

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

CENTRE UNIVERSITAIRE LARBI BEN M'HIDI – OUM EL BOUAGHI
INSTITUT DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :
Série :

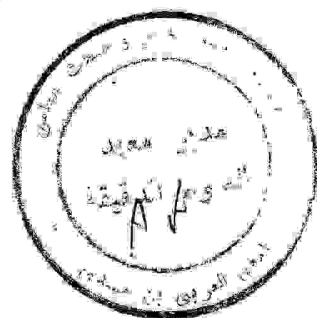


Mémoire Présenté

Par

M^{lle} **DENBRI Sabrina**

CH
03-05



Pour obtenir

LE GRADE DE MAGISTER EN CHIMIE

Option : CHIMIE INORGANIQUE DE L'ETAT SOLIDE

1^{er} Exp: CH. 151-155

« Synthèse et étude structurale de nouveaux
composés du système :
 SnF_2 (PbF_2 , FeF_2)/ $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ / $\text{M}'\text{C}_2\text{O}_4$
(M, M' = métal alcalin, alcalino terreux
ou de transition) »

Soutenu le : 04 / 07 / 2005 Devant la commission d'examen :

| | | |
|---------------------|---|------------|
| S. E BOUAOUD | Professeur, Université Mentouri de Constantine | Président |
| H. MERAZIG | Professeur, Université Mentouri de Constantine | Rapporteur |
| C. BOUDAREN | Maitre de conférences, Université Mentouri de Constantine | Examineur |
| A. BOUCHEMMA | Maitre de conférences, C. U. Larbi Ben M'Hidi (O. E. B) | Examineur |
| B. ZOUCOUNE | Maitre de conférences, C. U. Larbi Ben M'Hidi (O. E. B) | Examineur |

06/A
23

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
| CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines | 2 |
| I- Les programmes du CAD4..... | 2 |
| I-1 Le groupe 'Opération' :..... | 3 |
| I-2 Le groupe 'Liste' :..... | 5 |
| I-3 Le groupe 'Paramètre' : | 9 |
| I-4 Le groupe de commandes automatique : | 10 |
| I-5 Autres programmes de routine..... | 18 |
| I-6 FLAG..... | 25 |
| I-7 Stockage des résultats de la collection de données | 30 |
| II- Méthodes et techniques utilisées..... | 32 |
| II-1- Logiciels utilisés pour la détermination des structures cristallines :... | 32 |
| II-2- Le SHELX-97 : | 32 |
| a- Présentation du SHELX-97 : | 32 |
| b- Description de SHELX-97 : | 33 |
| c- Le programme Xcad4 : | 34 |
| d- Le programme SHELXS : | 35 |
| e- Le programme SHELXL : | 36 |
| II-3- Affinement par SHELXL en fonction de F^2 | 37 |
| II-4- Traitement initial des intensités des réflexions..... | 38 |
| II-5- Facteurs de reliabilité et les schémas de pondération..... | 38 |
| II-6- Avantage du SHELX-97 : | 40 |
| Conclusion | 41 |
| Références..... | 42 |
| CHAPITRE II : synthèse et étude structurale du composé : Na_2SnF_6 : | |
| INTRODUCTION : | 43 |
| II-1- Mode opératoire : | 43 |
| a- Synthèse : | 45 |
| b- Caractérisation par spectroscopie de fluorescence X..... | 45 |
| c- Étude cristallographique : | 47 |

| | |
|---|----|
| c-1- Enregistrement des intensités..... | 47 |
| c-2- Résolution et affinement de la structure..... | 48 |
| II-2- Description de la structure | 49 |
| a- Environnement des atomes | 49 |
| a-1- Environnement de l'atome d'étain : | 49 |
| a-1- 1- Empilement des octaèdre SnF ₆ : | 50 |
| a-2- Environnement de l'atome de sodium: | 53 |
| a-2-1- Empilement des octaèdres NaF ₆ : | 54 |
| b- Structure cristalline du composé Na ₂ SnF ₆ | 57 |
| II-3- Discussion..... | 59 |
| a- Comparaison | 59 |
| b- Interprétation de la courbe V/Z = f(r _i)..... | 61 |
| Conclusion : | 62 |
| Références..... | 63 |
| CHAPITRE III : Synthèse et étude structurale du composé Na ₃ Fe (C ₂ O ₄) ₃ ,4H ₂ O,HF..... | 64 |
| Introduction : | 64 |
| III-1- Mode opératoire : | 64 |
| a- Synthèse : | 64 |
| b- Etude spectroscopique..... | 64 |
| b-1- La spectroscopie Infra-Rouge..... | 64 |
| b-2- Les modes de vibration | 65 |
| b-3- Caractérisation par spectroscopie de fluorescence X..... | 67 |
| c- Etude cristallographique : | 69 |
| c-1- Enregistrement des intensités..... | 69 |
| c-2- Résolution et affinement de la structure..... | 70 |
| c-3- Description de la structure..... | 71 |
| c-3-1- Description de l'unité asymétrique..... | 71 |
| c-3-2- Environnement octaédrique de l'atome de fer...71 | |
| c-3-3- Empilement des octaèdre (FeO ₆) ³⁻ : | 73 |
| c-3-4- Environnement des atomes de sodium..... | 74 |
| c-4- Structure cristalline de Na ₃ Fe (C ₂ O ₄) ₃ ,4H ₂ O,HF..... | 79 |
| Conclusion : | 82 |
| Références..... | 83 |

CONCLUSION GENERALE :85

ANNEXE87

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

L'objet du présent travail concerne l'étude de précurseurs d'oxalate mixte de fer et de métaux alcalins, alcalino terreux ou de transition. La littérature montre que la chimie des oxalates de ces éléments est peu connu.

Après une description des méthodes et techniques expérimentales utilisées (chapitre I), suivie d'une présentation bibliographique (Annexe I) des composés d'oxalates mixtes le travail s'articule autour les aspects suivants :

-Chapitre I, consacré a une étude de différents logiciels utilisés pour l'analyse cristallographique des composés chimiques. Il est divisé en deux parties essentielles, une première partie qui illustre les programmes du diffractomètre CAD4 utilisés pour l'enregistrement des données nécessaires à la résolution structurale et une deuxième partie qui décrit en détail les techniques utilisées pour la résolution et l'affinement des structures cristallines.

- Dans le chapitre II , nous avons fait la synthèse du composé Na_2SnF_6 et son étude structurale en sachant que ce composé existe déjà mais dans un groupe d'espace moins symétrique (voir les références du chapitre II). La spectroscopie par fluorescence X a permis une analyse qualitative de l'échantillon suivie d'une étude structurale détaillée ont mis en évidence le composé avec un groupe d'espace plus symétrique et des facteurs de reliabilité plus faibles que ceux de la bibliographie.

- Chapitre III, consacré a la synthèse et l'étude du composé $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3,4\text{H}_2\text{O},\text{HF}$. Dans ce chapitre nous avons utilisés : la spectroscopie Infra-Rouge, la spectroscopie de fluorescence X et la diffraction des rayons X par monocristal. Toutes ces méthodes d'analyses nous ont permis d'aboutir au nouveau composé $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3,4\text{H}_2\text{O},\text{HF}$.

CHAPITRE I :
PROGRAMMES SPECIFIQUES POUR
L'ENREGISTREMENTS DES DONNEES ET
POUR LA RESOLUTION
DES STRUCTURES CRISTALLINES

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrement des données et pour la résolution des structures cristallines

Introduction :

Le chapitre I de ce mémoire est consacré à une étude de différents logiciels utilisés pour l'étude cristallographique des composés chimiques, il est divisé en deux parties essentielles, une première partie qui illustre les programmes (du diffractomètre CAD4 Mach 3 Enraf-Nonius) utilisés pour l'enregistrement des données nécessaires à la résolution structurale et une deuxième partie qui décrit en détail les techniques utilisées pour la résolution structurale et existant dans la chaîne de programme WingX [1]. Les programmes de résolution structurale et d'affinement : SHELXS et SHELX, ont été largement développés.

I- Les programmes du cad4 :[2]

Le software du diffractomètre automatique à quatre cercles CAD4 permet :

- Le pilotage du goniomètre soit manuellement par des instructions spécifiques soit par l'intermédiaire d'un ensemble de programmes structurés.
- de contrôler la bonne marche de l'appareil grâce à des programmes de maintenance permettant de tester soit les parties mécaniques, soit les interfaces électroniques .
- La recherche automatique des mailles cristallines et l'affinement de toutes les grandeurs cristallographiques associées.
- la mesure automatique des intensités diffractées par monocristal dont les caractéristiques sont connues
- Le transfert des données collectées vers une mémoire de masse (bande ou disque).
- L'exécution de calculs scientifiques par l'intermédiaire de programmes écrits par certains utilisateurs. Cet ensemble de programmes s'exécute à partir de deux fichiers communs appelés REFDUMP et GONCON.

Dans le premier sont stockés au fur et à mesure des calculs, l'ensemble des renseignements cristallographiques de base : Les dimensions de la maille cristalline et les écarts types associés, 25 réflexions optimisées (positions angulaires, indices de Miller, forme de la réflexion, intensité, etc.....), la matrice d'orientation, la longueur d'onde utilisée.

Dans le deuxième fichier (GONCON) sont consignés les paramètres mécaniques spécifiques du goniomètre (grandeurs en général fournies par le constructeur mais qui peuvent être éventuellement modifiées par des problèmes scientifiques tels que adaptation de cryostat basse température, de four).

L'opérateur dispose d'une large gamme de commandes qui accèdent toutes au fichier REFDUMP et que l'on peut séparer en quatre groupes.

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

1- Le groupe 'opération' :

L'opérateur contrôle directement les mouvements du goniomètre.

2- Le groupe 'liste' :

Permet de lister le REFDUMP, compléter le fichier de nouvelles données, effacer certaines informations.

3- Le groupe 'paramètre' :

L'utilisateur accède a la matrice d'orientation et à la longueur d'onde.

4- Le groupe de 'commande automatique' :

Ensemble de programmes modulaires permettant la recherche automatique de réflexions dans l'espace réciproque (les différents modes sont détaillées ultérieurement), centrage automatique des tâches se trouvant dans le REFDUMP et finalement une série de routines permettant des transformations de maille, d'affinement et d'INDEXation.

I.1- Groupe opération :

Ce groupe peut être divisé en 3 sous-groupes

a) groupe d'opérations mécaniques manuelles :

SO : ouverture des rayons X.

SC : fermeture des rayons X.

RB : retrait du filtre balancé.

SBA : placement du filtre balancé a.

SBB : placement du filtre balancé B.

RA : retrait de l'atténuateur.

SA : mise en place de la fente de réception de diamètre variable, dont on indique la dimension de l'ouverture souhaitée (en mm) qui doit être comprise entre les limites APMIN et APMAX, mémorisées dans GONCON. La largeur par défaut est de 9 mm.

SV : mise en place de la fente verticale sur le faisceau diffracté.

SH : mise en place de la fente horizontale.

SU : mise en place de la demi-lune supérieure.

SL : mise en place de la demi-lune inférieure.

SP : mise en place e la fente oblique\ (thêta positif).

SN : mise en place de la fente oblique/(thêta négatif).

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

b) Groupe de commandes associées à l'orientation du monocristal :

La position d'une réflexion peut être donnée dans plusieurs géométries : bissectrice, Eulérienne et kappa. Les commandes concernant ce groupe sont formées de deux lettres. Toutes obéissent à la même logique, la première correspond à une entrée effectuée par l'opérateur, la seconde au résultat demandé.

Signification des lettres utilisées par ce groupe :

H : indices h k l, position dans l'espace réciproque basée sur les coordonnées a, b, c.

C : vecteur de diffusion (C1, C2, C3), position dans l'espace réciproque orthonormé.

B : calcule θ , Phi B, Chi B, pour une position de bissection ($\Psi=0$).

E : angles en géométrie Eulérienne (Thêta, PhiE, OME, ChiE).

K : angles en géométrie kappa (Thêta, PhiK, OMK, Kappa).

M : position mesurée sur le goniomètre.

P : position ou l'on souhaite amener le goniomètre.

Remarques :

- E diffère de B par une rotation d'un angle Psi autour du vecteur diffusion C.
- les valeurs des indices de Miller, peuvent ne pas être entières.
- La translation de H à C ou de C à H utilise la matrice d'orientation R.
- La translation de C à b ou de B à C utilise la valeur de la longueur d'onde $\lambda\alpha_1$ (LAMI).
- si le passage de e à K est impossible parce que $|\text{ChiE}| > 100^\circ$, le passage 'Chie T00 high' apparaît .

c) Groupe de commandes relatives aux calculs des positions :

Ces commandes servent au calcul des angles dans la géométrie Kappa.

NH : calcule les angles (ω , K, Φ) de la réflexion h k l et c .

TN : (Thêta négatif) calcule les angles (ω , K, Φ) de la réflexion h k l et θ .

NN : (h, k, l négatifs) c'est la combinaison de NH et TN.

AA : calcule les angles ω , K, Φ de la position alternative, c'est à dire une autre position du goniomètre pour laquelle le chemin optique dans le cristal reste inchangé par rapport à la position initiale (elle est obtenue pour une rotation de 180° sur Ψ suivie d'un positionnement en θ négatif).

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrement des données et pour la résolution des structures cristallines

Exemple :

NN

THETA= -12.00 PHIK= 0.56 OMK= -14.57 KAPPA= 7.99

“

NH

THETA= -12.00 PHIK= 0.56 OMK= 165.43 KAPPA= 7.99

“

TN

THETA= 12.00 PHIK= 0.56 OMK= 9.43 KAPPA= 7.99

“

AA

THETA= 12.00 PHIK= -174.30 OMK= -163.43 KAPPA= -7.99

“

=

THETA= 12.00 PHIK= -174.30 OMK= -163.43 KAPPA= -7.99

“

ZERO : tous les axes sont positionnés à zéro.

VIEW : le microscope se place de telle sorte que l'opérateur puisse regarder le cristal aisément. Ce positionnement est tel que l'axe optique du microscope est Perpendiculaire à l'axe Φ de rotation du cristal sur lui-même.

Thêta = -33.75 ; PhiK = 0 ; OMK = 122.95 ; Kappa = -59.95.

POLA : positionne les angles du goniomètre pour permettre la prise de cliché polaroid du type cristal tournant.

DEMO : programme de démonstration permettant de visualiser la rotation combinée de tous les mouvements du diffractomètre.

I.2- groupe 'liste' :

Le groupe liste consiste en une gamme de commandes qui permettent à l'opérateur de travailler sur la liste du REFDUMP.

REFDUMP contient des données concernant : le positionnement des réflexions, l'intensité, etc....., de 25 réflexions. Il est utilisé en contrôle d'orientation pendant l'enregistrement. Les données concernant ces 25 réflexions sont utilisés pour la détermination de la matrice

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

d'orientation. Les informations contenues dans le REFDUMP peuvent être listées par l'opérateur ou créées par search ou PHOTO. Les commandes disponibles dans le groupe liste sont :

LO : liste les réflexions définies dans la géométrie Kappa.

LK : supprime une ou plusieurs réflexions dans la liste du REFDUMP.

LI : pour permettre à l'opérateur d'inclure des réflexions supplémentaires dans le REFDUMP en précisant les indices h k l et les angles θ, Φ, ω et K.

Exemple :

“

LI

4 H K L T P O K ?

8 0 0 12.32 34.64 -78.94 128.72

5 H K L T P O K ?

(CTR/Z)

“

LH : Permet d'ajouter des réflexions en donnant uniquement h k l Ψ . Les angles dans la géométrie Kappa seront calculés automatiquement et placés dans la liste REFDUMP. La matrice d'orientation R et la longueur d'onde sont nécessaires.

LPH : Pour inclure les coordonnées (X, Y) des pics de diffraction relevés sur un cliché Polaroid.

LG : Cette commande nous permet d'imiter une série de calculs géométriques à partir des Données préalablement mémorisées dans le REFDUMP.

LD : A l'aide de cette commande les valeurs des angles courants calculés sont transférées Directement dans le REFDUMP. Le message (Full list) indique que le fichier REFDUMP Contient 25 réflexions.

Avant de voir les commandes relatives aux statut des réflexions examinons les informations présentent dans une ligne de REFDUMP.

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

| | | | | | | | | | | |
|---|---|----------|---|------|---|-------------------|-----|---|------|---------------|
| 1 | * | 0. 0. 0. | * | 7.88 | S | -14.17 -0.42 1.29 | **S | 1 | 1.28 | 4462.3 |
| 2 | * | 0. 0. 0. | * | 9.93 | S | 6.12 2.75 20.79 | **S | 1 | 1.04 | 861.1 |
| 3 | * | 0. 0. 0. | * | 9.79 | S | 20.26 0.42 28.36 | **S | 1 | 1.09 | **S 9976.0 |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| a | b | c | D | E | f | G | h | I | j | k |

a : représente l'ordinal de la réflexion listée (de 1 à 25)

b = représente le statut des indices h k l, on peut avoir

- * : si la tache n'est pas INDEXÉE ou si les indices sont nuls.
- H : si l'INDEXATION est présente.
- N : si l'INDEXATION est présente ; mais cette réflexion ne doit pas être utilisée par l'INDEX LS ou REINDEX, ce code peut être modifié par LCH.

c : indices de la réflexion. Ces indices sont stockés comme réels mais convertis en entiers pour les calculs d'indexation.

d : le statut de l'angle θ peut être :

- * : si l'angle θ n'est pas déterminé par DETTH.
- T : si l'angle θ a été déterminé par DETTH, et empêche une autre redétermination par DETTH. Ce code peut être modifié par LCT.

e : angle θ en degrés .

f : statut des angles autres que θ . On peut avoir :

- * : aucun angle n'est déterminé.
- P : les angles ont été déterminés à partir du cliché polaroid.
- A : les angles sont présents mais calculés à partir de la matrice R.
- S : les angles ont été déterminés par l'une des méthodes de centrage automatique (SEARCH, PHOTO, SETANG, DETTH) et empêche un autre recentrage. Ce code peut être modifié par LCA.

g : angles PHIK, OMK, KAPPA, en degrés.

h : 1- indicateur du contrôle d'orientation, on peut avoir :

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

- * : cette réflexion n'est utilisée ni pour le contrôle d'orientation ni pour la réorientation pendant l'enregistrement.
- 0 : cette réflexion sera utilisée pour la réorientation. Ce code peut être modifié par LCO.

2- indicateur du contrôle d'intensité :

- * : cette réflexion ne sera pas utilisée en contrôle d'intensité durant l'enregistrement.
- I : cette réflexion sera utilisée en contrôle d'intensité mais soit :
 - la réflexion était faible.
 - sa variation était supérieure a la limite.

Le statut peut être modifié par LCI.

3- statut de l'angle de balayage (SCAN)

- * : l'angle de balayage n'est pas déterminé.
- S : l'angle de balayage est déterminé par des méthodes de centrage automatique.
- I : les informations concernant le balayage ont été déterminés par DATCOL.

Le code peut être modifié par LCS.

i : vitesse de balayage et position de l'atténuateur, le signe(-) indique la présence de l'atténuateur sur le faisceau.

j : largeur du SCAN en degrés.

k : intensité de la réflexion.

Commandes relatives au statut :

Six commandes permettent à l'opérateur de modifier le statut d'une ou plusieurs lignes du REF_DUMP.

LCH : modifie le statut des indices. Les modifications possibles sont :

H à N

N à H

*à N(pour éliminer temporairement une réflexion pour la réintroduire).

LCT: modifie le statut de theta la seule modification possible est :

T à *(pour refaire une nouvelle optimisation).

LCA : modifie le statut des angles. Le seul changement est :

S à A (pour refaire une optimisation).

LCO : modifie l'indicateur du contrôle d'orientation

Les changements possibles sont :

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

* à 0 R à *

0 à * 0 à R

* à R R à 0

LCI : modifie l'indicateur du contrôle d'intensité. Modification possibles :

* à I F à I

I à * F à *

LCS : modifie le statut de l'angle de balayage. Les changements possibles sont :

S à * I à S

I à *

I.3- Groupe 'paramètre' :

Quatre paramètres permettent à l'opérateur d'accéder et d'examiner la matrice d'orientation R et les longueurs d'onde :

-RI : pour entrer la matrice d'orientation

-RO : pour lister la matrice d'orientation

-WI : pour entrer la longueur d'onde (λ_{α_1} , λ_{α_2} , λ_{β})

-WO : pour lister la longueur d'onde.

“

RI

R11 2 3 ?

-0.00013 0.09964 -0.05633

R21 2 3 ?

-0.00015 0.07948 0.07061

R31 2 3 ?

0.13071 0.00019 0.00003

“

R0

R11=-0.000130 R12=0.099640 R13=-0.056330

R21=-0.000150 R22=0.079480 R23= 0.070610

R31= 0.130710 R32=0.000190 R33= 0.000030

S11= 58.530 S22= 61.556 S33= 122.556

S32= 0.0048 S31= -0.0047 S21= 0.0001

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrement des données et pour la résolution des structures cristallines

A = 7.6505 B= 7.8458 C= 11.0710
ALP=89.9968 BET=90.0031 GAM=89.9998 VOL=664.5281

“

W0

LAM1=1.54051 LAM2=1.54433 BETA+ 1.392(copper radiation)

“

W1

LAM1 LAM2 BETA?

0.70926 0.71354 0.632 (molybdenum radiation)

“

W0

LAM1= 0.70926 LAM2= 0.71354 BETA= 0.632

“

Les valeurs de S sont calculées de la manière suivante :

$$S_{11}=a^2 ; S_{22}=b^2 ; S_{33}=c^2 ; S_{32}=b.c ; S_{31}=a.c ; S_{21}=a.b$$

Ces grandeurs sont appelées (paramètres de Niggli), ils servent en particulier à mettre en évidence l'existence de symétries particulières et sont donc utilisées pour des réductions de maille.

I.4-Groupe de 'commande automatique' :

Ce groupe nous permet de préparer le cristal pour l'enregistrement, c'est à dire à connaître les paramètres, la matrice d'orientation etc....

Trois sous-groupes de commandes sont disponibles :

- recherche et centrage de réflexions.
- Détermination de la maille cristalline, puis réduction de celle-ci, si nécessaire, et enfin indexation des réflexions optimisées préalablement.
- Autres programmes de routine.

a-Recherche et centrage des réflexions :

a-1-Localisation des réflexions :

Deux programmes peuvent être utilisées pour cette fin suivant le cas :

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

SEARCH :

Manière automatique pour rechercher et centrer des réflexions. Après lui avoir donné un point de départ, le programme search examine de façon systématique le réseau réciproque pour trouver des réflexions observables. On peut contrôler la vitesse de la recherche, elle varie de 20 à 240 degrés/min. la localisation des réflexions faibles ne peut se faire qu'à faible vitesse, il est cependant préférable d'utiliser une vitesse importante (240 degrés/min) pour gagner du temps et ne pas s'attarder sur du bruit de fond. Le programme s'arrête automatiquement quand la liste du REFDUMP est complète (25 réflexions) Le programme search peut travailler avec deux modes différents, le mode 'spiral' ou le mode 'thêta constant' .

Mode 'spiral' :

Les valeurs de départ en thêta, chie et phi sont données. Chie est physiquement limité à $\pm 100^\circ$. Une recherche en spirale autour des valeurs de thêta et chie est effectuée.

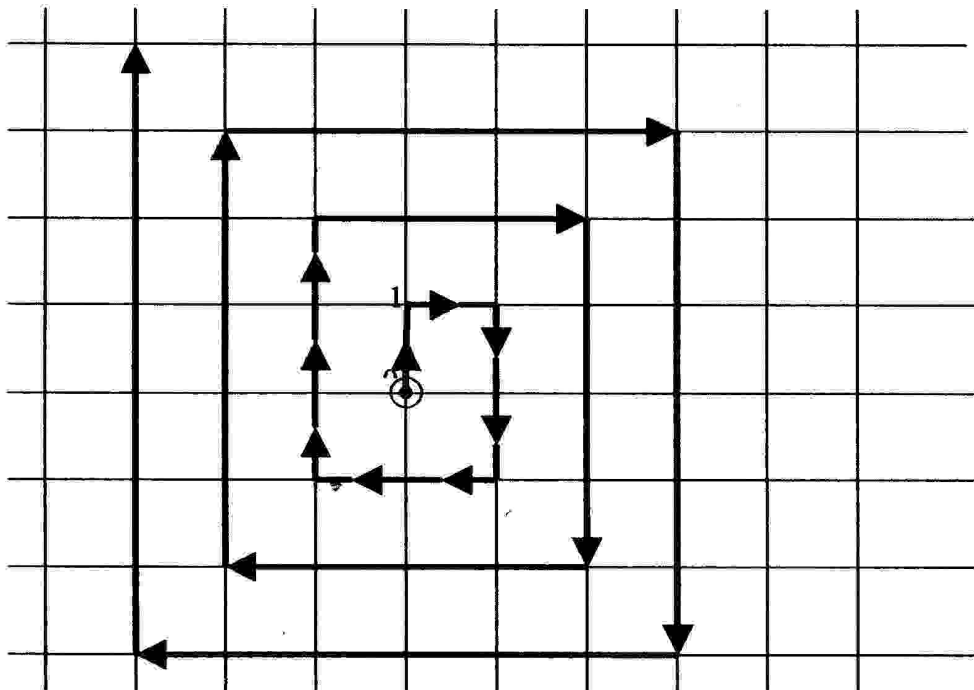


Figure L1 : mode spiral

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

Mode 'thétha constant' :

Ce mode est défini quant χ initial est nul pour un balayage en Phi de 360 degrés, thétha est donné par l'opérateur dans ce mode , la recherche se fait à thétha constant à travers la demi- sphère du réseau réciproque en incrémentant d'abord en χ , puis de part et d'autres de la valeur de thétha imposée, comme le montre la figure I.2.

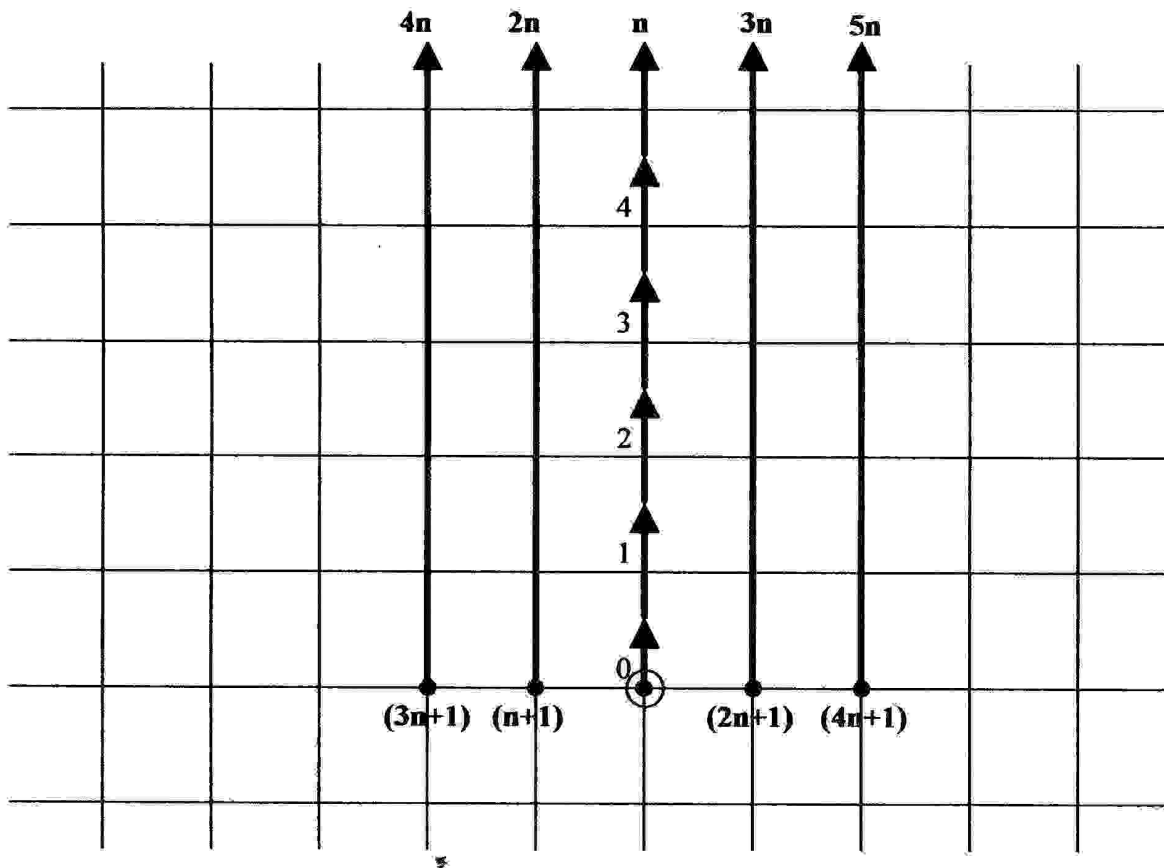


Figure I.2 :Mode 'thétha constant'

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

Opération :

-Le programme demande :

'SA ? : il s'agit de la largeur du balayage en Omega autorisée pour centrer la réflexion ; pour un cristal normal il est conseillé de prendre une valeur comprise entre 0.6 et 1 degré.

- le programme demande ensuite :

'TCP ? : l'opérateur doit entrer donc la position de départ en théta, chie et phie en degrés.

- Puis il demande :

'SP DF ? :

SP: vitesse de balayage en Phi, cette vitesse doit être multiple de 20 degrés/min (dans le domaine 1-12). Généralement on travaille avec la valeur 12 (vitesse = $12 * 20$ degrés/min) pour ne pas perdre du temps à centrer des réflexions trop faible ou du fond continu.

DF : facteur de discrimination qui représente le rapport pic /fond continu. La valeur généralement prise est 2.

Exemple :

```
”  
SEARCH  
SA ?  
0.8  
TCP ?  
10 12 120  
SP DF ?  
12 2
```

La recherche commence et chaque réflexions trouvée est automatiquement optimisée puis placée dans le REFDUMP.

PHOTO :

L'exploitation d'un cliché polaroid permet de définir à partir des coordonnées X Y des taches de diffraction relevées, de calculer ω et χ pour chacune d'elles. Elles sont placées dans le REFDUMP avec le statut P, l'angle Φ étant indéterminé.

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

A la manière du programme SEARCH, PHOTO recherche ces réflexions par un unique balayage en Φ , après optimisation, les résultats sont stockés dans REFDUMP.

Exemple :

PHOTO

SA ?

0.8

SP DF ?

11 2

a-2-Centrage des réflexions :

1-SETANG :

Programme automatique de centrage des réflexions. SETANG utilise la liste de référence des 25 réflexions du REFDUMP.

Les réflexions ayant un statut des angles 'A' sont optimisées, ceci fait, elles prendront le statut 'S'. le centrage de chaque réflexion est réalisé en effectuant un balayage en Omega, permettant de déterminer le maximum d'intensité. L'étape suivante consiste à ramener la réflexion dans le plan horizontal. Ceci est réalisé au moyen de deux fentes obliques inclinées à 45° , se déplaçant dans le plan horizontal.

L'élévation $\Delta\chi$ de la réflexion est alors calculée, si $\Delta\chi$ correspond à une variation faible, la réflexion est considérée comme optimisée et stockée dans le REFDUMP, sinon le processus de centrage reprend.

2-DETHH :

C'est un sétang simplifié puisqu'il ne corrige que l'angle thêta afin de tenir compte du décalage 2θ du zéro pouvant exister.

Deux balayages en Omega, sont effectués du côté θ positif, puis θ négatif. L'écart $\Delta\omega/2$ trouvé est la correction à apporter au zéro de l'appareillage. La réflexion est ensuite stockée dans le REFDUMP avec le code 'T'.

3- Détermination de la matrice d'orientation et indexation :

Deux programmes peuvent être utilisés pour déterminer la matrice d'orientation R : RAMCEL et INDEX

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

4-RAMCEL :

Ce programme exige des informations détaillées concernant la maille cristalline et un minimum d'information sur l'orientation du cristal.

Il peut calculer la matrice d'orientation R en se basant sur les paramètres de la maille cristalline et sur la manière avec laquelle est monté le cristal. Cette matrice R peut être utilisée pour trouver d'autres réflexions qu'on pourra introduire dans REFDUMP et optimiser ainsi la maille de départ.

La matrice inverse B est calculée à partir des paramètres de la maille introduite. Si U est une matrice de rotation, R peut s'écrire :

$$R = U \times B$$

Trois cas peuvent se présenter, pour déterminer U :

- ou le cristal est monté suivant un axe direct (u, v, w)
- ou le cristal est monté suivant un axe réciproque (h k l)
- ou le cristal est monté d'une façon quelconque.

L'idée de base du calcul de U consiste à mettre en relation deux vecteurs de l'espace B avec les deux vecteurs correspondant de l'espace R. Seules les directions de ces vecteurs sont considérées. La matrice U est calculée de manière à ce que l'écart entre les angles de ces deux vecteurs dans les deux espaces soit minimum.

Opération :

Le programme demande :

'A B C AL BE GA ?'

L'opérateur doit entrer les paramètres de la maille

(a, b, c en Å et α , β , γ en degrés)

RAMCEL demande ensuite :

'R T N ?'

on répondra suivant le cas

- R : si le cristal tourne autour d'un axe direct.

Le programme demande alors :

'u v w ?'

il faudra alors spécifier l'axe autour duquel le cristal tourne autour de lui-même (100, 010 ou 001)

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

RAMCEL demande ensuite :

' H K L T P O K ? '

on doit alors entrer les indices et les angles en géométrie Kappa d'une réflexion quelconque (autour que u v w).

- I : si le cristal tourne autour d'un axe réciproque.

Le programme demande :

' h k l ? '

L'opérateur doit entrer les indices d'une « TOP » réflexion de l'axe autour duquel on tourne.

RAMCEL demande ensuite :

' H K L T P O K ? '

On spécifiera les indices et les angles géométrie Kappa d'une réflexion quelconque.

- N : si le cristal est en position quelconque :

On donnera les indices et les angles de géométrie Kappa de deux réflexions quelconques.

Dans ces trois cas, RAMCEL donnera :

L'écart angulaire EPS, la matrice d'orientation R calculée et les paramètres de Niggli (Sij).

Exemple:

RAMCEL

A B C AL BE GA?

7.65 7.88 11.08 90 90 90

R , T, N ?

T

H K L ?

4 0 0

H K L T P O K ?

0 0 4 16.16 90.73 16.16 0

EPS= 0.00

R11= 0.000000 R12= -0.002617⁵ R13= -0.090245

R21= -0.000000 R22= 0.126893 R23= -0.001150

R31= 0.130719 R32= 0.000000 R33= 0.000000

S11= 58.5226 S22= 62.0949 S33= 122.7673

S32= -0.0001 S31= -0.0000 S21= -0.0001

A= 7.6500 B= 7.8800 C= 11.0800

ALP=90.0001 BET=90.0000 GAM=90.0000 VOL= 667.9294

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

b- INDEX:

A partir des N ($N \leq 25$) réflexions stockées dans le REFDUMP et optimisées, le programme INDEX recherche trois directions non coplanaires permettant de rendre des réflexions observées.

La maille ainsi trouvée est généralement primitive et un programme de réduction de maille permet dans la majorité des cas de retrouver facilement la maille recherchée.

La matrice d'orientation est mémorisée dans le REFDUMP après avoir été affinée par moindres carrés.

Pour chaque réflexion, les indices de Miller sont attribués, ainsi que l'angle en degrés entre le vecteur diffusion réel et le vecteur diffusion calculé par la matrice d'orientation. Il est évident que cet angle doit être le plus petit possible (de l'ordre de quelques centièmes).

c)- Autres programmes utiles lors de l'indexation :

TRANS, REIND, LS.

TRANS: La maille trouvée par INDEX est telle que $A < B < C$ et α , β et γ sont tous supérieurs ou inférieurs à 90° .

Le programme TRANS nous permet de transformer cette maille en une autre maille conforme aux conventions internationales. Il permet également de faire des réductions de maille. La nouvelle maille est déterminée par une simple transformation matricielle :

a_1, b_1, c_1 sont les indices d'une réflexion dans la maille déterminée par INDEX.

a_n, b_n, c_n sont les indices de cette même réflexion dans la maille conventionnelle.

Pour déterminer la nouvelle maille, il faudra donc déterminer a, b et c , pour cela, il nous faut définir géométriquement la matrice de transformation :

Opération :

Le programme demande : 'u1 v1 w1 ?'

L'opérateur donne les indices qui définissent le paramètre a , de même pour b et c . Une nouvelle matrice d'orientation est alors calculée. Le programme propose ensuite :

'REIND ?'.

- Si on répond par 'oui', la liste des 25 réflexions dans REFDUMP est reindexée en utilisant la nouvelle matrice d'orientation.

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

- Si l'opérateur répond par 'non', la liste est imprimée avec un statut 'N' pour toutes les réflexions. La matrice d'orientation est celle trouvée dans INDEX.

REIND :

Lorsque par une opération quelconque on a changé la matrice trouvée par INDEX, et que l'on souhaite trouver les indices des réflexions appartenant à la liste de référence, il faut utiliser REIND.

Lorsque la matrice initiale est changée par l'intermédiaire de trans, on entre automatiquement dans le programme REIND, par contre si l'on impose la nouvelle matrice à l'aide de RAMCEL par exemple, il faut appeler REIND.

LS : Permet d'affiner par moindres carrés la matrice d'orientation en tenant compte des indices entiers h k l des réflexions.

I-5-Autres programme de routine :

a) Balayage d'une tache : SCAN :

Ce programme permet l'analyse d'une réflexion autour d'une position choisie, le balayage se fait symétriquement par rapport à la position initiale. Il est possible d'enregistrer le profil de la réflexion observée. Lorsque le balayage est terminé, le goniomètre revient à sa position de départ.

Opération :

« »

SCAN

MM ?

La première lettre indique le moteur maître, la seconde le moteur esclave. Il faut que les deux lettres se touchent, sinon, la deuxième n'est pas prise en considération et l'examen ne sera fait que sur un seul moteur.

Identification des moteurs :

N : pas de moteur (la position du cristal est fixe par rapport aux rayons x incidents)

T : le moteur θ est utilisé.

P : le moteur ϕ est utilisé.

O : le moteur ω est utilisé.

R : le moteur κ est utilisé.

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

Le programme demande ensuite :

'SA NR ?' : paramètres de sélection du balayage. L'angle et la Vitesse de balayage doivent être précisés pour le Moteur maître. Pour le moteur esclave, seule la vitesse relative est spécifiée.

SA : angle de balayage en degrés pour le moteur maître. Un nombre Positif indique que le balayage se fera par valeurs croissantes il se fera par valeurs décroissantes sinon. Les balayages sont symétriques par rapport à la position initiale. La valeur de SA sera accordée au multiple de 0.066 qui approche le plus la valeur souhaitée.

N : Permet de calculer la vitesse de balayage du moteur maître. Cette vitesse est égale à $20/N$ degrés/min. un signe moins indiqué que l'on met l'attémateur.

R : Rapport de la vitesse de balayage du moteur maître à celle du moteur Esclave. R est un entier tel que : $-6 \leq R \leq +6$.

Vitesse de balayage de moteur esclave= (vitesse de balayage du moteur Maître) x R/6 degrés/min.

Exemple :

« »

SCAN

MM ?

OT

SA NR ?

2 2 3

TOTAL =217. NET =977. WIDTH =0.577 PEAK=0.0000 GRAV=-0.019

111

1112369460957554311

12546798311245661235688574116268574447981 1 0 2 1 T 3 30

Les résultats imprimés par ce module programme s'interprètent comme suit :

TOTAL : nombre total de coups comptés lors du balayage.

NET : intensité du pic = total/ temps.

PEAK : décalage du sommet du pic par rapport à la position de départ.

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

Il est évident que ces deux valeurs doivent être très proche du zéro, ce qui est un indice de bonne qualité du cristal, de sa bonne orientation ainsi que du bon réglage mécanique du goniomètre.

Nous avons ensuite le profil du pic. Sa lecture est faite verticalement.

Nous avons aussi les informations suivantes :

1 Ø 2 1T3 30
(lettre Ø)

1 : donne le signe du déplacement et l'incréméntation du 1^{er} moteur.

Ø : moteur maître (ici oméga)

2 : paramètre de vitesse de balayage du moteur maître, la présence d'un signe moins indique qu'on a mis l'atténuateur.

1 : donne le signe du déplacement et l'incréméntation du moteur esclave.

T : moteur esclave (ici thêta).

2 : paramètre de vitesse de balayage du moteur esclave.

30 : chiffre définissant l'angle de balayage. Il est multiple de 0.066.

Mode de balayage particulier :

N= 0 : la vitesse de balayage est calculée avec un temps de balayage égal à 600 secondes.

SA 180° : l'amplitude de balayage est normalement limitée à 180°. Une seule exception est admise : c'est sur le moteur phi qu'on peut définir un angle de balayage de 360°, lorsqu'on désire faire un cliché polaroid par exemple.

Balayage fictif sans moteur :

Un comptage, compteur fixe est utilisé lors de l'alignement du goniomètre, il est réalisé en précisant N (= NO MOTOR) pour définir le type de moteur utilisé, le temps d'ouverture des RX (≤ 600 s) est alors : SA x N x 3 (si N est négatif, l'atténuateur est intercalé sur le faisceau diffracté).

Exemple:

<>

SCAN

MM?

N

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

TIME?

30

TOTAL = 85 INT = 0.284

Programme TH:

TH : Ce programme permet de calculer les valeurs maximums des indices H, K, L pour un domaine angulaire (θ) donné. Ce calcul peut nous servir pour l'enregistrement en mode ZIGZAG.

Opération :

Ce programme inscrit : 'T 1 2 ?', l'opérateur doit préciser le domaine angulaire en θ (θ_{\min} et θ_{\max}).

TH : calcul alors les indices maximum et le nombre de volume réciproques élémentaires (nombre de réflexion) correspondant au domaine angulaire choisi.

Exemple :

«

TH

T1 2 ?

1 25

HMAX= 13 KMAX= 20 LMAX= 23 TOTAL= 24990.91

b- DATCIN :

Ce programme interactif permet l'introduction des conditions d'enregistrement ; cinq fonctions possibles sont proposées : I, M, O, S, T.

T : Aide mémoire explicitant les différents paramètres nécessaires à l'enregistrement.

O : Permet de lister les paramètres de l'enregistrement.

I : Pour introduire les valeurs numériques des paramètres de l'enregistrement.

M : Pour modifier certains de ces paramètres. Le programme inscrit le signe '/' (slash) pour indiquer à l'opérateur qu'il est en mode commande.

S : Pour sauvegarder les valeurs introduites des paramètres dans le fichier REFDUMP

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

Remarque :

Lorsqu'on veut garder une valeur, il suffit de taper '/'. Le slash permet de retenir la valeur la valeur originale du paramètre.

Groupes de paramètres nécessaires à l'enregistrement :

c- TEXT :

Chaîne de 36 caractères alphanumériques pour l'identification du fichier de mesure.

d- THLIM :

d-1) DTHLIM : Limite supérieure du domaine exploré en thêta (en degrés) ; doit être compris entre 0 et THPOS (voir GONCON)

d-2) DTHMAX : Limite inférieure en thêta, doit être inférieure à DTNMAX.

Remarque :

Ces valeurs doivent avoir été calculées préalablement par la commande 'TH' que nous avons déjà signalée.

e- SCAN :

e-1) DOMA et DOMB : Sont utilisées pour déterminer la largeur du balayage S selon la formule :

$$S = \text{DOMA} + \text{DOMB} \tan \theta$$

DOMA dépend de la mosaïcité du cristal et de la divergence du faisceau incident : On la détermine en faisceau un balayage en oméga, sur une réflexion dont le thêta est moyen.

La valeur de DOMB est imposé par le choix de la radiation :

$$\text{Pour Cu : DOMB} = 0.142$$

$$\text{Pour Mo : DOMB} = 0.347$$

La largeur du SCAN total de mesure sera celle calculée, majorée de 25 % à droite et à gauche pour la mesure du fond continu.

e-2) APTA et APTB : sont utilisés pour déterminer la largeur de l'ouverture variable située devant le détecteur.

Le diamètre de l'ouverture est donné par :

$$\text{APT} = \text{APTA} + \text{APTB} \tan \theta \quad (\text{en mm})$$

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

La valeur calculée de APT doit être comprise entre APTMAX et APTMIN (voir GONCON).

La largeur de la fente verticale est normalement fixée à 4 mm, mais on peut la changer en utilisant le jeu de fentes manuelles afin d'augmenter si nécessaire le rapport signal/bruit au cours de l'enregistrement, si c'est le cas la valeur dans GONCON doit être changée.

e-3) type : Mode de balayage : détermine le type du balayage utilisé pendant la mesure (c à d preSCAN et SCAN final). Un entier de 0 à 6 spécifie la vitesse du balayage en θ par rapport au balayage en ω .

0= pas de mouvement en θ balayage ω pur

6= balayage $\omega/2$ θ

n= le mouvement en θ est : $(n/6) \times$ mouvement en ω ; balayage : $\omega/(2(n/6) \theta)$
(utilisé pour des cristaux de forte mosaïcité, la valeur de n devant être définie par zone en θ).

f- INT :

f-1) SIGPRE : Si le rapport $\sigma(I)/I$ obtenu à partir d'un balayage préliminaire est supérieure à SIGPRE, la réflexion ne sera pas mesurée, elle sera considérée « Weak ».

SIGPRE= 0 est le cas particulier ou toutes les réflexions seront mesurées avec un SCAN final.

f-2) SIGMA : Rapport minimum $\sigma(I)/I$ désire au cours du SCAN final. Il est utilisé pour calculer la vitesse du SCAN final à partir des valeurs mesurées au cours du preSCAN.

f-3) NPIPRE : Détermine la vitesse du préSCAN.

Vitesse du preSCAN = $20/NPIPRE$ degrés/min en ω

f-4) ITMAX : Temps maximum en secondes à 600 secondes.

f-5) IDUMPF : Profil de sortie du pic

= 0 : pas de sortie du profil

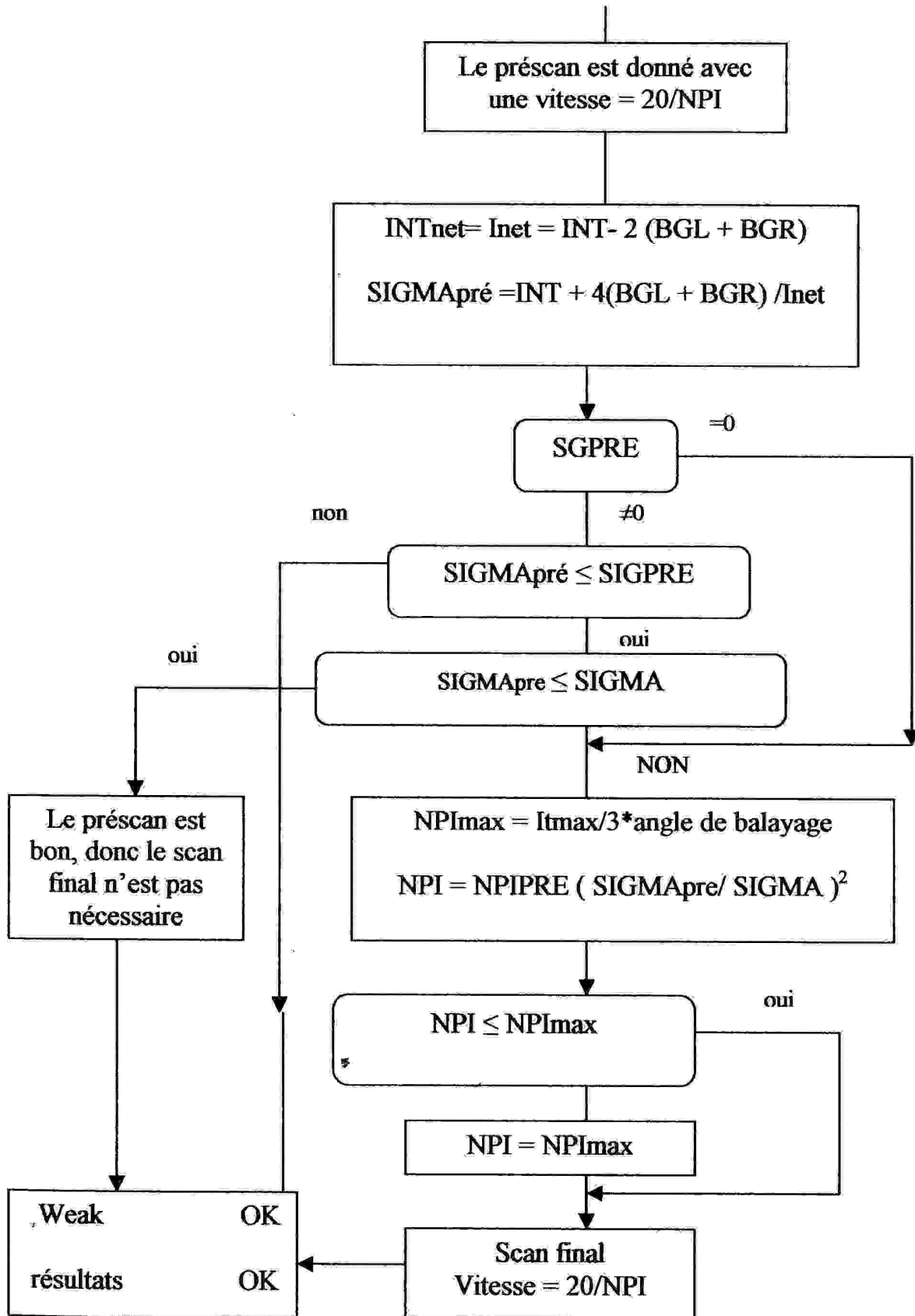
≠ 0 : sortie du profil

le preSCAN est donné avec une vitesse constante déterminée par NPIPRE.

L'intensité nette d'une réflexion est donnée par :

$$I_{net} = INT - 2 (BGL + BGR)$$

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines



CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

INT = intensité brute

BGL = fond continu à gauche

BGR = fond continu à droite

La déviation standard pour cette réflexion est :

$$\sigma(I_{\text{brute}}) = [\text{INT} + 4 (\text{BGL} + \text{BGR})]^{1/2}$$

- Si $\text{SIGMA}_{\text{pré}} \geq \text{SIGPRE}$, la réflexion est considérée comme inobservée (WEAK)
- Si $\text{SIGMA}_{\text{pré}} \leq \text{SIGMA}$, le SCAN final n'est pas nécessaire, le préSCAN suffit (la réflexion est mesurée à la vitesse NPI_{max}).

$$\text{NPI}_{\text{max}} = \text{ITMAX} / (3 \text{ angle de balayage})$$

La vitesse NPI du SCAN final peut-être maintenant calculée en se basant sur le préSCAN et le SIGMA souhaité :

$$\text{NPI} = \text{NPIPRE} (\text{SIGMA}_{\text{pré}} / \text{Sigma})^2$$

- Si $\text{NPI} \geq \text{NPI}_{\text{max}}$, le SCAN final sera donné utilisant NPI_{max} .

I-6-FLAG :

a- **BALFIL** : Flag permet d'utiliser les filtres balancés .

= 0, pas de filtres

1, utilisation de filtres.

La réflexion est mesurée en premier comme une tache normale avec le filtre A. Si elle est mesurée avec succès, le SCAN final est répété avec le filtre B.

b- **FRIEDEL** : Flag permet également la mesure des paires de Friedel .

= 0, pas de mesures des paires de Friedel

= 1, mesures des paires de Friedel

= 8, mesures des paires de Friedel pour les positions en θ négatif.

c- **NON-EQUALS** : Flag permet d'effectuer un test d'égalité

=0, pas de test d'égalité

=1, le test est effectué

Deux SCANS finaux sont donnés dans des directions opposées avec une vitesse de balayage double.

Les deux résultats sont testés statistiquement, si le test échoue les mesures peuvent être automatiquement répétées trois fois.

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

d- PSI :

Mode : paramètre alphanumérique qui peut être :

BISECT, AZIMUT, FLAT ou NEEDLE

La valeur prise par défaut est bisect :

-BISECT utilisé en mode Zigzag signifie : balayage en position de bissection soit $PSI = 0$

En mode FILE ou SEPHKL : l'angle azimutal PSI est fourni dans la liste ou par l'opérateur.

-AZIMUT : chaque réflexion est mesurée pour différentes valeurs de l'angle azimutal calculé à partir d'un angle de départ PSIST et d'un incrément DELPSI selon la formule :

$$PSI = PSIST + n * DELPSI$$

-FLAT et NEEDLE : sont deux modes d'enregistrement tout à fait particulier, qui sont employés respectivement dans le cas d'un cristal présentant un faciès de plaquette ou d'aiguille. Ces deux modes ont pour but de minimiser le phénomène d'absorption en orientant le cristal de manière à ce que le chemin optique dans celui-ci soit minimum, ceci est obtenu à partir de la définition des variables suivantes :

-N, PSIST , DELPSI, V1, V2, V3 : la signification de ces 6paramètres varie selon le mode choisi .

En mode BISECT : aucune action

En mode AZIMUT : seuls les trois premiers ont une importance, les autres sont inopérants.

N : est le nombre de mesures que l'on souhaite faire sur une même réflexion

PSIST : est la valeur que l'on souhaite avoir comme PSI au départ .

DELPSI : est l'incrément angulaire sur PSI entre deux mesures d'une même réflexion ;

En mode FLAT ou NEEDLE : les trois premiers nombres sont sans importance, les trois paramètres suivants V1, V2, V3 définissent les coordonnées du vecteur normal à la face principale du cristal (mode Flat) ou l'axe d'allongement (mode needle) ;

e- MODE :

Définit un mode d'enregistrement complémentaire des précédents.

a) trois possibilités : ZIGZAG, FILE ou SEPHKL :la valeur par défaut est SEPHKL.

SEPHKL : les réflexions sont mesurées une à une, l'opérateur doit entrer une réflexion à la fois en précisant les valeurs de HKL.

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

f- FILE :

L'opérateur doit entrer une liste de réflexions à mesurer dans le fichier DATHKL. La mesure des intensités de ces réflexions commence lorsque l'opérateur clôture la liste. Cette méthode peut être utilisée lorsqu'on désire mesurer plusieurs réflexions en AZIMUT ou vérifier quelques paires de Friedel .

ZIGZAG :

Mode courant, les valeurs de H, K et L sont générées automatiquement dans la limite fixée par les grandeurs suivantes :

H min, H max, K min, K max, L min et L max :

Valeurs définissant l'intervalle en H, K, et L que l'on souhaite parcourir (elles sont déterminées par TH préalablement)

- a) H départ, K départ, L départ : valeurs des indices de départ
- b) SEQ : paramètres correspondant à l'ordre séquentiel dans lequel les indices sont alternativement incrémentés . les ordres possibles sont : HKL, HLK, KHL, KLH, LHK, LKH. La séquence prise par défaut est HKL (i-e L varie le plus vite et H le moins vite).

g- ABSENT :

- a. NR : nombre de conditions d'extinctions systématiques utilisées
- b. XN, YN, ZN : spécifie les conditions d'extinctions systématiques entrées selon une codification donné dans le manuel CAD-4.

h- INTCR :

paramètre définissant les contrôles d'intensités (standards)

- a) REPTIME :
 - = 0, pas de contrôle d'intensité effectué
 - = n, l'intervalle de temps (en secondes) séparant deux contrôles (temps réel d'irradiation)

Si n est négatif, la valeur est par défaut égale à 6 fois 10^4 secondes.

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

Remarque :

Le contrôle d'intensité n'est pas possible en mode SEPHKL.

b) SIGMI : rapport, caractérisant le rapport signal/bruit. Ce rapport est utilisé pour calculer la vitesse de balayage de chaque réflexion.

Si $\sigma(I)/I \leq 0$, la valeur par défaut est de 2.5.

c) FRACTION : cette quantité indique le rapport (I/I_0) de fluctuation que l'on juge acceptable sur les réflexions de références. La valeur par défaut est égale à 0.75. ces réflexions doivent se trouver dans la liste de référence du REFDUMP avec le statut I (commande LCI).

i- ORIENT :

Ces variables serviront à définir les contrôles d'orientation c'est-à-dire s'assurer que tout au long de l'enregistrement le cristal ne bouge pas.

a) N : définit l'intervalle séparant deux contrôles d'orientation. Ces contrôles sont effectués au départ, puis sur la $(N/2)^{\text{ème}}$ réflexion rencontrée si elle est forte, sinon sur la suivante.

La comparaison entre la position théorique de la réflexion calculée à partir de la matrice d'orientation R, et la position réelle obtenue par optimisation, conduit à un angle de déviation effectif, si celui-ci est faible (inférieur à DEV-ang), l'enregistrement se poursuit, sinon une optimisation est conduite avec les réflexions de contrôle choisies préalablement.

Si il est observé un écart angulaire d'au moins une réflexion de contrôle d'un angle supérieur à DEV-ang, alors les 25 réflexions du REFDUMP sont réoptimisées, une nouvelle matrice d'orientation calculée et l'enregistrement se poursuit.

b) DEV-ANG : valeur maximale de la déviation angulaire du vecteur diffractant.

lorsque toutes les informations ont été rentrées soit avec I, soit avec M, il faut, pour qu'elles soient effectivement prises dans DATCIN, répondre S à la question : I, M, S, O, T ?

I-6- Stockage des résultats de la collection de données :

Les intensités sont stockées sur un fichier créé préalablement par un utilitaire (PIP). Le fichier va contenir deux (ou dix) lignes d'information pour chaque réflexion H K L, suivant que le profil des taches est ou n'est pas demandé (INT = 1 dans DATCIN) lors de la collection des

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

données ces informations n'apparaissent pas sur l'écran sauf si la clé zéro est levée, auquel cas seule la 1ère ligne est imprimée.

| | | | | | | | | |
|---|-----|----------|--------|------|----|-----|------|-----|
| 1 | 471 | -1 8 -18 | N***** | 0.00 | 11 | 404 | 2229 | 386 |
| 1 | 472 | -2 8 -18 | N**W** | 0.00 | 1 | 30 | 123 | 41 |
| 1 | 473 | -3 8 -18 | N**W** | 0.00 | 1 | 38 | 157 | 32 |
| 1 | 521 | 2 5 -18 | N***** | 0.00 | 11 | 377 | 8499 | 421 |
| 1 | 536 | -4 4 -18 | N***** | 0.00 | 11 | 343 | 2496 | 367 |
| 1 | 537 | -5 4 -18 | N***** | 0.00 | 11 | 345 | 2270 | 330 |
| 1 | 538 | -6 4 -18 | N**W** | 0.00 | 11 | 335 | 1370 | 348 |
| a | b | c | d | e | f | g | h | i |

b = numéro de la séquence de la réflexion

c = indices h k l

d = 6 caractères définissent les particularités de la réflexion

1) I ou N

- I = réflexion de contrôle d'intensité
- N = réflexion normale

2) *, C, X ou D :

- * = rien à signaler
- C = position impossible par cause de collision
- X = position impossible car $\chi \leq 100^\circ$
- D = décentrage important de la réflexion

3) *, A ou B :

- * = pas de filtre balancé
- A = le filtre A est mis
- B = le filtre B est mis

4) *, W, S ou T :

- * = rien à signaler
- W = réflexion trop faible, pas de balayage final

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

- S = réflexion forte mais le balayage a été effectué, l'intensité peut-être erronée .
- T = réflexion trop forte, et le balayage n'a pas été effectué

5) *, 0, 1 ou 2 :

- * = pas de test d'égalité
- 0 = le test d'égalité est correct
- 1 = le test d'égalité est respecté, il est correct la seconde fois.
- 2 = le test d'égalité est respecté, il est incorrect même la seconde fois.

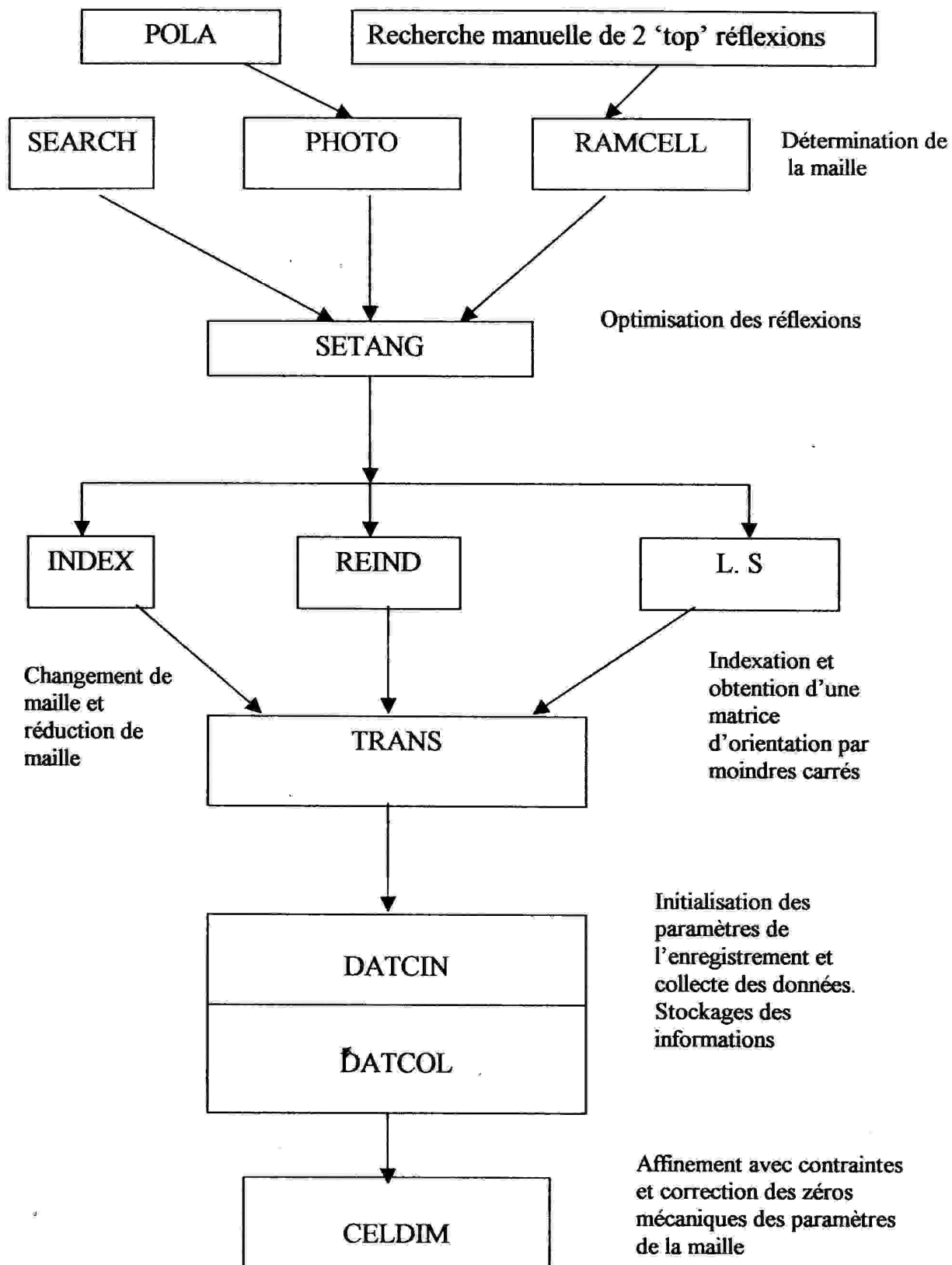
6) * ou entier de 0 à 9

- * = données enregistrées dans le mode Bissecte
- 0 = mesure effectuée au minimum d'absorption
- n = 1 à 9 = pour éviter la collision la mesure est faite en tournant de $10 \cdot n$ autour du vecteur de diffusion. La valeur de n doit être la plus petite possible de façon à être le plus près possible de la position correspondant au minimum d'absorption .

e = valeur de l'angle PSI

f = NPI, définit la vitesse de balayage en oméga ($20/NPI$ degrés/ min) un signe moins, indique que l'attémateur a été interposé sur le faisceau.

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines



CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

II- Méthodes et techniques utilisées pour la résolution structurale :

II-1-Logiciels utilisés pour la détermination des structures cristallines :

Durant ces dernières années, la mécanique de précision et l'informatique ont considérablement évoluées, permettant ainsi l'amélioration de la résolution structurale sur les monocristaux. Cette révolution a permis la résolution de structures complexes (protéines) dans un minimum de temps.

Plusieurs logiciels ont montré leur efficacité dans les différentes étapes de résolution structurale pour les données de la diffraction des RX par les monocristaux. Ces logiciels se basent sur les deux méthodes les plus utilisées dans la résolution structurale, incluant aussi leurs améliorations les plus récentes, à savoir : la méthode de l'atome lourd (interprétation de la fonction de patterson) et les méthodes directes.

L'affinement des structures est habituellement effectué par des synthèses de Fourier appliquées aux " $|F_{obs}|$ ". Peu de programmes sont capables de donner une synthèse de Fourier comme un résultat.

II-2- SHELX-97 :

a- Présentation du SHELX-97 :

SHELX-97 est un ensemble de programmes de résolution et d'affinement des structures cristallines. Il est utilisé pour les monocristaux et les poudres cristallines.

La première version de SHELX a été écrite en 1970, afin de résoudre et d'affiner les structures moléculaires de petites dimensions. Basé sur les méthodes directes et la méthode de patterson, l'évolution de ces méthodes, a permis la résolution des macromolécules (maximum 200 atomes) en utilisant la version améliorée de SHELX-78.

Actuellement, l'amélioration des détecteurs donne une meilleure collection des données et conduit à une bonne résolution dans un minimum de temps des macromolécules.

Par conséquent, le SHELX-97 a une large utilisation et un intérêt potentiel aux milieux des cristallographes.

SHELX-97 est un logiciel assez performant, qui comporte un ensemble de programmes permettant :

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

- a- Le contrôle du groupe d'espace,
- b- l'interprétation de la fonction de Patterson,
- c- l'utilisation des méthodes directes pour la détermination de la phase,
- d- l'analyse géométrique des structures (distances interatomiques, angles de torsion), la méthode des moindres carrés (matrice complète, bloc diagonal) avec la possibilité d'attribuer l'action d'anisotropie des vibrations thermiques des atomes, des extinctions secondaires,
- e- l'affinement des structures,
- f- l'affichage des différents résultats.

b- Description de SHELX-97 :

SHELX-97 contient les six programmes exécutables suivants :

- SHELXS : pour la solution de la structure par les patterson et les méthodes directes,
- SHELXL : pour l'affinement de la structure,
- SHELXH : pour l'affinement des structures très grandes,
- SHELXP : pour l'obtention des tables de publication en format CIF,
- SHELXA : pour la correction d'absorption,
- SHELXPRO : programme d'interface pour les protéines.

Le SHELXS et le SHELXL sont utilisés pour la résolution structurale et l'affinement. Pour les exécuter, on a besoin de deux fichiers d'entrée standards (sous forme ASCII) : un fichier des réflexions (*.hkl) et un fichier qui contient les informations et les instructions (*.ins).

Après l'exécution de SHELXS ou SHELXL, deux fichiers sont créés : le premier fichier (*.res) contient les résultats. Ce dernier peut être renommé à (*.ins) pour servir à un autre affinement, si les résultats sont insuffisants. Le deuxième est (*.lst) ou sont stockés les détails des affinements

-Le fichier *.hkl :

Le fichier *.hkl se compose d'une ligne par réflexion écrite en format (I4, 2F8.2, I4) pour h, k, l, F^2_{obs} , $\sigma(F^2_{\text{obs}})$, et facultativement le batch number (numéro séquentiel). Ce fichier doit être terminé par une ligne à : $h = k = l = 0, F^2_{\text{obs}} = 0$,

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrement des données et pour la résolution des structures cristallines

d-Le programme SHELXS :[3]

SHELXS-97 est un programme conçu pour la résolution des structures moléculaires (maximum 200 atomes). Il est utilisé pour localiser les atomes lourds, soit par la méthode de patterson, soit par les méthodes directes. Il est valable pour tout les groupes d'espaces.

-Chronologie des instructions dans le fichier *.ins :

Deux fichiers peuvent être exécutés par SHELXS, l'un pour les méthodes directes et l'autre pour la méthode de patterson. La structure du fichier *.ins est semblable, à quelques détails près, pour les deux types de fichiers. Les instructions dans les fichiers *.ins respectent la chronologie présentée dans le tableau 1 :

| Méthodes directes | Méthodes de patterson |
|-------------------|-----------------------|
| TITL | TITL |
| CELL | CELL |
| ZERR | ZERR |
| LATT | LATT |
| SYMM | SYMM |
| SFAC | SFAC |
| UNIT | UNIT |
| TREF | PATT |
| HKLF | HKLF |

Tableau 1 : Instructions dans les deux types de fichiers *.ins

Remarque : Le fichier *.hkl est le même pour les deux cas.

Exemples :

-Cas de la méthode de patterson :

TITL bq2 in P21/c

CELL 0.71073 11.5628 8.7237 12.9575 90.000 97.996 90.000

ZERR 4 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

LATT 1

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

```
SYMM -X, 1/2+Y, 1/2-Z
SFAC C H Cl N
UNIT 60 44 8 4
PATT
HKLF 4
```

-Cas des méthodes directes :

```
TITL bq2 in P21/c
CELL 0.71073 11.5628 8.7237 12.9575 90.000 97.996 90.000
ZERR 4 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
LATT 1
SYMM -X, 1/2+Y, 1/2-Z
SFAC C H Cl N
UNIT 60 44 8 4
TREF
HKLF 4
```

e-Le programme SHELXL :[4]

Le SHELXL est un programme pour l'affinement des structures cristallines, valable pour tous les groupes d'espace et types de composés (organiques, organométalliques et inorganiques), ce programme peut aussi traiter les problèmes de maillage, de désordre et de structure absolue.

Le SHELXL nécessite pour son exécution les deux fichiers *.ins et *.hkl. Une fois exécuté, le SHELXL calcule automatiquement l'intensité moyenne des réflexions équivalentes et élimine les absences systématiques. Les résultats de l'affinement sont reportés dans deux fichiers *.lst et *.res créés automatiquement par SHELXL. Dans le fichier *.lst, on retrouve les résultats de différents cycles d'affinement (Fourier-Difference, distances interatomiques, angles de liaisons et les facteurs de reliabilité). Ce fichier peut être édité, examiné et imprimé facilement. Alors que dans le fichier *.res on retrouve les instructions du fichier *.ins, ainsi que les résultats d'affinement des coordonnées atomiques avec le facteur d'échelle et le schéma de pondération. Ce fichier peut être renommée en *.ins pour servir à un prochain affinement.

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

-Fichier *.ins :

Ce fichier est le même que celui utilisé dans le SHELXS, mais il comporte d'autres instructions qui sont :

- L.S** Pour définir le nombre des cycles d'affinements.
- BOND** Pour le calcul des distances interatomiques et les angles de liaisons.
- FMAP 2** Pour le calcul de la synthèse de la densité électronique différence.
- PLAN n** Pour faire ressortir les n premiers pics intenses de la synthèse de Fourier différence.
- OMIT** Permet d'éliminer des réflexions.
- ACTA** Pour créer les fichiers *.fcf et *.cif dans lesquels sont groupés les résultats de la résolution structurale dans un format désiré à publier le travail.

Ces instructions sont nécessaires pour l'exécution du premier affinement.

II-3- Affinement par SHELXL en fonction de F^2 :

Habituellement, la plupart des structures cristallines ont été affinées en fonction de F^2 . Pour le monocristaux, les paramètres cristallins sont obtenus par l'affinement en fonction de F ou les valeurs de F_{obs} , telles que $F_{obs} \geq 3 \sigma (F_{obs})$, sont négligées.

Les valeurs des facteurs de reliabilité obtenus par un affinement basé sur toutes les F^2_{obs} qui sont supérieures à celles obtenues par un affinement en fonction des valeurs $F \geq 4\sigma (F)$. Il est difficile d'affiner en fonction de toutes les valeurs de F en raison de la difficulté d'estimer $\sigma (F)$ à de $\sigma (F^2)$ quand les F^2 sont nulles ou, en raison des erreurs expérimentales, négatives. Lors de la collecte des données expérimentales, les intensités de réflexion sont mesurées en même temps que leurs écart type, qui, après les diverses corrections, donnent F^2_{obs} et $\sigma (F^2_{obs})$. L'instruction **HKLF** permet à SHELXL, dans le cas d'un fichier des données expérimentales basées sur le fait de transformer ces $F_{obs} (F^2)$ en $F^2_{obs}(\sigma (F^2))$ et d'effectuer l'affinement.

Remarque :

L'utilisation d'un seuil, pour ignorer des réflexions de faibles intensités, peut présenter des influences qui affectent principalement les paramètres d'agitation thermique. Dans

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

l'affinement final, toute donnée expérimentale doit être utilisée sans omettre les réflexions en-dessous d'un seuil donné, excepté les réflexions qui souffrent des erreurs systématiques.

II-4-Traitement initial des intensités des réflexions :

SHELXL rejette automatiquement les réflexions systématiquement absentes. Les réflexions restantes sont moyennées et contrôlées par l'instruction MERG. Habituellement, l'instruction MERG est utilisée par défaut et convient à des structures de petites molécules. Les intensités des réflexions équivalentes sont moyennées et les indices sont convertis en équivalents par symétrie. Deux critères définis par :

$$R_{\text{sigma}} = \sum \sigma [(F^2_{\text{obs}})] / \sum F^2_{\text{obs}}$$

Et

$$R_{\text{int}} = \sum |F^2_{\text{obs}} - F^2_{\text{obs}}(\text{moyen})| / \sum F^2_{\text{obs}}$$

Sont utilisés respectivement pour s'assurer de la bonne qualité du monocristal étudié lors du choix du groupe d'espace. Pour des valeurs de $R_{\text{int}} \leq 0.1$, le choix du groupe d'espace est judicieux. Pour des valeurs de $R_{\text{sigma}} \geq 0.1$, les intensités des réflexions sont très faibles et les résultats obtenus peuvent ne pas refléter la réalité.

II-5-Facteurs de reliabilité et les schémas de pondération :

La détermination des structures cristallines consiste, en général, à comparer les intensités de réflexions observées expérimentalement avec les intensités des réflexions calculées à partir d'un modèle proposé. Pour vérifier la convergence des deux modèles, des facteurs de reliabilité sont définis par :

$$R1 = \sum (| | F_{\text{obs}} | - | F_{\text{cal}} | |) / \sum | F_{\text{obs}} |$$

$$\omega R2 = (\sum [\omega (F^2_{\text{obs}} - F^2_{\text{cal}})^2] / \sum [\omega (F^2_{\text{obs}})^2])^{1/2}$$

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

Plus la concordance entre les F_{obs} et les F_{cal} est meilleure plus les valeurs de $R1$ et de $\omega R2$

Tendent vers zéro. Le facteur de pondération :

$$\omega = 1 / [\sigma^2 (F^2_{obs}) + (aP)^2 + bP]$$

ou

$$P = [2 F^2_{cal} + \text{Max} (F^2_{obs}, 0)] / 3$$

a et b sont des constantes utilisées pour mieux juger la convergence entre le modèle expérimental et le modèle théorique proposé.

Un autre facteur défini par :

$$\text{GoF} = S = \left(\sum [\omega (F^2_{obs} - F^2_{cal})^2] / (n - p) \right)^{1/2} \quad \text{GoF} = \text{Goodness of fit}$$

Ou n : nombre de réflexions

P : nombre des paramètres affinés, permet d'apprécier la qualité de l'affinement effectué.

Plus sa valeur est petite plus l'affinement est bon.

-Tableaux :

Lors des affinements intermédiaires plusieurs paramètres peuvent être édité sous forme de tableau à l'aide des instructions suivantes.

| | |
|------|--|
| BOND | pour afficher les longueurs de liaisons et les angles de liaisons. |
| CONF | pour afficher les angles de torsions. |
| BIND | pour ajouter des liaisons spécifiques , |
| FREE | pour éliminer des liaisons spécifiques, |
| EQIV | pour déclarer n'importe quel atome équivalent par symétrie. |

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

II-6-Avantage du SHELX-97 :

L'usage d'un logiciel particulier dépend de plusieurs facteurs : coût et fonds disponibles, facilité d'usage, données expérimentales nécessaire, système d'exploitation (VMS, UNIX, MAC, MS DOS,...) et existences de programmes d'interface entre ce logiciel et d'autres programmes. Les principaux avantages de SHELX-97 sont :

- performances des méthodes (directes, patterson) utilisées,
- de combiner méthodes directes et méthodes de patterson.
- méthode d'affinement récemment améliorée.
- facilité d'exécution des instructions.
- création des fichiers *.cif destinés à la publication des résultats et l'échange à travers les réseaux informatiques,
- utilisés pour les structures de petites et grandes molécules.

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

Conclusion :

Ce chapitre nous a permis de faire :

- 1) Description détaillée de différents logiciels utilisés pour l'étude cristallographique des composés chimiques .
- 2) Démonstration des différents fichiers utilisés par la chaîne de programme WingX pour la résolution structurale et l'affinement.
- 3) Comparaison entre les fichiers exécuté par le programme SHEXS pour :
 - a) les méthodes directes
 - b) la méthode de patterson
- 4) Description du fichier *.ins .

CHAPITRE I : Programmes spécifiques pour l'enregistrements des données et pour la résolution des structures cristallines

Références :

[1]-Louis J. Farrugia

J. Appl. Cryst. (1999), 32, 837-838.

[2]-Manuel d'utilisation de l'appareil CAD4, MACH3, Enraf Nonius.

[3]-Sheldrick, G. M., Dauter, Z., Wilson, K. S., Hope, H. & Sieker, L. C.

Acta Cryst. (1993), D49, 18.

[4]-G. M. Sheldrick, University of Goettingen, Germany, 1997, Release 97, 2.

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DU
COMPOSE FLURE A BASE D'ETAIN



Introduction :

Lors de nos investigations dans les systèmes M(C₂O₄)/SnF₂(Cl₂)/ MF tel que M=(métal alcalin, alcalino-terreux ou de transition), nous avons pu isoler plusieurs phases qui se sont avérées connues (tableau 1). Le composé Na₂SnF₆ a été obtenu dans le système Na₂(C₂O₄)/ SnCl₂/ NH₄F dans les proportions : 1/1/1/1.

Ce composé a déjà été obtenu d'un autre système [1] mais avec des facteurs de reliabilité plus élevés que ceux trouvés dans notre étude ce qui nous emmène a refaire l'étude du composé .

Na₂SnF₆ cristallise dans le groupe d'espace P4₂mm du système quadratique avec les paramètres de maille suivants :

$$a= 5.054(1) \text{ \AA} \quad b= 10.1215(1) \text{ \AA} \quad v= 258.5198(2) \text{ \AA}^3$$

Tableau 1 : synthèses effectuées dans le système M(C₂O₄)/SnF₂(Cl₂)/ MF

| Code | Système | Paramètres de maille | Forme et couleur du cristal | T (°C) | Composé |
|------|---|---|-----------------------------|--------|--|
| F1 | Fe ₂ (C ₂ O)/ SnF ₂ / [(NH ₄) ₂ (C ₂ O ₄)] | a= 6.3273(2)Å b= 7.2282(1) Å c= 10.5549(3) Å α= 94.258(2)° β=100.283(2)° γ= 97.704(3)° | Aiguilles transparentes | 78 | [2] |
| F11 | Fe(C ₂ O)/ SnF ₂ / [(NH ₄) ₂ (C ₂ O ₄)] + Etain métallique | a= 5.6420(2)Å b= 7.2458(1) Å c= 9.0211(3) Å | Plaques transparentes | 100 | Nouveau composé en cours de résolution |
| C24 | [(NH ₄) ₂ (C ₂ O ₄)]/SnCl ₂ /CoF ₂ + Etain métallique | a= 6.535(3)Å b= 6.537(1) Å c= 6.545(4) Å α= 95.98(3)° β=96.01(1)° γ= 96.16(6)° | Plaquettes Rouge brique | 70 | [3] |
| C29 | NH ₄ F/Sn (C ₂ O ₄)/KF | a= 6.3732(3)Å b= 12.7722(1) Å c= 22.3228(4) Å β=93.356(1)° | Aiguilles transparentes | 70 | Nouveau composé en cours de résolution |
| C1 | Fe(C ₂ O)/ SnF ₂ /CsF | a= 6.3188(3)Å c= 5.0270(1) Å β=120° | Aiguilles transparentes | 70 | [4] |

CHAPITRE II : Synthèse et étude structurale du composé : Na_2SnF_6

| | | | | | |
|-----|---|---|--|----|---|
| C15 | $\text{SnCl}_2/$ $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)/\text{BAF}_2$ + Etain métallique | $a= 6.2065(4)\text{Å}$ $b= 6.8430(1)\text{Å}$ $c= 8.5842(2)\text{Å}$ $\alpha= 68.765(3)^\circ$ $\beta=80.930(1)^\circ$ $\gamma= 71.930(2)^\circ$ | Plaques transparentes | 70 | Nouveau composé en cours de résolution |
| C11 | $\text{SnCl}_2/[(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ / LiF + Etain métallique | $a= 10.766(3)\text{Å}$ $c= 6.143(1)\text{Å}$ $\beta=120^\circ$ | Plaques transparentes | 70 | Nouveau composé en cours de résolution |
| C5 | $\text{SnCl}_2/ \text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)/$ NH_4F | $a= 5.054(1)\text{Å}$ $c= 10.121(1)\text{Å}$ | Plaques transparentes | 70 | Chapitre II de ce mémoire |
| C9 | $\text{SnCl}_2/[(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ / NaF | $a= 5.054(1)\text{Å}$ $c= 10.121(1)\text{Å}$ | Plaques transparentes | 70 | Chapitre II de ce mémoire |
| C0g | $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O})/ \text{SnF}_2$ | $a= 8.8633(6)\text{Å}$ $c= 5.0427(2)\text{Å}$ $\beta=120^\circ$ | Aiguilles transparentes | 78 | Nouveau composé en cours de résolution |
| C7g | $\text{SnF}_2/[(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]/$ LiF | $a= 9.0400(1)\text{Å}$ $c= 10.8001(1)\text{Å}$ $\beta=90.704(3)^\circ$ | Aiguilles transparentes | 78 | Nouveau composé en cours de résolution |
| C6 | $\text{SnCl}_2/ \text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)/$ CsF | $a= 6.1247(2)\text{Å}$ $b= 3.6100(1)\text{Å}$ $c= 11.904(2)\text{Å}$ $\beta=103.285(5)^\circ$ | Aiguilles ou plaques transparentes | 70 | Acide oxalique dihydraté |
| C9 | $\text{SnCl}_2/[(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ / NaF | $a= 6.3273(2)\text{Å}$ $b= 7.2282(1)\text{Å}$ $c= 10.5549(3)\text{Å}$ $\alpha= 94.258(2)^\circ$ $\beta=100.283(2)^\circ$ $\gamma= 97.704(3)^\circ$ | Aiguilles transparentes | 78 | [2] |

II-1- Mode opératoire :

a-Synthèse :

Le composé Na_2SnF_6 , a été obtenu par évaporation lente d'une solution aqueuse d'un mélange équimolaire d'oxalate de sodium, d'oxalate de fer, de fluorure d'ammonium et de fluorure d'étain. Cette préparation a été réalisée selon la méthode illustrée par G. Dénès. Pour éviter l'hydrolyse de l'étain, la solution est acidifiée par des gouttes d'acide fluorhydrique préalablement dilué. Les cristaux obtenus sont incolores et en forme d'aiguille.

b- Caractérisation par spectroscopie de fluorescence X

Le spectre fluorescence X a été effectué sur une pastille des cristaux (broyés) du composé et additionné avec du KBr. Le spectromètre utilisé est un spectromètre Philips Magix Pro^[6] du laboratoire (LaCMoM) du département de chimie de l'université de Constantine.

b-1-résultats :

| Elément | Concentration (%) |
|---------|-------------------|
| Sn | 70.549 |
| Na | 18.548 |
| F | 10.803 |

b-2 - Analyse de la courbe

On distingue clairement sur le spectre de fluorescence X du composé Na_2SnF_6 les raies caractéristiques des éléments qui le constituent : les raies $K\alpha_1$ et $K\beta$ de l'étain (figure II.1) ; les raies $K\alpha$ du fluor, $K\alpha$ du sodium et la raie $L\alpha$ du brome (qui provient du KBr) (Figure II.2). Les éléments sont excités par la présence de rayonnement X dans l'échantillon et émettent leur raies de fluorescences caractéristiques.

L'analyse quantitative donne la composition suivante : Etain 70.549%, Sodium 18.548 et Fluor 10.803%. Cependant, cette analyse semi-quantitative reste approximative. En effet, les éléments légers tels que le carbone, l'azote et le bore ne sont pas détectés par notre spectromètre. De plus, pour une analyse quantitative précise, il faut calibrer au préalable le spectromètre avec des standards adéquats.

spectres sab-C6-carré

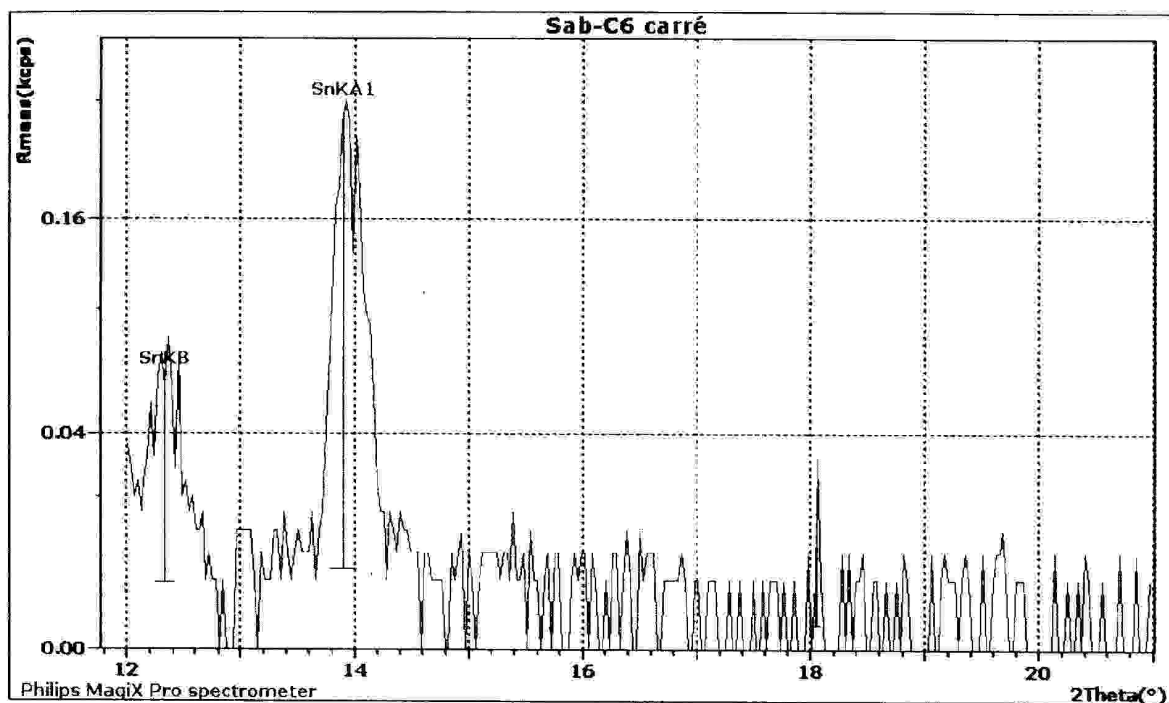


Figure II.1 : Spectre représentant les raies $K\alpha_1$ et $K\beta$ de l'étain

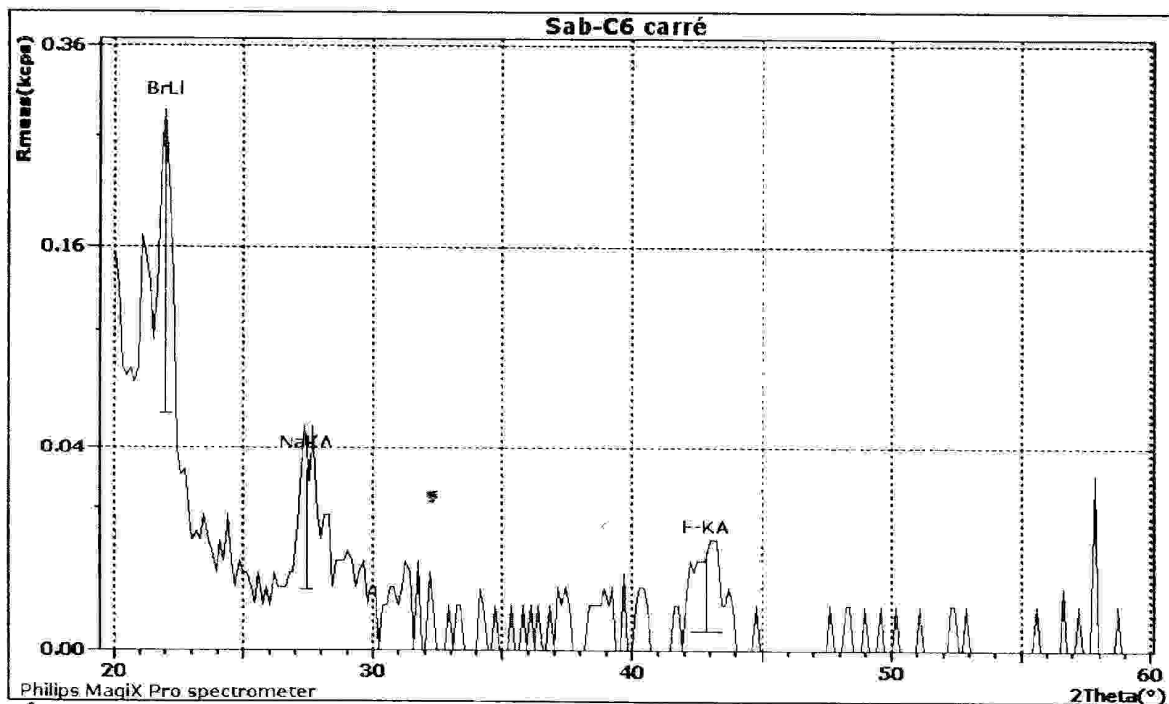


Figure II.2 : Spectre représentant les raies les raies $K\alpha$ du fluor, $K\alpha$ du sodium et la raie $L\alpha$ du brome

c- Etude cristallographique :

c-1-enregistrement des intensités :

un cristal de dimensions (0.05 × 0.1 × 0.07) mm³ a été utilisé pour déterminer les paramètres de maille et pour la collection des intensités diffractées. Les mesures sont réalisées sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD4 muni d'une anticathode en molybdène ($\lambda_{K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite. Les paramètres cristallins sont affinés à partir de 25 réflexions indépendantes.

La collection des données est réalisée à température ambiante à l'aide d'un programme adapté (CAD4), les réflexions sont mesurées jusqu'à l'angle $\theta_{\max} = 30^\circ$.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Formule : Na₂SnF₆

Système : Quadratique

Groupe d'espace : P42/mmm

a=5.054(1) Å

c=10.121(1) Å

Volume : v=258.5198(2) Å³

Nombre de motifs par maille : Z= 2

Dimension (mm³) : 0.05 × 0.1 × 0.07

Couleur : incolore

Forme : aiguilles

Conditions d'enregistrements

Diffractomètre Enraf- Nonius CAD 4

La maille à partir de 25 réflexions

Balayage $\omega/2\theta$

$\theta_{\max} = 30^\circ$

radiation K α Mo $\lambda_{K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$

2267 réflexions mesurées

c-2- résolution et affinements de la structure

les intensités collectées sont corrigées du facteur de Lorentz polarisation. La structure est résolue par les méthodes directes à l'aide de la chaîne de programme WingX. les valeurs des positions atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotropes équivalents sont consignés dans le tableau 3.

L'affinement des coordonnées avec les facteurs d'agitation thermique isotropes conduit aux facteurs de reliabilité pondéré et non pondéré de

$R_w = 0.0962$ et $R = 0.0312$ avec un GOF de 2.231. En tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes, ces valeurs deviennent $R_w = 0.0547$ et $R = 0.0213$ avec un GOF de 0.925 .

Les conditions d'affinements sont représentées par le tableau 3.

Tableau 3 : conditions d'affinement de la structure

$R_w = 0.0547$

$R = 0.0213$

GOF = 1.315

2267 réflexions mesurées

153 réflexions utilisées

le tableau 3 regroupe les coordonnées des atomes et les facteurs d'agitation thermiques isotropes équivalents.

| Atome | x | y | z | B(A°) |
|-------|------------|-----------|-----------|--------|
| Sn1 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0096 |
| Na1 | 0.0000 | 0.0000 | 1.3364(3) | 0.0165 |
| F1 | 0.8146(2) | 0.1853(3) | 1.1427(2) | 0.0196 |
| F2 | 1.2730(1)* | 0.2730(1) | 0.0000 | 0.0214 |

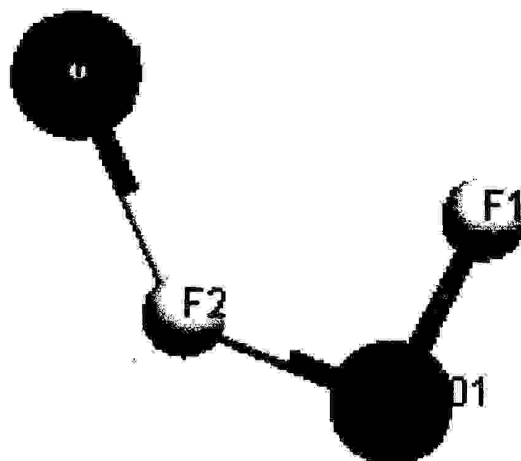


Figure II .3: L'unité asymétrique du composé Na_2SnF_6 .

II-2- Description de la structure:

Les cristallogues travaillant sur des composés de plus en plus complexes, trouvent la description structurale basée sur les seules positions atomiques inadaptée. De nombreuses structures peuvent être décrites en termes d'assemblage de polyèdres, liés de diverses manières. Une telle approche facilite la description des structures et permet la mise en évidence de certaines propriétés des matériaux étudiés comme l'existence de cages, de canaux, d'orientation privilégiées

La structure cristalline du fluorostannate de sodium, est constituée essentiellement d'un assemblage de deux types d'octaèdres. Ces octaèdres sont formés à partir des entités (SnF_6) et (NaF_6) .

a-Environnement des atomes :

a-1- Environnement de l'atome d'étain :

l'atome d'étain est entouré par six atomes de fluor 4 F(1) et 2 F(2) formant un octaèdre parfait comme l'indique le tableau 4 qui rassemble les valeurs des distances et angles caractérisant cet octaèdre.

La figure (II.4) représente l'environnement de l'atome d'étain :

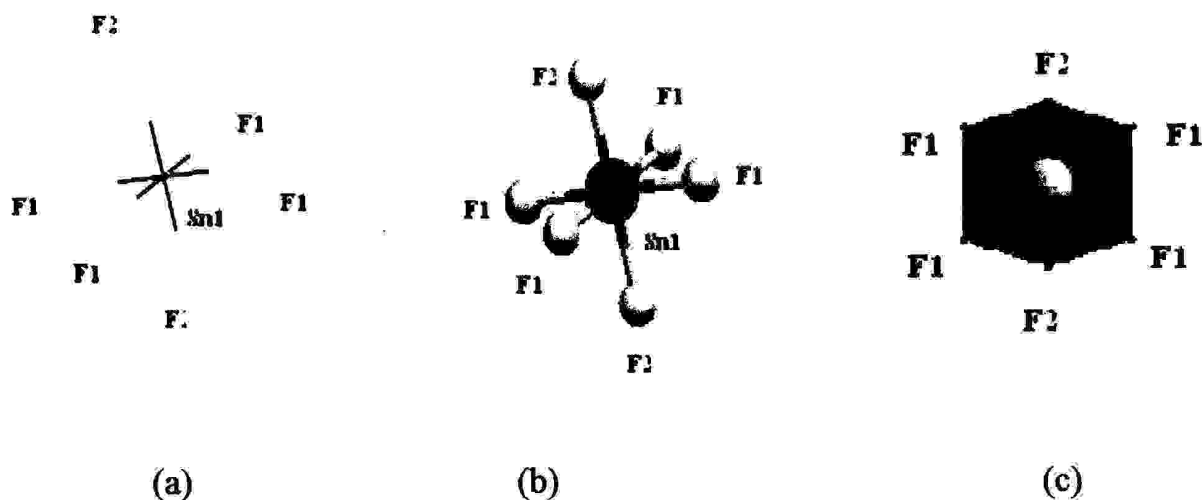


Figure II.4 : Environnement octaédrique de l'étain

(a) squelette (b) modèle éclaté (c) octaèdre

tableau 4: Distances interatomiques et angles de liaison de l'octaèdre SnF_6

| Distances(Å) | | Angles de liaisons (°) | | | |
|--------------|----------|------------------------|-----|----|-----------|
| 4 X Sn1 - F1 | 1.960(2) | F2 | Sn1 | F2 | 180.00 |
| 2 X Sn1 - F2 | 1.952(1) | F2 | Sn1 | F1 | 90.00 |
| | | F1 | Sn1 | F1 | 85.06(3) |
| | | F1 | Sn1 | F1 | 94.94(1) |
| | | F1 | Sn1 | F1 | 179.98(3) |

a-1-1- Empilement des octaèdres SnF_6 :

Les octaèdres (SnF_6), sont répartis selon des couches parallèles au plan (a,c) (Figure II.5.a). Ces couches se trouvent à $b = 0$ et $b = 1/2$ (Figure II.5.b et Figure II.5.c) Ces octaèdres ne sont pas liés entre eux. Ces couches d'octaèdres (SnF_6) se répètent périodiquement dans le réseau, le long des axes a, b et c comme le montre les figures (11.5). Pour passer d'une couche à une autre, il suffit d'une translation de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ selon a, b et c.

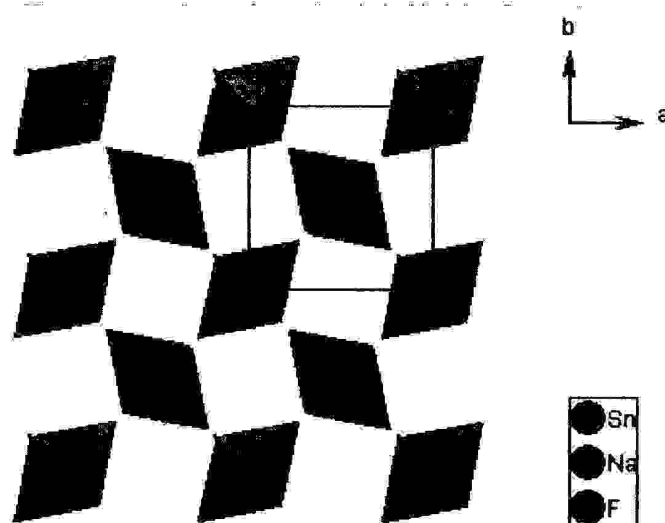


Figure II.5.a : empilement des octaèdres $(\text{SnF}_6)^{2-}$ sur le plan (ab)

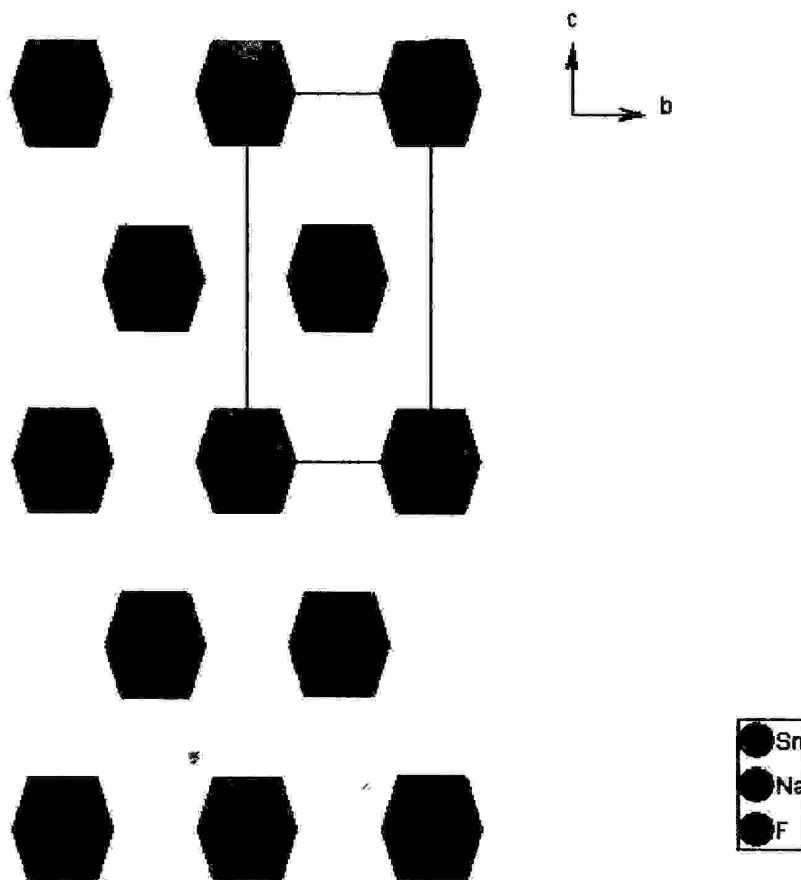


Figure II.5.b : Empilement des octaèdres $(\text{SnF}_6)^{2-}$ sur le plan (b,c)

Figure II.5 : Projection des octaèdres $(\text{SnF}_6)^{2-}$ sur les différents plans (a,b), (b,c) et (a,c)

a-2- Environnement de l'atome de sodium:

L'atome de sodium Na est entouré par 6 fluor 4(F1) et 2(F2), formant un octaèdre peu déformé comme le montre les distances et angles de liaisons (tableau 5). Le plan équatorial est formé par quatre fluor 2(F1) et 2(F2). Les deux fluor F1 restants se trouvent de part et d'autre du plan équatorial et occupent les sommets. Le tableau 5 regroupe les valeurs des distances et angles de liaisons dans l'octaèdre NaF_6 .

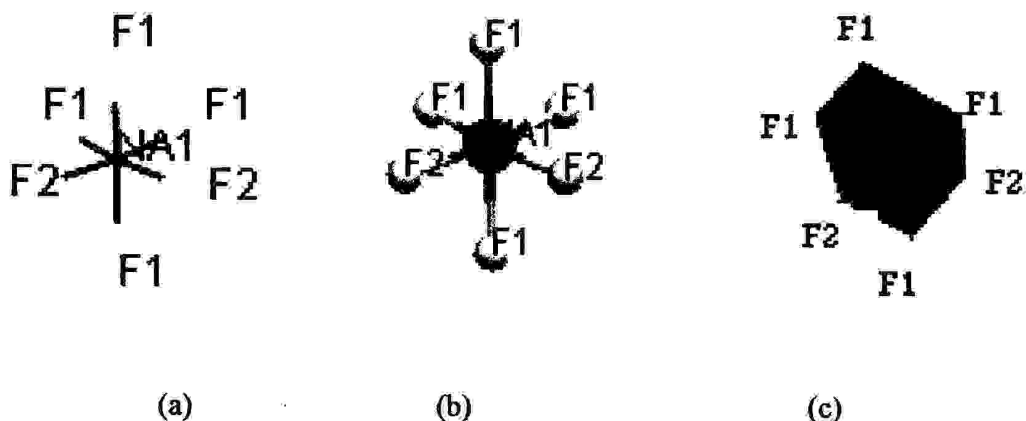


Figure II.6 : Environnement octaédrique de l'atome de Sodium

(a) : squelette (b) : modèle éclaté (c) octaèdre

Tableau 5: Distances Na-F (Å) et angles de liaisons F-Na-F (°) dans Na_2SnF_6 :

| Distances (Å) | Angles(°) |
|----------------------|---------------------|
| 2 X Na1 F1 2.261(1) | F1 Na1 F1 169.35(6) |
| 2 X Na1 F2 2.314(2) | F1 Na1 F2 86.19(2) |
| 2 X Na1 F1' 2.365(1) | F1 Na1 F1 94.41(1) |
| | F2 Na1 F2 88.68(6) |
| | F2 Na1 F1 101.66(1) |
| | F2 Na1 F1 169.66(3) |
| | F1 Na1 F1 68.00(1) |

a-2-1-Empilement des octaèdres (NaF_6):

Selon les trois plans (100), (010) et (001) et comme le montre la figure (II.7), les octaèdres (NaF_6) se regroupent par paires de deux octaèdres à côté commun. Ces paires d'octaèdres sont agencés en couches qui se superposent perpendiculairement aux trois axes du trièdre direct. La manière que nous avons choisi pour décrire cette structure est de considérer les couches parallèles au plan (b,c). La figure II.7.a représente la superposition de deux couches perpendiculaires à l'axe a. Ces couches se trouvent à $a = 0$ et $a = \frac{1}{2}$. La figure II.7.b montre la couche à $a = 0$ en projection sur le plan (a,c) ; la figure II.7.c représente la couche à $a = \frac{1}{2}$ en projection sur le même plan (a,c). sont situés dans les positions suivantes :

Sur le plan (b,c) :

Nos octaèdres sont à : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{6})$, $(\frac{1}{2}, \frac{5}{6})$, $(0, \frac{1}{3})$ et $(0, \frac{2}{3})$.

Sur le plan (a,b) :

Nos octaèdres sont à : $(0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Sur le plan (a,c) :

Nos octaèdres sont à : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{6})$, $(\frac{1}{2}, \frac{5}{6})$, $(0, \frac{1}{3})$ et $(0, \frac{2}{3})$.

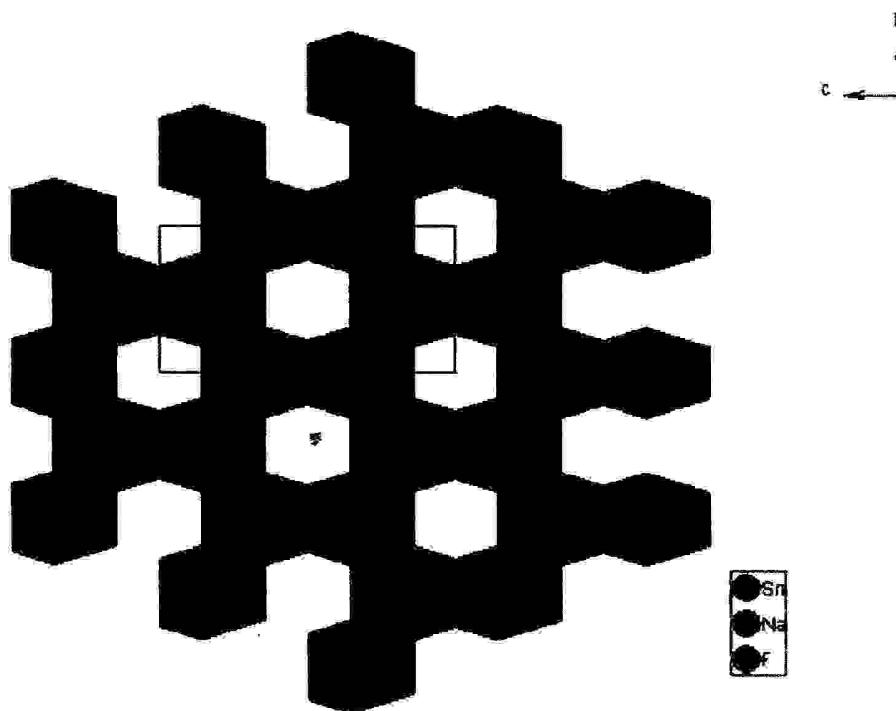


Figure II.7.a : Superposition des deux couches d'octaèdres (NaF_6) situées à $a = 0$ et $a = \frac{1}{2}$, sur le plan (b,c)

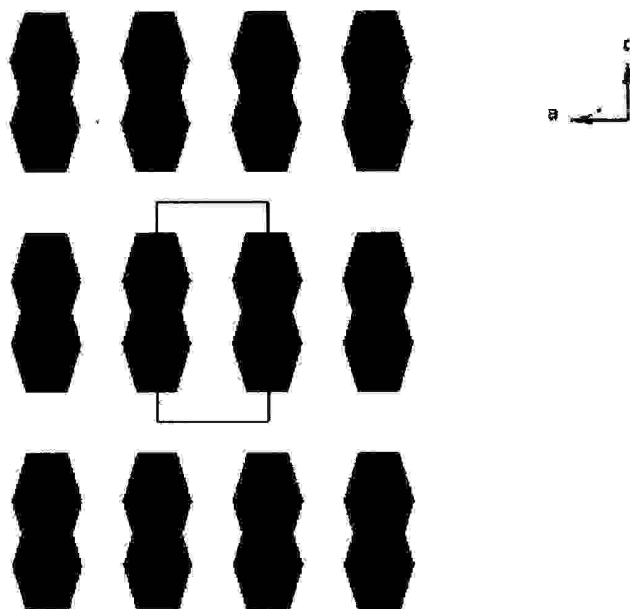


Figure II.7.b : Couche d'octaèdres (NaF_6) située à $a = 0$,
en projection sur le plan (a,c)

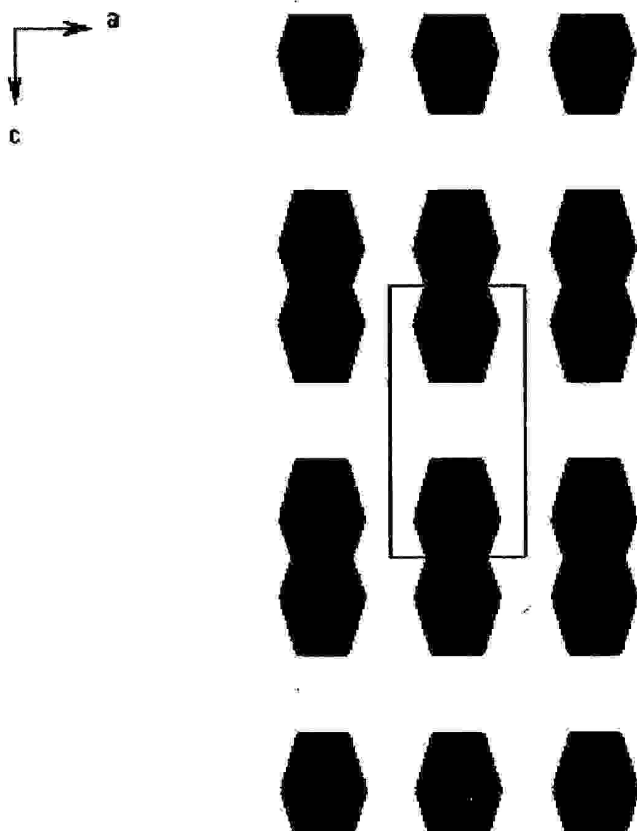


Figure II.7.c : Couche d'octaèdres (NaF_6) située à $a = 1/2$,
en projection sur le plan (a,c)

Après avoir passé en revue les différentes projections des octaèdres (NaF_6) sur les trois plans (a,b), (a,c) et (b,c), nous avons constaté que ces derniers s'associent par paires de deux octaèdres à coté commun par l'intermédiaire des fluors F2 (Figure II.8). Les figures II.7.b et II.7.c montrent clairement l'agencement de ces paires d'octaèdres sur le plan (a,c).

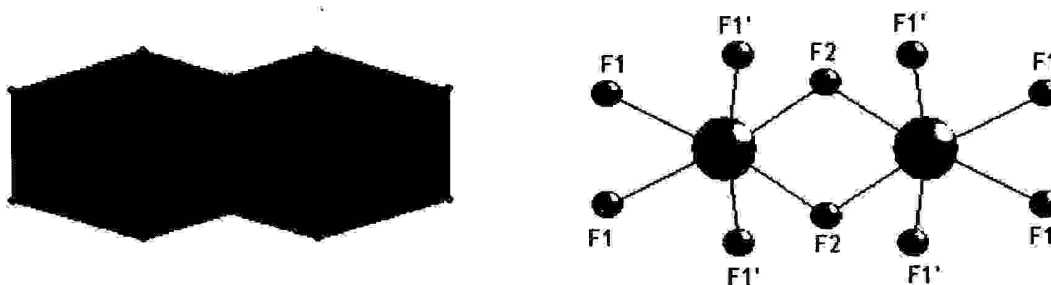


Figure II.8 : Paire d'octaèdres (NaF_6) et son squelette montrant les fluor F2 ponteurs.

Les différentes couches d'octaèdres (NaF_6) sont liées entre elles par les fluor F1' (Figure II.9).

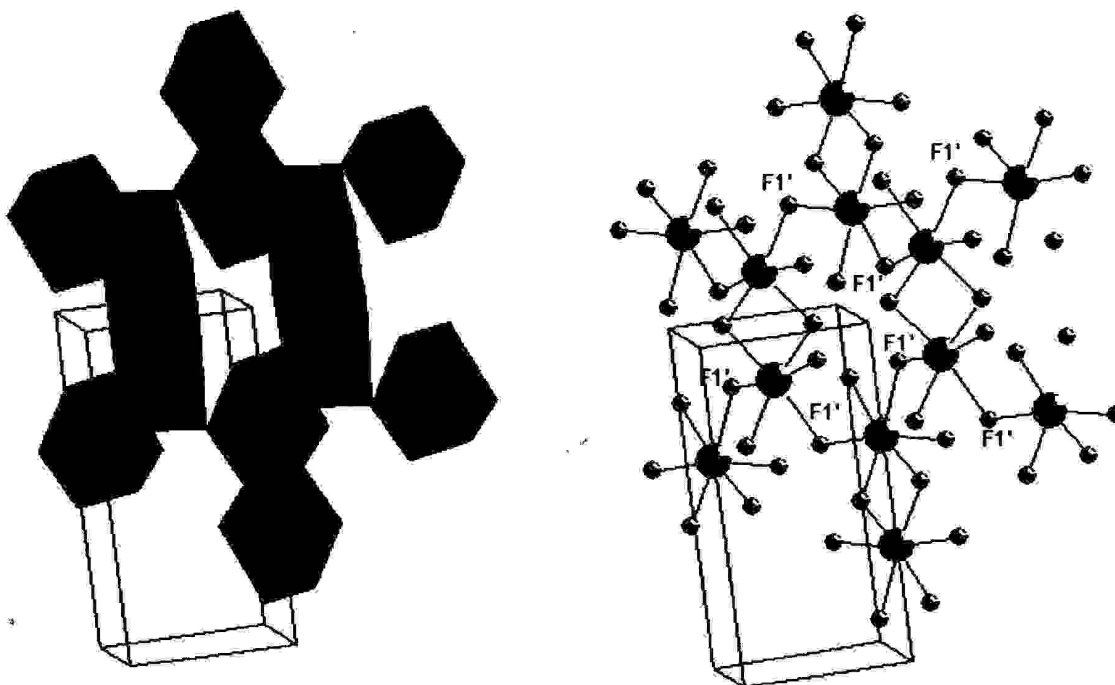


Figure II.9 : Vues en perspective des deux couches d'octaèdres (NaF_6) situées à $a = 0$ et $a = 1/2$

b- Structure cristalline du composé Na_2SnF_6 :

Entre deux paires d'octaèdres (NaF_6) d'une même couche, vient s'insérer un octaèdre (SnF_6), la jonction se fait par les fluors ponteurs F1 (Figure II.10). Cet assemblage forme une file de paires d'octaèdres (NaF_6) intercalés par des octaèdres (SnF_6). Ces files Na/Sn se développent parallèlement à l'axe c.

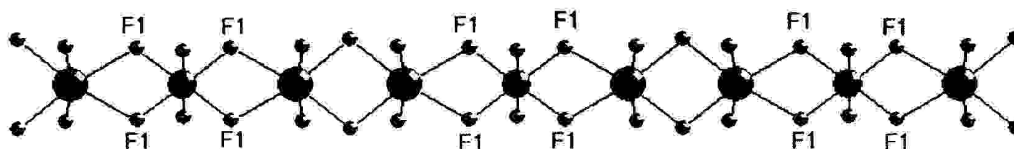


Figure II.10 : La jonction des octaèdres (SnF_6) et (NaF_6)
par les fluor F1

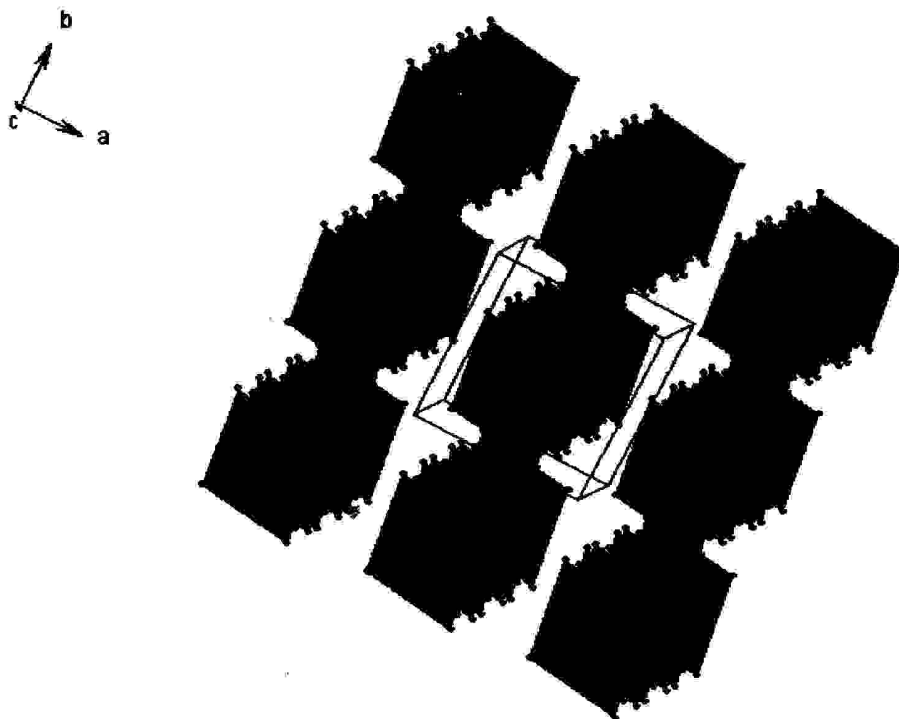


Figure II.11.a : Files d'octaèdres Na/Sn situées à $a = \frac{1}{2}$ et $b = \frac{1}{2}$

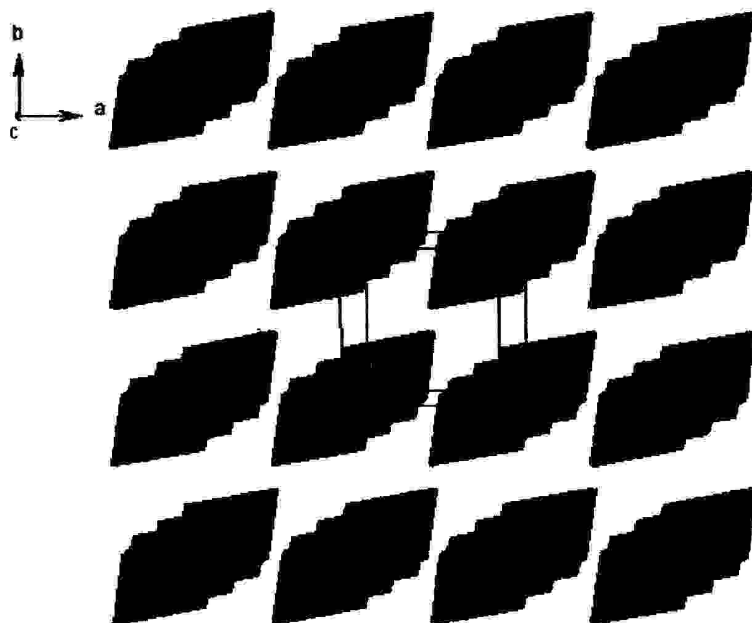


Figure II.11.b : Files d'octaèdres Na/Sn situées à $a = 0$ et $b = 0$

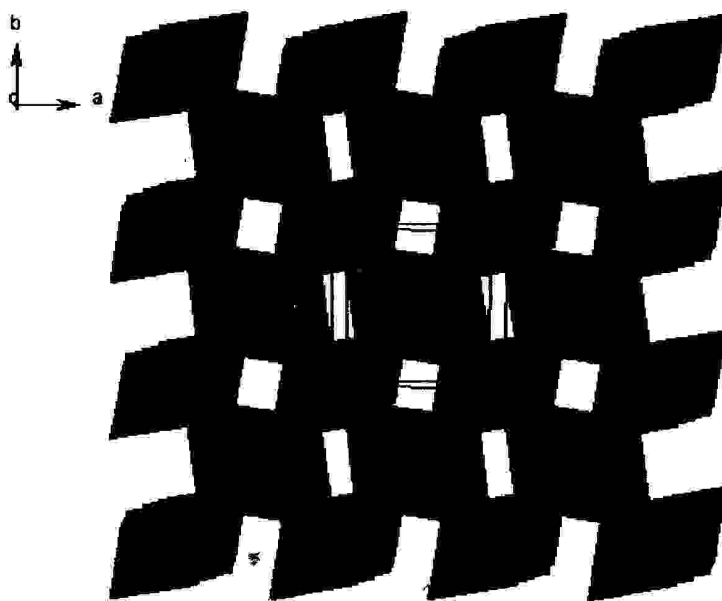


Figure II.11.c : Files d'octaèdres Na/Sn en $(0,0)$ et en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Ces files vont se répéter dans le réseau toujours parallèlement à l'axe c. On retrouve ces files à $a = 0$ et $b = 0$ (Figure II.11.a) et à $a = \frac{1}{2}$ et $b = \frac{1}{2}$ (Figure II.11.b). La figure II.11.c représente une vue en perspective de la structure de Na_2SnF_6 qui est en fait la combinaison des files en (0,0) et des files en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

II-3-Discussion :

a- Comparaison :

La substitution du Sodium par le Césium dans les composés de type M_2SnF_6 entraîne un changement du système cristallin, du nombre de motif Z et du groupe d'espace (Tableau 6). Cependant, l'atome d'étain reste en position spéciale (0,0,0) dans les deux structures Na_2SnF_6 et Cs_2SnF_6 .

Tableau 6 : Comparaison des données cristallographiques de Na_2SnF_6 et Cs_2SnF_6

| | Na_2SnF_6 | Cs_2SnF_6 |
|----------|---------------------------|---------------------------|
| a | 5.054(1) Å | 6.322 (2) Å |
| b | 5.054(1) Å | 6.322(2) Å |
| c | 10.121(1) Å | 5.032(1) Å |
| α | 90° | 90° |
| β | 90° | 90° |
| γ | 90° | 120° |
| V | 258.51(8) Å ³ | 174.17(0)Å ³ |
| Z | 2 | 1 |
| SG | $P4_2/mnm$ | $P-3m1$ |
| Réf | Présent travail | [7] |

La substitution de l'un des deux Sodium dans le composé Na_2SnF_6 par le cæsium, le rubidium ou le potassium dans les composés de type $\text{M}'\text{NaSnF}_6$ ($\text{M}' = \text{Na}, \text{Cs}, \text{Rb}$ ou K), permet d'avoir trois composés : NaRbSnF_6 , NaCsSnF_6 et NaKSnF_6 (Tableau 7). Contrairement à l'hexafluorostannate de sodium qui cristallise dans le système quadratique, les trois autres composés cristallisent tous dans le système

orthorhombique avec cependant des groupes d'espace différents et des positions atomiques différentes.

Tableau 7 : la comparaison des données cristallographiques entre les différents composés du type $\text{M}'\text{NaSnF}_6$ ($\text{M}' = \text{Na}, \text{Cs}, \text{Rb}$ ou K)

| | Na_2SnF_6 | NaKSnF_6 | NaRbSnF_6 | NaCsSnF_6 |
|----------|---------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| a | 5.054(1) Å | 11.800(2) Å | 8.156 (1) Å | 8.352(1) Å |
| b | 5.054(1) Å | 6.000(1) Å | 13.129(2) Å | 13.389(2) Å |
| c | 10.121(1) Å | 8.125(1) Å | 10.958(2) Å | 11.206(2) Å |
| α | 90° | 90° | 90° | 90° |
| β | 90° | 90° | 90° | 90° |
| γ | 90° | 90° | 90° | 90° |
| V | 258.51(8) Å ³ | 575.25 Å ³ | 1173.38 Å ³ | 1253.11 Å ³ |
| Z | 2 | 4 | 8 | 8 |
| SG | P42/mnm | Pna21 | Pbcn | Pbcn |
| Réf | Présent travail | [10] | [8] | [9] |

Pour trouver une relation entre le rayon ionique et le volume de la maille, nous avons représenté la quantité V/Z en fonction du rayon ionique (r_i) des métaux alcalins (Na, K, Rb et Cs) (Figure II.12).

$$f(r_i) = V/Z$$

r_i : rayon ionique de l'atome

V : volume de la maille

Z : nombre de motifs par maille

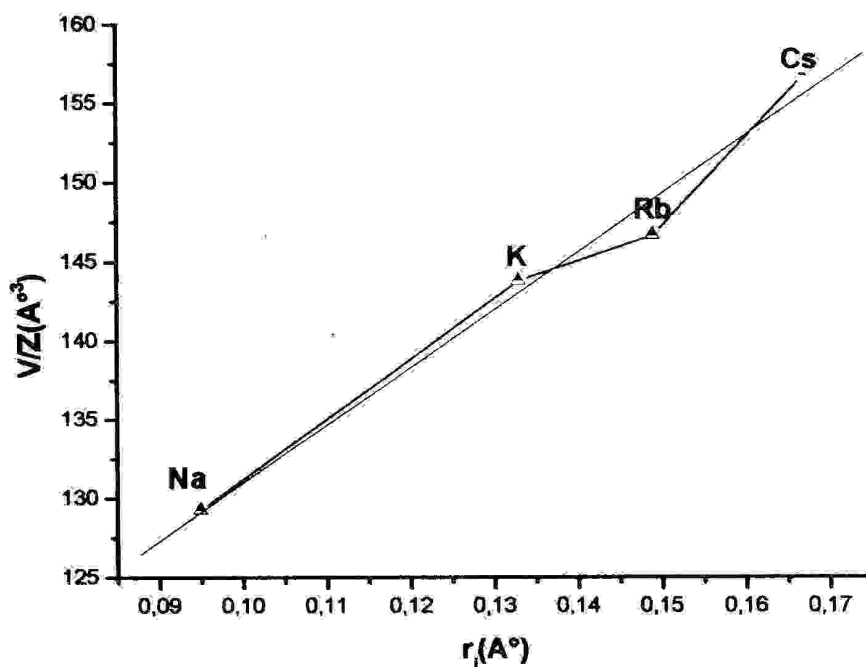


Figure II.12 : $V/Z = f(r_i)$

b- Interprétation de la courbe $V/Z = f(r_i)$:

D'après le graphe $f(r_i) = V/Z$, nous avons remarqué que le volume de la maille élémentaire des composés cités dans le (tableau 7) augmente avec le rayon ionique du métal alcalin considéré. Cependant, on constate que la courbe n'est pas une ligne droite ce qui explique que le rayon ionique n'est pas le seul critère qui gère le volume de maille sinon nous aurions obtenu la ligne droite (en rouge sur la Figure II.12).

Conclusion :

Au cours de ce travail nous avons :

- synthétisé le composé de formule Na_2SnF_6 .
- fait une caractérisation spectroscopique par fluorescence X (XRF) qui a permis de suivre la réaction et d'identifier les éléments présents dans le cristal du produit final.
- décrit en détail la structure du composé Na_2SnF_6 dont le réseau est constitué par un empilement répété de files formées par des octaèdres (SnF_6) et de paires d'octaèdres (NaF_6) alternés.
- mis en évidence la jonction entre les deux types d'octaèdres : elle est assurée par des fluor ponteurs F1 entre (SnF_6) et (NaF_6), F2 entre deux octaèdres (NaF_6) et F1' entre les octaèdres (NaF_6) de couches adjacentes.
- effectué une comparaison entre les composés de type M_2SnF_6 ($\text{M} = \text{Na}$ et Cs) et les composés de type $\text{M}'\text{NaSnF}_6$ ($\text{M}' = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et K) et nous avons émis une hypothèse sur la relation entre le volume de la maille et le rayon atomique de l'atome alcalin.

CHAPITRE III:
SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DU
COMPOSE
Na₃Fe (C₂O₄)₃,4H₂O,HF.

Introduction:

La recherche bibliographique que nous avons effectué sur les oxalates mixtes (jusqu'à février 2005), a montré que ce domaine est récent et très riche [1-29] (voir tableau 1 de l'annexe 1). Toutes nos tentatives pour essayer de synthétiser des oxalates mixtes avec l'étain (par voie aqueuse, selon la méthode de Georges Dénès) sont restées vaines. Nous avons alors opté pour une nouvelle méthode de synthèse qui a permis d'isoler un nouveau composé d'oxalates mixtes de formule $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3,4\text{H}_2\text{O},\text{HF}$.

III-1- Mode opératoire:

a- Synthèse:

Le composé $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3,4\text{H}_2\text{O}, \text{HF}$ a été obtenu par chauffage à 373°K pendant 30 minutes d'une solution équimolaire de FeF_2 et $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$. Cette solution est acidifiée par quelques gouttes d'acide fluorhydrique. La solution est ensuite plongée dans un bain de glace afin d'avoir un refroidissement rapide. Après 72 heures, nous avons remarqué la formation de cristaux en forme de plaquettes de couleur verte.

b- Etudes spectroscopiques :

A une époque où les techniques d'analyse physico-chimique connaissent un essor considérable, il est primordial pour tout chimiste ou utilisateur d'avoir des connaissances sur ces méthodes. Les deux méthodes d'analyse utilisées dans ce mémoire et la spectroscopie de vibration IR et la spectroscopie fluorescence FX pour caractériser les composés synthétisés.

b-1. La spectroscopie Infra-Rouge :

La région infrarouge, dont le domaine usuel s'étend de 0.7 à $100\mu\text{m}$ environ (c'est-à-dire 1400 à 100 cm^{-1}), présente un intérêt particulier pour le chimiste, car dans cette région les fréquences des radiations correspondent à celles des vibrations des molécules. Lorsque la fréquence de la radiation est la même qu'une fréquence de vibration de la molécule, elle est absorbée et la mesure de cette absorption nous donne des renseignements sur le système étudié. Il existe dans une molécule, au maximum $3N-6$ modes fondamentaux de vibrations (N étant nombre d'atome du système étudié), mais seuls seront actifs les modes vibratoires qui provoquent une modification du moment dipolaire.

b-2. Les modes de vibration :

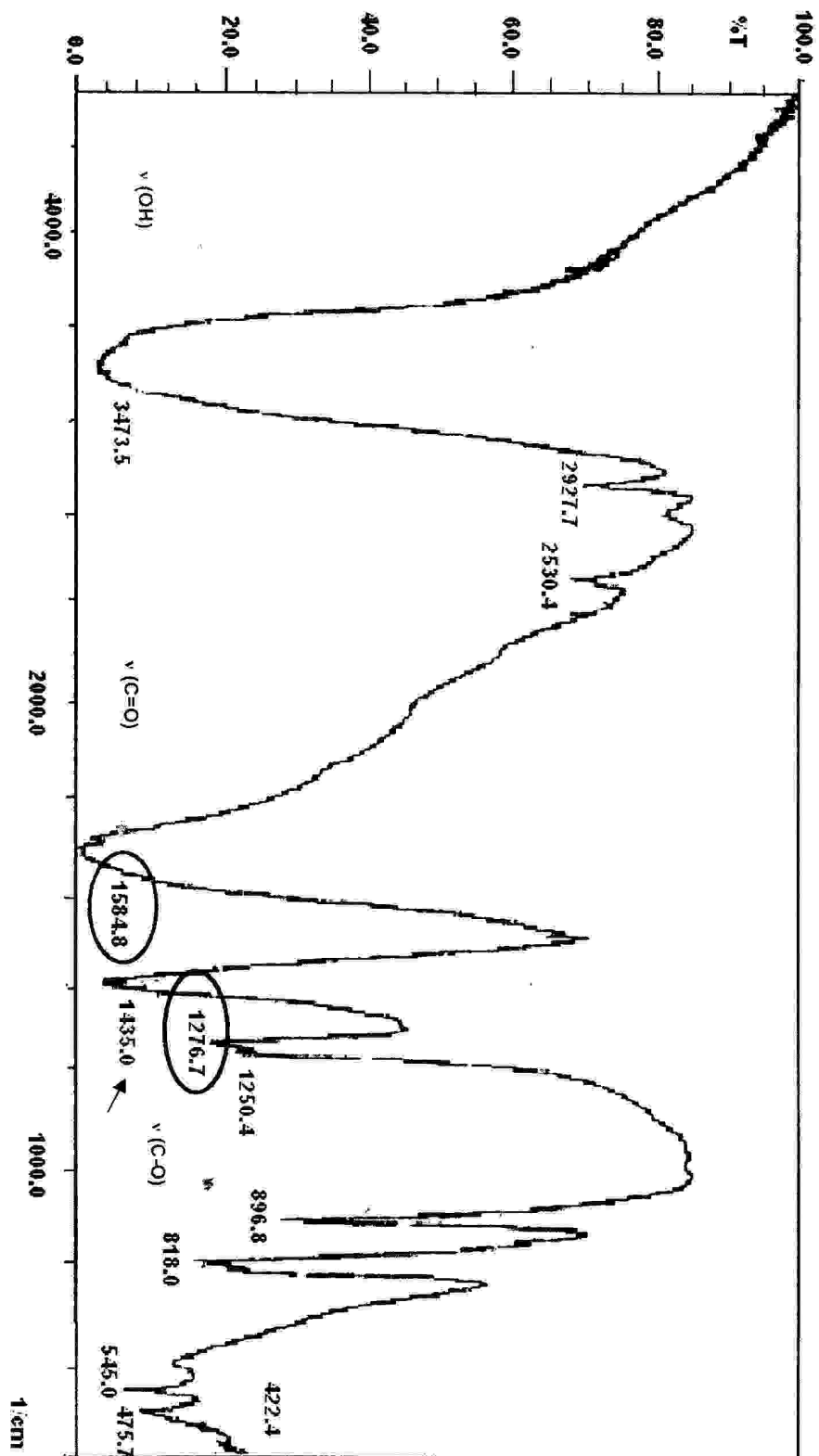
Un spectre infra-rouge se compose de plusieurs bandes d'absorption correspondant aux différents modes de vibration de la molécule, on distingue les vibrations de valence (ou élongation), généralement intenses et les vibrations de déformation.

Les modes de vibration fondamentaux se classent en :

- ❖ Vibration de valence symétriques $\sim 2853 \text{ cm}^{-1}$.
- ❖ Vibration de valence asymétriques $\sim 2926 \text{ cm}^{-1}$.
- ❖ Vibration de déformation ciseau $\sim 1465 \text{ cm}^{-1}$.
- ❖ Vibration de déformation en torsion $\sim 1150\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$.
- ❖ Vibration de déformation balancement dans le plan $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$.
- ❖ Vibration de déformation balancement hors du plan $\sim 1150\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$.

Le nombre de bandes d'absorption ne coïncide pas exactement avec ce nombre de mode de vibration : On n'observera pas de bande d'absorption si la vibration ne change pas la polarité totale de la molécule. On n'observera dans certains cas des bandes supplémentaires dues à harmoniques (absorption à un nombre d'onde à peu près double du nombre d'onde normal) ou à des combinaison (Comme ou différente de deux ou plusieurs vibrations fondamentales). Ainsi, un spectre infra-rouge peut être très complexe et l'attribution structurale de toutes les bandes n'est généralement pas aisée.

Un spectre d'absorption infra-rouge est une véritable carte d'identité de la molécule. La région $1500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, particulièrement riche en information, est appelée empreinte digitale de la molécule. Ainsi, à un spectre donné correspond une structure possible.



Spectre infrarouge du composé $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$

b-3. Caractérisation par spectroscopie de fluorescence X :

Les spectres de fluorescence X (XRF) ont été réalisés sur des cristaux préalablement triés et disposés sur des feuilles de «millard». Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre Philips Magix-Pro, du laboratoire (LaCMoM) du département de chimie de l'université Mentouri de Constantine.

b-1-Résultats :

| Elément | Concentration (%) |
|---------|-------------------|
| Fe | 79.447 |
| Na | 16.558 |
| F | en traces |
| O | ~4 |

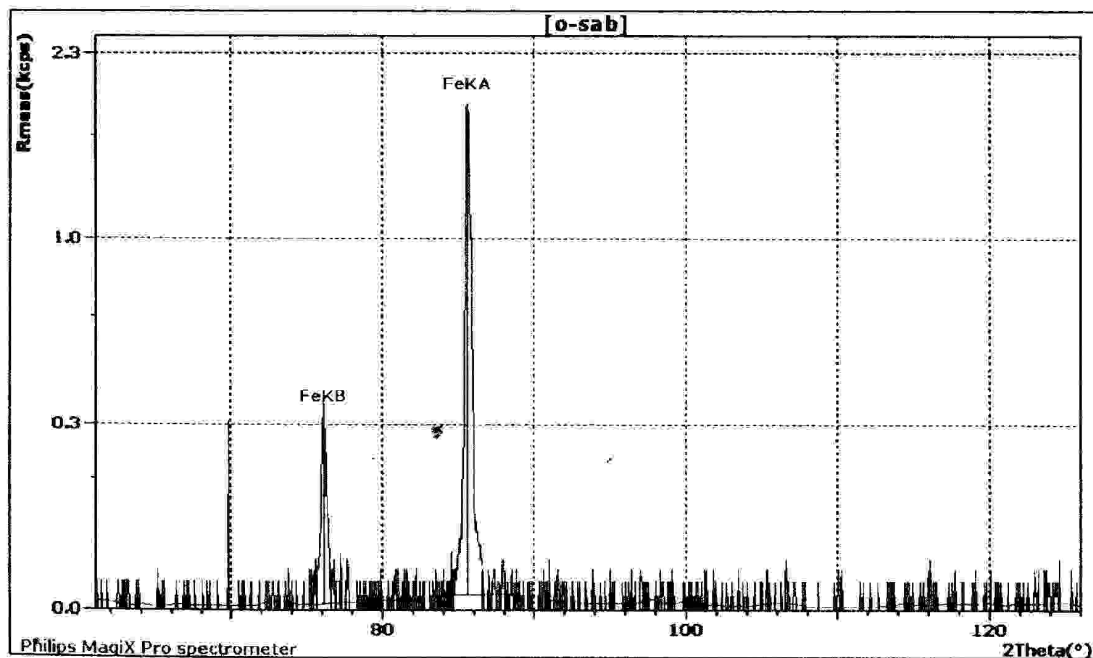


Figure IV.1 : Spectre représentant les raies $\text{K}\alpha_1$ et $\text{K}\beta$ du fer

c- Etude cristallographique :

c-1- Enregistrement des intensités :

Un cristal de dimensions moyennes ($0.05 \times 0.20 \times 0.1$) mm^3 a été utilisé pour déterminer la maille cristalline et pour l'enregistrement des intensités. Les mesures des intensités diffractées ont été réalisées sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD4, muni d'une anticathode au molybdène ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite, selon le mode de balayage $\omega/2\theta$. Les paramètres cristallins ont été affinés à partir de 25 réflexions indépendantes. La collection des données a été réalisée à température ambiante à l'aide d'un programme adapté (CAD4). Les réflexions ont été mesurées jusqu'à l'angle de Bragg $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

| | |
|--|--|
| $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ | Diffractomètre Enraf- Nonius CAD 4 |
| Mr=961.9 | Balayage $\omega/2\theta$ |
| Monoclinique | $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$ |
| C 2/c | radiation $\text{K}\alpha$ Mo $\lambda_{\text{K}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ |
| a=17.3480(1) \AA | 9087 réflexions mesurées |
| b=12.6420(1) \AA | Rw= 0.0847 |
| c=15.1380(3) \AA | R= 0.0513 |
| $\beta = 100.543(5)^\circ$ | GOF= 1.003 |
| v=3263.92(2) \AA^3 | 4234 réflexions utilisées |
| D=1.96 | |
| Z= 8 | |
| Dimension (mm^3) : $0.05 \times 0.20 \times 0.1$ | |
| Couleur : verte | |
| Forme : plaquette | |

c-2- Résolution et affinement de la structure:

Les intensités collectées sont corrigées du facteur de Lorentz polarisation. La structure est résolue par les méthodes directes à l'aide de la chaîne de programme WingX.

Le tableau 3 regroupe les coordonnées des atomes et leurs facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents.

Tableau 3 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation Thermiques isotropes équivalents

| Atome | X | Y | Z | B(Å) |
|-------|-------------|------------|-----------|---------|
| Fe | 0.2500 | 0.3075(2) | 0.0613(3) | 1.03897 |
| Na | 0.5000 | 0.5036(7) | 0.7500 | 0.93585 |
| Na2 | 0.5000 | 0.2715(3) | 0.2500 | 2.07863 |
| Na3 | 0.0425(5) | 0.1129(3) | 0.0003(5) | 3.05900 |
| Na4 | 0.8749(6) | 0.1272(4) | 0.4829(9) | 1.94598 |
| C1 | 0.3547(5) | 0.1531(4) | 0.2854(4) | 2.03277 |
| C2 | 0.1247(3) | 0.3374(8) | 0.2105(6) | 0.81254 |
| C3 | 0.0856(4) | -0.0321(6) | 0.1824(6) | 1.73542 |
| C4 | 0.3400(9) | 0.1189(2) | 0.1860(4) | 0.92365 |
| C5 | 0.1044(1) | 0.2938(4) | 0.2983(9) | 2.01452 |
| C6 | 0.8603(4) | 0.0665(8) | 0.2696(9) | 3.05689 |
| O1 | 0.1030(2) | 0.0589(5) | 0.1532(2) | 1.54578 |
| O2 | 0.1294(4) | 0.1997(6) | 0.3183(7) | 2.01456 |
| O3 | 0.1637(9) | 0.2729(4) | 0.1708(2) | 0.92563 |
| O4 | 0.8055(7) | 0.0011(4) | 0.2999(6) | 1.14756 |
| O5 | 0.2923(4) | 0.1728(4) | 0.3161(3) | 2.04521 |
| O6 | 0.4221(1) | 0.1607(1) | 0.3270(4) | 1.75867 |
| O7 | 0.4181(3) | 0.4354(7) | 0.5368(6) | 1.04521 |
| O8 | 0.3963(9) | 0.1089(6) | 0.1479(5) | 0.51478 |
| O9 | 0.3714(1) | 0.3487(4) | 0.1952(4) | 2.03542 |
| O10 | 0.4684(8) | 0.4109(9) | 0.3516(4) | 2.28564 |
| O11 | 0.2675(8) | 0.1051(4) | 0.1518(6) | 3.07854 |
| O12 | 0.1029(8) | 0.4244(5) | 0.1833(7) | 1.81679 |
| O13 | 0.1641(4) * | 0.1933(9) | 0.0154(5) | 2.05627 |
| O14 | 0.5029(3) | 0.7963(3) | 0.0039(7) | 1.04768 |
| O15 | 0.0679(1) | 0.3489(9) | 0.3433(8) | 0.92563 |
| O16 | 0.2060(2) | 0.4963(4) | 0.5279(9) | 0.84851 |

c-3-Description de la structure:

c-3-1- Description de l'unité asymétrique :

L'unité asymétrique du composé $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3,4\text{H}_2\text{O},\text{HF}$ contient deux sodium en positions spéciales et deux en positions générales. Tout les autres atomes sont en positions générales. La molécule de l'acide fluorhydrique HF, n'est pas liée au reste de la molécule. Trois molécules d'eau sont liées aux sodium et tandis que la dernière est libre.

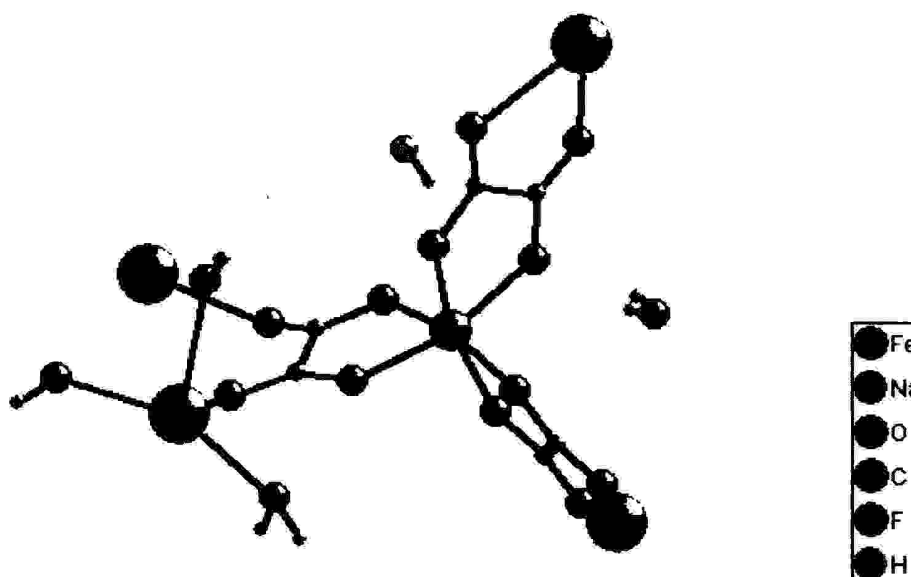


Figure III.3: Unité asymétrique du composé $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3,4\text{H}_2\text{O},\text{HF}$

c-3-2-Environnement octaédrique de l'atome de Fer:

L'atome de fer est entouré par six atomes d'oxygène formant un octaèdre peu déformé comme l'indique le tableau 4 qui rassemble les valeurs des distances et angles caractérisant cet octaèdre.

La figure III.4 représente l'environnement de l'atome de Fer :

La figure III.4 représente l'environnement de l'atome de Fer :

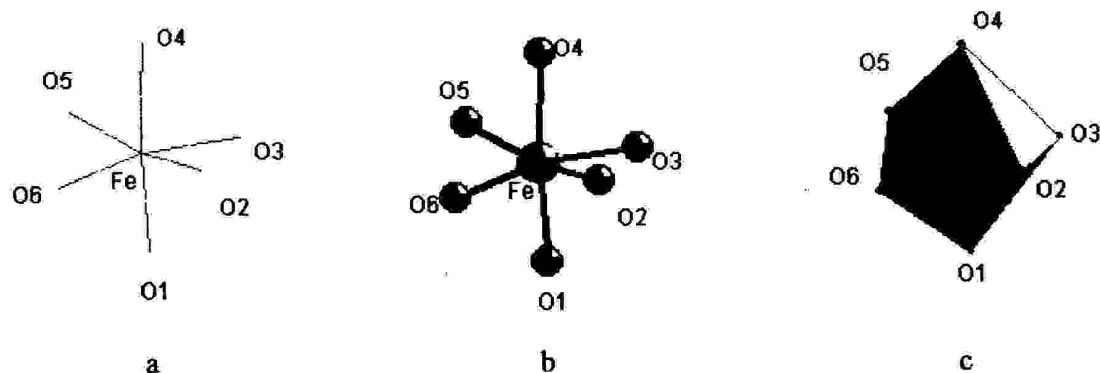


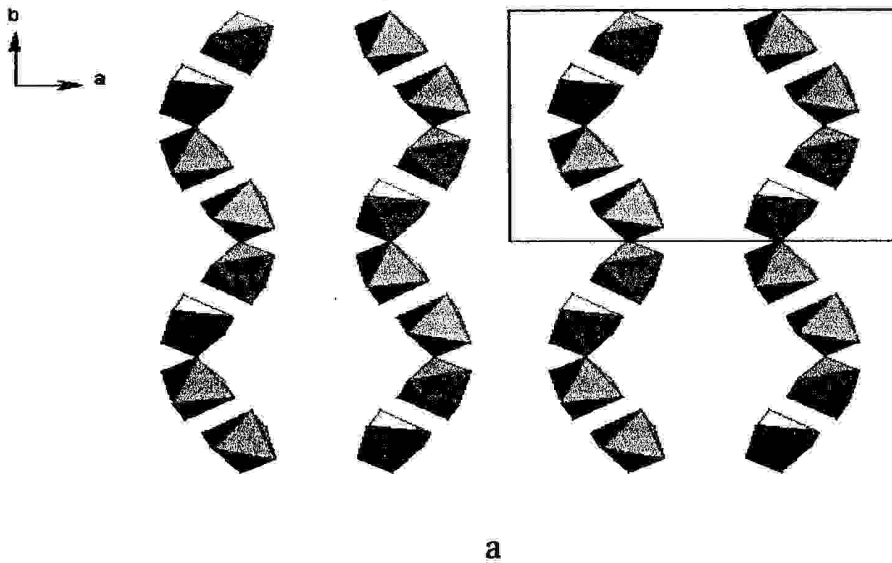
Figure III.4 : Environnement octaédrique du fer
 (a) squelette (b) modèle éclaté (c) octaèdre

**tableau 4: Distances interatomiques et angles de liaison
 du polyèdre FeO_6**

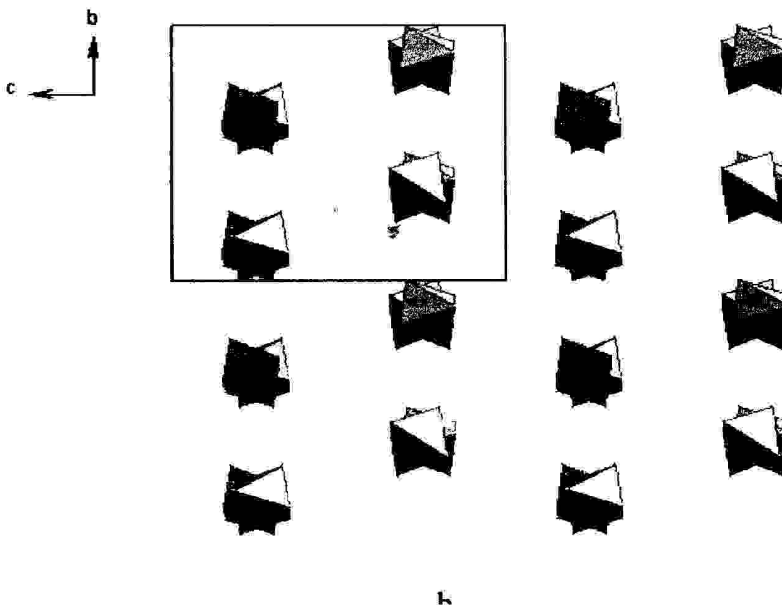
| Distances(Å) | | Angles de liaisons (°) | |
|---------------|----------|------------------------|-----------|
| Fe O6 | 1.989(1) | O6 Fe O5 | 90.67(2) |
| Fe O5 | 1.990(3) | O6 Fe O1 | 166.93(5) |
| Fe O4 | 2.003(1) | O6 Fe O2 | 80.66(2) |
| Fe O3 | 2.006(4) | O6 Fe O4 | 92.71(4) |
| Fe O1 | 2.014(2) | O6 Fe O3 | 101.45(2) |
| Fe O2 | 2.017(1) | O5 Fe O2 | 100.82(6) |
| | | O6 Fe O3 | 165.92(2) |
| | | O5 Fe O1 | 93.48(3) |
| | | O5 Fe O6 | 80.51(2) |
| | | O4 Fe O3 | 89.18(2) |
| | | O4 Fe O6 | 80.50(4) |
| | | O4 Fe O2 | 86.70(2) |
| | | O3 Fe O1 | 97.97(1) |
| | | O3 Fe O2 | 90.29(1) |
| | | O1 Fe O4 | 164.62(3) |

c-3-3-Empilement des octaèdres $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$:

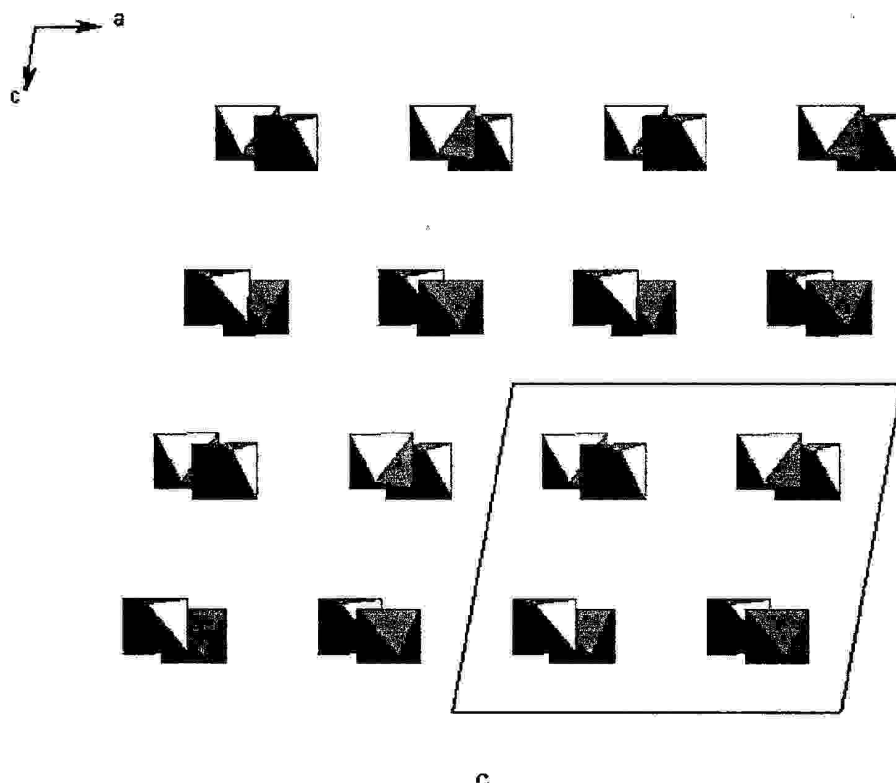
Il y a huit octaèdres $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ dans la maille élémentaire. Ils sont répartis selon les positions atomiques du fer engendrés par le groupe d'espace $C2/c$. Nous remarquons selon les figures IV.5 (a, b et c) que le fer est en position générale. Les octaèdres $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ se développent en files qui zigzaguent le long de l'axe b et forment des « 8 » qui se succèdent le long de l'axe a (Figure IV.5).



La projection des octaèdres $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ sur le plan (b,c) montre que les octaèdres sont situés à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de l'axe c.



La projection des octaèdres « Fe » sur le plan (a,c) confirme leur localisation en $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ selon l'axe c. De même, ces octaèdres se trouvent approximativement en $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ selon l'axe a.



Figures IV.5 : Répartition des octaèdres $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ dans le réseau cristallin

- (a) vue selon le plan (a,b)
- (b) vue selon le plan (b,c)
- (c) vue selon le plan (a,c)

c-3-4-Environnement des atomes de sodium :

L'unité asymétrique du composé $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 4\text{H}_2\text{O}, \text{HF}$, se compose de quatre atomes de Sodium deux en positions spéciales qui ont une contribution d'un $\frac{1}{2}$ dans la structure et deux autres en position générale, les atomes en position spéciale sont entourés par huit atomes d'Oxygènes et ceux en positions générales sont entourés par six atomes d'Oxygènes.

C3-4-1-Environnement de l'atome Na1 :

l'atome de Sodium Na1 dans la figure 5 est entouré par huit atomes d'Oxygènes en formant un polyèdre à dix faces, le tableau 5 rassemble les valeurs des distances et angles caractérisant ce polyèdre :

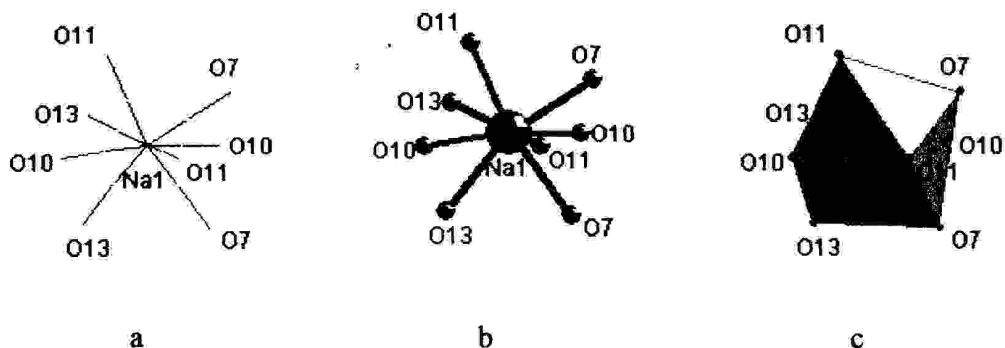


Figure IV.6 : Environnement du sodium Na1
(a) squelette (b) modèle éclaté (c) polyèdre

tableau 5: Distances interatomiques et angles de liaison du polyèdre FeO_6

Distances(Å)

Na1 2XO11 2.466(1)

Na1 2XO7 2.437(3)

Na1 2XO13 2.392(4)

Na1 2XO10 2.972(2)

partiel

Angles de liaisons (°)

O11 Na1 O7 68.43(3)

O11 Na1 O7 78.20(1)

O11 Na1 O13 84.51(6)

O10 Na1 O13 71.57(1)

O7 Na1 O11 78.20(4)

O7 Na1 O10 70.76(3)

O11 Na1 O10 110.63(2)

O7 Na1 O13 80.63(1)

c-3-4-2-Environnement de l'atome Na2 :

l'atome de Sodium Na2 dans la figure 6 est entouré par huit atomes d'Oxygènes en formant un polyèdre à dix faces, le tableau 6 rassemble les valeurs des distances et angles caractérisant ce polyèdre :

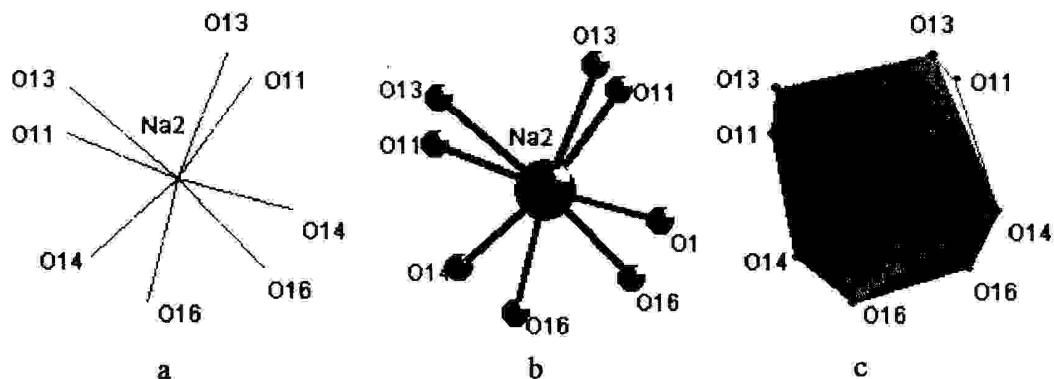


Figure IV.7 : Environnement octaédrique du sodium Na2

(a) squelette (b) modèle éclaté (c) polyèdre

tableau 6: Distances interatomiques et angles de liaison du polyèdre FeO_6

| Distances(Å) | | | Angles de liaisons (°) | | | |
|---------------|---------|----------|------------------------|-----|-----|----------|
| Na2 | 2 X O11 | 2.526(1) | O11 | Na2 | O14 | 88.62(3) |
| Na2 | 2 X O16 | 2.570(2) | O11 | Na2 | O17 | 78.20(1) |
| Na2 | 2 X O13 | 2.775(1) | O11 | Na2 | O13 | 62.14(6) |
| Na2 | 2 X O14 | 2.972(2) | O11 | Na2 | O16 | 67.40(1) |
| | | | O16 | Na2 | O11 | 82.20(4) |
| | | | O13 | Na2 | O14 | 70.65(3) |

c-3-4-3-Environnement de l'atome Na3 :

l'atome de Sodium Na3 dans la figure 7 est entouré par six atomes d'Oxygènes en formant un octaèdre déformé comme le montre le tableau 7 qui rassemble les valeurs des distances et angles caractérisant cet octaèdre.

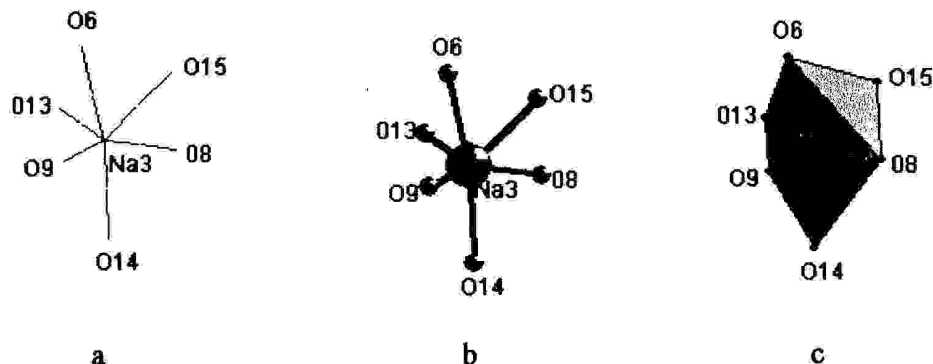


Figure IV.8 : Environnement octaédrique du sodium Na3

(a) squelette (b) modèle éclaté (c) polyèdre

tableau 7: Distances interatomiques et angles de liaison du polyèdre FeO_6

Distances(Å)

| | | |
|-----|-----|----------|
| Na3 | O13 | 2.392(2) |
| Na3 | O8 | 2.402(1) |
| Na3 | O7 | 2.457(6) |
| Na3 | O9 | 2.398(2) |
| Na3 | O14 | 2.452(2) |
| Na3 | O15 | 2.442(2) |

Angles de liaisons (°)

| | | | |
|-----|-----|-----|-----------|
| O8 | Na3 | O7 | 78.72(4) |
| O7 | Na3 | O14 | 109.07(2) |
| O14 | Na3 | O13 | 83.89(6) |
| O9 | Na3 | O13 | 106.91(3) |
| O9 | Na3 | O8 | 80.11(1) |
| O15 | Na3 | O7 | 82.65(2) |
| O8 | Na3 | O9 | 78.06(5) |
| O8 | Na3 | O15 | 96.87(1) |
| O7 | Na3 | O14 | 109.07(3) |
| O14 | Na3 | O13 | 83.89(1) |
| O8 | Na3 | O14 | 85.99(2) |
| O9 | Na3 | O14 | 91.08(1) |

c-3-4-4-Environnement de l'atome Na4 :

l'atome de Sodium Na3 dans la figure 8 est entouré par six atomes d'Oxygènes en formant un octaèdre très déformé comme le montre le tableau 8 qui rassemble les valeurs des distances et angles caractérisant cet octaèdre :

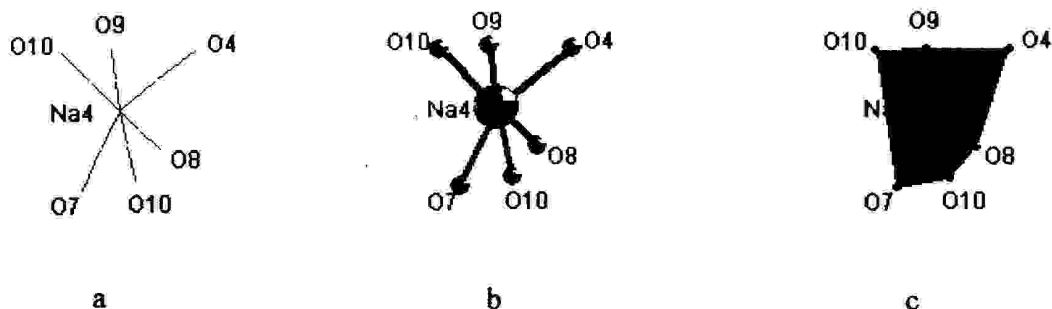


Figure III.9 : Environnement octaédrique du sodium Na4
(a) squelette (b) modèle éclaté (c) polyèdre

**tableau 8:Distances interatomiques et angles de liaison
du polyèdre FeO_6**

Distances(Å)

| | | |
|-----|-----|----------|
| Na4 | O7 | 2.518(1) |
| Na4 | O9 | 2.606(2) |
| Na4 | O10 | 2.697(3) |
| Na4 | O8 | 2.340(2) |
| Na4 | O4 | 2.410(3) |
| Na4 | O10 | 2.473(2) |

Angles de liaisons (°)

| | | | |
|-----|-----|-----|-----------|
| O9 | Na4 | O10 | 49.25(4) |
| O7 | Na4 | O10 | 85.56(2) |
| O7 | Na4 | O10 | 87.31(6) |
| O7 | Na4 | O4 | 120.52(3) |
| O9 | Na4 | O7 | 102.86(1) |
| O10 | Na4 | O10 | 153.73(2) |
| O10 | Na4 | O4 | 83.63(5) |
| O4 | Na4 | O9 | 73.18(1) |
| O9 | Na4 | O8 | 89.56(3) |
| O4 | Na4 | O8 | 95.05(1) |
| O8 | Na4 | O10 | 90.44(2) |
| O10 | Na4 | O8 | 84.62(1) |

c-4- Structure cristalline du composé $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3,4\text{H}_2\text{O},\text{HF}$:

La structure cristalline de $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3,4\text{H}_2\text{O},\text{HF}$, est constituée essentiellement d'octaédres. Ces octaédres sont formés à partir de l'entité $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, comme le montre la figure IV.10, les oxygènes formant les sommets de l'octaèdre sont ceux des fonctions oxalates

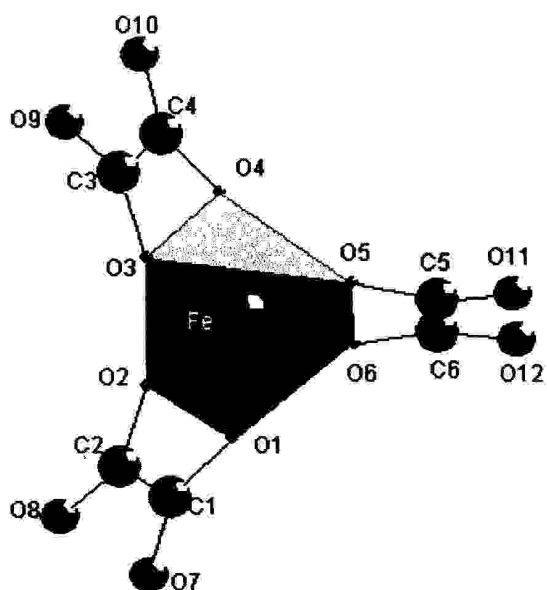


Figure IV.10 : l'entité octaédrique $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

La structure $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3,4\text{H}_2\text{O},\text{HF}$ est liée essentiellement par les oxalates du fer et de sodium (Figure IV.11), la molécule de l'acide fluorhydrique se loge dans les cavités formés par les différents polyèdres du Fer et du Sodium en forme sandwich :

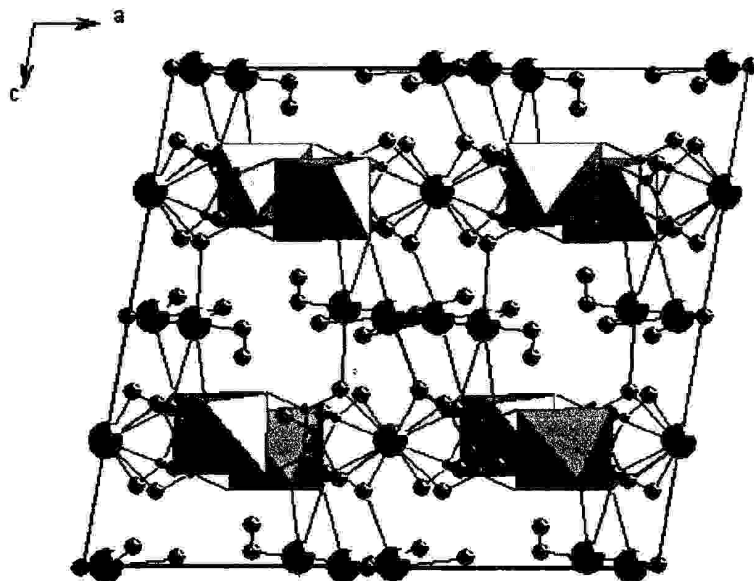


Figure IV.11 : Edifice cristallin du composé $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3,4\text{H}_2\text{O},\text{HF}$:

Les octaèdres $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ du même plan c -à d ceux situés à $\frac{1}{4}$ ou bien à $\frac{3}{4}$ de c , sont liés entre eux par les deux types de polyèdres (NaO_8) et par les octaèdres déformés (NaO_6) du sodium Na_3 , (Figure IV.12)

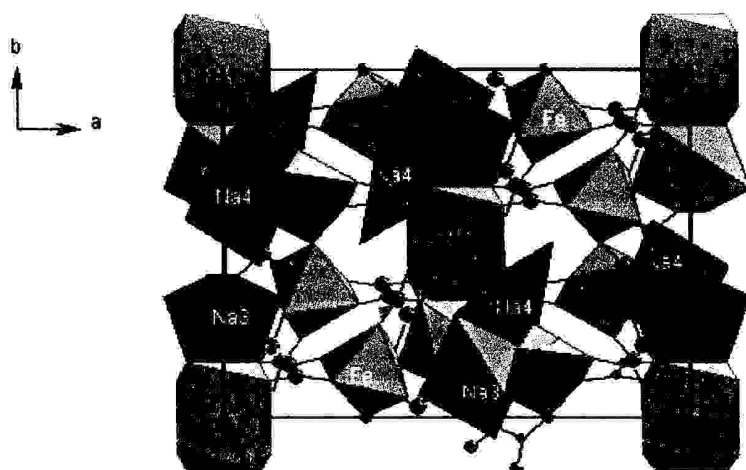


Figure IV.12: l'enchaînement de la structure sur le plan (ab)

Tandis que les octaèdres $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ des plans différents sont liés par les octaèdres (NaO_6) très déformés du sodium Na_4 et aussi de ceux des octaèdres (NaO_6) déformés du sodium Na_3 comme le montre la figure IV.13 :

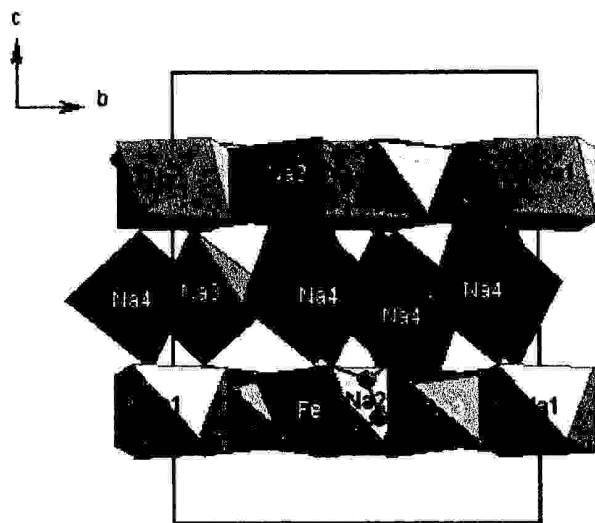


Figure IV.13 : l'enchaînement de la structure sur le plan (bc)

Conclusion :

Au cours de ce travail nous avons :

- émis une banque de données des oxalates mixtes connus jusqu'au mois de Février 2005 (voir annexe).
- Synthétisé un composé de formule $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$.
- L'étude spectroscopique (XRF) a permis de suivre la réaction et caractériser a peu près les éléments présents dans le produit final.
- Décrit en détail, la structure du même composé dont le réseau est constitué par un empilement octaédrique $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ qui se répète périodiquement.
- On a aussi remarqué la présence de sodium qui est lié tantôt aux oxygènes des oxalates et aux oxygènes de l'eau.
- La présence de l'acide fluorhydrique HF, dans la structure a cause de son utilisation pour acidifier la solution.
- Notre composé est tétrahydraté comme le montre les figures de la structure.
- L'unité asymétrique montre que le fer Fe^{3+} est entouré par trois fonctions oxalates qui sont a leurs tours liés au Sodiums

Références:

- [1]- Acta Cryst. (2001). E57, m111±m113
- [2]Acta Cryst. (2001). E57, i49±i51
- [3] Chem. Mater. 2002, 14, 4851-4857
- [4] Chem. Mater. 1999, 11, 1633-1639
- [5] Acta Cryst. (2003). E59, m114±m115
- [6] Chem. Mater. 1998, 10, 3746-3755
- [7]T. Bataille and D. Louër *Acta Cryst.* (2000). B56, 998-1002
- [8]E. Jeanneau^a, M. Le Floch^b, B. Bureau^b, N. Audebrand^a and D. Louër
Journal of Physics and Chemistry of Solids, July 2004, Pages 1213-1221
- [9] Nathalie Audebrand, Erwann Jeanneau, Thierry Bataille, Stéphanie Raite et Daniel Louer
Solid State sciences Volume 6, Issue 6, June 2004, Pages 579-591.
- [10] Na Hao, En Hong Shen, Yang Guan g Li, Enbo Wang, Changuon Hu et Lin Xu
Journal of Molecular Structure Volume 691, Issues 1-3, 29 March 2004, P. 273-277.
- [11] E. Jeanneau, N. Audebrand, et D. Louer J. S. S. C. Volume 173, Issue 2, July 2003, Pages 387-394.
- [12] Z. Henxia chen et Al .
Journal of solid State Chemistry Volume 173, Issue 2, July 2003, Pages 435-441.
- [13] N. Audebrand, S. Raite et D. Louer
S. S. S. Volume 5, Issue, May 2003, P. 783-794.
- [14] Zoe A. D. Lethbridge et Al.
J. S. S. C. Volume 172, Issue 1, April 2003, P. 212-218.
- [15] Meenakshi dan et C. N. R. Rao,
Solid State Sciences, Volume 5, Issue 4, April 2003, Pages 615-620.
- [16] E. Jeanneau, N. Audebrand, M. Le Floch, B. Bureau et D. Louer
J. S. S. C. Volume 170, Issue 2, 1February 2003, Pages 330-338 .
- [17] Chaouki Boudaren et Al.
Solid State Sciences Volume 5, Issue 1, January 2003, P. 175-182.
- [18] P. A. Prasad, S. Neeraj, R. Vaidhyathan et S. Natarajan
Journal of Solid State Chemistry Volume 166, Issue 1, June 2002, Pages 128-141.
- [19] S. Chakrabarti, M.A.Green et S. Natarajan .
Solid State Sciences Volume 4, Issue 3, March 2002, Pages 405-412.
- [20] Yunlong Fu, Yunling Liu, Zhan Shi, Baozong Li et Wenquin Pang
Journal of Solid State Chemistry Volume 163, Issue 2,
1 February 2002, Pages 427-435.
- [21] R. Vaidhyana et Al;
J. S. S. C. Volume 162, Issue 2, December 2001, Pages 150-157.
- [22] Chaouki boudaren et Al .
Solid State Sciences Volume 3, Issue 8, December 2001, Pages 847-858 .
- [23] Jian Fan et Al.
Inorganica Chimica Acta Volume 319, Issues 1-2, 1 July2001, P . 240-246.
- [24] N. Audebranb, M. L. Vaillant, J. P. Auffrédic et D. Louer.
Solid State Sciences Volume 3, Issue 4, May 2001, Pages 483-494.
- [25] G. Vanhoyland et Al.
Journal of Solid State Chemistry Volume 157, Issue 2,
March 2001, Pages 283-289.
- [26] Erwann Jeanneau, Nathalie Audebrand, and Daniel Louer^{r*}

- Chem. Mater. 2002, *14*, 1187-1194
- [27] Karolina Schwendtner and Uwe Kolitsch
Acta Cryst. (2004). E60, m659–m661
- [28] Bacsa, Eve and Dunbar
Acta Cryst. (2005). C61, m58–m60
- [29] U. Kolitsch
Acta Cryst. (2004). C60, m129–m133

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale:

Au terme de ce travail, consacré à la synthèse et à l'étude structurale de nouveaux composés du système : SnF_2 (PbF_2 , FeF_2)/ $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ / $\text{M}'\text{C}_2\text{O}_4$. Avec (M , M' = métal alcalin, alcalino terreux ou de transition), nous avons obtenu deux composés: $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ et Na_2SnF_6 .

Le chapitre I de ce mémoire est consacré à l'étude de différents logiciels utilisés en cristallographie, il est divisé en deux parties essentielles, une première partie qui illustre les programmes utilisés pour l'enregistrement des données nécessaires à la résolution structurale et une deuxième partie qui décrit en détail les techniques utilisées pour la résolution structurale.

Le chapitre II est relatif à la synthèse et à l'étude de la structure du composé Na_2SnF_6 . Il cristallise dans le groupe d'espace $\text{P } 4_2/\text{mm}$ du système quadratique. Une étude complémentaire par XRF nous a permis d'identifier les éléments présents dans ce composé. Cette structure est constituée par un empilement de deux types d'octaèdres (SnF_6) et (NaF_6). L'étain en position spécial se place au sommet et au centre de la maille. Il est entouré par six atomes de fluor qui forment un octaèdre parfait ; ces octaèdres (SnF_6) sont répartis selon des couches parallèles au plan (a, c). Ces couches se trouvent à $b = 0$ et $b = \frac{1}{2}$. Pour passer d'une couche à une autre, il suffit d'une translation de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ selon a , b et c . L'atome de sodium est entouré par 6 fluors qui donnent un octaèdre peu déformé. Les octaèdres (NaF_6) se regroupent par paires de deux octaèdres à côté commun. Ces paires d'octaèdres sont agencées en couches qui se superposent perpendiculairement aux trois axes du trièdre direct. Entre deux paires d'octaèdres (NaF_6) d'une même couche, vient s'insérer un octaèdre (SnF_6), la jonction se fait par les fluors ponteurs F_1 . Cet assemblage forme une file de paires d'octaèdres (NaF_6) intercalés par des octaèdres (SnF_6). Ces files Na/Sn se développent parallèlement à l'axe c .

Le composé Na_2SnF_6 , présente des couches anioniques et cationiques. Comme dans tous les composés contenant de l'étain et du sodium (NaSn_2F_5 , $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$), les atomes de sodium occupent les cavités générées par la polymérisation plus au moins variée de l'étain. Dans le complexe $\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$ et contrairement à $\text{Na}_3\text{Sn}_4\text{Cl}_5\text{F}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le césium occupe les vides laissés entre les polymères d'étain.

CONCLUSION GENERALE

Cette structure nous a permis de faire des comparaisons avec les composés du type M_2SnF_6 et $M'NaSnF_6$ avec ($M = Na, Cs$ et $M' = Cs, K, Rb$ et Na). Nous avons remarqué que le volume de la maille élémentaire des composés cités augmente avec le rayon ionique du métal alcalin considéré. Cependant, on constate que la courbe n'est pas une ligne droite ce qui explique que le rayon ionique n'est pas le seul critère qui gère le volume de maille.

Un deuxième nouveau composé organométallique d'oxalates mixtes à base de fer a fait l'objet du chapitre III. Le composé $Na_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O \cdot HF$ cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique l'étude spectroscopique infrarouge a confirmé la présence de la fonction oxalate et des molécules d'eau et l'analyse spectroscopique par fluorescence X a montré la présence des éléments Fe, Na, O et F. Le carbone n'apparaît pas dans ces spectres car il n'est pas détecté par le spectromètre XRF utilisé. La résolution structurale du composé a montré que l'atome de fer est entouré octaédriquement de six oxygènes des fonctions oxalates. Il y a huit octaèdres $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ dans la maille élémentaire. Les octaèdres $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ se développent en files qui zigzaguent le long de l'axe b et forment des « 8 » qui se succèdent le long de l'axe a. L'unité asymétrique du composé $Na_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O \cdot HF$ se compose de quatre atomes de Sodium deux en positions spéciales et deux autres en position générale, les atomes en positions spéciales sont entourés par huit atomes d'oxygène et ceux en positions générales sont entourés par six atomes d'oxygènes. La structure $Na_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O \cdot HF$ est constituée essentiellement par les oxalates de fer et de sodium, la molécule de l'acide fluorhydrique se loge dans les cavités formées par les différents polyèdres du fer et du sodium.

ANNEXE

ANNEXE

| | | | | | | |
|---|---|--------|--------|-----------------------------|------|----|
| $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CO}_3)_2]$ | $a=7.8177(7)\text{Å}^\circ,$ $b=14.943(1)\text{Å}^\circ,$ $c=9.4845(7)\text{Å},$ $V=108.0(1)\text{Å}^3,$ $Z=4.$ | | | orthorhombique $C222_1,$ | 2000 | 7 |
| $\text{CdZrCs}_{1.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | $a=9.105(5)\text{Å},$ $c=23.656(5)\text{Å},$ $V=1698(1)\text{Å}^3$ $Z=3.$ | | | hexagonal $P3_112$ | 2004 | 8 |
| $\text{CdZrSr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $a=11.2362(4)\text{Å},$ $c=8.6084(3)\text{Å},$ $Z=2$ | | | quadratique.I- $4m2,$ | 2004 | 9 |
| $\text{InK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $a=11.0549(3)\text{Å},$ $c=8.9735(3)\text{Å},$ $Z=4$ | | | quadratique. $I4_1/a$ | 2004 | 9 |
| $\text{Yrb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $a=11.4569(3)\text{Å},$ $c=9.1502(4)\text{Å},$ $Z=4$ | | | quadratique. $I4_1/a,$ | 2004 | 9 |
| $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ | $a=11.2558(2)\text{Å},$ $c=8.4288(2)\text{Å},$ $Z=2$ | | | quadratique. $I4m2,$ | 2004 | 9 |
| $[\text{Zn}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3(4,4'\text{-bipy})_4]_n$ (4,4'-bipy=4,4'-bipyridine) | $a=16.264(3)\text{Å},$ $b=15.603(3)\text{Å},$ $c=16.343(3)\text{Å},$ $\beta=94.13(3)^\circ,$ $V=4136.5(14)\text{Å}^3,$ $Z=4$ | 0.0554 | 0.1217 | Monoclinique $P2(1)/c$ | 2004 | 10 |
| $\text{Cd}_3\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | $a=8.566(5)\text{Å},$ $c=37.811(5)\text{Å},$ $V=2403(2)\text{Å}^3,$ $Z=3,$ | 0.036 | | $P6_422$ | 2003 | 11 |

ANNEXE

| | | | | | | |
|--|--|--------|-----------------|--------------------------------|------|----|
| $\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2.5}$ $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_{12})(\text{H}_2\text{O})_3$ | $a=8.725(3) \text{ \AA}$, $b=9.170(3) \text{ \AA}$, $c=9.901(3) \text{ \AA}$, $\alpha=98.101(4)^\circ$, $\beta=97.068(4)^\circ$, $\gamma=102.403(4)^\circ$, $V=756.3(4) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, | 0.0377 | ≈ 0.083 | , triclinique $P-1$ | 2003 | 12 |
| $\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3$ | $a=10.203(5) \text{ \AA}$, $b=6.638(1) \text{ \AA}$, $c=11.152(7) \text{ \AA}$, $\beta=95.649(4)^\circ$, $V=751.7(4) \text{ \AA}^3$, $Z=4$ | 0.0229 | 0.0488 | monoclinique, $P2_1/c$ | 2003 | 12 |
| $[\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $a=8.7456(1) \text{ \AA}$, $b=11.1479(2) \text{ \AA}$, $c=21.9376(4) \text{ \AA}$, $\beta=112.1(1)^\circ$, $V=1979.98(6) \text{ \AA}^3$ $Z=4$. | | | monoclinique $P2_1/c$ | 2003 | 13 |
| $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $a=6.262(4) \text{ \AA}$, $b=13.585(5) \text{ \AA}$, $c=6.091(4) \text{ \AA}$, $V=518.2(4) \text{ \AA}^3$, $Z=4$, | 0.0832 | 0.1017 | orthorhombique $P2_12_12_1$ | 2003 | 14 |
| $[\text{C}_4\text{H}_8(\text{NH}_2)_2]$ $[\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ | $a=5.9305(5) \text{ \AA}$, $b=7.7763(7) \text{ \AA}$, $c=8.1707(7) \text{ \AA}$, $\alpha=81.489(2)^\circ$, $\beta=81.045(2)^\circ$, $\gamma=86.076(2)^\circ$, $V=367.72(5) \text{ \AA}^3$, $Z=1$, | 0.0467 | 0.0596 | Triclinique $P-1$ | 2003 | 14 |

ANNEXE

| | | | | | | |
|---|--|--------|--------|---|------|----|
| $\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2$ | $a=5.926(1)\text{\AA}$, $b=5.695(1)\text{\AA}$, $c=7.494(2)\text{\AA}$, $\beta=91.10(3)^\circ$, $V=252.88(9)\text{\AA}^3$, $Z=1$ | 0.0710 | 0.1378 | monoclinique, $P2_1/c$, | 2003 | 14 |
| $[\text{Co}_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)$ $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]$ | $a=18.3845(8)\text{\AA}$, $b=5.7884(3)\text{\AA}$, $c=7.2598(4)\text{\AA}$, $V=772.56(7)\text{\AA}^3$ $Z=4$ | | | orthorhombic space group $P2_12_12$ | 2003 | 15 |
| $\text{CdZrNa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{-}5\text{H}_2\text{O}$ | $a=8.793(1)\text{\AA}$, $c=24.530(1)\text{\AA}$, $V=1642.5(3)\text{\AA}^3$ $Z=3$. | | | hexagonal $P6_422$ | 2003 | 16 |
| $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ $(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $a=15.494(2)\text{\AA}$, $b=10.491(1)\text{\AA}$, $c=9.700(1)\text{\AA}$ and $Z=8$. | | | orthorhombique $Cmca$ | 2003 | 17 |
| $[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)$ $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)]$ | $a=8.7093(1)\text{\AA}$, $b=9.9477(3)\text{\AA}$, $c=8.4352\text{\AA}$, $\beta=93.796(1)^\circ$, $Z=4$; | | | monoclinique, $P2_1/c$ | 2002 | 18 |
| $[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ | $a=7.8614(2)\text{\AA}$, $b=14.9332(3)\text{\AA}$, $c=15.9153(4)\text{\AA}$ [*] , $\beta=94.587(1)^\circ$, $Z=4$; | | | monoclinique, $P2_1/c$ | 2002 | 18 |
| $[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ | $a=11.844(2)\text{\AA}$, $b=9.066(1)\text{\AA}$, $c=18.583(2)\text{\AA}$, $\beta=103.84(2)^\circ$, | | | monoclinique, $P2_1/c$ | 2002 | 18 |

ANNEXE

| | | | | | | |
|---|---|--------|--------|---------------------------|------|----|
| | Z=4 | | | | | |
| $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}]_2[\text{Fe}_4(\text{HASO}_4)_6(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ | $a=11.1066(2)$, $b=12.9842(1)$, $c=13.4294(1)\text{Å}$, $\alpha=111.345(1)$, $\beta=93.688(1)$, $\gamma=93.879(1)^\circ$, $V=1706.33(4)\text{Å}^3$, $Z=2$ | 0.0441 | 0.113 | triclinique, $P(-1)$ | 2002 | 19 |
| $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_8 \cdot 4\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $a=10.7587(7)\text{Å}$, $b=11.3180(7)\text{Å}$, $c=11.5940(8)\text{Å}$, $\alpha=114.8650(10)^\circ$, $\beta=109.2980(10)^\circ$, $\gamma=95.7160(10)^\circ$, $V=1161.07(13)\text{Å}^3$, $Z=1$ | 0.0357 | 0.1019 | triclinique $P-1$ | 2002 | 20 |
| $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_8 \cdot 4\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | $a=13.1613(7)\text{Å}$, $b=18.2394(11)\text{Å}$, $c=13.8579(7)\text{Å}$, $\alpha=90^\circ$, $Z=2$ $\beta=104.8600(10)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=3215.4(3)\text{Å}^3$ | 0.0445 | 0.1188 | monoclinique $P2(1)/c$ | 2002 | 20 |
| $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_8 \cdot 4\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | $a=13.2270(10)\text{Å}$, $b=13.2270(10)\text{Å}$, $c=32.799(4)\text{Å}$, $V=5738.2(9)\text{Å}^3$, $Z=4$ | 0.0529 | 0.1496 | tetragonal $I4(1)/a$ | 2002 | 20 |

ANNEXE

| | | | | | | |
|---|---|--------|--------|---------------------------|------|----|
| $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7$ $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $a=9.5187(13)\text{Å}$, $b=11.4926(15)\text{Å}$, $c=11.6349(15)\text{Å}$, $\alpha=67.405(3)^\circ$, $\beta=81.407(3)^\circ$, $\gamma=66.906(3)^\circ$, $V=1080.9(2)\text{Å}^3$, $Z=1$ | 0.0356 | 0.0932 | triclinique $P-1$ | 2002 | 20 |
| $\text{M}_4\text{Cd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ $4\text{H}_2\text{O}$, $M=\text{Na}$ | $a=12.8779(8)$, $b=11.444(7)$, $c=14.1301(8)\text{Å}$, $\beta=113.01(10)^\circ$, $V=1916.7(2)\text{Å}^3$, $Z=4$ | 0.032 | | monoclinique, $P2_1/n$ | 2001 | 21 |
| $\text{M}_4\text{Cd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ $4\text{H}_2\text{O}$, $M=\text{K}$ | $a=14.686(2)\text{Å}^\circ$, $b=18.080(2)\text{Å}^\circ$, $c=7.8162(8)\text{Å}$, $V=2075.4(4)\text{Å}^3$, $Z=8$ | 0.021 | | orthorhombique $Fdd2$ | 2001 | 21 |
| $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ $2\text{H}_2\text{O}$ | $a=10.623(2)\text{Å}$, $b=7.9559(9)\text{Å}$, $c=6.1932(5)\text{Å}$, $\beta=104.49(1)^\circ$, $Z=4$ | | | monoclinique, $P2_1/c$ | 2001 | 22 |
| $[\text{K}_2\text{Cu}(\text{ox})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ | $a=3.7770(10)\text{Å}^\circ$, $b=14.819(3)\text{Å}^\circ$, $c=10.756(2)\text{Å}$, $\beta=93.180(10)^\circ$, $V=601.1(2)\text{Å}^3$, $Z=2$ | 0.0301 | | monoclinique, $P2_1/n$ | 2001 | 23 |

ANNEXE

| | | | | | | |
|--|--|--------|--------|-------------------------------|------|----|
| $\text{Sn}_2(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | $a=15.1821(5) \text{ \AA}$, $b=11.7506(2) \text{ \AA}$, $c=10.8342(3) \text{ \AA}$, $Z=4$ | | | orthorhombique <i>Pnma</i> | 2001 | 24 |
| $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)^{1/2} \cdot (\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $a=6.341(1) \text{ \AA}$, $b=16.880(2) \text{ \AA}$, $c=5.7798(8) \text{ \AA}$, $\beta=97.60(1)^\circ$, $Z=4$ | 0.0287 | 0.0787 | Monoclinique $P2_1/n$ | 2001 | 25 |
| $2[\text{NH}_4]^+[\text{CdZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{2-} \cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$, | $a = 9.061(5) \text{ \AA}$, $c = 23.394(5) \text{ \AA}$, $V = 1663(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 3$, | 0.03 | | trigonal, $P6422$ | 2001 | 26 |
| $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}]^{2+}[\text{CdZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{2-} \cdot 4.4\text{H}_2\text{O}$, | $a = 9.105(5) \text{ \AA}$, $c = 23.656(5) \text{ \AA}$, $V = 1698(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 3$, | 0.04 | | trigonal, $P3112$ | 2001 | 26 |
| $\text{Cs CoII}(\text{C O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $a = 16.949 (3) \text{ \AA}$ $b = 7.368 (1) \text{ \AA}$ $c = 13.540 (3) \text{ \AA}$ $_ = 128.09 (3) _$ $V = 1330.8 (7) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ | 0.017 | 0.042 | Monoclinique, $C2=c$ | 2004 | 27 |
| $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ | $a = 11.707 (2) \text{ \AA}$ $b = 5.4487 (10) \text{ \AA}$ $c = 9.6477 (19) \text{ \AA}$ $_ = 126.155 (8) _$ $V = 496.89 (17) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ | 0.032 | 0.089 | Monoclinique , $C2=c$ | 2005 | 28 |
| $[\text{RbCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, | $a = 6.639 (1) \text{ \AA}$ $b = 7.313 (1) \text{ \AA}$ $c = 10.078 (2) \text{ \AA}$ $_ = 92.46 (3) _ \text{ \AA}^\circ$ $V = 488.85(14) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$ | 0.022 | 0.060 | Monoclinique, $C2=m$ | 2004 | 29 |
| $[\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ | $a = 17.045 (3) \text{ \AA}$ $b = 7.368 (1) \text{ \AA}$ $c = 13.588 (3) \text{ \AA}$ $_ = 128.61 (3) _$ $V = 1333.5 (7) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ | 0.018 | 0.040 | Monoclinique, $C2=c$ | 2004 | 29 |

ANNEXE

| | | | | | | |
|---|---|-------|-------|-------------------|------|----|
| [Rb ₂ Cu(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] | a = 7.000 (1) Å b = 8.949 (2) Å c = 8.982 (2) Å α = 108.05 (3)° β = 97.69 (3)° γ = 97.99 (3)° V = 520.34 (22) Å ³ | 0.024 | 0.059 | triclinique P1 | 2004 | 29 |
|---|---|-------|-------|-------------------|------|----|

ملخص

التحليل و الدراسة البنوية لمركبات جديدة مكونة أساسا من الأوكسالات هي محور دراسة هاته الأطروحة. بعد العديد من التجارب تمكنا من الحصول على مركب جديد مكون أساسا من الحديد و الأوكسالات .

المركبان المدروسان في هاته الأطروحة مقسمان إلى محورين أما المحور الثالث فهو دراسة نظرية لبرنامج
CAD4 ;SHELX97

الدراسة البنوية عن طريق الأشعة تحت الحمراء و الأشعة السينية مكنتنا من التحليل التام و الوصف الدقيق للمركبان.

Abstract :

The analysis and the structural resolution of new compounds basis on tin and oxalates are studied in this memory. After many tests we obtained a new oxalate compound in the chapter III.

The two compounds are illustrated in two chapters; the third chapter is denoted to the study of the CAD4 and SHELX97 programs.

The structural determination of these compounds by infra red and fluorescence spectroscopy and RX diffraction allows to us a complete characterisation and description of the compounds $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, HF and Na_2SnF_6 .

Résumé :

La synthèse et l'étude structurale de nouveaux composés à base d'étain, de fer de métaux et d'oxalates ont fait l'objet de ce mémoire. Après plusieurs essais, nous avons obtenu deux nouveaux composés d'oxalates mixtes.

L'étude des deux composés sont repartis sur les deux derniers chapitres, le premier chapitre a été consacré à l'étude du programme CAD4 qui permet la détermination de la maille élémentaire et l'enregistrement des données cristallographiques nécessaires à la résolution de la structure cristalline. La deuxième partie du premier chapitre retrace les principales étapes de la chaîne de programme SHELX97.

La détermination structurale du composé Na_2SnF_6 par diffraction des rayons X nous a permis de faire une description approfondie de la structure cristalline du composé. Une étude complémentaire par spectroscopie de fluorescence X a été effectuée afin de confirmer les éléments présents dans le cristal.

Le composé $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3,4\text{H}_2\text{O},\text{HF}$ a fait l'objet de plusieurs analyses telles que la spectroscopie infra rouge, la spectroscopie de fluorescence X et la diffraction des rayons X sur monocristal. Toutes ces méthodes complémentaires nous ont permis de mettre en évidence un nouveau composé d'oxalates mixtes à base de fer et de sodium : $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3,4\text{H}_2\text{O},\text{HF}$.