



## Chapitre 1

### Aspects fondamentaux de cristallographie aux rayons X

**1.1.** Les rayons X ont une longueur d'onde comparable aux tailles des atomes, des molécules et des distances entre ces composants dans une structure cristalline. Ils permettent donc d'obtenir des effets de diffraction significatifs et utiles.

Les rayons X, contrairement à la lumière visible, ne peuvent être réfractés par aucune lentille optique connue, à part dans certaines circonstances spéciales, il n'y a donc aucun moyen pratique de focaliser les rayons X diffractés afin de former une image de la même façon qu'on le fait avec la lumière visible dans un microscope normal.

Un cristal unique consiste en un grand nombre de molécules identiques (ou de molécules et de leurs images miroir) arrangées de manière régulière dans un réseau tridimensionnel. Les molécules sont maintenues en place donc leurs positions dans la structure cristalline peuvent être déterminées par la diffraction des rayons X, et leur diffusion coopérative combinée des rayons X donne une intensité suffisante pour être mesurée précisément. Cela ne serait pas le cas pour une seule molécule.

#### 1.2.

$$(1\ 0\ 0) : d_{100} = 10/\sqrt{(1 + 0 + 0)} = 10/1 = 10 \text{ \AA}$$

$$(2\ 0\ 0) : d_{200} = 10/\sqrt{(4 + 0 + 0)} = 10/2 = 5 \text{ \AA}$$

$$(0\ 2\ 0) : d_{200} = 10/\sqrt{(0 + 4 + 0)} = 10/2 = 5 \text{ \AA} \text{ [La même chose serait vraie pour } (0\ 0\ 2)\text{]}$$

$$(1\ 1\ 1) : d_{111} = 10/\sqrt{(1 + 1 + 1)} = 10/\sqrt{3} = 5,774 \text{ \AA}$$

$$\text{Équation de Bragg : } \lambda = 2d \sin \theta \text{ donc } \sin \theta = \lambda/2d$$

$$(1\ 0\ 0) : \sin \theta = 0,7/(2 \times 10) = 0,035 \quad \theta = 2,01^\circ$$

$$(2\ 0\ 0) \text{ and } (0\ 2\ 0) : \sin \theta = 0,7/(2 \times 5) = 0,07 \quad \theta = 4,01^\circ$$

$$(1\ 1\ 1) : \sin \theta = 0,7/(2 \times 5,774) = 0,0606 \quad \theta = 3,48^\circ$$

### 1.3.

$\lambda = 2d \sin \theta$  donc  $d_{\min} = \lambda / (2 \sin \theta_{\max}) = \lambda / 2 = 0,77092 \text{ \AA}$  ( $\sin \theta$  est un maximum de 1 lorsque  $\theta = 90^\circ$ ).

Puisqu'aucune longueur de liaison n'est assez courte pour mesurer  $0,77 \text{ \AA}$ , les atomes peuvent être résolus comme des maxima individuels de densité électronique si les données sont mesurées à des angles de Bragg approchant  $90^\circ$ . En pratique, un angle de Bragg maximal d'environ  $70^\circ$  est souvent adéquat pour des structures ordonnées avec un rayonnement cuivre.

### 1.4

Densité = masse de la maille/volume de la maille ( $V \times$  nombre d'Avogadro).

$$2,16 = (682,8 \times Z) / (1113,5 \times 10^{-24} \times 6,022 \times 10^{23}) \text{ g cm}^{-3}$$

$$\text{Donc } Z = 2,16 \times 1113,5 \times 10^{-24} \times 6,022 \times 10^{23} / 682,8 = 2,12$$

Ce n'est pas un nombre entier, il y a donc sans doute du solvant présent.

On suppose que  $Z = 2$ , donc la masse moléculaire réelle de l'unité asymétrique =  $DVN_0/Z = 724,2$ .

C'est  $724,2 - 682,8 = 41,4$  plus que la masse moléculaire du complexe.

La masse moléculaire de l'acétonitrile est  $41,1$ , donc il y a une molécule de solvant par molécule de complexe.

Réponse : la maille contient deux molécules de complexe et 2 molécules de solvant acétonitrile.

### 1.5

Le volume de la maille  $V = abc \sin \beta = 14,985 \times 17,375 \times 16,437 \times \sin 92,23 = 4276,4 \text{ \AA}^3$

En utilisant la même méthode que dans l'exercice 1.4,

$$Z = 1,40 \times 4276,4 \times 10^{-24} \times 6,022 \times 10^{23} / 542,4 = 6,65$$

Qui est la masse de 5 molécules de THF ( $72,1$  chacune).

Donc, il y a 4 paires cation-anion dans la maille, et chaque cation est coordonné par 5 molécules de THF comme ligands.

## Chapitre 2

### La cristallographie aux rayons X en pratique

**2.1** Toutes les étapes assistées par ordinateur 2–7 sont devenues généralement plus rapides. Il reste l'étape 8 (interprétation), même si elle est aussi devenue plus extensive avec l'aide de nombreux nouveaux outils pour investiguer les caractéristiques structurales et par conséquent fournit aussi plus d'informations en ne prenant pas nécessairement plus de temps ! L'étape 1 n'est pas affectée, particulièrement les méthodes pour faire pousser des cristaux appropriés.

**2.2 a)** L'équation de Bragg et les conditions de diffractions reliées sont très strictes, donc peu de réflexions seraient observées pour un cristal maintenu dans une orientation particulière.

b) Pour un cristal avec de la mosaïcité, le léger défaut d'alignement de chaque unité du cristal signifie que des orientations légèrement différentes doivent être adoptées pour satisfaire l'équation de Bragg pour chacun d'entre eux.

**2.3** Les avantages sont les suivants.

a) Les réflexions équivalentes par symétrie peuvent être moyennées pour donner des intensités plus fiables, réduisant les erreurs systématiques.

b) Les faibles mesures individuelles (due aux facteurs de l'instrument, à des erreurs systématiques, etc.) peuvent être considérés comme aberrantes et soit re-mesurées, corrigées si possible ou éliminées du jeu de données.

c) Les jeux de réflexions équivalentes par symétrie, qui devraient avoir la même intensité, peuvent être utilisées pour réaliser des corrections d'absorption.

**2.4 a)** La géométrie de la maille ; le système cristallin et le groupe d'espace (ou un petit nombre de candidats possibles) ; possiblement des indications de la symétrie moléculaire et le contenu de la maille.

b) Un jeu d'intensités de réflexion avec leurs incertitudes standard et les indices de réflexion.

**2.6** La figure 2.7 fournit des sections planes à travers les cartes de densité électronique 3D. Les atomes montrés ici se trouvent dans le plan. Les 4 autres atomes de F se trouvent au-dessus et au-dessous du plan, reliés entre eux en paires par une symétrie miroir. Le plan montré est un plan miroir cristallographique.

Les atomes de H ont une très petite densité électronique et donc ne fournissent que de faibles contributions à la figure de diffraction. Ils ne peuvent être attribués souvent que lorsque les autres atomes ont été localisés et affinés, donc lorsque les phases calculées à partir du modèle de la structure sont proches des valeurs correctes (inconnues), donnant une densité électronique fiable via la transformée de Fourier inverse.

2.7 a) Même les meilleures données expérimentales sont sujettes à des erreurs aléatoires et (possiblement) systématiques et par conséquent ne peuvent pas s'ajuster exactement à la figure de diffraction calculée à partir du modèle de la structure.

b) Le modèle utilisé pour une structure cristalline, avec des atomes individuels ayant une forme mathématique particulière pour les déplacements anisotropes, est toujours une approximation de la densité électronique réelle.

## 2.8

- Le THF peut être ordonné sur un axe d'ordre deux, si ce dernier passe à travers l'atome de O et le milieu de la liaison C-C opposée. Notez que le cycle de THF n'est pas plan, puisque cela donnerait un arrangement éclipsé des groupes CH<sub>2</sub> adjacents. Un cycle ordonné et non plan est compatible avec l'axe d'ordre deux décrit : les atomes de O et les deux atomes de C qui leur sont reliés définissent un plan, et les deux autres atomes de C se situent l'un au-dessus et l'autre au-dessous ce plan.

- Le THF ne peut pas être ordonné sur un plan miroir, puisque cela imposerait un arrangement éclipsé pour les groupes CH<sub>2</sub> adjacents, que le plan miroir comprenne les 5 atomes non-H ou qu'il contienne juste l'atome de O et coupe la liaison C-C opposée en son centre.

- Le *n*-Pentane ne peut pas être ordonné sur un centre d'inversion : la molécule a un nombre impair d'atomes de C, donc celui qui est au centre devrait se trouver sur le centre d'inversion, ce qui est incompatible avec l'arrangement tétraédral des liaisons trouvées pour les atomes de C des alcanes.

- Le *n*-Hexane peut être ordonné sur un centre d'inversion, cet élément de symétrie étant le milieu de la liaison centrale C-C. Trois des atomes de C (et leurs atomes de H) sont reliés par une symétrie d'inversion aux trois autres. La liaison centrale C-C centrale doit avoir une configuration anti dans ce cas, mais il n'y a aucune restriction de symétrie sur les configurations des autres liaisons C-C à part qu'elles doivent être arrangées en paires reliées par inversion.

2.9 Il y a deux raisons possibles, et l'une (ou les deux) peut s'appliquer :

a) Les intensités de diffraction avec des rayons X obtenus avec une cible Cu sont considérablement plus hautes que ceux obtenus avec une cible Mo, en utilisant le même cristal et s'il n'y a pas de forte absorption (ce qui est le cas ici puisqu'il n'y a pas d'atome plus lourd que le F). Les intensités de diffraction dépendent de  $\lambda^3$ . C'est un avantage si les cristaux sont petits, ce qui est souvent le cas pour les produits naturels à faible rendement.

b) Les effets de diffusion résonante sont beaucoup plus grands pour ces atomes avec les rayons X obtenus avec une cible Cu qu'avec ceux obtenus avec une cible Mo (pour lesquels les contributions imaginaires sont presque nulles). Cela est important lorsque la configuration absolue est à déterminer, ce qui est souvent un objectif dans la chimie structurale des composés naturels.

### Études de cas de cristallographie aux rayons X

**3.1** Les numéros atomiques : Hg 90, S 16, N 7. Les hauteurs des pics de Patterson sont proportionnelles aux produits des numéros atomiques.

Hg-Hg  $80 \times 80 = 6400$  ; Hg-S  $80 \times 16 = 1280$  ; Hg-N  $80 \times 7 = 560$  ; S-S  $16 \times 16 = 256$ . Ils sont approximativement dans les ratios 20:4:2:1. Dans le tableau 3.1, le pic 2 a une hauteur de 403 et les pics 3-8 ont des hauteurs entre 99 et 132, la moyenne étant un facteur 3,6 fois plus bas que le pic 2. Ces pics peuvent se chevaucher avec d'autres, augmentant leur hauteur au-dessus de la valeur attendue sans chevauchement de  $403/5 \approx 80$ .

Les plus grands pics après ceux-là devraient être dus aux vecteurs Hg-N (avec Hg-C presque aussi hauts), avec des hauteurs autour de  $403 \times 7/80 = 35$ .

**3.2** La précision des longueurs des liaisons dépend de la précision des positions des atomes (coordonnées). En général (sujet à n'importe quel désordre ou manifestement à différents paramètres de déplacement atomique), les coordonnées des atomes avec le plus d'électrons seront plus précisément déterminées (avoir des valeurs d'i.s. plus basses) que celles des atomes plus légers. Par conséquent, les longueurs de liaisons qui seront déterminées le plus précisément ici seront Hg-S.

**3.3** L'anion est sujet à des interactions avec les ions autour, et son environnement ne comporte aucune symétrie cristallographique (la seule symétrie est l'inversion, et aucun des ions ici ne se trouve sur un centre d'inversion). La tendance des matériaux solides cristallins d'être empilés le plus compact possible signifie que les conformations s'adaptent souvent afin de permettre cela. Les angles de liaison sont plus facilement distordus à partir des valeurs idéales que les longueurs des angles, et les angles de torsion sont particulièrement affectés par les interactions moléculaires.

**3.4** Les atomes équivalents par symétrie  $(x, y, z)$  et  $(-x, -y, -z)$  donnent un pic de Patterson à  $(2x, 2y, 2z)$  [et un pic équivalent à  $(-2x, -2y, -2z)$ ]. Les deux plus grands pics de Patterson qui ne sont pas à l'origine pour cette structure devraient être ceux pour les atomes Hg.

À partir du tableau 3.5, considérant le plus grand pic qui n'est pas à l'origine avec cette méthode,  $(2x, 2y, 2z)$  pour Hg est  $(0,358, 0,374, 0,540)$ , donc l'atome Hg se trouve à  $(0,179, 0,187, 0,270)$  (juste diviser les coordonnées du pic de Patterson par 2).

Les plus hauts pics de Patterson suivants devraient être dus aux liaisons Hg-Br dans une molécule et aux vecteurs Hg...Br entre une molécule et son équivalent par symétrie relié par inversion. 2,5 Å est une valeur raisonnable pour une longueur de liaison Hg-Br, donc les liaisons correspondent aux pics 3 et 4, alors que les vecteurs intermoléculaires correspondent aux pics 5 et 6 (les distances sont similaires pour Hg...Hg).

### 3.5

	$x, y, z$	$-x, -y, -z$	$-x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$	$x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$
$x, y, z$	0, 0, 0	$-2x, -2y, -2z$	$-2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}z$	$0, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}$
$-x, -y, -z$	$2x, 2y, 2z$	0, 0, 0	$0, \frac{1}{2}+2y, \frac{1}{2}$	$2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+2z$
$-x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$	$2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+2z$	$0, \frac{1}{2}-2y, \frac{1}{2}$	0, 0, 0	$2x, -2y, 2z$
$x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$	$0, \frac{1}{2}+2y, \frac{1}{2}$	$-2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-2z$	$-2x, 2y, -2z$	0, 0, 0

Utiliser la première colonne et identifier chacune des entrées avec le pic correspondant dans le tableau 3.6. Commencer en bas et travailler en remontant pour plus de simplicité.

$0, \frac{1}{2}+2y, \frac{1}{2}$  correspond au pic 2, avec  $\frac{1}{2}+2y = 0,888$ , donc  $y = 0,194$ .

$2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+2z$  correspond au pic 3, avec  $2x = -0,120$  et  $\frac{1}{2}+2z = 0,820$ , donc  $x = -0,060$  et  $z = 0,160$ .

Dans ce cas, on devrait trouver  $2x, 2y, 2z$  qui sont  $-0,120, 0,388, 0,320$  et cela est en effet le pic 4, confirmant que les hypothèses et les calculs sont corrects.

Donc, l'atome de Ln se trouve à  $-0,060, 0,194, 0,160$ .

**3.6** Deux énantiomères ont des longueurs et des angles de liaisons identiques. Les angles de torsions correspondant ont les mêmes valeurs absolues mais avec des signes opposés.

**3.7** Les isomères sont deux ou plusieurs composés chimiques dans lesquels les mêmes atomes sont arrangés avec différentes connectivités (il y a différents types d'isomères, dépendant de la différence exacte de connectivité). Les polymorphes sont deux ou plusieurs structures cristallines adoptées par le même composé chimique (différents solvates ne sont pas des polymorphes).

Différents polymorphes et différents solvates d'un composé ont différentes propriétés physiques, incluant la solubilité, le point de fusion, et (pour un composé pharmaceutique) la biodisponibilité. Ils sont donc considérés comme des matériaux différents. Différents polymorphes/solvates sont également considérés comme différents au regard la loi et pour des raisons de brevets.

**3.8** La conséquence exacte dépendra sur le type spécifique de macle présente. Pour une macle authentique (qui est différente d'un cristal éclaté avec des composantes qui ont des orientations arbitraires qui ne sont pas reliées entre elles) certaines réflexions (si ce n'est toutes) au moins des composants se chevauchent, donc celles-ci ont des intensités qui résultent de la contribution de deux (ou plus) réflexions qui ne sont pas équivalentes par symétrie. Selon la proportion de réflexions qui se chevauchent et la quantité relative de composants dans l'échantillon, les intensités incorrectes peuvent toujours permettre de résoudre la structure (même si cela sera fait avec une plus grande difficulté que d'habitude) mais cela empêchera un affinement totalement réussi, cela mènera à des valeurs de  $R$  relativement hautes et possiblement à des atomes avec des paramètres de déplacement qui ne seront pas physiquement raisonnables et avec une mauvaise géométrie moléculaire.

### Sujets associés

**4.1 a)** Si le but de l'expérience est d'identifier les sites de deutération, c'est-à-dire de distinguer les atomes de H et de D, alors la diffraction des neutrons est essentielle : ces isotopes ne peuvent pas être distingués par la diffraction des rayons X (comme tous les isotopes de n'importe quel élément).

b) La diffusion des rayons X par le Os est beaucoup plus forte que par les atomes de C et de O, donc les atomes plus légers seront localisés avec une moins grande précision, comme le seront les distances entre eux. Ces grandes valeurs d'i.s. peuvent masquer les différences entre les longueurs des liaisons carbonyles terminales et pontantes et réduiront certainement leur importance statistique. L'utilisation de la diffraction des neutrons empêche d'avoir ce problème, puisque la diffusion par les différents éléments présents est presque égale.

c) Il n'y a pas d'avantage à utiliser la diffraction des neutrons ici. La diffraction des rayons X est plus simple et plus économique, et elle fournit l'information requise.

d) Al a 13 électrons et Si en a 14. La différence dans leurs facteurs de diffusion des rayons X est par conséquent assez faible, et il est probablement difficile de distinguer ces atomes sur la seule base de leur densité électronique ou de décider s'ils sont désordonnés par rapport aux sites habituels (les différences dans les distances Al-O et Si-O peuvent aider dans une certaine mesure). Les facteurs de diffusion des neutrons pour Al et Si sont proches du ration 1:1,44, ce qui est suffisamment différent pour distinguer clairement les atomes des deux éléments.

e) Les atomes de H ont une si petite densité électronique qu'ils ne sont localisés qu'avec une faible précision par la diffraction des rayons X. En plus, le barycentre de la distribution de la densité électronique est souvent déplacé de la position du noyau par les effets de valence. Le problème est même plus important dans un cas comme celui-ci, où des atomes lourds (Pt, 78 électrons) sont présents et dominant la diffusion des rayons X : les atomes de H proches du Pt peuvent être masqués par des artefacts de densité électronique dans les calculs de Fourier, causés des calculs imparfaits d'absorptions et d'autres corrections, par d'autres erreurs systématiques ou par des terminaisons des séries de Fourier (le fait que la transformée de Fourier inverse comprend un nombre fini de contributions, mène souvent à une densité électronique qui « ondule » autour des atomes lourds). La diffraction des neutrons donnera un résultat plus précis et plus exact pour la localisation des atomes de H.

**4.2** L'absorption des neutrons par n'importe quel matériau est considérablement plus basse que l'absorption des rayons X. Cela est vrai pas seulement pour l'échantillon qui est analysé, mais aussi pour n'importe quel matériau qui intercepte les faisceaux incidents et diffractés de ces rayonnements. L'absorption par l'environnement de l'échantillon est souvent un problème important dans la diffraction des rayons X, mais pas dans la diffraction des neutrons.

**4.3** La rotation d'un échantillon de poudre augmente en effet le hasard dans les orientations de chaque microcristal individuel, spécialement lorsque ces cristaux sont de petites aiguilles ou des plaques qui ont une orientation qui doit être préférée, et donc augment la figure de la poudre en minimisant les variations d'intensité fonction de la direction à chaque angle de Bragg.

Il est simple mécaniquement de mettre en rotation un échantillon autour d'un axe (spécifiquement lorsque l'axe coïncide avec l'axe de rotation pour le détecteur, c'est-à-dire l'axe 2 $\theta$ ). La rotation autour d'autres axes serait plus difficile et interférerait probablement avec les appareils contrôlant la température, l'environnement du cristal, etc. mais aussi avec le détecteur.

**4.4** La macle mène à un chevauchement des réflexions qui ne sont pas équivalentes par symétrie mais qui ont le même angle de Bragg. De telles réflexions sont chevauchées de toute manière dans la diffraction de poudre, donc les macles ne font aucune différence.

**4.5** Le pouvoir de diffusion relatif (équation 2.1) est  $(V_{\text{cristal}}/V_{\text{cell}}^2) \times \sum f^2$  avec la somme prenant compte de tout le contenu de la maille complète. Ici on suppose qu'on a le même volume de cristal dans chaque cas, donc les variables sont le volume de la maille et la somme des  $f^2$  pour les composants de la maille. En considérant seulement les atomes de carbone, cette somme est simplement proportionnelle au nombre  $N$  d'atomes de C dans la maille, et il faut seulement calculer  $N/V^2$  où  $V$  est le volume de la maille.

- Diamant  $8 / 3,57^6 = 3,86 \times 10^{-3} \propto 34\,000$
- Solvate de Fullerène  $2 \times 84 / 2294^2 = 3,19 \times 10^{-5} \propto 280$
- Protéine  $4 \times 2750 / (3,10 \times 105)^2 = 1,14 \times 10^{-7} \propto 1$

Ce calcul simple devrait fournir une démonstration convaincante que le volume de la maille, qui reflète la taille de la molécule présente, est un facteur dominant influençant l'intensité de la figure de diffraction.