

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

**Université Mentouri - Constantine**  
**Faculté des Sciences**  
**Département de Chimie**

N° d'ordre :.....  
Série :.....

## **THÈSE**

présentée en vue de l'obtention  
du grade de magistère de l'Université Constantine  
mention: Cristallographie

par  
**M<sup>elle</sup> Meriem Benslimane**

# **Etude structurale des composés à base d'étain et de complexes organométalliques au cobalt et au manganèse**

Soutenue le 09/11/2004 devant le jury composé de :

**M. BENMOUSSA**

Professeur à l'Université Badji Mokhtar de Annaba

**Président**

**M.SEBAIS**

Professeur à l'Université Mentouri de Constantine

**Examineur**

**C.BOUDAREN**

Maître de Conférence à l'Université Mentouri de Constantine

**Examineur**

**H.MERAZIG**

Maître de Conférence à l'Université Mentouri de Constantine

**Rapporteur**

*A mes par ents*

*Ma grande mère*

*Mes frères et sœurs*

*Et à tout ceux que j'aime et j'estime*

## REMERCIEMENTS

---

*Je remercie Mr de Hocine Merazig, Maitre de Conférence à l'université de Constantine, pour m'avoir offert le meilleur encadrement de thèse que je pouvais souhaiter. je dois tant, il m'a constamment soutenue et dirigée tout en me laissant une grande liberté. Pour l'intérêt qu'il a bien voulu accorder à mon travail, pour ses conseils clairs et ses questions constructives, pour ses corrections approfondies, pour la motivation qu'il sait inspirer, ainsi que les longues heures qu'il m'a accordées aux difficiles moments de la rédaction, m'ont beaucoup appris et encouragée, je lui exprime ici toute ma reconnaissance.*

*A Chouki Boudaren, Maitre de Conférence à l'université de Constantine, j'ai eu le plaisir de beaucoup travailler avec lui. La pertinence de ses conseils de pédologue et de modélisateur m'ont beaucoup appris et encouragée. Veuillez bien trouver ici le témoignage de mon profond respect et ma grande reconnaissance. Egalement, je tient à exprimer toute ma gratitude pour l'honneur que vous m'avez fait, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.*

*Je pris monsieur M.Benmoussa, Professeur à l'Université Badji Mokhtar de Annaba, qui ma fait le très grand honneur de bien vouloir juger ce travail, d'agréer l'hommage de mon profond respect.*

*J'exprime mes respectueux remerciement à monsieur M.Sbais, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail.*

**Introduction générale** ..... 1

## CHAPITRE I

### Analyse élémentaire par fluorescence X

- 1 -- Introduction ..... 4
- 2 -- Principes physiques ..... 6
  - 2.1 - Sollicitation standard et rayonnement propre..... 6
  - 2.2 - Les rayons X..... 6
  - 2.3 - L'effet photoélectrique et fluorescence ..... 8
  - 2.4 - Sélection des photons X ..... 10
- 3 -- Les effets de matrice ..... 15
  - 3.1 - Absorption..... 15
  - 3.2 - Surexcitation..... 16
  - 3.3 - Les éléments légers..... 16
- 4 -- Les spectromètres ..... 17
  - 4.1 - Spectromètres dispersifs en énergie (EDS/EDXRF)..... 17
  - 4.2 - Spectromètres dispersifs en longueur d'onde (WDS/WDXRF).. 17
  - 4.3 - Spectromètres utilisant le même principe d'analyse..... 18
- 5 -- Mise en équation des effets de matrice..... 20
  - 5.1 - Spectre du tube ..... 21
  - 5.2 - Absorption..... 21
  - 5.3 - Fluorescence..... 23
  - 5.4 - Loi globale..... 24
  - 5.5 - lois élémentaires de la physique utiles en fluorescence X ..... 25

• 6 -- Principe de fonctionnent.....	31
○ 6.1 - <i>Le générateur haute tension</i> .....	32
○ 6.2 - <i>Le tube à rayons X</i> .....	32
○ 6.3 - <i>Porte- échantillon</i> .....	32
○ 6.4 - <i>Echantillon</i> .....	32
○ 6.5 - <i>Emission du rayonnement secondaire, dit de fluorescence X</i> ....	36
○ 6.6 - <i>Le collimateur</i> .....	37
○ 6.7 - <i>Le cristal</i> .....	37
○ 6.8 - <i>Le détecteur</i> .....	38
• 7 -- Méthodes expérimentale.....	38
○ 7.1 - <i>Analyse qualitative</i> .....	38
○ 7.2 - <i>Analyse quantitative</i> .....	39
8 -- Utilisation du spectromètre de fluorescence X.....	40

## CHAPI TRE II

### **Technique expérimentale**

• 1 -- Introduction.....	42
• 2 -- Analyse spectroscopique.....	42
• 4 -- Analyse radiocristallographique.....	43
• 5 -- Synthèse.....	48
• 6 -- Caractérisation cristallographique.....	49
• 7 -- Caractérisation par spectroscopie de fluorescence X.....	50

## Chapitre III

# Etude structurale de complexes organométalliques à base de cobalt et de manganèse

<b>Introduction.....</b>	<b>53</b>
--------------------------	-----------

### Etude structurale du composé $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$

• 1 -- Introduction .....	54
• 2 -- Etude cristallographique.....	54
o 2.1 - <i>Etude préliminaire</i> .....	54
o 2.2 - <i>Enregistrement des intensités</i> .....	54
o 2.3 - <i>Résolution et affinement de la structure</i> .....	55
o 2.4 - <i>Description de la structure</i> .....	57
• 3 -- Caractérisation par spectroscopie de fluorescence X.....	67
o 3.1 - <i>Analyse de la courbe</i> .....	68
• 4 -- Conclusion.....	69

### Etude structurale du composé $\text{MnC}_{28}\text{H}_{26}\text{OS}_2\text{N}_8$

• 1 -- Introduction .....	70
• 2 -- Etude cristallographique.....	70
o 2.1 - <i>Etude préliminaire</i> .....	70
o 2.2 - <i>Enregistrement des intensités</i> .....	70
o 2.3 - <i>Résolution et affinement de la structure</i> .....	71

o 2.4 - <i>Description de la structure</i> .....	73
• 3 -- Caractérisation par spectroscopie de fluorescence X.....	80
o 3.1 - <i>Analyse de la courbe</i> .....	80
• 4 -- Conclusion.....	81
Bibliographie.....	82
Conclusion générale.....	87
Annexe I.....	89
Annexe II.....	91
Annexe III.....	104
Résumé.....	107
Abstract.....	108
Index.....	110

# *Introduction générale*



## **Introduction générale**

Toute science progresse par la réalisation et l'interprétation d'expériences, par l'introduction de nouveaux concepts, ... Des améliorations et corrections se succèdent alors, dévoilant parfois des erreurs ou des imprécisions du passé. Dans de nombreuses situations, la recherche scientifique induit des interrogations sur l'articulation des travaux actuels par rapport à la masse des connaissances précédentes. Dès lors, on se rend compte qu'une connaissance, une culture, même partielle, en histoire des sciences, constitue un avantage majeur pour l'étudiant, l'enseignant et plus généralement le scientifique.

Actuellement, la cristallographie est une véritable science qui se consacre à l'étude des substances cristallines à l'échelle atomique, basée sur les principes de la mécanique chimique et sur les connaissances concernant la structure de la matière condensée, dont la plus grande partie est composée de cristaux : minéraux et minerais, métaux et alliages, céramiques et ciments, dents, os, pratiquement tout les produits chimiques inorganiques et organiques, vitamines, protéines, virus,...etc. et leur transformations où l'arrangement spatial des atomes est étroitement lié à ses propriétés.

Ces méthodes de recherche sont basées essentiellement sur les phénomènes de diffraction, que ce soit par rayons X, radiation synchrone, électrons ou neutrons. Les échantillons peuvent être sous forme de poudre ou de monocristaux.

L'évolution de cette branche s'est particulièrement accélérée au cours de ces dernières décennies grâce à plusieurs facteurs :

- ◆ le développement des techniques expérimentales.
- ◆ le développement des travaux théoriques sur la structure de la matière.
- ◆ les progrès technologiques que la cristallographie a su adapter à ses besoins citons :

développement extraordinaire des sources de radiation, du tube à rayons X à la construction de nombreuses sources de radiation synchrone et de neutrons, ainsi le développement de

nouvelle génération de détecteurs électroniques beaucoup plus fiables et sensibles, permettant l'accès à des structures aussi complexes et des outils informatiques très performants pour le traitement des données obtenus dans les expériences de diffraction par l'échantillon, mais toutes ces innovations extraordinaires n'auraient eu qu'un intérêt limité, si les cristallographes n'avaient pas réussi de leur côté, leur propre révolution méthodologique.

Nous disposons au niveau du Laboratoire de Chimie Moléculaire du Contrôle de l'environnement et des Mesures Physico-chimiques, du département de chimie de l'université Mentouri de Constantine<sup>[1]</sup> des techniques les plus sophistiquées :

- ◆ Le diffractomètre à quatre cercles ENRAF-NANIOUS lié à des ordinateurs via une interface, dans lesquels est implantée une chaîne de programmes, permettant simultanément la mesure des intensités diffractées.
- ◆ la spectrométrie de fluorescence X lié aussi à des ordinateurs via une interface, permettant l'analyse qualitative et quantitative des éléments du tableau de Mendeleïev du Bore à l'Uranium.

A la suite de nos travaux nous avons été amenés à examiner par diffraction des rayons X et par spectrométrie de fluorescence X deux composés organométalliques bien cristallisés, fournis par le professeur **D.VELMURUGAN** du Laboratoire de Cristallographie et de Biophysique de l'Université de Madras, INDE.

L'objet du présent mémoire est d'explorer les renseignements cristallographiques concernant le type de composés étudiés, il est constitué de trois chapitres :

- ◆ Dans une première partie (Chapitre.I) nous dressons un rappel sur l'une des techniques les plus sophistiquées : la spectrométrie de Fluorescence X.
- ◆ Le second chapitre de cette partie (Chapitre.II) est consacré à la définition des techniques utilisées et les résultats de caractérisation par spectroscopie fluorescence X, ainsi que l'étude radiocristallographique des composés à base d'étain.

- La troisième partie (Chapitre.III) est consacrée à notre recherche, la présentation et la discussion de deux structure cristallines ; il s'agit des structures organométalliques :

**MnC<sub>28</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub>N<sub>8</sub>** , **CoC<sub>23</sub>H<sub>26</sub>SON<sub>9</sub>**. Une analyse structurale et une description ont été largement discutés.

Enfin, nous terminerons avec une conclusion générale et perspectives des deux structures cristallines.

*Chapitre I*  
*Analyse élémentaire par*  
*fluorescence X*

## 1 -- Introduction

La spectrométrie de fluorescence X (FX ou XRF pour *X-ray fluorescence*) est une technique permettant l'analyse élémentaire<sup>[2]</sup>, c'est-à-dire que l'on peut savoir quelle quantité on a de tel ou tel atome, mais on ne sait pas sous quelle forme chimique. Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X)

Cette technique permet de mesurer des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eau, ciments, polymères, verres... Cependant, elle ne peut pas détecter les éléments légers (faible numéro atomique  $Z$ ) : l'analyse de l'hydrogène H, du lithium Li et du béryllium Be est impossible, celle du bore B, du carbone C, de l'azote N, de l'oxygène O et du fluor F est délicat<sup>[3]</sup> et nécessite l'utilisation de canaux spécifiques à ces éléments.

Globalement, l'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X, l'échantillon «entre en résonance» et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres - c'est la fluorescence. Si l'on regarde le spectre en énergie des rayons X fluorescents, on voit des pics caractéristiques des éléments présents, on sait donc quels éléments on a, et la hauteur des pics permet de déterminer en quelle quantité<sup>[4]</sup>.

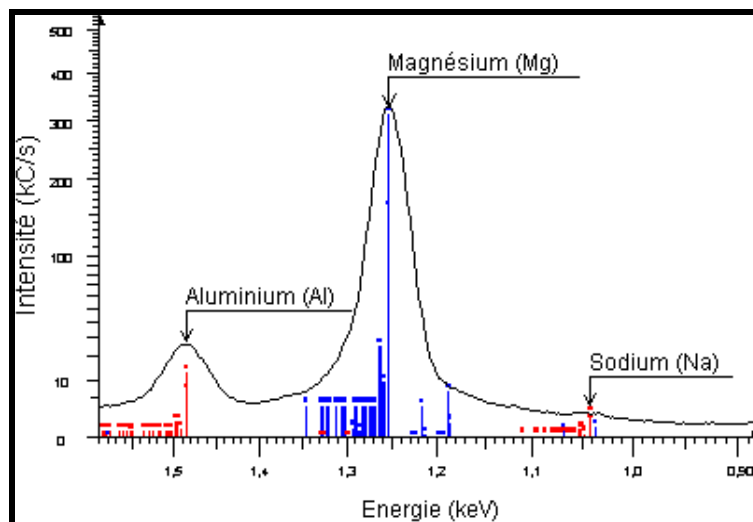


Fig. 1-1 Exemple d'un spectre en énergie du rayonnement fluorescent d'un échantillon

Un des grands problèmes de cette technique est la prise en compte des «effets de matrice». En effet, plusieurs échantillons contenant la même quantité d'aluminium Al (par exemple) ne donneront pas le même signal, car l'environnement des atomes d'Al (la matrice) absorbe plus ou moins le signal, ou bien peut au contraire amplifier ce signal. Il faut donc utiliser des algorithmes informatiques basés sur les phénomènes physiques pour pouvoir calculer les concentrations.

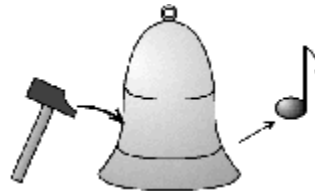
L'idée de la technique en elle-même date de 1912 (Henry Moseley), mais il a fallu attendre les années 1950 pour avoir les premiers spectromètres commerciaux. Par ailleurs, il fallu attendre les années 1980 pour avoir des logiciels d'exploitation des résultats permettant de prendre en compte de manière exacte les effets de matrice ; les équations sont connues depuis 1955 (J. Sherman), mais il manquait les algorithmes d'optimisation et la puissance de calcul informatique. Entre-temps, des méthodes de correction dites «empiriques» des effets de matrice ont été développées, mais elle ne sont valables que pour des gammes d'étalonnage restreintes, c'est-à-dire. si tous les échantillons sont à peu près semblables. Les méthodes empiriques n'ont normalement plus de raisons d'être. Mais par habitude, et aussi parce qu'elles sont parfois plus simples, on continue à les utiliser bien qu'elles soient d'une précision parfois douteuse.

## 2 -- Principes physiques

### 2.1 - Sollicitation standard et rayonnement propre

Le principe de l'analyse est le suivant: on excite l'échantillon avec un rayonnement standard (sollicitation), et on analyse le rayonnement propre réémis par l'échantillon.

Le principe est semblable à celui de la cloche : on frappe sur une cloche avec un marteau (sollicitation), et l'on récupère une note, dont la hauteur et le timbre sont caractéristique de la cloche. Si l'on frappe plus ou moins fort, ou si l'on change de marteau, on aura toujours la même note avec le même timbre. Cependant, si l'on veut comparer les cloches entre elles, il faut que la sollicitation soit la même.



*Fig. 2-1 Analogie entre la fluorescence X et la cloche*

Pour la fluorescence X, on sollicite avec un rayonnement X dit «blanc» (c'est-à-dire à spectre large), et l'échantillon émet des rayons X selon un spectre caractéristique.

### 2.2 - Les rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques (OEM), de même nature que les ondes radio, la lumière ou les micro-ondes. Ce sont des perturbation des champs électrique et magnétique ambiants qui se propagent. Ces ondes sont en fait découpées en petits paquet d'onde, appelés photons.

Ce qui différencie les différentes ondes électromagnétiques, c'est leur gamme de fréquence ou de longueur d'onde, ainsi que l'énergie que transporte chaque photon (les deux

sont liés). Les domaines des différentes ondes électromagnétiques sont représentés sur le schéma ci-dessous.

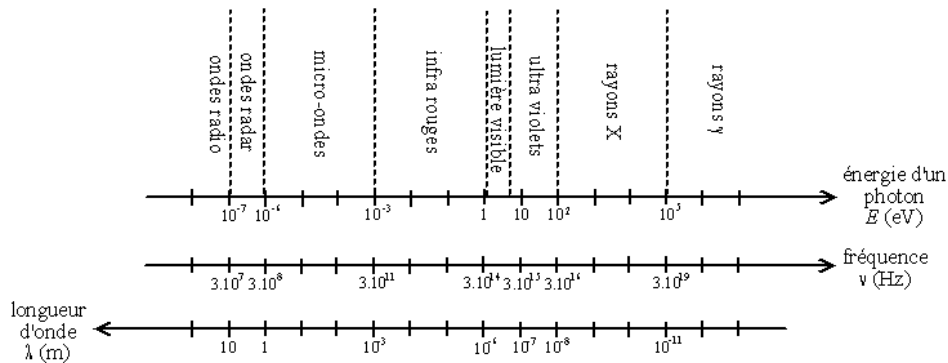


Fig. 2-2 Spectre des ondes électromagnétiques

On voit que :

- l'énergie contenue dans les photons X (plusieurs keV) est bien plus grande que celle des photons lumineux ; elle est suffisamment grande pour pouvoir arracher des électrons situés au cœur des atomes ;
- la longueur d'onde des rayons X (quelques angströms) est bien plus petite que celle de la lumière ; elle est de l'ordre de grandeur des distance entre les atomes dans les cristaux, les cristaux peuvent donc diffracter les rayons X.

Les rayons X ont été découverts en 1895 par Wilhelm Röntgen<sup>[5]</sup>, un physicien allemand. Ils sont surtout connus pour leur pouvoir pénétrant, caractéristique utilisée en imagerie médicale pour les radiographies et les tomographies (scanners). Mais c'est ici leurs propriétés d'interaction avec les atomes qui nous intéressent.



Pour produire des rayons X, on utilise en général un tube de Coolidge : le rayonnement est provoqué par le freinage d'électrons, on parle de «rayonnement continu de freinage» ou *Bremsstrahlung* en allemand .

On utilise aussi parfois une source radioactive (pour les appareils portables), mais ceci tend à disparaître avec le développement de mini-tubes.

### 2.3 - L'effet photoélectrique et fluorescence

Les rayons X issus du tube excitent les atomes de l'échantillon, ils leur transmettent de l'énergie. L'état de l'atome ainsi excité est instable, l'atome va évacuer cette énergie en réémettant un photon X.

#### Excitation

Dans un atome, les électrons sont répartis dans des couches. Plus la couche est proche du noyau, plus l'énergie de liaison noyau-électron est forte.

Du fait de leur énergie importante, les photons X vont arracher des électrons situés au cœur des atomes, près du noyau ; l'atome se retrouve ionisé.

L'ionisation de la matière par des photons porte le nom d'«effet photoélectrique», et a été découvert par Heinrich Hertz en 1887.

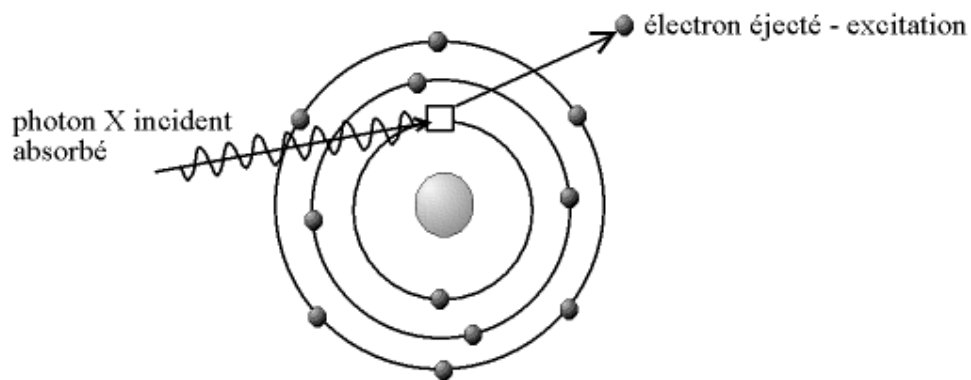


Fig. 2-3 Ionisation par effet photoélectrique

### Déexcitation, émission caractéristique, fluorescence

Un électron d'une couche périphérique va redescendre pour combler la place laissée vide par l'électron qui a été éjecté. Ce faisant, l'électron va perdre de l'énergie, qui va être émise sous la forme d'un photon. L'énergie de ce photon, qui est aussi dans le domaine X, est égale à la différence d'énergie entre la couche périphérique et la couche au cœur, donc chaque atome va émettre des photons d'une énergie propre. C'est le phénomène de «fluorescence», ou d'«émission caractéristique».

Il peut y avoir plusieurs transitions électroniques possibles, donc un type d'atome (un élément chimique donné) peut émettre plusieurs types de photons. Pour nommer ces différents types de photons, on utilise la notation inventée par Karl Siegbahn en 1927. Ainsi, on parle de photon  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta_1$ ,  $K\beta_2$ ,  $L\alpha_1$ ...

Comme il s'agit d'un rayonnement électromagnétique, de radiation, on parle aussi de «raie» (*line*) : on a donc la raie  $K\alpha_1$  de l'aluminium...

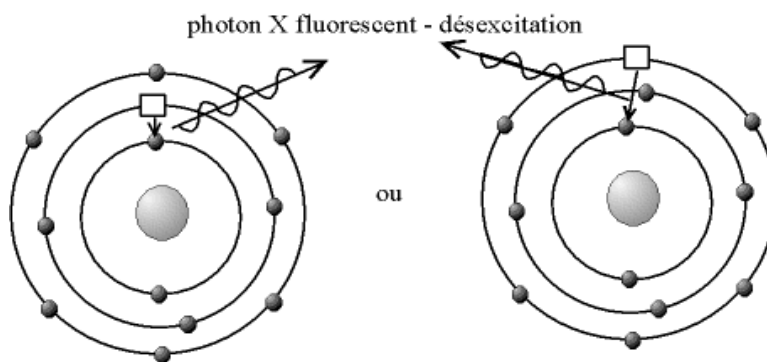


Fig. 2-4 Désexcitation par émission fluorescente

## 2.4 - Sélection des photons X

Pour pouvoir analyser le rayonnement fluorescent, il faut pouvoir compter le nombre de photons de chaque type émis. On pourra ainsi représenter le nombre de photons en fonction de leur énergie, ce que l'on appelle le «spectre».

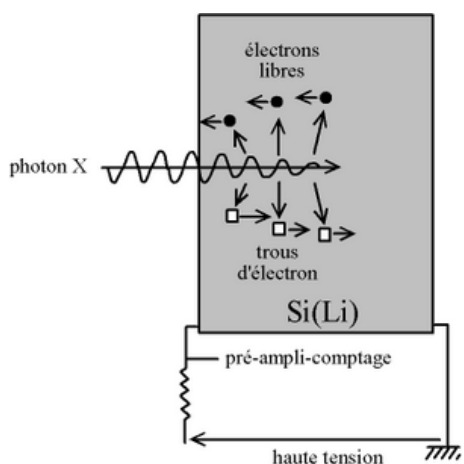
Il faut donc d'abord séparer les différents photons.

### Dispersion en énergie

La première méthode consiste à regarder l'énergie d'un photon détecté, pour pouvoir dire dans quelle catégorie il rentre. On parle d'EDS (*energy dispersive spectroscopy*) ou d'EDX ou EDXRF (*energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy*).

On dispose pour cela d'un détecteur semi-conducteur (ou «détecteur solide»), en général du silicium dopé au lithium Si(Li). Ce détecteur est soumis à une tension de prépolarisation. Lorsqu'un photon X pénètre dans le détecteur, il engendre des défauts (paires électron/trou) qui permettent le passage d'un courant électrique. Ce courant est une impulsion électrique.

Plus un photon a de l'énergie, plus il crée des défauts dans le Si(Li), donc plus l'impulsion générée sera forte. La hauteur de l'impulsion est proportionnelle à l'énergie du photon, on peut ainsi immédiatement savoir de quel photon il s'agit. Après, il suffit de compter le nombre d'impulsion d'une hauteur donnée pour savoir le nombre de photon d'une énergie que le détecteur a reçu.



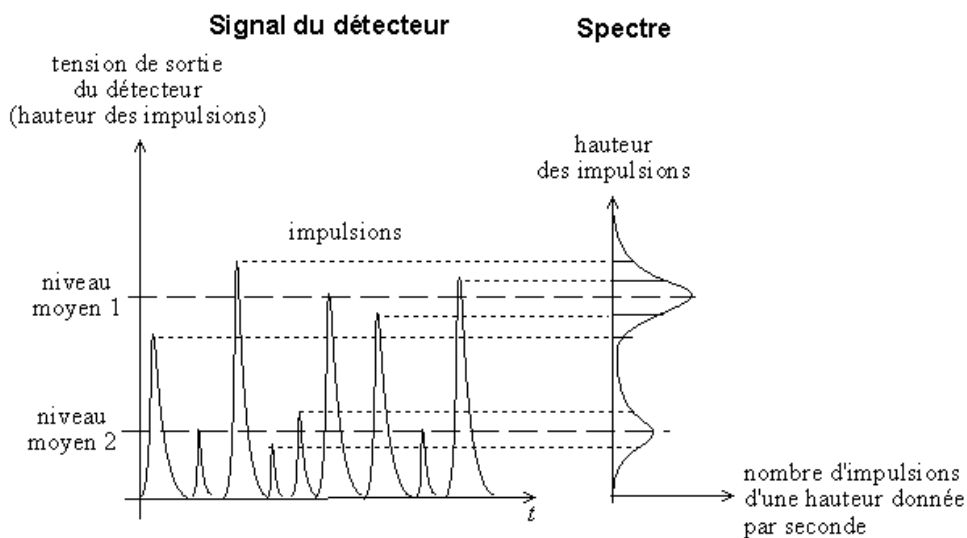


Fig. 2-5 Sélection des photons X par la hauteur des impulsions qu'ils produisent

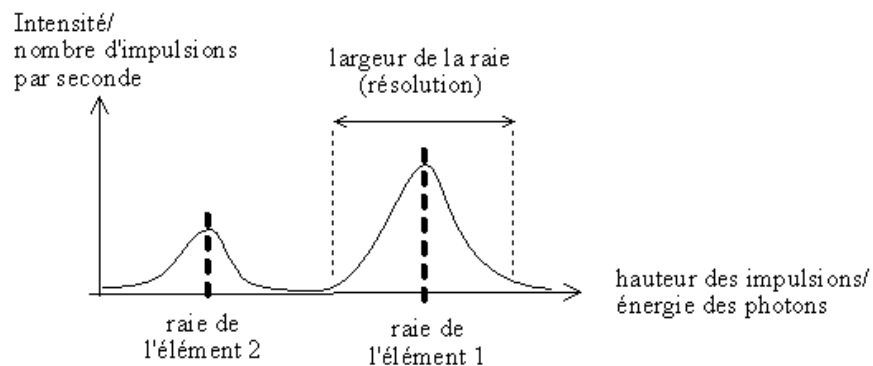


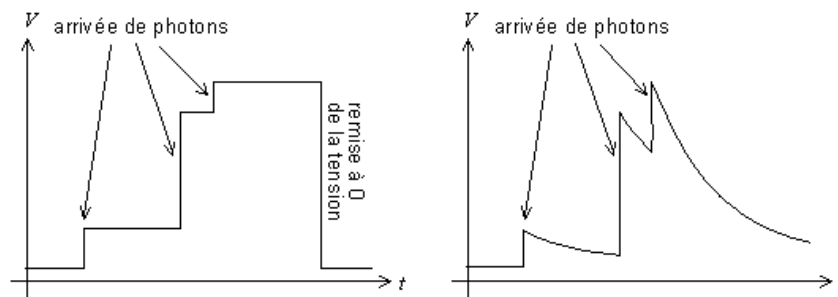
Fig. 2-6 Spectre en énergie obtenu par EDS

Pour être efficace, le système doit être maintenu froid, en général par de l'azote liquide ou bien par effet Peltier.

Le principe de la dispersion en énergie date de la fin des années 1960.

### Traitement du signal

En fait, le système détecteur-préamplificateur se comporte comme un condensateur qui se charge : l'arrivée de chaque photon provoque une augmentation de la charge du condensateur, donc la tension de sortie présente une marche, la hauteur de cette marche étant proportionnelle à l'énergie du photon. On remet régulièrement à zéro cette tension. Il existe aussi des systèmes pour lesquels la tension décroît de manière exponentielle (condensateur avec résistance de fuite), ce qui évite d'avoir à remettre à zéro. Dans la suite de l'exposé, nous considérerons qu'il s'agit d'un condensateur à remise à 0 régulière.



*Fig. 2-7 Signal de sortie du détecteur en escalier, avec remise à 0 régulière (gauche) ou décroissance exponentielle (droite)*

Ce signal en escalier est filtré, lissé (pour éliminer les parasites), puis on en fait la dérivée ; chaque marche devient ainsi une impulsion dont la hauteur est proportionnelle à la hauteur de la marche, donc à l'énergie du photon. Ce traitement donne le signal représenté sur la figure 2-5.

### Dispersion en longueur d'onde

La seconde méthode consiste à séparer les photons avant de les compter, un peu comme on sépare les couleurs de la lumière avec une flaque d'huile (irisation). On parle de WDS (*wavelength dispersive spectroscopy*), ou de WDX ou WDXRF (*wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy*).

On utilise pour cela la diffraction sur des cristaux.

Si l'on regarde une flaque d'huile, on constate des irisations. Il s'agit d'une décomposition de la lumière, qui est possible car l'épaisseur de la couche d'huile est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière. De même, les rayons X vont être décomposés (diffractés) par les couches atomiques d'un cristal, puisque l'épaisseur d'une couche atomique (la distance inter atomique) est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons X.

Ce principe a été découvert par Max Von Laue en 1912, et a été développé par W.H. et W.L. Bragg en 1915.

Il suffit alors de placer le détecteur (ou compteur) dans la bonne direction pour compter les photons d'une longueur d'onde (donc d'une énergie) donnée. On se repère par l'angle de déviation  $2\theta$  des photons ; on peut calculer l'énergie d'un photon en fonction de son angle de déviation.

Ainsi, en traçant l'intensité (nombre d'impulsions par seconde détectées à une position donnée) en fonction de la position  $2\theta$  du détecteur, on obtient le spectre en énergie (l'échelle des énergies est inversée par rapport à celle des angles).

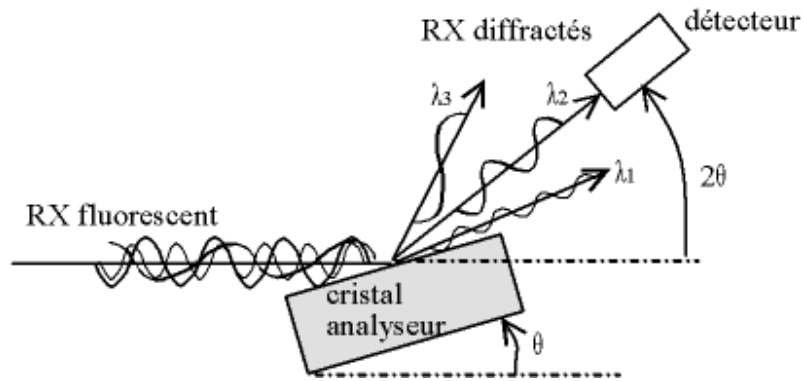
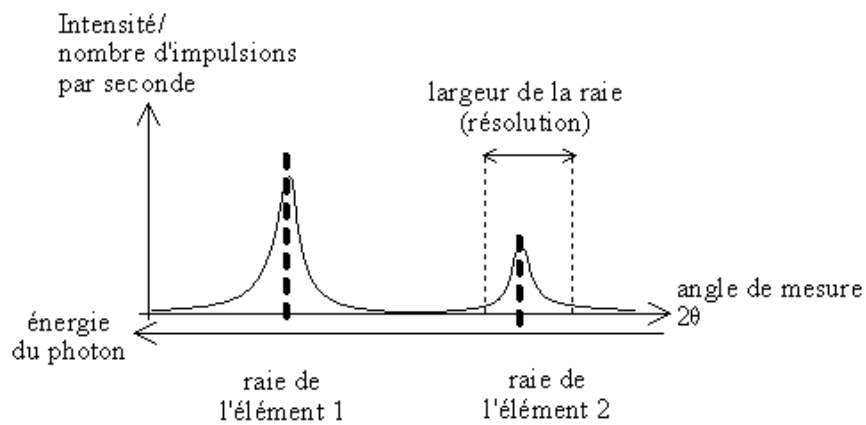


Fig. 2-10 Sélection des photons X par diffraction sur un cristal



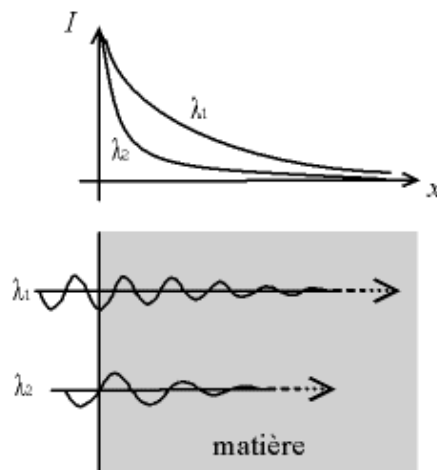
## 3 -- Les effets de matrice

### 3.1 - Absorption

Les rayons X sont absorbés par la matière. Quand les rayons X pénètrent dans l'échantillon, ils sont atténués, essentiellement absorbés par effet photoélectrique. L'absorption dépend de la nature de l'échantillon :

- plus la matière est dense, plus les rayons X sont absorbés ;
- plus les atomes sont lourds (numéro atomique  $Z$  grand), plus les rayons X sont absorbés ;

de manière générale, plus l'énergie du photon est faible, plus il est absorbé.



*Fig. 3-1 Absorption : les rayons X sont atténués lorsqu'ils pénètrent dans la matière, ceci dépend entre autres de la longueur d'onde*

C'est ce qui est exploité pour les radiographies médicales : les rayons X sont plus absorbés par les os (denses et contenant des éléments lourds comme le calcium Ca) que par la chair et les organes mous (peu denses et composés d'éléments légers comme le carbone C, l'hydrogène H, l'oxygène O, l'azote N).



Donc, si l'on a de l'eau contenant 10 ppm de plomb en masse (c.-à-d. 1 mg de plomb par kg d'eau), et une roche contenant elle aussi 10 ppm de plomb en masse, l'intensité de la raie du plomb sera plus grande pour l'échantillon aqueux que pour la roche, car moins absorbé.

### 3.2 - Surexcitation

Les photons fluorescents peuvent à leur tour provoquer une excitation des atomes voisins, et donc de la fluorescence. On parle de «fluorescence secondaire» ou de «surexcitation» (*enhancement*).

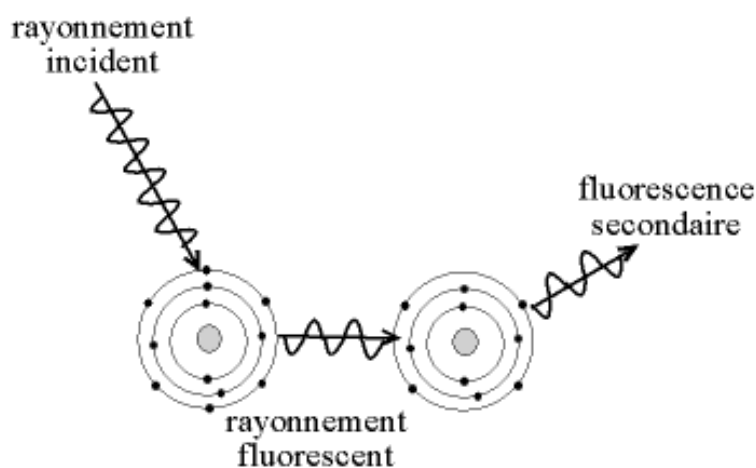


Fig. 3-2 Fluorescence secondaire

### 3.3 - Les éléments légers

Les éléments légers (faible numéro atomique) ne sont pas mesurables par fluorescence X, et ce pour deux raisons :

- il produisent peu de rayons X (faible rendement de fluorescence) ;
- il produisent des rayons X de faible énergie, qui sont vite absorbés.

Cependant, ils constituent parfois une part importante de l'échantillon ; par exemple les hydrocarbures : essences, fuel, diesel, les huiles, les polymères (plastiques), les paraffines (cires) sont constitués essentiellement de carbone C et d'hydrogène H.

Les échantillons géologiques et cimentiers sont souvent formés d'oxydes, carbonates, de produits hydratés...

Même si l'on ne s'intéresse pas aux teneurs en C, H, O... il faut quand même les connaître, car ils ont une influence capitale sur les effets de matrice.

## **4 -- Les spectromètres**

### **4.2 - Spectromètres dispersifs en énergie (EDS/EDXRF) <sup>[6,7,8,9]</sup>**

Les appareils EDS sont les plus petits et les moins chers, et les mesures sont très rapides. Par contre, ils ne peuvent pas détecter les éléments légers (selon les appareils, on détecte à partir du fluor ou du soufre), et la séparation des raies est médiocre (la raie K  $K\alpha$ , située à 3,3 keV, a typiquement une largeur de 150 eV) : si des photons sont proches en énergie, il sera difficile de les compter séparément.

Les appareils les plus petits tiennent dans la main, et peuvent être utilisés pour détecter, sur le terrain, les peintures au plomb, ou bien encore pour déterminer la composition grossière d'un acier que l'on vient de recevoir. Ils constituent souvent des appareils mobiles ou de table, lorsque l'encombrement, la rapidité de mesure ou le prix priment sur la qualité des résultats.

### **4.3 - Spectromètres dispersifs en longueur d'onde (WDS/WDXRF)**

Les appareils WDS offrent la meilleure précision possible, mais ils sont souvent encombrants, ils nécessitent plus de maintenance, et les temps de mesure peuvent atteindre plusieurs minutes, jusqu'à une heure si l'on mesure tous les éléments possibles et plusieurs raies par élément.

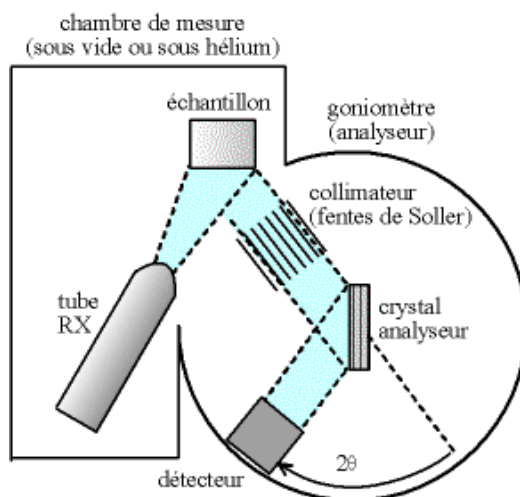


Fig. 4-2 Schéma de principe d'un appareil de fluorescence X dispersif en longueurs d'onde

Ils permettent la mesure d'éléments légers, à partir du béryllium Be (on mesure difficilement jusqu'à l'azote N). Ils ont des limites de détection qui affleurent le ppm pour certains types d'échantillon (le cas le plus favorable est celui d'un élément lourd dans une matrice légère). Enfin, la résolution est excellente (les raies sont beaucoup plus fines), la raie  $K K\alpha$ , située à 3,3 keV, a typiquement une largeur de 3 eV (contre 150 eV en EDS).

L'ensemble échantillon/module d'analyse est sous vide, afin de réduire l'absorption des rayons X par l'air. Si l'on mesure des échantillons liquides ou pulvérulents, on met l'échantillon sous hélium, car ce gaz absorbe peu les rayons X (les modes vide et hélium sont aussi disponibles sur les appareils fixes d'EDS).

#### 4.4 - Spectromètres utilisant le même principe d'analyse

On peut exciter l'échantillon avec d'autres sources d'énergie que les tubes à rayons X ou les sources radioactives scellées. Ces sources d'énergie provoquent également une excitation par ionisation. On peut aussi exciter l'échantillon avec des rayons X mais analyser d'autres rayonnements propres.

### **Source ionique (PIXE)** <sup>[10,11,12]</sup>

On peut bombarder l'échantillon avec ions, et regarder les rayons X émis. Cette technique est baptisé PIXE (*particle induced X-ray emission*). Il faut pour cela avoir un accélérateur de particules, Mais cela permet une analyse non destructrice (on place simplement l'objet sous le faisceau) et sous air.

Le principe a été découvert en 1912 par Chadwick, le premier appareil fut inventé par Klas Malmqvist et Sven Johansson (physiciens suédois) en 1970.

### **Source électronique (microsonde de Castaing, MEB, MET)**

On peut bombarder l'échantillon avec des électrons et regarder les rayons X émis. L'appareil porte le nom de «microsonde électronique», ou «microsonde de Castaing».

La microsonde est souvent associée à un microscope électronique à balayage (MEB, ou SEM : *scanning electron microscope*) ou à un microscope électronique en transmission (MET, ou TEM : *transmission electron microscope*). Ceci permet d'associer l'analyse élémentaire à l'image haute résolution des microscopes électroniques, et même de faire des cartographies élémentaires (répartition des éléments sur la surface observée).

La première microsonde a été inventée en 1951 par Raymond Castaing (physicien français).

### **Spectrométrie de photoélectrons X (XPS/ESCA)** <sup>[13,14,15,16,17]</sup>

Lorsque les rayons X frappent la matière, ils éjectent des électrons par effet photoélectrique ; on les appelle «photoélectrons». Si l'on utilise une source monochromatique de rayons X, et que l'on analyse l'énergie cinétique des électrons éjectés, alors l'énergie de liaison électron/noyau est la différence entre l'énergie cinétique de l'électron et l'énergie du photon X. L'énergie de liaison est caractéristique de l'élément, la mesure de la vitesse de l'électron nous donne donc la nature chimique de l'atome auquel l'électron a été arraché.

L'absorption des électrons par la matière est très importante, on n'aura donc que les électrons issus des quelques premiers nanomètres de l'échantillon. C'est donc une méthode d'analyse de surface (par comparaison, la fluorescence X analyse entre quelques microns et quelques millimètres et l'échantillon).

Cette méthode porte le nom de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) ou bien d'ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*).

### **Spectrométrie d'électrons Auger (AES)** <sup>[13,14,15,16,17]</sup>

La transition électronique (une désexcitation, faisant suite à une ionisation par effet photoélectrique ou par choc avec un électron incident) peut produire l'émission d'un photon X ou d'un électron, dit électron Auger. La spectrométrie d'électrons Auger (AES, *Auger electron spectroscopy*) consiste à détecter ces électrons-là.

La technique ressemble à l'XPS/ESCA présentée ci-dessus, sauf que les électrons proviennent de la désexcitation, alors que pour l'XPS, ils proviennent de l'excitation.

L'énergie des électrons Auger est elle aussi caractéristique de l'atome d'où ils proviennent, mais ils ont une énergie beaucoup plus faible (inférieure au keV), donc la profondeur analysée est bien plus faible (quelques angströms). Par contre, les éléments légers produisent plus d'électrons Auger que de photons X fluorescents, la technique est donc bien adaptée pour l'étude des éléments légers.

## **5 -- Mise en équation des effets de matrice**

Les effets de matrice ont été mis en équation par J. Sherman en 1955 (une erreur a été corrigée par T. Shiraiwa et N. Fujino en 1966), la première approche des corrections de matrice par les paramètres fondamentaux fut faite par J.W. Criss et L.S. Birks en 1968. Nous ne présenterons pas ici l'équation en elle-même, mais d'une part les équations de base de l'absorption ayant servi à l'établir, et d'autre part une version globale simplifiée de l'équation.

## 5.1 - Spectre du tube

Les lois physiques sont établies pour une longueur d'onde donnée. En spectrométrie de fluorescence X, on excite avec un rayonnement polychromatique, il faut donc commencer par connaître le spectre d'émission du tube pour pouvoir intégrer les lois sur toutes les longueurs d'ondes disponibles.

Les rayons X sont produits par le freinage des électrons (*Bremsstrahlung*, en allemand *bremmen* "freiner", et *die Strahlung* "la radiation"). Comme le freinage est aléatoire, on a un spectre continu (ou «blanc»). L'énergie maximale pour un photon (c.-à-d. la longueur d'onde minimale) correspond à un électron stoppé net, c'est donc l'énergie cinétique des électrons incidents.

À ce fond continu s'ajoute la fluorescence interne de l'anode du tube à rayons X, en général en rhodium Rh.

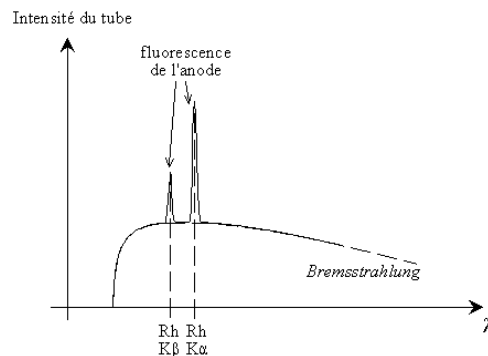


Fig. 5-1 Spectre d'émission d'un tube à rayons X (tube de Coolidge)

## 5.2 - Absorption

L'absorption suit une loi de Beer-Lambert :

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot \rho \cdot x)$$

où  $I_0$  est l'intensité des rayons X lors de l'entrée dans la matière,  $I(x)$  est l'intensité des rayons X après avoir parcouru une distance  $x$  dans la matière,  $\mu(\lambda)$  est le coefficient d'absorption massique qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X et de la nature chimique de la matière, et  $\rho$  est la densité de la matière.

Pour un élément chimique donné,  $\mu(\lambda)$  suit une loi en dents de scie, les sauts d'absorption (*absorption edge*) correspondant aux énergies d'ionisation.

Les valeurs de  $\mu$  sont tabulées pour tous les éléments et une large gamme de longueurs d'onde ; pour un échantillon composite, il suffit d'appliquer une loi de composition des masses.

L'absorption des rayons X par la matrice joue :

- sur le rayonnement incident, le rayonnement du tube subit l'absorption avant d'atteindre l'atome à exciter, on parle d'«absorption primaire» ;
- sur le rayonnement fluorescent, le rayonnement caractéristique de l'atome analysé est absorbé par la matrice avant d'atteindre le détecteur, on parle d'«absorption secondaire».

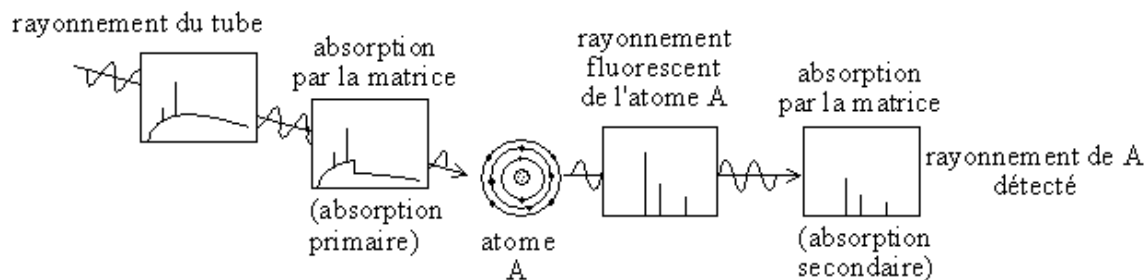


Fig. 5-2 Modification du spectre fluorescent en raison de l'absorption par la matrice

### 5.3 - Fluorescence

On va supposer que notre échantillon contient de l'aluminium Al avec une concentration  $c_{Al}$ , que l'on excite l'échantillon avec un faisceau X monochromatique d'énergie  $E$  et que l'on s'intéresse à la raie  $K\alpha$  de l'aluminium (dont les photons ont une énergie  $E_{Al K\alpha}$ ).

Les photons X venant du tube peuvent être capturés ou bien passer à côté d'un atome Al. Il y a ce que l'on appelle la «section efficace»  $\sigma(E)$ , la probabilité d'interaction est le produit de la section efficace et de la concentration d'atomes Al :  $\sigma(E).c_{Al}$ .

Si le photon et l'atome Al interagissent, cela peut se faire de plusieurs manières :

- par diffusion élastique (de Rayleigh), pour simplifier, disons que le photon rebondit simplement sans perdre d'énergie, il ricoche ;
- par diffusion inélastique (effet Compton), le photon arrache un électron périphérique, il rebondit donc en perdant de l'énergie ;
- par effet photoélectrique.

Seul l'effet photoélectrique produit de la fluorescence, ce qui diminue encore le nombre d'émissions possibles, on a une probabilité  $r_i$  que l'effet photoélectrique ait lieu.

Si l'atome est ionisé par effet photoélectrique, l'électron qui est arraché peut provenir de n'importe quelle couche. Par ailleurs, l'électron qui vient combler la place vacante peut provenir de n'importe quelle couche supérieure (dans la limite des transitions possibles).

Donc, il n'y a qu'une probabilité  $p_{K\alpha}$  que la transition  $K\alpha$  ait lieu. Ensuite, si la transition a lieu, elle va libérer son énergie :

- ◆ soit en émettant un électron (effet Auger) ;
- ◆ soit en émettant un photon X.

Les atomes légers ont plus tendance à émettre un électron Auger, les atomes lourds un photon X. On désigne par «rendement de fluorescence» (*fluorescence yield*)  $\omega_{K\alpha}$  la probabilité pour qu'une transition  $K\alpha$  d'émettre un photon X.



Au total, pour un petit volume  $dV$  situé au cœur de la matière, l'intensité  $d^3I_{Al\ K\alpha}$  de la raie Al K $\alpha$  est :

$$d^3I_{Al\ K\alpha} = I_0(E) \cdot \beta_1(E) \cdot c_{Al} \cdot \sigma(E) \cdot F_{Al\ K\alpha} \cdot \beta_2(E_{Al\ K\alpha}) \cdot dV$$

où  $I_0(E)$  est l'intensité des rayons X incidents,  $\beta_1(E)$  est l'absorption primaire (cela dépend de la composition de l'échantillon et du chemin parcouru),  $F_{Al\ K\alpha}$  est la probabilité pour l'atome d'émettre un photon K $\alpha$  en se désexcitant ( $F$  regroupe entre autres  $p$ ,  $r$  et  $\omega$ ), et  $\beta_2(E_{Al\ K\alpha})$  est l'absorption secondaire. Il faut intégrer cette équation sur tout le volume ( $\beta_1$  et  $\beta_2$  changent avec la profondeur).

Nous avons ici défini la probabilité qu'un photon Al K $\alpha$  frappe le détecteur, mais... pour une énergie d'excitation donnée (faisceau monochromatique). Il faut maintenant intégrer sur le spectre d'émission du tube. Et ne pas oublier que le spectre fluorescent se superpose au spectre du tube (surexcitation).

## 5.4 - Loi globale

Au bout du compte, on obtient l'équation de Lachance-Traill:

$$c_i = m_i \cdot I_i \cdot (1 + \sum_{j < i} \alpha_{ij} \cdot c_j)$$

où  $i$  est un élément donné,  $I_i$  est l'intensité de la raie fluorescente de  $i$ ,  $c_i$  est la concentration de  $i$  dans l'échantillon,  $m_i$  est le coefficient d'étalonnage pour la raie de  $i$  (il s'agit de l'inverse de l'intensité mesurée sur un échantillon de  $i$  pur), les  $c_j$  sont les concentrations en autres éléments, et les  $\alpha_{ij}$  sont les coefficients inter-élément.

$\alpha_{ij}$  représente la manière dont l'élément  $j$  va influencer l'intensité de la raie de  $i$ , par l'absorption et la fluorescence secondaire.  $\alpha_{ij}$  dépend lui-même de la composition de l'échantillon, donc ce n'est pas une constante.

On voit tout de suite que cette équation est "dans le mauvais sens" : elle donne l'intensité en fonction des concentrations, or, lorsque l'on fait une mesure, on a les intensités et l'on cherche les concentrations. Les algorithmes classiques procèdent donc en général comme suit :

- ◆ 1 - on calcule une première fois les concentrations en prenant simplement  $c_i = m_i \cdot I_i^1$  ;
- ◆ 2 - à partir des concentrations  $c_i^1$  calculées, on calcule les  $\alpha_{ij}^1$  ;
- ◆ 3 - ceci permet de calculer des concentrations plus précises  $c_i^2$  en utilisant l'équation complète ;
- ◆ 2m-1 - on calcule les  $c_i^m$  à partir des concentrations  $c_i^{m-1}$  et des coefficients interéléments  $\alpha_{ij}^{m-1}$ .

On s'arrête lorsque les calculs convergent (la différence entre deux étapes est négligeable). C'est l'algorithme des «paramètres fondamentaux», puisque les  $\alpha_{ij}$  sont calculés à partir des lois théoriques et des valeurs tabulées.

Si l'on travaille avec une gamme d'échantillons relativement homogène, alors on peut fixer les  $\alpha_{ij}$  pour un échantillon moyen (les  $\alpha_{ij}$  varient en fait peu d'un échantillon à l'autre), et l'on a alors juste une matrice à inverser pour avoir les concentrations.

## 5.5 - Lois élémentaires de la physique utiles en fluorescence X

### Loi de Planck

Les interactions électromagnétiques se font par *quanta* (les photons), durant l'interaction, l'énergie est concentrée dans un paquet d'onde ; cette loi relie le *quantum* d'énergie à la longueur d'onde  $\lambda$  de l'onde électromagnétique

$$E = h \cdot c / \lambda$$

$h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  J.s est la constante de Planck et  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s est la vitesse de la lumière dans le vide

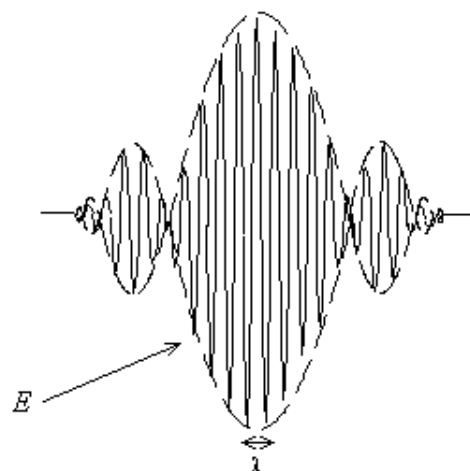


Fig. 5-3 Le photon, un paquet d'onde contenant une énergie  $E$

### Notation de Siegbahn

Manne Siegbahn a proposé, en 1924, une notation pour désigner les sauts électroniques qui provoquent l'émission de photons X. Une raie est due à une transition d'un niveau de départ vers un niveau d'arrivée (celui laissé vacant par l'électron éjecté par effet photoélectrique).

Niveau d'origine de l'électron	Niveau d'arrivée de l'électron	Nom de la raie (Siegbahn)
$L_3$ ( $^2P_{3/2}$ )	$K$ ( $^1S_0$ )	$K\alpha_1$
$L_2$ ( $^2P_{1/2}$ )	$K$ ( $^1S_0$ )	$K\alpha_2$
$M_3$ ( $^3P_{3/2}$ )	$K$ ( $^1S_0$ )	$K\beta_1$
$M_5$ ( $^3D_{5/2}$ )	$L_3$ ( $^2P_{3/2}$ )	$L\alpha_1$
$M_4$ ( $^3D_{3/2}$ )	$L_2$ ( $^2P_{1/2}$ )	$L\beta_1$
$N_7$ ( $^5P_{3/2}$ )	$M_5$ ( $^3D_{5/2}$ )	$M\alpha_1$

Les raies du doublet  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  sont trop proches pour que l'on puisse les distinguer en fluorescence X, on parle donc d'une raie unique  $K\alpha$ . Il en est de même pour le doublet  $L\alpha_1$  et  $L\alpha_2$ , on parle simplement de la raie  $L\alpha$ . Mais il s'agit là d'une imprécision instrumentale.

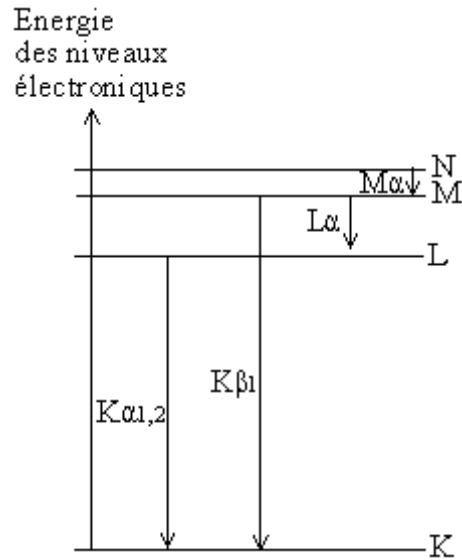


Fig. 5-4 Raies spectrales - transitions électroniques et notation de Siegbahn

### Loi empirique de Moseley

Relie la longueur d'onde  $\lambda$  d'une raie avec le numéro atomique  $Z$  de l'élément

$$1/\lambda = K.(Z - \sigma)^2$$

$K$  et  $\sigma$  sont des constantes qui dépendent du type de raie (il y a un couple de constantes pour les raies  $K\alpha$ , un autre pour les raies  $K\beta$ ,  $L\alpha$ ...);  $\sigma$  est une constante d'écran qui est légèrement inférieure à 1

### Loi de Beer-Lambert

C'est une loi générale d'absorption, initialement utilisée pour l'absorption de la lumière. L'intensité  $I$  de l'onde électromagnétique (c.-à-d. le flux énergie par unité de surface et de temps) diminue lorsqu'elle traverse une épaisseur  $d$  de matière, elle est absorbée selon la loi :

$$I(d) = I_0.\exp(-\mu_L.d)$$

où  $\mu_L$  est le coefficient linéaire d'absorption, qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$ , et  $I_0$  est l'intensité de l'onde avant d'entrer dans la matière. Dans le cas des rayons X,  $\mu_L$  est proportionnel à la densité, on écrit donc

$$\begin{aligned}\mu_L &= \mu \cdot \rho \\ \text{et} \\ I(d) &= I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot \rho \cdot d)\end{aligned}$$

où  $\mu$  est le coefficient d'absorption massique et  $\rho$  est la masse volumique.

Si le faisceau incident pénètre avec un angle  $\psi_1$  dans l'échantillon et provoque la fluorescence  $K\alpha$  d'un atome Al situé à une profondeur  $e$ , alors, le chemin  $d_1$  qu'il aura parcouru dans la matière est

$$d_1 = e / \sin(\psi_1)$$

le rayon fluorescent qui se dirige vers le détecteur fait un angle  $\psi_2$  avec la surface, il parcourt donc un chemin  $d_2$  dans la matière

$$d_2 = e / \sin(\psi_2)$$

les facteurs d'absorption primaires et secondaires pour cet atome sont donc

$$\begin{aligned}\exp(e \cdot \mu(E) / \sin(\psi_1)) \\ \text{et} \\ \exp(e \cdot \mu(E_{Al K\alpha}) / \sin(\psi_2))\end{aligned}$$

en intégrant ces facteurs sur l'épaisseur, on trouve les facteurs d'absorption totaux  $\beta$

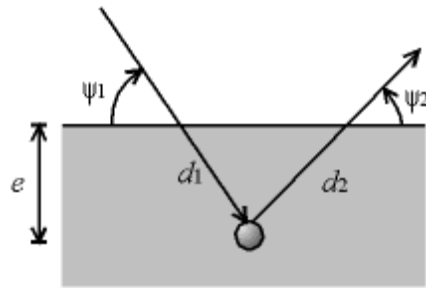


Fig. 5-6 Chemin parcouru par les rayons X dans la matière

### Loi de composition des masses

On peut définir le coefficient d'absorption massique  $\mu_i(\lambda)$  pour un élément pur  $i$  (par exemple,  $\mu_{Al}(\lambda)$  est le coefficient d'absorption massique pour un échantillon d'aluminium pur). Si un matériau est composé de plusieurs éléments  $i$ , avec les concentrations massiques  $c_i$ , alors le coefficient d'absorption massique total  $\mu$  du matériau est :

$$\mu(\lambda) = \sum c_i \cdot \mu_i(\lambda)$$

### Loi empirique de Bragg-Pierce

Relie, entre deux discontinuités d'absorption, le coefficient d'absorption massique  $\mu$  à la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement et au numéro atomique  $Z$  de l'élément absorbant

$$\mu(\lambda) = k \cdot Z^4 \cdot \lambda^3$$

$k$  est une constante qui change à chaque discontinuité.

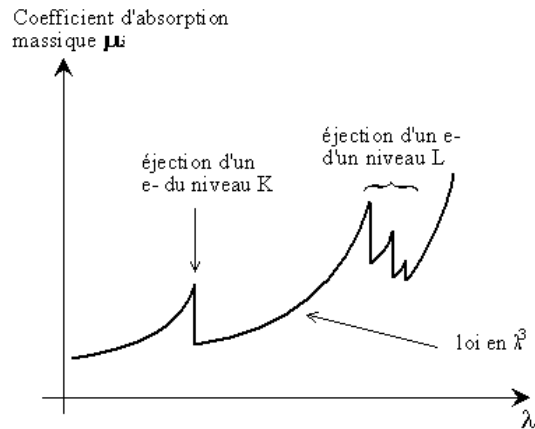


Fig. 5-7 Variation de l'absorption selon la longueur d'onde pour un élément donné

### Loi empirique du rendement de fluorescence

Relie le rendement de fluorescence  $\omega$  au numéro atomique  $Z$  de l'élément

$$\omega = Z^4 / (Z^4 + c)$$

où 'c' est une constante qui dépende du type de raie, ( $c = 10^5$  pour les raies K,  $10^9$  pour les raies M)

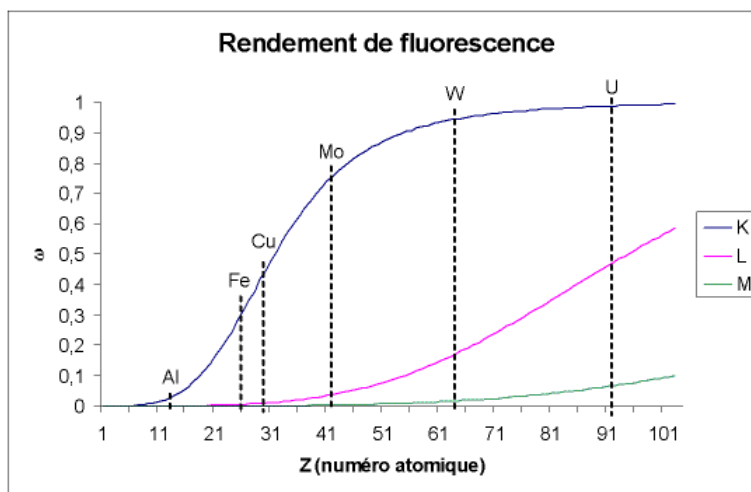


Fig. 5-8 Rendement de fluorescence  $\omega$  en fonction du numéro atomique  $Z$  pour trois séries de raies

## SPECTROMETRIE D'EMISSION, FLUORESCENCE X

Basée sur l'interaction des rayons X avec la matière, la spectrométrie de fluorescence X permet d'étudier la composition et la concentration des éléments présents dans les échantillon. c'est une technique d'analyse globale, non destructive, séquentielle ou simultanée d'un échantillon solide ou liquide. Notamment utilisée pour l'identification des éléments, du Bore à l'Uranium dans la classification de Mendeleïev, elle permet l'analyse en laboratoire de recherche ou contrôle, voire sur place dans certains cas d'un grand nombre d'échantillons.

### 6 -- Principe de fonctionnement

Lorsque la matière est bombardée par un flux de photons X d'énergie suffisante, elle émet des rayons de même nature, caractéristiques des éléments qui la constituent. C'est le phénomène de fluorescence X. La séparation des raies d'émission après collimation, est réalisée par diffraction sélective sur un cristal analyseur (application de la loi de Bragg). Le nombre de photons émis est mesuré par un compteur proportionnel. Les intensités corrigées des effets inter-éléments sont corrélées linéairement avec les concentrations certifiées des matériaux de référence.

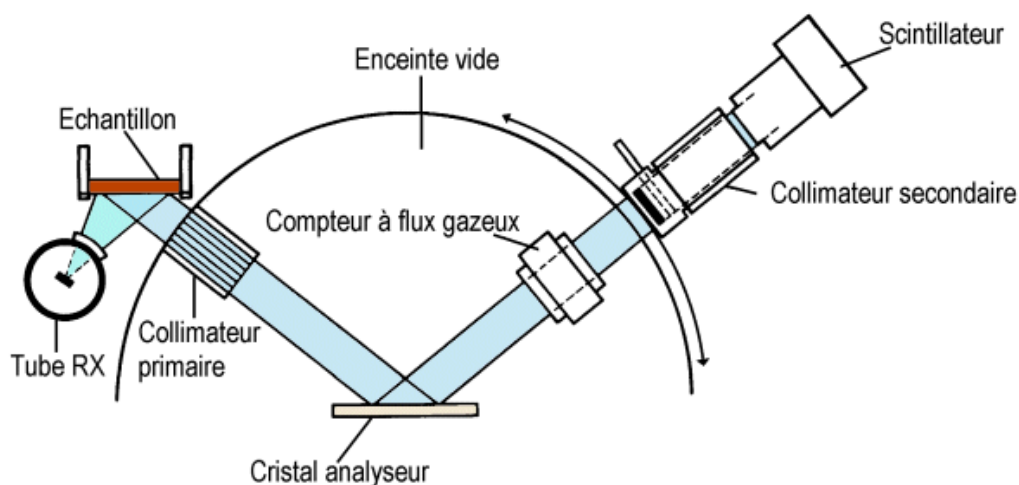


Fig.6-1 Le spectromètre de fluorescence X



## 6.1 - Le générateur haute tension

La précision et la reproductibilité des mesures d'intensité dépendent de sa stabilité : la haute tension et l'intensité du courant électronique dans le tube à rayon X sont stabilisées à mieux que 0,01% , d'où la grande précision des mesures.

## 6.2 - Le tube à rayons X

Dans le vide du tube de rayons X, un filament chauffé émet des électrons qui sont accélérés par une très grande différence de potentiel (50 000 volts) et vont percuter une anode, parfois désignée sous le terme d'anticathode. Sous l'effet de ce bombardement électronique à haute énergie les atomes de l'anticathode vont être excités puis revenir à leur état fondamental en réémettant l'excédant d'énergie sous forme d'un rayonnement de photons X. L'anticathode reçoit, sur les quelques centimètres carrés de surface, une énergie intense(2500 à 3000 watts ). S'il n'y avait pas en permanence une circulation d'eau de refroidissement l'élévation de température qui en résulterait détruirait irrémédiablement le tube.

## 6.3 - Porte échantillon

Il doit faciliter le passage (automatique ou manuel) d'un échantillon à un autre qui effectue son analyse élément par élément (spectromètre séquentiel) et non échantillon par échantillon. La surface nécessaire varie de quelques mm<sup>2</sup> à quelques cm<sup>2</sup>.

Si l'échantillon est solide, il peut être mis sous vide grâce à une pompe à vide.

De grosses difficultés apparaissent si l'échantillon est liquide; dans ce cas, il est préférable de l'analyser soit sous air ( si les éléments à analyser sont assez lourds) ou sous hélium (beaucoup moins absorbant que l'air ) , ce qui facilite le trajet des photons.

## 6.4 - L'échantillon

Les échantillons peuvent se présenter sous plusieurs formes, et peuvent nécessiter, ou pas, une préparation spéciale avant d'effectuer la mesure.

◆ **Perle fondue (*fused bead*)**

La «perle fondue» est la "Rolls" des préparations, celle qui permet les mesures les plus précises.

Cela consiste à dissoudre un échantillon solide dans un verre fondu, en général un mélange de métaborate de lithium  $\text{LiBO}_2$  et de tétraborate de lithium  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (ce mélange est appelé «fondant» ou *flux*). On utilise typiquement des dilutions allant de 1/5 (c.-à-d. 1 gramme de produit à analyser et 4 grammes de fondant) à 1/20. L'échantillon obtenu s'appelle une perle (*bead*).

Cela présente deux avantages :

- ◆ l'échantillon est homogène,
- ◆ il est dilué, donc les effets de matrice varient peu d'un échantillon à l'autre (pour une dilution 1/5, au plus 20 % de l'échantillon change).

Par contre :

- la préparation peut introduire des erreurs (erreur de pesée, verre diluant non pur) ;
- les oxydes se dissolvent très bien, mais les métaux précieux (notamment ceux utilisés dans les catalyseurs comme le platine Pt ou le palladium Pd) se dissolvent très mal ;
- il faut chauffer (vers 900 °C) donc certains produits peuvent se volatiliser, on parle de «perte au feu» (LOI, *loss on ignition*), les cas typiques sont la déshydratation et la décomposition du calcaire ;
- au contraire, certains produits peuvent réagir avec l'air et s'oxyder, on incorpore donc artificiellement de l'oxygène, on a alors un «gain au feu» ;
- dans certains cas, le verre va cristalliser au lieu de rester amorphe, ce qui peut perturber la mesure, en provoquant de la diffraction des rayons X (un peu comme si l'échantillon était lui-même un cristal analyseur).

Pour pallier ces problèmes, on peut :

- calciner l'échantillon, c.-à-d. le chauffer à la température de préparation, afin de mesurer la perte (ou le gain) au feu, et ensuite dissoudre l'échantillon calciné dans le verre ;
- en cas de cristallisation, broyer la perle et tenter de la refondre, ou bien la mesurer comme une poudre ;
- optimiser les paramètres de dissolution (composition du fondant, température de fusion, homogénéisation par rotation ou balancement de l'échantillon...)

Cette méthode est très largement utilisée, notamment en cimenterie et en géologie.

#### ◆ **Échantillons solides bruts**

Il est possible de prendre l'échantillon tel quel, sans préparation aucune, et de le mesurer. Le cas le plus typique est celui des appareils de fluorescence EDS manuels, puisque l'on présente l'appareil devant l'échantillon, là où il est.

Dans le cas d'un appareil fixe, il est possible de mettre l'échantillon directement dans l'appareil, si l'échantillon est suffisamment petit (p.ex. un boulon, des copeaux). Cependant,

les appareils sont dits à «optique inversée», c.-à-d. que la face analysée se trouve en bas (ceci permet de mesurer les liquides). Il faut donc s'assurer que l'objet ne va pas tomber dans le spectromètre.

La précision de mesure de fluorescence X suppose que l'on a un échantillon homogène, donc en général, ces mesures ne donnent qu'un résultat qualitatif, c.-à-d. que l'on sait quels éléments sont présents, mais sans pouvoir garantir la précision des concentrations.

Si l'on travaille sur une production passant par une phase liquide ou pâteuse (p.ex. coulée en métallurgie, en verrerie), il est alors possible de couler un prélèvement dans un moule et donc d'avoir un échantillon homogène aux bonnes dimensions. On peut aussi découper un échantillon dans une pièce plus grande. Il faut parfois polir la surface mesurée afin d'avoir une surface lisse. On peut alors faire une mesure qualitative.

#### ◆ Poudres

Certains échantillons sont naturellement pulvérulents, ou bien sont broyés pour la mesure. On peut alors mettre la poudre directement dans un porte-échantillon (sur un film plastique de quelques microns d'épaisseur, très transparent aux rayons X), et la mesurer telle quelle. En raison du risque de voir la poudre voler partout et polluer l'appareil, on utilise la même méthode que pour les liquides.

On peut aussi préparer une pastille avec un liant, par exemple : de la cire ou de l'acide borique, pour faire un échantillon solide que l'on peut mesurer sous vide

#### ◆ Mesures sur filtre

Il est possible de récupérer des solides sur filtre (filtrage d'une solution ou d'une fumée), notamment dans le cas de mesures de rejets environnementaux. On mesure alors directement le filtre. Dans ce cas, les effets de matrice ne jouent plus (l'absorption et la fluorescence secondaire sont négligeables), on se contente de faire un étalonnage simple (en  $\text{mg}/\text{cm}^2$  ou en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).

### ◆ Mesure sur liquide

Il est possible de mesurer directement un liquide (solution, huile...). Les appareils de fluorescence sont en général à «optique inversée», c.-à-d. que la face analysée se trouve en bas, donc peu importe la quantité de liquide, la surface à mesurer est toujours au même endroit.

On verse le liquide dans un coupe ayant, en dessous, un film plastique de quelques microns d'épaisseur, très transparent aux rayons X. On ne peut pas faire de mesure sous vide,

car on risquerait d'avoir une ébullition du liquide. on utilise en général une atmosphère d'hélium (gaz inerte le plus transparent aux rayons X).

On rencontre fréquemment plusieurs problèmes :

- si l'on ne met pas assez de liquide, on sous-estime les concentrations (l'échantillon n'est pas assez absorbant et les rayons X le traversent) ; cela peut être corrigé par calcul (fonction intégrée au logiciel d'exploitation) ;
- le liquide peut réagir avec le film, soit certains éléments s'adsorbent sur le film (ce qui fausse la mesure), soit le film peut être fragilisé et rompre.

Il faut donc utiliser un film adapté, ce qui oblige à faire des compromis :

- un film plus épais est plus résistant, mais plus absorbant pour les rayons X, donc on perd en précision sur les éléments légers ;
- les plastiques les plus résistants contiennent des éléments qui peuvent perturber la mesure. Dans tous les cas, il faut essayer d'avoir la mesure la plus rapide possible.

## 6.5 - Émission du rayonnement secondaire, dit de fluorescence X

Le rayonnement primaire est absorbé par l'échantillon. La partie du rayonnement d'énergie supérieure à  $E_K$  (énergie de liaison reliant la couche K d'un atome à son noyau), peut frapper l'électron de la couche K d'un atome, et provoquer l'émission de son spectre X. Le surplus

d'énergie sert à augmenter la vitesse des photoélectrons, électrons extraits des différentes couches de l'atome correspondant.

Ce phénomène est appelé "effet photoélectrique". En fluorescence X, le faisceau primaire qui frappe l'échantillon et le faisceau secondaire qui est émis par l'échantillon sont de même nature.

## 6.6 - Le collimateur

Les collimateurs permettent de concentrer les rayons X secondaires sur le cristal analyseur, qui les renvoie au détecteur selon l'angle  $2\theta$ .

## 6.7 - Le cristal analyseur

### ◆ La structure :

Les cristaux ont une structure régulière. Les atomes qui les composent sont alignés selon des plans horizontaux et verticaux superposés. La distance qui sépare les différentes couches d'atomes est appelée distance inter réticulaire. Cette distance est toujours identique dans un même cristal.

### ◆ Le choix du cristal :

On choisit le cristal analyseur en fonction des éléments à étudier. Ils sont différenciés par leur distance réticulaire plus ou moins grande. Pour réfléchir les rayonnements de grande longueur d'onde on utilise des cristaux à grande distance inter réticulaire, pour ceux de courte longueur d'onde des cristaux à faible distance inter réticulaire.

### ◆ Le fonctionnement :

Le cristal tourne d'un angle  $\theta$  en même temps que les détecteurs qui doivent tourner d'un angle  $2\theta$  pour que la réception soit maximum.

Il est également possible de sélectionner le cristal adéquat selon la longueur d'onde des éléments à analyser. Cet angle de réflexion correspond à chaque raie de longueur d'onde  $\lambda$ . Cette relation est définie par la loi de BRAGG.

## 6.8 - Le détecteur

Le spectromètre à fluorescence X est équipé de 2 compteurs mobiles et se déplaçant sur le "cercle goniométrique" analysant les spectres de raies. Selon la longueur d'onde X mesurée, on analyse la composition d'un produit et la quantité relative des éléments contenus dans ce produit en fonction de son spectre de rayonnement X.

On utilise les compteurs à scintillations pour les raies d'énergie supérieure à la raie  $K\alpha$  du zinc et le compteur à flux gazeux ( 10%  $CH_4$  - 90% Ar) par les raies d'énergie plus faible ou égale à  $Zn K\alpha$ .

- ◆ soit un compteur proportionnel scellé pour les longueurs d'onde de faible moyenne
- ◆ soit un compteur proportionnel à flux gazeux pour les longueurs d'onde de faible moyenne.

Le compteur Geiger n'est plus guère utilisé, et le compteur linéaire ( entièrement automatisé et très utile pour le contrôle , mais peu pour la recherche ) n'est pas encore très répandu.

Chaque compteur est étalonné généralement par le fabricant.

Les impulsions électriques sont pré-amplifiées puis traitées comme un signal par électronique associée.

## 7 -- Méthodes expérimentales<sup>[18]</sup>

### 7.1 - Analyse qualitative

L'analyse qualitative ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. L'analyse globale peut être directement effectuée sur l'objet ou l'échantillon. Cependant, l'analyse des éléments de

numéro atomique inférieur à celui du calcium doit être effectuée sous balayage de l'hélium ou sous vide, car l'air absorbe les rayonnements de longueur d'onde supérieure à 3 Å. La surface analysée varie de 20 cm<sup>2</sup> à 0,2 cm<sup>2</sup> selon la quantité d'échantillon disponible.

## 7.2 - Analyse quantitative

La spectrométrie de fluorescence X peut être appliquée à l'analyse de tout matériau conducteur ou non. Elle sert au Laboratoire de recherche à l'analyse des matériaux minéraux (verres, céramiques, mosaïques, mortiers, pierres dures, pigments). Ces matériaux ne peuvent être analysés sans avoir subi une préparation des échantillons. En effet, la granulométrie et la nature des minéraux influent sur le rayonnement de fluorescence X, ce qui nécessite d'avoir des étalons de composition voisine.

Différents modes de préparation de l'échantillon peuvent être envisagés, mais seule la méthode de la perle au borax sera traitée ici.

- **méthode de la perle au borax** : 15 à 100 mg de prélèvement sont fondus dans du tétraborate de lithium contenant 15% d'oxyde de lanthane (alourdisseur). Le verre fondu est coulé dans une coupelle de platine. Il peut être étiré pour obtenir un disque de 15 mm de diamètre seulement. La fusion élimine les effets granulométriques et minéralogiques. L'alourdisseur (La<sub>2</sub>O) réduit les effets de la matrice pour les éléments légers.



- ◆ **étalons** : une quarantaine d'étalons naturels servent de référence pour l'analyse élémentaire.
- ◆ **éléments analysés** : dix-huit éléments majeurs, mineurs et traces sont analysés quantitativement dans les silicates selon leur teneur: Si, Al, Ca, K, Ti, Fe, Mn, P, Mg, Na, Pb, Cu, Sn, Sb, Rb, Zr.

### Avantages et limites

- ◆ **Avantages** : c'est une technique totalement non-destructive de l'échantillon. En cas de nécessité, l'échantillon peut être réanalysé plusieurs années après sa préparation. Les étalons de référence restent les mêmes dans le temps, ce qui assure une reproductibilité de l'analyse.
- ◆ **Limites** : les éléments de numéro atomique inférieur à celui du carbone ne peuvent pas être analysés par fluorescence X.
- ◆ **Précision et sensibilité**

La précision varie avec la quantité de matière disponible pour l'analyse . Elle dépend également des éléments recherchés et de la matrice dans laquelle se trouve cet élément.

La sensibilité dépend de la méthode de préparation de l'échantillon et du matériau analysé. Elle varie avec les éléments chimiques. Elle approche le  $\mu\text{g/g}$  quand on opère sans dilution sur un prélèvement de l'ordre du gramme.

## 8 -- Utilisation du spectromètres de fluorescence X

La diversité des domaines où l'utilisation de la fluorescence X s'avère intéressante laisse deviner l'importance de celle-ci dans l'avenir :

La géochimie ( hydrothermalisme) : Le spectromètre de fluorescence X est utilisé dans toutes les branches de l'industrie chimique et principalement dans la pétrochimie. Il permet, par

exemple, de doser la quantité de plomb et de brome dans les essences<sup>[19]</sup>. En géologie, on effectue des sondes pour connaître la composition des carottes ( ce sont de longs tubes de terre qu'extraient les chercheurs du sous-sol). En volcanologie, les scientifiques analysent les cendres rejetées par les volcans pour trouver les éléments majeurs.

La protection de l'environnement : Le spectromètre est utilisé pour analyser les particules en expansion dans l'air, ou encore pour analyser l'eau.

La chimie, la physique, la géologie et la minéralogie pour la recherche<sup>[20]</sup>, elle est aussi utilisée dans la technologie nucléaire et la métallurgie pour l'industrie<sup>[21,22]</sup>.

*Chapitre I I*  
*Techniques expérimentales*

## TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALE

Le développement des outils étudiant la structure et les dynamiques des molécules inorganique est en pleine croissance. Des techniques de plus en plus performantes et puissantes sont utilisées pour l'étude et caractérisation des molécules. La spectroscopie d'émission Fluorescence X, la diffraction des rayons X, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) avec des champs magnétiques élevés et les nouvelles sources de rayonnement (les sources à neutrons, les synchrotrons) sont très utilisées dans les investigations sur ces molécules. Selon les expériences que l'on doit réaliser, on s'orientera vers une technique bien précise, l'objet de cette partie n'est pas de discuter sur la nature du choix mais de décrire ces différentes techniques de choix.

La diffraction des rayons X et la spectroscopie sont les outils les plus courants pour l'étude structurale de ce type de molécules.

Les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude sont : la Spectroscopie Fluorescence X, la diffraction des rayons X. Le recours à ces deux méthodes d'analyse, dans une étape préliminaire de l'investigation, a permis de caractériser sommairement les produits obtenus.

### **1 -- Analyse spectroscopique**

La spectrométrie de fluorescence X (FX ou XRF pour *X-ray fluorescence*) est une méthode spectroscopique puissante couramment utilisée par l'ensemble des chimistes et des biologistes. Cette technique permet de savoir quels sont les atomes qui composent l'échantillon à analyser et en quelles proportions. Mais elle ne dit pas comment sont organisés ces atomes, sous quelle forme chimique ils sont.

## 2 -- Analyse radiocristallographique

La cristallographie est par excellence la méthode d'analyse la plus adaptée, dans la mesure où elle procure des informations précises et indélébiles sur l'arrangement et la disposition des atomes dans l'espace. Pour remonter à la structure tridimensionnelle à partir des intensités diffractées, ces dernières sont traitées, corrigées des facteurs physiques et soumises à des transformées de Fourier et des itérations d'affinement par moindres carrés jusqu'à ce que le modèle calculé de la molécule coïncide avec le modèle observé.

La diffraction des rayons X est basée sur la modification de la direction de propagation du rayonnement incident par un cristal. Dans une expérience de diffraction de rayons X, l'échantillon peut être un solide monocristallin, polycristallin ou bien encore une poudre. Il est placé dans une enceinte appropriée puis illuminé par une source collimatée ou focalisée. Les photons X diffusés de manière élastique seront collectés par un détecteur avec une intensité maximale pour les plans cristallins en incidence de Bragg.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$ ,  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans, et  $n$  un entier. L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à  $2\theta$  (figure-1).

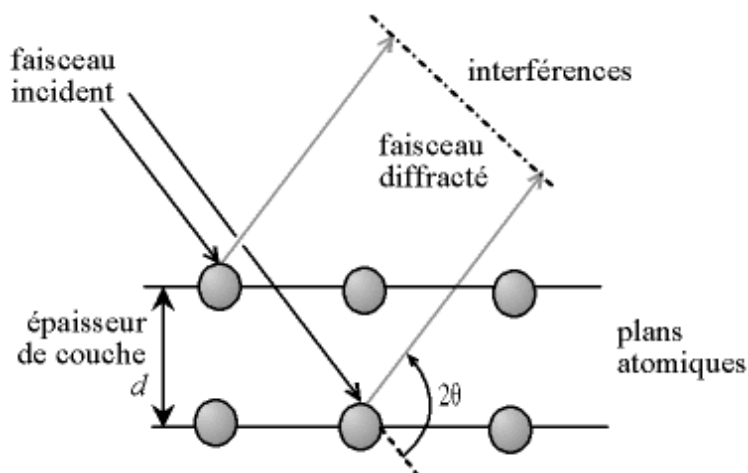


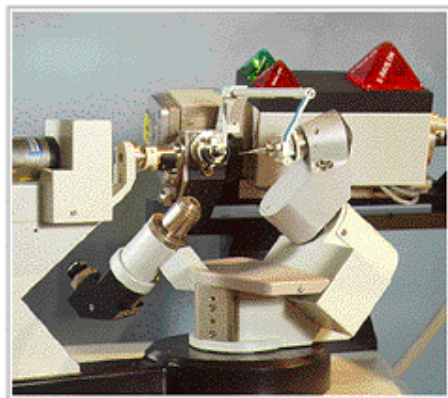
Figure-1: Schéma de Diffraction

Condition de Bragg pour des plans cristallins d'indice de Miller ( $hkl$ ) et de distance inter réticulaire  $d_{hkl}$ . La différence de marche entre les photons X réfléchis par des plans successifs correspond à un multiple de la longueur d'onde du faisceau incident.

La loi de Bragg est donc une conséquence de la périodicité du réseau cristallin. Une réflexion de Bragg n'est possible que si  $\lambda \leq 2d$ . Pour un cristal usuel,  $2d$  est de l'ordre de quelques angströms, donc  $\lambda$  doit être aussi de l'ordre de quelques angströms, ce qui correspond aux domaines des rayons X.

Cette méthode d'analyse a permis de déterminer les structures tridimensionnelles de molécules organométallique telles que les ( $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$ ) et d'en établir les mécanismes d'action par la suite. Au cours de cette investigation, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour résoudre les structures de nos composés hybrides.

L'enregistrement des intensités s'est effectué sur un diffractomètre automatique ENRAF NANIUS Mach 3 utilisant la radiation monochromatique  $\text{K}_\alpha$  de Mo. ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  ). (Figure-2)



*Figure-2 : Diffractomètre ENRAF NANIUS MACH 3*

L'avènement des détecteurs ponctuels a permis à la cristallographie de faire un saut qualitatif et quantitatif, en effet, les temps de mesure jadis très lent sont écourtés d'une manière spectaculaire, quelques heures sinon quelques jours suffisent pour enregistrer une structure. L'enregistrement se fait tache par tache.

Ce facteur temps a fait que un nombre de structures résolues est en croissance exponentielle depuis l'utilisation de ce type de détecteurs.

La collecte des données avec un détecteur ponctuels nécessite la détermination de la maille, en déduire le réseau réciproque et calculer une matrice d'orientation qui servira à piloter les quatre cercles du diffractomètre pour ramener chaque plan hkl en position de diffraction, si la maille déterminée est incorrecte, la matrice l'est aussi et le pilote automatique des cercles va permettre d'enregistrer des intensités ne correspondant pas à des hkl entiers d'où l'impossibilité de résoudre par la suite la structure en question et ce qui explique le nombre considérable de structures enregistrées qui gisent sans solution dans les tiroirs des cristallographes.

Le traitement des données collectées est effectué à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WINGX <sup>[23]</sup>. (Figure-3)

Les modèles structuraux des composés  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$  et  $\text{MnC}_{28}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{N}_8$  ont été proposés par le programme SIR (Semi Invariants Représentation). L'affinement final des structures en utilisant le programme Sir 2002<sup>[25...50]</sup> conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R et pondéré Rw minimum avec une estimée correcte de la variance (GOF), exprimés par les relations suivantes.

$$wR2 = \sum [ w ( Fo^2 - Fc^2 )^2 ] / \sum [ w ( Fo^2 )^2 ] }^{1/2} .$$

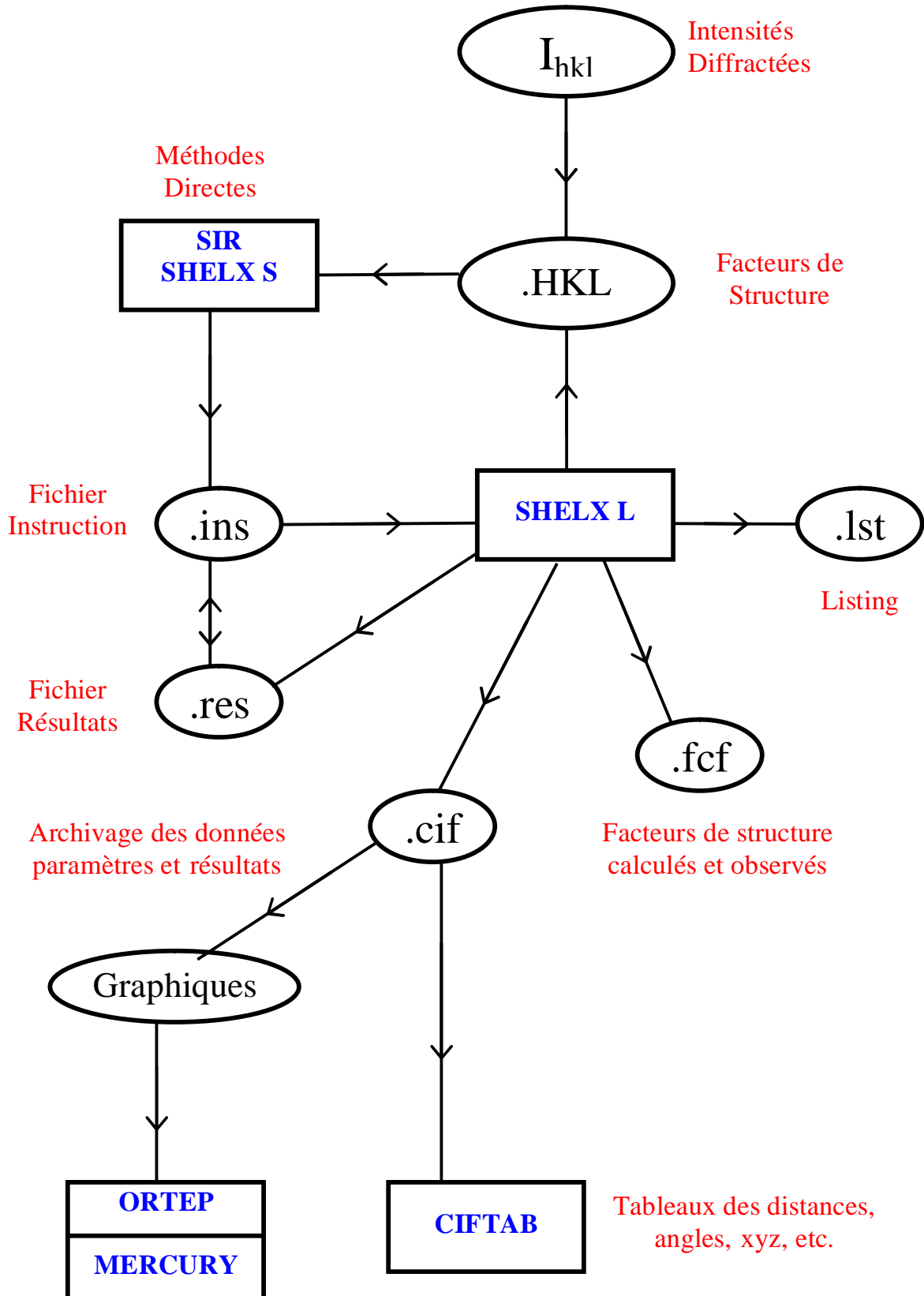
$$R 1 = \sum | | Fo | - | Fc | | / \sum | Fo | .$$

$$\text{G.O.F.} = S = \{ \sum [ w ( Fo^2 - Fc^2 )^2 ] / (n-p) \}^{1/2} .$$

La présentation des structures sous forme d'illustrations graphiques ont été élaborés par différents programmes informatiques; ORTEP3<sup>[51]</sup> et MERCURY<sup>[52]</sup> sont utilisés pour dessiner les différentes vues en perspective des molécules et montrer les réseaux de liaisons hydrogènes.



Figure-3: Organigramme général de Détermination Structurale par WinGX.



### 3 -- Synthèse

Une série de synthèses a été effectuée selon la méthode de G. Dénès<sup>[53]</sup> en faisant réagir des composés des systèmes binaire ternaire et quaternaire, cette méthode consiste à dissoudre le mélange dans un minimum d'eau bidistillée préalablement chauffée à 80°C (on utilise pour cela un bain marie pour chauffer la solution). La solution obtenue est acidifiée par quelques gouttes d'acide fluorhydrique HF dilué pour empêcher en quelque sorte l'hydrolyse de l'étain et l'addition de quelques grumeaux d'étain métallique immergés dans la solution diminuent l'oxydation de l'étain (II) en étain (IV)<sup>[54,55]</sup>. Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans le tableau-1.

Au cours de cette investigation, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour résoudre les structures de nos composés et la spectroscopie de fluorescence X.

## 4 -- Caractérisation radiocristallographique

Tableau-1 : Récapitulatif des différentes synthèses effectuées dans ce travail :

Réactifs	Solvant	Maille	Résultats
KF/NH <sub>4</sub> F/SnF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, HF (45%)	a = 11.6894(2) b = 13.7015(2) c = 10.6113(1) α = β = 90.04(1) γ = 89.97(3) V = 1417.2130 Z = 16	K <sub>2</sub> SnF <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O <sup>[56]</sup>
NiCl <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub> /LiCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O, HF (45%)	a = 6.4642(1) b = 6.5105(1) c = 6.5181(1) α = 95.99(2) β = 96.48(1) γ = 96.53(2) V = 268.87	En cours de résolution
NiCl <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, HF (45%)	a = 6.3273(1) b = 7.2282(1) c = 10.5549(2) α = 94.26(2) β = 100.28(2) γ = 97.70(2) V = 468.2939	En cours de résolution
NiF <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub> /MgF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, HF (45%)	a = 6.5549(2) b = 6.5662(1) c = 6.5673(1) α = 96.38(2) β = 96.12(2) γ = 96.20(1) V = 277.24	En cours de résolution

## 5 – Caractérisation par spectroscopie de fluorescence X

Les spectres de fluorescence X ont été réalisés sur le spectromètre Philips Magix Pro de notre laboratoire<sup>[64]</sup>. Les cristaux sont placés directement dans un porte-échantillon sur un film de plastique spécial (myllar). Le spectre est ensuite traité avec le logiciel IQ+<sup>[63]</sup>. Les résultats de l'analyse qualitative et semi quantitative sont consignés dans le tableau suivant :

**Tableau-2 : Récapitulatif des différentes synthèses effectuées dans ce travail :**

**1 - L'échantillon F01**                       $\text{NiCl}_2/\text{SnF}_2/\text{PbF}_2/\text{MgCl}_2$

Elément	Concentration (%)
Pb	2.944
Sn	80.285
Ni	11.417
Cl	5.094

**2 - L'échantillon F02**                       $\text{KCl}/\text{NH}_4\text{F}/\text{SnF}_2$

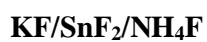
Elément	Concentration (%)
Sn	68.142
K	12.825
Cl	19.021
Si	0.011

**3 - L'échantillon F03**



Elément	Concentration (%)
Cs	48.214
Sn	47.743
Cl	4.043

**4 - L'échantillon F04**



Les spectres fluorescence X réalisés sur des pastilles de KBr des produits obtenus, ont été enregistrés sur le spectromètre Philips Magix Pro spectrometer du département de chimie de l'université de Constantine.

Elément	Concentration (%)
F	3.838
Si	0.010
Sn	5.659
K	30.745
Br	59.747

**5 - L'échantillon F05**

**NiF<sub>2</sub>/SnF<sub>2</sub>/PbF<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub>**

Elément	Concentration (%)
F	2.34
K	16.5
Br	42.9
Sn	35.4
Pb	2.86

*Chapitre III*  
*Etude structurale des complexes*  
*organométallique à base de cobalt*  
*et de manganèse*

## Introduction

La chimie organométallique concerne les composés moléculaires contenant une liaison métal-carbone. Cette science révèle de la chimie de métaux de transition. Elle a donné lieu à de nombreuses applications, utilisées aussi bien dans le laboratoire de synthèse organique que dans le domaine de la chimie industrielle.

La chimie des métaux constitue le plus ancien de la chimie minérale, les éléments natifs comme le cuivre, l'or, l'argent, le mercure, ... étaient connus depuis l'antiquité. Le ruthénium, le cobalt, le manganèse (matériaux utilisés dans ce mémoire) n'ont été découverts que bien plus tard.

Depuis de nombreuses années, l'étude des dérivés organométalliques des éléments de transition a suscité un intérêt croissant tant du point de vue synthétique que leur étude physico-chimique dont l'un des éléments d'information fondamentale est bien sûr la connaissance des structures cristallines et moléculaires de ces composés. Les composés organométalliques que nous avons étudiés sont d'une grande importance dans les réactions chimiques élémentaires en tant que catalyseurs.

Nous exposons dans ce travail, l'étude structurale de deux composés organométalliques :

- ◆ Complexe mononucléaire du Cobalt.
- ◆ Complexe mononucléaire du manganèse.

Le cobalt a été découvert par Georg Brandt (Allemagne) en 1751. Étymologie du nom: vient de l'allemand kobald signifiant lutins, mauvais esprits. Le cobalt est un métal gris-bleu brillant, dur et ductile. Sa surface ne réagit pas au contact de l'air. Il peut réagir avec des acides dilués. Il possède de remarquables propriétés magnétiques.

Le manganèse a été découvert par Johann Gahn (Suède) en 1774. Étymologie du nom: vient du latin magnesïa nigra signifiant magnésïe noire (minerai d'oxyde de manganèse). Le manganèse est un métal gris-blanc teinté de rose. Les formes impures sont très réactives. Il rouille, comme le fer, dans l'air humide.



*Etude structurale du composé*  
*CoC<sub>23</sub>H<sub>26</sub>SON<sub>9</sub>*

## 1 -- Introduction

L'étude structurale du composé  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$  permet d'obtenir des informations utiles sur les liaisons métal-ligands et différentes autres interactions pouvant exister sur les molécules organométalliques et souvent inaccessibles lorsque le travail est effectué directement sur ces dernières.

Avec cette approche nous avons procédé à la caractérisation par diffraction des RX et des différentes méthodes spectroscopiques, d'un nouveau composé qui a été synthétisé par l'équipe du Professeur D. Velmurugan du Laboratoire de Cristallographie et de Biophysique de l'Université de Madras, INDE. Ces études ont été effectuées au laboratoire de chimie Moléculaire du Contrôle de l'environnement et de Mesures Physico-chimiques.

## 2 -- Etude cristallographique

### 2.1 - Etude préliminaire :

Les monocristaux sont sélectionnés à l'aide d'un microscope optique ( grossissement x 40 ). Les paramètres de maille sont d'abord déterminées à partir de 25 réflexions indépendantes puis optimisés en considérant une centaine de réflexions collectées à  $\theta$  compris entre  $17^\circ$  et  $25^\circ$ .

### 2.2 - Enregistrement des intensités :

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 ENRAF NONIUS 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  $\omega/2\theta$ , (Tableau-a). La collection des données menée sur un cristal de couleur marron et de dimension  $0.03 \times 0.03 \times 0.04 \text{ mm}^3$  a été réalisée à température ambiante. Dans tous les enregistrements effectués, trois réflexions sont mesurées toutes les deux heures pour contrôler la stabilité de l'enregistrement. Seules les réflexions versifiant la relation  $I/\sigma(I) \geq 3$  ont été généralement retenues pour le calcul de structure.

## 2.3 - Résolution de la Structure :

Etant donné le volume et la composition chimique du cristal, aucune correction d'absorption n'a été effectuée sur les intensités et seule la correction des effets de Lorentz-Polarisation<sup>[57]</sup> pour la radiation  $\text{K}\alpha$  utilisée, ont été prise en tenant compte. L'étude structurale et la présentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WinGX dans le groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{n}$  du système monoclinique avec les paramètres de maille indiqués dans le Tableau-ci-dessus.

Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR (Semi Invariants Représentation). L'affinement final de la structure par le programme conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré  $R = 7.88\%$  et pondéré  $R_w = 8.52\%$  avec une estimée de la variance de 1.

A fin de vérifier que tous les atomes ont été placés, une fourrière différence finale a été établie et aucun pic de densité électronique supérieure à  $1\text{é}/\text{Å}^3$  n'est apparue. (Tableau-1, annexe-1).

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des deux programmes de dessin : **ORTEP** et **Mercury**.

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

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope, les angles de liaisons, les principales valeurs des distances interatomiques sont consignés respectivement dans les tableaux 2, 3, 4, 5 et 8 (Annexe-1).

Le test de centrosymétrie fondé sur la distribution statistique des facteurs de structure normalisés et la distribution statistique des intensités sont consignés respectivement dans les tableaux 6, 7 (Annexe-1). Le modèle de Willson est représenté dans (annexe-1)

**Tableau -a: Données Cristallographiques, condition d'enregistrement et condition d'affinement du composé  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{SON}_9$**

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	$\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{SON}_9$
Masse molaire (g/mole).	535.5
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace, N°	$\text{P2}_1/\text{n}, 14$
a (Å)	14.746(1)
b (Å)	8.746(2)
c (Å)	18.787(1)
$\beta$ (°)	100.485(3)
$V(\text{Å}^3)$	2882.47
Z	4
$d_{\text{cal}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.49
Radiation	MoK $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Facteur d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.845
F(000)	1111.7
Dimensions du monocristal(mm <sup>3</sup> )	0.03x0.03x0.04
Couleur	Blanc
<b>Collection des Données</b>	
Diffractomètre	ENRAF NONIUS CAD-4
Nombre de réflexions mesurées	2484
Nombre de réflexions utilisées	1224
Mode de balayage	$\omega/2\theta$
<b>Condition d'affinement</b>	
R (%)	7.88
$R_w$ (%)	8.52
GOF	1.000
Schéma de pondération utilisés	$W=F_0/P(1)$ if $F_0 \geq P(1)$ ; $W=1/W$

## 2.4 - Description de la Structure :

les cristaux de composition  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$  ont été préparé par professeur D. Velmurugan du Laboratoire de Cristallographie et de Biophysique de l'Université de Madras, INDE et analysés par cristallographie des rayons X. Le composé cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  du système monoclinique avec les paramètres de maille :  $a = 14.7460(1)$ ,  $b = 8.7460(2)$ ,  $c = 18.7870(1)$ ,  $\beta = 100.485(3)$ .

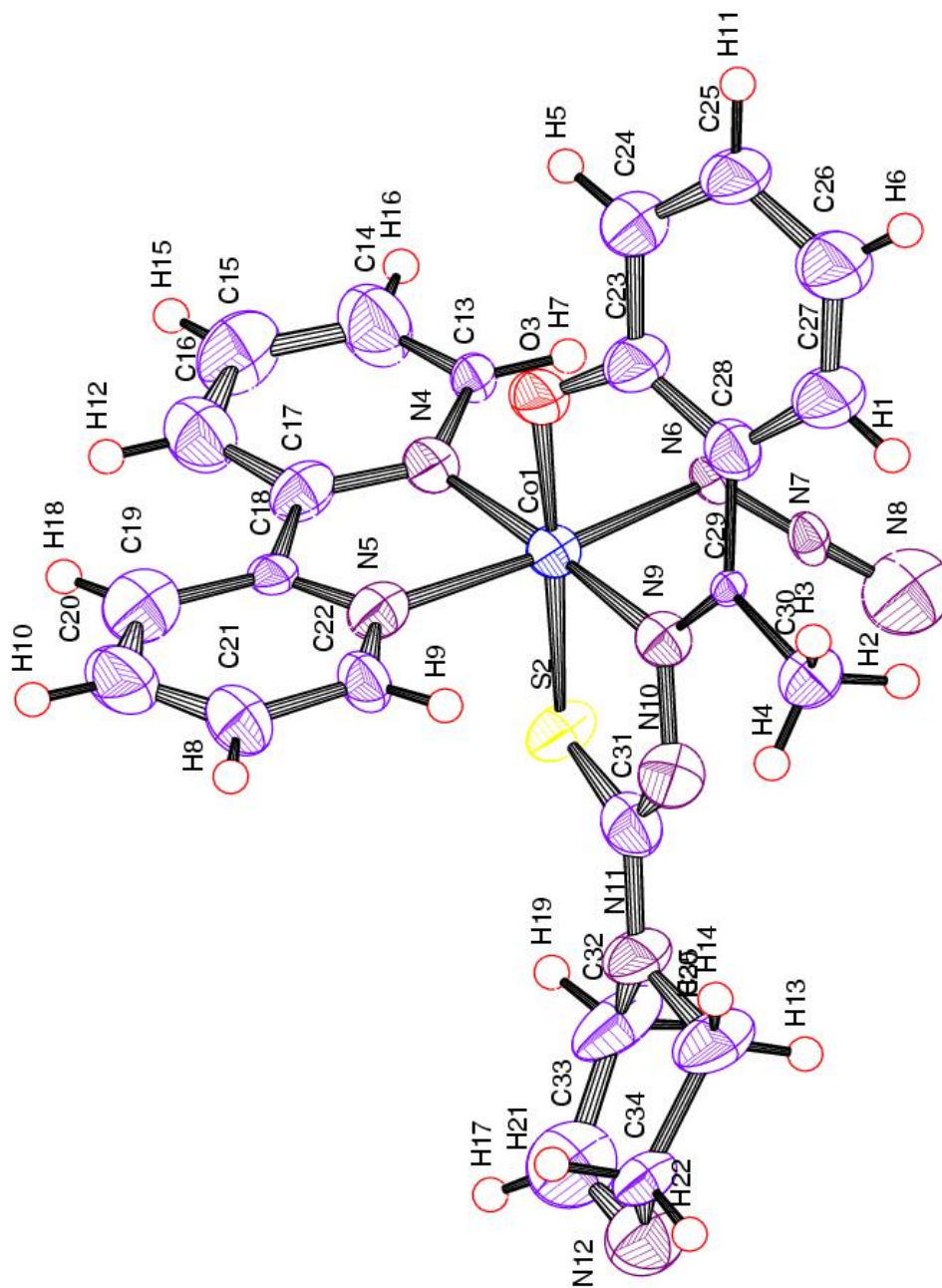
La structure est basée sur l'unité asymétrique  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$  (figure-1). L'unité asymétrique du composé  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$  est constituée d'un métal de transition hexacoordinée qui est entouré par un groupe d'atome dans une entité moléculaire poly atomique. L'atome du cobalt présente une coordinence approximativement octaédrique (figure-2,-3) ; en effet l'environnement immédiat du cobalt est composé de six atomes qui sont disposés de la manière suivante :

- Les quatre atomes O(3), S(2), N(4) et N(6) formant le plan équatorial de l'octaèdre déformé, dont le centre est occupé par le cobalt.

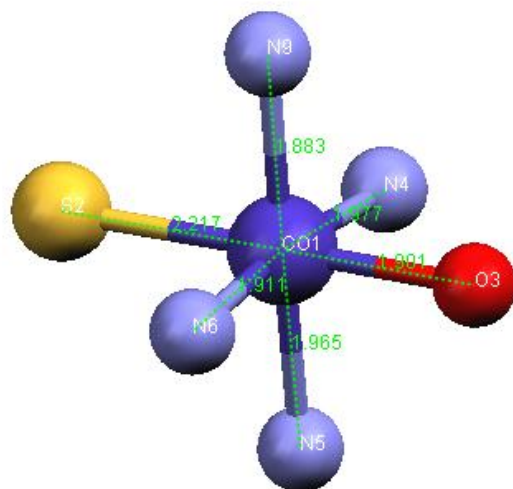
- Les deux autres atomes N(8) et N(5) sont en position axiale.

Les entités  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$  présentent une très grande régularité géométrique et forment des octaèdres quasi parfaits (Tableau-2, Annexe-1). Les valeurs des distances Co-N varient de  $1.883(3)\text{Å}$  à  $1.977(2)\text{Å}$ , sont en très bon accord avec ce qu'on peut trouver par ailleurs dans la littérature  $1.94^{[58]}$ , la longueur de la liaison Co-S est de  $2.217(2)\text{Å}$ , Celle de Co-O est égale à  $1.901(2)\text{Å}$  et elle est comparable à celles trouvées dans le standards  $1.90\text{Å}^{[59]}$ .

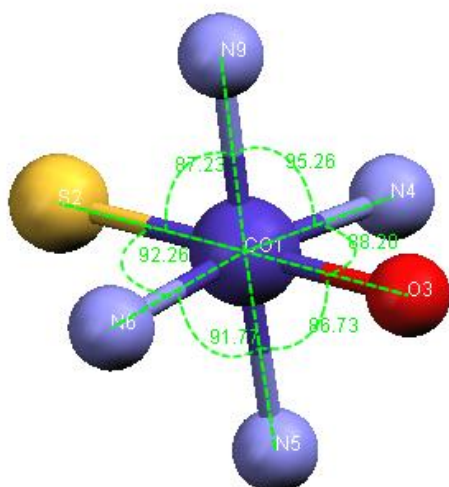
Les données de diffraction indiquent que la géométrie du cycle aromatique n'appelle pas de commentaire particulier, les distances moyenne C-C du cycle aromatique est de  $1.40(2)\text{Å}$ , est en accord avec les valeur typique aromatique de  $1.38\text{Å}^{[60]}$ . La liaison C-C intracyclique comprise entre  $1.53\text{Å}$  et  $1.55\text{Å}$ , sont en accord avec les longueurs de liaison simple trouvées entre atomes hybridés en  $\text{Sp}^3$  de  $1.53\text{Å}^{[61]}$ . La liaison C=N oscille entre  $1.29(2)\text{Å}$  et  $1.30(2)\text{Å}$  et reste très proche de la valeur standard de  $1.28\text{Å}^{[62]}$ .



**Figure-1** : vue en perspective de l'unité asymétrique du composé  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$



**Figure-2 :** Vue de l'atome de cobalt et de son environnement immédiat montrant une coordination « 6 » octaédrique – Longueurs des liaisons(A°)

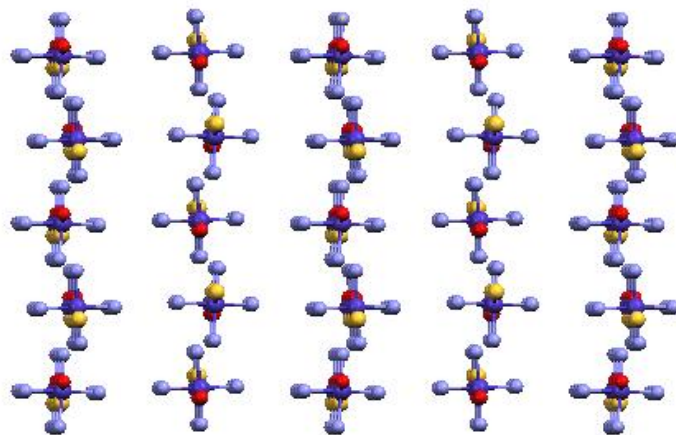


**Figure-3 :** Environnement immédiat de l'atome de cobalt – Angles des liaisons(°)

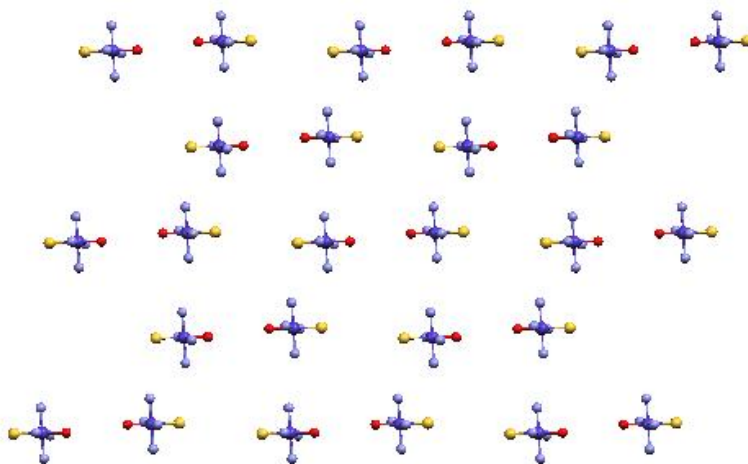
La Figure-4 montre la projection, sur le plan (a,b) , des octaèdres contenus dans la portion du réseau comprise entre  $z = 0$  et  $z = 1$ . On distingue un agencement de ces octaèdres selon deux couches distinctes situées à  $z = 0$ ,  $z = \frac{1}{2}$ .

L'agencement des octaèdres dans le réseau est représenté en projection sur les plans (a,c) et (b,c) (figure-5 et figure-6), On peut donc constater que les octaèdres présentent un enchaînement tridimensionnel selon les trois directions de l'espace.

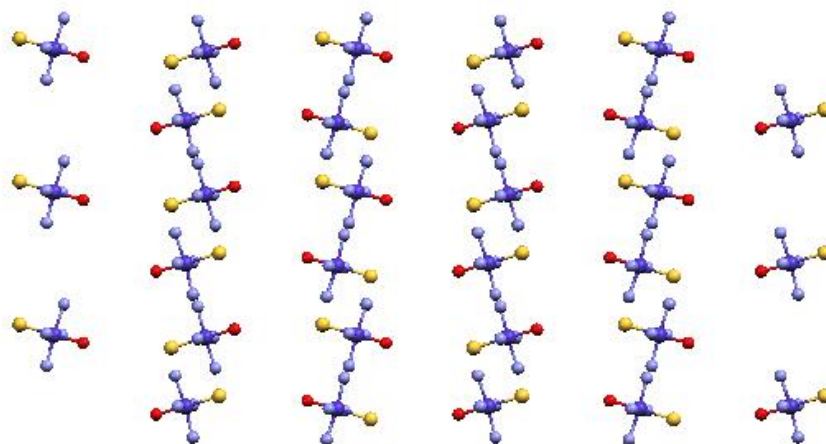




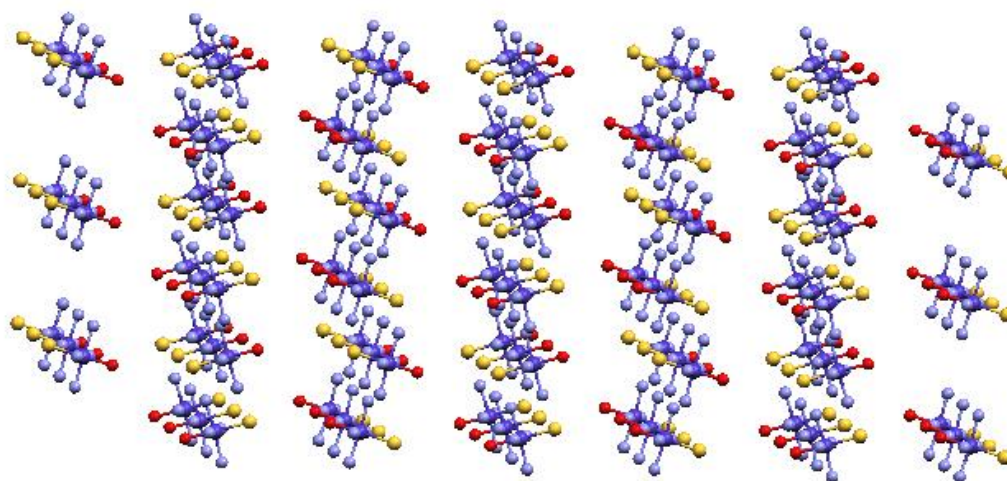
*Figure-4 : Projection des octaèdres sur le plan (a,b)*



*Figure-5: Projection des octaèdres sur le plan (a,c)*



(1)



(2)

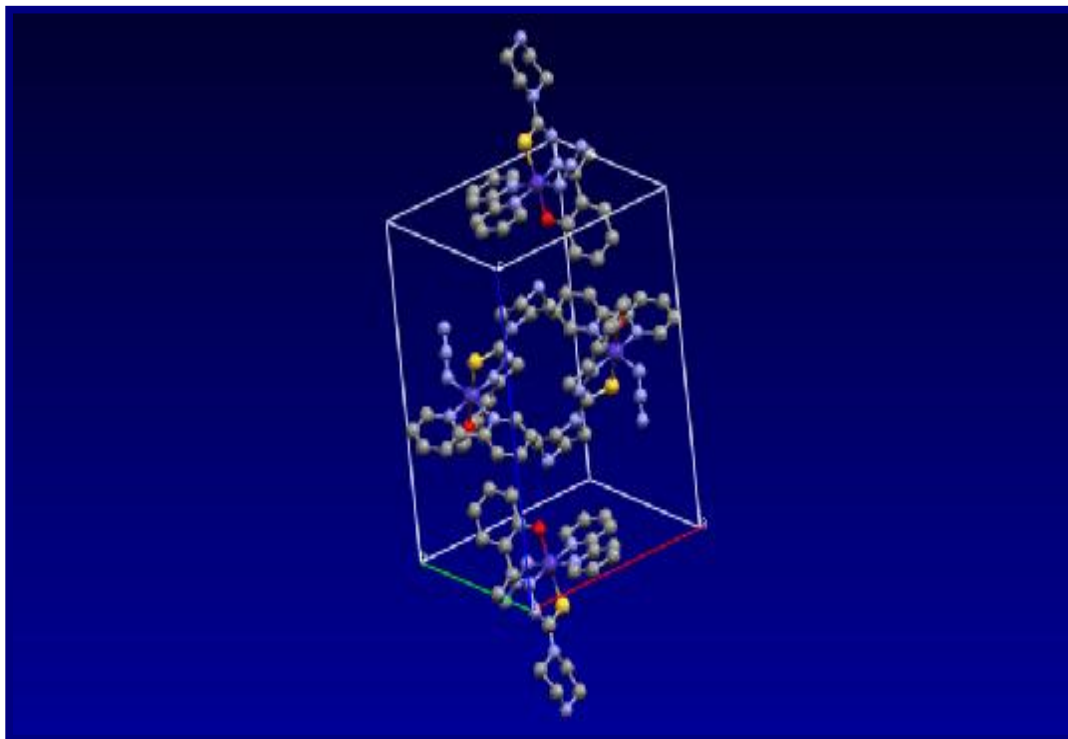
**Figure-6:** (1)- Projection des octaèdres sur le plan (b,c)  
(2)- Légère perspective de la Projection des octaèdres sur le plan (b,c)

La structure du composé  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$  est caractérisé par un enchaînement ordonné d'entités  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$ . L'organisation géométrique de la structure, peut être décrite par la juxtaposition des molécules  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$ , qui se déduisent approximativement l'une de l'autre par les deux opérations de symétrie, relativement aux éléments de symétrie du groupe d'espace  $P2_1/n$ . La représentation en perspective du contenu de la maille, montre la disposition dans l'espace des quatre molécules occupant les positions générales et la mise en ordre des molécules, se fait par les deux opérations de symétrie selon le groupe de symétrie  $P2_1/n$ , (Figure-7).

La centrosymétrie du groupe spatial est confirmée par le test de centrosymétrie basé sur la distribution statistique des facteurs de structure normalisés et la distribution statistique des intensités (tableau-6,-7, Annexe-I). Les différentes vues de la structure montre l'existence d'un seul centre de symétrie situé au centre de la maille élémentaire.

L'ensemble des molécules qui s'enroulent en spirale autour des axes hélicoïdaux  $2_1$ , situés à  $(\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4})$  et  $(\frac{1}{4} 0 \frac{3}{4})$  parallèlement à la direction de l'allongement moléculaire, formant des chaînes en zig-zag qui se développent périodiquement, le long des axes.

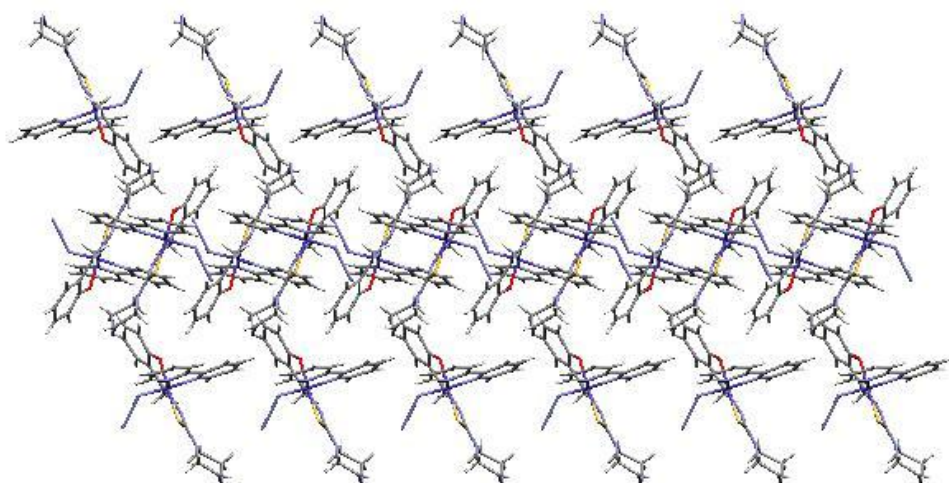
Les molécules qui constitue la séquence, ne se déduisent pas l'une de l'autre par translation du réseau mais par inversion, tel que chaque molécule est reliée à son équivalente par de forte interactions C-H<sub>12</sub>...O<sub>3</sub> de  $2.401\text{Å}$  et les ponts d'hydrogène C-H<sub>11</sub>...S<sub>2</sub> de  $2.861\text{Å}$  et C-H<sub>16</sub>...N<sub>7</sub> de  $2.709\text{Å}$  (Tableau-8, annexe-1).



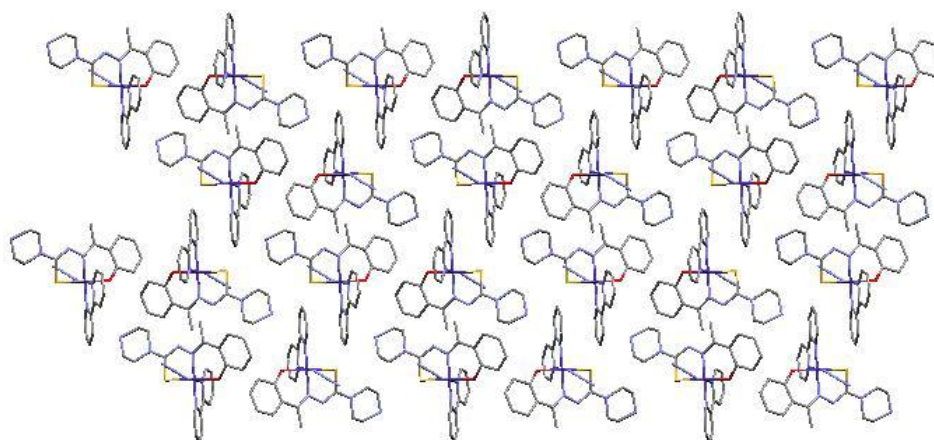
*Figure-7: Vue en Perspective de la Maille*

La projection de l'entité  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$  dans le plan (b,c) montre la distribution des molécules qui se disposent en paires "queue – queue", cette disposition est renforcée par des liaisons d'hydrogène assurant ainsi la cohésion du réseau cristallin.

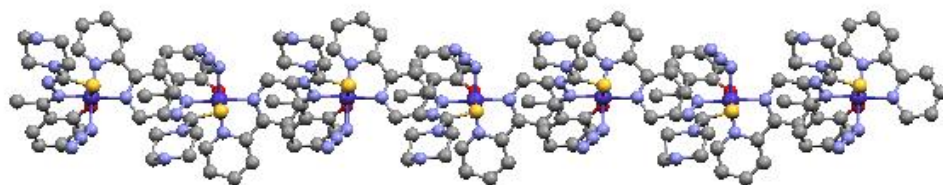
Il existe deux couches différentes, l'une à  $c = 0$  et l'autre à  $c = \frac{1}{2}$ , générées par l'axe hélicoïdal  $2_1$ , formant des chaînes en zigzag le long de l'axe c.



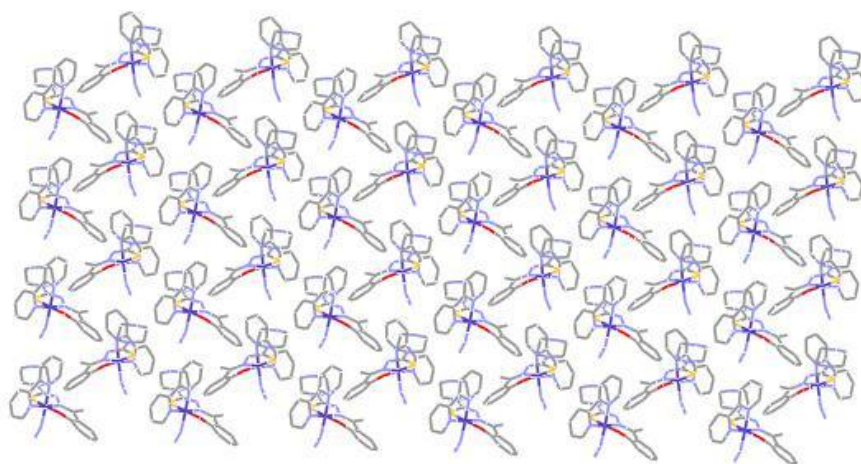
**Figure-8:** Projection de la structure sur le plan (b,c)



**Figure-9:** Projection de la structure sur le plan (a,c)



(1)



(2)

***Figure-10 :*** (1)- Projection de la structure sur le plan (a,b) selon la direction a

(2)- Projection de la structure sur le plan (a,b)

### 3 -- Caractérisation par spectroscopie de fluorescence X

Les spectres de fluorescence X ont été réalisés de la manière suivante: on place quelques cristaux directement dans un porte-échantillon sur un film de plastique spécial (myllar). Le porte-échantillon est ensuite introduit dans le spectromètre de fluorescence X. Le spectre est ensuite traité avec le logiciel et IQ+<sup>[64]</sup>. Les résultats de l'analyse qualitative et semi quantitative (car on ne considère que les éléments détectés) sont consignés dans le tableau suivant. Pour une analyse quantitative précise, il faut disposer de canaux fixes pour détecter les éléments légers tels le carbone, l'azote, le bore... Cette opération nécessite un canal fixe pour chaque élément.

Résultat :

Elément	Concentration (%)
Co	32.464
S	7.302
O	60.234

Nom de la raie	Energie (Kev) valeur expérimentale	Energie (Kev) valeur théorique
K $\alpha$ -Co	6.928	6.924
K $\beta$ -Co	7.649	7.648
K $\alpha$ -S	2.307	2.307
K $\beta$ -S	2.463	2.464
K $\alpha$ -O	0.510	0.525

### 3.1 - Analyse de la courbe

Cette méthode de contrôle non destructive est un outil puissant en minéralogie, car elle permet de déterminer rapidement (1/4heure) et précisément (quelque %) la composition d'un échantillon, la sensibilité est élevée et il est possible de détecter des traces (quelque dizaine de ppm) d'un élément dans un échantillon.

On observe sur ce graphique (Annexe-3, spectre  $\text{velag9}$ ) l'étude semi-quantitative de l'échantillon  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$  qui nous permet de déterminer les éléments chimiques le constituant. Ceux-ci sont excités par un faisceau de rayons X et émettent à leur tour des raies de fluorescence caractéristiques.

Ici, l'échantillon ( $\text{velag9}$ ) a émis 6 raies Cependant l'analyse semi-quantitative donne la composition suivante : Cobalt 32.464%, Soufre 7.302, Oxygène 60.234%.

La présence du Rhodium est due aux spectre d'excitation du tube à rayons X composé de celui-ci .



## 4 -- Conclusion

L'étude de la structure du complexe  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$  nous a permis de mettre en évidence un enchaînement tridimensionnel de l'entité asymétrique  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$ . L'agencement de ces entités a été largement explicité à travers les différentes projections sur les plans (a,b), (a,c) et (b,c). Ces innombrables vues ont beaucoup facilité la compréhension de la structure. Cette étude montre bien la disposition de ces entités dans les plans moléculaires et les fortes interactions qui confèrent à la structure une bonne cohésion cristalline. En effet cette structure présente un point particulièrement remarquable dans la disposition des molécules dans le cristal. La structure présente une distribution selon une succession de couches. Ces couches à  $c = 0$  et à  $c = \frac{1}{2}$  forment des chaînes en zig-zag le long de l'axe c. La formation du réseau cristallin, est régit essentiellement par l'accumulation de ces couches, les contacts se font par des interactions intermoléculaires à longues distances.

L'étude spectroscopique (XRF) a permis de suivre la réaction et caractériser les éléments présents dans le produit final. Ces analyses par fluorescence X ont largement contribué à la résolution structurale.

La détermination structurale par diffraction des rayons X, nous a permis d'évaluer les interactions moléculaires de type C-H...O, C-H...H et C-H...N qui assurent l'enchaînement des molécules dans le réseau tridimensionnel.

L'étude structurale du composé  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$  pourra aider à la compréhension des interactions intramoléculaires et intermoléculaires qui expriment les liaisons existant entre les molécules organométalliques.

Notons enfin, que l'étude structurale de ce complexe nous a permis de corriger la formule chimique qui a été initialement proposé par le professeur D. Velmurugan. Il s'agit réellement du complexe  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$  et non pas  $\text{CoC}_{25}\text{H}_{26}\text{OSN}_8$ .

*Etude structurale du composé*  
*MnC<sub>28</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub>N<sub>8</sub>*

## 1 -- Introduction

Les cristaux de composition  $MnC_{28}H_{26}S_2N_8$  ont été préparés au Laboratoire de Cristallographie et de Biophysique de l'Université de Madras, INDE. L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer cette formulation et d'expliquer la cohésion dans le cristal. Les entités élémentaires interagissent les unes avec les autres via des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires et assurent ainsi la cohésion du cristal.

Nous avons procédé à la caractérisation par diffraction des RX et des différentes méthodes spectroscopiques, d'un nouveau composé organométallique au manganèse

## 2 -- Etude cristallographique

### 2.1 - Etude préliminaire :

Les monocristaux sont sélectionnés à l'aide d'un microscope optique (grossissement x 40 ). Les paramètres de maille sont d'abord déterminées à partir de 25 réflexions indépendantes puis optimisés en considérant une centaine de réflexions collectées à  $\theta$  compris entre  $17^\circ$  et  $25^\circ$ .

### 2.2 - Enregistrement des intensités :

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 ENRAF NONIUS muni d'une anticathode en molybdène ( $\lambda K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ , tableau-1. La collection des données menée sur un cristal de couleur blanche et de dimension  $0.09 \times 0.07 \times 0.03 \text{ mm}^3$  a été réalisée à température ambiante. Dans tous les enregistrements effectués, trois réflexions sont mesurées toutes les deux heures pour contrôler la stabilité de l'enregistrement. Seules les réflexions versifiant la relation  $I/\sigma(I) \geq 3$  ont été généralement retenues pour le calcul de structure.

### 2.3 - Résolution et Affinement de la Structure :

Etant donné le volume et la composition chimique du cristal, aucune correction d'absorption n'a été effectuée sur les intensités et seule la correction des effets de Lorentz-Polarisation pour la radiation  $K\alpha$  utilisée, ont été prise en compte. L'étude structurale et la présentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WinGX dans le groupe d'espace  $C2/c$  du système monoclinique avec les paramètres de maille indiqués dans le Tableau-ci-dessus.

Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR (Semi Invariants Représentation). L'affinement final de la structure par le programme conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré  $R = 7.80\%$  et pondéré  $R_w = 8.86\%$  avec une estimée de la variance de 1.

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des deux programmes de dessin :

**ORTEP** et **Mercury**.

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

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotopes et anisotropes, les angles de liaisons, les principales valeurs des distances interatomiques sont consignées respectivement dans les tableaux 2, 3, 4, 5 et 8 (Annexe-2).

Le test de centrosymétrie fondé sur la distribution statistique des facteurs de structure normalisés et la distribution statistique des intensités sont consignés respectivement dans les tableaux 6, 7 (Annexe-2).

**Tableau-b:** Données Cristallographiques, condition d'enregistrement et condition d'affinement du composé  $MnC_{28}H_{26}S_2N_8$

*Données cristallographiques*

Formule chimique	$MnC_{28}H_{26}S_2N_8$
Masse molaire (g/mole).	594.6
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace, N°	C2/c
a (Å)	13.5978(1)
b (Å)	18.9227(3)
c (Å)	11.0424(1)
$\beta$ (°)	96.688(2)
$V(\text{Å}^3)$	2821.95
Z	4
$d_{cal}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.40
Radiation	MoK $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Facteur d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.649
F(000)	1231.7
Dimensions du monocristal(mm <sup>3</sup> )	0.09 x 0.07 x 0.03
Couleur	Brown
<b>Collection des Données</b>	
Diffractomètre	CAD-4 ENRAF NONIUS
Nombre de réflexions mesurées	5354
Nombre de réflexions utilisées	1087
Mode de balayage	$\omega/2\theta$
<b>Condition d'affinement</b>	
R (%)	7.80
$R_w$ (%)	8.86
GOF	1.000
Schéma de pondération utilisés	$W=F_0/P(1)$ if $F_0 \geq P(1)$ ; $W= 1/W$

## 2.4 - Description de la Structure :

De nombreuses structures peuvent être décrites en termes d'assemblages d'entités, liés de diverses manières. Une telle approche facilite la description des structures et permet la mise en évidence de certaines propriétés des matériaux étudiés comme l'existence de cages, de canaux, d'orientations privilégiées...

Le composé  $MnC_{28}H_{26}S_2N_8$  cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$  du système monoclinique avec les paramètres de maille :  $a = 13.5978(1)$ ,  $b = 18.9227(3)$ ,  $c = 11.0427(1)$ ,  $\beta = 96.688(2)$ .

La détermination structurale du composé  $MnC_{28}H_{26}S_2N_8$  a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'une entité indépendante (figure-1). Les deux entités indépendantes constituent donc l'unité asymétrique ou la molécule  $MnC_{28}H_{26}S_2N_8$  (figure-2). La coordinence autour du manganèse est approximativement octaédrique. La structure présente une très grande régularité géométrique et forme des octaèdres quasi parfaits (tableau-2, Annexe-2).

Les valeurs des distances Mn-N varient entre  $2.241(1) \text{ \AA}$  et  $2.264(1) \text{ \AA}$ . La distance Mn-S est de  $2.507(1) \text{ \AA}$ . Cette longueur de liaison est en très bon accord avec ce qu'on peut trouver dans la littérature  $2.59 \text{ \AA}$ <sup>[62]</sup>.

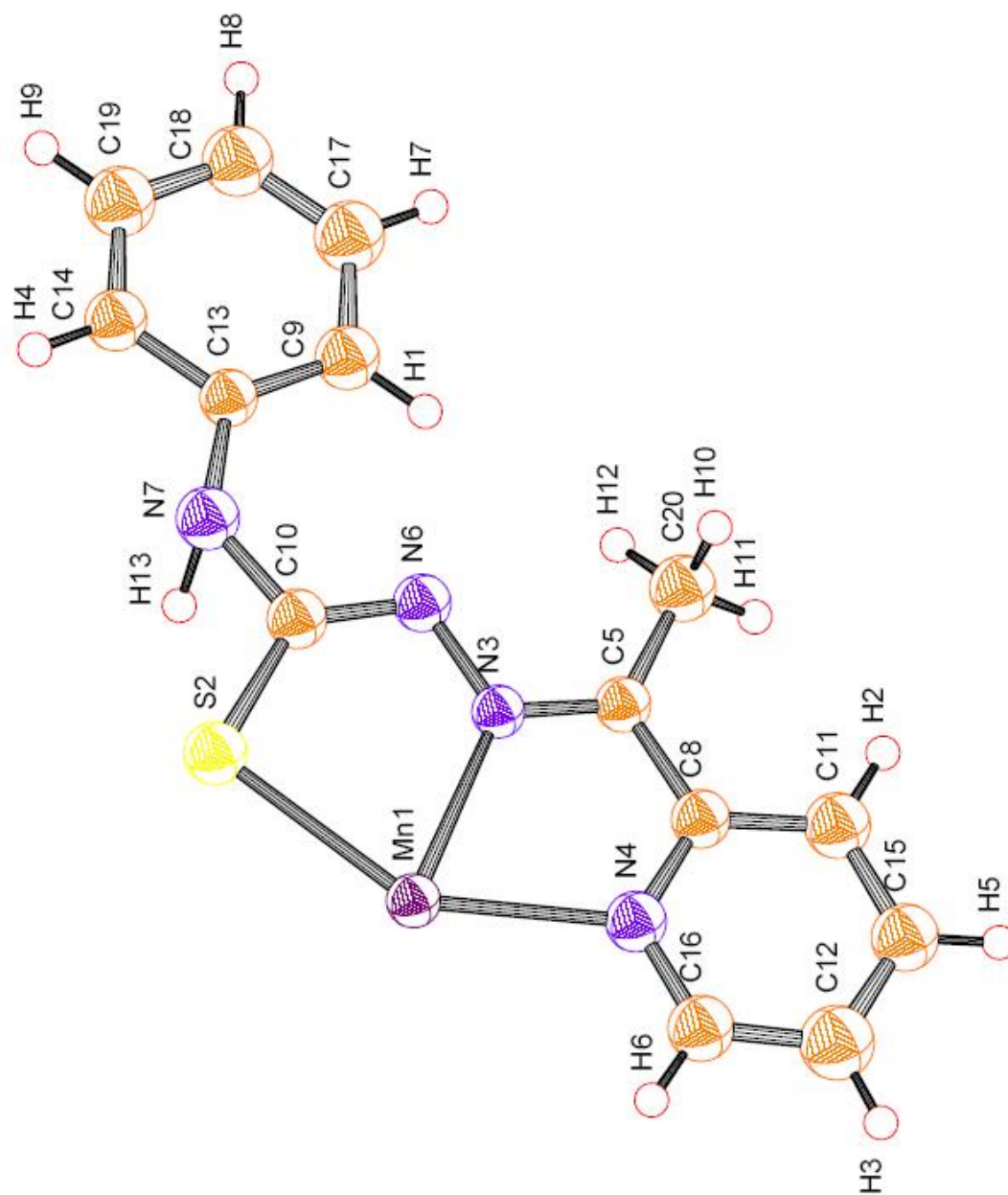
Dans la limite des erreurs expérimentales, les caractéristiques géométriques du cycle aromatique ne présente aucune particularité, les longueurs de liaisons C-C présentent des distributions normales autour des valeurs moyennes de  $1.40 \text{ \AA}$  dans le cycle C<sub>9</sub>.C<sub>13</sub>.C<sub>14</sub>.C<sub>17</sub>.C<sub>18</sub>.C<sub>19</sub>. Les valeurs sont comparables à celles observées dans la littérature:  $1.38 \text{ \AA}$ <sup>[60]</sup>.

La moyenne des liaisons C-C intracyclique de  $1.510 \text{ \AA}$ , sont en accord avec les longueurs de liaisons simples trouvées entre atomes hybridés en  $sp^3$  de  $1.53 \text{ \AA}$ <sup>[61]</sup>.

Les distances C=N de  $1.30\text{\AA}$ , N-N de  $1.40\text{\AA}$ , C-N de  $1.374\text{\AA}$  et S-C de  $1.744\text{\AA}$  sont nettement plus élevés que les liaisons standards qui sont respectivement de :

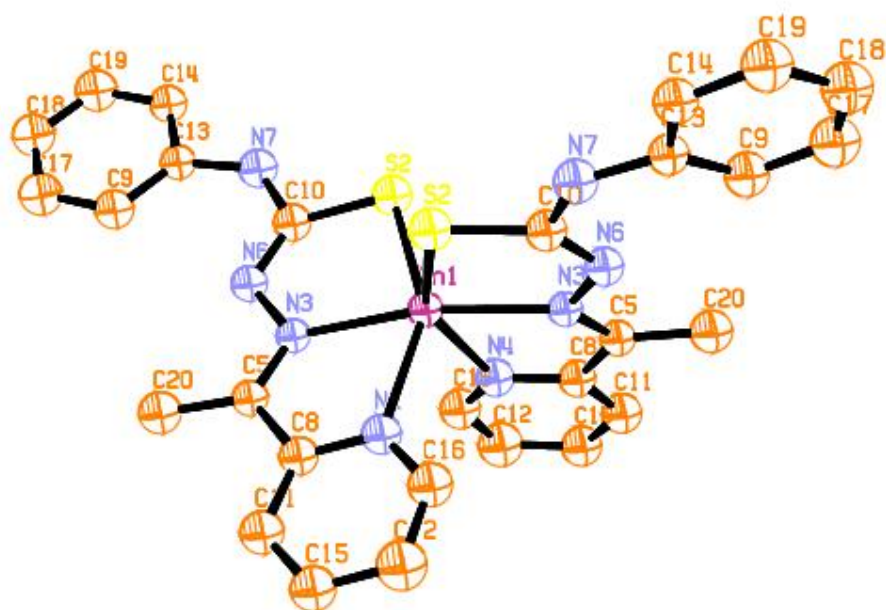
$1.28\text{\AA}^{o[62]}$ ,  $1.46\text{\AA}^{o[62]}$ ,  $1.36\text{\AA}^{o[62]}$ ,  $1.71\text{\AA}^{o[62]}$ .

L'édifice cristallin de la structure du composé  $MnC_{28}H_{26}S_2N_8$ , est caractérisé par un enchaînement ordonné d'entités  $MnC_{28}H_{27}S_2N_8$ . L'organisation géométrique de la présente structure, peut être décrite par la juxtaposition des molécules  $MnC_{28}H_{26}S_2N_8$ , qui se déduisent approximativement l'une de l'autre par les deux opérations de symétrie, relativement aux éléments de symétrie du groupe d'espace  $C2/c$ . La représentation en perspective du contenu de la maille (figure-3), montre la disposition dans l'espace des quatre molécules occupant les positions spéciale.

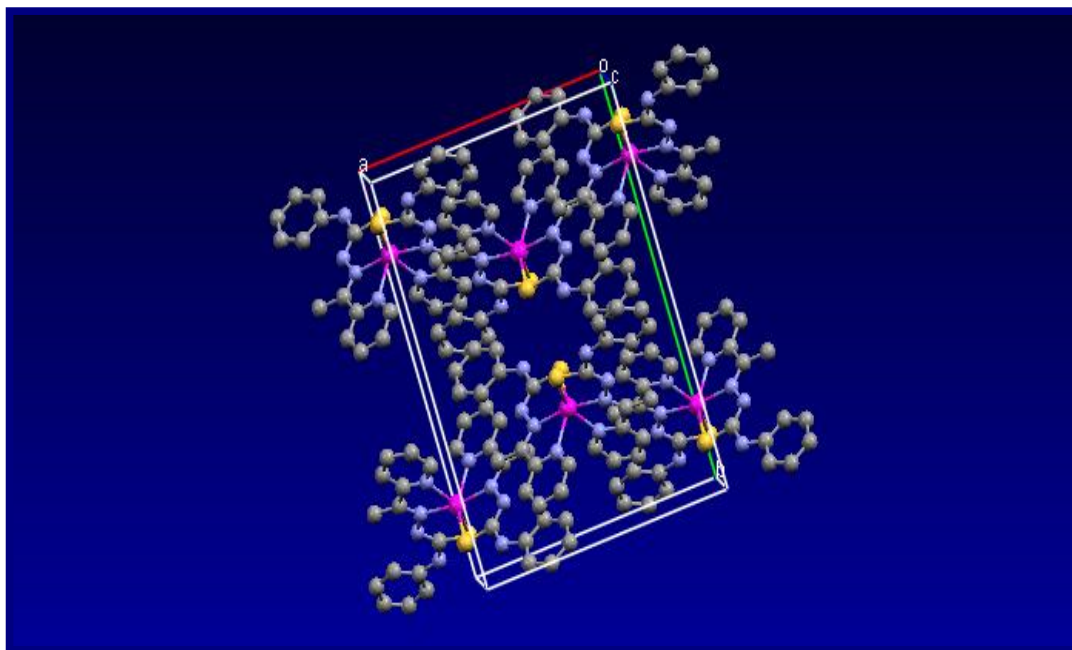


**Figure-1 :** *Vue en perspective de l'entité asymétrique du composé  $MnC_{14}H_{13}SN_4$*





*Figure-2* : Vue en perspective de l'unité asymétrique du composé  $MnC_{28}H_{26}S_2N_8$



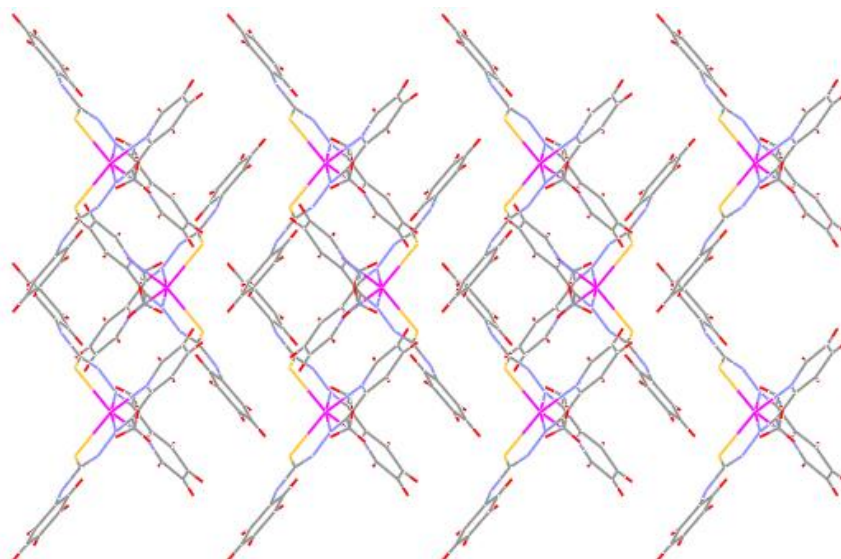
*Figure-3*: Vue en Perspective de la Maille

La structure est formée de couches parallèles qui se développent le long de l'axe  $c$ . Des liaisons hydrogènes reliant ces entités assurent le maintien de l'édifice cristallin dans le réseau tridimensionnel.

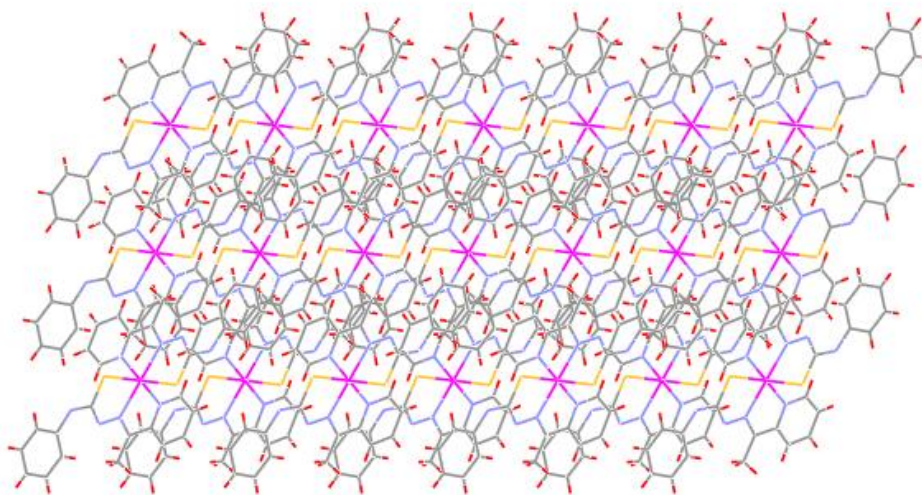
La projection de l'entité asymétrique  $MnC_{28}H_{26}S_2N_8$  dans le plan  $(b,c)$  montre la distribution des molécules qui se disposent en paires "queue – queue". La cohésion est assurée par des liaisons hydrogène  $H8...H8$  de  $2.854\text{\AA}$  et  $N6...H9$  de  $2.562\text{\AA}$  le long de l'axe  $b$  et  $c$ .

La projection de la structure sur le plan  $(a,b)$  montre l'arrangement tridimensionnel des molécules, que l'on peut décrire comme des couches de motifs à aspect ondulé. Ces couches sont parallèles et infinies. La répétition des couches parallèle au plan  $(a,b)$  via des translation du réseau, nous donne la structure. Le réseau tridimensionnel ainsi formé, ménage des tunnels qui se propagent le long de l'axe  $c$ .

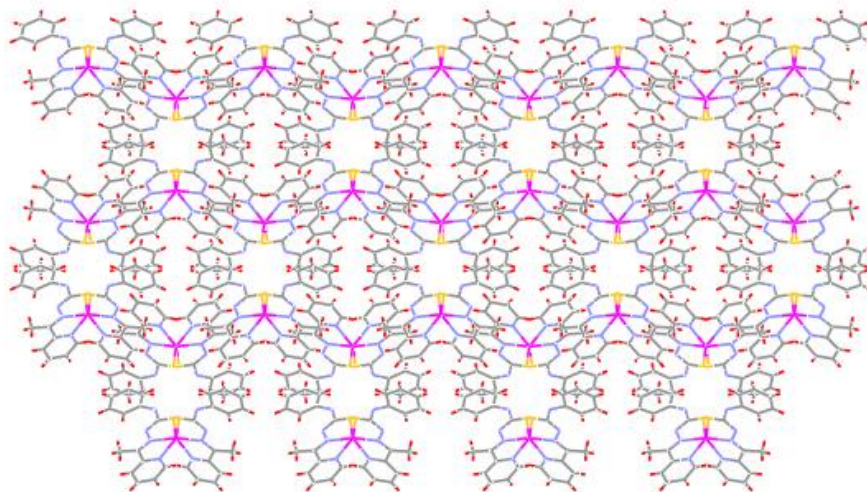
L'examen des distances intermoléculaires, montre que la cohésion cristalline est assurée essentiellement par des liaisons hydrogène intermoléculaires. Notons que, les atomes d'hydrogène semble partager entre eux des liaisons hydrogène telles que,  $N6...H9$  et  $C9...H9$  de  $2.260$  et  $2.872\text{\AA}$ .



***Figure-4: Projection de la structure sur le plan (b,c)***



***Figure-5 : Projection de la structure sur le plan (a,c)***



**Figure-6** : Projection de la structure sur le plan (a,b)

### 3 -- Caractérisation par spectroscopie de fluorescence X

Les spectres de fluorescence X ont été réalisés sur le spectromètre Philips Magix Pro de notre laboratoire<sup>[64]</sup>. Les cristaux sont placés directement dans un porte-échantillon sur un film de plastique spécial (myllar). Le spectre est ensuite traité avec les logiciels SuperQ et IQ+<sup>[63]</sup>. Les résultats de l'analyse qualitative et semi quantitative sont consignés dans le tableaux suivants.

#### Résultat

Elément	Concentration (%)
Mn	79.447
S	16.558

Nom de la raie	Energie (Kev) valeur expérimentale	Energie (Kev) valeur théorique
K $\alpha$ -Mn	5.899	5.894
K $\alpha$ -S	2.307	2.307

#### 3.1 - Analyse de la courbe

L'étude semi-quantitative de l'échantillon  $MnC_{28}H_{26}S_2N_8$  (Annexe-3, spectre velag10) nous a permis de déterminer les éléments chimiques le constituant. Les atomes excités par un rayonnement X, réémettent leurs raies de fluorescence caractéristiques.

Sur le spectre de l'échantillon « velag10 », on note 2 raies caractéristiques qui sont attribuées au manganèse et au soufre. L'analyse semi-quantitative donne la composition suivante : Manganèse 79.4%, Soufre 16.5%.

## 4 -- Conclusion

La détermination de la structure cristalline du composé  $MnC_{28}H_{26}S_2N_8$  nous a servi de base pour l'interprétation d'un certain nombre de propriétés géométriques caractéristiques. En effet la structure présente des caractéristiques structurales intéressantes, conséquence la disposition des molécules dans le cristal.

L'enchaînement moléculaire est assuré par des liaisons hydrogène, groupées autour de l'axe 2. Un tel réseau de liaisons, confère à la structure une grande cohésion intermoléculaire et en conséquence plusieurs caractéristiques, tels que la distribution des charges dans le réseau.

L'étude spectroscopique (XRF) a permis de suivre la réaction et caractériser les éléments présents dans le produit final.

La détermination structurale par diffraction des RX nous a permis de localiser les interactions moléculaires d'une part de type H8...H8 et C9...H9 qui assurent l'enchaînement des molécules dans le réseau tridimensionnel.

Notons enfin, que l'étude structurale de ce complexe, nous a permis de mettre en évidence un élément nouveau dans le composé proposé par le professeur D.Velmurugan qui est la présence d'un azote dans la molécule.

Notons enfin, que l'étude structurale de ce complexe nous a permis de corriger la formule chimique qui a été initialement proposée par le professeur D. Velmurugan. Il s'agit réellement du complexe  $MnC_{28}H_{26}S_2N_8$  au lieu de  $MnC_{28}H_{27}S_2N_7$ .

## *Bibliographie*

## Bibliographie

- [1] [lacmom@caramail.com](mailto:lacmom@caramail.com).
- [2] Analyse structurale et chimique des matériaux, J.-P. Eberhart, édition. Dunod (Paris), 1997
- [3] Caractérisation expérimentale des matériaux – II, J.-L. Martin et A. George, vol. 3 de Traité des matériaux. éd. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (Lausanne), 1998.
- [4] X-ray fluorescence spectrometry 2<sup>nd</sup> ed. R. Jenkins, vol. 152 in Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications (J. D. Winefordner editor) éd. Wiley Interscience, 1999.
- [5] Crystal structure analysis for chemists and biologists, Jemy P. Glusker with Mitchell Lewis, Miriam Rossi. Röntgen, W.C. Übereine neue Art Von Strahlen. Sitzmgsberchte der Wurzburger Physikalischen-medinischen Gesellschaft, pp. 132- 141 (1895). English.
- [6] J. I. Goldstein et al., Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis Plenum press (second edition, 1992).
- [7] D.E. Newbury, Advanced Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Plenum Press (1986).
- [8] E. Fuchs et al., Particle Beam Microanalysis, VCH Verlag (1990).
- [9] J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, (1989).
- [10] Johansson S.A.E, "La microsonde nucléaire PIXE", La recherche , vol 222, Juin 1990 p.722.
- [11] Johansson S.A.E, J.L. Campbell, K.G. Malmqvist, " Particle induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE) ", John Wiley and Sons, New York, 1995.



[12] Dran J.-C., Calligaro T., Salomon J., "Particle induced X-ray Emission" in Modern Analytical Methods in Art and Archaeology, eds Ciliberto and Spoto, Vol 155 in Chemical analysis, John Wiley, New York, 20.

[13] Practical Surface analysis (2<sup>nd</sup> edition) volume 1. Auger and X-ray photoelectron Spectroscopy. Edit by : D.Briggs and M.P.Seah. Published by : WILEY.

[14] Practical Surface analysis (2<sup>nd</sup> edition) volume 2. Ion and neutral Spectroscopy. Edit by : D.Briggs and M.P.Seah. Published by : WILEY.

[15] Handbook of Auger Electron Spectroscopy (2<sup>nd</sup> edition)  
Edit by : Laurence E. Davis, Noel C. MacDonald, Paul W. Palmberg, Gerald E. Riach, Roland E. Weber.  
Published by: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 6509 Flying  
Could Drive. Eden Prairie, Minnesota 55343.

[16] High Resolution XPS of Organic Polymers, The Scienta ESCA300 Database.  
Edit by : G.Beamson and D. Briggs. Published by : WILEY.

[17] Photoemission in Solids 1, general principles. Edit by : M.Cardona and L.Ley.  
Published by : Springer-Verlag.

[18] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (1992-1995). Edit by : J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. Published by : Physical Electronics Division.

[19] Chap.9 : X-Rays Fluorescence Analysis, Jenkins, R., in Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment - Characterization of Materials, Part I, Edited by R.W. Cahn, P., Haasen, E.J. Kramer, volume 2A, Volume Editor E. Lifshin, Weinhaim, New York, Basel, Cambridge, VCH, 1992.

[20] Petrakakis (M). Boesch (P) et Hardi (W) – Analyse simultanée de plomb et de brome dans l'essence par fluorescence X à dispersion d'énergie. Utilisation d'une nouvelle méthode pour le dépouillement des spectres. Analisis 13 n° 6 juil. 1983 p.279-84.

- [21] Giroud (J.), Lampert (J.C.) et Lallier (A.). – Analyse par fluorescence de rayons X des minerais de fer et agglomérés lorrains avec correction des effets inter éléments et de perte au feu. *Analisis* 5 n° 8 oct. 1977 p. 385-9.
- [22] Corps (N.) et Rolland (P.).- la spectrométrie de fluorescence X par dispersion d'énergie. *Analisis* 16 n° 7. 1988 . XXXII-XXXIX.
- [23] L. J. Farrugia. (1999) WINGX version 1.64. 036, *J. Appl. Cryst* **32**, 837-838.
- [24] A. Altomare; G. Cascarano, C. Giacovazzo, & A. Guagliardi (1993).SIR92 –A program for crystal structure solution, *J. Appl. Crystallogr.*, **26**, 343-350.
- [25] G.M. Sheldrick (1998). *Programs for Crystal Structure Analysis* (Release 97-2), Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany,.
- [26] Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C. & Guagliardi A. (1993), *J. Appl. Cryst.*, **26**, 343-350.
- [27] Altomare, A., Burla, M.C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A.G.G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999), *J. Appl. Cryst.*, **32**,115-119.
- [28] Baggio R., Woolfson M.M., Declerq J.P. & Germain G.(1978), *Acta Cryst.*, **A34**, 883-892.
- [29] Burla M.C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2000), *Acta Cryst.*, **A56**, 451-457.
- [30] Burla M.C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2001), *J. Appl. Cryst.*, **34**, 523-526.
- [31] Burla M.C., Carrozzini, B., Cascarano, G., Giacovazzo, C. & Polidori, G. (2002), *Z. Kristallogr.*, in press.

- [32] Burla M.C., Cascarano G. & Giacovazzo C. (1992), *Acta Cryst.*, **A48**, 906-912.
- [33] Burzlaff H. & Hountas A. (1982), *J. Appl. Cryst.*, **15**, 464-467.
- [34] Camalli M., Capitani D., Cascarano G., Cerrini S., Giacovazzo C., Spagna R. (1986), *Sir Caos* (Italian Patent No. 35403c/86).
- [35] Cascarano G., Giacovazzo C. & Guagliardi A. (1991), *Acta Cryst.*, **A47**, 698-702.
- [36] Cascarano G., Giacovazzo C. & Luic' M. (1988-a), *Acta Cryst.*, **A44**, 176-183.
- [37] Cascarano G., Giacovazzo C. & Luic' M. (1988-b), *Acta Cryst.*, **A44**, 183-188
- [38] Cascarano G., Giacovazzo C., Burla M.C., Nunzi A. & Polidori G. (1984), *Acta Cryst.*, **A40**, 389-394.
- [39] Cochran W.(1955), *Acta Cryst.*, **8**, 473-478.
- [44] Fan Haifu, Yao Jia-Xing & Qian Jin-zi (1988), *Acta Cryst.*, **A44**, 688-691.
- [41] Giacovazzo C. (1976), *Acta Cryst.*, **A32**, 958-966.
- [42] Giacovazzo C. (1977), *Acta Cryst.* **A33**, 933-944.
- [43] Giacovazzo C. (1980), *Acta Cryst.* **A36**, 362-372.
- [44] Giacovazzo C., Burla M.C. & Cascarano G. (1992), *Acta Cryst.*, **A48**, 901-906.
- [45] Hirshfeld, F. L. (1968), *Acta Cryst.*, **A24** ,301-311.
- [46] Main P., Fiske S.J., Hull S.E., Lessinger L., Germain G., Declercq J.P. & Woolfson M.M. (1980) - MULTAN80, a system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from x-ray diffraction data - Univ. of York, England.
- [47] Ten Eick, L.F. (1977), *Acta Cryst.*, **A33**, 486-492.
- [48] Tronrud, D.E. (1997), *Meth. Enzym.*, **277B**, 306-319.

- [49] Shiono M. & Woolfson M.M. (1992), *Acta Cryst.*, **A48**, 451-456.
- [50] Sheldrick, G.M. & Gould, R.O. (1995), *Acta Cryst.*, **B**. 423-431.
- [51] J. Farrugia. ORTEP3 for Windows, (1997) *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- [52] Copyright 2003. the Cambridge Crystallographic Data Center.
- [53] G.Dénès and K. Tam *journal of the canadian ceramic society*. 1988, 57, n°4.
- [54] Brichal, and G. Dénès, *can. J. Chem.* 62, 591 (1984).
- [55] G. Dénès, Pannetier, J, Lucas and Le Marouille, *J.Y.J Solid State Chem.*, 30, 335 (1979).
- [56] S. Bensam, Thèse de magister, Université Mentouri de Constantine 1999. Algérie.
- [57] V.Vard P.F Eiland and R. Prisk *acta cryst* 10,303 (195).
- [58, 59] *Structural Inorganic Chimesty*, Fifth Edition, A.F.Wells, p 1219.
- [60, 61] *Crystal structure Analysis for chimists and biologists*, p 420.
- [62] *Structural Inorganic Chimesty*, Fifth Edition, A.F.Wells, p 807,752,807,926.
- [63] *Magix Pro et SuperQ Version 3.0 System User's Guide*. Panalytical. (Philips analytical).
- [64] *Software for Philips Pw 2400, Pw2404 and Magix Pro XRF Spectrometers*, by Philips Analytical B.V. Almelo, The Netharland.
- [65] *Elément de radiocristallographie*, 2ème édition, R.Ouahas, p 181.

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

L'analyse et la caractérisation structurale de composés organométalliques ont fait l'objet de plusieurs études et investigations.

Ces petites molécules de par l'établissement de liaisons intra et inter moléculaires entre les entités, fournissent des informations cruciales dans la compréhension des interactions moléculaires pouvant se produire dans les systèmes organométalliques les plus complexes.

Avec cette approche nous avons procédé à l'étude structurale de complexes organométalliques de formule générale :  $\text{MnC}_{28}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{N}_8$  ,  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{SON}_9$ , nous pouvons rappeler les principaux résultats :

En ce qui concerne la structure cristalline  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{SON}_9$ , elle cristallise dans le système monoclinique ( $P2_1/n$ ) avec les paramètres suivants :  $a = 14.7460(1)$ ,  $b = 8.7460(2)$ ,  $c = 18.7870(1)$ , cette structure nous a permis d'obtenir des valeurs de liaisons intra et intermoléculaires et des angles de liaisons avec une grande précision. La détermination de la structure nous a permis également d'avoir des informations sur les contacts intermoléculaires dans le réseau cristallin. La description de la structure a mis en évidence les points suivants :

- ◆ L'environnement octaédrique du cœur métallique, le cobalt.
- ◆ Les molécules s'enroulent en spirale autour des axes hélicoïdaux  $2_1$ , formant des chaînes en zig-zag qui se développent périodiquement, le long des axes.

Le deuxième complexe de formule  $\text{MnC}_{28}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{N}_8$  cristallise dans le système monoclinique  $C2/c$  avec les paramètres de maille :  $a = 13.5978(1)$ ,  $b = 18.9227(3)$ ,  $c = 11.0427(1)$ . Cette structure peut être décrite en termes d'assemblage d'entités, une telle approche facilite la description de la structure et permet la mise en évidence de certaines propriétés du matériau.

Bien que restant préliminaire et incomplète, cette étude a conduit à un certain nombre de résultats non négligeables. Elle nous a permis de tirer un certain nombre de conclusions, certaines sont intéressantes sur le plan chimique. Ces dernières ouvrent des perspectives et modifient l'approche que l'on pourrait avoir sur les réactions de complexation dans ce type de composés et laisse présager des applications prometteuses.

*Annexe*



# Annexe- 1

**Tableau-1 : Fourier finale**

<b>Pic N°</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>E/**3</b>
1	0.8367	0.2469	0.5317	0.41
2	0.4365	0.2948	0.4481	0.34
3	0.7164	0.6958	0.2237	0.34
4	0.6588	0.5622	0.5506	0.34
5	0.3919	0.2488	0.4476	0.33
6	0.5457	0.6819	0.2068	0.32
7	0.6962	0.2638	0.4929	0.32
8	0.7188	0.2636	0.5473	0.32
9	0.9757	0.0154	0.5425	0.31
10	0.7296	0.6891	0.3403	0.31
11	0.5203	0.1774	0.6530	0.31
12	0.5205	-0.1385	0.7245	0.29
13	1.0780	0.0081	0.5700	0.28
14	0.8167	0.0458	0.7404	0.28
15	1.0729	0.5385	0.6235	0.28
16	0.8334	0.4057	0.3218	0.27
17	0.8431	0.0435	0.4711	0.27
18	0.4427	0.4701	0.2338	0.27
19	0.4427	0.6500	0.2128	0.27
20	0.4979	0.4564	0.2613	0.26
21	0.6799	0.5765	0.5772	0.26
22	1.0940	0.5240	0.6483	0.26
23	0.7476	0.4804	0.5856	0.26
24	0.8778	0.7557	0.6185	0.26
25	0.8827	0.8580	0.6685	0.26

**Tableau-2 : Coordonnée atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes**

Atome	X	Y	Z	B(A°)
Co1	0.2265(1)	0.2588(2)	0.4672(1)	2.56(4)
S2	0.2221(3)	0.3309(5)	0.5798(2)	3.5(1)
O3	0.2277(7)	0.201(1)	0.3703(4)	3.5(3)
N4	0.0923(7)	0.259(2)	0.4417(5)	3.2(3)
N5	0.2126(7)	0.473(1)	0.4351(6)	2.8(3)
N6	0.2287(9)	0.045(1)	0.4928(7)	3.7(4)
N7	0.2673(9)	-0.007(1)	0.5476(8)	3.8(4)
N8	0.301(1)	-0.064(2)	0.6018(9)	7.0(6)
N9	0.3574(7)	0.270(1)	0.4935(5)	2.8(3)
N10	0.3963(7)	0.354(1)	0.5555(6)	3.1(3)
N11	0.3709(9)	0.461(2)	0.6606(6)	4.8(4)
N12	0.438(1)	0.632(2)	0.7852(6)	5.1(4)
C13	0.039(1)	0.132(2)	0.4404(9)	4.6(5)
C14	-0.060(1)	0.149(2)	0.4210(9)	5.1(6)
C15	-0.094(1)	0.292(2)	0.4011(9)	5.0(5)
C16	-0.039(1)	0.419(2)	0.3981(9)	5.0(5)
C17	0.0565(9)	0.398(2)	0.4182(7)	3.0(4)
C18	0.1227(9)	0.516(1)	0.4155(7)	2.7(3)
C19	0.100(1)	0.664(2)	0.3908(7)	4.0(4)
C20	0.170(1)	0.768(2)	0.3858(8)	4.8(5)
C21	0.263(1)	0.720(2)	0.4054(9)	5.0(5)
C22	0.279(1)	0.570(2)	0.4300(8)	3.7(4)
C23	0.295(1)	0.126(2)	0.3506(7)	3.4(4)
C24	0.275(1)	0.042(2)	0.2847(7)	4.1(5)
C25	0.343(1)	-0.046(2)	0.2620(8)	5.0(6)
C26	0.4340(1)	-0.055(2)	0.3017(9)	5.1(6)
C27	0.4540(1)	0.031(2)	0.3653(8)	4.1(5)
C28	0.3870(1)	0.122(2)	0.3907(8)	3.6(4)
C29	0.4152(9)	0.2120(1)	0.4574(7)	2.9(4)
C30	0.5169(9)	0.2360(2)	0.4843(8)	4.0(4)
C31	0.3370(9)	0.3830(1)	0.5974(7)	2.8(4)
C32	0.319(1)	0.471(2)	0.719(1)	6.4(7)
C33	0.3420(2)	0.6190(3)	0.7600(1)	8.1(8)
C34	0.487(2)	0.6350(2)	0.7250(1)	7.3(7)
C35	0.4710(1)	0.4870(2)	0.6821(9)	5.3(5)
H1	-0.0191	0.0314	0.6078	0.710
H2	-0.0404	0.1486	0.4808	3.822

H3	-0.0525	0.2362	0.5512	3.822
H4	-0.0278	0.3265	0.5512	3.822
H5	0.2872	0.0518	0.7449	4.676
H6	0.0211	-0.1168	0.7134	3.910
H7	0.4349	0.0297	0.5480	3.443
H8	0.1892	0.7947	0.5949	5.027
H9	0.1571	0.5362	0.5559	3.690
H10	0.3470	0.8685	0.6349	5.449
H11	0.1715	-0.1042	0.7822	4.281
H12	0.5638	0.5173	0.6146	4.807
H13	0.0024	0.4040	0.2829	6.418
H14	-0.0030	0.4822	0.3572	6.418
H15	0.6620	0.3028	0.6121	5.434
H16	0.5987	0.0632	0.5790	5.434
H17	0.2012	0.6952	0.2334	7.264
H18	0.4663	0.6919	0.6251	4.256
H19	0.2487	0.4769	0.3039	6.602
H20	0.1722	0.3868	0.2515	6.602
H21	0.0394	0.7238	0.3091	6.228
H22	-0.0526	0.6641	0.2620	6.228

**Tableau-3: Facteurs d'Agitation Thermique Anisotropes**

<b>Atome</b>	<b>B11</b>	<b>B12</b>	<b>B13</b>	<b>B22</b>	<b>B23</b>	<b>B33</b>
Co1	0.0034(2)	0.0009(5)	0.001	0.0075	-0.0004(4)	0.0019(1)
S2	0.0037(3)	0.0002(9)	0.0002(6)	0.0153(8)	0.0017(7)	0.0018(2)
O3	0.006(1)	-0.002(2)	0.001(2)	0.010(2)	-0.002(2)	0.0021(5)
N4	0.004(1)	-0.000(3)	-0.000(2)	0.009(2)	-0.001(3)	0.0021(6)
N5	0.004(1)	-0.002(3)	0.000(2)	0.008(2)	-0.001(2)	0.0019(7)
N6	0.005(2)	-0.005(3)	0.001(3)	0.009(2)	-0.006(2)	0.0035(9)
N7	0.002(1)	-0.003(3)	-0.002(3)	0.006(2)	-0.003(2)	0.0029(8)
N8	0.005(2)	-0.006(5)	-0.004(4)	0.019(4)	-0.009(4)	0.004(1)
N9	0.005(1)	-0.001(3)	0.001(2)	0.006(2)	0.001(2)	0.0024(7)
N10	0.005(1)	-0.003(3)	0.002(2)	0.013(3)	-0.002(3)	0.0031(8)
N11	0.008(2)	0.001(5)	0.001(3)	0.020(4)	0.004(3)	0.0015(8)
N12	0.007(2)	0.011(5)	0.005(3)	0.023(4)	0.005(3)	0.004(1)
C13	0.004(1)	0.008(4)	-0.002(3)	0.013(3)	0.003(3)	0.003(1)

C14	0.006(2)	0.005(5)	0.002(4)	0.014(4)	0.001(4)	0.005(2)
C15	0.003(1)	0.006(5)	0.003(3)	0.026(6)	0.006(4)	0.006(1)
C16	0.005(2)	-0.003(4)	0.004(4)	0.016(4)	-0.001(4)	0.005(2)
C17	0.003(1)	0.005(4)	-0.002(2)	0.016(4)	0.002(3)	0.0019(8)
C18	0.004(1)	-0.002(3)	-0.001(2)	0.008(2)	0.003(2)	0.0015(8)
C19	0.007(2)	0.0004(4)	-0.001(3)	0.012(3)	-0.002(3)	0.0017(8)
C20	0.011(2)	0.002(5)	0.001(4)	0.010(3)	0.000(3)	0.004(1)
C21	0.007(2)	0.005(2)	-0.001(4)	0.013(4)	-0.0054(4)	0.004(1)
C22	0.003(1)	0.005(3)	-0.000(3)	0.010(3)	-0.005(3)	0.004(1)
C23	0.004(2)	0.001(4)	0.002(3)	0.011(3)	-0.001(3)	0.002(1)
C24	0.008(2)	0.010(8)	-0.000(3)	0.016(3)	-0.002(2)	0.0002(6)
C25	0.008(2)	0.003(5)	0.004(3)	0.018(4)	0.002(3)	0.002(1)
C26	0.008(2)	-0.001(5)	0.004(4)	0.015(4)	-0.001(4)	0.004(1)
C27	0.007(2)	-0.005(4)	0.005(3)	0.013(3)	0.002(3)	0.0032(9)
C28	0.004(1)	-0.000(4)	0.001(3)	0.007(3)	-0.003(3)	0.004(1)
C29	0.003(1)	0.003(3)	-0.002(2)	0.005(3)	0.001(2)	0.0011(7)
C30	0.004(1)	-0.002(4)	-0.002(3)	0.012(3)	0.001(3)	0.003(1)
C31	0.006(2)	-0.011(5)	0.007(4)	0.016(4)	-0.011(4)	0.005(1)
C32	0.005(2)	0.001(6)	0.000(3)	0.031(6)	0.002(4)	0.003(1)
C33	0.008(3)	0.000(6)	0.002(5)	0.023(5)	0.000(5)	0.005(2)
C34	0.006(2)	0.008(7)	-0.005(4)	0.025(5)	0.008(4)	0.003(4)
C35	0.007(2)	-0.003(6)	-0.000(4)	0.021(5)	0.003(4)	0.003(1)

**Tableau-4: Principales distances inter atomiques (Å) dans le composé  
CoC<sub>23</sub>H<sub>26</sub>OSN<sub>9</sub>**

<b>Atome1</b>	<b>Atome2</b>	<b>Distance</b>	<b>Atome1</b>	<b>Atome2</b>	<b>Distance</b>
Co1	S2	2.217(2)	Co1	O3	1.901(2)
Co1	N4	1.977(3)	Co1	N9	1.883(3)
Co1	N5	1.965(2)	Co1	N6	1.911(3)
O3	C23	1.30(2)	C15	C16	1.39(2)
N4	C13	1.36(2)	C16	C17	1.40(2)
N4	C17	1.36(2)	C17	C18	1.43(2)
N5	C18	1.36(2)	C18	C19	1.39(2)
N5	C22	1.31(2)	C19	C20	1.39(2)
N6	N7	1.17(2)	C20	C21	1.41(3)
N7	N8	1.16(2)	C21	C22	1.40(2)
N9	N10	1.41(2)	C23	C24	1.43(2)
N9	N29	1.28(2)	C23	C28	1.43(2)

N10	C31	1.30(2)	C24	C25	1.39(2)
N11	C31	1.38(2)	C25	C26	1.42(3)
N11	C32	1.45(2)	C26	C27	1.40(2)
N11	C35	1.48(2)	C27	C28	1.41(2)
N12	C33	1.42(2)	C28	C29	1.48(2)
N12	C34	1.45(2)	C29	C30	1.51(2)
C13	C14	1.44(2)	C32	C33	1.51(3)
C14	C15	1.37(2)	C34	C35	1.52(3)

**Tableau-5 : Principales angles de liaison (°) dans le composé  $\text{CoC}_{23}\text{H}_{26}\text{OSN}_9$**

Atome1	Atome2	Atome3	Angle	Atome1	Atome2	Atome3	Angle
N4	Co1	N6	94.87(1)	N6	Co1	S2	89.87(1)
S2	Co1	N3	91.28(1)	N3	Co1	N8	91.77(1)
N8	Co1	N8	89.51(1)	O3	Co1	N4	93.78(1)
C17	N4	C13	122(1)	C22	C21	C20	117(1)
C22	N5	C18	120(1)	C21	C22	N5	123(1)
N8	N7	C6	120(1)	C24	C23	O3	117(1)
C29	N9	N10	115(1)	C28	C23	O3	124(1)
C31	N10	N9	112(1)	C28	C23	C24	117(1)
C32	N11	C31	121(1)	C25	C24	C23	120(1)
C35	N11	C31	120(1)	C26	C25	C24	122(1)
C35	N11	C32	115(1)	C27	C26	C25	117(1)
C34	N12	C33	110(1)	C28	C27	C26	122(1)
C14	C13	N4	118(1)	C27	C28	C23	119(1)
C15	C14	C13	117(1)	C29	C28	C23	121(1)
C16	C15	C14	123(1)	C29	C28	C27	118(1)
C17	C16	C15	116(1)	C28	C29	N9	123(1)
C16	C17	N4	121(1)	C30	C29	N9	119(1)
C18	C17	N4	115(1)	C30	C29	C28	117(1)
C18	C17	C16	123(1)	N11	C31	N10	115(1)
C17	C18	N5	115(1)	C33	C32	N11	109(1)
C19	C18	N5	120(1)	C32	C33	N12	110(1)
C19	C18	C17	123(1)	C35	C34	N12	110(1)
C20	C19	C18	119(1)	C34	C35	N11	109(1)
C21	C20	C19	118(1)				

**Tableau-6 : Test de centrosymétrie fondé sur la distribution statistique des facteurs de structure normalisés**

Moyenne et distribution	Valeur expérimentale	Distribution acentrique	Distribution centrique	Distribution hypercentrique
mod(E)	0.730	0.886	0.798	0.718
E**2	1.000	1.000	1.000	1.000
E**3	1.680	1.329	1.596	1.916
E**4	3.257	2.000	3.000	4.500
E**5	7.021	3.323	6.383	12.260
E**6	16.439	6.000	15.000	37.500
mod(E**2-1)	1.051	0.736	0.968	1.145
(E**2-1)**2	2.257	1.000	2.000	3.500
(E**2-1)**3	8.669	2.000	8.000	26.000
(mod(E**2-))**3	9.514	2.415	8.691	26.903

**Tableau-7 : Distribution statistique des intensités**

Z	Valeur expérimentale	Distribution acentrique	Distribution centrique	Distribution hypercentrique
0.1	0.341	0.095	0.248	0.368
0.2	0.415	0.181	0.345	0.463
0.3	0.466	0.259	0.416	0.526
0.4	0.508	0.330	0.473	0.574
0.5	0.548	0.393	0.520	0.612
0.6	0.581	0.451	0.561	0.643
0.7	0.613	0.503	0.597	0.670
0.8	0.639	0.551	0.629	0.694
0.9	0.663	0.593	0.657	0.715
1.0	0.685	0.632	0.683	0.733
1.2	0.723	0.699	0.727	0.765
1.4	0.756	0.753	0.763	0.791
1.6	0.784	0.798	0.794	0.813
1.8	0.809	0.835	0.820	0.832
2.0	0.830	0.865	0.843	0.848
2.2	0.848	0.889	0.862	0.863
2.4	0.870	0.909	0.879	0.875
2.6	0.884	0.926	0.893	0.886

2.8	0.896	0.939	0.906	0.896
3.0	0.906	0.950	0.917	0.905
3.2	0.913	0.959	0.926	0.913
3.4	0.924	0.967	0.935	0.920
3.6	0.934	0.973	0.942	0.926
3.8	0.941	0.978	0.949	0.932
4.0	0.947	0.982	0.954	0.938

**Tableau-8 : Principaux contacts intermoléculaire(A°) dans le composé  
CoC<sub>23</sub>H<sub>26</sub>OSN<sub>9</sub>**

<b>Atome1</b>	<b>Atome2</b>	<b>Distance(A°)</b>
N6	C20	3.208
H12	O3	2.406
C27	H2	2.673
N8	H6	2.614
C27	H18	2.772
H4	H10	2.297
N7	H16	2.704
C14	H7	2.891
S2	H11	2.854
N12	C19	3.197
N12	H20	2.421

**Tableau-9 :**

<b>Atome</b>	<b>Symbole</b>	<b>Nombre de motif dans la maille</b>	<b>Nombre atomique</b>
Hydrogène	H	92	1
Carbone	C	102	6
Nitrogen	N	36	7
Oxygène	O	4	8
Sulphur	S	4	16
Cobalt	Co	4	27

## Codes de Symétrie

- 1) x , y , z
- 2) -x+1/2, y+1/2, -z+1/2
- 3) -x , -y , -z
- 4) x+1/2, -y+1/2, z+1/2

## Le modèle de Wilson<sup>[65]</sup>

y = s\*\*2

```

*
*
0.024*                X
*                    X *
*                    * W
*                    * W
*                    *W
0.088*                W*
*                    W*
*                    X
*                    *W
0.152*                * W
*                    * W
*                    W*
0.216*                W*
*                    W*
*                    W*
*                    W*
0.279*                W*
*                    X
*                    * W
*                    * W
*                    * W
0.343*                * W
*
*
***** x = ln <i> / sigfsq
*      *      *      *      *      *
-5.927 -5.576 -5.225 -4.874 -4.523 -4.172

```

( \* ) = calc

( w ) = wilson



## Annexe-2

**Tableau-1 : Fourier finale**

<b>Pic N°</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>E/**3</b>
1	0.6142	0.0995	0.2800	0.31
2	0.9360	0.2324	0.3624	0.31
3	1.0030	0.1526	0.5161	0.30
4	0.7678	-0.0116	0.8792	0.30
5	0.6718	0.3083	0.3367	0.30
6	1.0632	0.0744	0.5358	0.29
7	0.9376	-0.0171	0.8109	0.28
8	0.8431	0.1388	0.2208	0.28
9	0.6792	0.0732	0.4940	0.28
10	0.6777	0.3550	0.2083	0.28
11	0.6868	0.4443	-0.0409	0.28
12	1.0590	0.1216	0.5410	0.28
13	0.7347	0.1579	0.6128	0.26
14	1.1001	0.1201	0.4834	0.26
15	1.0027	0.2204	0.0421	0.26
16	0.8435	0.3796	0.0354	0.26
17	0.5393	0.0691	0.5248	0.26
18	0.8844	0.1791	0.4288	0.25
19	0.6127	0.0076	0.6551	0.25
20	0.7657	0.1487	0.3789	0.25
21	0.6180	0.1265	0.3888	0.25
22	0.6317	0.2312	0.2038	0.25
23	0.7732	0.3927	0.0991	0.25
24	0.8292	0.1883	0.1355	0.25
25	0.9251	0.1640	0.1852	0.25

**Tableau-2 : Coordonnée atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes**

<b>Atome</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>B(A°)</b>
Mn1	0.000	0.1851	0.2500	2.675(6)
S2	1.0172(2)	0.1013(2)	0.4271(3)	3.60(8)
N3	0.8551(6)	0.1957(4)	0.3288(7)	2.40(2)
N4	0.9064(6)	0.2675(4)	0.1434(7)	3.0(2)
C5	0.7852(7)	0.2357(5)	0.2745(9)	2.7(3)
N6	0.8294(6)	0.1552(4)	0.42560	2.8(2)
N7	0.8842(6)	0.0697(5)	0.5675(7)	3.3(2)
C8	0.8143(7)	0.2780(5)	0.1738(9)	3.0(3)
C9	0.7032(7)	0.0850(6)	0.5873(9)	3.4(3)
C10	0.9001(7)	0.1136(5)	0.4706(9)	3.0(3)
C11	0.7491(8)	0.3260(6)	0.108(1)	3.6(3)
C12	0.8767(9)	0.3521(7)	-0.017(1)	4.9(4)
C13	0.7952(7)	0.0566(5)	0.6225(8)	2.8(3)
C14	0.8089(7)	0.0092(6)	0.7200(1)	3.5(3)
C15	0.7828(9)	0.3630(6)	0.014(1)	3.9(3)
C16	0.9355(8)	0.3028(6)	0.051(1)	3.8(3)
C17	0.6244(8)	0.0661(7)	0.651(1)	4.5(4)
C18	0.6366(8)	0.0187(7)	0.745(1)	4.8(4)
C19	0.7287(9)	-0.0102(7)	0.779(1)	4.7(4)
C20	0.6840(8)	0.2394(6)	0.313(1)	4.0(3)
H1	0.6939	0.1171	0.5197	3.437
H2	0.6832	0.3325	0.1296	3.627
H3	0.9007	0.3773	-0.0830	4.907
H4	0.8735	-0.0098	0.7456	3.586
H5	0.7403	0.3969	-0.0309	3.819
H6	1.0011	0.2937	0.0310	3.734
H7	0.5604	0.0866	0.6283	4.372
H8	0.5812	0.0056	0.7864	4.756
H9	0.7370	-0.0437	0.8452	4.720
H10	0.6822	0.2763	0.3725	4.017
H11	0.6371	0.2496	0.2435	4.017
H12	0.6675	0.1951	0.3482	4.017
H13	0.9099	0.043	0.4991	3.586

**Tableau-3 : Facteurs d'Agitation Thermique Anisotropes**

Atome	B11	B12	B13	B22	B23	B33
Mn1	0.0031(1)	0.0000	0.0022(3)	0.0019(1)	0.0000	0.0065(2)
S2	0.0033(1)	0.0014(2)	0.0029(3)	0.0026(1)	0.0028(3)	0.0048(3)
N3	0.0043(5)	0.0006(6)	0.002(1)	0.0012(2)	0.0009(7)	0.0052(7)
N4	0.0038(5)	-0.0002(6)	-0.001(1)	0.0019(3)	0.0014(8)	0.0065(8)
C5	0.0032(5)	0.0005(7)	0.002(1)	0.0017(3)	-0.0017(9)	0.007(1)
N6	0.0044(5)	0.0011(6)	0.003(1)	0.0019(3)	-0.0020(8)	0.0052(8)
N7	0.0055(6)	0.0015(7)	0.006(1)	0.0027(3)	0.0007(8)	0.0047(7)
C8	0.0039(6)	0.0002(7)	0.001(1)	0.0019(3)	-0.001(1)	0.007(1)
C9	0.0044(6)	0.0020(8)	0.001(1)	0.0029(4)	0.003(1)	0.006(1)
C10	0.0038(6)	-0.0001	0.004(1)	0.0017(3)	-0.002(1)	0.009(1)
C11	0.0049(6)	0.0018(8)	-0.001(1)	0.0022(4)	0.002(1)	0.008(1)
C12	0.0065(8)	-0.001(1)	0.001(2)	0.0029(4)	0.000(1)	0.012(1)
C13	0.0044(6)	0.0004(7)	-0.000(1)	0.0019(3)	0.0013(9)	0.0049(9)
C14	0.0040(6)	0.0018(8)	0.002(1)	0.0027(4)	0.003(1)	0.007(1)
C15	0.0062(8)	0.0006(9)	-0.004(1)	0.0024(4)	0.003(1)	0.007(1)
C16	0.0048(7)	-0.0003(8)	0.002(1)	0.0022(4)	0.002(1)	0.010(1)
C17	0.0038(6)	0.0017(9)	0.002(2)	0.0037(5)	0.006(1)	0.011(1)
C18	0.0039(6)	0.0017(9)	0.008(2)	0.0038(5)	0.002(1)	0.014(1)
C19	0.0071(9)	0.002(1)	0.007(2)	0.0030(4)	0.004(1)	0.0010(1)
C20	0.0045(7)	0.0013(8)	0.003(1)	0.0031(4)	0.002(1)	0.009(1)

**Tableau-4: Principales distances inter atomiques(A°) dans le composé  
MnC<sub>28</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub>N<sub>8</sub>**

Atome1	Atome2	Distance	Atome1	Atome2	Distance
Mn1	S2	2.507(1)	C11	H2	0.960
Mn1	N3	2.253(1)	C12	C15	1.37(2)
Mn1	N4	2.257(1)	C12	C16	1.39(2)
S2	C10	1.732(1)	C12	H3	0.960
N3	C5	1.30(1)	C11	C15	1.38(1)
N3	C6	1.39(1)	C13	C14	1.40(1)
N4	C8	1.35(1)	C14	C19	1.39(1)
N4	C16	1.31(1)	C14	H4	0.960
C5	C8	1.46(1)	C15	H5	0.960
C5	C20	1.49(1)	C16	H6	0.960

N6	C10	1.30(1)	C17	C18	1.36(2)
N7	C10	1.39(1)	C17	H7	0.960
N7	C13	1.44(1)	C18	C19	1.38(2)
C8	C11	1.41(2)	C18	H8	0.960
C9	C13	1.37(1)	C20	H10	0.960
C9	C17	1.40(1)	C20	H11	0.960
C9	H1	0.960	C20	H12	0.960

**Tableau-5 : Principales angles de liaison(°) dans le composé MnC<sub>28</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub>N<sub>8</sub>**

Atome1	Atome2	Atome3	Angle	Atome1	Atome2	Atome3	Angle
N6	N3	C5	115.9(7)	H5	C15	C11	119.6
C16	N4	C8	119.4(9)	H5	C15	C12	119.8
C8	C5	N3	114.8(8)	C12	C16	N4	123(1)
C20	C5	N3	123.0(9)	H6	C16	N4	117.5
C20	C5	C8	122.2(9)	H6	C16	C12	118.9
C10	N6	N3	112.8(7)	C18	C17	C9	121(1)
C13	N7	C10	129.9(9)	H7	C17	C9	119.4
C5	C8	N4	116.8(9)	H8	C18	C17	120.1
C11	C8	N4	121.0(9)	H8	C18	C19	120.1
C11	C8	C5	122.2(9)	C18	C19	C14	120(1)
C17	C9	C13	118(1)	H9	C19	C14	120.1
H1	C9	C13	120.1	H9	C19	C18	119.7
H1	C9	C17	121.0	H10	C20	C5	109.2
N7	C10	N6	118.9(8)	H11	C20	C5	109.3
C15	C11	C8	118(1)	H12	C20	H10	109.5
H2	C11	C8	120.6	H12	C20	H11	109.5
H2	C11	C15	121.3	H11	H10	C20	35.3
C16	C12	C15	117(1)	H12	H10	C20	35.3
H3	C12	C15	121.3	H12	H10	H11	60.0
H3	C12	C16	121.3	H10	H11	C20	35.3
C9	C13	N7	156.5(9)	H12	H11	C20	35.2
C14	C13	C9	120.3(9)	H12	H11	H10	60.0
C19	C14	C13	119(1)	H10	H12	C20	35.3
H4	C14	C13	120.0	H11	H12	C20	35.2
H4	C14	C19	120.6	H11	H12	H10	60.0
C12	C15	C11	120(1)	C10	H13	N7	69.8
S2	Mn1	N3	76.19(1)	N3	Mn1	N4	71.05(1)

**Tableau-6 : Test de centrosymétrie fondé sur la distribution statistique des facteurs de structure normalisés**

<b>Moyenne et distribution</b>	<b>Valeur expérimentale</b>	<b>Distribution acentrique</b>	<b>Distribution centrée</b>	<b>Distribution hypercentrique</b>
mod(E)	0.748	0.886	0.798	0.718
E**2	1.000	1.000	1.000	1.000
E**3	1.623	1.329	1.596	1.916
E**4	3.032	2.000	3.000	4.500
E**5	6.311	3.323	6.383	12.260
E**6	14.330	6.000	15.000	37.500
mod(E**2-1)	1.006	0.736	0.968	1.145
(E**2-1)**2	2.032	1.000	2.000	3.500
(E**2-1)**3	7.233	2.000	8.000	26.000
(mod(E**2-))**3	8.029	2.415	8.691	26.903

**Tableau-7 : Distribution statistique des intensités**

<b>Z</b>	<b>Valeur expérimentale</b>	<b>Distribution acentrique</b>	<b>Distribution centrée</b>	<b>Distribution hypercentrique</b>
0.1	0.318	0.095	0.248	0.368
0.2	0.391	0.181	0.345	0.463
0.3	0.436	0.259	0.416	0.526
0.4	0.486	0.330	0.473	0.574
0.5	0.522	0.393	0.520	0.612
0.6	0.555	0.451	0.561	0.643
0.7	0.588	0.503	0.597	0.670
0.8	0.619	0.551	0.629	0.694
0.9	0.652	0.593	0.657	0.715
1.0	0.671	0.632	0.683	0.733
1.2	0.718	0.699	0.727	0.765
1.4	0.755	0.753	0.763	0.791
1.6	0.788	0.798	0.794	0.813
1.8	0.815	0.835	0.820	0.832
2.0	0.833	0.865	0.843	0.848
2.2	0.851	0.889	0.862	0.863
2.4	0.867	0.909	0.879	0.875
2.6	0.884	0.926	0.893	0.886
2.8	0.894	0.939	0.906	0.896
3.0	0.909	0.950	0.917	0.905

3.2	0.917	0.959	0.926	0.913
3.4	0.928	0.967	0.935	0.920
3.6	0.935	0.973	0.942	0.926
3.8	0.941	0.978	0.949	0.932
4.0	0.951	0.982	0.954	0.938

**Tableau-8 : Principaux contacts intermoléculaire(A °) dans le composé  
MnC<sub>28</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub>N<sub>8</sub>**

<b>Atome1</b>	<b>Atome2</b>	<b>Distance(A °)</b>
H8	H8	2.260
N6	H9	2.562
C9	H9	2.872
C10	H9	2.805
S2	H5	2.990
N6	H10	2.600
H7	C16	2.765

**Tableau-9 :**

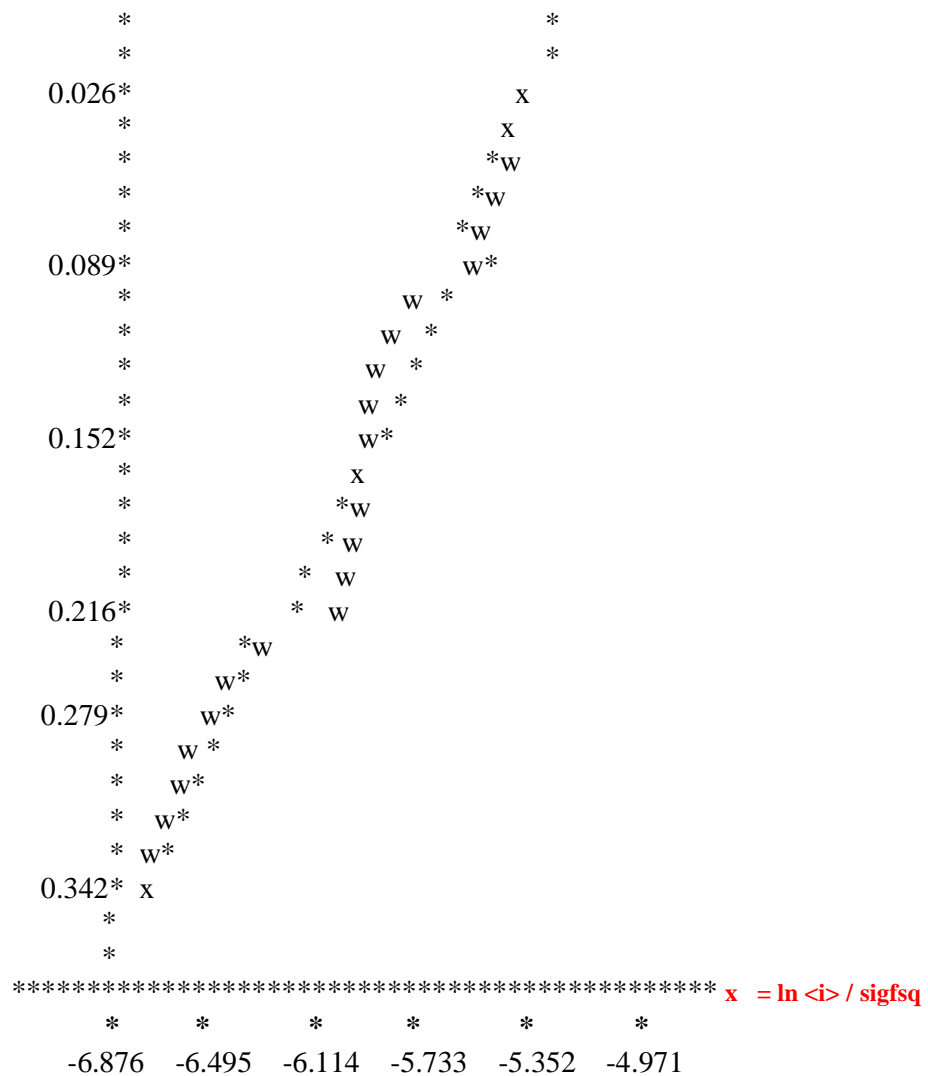
<b>Atome</b>	<b>Symbole</b>	<b>Nombre de motif dans la maille</b>	<b>Nombre atomique</b>
Hydrogène	H	104	1
Carbone	C	112	6
Azote	N	32	7
Sulphure	S	8	16
manganèse	Mn	4	25

## Codes de Symétrie

- 1) x , y , z
- 2) -x, y, -z+1/2
- 3) -x , -y , -z
- 4) x, -y, z+1/2

## Le modèle de Wilson

$$y = s^{**2}$$



( \*) = calc  
 ( w ) = wilson

## Annexe-3

**Tableau-1 : Récapitulatif des différentes synthèses effectuées au cours de ce travail :**



<b>Réactifs</b>	<b>Solvant</b>	<b>Rapport</b>	<b>Composés obtenus</b>
SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1 2/1	Aucun résultat
SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/2 1/3	Aucun résultat
KF/NH <sub>4</sub> F/SnF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Cristaux brun
NaF/NH <sub>4</sub> F/SnF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Cristaux brun
CsF/Na <sub>4</sub> F/SnF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Cristaux blanc
LiF/NH <sub>4</sub> F/SnF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Cristaux blanc
NH <sub>4</sub> Cl/SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub> /KCl	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1:5/1:10/1	p.p + Cristaux blanc
NH <sub>4</sub> Cl/SnF <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /KCl	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1:4/1	p.p + Cristaux blanc
NH <sub>4</sub> Cl/SnF <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /KCl	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1:2/1/1:4/1:2	p.p + Cristaux blanc
SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O/Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /LiCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1:10/1	p.p jaune
SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O/Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /NaCl	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	p.p jaune
SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O/Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /CsCl	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	p.p jaune
KCl/NH <sub>4</sub> F/SnF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Cristaux blanc
NaCl/NH <sub>4</sub> F/SnF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Cristaux blanc
CsCl/NH <sub>4</sub> F/SnF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Cristaux blanc
LiCl/NH <sub>4</sub> F/SnF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Cristaux blanc
NiCl <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub> /LiCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	p.p blanc+cristaux vert
MnCl <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub> /NaCl	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Aucun résultat
ZnCl <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub> /NaCl	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Aucun résultat
CuCl <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub> /CsCl	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Aucun résultat
CaCl <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub> /LiCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Aucun résultat
RuCl <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O/SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub> /NaCl	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Aucun résultat
FeCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O/SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub> /KCl	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Aucun résultat
NiCl <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub> /CsCl	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Cristaux vert
NiCl <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	p.p blanc+cristaux vert
MnCl <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	p.p blanc+cristaux blanc
ZnCl <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Aucun resulta
NiCl <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	p.p blanc+cristaux vert
CoF <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub> /CaF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Cristaux rose
MnF <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /PbF <sub>2</sub> /MgF <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O,HF(45%)	1/1/1	Cristaux blanc

$\text{FeF}_2/\text{SnF}_2/\text{PbF}_2/\text{CaF}_2$	$\text{H}_2\text{O}, \text{HF}(45\%)$	1/1/1	Aucun résultat
$\text{CrF}_2/\text{SnF}_2/\text{PbF}_2/\text{MgF}_2$	$\text{H}_2\text{O}, \text{HF}(45\%)$	1/1/1	Cristaux vert
$\text{ZnF}_2/\text{SnF}_2/\text{PbF}_2/\text{CaF}_2$	$\text{H}_2\text{O}, \text{HF}(45\%)$	1/1/1	Cristaux blanc
$\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{SnF}_2/\text{PbF}_2/\text{SrF}_2$	$\text{H}_2\text{O}, \text{HF}(45\%)$	1/1/1	Cristaux blanc

## *Résumé*

## Résumé

Le présent travail, réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-chimiques du Département de Chimie à l'Université Mentouri-Constantine, fait partie d'une investigation systématique sur les composés organométallique à base de cobalt et manganèse.

L'étude des deux nouveaux composés a été effectuée selon les étapes suivantes :

- ✚ La préparation des monocristaux.
- ✚ L'étude spectroscopique Fluorescence X comme étape préliminaire de caractérisation des composés fournis par le professeur D. Vulmurugan.
- ✚ La détermination structurale de ces composés par diffraction des RX a permis une caractérisation complète et une description approfondie des deux différentes structures .

L'étude cristallographique a permis, d'une part d'élucider la structure moléculaire des deux composés et, d'autre part visualiser les interactions intra et intermoléculaires, de type liaison hydrogène, générées par les entités des composés étudiés. La richesse de ces structures en liaisons hydrogène et autres interactions font de ces composés des modèles structuraux pouvant mimer et aider dans la compréhension des structures cristallines.

### MOTS CLÉS :

Diffraction des RX, liaisons hydrogènes, spectroscopie de fluorescence X, composés fluorés, étain, conduction ionique.

# *ABSTRACT*

The present work realized in the laboratory of crystallography at chemistry department, is part of a systematic investigation of organometallic compound based on cobalt and manganese.

In this way, the study of two new compounds following the next steps had been done:

✚ First, preparation of single crystal

✚ Second the XRF as *X-ray fluorescence* as a preliminary step of the study.

✚ And finally, the X ray structure determination of crystals of the different compounds with a complete description, This investigation allowed us to establish the intermolecular hydrogen bonding engineered in a three-dimensional network of the compounds involved in the comprehension of the chemical structure of crystal.

## ملخص

نتطرق في هذه الأطروحة إلى ثلاثة أقسام رئيسية على التوالي:

قسم أول يشمل التعريف بأهم الطرق الكيميائية الحديثة (la spectroscopie de fluorescence X)

أما فيما يخص القسم الثاني فقد تطرقنا إلى جانب آخر من البحث يشمل التحضير الكيميائي والتحضير الكيميائي و الدراسة البلورية و البنيوية للمركبات الفورية التي تحتوي على القصدير والرصاص .

القسم الثالث من البحث يخص المركبات العضوية المعدنية (organometallique) حيث تعرضنا إلى دراسة بلورية و بنيوية لمركبين أصليين و ذلك بلاشعة السينية (rayon X) والضيعة الأحادية لهدين المركبين على التوالي:



# *Index*

# INDEX

- A**  
Absorption, 14, 20, 21  
Aluminium, 4, 22  
Analyse élémentaire, 3  
Analyse qualitative, 31  
Analyse quantitative, 38
- B**  
Beer-Lambert, 26  
Béryllium, 1, 17  
Bragg-Pierce, 28  
Bragg, 30, 42, 43
- C**  
Cercle goniométrique, 37  
Cobalt, 52  
Coefficient d'absorption massique, 28  
Collimateur, 36  
Compteur à flux gazeux, 37  
Compteur Geiger, 37  
Compteur à scintillation, 37  
Cristallographie, 52
- D**  
Désexcitation, 8  
Détecteur, 37  
Détecteur semi-conducteur, 9  
Diffractomètre ENRAF NANIUS, 43, 53  
Diffraction des rayons X, 1, 41-42, 52  
Diffusion élastique, 22  
Diffusion inélastique, 22  
Dispersion en énergie, 9  
Dispersion en longueur d'onde, 12  
Distance interatomique, 12
- E**  
Echantillon, 32  
Echantillon solide brute, 33  
Eau bidistillée, 47  
Environnement, 40  
Electron, 18, 22  
Effet Compton, 22  
Effet de matrice, 4, 14, 19  
Effet Peltier, 10  
Effet photoélectrique, 7, 14, 22  
Emission caractéristique, 8  
Etain, 47  
Etalon, 39  
Excitation, 7, 15
- F**  
Fluorescence, 8, 22  
Fluorescence secondaire, 15  
Fluorescence primaire, 15
- G**  
Générateur à haute tension, 31  
Géochimie, 39  
Géologie, 40
- H**  
Hélium, 17  
Hydrogène, 1  
Hydrothermalisme, 39
- I**  
Ionisation, 7  
Ions, 18
- L**  
Lachance-traill, 23  
Liaisons hydrogène, 67  
Lithium, 1  
Loi de composition de masse, 28
- M**  
Manganèse, 52  
Métaborate de lithium ( $\text{LiBO}_2$ ), 32  
Métaux de transition, 52  
Microsonde de Casting MEB, MET, 18  
Mise en équation des effet de matrice, 19  
Monocristaux, 53  
Moseley, 26
- O**  
Optique inversé, 30  
Organométallique, 43, 52
- P**  
Perle de borax, 38  
Perle fondu, 32



Emission spontanée,3

Perte au feu,33

Plank,24

Porte échantillon,32

Poudres,34

Principe physique,5

## **R**

Rayleigh,22

Rayons X,5,14,17,20

Rayonnement polychromatique,20

Rendement de fluorescence,29

Résonance magnétique nucléaire RMN,41

## **S**

Sélection des photon,9

Section efficace,22

Siegbahn,25

SIR(Semi Invariant representation),54

Sollicitation standard et rayonnement propre,5

Spectre continu,20

Spectre du tube,20

Spectromètres dispersifs en énergie

(EDS/EDXRF),16

Spectromètres dispersifs en longueur d'onde,

(WDS/WDXRF),16

Spectromètres d'électron Auger(EAS),19

Spectromètres de fluorescence X,3,41

Spectromètres de photoélectrons

X(XPS/ESCA),18

Source électronique,18

Source ionique,18

Source neutron,41

Source synchrotron,41

Source radioactives,17

Surexcitation,15

## **T**

Tube de Coolidge,7

Transition électronique,8,19,25

Tube à rayon X,31

Tétra borate de lithium  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,32

## **V**

Volcanologie,

Van-DerWalls,67

## **W**

WingX,44,46