



## Préparation, caractérisation et étude structurale du chromate de 2-(cyclohex-1-ényl)-éthylammonium

H. Chebbi <sup>a,b</sup>, R. Ben Smail <sup>a,c</sup>, A. Driss <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, 2092 El Manar 2, Tunis, Tunisie*

<sup>b</sup> *Institut Préparatoire aux Études d'Ingénieurs de Monastir, Rue Ibn El Jazzar, 5019 Monastir, Tunisie*

<sup>c</sup> *Institut Supérieur des Sciences Appliquées et de Technologie de Gabès, Route de Médenine, 6029 Gabès, Tunisie*

(Reçu le 2 Octobre 2002, accepté le 2 Juillet 2003)

**RESUME:** Le composé de titre  $[C_6H_9(CH_2)_2NH_3]_2CrO_4$  a été préparé sous forme de monocristaux par évaporation lente à température ambiante. Il a été caractérisé par analyse par dispersion d'énergie X, spectroscopie infrarouge, UV-visible et analyse thermique TG-ATD. La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Ce composé cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/c$ . Les paramètres de la maille sont:  $a=6,475(5)$  Å,  $b=8,173(2)$  Å,  $c=37,010(1)$  Å,  $\beta=92,94(5)^\circ$ ,  $V=1956(1)$  Å<sup>3</sup> avec  $Z=4$ . L'unité asymétrique renferme un anion chromate et deux cations organiques cristallographiquement indépendants notés A et B. La structure est constituée de couches inorganiques, parallèles au plan (001), séparées par des doubles couches organiques. La cohésion structurale est assurée par un réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène de type N-H...O.

Mots clés: chromate organique, préparation chimique, structure cristalline

**ABSTRACT:** The title compound  $[C_6H_9(CH_2)_2NH_3]_2CrO_4$  has been prepared as a single crystal by slow evaporation at room temperature. It was characterized by EDX analysis, infrared spectroscopy, UV-visible and thermal analysis TG-DTA. The crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction. This compound crystallizes in the monoclinic system, space group  $P2_1/c$ . The cell parameters are:  $a=6.475(5)$  Å,  $b=8.173(2)$  Å,  $c=37.010(1)$  Å,  $\beta=92.94(5)^\circ$ ,  $V=1956(1)$  Å<sup>3</sup> with  $Z=4$ . The asymmetric unit contains one chromate anion and two independent organic cations noted A and B. The structure consists of inorganic layers parallel to (001) plane, separated by organic double layers. The structural cohesion is established by a two-dimensional network of N-H...O hydrogen bonds.

Key Words : organic chromate, chemical preparation, crystal structure

### I- INTRODUCTION

Bien que les structures cristallines des chromates associés aux cations minéraux soient largement étudiées, celles des chromates associés aux cations organiques restent limitées [1,2]. Des études récentes de substitution des cations minéraux par des cations organiques, ont déjà conduit à la caractérisation des composés  $[C_5H_{16}N_2]CrO_4$  [3],  $[C_9H_{22}N_2]CrO_4 \cdot 2H_2O$  [4],  $[C_4H_{14}N_2]CrO_4$  [5] et  $[C_4H_{12}N]_2CrO_4$  [6]. Nous rapportons dans ce travail la préparation chimique, la caractérisation et l'étude structurale d'un nouveau chromate organique de formule  $[C_6H_9(CH_2)_2NH_3]_2CrO_4$ .

\* correspondant : e-mail : ahmed.driss@fst.rnu.tn



## II- PREPARATION CHIMIQUE

Le composé  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$  a été préparé à partir d'un mélange de  $\text{CrO}_3$  (Fluka, pureté >99%),  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$  (Acros, pureté 99%) et  $\text{H}_2\text{O}$  dans les proportions molaires respectives 1 : 2 : 100. La solution aqueuse jaunâtre obtenue est maintenue sous agitation magnétique, puis transvasée dans un cristalliseur. Après une semaine d'évaporation à température ambiante, on obtient des cristaux sous forme de plaquettes de couleur jaune.

## III- CARACTERISATION

### I) Analyse par dispersion d'énergie X

Cette technique nous a permis d'identifier les éléments chimiques présents dans la phase étudiée. Le microscope utilisé est équipé d'un système de microanalyse des rayons X de marque JY 70 II dont le domaine spectral se situe entre 180 et 440 nm. L'échantillon, sous forme de monocristaux, a été métallisé par une laque d'argent. Le spectre obtenu est présenté à la figure 1. Il révèle l'existence du chrome, de l'oxygène, de l'azote et du carbone.

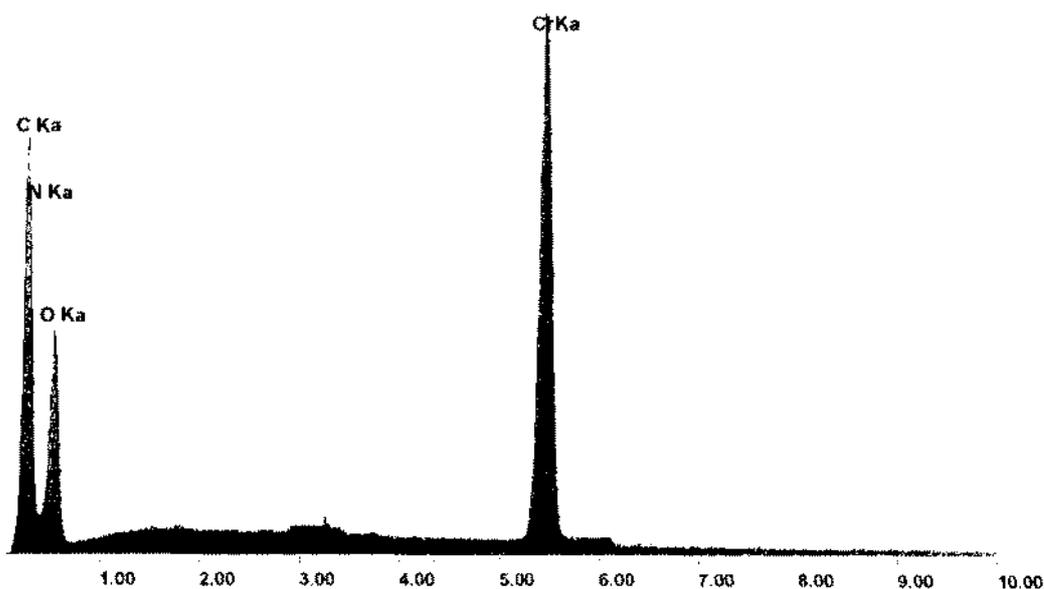


Figure 1 : Spectre d'analyse au MEB de  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$

### 2) Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier les principaux groupements présents dans le composé étudié :  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $-\text{NH}_3^+$  et  $-\text{CH}_2-$ . Le spectre d'absorption IR du composé a été enregistré dans le domaine  $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum 1000 à partir d'un échantillon pastillé dans du KBr pur et sec (Merck, pureté 99,5%). Le spectre du composé est présenté à la figure 2. Les propositions d'attributions des fréquences de vibration, données dans le tableau II, ont été effectuées en se basant sur des données bibliographiques relatives aux divers chromates organiques et inorganiques [7,8].

Les bandes situées entre  $401\text{-}525\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation symétrique et asymétrique des liaisons Cr-O dans le tétraèdre  $\text{CrO}_4$ , alors que celles observées entre  $803$  et  $926\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de valence symétrique  $\nu_s(\text{CrO}_4)$  et asymétrique  $\nu_{as}(\text{CrO}_4)$ . Les vibrations de valence du squelette se manifestent dans le domaine  $989\text{-}1106\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations de déformation de types : rocking  $\rho(\text{CH}_2)$  et wagging  $\omega(\text{CH}_2)$  apparaissent dans la région  $1264\text{-}1394\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes situées entre  $1436$  et  $1625\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation des

liaisons N-H dans  $\text{NH}_3^+$  et C-H dans  $\text{CH}_2$ . Les bandes observées dans la région  $2920\text{-}3432\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence symétrique et asymétrique  $\nu(\text{NH}_3)$  et  $\nu(\text{CH}_2)$ .

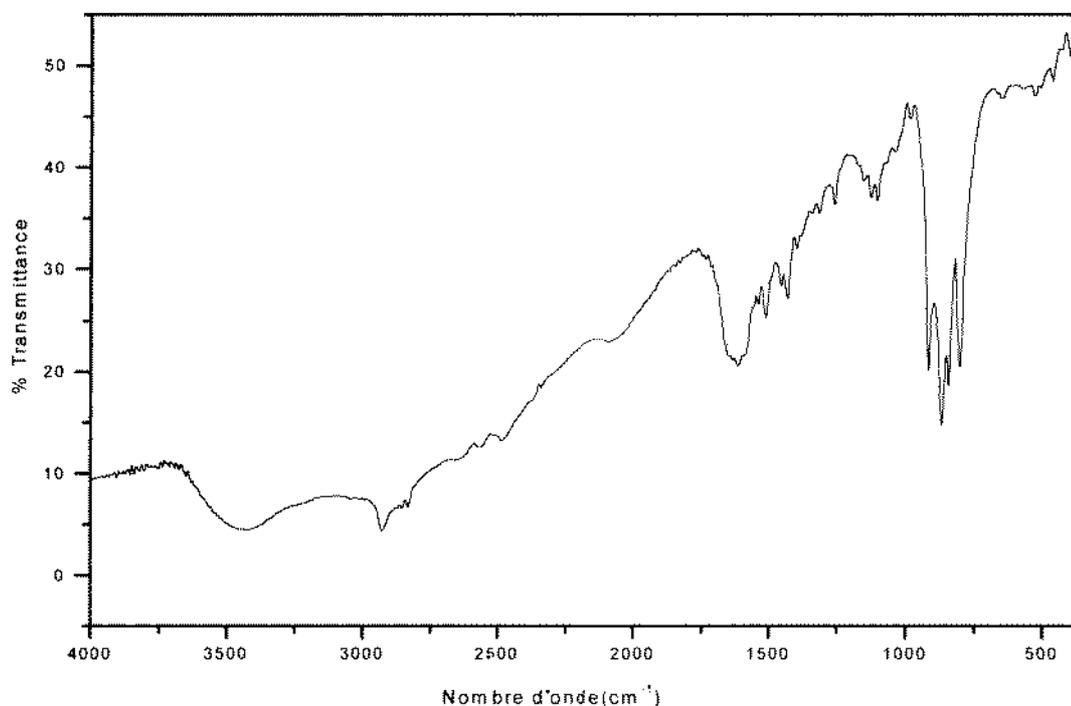


Figure 2 : Spectre infrarouge de  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$

Tableau II : Propositions d'attribution des fréquences de vibration dans  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$

Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
401 f, 470 f, 525 f	$\delta_s(\text{CrO}_4) + \delta_{as}(\text{CrO}_4)$	1264 f, 1315 f, 1394 f	$\rho(\text{CH}_2) + \omega(\text{CH}_2)$
803 F, 844 F, 858 F, 923 F	$\nu_s(\text{CrO}_4) + \nu_{as}(\text{CrO}_4)$	1436 m, 1460 f, 1515 m, 1542 m, 1625 F	$\delta_s(\text{NH}_3^+) + \delta_{as}(\text{NH}_3^+)$ $\delta_s(\text{CH}_2) + \delta_{as}(\text{CH}_2)$
989 f, 1037 ép, 1106 m, 1126 m	Vibration de valence du squelette	2841 f, 2862 ép, 2920 m, 3432 m	$\nu_s(\text{NH}_3) + \nu_{as}(\text{NH}_3)$ $\nu_s(\text{CH}_2) + \nu_{as}(\text{CH}_2)$

**F: Forte , m: Moyenne , f: faible , ép : épaulement**

### 3) Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique adéquate pour élucider la géométrie locale du site occupé par le chrome.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre de type UNICAM UV/VIS qui donne directement la courbe de variation de l'intensité de la lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde.

Les mesures ont été effectuées à la température ambiante sur un échantillon dissous dans l'eau. Le spectre obtenu est présenté à la figure 3. Il montre deux bandes intenses situées respectivement à 266 nm et 367 nm.

En utilisant le diagramme de Ballhausen et Lieher [9] relatif à l'ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  de symétrie  $T_d$ , on attribue respectivement ces deux bandes aux transitions  $\nu_1: {}^1A_1(t_1^6) \rightarrow {}^1T_2(e^1)$  et  $\nu_2: {}^1A_1(t_1^6) \rightarrow {}^1T_2(t_1^5)$ . Ces valeurs sont comparables à celles rencontrées dans d'autres composés renfermant Cr(VI) en sites tétraédriques [10,11].

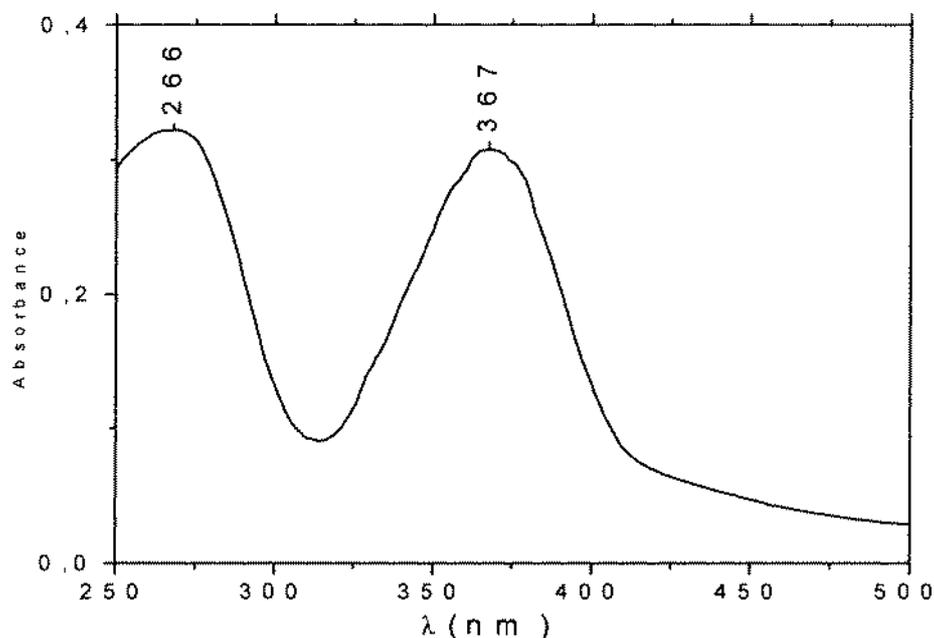


Figure 3 : Spectre UV-visible de  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$

#### 4) Analyse thermique

L'analyse thermique TG-ATD a été réalisée, sous atmosphère d'air à l'aide d'un thermoanalyseur de type SETARAM TG-DTA 92, en utilisant un échantillon de 13,2 mg placé dans un creuset en platine. L'échantillon est chauffé de 18°C jusqu'à 300°C avec une vitesse de 5°C.mn<sup>-1</sup>.

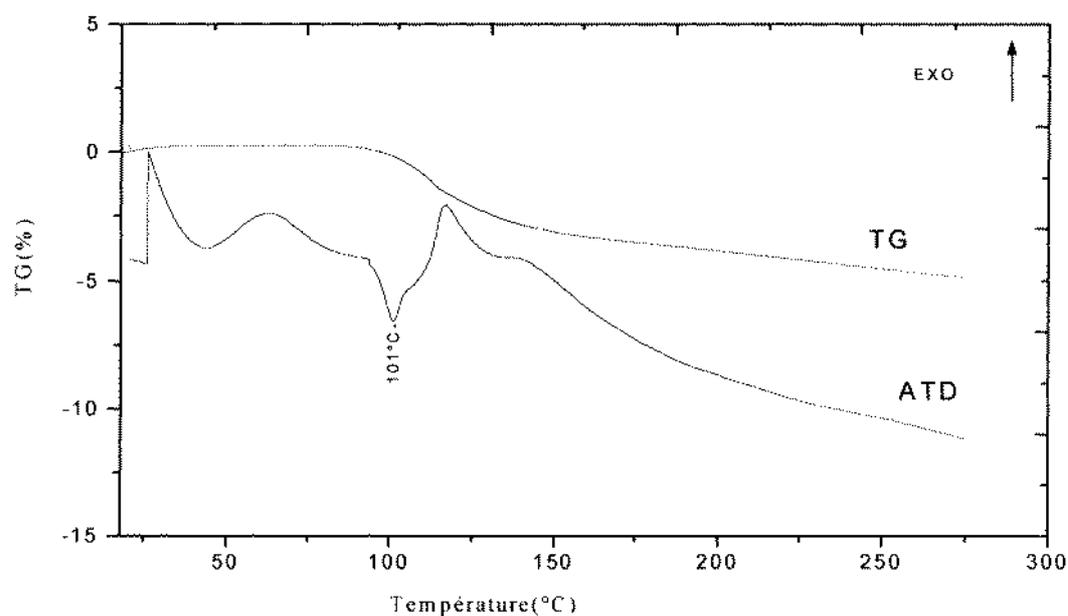


Figure 4 : Courbe d'analyse thermique TG-ATD du composé  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$



Le thermogramme TG-ATD du composé  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$  est représenté sur la figure 4. La courbe TG ne révèle aucune perte de masse dans le domaine 25-100°C. Cependant, elle montre une perte importante à partir de 101°C marquant la dégradation du composé anhydre. En revanche, la courbe ATD indique un pic endothermique centré à 101°C correspondant à la dégradation du composé. La présence des autres pics exothermiques est due à la combustion de la matière organique présente. Le résidu final, de couleur noir charbon, n'a pas été identifié.

#### IV- ETUDE STRUCTURALE

##### 1) Collecte des données

La collecte des données est effectuée sur un monocristal de dimensions 0,15 x 0,18 x 0,21 mm à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles CAD4 "Enraf-Nonius" muni d'un monochromateur en graphite. Le rayonnement utilisé est le raie  $\text{K}\alpha$  du Molybdène ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ).

Les paramètres de la maille déterminés avec des réflexions aux bas angles de Bragg ont été affinés au moyen de 25 réflexions avec  $11^\circ \leq \theta \leq 14^\circ$  (tableau III). En raison de la petite taille du cristal, aucune correction d'absorption n'a été faite alors que celle de Lorentz-polarisation a été effectuée.

Tableau III : Données cristallographiques relatives à  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$

Masse molaire	$M = 368,44 \text{ g.mol}^{-1}$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Paramètres de la maille	$a = 6,475 (5) \text{ \AA}$ $b = 8,173 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 92,94 (5)^\circ$ $c = 37,010(1) \text{ \AA}$
Volume de la maille	$V = 1956 (1) \text{ \AA}^3$
Nombre de groupements formulaires par maille	$Z = 4$
Densité calculée	$D_{\text{cal}} = 1,251 \text{ g.cm}^{-3}$
Coefficient d'absorption	$\mu = 0,604 \text{ mm}^{-1}$
Forme du cristal	Plaquette
Couleur	Jaune

##### 2) Résolution de la structure

La structure a été résolue dans le groupe  $P2_1/c$ . Les atomes de chrome, oxygène, azote et carbone ont été localisés par la méthode directe à l'aide du programme SHELXS97 [12]. Les atomes d'hydrogène ont été trouvés par Fourier différence. Les conditions expérimentales ainsi que les résultats de l'affinement, réalisés au moyen du programme SHELXL97 [13], sont rassemblés dans le tableau IV. Après le dernier cycle d'affinement, la série de Fourier différence ne révèle aucun pic significatif. Les coordonnées atomiques finales et les facteurs d'agitation thermique équivalents (isotropes pour les atomes d'hydrogène) sont rapportés dans le tableau V. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope et les facteurs de structure observés et calculés sont disponibles chez les auteurs.



Tableau IV : Conditions de la collecte des intensités et données relatives à l'affinement de la structure de  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$

<b>Collecte des données</b>	
Diffractomètre	Enraf - Nonius CAD4
Mode de balayage	$\omega$ -2 $\theta$
Largeur de balayage	$\Delta\omega(^{\circ}) = 1 + 0,35\text{tg}\theta$
Domaine angulaire ( $^{\circ}$ )	$2,2 < \theta < 22$
Réflexion de référence mesurée toutes les 7200s	$(0 \leq h \leq 4; 0 \leq k \leq 8; -38 \leq l \leq 38)$
Nombre de réflexions mesurées	$(h k l) = (-3 -1 -4)$
Nombre de réflexions indépendantes	1989
Nombre de réflexions observées	1732 ( $R_{\text{int}} = 0,026$ )
	1203 ( $I > 2\sigma(I)$ )
<b>Affinement</b>	
Affinement basé sur $F^2$	
R	0,065
$R_w$	0,162
Pondération	$W = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0,1290P)^2 + 1,5331 P]$
	$P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Nombre de paramètres variables	271
$(\Delta\rho)_{\text{max}} / (\Delta\rho)_{\text{min}}$	$+0,541 \text{ e.}\text{\AA}^{-3} / -0,518 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Tableau V : Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermique équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) de  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$

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

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{éq}}, U_{\text{iso}}^*$
Cr	0,2495(2)	0,2123(1)	0,9908(1)	0,0373(3)
O1	0,2030(1)	0,1988(6)	0,0346(1)	0,0501(2)
O2	0,4717(1)	0,3033(6)	0,9849(1)	0,0471(2)
O3	0,2527(1)	0,0313(6)	0,9736(1)	0,0612(2)
O4	0,0601(9)	0,3208(5)	0,9705(1)	0,0440(2)
N1A	-0,199(2)	0,354(1)	0,036(2)	0,047(3)
C1A	-0,482(2)	0,429(1)	0,123(2)	0,049(2)
C2A	-0,666(3)	0,364(2)	0,128(2)	0,092(5)
C3A	-0,754(2)	0,360(2)	0,165(2)	0,072(4)
C4A	-0,581(3)	0,344(3)	0,194(3)	0,034(4)
C5A	-0,413(3)	0,460(2)	0,190(3)	0,061(4)
C6A	-0,343(2)	0,474(2)	0,151(2)	0,089(4)
C7A	-0,414(2)	0,453(1)	0,084(2)	0,072(3)
C8A	-0,272(2)	0,326(1)	0,073(2)	0,046(3)
N1B	0,751(2)	0,124(1)	0,946(2)	0,043(2)
C1B	-0,949(2)	-0,092(1)	0,149(2)	0,043(3)
C2B	-0,793(2)	-0,132(2)	0,172(2)	0,073(5)
C3B	-0,809(2)	-0,135(2)	0,213(2)	0,090(4)
C4B	-0,010(3)	-0,107(3)	0,224(3)	0,092(7)
C5B	-0,161(3)	-0,037(2)	0,204(4)	0,080(6)
C6B	-0,154(3)	-0,050(2)	0,151(2)	0,076(4)

Tableau V (suite)

C7B	0,933(2)	0,086(1)	0,890(2)	0,056(3)
C8B	0,731(2)	0,132(1)	0,905(2)	0,049(3)
HN1A	-0,185(1)	0,458(1)	0,034(2)	0,06(3)*
HN2A	-0,275(1)	0,342(8)	0,021(2)	0,05(3)*
HN3A	-0,120(3)	0,278(2)	0,021(2)	0,03(1)*
H2A	-0,775(2)	0,384(9)	0,117(1)	0,03(3)*
H31A	-0,830(6)	0,459(8)	0,171(5)	0,05(6)*
H32A	-0,848(1)	0,268(1)	0,168(6)	0,08(3)*
H41A	-0,634(2)	0,356(7)	0,217(7)	0,06(2)*
H42A	-0,526(3)	0,233(8)	0,192(5)	0,07(1)*
H51A	-0,295(9)	0,426(8)	0,120(8)	0,04(2)*
H52A	-0,456(6)	0,567(1)	0,198(1)	0,06(3)*
H61A	-0,302(6)	0,587(4)	0,148(5)	0,05(4)*
H62A	-0,219(1)	0,408(4)	0,150(2)	0,02(1)*
H71A	-0,535(4)	0,452(1)	0,068(3)	0,06(5)*
H72A	-0,347(1)	0,557(6)	0,082(9)	0,08(4)*
H81A	-0,350(2)	0,329(9)	0,073(2)	0,04(2)*
H82A	-0,145(1)	0,329(9)	0,091(2)	0,06(3)*
HN1B	0,810(3)	0,214(2)	0,954(6)	0,03(2)*
HN2B	0,782(1)	0,022(7)	0,952(1)	0,02(2)*
HN3B	-0,628(5)	-0,146(8)	0,952(2)	0,02(3)*
H2B	-0,691(2)	-0,147(1)	0,165(2)	0,04(3)*
H31B	-0,761(4)	-0,240(5)	0,222(6)	0,06(4)*
H32B	-0,716(4)	-0,052(7)	0,224(2)	0,03(5)*
H41B	-0,061(5)	-0,212(5)	0,232(3)	0,03(2)*
H42B	-0,993(7)	-0,041(5)	0,246(6)	0,02(4)*
H51B	-0,164(8)	0,078(3)	0,210(5)	0,04(2)*
H52B	-0,291(2)	-0,084(4)	0,211(1)	0,03(2)*
H61B	-0,292(2)	-0,580(1)	0,157(3)	0,09(4)*
H62B	-0,197(2)	0,053(5)	0,152(3)	0,04(5)*
H71B	0,967(7)	-0,023(9)	0,898(4)	0,08(3)*
H72B	0,039(3)	0,158(4)	0,901(2)	0,06(3)*
H81B	0,692(9)	0,242(7)	0,897(8)	0,08(3)*
H82B	0,624(5)	0,057(1)	0,896(5)	0,05(3)*

### 3) Description et discussion de la structure

La figure 5 représente l'unité asymétrique du composé  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$ . L'examen de cette dernière, permet de constater qu'un anion chromate et deux cations organiques, cristallographiquement indépendants notés A et B, constituent l'unité asymétrique.

La structure du composé étudié se compose de couches inorganiques, formées par les anions chromates  $\text{CrO}_4^{2-}$ , parallèles au plan (001), alternées avec des doubles couches organiques contenant les cations  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^+$  (figure 6).

La maille contient quatre anions  $\text{CrO}_4^{2-}$  situés au voisinage des plans perpendiculaires à la direction  $c$  à  $z=0$  et  $z=1/2$ . Les distances Cr-O et O-O varient respectivement dans les domaines 1,607(5)-1,671(4) Å et 2,661(8)-2,737(8) Å. Ces valeurs sont très voisines de celles observées pour des composés renfermant le même anion [14-17]. Les angles O-Cr-O dont les valeurs sont



comprises entre  $109,2(3)^\circ$   $111,4(3)^\circ$  ne subissent que de faibles écarts par rapport à la valeur théorique  $109,47^\circ$  correspondante pour un tétraèdre idéal.

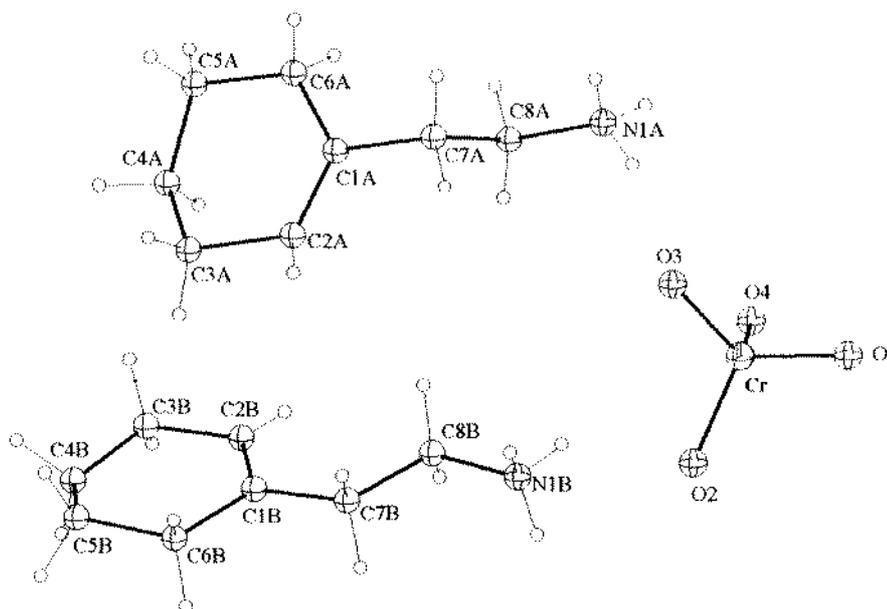


Figure 5 : Représentation de l'unité asymétrique du composé  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$ .

Les valeurs des indices de distorsion des différents angles et liaisons dans le tétraèdre  $\text{CrO}_4$  selon la méthode décrite par Baur [18] sont  $\text{ID}(\text{Cr}-\text{O})=0,0003$  ;  $\text{ID}(\text{O}-\text{O})=0,00006$  ;  $\text{ID}(\text{O}-\text{Cr}-\text{O})=0,0006$ . Elles montrent une forte distorsion des distances  $\text{Cr}-\text{O}$  par rapport à celles  $\text{O}-\text{O}$ . On pourra donc admettre, en première approximation que le tétraèdre  $\text{CrO}_4$  peut être décrit comme un arrangement régulier d'atomes d'oxygène avec l'atome de chrome légèrement déplacé du centre de gravité. Le tétraèdre  $\text{CrO}_4$  aura alors pour symétrie locale  $3m$  au lieu de la symétrie idéale  $43m$ .

La protonation de la base organique conduit au cation 2-(cyclohex-1-ényl)-éthylammonium  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^+$ . Les cations organiques s'étendent de part et d'autre d'un feuillet  $(\text{CrO}_4)^{2-}$  et forment une bicouche organique qui s'empile en alternance avec la monocouche anionique inorganique satisfaisant alors l'équilibre des charges. Les caractéristiques géométriques des cations A et B, sont rassemblées dans le tableau VI. La valeur moyenne des longueurs de liaison  $\text{C}-\text{N}$  :  $1,48(1)$  Å est très proche de celle donnée par le modèle de Herbert :  $1,486$  Å [19].

L'arrangement structural comprend un seul type de liaisons hydrogène:  $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ . L'ensemble des distances  $\text{N}\dots\text{O}$  varient entre  $2,688(12)$  et  $3,3045(10)$  Å. La force de la liaison hydrogène peut être interprétée selon le critère portant sur les distances  $\text{N}\dots\text{O}$  :  $D_{\text{N}\dots\text{O}} > 2,73$  Å faible ;  $D_{\text{N}\dots\text{O}} < 2,73$  Å forte [20,21]. Ainsi on peut mettre en évidence une seule liaison forte. Les six autres liaisons sont faibles. La structure cristalline renferme six donneurs et trois accepteurs. L'atome O4 est triplement accepteur alors que les atomes O1 et O2 sont doublement accepteurs. La cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin sont dues au réseau bidimensionnel des liaisons hydrogène. Les caractéristiques des liaisons hydrogène sont consignées dans le tableau VII.

La structure du composé étudié présente certaines similarités avec celle du composé  $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]_2\text{CrO}_4$  [6] (figure 7), du fait de la présence d'une alternance de couches inorganiques et de couches organiques, et l'existence de réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène, assurant la cohésion structurale. Malgré ces similarités, les deux structures diffèrent par la nature du cation organique, qui est aliphatique dans le composé  $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]_2\text{CrO}_4$  (ion 2-méthyl-2-propanammonium) et cyclique dans le composé  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$  (ion 2-(cyclohex-1-ényl)-éthylammonium).

D'autre part la comparaison des structures des deux composés  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$  et  $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]_2\text{CrO}_4$  (famille A) avec celles des composés  $[\text{C}_5\text{H}_{16}\text{N}_2]\text{CrO}_4$ ,  $[\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_2]\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2]\text{CrO}_4$  (famille B), montre que le cation organique est l'agent directeur de l'arrangement structural. En effet, la charge anionique de chaque couche chromate est contre-balançée par la charge cationique d'une monocouche organique pour les composés de la famille B, par contre pour les composés de la famille A, la charge anionique d'une couche inorganique est neutralisée par celle d'une bicouche organique. Ceci est dû aux caractères monobasique et dibasique des familles A et B respectivement.

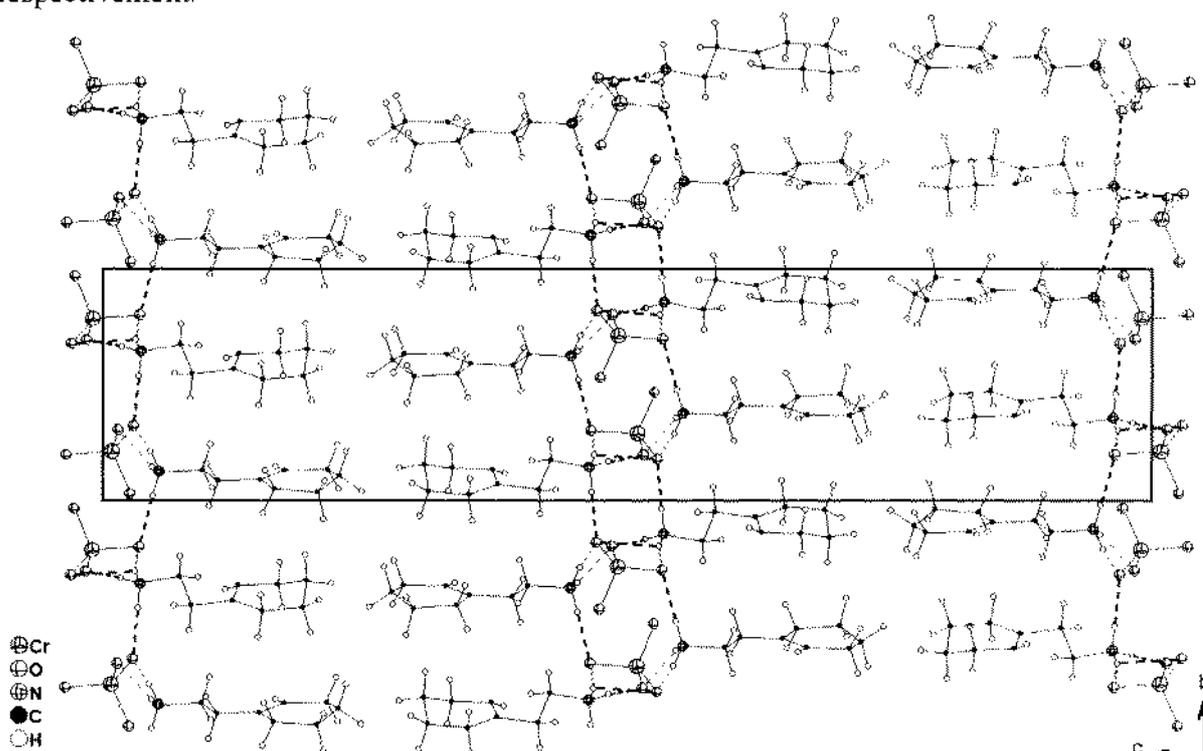


Figure 6 : Projection selon l'axe a de la structure du composé  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$ , montrant les liaisons hydrogène.

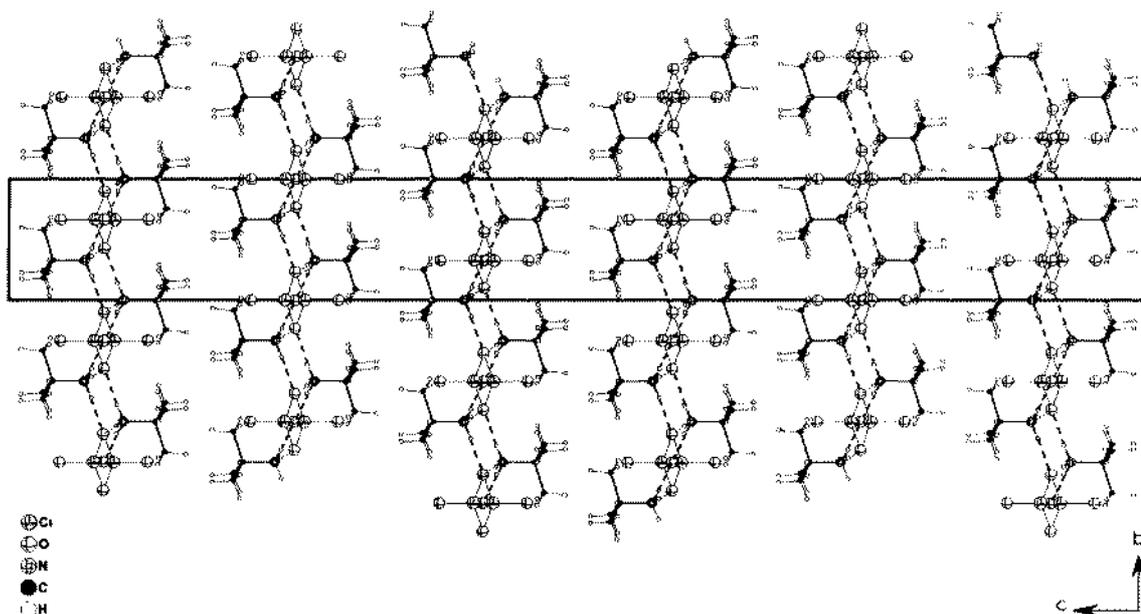


Figure 7 : Projection de la structure de  $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]_2\text{CrO}_4$  selon la direction  $[100]$ .



Tableau VI : Principaux distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans la structure de  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$

Anion chromate			
Cr-O1	1,671(4)	O3-Cr-O2	109,5(3)
Cr-O2	1,643(6)	O3-Cr-O4	109,5(3)
Cr-O3	1,607(5)	O2-Cr-O4	109,2(3)
Cr-O4	1,661(5)	O3-Cr-O1	109,3(3)
		O2-Cr-O1	111,4(3)
		O4-Cr-O1	107,9(3)
Cation organique A		Cation organique B	
N1A-C8A	1,48(1)	N1B-C8B	1,48(1)
C1A-C2A	1,33(2)	C1B-C2B	1,33(1)
C1A-C6A	1,40(1)	C1B-C6B <sup>i</sup>	1,47(1)
C1A-C7A	1,53(1)	C1B-C7B <sup>ii</sup>	1,50(1)
C2A-C3A	1,54(2)	C2B-C3B	1,51(1)
C3A-C4A	1,47(2)	C3B-C4B	1,40(1)
C4A-C5A	1,46(2)	C4B-C5B	1,41(2)
C5A-C6A	1,51(1)	C6B-C5B <sup>iii</sup>	1,54(1)
C7A-C8A	1,45(1)	C7B-C8B	1,50(1)
C2A-C1A-C6A	122(1)	C2B-C1B-C6B <sup>i</sup>	121(9)
C2A-C1A-C7A	119(9)	C2B-C1B-C7B <sup>ii</sup>	123(1)
C6A-C1A-C7A	118(1)	C6B <sup>i</sup> -C1B-C7B <sup>ii</sup>	115(8)
C1A-C2A-C3A	122(1)	C1B-C2B-C3B	123(1)
C4A-C3A-C2A	108(1)	C4B-C3B-C2B	113(1)
C5A-C4A-C3A	115(1)	C5B-C4B-C3B	124(2)
C4A-C5A-C6A	114(1)	C4B-C5B-C6B <sup>i</sup>	118(1)
C1A-C6A-C5A	118(1)	C1B <sup>iii</sup> -C6B-C5B <sup>iii</sup>	115(1)
C8A-C7A-C1A	114(7)	C8B-C7B-C1B <sup>ii</sup>	118(8)
C7A-C8A-N1A	113(7)	N1B-C8B-C7B	110(8)

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

Tableau VII : Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène du composé  $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{CrO}_4$

	N-H (Å)	H...O (Å)	N...O(Å)	N-H...O(°)
N1A-HN1A...O4	0,86(8)	1,99(8)	2,822(11)	162(9)
N1A-HN2A...O2 <sup>i</sup>	0,72(7)	2,10(7)	2,812(11)	171(8)
N1A-HN3A...O1 <sup>ii</sup>	0,86(2)	2,19(9)	2,906(13)	140(8)
N1A-HN3A...O4 <sup>ii</sup>	0,86(2)	2,50(2)	3,045(10)	119(5)
N1B-HN1B...O4 <sup>iii</sup>	0,87(2)	1,91(6)	2,688(12)	147(7)
N1B-HN2B...O1 <sup>iv</sup>	0,89(6)	1,87(6)	2,751(10)	170(6)
N1B-HN3B...O2	0,87(2)	2,06(6)	2,791(11)	141(5)

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



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Cygler, M. J. Grabouski, A. Stepien et E. Wajzman, *Acta Cryst.*, **1976**, B32, 2391.
- [2] V.N. Sorehkin, V.V. Tahorchenko et L.B. Serezhkina, *Himia I Himiceskaa Technol.*, **1978**, 21, 292.
- [3] H. Chebbi, A. A. Hajem et A. Driss, *Acta Cryst.*, **2000**, C56, e333.
- [4] H. Chebbi et A. Driss, *Acta Cryst.*, **2001**, C57, 1369.
- [5] H. Chebbi et A. Driss, *Acta Cryst.*, **2002**, E58, m147.
- [6] H. Chebbi et A. Driss, *Acta Cryst.*, **2002**, E58, m494.
- [7] K. Nakamoto, *IR and Raman Spectra of Inorganic and Coord. Comp.*, Wiley-Interscience, **1984**.
- [8] J. Leppä-Aho et J. Valkonen, *J. Solid State Chem.*, **1991**, 92, 136.
- [9] C. J. Ballhausen et A. D. Liehr, *J. Mol. Spect.*, **1958**, t.2, 342.
- [10] P. Gili, *Rev. Chim. Minér.*, **1984**, t.24, 171.
- [11] Landolt-Börnstein, *Atom und Molekularphysik*, Vol. 1, Parts 3 and 4, Springer, Berlin, **1955**.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXS97, *Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL97, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [14] J. S. Stephens et D.W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.*, **1970**, B26, 437.
- [15] O. Bars, J. Y. Marouille et D. Grandjean, *Acta Cryst.*, **1977**, B33, 3751.
- [16] Y. Gerault, A. Riou, Y. Cudennec et A. Bonnin, *Rev. Chim. Minér.*, **1987**, 24, 631.
- [17] C. Brauer, M. Jannin, R. Puget et R. Perret, *Acta Cryst.*, **1991**, C47, 2231.
- [18] W. H. Baur, *Acta Cryst.*, **1974**, B30, 1195.
- [19] H. Herhert, *Thesis*, Karolinskan Institute Stockholm, **1979**.
- [20] I. D. Brown, *Acta Cryst.*, **1974**, B30, 1195.
- [21] R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, **1986**, B42, 613.

