C19	155,70 (19)	N8—C20—C33—C38	178,5 (2)
C19—C14—C15—C16	0,6 (3)	C38—C33—C34—C35	1,4 (3)
C1—C14—C15—C16	-176,34 (19)	C20—C33—C34—C35	-174,16 (19)
C14—C15—C16—C17	-0,8 (3)	C33—C34—C35—C36	0,1 (3)
C15—C16—C17—C18	0,2 (3)	C34—C35—C36—C37	-1,7 (3)
C16—C17—C18—C19	0,7 (3)	C35—C36—C37—C38	1,7 (4)
C17—C18—C19—C14	-0,9 (3)	C36—C37—C38—C33	-0,1 (4)
C15—C14—C19—C18	0,3 (3)	C34—C33—C38—C37	-1,4 (3)
C1—C14—C19—C18	177,15 (19)	C20—C33—C38—C37	174,2 (2)

Tableau 57: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans M_7

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$C3-H3\cdots Cl2^i$	0,95	2,88	3,723 (3)	148
$C7-H7\cdots Cl1$	0,95	2,92	3,696 (2)	140
$C9-H9\cdots Cl4$	0,95	2,89	3,682 (2)	142
$C13-H13\cdots Cl2^i$	0,95	2,93	3,561 (2)	125
$C13-H13\cdots Cl3^i$	0,95	2,89	3,755 (2)	152
$C22-H22\cdots Cl2^{ii}$	0,95	2,87	3,593 (2)	134
$C26-H26\cdots Cl3^i$	0,95	2,91	3,644 (2)	135
$C32-H32\cdots Cl4^i$	0,95	2,88	3,486 (2)	123

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents:

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

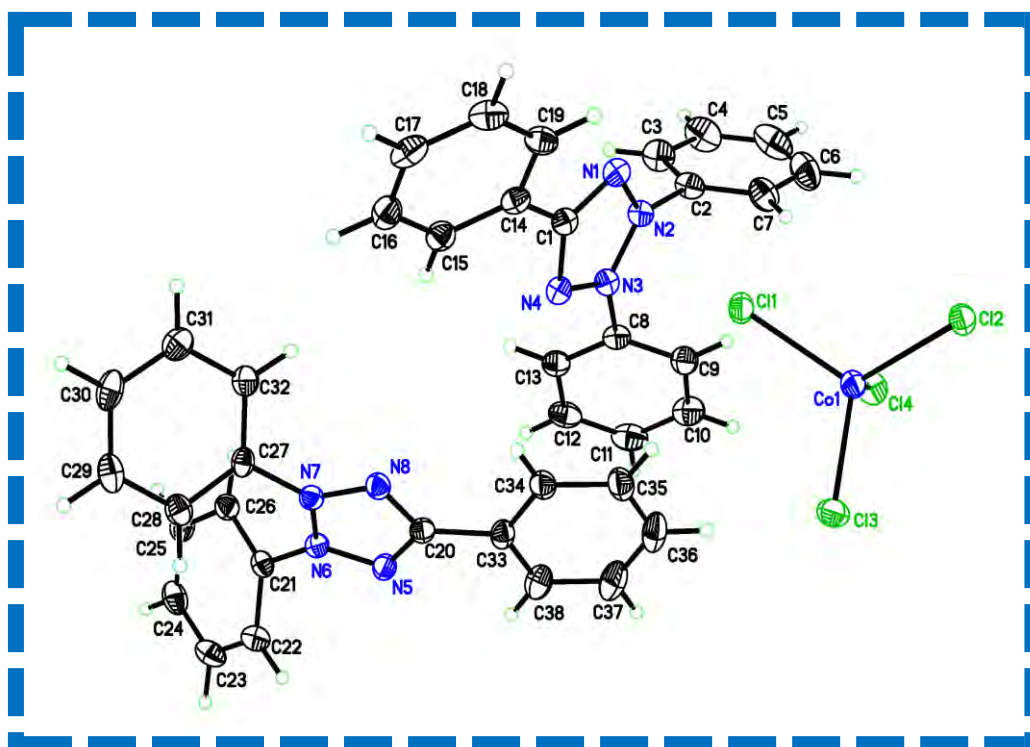


Figure 68a. Unité asymétrique de M_7

Un composé bleu a été obtenu en mélangeant $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ et le chlorure de 2,3,5-triphényltétrazolium dans l'acétonitrile suivant le rapport 1/1. Le mélange bleu limpide a été

agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. La recristallisation de ce composé dans l'acétone a donné des cristaux verts du composé susmentionné, recueillis quelques semaines après. La réaction correspondante est une réaction d'addition. Le complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$.

Outre ce composé, seuls quelques composés contenant le cation 2,3,5-triphényltétrazolium sont à ce jour connus [213-214] bien que les composés tétrazolium soient connus pour leur importance dans les réactions enzymatiques redox [215]. Le composé reporté par Zhang [214] bis(2,3,5-triphenyl tetrazolium) tetrachloridocadmate est l'analogue de celui étudié ici. Le composé est constitué d'un anion CoCl_4^{2-} , dans une géométrie tétraédrique légèrement déformé, et de deux cations 2,3,5-triphényltétrazolium interagissant principalement par l'intermédiaire de forces électrostatiques mais aussi par de faibles liaisons hydrogène de type C-H...Cl et C-H...O. Les valeurs des angles de torsion dans le cation 2,3,5-triphényltétrazolium ainsi que les distances N-N et N-C montrent que le noyau tétrazolium est plan et présente une délocalisation à l'image des composés recensés [213-214]. Les liaisons hydrogène C-H...Cl impliquant les groupes phényles des deux cations présents dans le composé renforcent la compacité du composé. La structure globale du complexe est représentée sur la **figure 68b**.

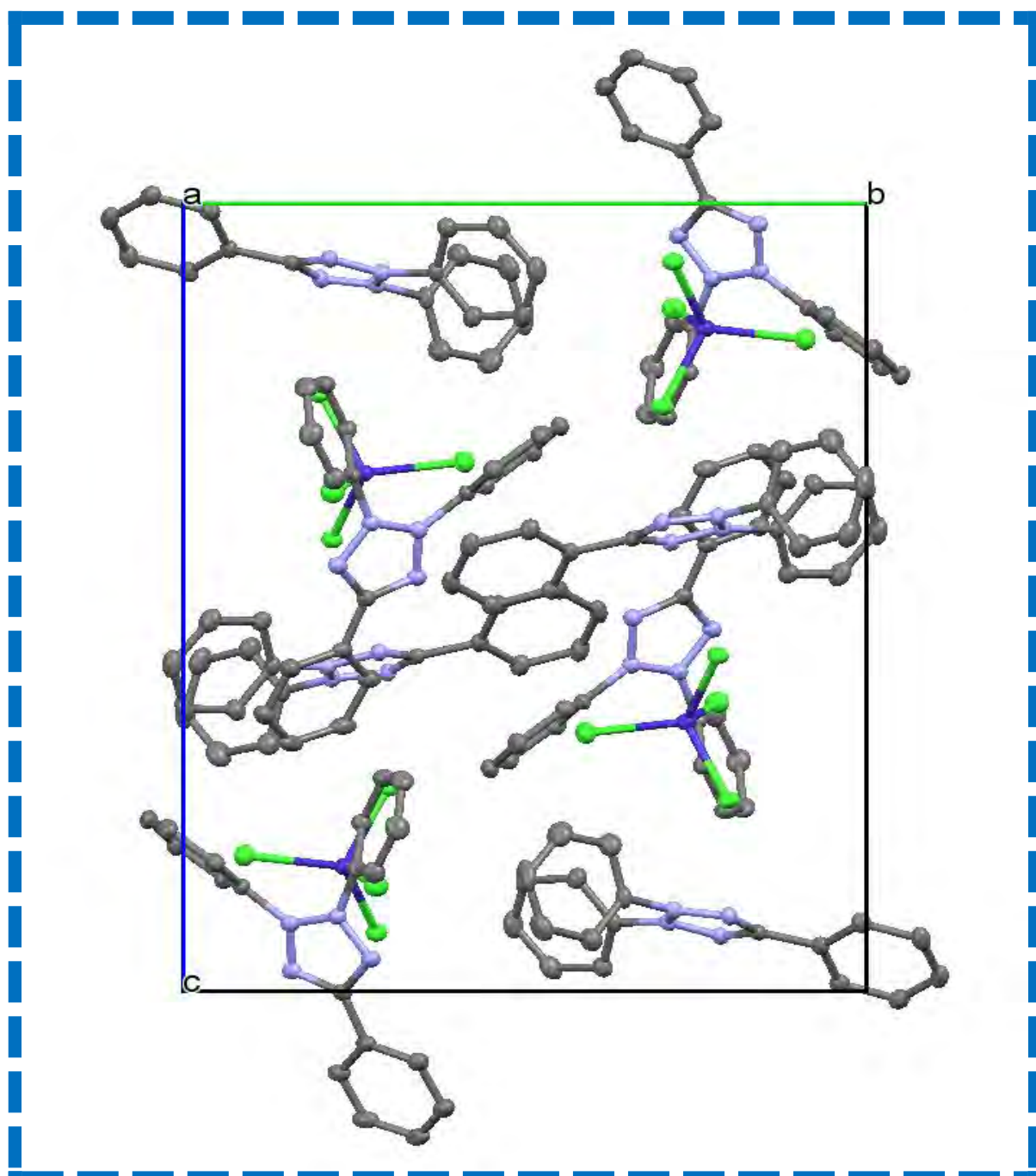


Figure 68b. Maille élémentaire de M_7 vue suivant l'axe a: les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

✓ **Etude cristallographique du composé M_8 : $[(CH_3S)_2C=NCN]_2CoCl_2$**

Un cristal de dimensions $0,166 \times 0,153 \times 0,102$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 69a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 58**, les longueurs de liaison et les angles entre les atomes sont consignés dans le **tableau 59**.

Tableau 58: Données Cristallographiques de M_8

Formule empirique	$C_8H_{12}Cl_2CoN_4S_4$
Masse moléculaire	422,29
Température (K)	120(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Dimensions	$a = 8,8533(10)$ Å; $\alpha = 72,823(3)^\circ$ $b = 8,8722(10)$ Å; $\beta = 87,281(4)^\circ$ $c = 11,2487(14)$ Å; $\gamma = 80,072(3)^\circ$
Volume (Å ³)	831,51(17)
Z	2
Densité (calculée) (g/cm ³)	1,687
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,845
F(000)	426
Taille du cristal	$0,166 \times 0,153 \times 0,102$ mm
Intervalle de Θ (°)	1,895 à 28,397
Intervalles hkl	$-11 \leq h \leq 11$; $-11 \leq k \leq 11$; $-14 \leq l \leq 7$
Réflexions collectées	12851
Réflexions indépendantes	4139 [R(int) = 0,0275]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0331$, $wR(F^2) = 0,0826$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	1,112 et - 0,496

Tableau 59: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes dans M₈

<i>Longueurs de liaison (Å)</i>			
Co1—N3	1,9788 (18)	N3—C5	1,147 (3)
Co1—N1	1,9791 (19)	N4—C5	1,306 (3)
Co1—Cl2	2,2159 (6)	N4—C6	1,321 (3)
Co1—Cl1	2,2291 (6)	C3—H3A	0,9800
S1—C2	1,708 (2)	C3—H3B	0,9800
S1—C3	1,793 (2)	C3—H3C	0,9800
S2—C2	1,726 (2)	C4—H4A	0,9800
S2—C4	1,798 (2)	C4—H4B	0,9800
S3—C6	1,718 (2)	C4—H4C	0,9800
S3—C7	1,793 (2)	C7—H7A	0,9800
S4—C6	1,714 (2)	C7—H7B	0,9800
S4—C8	1,795 (2)	C7—H7C	0,9800
N1—C1	1,148 (3)	C8—H8A	0,9800
N2—C1	1,310 (3)	C8—H8B	0,9800
N2—C2	1,314 (3)	C8—H8C	0,9800
<i>Angles entre les atomes (°)</i>			
N3—Co1—N1	110,03 (8)	H3B—C3—H3C	109,5
N3—Co1—Cl2	110,81 (6)	S2—C4—H4A	109,5
N1—Co1—Cl2	108,76 (6)	S2—C4—H4B	109,5
N3—Co1—Cl1	106,16 (6)	H4A—C4—H4B	109,5
N1—Co1—Cl1	106,68 (6)	S2—C4—H4C	109,5
Cl2—Co1—Cl1	114,28 (2)	H4A—C4—H4C	109,5
C2—S1—C3	100,97 (10)	H4B—C4—H4C	109,5

C2—S2—C4	103,59 (10)	N3—C5—N4	172,7 (2)
C6—S3—C7	103,88 (10)	N4—C6—S4	119,43 (16)
C6—S4—C8	101,50 (10)	N4—C6—S3	121,39 (15)
C1—N1—Co1	169,31 (18)	S4—C6—S3	119,16 (12)
C1—N2—C2	120,71 (18)	S3—C7—H7A	109,5
C5—N3—Co1	167,94 (18)	S3—C7—H7B	109,5
C5—N4—C6	120,10 (19)	H7A—C7—H7B	109,5
N1—C1—N2	172,7 (2)	S3—C7—H7C	109,5
N2—C2—S1	120,19 (15)	H7A—C7—H7C	109,5
N2—C2—S2	121,18 (16)	H7B—C7—H7C	109,5
S1—C2—S2	118,63 (13)	S4—C8—H8A	109,5
S1—C3—H3A	109,5	S4—C8—H8B	109,5
S1—C3—H3B	109,5	H8A—C8—H8B	109,5
H3A—C3—H3B	109,5	S4—C8—H8C	109,5
S1—C3—H3C	109,5	H8A—C8—H8C	109,5
H3A—C3—H3C	109,5	H8B—C8—H8C	109,5
Angles de torsion			
C1—N2—C2—S1	-177.67 (16)	C5—N4—C6—S4	175.87 (16)
C1—N2—C2—S2	2.3 (3)	C5—N4—C6—S3	-2.8 (3)
C3—S1—C2—N2	2.6 (2)	C8—S4—C6—N4	-3.5 (2)
C3—S1—C2—S2	-177.38 (13)	C8—S4—C6—S3	175.25 (13)
C4—S2—C2—N2	-176.86 (18)	C7—S3—C6—N4	-178.88 (18)
C4—S2—C2—S1	3.11 (15)	C7—S3—C6—S4	2.43 (16)

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $x, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $x-1, -y+1/2, z-1/2$.

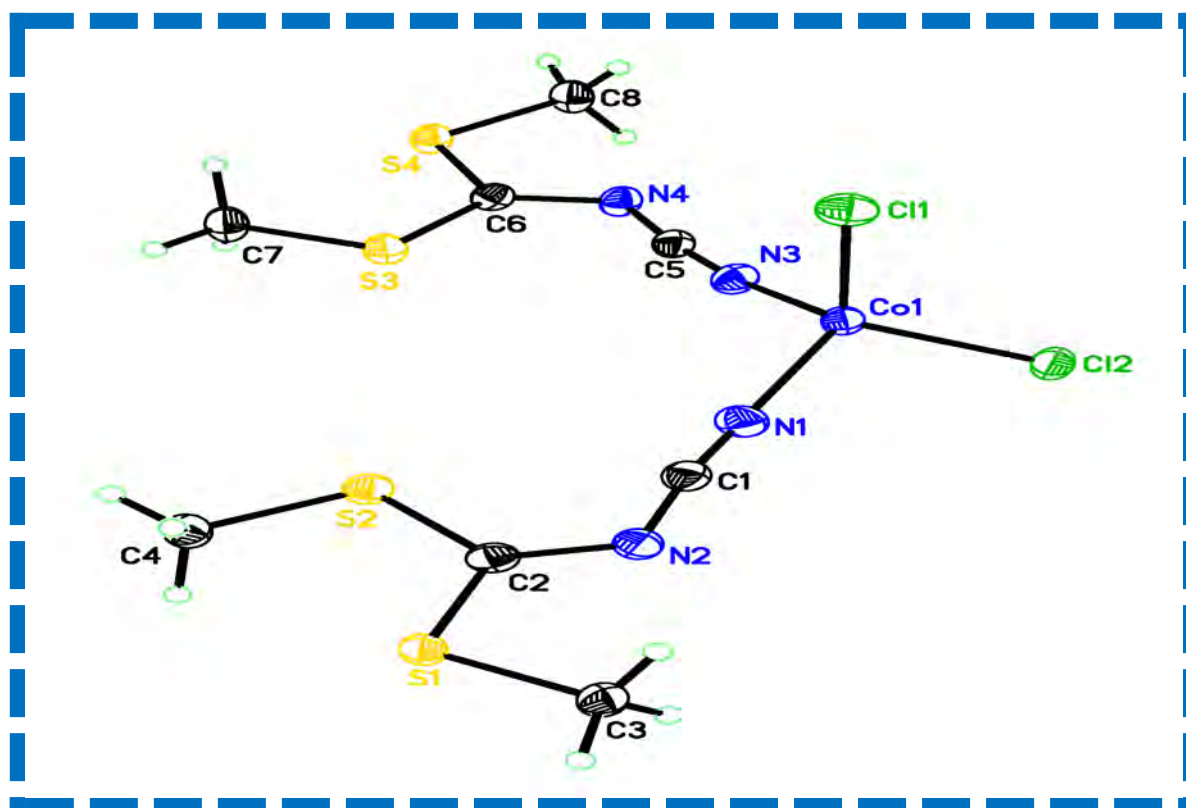


Figure 69a. Unité asymétrique de M_8

Le composé a été obtenu en mélangeant $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate dans l'acétonitrile suivant le rapport 1/1. Le mélange bleu limpide a été agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux bleus ont été recueillis quelques jours après. La réaction correspondante est une réaction d'addition. Le complexe cristallise dans un système triclinique de groupe d'espace $P-1$.

A ce jour, très peu de composés cristallins du diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate sont connus dans la littérature, selon le Cambridge Structural Database [216, 240].

La structure consiste à un centre cobalte (II) coordonné par deux atomes de chlore et deux N-donneur diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate conduisant à un tétraèdre hautement déformé autour du Co^{II} comme attendu. Les sommes des angles autour des deux atomes de carbone porteurs des groupes CH_3S [360° et $359,98^\circ$] montre une parfaite géométrie triangulaire autour de ces carbones comme escompté. En dépit de la coordination des ligands diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate au centre Co, les groupes nitrile exhibent toujours, à travers leurs longueurs [$\text{CN} = 1,148(3) \text{ \AA}$ et $1,147(3) \text{ \AA}$], un caractère triple liaison entre les atomes de

carbone et d'azote. La structure est discrète et les molécules ainsi formées interagissent par l'intermédiaire de forces de van der Waals (**figure 69b**).

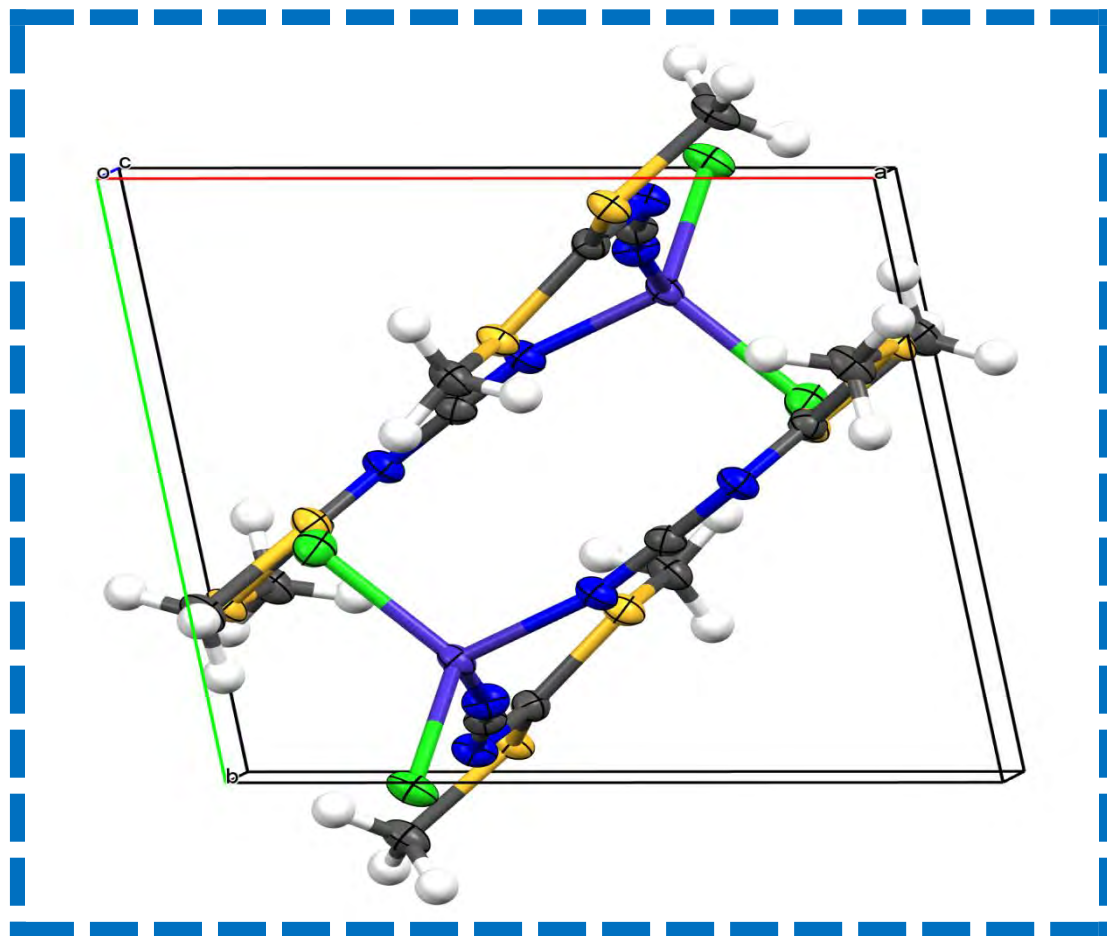


Figure 69b. Maille élémentaire de M_8 vue approximativement suivant l'axe c

✓ **Etude cristallographique du composé M_9 : $[(CH_3S)_2C=NCN]_2ZnCl_2$**

Un cristal de dimensions $0,488 \times 0,214 \times 0,166$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 70a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 60**, les longueurs de liaison et les angles entre les atomes sont enregistrés dans le **tableau 61** et les longueurs et angles des liaisons hydrogène dans le **tableau 62**.

Tableau 60: Données Cristallographiques de M₉

Formule empirique	C ₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ S ₄ Zn
Masse moléculaire	428,73
Température (K)	120(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Dimensions	a = 8,8574(5) Å; α = 73,0839(16)° b = 8,8833(6) Å; β = 87,4301(16)° c = 11,2391(7) Å; γ = 79,9801(16)°
Volume (Å ³)	833,14(9)
Z	2
Densité (calculée) (g/cm ³)	1,709
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	2,286
F(000)	432
Taille du cristal	0,488 × 0,214 × 0,166 mm
Intervalle de Θ (°)	1,894 à 28,578
Intervalles hkl	-11 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 15
Réflexions collectées	13605
Réflexions indépendantes	4239 [R(int) = 0,0186]
Facteur de reliabilité R	R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,0249, wR(F ²) = 0,0611
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,706 et - 0,374

Tableau 61: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans M₉

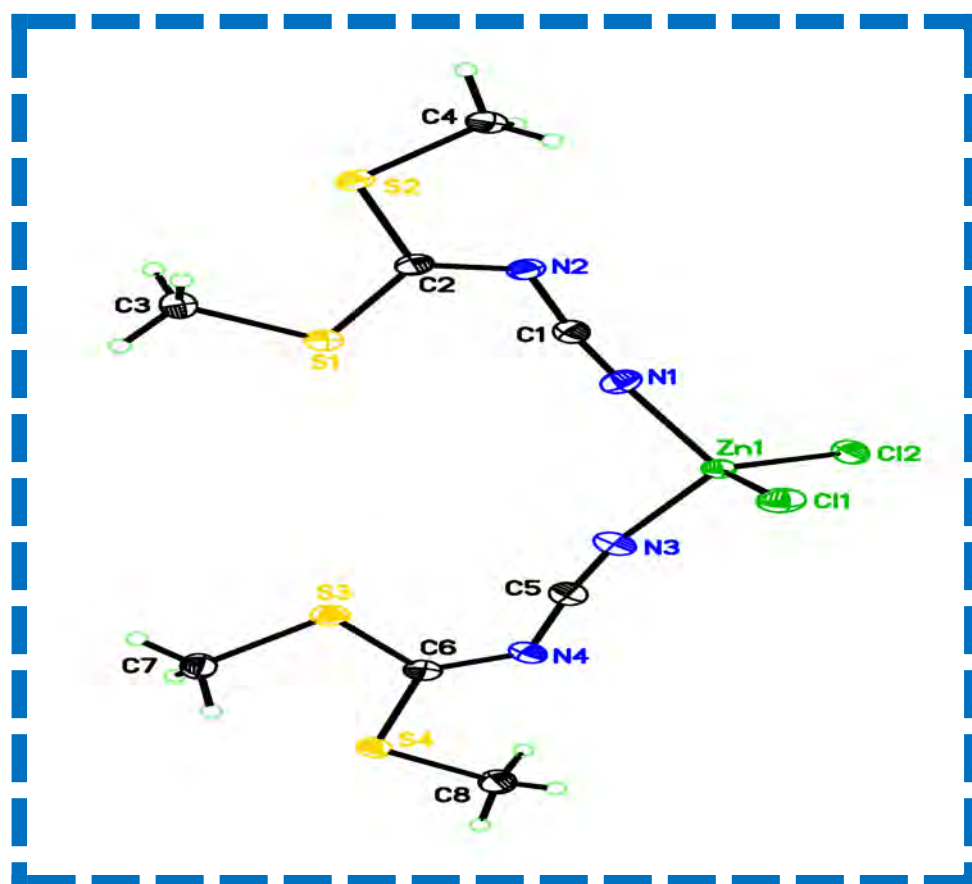
Longueurs de liaison (Å)			
Zn1—N3	2,0003 (15)	N3—C5	1,146 (2)
Zn1—N1	2,0016 (14)	N4—C5	1,308 (2)
Zn1—Cl2	2,2030 (4)	N4—C6	1,317 (2)
Zn1—Cl1	2,2210 (4)	C3—H3A	0,9800
S1—C2	1,7191 (17)	C3—H3B	0,9800
S1—C3	1,7922 (18)	C3—H3C	0,9800
S2—C2	1,7141 (16)	C4—H4A	0,9800
S2—C4	1,7935 (17)	C4—H4B	0,9800
S3—C6	1,7228 (17)	C4—H4C	0,9800
S3—C7	1,7980 (17)	C7—H7A	0,9800
S4—C6	1,7067 (16)	C7—H7B	0,9800
S4—C8	1,7914 (17)	C7—H7C	0,9800
N1—C1	1,144 (2)	C8—H8A	0,9800
N2—C1	1,309 (2)	C8—H8B	0,9800
N2—C2	1,315 (2)	C8—H8C	0,9800
Angles entre les atomes			
N3—Zn1—N1	106,61 (6)	H3B—C3—H3C	109,5
N3—Zn1—Cl2	108,82 (5)	S2—C4—H4A	109,5
N1—Zn1—Cl2	110,62 (4)	S2—C4—H4B	109,5
N3—Zn1—Cl1	107,09 (4)	H4A—C4—H4B	109,5
N1—Zn1—Cl1	106,71 (4)	S2—C4—H4C	109,5
Cl2—Zn1—Cl1	116,505 (19)	H4A—C4—H4C	109,5
C2—S1—C3	103,78 (8)	H4B—C4—H4C	109,5

C2—S2—C4	101,50 (8)	N3—C5—N4	172,64 (19)
C6—S3—C7	103,40 (8)	N4—C6—S4	119,94 (13)
C6—S4—C8	101,30 (8)	N4—C6—S3	121,19 (12)
C1—N1—Zn1	166,17 (14)	S4—C6—S3	118,87 (9)
C1—N2—C2	120,32 (15)	S3—C7—H7A	109,5
C5—N3—Zn1	166,98 (14)	S3—C7—H7B	109,5
C5—N4—C6	120,40 (15)	H7A—C7—H7B	109,5
N1—C1—N2	172,98 (18)	S3—C7—H7C	109,5
N2—C2—S2	119,54 (12)	H7A—C7—H7C	109,5
N2—C2—S1	121,40 (12)	H7B—C7—H7C	109,5
S2—C2—S1	119,05 (9)	S4—C8—H8A	109,5
S1—C3—H3A	109,5	S4—C8—H8B	109,5
S1—C3—H3B	109,5	H8A—C8—H8B	109,5
H3A—C3—H3B	109,5	S4—C8—H8C	109,5
S1—C3—H3C	109,5	H8A—C8—H8C	109,5
H3A—C3—H3C	109,5	H8B—C8—H8C	109,5
Angles de tordion			
C1—N2—C2—S2	176,35 (12)	C5—N4—C6—S4	-177,58 (12)
C1—N2—C2—S1	-2,5 (2)	C5—N4—C6—S3	2,2 (2)
C4—S2—C2—N2	-3,57 (15)	C8—S4—C6—N4	2,39 (15)
C4—S2—C2—S1	175,32 (10)	C8—S4—C6—S3	-177,42 (10)
C3—S1—C2—N2	-178,77 (14)	C7—S3—C6—N4	-176,93 (14)
C3—S1—C2—S2	2,36 (12)	C7—S3—C6—S4	2,89 (12)

Tableau 62: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans M_9

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$C4-H4A\cdots S4^i$	0,98	2,99	3,7081 (19)	131
$C4-H4B\cdots Cl2^{ii}$	0,98	2,73	3,4486 (18)	131
$C4-H4C\cdots S2^{iii}$	0,98	2,96	3,9148 (19)	166
$C3-H3B\cdots Cl1^i$	0,98	2,80	3,5868 (19)	137
$C3-H3C\cdots Cl1^{iv}$	0,98	2,88	3,5858 (19)	130
$C7-H7A\cdots Cl2^v$	0,98	2,74	3,7165 (18)	176
$C7-H7B\cdots Cl1^i$	0,98	2,84	3,5976 (18)	134
$C8-H8B\cdots Cl2^{vi}$	0,98	2,88	3,5379 (18)	126

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x+1, y-1, z$; (iii) $-x+2, -y+1, -z$; (iv) $x+1, y, z$; (v) $-x+1, -y+2, -z+1$; (vi) $x, y, z+1$.


Figure 70a. Unité asymétrique de M_9

Le composé a été obtenu en mélangeant ZnCl_2 et le diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate dans l'acétonitrile suivant le rapport 1/1. Le mélange limpide a été agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux blancs ont été recueillis quelques jours après. La réaction correspondante est une réaction d'addition. Le complexe cristallise dans un système triclinique de groupe d'espace $P-1$.

La structure consiste à un centre zinc (II) coordonné par deux atomes de chlore et deux N-donneur diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate conduisant à un tétraèdre déformé comme attendu autour du Zn^{II} . Les sommes des angles autour des deux atomes de carbone porteurs des groupes CH_3S [$359,99^\circ$ et 360°] montre une parfaite géométrie triangulaire autour de ces carbones comme espéré. En dépit de la coordination des ligands diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate au centre métallique, les groupes nitrile exhibent toujours, à travers leurs longueurs [$\text{CN} = 1,144(2) \text{ \AA}$ et $1,146(2) \text{ \AA}$], un caractère triple liaison entre les atomes de carbone et d'azote. Les molécules ainsi formées sont arrangées de sorte que l'un des atomes de chlore liés au centre métallique soit entre deux groupes méthyles appartenant à deux ligands N-cyanodithioiminocarbonate liés au même métal. Les molécules interagissent par l'intermédiaire de liaisons hydrogène faibles C3-H3B...Cl1 et C7-H7B...Cl1 conduisant à la formation de dimères (**figure 70b**). Ces dimères sont connectés par le biais de faibles liaisons hydrogène (C4-H4B...Cl2 et C8-H8B...Cl2) et des interactions de type Cl...S (Cl2...S2 et Cl2...S2) donnant naissance à des chaînes infinies reliées entre elles par de faibles liaisons hydrogène (C7-H7A...Cl2) pour donner une structure en couche infinie représentée sur la **figure 70c**.

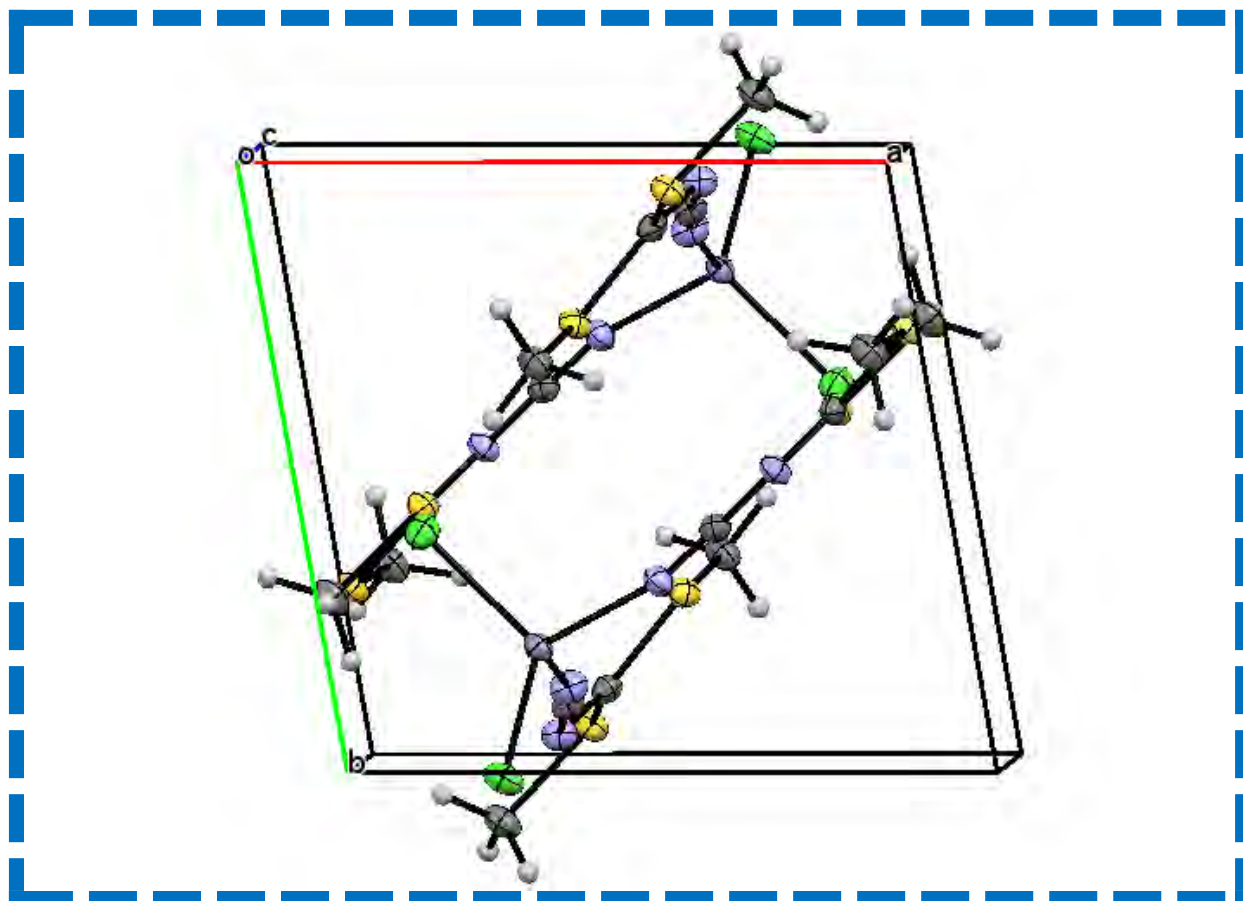


Figure 70b. Organisation des molécules en dimères du composé M₉ vue approximativement suivant l'axe c

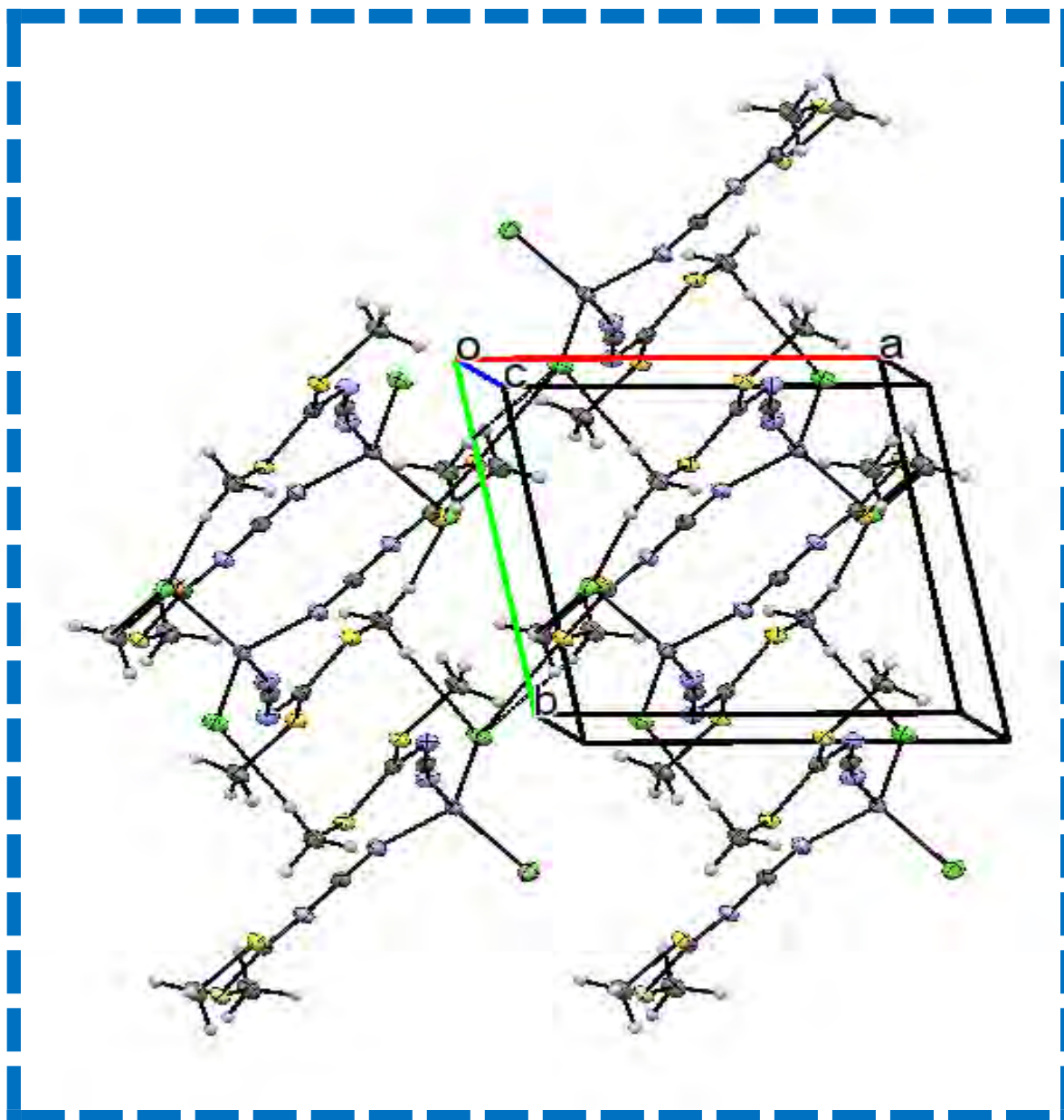


Figure 70c. Structure globale de M_9 vue approximativement suivant l'axe c

✓ **Etude cristallographique du composé M_{10} : $[(CH_3S)_2C=NCN]_2NiCl_2$**

Un cristal de dimensions $0,348 \times 0,110 \times 0,068$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 71a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 63**, les longueurs de liaison et les angles entre les atomes sont enregistrés dans le **tableau 64** et les longueurs et angles des liaisons hydrogène dans le **tableau 65**.

Tableau 63: Données Cristallographiques de M₁₀

Formule empirique	C ₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ NiS ₄
Masse moléculaire	422,07
Température (K)	120(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Dimensions	a = 8,8753(5) Å; α = 73,151(3)° b = 8,8935(5) Å; β = 87,437(3)° c = 11,2505(7) Å; γ = 79,952(3)°
Volume (Å ³)	836,86(9)
Z	2
Densité (calculée) (g/cm ³)	1,675
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,967
F(000)	428
Taille du cristal	0,348 × 0,110 × 0,068 mm
Intervalle de Θ (°)	2,3 à 28,3
Intervalles hkl	-11 ≤ h ≤ 11; -11 ≤ k ≤ 11; -15 ≤ l ≤ 15
Réflexions collectées	17216
Réflexions indépendantes	4172 [R(int) = 0,0259]
Facteur de reliabilité R	R[F ² > 2σ(F ²)] = 0,0327, wR(F ²) = 0,0832
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	1,168 et - 0,505

Tableau 64: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes dans M₁₀

Longueurs de liaison (Å)			
Ni1—N1	2,002 (2)	N3—C5	1,147 (3)
Ni1—N3	2,002 (2)	N4—C5	1,310 (3)
Ni1—Cl2	2,2066 (7)	N4—C6	1,312 (3)
Ni1—Cl1	2,2262 (7)	C3—H3A	0,9800
S1—C2	1,722 (3)	C3—H3B	0,9800
S1—C3	1,795 (3)	C3—H3C	0,9800
S2—C2	1,717 (2)	C4—H4A	0,9800
S2—C4	1,796 (3)	C4—H4B	0,9800
S3—C6	1,727 (2)	C4—H4C	0,9800
S3—C7	1,800 (3)	C7—H7A	0,9800
S4—C6	1,711 (2)	C7—H7B	0,9800
S4—C8	1,797 (3)	C7—H7C	0,9800
N1—C1	1,146 (3)	C8—H8A	0,9800
N2—C1	1,310 (3)	C8—H8B	0,9800
N2—C2	1,317 (3)	C8—H8C	0,9800
Angles entre les atomes (°)			
N1—Ni1—N3	106,76 (10)	H3B—C3—H3C	109,5
N1—Ni1—Cl2	110,58 (7)	S2—C4—H4A	109,5
N3—Ni1—Cl2	108,83 (7)	S2—C4—H4B	109,5
N1—Ni1—Cl1	106,72 (7)	H4A—C4—H4B	109,5
N3—Ni1—Cl1	106,94 (7)	S2—C4—H4C	109,5
Cl2—Ni1—Cl1	116,54 (3)	H4A—C4—H4C	109,5
C2—S1—C3	103,93 (12)	H4B—C4—H4C	109,5

C2—S2—C4	101,40 (12)	N3—C5—N4	172,6 (3)
C6—S3—C7	103,62 (12)	N4—C6—S4	119,94 (19)
C6—S4—C8	101,26 (12)	N4—C6—S3	121,48 (19)
C1—N1—Ni1	166,4 (2)	S4—C6—S3	118,58 (14)
C1—N2—C2	120,2 (2)	S3—C7—H7A	109,5
C5—N3—Ni1	167,1 (2)	S3—C7—H7B	109,5
C5—N4—C6	120,4 (2)	H7A—C7—H7B	109,5
N1—C1—N2	172,7 (3)	S3—C7—H7C	109,5
N2—C2—S2	119,64 (19)	H7A—C7—H7C	109,5
N2—C2—S1	121,49 (19)	H7B—C7—H7C	109,5
S2—C2—S1	118,86 (14)	S4—C8—H8A	109,5
S1—C3—H3A	109,5	S4—C8—H8B	109,5
S1—C3—H3B	109,5	H8A—C8—H8B	109,5
H3A—C3—H3B	109,5	S4—C8—H8C	109,5
S1—C3—H3C	109,5	H8A—C8—H8C	109,5
H3A—C3—H3C	109,5	H8B—C8—H8C	109,5
Angles de torsion			
C1—N2—C2—S2	176,27 (19)	C5—N4—C6—S4	-177,47 (19)
C1—N2—C2—S1	-2,6 (3)	C5—N4—C6—S3	2,6 (3)
C4—S2—C2—N2	-3,6 (2)	C8—S4—C6—N4	2,7 (2)
C4—S2—C2—S1	175,28 (16)	C8—S4—C6—S3	-177,35 (16)
C3—S1—C2—N2	-178,6 (2)	C7—S3—C6—N4	-177,2 (2)
C3—S1—C2—S2	2,53 (19)	C7—S3—C6—S4	2,86 (19)

Tableau 65: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans M_{10}

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$C4-H4A\cdots S4^i$	0,98	2,97	3,717 (3)	134
$C4-H4B\cdots Cl2^{ii}$	0,98	2,73	3,453 (3)	131
$C4-H4C\cdots S2^{iii}$	0,98	2,99	3,922 (3)	160
$C3-H3B\cdots Cl1^i$	0,98	2,81	3,588 (3)	137
$C3-H3C\cdots Cl1^{iv}$	0,98	2,89	3,589 (3)	130
$C7-H7A\cdots Cl2^v$	0,98	2,74	3,720 (3)	175
$C7-H7B\cdots Cl1^i$	0,98	2,85	3,599 (3)	134
$C8-H8B\cdots Cl2^{vi}$	0,98	2,87	3,539 (3)	126

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x+1, y-1, z$; (iii) $-x+2, -y+1, -z$; (iv) $x+1, y, z$; (v) $-x+1, -y+2, -z+1$; (vi) $x, y, z+1$.

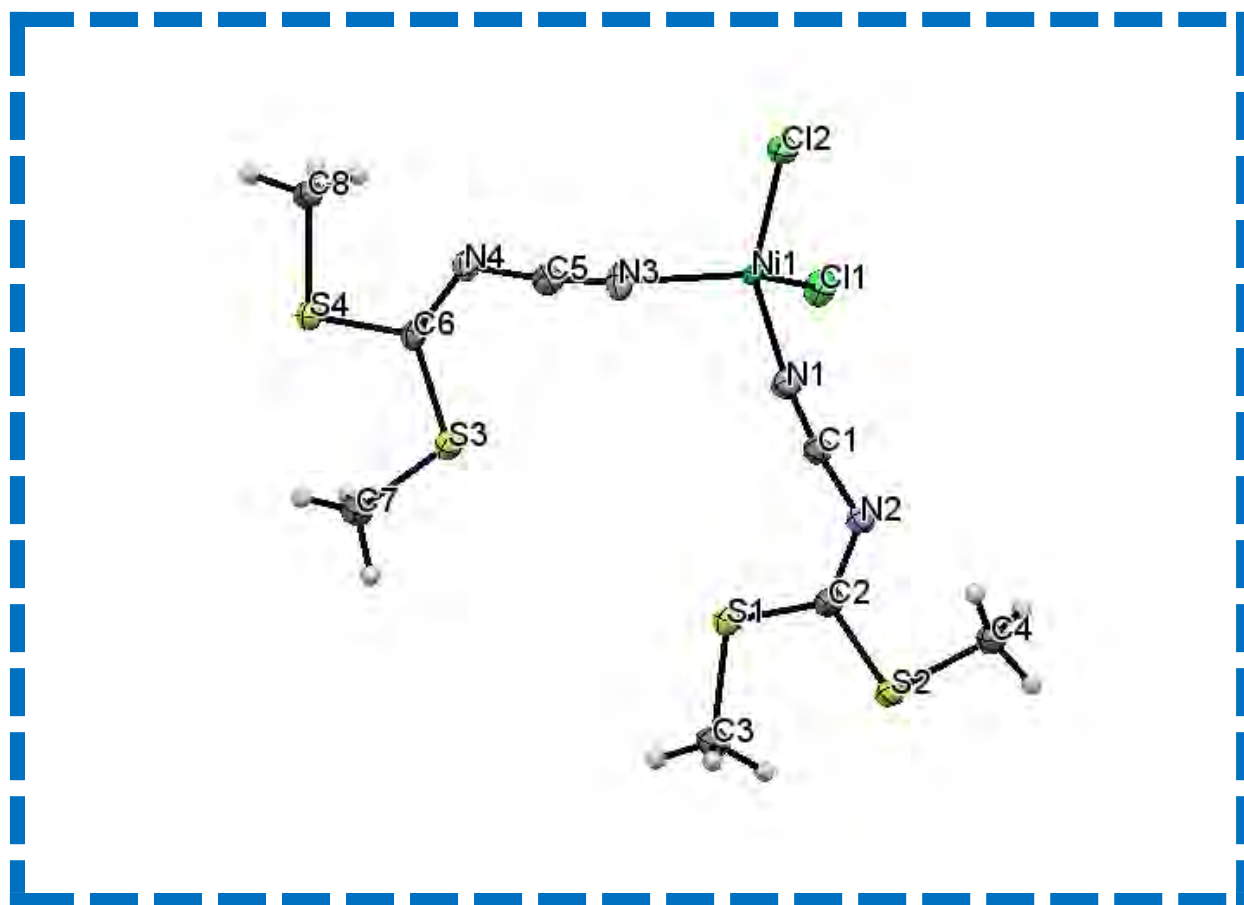


Figure 71a. Unité asymétrique de M_{10}

Le composé a été obtenu par recristallisation en milieu aqueux de la poudre verte à jaune obtenue en mélangeant $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate dans l'acétonitrile suivant le rapport 1/1. Le mélange limpide a été agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux blancs ont été recueillis quelques jours après. La réaction correspondante est une réaction d'addition. Le complexe cristallise dans un système triclinique de groupe d'espace $P-1$.

La structure consiste à un centre nickel (II) coordonné par deux atomes de chlore et deux N-donneur diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate conduisant à un tétraèdre déformé comme attendu autour du Ni^{2+} . Les sommes des angles autour des deux atomes de carbone porteurs des groupes CH_3S [$359,99^\circ$ et 360°] montre une parfaite géométrie triangulaire autour de ces carbones comme espéré. En dépit de la coordination des ligands diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate au centre métallique, les groupes nitrile exhibent toujours, à travers leurs longueurs [$\text{CN} = 1,146(3) \text{ \AA}$ et $1,147(3) \text{ \AA}$], un caractère triple liaison entre les atomes de carbone et d'azote. La structure est discrète et les molécules ainsi formées interagissent par l'intermédiaire de forces de van der Waals (**figure 71b**).

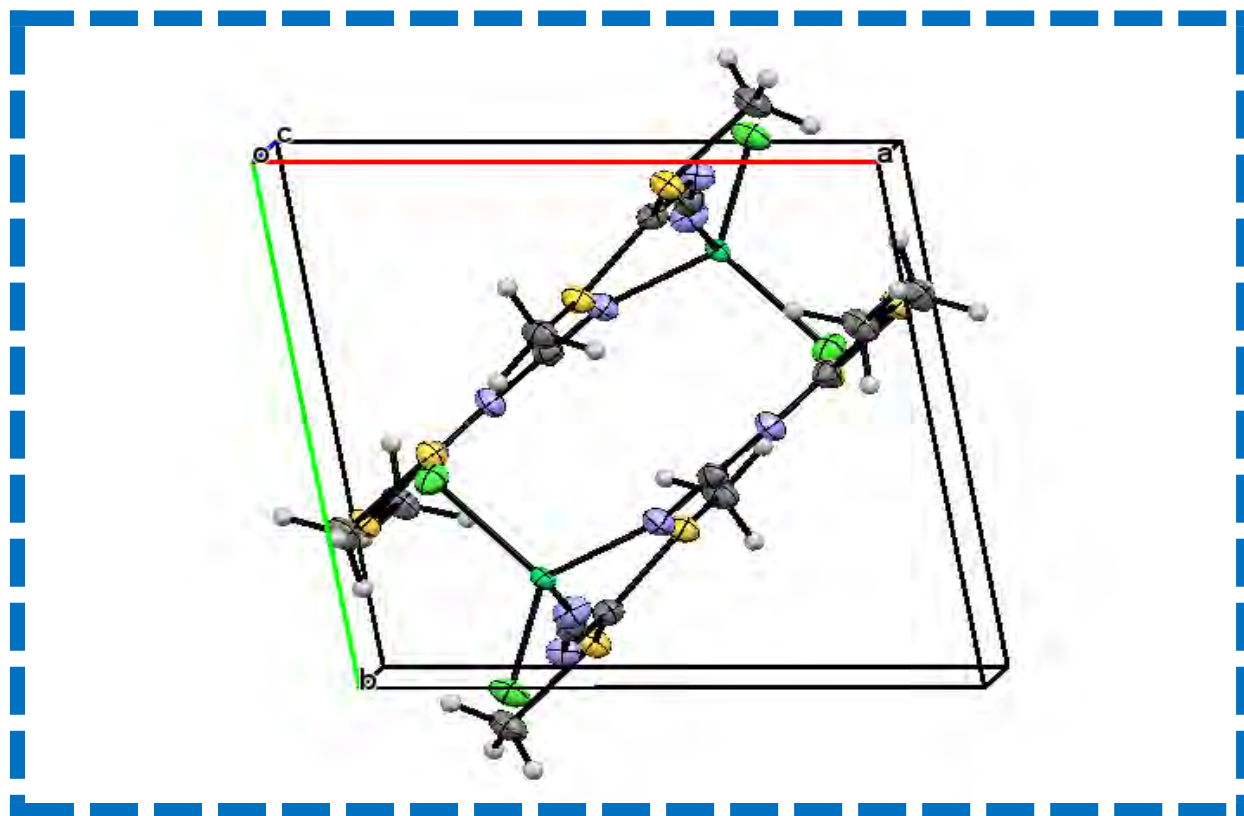


Figure 71b. Maille élémentaire de M_{10} vue approximativement suivant l'axe c

✓ **Etude cristallographique du composé M_{11} : $[(CH_3S)_2C=NCN]_2ZnBr_2$**

Un cristal de dimensions $0,09 \times 0,03 \times 0,03$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique simplifiée est reportée sur la **figure 72a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 66**, les longueurs de liaison et les angles entre les atomes sont enregistrés dans le **tableau 67**.

Tableau 66: Données Cristallographiques de M_{11}

Formule empirique	$C_8H_{12}Br_2N_4S_4Zn$
Masse moléculaire	517,65
Température (K)	100
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
Dimensions	$a = 9,0562 (7) \text{ Å}$; $\alpha = 71,2503 (13)^\circ$ $b = 9,0748 (7) \text{ Å}$; $\beta = 86,2376 (14)^\circ$ $c = 11,5415 (9) \text{ Å}$; $\gamma = 79,3252 (14)^\circ$
Volume (Å ³)	882,62 (12)
Z	2
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,948
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	6,38
F(000)	504
Taille du cristal	$0,09 \times 0,03 \times 0,03$
Intervalle de Θ (°)	1,9 à 27,5
Intervalles hkl	$-11 \leq h \leq 11$; $-11 \leq k \leq 11$; $-14 \leq l \leq 14$
Réflexions collectées	19154
Réflexions indépendantes	4046 [R(int) = 0,033]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,024$, $wR(F^2) = 0,052$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,80 et - 0,39

Tableau 67: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans M₁₁

Longueurs de liaison (Å)			
Zn1—N1	2,011 (2)	C8—H8B	0,9800
Zn1—N11	2,013 (2)	C8—H8C	0,9800
Zn1—Br2	2,3510 (4)	N11—C12	1,153 (3)
Zn1—Br1	2,3730 (4)	C12—N13	1,315 (3)
N1—C2	1,153 (3)	N13—C14	1,323 (3)
C2—N3	1,320 (3)	C14—S15	1,725 (2)
N3—C4	1,322 (3)	C14—S17	1,730 (2)
C4—S5	1,715 (2)	S15—C16	1,810 (2)
C4—S7	1,738 (2)	C16—H16A	0,9800
S5—C6	1,806 (2)	C16—H16B	0,9800
C6—H6A	0,9800	C16—H16C	0,9800
C6—H6B	0,9800	S17—C18	1,805 (2)
C6—H6C	0,9800	C18—H18A	0,9800
S7—C8	1,806 (2)	C18—H18B	0,9800
C8—H8A	0,9800	C18—H18C	0,9800
Angles entre les atomes (°)			
N1—Zn1—N11	107,26 (9)	S7—C8—H8C	109,5
N1—Zn1—Br2	109,78 (6)	H8A—C8—H8C	109,5
N11—Zn1—Br2	109,72 (6)	H8B—C8—H8C	109,5
N1—Zn1—Br1	106,36 (6)	C12—N11—Zn1	165,4 (2)
N11—Zn1—Br1	107,36 (6)	N11—C12—N13	173,3 (3)
Br2—Zn1—Br1	115,973 (15)	C12—N13—C14	119,9 (2)
C2—N1—Zn1	167,2 (2)	N13—C14—S15	119,84 (18)

N1—C2—N3	172,5 (3)	N13—C14—S17	121,24 (18)
C2—N3—C4	120,4 (2)	S15—C14—S17	118,91 (13)
N3—C4—S5	120,11 (18)	C14—S15—C16	101,31 (11)
N3—C4—S7	121,06 (18)	S15—C16—H16A	109,5
S5—C4—S7	118,83 (13)	S15—C16—H16B	109,5
C4—S5—C6	101,05 (12)	H16A—C16—H16B	109,5
S5—C6—H6A	109,5	S15—C16—H16C	109,5
S5—C6—H6B	109,5	H16A—C16—H16C	109,5
H6A—C6—H6B	109,5	H16B—C16—H16C	109,5
S5—C6—H6C	109,5	C14—S17—C18	103,71 (12)
H6A—C6—H6C	109,5	S17—C18—H18A	109,5
H6B—C6—H6C	109,5	S17—C18—H18B	109,5
C4—S7—C8	103,52 (12)	H18A—C18—H18B	109,5
S7—C8—H8A	109,5	S17—C18—H18C	109,5
S7—C8—H8B	109,5	H18A—C18—H18C	109,5
H8A—C8—H8B	109,5	H18B—C18—H18C	109,5

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x+1, y-1, z$; (iii) $-x+2, -y+1, -z$; (iv) $x+1, y, z$; (v) $-x+1, -y+2, -z+1$; (vi) $x, y, z+1$.

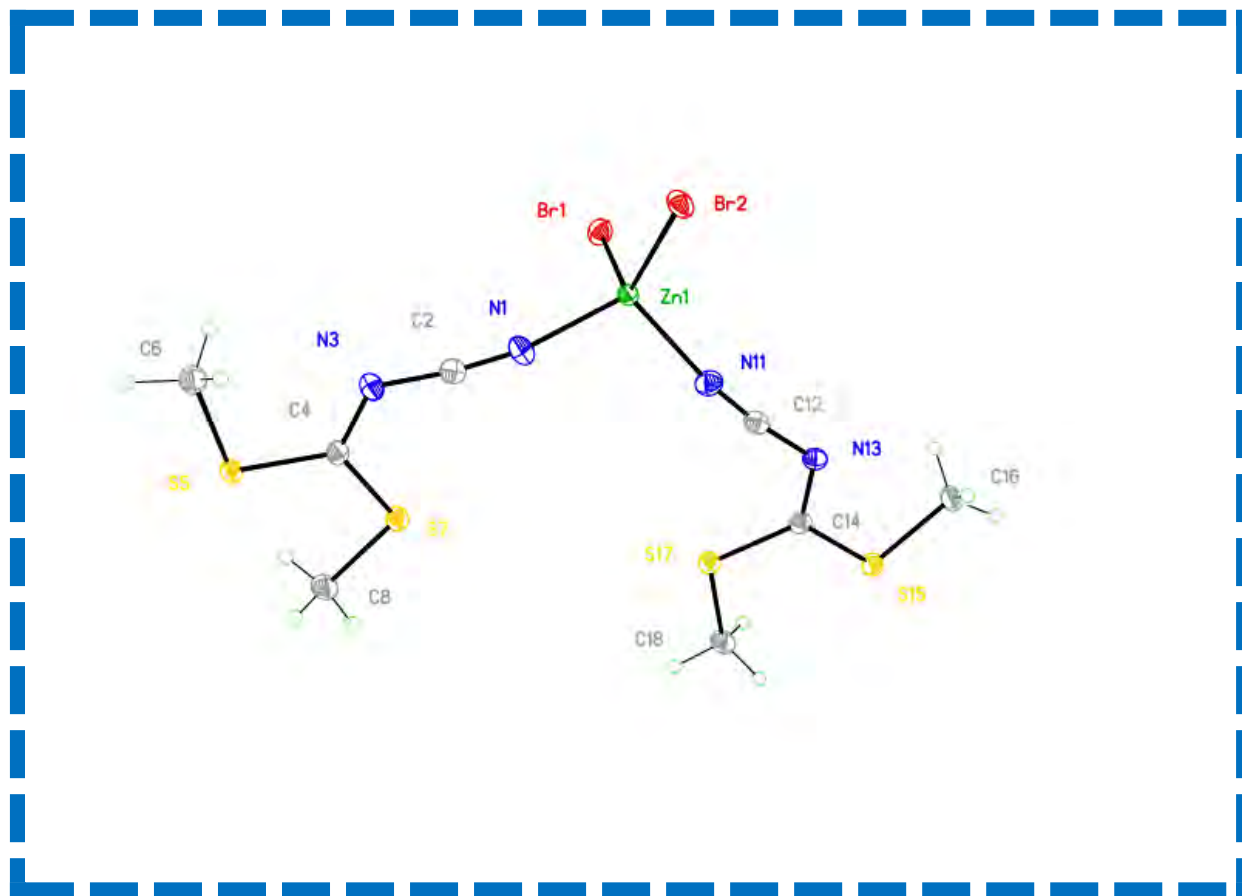


Figure 72a. Unité asymétrique de M_{11}

Le composé a été obtenu en mélangeant $ZnBr_2$ et le diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate dans l'acétonitrile suivant le rapport 1/1. Le mélange limpide a été agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux blancs ont été recueillis quelques jours après. La réaction correspondante est une réaction d'addition. Le complexe cristallise dans un système triclinique de groupe d'espace $P-1$.

Le composé consiste à un centre zinc (II) à deux atomes de brome et deux N-donneur diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate formant un tétraèdre déformé comme attendu autour du Zn^{2+} . Les sommes des angles autour des deux atomes de carbone porteurs des groupes CH_3S [360° et $359,99^\circ$] montrent une parfaite géométrie triangulaire autour de ces carbones comme espéré. En dépit de leur implication des des liaisons avec le centre métallique, les groupes nitrile des ligands diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate ont toujours, à travers leurs longueurs [$CN = 1,154$ (3) et $1,153$ (3) Å], un caractère triple liaison entre les atomes de carbone et d'azote. Dans la structure, les molécules sont assemblées par paires interagissant par l'intermédiaire d'interactions $Br...S$ conduisant à la formation de chaînes infinies. Ces

chaines ainsi formées sont connectées par le biais de liaisons hydrogène faibles C-H...Br donnant naissance à une structure globalement tridimensionnelle (figure 72b, c et d).

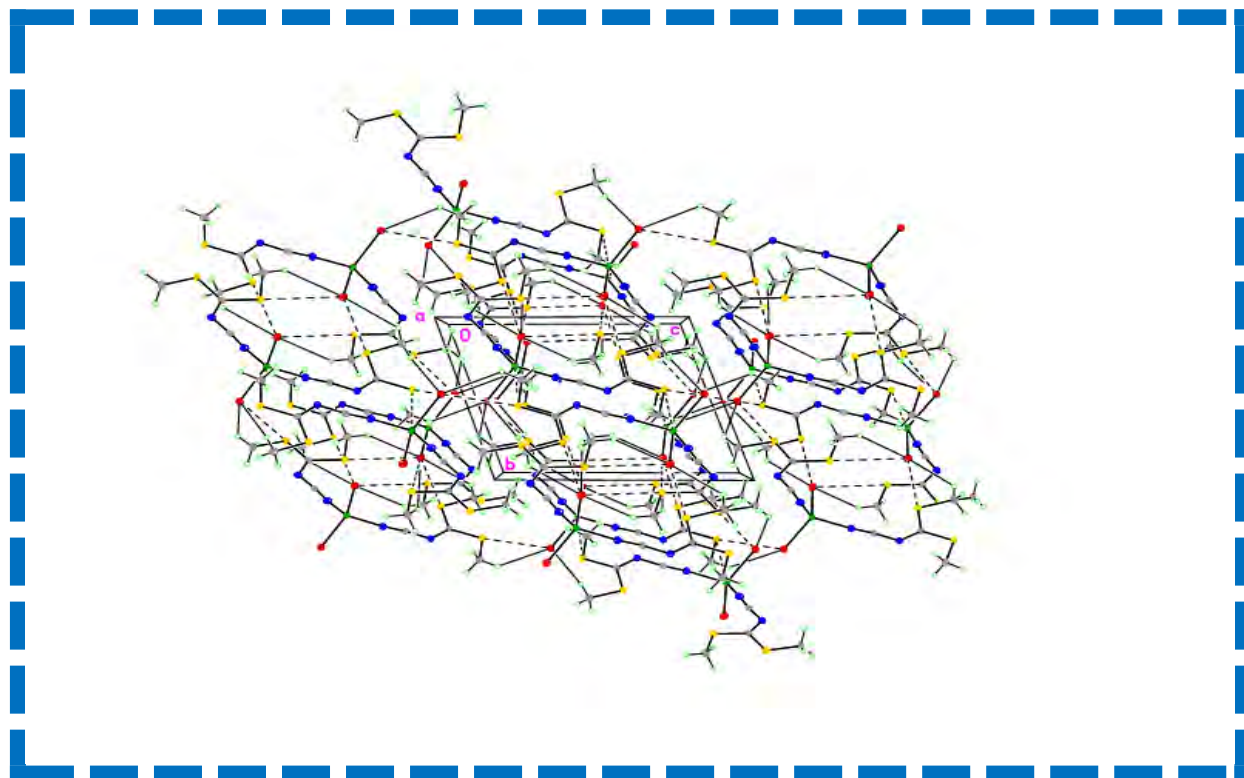


Figure 72b. Structure globale de M_{11} vue approximativement suivant l'axe a

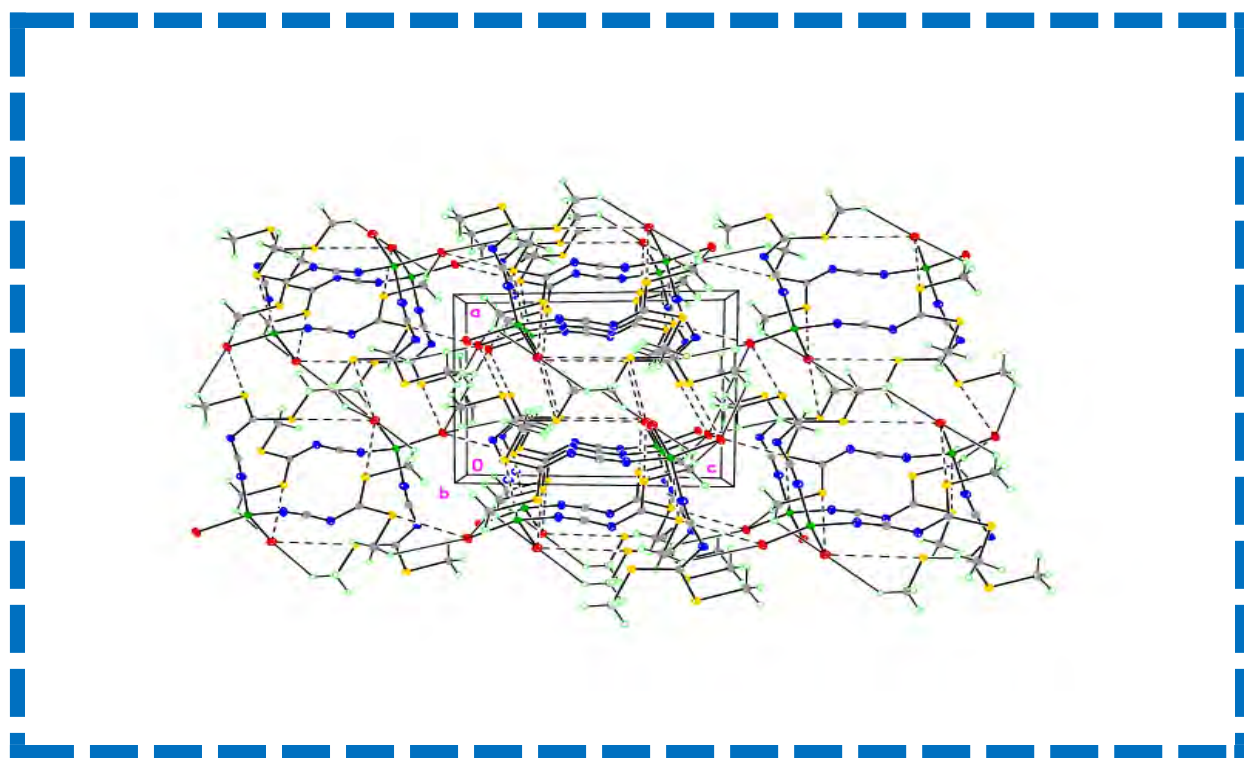


Figure 72c. Structure globale de M_{11} vue approximativement suivant l'axe b

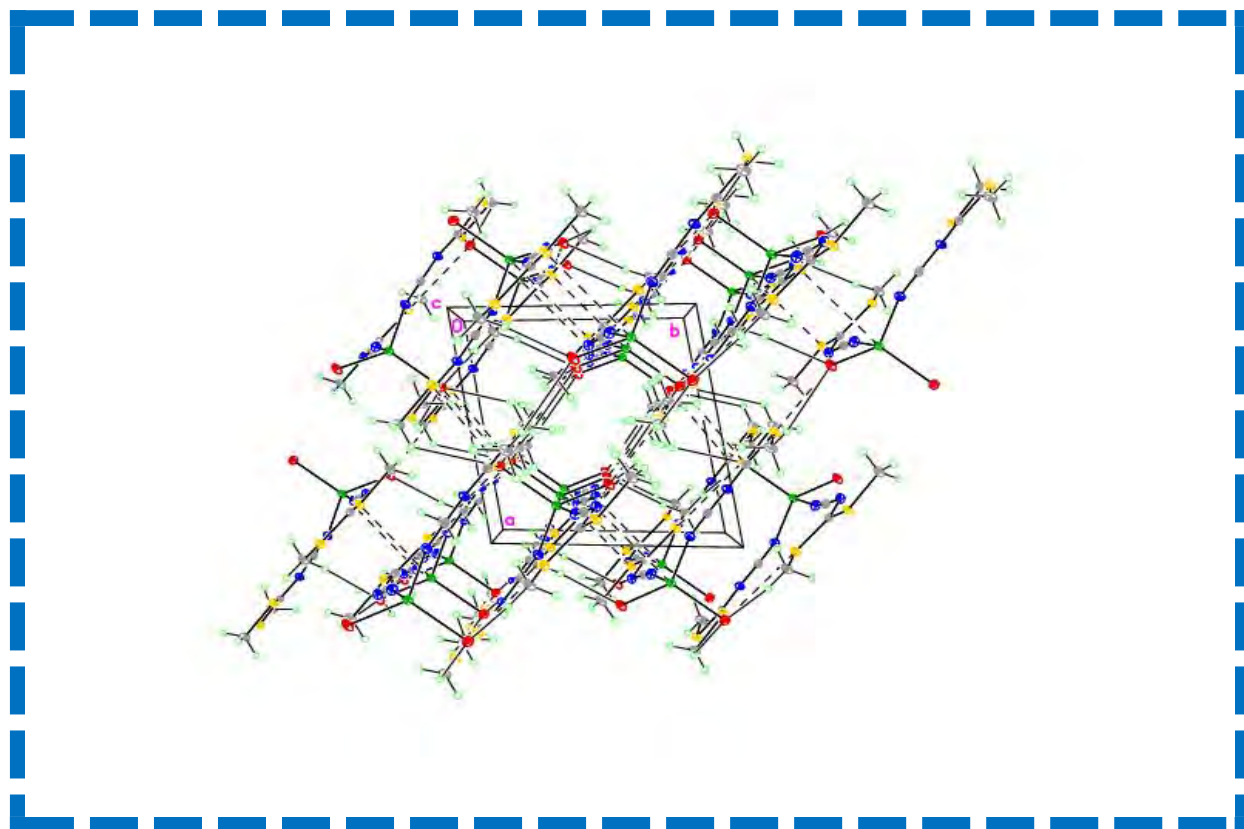


Figure 72d. Structure globale de M_{11} vue approximativement suivant l'axe c

✓ **Etude cristallographique du composé M_{12} : $(CH_3S)_2C=NCNSnPh_3Cl$**

Un cristal de dimensions $0,50 \times 0,20 \times 0,12$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique simplifiée est reportée sur la **figure 73a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 68**, les longueurs de liaison et les angles entre les atomes sont enregistrés dans le **tableau 69**.

Tableau 68: Données Cristallographiques de M₁₂

Formule empirique	C ₂₂ H ₂₁ ClN ₂ S ₂ Sn
Masse moléculaire	531,67
Température (K)	100(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Dimensions	a = 19,152(2) Å b = 12,8659(16) c = 19,063(3) Å
Volume (Å ³)	4451,6(10)
Z	8
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,587
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,466
F(000)	
Taille du cristal	0,50×0,20×0,12
Intervalle de Θ (°)	3,235 à 27,584
Intervalles hkl	-<h<; -<k<; -<l<
Réflexions collectées	88554
Réflexions indépendantes	5141 [R(int) = 0,0213]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0205$, $wR(F^2) = 0,0411$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,791 et - 0,371

Tableau 69: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes dans M₁₂

Longueurs de liaison		
Atome	Atome	Distance/ Å
Sn	C1	2,4717(5)
Sn	N1	2,5360(14)
Sn	C1	2,1198(16)
Sn	C7	2,1345(17)
Sn	C13	2,1345(17)
S1	C20	1,740(3)
S1	C21	1,799(10)
S1B	C20B	1,735(4)
S1B	C21B	1,810(11)
S2	C20	1,724(3)
S2	C22	1,748(2)
S2B	C20B	1,721(3)
S2B	C22	1,787(2)
N1	C19	1,148(2)
N2	C19	1,342(14)
N2	C20	1,290(13)
N2B	C19	1,335(14)
N2B	C20B	1,318(14)
C1	C2	1,392(2)
C1	C6	1,392(2)
C2	C3	1,391(2)
C3	C4	1,384(3)
C4	C5	1,384(3)

C5	C6	1,392(3)	
C7	C8	1,396(2)	
C7	C12	1,394(2)	
C8	C9	1,390(2)	
C9	C10	1,382(3)	
C10	C11	1,387(3)	
C11	C12	1,390(2)	
C13	C14	1,395(2)	
C13	C18	1,398(2)	
C14	C15	1,392(2)	
C15	C16	1,384(3)	
C16	C17	1,391(3)	
C17	C18	1,389(2)	
Angles entre les atomes			
Atome	Atome	Atome	Distance/ Å
Cl	Sn	N1	177,13(4)
C1	Sn	Cl	95,03(4)
C1	Sn	N1	83,30(5)
C1	Sn	C7	121,00(6)
C1	Sn	C13	114,49(6)
C7	Sn	Cl	94,97(5)
C7	Sn	N1	83,93(5)
C13	Sn	Cl	96,24(5)
C13	Sn	N1	86,58(6)
C13	Sn	C7	121,86(6)

C20	S1	C21	104,8(5)
C20B	S1B	C21B	103,2(6)
C20	S2	C22	102,14(13)
C20B	S2B	C22	101,85(14)
C19	N1	Sn	175,75(14)
C20	N2	C19	125,0(11)
C20B	N2B	C19	121,4(11)
C2	C1	Sn	118,80(12)
C6	C1	Sn	122,41(12)
C6	C1	C2	118,75(16)
C3	C2	C1	120,73(16)
C4	C3	C2	119,87(17)
C5	C4	C3	120,04(17)
C4	C5	C6	120,00(17)
C5	C6	C1	120,59(16)
C8	C7	Sn	121,08(12)
C12	C7	Sn	120,30(12)
C12	C7	C8	118,61(15)
C9	C8	C7	120,66(16)
C10	C9	C8	120,21(16)
C9	C10	C11	119,72(16)
C10	C11	C12	120,24(17)
C11	C12	C7	120,52(16)
C14	C13	Sn	122,09(12)
C14	C13	C18	118,62(16)

C18	C13	Sn	119,29(12)
C15	C14	C13	120,82(16)
C16	C15	C14	119,90(16)
C15	C16	C17	120,01(16)
C18	C17	C16	120,01(17)
C17	C18	C13	120,61(16)
N1	C19	N2	172,0(6)
N1	C19	N2B	171,1(6)
S2	C20	S1	118,1(2)
N2	C20	S1	121,6(7)
N2	C20	S2	120,3(7)
S2B	C20B	S1B	118,3(2)
N2B	C20B	S1B	122,3(7)
N2B	C20B	S2B	119,4(7)

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: $^i +x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; $^{ii} +x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$

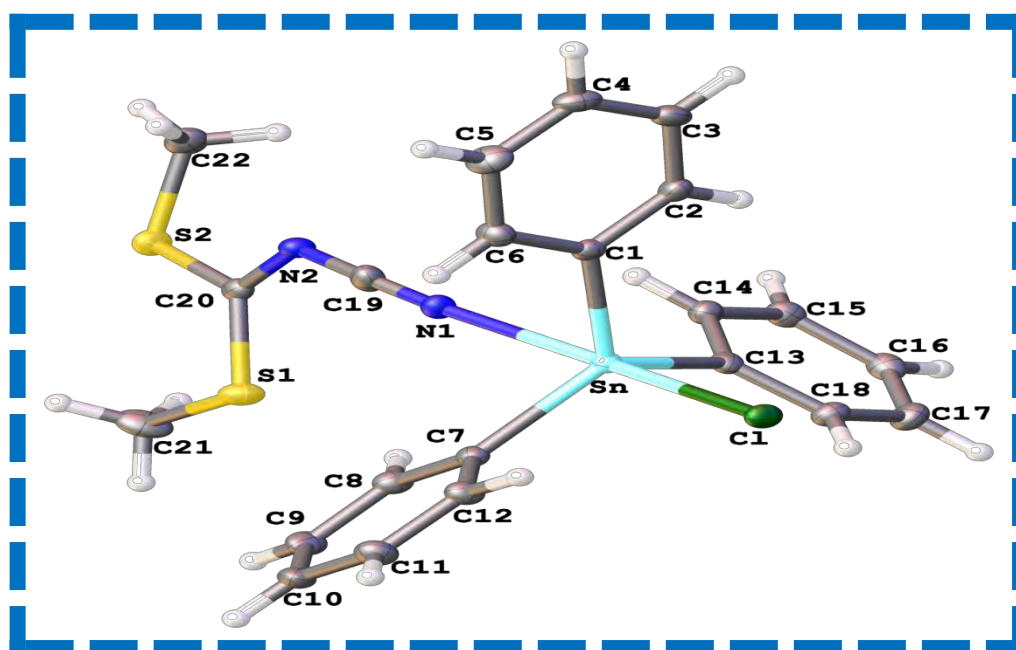


Figure 73a. Unité asymétrique de M_{12}

Le composé a été obtenu en mélangeant dans l'éthanol SnPh_3Cl et $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{NCN}$ dans le rapport 1/1. Le mélange limpide a été chauffé puis agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux blancs ont été recueillis quelques jours après. Le complexe obtenu cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $C2/c$.

Le complexe est un complexe d'addition consistant à un résidu SnPh_3 lié à un atome de chlore d'une part et à une molécule $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{NCN}$ d'autre part; ce qui conduit, autour du centre stannique, à un environnement bipyramidal trigonale. La structure globale semble plus compliquée en ce sens que le composé est le siège d'un désordre faisant apparemment apparaître une cage qui en réalité n'existe pas. Une structure avec un désordre avait déjà été reportée par Bajue et col [217]. En effet, la molécule $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{NCN}$ liée à l'atome d'étain via l'atome d'azote externe montre des désordres autour des atomes des groupes méthyle, de soufre, du carbone lié aux atomes de soufre et sur l'atome d'azote lié à cet atome de carbone; ceci fait que l'on voit l'unité asymétrique réelle (**figure 73b**) différemment que dans sa précédente représentation. La structure reportée sur la **figure 73c** est discrète et montre l'empilement des entités $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{NCNSnPh}_3\text{Cl}$, les molécules $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{NCN}$ étant cote à cote donnant l'impression de former une cage; cette impression bien entendu irréaliste, est due au désordre présent autour des molécules $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{NCN}$. Le groupement nitrile a conservé son caractère triple liaison, malgré son implication dans une coordination. La structure globale dans l'espace est représentée sur la **figure 73d**. Le composé est stabilisé puis rendu compact par des interactions électrostatiques, des forces de van der Waals ainsi qu'à travers de faibles $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ et $\text{C-H}\cdots\text{S}$ interconnexions.

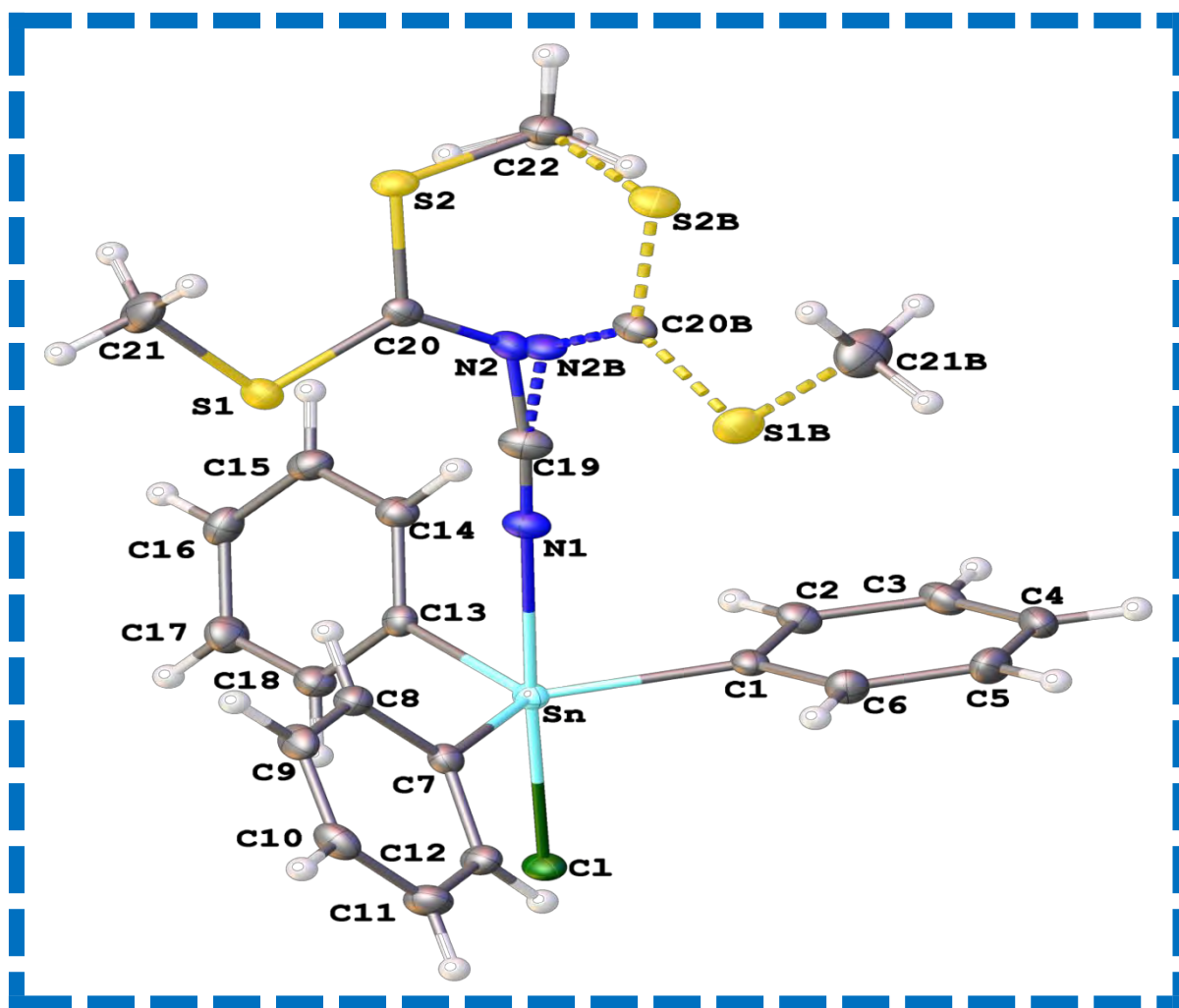


Figure 73b. Unité asymétrique avec désordre de M_{12}

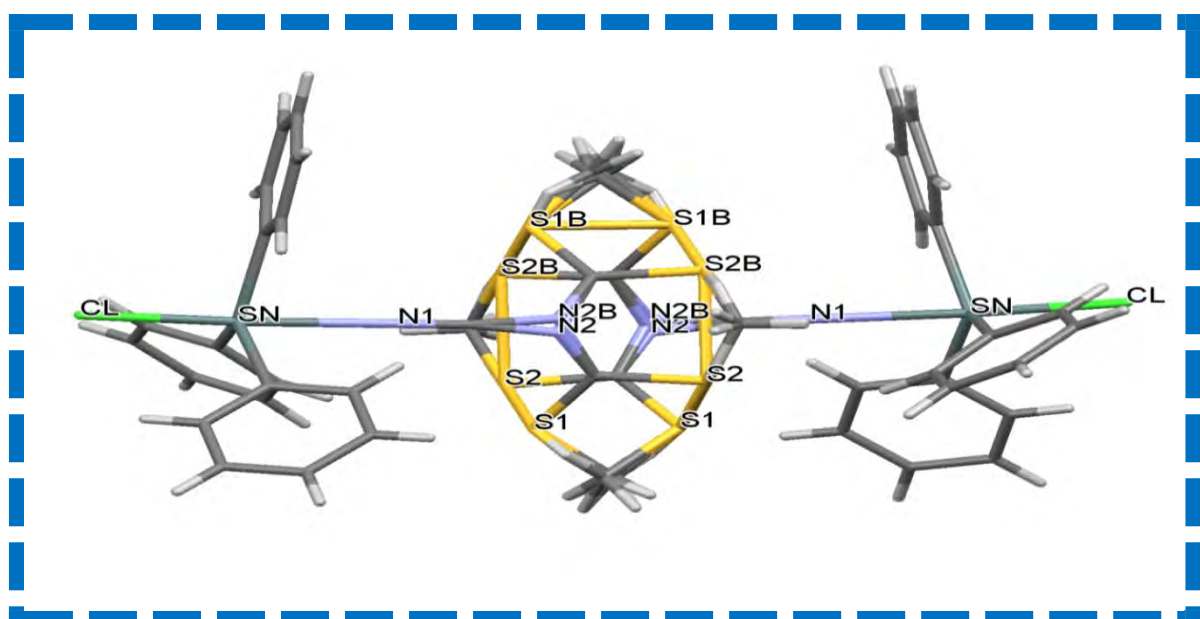


Figure 73c. Disposition des groupements désordonnés dans M_{12}

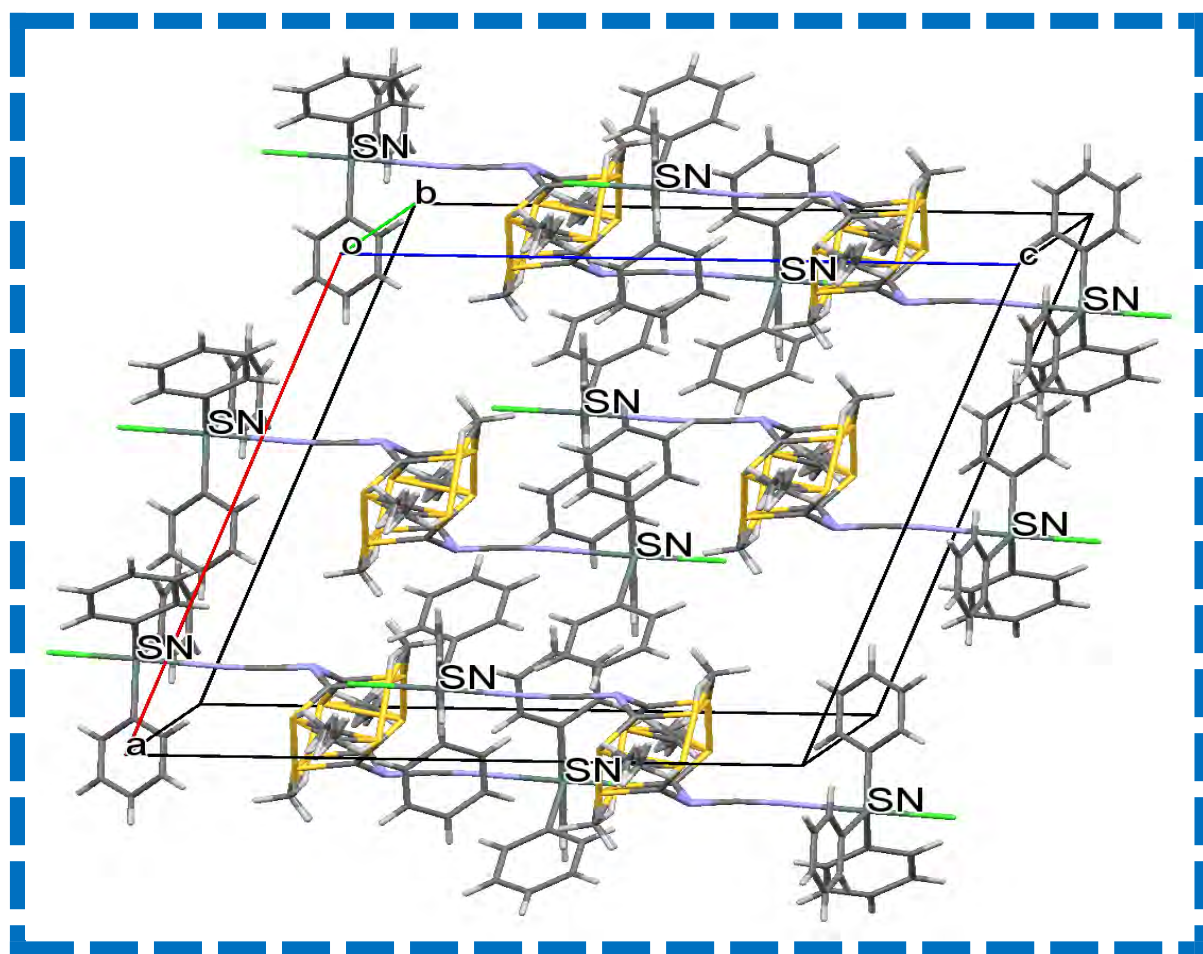


Figure 73c. Maille élémentaire de M_{12}

✓ **Etude cristallographique du composé M_{13} : $[\text{SnBuCl}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]_2[(\text{MeS})_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}]_2$**

Un cristal de dimensions $0,227 \times 0,183 \times 0,060$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 74a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 70**, les paramètres de déplacement atomique dans le **tableau 71**, les longueurs de liaison et les angles entre les atomes dans le **tableau 72** et les longueurs et angles de liaison concernant les liaisons hydrogène dans le **tableau 73**.

Tableau 70: Données Cristallographiques de M_{13}

Formule empirique	$C_{16}H_{36}Cl_4N_4O_4S_4Sn_2$
Masse moléculaire	855,91
Température (K)	120(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P-1$
Dimensions	$a = 6,8048(6) \text{ Å}$; $\alpha = 66,3120(10)^\circ$ $b = 11,0645(9) \text{ Å}$; $\beta = 75,6070(10)^\circ$ $c = 12,4240(10) \text{ Å}$; $\gamma = 72,2940(10)^\circ$
Volume (Å ³)	807,42(12)
Z	1
Densité (calculée) (g/cm ³)	1,760
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	2,164
F(000)	424
Taille du cristal	0,227 × 0,183 × 0,060 mm
Intervalle de Θ (°)	1,809 à 28,400
Intervalles hkl	$-9 \leq h \leq 9$; $-14 \leq k \leq 14$; $-16 \leq l \leq 16$
Réflexions collectées	24994
Réflexions indépendantes	4062 [R(int) = 0,0237]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0154$, $wR(F^2) = 0,0353$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,818 et - 0,279

Tableau 71: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans M₁₃

<i>Longueurs de liaison (Å)</i>			
Sn1—O1	2,0526 (10)	S1—C6	1,7364 (16)
Sn1—C1	2,1402 (14)	S1—C7	1,8007 (18)
Sn1—O1 ⁱ	2,1421 (10)	S2—C6	1,7331 (15)
Sn1—O2	2,2247 (12)	S2—C8	1,7931 (18)
Sn1—Cl1	2,4424 (4)	N2—C6	1,304 (2)
Sn1—Cl2	2,4718 (4)	N2—C5	1,327 (2)
O1—Sn1 ⁱ	2,1421 (10)	S1A—C8	1,624 (9)
O1—H1O	0,72 (2)	S1A—C6	1,703 (9)
O2—H2OA	0,77 (3)	S2A—C7	1,593 (9)
O2—H2OB	0,75 (2)	S2A—C6	1,677 (9)
C1—C2	1,525 (2)	N2A—C5A	1,41 (5)
C1—H1A	0,9900	N2A—C6	1,41 (3)
C1—H1B	0,9900	C7—H7A	0,9800
C2—C3	1,5287 (19)	C7—H7B	0,9800
C2—H2A	0,9900	C7—H7C	0,9800
C2—H2B	0,9900	C7—H7D	0,9800
C3—C4	1,529 (2)	C7—H7E	0,9800

C3—H3A	0,9900	C7—H7F	0,9800
C3—H3B	0,9900	C8—H8A	0,9800
C4—H4A	0,9800	C8—H8B	0,9800
C4—H4B	0,9800	C8—H8C	0,9800
C4—H4C	0,9800	C8—H8D	0,9800
N1—C5A	0,97 (3)	C8—H8E	0,9800
N1—C5	1,156 (2)	C8—H8F	0,9800
Angles entre les atomes (°)			
O1—Sn1—C1	168,29 (5)	C3—C4—H4C	109,5
O1—Sn1—O1 ⁱ	69,34 (5)	H4A—C4—H4C	109,5
C1—Sn1—O1 ⁱ	100,88 (5)	H4B—C4—H4C	109,5
O1—Sn1—O2	81,35 (4)	C6—S1—C7	104,21 (8)
C1—Sn1—O2	91,77 (5)	C6—S2—C8	101,40 (8)
O1 ⁱ —Sn1—O2	85,93 (4)	C6—N2—C5	120,08 (16)
O1—Sn1—Cl1	88,04 (3)	N1—C5—N2	173,2 (2)
C1—Sn1—Cl1	101,20 (4)	C8—S1A—C6	110,2 (5)
O1 ⁱ —Sn1—Cl1	157,15 (3)	C7—S2A—C6	117,2 (6)
O2—Sn1—Cl1	87,59 (3)	C5A—N2A—C6	119 (3)
O1—Sn1—Cl2	90,10 (3)	N1—C5A—N2A	167 (4)

C1—Sn1—Cl2	96,42 (4)	N2A—C6—S2A	117,5 (14)
O1 ⁱ —Sn1—Cl2	89,77 (3)	N2A—C6—S1A	118,0 (14)
O2—Sn1—Cl2	171,34 (3)	S2A—C6—S1A	123,3 (4)
Cl1—Sn1—Cl2	93,534 (13)	N2—C6—S2	119,20 (12)
Sn1—O1—Sn1 ⁱ	110,66 (5)	N2—C6—S1	122,34 (12)
Sn1—O1—H1O	127,6 (15)	S2—C6—S1	118,45 (9)
Sn1 ⁱ —O1—H1O	121,7 (15)	S1—C7—H7A	109,5
Sn1—O2—H2OA	120,8 (18)	S1—C7—H7B	109,5
Sn1—O2—H2OB	111,7 (16)	H7A—C7—H7B	109,5
H2OA—O2—H2OB	110 (2)	S1—C7—H7C	109,5
C2—C1—Sn1	113,27 (9)	H7A—C7—H7C	109,5
C2—C1—H1A	108,9	H7B—C7—H7C	109,5
Sn1—C1—H1A	108,9	S2A—C7—H7D	109,5
C2—C1—H1B	108,9	S2A—C7—H7E	109,5
Sn1—C1—H1B	108,9	H7D—C7—H7E	109,5
H1A—C1—H1B	107,7	S2A—C7—H7F	109,5
C1—C2—C3	112,56 (12)	H7D—C7—H7F	109,5
C1—C2—H2A	109,1	H7E—C7—H7F	109,5
C3—C2—H2A	109,1	S2—C8—H8A	109,5

C1—C2—H2B	109,1	S2—C8—H8B	109,5
C3—C2—H2B	109,1	H8A—C8—H8B	109,5
H2A—C2—H2B	107,8	S2—C8—H8C	109,5
C2—C3—C4	111,89 (13)	H8A—C8—H8C	109,5
C2—C3—H3A	109,2	H8B—C8—H8C	109,5
C4—C3—H3A	109,2	S1A—C8—H8D	109,5
C2—C3—H3B	109,2	S1A—C8—H8E	109,5
C4—C3—H3B	109,2	H8D—C8—H8E	109,5
H3A—C3—H3B	107,9	S1A—C8—H8F	109,5
C3—C4—H4A	109,5	H8D—C8—H8F	109,5
C3—C4—H4B	109,5	H8E—C8—H8F	109,5
H4A—C4—H4B	109,5		
Sn1—C1—C2—C3	-173,19 (10)	C7—S2A—C6—S1A	-175,9 (5)
C1—C2—C3—C4	178,06 (13)	C8—S1A—C6—N2A	178,0 (16)
C6—N2A—C5A—N1	178 (14)	C8—S1A—C6—S2A	11,1 (7)
C5—N2—C6—S2	177,48 (13)	C8—S2—C6—N2	3,11 (15)
C5—N2—C6—S1	-1,7 (2)	C8—S2—C6—S1	-177,67 (10)
C5A—N2A—C6—S2A	178 (2)	C7—S1—C6—N2	178,69 (14)
C5A—N2A—C6—S1A	10 (3)	C7—S1—C6—S2	-0,50 (12)

C7—S2A—C6—N2A	17,2 (17)		
---------------	-----------	--	--

Tableau 72: Paramètres de déplacement atomiques ($\text{\AA}^2$) dans M_{13}

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sn1	0,01163 (5)	0,01928 (5)	0,01206 (5)	−0,00318 (3)	−0,00174 (3)	−0,00762 (4)
Cl1	0,01251 (15)	0,0361 (2)	0,02035 (17)	−0,00675 (14)	−0,00104 (12)	−0,01535 (15)
Cl2	0,02442 (17)	0,01880 (17)	0,01846 (16)	−0,00148 (13)	−0,00268 (13)	−0,00730 (13)
O1	0,0122 (5)	0,0295 (6)	0,0147 (5)	−0,0060 (4)	−0,0027 (4)	−0,0127 (4)
O2	0,0233 (6)	0,0205 (6)	0,0165 (5)	−0,0035 (4)	−0,0024 (5)	−0,0084 (5)
C1	0,0164 (6)	0,0240 (7)	0,0141 (6)	−0,0045 (5)	−0,0032 (5)	−0,0093 (6)
C2	0,0185 (7)	0,0229 (7)	0,0150 (6)	−0,0033 (6)	−0,0020 (5)	−0,0096 (6)
C3	0,0232 (7)	0,0272 (8)	0,0160 (7)	−0,0071 (6)	−0,0014 (6)	−0,0114 (6)
C4	0,0303 (8)	0,0311 (9)	0,0203 (8)	−0,0081 (7)	0,0031 (6)	−0,0153 (7)
N1	0,0325 (8)	0,0287 (7)	0,0192 (7)	−0,0042 (6)	−0,0043 (6)	−0,0075 (6)
S1	0,0216 (2)	0,0292 (2)	0,0199 (2)	0,00130 (16)	−0,00294 (15)	−0,00700 (17)
S2	0,0243 (2)	0,0259 (2)	0,01740 (19)	−0,00084 (16)	−0,00595 (15)	−0,00912 (16)
N2	0,0225 (7)	0,0242 (7)	0,0169 (6)	−0,0030 (5)	−0,0041 (5)	−0,0069 (5)
C5	0,0255 (10)	0,0228 (9)	0,0183 (8)	−0,0043 (8)	−0,0018 (7)	−0,0071 (7)

C6	0,0202 (7)	0,0180 (7)	0,0177 (7)	-0,0048 (6)	-0,0026 (5)	-0,0056 (6)
C7	0,0319 (9)	0,0275 (9)	0,0232 (8)	-0,0015 (7)	0,0033 (7)	-0,0091 (7)
C8	0,0245 (8)	0,0387 (10)	0,0330 (9)	0,0042 (7)	-0,0102 (7)	-0,0169 (8)

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $-x+1$, $-y+1$, $-z+2$.

Tableau 73: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans M_{13}

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1—H1O $\cdots$ Cl1 ⁱⁱ	0,72 (2)	2,42 (2)	3,1292 (11)	169,0 (19)
O2—H2OA $\cdots$ N1	0,77 (3)	1,94 (3)	2,7178 (19)	177 (2)
O2—H2OB $\cdots$ Cl2 ⁱ	0,75 (2)	2,43 (2)	3,1649 (13)	166 (2)
C7—H7F $\cdots$ Cl1 ⁱⁱⁱ	0,98	2,93	3,6366 (18)	130
C7—H7A $\cdots$ Cl2 ⁱⁱⁱ	0,98	2,94	3,8559 (18)	156
C7—H7C $\cdots$ Cl2 ^{iv}	0,98	2,77	3,7098 (19)	161
C8—H8A $\cdots$ Cl2 ^v	0,98	2,83	3,7339 (18)	154

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $-x+1$, $-y+1$, $-z+2$; (ii) $-x+2$, $-y+1$, $-z+2$; (iii) $-x+2$, $-y+1$, $-z+1$; (iv) x , $y+1$, $z-1$; (v) $x-1$, $y+1$, $z-1$.

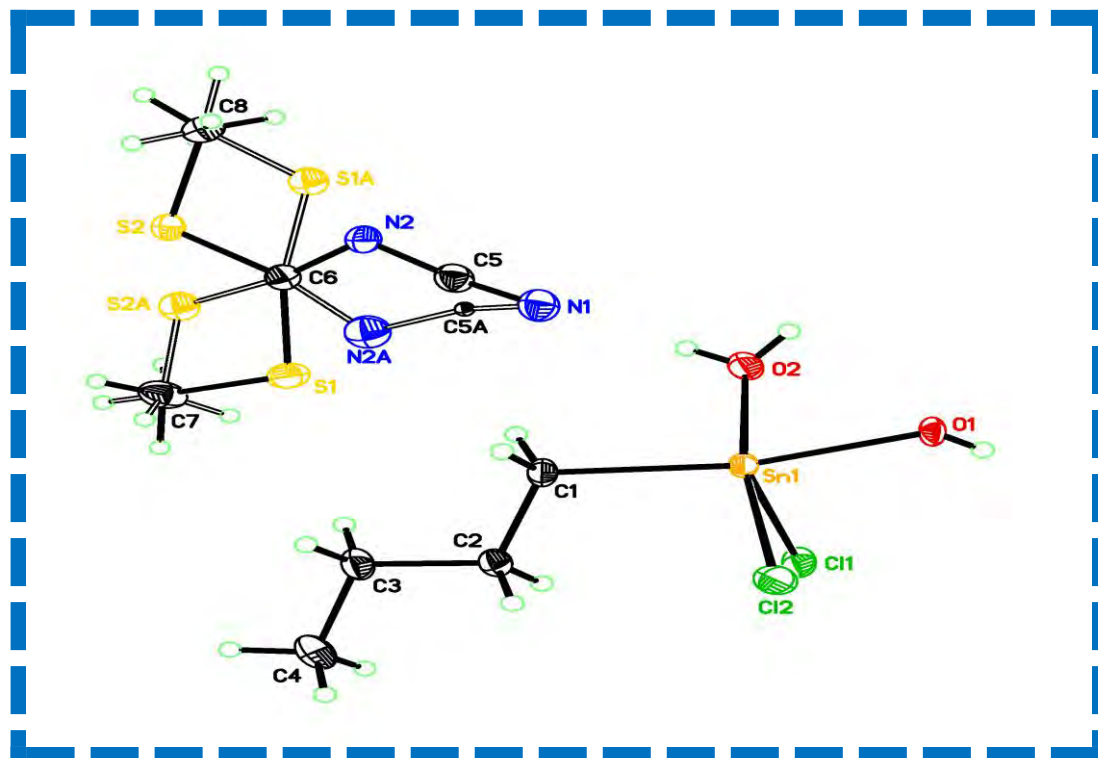


Figure 74a. Unité asymétrique de M_{13}

Le composé contient un centre d'inversion de centre $[0,5; 0,5; 1]$, ainsi seule une partie de la molécule représentée sur la **figure 74b** est observable dans l'unité asymétrique. Dans la structure, les ponts hydroxyles reliant les atomes d'étain sont dissymétriques: l'une des liaisons O-Sn est plus courte que l'autre. Chaque groupe hydroxyle est de plus impliqué dans une liaison hydrogène intermoléculaire O-H...Cl avec un atome de chlore appartenant à une molécule voisine. Ainsi, chaque molécule du composé est liée à deux voisines par le biais de quatre liaisons hydrogène O-H....Cl équivalentes symétriquement; ce qui conduit à une chaîne infinie. Les molécules d'eau sont liées aux atomes d'étain donnant des liaisons Sn-O plus longues que celles impliquant les groupes hydroxyles. Par ailleurs, chaque molécule d'eau est liée à une molécule de dimethyl cyanocarbonimidodithioate par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène O-H....N mais également à un atome de chlore lui-même lié à un atome d'étain autre que celui sur lequel elle est fixée, via une liaison hydrogène intramoléculaire O-H....Cl. Ces interconnexions conduisent à une chaîne infinie parallèle à l'axe *a* (**Figure 74c**). Un désordre est observé au niveau de la molécule de dimethyl cyanocarbonimidodithioate. La structure globale, constituée de chaînes infinies interagissant principalement par des interactions de type van der Waals est représentée sur la **figure 74d**.

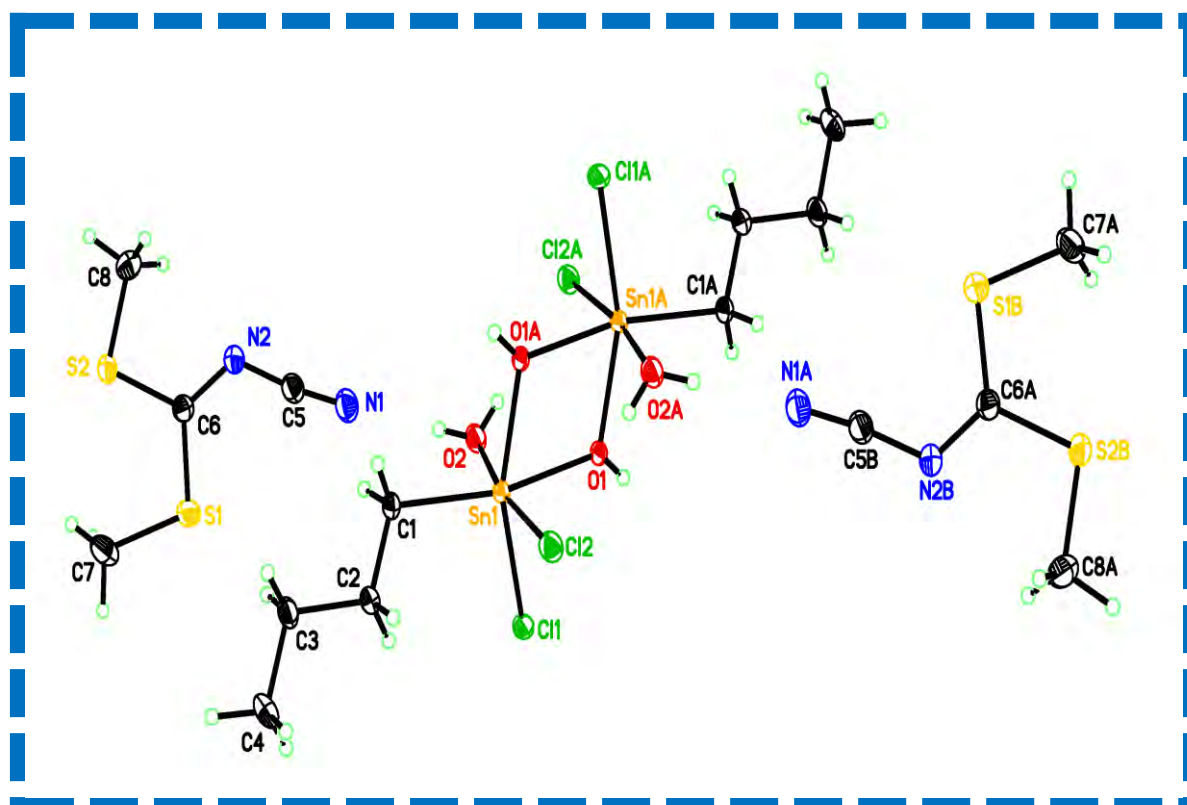


Figure 74b. Molécule complète de M_{13}

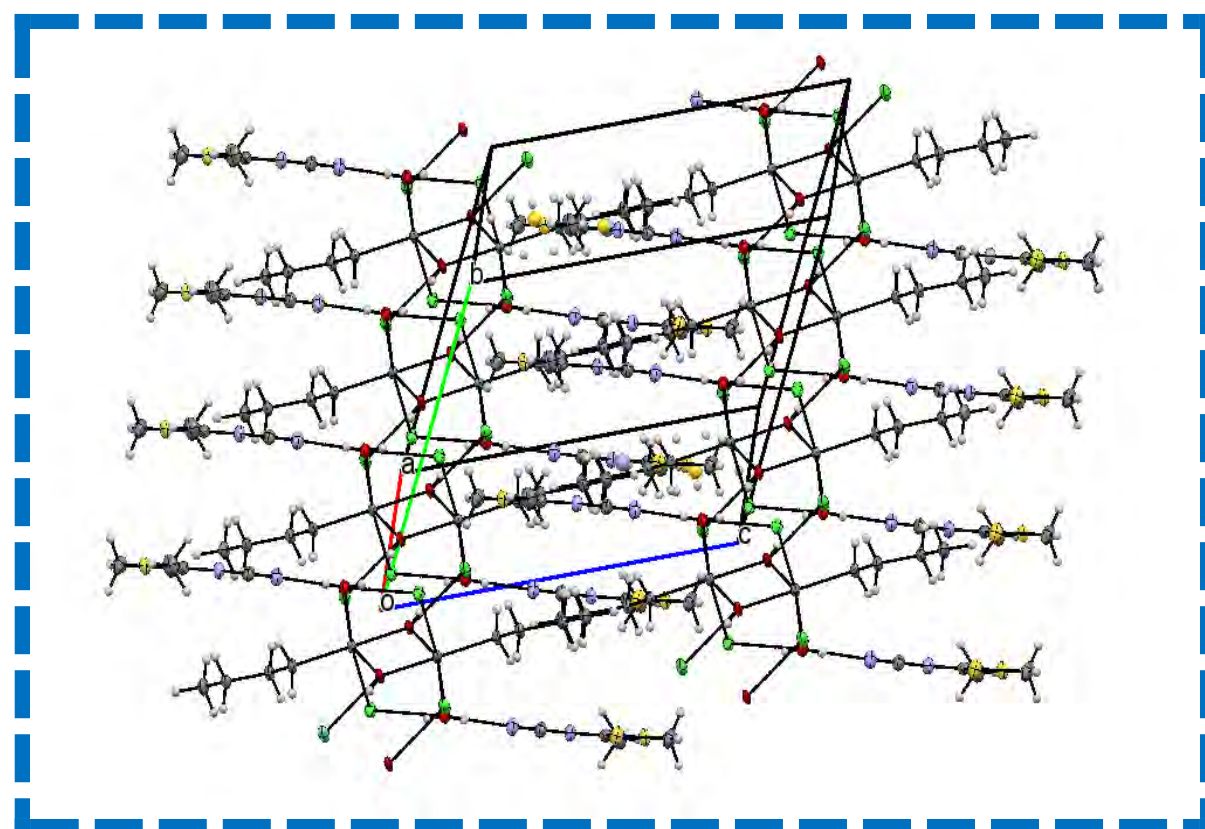


Figure 74c. Maille élémentaire montrant les chaînes dans M_{13}

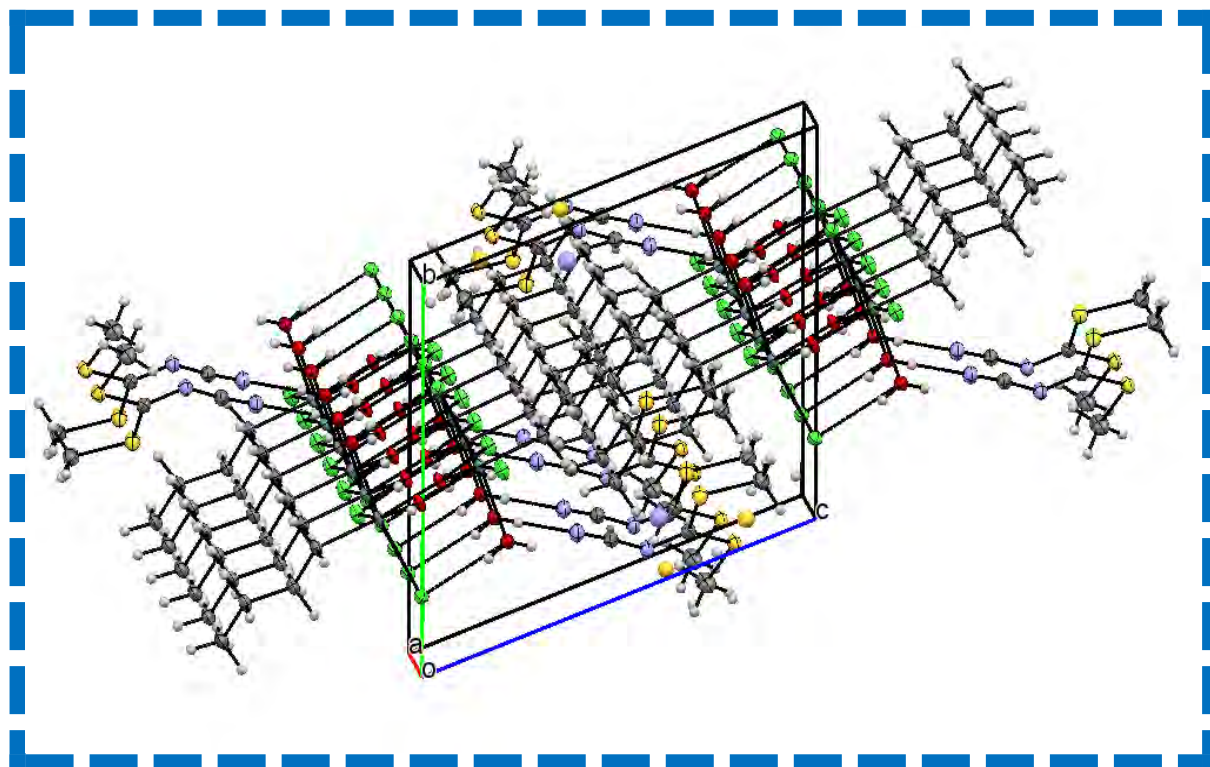


Figure 74d. Structure globale de M_{13}

✓ **Etude cristallographique du composé M_{14} : $[(CH_3)_4N]_2CuCl_4$**

Un cristal de dimensions $0,15 \times 0,11 \times 0,07$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 75a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 74**, les longueurs de liaison et les angles entre les atomes sont consignés dans le **tableau 75**.

Tableau 74: Données Cristallographiques de M_{14}

Formule empirique	$Cl_4Cu \cdot 2(C_4H_{12}N)$
Masse moléculaire	353,63
Température (K)	110
Longueur d'onde (Å)	1,34139
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
Dimensions	a = 9,0240 (4) Å b = 12,0679 (6) Å; $\beta = 91,536 (2)$ c = 15,0136 (7) Å
Volume (Å ³)	1634,40 (13)
Z	4
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,437
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	11,03
F(000)	732
Taille du cristal	0,15 × 0,11 × 0,07 mm
Intervalle de Θ (°)	4,1 à 54,0
Intervalles hkl	$-10 \leq h \leq 10$; $0 \leq k \leq 14$; $0 \leq l \leq 18$
Réflexions collectées	2984
Réflexions indépendantes	2984 [R(int) = 0,0824]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,058$, $wR(F^2) = 0,161$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	1,25 et - 0,61

Tableau 75: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans M₁₄

<i>Longueurs de liaison (Å)</i>			
Cu1—Cl1	2,2394 (13)	C8—H8B	0,9600
Cu1—Cl2	2,2619 (13)	C8—H8C	0,9600
Cu1—Cl3	2,2466 (13)	N1—C1	1,488 (6)
Cu1—Cl4	2,2531 (12)	N1—C2	1,501 (6)
N2—C5	1,504 (6)	N1—C3	1,489 (7)
N2—C6	1,491 (6)	N1—C4	1,492 (6)
N2—C7	1,477 (6)	C1—H1A	0,9600
N2—C8	1,517 (6)	C1—H1B	0,9600
C5—H5A	0,9600	C1—H1C	0,9600
C5—H5B	0,9600	C2—H2A	0,9600
C5—H5C	0,9600	C2—H2B	0,9600
C6—H6A	0,9600	C2—H2C	0,9600
C6—H6B	0,9600	C3—H3A	0,9600
C6—H6C	0,9600	C3—H3B	0,9600
C7—H7A	0,9600	C3—H3C	0,9600
C7—H7B	0,9600	C4—H4A	0,9600
C7—H7C	0,9600	C4—H4B	0,9600
C8—H8A	0,9600	C4—H4C	0,9600
<i>Angles entre les atomes (°)</i>			
Cl1—Cu1—Cl2	98,72 (6)	H8A—C8—H8B	109,5
Cl1—Cu1—Cl3	133,25 (6)	H8A—C8—H8C	109,5
Cl1—Cu1—Cl4	99,36 (5)	H8B—C8—H8C	109,5
Cl3—Cu1—Cl2	99,62 (5)	C1—N1—C2	110,4 (4)

C13—Cu1—C14	98,19 (5)	C1—N1—C3	109,5 (4)
C14—Cu1—C12	133,71 (5)	C1—N1—C4	110,1 (4)
C5—N2—C8	109,3 (4)	C3—N1—C2	108,5 (4)
C6—N2—C5	110,8 (4)	C3—N1—C4	110,1 (4)
C6—N2—C8	108,2 (4)	C4—N1—C2	108,2 (4)
C7—N2—C5	108,1 (4)	N1—C1—H1A	109,5
C7—N2—C6	109,8 (4)	N1—C1—H1B	109,5
C7—N2—C8	110,6 (4)	N1—C1—H1C	109,5
N2—C5—H5A	109,5	H1A—C1—H1B	109,5
N2—C5—H5B	109,5	H1A—C1—H1C	109,5
N2—C5—H5C	109,5	H1B—C1—H1C	109,5
H5A—C5—H5B	109,5	N1—C2—H2A	109,5
H5A—C5—H5C	109,5	N1—C2—H2B	109,5
H5B—C5—H5C	109,5	N1—C2—H2C	109,5
N2—C6—H6A	109,5	H2A—C2—H2B	109,5
N2—C6—H6B	109,5	H2A—C2—H2C	109,5
N2—C6—H6C	109,5	H2B—C2—H2C	109,5
H6A—C6—H6B	109,5	N1—C3—H3A	109,5
H6A—C6—H6C	109,5	N1—C3—H3B	109,5
H6B—C6—H6C	109,5	N1—C3—H3C	109,5
N2—C7—H7A	109,5	H3A—C3—H3B	109,5
N2—C7—H7B	109,5	H3A—C3—H3C	109,5
N2—C7—H7C	109,5	H3B—C3—H3C	109,5

H7A—C7—H7B	109,5	N1—C4—H4A	109,5
H7A—C7—H7C	109,5	N1—C4—H4B	109,5
H7B—C7—H7C	109,5	N1—C4—H4C	109,5
N2—C8—H8A	109,5	H4A—C4—H4B	109,5
N2—C8—H8B	109,5	H4A—C4—H4C	109,5
N2—C8—H8C	109,5	H4B—C4—H4C	109,5

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $z+1/2$, $-y+1/2$, $-x+1/2$; (ii) $-x+1$, y , $-z$; (iii) $-z+1/2$, $-y+1/2$, $x-1/2$; (iv) $-x+1$, $-y+1$, z ; (v) $-x+1$, y , $-z-1$; (vi) x , $-y+1$, $-z-1$; (vii) $z+1$, x , $y-1$; (viii) y , $-z$, $-x$; (ix) $-z$, x , $-y$.

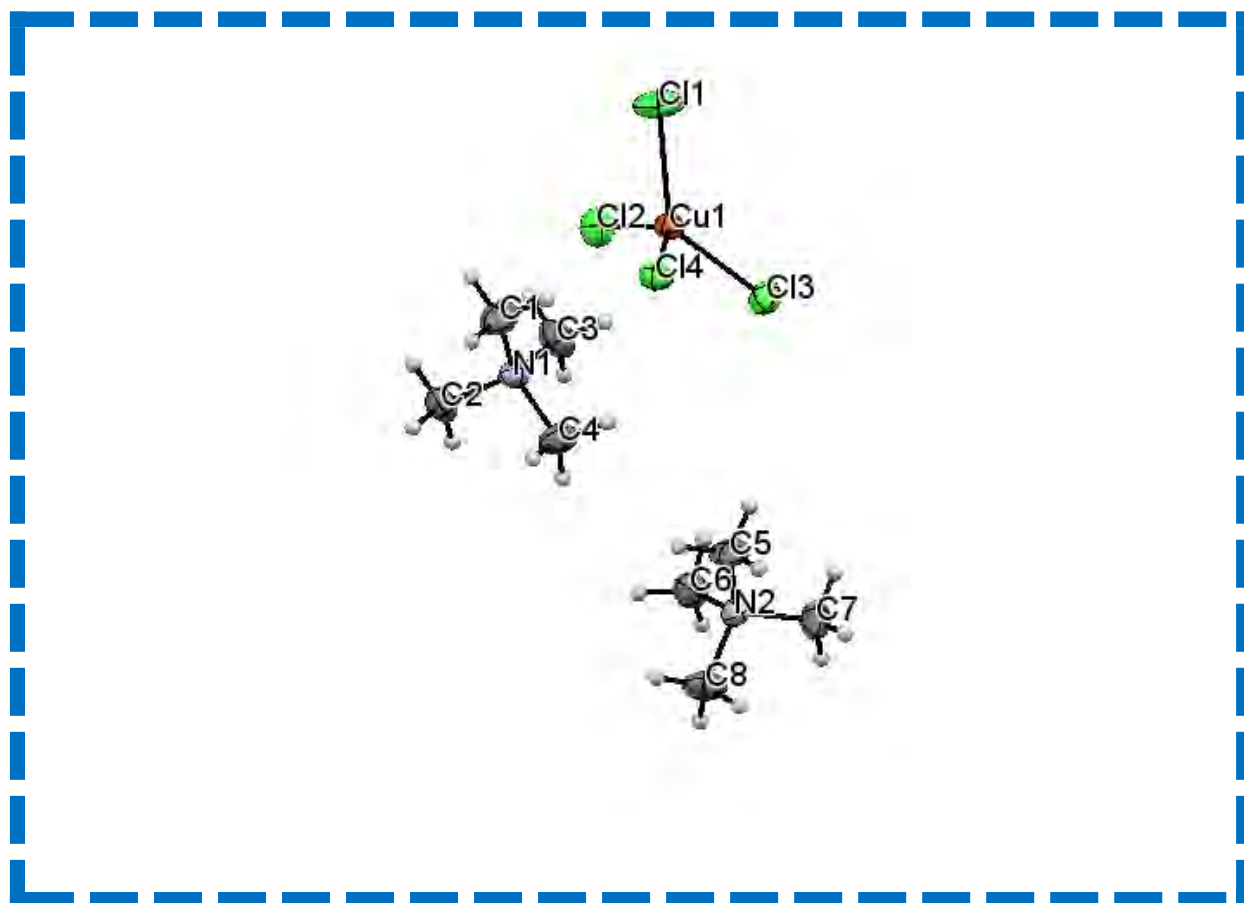


Figure 75a. Unité asymétrique de M_{14}

Le composé a été obtenu en mélangeant $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MeNH_3Cl et Me_4NCl en milieu aqueux dans le rapport 1/1/1. Le mélange bleu limpide a été chauffé puis agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux jaunes clairs et rouges ont été recueillis quelques semaines après; les cristaux jaunes correspondants au composé

$(TMN)_2CuCl_4$. Le complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$.

$CuCl_4 \cdot [(CH_3)_4N]_2$ a déjà fait l'objet d'études diverses. Clay et col [218] ont reporté la structure cristalline de $CuCl_4 \cdot [(CH_3)_4N]_2$. Dans leur étude le composé a cristallisé dans un système cristallin orthorhombique. Sugiyama et col [219] ont reporté l'étude cristallographique du même composé en s'intéressant plutôt à la variation de la température. Ce dernier groupe a montré que le composé existait sous quatre phases disproportionnées (I, II, III et IV) et a pu trouver la structure cristalline du composé dans un système cristallin monoclinique d'angle γ à $-25^\circ C$ (248 K). La structure obtenue par ce groupe appartient ainsi à la phase IV qui ne peut exister qu'à une température inférieure à la limite égale à $-10^\circ C$ (263 K).

Il s'agit ici de la structure cristalline du composé cristallisant dans un système cristallin monoclinique comme Sugiyama *et col.*, 1980. Cependant, une différence notoire s'exhibe. En effet, la structure a été résolue à 110 K ($-163^\circ C$), une température nettement au-dessous de 248 K ($-25^\circ C$). Aussi faut-il ajouter que le système cristallin est ici monoclinique mais d'angle β dans le même ordre de grandeur que l'angle γ dans Sugiyama *et col.*, 1980. L'anion-complexe $CuCl_4^{2-}$ consiste à un centre Cu (II) coordonné par quatre atomes de chlore conduisant à un tétraèdre légèrement déformé autour du Cuivre. La structure obtenue est ionique. Les cations stabilisateurs tétraméthylammonium interagissent électrostatiquement avec l'anion-complexe (**figure 75b**).

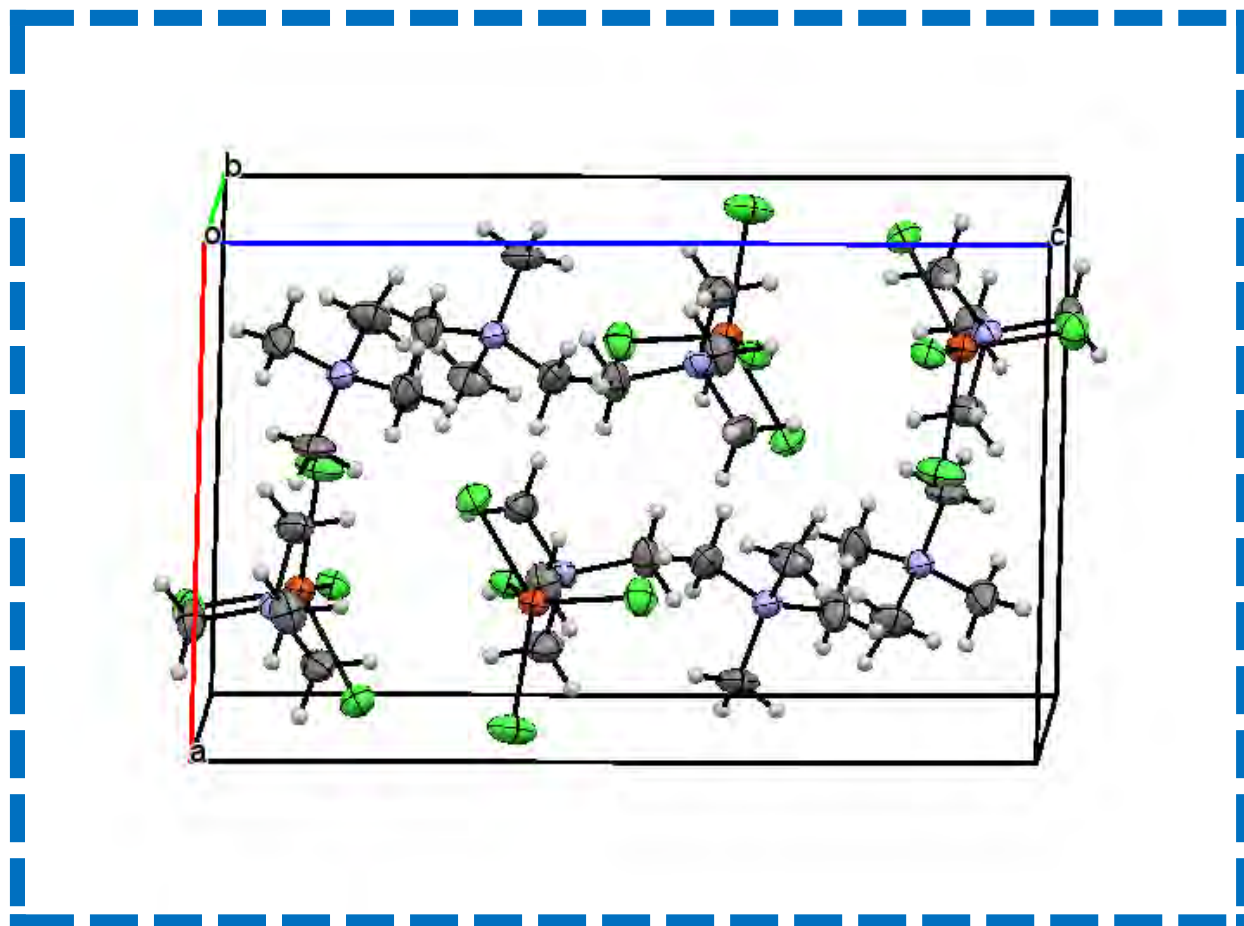


Figure 75b. Maille élémentaire de M_{14} approximativement suivant l'axe b

✓ **Etude cristallographique du composé M_{15} : $C_{21}H_{20}OP \cdot C_{19}H_{15}N_4 \cdot Cl_4Cu$**

Un cristal de dimensions $0,190 \times 0,184 \times 0,100$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 76a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 76**, les longueurs de liaison et les angles entre les atomes dans le **tableau 77** et les longueurs de liaison et les angles entre les atomes concernant les liaisons hydrogène dans le **tableau 78**.

Tableau 76: Données Cristallographiques de M₁₅

Formule empirique	C ₂₁ H ₂₀ OP·C ₁₉ H ₁₅ N ₄ ·Cl ₄ Cu
Masse moléculaire	799,43
Température (K)	120(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensions	<i>a</i> = 12,0894(7) Å <i>b</i> = 15,1839(8) Å; β = 90,786(2)° <i>c</i> = 19,8015(11) Å
Volume (Å ³)	3634,5(3)
<i>Z</i>	4
Densité (calculée) (g/cm ³)	1,461
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,807
F(000)	1636
Taille du cristal	0,190 × 0,184 × 0,100
Intervalle de θ (°)	1,685 à 28,450
Intervalles <i>hkl</i>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 16; -20 ≤ <i>k</i> ≤ 19; -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Réflexions collectées	63695
Réflexions indépendantes	9108 [R(int) = 0,0387]
Facteur de reliabilité <i>R</i>	<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)] = 0,0416, <i>wR</i> (<i>F</i> ²) = 0,1078
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	2,200 et - 0,291

Tableau 77: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans M₁₅

Longueurs de liaison (Å)			
Cu1—Cl4	2,2327 (6)	C19—H19	0,9500
Cu1—Cl1	2,2368 (6)	C20—C21	1,389 (3)
Cu1—Cl2	2,2518 (6)	C20—H20	0,9500
Cu1—Cl3	2,2540 (5)	C21—H21	0,9500
P1—C16	1,792 (2)	N1—N2	1,310 (2)
P1—C10	1,794 (2)	N1—C22	1,342 (2)
P1—C4	1,797 (2)	N2—N3	1,336 (2)
P1—C1	1,7979 (19)	N2—C23	1,451 (2)
O1—C2	1,210 (3)	N3—N4	1,308 (2)
C1—C2	1,526 (3)	N3—C29	1,447 (3)
C1—H1A	0,9900	N4—C22	1,346 (3)
C1—H1B	0,9900	C22—C35	1,470 (3)
C2—C3	1,487 (3)	C23—C24	1,377 (3)
C3—H3A	0,9800	C23—C28	1,380 (3)
C3—H3B	0,9800	C24—C25	1,390 (3)
C3—H3C	0,9800	C24—H24	0,9500
C4—C5	1,385 (3)	C25—C26	1,375 (3)
C4—C9	1,393 (3)	C25—H25	0,9500
C5—C6	1,393 (3)	C26—C27	1,383 (3)
C5—H5	0,9500	C26—H26	0,9500
C6—C7	1,381 (3)	C27—C28	1,384 (3)
C6—H6	0,9500	C27—H27	0,9500
C7—C8	1,381 (3)	C28—H28	0,9500
C7—H7	0,9500	C29—C34	1,374 (3)
C8—C9	1,380 (3)	C29—C30	1,376 (3)
C8—H8	0,9500	C30—C31	1,385 (3)
C9—H9	0,9500	C30—H30	0,9500
C10—C11	1,385 (3)	C31—C32	1,382 (3)
C10—C15	1,391 (3)	C31—H31	0,9500
C11—C12	1,393 (4)	C32—C33	1,383 (4)

C11—H11	0,9500	C32—H32	0,9500
C12—C13	1,373 (4)	C33—C34	1,391 (3)
C12—H12	0,9500	C33—H33	0,9500
C13—C14	1,368 (4)	C34—H34	0,9500
C13—H13	0,9500	C35—C40	1,387 (3)
C14—C15	1,390 (3)	C35—C36	1,391 (3)
C14—H14	0,9500	C36—C37	1,388 (3)
C15—H15	0,9500	C36—H36	0,9500
C16—C21	1,387 (3)	C37—C38	1,382 (3)
C16—C17	1,396 (3)	C37—H37	0,9500
C17—C18	1,381 (3)	C38—C39	1,381 (3)
C17—H17	0,9500	C38—H38	0,9500
C18—C19	1,378 (4)	C39—C40	1,386 (3)
C18—H18	0,9500	C39—H39	0,9500
C19—C20	1,373 (4)	C40—H40	0,9500
Angles entre les atomes (°)			
Cl4—Cu1—Cl1	98,43 (2)	C20—C19—H19	119,6
Cl4—Cu1—Cl2	135,49 (2)	C18—C19—H19	119,6
Cl1—Cu1—Cl2	98,54 (2)	C19—C20—C21	120,4 (3)
Cl4—Cu1—Cl3	99,95 (2)	C19—C20—H20	119,8
Cl1—Cu1—Cl3	133,21 (2)	C21—C20—H20	119,8
Cl2—Cu1—Cl3	97,67 (2)	C16—C21—C20	119,0 (2)
C16—P1—C10	105,55 (10)	C16—C21—H21	120,5
C16—P1—C4	113,08 (9)	C20—C21—H21	120,5
C10—P1—C4	110,33 (10)	N2—N1—C22	103,71 (16)
C16—P1—C1	113,36 (10)	N1—N2—N3	109,96 (15)
C10—P1—C1	107,31 (9)	N1—N2—C23	123,66 (16)
C4—P1—C1	107,07 (9)	N3—N2—C23	126,28 (16)
C2—C1—P1	113,02 (14)	N4—N3—N2	110,24 (15)
C2—C1—H1A	109,0	N4—N3—C29	124,84 (16)
P1—C1—H1A	109,0	N2—N3—C29	124,86 (16)
C2—C1—H1B	109,0	N3—N4—C22	103,49 (15)

P1—C1—H1B	109,0	N1—C22—N4	112,61 (17)
H1A—C1—H1B	107,8	N1—C22—C35	123,14 (18)
O1—C2—C3	123,83 (19)	N4—C22—C35	124,23 (17)
O1—C2—C1	119,95 (18)	C24—C23—C28	123,34 (19)
C3—C2—C1	116,22 (17)	C24—C23—N2	118,41 (18)
C2—C3—H3A	109,5	C28—C23—N2	117,98 (18)
C2—C3—H3B	109,5	C23—C24—C25	117,7 (2)
H3A—C3—H3B	109,5	C23—C24—H24	121,1
C2—C3—H3C	109,5	C25—C24—H24	121,1
H3A—C3—H3C	109,5	C26—C25—C24	120,5 (2)
H3B—C3—H3C	109,5	C26—C25—H25	119,8
C5—C4—C9	120,24 (19)	C24—C25—H25	119,8
C5—C4—P1	122,00 (16)	C25—C26—C27	120,3 (2)
C9—C4—P1	117,72 (15)	C25—C26—H26	119,9
C4—C5—C6	119,8 (2)	C27—C26—H26	119,9
C4—C5—H5	120,1	C26—C27—C28	120,7 (2)
C6—C5—H5	120,1	C26—C27—H27	119,6
C7—C6—C5	119,8 (2)	C28—C27—H27	119,6
C7—C6—H6	120,1	C23—C28—C27	117,5 (2)
C5—C6—H6	120,1	C23—C28—H28	121,3
C6—C7—C8	120,1 (2)	C27—C28—H28	121,3
C6—C7—H7	120,0	C34—C29—C30	123,7 (2)
C8—C7—H7	120,0	C34—C29—N3	118,08 (18)
C9—C8—C7	120,7 (2)	C30—C29—N3	118,17 (18)
C9—C8—H8	119,6	C29—C30—C31	117,7 (2)
C7—C8—H8	119,6	C29—C30—H30	121,1
C8—C9—C4	119,3 (2)	C31—C30—H30	121,1
C8—C9—H9	120,3	C32—C31—C30	120,2 (2)
C4—C9—H9	120,3	C32—C31—H31	119,9
C11—C10—C15	120,4 (2)	C30—C31—H31	119,9
C11—C10—P1	121,84 (17)	C31—C32—C33	120,7 (2)
C15—C10—P1	117,74 (16)	C31—C32—H32	119,7

C10—C11—C12	118,7 (3)	C33—C32—H32	119,7
C10—C11—H11	120,7	C32—C33—C34	120,0 (2)
C12—C11—H11	120,7	C32—C33—H33	120,0
C13—C12—C11	121,1 (3)	C34—C33—H33	120,0
C13—C12—H12	119,5	C29—C34—C33	117,6 (2)
C11—C12—H12	119,5	C29—C34—H34	121,2
C14—C13—C12	120,0 (2)	C33—C34—H34	121,2
C14—C13—H13	120,0	C40—C35—C36	120,41 (19)
C12—C13—H13	120,0	C40—C35—C22	119,82 (18)
C13—C14—C15	120,4 (3)	C36—C35—C22	119,77 (18)
C13—C14—H14	119,8	C37—C36—C35	119,6 (2)
C15—C14—H14	119,8	C37—C36—H36	120,2
C14—C15—C10	119,4 (2)	C35—C36—H36	120,2
C14—C15—H15	120,3	C38—C37—C36	119,8 (2)
C10—C15—H15	120,3	C38—C37—H37	120,1
C21—C16—C17	120,2 (2)	C36—C37—H37	120,1
C21—C16—P1	122,23 (17)	C39—C38—C37	120,4 (2)
C17—C16—P1	117,39 (17)	C39—C38—H38	119,8
C18—C17—C16	119,9 (2)	C37—C38—H38	119,8
C18—C17—H17	120,1	C38—C39—C40	120,3 (2)
C16—C17—H17	120,1	C38—C39—H39	119,9
C19—C18—C17	119,6 (3)	C40—C39—H39	119,9
C19—C18—H18	120,2	C39—C40—C35	119,39 (19)
C17—C18—H18	120,2	C39—C40—H40	120,3
C20—C19—C18	120,8 (2)	C35—C40—H40	120,3
Angles de torsion			
C16—P1—C1—C2	-73,90 (17)	C22—N1—N2—C23	176,44 (17)
C10—P1—C1—C2	169,96 (14)	N1—N2—N3—N4	0,2 (2)
C4—P1—C1—C2	51,51 (17)	C23—N2—N3—N4	-176,19 (17)
P1—C1—C2—O1	25,5 (3)	N1—N2—N3—C29	-177,26 (16)
P1—C1—C2—C3	-155,48 (15)	C23—N2—N3—C29	6,4 (3)
C16—P1—C4—C5	-4,8 (2)	N2—N3—N4—C22	-0,21 (19)

C10—P1—C4—C5	113,14 (18)	C29—N3—N4—C22	177,20 (17)
C1—P1—C4—C5	-130,39 (17)	N2—N1—C22—N4	-0,1 (2)
C16—P1—C4—C9	173,01 (17)	N2—N1—C22—C35	178,44 (17)
C10—P1—C4—C9	-69,04 (19)	N3—N4—C22—N1	0,2 (2)
C1—P1—C4—C9	47,43 (19)	N3—N4—C22—C35	-178,33 (17)
C9—C4—C5—C6	1,1 (3)	N1—N2—C23—C24	-97,3 (2)
P1—C4—C5—C6	178,89 (16)	N3—N2—C23—C24	78,6 (3)
C4—C5—C6—C7	-0,6 (3)	N1—N2—C23—C28	77,0 (2)
C5—C6—C7—C8	0,1 (4)	N3—N2—C23—C28	-107,2 (2)
C6—C7—C8—C9	-0,1 (4)	C28—C23—C24—C25	-1,2 (3)
C7—C8—C9—C4	0,6 (4)	N2—C23—C24—C25	172,68 (18)
C5—C4—C9—C8	-1,1 (3)	C23—C24—C25—C26	0,6 (3)
P1—C4—C9—C8	-178,98 (18)	C24—C25—C26—C27	0,2 (3)
C16—P1—C10—C11	130,83 (19)	C25—C26—C27—C28	-0,4 (4)
C4—P1—C10—C11	8,3 (2)	C24—C23—C28—C27	1,0 (3)
C1—P1—C10—C11	-108,0 (2)	N2—C23—C28—C27	-172,92 (19)
C16—P1—C10—C15	-50,06 (19)	C26—C27—C28—C23	-0,2 (4)
C4—P1—C10—C15	-172,54 (17)	N4—N3—C29—C34	-90,4 (2)
C1—P1—C10—C15	71,13 (19)	N2—N3—C29—C34	86,6 (2)
C15—C10—C11—C12	0,7 (4)	N4—N3—C29—C30	87,2 (2)
P1—C10—C11—C12	179,8 (2)	N2—N3—C29—C30	-95,8 (2)
C10—C11—C12—C13	-0,5 (4)	C34—C29—C30—C31	0,2 (3)
C11—C12—C13—C14	-0,4 (5)	N3—C29—C30—C31	-177,20 (19)
C12—C13—C14—C15	1,1 (4)	C29—C30—C31—C32	0,5 (4)
C13—C14—C15—C10	-1,0 (4)	C30—C31—C32—C33	-0,6 (4)
C11—C10—C15—C14	0,0 (3)	C31—C32—C33—C34	0,1 (4)
P1—C10—C15—C14	-179,11 (18)	C30—C29—C34—C33	-0,8 (4)
C10—P1—C16—C21	121,13 (19)	N3—C29—C34—C33	176,7 (2)
C4—P1—C16—C21	-118,17 (18)	C32—C33—C34—C29	0,6 (4)
C1—P1—C16—C21	4,0 (2)	N1—C22—C35—C40	6,5 (3)
C10—P1—C16—C17	-54,18 (19)	N4—C22—C35—C40	-175,14 (18)
C4—P1—C16—C17	66,53 (19)	N1—C22—C35—C36	-173,36 (19)

C1—P1—C16—C17	-171,35 (16)	N4—C22—C35—C36	5,0 (3)
C21—C16—C17—C18	1,1 (3)	C40—C35—C36—C37	-1,3 (3)
P1—C16—C17—C18	176,46 (18)	C22—C35—C36—C37	178,6 (2)
C16—C17—C18—C19	-1,5 (4)	C35—C36—C37—C38	-0,3 (4)
C17—C18—C19—C20	0,9 (4)	C36—C37—C38—C39	1,7 (4)
C18—C19—C20—C21	0,1 (4)	C37—C38—C39—C40	-1,6 (4)
C17—C16—C21—C20	-0,1 (3)	C38—C39—C40—C35	0,0 (3)
P1—C16—C21—C20	-175,23 (19)	C36—C35—C40—C39	1,4 (3)
C19—C20—C21—C16	-0,5 (4)	C22—C35—C40—C39	-178,46 (19)
C22—N1—N2—N3	-0,02 (19)		

Tableau 78: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans M₁₅

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C1—H1A...Cl2 ⁱ	0,99	2,54	3,363 (2)	141
C1—H1B...Cl2 ⁱⁱ	0,99	2,69	3,662 (2)	168
C3—H3B...Cl3 ⁱⁱ	0,98	2,74	3,714 (2)	172
C3—H3C...Cl2 ⁱ	0,98	2,90	3,630 (2)	132
C9—H9...Cl2 ⁱⁱ	0,95	2,97	3,917 (2)	172
C21—H21...O1	0,95	2,63	3,147 (3)	115
C24—H24...Cl3 ⁱⁱ	0,95	2,99	3,783 (2)	142
C28—H28...Cl1	0,95	2,72	3,605 (2)	156
C30—H30...Cl3 ⁱⁱ	0,95	2,87	3,683 (2)	144
C30—H30...Cl4 ⁱⁱ	0,95	2,85	3,630 (2)	140

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (ii) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$.

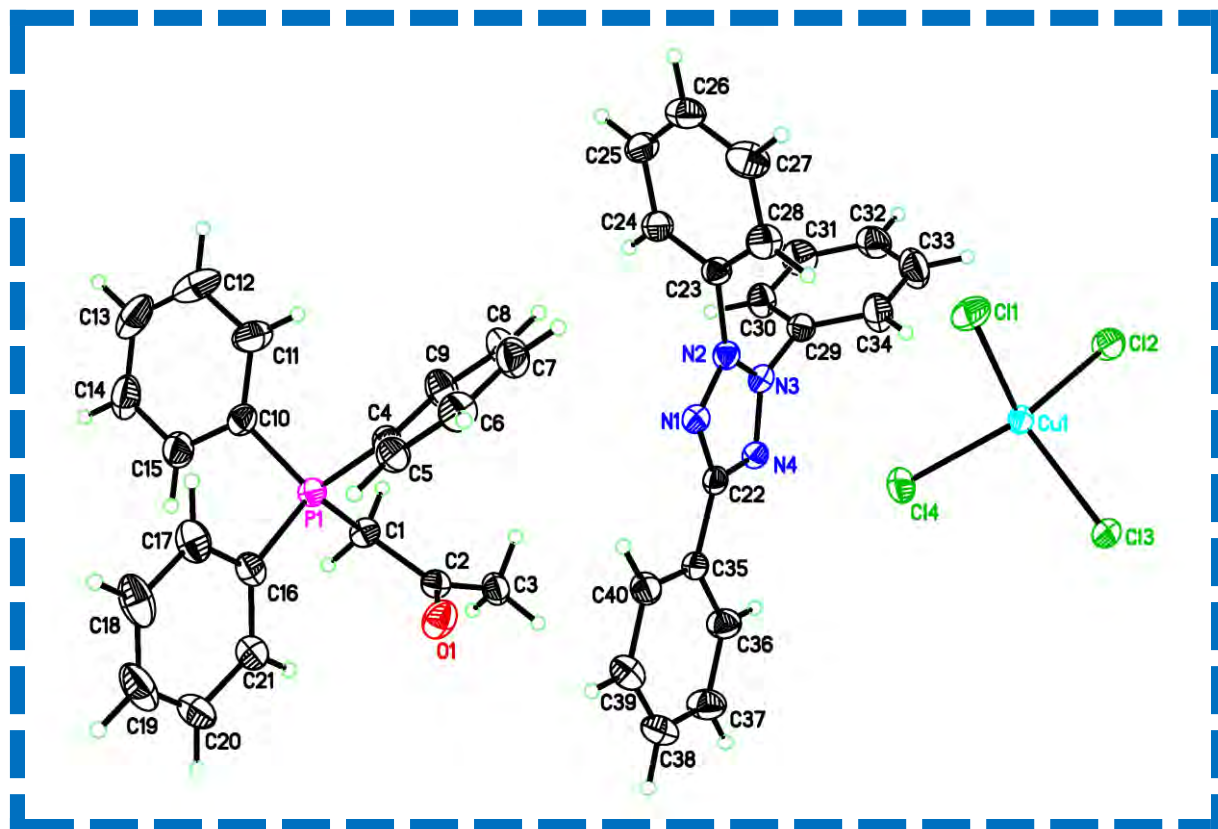


Figure 76a. Unité asymétrique de M_{15}

Le composé a été obtenu en mélangeant $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le chlorure d'acétyltriphenylphosphonium et le Chlorure de 2,3,5-triphenyltétrazolium dans l'acétonitrile dans le rapport 1/1/1. Le mélange orange-jaune limpide a été agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Le complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$.

Le composé est constitué d'un anion CuCl_4^{2-} , dans une géométrie tétraédrique légèrement déformé, un cation acétyltriphenylphosphonium et un cation 2,3,5-triphenyltétrazolium interagissant principalement par l'intermédiaire de forces électrostatiques mais aussi par de faibles liaisons hydrogène de type C-H...Cl et C-H...O. L'atome de phosphore du cation acétyltriphenylphosphonium est dans un environnement tétraédrique, confirmant ainsi, comparé aux études déjà réalisées sur ce cation ou sur des cations apparentés [82, 220-222], que la nature du groupe alkyle auquel est lié le groupement triphenylphosphonium n'a pas d'influence sur les paramètres géométriques de ce cation. Les valeurs des angles de torsion dans le cation 2,3,5-triphenyltétrazolium ainsi que les distances N-N et N-C montrent que le noyau tétrazolium est plan et présente une délocalisation. Les liaisons hydrogène C-H...Cl et C-H...O impliquant les groupes méthyle et phényles des deux cations présents dans le

composé renforcent la compacité du composé. La structure globale du complexe est représentée sur la **figure 76b**.

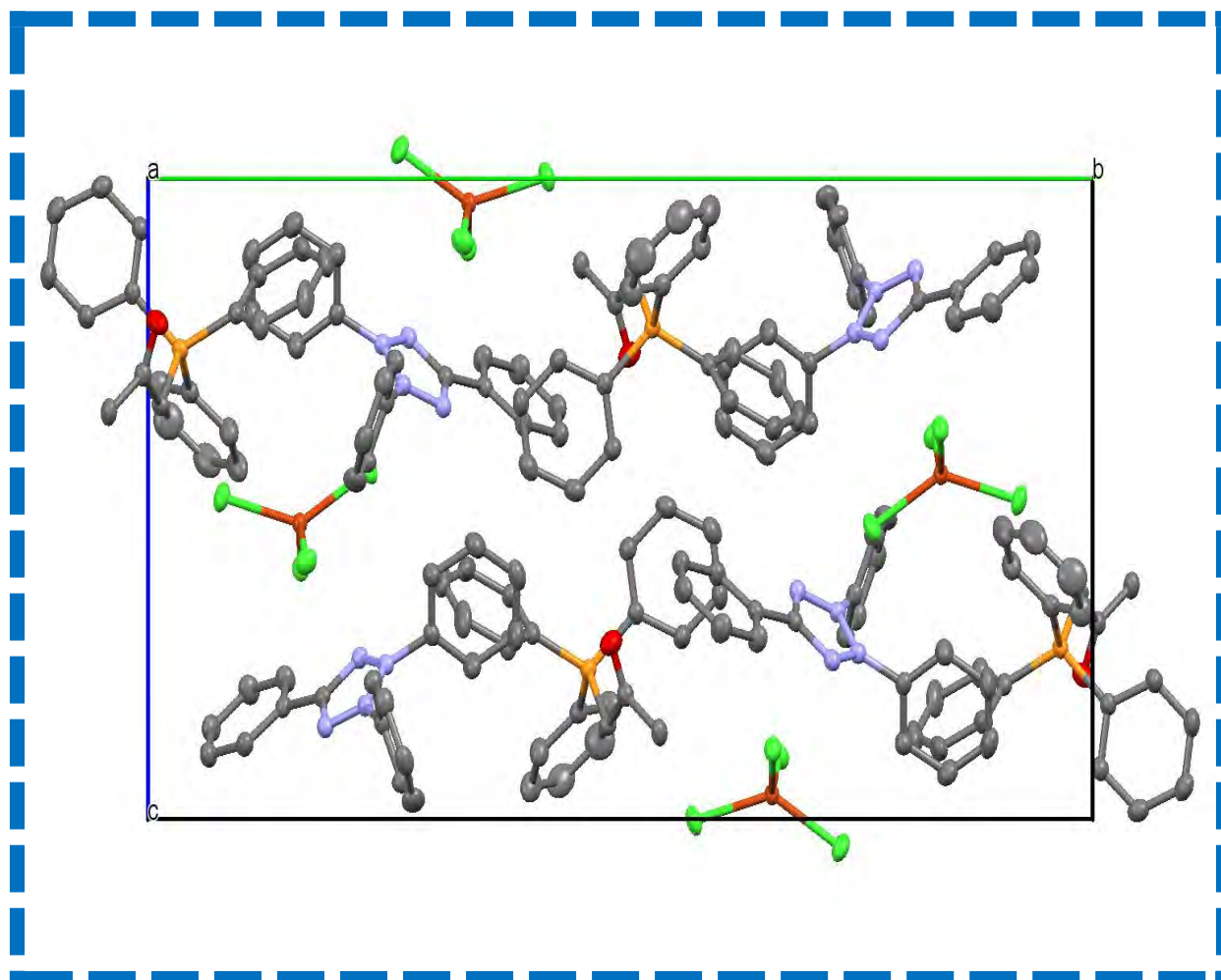


Figure 69b. Maille élémentaire de M_{15} vue suivant l'axe a: les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

✓ **Etude cristallographique du composé M_{16} : $[(CH_3)_4N]_8.2Cu_4OCl_{10}$**

Un cristal de dimensions $0,1 \times 0,07 \times 0,07$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 77a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 79**, les paramètres de déplacement des atomes dans le **tableau 80** et les longueurs de liaison et les angles entre les atomes dans le **tableau 81**.

Tableau 79: Données Cristallographiques de M_{16}

Formule empirique	$2(\text{Cl}_{10}\text{Cu}_4\text{O}) \cdot 8(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})$
Masse moléculaire	1842,48
Température (K)	110
Longueur d'onde (Å)	1,34139
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	$P\bar{4}3n$
Dimensions	$a = 19,2377 (4) \text{ Å}$
Volume (Å ³)	7119,7 (4)
Z	4
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,719
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	17,36
F(000)	3728
Taille du cristal	0,1 × 0,07 × 0,07 mm
Intervalle de Θ (°)	4,0 à 50,2
Intervalles hkl	$-21 \leq h \leq 21; -22 \leq k \leq 21; -21 \leq l \leq 21$
Réflexions collectées	48001
Réflexions indépendantes	1831 [$R(\text{int}) = 0,049$]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,030, wR(F^2) = 0,071$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,46 et - 0,20

Tableau 80: Paramètres de Déplacement Atomique ($\text{\AA}^2$) dans M_{16}

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu01	0,0205 (4)	0,0184 (4)	0,0200 (4)	0,0050 (3)	0,0008 (3)	0,0030 (3)
Cl03	0,0270 (10)	0,0142 (8)	0,0311 (10)	0,000	0,0080 (8)	0,000
Cl04	0,0256 (7)	0,0279 (7)	0,0154 (6)	0,0070 (5)	0,0008 (5)	0,0007 (5)
Cl05	0,0363 (8)	0,0410 (8)	0,0359 (8)	0,0173 (7)	-0,0006 (7)	0,0119 (7)
Cl06	0,0396 (7)	0,0396 (7)	0,0396 (7)	0,0101 (6)	-0,0101 (6)	0,0101 (6)
Cl07	0,090 (2)	0,104 (2)	0,0160 (11)	0,0625 (18)	0,000	0,000
O08	0,017 (3)	0,017 (3)	0,017 (3)	0,000	0,000	0,000
O00B	0,017 (2)	0,012 (3)	0,017 (2)	0,000	0,000	0,000
Cu1	0,0216 (3)	0,0216 (3)	0,0216 (3)	0,0031 (3)	-0,0031 (3)	0,0031 (3)
N0AA	0,022 (2)	0,040 (3)	0,027 (3)	-0,008 (2)	0,002 (2)	0,011 (2)
C2AA	0,024 (3)	0,042 (4)	0,031 (3)	-0,001 (3)	0,001 (2)	0,010 (3)
C4	0,048 (4)	0,040 (3)	0,035 (3)	-0,016 (3)	0,018 (3)	0,000 (3)
C0AA	0,024 (3)	0,105 (6)	0,048 (4)	0,002 (4)	-0,002 (3)	0,033 (4)
C1AA	0,071 (5)	0,036 (4)	0,055 (4)	-0,019 (4)	-0,017 (4)	0,010 (3)
N1	0,032 (2)	0,032 (2)	0,032 (2)	-0,002 (2)	0,002 (2)	0,002 (2)
C3	0,238 (18)	0,238 (18)	0,238 (18)	-0,095 (12)	0,095 (12)	0,095 (12)
C6	0,092 (9)	0,29 (2)	0,197 (16)	0,028 (12)	-0,095 (10)	0,020 (17)

Tableau 81: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans M₁₆

<i>Longueurs de liaison (Å)</i>			
Cu01—Cl03	2,3849 (14)	C2AA—H2AA	0,9600
Cu01—Cl04 ⁱ	2,4265 (14)	C2AA—H2AB	0,9600
Cu01—Cl04	2,3824 (14)	C2AA—H2AC	0,9600
Cu01—Cl05	2,2597 (15)	C4—H4A	0,9600
Cu01—O00B	1,9308 (7)	C4—H4B	0,9600
Cl03—Cu01 ⁱⁱ	2,3849 (14)	C4—H4C	0,9600
Cl04—Cu01 ⁱⁱⁱ	2,4265 (14)	C0AA—H0AA	0,9600
Cl06—Cu1	2,245 (3)	C0AA—H0AB	0,9600
Cl07—Cu1	2,4016 (16)	C0AA—H0AC	0,9600
Cl07—Cu1 ^{iv}	2,4016 (16)	C1AA—H1AA	0,9600
O08—Cu1 ^v	1,9331 (12)	C1AA—H1AB	0,9600
O08—Cu1 ^{vi}	1,9331 (12)	C1AA—H1AC	0,9600
O08—Cu1 ^{iv}	1,9331 (12)	N1—C3	1,47 (2)
O08—Cu1	1,9329 (12)	N1—C6	1,397 (10)
O00B—Cu01 ⁱⁱ	1,9308 (7)	N1—C6 ^{viii}	1,397 (10)
O00B—Cu01 ⁱ	1,9308 (7)	N1—C6 ^{ix}	1,397 (10)
O00B—Cu01 ⁱⁱⁱ	1,9308 (7)	C3—H3C	0,9600
Cu1—Cl07 ^{vii}	2,4016 (16)	C3—H3B	0,9600
Cu1—Cl07 ^{viii}	2,4016 (16)	C3—H3A	0,9600
N0AA—C2AA	1,496 (7)	C6—H6A	0,9600
N0AA—C4	1,495 (7)	C6—H6B	0,9600
N0AA—C0AA	1,487 (8)	C6—H6C	0,9600
N0AA—C1AA	1,506 (8)		

<i>Angles entre les atomes (°)</i>			
Cl03—Cu01—Cl04 ⁱ	120,40 (4)	N0AA—C2AA—H2AB	109,5
Cl04—Cu01—Cl03	117,63 (4)	N0AA—C2AA—H2AC	109,5
Cl04—Cu01—Cl04 ⁱ	118,88 (3)	H2AA—C2AA—H2AB	109,5
Cl05—Cu01—Cl03	97,37 (6)	H2AA—C2AA—H2AC	109,5
Cl05—Cu01—Cl04	95,07 (6)	H2AB—C2AA—H2AC	109,5
Cl05—Cu01—Cl04 ⁱ	95,11 (6)	N0AA—C4—H4A	109,5
O00B—Cu01—Cl03	84,07 (4)	N0AA—C4—H4B	109,5
O00B—Cu01—Cl04	84,80 (4)	N0AA—C4—H4C	109,5
O00B—Cu01—Cl04 ⁱ	83,59 (4)	H4A—C4—H4B	109,5
O00B—Cu01—Cl05	178,42 (6)	H4A—C4—H4C	109,5
Cu01—Cl03—Cu01 ⁱⁱ	82,62 (6)	H4B—C4—H4C	109,5
Cu01—Cl04—Cu01 ⁱⁱⁱ	82,00 (5)	N0AA—C0AA—H0AA	109,5
Cu1—Cl07—Cu1 ^{iv}	82,17 (9)	N0AA—C0AA—H0AB	109,5
Cu1—O08—Cu1 ^{vi}	109,5	N0AA—C0AA—H0AC	109,5
Cu1 ^v —O08—Cu1 ^{iv}	109,5	H0AA—C0AA—H0AB	109,5
Cu1—O08—Cu1 ^v	109,5	H0AA—C0AA—H0AC	109,5
Cu1 ^{iv} —O08—Cu1 ^{vi}	109,5	H0AB—C0AA—H0AC	109,5
Cu1—O08—Cu1 ^{iv}	109,5	N0AA—C1AA—H1AA	109,5
Cu1 ^v —O08—Cu1 ^{vi}	109,5	N0AA—C1AA—H1AB	109,5
Cu01—O00B—Cu01 ⁱⁱ	109,25 (4)	N0AA—C1AA—H1AC	109,5
Cu01 ⁱⁱⁱ —O00B—Cu01 ⁱ	109,25 (4)	H1AA—C1AA—H1AB	109,5
Cu01 ⁱⁱ —O00B—Cu01 ⁱ	109,58 (2)	H1AA—C1AA—H1AC	109,5
Cu01 ⁱⁱ —O00B—Cu01 ⁱⁱⁱ	109,58 (2)	H1AB—C1AA—H1AC	109,5
Cu01—O00B—Cu01 ⁱ	109,58 (2)	C6 ^{viii} —N1—C3	107,6 (8)

Cu01—O00B—Cu01 ⁱⁱⁱ	109,58 (2)	C6 ^{ix} —N1—C3	107,6 (8)
Cl06—Cu1—Cl07 ^{viii}	95,82 (4)	C6—N1—C3	107,6 (8)
Cl06—Cu1—Cl07 ^{vii}	95,82 (4)	C6 ^{viii} —N1—C6 ^{ix}	111,3 (8)
Cl06—Cu1—Cl07	95,82 (4)	C6 ^{viii} —N1—C6	111,3 (8)
Cl07 ^{viii} —Cu1—Cl07 ^{vii}	118,985 (15)	C6 ^{ix} —N1—C6	111,3 (8)
Cl07 ^{viii} —Cu1—Cl07	118,985 (16)	N1—C3—H3C	109,5
Cl07 ^{vii} —Cu1—Cl07	118,985 (16)	N1—C3—H3B	109,5
O08—Cu1—Cl06	180,00 (10)	N1—C3—H3A	109,5
O08—Cu1—Cl07 ^{viii}	84,18 (4)	H3C—C3—H3B	109,5
O08—Cu1—Cl07	84,18 (4)	H3C—C3—H3A	109,5
O08—Cu1—Cl07 ^{vii}	84,18 (4)	H3B—C3—H3A	109,5
C2AA—N0AA—C1AA	110,7 (5)	N1—C6—H6A	109,5
C4—N0AA—C2AA	108,5 (4)	N1—C6—H6B	109,5
C4—N0AA—C1AA	107,5 (5)	N1—C6—H6C	109,5
C0AA—N0AA—C2AA	109,9 (5)	H6A—C6—H6B	109,5
C0AA—N0AA—C4	109,5 (5)	H6A—C6—H6C	109,5
C0AA—N0AA—C1AA	110,6 (5)	H6B—C6—H6C	109,5
N0AA—C2AA—H2AA	109,5		

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $z+1/2, -y+1/2, -x+1/2$; (ii) $-x+1, y, -z$; (iii) $-z+1/2, -y+1/2, x-1/2$; (iv) $-x+1, -y+1, z$; (v) $-x+1, y, -z-1$; (vi) $x, -y+1, -z-1$; (vii) $z+1, x, y-1$; (viii) $y, -z, -x$; (ix) $-z, x, -y$.

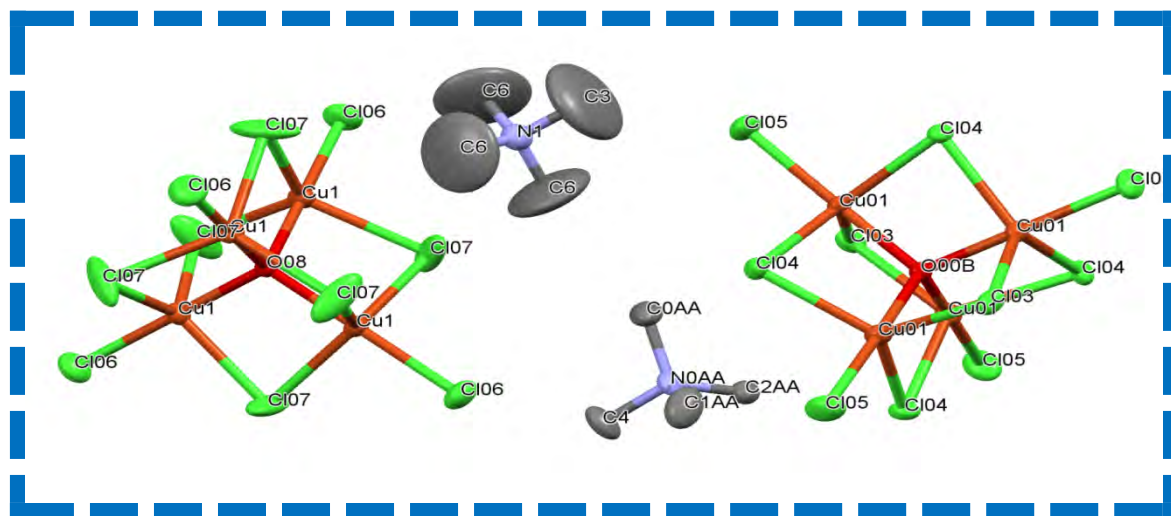


Figure 77a. Unité asymétrique de M_{16} : six cations ainsi que les atomes d'hydrogène sont omis pour des raisons de clarté.

Le composé a été obtenu en mélangeant $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MeNH_3Cl et Me_4NCl en milieu aqueux dans le rapport 1/1/1. Le mélange bleu limpide a été chauffé puis agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux jaunes clairs et rouges ont été recueillis quelques semaines après; les cristaux rouges constituent le composé $(\text{TMN})_8 \cdot 2\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$. Le complexe cristallise dans un système cubique de groupe d'espace P^{-43n} .

Le composé est constitué de deux anions tétranucléaires indépendants et de huit cations traméthylammonium, deux des cations étant très anisotropiques. L'anion-complexe polynucléaire contient un oxyde O^{2-} central lié à quatre cations métalliques Cu(II) se trouvant aux sommets d'un tétraèdre. Six atomes de chlore pontants, reliant deux à deux les atomes de cuivre, maintiennent les quatre centres métalliques en un bloc. Les quatre atomes de chlore restant sont liés aux centres métalliques entraînant ainsi, autour du cuivre, un environnement bipyramidal trigonal. Bertrand et Kelley [239] ont reporté le même cristal. Dans leur étude, ils ont trouvé une équivalence virtuelle des deux anions complexes ainsi que des huit cations. Une différence énorme existe dans celui-ci. En effet, les deux anions complexes s'avèrent ici très différents:

- ✓ Le premier contient des ponts chlore parfaitement symétriques (toutes les distances Cu-Cl sont égales à 2,4016 (16) Å),
- ✓ Le second contient deux types de ponts chlore; des ponts symétriques (Cu-Cl = 2,3849 (14) Å) et des ponts asymétriques (Cu—Cl = 2,3824 (14)/ 2,4265 (14) Å le chlore étant plus proche d'un des deux Cu qu'il relie).

Aussi faut-il ajouter que ce présent complexe révèle, contrairement à celle obtenue par Bertrand et Kelley, deux types de cations tétraméthylammonium tous dans un environnement tétraédrique mais nettement différents du point de vu de leurs paramètres géométriques et leurs paramètres atomiques de déplacement. Le premier type de cations est isotropique avec des distances C-N [1,487 (8)-1,506 (8)Å] plus longues que celles du deuxième type [1,397 (10)-1,47 (2)Å] qui s'avère anisotropique. Les cations et les anions complexes interagissent par le biais de forces électrostatiques conduisant à une structure globale ionique dont la maille élémentaire vue suivant l'axe b est représentée sur la **figure 77b**.

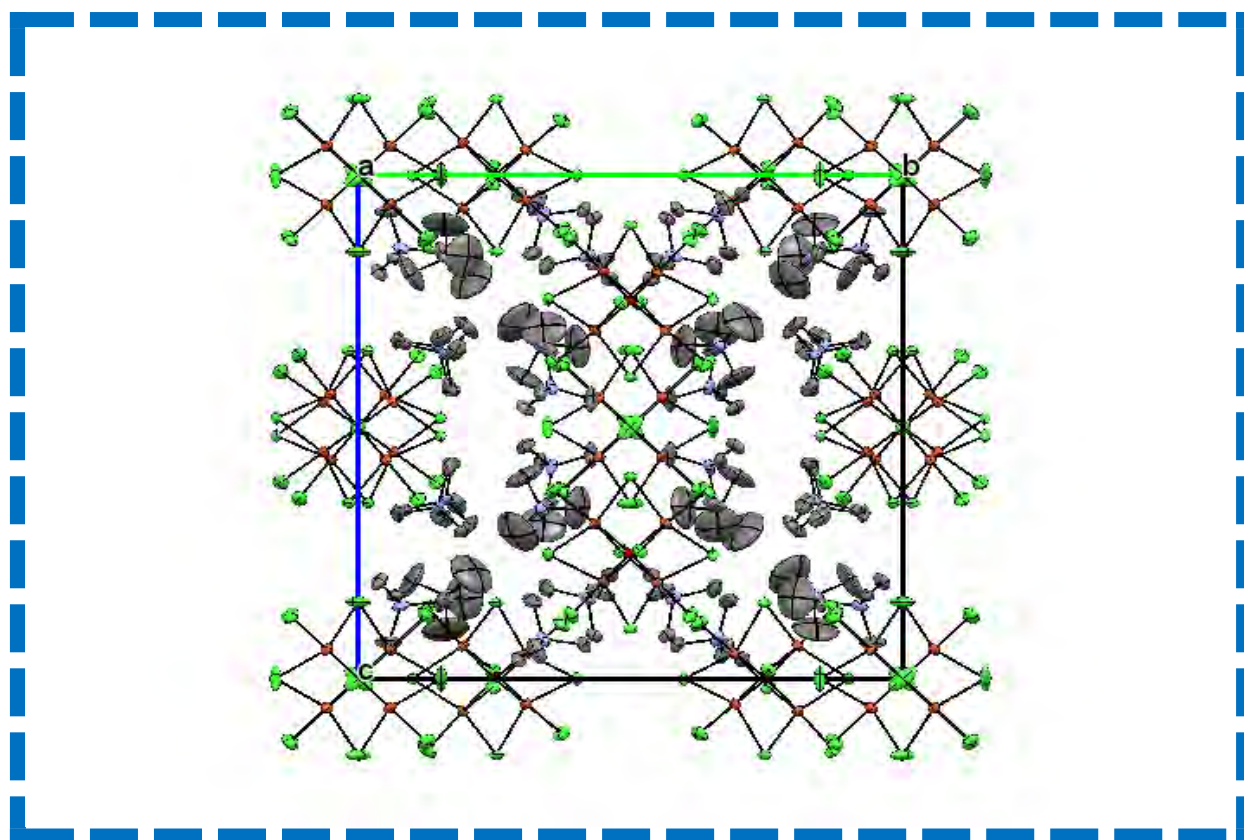


Figure 77b. Maille élémentaire de M_{16} vue suivant l'axe a, b ou c: les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

✓ **Etude cristallographique du composé M_{17} : $(MEIH)_3Sb(C_2O_4)_3$**

Un cristal de dimensions $0,240 \times 0,120 \times 0,075$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique avec le désordre est reportée sur la **figure 78a** et celle sans le désordre sur la **figure 71b**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 82**, les paramètres de déplacement des atomes dans le **tableau 83**, les longueurs de liaison et les angles entre les atomes dans le **tableau 84** et les longueurs et angles des liaisons hydrogène dans le **tableau 85**.

Tableau 82: Données Cristallographiques de M_{17}

Formule empirique	$Sb(C_2O_4)_3 \cdot 3(C_4H_7N_2)$
Masse moléculaire	635,16
Température (K)	120(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Dimensions	$a = 13,3944(6)$ Å $b = 11,3554(5)$ Å; $\beta = 107,2060(10)^\circ$ $c = 16,3314(7)$ Å
Volume (Å ³)	2372,82(18)
Z	4
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,778
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,239
F(000)	1272
Taille du cristal	$0,240 \times 0,120 \times 0,075$ mm
Intervalle 2θ (°)	2,2 à 28,3
Intervalles hkl	$-17 \leq h \leq 17$; $-14 \leq k \leq 15$; $-21 \leq l \leq 21$
Réflexions collectées	45897
Réflexions indépendantes	5921 [R(int) = 0,0259]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0264$, $wR(F^2) = 0,0659$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	1,60 et - 0,56

Tableau 83: Paramètres de Déplacement Atomique ($\text{\AA}^2$) dans M_{17}

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sb1	0,01472 (7)	0,01714 (8)	0,01933 (8)	0,00047 (5)	0,00182 (5)	0,00199 (5)
O1	0,0202 (7)	0,0192 (7)	0,0215 (7)	0,0006 (6)	0,0006 (6)	0,0012 (6)
O2	0,0224 (8)	0,0236 (7)	0,0249 (8)	0,0005 (6)	-0,0029 (6)	0,0034 (6)
O3	0,0209 (7)	0,0185 (7)	0,0281 (8)	-0,0004 (6)	-0,0033 (6)	0,0020 (6)
O4	0,0213 (7)	0,0203 (7)	0,0264 (8)	-0,0015 (6)	-0,0002 (6)	-0,0014 (6)
O5	0,0182 (7)	0,0189 (7)	0,0270 (7)	0,0000 (6)	0,0006 (6)	0,0032 (6)
O6	0,0196 (7)	0,0286 (8)	0,0383 (9)	0,0058 (6)	0,0003 (7)	0,0034 (7)
O7	0,0177 (7)	0,0212 (7)	0,0215 (7)	0,0021 (5)	0,0039 (6)	0,0028 (5)
O8	0,0218 (8)	0,0503 (11)	0,0525 (12)	0,0045 (8)	0,0156 (8)	0,0166 (9)
O9	0,0238 (8)	0,0192 (7)	0,0259 (8)	0,0027 (6)	-0,0049 (6)	-0,0001 (6)
O10	0,0366 (11)	0,0282 (9)	0,0708 (15)	-0,0059 (8)	-0,0298 (10)	0,0064 (9)
O11	0,0178 (7)	0,0216 (7)	0,0236 (7)	0,0031 (6)	-0,0004 (6)	0,0018 (6)
O12	0,0535 (12)	0,0171 (8)	0,0420 (10)	0,0043 (8)	-0,0131 (9)	-0,0048 (7)
C1	0,0153 (9)	0,0208 (9)	0,0198 (9)	0,0003 (7)	0,0046 (7)	0,0005 (7)
C2	0,0148 (9)	0,0222 (10)	0,0225 (9)	-0,0003 (7)	0,0032 (7)	-0,0004 (8)
C3	0,0181 (9)	0,0186 (9)	0,0245 (10)	-0,0008 (8)	-0,0013 (8)	-0,0023 (8)
C4	0,0193 (10)	0,0247 (10)	0,0259 (10)	0,0004 (8)	0,0023 (8)	0,0003 (8)
C5	0,0220 (10)	0,0196 (10)	0,0320 (11)	0,0031 (8)	-0,0044 (9)	-0,0001 (9)
C6	0,0229 (10)	0,0204 (10)	0,0250 (10)	0,0043 (8)	-0,0002 (8)	-0,0011 (8)
N1	0,0329 (11)	0,0229 (10)	0,0289 (10)	0,0117 (8)	0,0103 (8)	0,0079 (8)
N2	0,0345 (11)	0,0277 (10)	0,0304 (10)	0,0133 (8)	0,0145 (9)	0,0111 (8)
C7	0,0298 (12)	0,0316 (12)	0,0299 (11)	0,0099 (9)	0,0090 (10)	0,0072 (9)
C8	0,0360 (13)	0,0290 (11)	0,0262 (11)	0,0100 (10)	0,0122 (10)	0,0061 (9)

C9	0,0373 (13)	0,0287 (11)	0,0285 (11)	0,0065 (10)	0,0142 (10)	0,0052 (9)
C10	0,0419 (16)	0,0295 (13)	0,0597 (19)	0,0110 (11)	-0,0039 (13)	0,0031 (13)
N3	0,0183 (9)	0,0272 (9)	0,0234 (9)	-0,0009 (7)	0,0028 (7)	0,0006 (7)
N4	0,0162 (9)	0,0379 (11)	0,0356 (11)	-0,0047 (8)	-0,0001 (8)	0,0045 (9)
C11	0,0184 (10)	0,0281 (11)	0,0351 (12)	-0,0015 (9)	0,0053 (9)	0,0059 (9)
C12	0,0240 (11)	0,0272 (11)	0,0324 (12)	0,0019 (9)	0,0058 (9)	-0,0030 (9)
C13	0,0262 (12)	0,0305 (12)	0,0355 (12)	-0,0052 (9)	0,0064 (10)	-0,0064 (10)
C14	0,0320 (14)	0,0300 (14)	0,079 (2)	0,0024 (11)	0,0050 (14)	0,0094 (14)
N5	0,021 (2)	0,034 (3)	0,036 (2)	0,004 (2)	0,0015 (19)	0,016 (2)
N6	0,025 (2)	0,026 (2)	0,028 (2)	0,0067 (19)	0,0020 (19)	0,0025 (17)
C15	0,023 (2)	0,023 (2)	0,024 (2)	0,005 (2)	0,0040 (18)	0,0016 (19)
C16	0,019 (2)	0,036 (3)	0,054 (3)	0,001 (2)	0,005 (2)	0,015 (3)
C17	0,031 (2)	0,030 (2)	0,041 (3)	0,003 (2)	0,013 (2)	0,010 (2)
C18	0,022 (3)	0,025 (3)	0,031 (3)	0,002 (2)	0,001 (2)	0,000 (2)
N5A	0,039 (3)	0,037 (3)	0,028 (2)	0,018 (3)	0,000 (2)	0,004 (2)
N6A	0,027 (3)	0,033 (3)	0,032 (2)	0,013 (2)	-0,001 (2)	0,006 (2)
C15A	0,037 (3)	0,031 (3)	0,020 (2)	0,013 (2)	0,006 (2)	0,001 (2)
C16A	0,032 (3)	0,047 (3)	0,037 (3)	0,011 (3)	-0,002 (2)	0,003 (3)
C17A	0,034 (3)	0,036 (3)	0,043 (3)	0,006 (3)	-0,007 (3)	0,007 (3)
C18A	0,042 (3)	0,032 (3)	0,035 (3)	0,000 (2)	0,003 (2)	0,004 (2)

Tableau 84: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans M₁₇

Longueurs de liaison (Å)			
Sb1—O7	2,0346 (15)	N4—C11	1,322 (3)
Sb1—O1	2,2229 (14)	N4—C13	1,371 (3)
Sb1—O3	2,2339 (15)	N4—H4N	0,90 (4)
Sb1—O5	2,2342 (14)	C11—C14	1,474 (4)
Sb1—O11	2,3486 (16)	C12—C13	1,336 (3)
Sb1—O9	2,4008 (15)	C12—H12	0,9500
O1—C1	1,274 (2)	C13—H13	0,9500
O2—C1	1,232 (2)	C14—H14A	0,9800
O3—C2	1,274 (2)	C14—H14B	0,9800
O4—C2	1,231 (3)	C14—H14C	0,9800
O5—C3	1,267 (3)	N5—C15	1,330 (7)
O6—C3	1,227 (3)	N5—C16	1,370 (8)
O7—C4	1,308 (3)	N5—H5N	0,92 (4)
O8—C4	1,206 (3)	N6—C15	1,321 (7)
O9—C5	1,248 (3)	N6—C17	1,377 (7)
O10—C5	1,237 (3)	N6—H6N	0,85 (5)
O11—C6	1,269 (3)	C15—C18	1,471 (7)
O12—C6	1,228 (3)	C16—C17	1,344 (7)
C1—C2	1,545 (3)	C16—H16	0,9500
C3—C4	1,545 (3)	C17—H17	0,9500
C5—C6	1,539 (3)	C18—H18A	0,9800
N1—C7	1,332 (3)	C18—H18B	0,9800
N1—C8	1,369 (3)	C18—H18C	0,9800
N1—H1N	0,80 (3)	N5A—C15A	1,316 (8)
N2—C7	1,327 (3)	N5A—C16A	1,368 (9)
N2—C9	1,365 (3)	N5A—H6N	0,84 (5)
N2—H2N	0,89 (4)	N6A—C15A	1,307 (7)
C7—C10	1,465 (4)	N6A—C17A	1,378 (9)

C8—C9	1,344 (3)	N6A—H5N	0,90 (4)
C8—H8	0,9500	C15A—C18A	1,474 (8)
C9—H9	0,9500	C16A—C17A	1,348 (8)
C10—H10A	0,9800	C16A—H16A	0,9500
C10—H10B	0,9800	C17A—H17A	0,9500
C10—H10C	0,9800	C18A—H18D	0,9800
N3—C11	1,326 (3)	C18A—H18E	0,9800
N3—C12	1,370 (3)	C18A—H18F	0,9800
N3—H3N	0,85 (3)		
Angles entre les atomes (°)			
O7—Sb1—O1	80,97 (6)	C12—N3—H3N	124 (2)
O7—Sb1—O3	88,11 (6)	C11—N4—C13	109,4 (2)
O1—Sb1—O3	71,98 (5)	C11—N4—H4N	124 (3)
O7—Sb1—O5	76,05 (6)	C13—N4—H4N	126 (3)
O1—Sb1—O5	138,33 (5)	N4—C11—N3	107,4 (2)
O3—Sb1—O5	72,96 (5)	N4—C11—C14	126,7 (2)
O7—Sb1—O11	80,33 (6)	N3—C11—C14	125,8 (2)
O1—Sb1—O11	70,61 (5)	C13—C12—N3	106,9 (2)
O3—Sb1—O11	142,09 (5)	C13—C12—H12	126,5
O5—Sb1—O11	136,63 (5)	N3—C12—H12	126,5
O7—Sb1—O9	77,23 (6)	C12—C13—N4	106,9 (2)
O1—Sb1—O9	135,96 (5)	C12—C13—H13	126,5
O3—Sb1—O9	143,64 (5)	N4—C13—H13	126,5
O5—Sb1—O9	71,28 (5)	C11—C14—H14A	109,5
O11—Sb1—O9	68,31 (5)	C11—C14—H14B	109,5
C1—O1—Sb1	118,44 (13)	H14A—C14—H14B	109,5
C2—O3—Sb1	118,66 (13)	C11—C14—H14C	109,5
C3—O5—Sb1	112,86 (13)	H14A—C14—H14C	109,5
C4—O7—Sb1	116,85 (13)	H14B—C14—H14C	109,5
C5—O9—Sb1	118,43 (13)	C15—N5—C16	109,2 (4)

C6—O11—Sb1	119,79 (13)	C15—N5—H5N	116 (3)
O2—C1—O1	125,10 (19)	C16—N5—H5N	134 (3)
O2—C1—C2	119,56 (18)	C15—N6—C17	109,9 (4)
O1—C1—C2	115,35 (17)	C15—N6—H6N	121 (4)
O4—C2—O3	125,7 (2)	C17—N6—H6N	120 (4)
O4—C2—C1	119,79 (18)	N6—C15—N5	107,4 (5)
O3—C2—C1	114,50 (17)	N6—C15—C18	125,1 (5)
O6—C3—O5	127,2 (2)	N5—C15—C18	127,5 (5)
O6—C3—C4	118,1 (2)	C17—C16—N5	107,4 (5)
O5—C3—C4	114,74 (18)	C17—C16—H16	126,3
O8—C4—O7	123,5 (2)	N5—C16—H16	126,3
O8—C4—C3	121,3 (2)	C16—C17—N6	106,2 (5)
O7—C4—C3	115,18 (18)	C16—C17—H17	126,9
O10—C5—O9	126,7 (2)	N6—C17—H17	126,9
O10—C5—C6	116,4 (2)	C15—C18—H18A	109,5
O9—C5—C6	116,91 (19)	C15—C18—H18B	109,5
O12—C6—O11	125,1 (2)	H18A—C18—H18B	109,5
O12—C6—C5	118,7 (2)	C15—C18—H18C	109,5
O11—C6—C5	116,15 (18)	H18A—C18—H18C	109,5
C7—N1—C8	109,1 (2)	H18B—C18—H18C	109,5
C7—N1—H1N	123,1 (19)	C15A—N5A—C16A	109,6 (5)
C8—N1—H1N	127,8 (18)	C15A—N5A—H6N	125 (4)
C7—N2—C9	110,3 (2)	C16A—N5A—H6N	122 (4)
C7—N2—H2N	125 (2)	C15A—N6A—C17A	109,4 (5)
C9—N2—H2N	124 (2)	C15A—N6A—H5N	116 (3)
N2—C7—N1	106,9 (2)	C17A—N6A—H5N	134 (3)
N2—C7—C10	127,1 (2)	N6A—C15A—N5A	108,1 (6)
N1—C7—C10	126,0 (2)	N6A—C15A—C18A	127,0 (5)
C9—C8—N1	107,6 (2)	N5A—C15A—C18A	124,9 (5)
C9—C8—H8	126,2	C17A—C16A—N5A	106,5 (5)

N1—C8—H8	126,2	C17A—C16A—H16A	126,7
C8—C9—N2	106,1 (2)	N5A—C16A—H16A	126,7
C8—C9—H9	126,9	C16A—C17A—N6A	106,3 (6)
N2—C9—H9	126,9	C16A—C17A—H17A	126,8
C7—C10—H10A	109,5	N6A—C17A—H17A	126,8
C7—C10—H10B	109,5	C15A—C18A—H18D	109,5
H10A—C10—H10B	109,5	C15A—C18A—H18E	109,5
C7—C10—H10C	109,5	H18D—C18A—H18E	109,5
H10A—C10—H10C	109,5	C15A—C18A—H18F	109,5
H10B—C10—H10C	109,5	H18D—C18A—H18F	109,5
C11—N3—C12	109,3 (2)	H18E—C18A—H18F	109,5
C11—N3—H3N	127 (2)		
Angles de torsion			
Sb1—O1—C1—O2	-170,92 (16)	C8—N1—C7—N2	0,2 (3)
Sb1—O1—C1—C2	9,0 (2)	C8—N1—C7—C10	179,5 (3)
Sb1—O3—C2—O4	173,74 (17)	C7—N1—C8—C9	-0,1 (3)
Sb1—O3—C2—C1	-6,6 (2)	N1—C8—C9—N2	0,0 (3)
O2—C1—C2—O4	-2,0 (3)	C7—N2—C9—C8	0,1 (3)
O1—C1—C2—O4	178,09 (19)	C13—N4—C11—N3	-0,5 (3)
O2—C1—C2—O3	178,35 (19)	C13—N4—C11—C14	-179,2 (3)
O1—C1—C2—O3	-1,6 (3)	C12—N3—C11—N4	0,6 (3)
Sb1—O5—C3—O6	-171,14 (18)	C12—N3—C11—C14	179,3 (3)
Sb1—O5—C3—C4	10,0 (2)	C11—N3—C12—C13	-0,5 (3)
Sb1—O7—C4—O8	161,5 (2)	N3—C12—C13—N4	0,2 (3)
Sb1—O7—C4—C3	-19,8 (2)	C11—N4—C13—C12	0,1 (3)
O6—C3—C4—O8	5,1 (3)	C17—N6—C15—N5	-0,4 (6)
O5—C3—C4—O8	-175,9 (2)	C17—N6—C15—C18	-179,1 (5)
O6—C3—C4—O7	-173,61 (19)	C16—N5—C15—N6	0,1 (7)
O5—C3—C4—O7	5,3 (3)	C16—N5—C15—C18	178,7 (5)
Sb1—O9—C5—O10	177,4 (2)	C15—N5—C16—C17	0,2 (7)

Sb1—O9—C5—C6	-3,4 (3)	N5—C16—C17—N6	-0,4 (7)
Sb1—O11—C6—O12	173,5 (2)	C15—N6—C17—C16	0,5 (7)
Sb1—O11—C6—C5	-7,2 (3)	C17A—N6A—C15A—N5A	0,1 (7)
O10—C5—C6—O12	5,7 (4)	C17A—N6A—C15A—C18A	-178,6 (6)
O9—C5—C6—O12	-173,6 (2)	C16A—N5A—C15A—N6A	0,2 (7)
O10—C5—C6—O11	-173,6 (2)	C16A—N5A—C15A—C18A	179,0 (5)
O9—C5—C6—O11	7,0 (3)	C15A—N5A—C16A—C17A	-0,4 (7)
C9—N2—C7—N1	-0,2 (3)	N5A—C16A—C17A—N6A	0,5 (8)
C9—N2—C7—C10	-179,5 (3)	C15A—N6A—C17A—C16A	-0,4 (8)

Tableau 85: Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans M₁₇

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
N1—H1N···O4	0,80 (3)	2,01 (3)	2,811 (2)	173 (3)
N2—H2N···O11 ⁱ	0,89 (4)	1,99 (4)	2,855 (2)	166 (3)
N2—H2N···O12 ⁱ	0,89 (4)	2,55 (4)	3,225 (3)	134 (3)
N3—H3N···O2	0,85 (3)	1,94 (3)	2,750 (2)	158 (3)
N3—H3N···O4	0,85 (3)	2,46 (3)	3,016 (2)	124 (3)
N4—H4N···O6 ⁱⁱ	0,90 (4)	2,00 (4)	2,786 (3)	145 (3)
N4—H4N···O8 ⁱⁱ	0,90 (4)	2,39 (4)	3,074 (3)	132 (3)

N5—H5N···O10	0,92 (4)	1,83 (4)	2,623 (5)	143 (4)
N6A—H5N···O10	0,90 (4)	1,83 (4)	2,709 (5)	166 (4)
N6—H6N···O10 ⁱⁱⁱ	0,85 (5)	2,18 (5)	2,726 (5)	122 (4)
N6—H6N···O12 ⁱⁱⁱ	0,85 (5)	2,08 (5)	2,850 (5)	150 (5)
N5A—H6N···O10 ⁱⁱⁱ	0,84 (5)	2,18 (5)	2,864 (6)	138 (4)
N5A—H6N···O12 ⁱⁱⁱ	0,84 (5)	2,08 (5)	2,709 (5)	131 (5)
C8—H8···O7 ^{iv}	0,95	2,45	3,200 (3)	136
C10—H10A···O3	0,98	2,31	3,273 (3)	169
C12—H12···O7 ^{iv}	0,95	2,62	3,334 (3)	133
C13—H13···O8 ^{iv}	0,95	2,60	3,320 (3)	132
C14—H14C···O6 ^v	0,98	2,50	3,415 (4)	155
C16—H16···O9	0,95	2,52	3,107 (6)	120
C17—H17···O8 ^{vi}	0,95	2,15	2,967 (5)	143
C18—H18A···O4 ^{vii}	0,98	2,59	3,557 (7)	169
C18—H18C···O6 ^{viii}	0,98	2,65	3,550 (6)	153
C18A—H18E···O9	0,98	2,51	3,414 (6)	154

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $x, y+1, z$; (ii) $x+1, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (iv) $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; (v) $-x+2, y-1/2, -z+3/2$; (vi) $x, -y+1/2, z-1/2$; (vii) $x-1, -y+1/2, z-1/2$; (viii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.

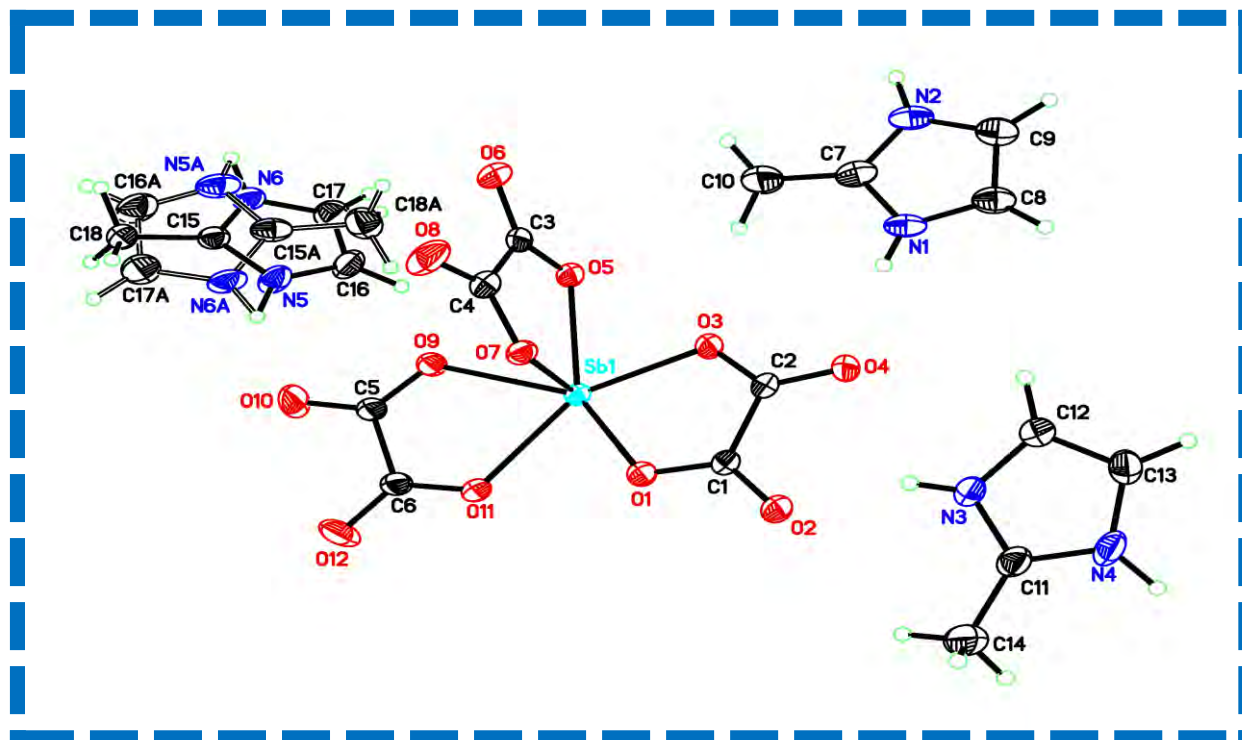


Figure 78a. Unité asymétrique avec désordre de M_{17}

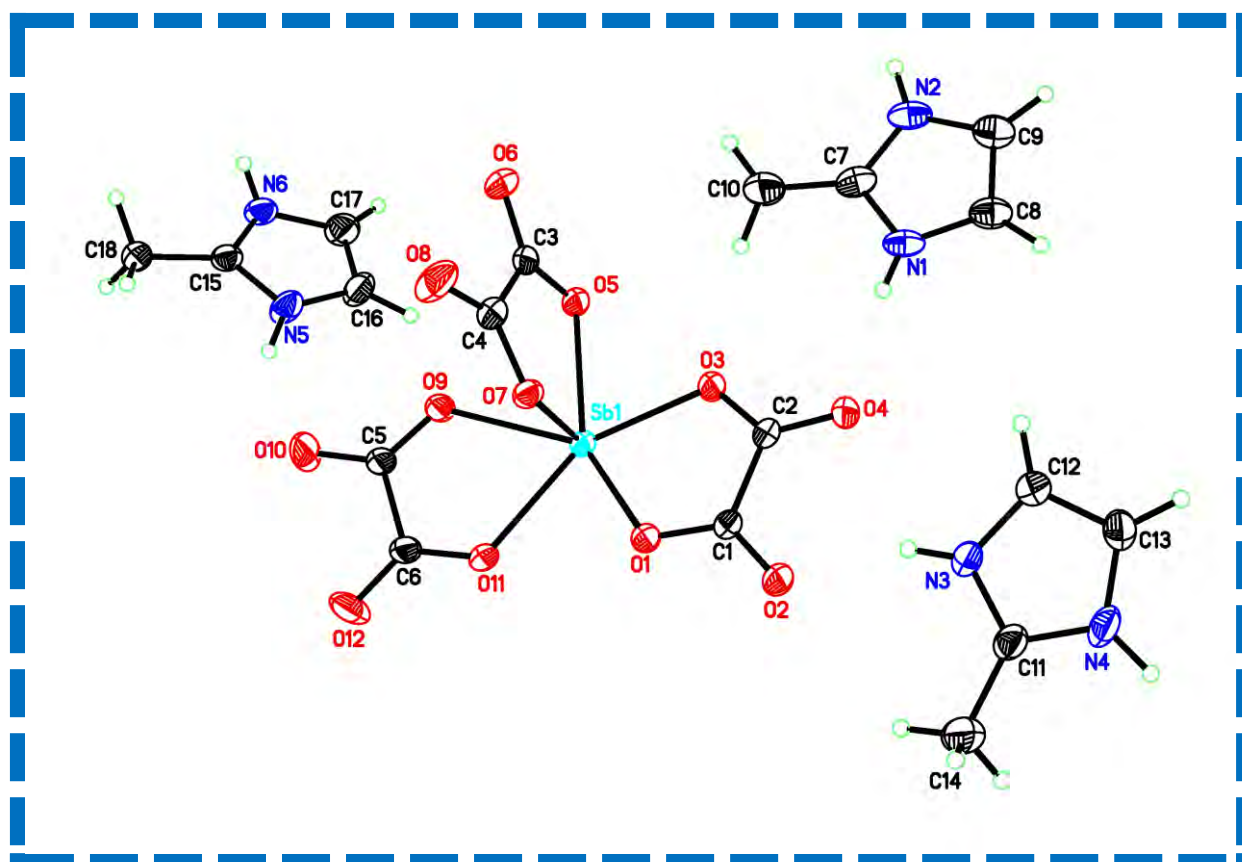


Figure 78b. Unité asymétrique sans désordre de M_{17}

Le composé a été obtenu en mélangeant O_3 et SbF_3 en milieu aqueux dans le rapport 1/1. Le mélange limpide a été chauffé puis agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux blancs ont été recueillis quelques semaines après. Le complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$.

Le composé est constitué d'un anion complexe $[(C_2O_4)_3Sb]^{3-}$ et de trois cations 2-méthylimidazolium, dont un désordonné. L'anion-complexe est formé de trois anions oxalates chélatant le centre stibine; l'environnement autour de l'antimoine étant pyramidale pentagonale comme dans l'étude menée par Preut *et col* [241]. Chaque anion-complexe est lié à quatre voisins par le biais de liaisons hydrogène N-H...O bifurquées et non bifurquées impliquant les cations et deux anions oxalate. Ces interconnexions donnent naissance à des couches infinies parallèles au plan [3 0 - 4]. Ces couches sont ensuite connectées par l'intermédiaire de liaisons hydrogène N-H...O impliquant un unique atome d'oxygène, de l'oxalate en contenant un atome apicale, et un cation, conduisant ainsi à une structure tridimensionnelle reportée sur la figure 78c.

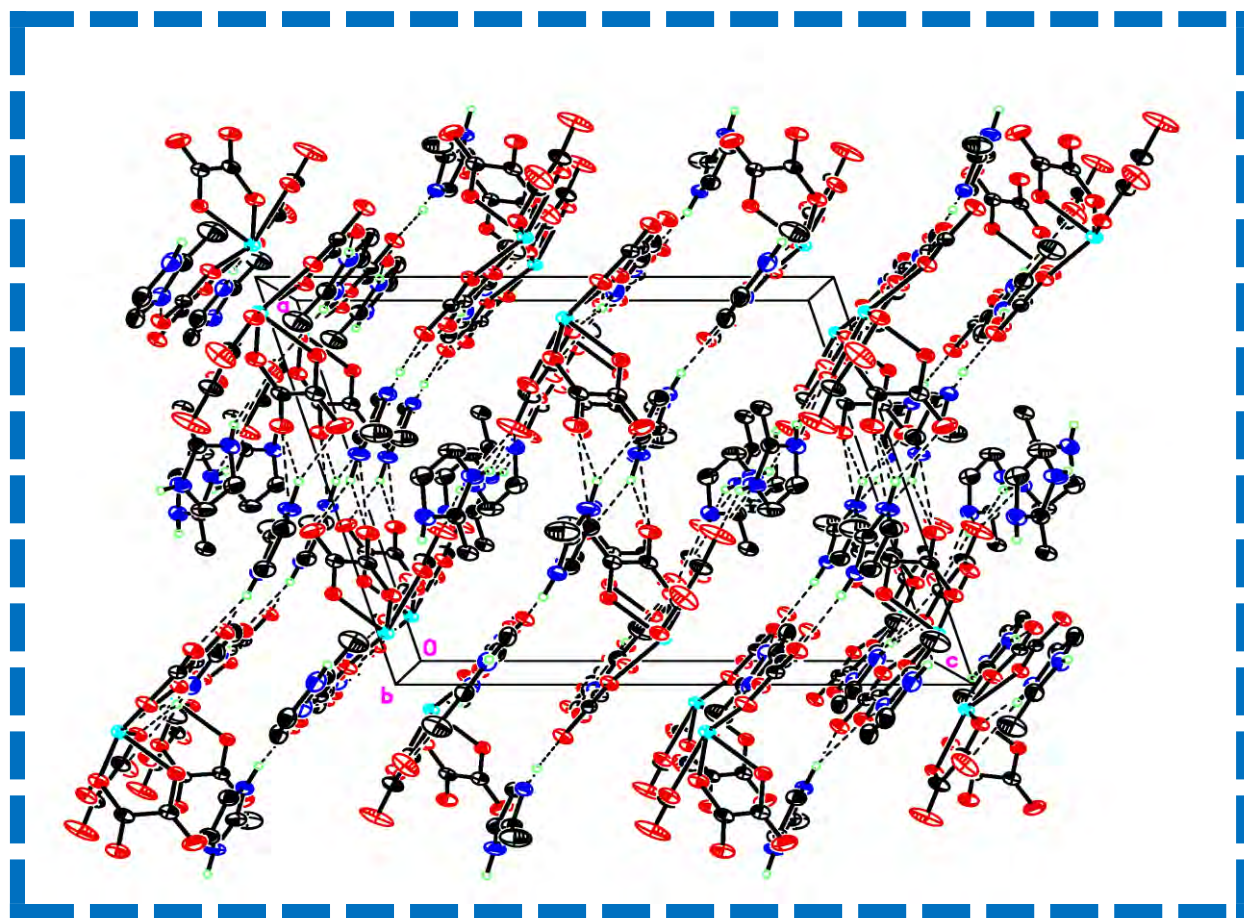


Figure 78c. Structure globale de M_{17} vue suivant l'axe b montrant le développement des couches dans l'espace

✓ **Etude cristallographique du composé M_{18} : $(MEIH)_2SnCl_6$**

Un cristal de dimensions $0,11 \times 0,10 \times 0,08$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique avec le désordre est reportée sur la **figure 79a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 86** et les longueurs de liaison et les angles entre les atomes dans le **tableau 87**.

Tableau 86: Données Cristallographiques de M_{18}

Formule empirique	$2(C_4H_7N_2) \cdot Cl_6Sn$
Masse moléculaire	497,62
Température (K)	293
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnnm
Dimensions	a = 7,7403 (16) Å b = 15,852 (3) Å c = 7,1611 (14) Å
Volume (Å ³)	878,7 (3)
Z	2
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,881
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	2,36
F(000)	484
Taille du cristal	$0,11 \times 0,10 \times 0,08$ mm
Intervalle de Θ (°)	2,9 à 28,3
Intervalles hkl	$-10 \leq h \leq 8$; $-19 \leq k \leq 21$; $-9 \leq l \leq 9$
Réflexions collectées	10171
Réflexions indépendantes	1173 [R(int) = 0,074]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,048$, $wR(F^2) = 0,111$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	0,76 et -1,74

Tableau 87: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans M_{18}

Longueurs de liaison (Å)			
Sn1—Cl2 ⁱ	2,4200 (13)	N2—C1	1,321 (10)
Sn1—Cl2 ⁱⁱ	2,4200 (13)	N2—C3	1,358 (12)
Sn1—Cl2 ⁱⁱⁱ	2,4200 (13)	N2—H2N	0,92 (7)
Sn1—Cl2	2,4200 (13)	C1—C4	1,472 (12)
Sn1—Cl1	2,4493 (17)	C2—C3	1,310 (13)
Sn1—Cl1 ⁱ	2,4494 (17)	C2—H2	0,96 (10)
N1—C1	1,324 (10)	C3—H3	0,88 (11)
N1—C2	1,376 (12)	C4—H4A	0,9599
N1—H1N	0,849 (10)	C4—H4B	0,9600
Angles entre les atomes (°)			
Cl2 ⁱ —Sn1—Cl2 ⁱⁱ	89,71 (7)	C2—N1—H1N	129 (8)
Cl2 ⁱ —Sn1—Cl2 ⁱⁱⁱ	90,29 (7)	C1—N2—C3	110,1 (7)
Cl2 ⁱⁱ —Sn1—Cl2 ⁱⁱⁱ	180,0	C1—N2—H2N	126 (4)
Cl2 ⁱ —Sn1—Cl2	180,0	C3—N2—H2N	124 (4)
Cl2 ⁱⁱ —Sn1—Cl2	90,29 (7)	N2—C1—N1	105,4 (7)
Cl2 ⁱⁱⁱ —Sn1—Cl2	89,71 (7)	N2—C1—C4	127,2 (7)
Cl2 ⁱ —Sn1—Cl1	89,99 (5)	N1—C1—C4	127,4 (8)
Cl2 ⁱⁱ —Sn1—Cl1	90,01 (5)	C3—C2—N1	105,5 (8)
Cl2 ⁱⁱⁱ —Sn1—Cl1	89,99 (5)	C3—C2—H2	132 (6)
Cl2—Sn1—Cl1	90,01 (5)	N1—C2—H2	122 (6)
Cl2 ⁱ —Sn1—Cl1 ⁱ	90,01 (5)	C2—C3—N2	108,2 (9)

Cl2 ⁱⁱ —Sn1—Cl1 ⁱ	89,99 (5)	C2—C3—H3	133 (7)
Cl2 ⁱⁱⁱ —Sn1—Cl1 ⁱ	90,01 (5)	N2—C3—H3	119 (7)
Cl2—Sn1—Cl1 ⁱ	89,99 (5)	C1—C4—H4A	110,5
Cl1—Sn1—Cl1 ⁱ	180,0	C1—C4—H4B	108,9
C1—N1—C2	110,7 (7)	H4A—C4—H4B	109,5
C1—N1—H1N	121 (8)		

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x, y, -z+1$; (iii) $-x+1, -y+1, z$.

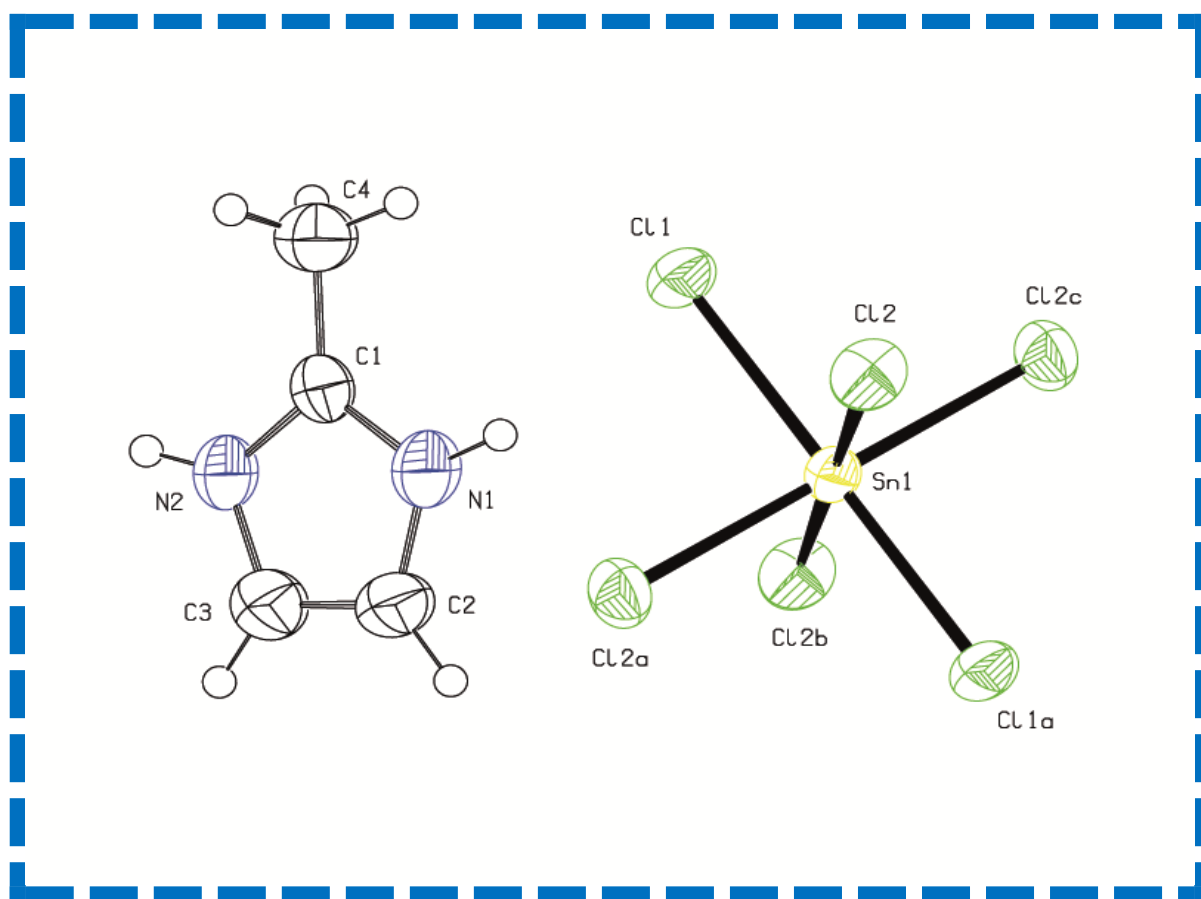


Figure 79a. Unité asymétrique de M_{18}

Le composé a été obtenu en mélangeant O_5 et $SnBuCl_3$ dans l'acétonitrile dans le rapport 1/1. Le mélange limpide a été chauffé puis agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux blancs ont été recueillis quelques jours après. Le complexe cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $Pnmm$.

L'unité asymétrique est composée d'un cation et d'une moitié de l'anion-complexe $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ comme déjà obtenu [242-247]. Le composé est constitué d'un anion-complexe $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ et de deux cations 2-méthylimidazolium. Un processus de débutylation a eu lieu dans le milieu réactionnel; ce qui a donné naissance à la formation de l'anion complexe $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. Ce type de clivage de liaison Sn-C a déjà été observé [248]. L'environnement autour de l'étain est octaédrique avec deux types de chlore. Les distances Sn-Cl ainsi que les angles Cl-Sn-Cl sont dans la zone attendue. L'interaction majeure notée dans la structure est de type électrostatique. La structure globale est discrète et est reportée sur les **figures 79b, c et d**.

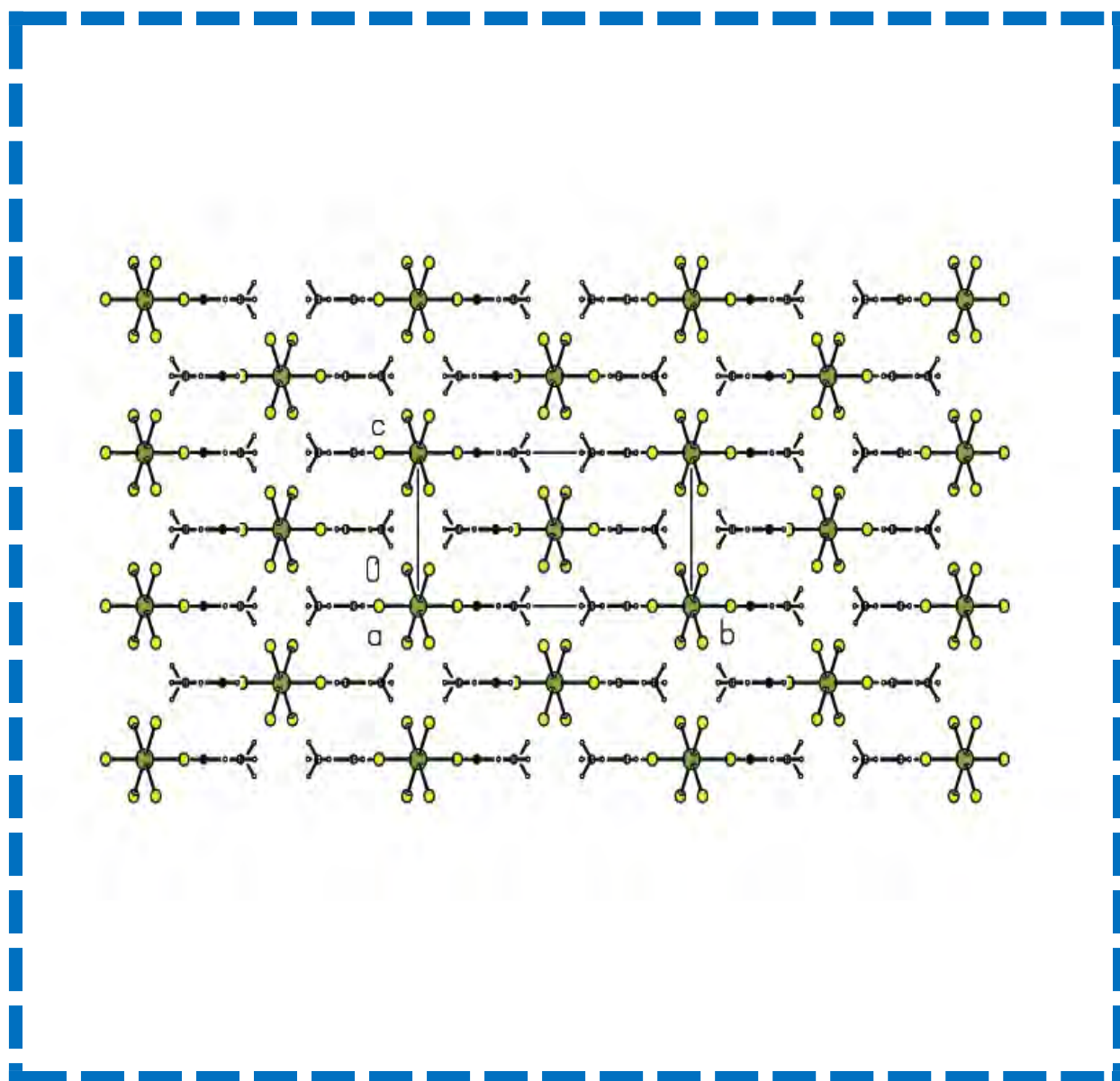


Figure 79b. Structure globale de M_{18} vue suivant l'axe a

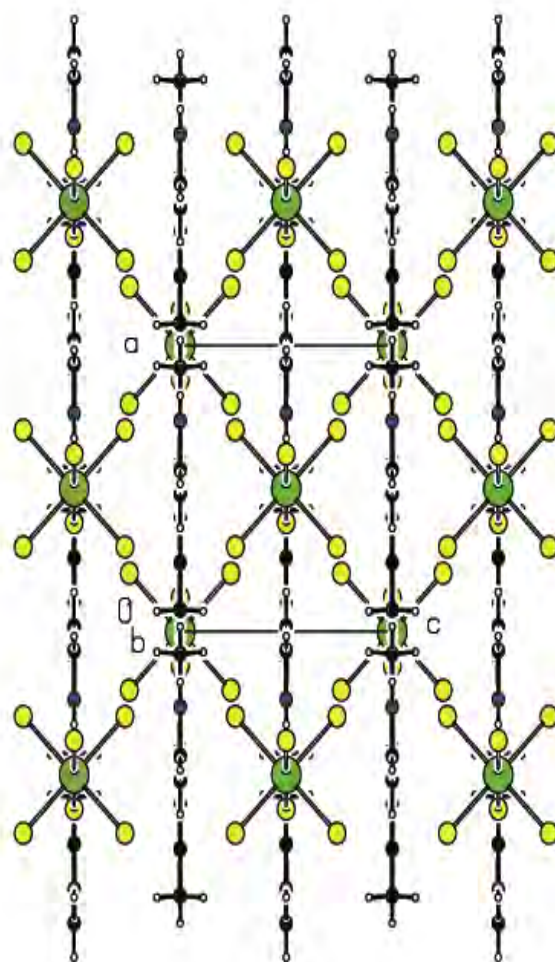


Figure 79c. Structure globale de M_{18} vue suivant l'axe b

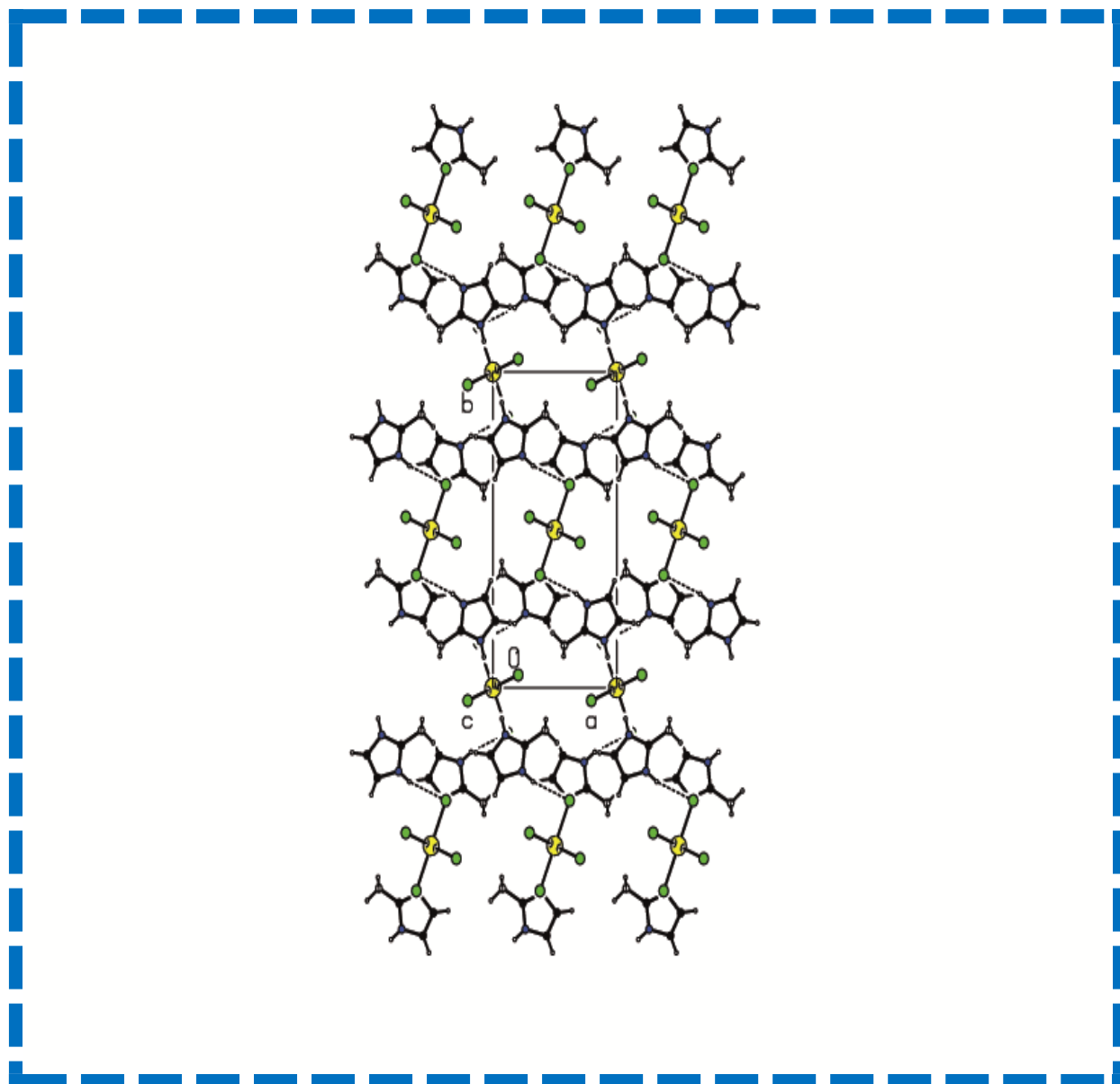


Figure 79d. Structure globale de M_{18} vue suivant l'axe c

✓ **Etude cristallographique du composé M_{19} : $(MeNH_3)_2CoCl_4$**

Un cristal de dimensions $0,1 \times 0,05 \times 0,02$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 80a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 88**, les longueurs de liaison et les angles entre les atomes dans le **tableau 89** et les longueurs et angles des liaisons hydrogène dans le **tableau 90**.

Tableau 88: Données Cristallographiques de M_{19}

Formule empirique	$C_2H_{12}Cl_4CoN_2$
Masse moléculaire	264,87
Température (K)	296
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Dimensions	$a = 7,6385 (5) \text{ Å}$ $b = 12,6684 (8) \text{ Å}; \beta = 96,540 (2)^\circ$ $c = 10,8730 (6) \text{ Å}$
Volume (Å ³)	1045,31 (11)
Z	4
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,683
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	2,60
F(000)	532
Taille du cristal	0,1 × 0,05 × 0,02 mm
Intervalle de Θ (°)	2,5 à 33,1
Intervalles hkl	$-11 \leq h \leq 11; -19 \leq k \leq 19; -16 \leq l \leq 16$
Réflexions collectées	102055
Réflexions indépendantes	3828 [R(int) = 0,037]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,036, wR(F^2) = 0,079$
Densité électronique résiduelle (e, Å ⁻³)	0,99 et - 0,65

Tableau 89: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans M_{19}

Longueurs de liaison (Å)			
Co01—Cl04	2,2646 (6)	N007—H004	0,8900
Co01—Cl02	2,2687 (5)	N007—H005	0,8900
Co01—Cl03	2,2734 (6)	N007—H006	0,8900
Co01—Cl05	2,2753 (6)	C008—H007	0,9600
N006—C008	1,450 (3)	C008—H008	0,9600
N006—H001	0,8900	C008—H009	0,9600
N006—H002	0,8900	C009—H010	0,9600
N006—H003	0,8900	C009—H011	0,9600
N007—C009	1,441 (3)	C009—H012	0,9600
Angles entre les atomes (°)			
Cl04—Co01—Cl02	110,32 (2)	C009—N007—H006	109,5
Cl04—Co01—Cl03	108,66 (2)	H004—N007—H006	109,5
Cl02—Co01—Cl03	110,02 (2)	H005—N007—H006	109,5
Cl04—Co01—Cl05	109,51 (3)	N006—C008—H007	109,5
Cl02—Co01—Cl05	105,80 (2)	N006—C008—H008	109,5
Cl03—Co01—Cl05	112,51 (2)	H007—C008—H008	109,5
C008—N006—H001	109,5	N006—C008—H009	109,5

C008—N006—H002	109,5	H007—C008—H009	109,5
H001—N006—H002	109,5	H008—C008—H009	109,5
C008—N006—H003	109,5	N007—C009—H010	109,5
H001—N006—H003	109,5	N007—C009—H011	109,5
H002—N006—H003	109,5	H010—C009—H011	109,5
C009—N007—H004	109,5	N007—C009—H012	109,5
C009—N007—H005	109,5	H010—C009—H012	109,5
H004—N007—H005	109,5	H011—C009—H012	109,5

Tableau 90: Longueurs et angles des liaisons hydrogène dans M_{19}

D-H---A	D-H(Å)	H---A(Å)	D---A(Å)	D-H---A(°)
N006-H001---Cl05(i)	0,8900(19)	2,5139(6)	3,287(2)	145,652(3)
N006-H002---Cl05(ii)	0,8899(19)	2,4739(6)	3,274(2)	149,864(3)
N006-H003---Cl03(iii)	0,8898(15)	2,3525(6)	3,2415(17)	177,109(4)
N007-H004---Cl02(iv)	0,890(2)	2,5528(7)	3,345(3)	148,712(3)
N007-H005---Cl04(i)	0,889(2)	2,6969(7)	3,417(3)	138,811(3)
N007-H005---Cl04	0,889(2)	2,7237(7)	3,324(2)	125,828(3)
N007-H006---Cl03(iii)	0,890(2)	2,7596(7)	3,523(3)	144,630(3)

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $-x+1-y+1-z+1$; (ii) $-x+1,y-1/2,-z+3/2$; (iii) $x,-y+1/2,z-1/2$; (iv) $-x,-y+1,-z+1$.

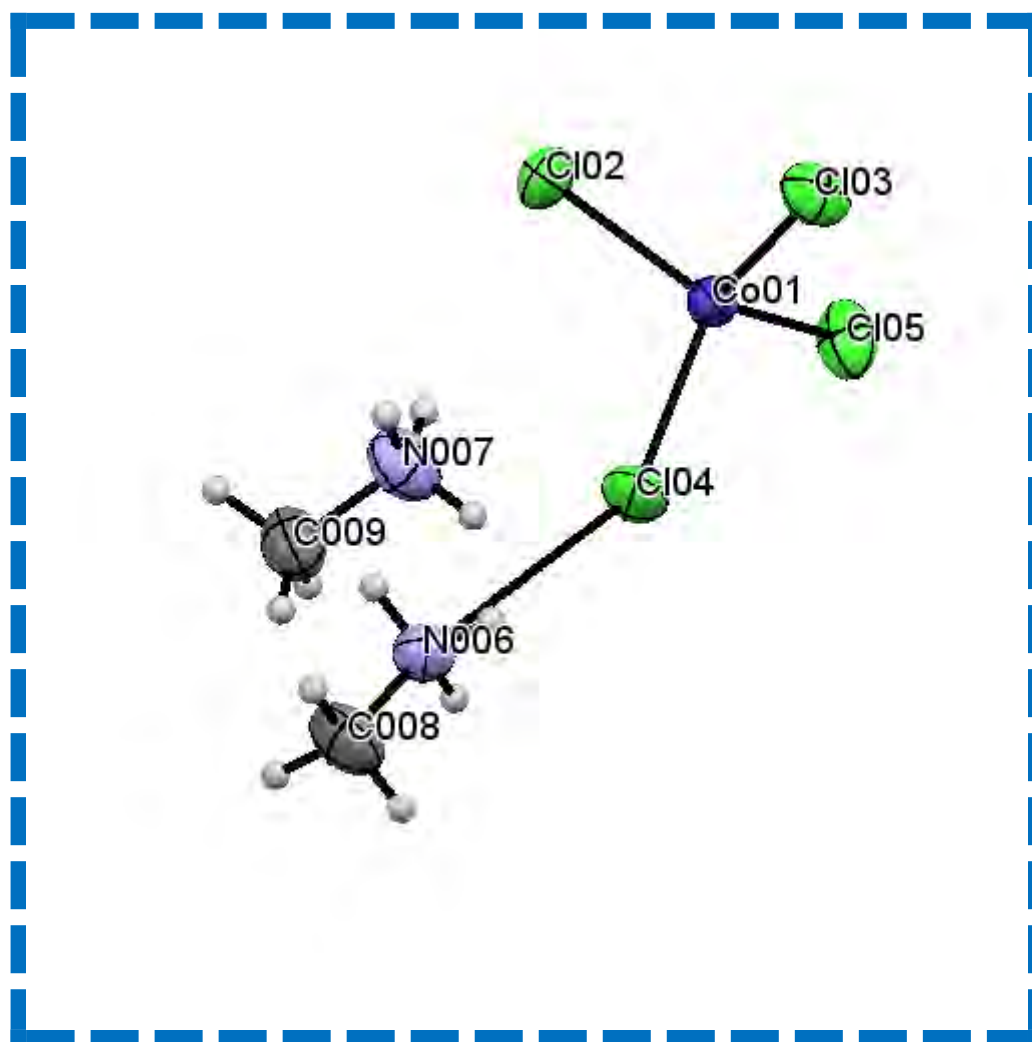


Figure 80a. Unité asymétrique de M_{19}

Le complexe a été obtenu en mélangeant le chlorure de méthylammonium, le chlorure de diméthylammonium et le chlorure de cobalte hexahydraté dans l'acétonitrile suivant le rapport 1/2/1. Le mélange bleu limpide obtenu a été agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux bleus foncé ont été recueillis quelques jours après. Le complexe cristallise dans un système cristallin monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$.

Le composé est constitué d'un anion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ dans un environnement tétraédrique et de deux cations chimiquement identiques mais très différents du point de vu interactions. En effet il ya deux types de cation: un cation de réseau non impliqué dans des liaisons hydrogène mais interagissant par le biais de forces de van der Waals et un cation reliant les anions-complexes $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ via des liaisons hydrogène N-H...Cl. Chaque $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ est lié à quatre cations distincts: deux à travers deux atomes de chlore distincts et deux autres supplémentaire par l'intermédiaire d'un unique atome de chlore. Chaque cation se retrouve ainsi lié à quatre

anions-complexes $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Les longueurs de liaison Co-Cl sont normales, la plus longue impliquant l'atome de chlore interagissant doublement, à travers des liaisons hydrogène, avec deux cations. La structure globale, qui découle de ces interconnexions est tri-dimensionnelle et est reportée sur les **figures 80b, 80c**.

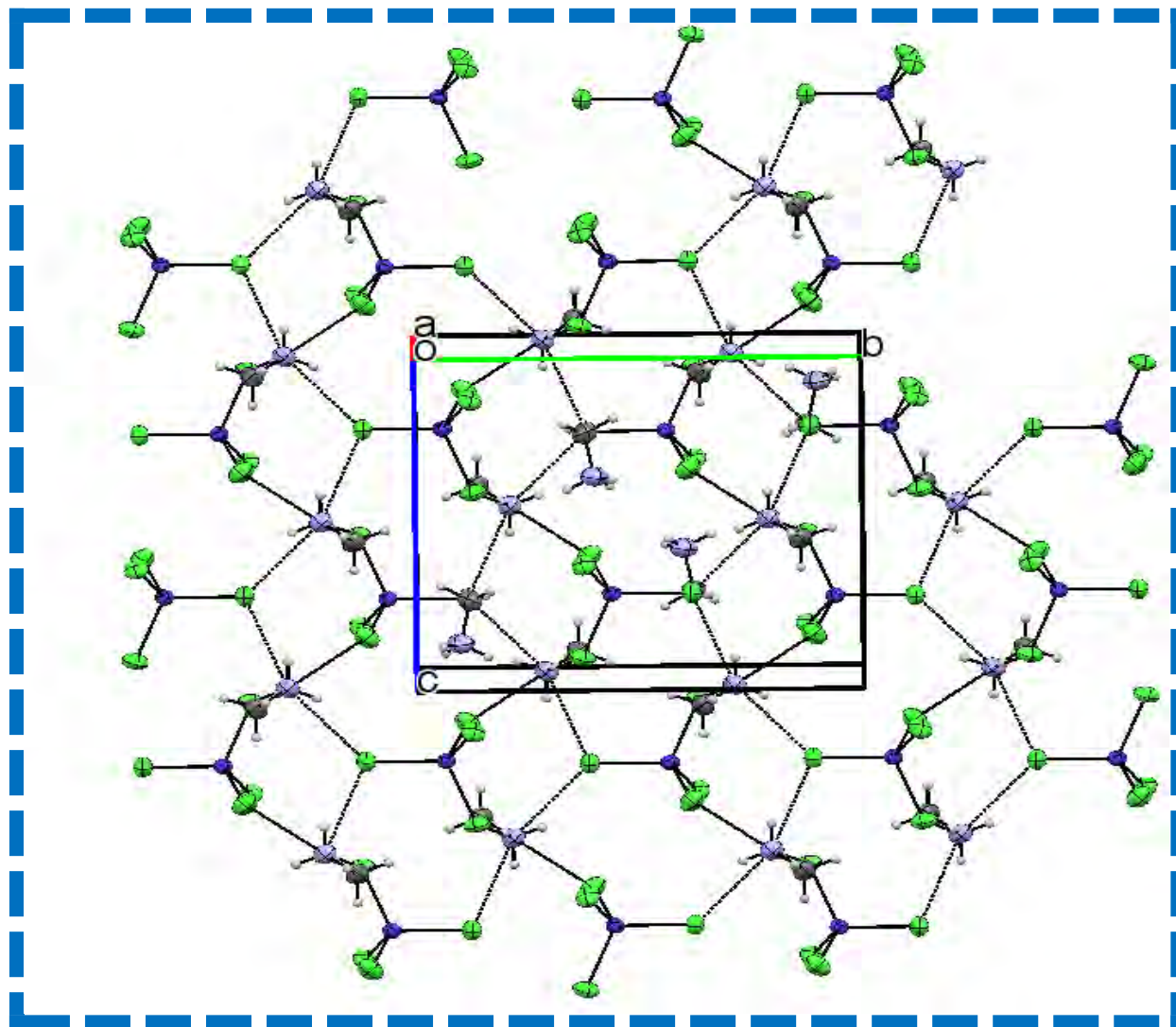


Figure 80b. Maille élémentaire de M_{19} vue suivant l'axe a

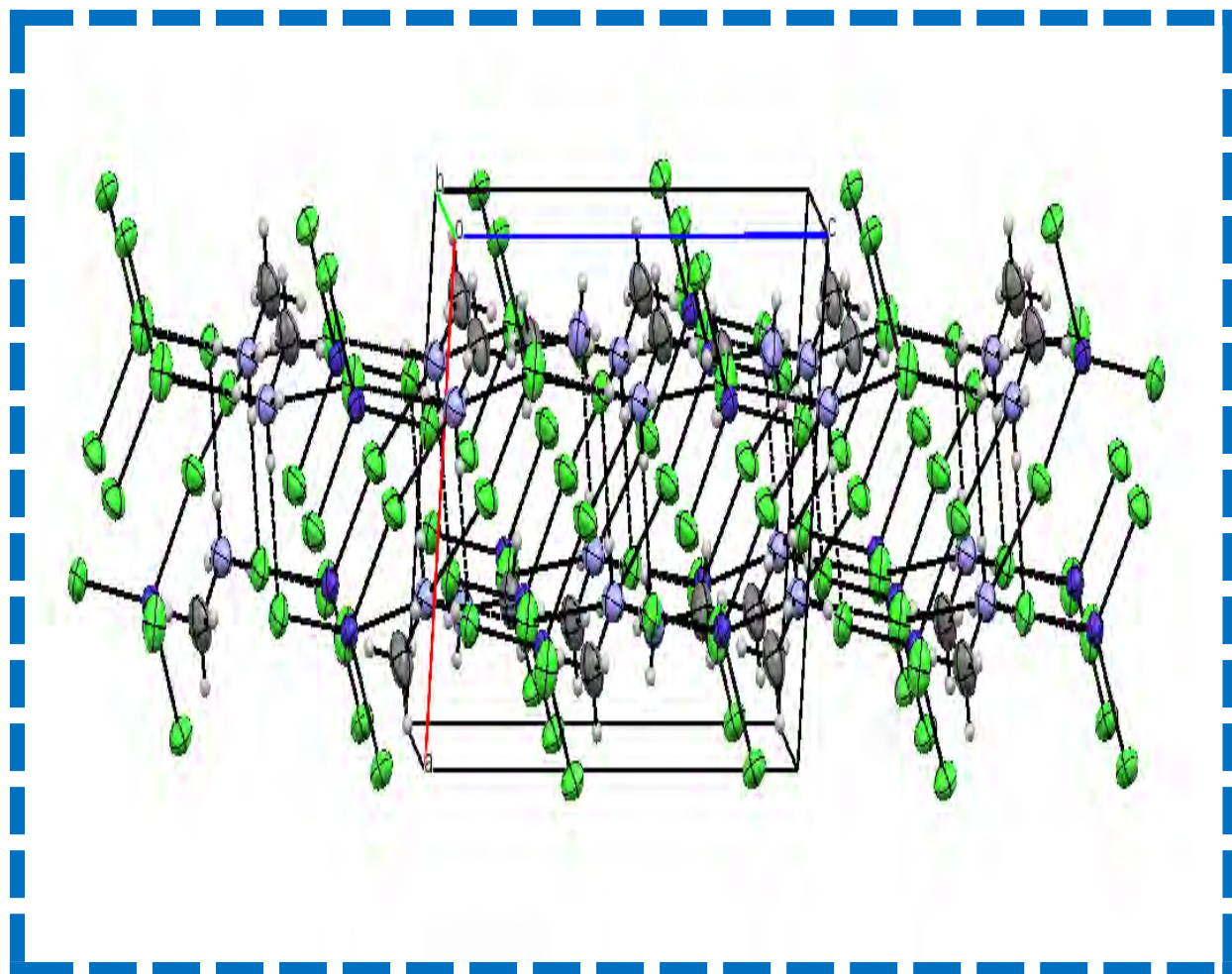


Figure 80c. Maille élémentaire de M_{19} vue suivant l'axe b

✓ **Etude cristallographique du composé M_{20} : $Ag_2O_2CCH_2CO_2$**

Un cristal de dimensions $0,08 \times 0,07 \times 0,05$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 81a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 91** et les longueurs de liaison et les angles entre les atomes dans le **tableau 92**.

Tableau 91: Données Cristallographiques de M_{20}

Formule empirique	$C_3H_2Ag_2O_4$
Masse moléculaire	317,79
Température (K)	293
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnma
Dimensions	a = 12,897 (3) Å b = 9,3074 (19) Å c = 4,0472 (8) Å
Volume (Å ³)	485,83 (17)
Z	4
Densité (calculée) (Mg/m ³)	4,345
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	7.98
F(000)	584
Taille du cristal	0,08 × 0,07 × 0,05 mm
Intervalle de Θ (°)	3,2 à 36,3
Intervalles hkl	-20 ≤ h ≤ 20; -15 ≤ k ≤ 15; -6 ≤ l ≤ 6
Réflexions collectées	6816
Réflexions indépendantes	1227 [R(int) = 0,031]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,040$, $wR(F^2) = 0.092$
Densité électronique résiduelle (e, Å ⁻³)	1,77 et - 4,86

Tableau 92: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans M_{20}

Longueurs de liaison (Å)			
Ag1—O1	2,2351 (19)	O2—Ag1 ^v	2,527 (2)
Ag1—O2 ⁱ	2,256 (2)	C1—O1 ⁱⁱⁱ	1,259 (2)
Ag1—O2 ⁱⁱ	2,527 (2)	C1—C2	1,527 (4)
Ag1—Ag1 ⁱⁱⁱ	2,9914 (8)	C2—C3	1,516 (4)
O1—C1	1,259 (2)	C2—H2	0,90 (4)
O2—C3	1,252 (2)	C3—O2 ⁱⁱⁱ	1,252 (2)
O2—Ag1 ^{iv}	2,2563 (19)		
Angles entre les atomes (°)			
O1—Ag1—O2 ⁱ	160,15 (9)	O1—C1—O1 ⁱⁱⁱ	126,3 (3)
O1—Ag1—O2 ⁱⁱ	125,04 (7)	O1—C1—C2	116,81 (15)
O2 ⁱ —Ag1—O2 ⁱⁱ	70,75 (8)	O1 ⁱⁱⁱ —C1—C2	116,81 (15)
O1—Ag1—Ag1 ⁱⁱⁱ	80,42 (5)	C3—C2—C1	107,0 (3)
O2 ⁱ —Ag1—Ag1 ⁱⁱⁱ	80,23 (5)	C3—C2—H2	108 (2)
O2 ⁱⁱ —Ag1—Ag1 ⁱⁱⁱ	144,04 (5)	C1—C2—H2	107 (2)
C1—O1—Ag1	126,36 (17)	O2 ⁱⁱⁱ —C3—O2	125,5 (3)
C3—O2—Ag1 ^{iv}	126,73 (19)	O2 ⁱⁱⁱ —C3—C2	117,22 (16)

C3—O2—Ag1v	118,92 (18)	O2—C3—C2	117,21 (16)
Ag1iv—O2—Ag1v	109,25 (8)		
Ag1—O1—C1—O1iii	-4,7 (5)	Ag1v—O2—C3—O2iii	-161,3 (2)
Ag1—O1—C1—C2	171,89 (19)	Ag1iv—O2—C3—C2	167,7 (2)
O1—C1—C2—C3	-88,5 (2)	Ag1v—O2—C3—C2	15,8 (4)
O1iii—C1—C2—C3	88,5 (2)	C1—C2—C3—O2iii	88,7 (3)
Ag1iv—O2—C3—O2iii	-9,4 (6)	C1—C2—C3—O2	-88,7 (3)

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $x-1/2$, $-y+3/2$, $-z+3/2$; (ii) $-x+1/2$, $y-1/2$, $z+1/2$; (iii) x , $-y+3/2$, z ; (iv) $x+1/2$, $-y+3/2$, $-z+3/2$; (v) $-x+1/2$, $y+1/2$, $z-1/2$.

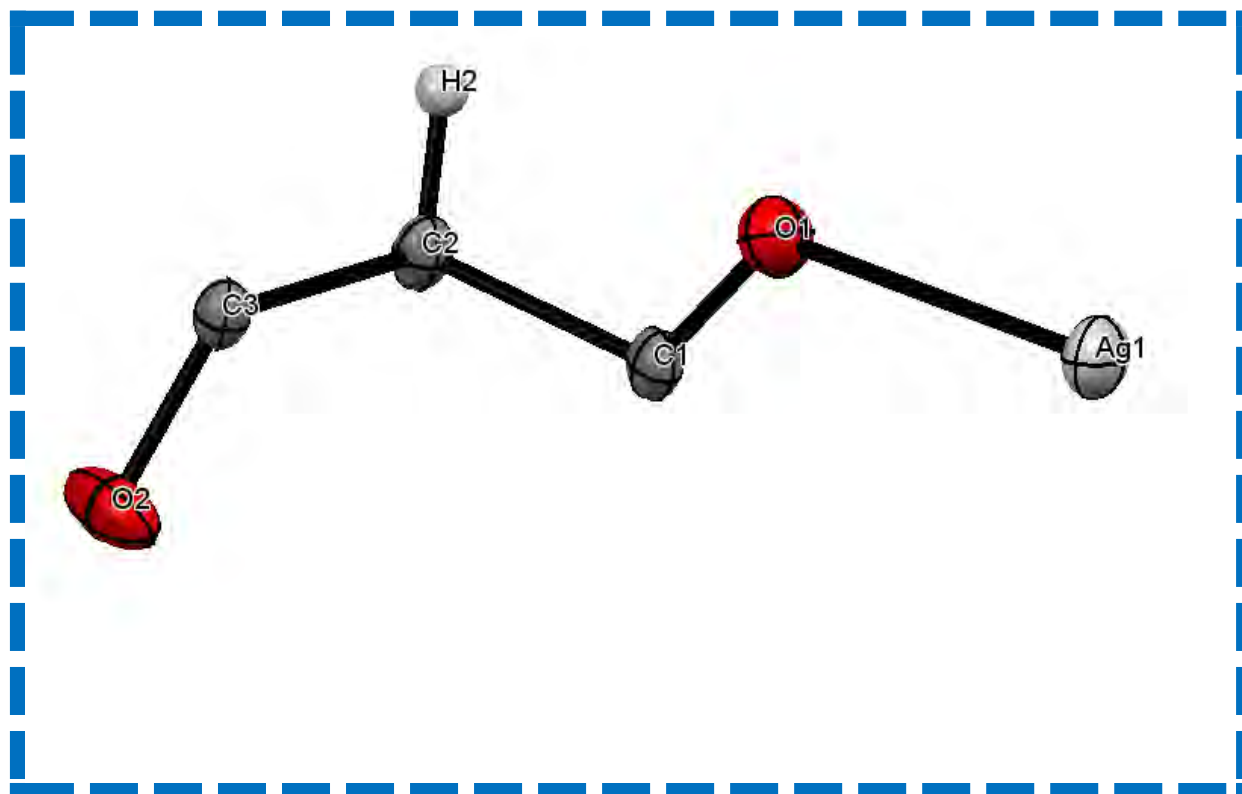


Figure 81a. Unité asymétrique de M_{20}

Le complexe a été obtenu en mélangeant le nitrate d'argent et le malonate d'imidazolium dans l'acétonitrile suivant le rapport 1/1. Le mélange limpide obtenu a été agité 2h environ avant

d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux incolores ont été recueillis quelques jours après. Le complexe cristallise dans un système cristallin orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$.

Le composé est constitué d'un anion malonate et de deux cations métalliques Ag^+ . Dans la structure, le malonate présente deux types d'oxygène: un impliqué (deux O) dans une seule liaison avec un Ag^+ et un autre (deux O) lié à deux cations Ag^+ . Le malonate se présente donc globalement en tant qu'un ligand hexadentate. Aussi faut-il noter que, en plus de la liaison métal-métal entre les atomes d'argent, chaque atome d'argent est coordonné par trois atomes d'oxygène, ce qui conduit à un environnement tétraédrique autour de l'argent. Les valeurs des angles O-Ag-O et O-Ag-Ag entre $70,75(8)$ et $160,15(9)^\circ$ montrent que le tétraédre autour de l'argent est fortement déformé. Les longueurs de liaison C-O sont normales et indiquent une délocalisation autour des deux groupes carboxylate de l'anion malonate comme dans le composé $[Mg(C_3H_2O_4)(H_2O)_3]_n$ reporté par de Klijn *et col* [249]. Comme attendu le malonate n'est pas plan: les deux groupes carboxylate se trouvent dans des plans faisant un angle de $107,0(3)^\circ$. La structure globale est tri-dimensionnelle et est reportée sur les **figures 81b, 81c**.

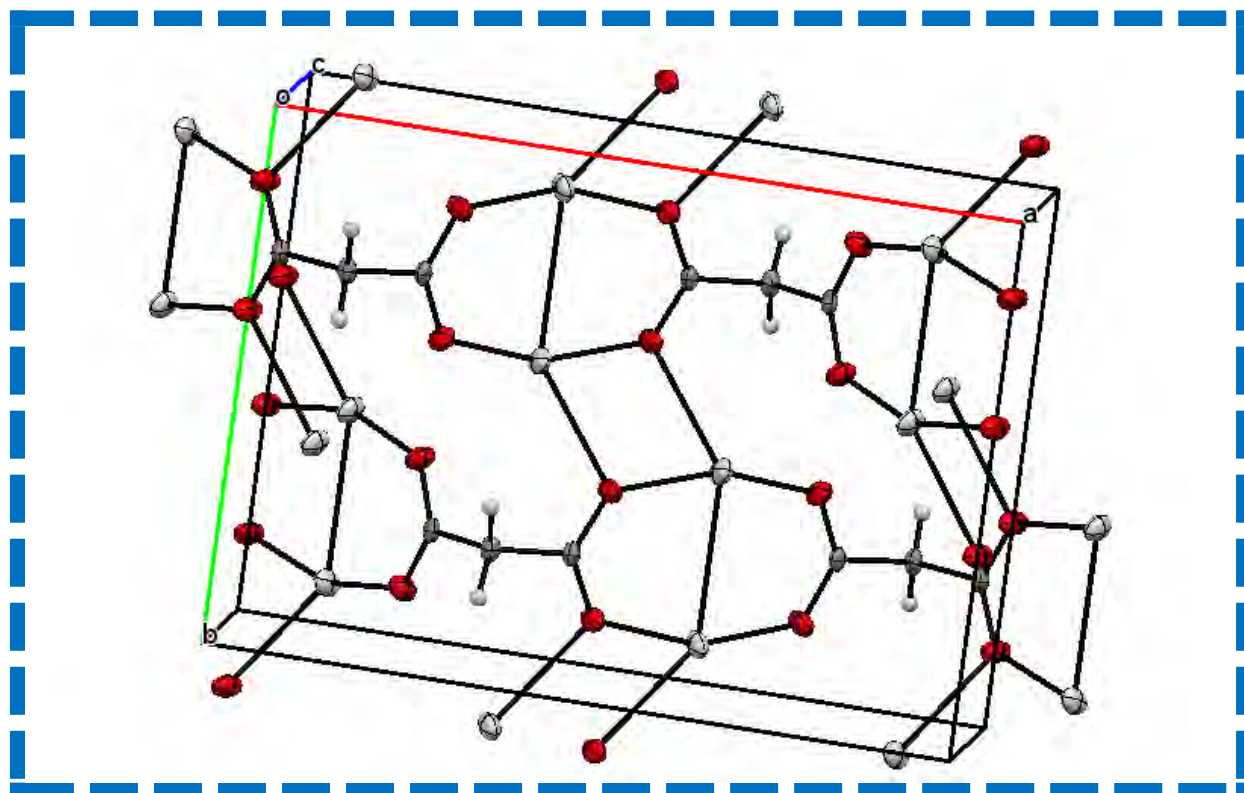


Figure 81b. Structure globale de M_{20}

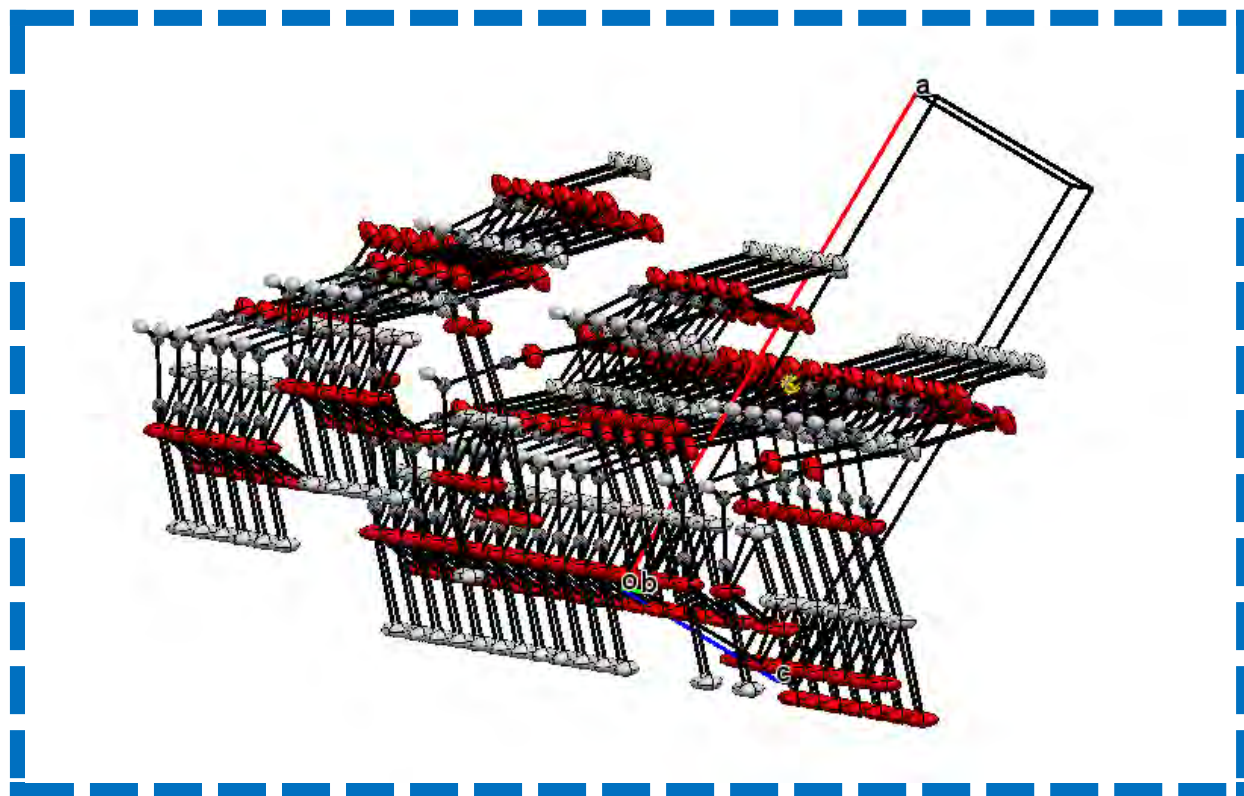


Figure 81c. Structure globale de M_{20} vue approximativement suivant l'axe b

✓ **Etude cristallographique du composé M_{21} : $C_{54}H_{45}N_4O_{12}Sn_3 \cdot H_3O$**

Un cristal de dimensions $0,22 \times 0,08 \times 0,08$ mm a été utilisé pour collecter les données. La structure a été résolue et raffinée en utilisant des programmes XT, XL et Olex2 [116, 117, 125, 129, 130].

L'unité asymétrique est reportée sur la **figure 82a**. Les données cristallographiques sont reportées dans le **tableau 93** et les longueurs de liaison et les angles entre les atomes dans le **tableau 94**.

Tableau 93: Données Cristallographiques de M_{21}

Formule empirique	$C_{54}H_{45}N_4O_{12}Sn_3 \cdot 0.5(O)$
Masse moléculaire	1280,11
Température (K)	110
Longueur d'onde (Å)	1,34139
Système cristallin	Hexagonal
Groupe d'espace	$P6_1$
Dimensions	$a = 14,1315 (5) \text{ Å}$ $c = 48,9744 (19) \text{ Å}$
Volume (Å ³)	8469,9 (7)
Z	6
Densité (calculée) (Mg/m ³)	1,506
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	7,34
F(000)	3834
Taille du cristal	0,22 × 0,08 × 0,08 mm
Intervalle de Θ (°)	2,4 à 60,5
Intervalles hkl	$-18 \leq h \leq 16$; $-18 \leq k \leq 15$; $-63 \leq l \leq 58$
Réflexions collectées	59497
Réflexions indépendantes	12246 [R(int) = 0,059]
Facteur de reliabilité R	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,074$, $wR(F^2) = 0,208$
Densité électronique résiduelle (e.Å ⁻³)	2,06 et - 1,01

Tableau 94: Longueurs de liaison (Å) et angles entre les atomes (°) dans M_{21}

<i>Longueurs de liaison (Å)</i>			
Sn1—O1	2,475 (9)	C21—H21	0,9300
Sn1—O4	2,189 (19)	C21—C22	1,34 (3)
Sn1—C1	2,115 (16)	C22—H22	0,9300
Sn1—C7	2,115 (16)	C22—C23	1,38 (2)
Sn1—C13	2,135 (17)	C23—H23	0,9300
Sn2—O2	2,509 (9)	C23—C24	1,41 (2)
Sn2—O7	2,187 (15)	C24—H24	0,9300
Sn2—C19	2,137 (17)	C25—C26	1,37 (2)
Sn2—C25	2,143 (17)	C25—C30	1,33 (3)
Sn2—C31	2,109 (18)	C26—H26	0,9300
Sn3—O3	2,428 (10)	C26—C27	1,45 (2)
Sn3—O10	2,249 (19)	C27—H27	0,9300
Sn3—C37	2,11 (2)	C27—C28	1,34 (3)
Sn3—C43	2,13 (2)	C28—H28	0,9300
Sn3—C49	2,138 (19)	C28—C29	1,39 (3)
O1—N1	1,245 (14)	C29—H29	0,9300
O2—N1	1,234 (15)	C29—C30	1,40 (2)
O3—N1	1,259 (15)	C30—H30	0,9300
O4—N3	1,215 (18)	C31—C32	1,40 (3)
O5—N3	1,260 (19)	C31—C36	1,43 (3)
O6—N3	1,241 (18)	C32—H32	0,9300
O7—N2	1,203 (18)	C32—C33	1,38 (2)
O8—N2	1,213 (18)	C33—H33	0,9300

O9—N2	1,231 (17)	C33—C34	1,41 (3)
O10—N4	1,238 (19)	C34—H34	0,9300
O12—N4	1,221 (19)	C34—C35	1,44 (3)
C1—C2	1,39 (3)	C35—H35	0,9300
C1—C6	1,41 (2)	C35—C36	1,38 (2)
C2—H2	0,9300	C36—H36	0,9300
C2—C3	1,41 (2)	C37—C38	1,36 (3)
C3—H3	0,9300	C37—C42	1,43 (3)
C3—C4	1,37 (3)	C38—H38	0,9300
C4—H4	0,9300	C38—C39	1,44 (3)
C4—C5	1,35 (3)	C39—H39	0,9300
C5—H5	0,9300	C39—C40	1,41 (3)
C5—C6	1,38 (2)	C40—H40	0,9300
C6—H6	0,9300	C40—C41	1,32 (3)
C7—C8	1,43 (2)	C41—H41	0,9300
C7—C12	1,40 (3)	C41—C42	1,35 (3)
C8—H8	0,9300	C42—H42	0,9300
C8—C9	1,40 (2)	C43—C44	1,41 (3)
C9—H9	0,9300	C43—C48	1,32 (3)
C9—C10	1,33 (3)	C44—H44	0,9300
C10—H10	0,9300	C44—C45	1,40 (3)
C10—C11	1,36 (3)	C45—H45	0,9300
C11—H11	0,9300	C45—C46	1,30 (3)
C11—C12	1,41 (2)	C46—H46	0,9300
C12—H12	0,9300	C46—C47	1,36 (3)

C13—C14	1,41 (3)	C47—H47	0,9300
C13—C18	1,35 (3)	C47—C48	1,43 (3)
C14—H14	0,9300	C48—H48	0,9300
C14—C15	1,35 (2)	C49—C50	1,38 (3)
C15—H15	0,9300	C49—C54	1,36 (3)
C15—C16	1,29 (3)	C50—H50	0,9300
C16—H16	0,9300	C50—C51	1,32 (3)
C16—C17	1,54 (3)	C51—H51	0,9300
C17—H17	0,9300	C51—C52	1,38 (3)
C17—C18	1,38 (2)	C52—H52	0,9300
C18—H18	0,9300	C52—C53	1,35 (3)
C19—C20	1,39 (2)	C53—H53	0,9300
C19—C24	1,38 (3)	C53—C54	1,42 (3)
C20—H20	0,9300	C54—H54	0,9300
C20—C21	1,38 (2)	N4—O11	1,210 (19)
Angles entre les atomes (°)			
O4—Sn1—O1	175,4 (7)	C20—C21—H21	119,0
C1—Sn1—O1	88,0 (5)	C22—C21—C20	122,0 (16)
C1—Sn1—O4	93,7 (7)	C22—C21—H21	119,0
C1—Sn1—C13	121,6 (7)	C21—C22—H22	120,4
C7—Sn1—O1	86,2 (6)	C21—C22—C23	119,3 (17)
C7—Sn1—O4	96,6 (9)	C23—C22—H22	120,4
C7—Sn1—C1	120,5 (7)	C22—C23—H23	119,3
C7—Sn1—C13	116,8 (7)	C22—C23—C24	121,5 (18)
C13—Sn1—O1	85,5 (5)	C24—C23—H23	119,3

C13—Sn1—O4	89,9 (8)	C19—C24—C23	116,3 (16)
O7—Sn2—O2	178,0 (6)	C19—C24—H24	121,8
C19—Sn2—O2	81,5 (5)	C23—C24—H24	121,8
C19—Sn2—O7	99,9 (7)	C26—C25—Sn2	117,3 (14)
C19—Sn2—C25	110,0 (7)	C30—C25—Sn2	121,8 (13)
C25—Sn2—O2	89,1 (6)	C30—C25—C26	120,8 (17)
C25—Sn2—O7	89,1 (8)	C25—C26—H26	121,7
C31—Sn2—O2	86,5 (6)	C25—C26—C27	116,5 (18)
C31—Sn2—O7	93,8 (8)	C27—C26—H26	121,7
C31—Sn2—C19	123,5 (7)	C26—C27—H27	119,0
C31—Sn2—C25	124,9 (8)	C28—C27—C26	122,0 (17)
O10—Sn3—O3	176,7 (6)	C28—C27—H27	119,0
C37—Sn3—O3	81,1 (7)	C27—C28—H28	120,4
C37—Sn3—O10	99,1 (9)	C27—C28—C29	119,3 (17)
C37—Sn3—C43	111,1 (8)	C29—C28—H28	120,4
C37—Sn3—C49	126,0 (8)	C28—C29—H29	120,7
C43—Sn3—O3	90,8 (7)	C28—C29—C30	118,7 (18)
C43—Sn3—O10	86,1 (9)	C30—C29—H29	120,7
C43—Sn3—C49	122,0 (8)	C25—C30—C29	122,5 (17)
C49—Sn3—O3	89,1 (5)	C25—C30—H30	118,7
C49—Sn3—O10	93,4 (8)	C29—C30—H30	118,7
N1—O1—Sn1	118,9 (8)	C32—C31—Sn2	119,9 (14)
N1—O2—Sn2	119,3 (7)	C32—C31—C36	119,1 (17)
N1—O3—Sn3	121,0 (8)	C36—C31—Sn2	121,0 (14)
N3—O4—Sn1	128,7 (19)	C31—C32—H32	119,9

N2—O7—Sn2	120,1 (16)	C33—C32—C31	120,3 (19)
N4—O10—Sn3	113,9 (18)	C33—C32—H32	119,9
O1—N1—O3	117,7 (11)	C32—C33—H33	119,1
O2—N1—O1	122,5 (11)	C32—C33—C34	121,8 (19)
O2—N1—O3	119,8 (11)	C34—C33—H33	119,1
O7—N2—O8	117 (2)	C33—C34—H34	120,9
O7—N2—O9	122 (2)	C33—C34—C35	118,2 (17)
O8—N2—O9	121 (2)	C35—C34—H34	120,9
O4—N3—O5	108 (2)	C34—C35—H35	120,1
O4—N3—O6	119 (2)	C36—C35—C34	119,7 (19)
O6—N3—O5	133 (2)	C36—C35—H35	120,1
C2—C1—Sn1	120,5 (12)	C31—C36—H36	119,6
C2—C1—C6	118,8 (15)	C35—C36—C31	120,9 (19)
C6—C1—Sn1	120,6 (13)	C35—C36—H36	119,6
C1—C2—H2	120,3	C38—C37—Sn3	123,5 (14)
C1—C2—C3	119,4 (17)	C38—C37—C42	119,0 (19)
C3—C2—H2	120,3	C42—C37—Sn3	117,5 (16)
C2—C3—H3	120,1	C37—C38—H38	119,6
C4—C3—C2	119,8 (17)	C37—C38—C39	120,8 (18)
C4—C3—H3	120,1	C39—C38—H38	119,6
C3—C4—H4	119,4	C38—C39—H39	122,6
C5—C4—C3	121,2 (16)	C40—C39—C38	115 (2)
C5—C4—H4	119,4	C40—C39—H39	122,6
C4—C5—H5	119,8	C39—C40—H40	117,1
C4—C5—C6	120,4 (17)	C41—C40—C39	126 (2)

C6—C5—H5	119,8	C41—C40—H40	117,1
C1—C6—H6	119,9	C40—C41—H41	120,9
C5—C6—C1	120,2 (17)	C40—C41—C42	118,1 (19)
C5—C6—H6	119,9	C42—C41—H41	120,9
C8—C7—Sn1	119,4 (15)	C37—C42—H42	119,2
C12—C7—Sn1	121,8 (12)	C41—C42—C37	122 (2)
C12—C7—C8	118,6 (16)	C41—C42—H42	119,2
C7—C8—H8	121,5	C44—C43—Sn3	118,2 (15)
C9—C8—C7	117 (2)	C48—C43—Sn3	126 (2)
C9—C8—H8	121,5	C48—C43—C44	115 (2)
C8—C9—H9	117,5	C43—C44—H44	119,0
C10—C9—C8	125,0 (17)	C45—C44—C43	122 (2)
C10—C9—H9	117,5	C45—C44—H44	119,0
C9—C10—H10	121,1	C44—C45—H45	119,9
C9—C10—C11	117,8 (17)	C46—C45—C44	120 (3)
C11—C10—H10	121,1	C46—C45—H45	119,9
C10—C11—H11	119,0	C45—C46—H46	119,7
C10—C11—C12	122 (2)	C45—C46—C47	121 (2)
C12—C11—H11	119,0	C47—C46—H46	119,7
C7—C12—C11	119,3 (17)	C46—C47—H47	120,5
C7—C12—H12	120,3	C46—C47—C48	119 (2)
C11—C12—H12	120,3	C48—C47—H47	120,5
C14—C13—Sn1	119,2 (13)	C43—C48—C47	123 (2)
C18—C13—Sn1	121,7 (13)	C43—C48—H48	118,7
C18—C13—C14	119,0 (16)	C47—C48—H48	118,7

C13—C14—H14	120,1	C50—C49—Sn3	121,7 (13)
C15—C14—C13	119,8 (19)	C54—C49—Sn3	118,3 (15)
C15—C14—H14	120,1	C54—C49—C50	119,6 (18)
C14—C15—H15	118,1	C49—C50—H50	119,2
C16—C15—C14	123,7 (19)	C51—C50—C49	121,6 (18)
C16—C15—H15	118,1	C51—C50—H50	119,2
C15—C16—H16	120,4	C50—C51—H51	119,6
C15—C16—C17	119,2 (17)	C50—C51—C52	120,8 (19)
C17—C16—H16	120,4	C52—C51—H51	119,6
C16—C17—H17	122,7	C51—C52—H52	120,5
C18—C17—C16	114,5 (17)	C53—C52—C51	118,9 (19)
C18—C17—H17	122,7	C53—C52—H52	120,5
C13—C18—C17	123,7 (18)	C52—C53—H53	119,5
C13—C18—H18	118,2	C52—C53—C54	120,9 (18)
C17—C18—H18	118,2	C54—C53—H53	119,5
C20—C19—Sn2	117,2 (13)	C49—C54—C53	118,1 (19)
C24—C19—Sn2	120,3 (12)	C49—C54—H54	121,0
C24—C19—C20	122,5 (16)	C53—C54—H54	121,0
C19—C20—H20	121,0	O12—N4—O10	120 (3)
C21—C20—C19	118,0 (17)	O11—N4—O10	118 (2)
C21—C20—H20	121,0	O11—N4—O12	121 (3)
Angles de torsion			
Sn1—O1—N1—O2	7,4 (16)	C13—C14—C15—C16	-1 (3)
Sn1—O1—N1—O3	-173,6 (8)	C14—C13—C18—C17	3 (2)
Sn1—O4—N3—O5	-17 (4)	C14—C15—C16—C17	2 (3)

Sn1—O4—N3—O6	166 (2)	C15—C16—C17—C18	0 (2)
Sn1—C1—C2—C3	-177,5 (12)	C16—C17—C18—C13	-2 (2)
Sn1—C1—C6—C5	178,5 (12)	C18—C13—C14—C15	-1 (2)
Sn1—C7—C8—C9	-175,7 (13)	C19—C20—C21—C22	1 (3)
Sn1—C7—C12—C11	177,4 (13)	C20—C19—C24—C23	1 (3)
Sn1—C13—C14—C15	178,4 (12)	C20—C21—C22—C23	-6 (3)
Sn1—C13—C18—C17	-176,7 (13)	C21—C22—C23—C24	8 (3)
Sn2—O2—N1—O1	175,6 (9)	C22—C23—C24—C19	-6 (3)
Sn2—O2—N1—O3	-3,3 (16)	C24—C19—C20—C21	2 (3)
Sn2—O7—N2—O8	-6 (4)	C25—C26—C27—C28	4 (3)
Sn2—O7—N2—O9	174,1 (19)	C26—C25—C30—C29	-2 (3)
Sn2—C19—C20—C21	179,2 (13)	C26—C27—C28—C29	-3 (3)
Sn2—C19—C24—C23	-176,9 (12)	C27—C28—C29—C30	0 (3)
Sn2—C25—C26—C27	-177,9 (14)	C28—C29—C30—C25	3 (3)
Sn2—C25—C30—C29	174,2 (15)	C30—C25—C26—C27	-1 (3)
Sn2—C31—C32—C33	-178,8 (13)	C31—C32—C33—C34	-2 (3)
Sn2—C31—C36—C35	179,6 (13)	C32—C31—C36—C35	0 (3)
Sn3—O3—N1—O1	-0,9 (15)	C32—C33—C34—C35	2 (3)
Sn3—O3—N1—O2	178,1 (9)	C33—C34—C35—C36	-1 (3)
Sn3—O10—N4—O12	-157 (2)	C34—C35—C36—C31	0 (3)
Sn3—O10—N4—O11	25 (4)	C36—C31—C32—C33	1 (3)
Sn3—C37—C38—C39	177,5 (16)	C37—C38—C39—C40	2 (3)
Sn3—C37—C42—C41	-178,0 (18)	C38—C37—C42—C41	2 (4)
Sn3—C43—C44—C45	-178,2 (17)	C38—C39—C40—C41	-2 (4)
Sn3—C43—C48—C47	176,5 (17)	C39—C40—C41—C42	1 (4)

Sn3—C49—C50—C51	175,1 (14)	C40—C41—C42—C37	-1 (4)
Sn3—C49—C54—C53	-174,2 (13)	C42—C37—C38—C39	-2 (3)
C1—C2—C3—C4	1 (2)	C43—C44—C45—C46	-1 (3)
C2—C1—C6—C5	1 (2)	C44—C43—C48—C47	-8 (3)
C2—C3—C4—C5	-3 (2)	C44—C45—C46—C47	-1 (4)
C3—C4—C5—C6	4 (3)	C45—C46—C47—C48	-1 (3)
C4—C5—C6—C1	-3 (2)	C46—C47—C48—C43	6 (3)
C6—C1—C2—C3	0 (2)	C48—C43—C44—C45	6 (3)
C7—C8—C9—C10	-4 (3)	C49—C50—C51—C52	0 (3)
C8—C7—C12—C11	2 (3)	C50—C49—C54—C53	-2 (3)
C8—C9—C10—C11	6 (3)	C50—C51—C52—C53	-3 (3)
C9—C10—C11—C12	-4 (3)	C51—C52—C53—C54	4 (3)
C10—C11—C12—C7	0 (3)	C52—C53—C54—C49	-2 (3)
C12—C7—C8—C9	0 (3)	C54—C49—C50—C51	3 (3)

Les transformations symétriques utilisées pour générer les atomes équivalents: (i) $z+1/2$, $-y+1/2$, $-x+1/2$; (ii) $-x+1$, y , $-z$; (iii) $-z+1/2$, $-y+1/2$, $x-1/2$; (iv) $-x+1$, $-y+1$, z ; (v) $-x+1$, y , $-z-1$; (vi) x , $-y+1$, $-z-1$; (vii) $z+1$, x , $y-1$; (viii) y , $-z$, $-x$; (ix) $-z$, x , $-y$.

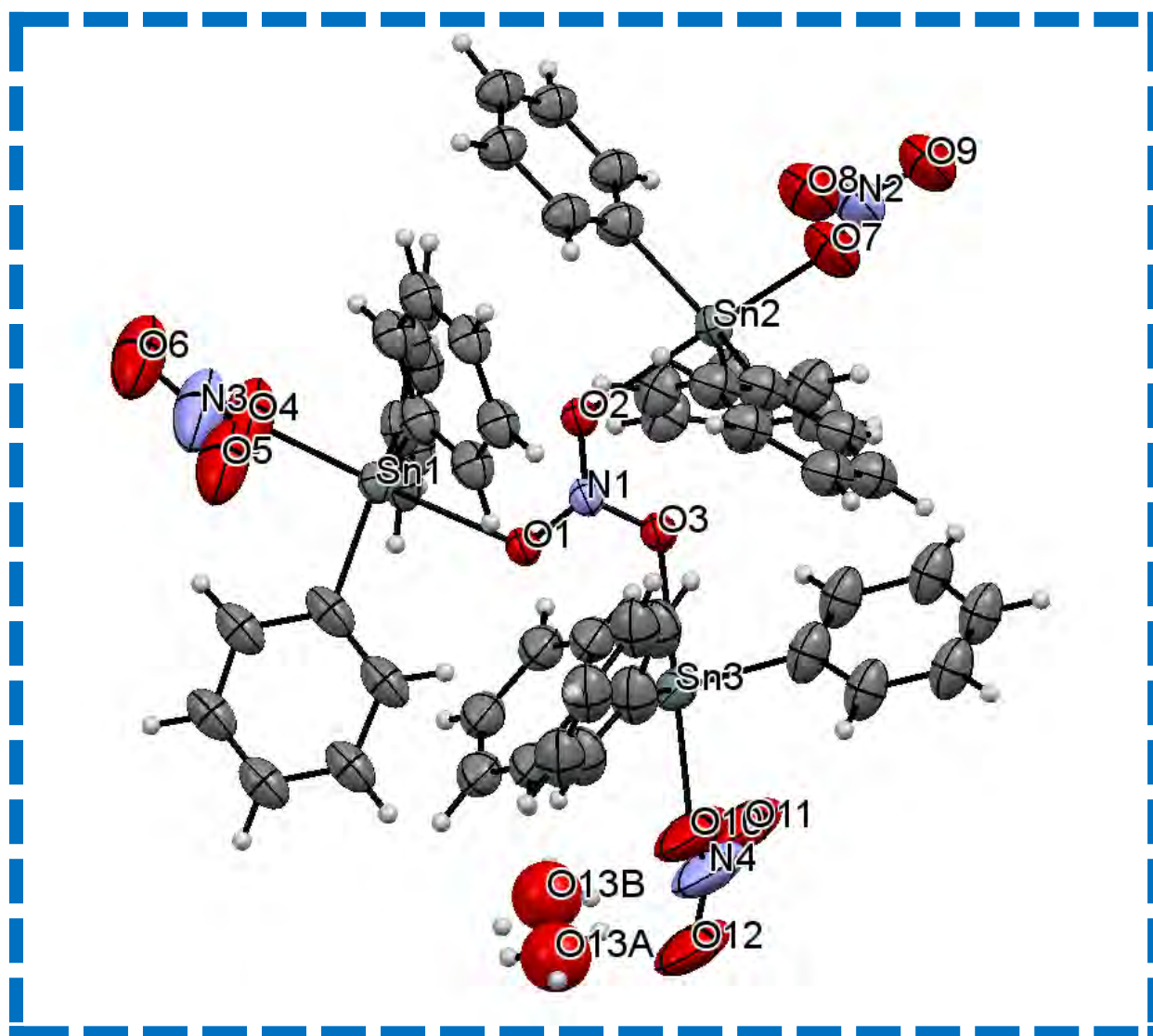


Figure 82a. Unité asymétrique de M_{21}

En mélangeant SnPh_3Cl , AgNO_3 dans le rapport 1/1 dans l'éthanol un mélange trouble a été obtenu. Ce mélange a été chauffé puis agité pendant quelques minutes puis filtré. Le filtrat a ensuite été mélangé avec l'imidazole dans un rapport 1/1 dans l'éthanol. Le mélange limpide obtenu a été agité 2h environ avant d'être soumis à une évaporation lente à la température ambiante. Des cristaux incolores ont été recueillis quelques jours après. Le complexe cristallise dans un système hexagonal de groupe d'espace $P6_1$.

Le composé est constitué d'un ion nitrate central tridentate coordonnant trois résidus SnPh_3 , de trois anions nitrates monodentates et d'une molécule d'eau protonnée. La structure globale, reportée sur la **figure 82b**, est discrète constituée de molécules discrètes.

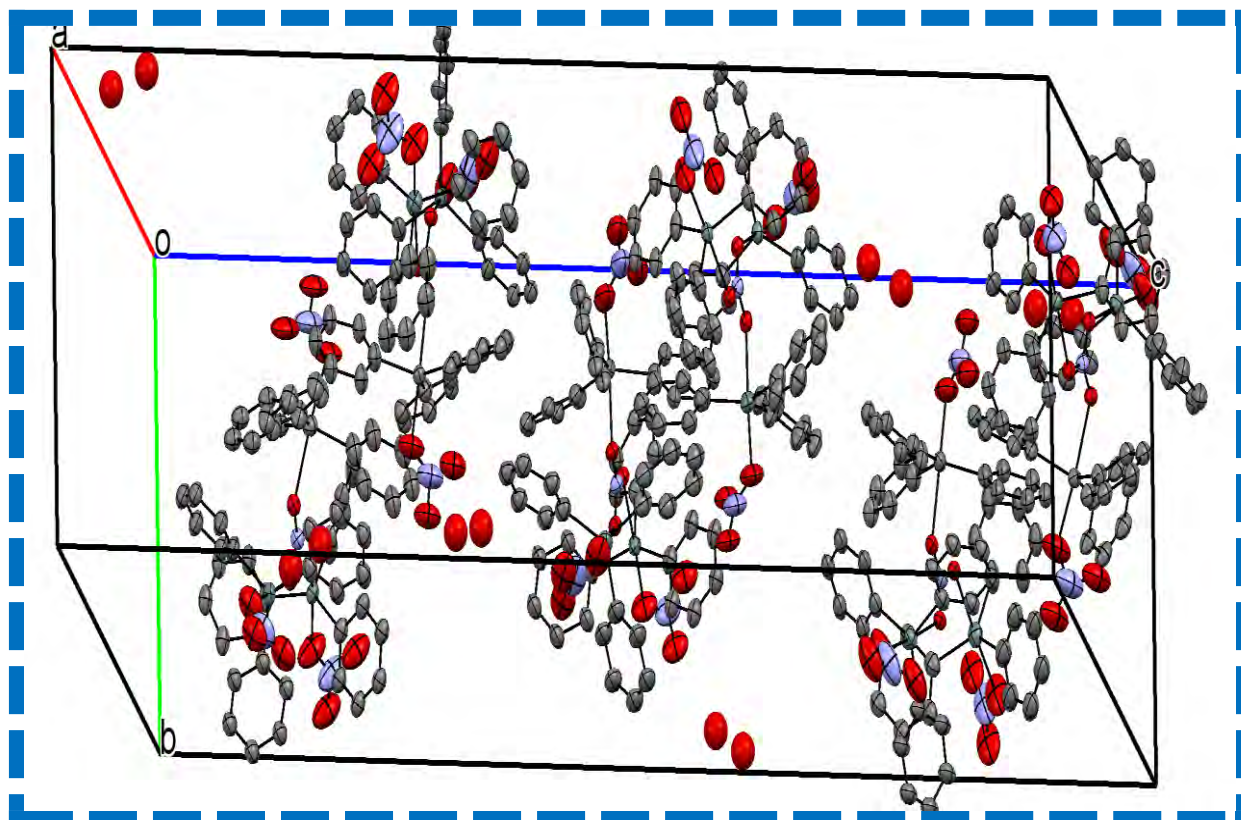


Figure 82b. Maille élémentaire de M_{21}



CONCLUSION GENERALE

Ce travail nous a permis de synthétiser 90 composés dont 8 ligands, 9 composés organiques cristallins et 73 complexes organométalliques constitués de 21 complexes cristallins, le reste étant constitué de 8 complexes molybdate, 8 complexes nitrato, 22 complexes oxalato, 4 complexes phenylphosphonato et 10 autres complexes. Ces complexes ont été caractérisés principalement par spectroscopies IR et par la diffraction des rayons X.

L'introduction du cation non symétrique 2-méthylimidazolium susceptible de s'impliquer dans des liaisons hydrogène a conduit à l'obtention d'architectures supramoléculaires. La capacité de ce cation à former des structures supramoléculaires a été remarquée pour tous les types de complexes. L'utilisation de la base de Lewis diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate, très peu étudié, vis-à-vis des halogénures métalliques et des organo- et halostanniques a permis d'avoir des composés originaux jusque là inédits. L'utilisation des chlorure de 2,3,5-triphényltétrazolium, chlorure d'acéonyltriphenylphosphonium et des solvants nombreux et variés également a permis d'avoir une nouvelle gamme de complexes.

Tout au long de ce travail, en s'intéressant à la nature coordinante des anions dans ces complexes, le molybdate est monodentate, bidentate, tétradentate, monochélatant ou bichélatant; le nitrato est monodentate, bidentate, tridentate ou monochélatant; l'oxalate est monodentate, bidentate, monochélatant, monochélatant et bidentate ou bichélatant; le phenylphosphonate est monodentate, bidentate ou tridentate; le diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate est monodentate N-donneur. Nous avons pu obtenir la trichélation ou tétrachélation de l'ion molybdate avec des organo- et halostanniques déjà trouvées par nos prédécesseurs [147] mais avec des halogénures métalliques.

Les données RMN ^{119}Sn ont montré la rupture de la liaison Sn-N, le décrochage du diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate, en phase liquide.

L'oxydation du diméthyl N-cyanodithioiminocarbonate en présence du CrO_2Cl_2 a été remarquée ainsi que de nombreux phénomènes de désalkylation et de désarylation.

La diffraction des rayons X de 30 monocristaux a permis de trouver diverses nouvelles structures cristallines organiques et organométalliques; ce qui constitue un grand bond dans la chimie de coordination.

Dans le souci d'affiner la caractérisation des complexes sus étudiés par le biais de la spectroscopie infrarouge, nous poursuivrons les mesures physiques complémentaires. Dans la perspective d'éventuelles utilisations de ces complexes dans un domaine d'application, nous soumettrons ces complexes à des tests.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Meneghetti, M. R. et Meneghetti, S. M. P. (2015). *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 765–771.
- [2]: Sirajuddin, M., Ali, S., McKee, V., Zaib, S. et Iqbal, J. (2014). *RSC Adv.*, **4**, 57505–57521.
- [3]: Basu Baul, T.S., Paul, A., Pellerito, L., Scopelliti, M., Sigh, P., Verma, P., Duthie, A., De Vos, D. et Tiekink, E.R.T. (2011). *Investigational New Drugs*, **29**, 285-299.
- [4]: Shang, X.M., Meng, X.G., Alegria, E.C.B.A., Li, Q.S., Silva, M.F.C.G., Kuznetsov, M.L. et Pombeiro, A.J.L. (2011). *Inorg. Chem.*, **50**, 8158–8167.
- [5]: Wang, Z.H., Guo, Y.Z., Zhang, J., Ma, L., Song, H.B. et Fan, Z.J. (2010). *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 2715–2719.
- [6]: Koch, B., Basu Baul, T.S. et Chatterjee, A. (2009). *Investigational New Drugs*, **27**, 319-326.
- [7]: Davies, A. G., Gielen, M., Pannell, K. H. et Tiekink, E. R. T. (2008). In *Tin Chemistry, Fundamentals, Frontiers, and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd.
- [8]: Basu Baul, T.S. (2008). *Appl. Organomet. Chem.*, **22**, 195-204.
- [9]: Koch, B., Basu Baul, T.S. et Chatterjee, A. (2008). *J. Appl. Toxicol*, **28**, 430-438.
- [10]: Xanthopoulou, M.N., Hadjikakou, S.K., Hadjiliadis, N., Kubicki, M., Skoulika, S., Bakas, T., Baril, M. et Butler, I.S. (2007). *Inorg. Chem.*, **46**, 1187–1195.
- [11]: Gielen, M. (2005). *Appl. Organomet. Chem.*, **19**, 440-450.
- [12]: Sander, H.L.T., Berth, J.D. et Gerard, V.K. (2004). *J. Organomet. Chem.*, **689**, 2145-2157.
- [13]: Gielen, M. (2002). *Appl. Organomet. Chem.*, **16**, 9, 481-494.
- [14]: Willems, R., Bouhdid, A., Mahieu, B., Ghys, L., Biesemans, M., Tiekink, E.R.T., Devos, D. et Gielen, M. (1997). *J.Organomet.Chem.*, **531**, 151-158.
- [15]: Crowe, A.J. (1994). *Metal Complexes in Cancer Chemotherapy*, ed S. P. Fricker, Chapman and Hall, London.
- [16]: Harrison, P.G. (1992). *Chemistry and Technology of Silicon and Tin*, ed V. D. Kumar Das, Ng Seik Weng, and M. Gielen, Oxford Sciences Publications.
- [17]: Morgan, A.R., Garbo, G.M., Keck, R.W. et Selman, S.H. (1988). dans *Photosensitisation*, Moreno G, Springer Verlag, 495.

- [18]: Hathaway, B.J. (1987). *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol 2, Ligands Pergamon Press, 1^{ère} Ed, 413.
- [19]: Owen, E.D. (1980). *Degradation and Stabilization of PVC*, Elsevier, London, ch5.
- [20]: Sarr, O. et Diop, L. (1990). *Spectrochim. Acta*, **46A**, 1239-1244.
- [21]: Sarr, O. et Diop, L. (1990). *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, **4**(2), 137-140.
- [22]: Gueye, O., Qamar, H., Sarr, O., Diop, L., Diop, C.A. et Russo, U., (1992). *Polyhedron*, **15**(6), 265.
- [23]: Sall, A.S., Diassé, A., Sarr, O. et Diop, L. (1992). *Main Group Met. Chem*, **15**, 265-268
- [24]: Diop, L., Mahon, M.F., Molloy, K.C. et Sidibe, M. (1997). *Main Group Met. Chem*, **20**, 649-654.
- [25]: Diop, C. A. K., Lahlou, M., Diop, L., Mahieu, B. et Russo, U. (1997). *Main Group Met. Chem*, **20** (10), 681-686.
- [26]: Diassé-Sarr, A., Diop, L., Mahon, M. et Molloy, K. C. (1997). *Main Group Met. Chem*. **20** (4), 223-229.
- [27]: Sidibe, M. et Diop, L. (1999). *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, **008**, 97-102.
- [28]: Diop, C.A.K., Okio, K.Y.A., Diop, L. et Mahieu, B. (2000). *Main Group Met. Chem.*, **23** (9), 493-495.
- [29]: Sidibe, M., Diassé-Sarr, A., Diop, L. et Mahieu, B. (2000). *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, **010**, 75-82.
- [30]: Diop, C.A.K., Diop, L. et Toscano, A.R. (2002). *Main Group Met. Chem.*, **25** (5), 327-328.
- [31]: Diop, C.A.K., Bassene, S., Sidibe, M., Diassé-Sarr, A., Diop, L., Molloy, K.C., Mahon, M.F. et Toscano, R.A. (2002). *Main Group Met. Chem*, **25** (11), 683-689.
- [32]: Cisse, I., Gueye, O. et Mahieu, B. (2003). *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, **016**, 1-9.
- [33]: Cisse, I., Gueye, O., Mahieu, B. et Tinant, B. (2003). *Appl. Organomet. Chem.*, **17**, 821-822.
- [34]: Diassé-Sarr, A., Cisse, I., De Barros, D., Diop, L. (2004). *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, **017**, 105-112.
- [35]: Diassé-Sarr, A., Barry, A.H., Jouini, T., Diop, L., Mahieu, B., Mahon, M.F. et Molloy, K.C. (2004). *J. Organomet. Chem.*, **689**, 2087-2091.

- [36]: Diop, C.A.K., Touré, A., Diop, A., Bassène, S., Sidibé, M., Diop, L., Mahon, M.F., Molloy, K.C. et Russo, U. (2007). *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, **023**, 49-59.
- [37]: Diop, C.A.K., Toure, A., Diop, L., Tinant, B. et Mahieu, B. (2007). *Acta Cryst*, **E63**, m91-m93.
- [38]: Diop, C.A.K., Toure, A., Diop, L., Tinant, B. et Mahieu, B. (2007). *Acta Cryst*, **E63**, m258-m260.
- [39]: Boye, M.S., Diassé-Sarr, A., Diop, L., Russo, U., Biesemans, M. et Willem, R. (2007). *C. R. Chim.*, **10**, 466-468.
- [40]: Diallo, W., Diassé-Sarr, A., Diop, L., Mahieu, B., Biesemans, M., Willem, R., Kociok-Köhn, G. et Molloy, K.C. (2009). *Scientific Study and Research*, **10**(3), 207-212
- [41]: Pouye, S.F., Cisse, I. et Diop, L. (2009). *Scientific Study & Research*, **10**(4), 313-316.
- [42]: Okio, K. A., Fall, A., Qamar-Kane, H., Sow, Y., Diop, L., Diop, L. A., Russo U. et Wattiaux, A. (2010). *Main Group Met. Chem.*, **33** (1-2), 53-58.
- [43]: Diallo, W., Okio, K. A., Diop, L., Russo U. et Wattiaux, A. (2010). *Scientific Study & Research Chemistry*, **11** (2), 219-226.
- [44]: Pouye, S.F., Cisse, I., Diop, L., Fall, D. et Ciss, M. (2011). *Scientific Study & Research*, **13** (1), 043-048.
- [45]: Diop, T., Diop, L., Diop, C. A. K., Molloy, K. C. et Kociok-Köhn, G. (2011). *Acta Cryst.*, **E67**, m1872-m1873.
- [46]: Diallo, W., Okio, K.Y.A., Diop, C.A.K., Diop, L., Diop, L.A. et Russo, U., (2011). *Main Group Met. Chem.*, **32** (2), 93-99.
- [47]: Diallo, W., Diop, L., Molloy, K.C. et Kociok-Köhn, G., (2011). *Main Group Met. Chem.*, **34** (3-4), 55–56.
- [48]: Traoré, B., Diop, L. et Sidibé, M. (2012) *Scientific Study & Research*, **13**(4), 405 – 408.
- [49]: Ndoeye, D. et Diop, L. (2012). *Scientific Study & Research*, **13** (4), 409 – 412.
- [50]: Diop, T., Van der Lee, A. et Sidibe, M. (2013). *Acta Cryst.*, **E69**, m406-407.
- [51]: Allouch, H. et Diop, L. (2013). *Scientific Study & Research*, **14** (1), 055 – 058.
- [52]: Diop, M.B. et Diop, L. (2014). *Scientific study & Research*, **15** (1), 75-79.
- [53]: Diop, M.B. et Diop, L. (2014). *Scientific study & Research*, **15** (4), 345-350.
- [54]: Diop, M.B. et Diop, L. (2014). *Scientific study & Research*, **15** (3), 269-273.
- [55]: Kittipong, C., Khemthong, P., Kielar, F. et Zhou, Y. (2016). *Acta Cryst.*, **E72**, 87-91.
- [56]: Ng, S.W, Das, V.G.K, Skelton, B.W et White, A.H, (1992). *J.Organomet. Chem.*, **430**, 139-148.

- [57]: Ng, S.W. et Das, V.G.K. (1993). *Main Group Met. Chem.*, **16**, 87.
- [58]: Ng, S.W. et Das, V.G.K. (1993). *J.Organomet. Chem.*, **456**, 175-179.
- [59]: Ng, S.W et Hook J.M. (1999). *Acta. Cryst.*, **C55**, 310-312.
- [60]: Ng, S.W et Rae, A.D. (2000). *Z. Kristallogr.*, **215**, 199-204.
- [61]: Xu, T., Yang, S., Xie, Z. et Ng, S.W. (2003). *Acta Cryst.*, **E59**, m873-m875
- [62]: Mateus, P., Delgado, R., Brandao, P. et Felix, V. (2012). *J.Org.Chem.*, **77**, 46113.
- [63]: Wang, L., Shang, R., Zheng, Z., Liu, C. et Wang, Z. (2013). *Cryst.Growth Des.*, **13**, 2597-2606.
- [64]: Zhu, R. et Zhang, W. (2013). *Z. Anorg.Allg.Chem.*, **639** (7), 1274-1278.
- [65]: Hou, C., Gan, H-M et Liu, J-C. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, m120-m121.
- [66]: Kawasaki, T. et Kitazawa, T. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, m122-m123.
- [67]: Nawaz, S., Tahir, M.N., Nadir, M.A., Mehmoud, B. et Ahmad, S. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, 220-222.
- [68]: Gregório, T., Rüdiger, A.L., Nunes, G.G., Soares, J.F. et Hughes, D.L. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, 65-68.
- [69]: Zhang, H., Peng, M-H., Wang, X-J. et Li, X-Y. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, o111-o112.
- [70]: Kim, Y. et Kang, S.K. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, m85-m86.
- [71]: Kim, D. et Kang, S.K. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, m79-m80.
- [72]: Ksiksi, N., Driss, M., Hellali, D., Guesmi, A. et Zamali, H. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, 455-458.
- [73]: Wu, F., Shang, M., Li, S. et Zhao, Y. (2014). *Acta Cryst.*, **E70**, 503-506.
- [74]: Ahn, S.H., Shin, J.W. et Moon, D. (2014). *Acta Cryst.*, **E70**, 201-212.
- [75]: Stoscup, J.A., Staples, R.J. et Biro, S.M. (2014). *Acta Cryst.*, **E70**, 188-191.
- [76]: Bouaoud, Y., Smith, G., Merazig, H. et Setifi, Z. (2014). *Acta Cryst.*, **E70**, o1191-o1192.
- [77]: Moroz, O.V., Trush, V.A., Sliva, T.Y., Konovalova, I.S. et Amirkhanov, V.M. (2014). *Acta Cryst.*, **E70**, 305-308.
- [78]: Moon, B., Jeon, Y., Moon, S-H. et Park, K-M. (2014). *Acta Cryst.*, **E70**, 507-509.
- [79]: Wu, F., Shang, M., Li, S. et Zhao, Y. (2014). *Acta Cryst.*, **E70**, 503-506.

- [80]: You, M-H., Li, F-J., Yang, X-P., Lin, X-X. et Ye, H-Y. (2013). *Acta Cryst.*, **E69**, m647-m648.
- [81]: Diop, T., Diop, L., Michaud, F. et Ardisson, J.D. (2013). *Main Group Met. Chem.*, **36**(3-4), 83-88.
- [82]: Diop, T., Diop, L., Kucerakova et M., Dusek, M. (2013). *Acta Cryst*, **E69**, o303.
- [83]: Gueye, O., Qamar, H., Diop, L., Diop C.A. et Russo, U. (1993). *Polyhedron*, **12**, 1245-1249.
- [84]: Sidibe, M., Lahlou, M., Diop, L. et Mahieu, B. (1998). *Main Group Met. Chem.*, **21**(10), 605-608.
- [85]: Diop, C. A. K., Qamar, H., Cisse, I., Diop, L. et Russo, U. (1999). *Main Group Met. Chem.*, **22** (1), 13.
- [86]: Diop, L., Mahieu, B., Mahon, M.F., Molloy, K.C. et Okio, K.Y.A. (2003). *Appl. Organomet. Chem.*, **17**, 881-882.
- [87]: Toure, A., Diop, C.A.K., Diop, L. et Mahieu, B. (2007). *C. R. Acad. Sci.*, **10**, 493.
- [88]: Kane, H.Q., Okio, K.A., Fall, A., Diop, L., Russo, U. et Mahieu, B. (2009). *Main Group Met. Chem.*, **32**(5), 263-268.
- [89]: Gueye, N., Diop, L., Molloy, K. C. et Kociok-Köhn, G. (2010). *Acta Cryst.*, **E66**, m1645-m1646.
- [90]: Okio, K.A., Fall, A., Kane, H.Q., Sow, Y., Diop, L., Diop, L. A., Russo, U. et Wattiaux, A. (2010). *Main Group Met. Chem.*, **33** (1-2), 53-58.
- [91]: Sow, Y., Diop, L., Kociok-Köhn, G. et Molloy, K.C., (2010). *Main Group Met. Chem.*, **33** (4-5), 205-207.
- [92]: Gueye, N., Diop, L., Molloy, K. C. et Kociok-Köhn, G. (2011). *Main Group Met. Chem.*, **34** (1-2), 3-4.
- [93]: Allouch, H. et Diop, L. (2012). *Scientific Study & Research*, **13** (3), 317-323.
- [94]: Gueye, N., Diop, L., Molloy, K.C. et Kociok-Köhn, G. (2012). *Acta Cryst.*, **E68**, m854-m855.
- [95]: Sow, Y., Diop, L., Molloy, K.C. et Kociok-kohn, G., (2012). *Main Group Met. Chem.*, **34** (5-6), 127-130.
- [96]: Ndoeye, D., Diop, L., Molloy, K. C. et Kociok-Kohn, G., (2012). *Main Group Met. Chem.*, **35** (1-2), 59-61.

- [97]: Sarr, M., Diallo, W., Diassé-Sarr, A., Plasseraud, L. et Cattey, H., (2013). *Acta Cryst.*, **E69**, m581-m582.
- [98]: Sarr, M., Diassé-Sarr, A., Diallo, W., Plasseraud, L. Et Cattey, H. (2013). *Acta Cryst.*, **E69**, m473-m474.
- [99]: Ndoye, D., Diop, L., Molloy, K.C. et Kociok-Kohn, G., (2013). *Main Group Met. Chem.*, **36** (5-6), 215-219.
- [100]: Gueye, N., Diop, L. et Stoeckli-Evans, H. (2014). *Acta Cryst.*, **E70** (2), m49-m50.
- [101]: Diop, M. B. et Diop, L. (2014). *Scientific study & Research*, **15** (2), 175-180.
- [102]: Diop, M. B., Diop, L., Plasseraud, L. et Maris, T. (2015). *Acta Cryst.*, **E70**, 520-522.
- [103]: Sow, Y., Diop, L., Molloy, K.C., Kociok-Kohn, G. et Ardisson, J.D., (2013). *Main Group Met. Chem.*, **36** (5-6), 221-224.
- [104]: Basciano, L. C., Peterson, R. T., Roeder, P. L. et Swainson, I. (1998). *Can. Mineral.*, **36**, 1203-1210.
- [105]: Strunz, H. et Nickel, E. H. (2001). *Strunz Mineralogical Tables. Chemical Structural Mineral Classification System, Schweizerbart'scheVerlagsbuchhandlung, Stuttgart*, **9**. Aufl.
- [106]: Scholder, R. et Bauer, G. (1962). *Hydroxosalze Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, 2. Aufl., F. Enke, Stuttgart, S. 1742.
- [107]: Bitterer, H. (Hrsg.), *GmelinHandbuch der AnorganischenChemie*, Zinn, Teil C 3, Syst.-Nr. 46, Springer, Berlin, 1975.
- [108]: Reuter, H. et Bargon, G. (1997). *Z. Anorg. Allg.Chem.*, **623**, 1978-1982.
- [109]: Jacobs, H. et Stahl, R. (2000). *Z. Anorg. Allg.Chem.*, **626**, 1863-1866.
- [110]: Stahl, R. et Jacobs, H. (1997). *Z. Anorg. Allg.Chem.*, **623**, 423-429.
- [111]: Stahl, R. et Jacobs, H. (1997). *Z. Anorg. Allg.Chem.*, **623**, 1287-1289.
- [112]: Barnes, J.F. et Mags, L. (1968). *Organomet. Chem. Rec.*, **3**, 137-150.
- [113]: Smith, P. J. (1978). Toxicological Data on Organotin Compounds, *International Tin Research Institute*, London.
- [114]: Holecek, J., Nadnornick, M., Handlir, K. et Lycka, A. (1983). *J. Organomet. Chem.*, **241**, 177.
- [115]: Alexandrov, E. V., Blatov, V. A., Kochetkova, A. V. et Proserpio, D. M. (2011). *CrystEngComm*, **13**, 3947–3958.
- [116]: Bruker (2014). *APEX2 and SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

- [117]: Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. et Puschmann, H. (2009). OLEX2. *J. Appl. Cryst.* **42**, 339–341.
- [118]: Groom, C. R. et Allen, F. H. (2014). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 662—671.
- [119]: Petrášek, V., Dušek, M. et Palatinus, L. (2014). Crystallographic Computing System JANA2006: General Features, *Z. Kristallogr.*, **229**(5), 345 - 352.
- [120]: Palatinus, L. et Chapuis, G. (2007). *J. Appl. Cryst.*, **40**, 786-790.
- [121]: Brandenburg, K. (1999). *DIAMOND*. Version. 2.1c. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [122]: Brandenburg, K. et Putz, H. (2005). *DIAMOND* Version 3. Crystal Impact GbR, Postfach 1251, D-53002 Bonn, Germany.
- [123]: Burla, M.C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Polidori, G. et Spagna, R. (2003). SIR2002: the program, *J. Appl. Cryst.*, **36**, 1103.
- [124]: Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS-97 SHELXL-97. University of Gottigen, Germany.
- [125]: Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.*, **A64**, 112-122.
- [126]: Spek, A.L. (2009). *Acta Cryst.*, **D65**, 148-155.
- [127]: Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M. et Stalke, D. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 3–10.
- [128]: Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J. et Wood, P. A. (2008). *J. Appl. Cryst.* **41**, 466–470.
- [129]: Sheldrick, G. M. (2015a). SHELXT. *Acta Cryst.* **A71**, 3–8.
- [130]: Sheldrick, G. M. (2015b). SHELXL. *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- [131]: Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.
- [132]: MacLeod, J.A., Gupta, U.C. et Stanfield, B. (1997). *Press Syndicate of the University of Cambridge*, Gupta, U.C. Ed, USA, 229–244.
- [133]: Tejada-Jimenez, M., Galvan, A., Fernandez, E. et Llamas, A. (2009). *Curr. Opin. Plant Biol.*, **12**, 358–363.
- [134]: Braithwaite, E.R, Haber et J. (1994). Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses, Elsevier Science, B.V.Amsterdam, The Netherlands.
- [135]: Saad, A., Oms, O., Marrot, J., Dolbecq, A., Hakouk, K., El Bekkachi, H., Jobic, S., Deniard, P., Dessapt, R., Garrot, D., Boukheddaden, K., Liu, R., Zhang, G., Keita, B. et Mialane, P. (2014). *J. Mater. Chem. C*, **2**, 4748- 4758.

- [136]: Smith, T.M., Perkins, K., Symester, D., Freund, S.R., Vargas, J., Spinu, L. et Zubieta, J. (2014) *Cryst. Eng. Comm.*, **16** (2), 191-213.
- [137]: Saito, M., Hashimoto, M. (2014). *Dalton Trans.*, **43**, 402-405.
- [138]: Mikuriya, M., Kaihara, N., Ono, T., Tanaka, T., Yoshioka, D., Tanaka, H. et Handa, M. (2014). *X-ray.Str. Anal. Online.*, **30**, 39-49.
- [139]: Peter, S. et Iyer, A. (2014). *Inorg. Chem.*, **53** (1), 653-660.
- [140]: Kumar, D., Ahmad, S., Vijaya Prakash, G., Ramanujachary, K.V. et Ramanan, A. (2014). *Cryst. Eng. Comm.*, **16** (30), 7097-7105.
- [141]: Adonin, S.A., Peresyphkina, E.V., Sokolov, M.N., Korolkov, I.V. et Fedin, V.P. (2014). *Inorg. Chem.*, **53** (13), 6886-6892.
- [142]: Gomes, A.C., Neves, P., Figueiredo, S., Fernandes, J.A., Valente, A.A., Paz, F.A.A., Pillinger, M., Lopes, A.D. et Goncalves, I.S. (2013). *J. Mol. Catal. Chem.*, **370**, 64-74.
- [143]: Ito, T., Ide, R., Kosaka, K., Hasegawa, S., Mikurube, K., Taira, M., Naruke, H. et Koguchi, S. (2013). *Chem. Lett.*, **42**, 1400-1402.
- [144]: Kopec, J.A., Shekar, S., Brown, S.N. (2012). *Inorg. Chem.*, **51** (3), 1239-1250.
- [145]: Atencio, R., Briceno, A., Silva, P., Rodriguez, J.A. et Hanson, J.C. (2007). *New J. Chem.*, **31** (1), 33-38.
- [146]: Bardina, N.V., Bazhenova, T.A., Lyssenko, K.A., Antipin, M.Y., Shulga, Y.M., Filina, T.A. et Shestakov, A.F. (2006). *Mendeleev Commun.*, **6**, 307-308.
- [147]: Pouye, S.F., Cisse, I. et Diop, L. (2009). *Scientific Study & Research*, **10**(4), 313-316.
- [148]: Pouye, S.F., Cisse, I., Diop, L., Fall, D. et Ciss, M. (2011). *Scientific Study & Research*, **13**(1), 043-048.
- [149]: Pouye, S.F., Cisse, I., Diop, L. et Diop, L.A (2013). *Scientific Study & Research*, **14**(2), 107-112.
- [150]: Pouye, S.F., Cisse, I., Diop, L., Molloy, K.C. et Kociok-Kohn, G. (2014). *Scientific Study & Research*, **15** (1), 091 – 094.
- [151]: Pouye, S.F., Cisse, I., Diop, L. et Diop, L.A. (2014). *Scientific Study & Research*, **15** (2), 149 – 153.
- [152]: Bensch, W., Hug, P., Emmenegger, R., Reller, A. et Oswald, H. R. (1987). *Mat. Res. Bull.*, **22** (4), 447-454.
- [153]: Gueye, N., Diop, L., Molloy, K.C. et Kociok-Köhn, G. (2010). *Acta Cryst.*, **E66**(12), m1645-m1646.

- [154]: Sow, Y., Diop, L et Ardisson, J.D. (2014). *Int. J. Biol. Chem. Sci.* **7**(5), 2133-2138.
- [155]: Mbaye, A., Diop, C.A.K. et Diop, L. (2014), *Scientific study & Research* **15**(4), 357 – 360.
- [156]: Seck, S.S. M., Diop, L., Stievano, L. (2010). *Main Group Met. Chem.*, **33**(6), 301-305.
- [157]: Dey, D.K., Dey, S.P., Lycka, A. Et Rosair, G.M. (2011). *Polyhedron*, **30**, 2544-2549.
- [158]: Tian, L., Zheng, X., Zheng, X., Sun, Y., Yan, D. et Tu, L. (2011). *Appl. Organomet. Chem.*, **25**, 785-790.
- [159]: Sarkar, B., Choudhoury, A.K., Roy, A., Biesemans, M., Willem, R., Ng, S.W. et Tiekink, E.R.T. (2010). *Appl. Organomet. Chem.*, **24**, 842-852.
- [160]: Kane, H.Q., Okio, K.O., Fall, A., Diop, L., Russo, U. et Mahieu, B. (2009). *Main Group Met. Chem.*, **32**(5), 263-268.
- [161]: Chalupa, J., Handlíř, K., Padělkoá, Z., Vejsová, M., Buchta, V., Jirásko, R. Et Růžička, A. (2008). *Appl. Organomet. Chem.*, **22**, 308-313.
- [162]: Menezes, D.C., Vieira, F.T., de Lima, G.M., Wardell, J.L., Cortés, M.E., Ferreira, M.P., Soares, M.A. et Vilas Boas, A. (2008). *Appl. Organomet. Chem.*, **22**, 221-226.
- [163]: Azadmehar, A., Amini, M.M., Hadipour, N., Khavasi, H.R., Fun, H.K. et Chen, C.J. (2008). *Appl. Organomet. Chem.*, **22**, 19-24.
- [164]: Yin, H.D., Li, F.H. et Wang, C.H. (2007). *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 2797-2808.
- [165]: Ettorre, R., Marton, D., Nodari, L. et Russo, U. (2006). *J.Organomet. Chem.*, **691**, 805-808.
- [166]: Yin, H.D., Hong, M., Wang, Q.B., Xue, S.C. et Wang, D.Q. (2005). *J.Organomet. Chem.*, **690**, 1669-1676.
- [167]: Garcia-Zarracino, R. et Hopfl, H. (2005). *J.Am.Chem.Soc.*, **127**(9), 3120-3130.
- [168]: Yin, H.D., Wang, Q.B. et Xue, S.C. (2005). *J.Organomet. Chem.*, **690**, 435-440.
- [169]: Zhang, R., Sun, J. et Ma, C. (2005). *J.Organomet. Chem.*, **690**, 4366-4372
- [170]: Chandrasekhar, V., Boomishankar, R., Steiner, A. et Bickley, J.F. (2003). *Organometallics*, **22**(17), 3342-3344.
- [171]: Atkinson, A., Rodriguez, M.D., Shewmaker, T.E. et Walmsley, J.A. (1999). *Inorg.Chim. Acta*, **285**, 60-69.
- [172]: Ng, S.W., Kumar Das, V.G., Gielen, M., Tiekink, E.R.T. (1992). *Appl. Organomet. Chem.*, **6**, 19-25.
- [173]: Sow, Y. et Diop, L. (2014). *Scientific study & Research*, **15** (4), 351-355.

- [174]: Ng, S.W. (1998). *Acta Cryst.*, **C54**, 745-750.
- [175]: Basu Baul, T.S., Dhar, S., Pyke, S.M., Tiekink, E.R.T., Rivarola, E., Butcher, R. et Smith, F.E. (2001). *J.Organomet. Chem.*, **633**, 7-17.
- [176]: Chandrasekhar, V., Boomishankar, R., Steiner, A. et Bickley, J.F. (2003). *Organometallics*, **22**(17), 3342-3344.
- [177]: Ma, C., Li, J., Zhang, R. et Wang, D. (2006). *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 2407-2416.
- [178]: Pettinari, C., Marchetti, F. et Cingolani, A. (1996). *Polyhedron*, **15**(8), 1263-1276.
- [179]: Lange, I., Krah, J., Jones, P.G. et Blaschette, A. (1994). *J. Org. Chem.*, **474**, 97-106.
- [180]: Haiduc, I. (2007). *Appl. Organomet. Chem.*, **21**, 476-482
- [181]: Cissé, I., Gueye, O., Mahieu, B. et Tinant B. (2009). *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, **3**(5), 921-926.
- [182]: Sow, Y., Diop, L. et Stievano, L. (2014). *Phys. Chem. News*, **72**, 94-97.
- [183]: Skapski, A.C., Guerchais, J.E. et Calves, J.Y. (1974). *C.R. Acad. Sci. Ser. C Chim.*, **278**, 1377-1379.
- [184]: Le Floch, F., Sala Pala, J. et Guerchais, J.E. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1-2**, 120-124.
- [185]: Fournet, F. et Theobald, F. (1981). *Inorg. Chim. Acta*, **52**, 15-21.
- [186]: Martinez-Lilo, J., Mastropietro, T.F., De Munno, G., Lloret, F., Julve, M. et Faus, J. (2011). *Inorg. Chem.*, **50**(12), 5731-5739.
- [187]: Sevcik, R., Necas, M. et Novasád, J. (2003). *Polyhedron*, **22** (12), 1585-1593.
- [188]: Barnham, R.J., Deng, R.M.K., Dillon, K.B., Goata, A., Howard, J.A.K. et Puschmann, H. (2001). *Het. Chem.*, **12**(6), 501-510.
- [189]: Junk, P.C. et Leary, S.G. (2000). *Z. Anorg. Allg.Chem.*, **626**(11), 2279-2283.
- [190]: Song, J-F., Zhou, R-S., Hu, T-P., Chen, Z. et Wang, B-B. (2010). *J.Coord.Chem.*, **63**, 4201-4214.
- [191]: Feng, X., Ma, L-F., Liu, L., Wang, L-Y., Song, H-L. et Xie, S-Y. (2013). *Cryst.Growth Des.*, **13**, 4469-4479.
- [192]: Hu, B., Chen, H., Wu, X.L., Wang, T., Cheng, M. et Rei, H.L. (2011). *Koord.Khim.(Russ.) (Coord.Chem.)*, **37**, 501.
- [193]: Dolega, A., Baranowska, K., Gudat, D., Herman, A., Stangret, J., Konitz, A., Smiechowski, M. et Godlewska, S. (2009). *Eur.J.Inorg.Chem.*, 3644-3660.

- [194]: Sow, Y., Diop, L., Molloy, K.C. et Kociok-Kohn, G. (2012). *Acta Cryst.*, **E68** (11), m1337].
- [195]: Diop, L., Mahieu, B., Mahon, M.F., Molloy, K.C. et Okio, K.Y.A. (2003). *Appl. Organomet. Chem.*, **17**(11), 881-882.
- [196]: Diop, T., Diop, L., Da Silva, J.G. et Fall, D. (2012). *Main Group Met. Chem.*, **35**(1-2), 63–65.
- [197]: Diop, T., Diop, L., Molloy, K.C., Kociok-Kohn, G. et Fall, D. (2012). *Main Group Met. Chem.*, **35**(3-4), 99–102.
- [198]: Diop, T., Diop, L., Fall, D. et Van Der Lee, A. (2012). *Acta Cryst.*, **E68**, m1284–m1285.
- [199]: Diop, T., Diop, L., Diop, C.A.K., Molloy, K.C. et Kociok-Kohn, G. (2011). *Acta Cryst.*, **E67**, m1872–m1873.
- [200]: Sarr, M., Boye, M.S., Diassé-Sarr, A., Grosjean, A. et Guionneau, P. (2012). *Acta Cryst.*, **E68**, o3078.
- [201]: Cortes, P., Atria, A.M., Garland, M.T. et Baggio, R. (2006). *Acta Cryst.*, **C62**, m311–m314.
- [202]: Kropidłowska, A., Chojnacki, J., Becker, B. (2007). *J. Inorg. Biochem.*, **101**, 578-584.
- [203]: Erer, H., Yeşilel, O.Z. et Büyükgüngör, O. (2010). *Polyhedron*, **29** (3), 1163-1167.
- [204]: Yeşilel, O.Z., Günay, G., Mutlu, A., Ölmez, H. et Büyükgüngör, O. (2010). *Inorg. Chem. Comm.*, **13**, 1173–1177.
- [205]: Li, J., Noll, B.C., Oliver, A.G., Ferraudi, G., Lappin, A.G. et Scheidt, W.R. (2010). *Inorg. Chem.*, **49**, 2398 -2406.
- [206]: Maniam, P. et Stock, N. (2011). *Acta Cryst.*, **E67**, m669-m670.
- [207]: Kennedy, D.C., Patrick, B.O. et James, B.R. (2011). *Can. J. Chem.*, **89** (8), 948-958.
- [208]: Hu, C., Noll, B.C., Piccoli, P.M.B., Schultz, A.J., Schulz, C.E. et Scheidt, W.R. (2008). *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3127-3136.
- [209]: Kamoun, M., Lautie, A., Romain, F., Limage, M. H. et Novak, A. (1988). *Spectrochim. Acta.*, **44A**, 471.
- [210]: Diop, L., Sow, M., Sy-Top, M., Damak, M. et Daoud, A. (1986). *Spectrochim. Acta.* **42A**, 1, 11-12.
- [211]: Facchin, G., Zanotto, L., Bertani, R. et Nardin, G. (1996). *Inorg. Chim. Acta.*, **245**, 157.

- [212]: Lassahn, P.-G., Lozan, V. et Janiak, C. (2003). *Dalton Trans.*, 927.
- [213]: Nakashima, K., Kawame, N., Kawamura, Y., Tamada, O. et Yamauchi, J. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, m1406-m1407.
- [214]: Zhang, S.-F., Yang, X.-G., Liu, Z., Li, W.-H. et Hou, B.-R. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, m1583.
- [215]: Saide, J. A. O. et Gilliland, S. E. (2005). *J. Dairy Sci.* **88**, 1352–1357.
- [216]: Kojic-Prodic, B., Kiralj, R., Zlata, R. et Sunjic, V. (1992). *Vestn. Slov. Kem. Drus.(Bull. Slovenian Chem. Soc.)*, **39**, 367.
- [217]: Bajue, S.A., Lewis, C., Clarke, K., Bramwell, F.B., Patrick, B.O. et Brock, C.P. (2003) *Acta Cryst.*, **C59**, m207-m211.
- [218]: Clay, R., Murray-Rust, J. et Murray-Rust, P. (1975). *Acta Cryst.*, **B31**, 289-290.
- [219]: Sugiyama, J., Wada, M., Sawada, A. et Ishibashi, Y. (1980). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **49**, 1405-1412.
- [220]: Evans, C. (2010). *Acta Cryst.*, **E66**, o384–o385.
- [221]: Kavitha, C. N., Yathirajan, H. S., Dayananda, A. S., Gerber, T., Hosten, E. et Betz, R. (2012). *Acta Cryst.*, **E68**, o3115.
- [222]: Diop, M. B., Diop, L. et Oliver, A. G. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, m209-m210.
- [223]: Moon, S-H., Kang, Y. et Park, K-M. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, 1287-1289.
- [224]: Nawaz, S., Tahir, M. N., Nadeem, M. A., Mehmood, B. et Ahmad, S. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, 220-222.
- [225]: Yousaf, A., Tahir, M. N., Rauf, A., Awan S. A. et Saeed Ahmad. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, m50-m51.
- [226]: Palmer, J. H. et Upmacis, R. K. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, 284-287.
- [227]: Setifi, Z., Bernès, S., Pérez, O., Setifi, F. et Rouag, D-A. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, 698-701.
- [228]: Sanger, I., Lerner, H. W. et Bolte, M. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, 544-546.
- [229]: Kim, D. et Kang, S. K. (2015). *Acta Cryst.*, **E71**, m79-m80.

- [230]: Nimthong-Roldan, A., Ratthiwan, J., Lakmas, S. et Wattanakanjana, Y. (2016). *Acta Cryst.*, **E72**, 444-447.
- [231]: Frenzel, P., Korb, M. et Lang, H. (2016). *Acta Cryst.*, **E72**, 215-219.
- [232]: Paseshnichenko, K. A., Aslanov, L. A., Yatsenko, A. V. et Medvedev, S. V. (1984). *Koord. Khim.*, **10**, 1279–1284.
- [233]: Reuter, H. et Reichelt, M. (2016). *Acta Cryst.*, **E72**, 17-20.
- [234]: Hitosugi-Levesque, M. et Tanski, J. M. (2008). *Acta Cryst.*, **E64**, m1107.
- [235]: Ng, S. W. (1995). *Acta Cryst.*, **C51**, 629-631.
- [236]: Sow, Y., Diop, L., Molloy, K. C. et Kociok-Kohn, G. (2012). *Acta Cryst.*, **E68**, m1436.
- [237]: Lecomte, C., Protas, J. et Devaud, M. (1976). *Acta Cryst.*, **B32**, 923-924.
- [238]: Diop, M. B., Diop, L. Et Oliver, A. G. (2016). *Acta Cryst.*, **E72**, 325-327.
- [239]: Bertrand, J. A. et Kelley, J. A. (1969). *Inorg. Chem.*, **8** (9), 1982-1985.
- [240]: Diop, M. B., Diop, L. et Oliver, A. G. (2016). *Acta Cryst.*, **E72**, 66-68.
- [241]: Preut, H., Ruther, R. et Huber, F. (1986). *Acta Cryst.*, **C42**, 1154–1157.
- [242]: Li, Y. Y., Zheng, G. L., Lin, C. K. et Lin, J. (2007). *Solid State Sci.*, **9**, 855–861.
- [243]: Liu, M.-L. (2012). *Acta Cryst.*, **E68**, m681.
- [244]: Megen, M. van, Prömper, S. et Reiss, G. J. (2013). *Acta Cryst.*, **E69**, m217.
- [245]: Reiss, G. J. et Helmbrecht, C. (2012). *Acta Cryst.*, **E68**, m1402–m1403.
- [246]: Xue, R. et Kong, L. (2014). *Acta Cryst.*, **E70**, m269.
- [247]: Zhou, B. et Liu, H. (2012). *Acta Cryst.*, **E68**, m782.
- [248]: Song, X., Zhong, G., Xie, Q. et Eng, G. (2005). *Inorganic Chemistry Communications.*, **8**, 725–728.
- [249]: Klijn, T. de. et Lutz, M. (2014). *Acta Cryst.*, **E70**, m25-m26.



ANNEXE: PUBLICATIONS