

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

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE Présenté

Par

Mr Maamar Damous

Pour obtenir

LE GRADE DE MAGISTER EN CHIMIE

Option : Chimie inorganique et l'état solide

1^{er} Exp: CH-166-149

**Synthèse et étude structurale des composés à base
d'étain et de ruthénium**



Soutenu le : / / 2006 Devant la commission d'examen :

S.E. BOUAOUD	<i>Professeur, Université Mentouri – Constantine</i>	Président
H. MERAZIG	<i>Professeur, Université Mentouri – Constantine</i>	Rapporteur
M. BOUHENGUEL	<i>Maître de conférences, Université d'Oum El Bouaghi</i>	Examineur
B. ZOUCOUNE	<i>Maître de conférences, Université d'Oum El Bouaghi</i>	Examineur
A. BENABBES	<i>Maître de conférences, Université de Jijel</i>	Examineur

06/A 36

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et des Mesures Physico-Chimiques de la Faculté des Sciences à l'Université Mentouri Constantine.

*Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à Monsieur le professeur **H. MERAZIG** pour l'accueil chaleureux qu'il m'a réservé tout au long de ma période de travail au sien de son laboratoire, pour la confiance, la disponibilité et l'optimisme permanent exprimé envers ma personne et mon travail, et pour avoir su me transmettre sa passion pour la recherche. Je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance pour avoir su donner à cette merveilleuse institution scientifique une âme attachante et une motivation inaltérable.*

*J'adresse mes vifs remerciement à Monsieur **S.E BOUAOUD**, professeur à l'université de Constantine a qui me fait aujourd'hui l'honneur de présider le jury de ce mémoire, trouver Monsieur, l'expression de mon grand respect.*

*Je remercie très vivement Monsieur **M. BOUHENGUEL** maître de conférence au centre universitaire d'Oum El-Bouaghi pour avoir accepté de faire partie du jury.*

*J'adresse également mes remerciement au Monsieur **A. BENABBES** maître de conférence au centre universitaire de Jijel D'avoir mobiliser son temps et ses compétences pour juger ce travail.*

*Mes vifs remerciement les plus sincères à Monsieur **B.ZOUCHOUNE** maître de conférence au centre universitaire d'Oum El-Bouaghi , de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.*

Sans oublier de citer le centre universitaire « Larbi Ben M'hidi » d'Oum el Bouaghi et tout le personnel qui nous ont chaleureusement accueilli pendant notre première année de magister.

DEDICACES

Je dédie ce travail :

À vous, mon père et ma mère :

Dans vos yeux et dans vos paroles, j'ai toujours trouvé le bonheur et la joie ressentis par les parents qui voient leurs enfants réussir. Vous m'avez élevé dignement, vous avez toujours sacrifié pour moi. Trouvez dans ce simple travail la force que vous m'avez transmise et récoltez aujourd'hui le fruit du grain que vous avez semé. Que dieu vous protège et vous garde pour moi.

À mes frères et mes soeurs salima, habiba, hocine, farid, wassila, et M^{ed} lamine :

Pour le soutien moral, les encouragements, la compréhension et l'aide que m'avez toujours apportés. Trouvez dans ce travail ma gratitude et mon grand amour.

À mes très chers et adorables neveux et nièce: mohamed. Ahmed. Abderrahmane, et mereim :

Vos sourires d'enfants et vos actes innocents m'ont toujours fait oublier les difficultés les plus pénibles. Que dieu vous protège et vous accorde les titres les plus honorables.

À mes beaux frères said et mohamed :

Pour la gentillesse, le respect et la sagesse dont vous avez toujours fait preuve. Pour les encouragements et le soutien moral, trouvez entre ces lignes ma grande affection et mon grand respect.

À mes collègues sofiane, sabrina, sihem, amira, chahra et meriouma :

Pour les encouragements, et le soutien moral dont vous m'avez entouré dans les moments les plus difficiles merci.

À tous mes chère amis : adel, khaled, baby, sofiane, mohamed, fateh, raouf, abderrahim, abdeldjalil :

Pour les encouragements et le soutien moral, la gentillesse et l'amour dont vous m'avez entouré, pour les merveilleux moments que nous avons passés ensemble pendant toutes ces années, trouvez entre ces lignes mon grand amour et mon grand respect.

À mon cher frère rafik:

J'ai été très sensible par ton coopération, ton conseil, et surtout ton encouragement, font que j'ai pu mener a bien ces travaux, trouvez dans ce mémoire ma gratitude et mon grand amour et mon profond respect.

Sommaire

Chapitre I

I- Historique.....	- 4
II- Introduction.....	- 4
III- Principe.....	- 5
IV-1- Dispositif.....	- 5
IV-2- Choix du cristal :	- 6
IV-3- Réglage du cristal et la recherche de la maille :	- 6
IV-4- Condition de mesure :	- 7
IV-5- La collecte des intensités :	- 7
V- Traitement des données cristallographiques.....	- 8
V-1- Correction du fond continu :	- 9
V-2- Correction de Lorentz-Polarisation :	- 9
V-3- Correction d'absorption :	- 10
VI- Détermination de la structure	- 12
VI-1- Les différents logiciels utilisés pour l'étude des structures ^[15]	- 13
VI-2- La méthode de l'atome lourd ^[17] :	- 15
VI-3- Les méthodes directes ^{[18][19]} :	- 16
VI-4- SHELX 97.....	- 17
VI.4.1. Introduction.....	- 17
VI.4.2. Evolution de SHELX [21] [22] [23] :	- 18
VI.4.3. Possibilités du programme SHELX-97 :	- 19
VI.4.4. Description de SHELX97:.....	- 19
SHELX-97 comprend les cinq programmes exécutables suivants:	- 19
VI.4.5. LES FONCTIONS DE SHELXS :	- 21
VI.4.6. Les fonctions de SHELXL:.....	- 22
VI.4.7. Programme d'interface:	- 27
Shelxa:	- 27
VI.4.8. La correction d'absorption:.....	- 28
VI.4.9. Les avantages du programme SHELX-97:	- 29
VII- Affinement de la structure.....	- 30
VII-1- Qualité de la structure :	- 30
VII-2- Quelques conseils ou avertissements pour conduire un affinement :	- 31

Chapitre II

Généralité.....	- 37
II- Des considérations théoriques :	- 37
II-1- Introduction:	- 37
II-2 composés de l'étain (IV) :	- 38
II-3 composé d'étain (II):.....	- 39
III- géométrie :	- 43
IV- La paire libre :	- 44
1- Model de Galy-Andersson	- 46
2- Model de I. D. Brow	- 48

Chapitre III

I- Introduction	- 53
II- Synthèse	- 53
III- Etude radiocristallographique	- 53
III-1- Enregistrement des intensités	- 53
III -2- Résolution et affinement de la structure	- 54
IV- Description de la structure	- 56
V- Environnement des atomes d'étain et de baryum:	- 57
V-1-a- L'environnement de l'atome d'étain	- 57
V-1-b- L'environnement de l'atome de Baryum	- 58
V-2- Description de l'empilement	- 58
VI- La cohésion cristalline	- 63
VII- Etude comparative	- 65
VIII- Conclusion	- 67

Chapitre IV

I- Introduction	- 70
II- Mode opératoire:	- 70
1- Synthèse	- 70
2- Etude cristallographique	- 71
a- enregistrement des intensités	- 71
b- résolution et affinements de la structure	- 72
III- description de la structure	- 74
III-1- Environnement des atomes:	- 75
III-1-a- Environnement de l'atome de ruthénium:	- 75
Figure 2 : Environnement octaédrique de ruthénium	- 75
III-1-b- Environnement de l'atome de calcium:	- 76
Figure 3 : Environnement octaédrique de calcium	- 76
III-2- Description de l'empilement:	- 78
III-2-a-Enchaînement des octaèdre de coordination $[\text{RuCl}_5\text{O}]^{2-}$:	- 78
III-2-b-Enchaînement des polyèdres de coordination $[\text{Ca}_{7,5}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$:	- 81
IV- cohésion cristalline	- 85
V- Conclusion:	- 87
CONCLUSION GENERALE	- 89-

INTRODUCTION GENERALE

La cristallographie est la science des cristaux, elle étudie la formation, la morphologie ainsi que la structure interne et les propriétés physiques de la matière cristallisée.

Pendant longtemps, elle faisait partie de la minéralogie, mais elle se dégagait progressivement, et se rapprocha de la physique et de la chimie en devenant une science indépendante depuis la fin du 19^{ème} siècle. Elle constitue à l'heure actuelle le moyen le plus sophistiqué de l'étude de la matière à l'état solide.

- ❖ Les matériaux à base d'étain présentent une richesse structurale remarquable. L'étain divalent possède une paire d'électrons de valence non liés. Cette paire libre peut se trouver dans deux situations différentes :
 - Si la paire libre se trouve sur une orbite hybride de l'étain et par conséquent se trouve localisée à l'un des sommets du polyèdre de coordination de l'étain, la paire libre est dite «stéréoactive».
 - Si la paire libre se trouve sur l'orbitale 5s non hybridée de l'étain, elle a une symétrie sphérique et l'étain se trouve sous forme d'ions stanneux Sn^{2+} et forme des liaisons ioniques avec les anions environnants. Dans ce cas, la paire libre est dite « non-stéréoactive ». La haute symétrie de l'ion stanneux permet une coordination très hautement symétrique de l'ion Sn^{2+} .
 - Le complexe Ba_2SnCl_6 que nous allons présenter est le premier composé à base d'étain (II) présentant un ion Sn^{2+} avec une paire libre non-stéréoactive. Ce résultat nous a permis de le citer dans plusieurs manifestations scientifiques nationales et internationales et a fait l'objet de deux publications.

- Dans le système $\text{RuCl}_2/\text{MCl}_2$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Ca}$), un nouveau composé à base de ruthénium et de calcium de formule brute $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}, 15\text{H}_2\text{O}$ a été isolé. Ce composé présente l'entité anionique $[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]^{4-}$ qu'on ne retrouve que dans très peu de matériaux à base de Ruthénium. Il s'agit de $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{OH}_2\text{O}$ [6], $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}$ [7] et $\text{Cs}_4\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}$ [8].

Références

[6]: Acta Crystallographica (1,1948-23,1967) (1952), 5, 185-186.

[7]: Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982) (1979), 35, 558-561.

[8]: Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures (1999), 214, 303-304

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

DE LA

RESOLUTION STRUCTURALE

I- Historique:

Les techniques utilisant la diffraction des rayons X sont universellement utilisées pour identifier la nature chimique et la structure des composés cristallisés. En effet, ces techniques ne s'appliquent qu'à des produits (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique tridimensionnel des atomes. Ces derniers s'organisent en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs indices de Miller (h, k, l) dans un système de repère de l'espace. Ces techniques permettent aussi de distinguer les produits cristallisés des produits amorphes (verres...) lesquels ne donnent pas de diffraction de rayons X.

A la suite de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières applications de la diffraction X ont été orientées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la valeur du nombre d'Avogadro.

En 1912 le physicien Laue détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde des rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons X.

II- Introduction :

La radiocristallographie est devenue l'instrument par excellence de l'étude de la matière à l'échelle de la molécule et de l'atome.

L'application des R.X aux résolutions structurales cristallines, pose un problème aux cristallographes qui est la collection des données de diffraction. Avant, les intensités étaient mesurées par des méthodes classiques sur des films photographiques, se basant sur l'intensité de noircissement des taches de diffraction. Cette méthode simple mais laborieuse a permis la résolution d'un grand nombre de structures.

La généralisation de l'informatique et de l'automatisme, a donné naissance à des appareils de hautes performances pour les calculs et les mesures. Le Diffractomètre automatique à 4 cercles et la chaîne de programmes de calcul, sont les outils indispensables à tout cristallographe voulant faire des investigations dans le domaine de la résolution structurale.

III- Principe :

Dans un cristal les plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d_{hkl}) selon la nature du cristal et la famille de plans considérée. Dans ces plans, les atomes sont associés à des nœuds, lesquels forment le réseau cristallin (figure 1).

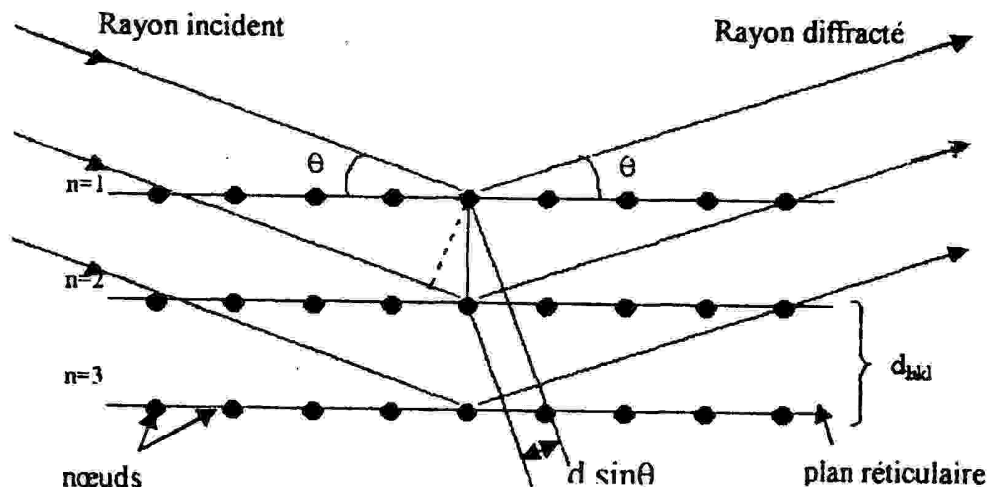


Figure 1 : Principe de la diffraction X

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petite ($0.5-2\text{\AA}$) on peut obtenir des diagrammes de diffraction par les plans réticulaires de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique. Cette diffraction est le résultat de l'interaction (diffusion + interférence) des rayons X incidents avec les atomes des plans réticulaires. L'intensité des rayons X diffractés est d'autant plus importante que le plan soit «dense» c'est-à-dire riche en atomes.

IV- Enregistrement des intensités diffractées :

IV-1- Dispositif :

L'enregistrement des intensités diffractées par le monocristal a été réalisé à l'aide d'un Diffractomètre automatique à quatre cercles Enraf-Nonius CAD4, constitué de :

- Un Diffractomètre à 4 cercles.
 - Une source de rayon X : formée d'un générateur haut tension, un tube de rayons X et un monochromateur.
 - Un système de détection.
 - Un ordinateur qui pilote et contrôle le Diffractomètre pendant toute la durée de la collection des données grâce au logiciel CAD-4 EXPRESS^[1].
- Les quatre cercles correspondent à 4 rotations appelées φ , ω , χ , 2θ . Les trois premiers concernant le mouvement du cristal, et la quatrième concerne le détecteur. Les rotations (φ , ω , et χ) ont pour objet d'amener chaque nœud du réseau réciproque dans le plan du cercle équatorial de la sphère d'Ewald. Le cercle 2θ centré sur le cristal, fait tourner le détecteur dans un plan horizontal pour intercepter le rayon diffracté ainsi il recueille chaque rayon diffracté.

IV-2- Choix du cristal :

Les tailles des monocristaux utilisés pour la détermination des structures cristallines se situent en général dans l'intervalle 100 - 600 microns. Deux effets contradictoires prévalent à la définition de cet intervalle:

- il faut que le cristal présente un volume diffractant suffisant pour espérer avoir des données de bonne qualité.
 - il faut que le cristal soit suffisamment petit pour être homogène dans le faisceau de rayons X.
- Avant de procéder au montage d'un cristal il peut être fort utile de faire une observation de celui-ci en lumière polarisée. Tout "cristal" qui présente une figure d'irisation est à écarter car il n'est sûrement pas monocristallin.
- Si le cristal n'est pas stable à l'air il peut être introduit dans un capillaire.

IV-3- Réglage du cristal et la recherche de la maille :

Après centrage optique du cristal, opération qui permet de faire coïncider l'origine du repère goniométrique avec l'origine du réseau réciproque la recherche des réflexions (au maximum 25) se fait par l'exploration systématique de l'espace réciproque. Cette exploration se fait à l'aide du programme Search à partir des positions initiales θ et χ . La recherche doit se faire dans des zones différentes de l'espace réciproque obtenues en modifiant l'angle χ de

départ afin d'avoir une bonne répartition pour la détermination des paramètres de la maille cristalline et de la matrice d'orientation. Un programme d'indexation automatique permet de déterminer les paramètres de la maille et les indices h, k, l , des réflexions enregistrées.

IV-4- Condition de mesure :

La collection des intensités diffractées s'effectue selon les conditions générales suivantes :

- Appareil : Diffractomètre automatique à 4 cercles de marque (Enraf-Nonius CAD-4).
- Une anticathode.
- La radiation utilisée : $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).
- Monochromateur : lame de graphite.
- Angle de balayage : $a + b \text{ tg}\theta$
- Mode de balayage : $\omega/2\theta$
- Ouverture de balayage (mm) : $c + d \text{ tg}\theta$

$a, b, c,$ et d sont des constantes de l'enregistrement.

Afin de contrôler la stabilité du cristal (fluctuations du rayonnement incident, l'électronique de comptage) plusieurs réflexions dites standard sont mesurées périodiquement au cours de l'enregistrement. Si la courbe de l'intensité en fonction du temps révèle des fluctuations significatives, une correction des intensités est nécessaire pour homogénéiser les mesures.

Ainsi ces réflexions standard (ou bien d'autres réflexions) sont utilisées pour contrôler le centrage et l'évolution du cristal au cours de l'enregistrement.

IV-5- La collecte des intensités :

C'est une procédure relativement complexe qui nécessite, en plus de la connaissance de la matrice d'orientation, la détermination de plusieurs paramètres. Le but de cette opération est d'obtenir la mesure de l'ensemble des réflexions comprises dans un intervalle $\theta_{\min}-\theta_{\max}$.

La valeur de θ_{\max} (résolution), qui dépend de la qualité du cristal, est un des paramètres à déterminer avant de procéder à la collecte. Il en va de même du nombre des réflexes à mesurer (qui dépend de θ_{\max} , du volume de la maille, de la symétrie...). Mais la plupart des cas, c'est un ensemble des plusieurs milliers des réflexions qui doivent être mesurées dans les conditions standards d'une collecte (un milliers de mesures par 24 heures) c'est une opération qui, en

général, va immobiliser le diffractomètre pendant plusieurs jours ; d'où la nécessité impérative de ne démarrer une collecte que si on a réuni toutes les conditions pour que la mesure conduise à une structure de qualité.

V- Traitement des données cristallographiques :

Les intensités diffractées sont enregistrées sur un diffractomètre automatique ENRAF-NONIUS CAD4 en utilisant une radiation $\text{MoK}\alpha$. Les résultats de l'enregistrement (paramètre de la maille, matrice d'orientation et les intensités mesurées pour chaque réflexion (hkl)) sont stockés dans le fichier cad4.dat.

Les intensités diffractées constituent la matière brute de la quelle dérive la structure cristalline.

En effet ces intensités diffractées sont liées aux facteurs des structures observés par la relation:

$$I_{hkl} = |F_{obs hkl}|^2$$

Au niveau expérimental les mesures de ces intensités sont affectées de plusieurs erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction (polarisation et lorentz), et les autres sont liées à la nature du cristal (absorption ...)

La correction de ces intensités est d'une importance capitale dans la détermination des structures cristallines.

Après l'enregistrement des intensités à l'aide d'un diffractomètre automatique, un autre programme utilise le fichier cad4.dat pour calculer l'intensité brute I_{raw} de chaque réflexion à l'aide de la formule suivante :

$$I_{raw}^* = \frac{A \cdot (C - R \cdot B)}{NPI}$$

Où

A: coefficient d'atténuation (ATN), ATN dépend du filtre et est égale à 15.16 pour le Zirconium.

C: nombre de coup par seconde.

R : le rapport du temps de balayage (souvent pris égal à 2).

B: c'est la somme des bruits du fond (à droite B1 et à gauche B2) / $B=B1+B2$.

NPI : désigne le temps de balayage.

V-1- Correction du fond continu :

L'intensité des pics de diffractions subit une correction du fond continu et s'exprime par la relation suivante :

$$I_{net} = [ATN(C - R.B)] / NPI$$

Avec :

ATN : le coefficient d'atténuation.

C : L'intensité brute en nombre de coups total mesurés par le compteur.

B : nombre de comptage total sur le fond continu.

R : rapport du temps de comptage de la réflexion avec le temps de comptage du fond continu (souvent pris égal à 2).

NPI : vitesse de balayage

V-2- Correction de Lorentz-Polarisation :

L'intensité I_{net} est corrigée des facteurs de polarisation de Lorentz selon la relation :

$$I_o = I_{net} / Lp$$

Avec :

Lp désigne le facteur de Lorentz et polarisation

L'expression de Lp est donnée par :

$$Lp = \frac{1}{2} \frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos^2 2\theta_m} + \frac{1}{2} \frac{1 + \cos 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos 2\theta_m} \frac{1}{\sin 2\theta_c}$$

Avec :

θ_m : est l'angle de diffraction de Bragg sur le monochromateur $2\theta_m=12,2^\circ$ pour la radiation $K\alpha$ de Mo

θ_c : angle de Bragg de la réflexion considérée.

Une fois la correction de Lorentz- Polarisation est effectuée les intensités diffractées sont transformées en facteurs de structure observés par la relation :

$$|F_o| = \sqrt{I_o} \cdot K$$

L'écart type sur la valeur de l'intensité est calculé par la relation

$$\sigma(I) = \frac{ATN\sqrt{C^2 + R^2B}}{NPI.P}$$

Alors que l'écart type sur le facteur de structure observé est :

$$\sigma(F) = \sqrt{(F_o)^2 + \sigma(I)} - F_o$$

Le programme BEGIN crée un fichier appelé REFL.FOA qui contient : F_o , L_p , $\sin\theta\lambda$ et σF_o pour chaque réflexion.

A ce stade un examen de ces intensités corrigées à l'aide du programme DATA permet de relever les extinctions systématiques et de déterminer le groupe d'espace. Afin de ne conserver que les paires de Friedel alors ils sont moyennés en utilisant le programme PAINT.

V-3- Correction d'absorption :

C'est une étape importante dans la détermination d'une structure cristalline qui se répercute sur la qualité des résultats obtenus.

L'absorption des rayons X par la matière a la formule classique traduisant l'absorption d'une onde électromagnétique^[2]. Si I_o est l'intensité incidente et I l'intensité transmise après traversée d'une épaisseur L :

$$I/I_0 = \exp - \mu L$$

Avec μ coefficient d'absorption linéaire.

En utilisant l'expression d'absorption précédente, le rapport des intensités diffractées avec et sans absorption est donné par^[3] :

$$T = \int \exp - \mu(I_1 + I_2) dv$$

I_1 et I_2 sont respectivement la longueur du trajet du rayon X avant et après la diffraction pour un petit volume dv

V : étant le volume du cristal

T : est appelé facteur de transmission, il évalue la fraction d'intensité transmise par le cristal. C'est un nombre inférieur à l'unité. La correction d'absorption consiste à diviser par T l'intensité mesurée.

Tout le problème réside dans la connaissance de T (ce dernier devra être calculé autant de fois qu'il y a de plans diffractants enregistrés). De nombreuses méthodes ingénieuses ont été élaborées pour résoudre ce problème. Deux méthodes de correction d'absorption sont proposées par le MOLEN : la méthode numérique et la méthode semi-empirique, leur utilisation dépend de la forme du cristal.

* La méthode d'intégration numérique se subdivise en deux programmes :

1- Programme ABSCOR (absorption correction)^[4]

Cette méthode d'intégration de Busing et Levy^[5] est utilisée pour les cristaux à faces indéxables.

2- Programme SAC (sphérique absorption correction) :

Ce programme est appliqué sur les cristaux de forme sphérique. Dans la pratique le facteur T est déterminé pour un certain nombre de valeurs de θ (entre 0° et 90° avec un pas de 5°) pour les valeurs de $\mu R < 10$ avec μ le coefficient linéaire d'absorption (cm^{-1}) et R le rayon du cristal (cm).

Le programme "SAC" utilise les valeurs de T (pour un μR donné) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.II, Tableau 5.3.6B^[6]

* La méthode semi-empirique est utilisée pour les cristaux de forme quelconque. Elle repose sur les deux programmes :

1 - Programme Psi-Scan :

Plusieurs méthodes pratiques utilisant le changement d'intensité d'une réflexion avec un balayage φ pour déterminer le facteur de transmission T [7][8][9][10] cette méthode a été utilisée pour la première fois par Fumas^[11].

Le balayage en φ fait par la rotation du cristal autour de la normale au plan réciproque diffractant, cela le maintient en position de Bragg mais le faisceau voit différemment la géométrie du cristal [12] (possibilité de mesurer une même réflexion dans des rotations différentes).

La méthode de correction semi-empirique de North, Phillips et Scott Mathews^[13] (Psi-Scan) requiert la mesure des angles azimutaux φ pour une simple réflexion en effectuant une rotation du cristal autour de l'axe du goniomètre φ . Une courbe de transmission en fonction de φ est obtenue et fournit une correction des données.

2- Programme DIFABS :

La méthode de correction DIFABS^[14] utilise les facteurs de transmission développés en série de Fourier pour modéliser la différence entre les facteurs de structure observés et les facteurs de structure calculés. Les coefficients de Fourier sont obtenus en minimisant la somme des carrés des résidus R_j ($\sum R_j^2$).

Cette méthode de correction n'exige pas la connaissance des dimensions du cristal ou du coefficient d'absorption, elle nécessite que la structure soit résolue et que la plupart des atomes trouvés soient affinés en mode isotrope. C'est une méthode artificielle de correction des F_{hkl}

VI- Détermination de la structure :

La détermination de la structure d'un cristal c'est la recherche de la densité électronique en tout point de la maille. Or la densité électronique ρ en tout point de coordonnées x, y, z peut se calculer à partir de synthèses de Fourier. En effet, la densité électronique du cristal est une fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier et les coefficients du développement sont les facteurs de structure (à un facteur constant près):

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \Phi(hkl)]$$

L'angle Φ est la phase du facteur de structure F.

VI-1- Les différents logiciels utilisés pour l'étude des structures^[15]:

Pendant les 15 dernières années, les techniques de résolution des structures sur des monocristaux ont considérablement évolué. Les avancées récentes (technologiques et informatiques) permettant maintenant de localiser des molécules plus complexes (protéines) et accélérer le temps d'exécution.

Plusieurs méthodes et logiciels (Figure2) ont prouvé leur efficacité pour réussir dans les différentes étapes du processus de résolution structurale pour les données de la diffraction X par les monocristaux.

Deux principes de résolution sont à la base de la plus part des logiciels: les méthodes directes et la méthode de Patterson. Pour cela les auteurs ont adopté simplement la tendance générale dans la détermination de structure des monocristaux, en utilisant la Patterson et les méthodes directes, incluant leurs améliorations les plus récentes. Par exemple, le nouveau SHELXS-97 ^[16] inclut de nouveaux développements dans les deux méthodes. La série de programmes SHELX (versions SHELX-76, -86, -93, -97 ou -TL) sont utilisés dans des 50% de déterminations de structure de petites molécules (pour les monocristaux aussi bien que pour les poudres). Les statistiques des principaux logiciels utilisés pour la Patterson et les méthodes directes sont montrés dans la figure2.

Dans les années 1948-87, la méthode de Patterson a dominé les méthodes directes avec un rapport de 16/6. Depuis 1988, la tendance est renversée avec un rapport de 79/139.

L'affinement des structures est habituellement effectué par les synthèses de Fourier appliquées aux " $|F_{\text{obs}}|$ ". Peu de programmes sont capables de donner une synthèse de Fourier comme un résultat (figure3).

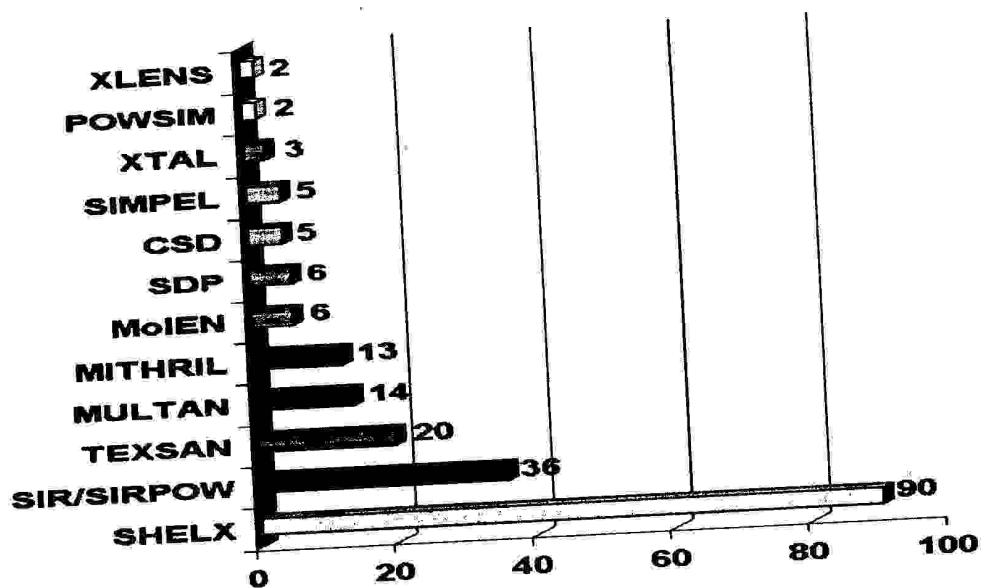


Fig 2 : Logiciels pour la Patterson et méthodes directes

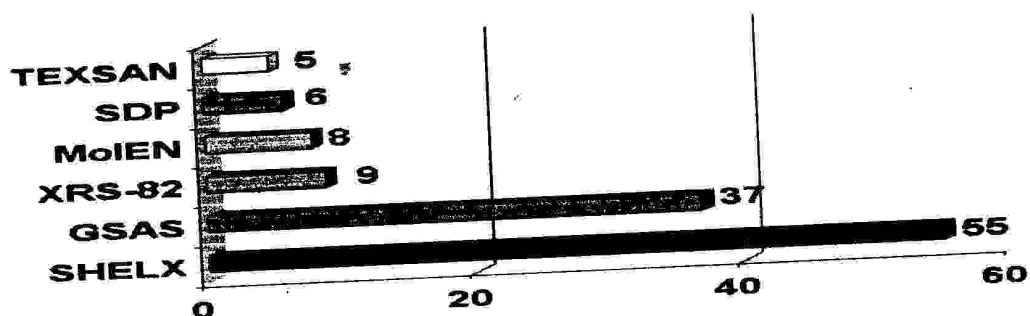


Fig 3 : Logiciels pour la synthèse de Fourier

VI-2- La méthode de l'atome lourd⁽¹⁷⁾ :

La méthode de l'atome lourd est efficace dans le cas où le motif cristallin renfermerait un atome qui est nettement plus lourd que les autres. Cette méthode est basée sur le calcul de la fonction de Patterson qui est par définition la transformée de Fourier du carré du facteur de structure, comme le montre la relation :

$$P(uvw) = (1/v) \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp 2\pi i(hu + kv + lw)$$

$P(uvw)$ et puisque $|F_{hkl}|^2$ est le même pour h,k,l et $\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}$ on a donc :

$$P(uvw) = (1/v) \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi i(hu + kv + lw)$$

v : étant le volume de la maille.

Contrairement à la densité électronique $\rho(xyz)$ (La transformée de Fourier du facteur de structure) dont les maxima conduisent aux positions atomiques, les pics de Patterson conduisent aux distances inter atomiques, c'est à dire un pic de Patterson de coordonnée (uvw) indique qu'ils existent deux atomes de coordonnées $(x_1y_1z_1)$ et $(x_2y_2z_2)$ avec :

$$U = X_1 - X_2$$

$$v = y_1 - y_2$$

$$W = Z_1 - Z_2$$

VI-3- Les méthodes directes^{[18][19]} :

Les méthodes directes sont basées sur les calculs de statistique et de probabilité, pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et déduire les positions atomiques. Les programmes utilisés pour ces calculs sont :

Normal : ce programme permet de :

- calculer les facteurs de structure normalisés $E(hkl)$ suivant la relation :

$$E(hkl) = \frac{F_{hkl}}{\sum_{j=1}^n f_j}$$

N: nombre d'atomes par maille.

f_j : facteur de diffusion atomique de l'atome j.

-effectuer également des tests de centrosymétrie et calculer le facteur d'échelle.

Multan : calcul des phases.

Exfft : ce programme permet l'obtention d'une carte des densités électroniques donnant accès à une hypothèse de structure.

Dms : permet l'analyse de la carte des densités électroniques (il détermine les coordonnées des maximums des pics, calcule les distances et les angles entre les pics).

Les deux méthodes de résolution (méthode de Patterson et les méthodes directes) permettent de localiser les atomes lourds ou relativement lourds. Les synthèses de Fourier différence (Le programme DFOUR) sont décrites par la relation suivante :

$$\rho_0 - \rho_c = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_0| - |F_c|) \exp - 2\pi i(hx + ky + lz)$$

ρ_c : est la densité électronique calculée à partir des positions déterminées lors de la résolution, c'est à dire à partir des facteurs de structure calculés F_c .

ρ_0 : est la densité électronique calculée à partir des facteurs de structure observés F_0 .

Les facteurs de diffusion atomiques utilisés par les différents programmes sont ceux données dans «International Tables for X-Ray Crystallography», Vol.IV, Tableau 2.2B^[20].

V-4- logiciel SHELX 97 :

V.4.1.Introduction:

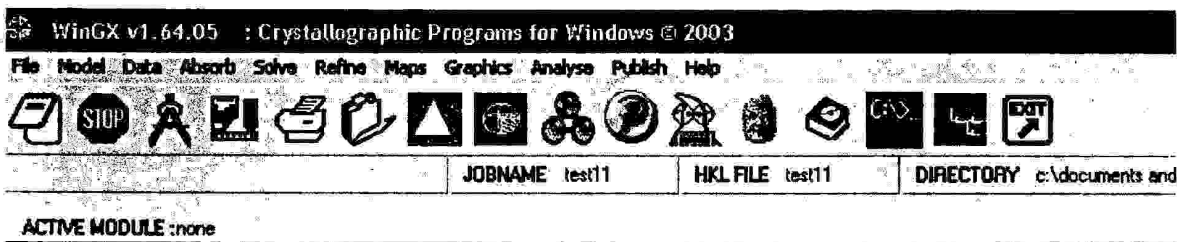
La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l'investigation des architectures moléculaires (structure cristallines). Cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire. Elle est utilisée pour l'étude de la structure d'un solide minérale.

Généralement, la résolution d'une structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X se fait soit : par la méthode de Patterson ou par la méthode directe (résolution des problèmes de phase des réflexions). Ceci conduit à un model partiel ou complet qui sera affiné et complété en utilisant la méthode de moindres carrés. Au cours des affinement on doit minimiser le facteur de reliabilité R définies par :

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{obs} - F_{hkl}^{cal}|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{obs}|}$$

La détermination structurale a été effectuée à l'aide d'un package de logiciels développé par Louis J. Farrugia ; département de chimie, université de Glasgow. Glasgow G128QQ, UK. En faite, WinGX (boite noire) est une interface Windows qui regroupe l'ensemble des logiciels nécessaires aux traitements de la plupart des problèmes cristallographiques entre autres le SHELX.

La figure suivante montre la fenêtre de WinGX avec les différentes entrées possibles :



File : éditeur de texte et de fichier.

Model : logiciels d'analyse de la qualité des données (plot de Wilson).

Data : logiciels de traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace...).

Absorb : logiciels de correction d'absorption

Solve : logiciels de résolution des structures (SHELXS-...).

Refine : logiciels d'affinement (SHELXL-97...).

Maps : calcul de la synthèse de Fourier

Graphics : logiciels de dessin

Analyse : calcul géométriques des distances ; angles ; polyèdres,...

Publish : crée le fichier xxxx.cif nécessaire pour la publication dans Acta Cryst

Help : aide des logiciels

SHELX est un logiciel pour la résolution, l'analyse et l'affinement des structures. Il utilise les données expérimentales de la diffraction des rayons X ou des neutrons, par les monocristaux, les cristaux maclés et les poudres cristallines.

Les algorithmes et leurs améliorations sont bien sûr rigoureusement corrects et conformes avec les méthodes modernes de pratique cristallographique. SHELX est largement utilisé et peut aussi servir comme une interface à d'autres programmes.

VI.4.2. Evolution de SHELX ^{[21] [22] [23]} :

La première version de SHELX a été écrite à la fin des années 60, mais il a été distribué seulement en 1976. Une mise à jour a été effectuée après le développement des méthodes directes de détermination de structure. La réécriture de la partie d'affinement par moindres carrés a été réalisée en 93. SHELX-86 et SHELXL-97^[24] sont maintenant utilisés dans la détermination de plus de 50% de toutes les structures cristallines de petites molécules. Bien que SHELX ait été initialement proposé seulement pour les structures à petites molécules, des versions SHELX-93 et 97 sont maintenant utilisées pour l'affinement des macromolécules (protéines).

VI.4.3. Possibilités du programme SHELX-97 :

SHELX-97 est un des logiciels récents; il comporte un ensemble de programme qui permettant:

- a. Le contrôle du groupe d'espace.
- b. L'interprétation de la fonction de Patterson.
- c. L'utilisation des méthodes directes pour déterminer les phases.
- d. Le calcul de F_{hkl} , synthèse de fourrier différence.
- e. L'affinement des structures.
- f. L'analyse géométrique des structures (distances, angles, angles de torsion); la méthode des moindres carrés (matrice compléter, bloc diagonal) avec la possibilité d'attribuer l'action d'anisotropie des vibrations thermiques des atomes, des extinctions secondaires.
- g. L'affichage des différents résultats.
- h.

VI.4.4. Description de SHELLX97:

SHELX-97 comprend les cinq programmes exécutables suivants:

SHELXS: Pour la résolution structurale par la fonction de Patterson et par les méthodes directes

SHELXL: Pour l'affinement des structures (SHELXH pour l'affinement des trop Larges structures).

CIFTAB: Pour l'affichages des résultats dans le format CIF.

SHELXA: Pour la correction d'absorption.

SHELXPRO: Programme d'interface pour les protéines.

Parmi ces cinq programmes, seulement SHELXS et SHELXL ont une grande importance.

Les deux programmes SHELXS et SHELXL pour leur exécution seulement deux fichiers d'entrée standards (sous forme ASCII) de sorte que des fichiers d'entrée puissent être facilement transférés entre différents ordinateurs PC: Un fichier des réflexions name.hkl est un fichier qui contiennent les informations et les instructions nécessaires pour l'exécution des programmes. Après exécution, il y a création de deux fichiers: name.res qui contient les résultats peut être édité ou renommé à name.ins pour le prochain affinement de structure en

utilisant SHELXL; name.lst où sont stockés les détails des différents cycles de l'affinement de la structure.

VI.4.4.1 Le fichier name.hkl :

Le fichier name.hkl se compose d'une ligne par réflexion écrit dans le format (I4, 2F8.I4) pour h, k, l, F_o^2 , $\sigma(F_o^2)$, et (facultativement) le batch number (numéro séquentiel). Ce fichier doit être terminé par une ligne a: h= k= l= 0, $F_o^2= 0$, $\sigma(F_o^2)=0$. Le batch number sert à distinguer les groupes de réflexions mesurées indépendamment pour lesquelles des facteurs d'échelle sont différents. Ce fichier name.hkl est lu quand l'instruction HKLF est présente à la fin du fichier name.ins. En général le fichier name.hkl doit contenir toutes les réflexions mesurées sans rejet des absences systématiques ou des réflexions équivalentes.

VI.4.4.2. Le fichier name.ins

C'est un fichier d'instructions dans lequel sont respectées les conditions suivantes:

- Toutes les instructions dans débutent avec un mot de quatre caractères (ou moins).
- Les chiffres et toute autre information suivant un format libre.
- L'instruction désirée peut être écrite en majuscule ou en minuscule.
- Des interlignes peuvent être ajoutés pour améliorer la lisibilité.
- Tous les caractères après '!' Ou '=' dans une ligne d'instruction sont ignorés.

Les instructions TITL, CELL, ZERR, LATT, SYMM, SFAC et UNIT doivent être données dans cet ordre; et toutes les instructions complémentaires doivent être insérées entre UNIT et la dernière instruction, qui est toujours HKLF.

VI.4.4.3.Xcad4:

Dans le cas où les données expérimentales seraient enregistrées initialement dans un format autre que celui adopté par SHELX, il faut procéder à un changement des données. Pour le cas du format des données enregistrées à l'aide d'un diffractomètre ENRAF-NONIUS CAD4, un petit programme appelé xcad4 créé par le professeur K. Harms^[25] permet de convertir les données vers le format spécifique de SHELX.

Ce programme donne directement les F_{obs}^2 et $\sigma(F_{obs}^2)$ corrigées du facteur de lorentz-polarisation suivant les relations:

$$F_{obs}^2 = \frac{I_{raw}}{LP}$$

$$\sigma(F_{obs}^2) = \frac{A \cdot \sqrt{C^2 + R^2} \cdot B}{NPI \cdot LP}$$

D'autres informations tels que les paramètres du cristal (a, b, c, α , β , γ , et leur écart type) sont aussi donnés et stockés dans le fichier name.p4p, nécessaire pour SHEL

Par contre les paramètres d'enregistrement (h_{min} , h_{max} , θ_{min} , θ_{max} , la matrice d'orientation) sont stockés dans un 2^{ème} fichier xcad4.lst.

VI.4.5.LES FONCTIONS DE SHELXS :

VI.4.5.1.Introduction:

SHELXS est principalement conçu pour la résolution des structures cristallines de petites molécules (1-200 atomes seulement), mais il peut être également utilisé pour les macromolécules. Il est général et efficace pour tous les groupes d'espace.

VI.4.5.2.Utilisation de SHELXS

Avant d'exécuter SHELXS il faut préalablement préparer le fichier name.ins. La méthode d'exécuter SHELXS et les conventions pour les noms des fichiers naturellement changera pour chaque système d'exploitation (UNIX, MS DOS, VMS...). Pour le système MS DOS, SHELXS peut être exécuté au moyen de la commande: shelxsname ; Où name définit le nom de fichier (sans extension) qui correspond à une structure cristalline particulière, par exemple, shelxs.bcx. Par conséquent les fichiers name.ins et name.hkl deviendront respectivement bcx.ins et bcx.hkl.

VI.4.5.3. Chronologie des instructions dans le fichier name.ins:

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

Tableau I: Les instructions dans les deux types de fichiers name.ins

Méthodes Directes	La méthode de Patterson
TITL	TITL
CELL	CELL
ZERR	ZERR
LATT	LATT
SYMM	SYMM
SFAC	SFAC
UNIT	UNIT
TREF	PATT
HKLF	HKLF

Remarque: Le fichier name.hkl est le même dans les deux cas

VI.4.6. Les fonctions de SHELXL:

VI.4.6.1. Introduction:

SHELXL est un programme pour l'affinement des structures cristallines, il est principalement destiné pour des données de diffraction X des structures cristallines de petites molécules, bien qu'il puisse être également utilisé pour l'affinement des macromolécules. Il est très général, et est valable pour tous les groupes d'espace et type de composés (inorganique, organométallique, organique, ...). Le programme peut aussi traiter les problèmes de maillage, de désordre, et de structure absolue.

VI.4.6.2. Utilisation du programme SHELXL:

VI.4.6.2.1. Exécution du programme

De même que pour SHELXS, SHELXL nécessite pour son exécution les deux fichiers name.ins et name.hkl. SHELXL est normalement exécutable sur n'importe quel système informatique au moyen de la commande: Shelxl name.

Lors de son exécution, SHELXL calcul automatiquement l'intensité moyenne des réflexions équivalentes et élimine les absences systématiques.

Les résultats de l'affinement sont reportés dans deux fichiers name.lst et name.res créés automatiquement par SHELXL. Dans le fichier name.lst on retrouve les résultats du différent cycle d'affinement (Fourier différence, les distances interatomiques, les angles de liaisons et les facteurs de reliabilités). Ce fichier peut être édité, examiné et imprimé facilement. Alors que dans le fichier name.res on retrouve seulement les instructions du fichier name.ins ainsi que le résultat d'affinement des coordonnées atomiques avec le facteur d'échelle et le chemin de pondération. Ce fichier peut être édité, renommées et mis à jour pour servir à un des affinements ultérieurs.

VI.4.6.2.2. Fichier name.ins pour SHELXL:

Le fichier name.ins de SHELXL est semblable à celui de SHELXS mais comporte d'autres instructions telles que:

L.S. Pour définir le nombre des cycles d'affinement.

BOND Pour le calcul des distances interatomiques et les angles des 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 données de faible intensité.

ACTA Pour créer les fichiers name.fcf et name.cif dans lesquels sont regroupés tous les résultats de la résolution structurale dans un format destiné à publier le travail.

Les instructions citées sont essentielles et nécessaires pour l'exécution du premier affinement.

VI.4.6.3. Affinement par SHELXL en fonction de F^2 :

Traditionnellement la plupart des structures cristallines ont été affinées en fonction de F . Pour un monocristal de bonne qualité les paramètres géométriques obtenus par l'affinement bas2 sur toutes les valeurs F_o^2 sont identiques à ceux obtenus par l'affinement en fonction de F où les valeurs de F_o telle que $F_o < 3 \sigma(F_o)$ sont négligées [26].

Les valeurs des facteurs de reliabilité obtenus par un affinement bas2 sur tous les F_o^2 sont supérieurs à celles obtenus par un affinement en fonction des valeurs $F > 4\sigma(F)$. Il est difficile d'affiner en fonction de toutes les valeurs de F en raison de la difficulté d'estimer $\sigma(F)$ à partir de $\sigma(F^2)$ quand les F^2 sont nuls ou (en raison des erreurs expérimentales) négatifs.

Lors de la collecte des données expérimentales, sont mesurées les intensités de réflexions et leur écart type, qui après les diverses corrections donnent F_o^2 et $\sigma(F_o^2)$. L'instruction HKLF3 permet à SHELXL, dans le cas d'un fichier des données expérimentales basé sur F_o , de transformer cet $F_o (F_o^2)$ en $F^2(\sigma(F^2))$ et d'effectuer l'affinement.

Remarque: L'utilisation d'un seuil pour ignorer des réflexions de faible intensité peut présenter des influences qui affectent principalement les paramètres d'agitation thermique. Dans l'affinement final toute donnée expérimentale doit être utilisée sans omettre les réflexions au-dessous d'un seuil donné, excepté les réflexions qui souffrent des erreurs systématiques.

VI.4.6.4. Traitement initial des intensités des réflexions:

SHELXL rejette automatiquement les réflexions systématiquement absentes. Les réflexions restantes et moyennées sont contrôlées par l'instruction MERG. Habituellement l'instruction MERG 2 utilisée par défaut convient à des structures de petites molécules; les intensités des réflexions équivalentes sont moyennées et les indices convertis en équivalents par symétrie.

Deux critères définis par

$$R_{\text{sigma}} = \frac{\sum [\sigma(F_{\text{obs}}^2)]}{\sum [F_o^2]}$$

Et

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - F_o^2(\text{moyen})|}{\sum [F_o^2]}$$

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

VI.4.6.5. Les facteurs de reliabilités et le poids de pondération:

La détermination des structures cristallines consiste en général à comparer les intensités des 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 reliabilités sont définis par:

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

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

Plus la concordance entre les F_{obs} et les F_{calc} est meilleure plus les valeurs de $R1$ et de $wR2$ tendent vers zéro.

Le facteur de pondération $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ où $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0)]/3$ avec a et b des constantes, est utilisé pour mieux juger la convergence entre le modèle expérimental et le modèle théorique proposé [27].

Un autre facteur défini par: $\text{GooF} = S = \{[w(F^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$ ($\text{GooF} = \text{Goodness of Fit}$) où n et p sont respectivement le nombre des réflexions et le nombre total des paramètres affinés, permet d'apprécier la qualité de l'affinement effectué. Plus la valeur est petite plus l'affinement est bon.

VI.4.6.6.Synthèse de FOURIER:

La synthèse de densité électronique ou encore synthèse de Fourier différence est présentée sous forme d'une liste de pics qui peut être éditée et utilisée dans les prochains affinements dans le but de déterminer des nouvelles positions atomiques. Il est recommandé qu'une synthèse de densité électronique différence soit exécutée à la fin de chaque affinement car en étudiant l'intensité des pics on peut déduire éventuellement des nouvelles positions atomiques. Si les intensité des pics de la synthèse de Fourier différence sont trop faibles cela veut dire tous les atomes de l'unité asymétriques ont été déjà positionnés.

VI.4.6.7.Variables libres et désordre:

L'un des avantages de SHELXL est d'utiliser le concept des variables libres (fv). Une variable libre est un paramètre affiné qui peut être employé pour utiliser une variété de contraintes additionnelles, par exemple aux taux d'occupation, aux facteurs d'agitation thermique ou au désordre.

Les valeurs de départ pour toutes les variables libre sont introduites à l'aide de l'instruction FVAR. L'ordre des variables commence à partir de 2 puisque le premier rang est réservé automatiquement au facteur d'échelle global.

VI.4.6.8.Tableaux:

Lors des affinements intermédiaires plusieurs paramètres peuvent être édités sous de tableaux à l'aide des instructions suivantes:

BOND Pour afficher la longueur des liaisons et les angles de liaisons.

CONF Pour afficher les angles de torsion.

BIND Pour ajouter des liaisons spécifiques.

FREE Pour éliminer des liaisons spécifiques.

EQIV Pour déclarer n'importe quel atome équivalent par symétrie.

VI.4.7. Programme d'interface:

Le logiciel SHELX-97 inclut plusieurs programmes auxiliaires tel que: SHELXA^[28], SHELXPRO et CIFTAB^[21].

Shelxpro :

Ce programme est une interface entre SHELXL, et SHELXS ainsi que plusieurs autres programmes utilisés dans le domaine de la cristallographie. Il est surtout destiné à l'analyse des structures macromoléculaires (protéines).

Shelxa:

Le programme de correction d'absorption SHELXA basé sur les valeurs des coefficients de la série de Fourier est comme le programme DIFABS^[29] un moyen rapide de vérification de la convergence de la résolution structurale.

L'exécution de SHELXA, nécessite un premier fichier name.fcf que l'on peut créer par SHELXL à l'aide l'instruction LIST 4 et un deuxième name.raw obtenu en renommant le fichier name.hkl.

Les restrictions suivantes s'appliquent à l'utilisation de SHELXA:

- a) La structure ne doit pas présenter de macles.
- b) Si une permutation d'axes est effectuée dans le fichier name.ins elle doit être appliquée dans le fichier name.hkl

Ciftab:

CIFTAB est un programme qui permet d'enregistrer les résultats de la résolution structurale dans le format CIF (Crystal Information File) destiné à faciliter la transmission des données cristallographiques à travers les réseaux informatiques. Ce programme permet d'obtenir les résultats sous forme des tableaux destinés à être publiés dans les journaux spécialisés. Le format CIF fournit également une possibilité de transfert des données à partir d'un programme à un autre.

L'instruction ACTA dans SHELXL crée les fichiers name.fcf et name.cif qui contiennent respectivement les données concernant les réflexions et tous les données concernent les résultats.

Ces deux fichiers contiennent théoriquement toutes les informations (à quelques détails près) concernant la structure étudiée. Les informations telles que: couleur du cristal, origine du cristal, température de fusion... Peuvent être ajoutés à la main au fichier name.cif. Les fichiers du type name.cif constituent la source des bases de données CSD (Organic Crystal Structure Database) et ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

VI.4.8. La correction d'absorption:

L'utilisation du programme WinGX^[30] permet d'effectuer plusieurs types de corrections d'absorption et de comparer les résultats entre eux.

Les principaux facteurs affectés par la correction d'absorption sont les paramètres thermiques anisotropiques^[31].

Il y a trois méthodologies de base pour appliquer une correction d'absorption aux intensités des réflexions enregistrées.

1. Correction numérique exacte: analytique^[32], Gaussienne^[33], sphérique et cylindrique.
2. Correction Semi-empiriques: Psi-Scans^[34], CAMEL-JOCKEY [35] et Multiscan^[36].
3. Correction affinée: DIFABS, XABS2^[37] et SHELXA.

Les Méthodes Numériques:

Il est consenti généralement que les meilleures corrections d'absorption sont fournies par les méthodes analytiques ou Gaussienne. Ces deux méthodes exigent l'indexation des faces cristallines.

Les corrections sphériques et cylindriques sont aussi des méthodes numériques, elles s'appliquent aux cristaux dont la morphologie externe est sphériques ou cylindrique, elles sont peu utilisées vu que les cristaux peuvent être

broyés sous forme sphérique, mais beaucoup de composés ne supportent pas ce traitement mécanique.

Les Méthodes Semi-Empiriques:

Les méthodes semi-empiriques Multiscan de Blessing, CAMEL-JOCKEY et Psi-Scan de North et al sont basées sur des mesures d'intensités expérimentales supplémentaires qui doivent être effectuées pendant l'enregistrement.

La méthode Multiscan est implantée dans les programmes utilisant la correction d'absorption: PLATON^[38], SORTAV^[39] et SADABS^[40]. La méthode la plus utilisée est Psi-Scan de North et al vu la facilité d'acquisition des mesures expérimentales exigées.

Les Corrections affinées:

Les méthodes de correction d'absorption affinées DIFABS, XABS2 et SHELXA sont seulement utilisées dans les derniers cycles de l'affinement de la structure, car elles utilisent des données calculées sur la base du model de structure proposé.

VI.4.9. Les avantages du programme SHELX-97:

L'usage d'un logiciel particulier dépend de plusieurs facteurs: Coût et fonds disponibles, facilité d'usage, données expérimentaux nécessaires, système informatique d'exploitation (VMS, UNIX, MAC, MS DOS...) et existent de programmes d'interface entre ce logiciel et d'autres programmes.

Les principaux avantages de SHELX-97 sont:

- Performantes des méthodes (directes, Patterson) utilisées.
- Possibilité de combiner méthodes directes et méthode de Patterson.
- Possibilité d'utilisation du programme PATSEE ^[41] pour l'orientation de la Molécule asymétrique dans la maille.
- Méthode d'affinement récemment améliorée.
- Facilité d'exécution des instructions.
- Création des fichiers name.cif destinés à la publication et l'échange à travers les réseaux informatiques.

➤ Utilisé pour les structures de petites et des grandes molécules.

A cause de tous ces avantages, SHELX prend la première place parmi les logiciels utilisés pour la résolution et l'affinement des structures cristallines.

VII- Affinement de la structure :

Les structures obtenues sont affinées pour minimiser l'écart type entre les intensités mesurées et calculées.

Les étapes successives de l'affinement d'une structure cristalline dépendent du ou des programmes utilisés pour cet affinement et pour la génération des synthèses de Fourier.

Les méthodes d'affinement se répartissent en deux groupes :

- les méthodes basées sur l'utilisation des séries de Fourier
- les méthodes de moindres carrés.

Deux principes importants doivent être respectés pour toutes les méthodes d'affinement :

- d'abord le modèle doit être chimiquement raisonnable.
- la conduite à adopter dépend des données et de leur qualité en particulier.

VII-1- Qualité de la structure :

L'évolution de l'affinement peut être vérifiée par les facteurs de reliabilité R (facteur non pondéré) et R_w (facteur pondéré) défini par :

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad \text{et} \quad R_w = \sqrt{\frac{\omega(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum \omega |F_o|^2}}$$

Avec :

F_o : est le facteur de structure observé.

F_c : est le facteur de structure calculé.

ω : pondération de la réflexion i .

La valeur de R dans le cas idéal à la fin de l'affinement doit être nulle, mais pratique elle peut atteindre quelques centièmes en raison des multiples erreurs qui affectent les mesures.

L'écart entre le modèle calculé et le modèle réelle est décrit par le facteur G.O.F (Goodness of fit) défini par :

$$GOF = \frac{\sum \omega \left[|F_o| - K |F_c| \right]}{m - n}$$

Une structure correctement affinée se traduit par :

- une certaine homogénéité des paramètres de déplacements thermiques.
- l'absence de message du type "non-positive definite" lors de raffinement des paramètres de déplacements thermiques anisotropes.
- l'absence de résidus de densité électronique significatifs dans la synthèse de Fourier-différence finale.
- l'absence de réflexions de forte intensité dans la liste des intensités les plus mal calculées.
- un facteur s (goodness of fit) voisin de l'unité, lié à un choix correct du schéma de pondération.

VII-2- Quelques conseils ou avertissements pour conduire un affinement :

- Dans le cas d'un affinement par moindres carrés, en début d'affinement, ne jamais affiner l'échelle et les facteurs de déplacements thermiques simultanément.
- Pour les groupes polaires (non centrosymétriques) il faut fixer l'origine en bloquant la ou les coordonnées appropriées d'un atome lourd.
- Pour les atomes situés en positions spéciales (symétries quadratique, hexagonale et cubique) il faut introduire des contraintes sur les coordonnées (se fait automatiquement dans certains programmes).
- Pour raffinement des facteurs de déplacements thermiques anisotropes introduire les contraintes propres à chaque site (se fait également automatiquement dans certains programmes). Ces contraintes sont explicitées dans Acta Cryst. 20 (1966) 147-150 ou dans "International Tables for Crystallography, Vol. C, Mathematical, Physical and Chemical Tables, A.J.C. Wilson & E. Prince, ICluver Academic Publishers, London 1999.

- Affiner les structures avec un schéma de pondération raisonnable. Pour les programmes qui affinent sur les F, utiliser un schéma unitaire au départ puis opter pour des schémas statistiques en fin d'affinement.

Pour les programmes qui affinent sur les F, des schémas de pondération statistiques doivent être utilisés pour tous les cycles.

- Inclure une correction d'extinction secondaire dans le modèle si nécessaire. L'extinction secondaire provient d'un problème de diffraction multiple qui tend à réduire les intensités mesurées et tout particulièrement les plus fortes situées aux petits angles. Cet effet est plus prononcé pour les données issues de cristaux de grande taille. Très souvent une correction d'absorption, même empirique, suffit à corriger partiellement les effets de l'extinction secondaire.

- Il est impossible de déterminer par les méthodes de diffraction classiques la configuration absolue d'une structure chirale. Le problème peut être résolu en prenant en compte la diffusion anormale.

Si le groupe est non centrosymétrique il faut vérifier la configuration absolue (affinement du paramètre Flack x dans SHELXL; $x = 0$ si la configuration absolue est correcte, $x = 1$ si la configuration doit être inversée) et la possibilité de macles (options TWIN et BASF dans SHELXL).

BIBLIOGRAPHIE

- [1]- CAD4 express. ENRAF-NONIUS delf instruments X-Ray diffraction Delf ;
Netherlands (1992)
- [2]- J.P. Ebehart Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides,
Doin Éditeurs Paris (1976)
- [3]- M.M Woalfson, An Introduction to X-Ray Crystallography, Cambridge University
Press, London (1970)
- [4]- P.Coppens, L.Leiserowitz et D.Rabinovich Acta cryst .18, P.1035 (1965)
- [5]- W.R.Busing et H.A Levy Acta cryst.10, P.180 (1957)
- [6]- J.S.Kasper, K.Lonsdale International tables for X-Ray Cristallographie; Vol II 3^{ème}
edition, the Kynoch press Birmingham, England (1972)
- [7]- G.Kopfmann, R.Huber, Acta cryst.A 24 P 348
- [8]- C.Katayama, N.Sakabe, K. Sakabe Acta cryst A 28, P 293 (1972)
- [9]- H.D.Flack, Acta cryst.A30, P.569 (1974)
- [10]- B.Lee, J.K.Luble, Acta cryst.A33, P.629 (1977)
- [11]- T.C.Furnaés, single crystal orientation instruction manual, yilwaukre;general
electric company (1957)
- [12]- Y Jeannin Résolution d'une structure cristalline par rayons X, technique d'ingerieur,
P(1075)
- [13]- A.C.T. North, D.C phillips, F.S.Mathews, Act cryst A 24, p351 (1968)
- [14]- N. Walker, D.Stuart, Acta cryst. A39, PI 58 (1983)
- [15]- A. Le Bail, Trends In Structure Determination By Powder Diffractometry. (1998).
- [16]- SHELXS-97- Program for Crystal Structure Solution (Release 97-2). G. M
Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-
3400 Göttingen, Germany,(1998).
- [17]- H. Lipson. W. Cochran, the determination of crystal structures. Vol III, G.Bell and
sons LTD. London (1968)
- [18]- C. Giacovazzo, Direct methods in crystallography, Academie press, London (1980)
- [19]- Main, woofson, germain, Acta cryst(197 1)
- [20] - D.T.Cromer, J.T. Waber, International tables for X-Ray cristallography, Vol IV,
the kynoch press, Birmingham England (1974)

- [21]- Manuel de SHELX-97
- [22]- Readme de SHELX-97
- [23]- G. M. Sheldrick. Macromolecular Application of SHELX, Göttingen University, Germany, (1998).
- [24]- SHELXL-97-Program for Crystal Structure Refinement (Release 97-2) G.M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, (1998).
- [25]- Xcad4, Program for computing data reduction of CAD4 diffractometerdata, K Harms, University of Marburg, Germany, (1996).
- [26]- Manuel de SHELX-93.
- [27]- P. G. Jones, Assessing Accuracy in X-ray Structure Determination, Chemical society Reviews, (1984), pp157-179.
- [28]- SHELXA, Suite of Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, (1998).
- [29]- N. Walker and D. Stuart, Acta Crystallogr., Sect A, 39, (1983), 158-166.
- [30]- L. J. Farrugia, WinGx-Ver 1.61, An intergrated system of Programs of the Solution, Refinement and analysis of single crystal X-Ray Diffraction Data, University of Glasgow (1998).
- [31]- K. N. Trueblood, H. B. Burgi, H. Burzlaff, J. D. Dunitz, C. M. Gramaccioli, H. H. Schulz, U. Shmueli and S. C. Abrahams, Acta Crystallogr., Sect. A, 52, (1996), 770-781.
- [32]- J. de Meulennar and H. Tompa, Acta Crystallogr., Sect. A, 19, (1965), 1014-1018.
- [33]- P. Coppens in Crystallographic Computing ed F. R. Ahmed, S. R. Hall and C.P. Huber, Copenhagen, Munksgaard, (1970) pp 255-270.

- [34]- A. C. T. North, D. C. Phillips and F. SS. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect A*, 24 (1968), 351-359.
- [35]- H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect A*, 30, (1974) 569-573. (b) H. D. Flack, *J. Appl. Crystallogr.* 8, (1975), 520-521. (c) H. D. Flack, *ActaCrystallogr., Sect A*, 33, (1977) 890-898.
- [36]- R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect A*, 51, (1995), 33-38.
- [37]- S. Parkin, B. Moezzi and H. Hope, *J. Appl. Crystallogr.* 28, (1995), 53-56.
- [38]- A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect A*, 46, (1990), C34. (b) PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht Universitu, Utrecht, The Netherlands, A. L. pek, (1998).
- [39]- R. H. Blessing, *Cryst. Rev.* 1, (1987), 3-58. (b) R. H. Blessing and D.A. Langs, *J. Appl. Crystallogr.* 20,1987, 427-428.
- [40]- SADABS: Area-Detector Absorption Correction; Siemens Industrial Automatic, Inc, Madison, WI, (1996).
- [41]- PATSEE. E. Egert and G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect A*, 41, (1985), 262-268.

CHAPITRE II

LA CHIMIE DES COMPOSÉS DE L'ÉTAIN (II)

Généralité

Plusieurs études ont été consacrées aux composés de l'étain (IV) ^{[1],[2]} et à leur description structurale. Cependant les composés de l'étain (II) n'ont pas bénéficié du même intérêt.

Deux principales raisons sont à l'origine:

- 1- la difficulté de préparation et d'analyse, ainsi que la facilité de l'oxydation de l'étain.
- 2- Les composés de l'étain (II) ne peuvent pas être facilement décrits dans des termes généralisés ils exigent des schémas détaillés.

La préparation de ce matériel, est elle même un défi et l'interprétation de ces propriétés structurales dans le terme de la configuration externe de l'étain dans son état d'oxydation (+II) est une tâche qui n'est pas difficile.

Durant les 50 années passées, au plus 4 ou 5 composés d'étain (II) sont convenablement décrits dans la littérature.

II- Des considérations théoriques :

II-1- Introduction:

L'étain est un élément du groupe (IV) de configuration électronique externe $5s^25p^2$, Comme le germanium et le plomb, ils peuvent former des composés dans les deux états d'oxydation (+IV) et (+II).

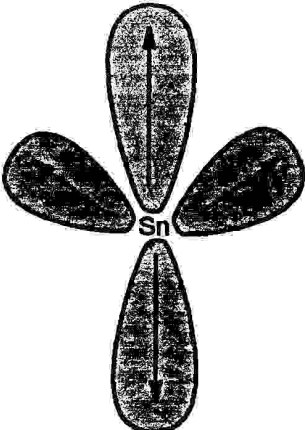
Depuis que les propriétés structurales de beaucoup de composés d'étain (IV) sont bien connus, cette partie de la chimie a été adéquatement décrite ^{[1], [2]}. Mais beaucoup d'informations nécessaires des matériaux d'étain (II) ont été bien étudiés seulement dans les dernières années, cela s'explique par le fait que leurs descriptions chimiques sont moins satisfaites.

II-2 composés de l'étain (IV) :

Il y a trois façons possibles pour forme l'étain (IV):

- 1- par perte des 4 électrons de valence pour former l'ion stannique Sn^{+4} .
- 2- par hybridation de l'orbitale atomique sp^3 disponible dans l'environnement convenable pour former 4 liaisons covalentes.
- 3- Par formation d'un complexe, c'est à dire l'utilisation des orbitales vides 5d, pour donner une liaison covalente dative avec un ligand donc une hybridation sp^3d^2 .

Ces types de liaisons dans les composés stannique, prévoient un ion sphérique de rayon 0.74Å pour de liaisons ioniques, une coordinence tétraédrique de l'atome d'étain, quand la liaison est covalente, et une coordinence octaédrique quant la majorité des ions complexes. Ceci est résumé dans un diagramme dans la figure 1:

Type de liaison	configuration électronique			forme de l'ion	composé
	5s	5p	5d		
L'étain métallique	$\uparrow\downarrow$	\uparrow \uparrow \uparrow	\square		
L'ion stannique	\square	\square \square \square \square		sphérique (rayon 0.74Å) SnO_2 ^[3]	
				Tétraédrique	SnCl_4 ^[4]
Covalente	\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow				

Complexe : étain (IV) hybridé sp^3d^2



Octaédrique $SnCl_6^{[5]}$

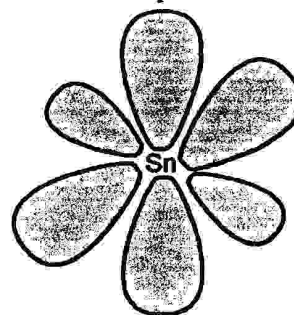


Figure: 1

Environnement tétraédrique de l'étain dans plusieurs molécules (y compris les matériaux organo-stannique(IV))^[1] peut être formé d'une liaison covalente avec 4 orbitales hybrides sp^3 du métal.

L'augmentation dans la coordinence de l'étain à 6 dans les complexes ioniques comme $(SnCl_6)^{2-}$ et dans des composés additionnels comme $(SnCl_4) \cdot 2\text{-pyridine}$ est due à la participation de l'orbitale 5d dans le processus^[1] d'hybridation.

Pour certains composés solides (exemple le type perovskite type stannate¹⁵ $MSnO_3$),

L'argument ionique donne plus des schémas convenables des liaisons, mais encore dans peu de ces matériaux il y a une distorsion de l'octaèdre régulier.

En fait l'étain dans son état d'oxydation (+IV) se comporte exactement comme un élément métallique avec la configuration électronique externe ns^2np^2 .

II-3 composé d'étain (II):

Pour les composés d'étain (II), on considère l'utilisation seulement de deux électrons externes pour des liaisons. L'orbital d peut être utilisé dans la formation des composés.

A la base de la configuration électronique externe on peut prévoir 4 façons possibles pour former des liaisons à état d'oxydation (+II):

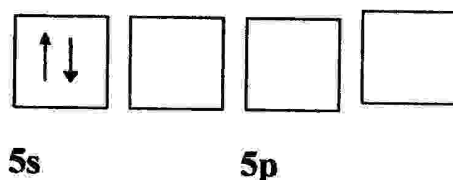
1- par perte des 2 électrons 5p pour former de liaisons ionique.

2- par l'utilisation de 2 électrons 5p pour former de liaisons covalentes.

3- par formation de complexe (c'est à dire participation des orbitales 5p et 5d à l'hybridation comme orbitale acceptrice).

a- l'ion stanneux:

Le premier et le deuxième potentiel d'ionisation^[7] de l'étain: 7.43 et 14.63ev



Cet ion ne peut avoir la configuration externe fermée, normalement associer à une paire d'électrons(s) en plus pour compléter la couche.

Une telle configuration généralement résulte d'une distribution de charge non-sphérique autour de l'élément, et cela résulte de la basse symétrie de coordination de l'ion négatif. Cet ion est illustré dans la figure (2a) comme une sphère avec des boules de la densité électroniques qui peut éviter la fermeture de l'ion négatif le long de la direction dans chaque point.

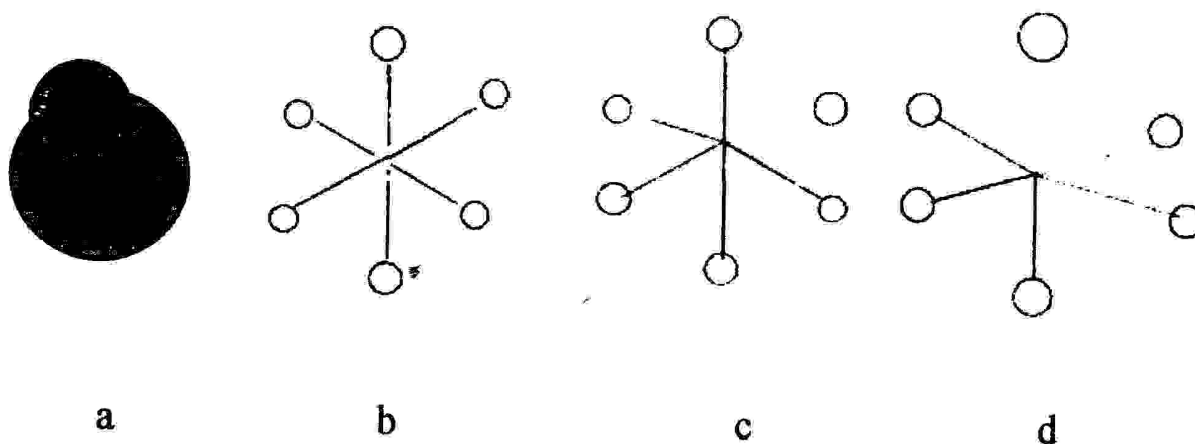


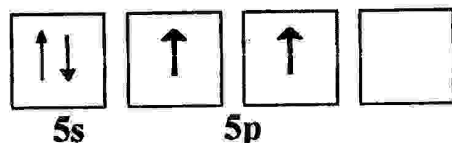
Figure:2

Le premier niveau d'énergie excité de l'ion stanneux à la configuration $5s^1 5p^1$ est séparé par l'état $5s^2$ par $6.64 \text{ eV}^{[8]}$.

Dans chaque circonstance il est possible de gagner la stabilité du cristal agité par le mélange de s-p (c'est à dire de faire passer l'électron de l'orbitale s à l'orbitale p). chaque orbitale s est symétriquement sphérique et non l'orbital p, la bonne énergie de stabilisation peu seulement être réaliser par la non-symétrie de déformation de l'environnement de l'ion. Car chaque taille de l'étain doit être dans un environnement octaédrique dans les matériaux ionique contenant des ions comme les oxydes et les fluorures. Cependant l'énergie de stabilisation gagnée par le mélange de s-p est plus grande que la force produisant l'octaèdre régulier, une déformation va se produire.

b- Composés covalents d'étain (II):

La représentation de l'état de configuration de l'étain $5s^2 5p^2$



L'élément peu former des composés covalents à l'état simple, par utilisation de deux électrons paire pour des liaisons. La stéréochimie de la molécule formée peu dépendre de l'hybridation de la valence des électrons. Si l'hybridation est sp^2 l'angle de liaison dans la molécule est de 90° (figure 3a), mais si la paire libre s d'électrons est incorporée dans l'hybridation sp^2 l'angle de liaison peu s'approcher de 120° (figure 3b). C'est rare de trouver la paire libre d'électrons inclus dans le processus^[9] de l'hybridation et c'est raisonnable de supposer que les matériaux d'étain (II) covalent peuvent être basés essentiellement sur l'hybridation sp^2 .

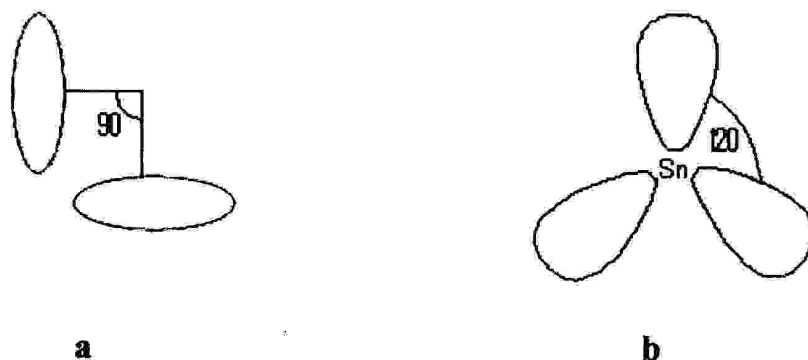


Figure : 3

c- Complexe d'étain (II):

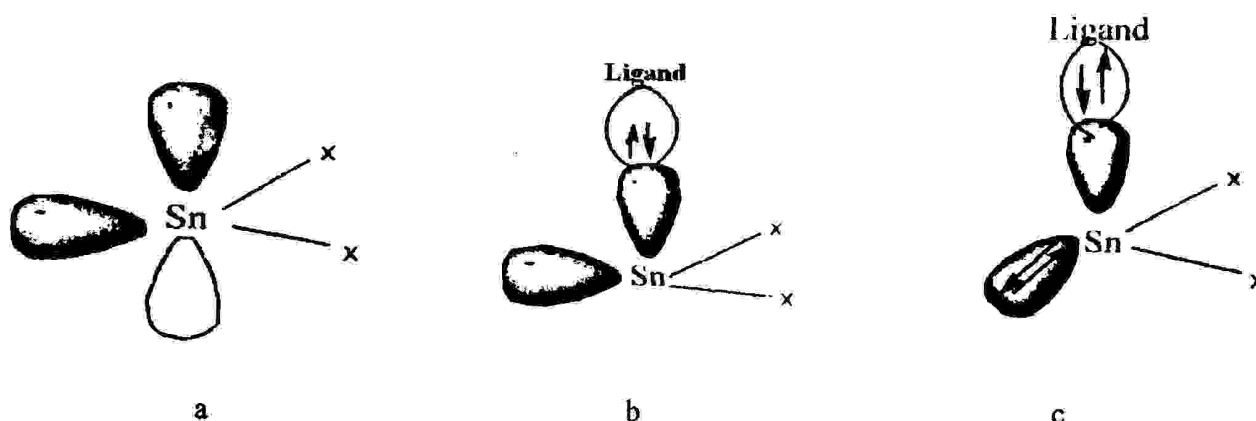


Figure: 4

L'ion stanneux avec les orbitales vides 5p et 5d peu aussi jouer le rôle d'accepteur vers certain ligand, il est possible de prédire la configuration électronique de l'ion stanneux dans laquelle l'hybridation de l'étain peut être probablement adoptée dans des complexes. C'est important de noter que l'environnement possible pour l'étain est dirigé par ces arguments.

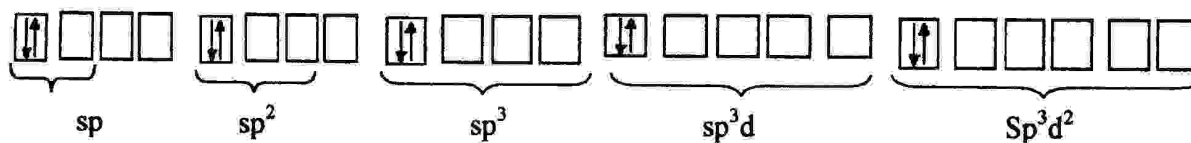


Figure: 5

III- géométrie :

L'application de la théorie de VSEPR (Valence Shell Electron Paire Répulsion) [10], [11] prédit une géométrie non plane pour les composés à base d'étain (II). Ces composés adoptent des structures dans lesquelles le métal a un nombre de coordination supérieur à deux, soit par complexation, chélation ou par des ponts.

La géométrie de base est généralement une pyramide à base triangulaire (Figure 6a), mais, les liaisons additionnelles ou les contacts existants conduisent à une bipyramide pseudo-trigonale déformée (Figure 6b), pyramide à base carrée (Figure 6c), octaèdre déformé (Figure 6d). Les géométries observées sont en général la pyramide à base triangulaire,

La bipyramide trigonale et la pyramide à base carrée. Les distorsions de la géométrie idéale sont fréquemment rencontrées et la distinction entre la coordination deux et la coordination quatre

est quelquefois sémantique, quant aux coordinations supérieures à quatre, elles sont rarement observées.

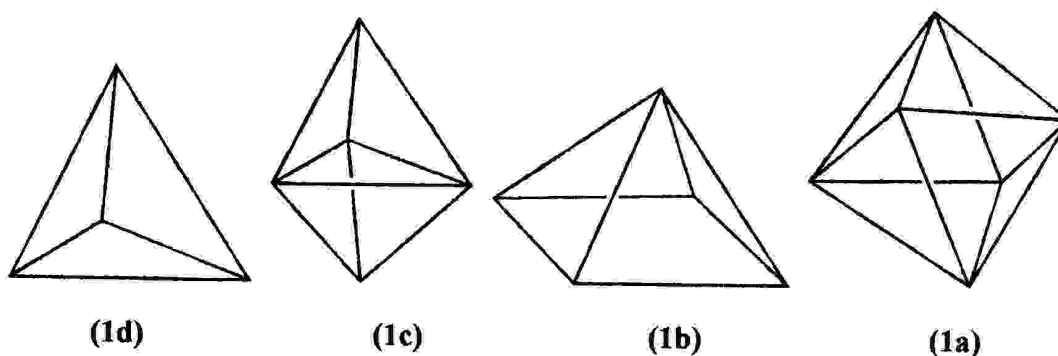


Figure 6: Différentes géométries de l'étain (II)

La coordination tétraédrique n'est observée que pour les composés de type R_4Sn (où R est un radical organique) et les dérivés R_nSnX_{4-n} qui sont soit encombrés stériquement ou dans lesquels les ligands sont faiblement électronégatifs et pauvres en électrons. L'étain dans ce cas tend à compléter sa coordination à 5 ou 6. Les coordinations les plus élevées généralement observées sont de 5 et 6, cependant quelques exemples de coordination 7 et 8 sont cités dans la littérature [12][13]. Dans les

composés où l'étain a une coordination 5 la géométrie qui prédomine est la bipyramide à base triangulaire.

L'étain (IV) présente une géométrie octaédrique légèrement déformée. La plus courte distance est dans le plan équatorial (Figure7).

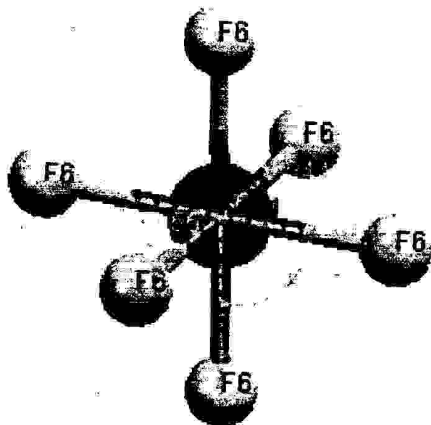


Figure 7: Modèle éclaté de $[SnF_6]^{2-}$

IV- La paire libre :

L'étain divalent possède une paire d'électrons de valence non liés, c'est à dire non utilisé pour la formation de liaisons (paire libre). Cette paire libre peut se trouver dans deux situations différentes :

- Si la paire libre se trouve sur une orbite hybride de l'étain et par conséquent se trouve localisée à l'un des sommets du polyèdre de coordination de l'étain, la coordination de l'étain est très déformé à cause des répulsions entre les paires libres et *anions. Dans ce cas, la paire libre est dite «stéréoactive ». Il en résulte alors la plupart du temps des clusters de paires libres, c'est à dire un regroupement des paires libres d'atomes d'étain voisins, souvent dans des plans, ce qui entraîne la formation de matériaux à très forte texture¹. Cependant, nous avons aussi découvert des cas où l'étain et l'autre métal sont désordonnées et les paires libres ne forment pas de clusters^{2,3,4}. Ceci est le cas quand l'étain forme des liaisons covalentes avec son entourage

et est presque exclusivement le cas quand les anions sont petits et fortement électronégatifs (F, Cl, O et S).

- Si la paire libre se trouve sur l'orbitale 5s non hybridée de l'étain, elle a une symétrie sphérique et l'étain se trouve sous forme d'ions stanneux Sn^{2+} et forme des liaisons ioniques avec les anions environnants. Dans ce cas, la paire libre est dite « non-stéréoactive ». La haute symétrie de l'ion stanneux permet une coordination très hautement symétrique de l'ion Sn^{2+} contrairement au cas où la paire libre se trouve sur une orbitale hybridée de l'étain. Ceci est observé presque uniquement quand les anions sont gros et faiblement électronégatifs (I, Se et Te). Une exception aux observations en fonction de l'anion est le cas de SnCl_2 , dans lequel l'étain (II) a une paire libre non-stéréoactive bien que l'anion soit Cl. Nous avons tout récemment découvert un second cas : dans la structure BaClF , il est possible de substituer jusqu'à 18% de Ba par Sn(II), et bien que le métal soit coordonné par F et Cl, la paire libre de l'étain est non-stéréoactive et l'étain se trouve sous forme d'ions stanneux^{5 6}.

Les problèmes concernant la stéréoactivité des éléments à paire libre ont fait l'objet de nombreux travaux au cours de ces dernières années.

La géométrie de l'environnement de l'étain divalent dans les fluorures, chlorofluorures et oxyfluorures de l'étain (II) montre que la paire d'électrons libre nécessite un volume comparable à celui d'un anion.

Si les paires libres sont localisées sur certains sites du réseau, l'arrangement des doublets libres et des anions correspond à un empilement hexagonal compact. Dans d'autres cas ces paires libres se regroupent dans des plans et forment des clusters donnant ainsi une forte texture au matériau.

Deux méthodes d'approche et de compréhension de la cristallographie de l'étain divalent, comportant une paire libre stéréoactive, semblent particulièrement adaptées aux cas de notre complexe:

- L'approche de GALY-ANDERSSON^{[17], [18]}, basée sur la théorie de GILLESPIE et NYHOLM^[19].

- L'approche de I.D.BROWN^[20], basée sur la théorie de la valence de liaison.

1- Model de Galy-Andersson: Galy et Andersson ont montré que la paire libre stéréoactive occupe un volume comparable à celui d'un anion. La comparaison du volume par anion dans les structures compactes et dans les structures comportant des paires libres non liées E, permettait de mettre en évidence l'activité stéréochimique de cette paire libre.

Sur la base de cette hypothèse, nous avons dressé deux tableaux, résumant chacun un type de géométrie. Le tableau 3 rassemble les composés ayant des sites d'étain à géométrie SnX_3E , c'est à dire tétraгонаle ou «pyramidale trigonale». La valeur a correspond à la distance moyenne anion-anion (X-X) (Figure 8).

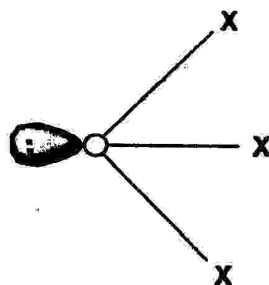


Figure 8 : Géométrie du tétraèdre SnX_3E .

Tableau 3: Géométrie du tétraèdre SnX_3E

**dans quelques complexes fluorés
et (ou) chlorofluorés de l'étain (II)**

Composés	a(A)	d(A)	v(°)
$(NH_4)SnCl_2F$	3.34	2.407	87.6
$Cs_2Ba_2Sn_4Cl_{12}O$	3.598	2.587	89.85
M = (NH_4, K) $M_3Sn_5Cl_3F_{10}$	3.58	2.563	88.85
Sn_7F_{16}	2.783 (Sn4) 2.830 (Sn3)	2.132 2.114	81.50 83.06
Sn_4F_7Cl	2.823	2.178	81.33
$Na_3Sn_4Cl_5F_6 \cdot 2H_2O$	3.073	2.353	81.07
$\alpha-SnF_2$	2.80	2.10	83.4
$NaSn_2F_5$	2.86	2.16	84.9

a = Distance moyenne X-X.

α = Moyenne des trois angles X-Sn-X.

d = Distance moyenne Sn-X.

Le tableau 3 nous permet d'affirmer que les étain contenus dans notre composé et ayant un environnement du type SnX_3E , suivent parfaitement le modèle de Galy-Andersson. De plus, on peut remarquer que les valeurs a et d sont fonction de la nature de l'anion entourant l'atome d'étain.

**Tableau 4: Géométrie de la pyramide à base triangulaire
 SnX_4E dans quelques composés fluorés et (ou)
Chlorofluorés de l'étain (II)**

Composés	a1(A)	a2(A)	d1(A)	d2(A)	α (°)	β (°)
$\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_{12}\text{O}$	3.715	3.63	2.535	2.787	175.27	91.76
$\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{ClF}_4$	2.92	2.56	2.15	2.37	132.2	86.9
$\text{M}_3\text{Sn}_5\text{Cl}_3\text{F}_{10}$ (M = NH_4, K)	2.83	2.69	2.21	2.42	131.4	86.3
$\text{Cs}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_3\text{F}_{11}$	2.85	2.72	2.25	2.45	122.7	88.8
Sn_7F_{16}	2.72	2.85	2.15	2.33	151.1	78.6
$\text{Sn}_4\text{F}_7\text{Cl}$	2.80	2.71	2.17	2.40	134.0	80.6
TeO_2 (HP)	2.90	2.70	1.92	2.09	163.9	98.9
$\alpha\text{-SnF}_2$	3.25	3.45	2.13	2.37	140.0	99.0
$\text{KSnF}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	2.80	2.81	2.02	2.27	155.1	87.5
NaSn_2F_5	2.91	2.77	2.07	2.37	142	89

a1= distance équatorial anion-anion

d2=distance moyenne cation-anion axial

a2= distance moyenne anion axial-anion équatorial α = angle axial anion-cation-anion

d1= distance moyenne cation-anion équatorial

β = angle équatorial anion-cation-anion

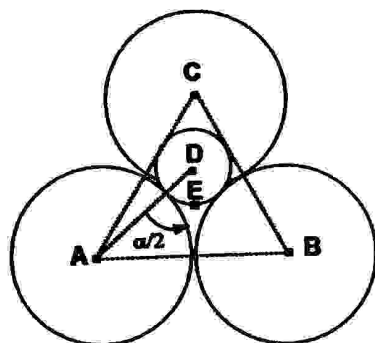


Figure 9a

$$AB = AC = BC = a_1$$

$$AE = EC = EB = a_2$$

$$AD = BD = d_1$$

$$DE = d_2$$

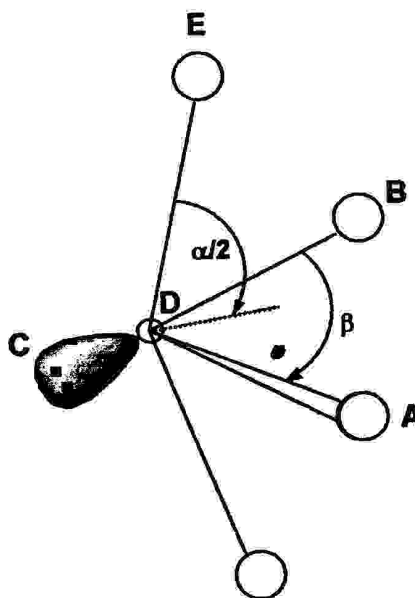


Figure 9b

2- Model de I. D. Brown : I. D. Brown a fait remarquer que le rapport des rayons ioniques cation/anion, pour les oxydes et fluorures de cations Sn(II), Sb(III), Te(IV), I(V) et Xe(VI) était de l'ordre de 0.5 à 0.7, ce qui signifie que ces cations devraient se trouver en coordinance six (6). Les écarts à la symétrie octaédrique sont dues à l'activité stéréochimiques de la paires libre, qui, occupant un des sommets du polyèdre de coordination, repousse les anions, d'ou une baisse de la coordinance et une distorsion des polyèdres. I. D. Brown a classifié ces distorsions en cinq catégories, notées A, B, C, D, E (Figure 9).

La forme A correspond à la bipyramide trigonale MX₄E, C au tétraèdre MX₃E et E à l'octaèdre MX₅E.

La présence de deux liaisons fortes, deux liaisons moyennes et deux liaisons très faibles est en bon accord avec la configuration A: (2F, 2M, 2tf).

Exemples: $\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_{12}\text{O}$, $\square\text{-SnF}_2$, $\text{Sn}(2)$ de Sn_2OF_2 , TeO_2 , $\text{Sn}(2)$ de $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ et $\text{KSnF}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

La présence de deux liaisons très fortes, une liaison forte, une liaison moyenne et deux liaisons très faibles, correspond à la configuration B (2TF, 1F, 1M, 2tf). Ces polyèdres intermédiaires entre le tétraèdre et la bipyramide trigonale.

Exemples: $\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_{12}\text{O}$.

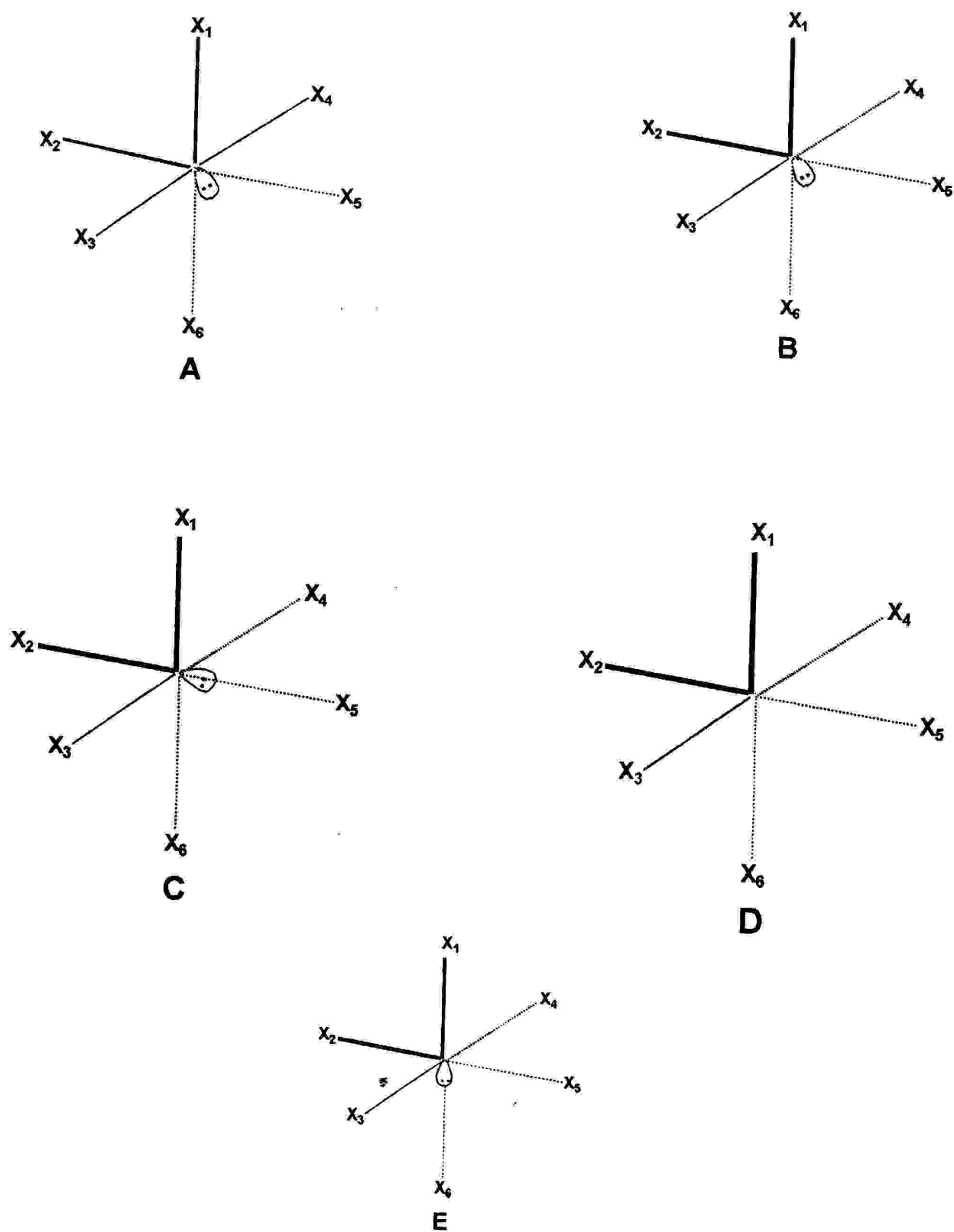


Figure 10: Arrangement de X ($X = O, F$) se trouve entouré de Sn(II), Sb(III), Te(IV), I(V) et Sb(VI)

Bibliographie

- [1]: Beattie quarterly Reviews, (1993), 17, 382.
- [2]: Ingham, Rosenberg, and Gilmand, Chemical Reviews (1960), 60, 459.
- [3]: Bauer, Acta Crystallographica, (1956), 56, 515.
- [4]: Brockway and wall, J. Amer. Soc, (1934), 56, 2373.
- [5]: Engel, Z, (1935), 90, 341.
- [6]: Megaw, Disc, Far. Soc, (19946), 42A, 224.
- [7]: Handbook of Chemistry and Physics Chemical Rubber Publishing Co, 44, (1962), 2648.
- [8]: Moore, Report on the International Commission on Atomic Energy Levels
Nasional Bureau of Standards, Circular 467, 3.
- [9]: Sidgwick and Power, Power, Proc. Roy. Soc, (1940), 153. And Gillespie and
Nyholm, quarterly Reviews, (1957), 11, 339.
- [10]: G.S Brownlee, A.Walker, S.C Nyburg and J.T Szymanski, chem Commun,
(1971),1073
- [11]: C.D.Garner, P.Sutton and S.C Wallwork, J.chem.Soc (A) (1967), (1949)
- [12]: G.Denes , R.Bugeno-Valesquez , G.Corrales , A.Niggebrugge , A.Mousser and
H.Merazig. " Réaction of stannous fluoride and 3d Transition Metal salts in aqueous
solution " 77th Canadian Society for Chemistry Conference , Winnipeg , Monitoba ,
Canada , May 29-june 2, (1993).
- [13]: G.Denes , A.Mousser and H.Merazig , Hyp. inter ,90,243,247 (1994).
- [15]: H.Merazig. Thèse d'état, Université Mentouri de Constantine (1999),
Algérie
- [17:] J. Galy, G. Meunier, S. Andersson & A. Astrom, J. Sol. State Chem, 13, 142 (1975)
- [18]: S. Andersson & A. Astrom, NBS special publication 364, Sol. State Chem,
Proccedings of Materials Research Symposium (1972).
- [19]: R. J. Gillespie & R. S. Nyholm, Quarterly Rev, Chem. Sos; 11, 339, (1957).
- [20]: I. D. Brown, J. Sol. State Chem; 11, 214, (1974).

CHAPITRE III

ETUDE DE LA STRUCTURE

CRISTALLINE Ba₂SnCl₆

I- Introduction

L'étude du système SnX_2/BaX_2 ou ($X = F, Cl, Br, I$) a permis de mettre en évidence une seule phase qui est : $BaSnF_6$ ^[1]. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $R-3H$, l'étain se trouve à l'état d'oxydation (IV).

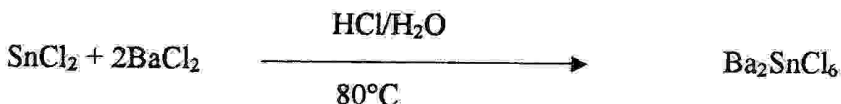
Dans notre démarche de détermination de nouvelle structure des composés chlorostanneux, et d'en déduire éventuellement de nouvelles propriétés, nous avons tenté de reprendre la même synthèse en partant de différents rapports stœchiométriques.

Un nouveau composé de la même famille a été établi. Il s'agit de l'héxachlorostannate de baryum de formule générale: Ba_2SnCl_6 .

Nous nous sommes donc intéressés à la structure car, nous avons jugé nécessaire de la résoudre entièrement afin d'apprécier toute différence structurale éventuelle.

II- Synthèse

Le composé a été préparé selon la méthode de G. Dénés^[2], à partir d' $SnCl_2$ et $BaCl_2$ avec une proportion de (1/2), dans une solution chaude d' H_2O peu concentrée en HCl pour empêcher l'hydrolyse de l'étain. L'ajout de quelques grumeaux d'étain métallique est nécessaire pour diminuer l'oxydation de l'étain (II) en étain (IV). Une évaporation rapide à température ambiante nous a permis l'obtention des cristaux de Ba_2SnCl_6 .



Les cristaux obtenus se présentent sous forme de cubes transparents.

III- Etude radiocristallographique

III-1- Enregistrement des intensités

La collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à Enraf Nonius CAD4, utilisant la radiation K_α de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) et

d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $w/2\theta$. Dans un domaine angulaire en θ allant de 3.4° à 30° sur un monocristal de dimensions $(0.2 \times 0.2 \times 0.2)$ mm³. Les paramètres cristallins sont affinés à partir de 25 réflexions indépendantes.

Seules les réflexions vérifiant la condition $I \geq 2\sigma(I)$ a été retenues pour la détermination et l'affinement de la structure. La collection des données a été réalisée à température ambiante à l'aide du programme CAD4-EXPRESS.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau I.

III -2- Résolution et affinement de la structure :

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction du dibaryum hexachlorostannate (II), à l'aide du logiciel WingX [3], où le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir (2002)^[4].

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd qui appliquée à la matrice de Patterson a permis de localiser les atomes d'étain, de baryum et de chlore.

L'affinement des positions de tous les atomes en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes et une correction d'absorption atomique semi-empirique avec le programme DIFABS^[5] ont amélioré les résultats d'affinements :

($R = 2.28\%$, $R_w = 5.3\%$, $GOOF = 1.118$). La série de Fourier finale (tableau x, annexe I) ne révèle aucun pic significatif.

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau 1.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitations thermiques anisotropes équivalents sont consignés dans le tableau 2

Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de programme WingX et les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin MERCURY et DIAMOND.

Tableau I : données cristallographiques et conditions d'enregistrement :

Données cristallographiques :

Ba_2SnCl_6	$Z = 4$
$Mr = 606.068$	$Dx = 3.63g\ cm^{-1}$
Cubique	Radiation $K\alpha$ du Mo
Fm-3m	Maille à partir de 474 réflexions
$a = 10.3540\ (4)\ \text{Å}$	$\mu = 10.623\ mm^{-1}$
$b = 10.3540(4)\ \text{Å}$	$T = 293\ K$
$c = 10.3540(4)\ \text{Å}$	cube, transparent
$0.2\ x\ 0.2\ x\ 0.2\ mm$	$V = 1110.00\ (4)\ \text{Å}^3$

Conditions d'enregistrement :

Enraf Nonius CAD4	
w/2 θ	$\theta = 3.4-30.0^\circ$
474 réflexions mesurées	$h = 0 \rightarrow 14$
115 réflexions indépendantes	$k = 0 \rightarrow 14$
95 réflexions $I > 2\sigma(I)$	$l = 0 \rightarrow 14$
$F000 = 1055.9$	

Affinement :

Affinement en F^2	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.000$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0228$	$\Delta\rho_{max} = 1.014\ e\ \text{Å}^{-3}$
$\omega R(F^2) = 0.0575$	$\Delta\rho_{min} = -1.494\ e\ \text{Å}^{-3}$
$S = 1.123$	06 Variables
	Correction d'absorption DIFABS

IV- Description de la structure :

La structure du dibaryum hexachlorostannate (II) (Fig 1) est basée sur un assemblage d'octaèdres $[SnCl_6]^{4-}$ qui se développent suivant les trois axes entre lesquelles vient s'intercaler les atomes de Baryum avec une coordinance de douze avec les atomes de chlore.

L'étain est disposé dans les sites octaédriques de la maille cubique. Tandis que le baryum occupe les sites tétraédriques.

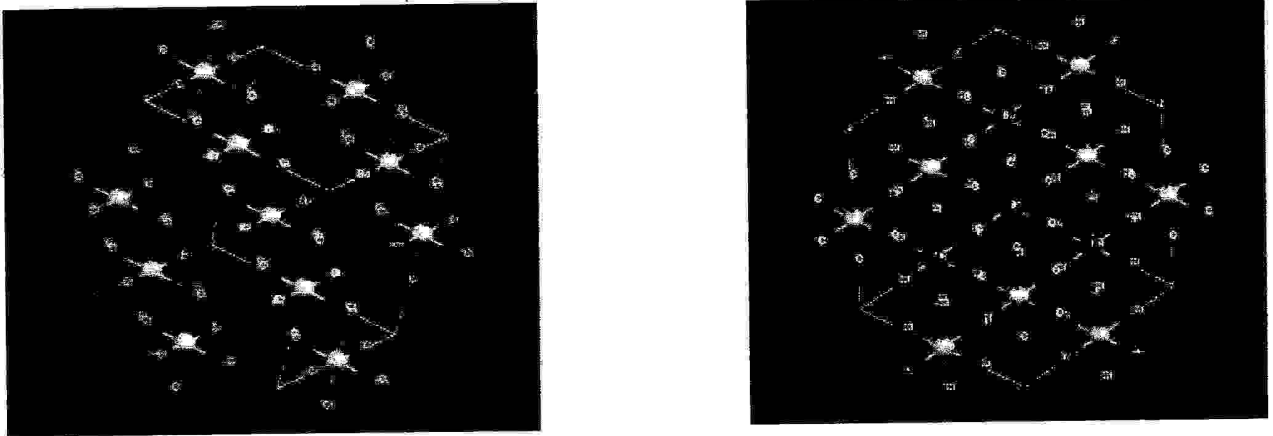


Figure1 : Vue en perspectives de la maille élémentaire

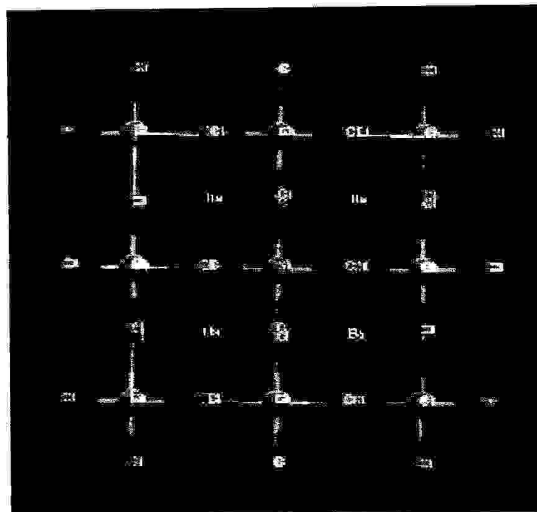


Figure2 : présentation de la maille élémentaire suivant l'axe (001)

Le tableau (2) rassemble les coordonnées atomiques et leur écarts-type ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents.

Tableau-2 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

Atome	X	Y	Z	B(A°)
Sn	0.5000	0.0000	1.0000	0.0213(5)
Ba	0.2500	0.2500	1.2500	0.0326(4)
Cl	0.5000	0.0000	1.2346(3)	0.0318(7)

V- Environnement des atomes d'étain et de baryum:

V-1-a- L'environnement de l'atome d'étain

L'étain occupe la position spéciale 4a du groupe d'espace $Fm-3m$. Ce site présente la symétrie $m-3m$ (Fig 3) ce qui va donner à la paire libre de l'atome d'étain une symétrie sphérique, et elle est donc non- stéréoactive. C'est le premier cas observé pour les chlorures d'étain (II).

L'étain est lié à 6 atomes de chlores à une distance de 2.428 Å. les angles des liaisons Cl-Sn-Cl sont de 90° . Cette disposition suggère que l'octaèdre $[SnCl_6]^{4-}$ est parfait.

En se basant sur les valeurs des rayon ioniques, nous remarquons que : $r_{Sn^{2+}} + r_{Cl^-} = 2.74 \text{ \AA}$. Donc la liaison Sn-Cl est purement covalente.

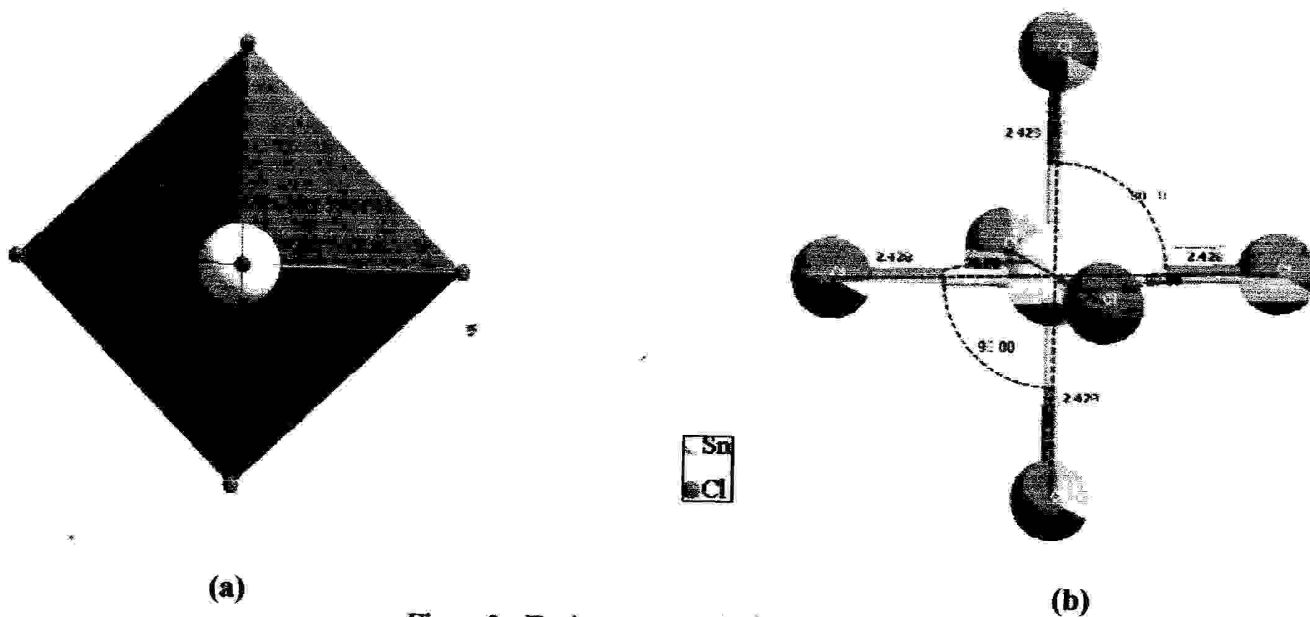


Figure3 : Environnement de l'étain Sn
 (a)- Environnement octaédrique
 (b)- distances et angles de liaison

V-1-b- L'environnement de l'atome de Baryum :

Le baryum occupe la position spéciale 8c du groupe d'espace Fm-3m. Ce site présente la symétrie $-43m$ (Fig 4).

Le baryum interagit avec 12 atomes de chlore à une distance de 3.664 \AA . Les angles des liaisons Cl-Ba-Cl varient entre 55.87° et 119.94° .

En se basant sur les valeurs des rayon ioniques, nous remarquons que :

$r_{Ba^{2+}} + r_{Cl^-} = 0.135 \text{ \AA} + 0,97 \text{ \AA} = 1.105 \text{ \AA}$. Donc la liaison Sn-Cl est très ionique.

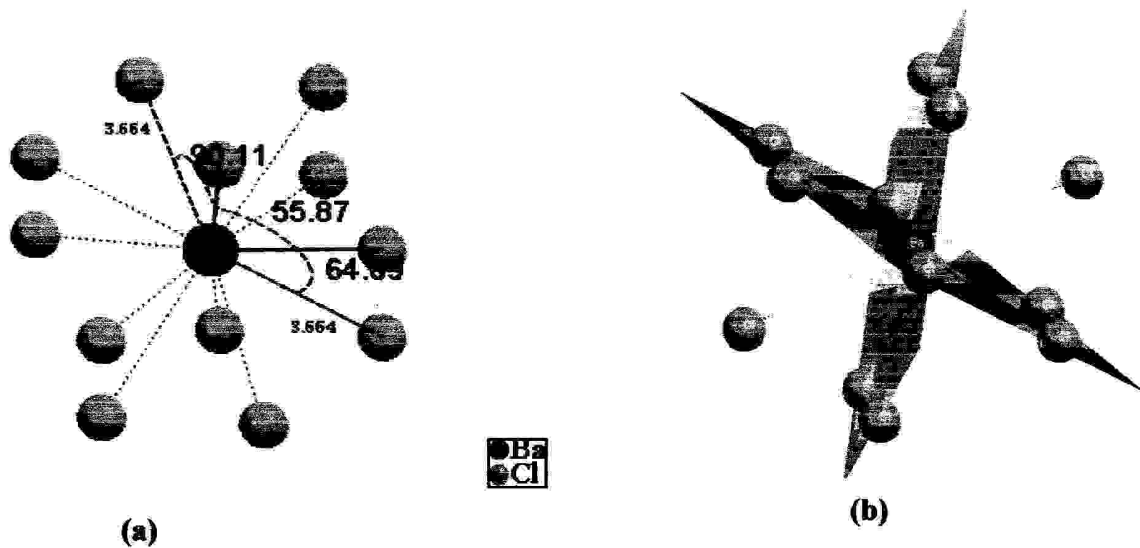


Figure4 : Environnement de baryum Ba
 (a)- Distances et angles de liaison
 (b)- Les plans moyens

V-2- Description de l'empilement:

Enchaînement des polyèdres de coordination $[SnCl_6]^{4-}$:

Les octaèdres $[SnCl_6]^{4-}$, sont répartis selon deux couches superposées parallèles au plan (b, c) (Figure5.a). Elles sont perpendiculaires à l'axe a (Figure5.b, 5.c) et se trouvent à 0 et $1/2a$, la figure5.d et 5.e représentent, respectivement, une projection de la 1^{ère} et la 2^{ème} couche (0, $1/2a$) sur le plan (a, b). Les octaèdres de la 1^{ère} couches sont situés aux milieux des arêtes en faisant translater chacun de ces octaèdres de $1/2a$, $1/2b$, nous retrouvons les octaèdres de la 2^{ème} couches qui seront situés au milieu des arêtes et au centre de la maille (Figure5.f). L'agencement de ces octaèdres laisse apparaître des tunnels dans différentes directions du réseau (Figure5.a).

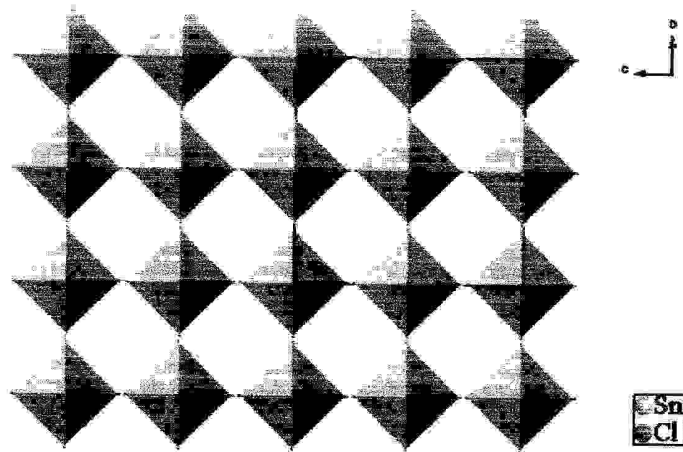


Figure 5a : projection des deux couches superposées sur le plan (b, c)

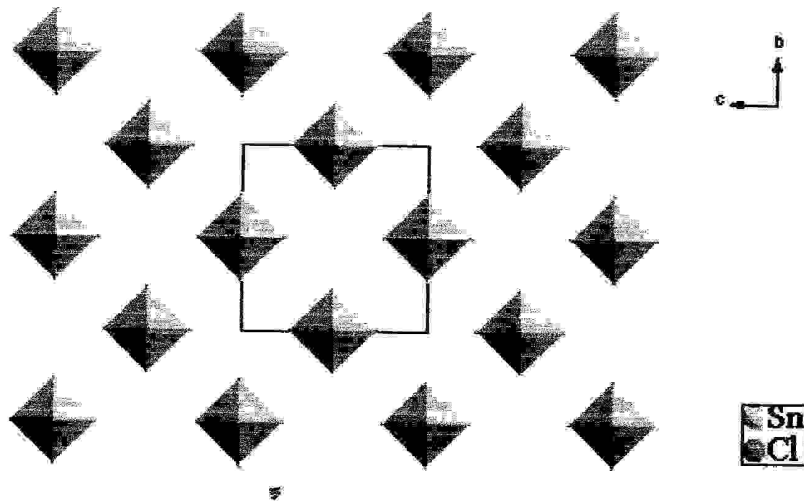


Figure 5b : Projection de la 1^{ère} couche sur le plan (b, c)

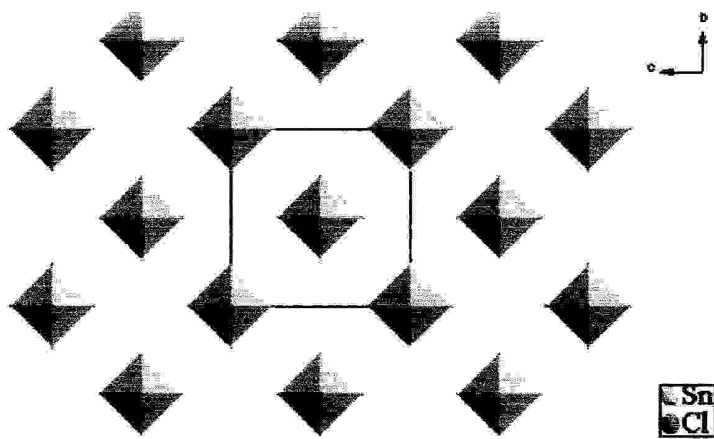


Figure 5c : Projection de la 2^{ème} couche sur le plan (b, c)

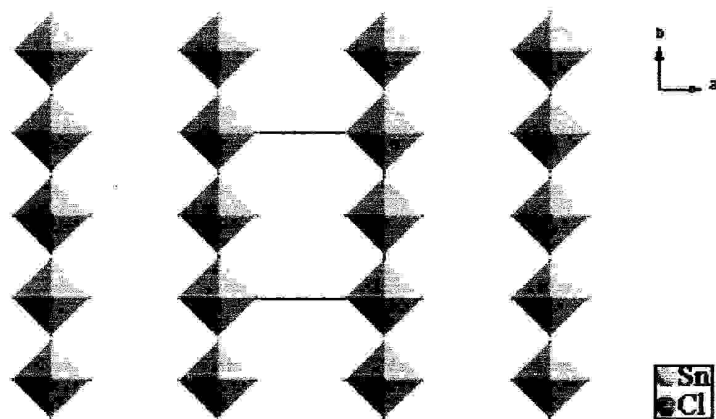


Figure 5d : Projection de la 1^{ère} couche sur le plan (a, b)

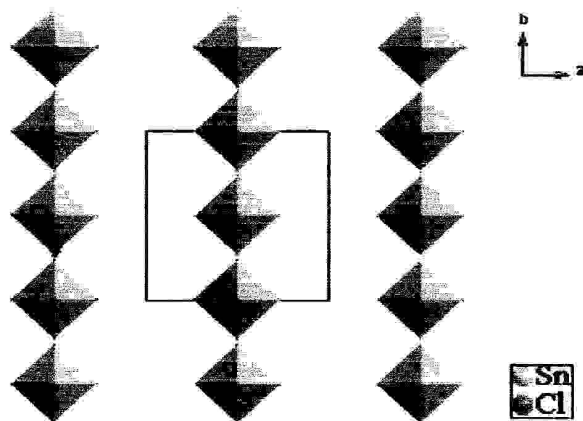


Figure 5e : Projection de la 2^{ème} couche sur le plan (a, b)

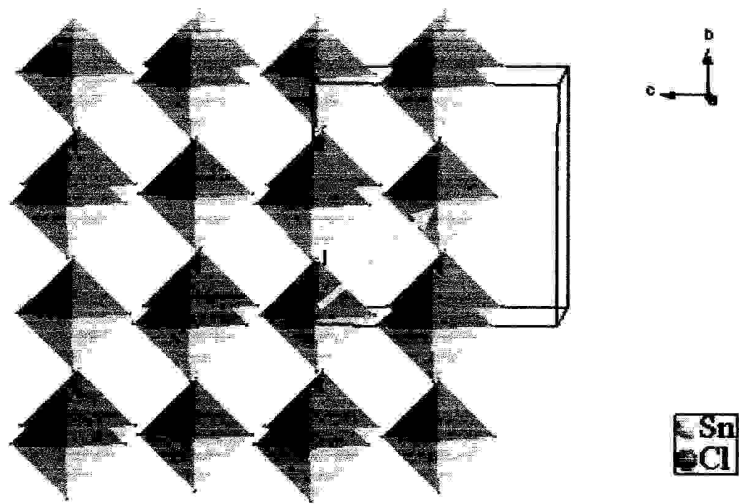


Figure 5f : Projection des deux couches d'octaèdres sur le plan (b, c)

Les files d'octaèdres $[SnCl_6]^{4-}$ sont perpendiculaires au plan (110) et se développent linéairement et parallèlement à la rangée [110] de la maille (Figure 4.g).

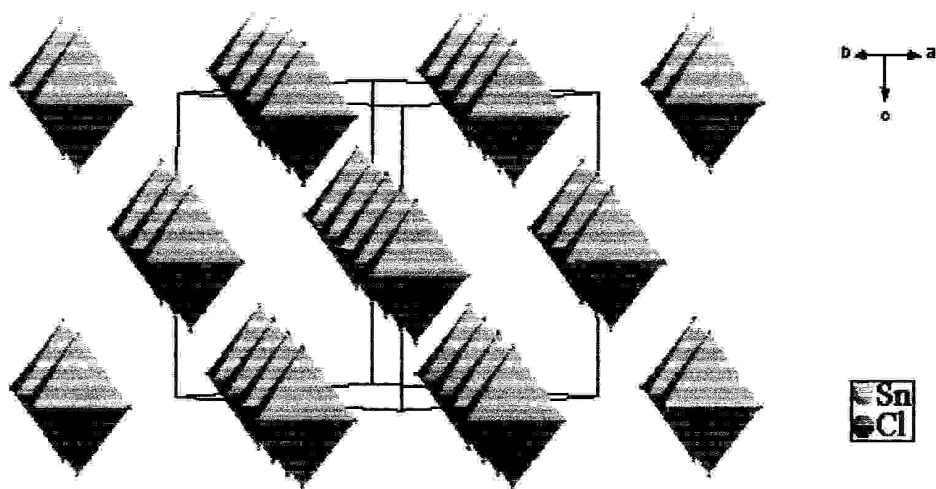


Figure 5g : projection des octaèdres selon l'axe [110]

Les octaèdres $[SnCl_6]^{4-}$ s'enchainent parallèlement aux axes cristallographiques [100], [010] et [001]. Nous remarquons également sur la figure 5. a l'espace laissé entre ces chaînes d'octaèdre. Cet espace va être occupé par des atomes de baryum (Figure 6. a).

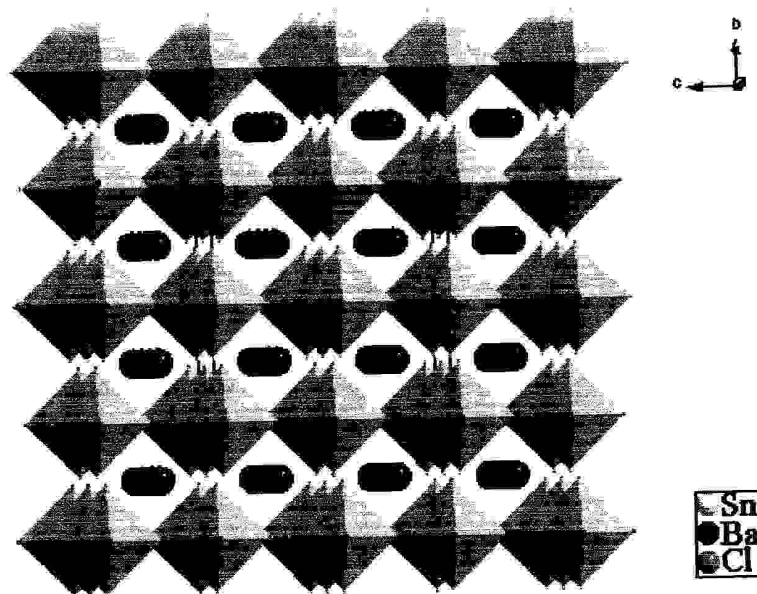


Figure 6. a : projection du réseau Ba_2SnCl_6 sur le plan (b, c)

Entre deux octaèdres $[SnCl_6]^{4-}$ d'un même file, vient s'insérer deux atomes de baryum (Figure 6. b). La figure 6. c représente une vue en perspective de la structure de Ba_2SnCl_6 qui en fait la combinaison des files $[SnCl_6]^{4-}$ avec les atomes de baryum.

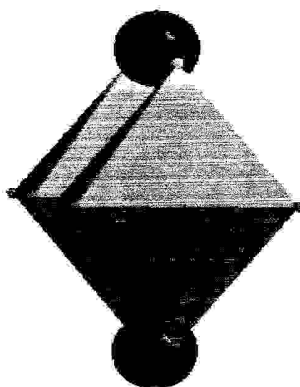


Figure 6. b : les atomes de Ba occupent le vide entre deux octaèdres $[SnCl_6]^{4-}$

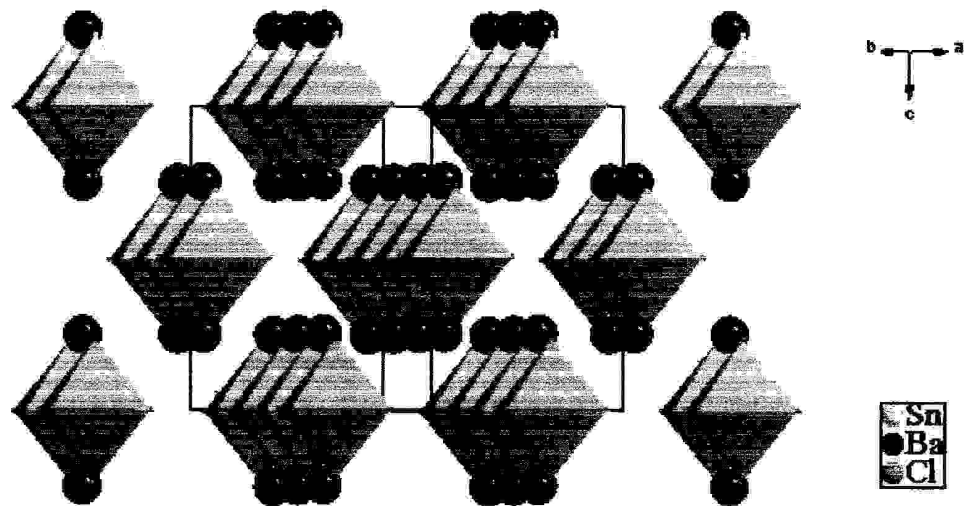
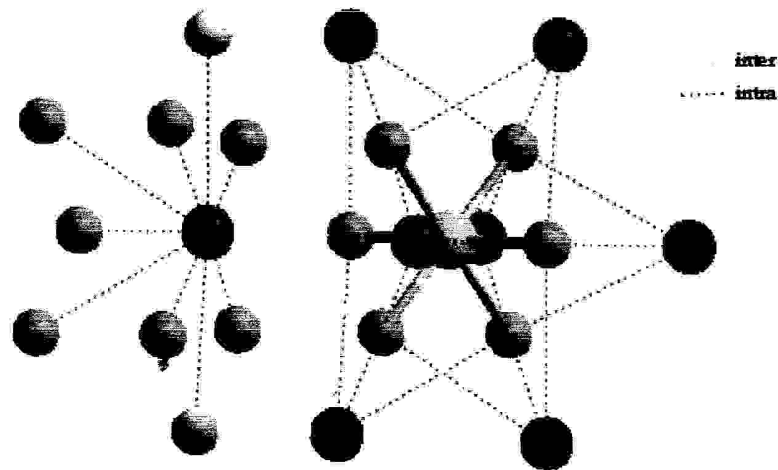


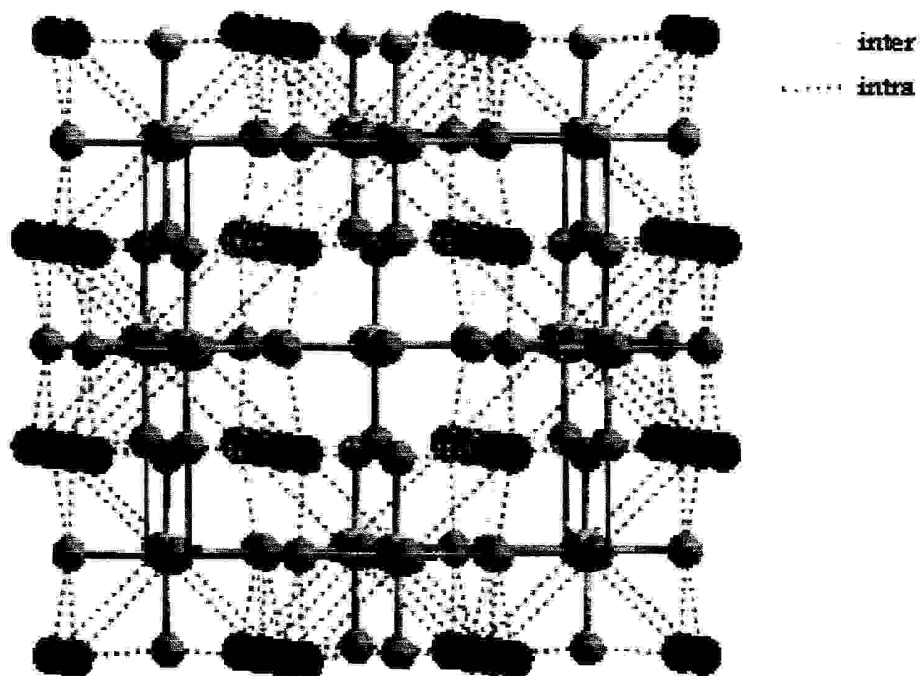
Figure 6.c : projection du réseau Ba_2SnCl_6 selon l'axe $[110]$

VI- La cohésion cristalline :

L'ensemble de la structure est maintenu par un réseau des interactions de type C l...Ba qui assure la cohésion intra et inter couches de l'édifice cristallin. Les lignes pointillées sur la figure 7 représentent les interactins C l...Ba à une distance de 3.664 \AA .



(A)



(B)

Figure 6.c : La cohésion cristalline dans la structure Ba_7SnCl_6

(A)- Les interactions intra et intermoléculaire

(B)- Vue en perspective des interactions dans la maille

VII- Etude comparative

Vu que la structure cristalline du composé Ba_2SnCl_6 présente des similitudes avec d'autres composés étudiés, nous avons jugés intéressant de faire une étude comparative détaillée entre les quatre structures cristallines Rb_2SnCl_6 , Cs_2SnCl_6 , Ba_2SnCl_6 , Rb_2TeCl_6 (Figure7). Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau.

Tableau-3: Tableau comparatif des données cristallographiques des quatre composés

Paramètre	Rb_2SnCl_6	Cs_2SnCl_6	Ba_2SnCl_6	Rb_2TeCl_6
a (Å)	10.063(7)	10.3552(2)	10.3540(4)	10.233
α (°)	90	90	90	90
V (Å ³)	1019.02	1110.39	1110	1071.54
Z	4	4	4	4
(Sn-Cl) (Å) (Te-Cl) (Å)	2.427	2.423	2.428	2.526
(Cs---Cl) (Å) (Ba---Cl) (Å) (Rb---Cl) (Å)	3.559	3.665	3.663	3.618
Rw	0.022	0.116	0.053	0.05
Nombre de valence de Sn/Te	4	4	4	6
Etat d'oxydation Sn/Te	+4	+4	+2	+4
Site de SN/Te	4a	4a	4a	4a
Site de M	8c	8c	8c	8c
SG	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m
Réf	[6]	[7]	Présent travail	[8]

Tableau-4: Rayon ionique

Elément	r (1+, 2+ 4+) (Å)
Rb+	0.149
Cs+	0.167
Ba2+	0.135
Sn (2+, 4+)	0.112/0.070
Te4+	0.089

On peut relever trois remarques essentielles concernant ce tableau:

- La comparaison des paramètres cristallins, laisse apparaître une isotypie de ces quatre composés, tout en remarquant de légères évolutions. Ces dernières doivent dépendre essentiellement des interactions $M...Cl$, due au rayon du métal en question (tableau 4)
- Les positions atomiques des atomes métalliques sont analogues dans les quatre cas. On retrouve bien les atomes d'étain et de baryum dans les positions spéciales (4a) et (8c) respectivement. De même, la coordination octaédrique demeure inchangée.
- Les liaisons $Sn...Cl$, sont comparables et ont une valeur moyenne de 2.426\AA , alors que les interactions $M...Cl$, dépend de la nature du métal (comprise entre 3.559 et 3.665\AA).
- Ces trois structures sont donc isostructurales, ces résultats sont attendu vu les valeurs voisines des rayons ioniques des cations Rb^+, Cs^+, Ba^{2+} . Nous pouvons conclure que la substitution de Ba^{2+} par Rb^+ ou Cs^+ n'influence pas l'aspect général de la structure.

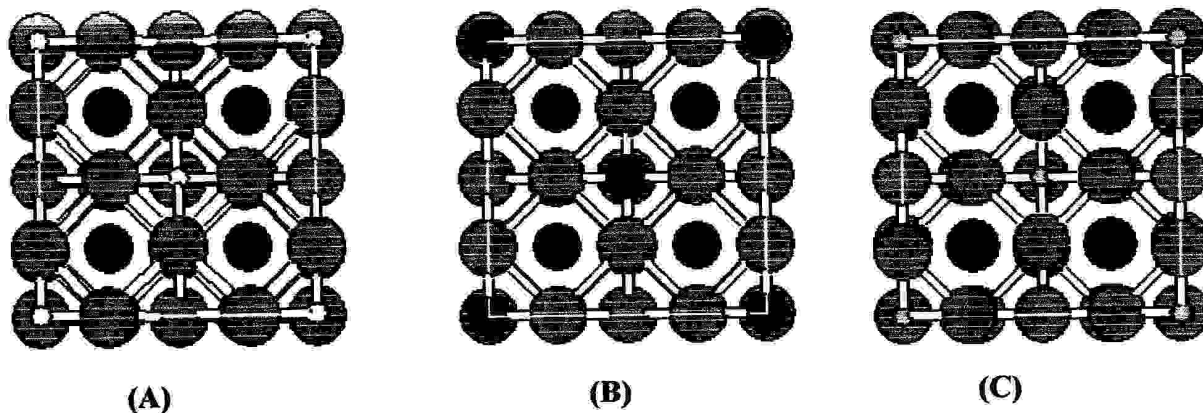


Figure 6.c : vue en perspective des structures

- (A) Rb_2SnCl_6
(B) Rb_2SnCl_6
(C) Cs_2SnCl_6

VIII- Conclusion :

La détermination de la structure du complexe Ba_2SnCl_6 , nous a permis de mettre en évidence une nouvelle variété cristalline et de décrire l'environnement des atomes d'étain et de Baryum.

La structure est de type ionique, constituée de deux couches d'octaèdres $[SnCl_6]^{4-}$ alternées et des atomes de baryum Ba^{2+} occupent les cavités laissés entre ces couches, l'unité asymétrique représente quatre groupements formulaire par maille.

L'ensemble de la structure est maintenu par un réseau de liaisons du type $Ba...Cl$, qui assure les liaisons intra et inter couches de l'édifice cristallin.

Les longueurs et les angles de liaisons mettent en évidence la non stéréo-activité de la paire libre.

Cette nouvelle phase qui est le Ba_2SnCl_6 présente la particularité d'être la première structure contenant un site d'étain II avec une paire libre non stéréo-active.

Références

- [1]: Zeitschrift fuer anorganische und allgeneire chemie (1990).591, p, 7-16.
- [2]: Werner and Weil. Acta Crystallographica E , Structure Reports Online. (2003), 59, p, 17-19.
- [3]: Largeau, E.;El-Ghozzi, M.;Metin, J.;Avignant, D.Acta Crystallographica C (39,1983-). (1997), 53, p, 530-532.
- [4]: G.S Brownlee, A.Walker, S.C Nyburg and J.T Szymanski, chem.Commun, (1971), 1073.
- [5]: C.D.Garner, P.Sutton and S.C Wallwork, J.chem.Soc (A) 1967, (1949).
- [6]: Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie (42,1987-) (1987), 42, p, 1273-1281.
- [7]: Journal of Magnetic Résonance (1974), 13, p, 27-37.
- [8]: Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions, Inorganic Chemistry (1972-) (1973), 1973, p, 588-594.

CHAPITRE IV

*ETUDE
DE LA STRUCTURE
CRISTALLINE $Ca_2Ru_2Cl_{10}O, 15H_2O$*

I- Introduction:

Lors de nos investigations dans le système $\text{RuCl}_2/\text{MCl}_2$ tel que ($\text{M}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Ca}$), nous avons pu isolé un nouveau composé à base de ruthénium et de calcium, de formule brute $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, à partir de CaCl_2 et RuCl_2 dans le rapport est 1/1.

Le composé $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le groupe d'espace $\text{P} \frac{2_1}{c}$ du système monoclinique avec les paramètres de maille suivants:

$$a=8,1760(50) \text{ \AA} \quad b=9,3930(50) \text{ \AA} \quad c=18,5910(50) \text{ \AA}$$

La structure présentée ici est d'une grande importance car c'est le premier exemple d'un sel qui contient le ruthénium de chlorure ainsi que le calcium.

On ne compte pas beaucoup de dérivés du $[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]^{4-}$, les seuls rapports structuraux connus sont: $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{OH}_2\text{O}^{[1]}$, $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}^{[2]}$ et $\text{Cs}_4\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}^{[3]}$, ces trois composés cristallisent dans les groupes d'espace $\text{I}4/\text{mmm}$, $\text{I}4/\text{mmm}$, Pbca respectivement du système orthorhombique.

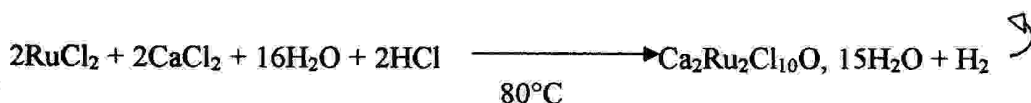
Un des buts de ce travail est la compréhension profonde de la nature de l'interaction entre l'anion $[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]^{4-}$ et les cations hydratés.

La chimie du chlorure, des fluorures et des oxyfluorures de ruthénium est d'intérêt répandu dans l'industrie nucléaire.

II- Mode opératoire:

1- Synthèse:

La synthèse du composé $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée par évaporation rapide à température ambiante d'une solution aqueuse de chlorure de ruthénium et de chlorure de calcium, dont le rapport $\text{RuCl}_2/\text{CaCl}_2 = 1$, selon la méthode illustrée par G. Dénés^[4] et conformément au schéma réactionnel suivant:



* Les cristaux obtenus se présentent sous forme d'aiguilles brunes.

2- Etude cristallographique :

a- enregistrement des intensités :

Un cristal de dimensions $(0.03 \times 0.2 \times 0.01) \text{ mm}^3$ est utilisé dans l'analyse structurale. Les mesures des intensités diffractées sont réalisées sur un diffractomètre automatique **Enraf-Nonius CAD4** muni d'une anticathode en 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 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-EXPRESS**), les réflexions sont mesurées jusqu'à l'angle $\theta_{\text{max}}=30^\circ$.

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

Tableau 1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Formule : $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	Conditions d'enregistrements :
Système : monoclinique	Diffractomètre Enraf- Nonius CAD 4
Groupe d'espace : $\text{P2}_1/\text{c}$	La maille à partir de 25 réflexions
$a = 8,1760(5) \text{ \AA}$	Balayage $w/2\theta$
$b = 9,3930(5) \text{ \AA}$	$\theta_{\text{max}} = 30^\circ$
$c = 18,5910(5) \text{ \AA}$	Radiation $\text{K}\alpha \text{ Mo } \lambda\text{K}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$
Volume: $v=1413,5(12) \text{ \AA}^3$	2887 réflexions mesurées
Nombre de motifs par maille : $Z= 2$	27 variables
Dimension (mm^3) : $0.03 \times 0.2 \times 0.01$	
Couleur : bruns	
Forme : aiguille	
$\mu = 2,431 \text{ mm}^{-1}$	
$\beta = 100.5$	

b- résolution et affinements de la structure

Les intensités collectées sont corrigées en introduisant le facteur de Lorentz polarisation. La structure est résolue par les méthodes directes à l'aide de la chaîne de programme WingX [5] et les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin MERCURY et DIAMOND.

Les valeurs des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes équivalents sont consignées dans le tableau 3.

L'affinement des coordonnées avec les facteurs d'agitation thermique isotropes conduit aux facteurs de reliabilité pondéré et non pondéré $R_w = 0.0962$ et $R = 0.0312$ avec un GOF de 2.231. En tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes, ces valeurs deviennent $R_w = 0,0418$ et $R = 0,0366$ avec un GOF de 1,052.

Les conditions d'affinements sont représentées dans le tableau2.

Tableau2 : conditions d'affinement de la structure

Affinement:

$R_w = 4.18 \%$

$R = 3.66 \%$

GOF = 1.052

27 variables

1170 réflexions utilisées, $I > 2\sigma(I)$

$\mu = 2,431 \text{mm}^{-1}$

Le tableau3 regroupe les coordonnées des atomes et les facteurs d'agitation thermiques isotropes équivalent.

Tableau 3 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

Atome	A	Y	Z	B
Ru	0.02160 (4)	0.58890 (3)	0.917249 (15)	0.00850 (10)
Ca	0.44714 (10)	1.09461 (8)	0.85614 (5)	0.01763 (19)
Cl1	-0.26157 (11)	0.64413 (10)	0.88833 (5)	0.0141 (2)
Cl2	0.05636 (11)	0.81691 (9)	0.97280 (5)	0.0145 (2)
Cl3	-0.02294 (12)	0.37470 (10)	0.85163 (5)	0.0157 (2)
Cl4	0.31157 (12)	0.54949 (10)	0.93680 (6)	0.0194 (2)
Cl5	0.06203 (14)	0.69655 (10)	0.80714 (5)	0.0225 (2)
O	0	0.5	1	0.0101 (7)
O1	0.7283 (4)	1.0060 (3)	0.88621 (17)	0.0227 (7)
H12	0.366	0.8246	0.9274	0.034
H11	0.7726	0.9236	0.8756	0.034
O2	0.4264 (4)	0.8984 (4)	0.9345 (2)	0.0383 (9)
H21	0.8093	1.0627	0.908	0.057
H22	0.5048	0.863	0.9615	0.057
O3	0.1554 (4)	1.0281 (3)	0.83069 (17)	0.0324 (8)
H23	0.1139	0.9576	0.8561	0.049
H13	0.0967	0.9841	0.7916	0.049
O4	0.3175 (4)	1.2076 (3)	0.95313 (15)	0.0190 (6)
H14	0.22	1.1888	0.9587	0.028
H24	0.3248	1.297	0.9483	0.028
O5	0.3044 (4)	1.2920 (3)	0.78290 (17)	0.0208 (6)
H15	0.235(4)	1.270(5)	0.7463 (17)	0.031
H25	0.259(5)	1.349(4)	0.809(2)	0.031
O6	0.6138 (3)	1.2980 (3)	0.89629 (15)	0.0183 (6)
H16	0.6747	1.3325	0.8735	0.027
H26	0.5614	1.3778	0.9222	0.027
O7	0.5853 (8)	1.1427 (8)	0.7433 (3)	0.0286 (15)
H17	0.532(11)	1.149(11)	0.701(2)	0.043
H27	0.663(9)	1.200(9)	0.738(5)	0.043
O8	0.4998 (10)	1.0270 (9)	0.7466 (3)	0.0367 (18)
H18	0.442(12)	1.047(12)	0.706(3)	0.055
H28	0.567(11)	0.969(11)	0.731(5)	0.055
O9	0.4171 (9)	0.8793 (8)	0.7784 (4)	0.0342 (16)
H19	0.510(7)	0.857(12)	0.766(5)	0.051
H29	0.387(13)	0.940(10)	0.745(4)	0.051

III- description de la structure :

La structure de dicalcium Mue-oxo-bis (pentachloro ruthenate) pentadecahydraté, de formule générale $Ca_2Ru_2Cl_{10}O, 15H_2O$, est composée d'une entité cationique $[Ca_2, 15 H_2O]^{4+}$, et d'une entité anionique $[Ru_2Cl_{10}O]^{4-}$. L'environnement structural de ruthénium est un octaèdre formé de 5 atomes de chlore et un atome d'oxygène, alors que le calcium est entouré par 9 molécules d'eau dont trois d'entre elles ont un temps d'occupation égale à $\frac{1}{2}$, constituant un polyèdre de coordination. Chaque deux octaèdres ont un atome d'oxygène en commun qui occupe la position spéciale (2c).

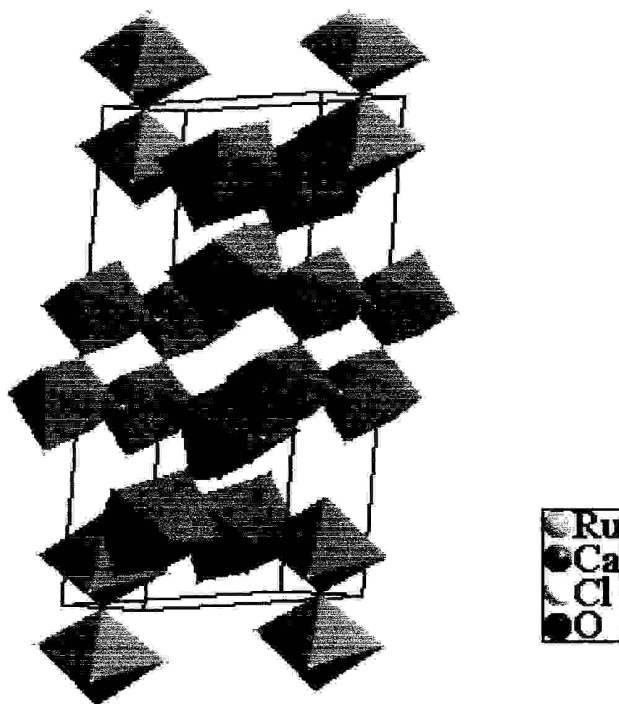


Figure 1: Vue en perspective de la maille cristalline de $Ca_2Ru_2Cl_{10}O, 15H_2O$

III-1- Environnement des atomes:

III-1-a- Environnement de l'atome de ruthénium:

L'atome de ruthénium est environné par 5 atomes de chlore et un atome d'oxygène formant un octaèdre.

Les trois atomes de chlore Cl_2 , Cl_3 et Cl_5 du plan équatorial sont à des distances variant entre 2,3489 et 2,3773 Å quant à l'atome d'oxygène, qui appartient au même plan, il occupe la position spéciale (2c) à une distance de 1,7810 Å. Les angles de ce plan varient entre 86,95 et 176,68°.

Les deux autres atomes de chlore Cl_1 et Cl_4 occupent les sommets de l'octaèdre et forment entre eux un angle de 174,17°.

La figure 2 montre que l'atome de ruthénium possède une coordinance six selon une géométrie octaédrique légèrement déformée bien illustrée dans le tableau 4 qui rassemblent les valeurs des distances et angles caractérisant cet octaèdre.

En se basant sur les valeurs des rayons ioniques, nous remarquons que :
 $r(\text{Ru}^{4+}) + r(\text{Cl}^-) = 2,86 \text{ \AA}$.

Donc : la liaison Ru-Cl est *purement covalente*.

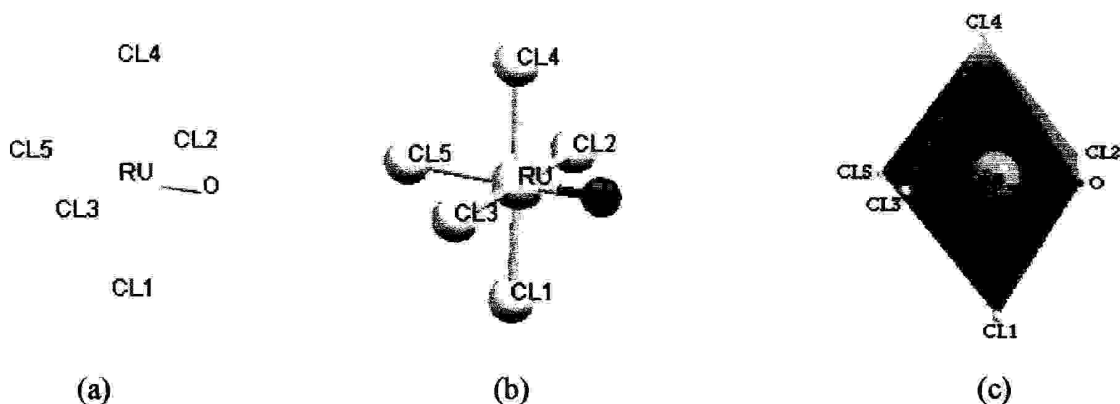


Figure 2 : Environnement octaédrique de ruthénium

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

**Tableau 4: Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)
De l'octaèdre RuCl_5O**

Distances (Å)	Angles de liaisons (°)	
Ru-Cl1=2.3595 (16)	Cl1 Ru CL2=87.38 (4)	Cl4 Ru O=90.75 (3)
Ru-Cl2=2.3773 (14)	Cl1 Ru CL3=89.70 (4)	Cl2 Ru CL3=174.40 (3)
Ru-Cl3=2.3545 (13)	Cl1 Ru CL4=174.17 (4)	Cl2 Ru CL5=88.16 (4)
Ru-Cl4=2.3763 (17)	Cl1 Ru CL5=87.76 (4)	Cl2 Ru O=93.87 (4)
Ru-Cl5=2.3489 (11)	Cl1 Ru O=94.95 (3)	Cl3 Ru CL5=86.95 (4)
Ru-O=1.7810 (5)	Cl4 Ru CL2=91.05 (4)	Cl3 Ru O=91.14 (4)
	Cl4 Ru CL3=91.39 (4)	Cl5 Ru O=176.68 (3)
	Cl4 Ru CL5=86.58 (4)	

III-1-b- Environnement de l'atome de calcium:

L'atome de calcium possède une coordinance de 9, Il est entouré par 9 atomes d'oxygène à des distances variant entre 2,233 et 2,559(Å), formant entre eux des angles allant de 41,6° à 161,96°. Trois parmi les 9 atomes d'oxygène ont un temps d'occupation égale à ½ à savoir O7, O8 et O9. La figure 3 présente l'environnement du calcium qui consiste en un prisme bicapé à base rectangulaire déformée.

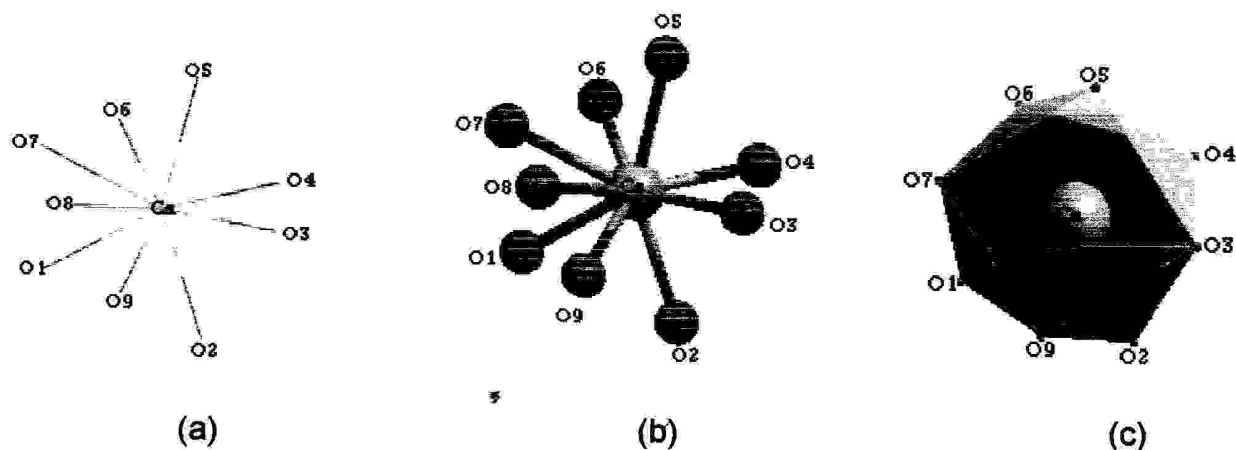


Figure 3: Environnement octaédrique de calcium

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

**Tableau 5: Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)
Du polyèdre RuO_9**

Angles de liaisons (°)		Distances (Å)
O8 Ca O2=112.3(2)	O4 Ca O9=139.71(19)	Ca-O1=2.435(3)
O8 Ca O6=109.6(3)	O8 Ca O5=81.32(19)	Ca-O2=2.370(3)
O2 Ca O6=120.92(11)	O2 Ca O5=147.80(12)	Ca-O3=2.446(4)
O8 Ca O1=79.3(2)	O6 Ca O5=77.26(11)	Ca-O4=2.458(3)
O2 Ca O1=74.93(11)	O1 Ca O5=137.26(11)	Ca-O5=2.491(3)
O6 Ca O1=74.03(10)	O3 Ca O5=73.46(11)	Ca-O6=2.403(3)
O8 Ca O3=93.4(2)	O4 Ca O5=82.08(10)	Ca-O7=2.559(6)
O2 Ca O3=76.59(11)	O9 Ca O5=106.79(19)	Ca-O8=2.233(7)
O6 Ca O3=139.25(11)	O8 Ca O7=30.5(3)	Ca-O9=2.477(7)
O1 Ca O3=145.13(11)	O2 Ca O7=135.97(19)	
O8 Ca O4=161.96(18)	O6 Ca O7=79.50(19)	
O2 Ca O4=79.01(12)	O1 Ca O7=74.74(17)	
O6 Ca O4=73.34(10)	O3 Ca O7=114.69(17)	
O1 Ca O4=118.04(11)	O4 Ca O7=144.21(19)	
O3 Ca O4=75.08(11)	O9 Ca O7=71.6(2)	
O8 Ca O9=41.6(3)	O5 Ca O7=69.37(17)	
O2 Ca O9=73.4(2)	O3 Ca O9=70.44(19)	
O1 Ca O9=82.39(19)	O6 Ca O9=146.64(19)	

III-2- Description de l'empilement:

III-2-a-Enchaînement des octaèdre de coordination $[\text{RuCl}_5\text{O}]^{2-}$:

L'entité $[\text{RuCl}_5\text{O}]^{2-}$ génère par symétrie des couches d'octaèdres séparées parallèlement au plan (b,c) situées à 0 de l'axe a (figure 4a). Cette couche se répète périodiquement par translation du réseau le long de la rangée [100] (figure 4b, 4c). La vue en perspective des couches formées, révèle des files infinies des paires d'octaèdres parallèles le long de l'axe a (figure 4d).

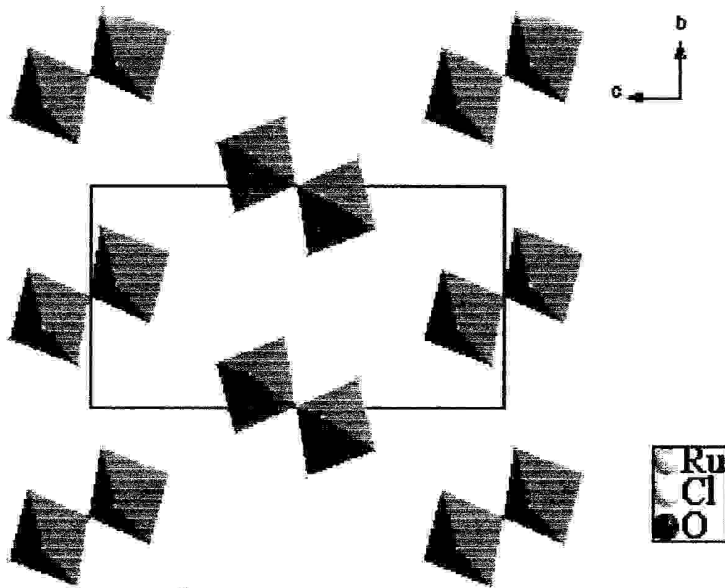


Figure 4a : projection de la couches anionique formée par $[\text{RuCl}_5\text{O}]^{2-}$ sur le plan (b, c) située à $a=0$

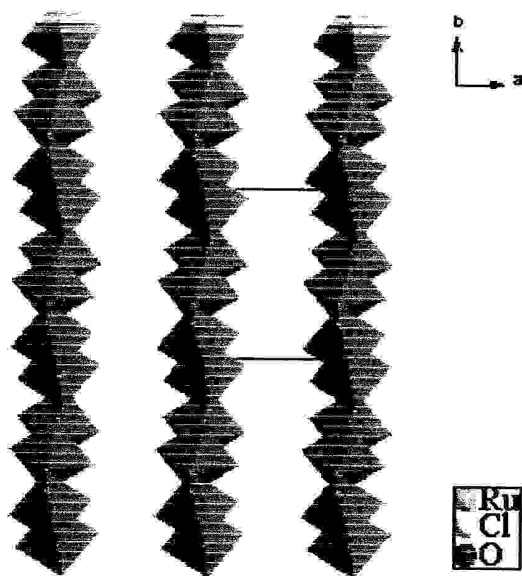


Figure 4b : projection de la couches anionique formée par $[\text{RuCl}_5\text{O}]^{2-}$ sur le plan (a, b) située à $a=0$

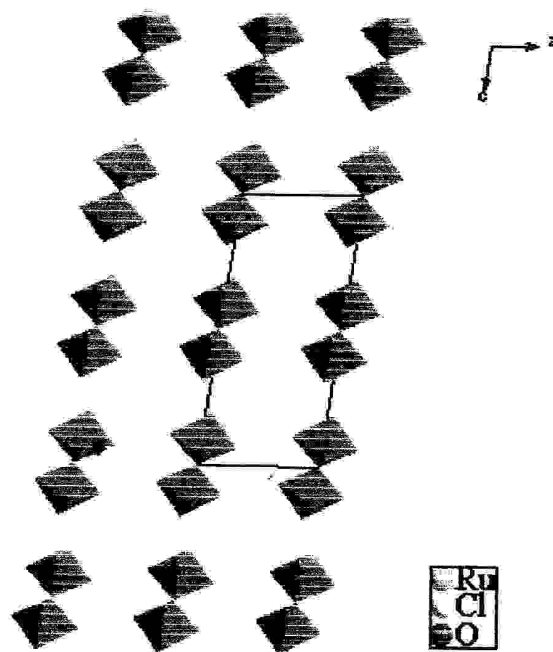


Figure 4c : projection de la couches anionique formée par $[\text{RuCl}_5\text{O}]^{2-}$ sur le plan (a, c) située à $a=0$

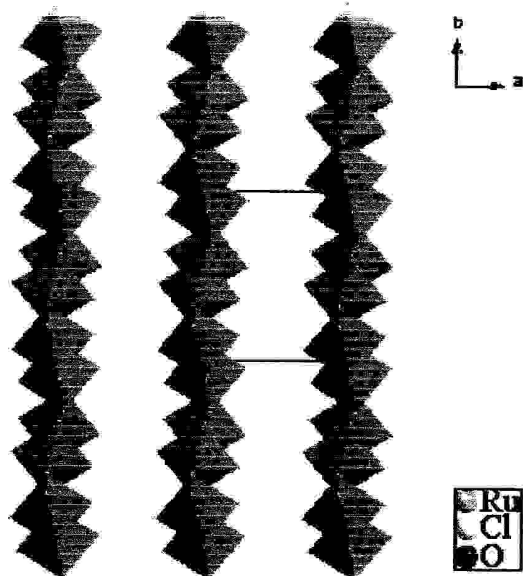


Figure 4b : projection de la couches anionique formée par $[\text{RuCl}_5\text{O}]^{2-}$ sur le plan (a, b) située à $a=0$

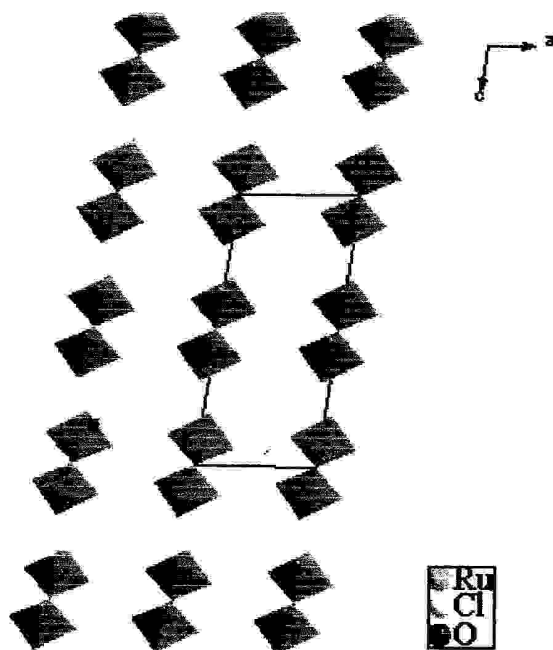


Figure 4c : projection de la couches anionique formée par $[\text{RuCl}_5\text{O}]^{2-}$ sur le plan (a, c) située à $a=0$

III-2-b-Enchaînement des polyèdres de coordination $[Ca_{7,5}(H_2O)]^{2+}$:

De même, l'entité $[Ca_{7,5}(H_2O)]^{2+}$ génère par symétrie des couches de polyèdres indépendantes parallèlement au plan (b, c) (figure 6.a) situées à $\frac{1}{2}$ de l'axe a (figure 6.b).

Ces couches se répètent périodiquement par translation du réseau le long de la rangée [100] (figure 6.c). La vue en perspective des couches formées, révèle des files infinies des polyèdres parallèles le long de l'axe a (figure 7).

Les polyèdres sont situés dans les positions suivantes :

Sur le plan (b, c) :

Nos polyèdres sont à : $(1/8, 1/6)$, $(5/8, 1/3)$, $(3/8, 2/3)$ et $(7/8, 5/6)$.

Sur le plan (a, b) :

Nos polyèdres sont à : $(1/2, 1/8)$, $(1/2, 3/8)$, $(1/2, 5/8)$ et $(1/2, 7/8)$.

Sur le plan (a, c) :

Nos polyèdres sont à : $(1/2, 1/6)$, $(1/2, 1/3)$, $(1/2, 2/3)$ et $(1/2, 5/6)$.

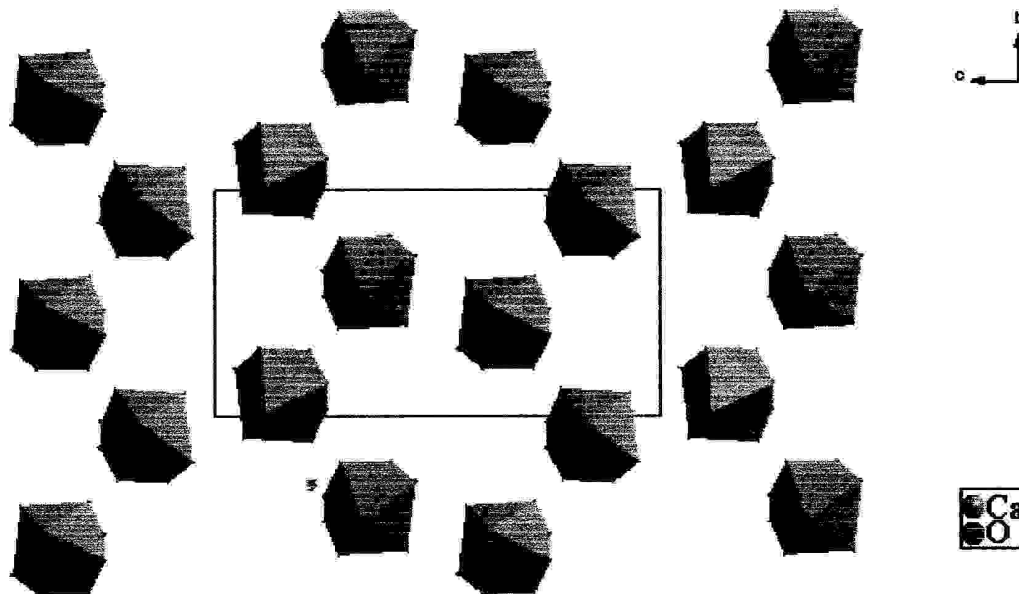


Figure 6a : projection de la couches cationique formée par $[Ca_{7,5}(H_2O)]^{2+}$ sur le plan (b, c)

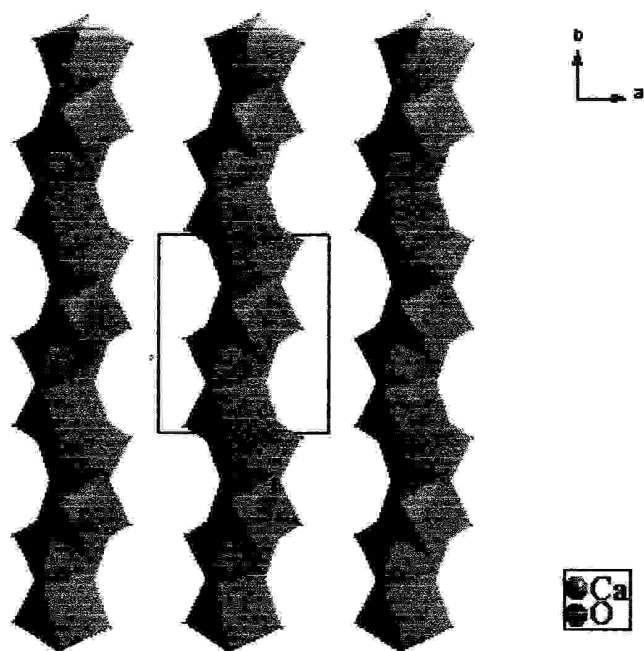


Figure 6b : projection de la couches cationique formée par $[\text{Ca}_{7,5}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ sur le plan (a, b) située à $a=1/2$

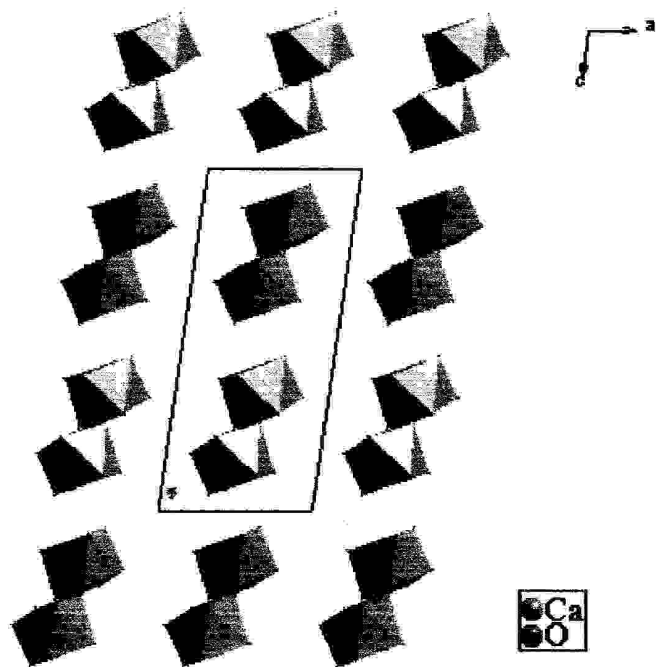


Figure 6c : projection de la couches cationique formée par $[\text{Ca}_{7,5}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ sur le plan (a, c) située à $a=1/2$

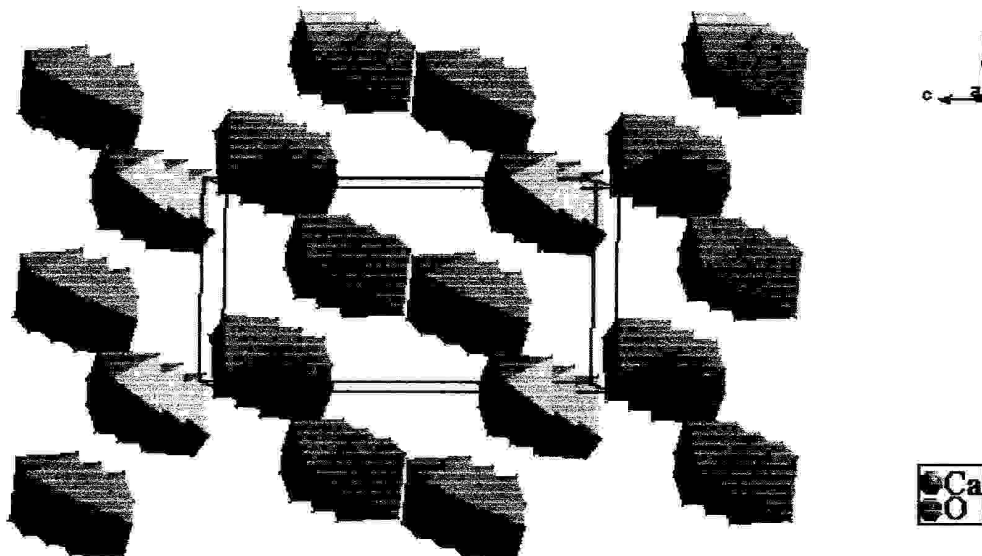


Figure 7. *Vue en perspective des couches formées par les polyèdres $[\text{Ca}_{7,5}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$*

La structure est donc constituée de deux couches alternées, l'une anionique $[\text{RuCl}_5\text{O}]^{2-}$ et l'autre cationique $[\text{Ca}_{7,5}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, la première située à 0 de l'axe a et la deuxième à $\frac{1}{2}$ du même axe (figure 8.a), la répétition de ces deux couches le long de l'axe a donne un empilement ABAB... (figures 8b et 8c).

L'agencement des octaèdres $[\text{RuCl}_5\text{O}]^{2-}$ et les prisme $[\text{Ca}_{7,5}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, laisse apparaître des tunnels dans différentes direction du réseau.

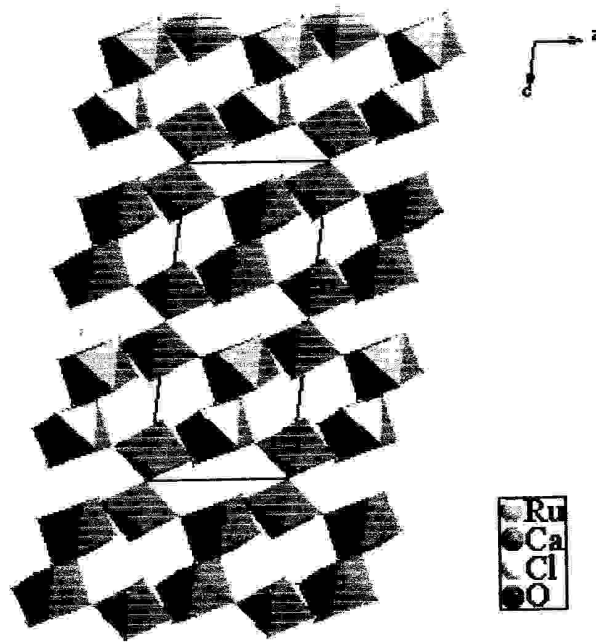


Figure 8a: projection des couches successives situées à $a=0$ et $a=1/2$

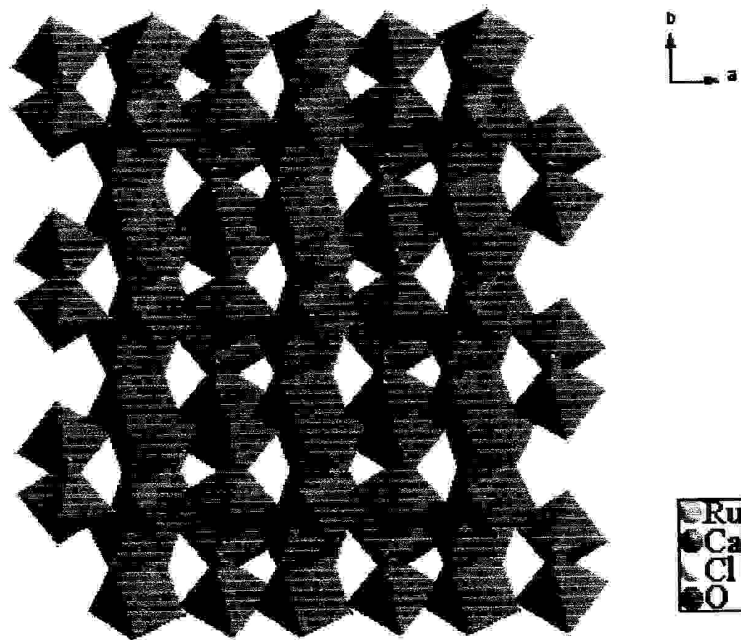


Figure 8b: projection des couches successives sur le plan (a, b)

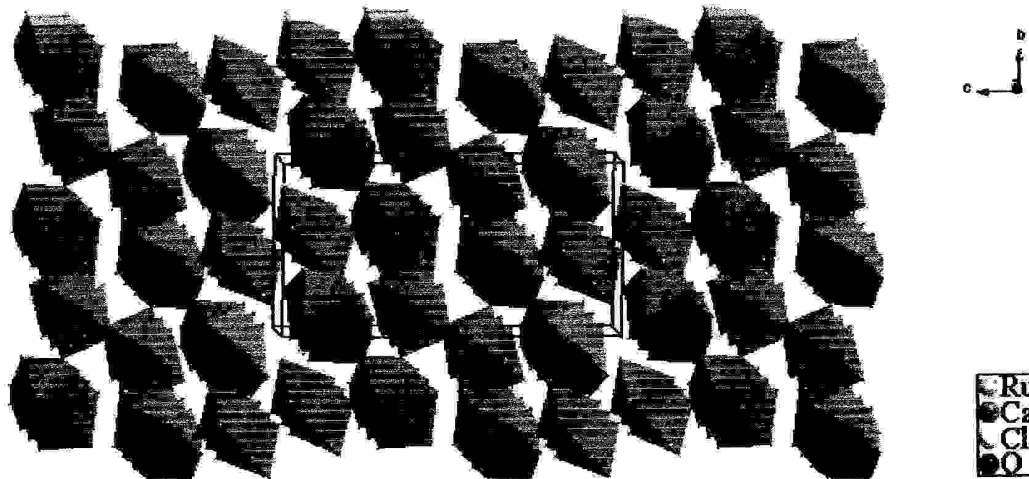
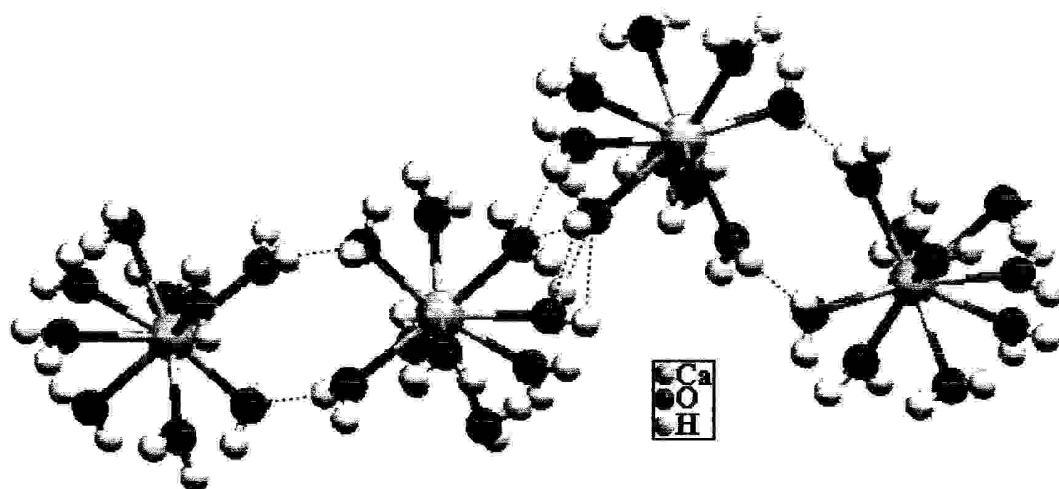


Figure 8c: Vue en perspective du réseau cristallin

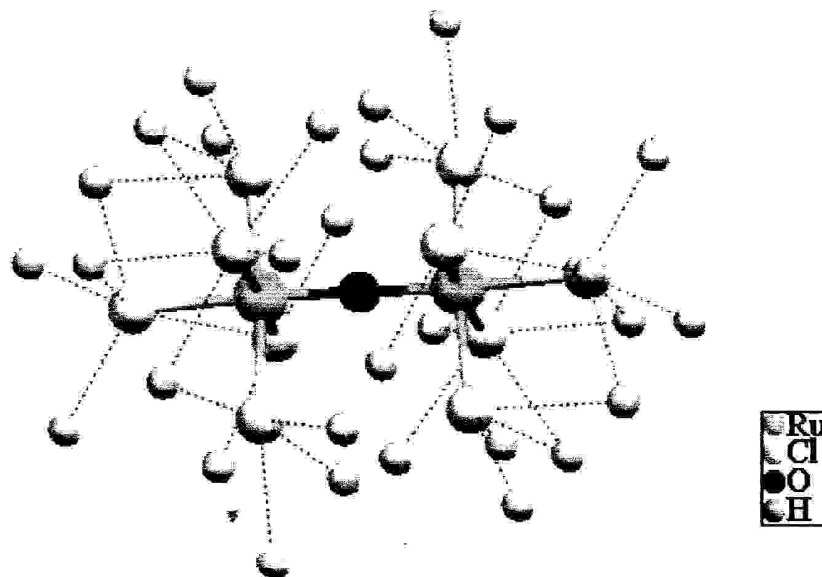
IV- cohésion cristalline :

Une étude plus approfondie de la géométrie des chaînes permet de se rendre compte de la présence de deux types de liaison hydrogène O-H...O et O-H...Cl.

- Le premier type de liaison hydrogène O-H...O assure la cohésion entre les entités cationiques $[\text{Ca}_{7,5}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ appartenant à la même couche. Les distances O-H...O varient entre 1,818 et 2,230(Å) (figure 9a).
- Le deuxième type de liaison hydrogène O-H...Cl assure la cohésion entre les entités cationiques $[\text{Ca}_{7,5}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ situés dans la même couche et les entités anioniques $[\text{RuCl}_5\text{O}]^{2-}$ situés dans la couche parallèle. Les distances O-H...Cl varient entre 2,316 et 2,910(Å). Chaque octaèdre RuCl_5O est entouré par 18 liaisons hydrogènes O-H...Cl (figure 9b).



(a)



(b)

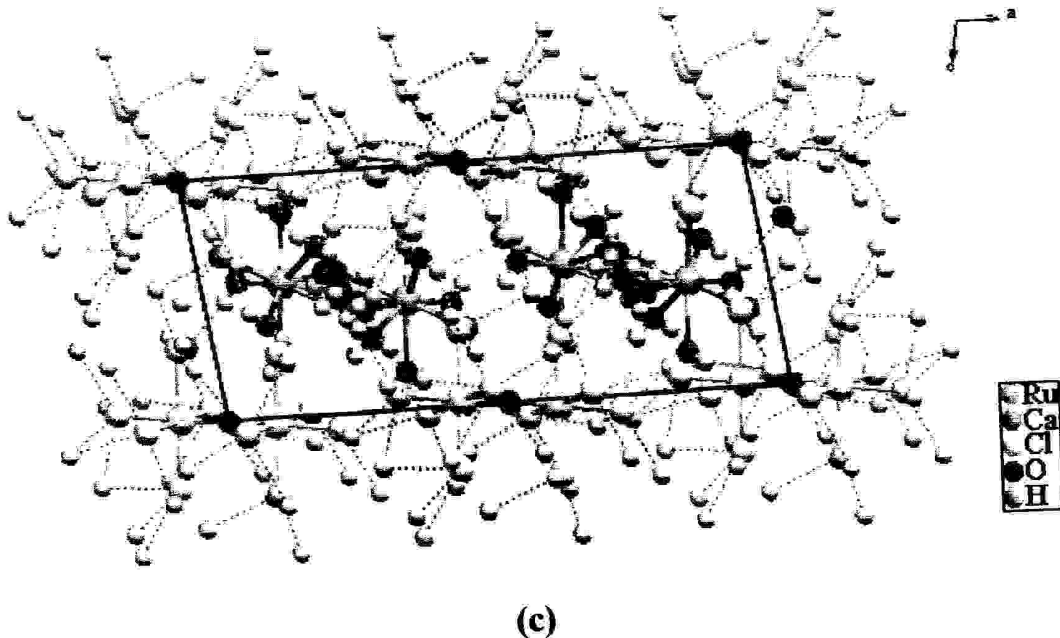


Figure 9: la cohésion cristalline $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}_{15}\text{H}_2\text{O}$
(a)- les liaisons hydrogène de type O-H...O
(b)- les liaisons hydrogène de type O-H...Cl
(c)- projection de la structure sur le plan (a, c)

V- Conclusion:

Au cours de cette partie de notre travail nous avons :

- synthétisé le composé $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}_{15}\text{H}_2\text{O}$
- décrit l'environnement des atomes de ruthénium et de calcium.
- Montré que la structure est de type ionique, constituée de deux couches d'octaèdres de $[\text{RuCl}_5\text{O}]^{2-}$ et de polyèdres de $[\text{Ca}_{7,5}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ alternées, où le groupements formulaires par maille est égal à deux.
- L'ensemble de la structure est maintenu par un réseau de liaisons hydrogènes de types O-H...O (1,818 - 2,230(Å)) et O-H...Cl (2,316 - 2,910(Å)), qui assure les liaisons intra et inter-couches de l'édifice cristallin.

Références

- [1]: Acta Crystallographica (1,1948-23,1967) (1952), 5, 185-186.
- [2]: Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982) (1979), 35, 558-561.
- [3]: Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures (1999), 214, 303-304.
- [4]: Werner and Weil. Acta Crystallographica E , Structure Reports Online. (2003), 59, p,17-19.
- [5]: Largeau, E.;El-Ghozzi, M.;Metin, J.;Avignant, D.Acta Crystallographica C (39,1983-). (1997), 53, p, 530-532 .

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à la recherche de nouvelles phases de chlorures d'étain associés aux alcalino-terreux ($\text{SnCl}_2\text{-MCl}_2$), et de chlorures de ruthénium également associés aux alcalino-terreux ($\text{RuCl}_2\text{-MCl}_2$).

Au cours de cette étude, nous avons identifié deux phases originales :

Ba_2SnCl_6 et $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$

➤ La première structure est de type ionique, constituée de deux couches d'octaèdres $[\text{SnCl}_6]^{4-}$ alternées et d'atomes de baryum Ba^{2+} . L'ensemble de la structure est maintenu par un réseau de liaisons de type $\text{Ba}\dots\text{Cl}$, qui assure les liaisons intra- et inter- couches de l'édifice cristallin. Cette nouvelle phase qui est le Ba_2SnCl_6 présente la particularité d'être la première structure contenant un site d'étain II avec une paire libre non stéréo-active.

➤ La deuxième structure est de formule générale $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Elle peut être décrite par la succession de deux types de couches : anioniques ($[\text{RuCl}_5\text{O}]^{2-}$ à $x = 0$) et cationiques ($[\text{Ca}_{7,5}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ à $x = 1/2$). L'ensemble se répète périodiquement le long de l'axe a . Les différentes couches ne sont retenues entre elles que par des interactions $\text{O-H}\dots\text{Cl}$.

ملخص

هذا العمل يتكون من مقدمة يتبعها أربع فصول ونختم بخلاصة عامة والهدف من هذا هو البحث عن بنيات جديدة معدنية على أساس القصدير و الريتانيوم.
أثناء هذا العمل قمنا بـ:

✓ أنجزنا في فصلين دراسة نظرية للتقنيات الرئيسية التي استخدمناها طيلة الدراسة البنيوية، هذا في الجزء الأول، وذكرنا بكمياء المركبات القصديرية (II و IV) هذا في الجزء الثاني.

✓ أما الجزء الثالث فهو مخصص للتحضير والدراسة البنيوية للمركب Ba_2SnCl_6 مرفقا بمقارنة مع المركبات القديمة التي تنتمي إلى نفس النوع.

✓ نقدم في الجزء الرابع التحضير والدراسة البنيوية للمركب أساسه الريتانيوم والكالسيوم $Ca_2Ru_2Cl_{10}O,15H_2O$ الذي حصلنا عليه عن طريق خلط $RuCl_2$ مع $CaCl_2$ بمعاملات مختلفة.

كملخص يبدو أنه من الصالح بالذكر، أن النظرية الكيميائية قوية في مجال الدراسة البنيوية للمركبات المعدنية، ودراسة الخصائص الفيزيائية لازمة لإبراز أهمية هذه المركبات خاصة من حيث الناقلية الكهربائية.

Summary

This work, constituted by a general introduction followed by four chapters and completed by a general conclusion, has as object the research of new mineral structures based on tin and ruthenium.

In this study, we have:

- Realized, in two chapters, a bibliographic part that regroups the principles techniques used in the structure determination in the 1st chapter and the chemistry of tin (II) and (IV) compounds in the 2nd chapter.
- Reminded, in the 3rd chapter, the different properties mineral tin (II) compounds and presented the synthesis and the structural description of Ba₂SnCl₆ thus a comparative study with the old crystalline varieties.
- Presented, in the fourth chapter, the synthesis and the structure study of a compound based on ruthenium and calcium (Ca₂Ru₂Cl₁₀O₁₅H₂O), obtained from the system RuCl₂/CaCl₂, system with different proportions.

In summary, it seems possible to say that the concept of the chemistry is strong in the structural determination domain of mineral substances. A study of physical properties is necessary to show the importance of these compounds, especially about the electrical conductivity.

RESUME

Ce travail, constitué d'une introduction générale suivie de quatre chapitres et achevé par une conclusion générale, a pour objet la recherche de nouvelles structures minérales à base d'étain et de ruthénium.

Au cours de ce travail nous avons :

➤ effectué, en deux chapitres, une partie bibliographique dans laquelle nous avons regroupé ; les techniques principales que nous avons utilisé lors de la détermination structurale dans le premier chapitre et la chimie des composés de l'étain (II) et (IV) dans le second chapitre.

➤ Rappelé, dans le troisième chapitre, les diverses propriétés des composés minéraux à base d'étain(II). La synthèse et la description structurale du composé Ba_2SnCl_6 sont passées en revue, accompagnées par une étude comparative avec les anciennes variétés cristallines.

➤ Présenté, dans le quatrième chapitre, la synthèse et l'étude structurale d'un composé à base de ruthénium et de calcium ($\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}_{15}\text{H}_2\text{O}$), qui a été obtenu à partir du système $\text{RuCl}_2/\text{CaCl}_2$ possédant des proportions différentes.

RESUME

Ce travail, constitué d'une introduction générale suivie de quatre chapitres et achevé par une conclusion générale, a pour objet la recherche de nouvelles structures minérales à base d'étain et de ruthénium.

Au cours de ce travail nous avons :

➤ effectué, en deux chapitres, une partie bibliographique dans laquelle nous avons regroupé ; les techniques principales que nous avons utilisé lors de la détermination structurale dans le premier chapitre et la chimie des composés de l'étain (II) et (IV) dans le second chapitre.

➤ Rappelé, dans le troisième chapitre, les diverses propriétés des composés minéraux à base d'étain(II). La synthèse et la description structurale du composé Ba_2SnCl_6 sont passées en revue, accompagnées par une étude comparative avec les anciennes variétés cristallines.

➤ Présenté, dans le quatrième chapitre, la synthèse et l'étude structurale d'un composé à base de ruthénium et de calcium ($Ca_2Ru_2Cl_{10}O_{15}H_2O$), qui a été obtenu à partir du système $RuCl_2/CaCl_2$ possédant des proportions différentes.

En résumé, il semble permis de dire que le concept de la chimie est fort dans le domaine de la détermination structurale des substances minérales. Une étude des propriétés physiques est nécessaire pour remonter à l'importance de ces composés, surtout en ce qui concerne la conductivité électrique.