

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de ABD ELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires

MEMOIRE DE MAGISTER

En Génie des Procédés

Option : Elaboration et Valorisation des Matériaux

Thème :

RESOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE DU COMPOSE BIS-(SALICYLATE) DE TRIPHENYLBISMUTH.

Présenté par : M^r BENKADARI ABDELKARIM

Soutenu le : 14 juillet 2010

Devant le jury composé de :

Président :	Ahmed FEDDAG	Maître de conférences A
Examineurs :	Abdellah MILOUDI	Maître de conférences A
	Abdellah AZIZ	Maître de conférences A
Membre invité	Charef TABTI	Maître de conférences B
Encadreur :	Aek CHOUAIIH	Maître de conférences A

Année universitaire : 2009 – 2010

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

A

A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans

ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour ;

Mes sœurs, mes frères ;

Mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec eux j'ai partagé les

meilleurs moments de ma vie.

MERCI

A.BENKADARI

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de cristallographie du département de génie des procédés de l'Université de Mostaganem, sous la direction scientifique de Monsieur **A.CHOUIAH** Maître de conférences à l'université de Mostaganem, je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, de sa constante disponibilité et d'avoir fait preuve de grande patience.*

J'adresse mes vifs remerciements:

*A monsieur **A. FEDDAG** Maître de conférences class A à l'université de Mostaganem, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect. Je le remercie surtout de l'aide constante qu'il m'a apportée durant mon travail de mémoire ce qui témoigne de son sens pédagogique profond et de sa gentillesse naturelle.*

*A monsieur **A. MILOUDI** Maître de conférences class A à l'université d'Oran (Senia), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail, ainsi que pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigué tout au long de mes études en post graduation. Que ce travail soit témoin de ma profonde gratitude.*

*A monsieur **A. AZIZ** Maître de conférences class A à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de juger ce travail. Je lui reconnais d'avoir témoigné un intérêt constant pour ce travail.*

*Je tiens à remercier vivement monsieur **C. TABTI** Maître de conférences class B à l'université de Mostaganem, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée.*

Mes remerciements s'adressent à tous mes collègues du laboratoire de cristallographie; benelhadj djelloul yamina et benhalima nadia qui ont su faire régner une excellente ambiance autour de moi et ont apporté à un moment ou un autre une aide efficace et sincère; et qui j'ai eu de nombreuses discussions sur l'affinement et la résolution de structure qui ont contribué à divers degrés à la réalisation de cette étude; et pour leur soutien moral sans faille.

A tous ces amis, je voudrais simplement dire Merci.

A. BENKADARI

المخلص:

منذ ظهور الحواسيب ، وتحسين أداء أجهزة حيود الأشعة السينية ، فإن تحديد بنية بلورات الكريستال الأحادي من خلال بيانات للأشعة السينية ، تبقى هي الطريقة الأسهل والأكثر فعالية لوصف الخصائص الهيكلية للمواد الصلبة البلورية. من خلال طائفة متنوعة من حيود الأشعة السينية مسجلة و معالجة بشكل صحيح ، فمن الممكن الوصول إلى حل لبنية الكريستال بأساليب مختلفة ، ثم صقل و تحسين البنية الناتجة. ويتم تصميم بنية الكريستال بواسطة الأشعة السينية عالية الدقة للكريستال الأحادي للمركب الذي ينتمي إلى مجموعة (V) organobismuths ذو الصيغة الكيميائية $C_{32}H_{25}BiO_6$ على مرحلتين ، هيكلية البنية و تحسينها ثم التحليل الجزئي للمركب. خلال عملية هيكلية و تحسين البنية نستعمل على التوالي البرنامجين التاليين: [SHELXS], [SHELXL]. إن هيكلية البنية توصلنا إلى إحداثيات مواقع الذرات x_j, y_j, z_j لكن الأكثر المثير للاهتمام بالنسبة لنا نحن الكيميائيين هو ترتيب الذرات مع بعضها البعض. وتحقيقاً لهذه الغاية ، فإننا تصف البنية و نخصصها بواسطة أطوال الروابط الكيميائية , زوايا التكافؤ و زوايا الإلتواء. إن النتائج المتحصل عليها (أطوال الروابط الكيميائية , زوايا التكافؤ و زوايا الإلتواء) تظهر استقرار البنية المختارة ، و كذلك تظهر النوعية الجيدة لطيفية حيود الأشعة السينية المسجلة , و أيضاً كفاءة استخدام برنامج معالجة البيانات (formalisme de Blessing).

Résumé:

Depuis l'avènement de l'outil informatique, et la performance croissante des appareils de diffraction des rayons X, la détermination de la structure cristalline des monocristaux, à partir des données des rayons X, reste la méthode la plus aisée et la plus efficace à mettre en œuvre pour caractériser les propriétés structurales des solides cristallins. A partir d'un spectre de diffraction des rayons X correctement enregistré et traité, il est possible d'accéder à la résolution de la structure cristalline par diverses méthodes, puis à l'affinement de la structure obtenue. La détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X haute résolution sur monocristal d'un composé de la famille des organobismuths (V) de formule chimique $C_{32}H_{25}BiO_6$ se fait en 2 étapes, la résolution, l'affinement de la structure et l'analyse structurale de la molécule. Au cours de la résolution et l'affinement de la structure, on a utilisé respectivement les deux programmes suivants: [SHELXS], [SHELXL]. La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions atomiques x_j, y_j, z_j mais le plus intéressant pour nous chimistes c'est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres. A cet effet, on décrit la structure par ces longueurs de liaisons et angles de valence ainsi que les angles de torsion. Les résultats obtenus (distance, angle de valence, angle de torsion) montrent la stabilité de la structure retenue, témoignent de la qualité du spectre de diffraction des rayons X enregistré et aussi l'efficacité du formalisme de traitement des données utilisé (formalisme de Blessing).

Abstract:

Since the advent of the computer tools, and the increasing performance of the apparatuses of diffraction of x-rays, the determination of the crystalline structure of the monocystals, starting from the data of x-rays, remains the method easiest and most effective to implement to characterize the structural properties of the crystalline solids. Starting from a spectrum of diffraction of x-rays correctly recorded and treated, it is possible to reach the resolution of the crystalline structure by various methods, then with the refinement of the structure obtained. The determination of the crystalline structure by diffraction of x-rays high-resolution on monocystal of a compound of the family of the organobismuths (V) of chemical formula $C_{32}H_{25}BiO_6$ is done in 2 stages, the resolution, the refinement of the structure and the structural analysis of the molecule. During the resolution and the refinement of the structure, one used the two following programs respectively: [SHELXS], [SHELXL]. The resolution of the structure leads to the coordinates of the atomic positions x_j, y_j, z_j but most interesting for us chemists it is the provision of the atoms the ones compared to the others. For this purpose, one describes the structure by these lengths of connections and angles of valence as well as the angles of torsion. The results obtained (distance, angle of valence, angle of torsion) show the stability of the structure selected, testify to quality to the spectrum to diffraction to x-rays recorded and also the effectiveness to the formalism to data processing used (formalism of Blessing).

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I FORMALISME MATHEMATIQUE

I.1.Introduction.....	4
I.1.1.Facteur de structure.....	5
I.1.2.Facteur de diffusion atomique.....	6
I.1.3.Agitation thermique des atomes.....	9
I.2.Correction apportées aux les intensités mesurées.....	10
I.2.1.Correction de polarisation.....	11
I.2.2.Correction de Lorentz.....	12
I.2.3.Correction d’extinction.....	13
I.2.3.1.Extinction primaire.....	13
I.2.3.2.Extinction secondaire.....	14
I.2.4.Correction d’absorption.....	15

CHAPITRE II DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNEES

II.1. Introduction.....	16
II.1.1. Production des rayons X.....	17
II.1.2. La détection et le comptage.....	17
II.1.3. Le goniomètre à quatre cercles.....	17
II.1.4. L’ordinateur.....	22
II.1.4. 1. Peak Hunting.....	22
II.1.4. 2. Step Scan Data Collection.....	22
II.2. Choix du monocristal.....	23
II.3. Recherche de la maille.....	23

II.4. Enregistrement et collecte des données	26
II.4.1. Traitement du spectre brut	26
II.4.2. Analyse du profil	29
II.4.3 Limites du pic, soustraction du bruit de fond et intégration du pic	30

CHAPITRE III RESOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

III.1. Principes de résolution des structures	32
III.1.1.Introduction	32
III.1.2.Calcul des phases des facteurs de structure	34
III.2.Affinement de la structure	35
III.2.1.Paramètres de Déplacement	37
III.2.2.Le Facteur R	37
III.2.3.Stratégie de l'affinement	38
III.2.3.1.Introduction	38
III.2.3.2.Logiciel WINGX.....	38
III.3. Résolution structurale de la molécule $C_{32}H_{25}BiO_6$	39
III.3.1. Les organobismuths (V)	39
III.3.2.Détermination du nombre de molécules dans la maille	41
III.3.3.Détermination du groupe d'espace.....	42
III.3.4.Stratégie des méthodes directes.....	45
III.4. Affinement de la structure de la molécule $C_{32}H_{25}BiO_6$	52

CHAPITRE IV ANALYSE STRUCTURALE

IV.1.Introduction	61
IV.2.Longueurs des liaisons chimiques.....	62
IV.3.Angle de Valence	64
IV.4.Angles de torsion	68
IV.5.Liaison Hydrogène	71
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	75

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis l'avènement de l'outil informatique, et la performance croissante des appareils de diffraction des rayons X, la détermination de la structure cristalline des monocristaux, à partir des données des rayons X, reste la méthode la plus aisée et la plus efficace à mettre en œuvre pour caractériser les propriétés structurales des solides cristallins. L'étude des structures cristallines par diffraction des rayons X a connu depuis quelques années un essor considérable.

L'augmentation de la précision des résultats obtenus, grâce à l'efficacité du matériel expérimental (diffractomètre à quatre cercles) d'une part et au traitement rigoureux des données brutes d'autre part, a suscité un nombre important de travaux. La mise au point des méthodes directes a marqué un tournant décisif en cristallographie durant les années 1960 à 1970. La connaissance d'un très grand nombre de structures étant ainsi rendue possible. La cristallographie est alors devenue un outil très précieux pour les chimistes, les biologistes et les physiciens.

A partir d'un spectre de diffraction des rayons X correctement enregistré et traité, il est possible d'accéder à la résolution de la structure cristalline par diverses méthodes, puis à l'affinement de la structure obtenue.

Notre étude a pour objet la détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X haute résolution sur monocristal d'un composé de la famille des organobismuths (V) de formule brute **C₃₂ H₂₅ Bi O₆**. Le composé étudié est un agent oxydant et catalyseur. Des recherches sont menées pour tenter d'améliorer l'efficacité de ces composés.

Le travail est partagé en deux étapes. La première partie est consacrée au formalisme mathématique, les corrections apportées aux intensités et un aperçu sur le problème de phase et les méthodes de résolution structurale.

L'expérience permet d'obtenir les modules des facteurs de structure à partir des intensités diffractées. Pour calculer la densité électronique, il est nécessaire de connaître non seulement ces facteurs mais aussi leurs phases. Dans le cas d'une structure centrosymétrique, les phases des facteurs de structure sont supposées égales aux phases calculées c.à.d. qu'elles

peuvent être égales à 0. Par contre dans le cas d'une structure non centrosymétrique, la phase peut prendre une valeur compris entre 0 et 2π [1].

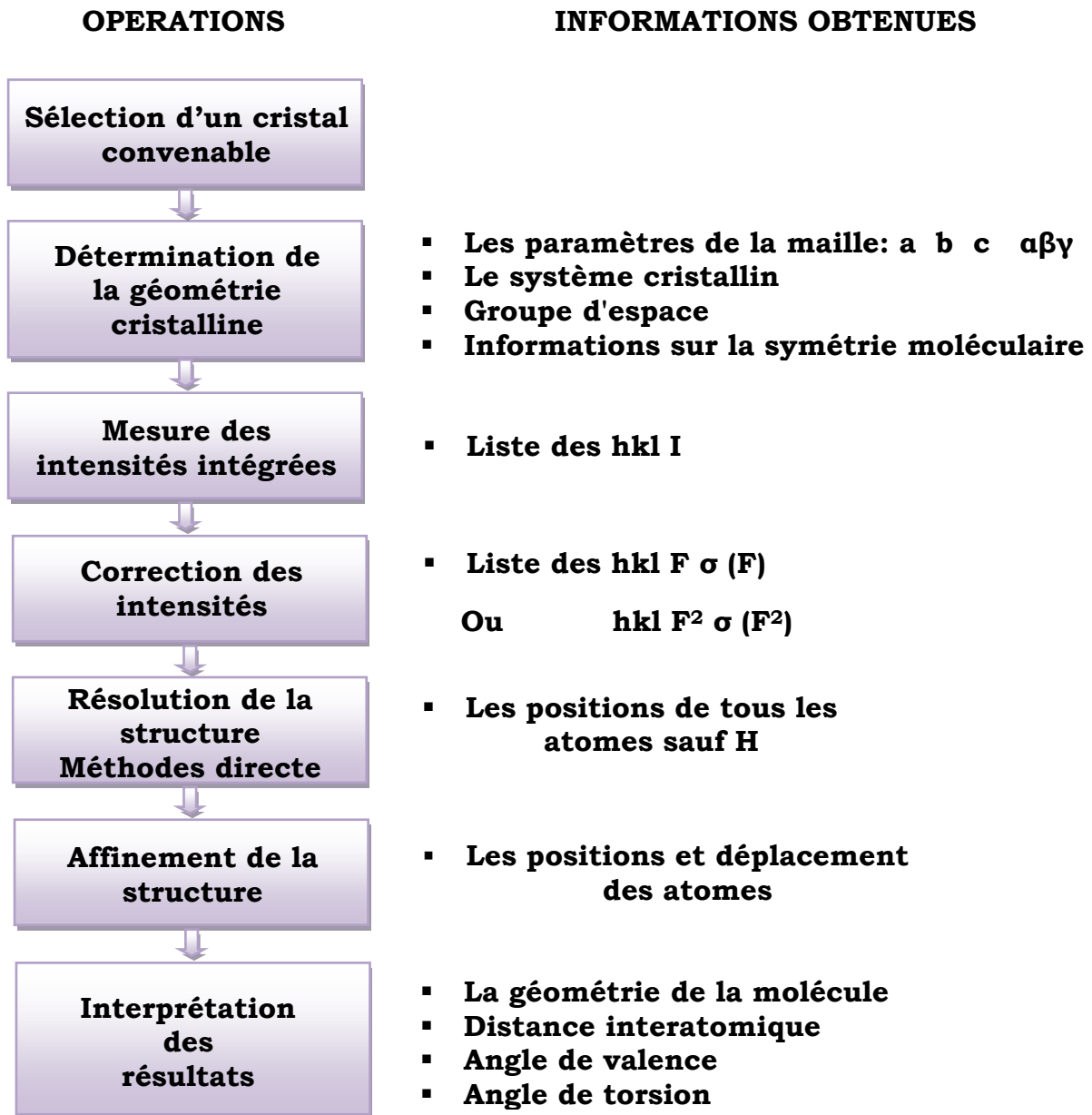
Dans la 2^{ème} partie de ce mémoire, nous avons représenté en détail le système diffractométrique, puis nous avons exposé les principes fondamentaux de la procédure de R.H.Blessing [2] employée pour le traitement et la correction des intensités mesurées. Ensuite, nous avons entamé la résolution et l'affinement de la structure.

Pour pouvoir déterminer la structure de la molécule, il faut préalablement disposer d'un monocristal de taille suffisante de ce composé (arête voisine de 0.5 mm). Le passage d'un faisceau de rayons X à travers ce cristal donne naissance à un phénomène de diffraction des rayons X. L'enregistrement de ces réflexions conduit à une figure de diffraction, constituée de milliers de tâches. La mesure de la position de ces tâches et de leur intensité constitue l'information de base que recueille le cristallographe. Cependant, la relation entre les données recueillies et la position des atomes n'est pas simple. La figure de diffraction obtenue est fortement éloignée d'une image transformée par un opérateur mathématique qui est une transformée de Fourier tridimensionnelle. Le problème est donc l'analyse de l'image obtenue pour calculer le transformé de Fourier inverse qui permet de connaître la structure de la molécule.

Ce problème est rendu singulièrement ardu par le fait que certaines informations sont perdues lors de l'enregistrement: Les données recueillies ne décrivent qu'une partie de la transformée de Fourier. En effet, les coefficients de Fourier que constituent les facteurs de structure, sont des complexes décrits par un module et une phase. Or les intensités observées pour chaque tache de diffraction ne caractérisent que le module et ne contiennent aucune information sur les phases. Il faut donc, par d'autres méthodes, estimer les phases pour un certain nombre de tâches afin de trouver un modèle approché de la structure de la molécule. Ce modèle sera ensuite confronté aux résultats expérimentaux et affiné par des interactions successives.

L'affinement accompli, on passe à l'analyse structurale et interprétation des résultats obtenus.

L'organigramme 1 donne un aperçu du travail effectué, depuis la sélection du cristal jusqu'à la géométrie de la molécule obtenue.



Organigramme 1 : Les étapes impliquées pour la détermination de la structure d'un solide cristallin.

FORMALISME MATHEMATIQUE

I.1. Introduction:

L'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière provoque une vibration des électrons des atomes. Cette vibration, qui due au champ électrique associé au faisceau incident, est caractérisée par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde.

Les nœuds du réseau cristallin constituent des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions privilégiées (Figure. I.1).

Si on appelle \vec{k} et \vec{k}_0 , les vecteurs unitaires portés respectivement par les directions des faisceaux diffusé et incident, on démontre que l'intensité diffracté par un cristal dans la direction \vec{k} s'écrit :

$$I(\vec{x}) = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot |F(\vec{x})|^2 \cdot |G(\vec{x})|^2 \quad [I-1]$$

Relation dans la quelle x est le vecteur de diffusion :

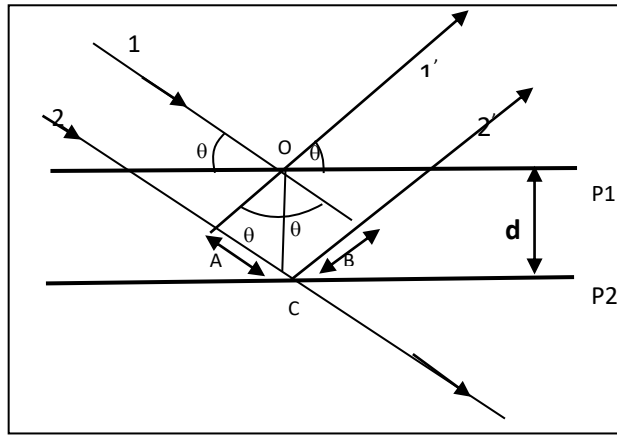
$$\vec{x} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda}, \quad |\vec{x}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

Les grandeurs I_0 , a_e et LP représentent respectivement l'intensité de l'onde incidente, la longueur de diffusion de l'électron et le facteur de Lorentz-polarisation.

$F(\vec{x})$ et $G(\vec{x})$ sont respectivement le facteur de structure et la fonction d'interférence. Cette dernière prend une valeur non nulle à l'intérieur d'un domaine centré sur un nœud du réseau réciproque tel que $\vec{x} = \vec{H}$ où \vec{H} est un vecteur du réseau réciproque. $G(\vec{x})$ prend alors sa valeur maximale égale à N (N étant le nombre total de mailles dans le cristal) [3].

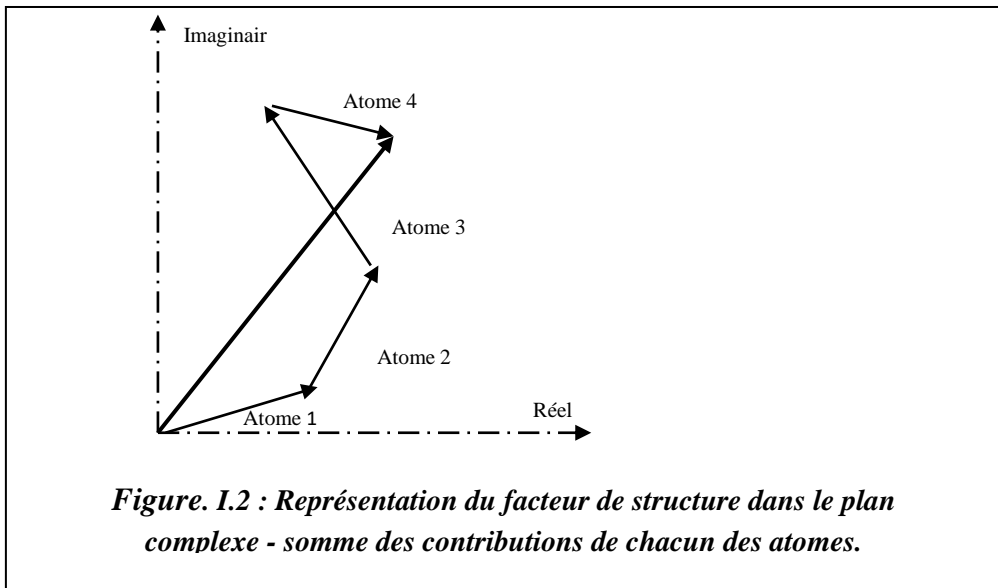
$$I_{Bragg} = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot N^2 \cdot |F(\vec{H})|^2 \quad [I-1']$$

Figure. I.1 : Loi de Bragg.



I.1.1.Facteur de structure :

Le facteur de structure constitue le concept fondamental des théories de diffraction. Il est défini comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées chacune par son déphasage φ_j dépendant directement de la position de l'atome j dans la maille.



$$F = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\varphi_j) \quad [I-2]$$

N : Le nombre d'atome par maille ;

f_j : Le facteur de diffusion de l'atome j ;

φ_j : Le déphasage entre les différents atomes de la maille formulé par :

$$\varphi_j = 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) \quad [I-3]$$

Le facteur de structure s'écrit :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp i2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) \quad [I-4]$$

Ou encore :

$$F(hkl) = \sum_j f_j [\cos 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) + i \sin 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)] \quad [I-5]$$

$$F(hkl) = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad [I-6]$$

On a alors:

$$\tan \varphi_j = \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \quad \text{et} \quad |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad [I-7]$$

On peut également écrire le facteur de structure sous la forme exponentielle, soit :

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\varphi_{hkl}} \quad [I-8]$$

I.1.2.Facteur de diffusion atomique :

L'interaction des photons avec la matière se fait essentiellement avec les électrons ainsi, pour une intensité incidente I_i , l'intensité diffusée I_{diff} par un électron par unité d'angle solide peut s'écrire :

$$I_{diff} = I_i r_0^2 P \quad [I-9]$$

Où $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$ est le rayon classique de l'électron, m et e étant la masse et charge de

l'électron, respectivement, et c la vitesse de la lumière ; P est un facteur de polarisation dépendant de la polarisation de l'onde incidente et de la direction de diffusion, relativement à la polarisation.

Pour calculer la diffusion en provenance d'un atome, il faut tenir compte des interférences entre les ondes diffusées par tous les électrons. Lorsque deux diffuseurs interfèrent (figure I.3), la différence de phase entre les deux intensités diffusées s'écrit :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r} \quad [I-10]$$

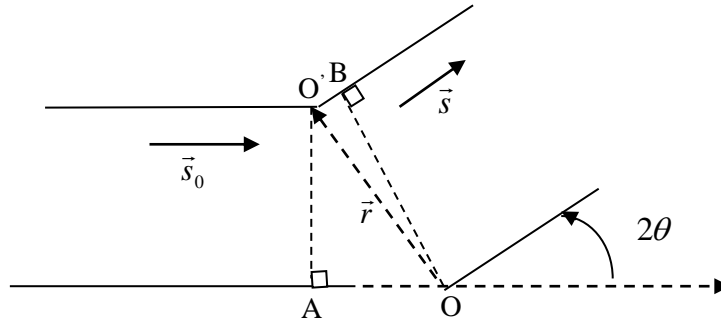


Figure. I.3 : Interférence entre deux ondes diffusées en O et en O'.

Les \vec{s} et \vec{s}_0 sont respectivement les vecteurs unitaires définissant les ondes incidentes et diffusées et $\vec{r}_j = x_j\vec{a}^* + y_j\vec{b}^* + z_j\vec{c}^*$ est un vecteur de position de O'.

Le vecteur de diffusion, qui indique dans l'espace réciproque de la direction de diffusion, est alors défini par $\vec{S} = \frac{1}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0) = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ et nous pouvons donc écrire

$$\varphi = 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r} \quad [\text{I-11}]$$

L'intensité totale diffusée dans la direction \vec{S} peut donc s'écrire sous la forme d'une intégrale sur l'ensemble des électrons par exemple sur la densité électronique

$$I_{diff} = I_i r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{i\varphi} d\vec{r} = I_i r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad [\text{I-12}]$$

Cette expression mathématiquement parlante, exprime que l'intensité diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique, en fonction du vecteur \vec{S} de l'espace réciproque considérée. Dans le cas d'un atome, la densité électronique possède en première approximation une symétrie sphérique, et l'intensité diffusée par un atome est appelée facteur de diffusion atomique f , et ne dépend que de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ [Annexe D].

Les atomes les plus lourds ont une décroissance du facteur de diffusion moins rapide, à cause de la plus grande densité électronique (relative) au centre de l'atome. On appelle facteur de diffusion d'un atome j , la somme des amplitudes diffusées par tous les électrons qui le constituent. Ce facteur dépend de la nature chimique des atomes, de la température et de l'angle de diffraction θ .

La figure I.4 montre que la contribution des électrons de l'atome j à la diffraction diminue quand l'angle de diffraction θ augmente. En pratique les réflexions à $\theta > 30^\circ$ sont négligeables. L'agitation thermique est la cause de l'affaiblissement important des intensités de Bragg dans le domaine $\theta > 30^\circ$.

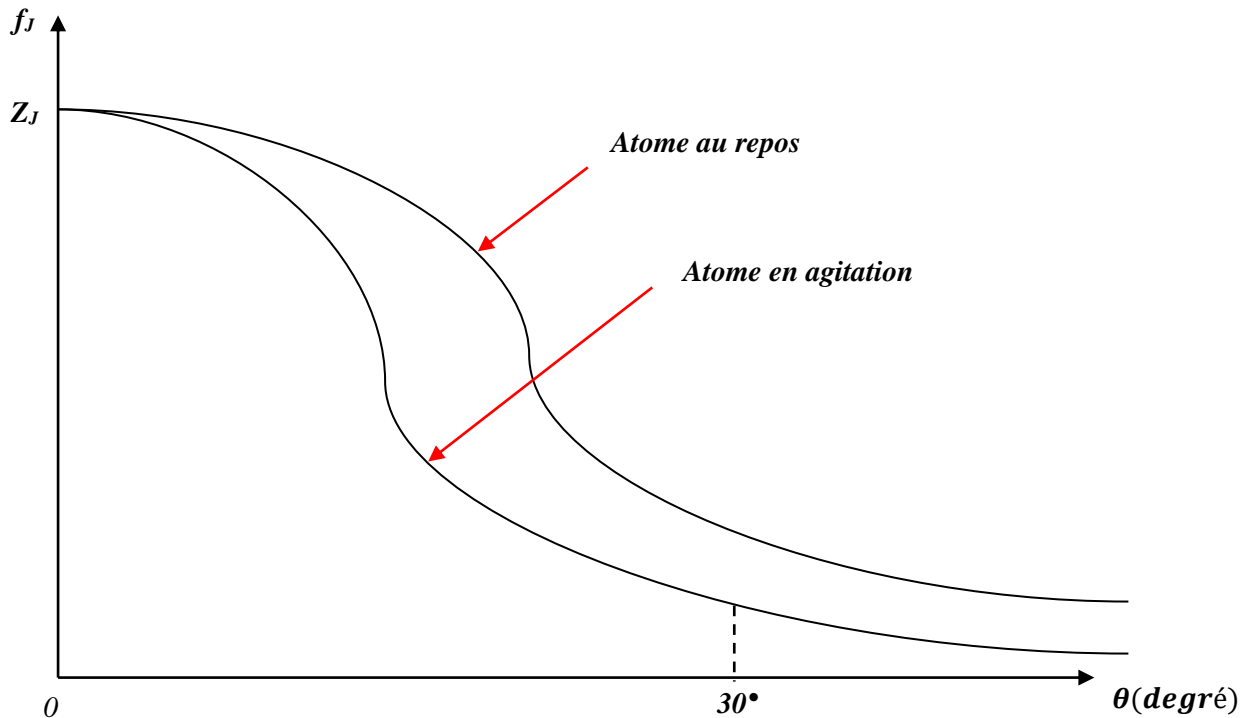


Figure I.4 : Facteur de diffusion atomique.

I.1.2.1. Modèle de Pseudo-Atomes Rigides :

Modèle des atomes sphériques :

Les modèles des atomes sphériques est le modèle de pseudo-atome le plus utilisé en cristallographie. Il définit le cristal comme un ensemble d'atomes ayant la structure électronique d'atomes isolés à symétrie sphérique, non déformés par les liaisons chimiques et centrés sur les positions des noyaux.

Dans ce modèle, les facteurs de diffusion des atomes libres sont incorrects à cause de la déformation. Toutefois, imperfection est en partie corrigée par les facteurs de température et on observe un assez bon accord entre facteur de structures observé et calculés obtenus dans l'affinement par la méthode des moindres carrés [4,5].

I.1.3. Agitation thermique des atomes :

Le facteur de température joue un rôle essentiel dans la résolution de la structure cristalline, tout cristal présente à une température T un désordre dû à l'agitation thermique des atomes qui le constituent. Les vibrations des ces atomes autour de leur position d'équilibre au sein de la maille ont pour effet de diminuer l'amplitude du facteur de structure.

Le facteur de structure s'écrit alors:

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \times T_j \quad [I-13]$$

Avec T_j le facteur de température donne par la moyenne :

$$T_j = \langle \exp(2\pi i(\vec{U}_j \cdot \vec{H})) \rangle \quad [I-14]$$

Où \vec{U}_j représente le vecteur de déplacement instantané de l'atome j par rapport à sa position d'équilibre.

Dans l'hypothèse harmonique du mouvement des atomes (mouvement de faible amplitude), le facteur de température s'écrit :

$$T_j = \langle \exp\left(-\frac{1}{2}\left(2\pi(\vec{U}_j \cdot \vec{H})\right)^2\right) \rangle \quad [I-15]$$

Si U_1, U_2, U_3 sont les composantes de \vec{U}_j dans le réseau direct, alors le terme en exponentiel s'exprime par :

$$\vec{H} \cdot \vec{U}_j = H_1 U_1 + H_2 U_2 + H_3 U_3 \quad [I-16]$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle (hU_1 + kU_2 + lU_3)^2 \rangle \quad [I-17]$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle (h^2 U_1^2 + k^2 U_2^2 + l^2 U_3^2 + 2hkU_1 U_2 + 2hlU_1 U_3 + 2klU_2 U_3) \rangle \quad [I-18]$$

Ou encore, en notation matricielle :

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i U_i U_j H_j \rangle = \langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i \langle U_i U_j \rangle H_j \rangle \quad [I-19]$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \mathbf{H}_i \mathbf{U}_{ij} \mathbf{H}_j \quad [I-20]$$

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} U_1^2 & U_1U_2 & U_1U_3 \\ U_2U_1 & U_2^2 & U_2U_3 \\ U_3U_1 & U_3U_2 & U_3^2 \end{pmatrix} \quad [I-21]$$

Si l'atome j possède une agitation thermique identique, dans les trois directions de la maille ($U_1^2=U_2^2=U_3^2$), le tenseur U_{ij} est dit isotrope et s'écrit comme :

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [I-22]$$

Alors l'atome j à un déplacement quadratique moyen isotrope (même agitation dans les différentes directions).

Le facteur de température s'écrit :

$$T_i = \exp[-8\pi^2 \cdot U_j \cdot |H|^2] = \exp\left[-2\pi U_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad [I-23]$$

Si de plus U_j est le même pour l'ensemble des atomes de la maille du cristal alors, l'agitation thermique est représentée par un facteur de température globale B.

$$B = \exp\left[-2\pi^2 B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad [I-24]$$

Ce qui a pour effet d'abaisser l'intensité diffractée. Ce phénomène étant d'autant plus marqué pour les grandes valeurs de θ comme présenté précédemment (Figure. I.4).

I.2. Correction apportées aux intensités mesurées :

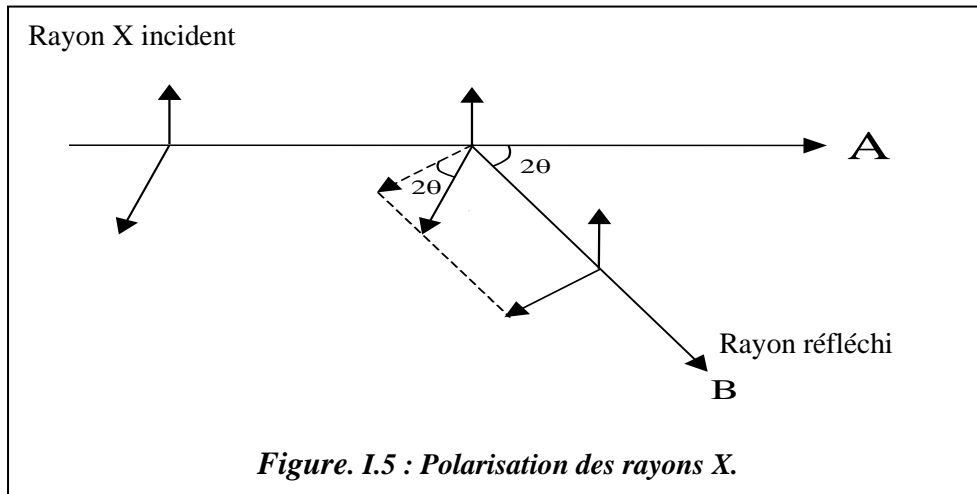
Les intensités mesurées sont affectées d'un certain nombre d'erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction θ et conduisent à 2 types de corrections : la correction de polarisation et la correction de Lorentz. Les autres sont liées aux propriétés physiques et à la nature de cristal. Ce sont :

- La correction d'absorption ;
- La correction d'extinction ;

I.2.1. Correction de polarisation :

La correction de polarisation dépend de l'état du faisceau incident des rayons X et l'angle de diffusion du faisceau diffracté (Figure. I.5). Quand un faisceau est diffracté par un cristal, l'intensité diffractée est affectée par un facteur, appelé facteur de polarisation P [6].

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad [I-25]$$



Pour une réflexion donnée, l'intensité diffractée se met alors, sous la forme suivante :

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad [I-26]$$

L'angle 2θ varie entre les valeurs extrêmes 0 et $\pm \pi$, $\cos^2 2\theta$ varie entre les valeurs extrêmes 0 et 1. Par conséquent le facteur de polarisation P varie entre $\frac{1}{2}$ et 1 (figure.I.5). Ainsi pour chaque réflexion, l'intensité mesurée est P fois l'intensité réelle. La correction de polarisation consiste à diviser l'intensité mesurée par le facteur P.

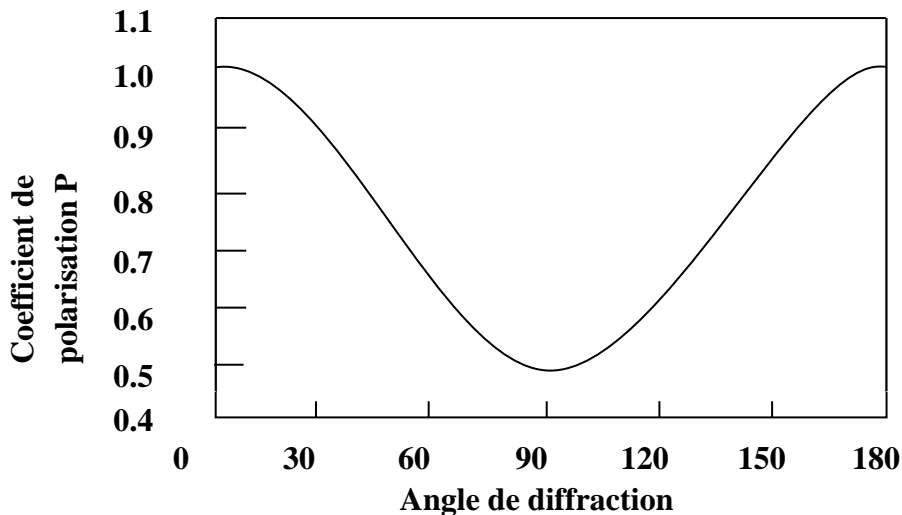
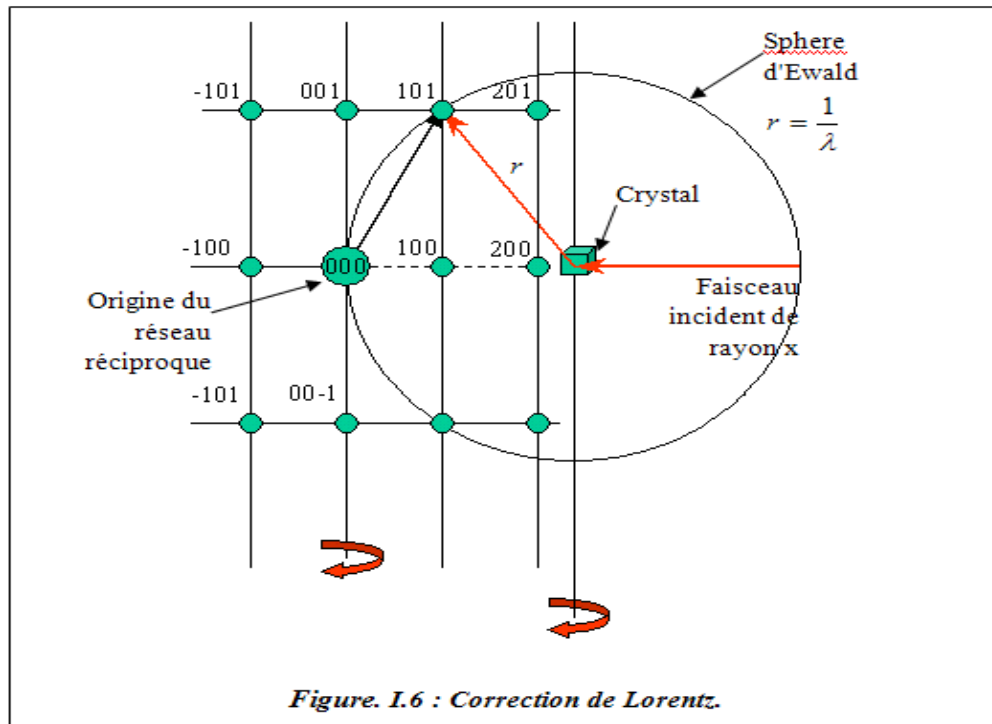


Figure I.7 : Facteur de polarisation.

I.2.2. Correction de Lorentz :

Dans un cristal réel, le réseau n'est pas infini. A cet effet, les nœuds du réseau réciproque ne sont plus ponctuels, et sont donc représentés par de petits volumes sphériques.



Dans le réseau direct cela se traduit par un élargissement du faisceau diffracté. Etant donné son volume, le nœud de coordonnées (h k l) met un certain temps t pour traverser la sphère d'EWALD, ce temps dépend de la position du nœud par rapport à cette sphère, les différences de temps de diffraction entre les familles de plans réticulaires sont responsables d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensités. La correction de Lorentz consiste à ramener tous les nœuds h k l au même temps de traversée de la sphère d'EWALD. On montre que le facteur de Lorentz L se réduit à l'expression suivante [7].

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad [I-27]$$

En pratique la correction de Lorentz est toujours associée à la polarisation. On parle couramment de la correction de *Lorentz-polarisation* désignée par le paramètre LP. La variation du coefficient de Lorentz en fonction de l'angle de diffraction est représentée sur la figure I.8.

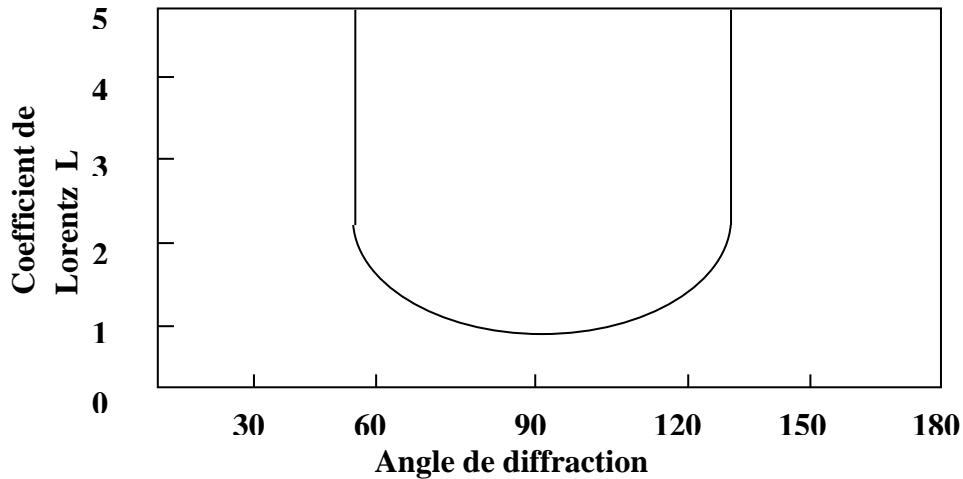


Figure I.8: Facteur de Lorentz.

I.2.3. Correction d'extinction :

L'effet de l'extinction peut être décrit par un affaiblissement des intensités des réflexions fortes dues à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le cristal. Le concept du cristal mosaïque introduit la distinction entre deux types d'extinction : l'extinction primaire et l'extinction secondaire.

I.2.3.1. Extinction primaire :

Le phénomène d'extinction est associé au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, c'est-à-dire d'un cristal pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires n'excèdent pas quelques seconde d'arc. Pour un tel cristal, la théorie cinétique est remplacée par la théorie dynamique [8,9].

Dans la théorie cinétique, seules les ondes diffusées par les différents points du cristal interfèrent, alors que dans la théorie dynamique un état interférentiel s'installe entre les ondes incidentes et les ondes diffusées qui constituent un système couple (Figure I.9).

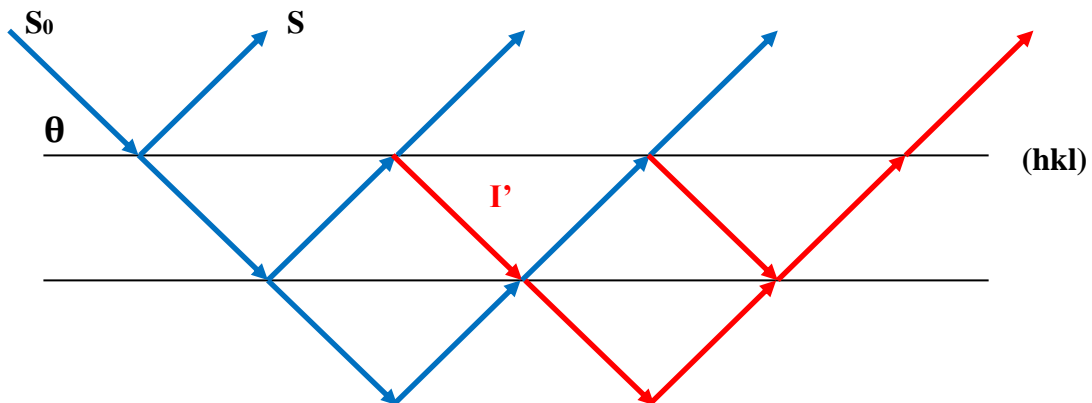


Figure I.9 : Extinction primaire.

Le coefficient d'extinction primaire est donné par :

$$Y_p = \frac{I_c}{I_d} \quad [I-28]$$

Où I_d est l'intensité intégrée fournie par la théorie dynamique et I_c celle fournie par la théorie cinétique. Ce coefficient Y_p est en général très voisin de 1 et affecte principalement les facteurs de structure de module élevé et à faible valeur de $\sin\theta/\lambda$.

I.2.3.2. Extinction secondaire :

Ce phénomène est lié à l'extinction des défauts structuraux (délocalisations) dans un cristal, entraînant la rupture de la cohérence optique, d'où un phénomène d'interférence entre l'onde incidente et l'onde diffractée.

L'extinction secondaire ne peut être décrite qu'en considérant le cristal comme mosaïque, c'est-à-dire formé de blocs parfaits, de dimension t , présentant de petites désorientations les uns par rapport aux autres (moins de 0.5 degré) (Figure I.10).

Dans la pratique, on peut rencontrer deux types de cristaux, les cristaux de type I dont l'extinction donnée par la largeur de la mosaïque, par contre dans les cristaux de type II, le phénomène d'extinction est dominé par la dimension moyenne t des domaines parfaits.

La plupart des cristaux étudiés actuellement sont de type I [10]. En raison de la complexité du phénomène d'extinction, des approximations ont été introduites dans le calcul de l'extinction secondaire [11]. On suppose en particulier que la distribution est isotrope ce qui permet d'obtenir facilement l'expression du facteur d'extinction secondaire.

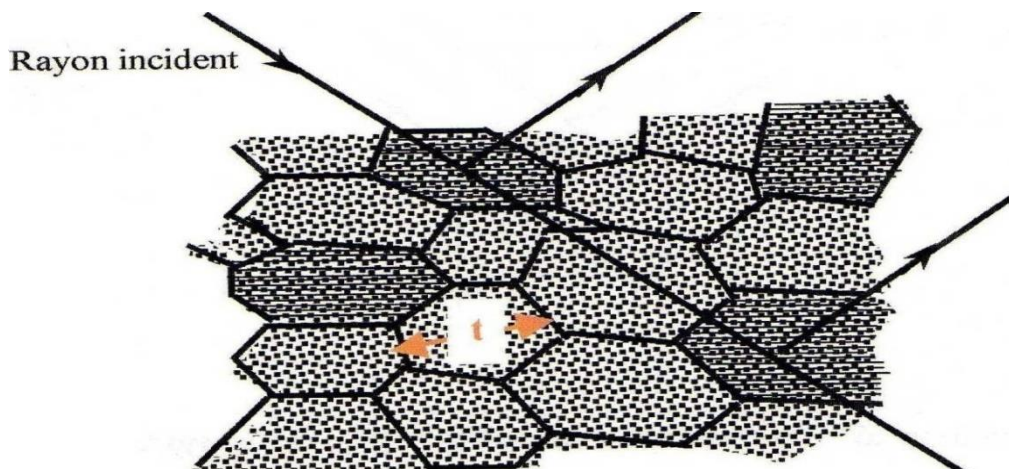


Figure I.10 : Extinction secondaire.

I.2.4. Correction d'absorption :

Un faisceau de rayons X est absorbé par la matière. Dans l'approximation des interactions faibles, la variation d'intensité du faisceau sur une distance dl parcourue dans le cristal suit la loi de Beer-Lambert:

$$\frac{dl}{I} = -\mu \cdot dl \quad [I-29]$$

Où μ est le coefficient d'absorption linéaire. Il dépend de la longueur d'onde de la radiation utilisée et de la nature de l'échantillon traversé ; l est la longueur traversée.

En intégrant l'équation précédente, nous obtenons :

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot l} \quad [I-30]$$

Cette dernière relation reflète la décroissance de l'intensité du faisceau incident en fonction du trajet l parcouru dans le cristal.

La correction d'absorption revient à ramener tous les trajets de rayonnement à l'intérieur de la matière à la même longueur.

La figure I-11 montre que les longueurs des trajets des rayonnements à l'intérieur de la matière dépendent de la position du point diffusant les rayons X et de la l'angle d'incidence et de diffusion [12].

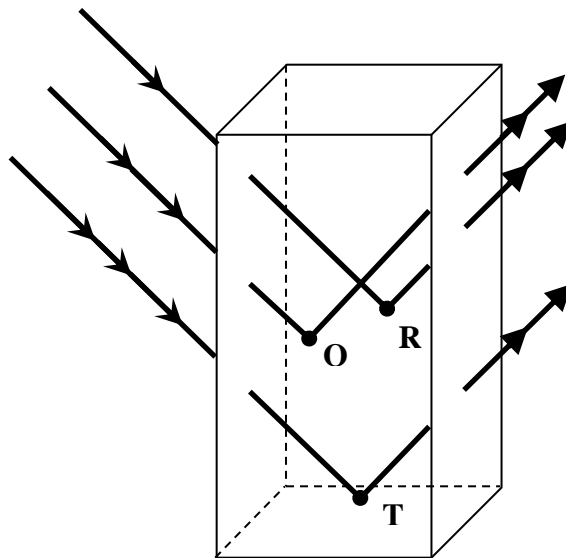


Figure I.11 : Absorption des rayons X par la matière.

Les corrections de Lorentz-polarisation et d'extinction des tâches ont été appliquées à l'ensemble des réflexions.

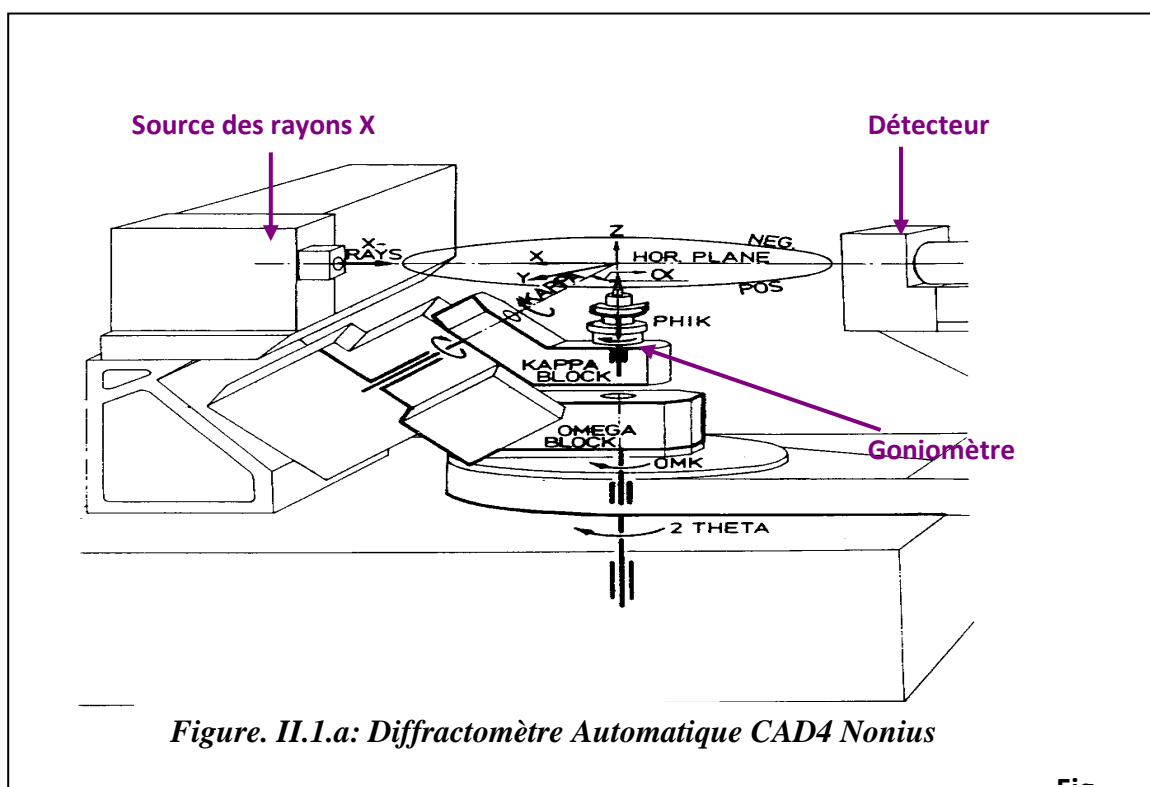
DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNEES

II.1. Introduction :

L'étude de l'évolution de la structure des monocristaux à une température ambiante nécessite un diffractomètre automatique comprenant quatre parties principales :

Un générateur des rayons X ; un dispositif de détection du rayonnement ; un goniomètre à quatre cercles et un ordinateur pour piloter le goniomètre et accumuler les données.

La collecte des données expérimentales a été réalisée sur un diffractomètre automatique « CAD4 Enraf – Nonius » à quatre cercles (ω, χ, φ et 2θ) possédant la géométrie « KAPPA » (figure II.1) [13]. Cette géométrie permet d'effectuer toutes les rotations souhaitées, réduisant ainsi les zones inaccessibles, en outre, elle rend aisée l'utilisation d'appareils comme les chambres à basse température, la cellule à haute pression...etc. Ce système diffractométrique comprend quatre parties principales :



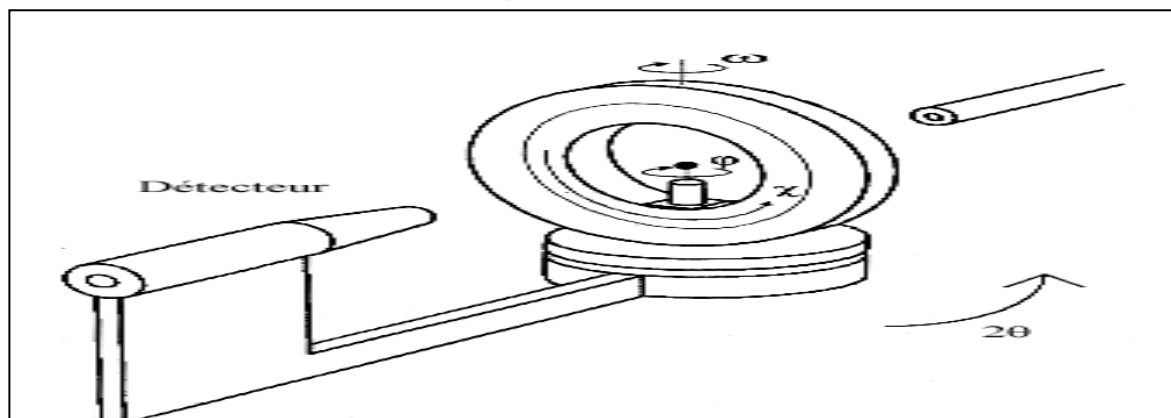


Figure. II.1.b: Les Différentes rotations

II.1.1. Production des rayons X :

Un générateur de haute tension, hautement stabilisé en courant et en tension, alimente un tube à rayon X d'une puissance généralement d'environ 1750W (50 KV, 35 MA). Le faisceau incident est monochromaté par la réflexion (2 0 0) d'une lame de graphite et il est ensuite collimaté. Le diamètre du collimateur est choisi de telle sorte que le cristal soit toujours baigné entièrement dans le faisceau incident.

II.1.2. La détection et le comptage :

Les faisceaux diffractés par le cristal sont détectés par un compteur à scintillation tournant autour d'un axe vertical (l'axe 2θ).

II.1.3. Le goniomètre à quatre cercles :

Le monocristal est placé sur une tête goniométrique, il est ajusté au centre optique de l'appareil grâce à une lunette munie d'un micromètre (une graduation = $35 \mu\text{m}$). Ce dispositif mécanique possède quatre rotations autour de son centre : trois rotations ω, χ, φ concernant le cristal ; et une rotation 2θ relative au détecteur. Ces différentes rotations sont nécessaires pour amener une famille de plans réticulaires d'un cristal d'orientation quelconque en position de réflexion sélective (figure II.2), selon la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad [\text{III-1}]$$

Il est à noter que la précision de la réalisation mécanique de l'appareil est telle que les quatre axes de rotation se croisent dans une sphère de diamètre inférieur à $10 \mu\text{m}$.



Figure II.1.c : Diffractomètre automatique CAD4 Nonius.

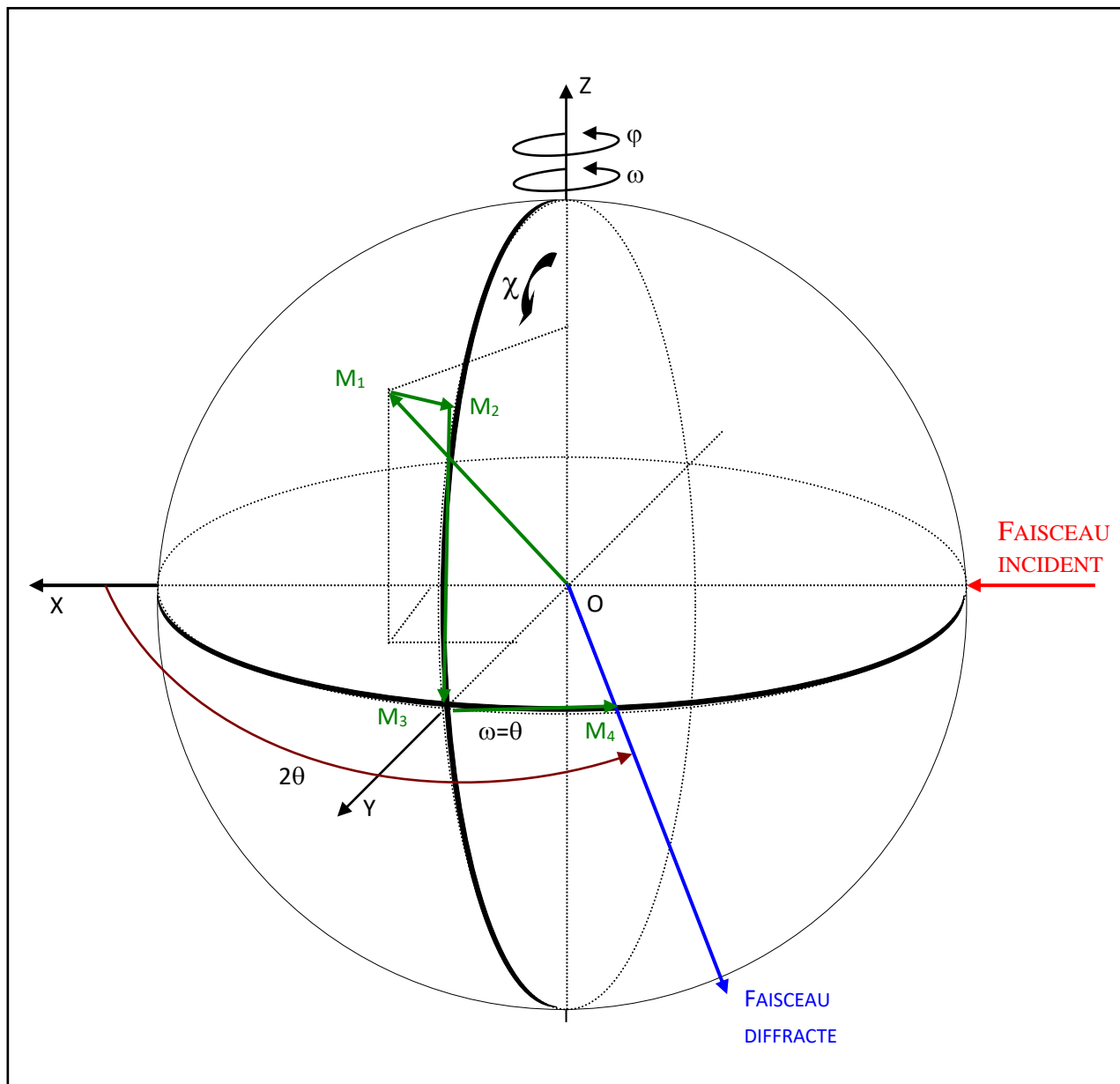


Figure II.2 : Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion de Bragg.

ETUDE EXPERIMENTALE
ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

Pour amener une famille de plans réticulaires en position de réflexion de Bragg il faut effectuer les rotations suivantes :

Considérons un vecteur quelconque $\overrightarrow{OM_1}$ appartenant au réseau réciproque (figure II.2).

- La rotation φ autour de \vec{z} fais passer ce vecteur de \vec{M}_1 à \vec{M}_2 . Celui-ci se trouve alors dans le plans χ perpendiculaire au faisceau incident ;
- La rotation χ amener ce vecteur de \vec{M}_2 en \vec{M}_3 dans le plans d'incidence ;
- Ensuite la rotation ω amène l'extrémité du vecteur \vec{M}_3 sur la sphère d'Ewald, soit \vec{M}_4 la position de réflexion ;
- La rotation du détecteur d'un angle 2θ permet d'enregistrer le faisceau diffracté.

Si on définit un système d'axe XYZ tel que représenté sur la figure II.3

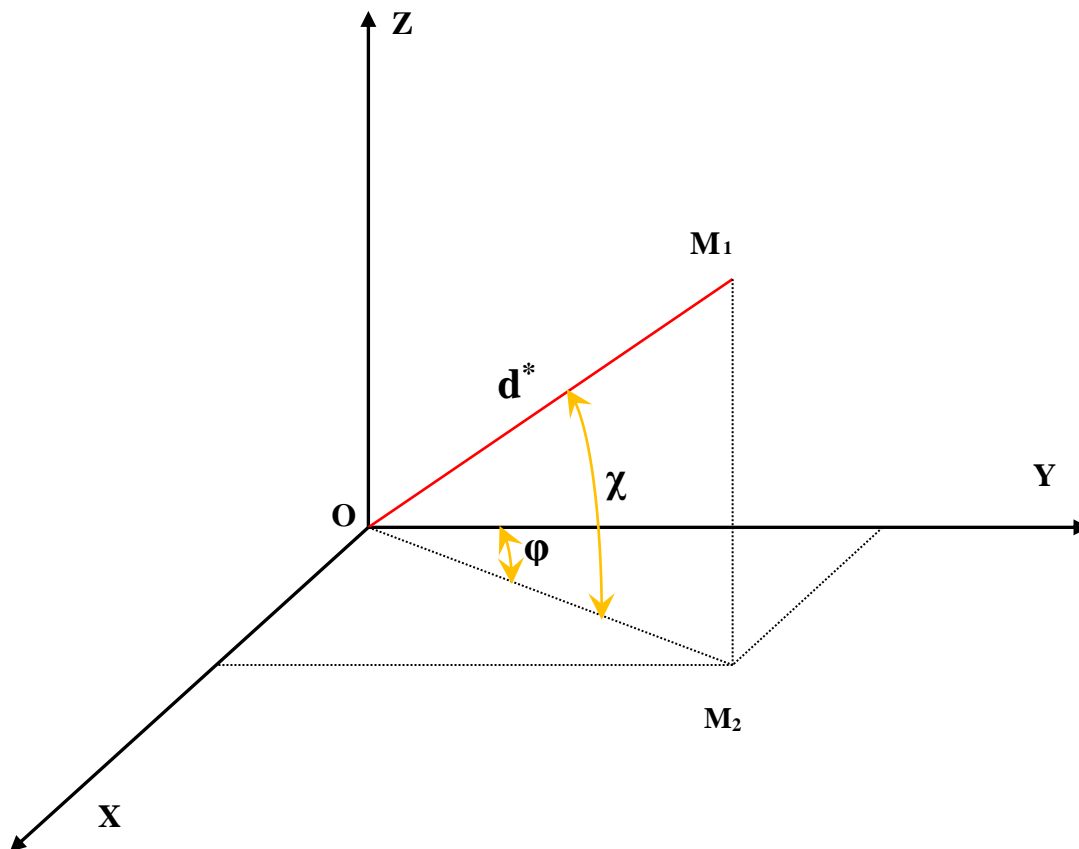


Figure II.3 : Trièdre attaché au cristal.

\vec{X} est parallèle au faisceau incident,

\vec{Z} est vertical au faisceau incident,

\vec{Y} est tel que le trièdre XYZ soit direct.

On déduit les coordonnées de $\overrightarrow{OM}_4 = 2 \sin \theta_{\text{Bragg}}$ [III-2]

$$X = 2 \sin \theta \cos \chi \sin \varphi \quad [\text{III-3}]$$

$$Y = 2 \sin \theta \cos \chi \cos \varphi \quad [\text{III-4}]$$

$$Z = -2 \sin \theta \sin \chi \quad [\text{III-5}]$$

La position de réflexion est représentée par un point dans l'espace réciproque avec les coordonnées (x, y, z).

La procédure pour enregistrer le spectre de diffraction d'un cristal : L'ordinateur est muni d'une procédure permettant au diffractomètre d'effectuer une recherche aléatoire de 25 réflexions. Ces résultats sont analysés pour trouver les trois plus courts vecteurs dans le réseau réciproque non situés dans un même plan.

Soient, \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* les trois vecteurs trouvés.

$$\vec{a}^* \begin{pmatrix} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{pmatrix} \quad \vec{b}^* \begin{pmatrix} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{pmatrix} \quad \vec{c}^* \begin{pmatrix} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{pmatrix}$$

On peut de la sorte former la matrice (UB) dite matrice d'orientation définie par :

$$UB \equiv \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \quad [\text{III-6}]$$

La connaissance des angles ω, χ, φ et de la matrice UB définit alors parfaitement les indices de Miller des différentes réflexions par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = UB \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} \quad [\text{III-7}]$$

II.1.4. L'ordinateur :

C'est un ordinateur pentium 4, de grande capacité, qui met en œuvre un certain nombre de logiciels pour piloter les différents rotations du goniomètre et à accumuler puis traiter les données sur un disque grâce à une bibliothèque de logiciels. Les programmes essentiellement utilisés sont [14] :

II.1.4. 1. Peak Hunting :

C'est un programme extrêmement performant tant en rapidité d'exécution qu'en précision des résultats.

Au cours d'une exploitation systématique d'une portion de l'espace, définie par l'opérateur par les limites angulaires ω, χ, φ , le calculateur trouve vingt cinq réflexions sélectives. A partir de ces réflexions, il détermine comme vu précédemment la matrice UB d'orientation du cristal qui permet le calcul des paramètres de la maille primitive.

Dés lors, il est possible de pratiquer les différents tests de qualité du cristal étudié : profil et largeur de raies, affinement de la maille, comparaison de l'intensité intégrée des réflexions équivalentes.

Lorsque le cristal répond à différents critères de qualité, on peut procéder à l'enregistrement d'une collection des données.

II.1.4. 2. Step Scan Data Collection :

Ce programme permet d'enregistrer point par point le profil de chaque réflexion. Pour une réflexion mesurée, ayant un angle de Bragg θ , on fait tourner le cristal à une vitesse angulaire donnée, d'un angle 2ε fixé et qui dépend du type de cristal étudié (mosaïcité). Le profil de la réflexion est enregistré entre $\theta_0 - \varepsilon$ et $\theta_0 + \varepsilon$ avec un pas déterminé.

On obtient une meilleure précision sur l'intensité et ceci présente un grand intérêt dans le cas de raies de faible intensité. De plus le profil de chaque raie peut être examiné à tout moment au cours de l'exploitation des données.

II.2. Choix du monocristal :

Le développement des matériaux nouveaux nécessite généralement une étude physique de l'état solide, celle-ci ne peut être conduite de façon détaillée que grâce à l'emploi d'échantillons monocristallins.

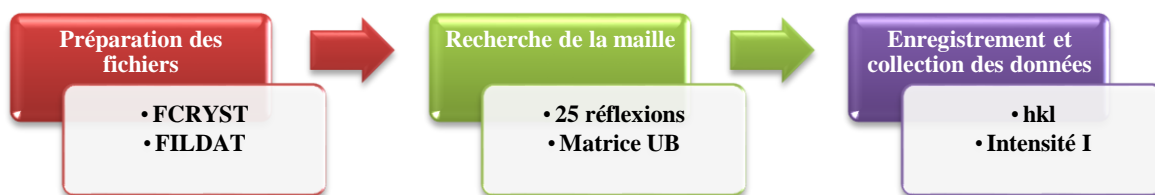
Le monocristal désiré doit satisfaire aux critères suivants :

- ✓ Un volume diffractant satisfaisant ;
- ✓ Un volume assez réduit pour minimiser les effets d'absorption ;
- ✓ Peut être le monocristal plongé dans la partie homogène du faisceau ;
- ✓ Doit être le plus homogène possible et de forme la plus isotrope ;

A fin satisfaire à toutes ces conditions, le cristal doit avoir des dimensions moyennes inférieurs à 0.5 mm.

II.3. Recherche de la maille :

La session de travail sur un diffractomètre automatique du type CAD4 Enraf-Nonius est résumée sur l'organigramme II.1. Dans la première étape, on procède à l'assignement d'un fichier de données pour le contrôle de la manipulation et d'un fichier résultats pour l'enregistrement du spectre. On passe en suit à la détermination préliminaire de la maille cristalline.



Organigramme II.1 : Les trois étapes principales de l'enregistrement des données.

ETUDE EXPERIMENTALE
ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

Pour assigner les deux fichiers FCRYST et FILDAT, il suffit de taper l'instruction « Goncon ».

COD>GONCON

CASPAR, FIL HKL ? FCRIS

DO YOU WANT TO ASSIGN ANOTHER FILE ? Y

SPECIFY FILE 1: BISMUTH

UNIT 1: DUAO: [CAD4,][DATA0] BISMUTH.CRYST

GASPAR, FIL HKL ? FILDAT

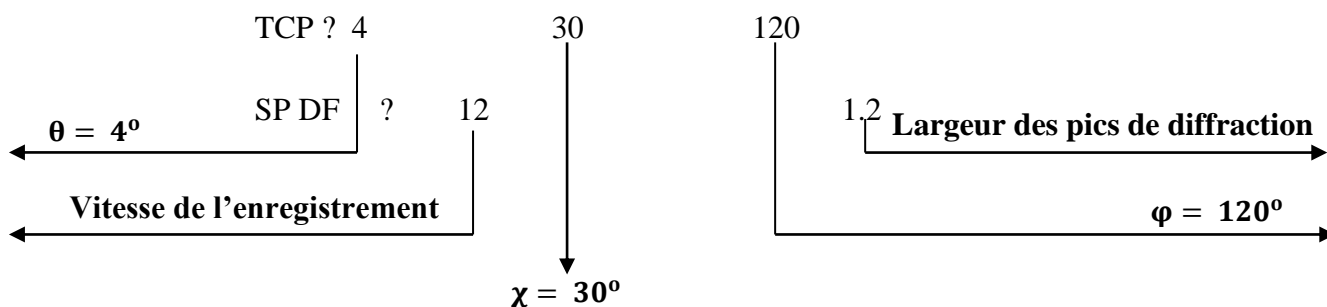
SPECIFY FILE 2: BISMUTH

UNIT 2: DUAO: [CAD4,][DATA0] BISMUTH.DAT

GASPAR, GCONST, FCRYST, FILDAT, FILHKL? QUIT

CDO > LK
FROM TO : 1 25 } On écrase les 25 réflexions trouvées

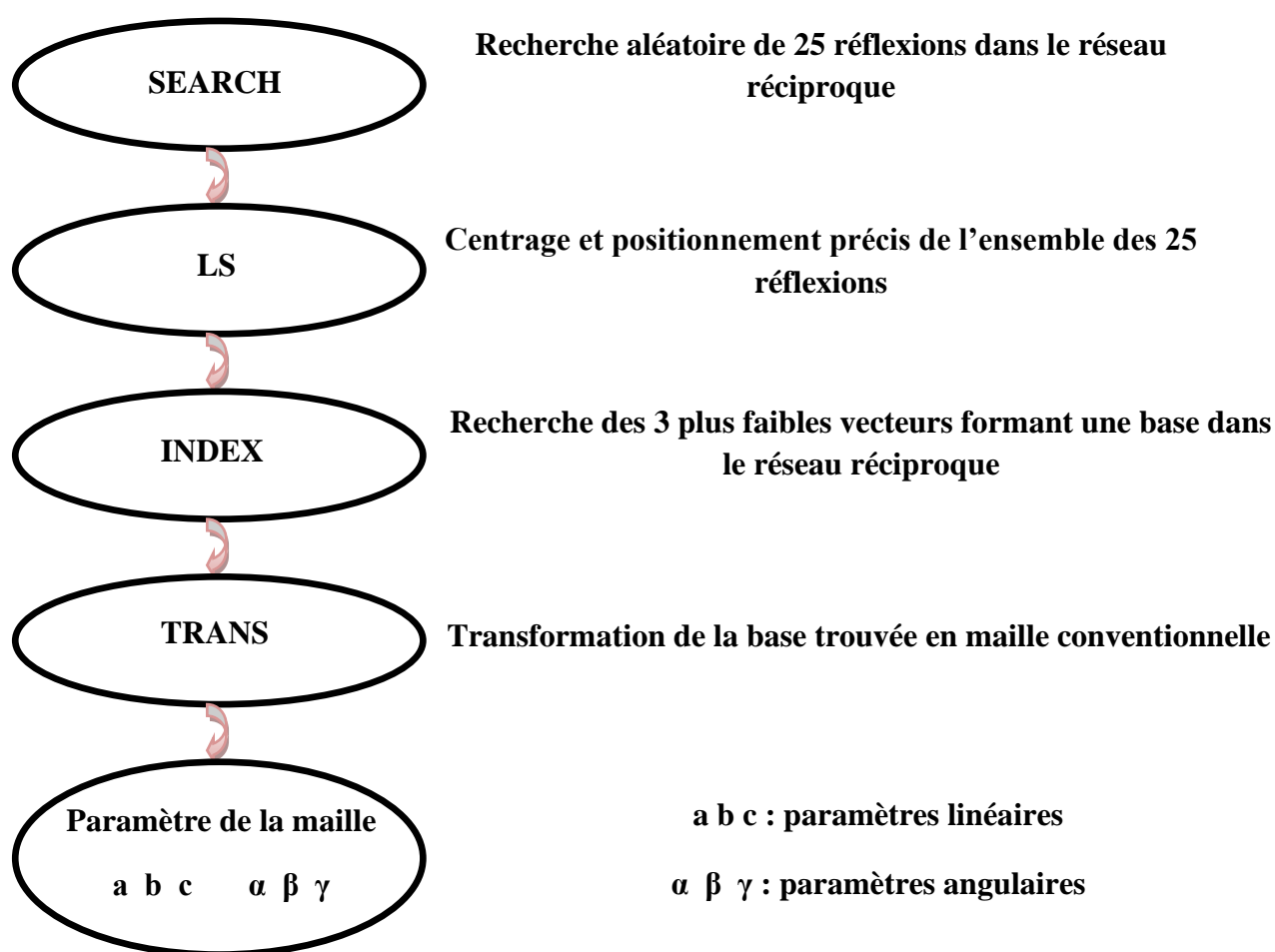
CDO > SEARCH



L'obtention pratique de la maille s'effectue en prenant trois vecteurs. Ces trois vecteurs forment une base à partir d'un ensemble de 25 réflexions récoltées de façon aléatoire dans l'espace réciproque.

En général, la recherche de 25 réflexions se fait en deux heures (le domaine de balayage correspond à $\theta > 4, 0 \leq \varphi \leq 120, 0 \leq \chi \leq 30$). Si cette récolte correspond à un bon enregistrement, on a alors sans aucune difficulté la maille primitive. Le traitement de 25 réflexions s'effectue selon l'organigramme II.2.

Tout d'abord grâce au programme « SEARCH » on ramène les plans réticulaires en position de diffraction de Bragg. Par la suite, le programme « LS » permet, par un jeu adéquat des fenêtres du détecteur, de mieux centrer les réflexions trouvées. Parmi les 25 réflexions ainsi déterminées, on cherche les trois vecteurs les plus courts permettant d'engendrer tout le réseau réciproque à l'aide de programme « INDEX ». Ces trois vecteurs constituent la maille primitive du réseau recherché.



Organigramme II.2 : Recherche et affinement de la maille.

La maille ainsi trouvée est Triclinique avec les paramètres (avec leurs erreurs associées):

$$a = 11.2937 \text{ \AA} (0.0003) ; b = 14.6516 \text{ \AA} (0.0003) ; c = 17.8253 \text{ \AA} (0.0004)$$

$$\alpha = 78.2958^\circ (0.0007); \quad \beta = 76.232^\circ (0.006); \quad \gamma = 85.351^\circ (0.006)$$

Connaissant la maille, on remonte facilement à la matrice d'orientation UB décrite précédemment. A ce niveau, on amènera plan par plan l'ensemble des réflexions en position de diffraction de Bragg.

Nous enregistrons ainsi, le spectre qui consiste en un fichier contenant les indices de Miller des plans réticulaires et l'intensité diffractée ainsi que l'erreur commise sur cette dernière.

II.4. Enregistrement et collecte des données :

II.4.1. Traitement du spectre brut :

L'étude de la densité électronique à partir des données expérimentales de diffraction des rayons X exige en premier lieu un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction du matériau étudié, suivi par un traitement très minutieux approprié de ces intensités

Les intensités diffractées vont devant être réduites en tenant compte des différentes erreurs qui ont pu affecter les mesures. Finalement les facteurs de structure donnés seront utilisés dans l'affinement de la structure.

Le paragraphe suivant est relatif au traitement des données brutes de l'enregistrement où nous décrirons le formalisme utilisé par **R.H Blessing**. On abordera successivement:

- La localisation des limites du pic de diffraction des rayons X et l'évaluation de l'intensité nette intégrée.

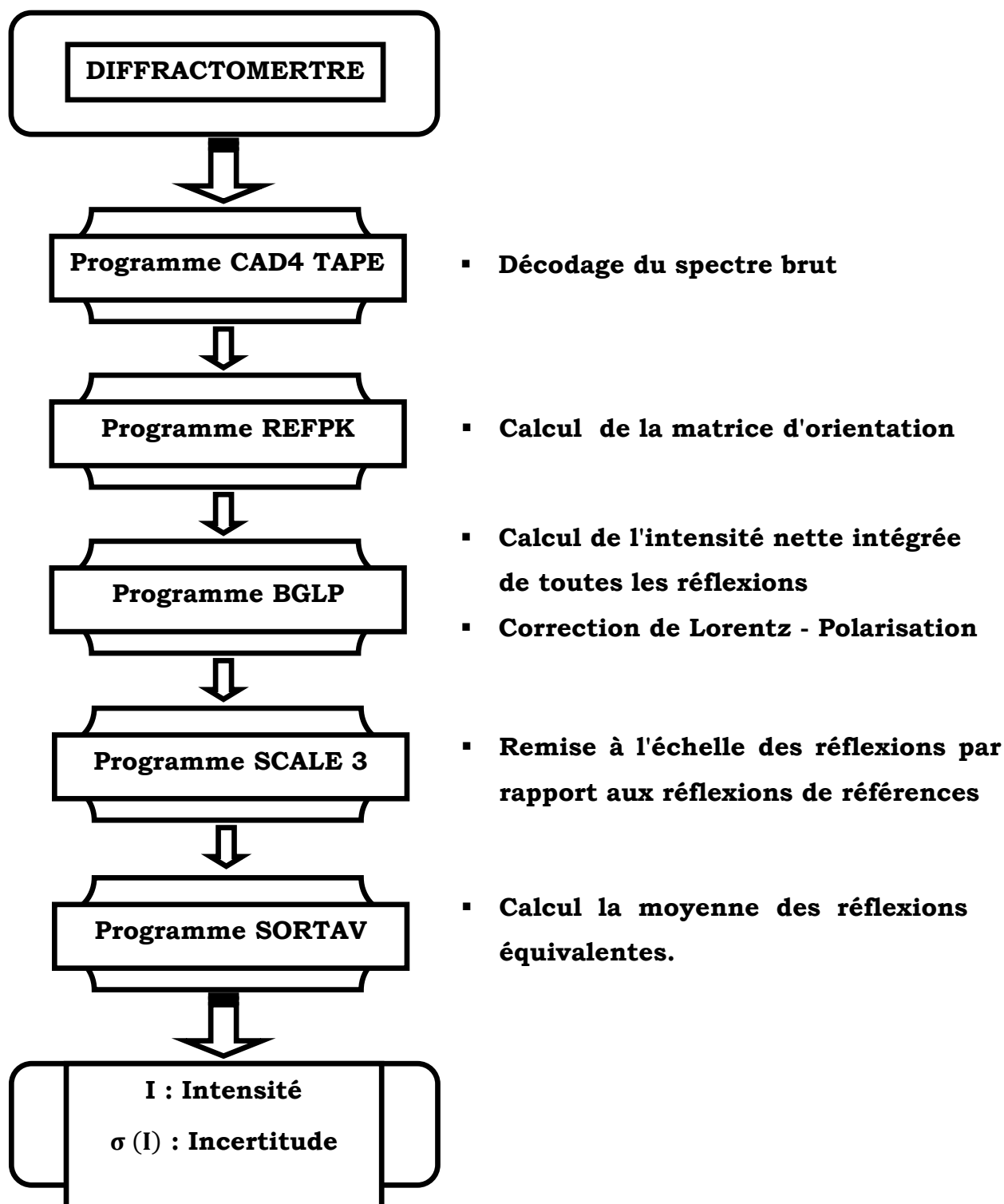
ETUDE EXPERIMENTALE
ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

- L'évaluation du facteur d'échelle de décroissance du faisceau incident et la moyenne des réflexions équivalentes.
- L'estimation des erreurs expérimentales et leurs propagations.

Le formalisme de R.H Blessing est donné dans l'Organigramme II.3 et une description succincte des algorithmes de Blessing est donnée en les Annexes. Le tableau ci-dessous est un extrait du fichier « hkl » résultant du traitement des données.

Tableau II.1 : Extrait du fichier de données « BISMUTH.hkl »

h	k	l	I_{hkl}	σ(I)
2	0	0	03.00	0.21
3	0	0	02.19	0.38
4	0	0	10.58	0.15
4	1	0	1.22	0.92
5	1	0	1.22	1.09



Organigramme II.3 : Formalisme de Blessing.

II.4.2. Analyse du profil :

L'analyse du profil des pics de diffraction des rayons X est basée sur les principes développés dans les premiers travaux d'**Alexander [15]** et de **Ledell [16]**. Ceci concerne le produit de convolution des fonctions de distribution spectrale et instrumentale avec les fonctions de distribution de taille et de mosaïcité du cristal. La figure II.4 illustre un type de profil et introduit certaines notations. Soient W_1 et W_2 les demi- largeurs de base des pics avant θ (α_1) et après θ (α_2), elles peuvent s'exprimer comme étant la somme de deux composantes:

$$W_i = (Z^t Q Z)^{\frac{1}{2}} + T_i \tan \theta \quad \text{Avec } i = 1,2 \text{ pour un profil Lorentzien.}$$

$$W_i = [Z^t Q Z + (T_i \tan \theta)^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Avec } i = 1,2 \text{ pour un profil Gaussien.}$$

Z^p est un vecteur unitaire perpendiculaire au plan de diffraction défini par :

$$Z^p = \frac{s_0^p \wedge s^p}{|s_0^p \wedge s^p|} \quad \text{[III-8]}$$

Où s_0^p et s^p sont les vecteurs unitaires portés par les ondes incidentes et diffractées respectivement.

Q est un tenseur du second ordre qui est relatif à l'anisotropie de taille et à la mosaïcité du cristal.

T_i est un scalaire proportionnel à la largeur des spectres caractéristiques $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Il sera calculé à partir de la formule suivante:

$$T_i = \left(\frac{180}{\pi}\right) \cdot \frac{c}{2} \cdot \frac{\Delta\lambda}{2\lambda(\alpha)} \quad \text{[III-9]}$$

$$c = \begin{cases} 5 & \text{pour un profil Lorentzien} \\ 2.168 & \text{pour un profil Gaussien} \end{cases}$$

On note que les deux demi largeurs de base sont traitées séparément de façon générale. Car d'une part, elles ne sont pas symétriques et d'autre part, les raies spectrales $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ ne possèdent pas la même largeur.

II.4.3 Limites du pic, soustraction du bruit de fond et intégration du pic :

L'évaluation de l'intensité intégrée s'effectue en deux étapes en utilisant la méthode de balayage pas à pas (step scan data collection). Ce programme permet d'enregistrer point par point le profil de chaque réflexion. Pour chaque réflexion mesurée ayant un angle de Bragg θ_0 , on fait tourner le cristal à une vitesse angulaire choisie d'un angle 2ε fixé. Le profil de réflexion est alors enregistré entre $\theta_0 - \varepsilon$ et $\theta_0 + \varepsilon$.

La première étape consiste à la détermination des limites et des largeurs des réflexions possédant un bon rapport signal/bruit. Ces données sont alors utilisées comme observations pour déterminer, par la méthode des moindres carrés, les positions ainsi que les largeurs de toutes les réflexions y compris celles possédant un faible rapport signal / bruit.

Dans la seconde étape, le fond continu, à l'extérieur des limites déterminées lors de la première étape, est estimé par l'ajustement d'une simple ligne droite de régression. Par contre à l'intérieur de ces limites, la partie du pic au dessus du fond continu est intégrée par la méthode des trapèzes. (Figure II.5).

1.

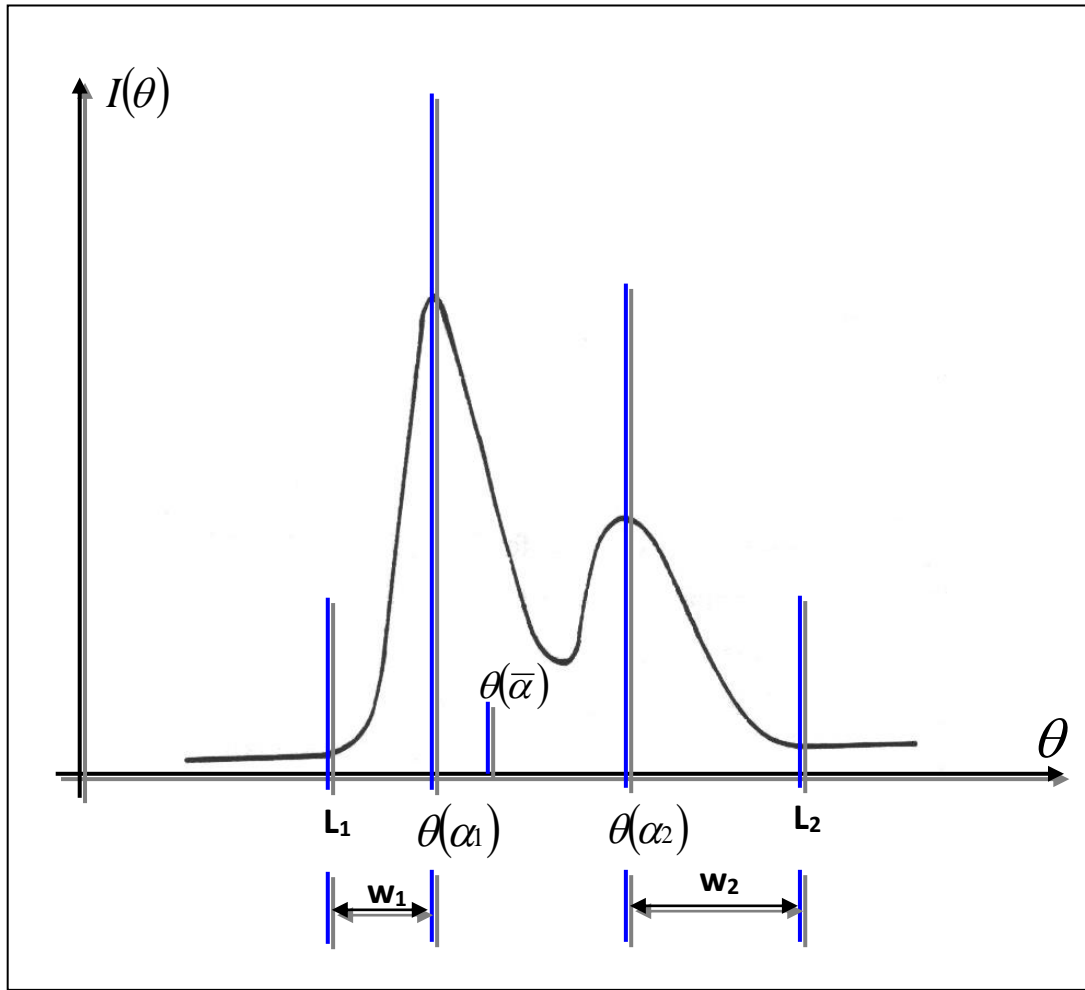
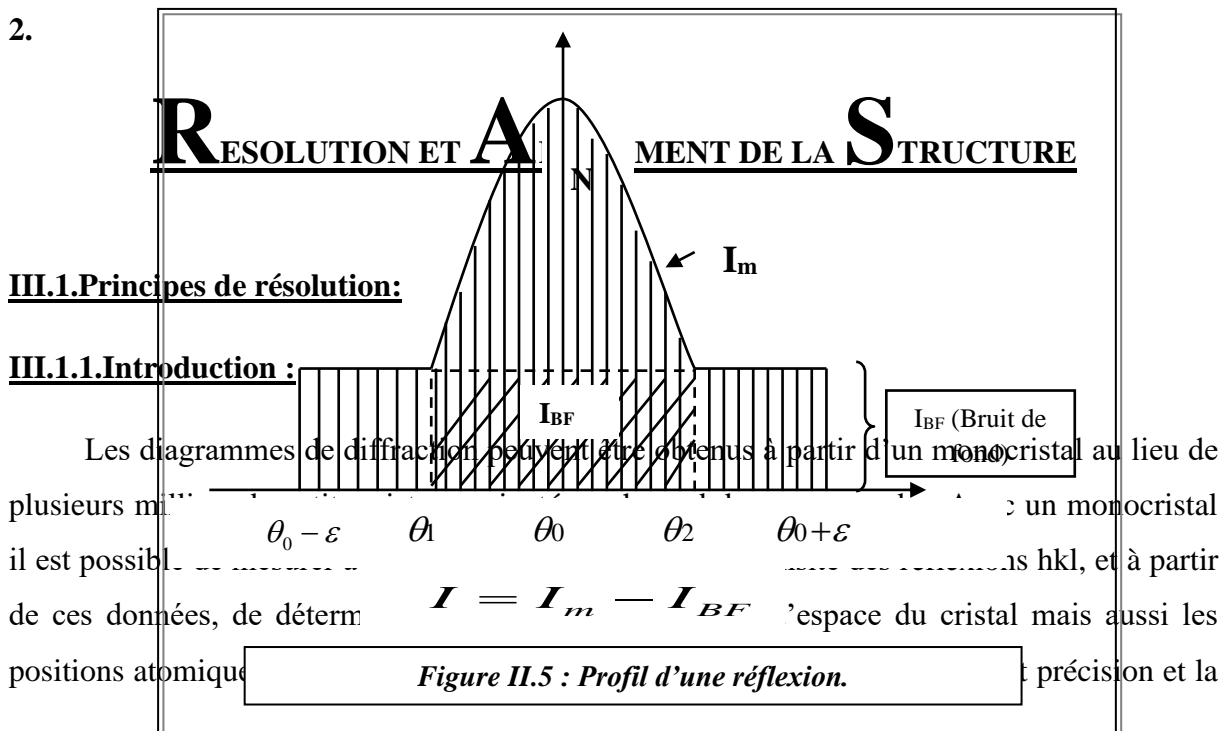


Figure II.4 : Type de profil d'une réflexion.

2.



diffraction des rayons X s'avère la technique de la détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste.

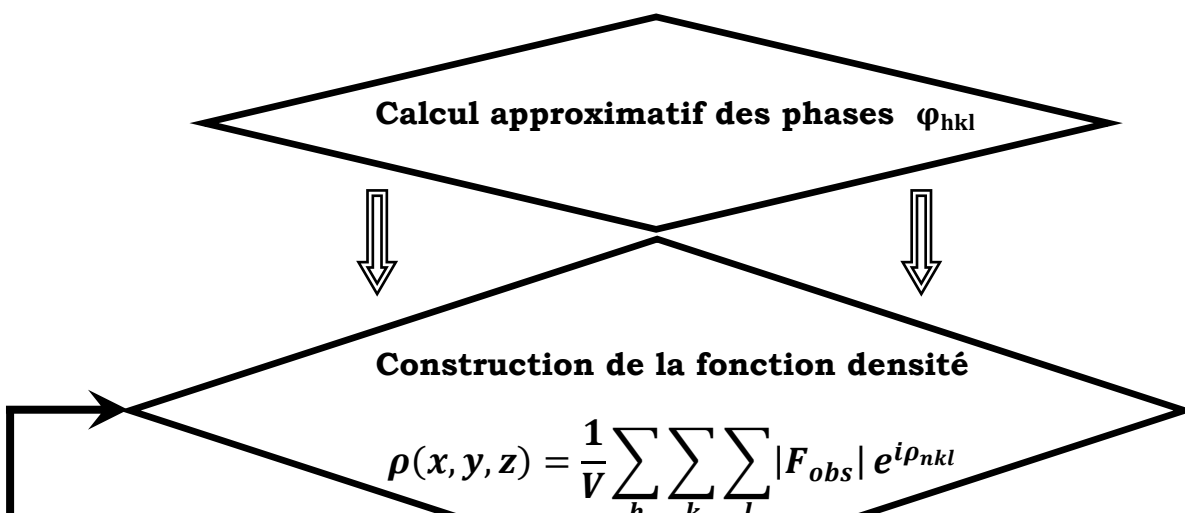
Le facteur de structure est tout simplement la transformation de Fourier de la densité électronique $\rho(x, y, z)$ de la maille. On a:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot \exp[-i2\pi(h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z)] \quad [\text{III} - 1]$$

En diffraction des rayons X, l'observation de l'intensité (I) et non le facteur de structure (F). Or l'intensité (I) est proportionnelle au carré de F ($I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$), quantité complexe, donc l'information sur la phase *est perdue*. Si on désigne par φ_{hkl} la phase du facteur de structure, la densité électronique $\rho(x, y, z)$ de la maille est donnée par la formule suivante :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cdot \exp[\varphi_{hkl} - i2\pi(h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z)] \quad [\text{III} - 2]$$

Donc la connaissance du facteur de structure F en module et en phase est une condition indispensable à la connaissance de $\rho(x, y, z)$ pour tout (x, y, z) de la maille. Les méthodes de résolution de la structure ont pour but la détermination des phases puis la construction de la distribution électronique $\rho(x, y, z)$. Les maxima de cette distribution correspondent bien évidemment aux positions des différents atomes dans la maille. Les méthodes de résolution reposent sur une propriété remarquable de la série de Fourier : sa convergence. Elles consistent à établir un modèle approximatif de la structure par repérage des atomes lourds. A partir de cette hypothèse avec les données éventuellement disponibles : symétrie du groupe spatial, propriétés physico-chimiques des atomes et molécules de cristal ; on calcule les facteurs de structure et on déduit leurs phases. On attribue ces phases aux facteurs de structure observés et on effectue les synthèses de Fourier successives. Si le modèle de départ est correct, il y a convergence et les coordonnées des atomes repérées sont affinées. Le mécanisme de la résolution d'une structure est schématisé par l'organigramme suivant :



Pour tester la possibilité de l'hypothèse de départ, vérifier s'il y a convergence et déterminer la limite de celle-ci, on utilise un coefficient qui mesure l'erreur relative moyenne sur l'ensemble des facteurs de structure défini comme étant le facteur de réliabilité formulé par l'expression :

$$R = \left(\sum_{i=1}^N \omega_i [|F_o|_i - k|F_c|_i] \right) / \left(\sum_{i=1}^N \omega_i |F_o|_i \right) \quad [\text{III} - 3]$$

Où ω_i est la pondération affectée à la réflexion i . en général cette pondération est inversement proportionnelle à l'erreur commise sur l'estimation de l'intensité de la réflexion i [16].

Ce facteur exprime l'écart entre les facteurs de structure observés et ceux calculés à partir des paramètres affinés.

III.1.2. Calcul des phases des facteurs de structure [17]:

Ces méthodes de calcul tentent d'apporter une valeur grossière de la phase pour chaque facteur de structure.

Le modèle approximatif ainsi obtenu sera ensuite affiné par la méthode des moindres carrés. On suppose que la formule chimique est connue, et que la maille élémentaire ainsi que le groupe ont été déterminés.

Chaque fois que l'on affecte des phases à des facteurs de structure on construit une distribution électronique, qui peut être complètement erronée. Deux critères généraux permettent d'affirmer si cette distribution est raisonnable ou non :

1. La densité électronique est partout négative.
2. La densité électronique consiste à des pics discrets approximativement sphériques.

Si les amplitudes des facteurs de structure sont connues, ces critères sont suffisants pour déterminer les phases des facteurs de structure les plus importants.

On montre que la connaissance d'un ensemble de phases initiales pour un petit nombre de réflexion et par des équations itératives adéquates, on arrive d'une part, à améliorer ces phases initiales et d'autre part à déterminer des nouvelles phases.

Quand un nombre important de phase à été déterminé, on calcul la densité électronique dans laquelle on tente de déceler un arrangement qui représente soit la molécule, soit un fragment de la molécule.

III.2. Affinement de la structure [18]:

L’affinement a pour but de trouver les meilleures positions des atomes de molécule. Il permet aussi de repérer les atomes hydrogène, ces derniers trop légers n’apparaissent qu’après affinement.

L’affinement de la structure de la structure se fait par la méthode des moindres carrés qui est utilisée pour ajuster un modèle sur un ensemble d’observation. Dans notre cas, nous faisons face à un système à P inconnues et n équations avec n supérieur à P, selon le principe de Legendre ; la solution la plus adéquate est celle qui minimise la somme des carrés des erreurs à savoir :

$$S = \sum_i \omega_i [|F_o|_i - k|F_c|_i]^2 \quad [III - 4]$$

Où ω_i est le poids affecté à la réflexion i, (pondération de la réflexion i), F_{o_i} et F_{c_i} sont les facteur de structure observé et calculé respectivement ; k étant un facteur permettant la mise des F_o et F_c à la même échelle ; il est appelé facteur d’échelle.

Il est possible, pour donner la précision à l’affinement structural de prendre comme pondération le rapport $1/\sigma^2(F)$ où $\sigma(F)$ est l’erreur commise sur la valeur $|F|$. On noe alors que plus $\sigma(F)$ sera petite et plus le rapport $1/\sigma^2(F)$ sera grand, donc plus on donne de l’importance dans l’affinement à la réflexion considérée.

En pratique, lorsqu’on mesure n facteurs de structure F_i qui dépendent des p paramètres (x_j, y_j, z_j, \dots), le facteur de structure s’écrit alors comme une combinaison linéaire des p paramètres sans omettre que chaque mesure I est entachée d’une erreur e_i .

$$\begin{aligned} F_1 + e_1 &= a_1.x + b_1.y + c_1.z + \dots \\ \vdots & \\ F_i + e_i &= a_i.x + b_i.y + c_i.z + \dots \quad [III - 5] \\ \vdots & \\ F_n + e_n &= a_n.x + b_n.y + c_n.z + \dots \end{aligned}$$

D'après le principe des moindres carrés, les meilleures valeurs de x, y, z, \dots sont celles qui minimisent la somme des erreurs :

$$\sum_1^N e_i^2 = \sum_1^N (a_i \cdot x + b_i \cdot y + c_i \cdot z + \dots - F_i)^2 \quad [\text{III} - 6]$$

Cette dernière somme doit avoir une valeur minimum ; ce qui revient à annuler la dérivée de cette expression, soit :

$$\partial \sum_1^N e_i^2 / \partial x = \partial \sum_1^N e_i^2 / \partial y = \partial \sum_1^N e_i^2 / \partial z = \dots = 0 \quad [\text{III} - 7]$$

Développement $\sum_1^N e_i^2$

$$\sum_1^N e_i^2 = \sum_1^N (a_i^2 \cdot x^2 + 2 \cdot a_i \cdot b_i \cdot x \cdot y + 2 \cdot a_i \cdot c_i \cdot x \cdot z + \dots - 2 \cdot a_i \cdot F_i \cdot x + \dots) \quad [\text{III} - 8]$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} \partial \sum_1^N e_i^2 / \partial x &= \sum_1^N (2 \cdot a_i \cdot x + 2 \cdot a_i \cdot b_i \cdot y + 2 \cdot a_i \cdot c_i \cdot z + \dots - 2 \cdot a_i \cdot F_i) = 0 \\ &= \left(\sum_1^N a_i^2 \right) \cdot x + \left(\sum_1^N a_i \cdot b_i \right) \cdot y + \left(\sum_1^N a_i \cdot c_i \right) \cdot z = \sum_1^N a_i \cdot F_i \quad [\text{III} - 9] \end{aligned}$$

De la même façon pour y, z, \dots

On obtient p équations linéaire à p inconnu dont la résolution conduit aux paramètres recherchés.

Cette méthode ne peut pas être appliquée directement au facteur de structure puisque F_{hkl} n'est pas une fonction linéaire des coordonnées x_j, y_j, z_j des atomes. Par contre F_{hkl} peut être développé en série de Taylor. Pour chacune des variables, on obtient une relation linéaire d'une part entre F_{hkl} et les écarts $\Delta x, \Delta y, \Delta z$, et d'autre part entre les positions calculées et les positions réelles.

III.2.1. Paramètres de déplacement [19]:

Quand on a étudié le pouvoir diffusant d'un atome, on a vu que le facteur de diffusion f_0 chute avec $\sin\theta / \lambda$ à cause de la taille finie de l'atome. En pratique les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre ; c'est ce que l'on appelle le mouvement thermique, bien qu'il dépende non seulement de la température mais aussi de la masse de l'atome et de la force des liaisons. Plus la température est élevée, plus l'amplitude de vibration est grande et plus la densité électronique s'étale dans un plus grand volume, ce qui provoque l'affaiblissement plus rapide du pouvoir diffusant de l'atome. Le facteur de diffusion peut être corrigé de cet effet :

$$f = f_0 \exp\left(-B(\sin 2\theta) / \lambda^2\right) \quad [III - 10]$$

Le terme $e^{-B(\sin 2\theta) / \lambda^2}$ étant le facteur de correction. B est un paramètre ajustable, le paramètre de déplacement isotrope (aussi nommé facteur de température isotrope). Cette correction permet d'affiner la densité électronique de chaque atome dans une sphère autour du noyau.

L'affinement ultime du mouvement thermique consiste à permettre à la densité électronique de chaque atome d'occuper un ellipsoïde autour du noyau ; cette correction fait intervenir le paramètre de déplacement anisotrope, avec six paramètres ajustables.

III.2.2. Le Facteur R :

L'indice résiduel R donne une mesure de la différence entre facteur de structure observés et calculés. Il indique par conséquent la qualité de l'affinement de la structure. Il est défini par :

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \quad [III - 11]$$

Une bonne détermination de structure avec une faible valeur de R doit aussi présenter de faibles écarts types sur les positions atomiques et les longueurs de liaisons calculées à partir de ces positions. Cela est probablement le test le plus sûr de la qualité de l'affinement.

III.2.3. Stratégie de l'affinement :

III.2.3.1. Introduction :

Nous récapitulons le protocole d'acquisition des données avant la résolution structurale :

- La taille et la forme de la maille sont déterminées au moyen d'un diffractomètre CAD4.
- Les réflexions sont indexées et, à partir des extinctions systématiques, le réseau de Bravais ainsi que les éléments de symétrie de translation de la structure sont déterminés. Cette information permet de trouver le groupe d'espace ou d'avoir le choix entre deux ou trois possibilités.
- Les intensités des réflexions indexées sont mesurées et stockées dans un fichier de données.
- Les données sont corrigées des effets géométriques et de polarisation.
- Finalement, les racines carrées des données corrigées sont extraites. Elles forment un ensemble de modules de facteur de structure observés.

III.2.3.2. Logiciel WINGX :

La détermination structurale sera faite à l'aide du programme WINGX version 1.64.05, en fait, WINGX est une interface Windows qui regroupe des logiciels nécessaires aux traitements de la plus part des problèmes cristallographiques. La fenêtre de WINGX avec les différents menus, icônes possibles :



File : éditeur de texte et de fichier

Model : analyse de la qualité des données

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

Absorb : correction d'absorption

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

Refine : affinement de la structure (SHELXL-97)

Maps : calcul de synthèse de Fourier et tracer les cartes sur la densité électronique

Graphics : représentation graphique de la structure

Analyse : calcul les grandeurs géométriques (les distances ; angles ; polyèdres,)

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

Help : aide des logiciels

III.3. Résolution structurale de la molécule C₃₂ H₂₅ Bi O₆ :

III.3.1. Les organobismuths (V) [20] :

La chimie des organobismuths devient de plus en plus importante puisque le Bi est relativement moins toxique et moins radioactive, et beaucoup de composés organobismuths trouvent leurs applications dans la médecine, la catalyse, cosmétique, la technologie électronique, etc.

L'utilisation du bismuth et ses dérivés en synthèse organique a attiré beaucoup d'intérêt au cours de ces dernières années. En effet, ces composés sont utilisés surtout comme réactifs pour l'oxydation, l'arylation, catalyseurs pour la synthèse organique et d'autres réactions. En médecine, les organobismuths sont utilisés pour le traitement des ulcères et la radiothérapie.

Il est important de connaître la structure moléculaire afin de mettre en évidence le rapport entre la structure et l'activité chimique de ce type de composés.

Les composés de bismuth (V) de formule générale BiR₃ (O₂CR')₂, avec R est un substituant contenant un groupement hydroxyle OH, ont été choisi pour notre étude pour les considérations suivantes :

- a) Le groupement hydroxyle (OH) peut être un substituant donneur ou accepteur pour faciliter la formation des liaisons hydrogène intermoléculaires,

- b) Un des atomes oxygène du ligand acétate est très proche à l'atome de bismuth (V), donc il peut jouer le rôle d'un substituant accepteur et participe à la formation des liaisons hydrogènes.
- c) Le bismuth (V) a une géométrie trigonale – bipyramidale avec les ligands acétate occupant les positions axiales, ce qui donne la possibilité d'étendre la structure le long de la direction axiale (direction des ligands).

Le schéma 1 donne la représentation générale des composés organobismuth.

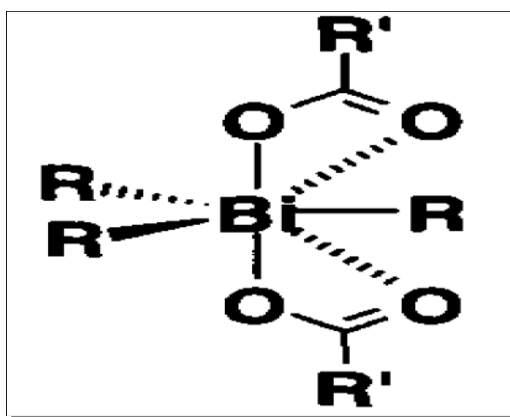


Schéma III-1 : Structure représentative des dérivés organobismuthiques de type $R_3Bi(OCOR')$.

Des études par diffraction des rayons X des organobismuths ont montré que l'atome de bismuth possède une structure trigonale – bipyramidale irrégulier, lié aux atomes oxygènes du carbonyle voisin [21 – 22]. Dans ce type de géométrie, les liaisons axiales Bi – O sont de l'ordre de 2,22 et 2,25 Å [23].

Notre structure est synthétisée au « **Laboratoire de Réactivité et Chimie Fine** – Université d'Oran ; ES-Senia.» par le docteur MILOUDI Abdellah maître de conférences A. En principe, voici un aperçu de la formule générale du produit en question (figure III.1).

Bis (Salicylate) de triphényl bismuth : C₃₂ H₂₅ Bi O₆

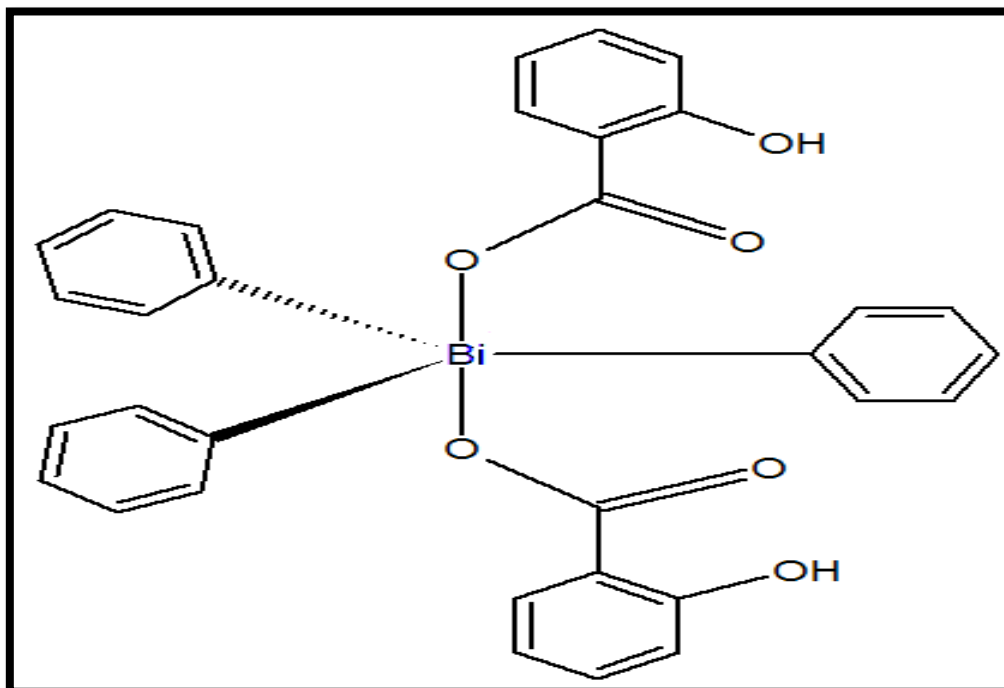


Figure III.1 : La formule développée de la molécule Bis (Salicylate) de triphényl bismuth.

III.3.2. Détermination du nombre de molécules dans la maille (Z) :

De cette formule développée, nous prenons la formule brute (chimique) du composé: **C₃₂ H₂₅ Bi O₆**, et comme masse volumique du composé (densité) une valeur égale à **0.42 g/cm³**.

Le nombre de molécules par maille (Z), est calculé par l'expression suivante:

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}}$$

$$Z = \frac{\rho V}{M/N} \quad [\text{III} - 11]$$

M: Masse moléculaire;

V: Volume de la maille;

N: Nombre d'Avogadro;

ρ : Masse volumique

ETUDE EXPERIMENTALE

ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

Le volume de la maille est donné par :

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)$$

Les paramètres linéaires a,b,c et angulaire α , β et γ sont données dans la section 3 du chapitre II.

$$\text{Soit } V = 2803.59 \text{ \AA}^3$$

La masse moléculaire du composé étant $M = 714 \text{ g / mole}$.

$$\text{On trouve: } Z \equiv 2$$

III.3.3. Détermination du groupe d'espace :

Le groupe d'espace peut être déterminé soit par l'examen manuellement du fichier filename.hkl ou direct par le logiciel WINGX :

Par l'examen direct du fichier filename.hkl :

L'examen attentif du fichier filename.hkl permet de :

- Rechercher les extinctions systématiques sur hkl dues au mode de réseau A, B, C, I, F ou R
- Rechercher les extinctions systématiques dues aux plans de glissement et aux axes hélicoïdaux.

Connaissant les règles d'extinctions systématiques, les Tables Internationales de Cristallographie [*International tables, vol A, (1999)*] permettent de proposer un ou plusieurs groupes d'espace. Cet examen a révélé la condition de réflexion suivante :

h k l: Aucune condition

- Le groupe spatial étant alors : **P -1**

Nous avons ainsi, deux positions générales:

1. **x, y, z ;**
2. **-x, -y, -z.**

ETUDE EXPERIMENTALE
ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

L'opération de symétrie donne la représentation suivante :

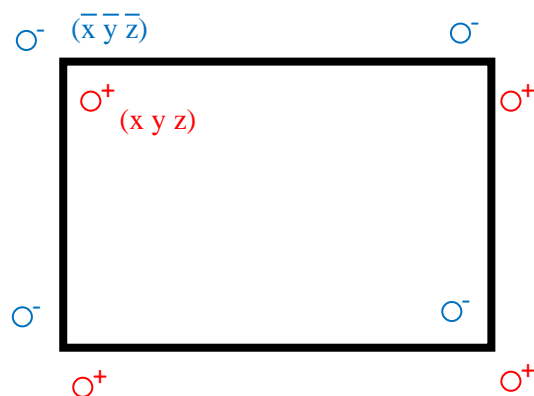
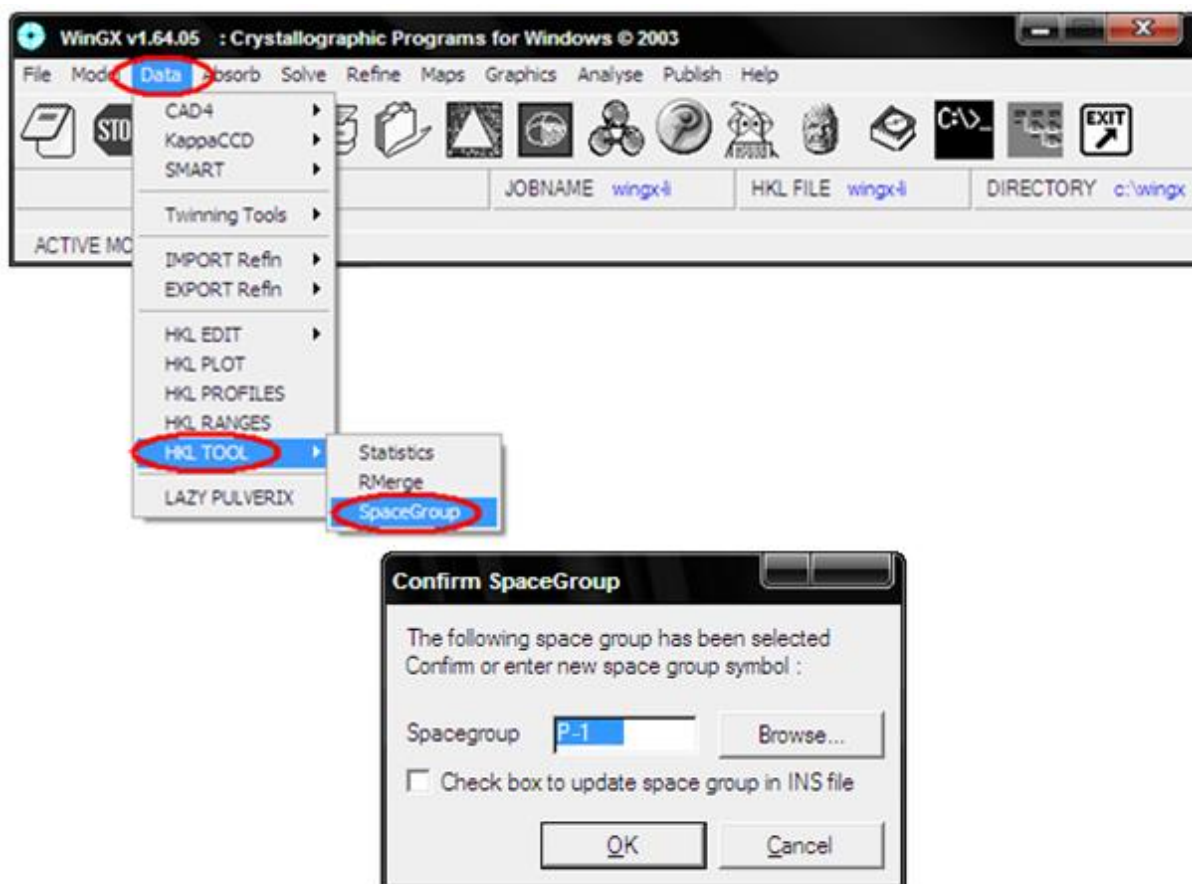


Figure III.2 : Présentation du groupe d'espace P-1 dans un système cristallin Triclinique.

Par le logiciel WINGX :

Dans la fenêtre WINGX cliquer sur le menu **DATA** puis **HKL TOOL** ensuite sur **SpaceGroup** (groupe d'espace)



On voit bien que le groupe d'espace (P-1) est vérifié par le programme.

Les caractéristiques cristallographiques de la molécule Bismuth dans la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont données dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule.

LES PARAMETRES DE LA MOLECULE	
Température (kelvin)	293
Formule chimique	C ₃₂ H ₂₅ Bi O ₆
Masse moléculaire (g/mole)	714
LES PARAMETRES DE LA MAILLE	
a (Å)	11.2937 (0.0003)
b (Å)	14.6516 (0.0003)
c (Å)	17.8253 (0.0004)
α (degré)	78.2958 (0.0007)
β (degré)	76.232 (0.006)
γ (degré)	85.351 (0.006)
Z	2
Groupe d'espace	P -1
Longueur d'onde (Å)	0.7107
Volume (Å ³)	2803.59
Densité (g.cm ³)	0.42
DONNEES D'ENREGISTREMENT	
Nombre de réflexions mesurées	12722
H _{max}	14
K _{max}	19
L _{max}	23
H _{min}	-13
K _{min}	-18
L _{min}	0
2-Théta _{max}	55,78

III.3.4. Stratégie des méthodes directes (Programme SHELXS):

L'exécution du Programme SHELXS [24] pour la résolution de structure nécessite la préparation de deux fichiers .ins et .hkl. Avant d'entamer la résolution structurale, il est nécessaire de créer un fichier d'instruction filename.ins (input file) qui doit contenir, dans cet ordre, les informations suivantes [Voir annexe] :

TITL –CELL –ZERR –LATT –SYMM –SFAC –UNIT –TREF –HKLF –END.

Le fichier d'instruction pour la structure Bismuth est le suivant :

Fichier Bismuth.ins

```
TITL Bismuth
CELL 0.71073 11.2937 14.6516 17.8253 78.2958 76.232 85.351
ZERR 2 0.0003 0.0003 0.0004 0.0007 0.006 0.006
LATT 1
SFAC C H O Bi
UNIT 32 25 6 1
TREF
HKLF 4
END
```

La procédure pour lancer le programme de la résolution structurale est la suivante :

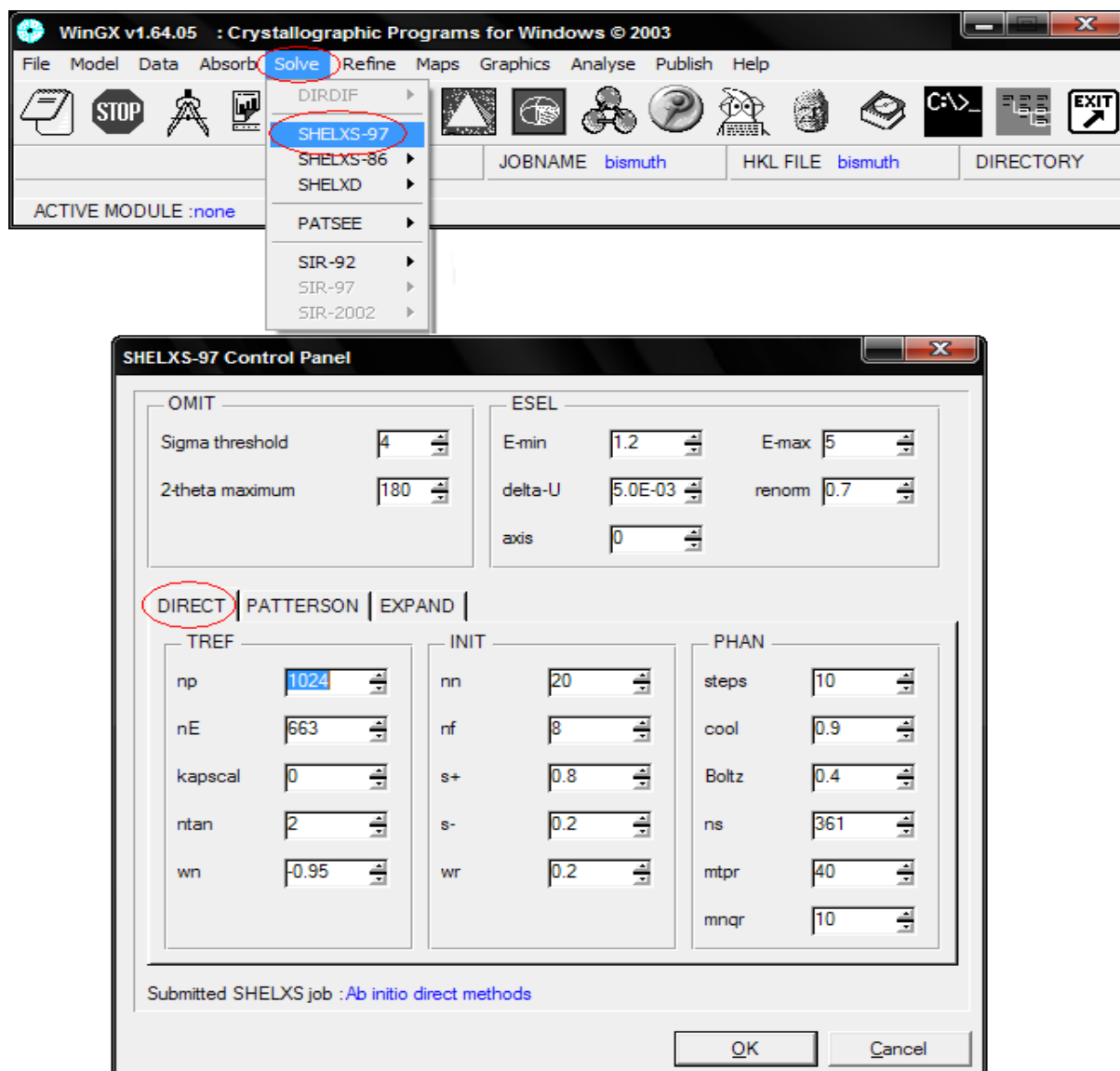
Dans la fenêtre de WINGX, cliquer sur les menus suivants :

1-SOLVE

2-SHELXS-97

3-DIRECT

ETUDE EXPERIMENTALE
ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE



Après l'exécution du programme, SHELXS [Sheldrick, G.M., (1997)] ce dernier va créer deux fichiers (Output files) filename.res (résultats) et shelxs.lst (listing complet) :

- Le fichier shelx.lst contient tous les détails de la résolution structurale (résultats, distances, angles,)
- Le fichier filename.res contient de nouvelles instructions et les résultats de la meilleure solution proposée par le logiciel (les positions des pics)

Pour éditer le fichier filename.res, dans la fenêtre de WINGX, cliquer sur : Refine ensuite il faut activer l'icône Open RES file.

Le fichier filename.res de la structure Bismuth.res est le suivant :

ETUDE EXPERIMENTALE

ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

TITL Bismuth
 CELL 0.71073 11.2937 14.6516 17.8253 78.2958 76.232 85.351
 ZERR 2 0.0003 0.0003 0.0004 0.0007 0.006 0.006
 LATT 1
 SFAC C H O Bi
 UNIT 32 25 6 1
 OMIT 4.00 180.00
 L.S. 4
 BOND
 FMAP 2
 PLAN 20
 MOLE 1

P : La position de Bismuth selon l'instruction
 SFAC ; C 1 H 2 O 3 Bi 4.

X, Y, Z : Les Positions atomiques.

F_{occ} : Facteur d'occupation.

F_{iso} : Facteur de température isotrope.

I : L'intensité de pic

	P	X	Y	Z	F_{occ}	F_{iso}	I
BI1	4	0.7421	0.2108	0.2123	11.0000	0.04	
Q1	1	0.9485	0.2150	0.1574	11.0000	0.04	133.23
Q2	1	0.9194	0.3226	0.2321	11.0000	0.06	132.73
Q3	1	1.1039	0.4006	0.2484	11.0000	0.13	132.14
Q4	1	0.5369	0.1867	0.2657	11.0000	0.04	132.01
Q5	1	0.5671	0.3017	0.3203	11.0000	0.07	131.85
Q6	1	0.3877	0.3762	0.4038	11.0000	0.11	131.42
Q7	1	0.9900	0.2743	0.1894	11.0000	0.06	131.16
Q8	1	1.1259	0.2833	0.1658	11.0000	0.06	130.24
Q9	1	1.1759	0.3497	0.1961	11.0000	0.08	130.58
Q10	1	1.3015	0.3617	0.1751	11.0000	0.08	130.85
Q11	1	1.3726	0.3086	0.1293	11.0000	0.05	129.78
Q12	1	1.3235	0.2456	0.1002	11.0000	0.05	129.75
Q13	1	1.2019	0.2285	0.1181	11.0000	0.05	128.24
Q14	1	0.4970	0.2465	0.3107	11.0000	0.05	127.54
Q15	1	0.3664	0.2439	0.3493	11.0000	0.06	127.35
Q16	1	0.3195	0.3085	0.3952	11.0000	0.05	127.28
Q17	1	0.1965	0.3086	0.4331	11.0000	0.08	126.92
Q18	1	0.1252	0.2459	0.4239	11.0000	0.07	126.58
Q19	1	0.1678	0.1790	0.3780	11.0000	0.07	126.46
Q20	1	0.2900	0.1774	0.3410	11.0000	0.06	126.33
Q21	1	0.7027	0.3472	0.1408	11.0000	0.04	126.23
Q22	1	0.6823	0.4286	0.1673	11.0000	0.10	123.89
Q23	1	0.6573	0.5076	0.1150	11.0000	0.15	123.78
Q24	1	0.6536	0.5044	0.0416	11.0000	0.11	113.66
Q25	1	0.6777	0.4227	0.0143	11.0000	0.08	113.56
Q26	1	0.7030	0.3425	0.0624	11.0000	0.06	113.32
Q27	1	0.7307	0.1074	0.1378	11.0000	0.05	103.12
Q28	1	0.6174	0.0879	0.1291	11.0000	0.06	99.89
Q29	1	0.6084	0.0298	0.0803	11.0000	0.08	99.77
Q30	1	0.7132	-0.0097	0.0404	11.0000	0.11	99.65
Q31	1	0.8226	0.0098	0.0492	11.0000	0.07	99.45
Q32	1	0.8313	0.0689	0.0984	11.0000	0.06	99.32
Q33	1	0.7882	0.1421	0.3240	11.0000	0.04	98.78
Q34	1	0.7845	0.1894	0.3815	11.0000	0.07	98.65
Q35	1	0.8114	0.1395	0.4513	11.0000	0.08	98.42
Q36	1	0.8446	0.0472	0.4594	11.0000	0.09	97.77
Q37	1	0.8504	0.0037	0.3992	11.0000	0.11	97.64
Q38	1	0.8245	0.0496	0.3303	11.0000	0.07	97.34

ETUDE EXPERIMENTALE
ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

```
MOLE 2
Q39 1 1.0000 0.3030 0.1074 11.0000 0.05 96.88
Q40 1 1.0094 0.4026 0.2021 11.0000 0.05 96.78
Q41 1 1.1009 0.5906 0.2084 11.0000 0.05 96.45
Q42 1 0.4769 0.4867 0.4637 11.0000 0.05 95.76
Q43 1 0.6671 0.5017 0.5203 11.0000 0.05 95.45
Q45 1 1.0500 0.3743 0.1894 11.0000 0.05 94.89
Q46 1 1.2239 0.2833 0.1638 11.0000 0.05 94.78
Q47 1 1.2739 0.3497 0.1961 11.0000 0.05 94.76
Q48 1 1.4013 0.3617 0.1731 11.0000 0.05 94.65
Q49 1 1.4726 0.3086 0.1293 11.0000 0.05 94.45
Q50 1 1.4233 0.3436 0.1002 11.0000 0.05 93.87
Q51 1 1.3019 0.4283 0.1181 11.0000 0.05 93.75
Q52 1 0.5970 0.3463 0.3107 11.0000 0.05 93.56
Q53 1 0.4664 0.3439 0.3493 11.0000 0.05 93.41
Q54 1 0.4193 0.3083 0.3932 11.0000 0.05 92.97
Q55 1 0.2963 0.3086 0.4331 11.0000 0.05 92.88
Q56 1 0.2232 0.3439 0.4239 11.0000 0.05 92.75
Q57 1 0.2678 0.1790 0.3780 11.0000 0.05 92.65
Q58 1 0.3900 0.1774 0.3410 11.0000 0.05 92.54
Q59 1 0.8027 0.3472 0.1408 11.0000 0.05 91.77
Q60 1 0.7823 0.4286 0.1673 11.0000 0.05 91.72
Q60 1 0.7373 0.3076 0.1130 11.0000 0.05 91.45
Q61 1 0.7336 0.3044 0.0416 11.0000 0.05 91.33
Q62 1 0.7777 0.4227 0.0143 11.0000 0.05 91.31
Q63 1 0.8030 0.3423 0.0624 11.0000 0.05 90.65
Q64 1 0.6369 0.1867 0.2657 11.0000 0.05 90.45
Q65 1 0.6671 0.3017 0.3203 11.0000 0.05 90.23
Q66 1 0.4877 0.3762 0.4038 11.0000 0.05 89.66
Q67 1 0.8132 -0.1097 0.1404 11.0000 0.05 89.54
Q68 1 0.9226 0.1098 0.1492 11.0000 0.05 88.13
Q69 1 0.9313 0.1689 0.1984 11.0000 0.05 88.09
Q70 1 0.8882 0.2421 0.4240 11.0000 0.05 88.01
Q71 1 0.8845 0.2894 0.4815 11.0000 0.05 87.88
Q72 1 0.9114 0.2395 0.5513 11.0000 0.05 87.43
```

```
HKLF 4
END
```

Dans le fichier *filename.res*, nous avons l'identification de position de Bismuth et la présence d'autres positions étrangères à la molécule. La figure III.3 montre le squelette de la molécule obtenue avec le programme Cameron.

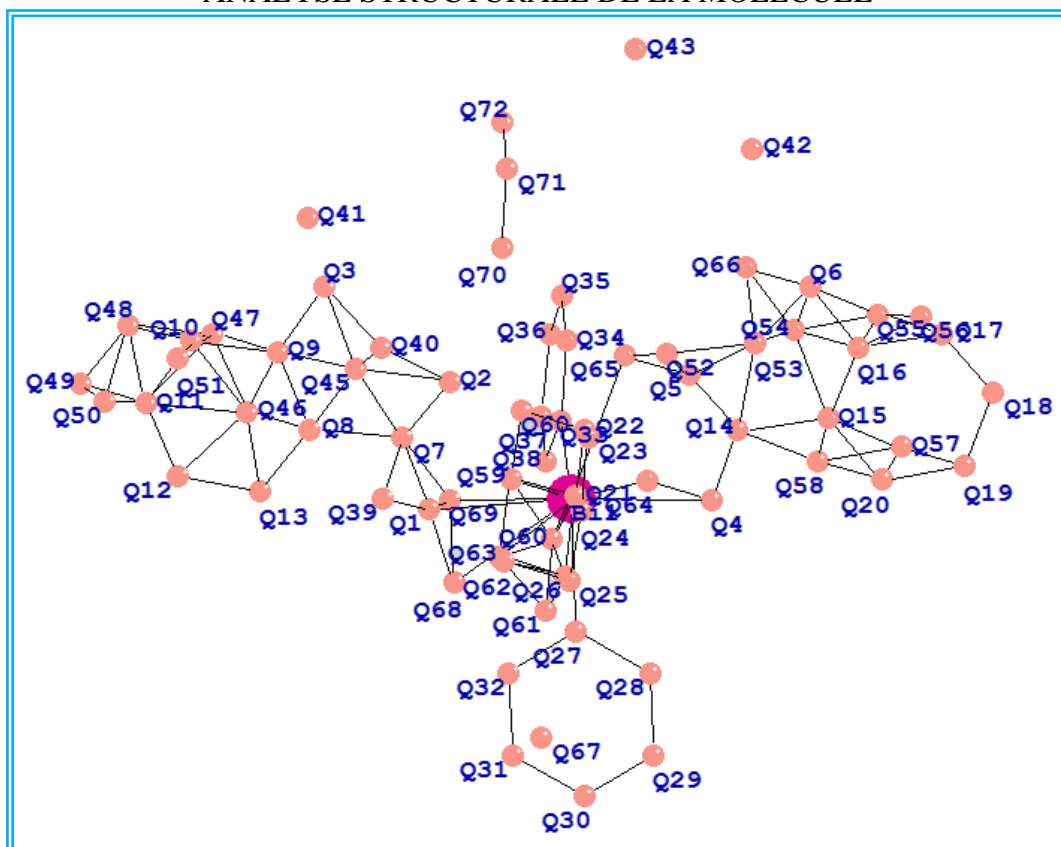


Figure III.3 : Squelette de molécule après résolution de structure.

Nous remarquons que l'atome Bismuth est identifié directement par le logiciel, pourquoi ? Parce que ce pic est caractérisé par des intensités plus importantes par rapport aux autres pics puisque ils sont considérés comme des atomes lourds.

A l'aide de la nature de la molécule proposée par le laboratoire ayant réalisé la synthèse de la molécule, et les résultats obtenus dans le fichier de sortie shelx.lst (distances et angles de liaisons), nous avons pu identifier les autres atomes.

Nous prenons, comme exemple, les pics Q1 et Q31. Nous remarquons que les longueurs des liaisons Q27—Bi1 et Q31—Q32 sont égales à 2.21 Å et 1.39 Å, respectivement, et ces valeurs, en les comparant aux distances théoriques inter atomiques, nous pouvons conclure que Q31 et Q32 sont des carbones.

La même démarche est suivie pour identifier le pic Q1, c'est-à-dire, à partir de la valeur de la longueur de liaison Q1—Q7 étant égale à 1.23 Å et en se référant aux valeurs des distances théoriques, nous pouvons ainsi conclure que Q1 est un oxygène et que Q7 est un carbone. L'élimination des pics parasites a été basée sur les distances et angles de liaisons, ainsi que les valences des atomes. A titre d'exemple, les pics Q42 et Q43 sont identifiés comme pics parasites.

ETUDE EXPERIMENTALE

ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

Ainsi l'achèvement du processus d'identification et d'élimination des positions atomiques hors structure nous conduit au fichier final « Bismuth.res » indiquant tous les atomes constituant une structure cohérente avec la formule chimique brute.

Fichier Bismuth.res

```

TITL Bismuth
CELL 0.71073 11.2937 14.6516 17.8253 78.2958 76.232 85.351
ZERR 2 0.0003 0.0003 0.0004 0.0007 0.006 0.006
LATT 1
SFAC C H O Bi
UNIT 32 25 6 1
OMIT 4.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE 1
BI1 4 0.7421 0.2108 0.2123 11.0000 0.04
O1 3 0.9485 0.2150 0.1574 11.0000 0.04
O2 3 0.9194 0.3226 0.2321 11.0000 0.06
O3 3 1.1039 0.4006 0.2484 11.0000 0.13
O4 3 0.5369 0.1867 0.2657 11.0000 0.04
O5 3 0.5671 0.3017 0.3203 11.0000 0.07
O6 3 0.3877 0.3762 0.4038 11.0000 0.11
C1 1 0.9900 0.2743 0.1894 11.0000 0.06
C2 1 1.1259 0.2833 0.1658 11.0000 0.06
C3 1 1.1759 0.3497 0.1961 11.0000 0.08
C4 1 1.3015 0.3617 0.1751 11.0000 0.08
C5 1 1.3726 0.3086 0.1293 11.0000 0.05
C6 1 1.3235 0.2456 0.1002 11.0000 0.05
C7 1 1.2019 0.2285 0.1181 11.0000 0.05
C8 1 0.4970 0.2465 0.3107 11.0000 0.05
C9 1 0.3664 0.2439 0.3493 11.0000 0.06
C10 1 0.3195 0.3085 0.3952 11.0000 0.05
C11 1 0.1965 0.3086 0.4331 11.0000 0.08
C12 1 0.1252 0.2459 0.4239 11.0000 0.07
C13 1 0.1678 0.1790 0.3780 11.0000 0.07
C14 1 0.2900 0.1774 0.3410 11.0000 0.06
C15 1 0.7027 0.3472 0.1408 11.0000 0.04
C16 1 0.6823 0.4286 0.1673 11.0000 0.10
C17 1 0.6573 0.5076 0.1150 11.0000 0.15
C18 1 0.6536 0.5044 0.0416 11.0000 0.11
C19 1 0.6777 0.4227 0.0143 11.0000 0.08
C20 1 0.7030 0.3425 0.0624 11.0000 0.06
C21 1 0.7307 0.1074 0.1378 11.0000 0.05
C22 1 0.6174 0.0879 0.1291 11.0000 0.06
C23 1 0.6084 0.0298 0.0803 11.0000 0.08
C24 1 0.7132 -0.0097 0.0404 11.0000 0.11
C25 1 0.8226 0.0098 0.0492 11.0000 0.07
C26 1 0.8313 0.0689 0.0984 11.0000 0.06
C27 1 0.7882 0.1421 0.3240 11.0000 0.04
C28 1 0.7845 0.1894 0.3815 11.0000 0.07
C29 1 0.8114 0.1395 0.4513 11.0000 0.08
C30 1 0.8446 0.0472 0.4594 11.0000 0.09
C31 1 0.8504 0.0037 0.3992 11.0000 0.11
C32 1 0.8245 0.0496 0.3303 11.0000 0.07

HKLF 4
END

```

Les facteurs de confiance à la fin de la résolution sont reportés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Facteurs de confiance de la résolution.

No	Nv	R
12722	712	0.23

N_o : nombre de réflexions indépendantes observées

N_v : nombre de paramètres affinés

R : facteur de réliabilité

Donc le nombre de réflexions mesurées initial (N_o) est réduit de 13392 à 12722; ainsi nous entamons l'affinement dans les conditions suivantes :

$$K = 1.20 \quad R = 23\%$$

Les figures III.4.a et III.4.b représentent la géométrie de la molécule de Bismuth, après résolution, obtenu avec les logiciels CAMERON et PLUTON.

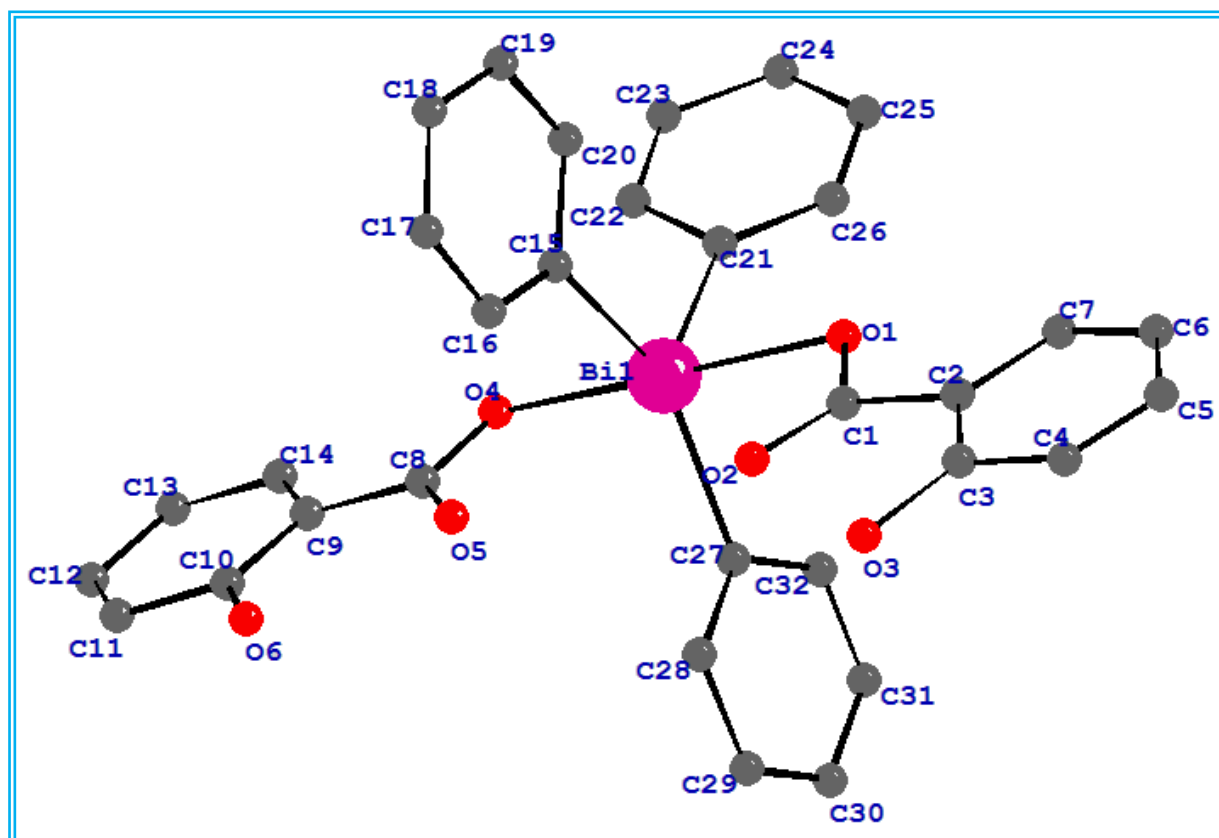


Figure III.4.a : Structure de la molécule après identification des pics de densité électronique.

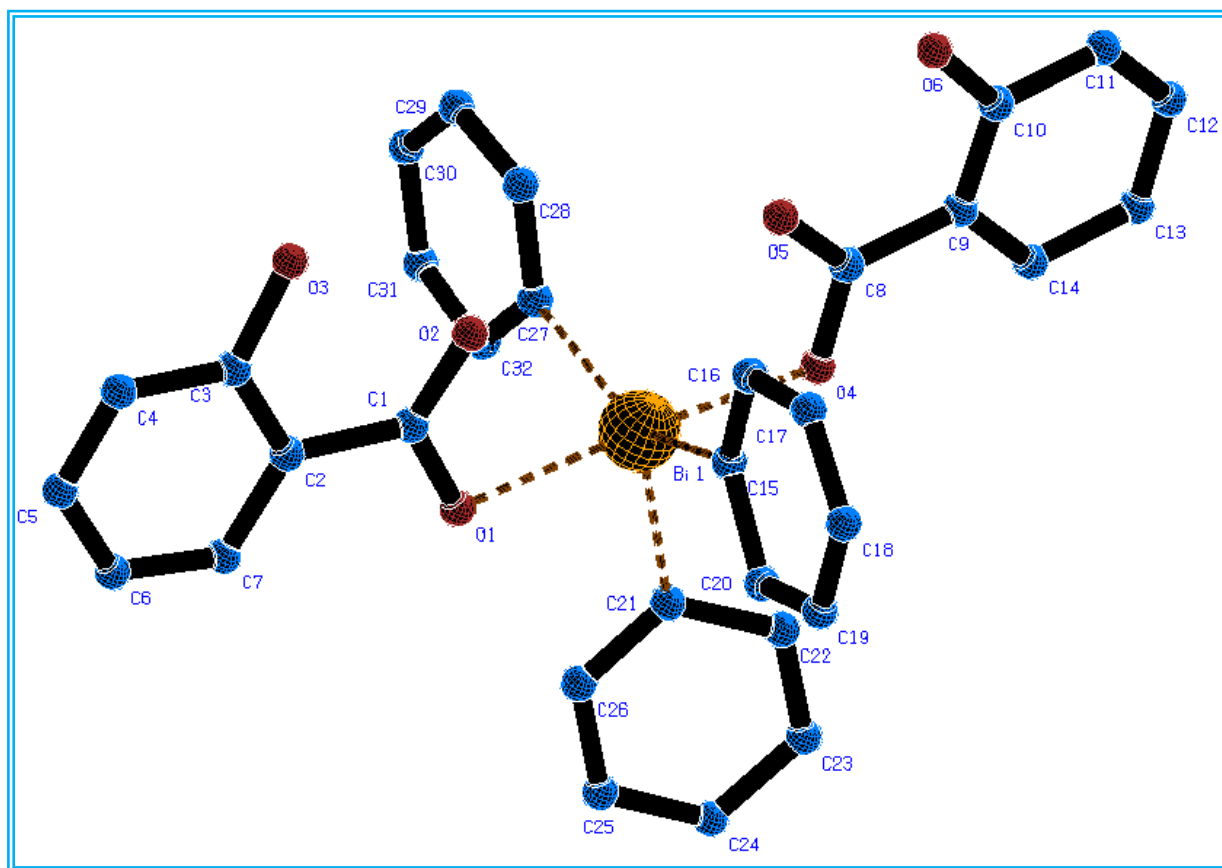


Figure III.4.b : Structure finale de la molécule sans les atomes hydrogène.

Nous avons jusqu'ici envisagé que des atomes immobiles, sans tenir compte de leurs vibrations. La structure finale reproduite par le programme de PLUTON montre que les atomes ont la même agitation thermique, la densité électronique autour de chaque noyau est sphérique.

III.4. Affinement de la structure de la molécule C₃₂H₂₅BiO₆:

Le modèle structural obtenu par les méthodes directes est incomplet (dans le sens où tous les atomes n'ont pas été localisés). Il représente une première approximation brute de la structure réelle.

On montre ici l'application pratique à l'affinement de la structure assez simple du composé C₃₂ H₂₅ Bi O₆, (groupe d'espace $P\bar{1}$, $Z = 2$). La structure est résolue en utilisant le programme SHELXS. Les coordonnées de tous les 39 atomes (sauf les atomes d'hydrogène) de la molécule sont ainsi obtenues.

ETUDE EXPERIMENTALE
ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

Les facteurs de structure calculés avec ce modèle, en supposant un facteur de température isotrope égal pour tous les atomes ($U = 0.05 \text{ \AA}^2$), donne un facteur résiduel (RE) égal à 0.23. Cette valeur assez basse, indique que le modèle est probablement correct.

L'affinement de la structure se fait par la technique des moindres carrés. Le principe est de faire varier les paramètres afin de minimiser la quantité suivante:

$$\sum_i^N \omega_i \left| |F_{o_i}| - k_i |F_{c_i}| \right|^2 \quad [\text{III} - 11]$$

Pour cela on utilise le programme **SHELXL97** [25] et son exécution nécessite la préparation de deux fichiers:

- **Fichier .ins**
- **Fichier .hkl**

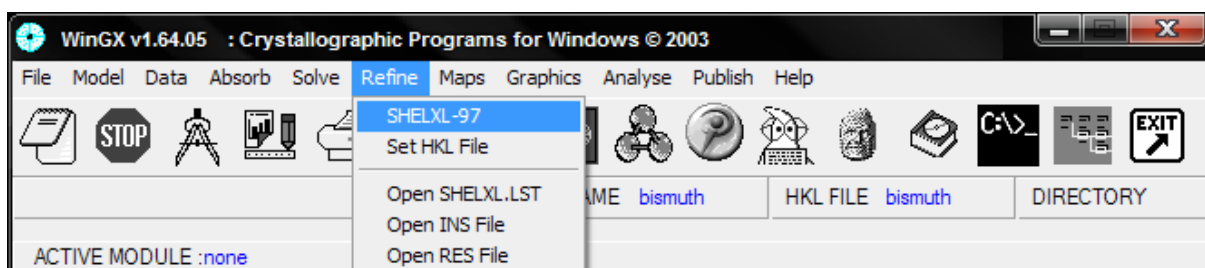
L'avancement de l'affinement ainsi que sa validité sont suivis par le facteur de reliabilité **R** ; dépendant des paramètres:

- ❖ Facteur d'échelle K ;
- ❖ Positions atomiques x_j, y_j, z_j ;
- ❖ Paramètres d'agitation thermique U_{ij} .

Les démarches suivies pour lancer l'affinement des atomes lourds en utilisant toujours le package WINGX sont :

- ✓ Dans la fenêtre de WINGX cliquer sur :

SHELXL-97



Le programme SHELXL-97 affine les paramètres des atomes lourds utilisant la synthèse de Fourier différence et crée les fichiers *shelxl.lst* et *filename.res* :

- Le fichier *shelxl.lst* rassemble les détails de l'affinement.
- Le fichier *filename.res* contient les paramètres affinés des atomes lourds et ceux des atomes déduits de la synthèse de Fourier différence

L'affinement est réalisé en utilisant 12722 réflexions observées au moyen du système de programme SHELX. La formule donnant l'expression du facteur de structure:

$$F(hkl) = \sum_i^N f_i \exp \left[\left(-2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right) \right] \exp \left[-2\pi^2 \left(\begin{array}{l} \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 \\ + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl \end{array} \right) \right] \quad [\text{III} - 12]$$

Cette formule montre qu'elle se présente comme une équation à 9N variables. Chacun des N atomes a 9 paramètres: les trois coordonnées et les 6 composantes du facteur de température. En principe, 9N équations suffisent pour résoudre le problème.

En fait, on prend un nombre de valeurs de F_o étant un nombre d'équations supérieur dû aux erreurs sur F_o . Dans un tel affinement, il faut rester prudent car on ne peut traiter simultanément certains paramètres: il y arrive que des couplages mathématiques, entre variables se manifestent gênant lors de l'affinement ainsi le déroulement de cette procédure pour cette raison on affine successivement et séparément le facteur d'échelle les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique.

Les premiers cycles d'affinement concernent le facteur d'échelle. Ceci permet de ramener les facteurs de structure observés et calculés à la même échelle. Les positions atomiques sont fixées par l'instruction « **AFIX** ».

Le nombre de réflexions utilisées, N_o est réduit à 985. Dans cet affinement, le nombre de variables, N_v est égal à la convergence du paramètre affiné et le résultat de l'affinement est comme suit:

$$K = 0.315 \qquad R = 20 \%$$

Nous avons ensuite procédé à l'affinement des positions atomiques x_j , y_j , z_j des atomes lourds du matériau à savoir le Bismuth, l'oxygène et le carbone. Le nombre de variables

devient alors $3N$ ($N = 32$ atomes de carbones + 1 atome de Bismuth + 6 atomes l'oxygène = 39 => $N_v = 117$).

Au cours des cycles d'affinement et au fur et à mesure que les positions atomiques se précisent, nous avons remarqué que le facteur de reliabilité R diminue jusqu'à la valeur de 17%.

L'introduction du facteur de température propre à chaque type d'atome (**C, Bi, O**), nous conduit à effectuer l'affinement **isotrope** pour tous les atomes. Nous avons alors fixé les positions et laissé varier l'ensemble de U_{ii} .

Au cours de cette étape, on constate que le nombre de paramètres affinables N_v devient égale à $4N$: chacun des N atomes compte quatre variables: les trois coordonnées x, y, z et la composante du facteur de température ($N_v = 156$).

A ce stade d'affinement le facteur de reliabilité R s'est fixé à la valeur de : $R = 12\%$.

On constate que l'agitation thermique isotrope a permis de réduire la valeur de R . Ce résultat, nous amène ensuite à l'anisotropie par l'introduction des six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes.

Le nombre de paramètres affinables est amené à $9N$. Chacun des N atomes ayant les trois coordonnées et les six composantes du tenseur d'agitation thermique. A la convergence, le facteur R se trouve alors abaissé à une valeur de 7.34%.

A cette étape du travail, l'anisotropie a contribué de façon appréciable à faire chuter le facteur R .

Les atomes d'hydrogènes sont introduits directement à leurs positions théoriques par considération de l'hybridation de l'atome porteur de ces hydrogènes. La carte **HFIX** (voir l'annexe) avec sa simplicité nous a permis de positionner les 25 hydrogènes sans aucune difficulté.

Les positions des hydrogènes ne seront pas affinées; elles sont maintenues, fixes par rapport aux atomes auxquels ils sont attachés.

Les atomes d'hydrogènes sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope identique pour l'ensemble de ces atomes.

Ceci ne correspond pas bien évidemment à la réalité; mais il est très difficile de concevoir l'affinement des paramètres des atomes hydrogènes du fait que ce dernier est très pauvre en électrons.

Ceci termine notre procédure d'affinement avec la convergence du paramètre R à la valeur finale de 6.02 %.

Nous avons vu le long de cette procédure d'affinement que la décroissance de R, au fur et à mesure que l'on avance vers la solution, est imprévisible.

Cependant, R ne peut pas augmenter lorsqu'on fait croître le nombre de paramètres affinaibles. D'autre part, la stabilité des différents paramètres variables au cours des cycles d'affinement permet de juger la validité de la structure retenue.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.3.

ETUDE EXPERIMENTALE

ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

Tableau III. 3 : Les paramètres de position (\AA) et les coefficients d'agitation thermique isotropique U_{iso} :

<i>Atome</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>U_{iso}</i>	<i>Atome</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>U_{iso}</i>
<i>Bi</i>	0.74212(3)	0.21080(2)	0.21233(2)	0.05428(12)	<i>C14</i>	0.2900(10)	0.1774(8)	0.3410(6)	0.084(3)
<i>O1</i>	0.9485(5)	0.2150(4)	0.1574(4)	0.0630(17)	<i>C15</i>	0.7027(8)	0.3472(6)	0.1408(6)	0.061(3)
<i>O2</i>	0.9194(6)	0.3226(5)	0.2321(4)	0.079(2)	<i>C16</i>	0.6823(10)	0.4286(8)	0.1673(7)	0.082(3)
<i>O3</i>	1.1039(10)	0.4006(7)	0.2484(7)	0.131(3)	<i>C17</i>	0.6573(12)	0.5076(8)	0.1150(8)	0.098(4)
<i>O4</i>	0.5369(5)	0.1867(4)	0.2657(4)	0.0624(16)	<i>C18</i>	0.6536(11)	0.5044(8)	0.0416(7)	0.090(4)
<i>O5</i>	0.5671(6)	0.3017(5)	0.3203(4)	0.078(2)	<i>C19</i>	0.6777(10)	0.4227(9)	0.0143(6)	0.079(3)
<i>O6</i>	0.3877(8)	0.3762(6)	0.4038(5)	0.113(3)	<i>C20</i>	0.7030(8)	0.3425(7)	0.0624(5)	0.065(3)
<i>C1</i>	0.9900(10)	0.2743(8)	0.1894(6)	0.066(3)	<i>C21</i>	0.7307(8)	0.1074(6)	0.1378(5)	0.052(2)
<i>C2</i>	1.1259(9)	0.2833(8)	0.1658(6)	0.075(3)	<i>C22</i>	0.6174(9)	0.0879(7)	0.1291(6)	0.072(3)
<i>C3</i>	1.1759(11)	0.3497(9)	0.1961(7)	0.084(3)	<i>C23</i>	0.6084(11)	0.0298(8)	0.0803(7)	0.085(3)
<i>C4</i>	1.3015(14)	0.3617(12)	0.1751(10)	0.129(7)	<i>C24</i>	0.7132(14)	-0.0097(9)	0.0404(7)	0.100(4)
<i>C5</i>	1.3726(14)	0.3086(14)	0.1293(12)	0.141(9)	<i>C25</i>	0.8226(11)	0.0098(9)	0.0492(7)	0.100(4)
<i>C6</i>	1.3235(12)	0.2456(11)	0.1002(9)	0.116(5)	<i>C26</i>	0.8313(9)	0.0689(7)	0.0984(6)	0.074(3)
<i>C7</i>	1.2019(10)	0.2285(9)	0.1181(7)	0.101(4)	<i>C27</i>	0.7882(8)	0.1421(7)	0.3240(6)	0.061(3)
<i>C8</i>	0.4970(9)	0.2465(8)	0.3107(5)	0.063(3)	<i>C28</i>	0.7845(9)	0.1894(7)	0.3815(6)	0.073(3)
<i>C9</i>	0.3664(9)	0.2439(7)	0.3493(5)	0.063(3)	<i>C29</i>	0.8114(11)	0.1395(11)	0.4513(7)	0.096(4)
<i>C10</i>	0.3195(10)	0.3085(10)	0.3952(7)	0.087(3)	<i>C30</i>	0.8446(12)	0.0472(11)	0.4594(7)	0.102(4)
<i>C11</i>	0.1965(14)	0.3086(13)	0.4331(9)	0.133(6)	<i>C31</i>	0.8504(11)	0.0037(9)	0.3992(8)	0.095(4)
<i>C12</i>	0.1252(15)	0.2459(15)	0.4239(10)	0.143(7)	<i>C32</i>	0.8245(9)	0.0496(8)	0.3303(7)	0.077(3)
<i>C13</i>	0.1678(12)	0.1790(11)	0.3780(9)	0.119(5)					

La figure suivante montre la molécule après fixation des atomes hydrogène dans leurs positions théoriques :

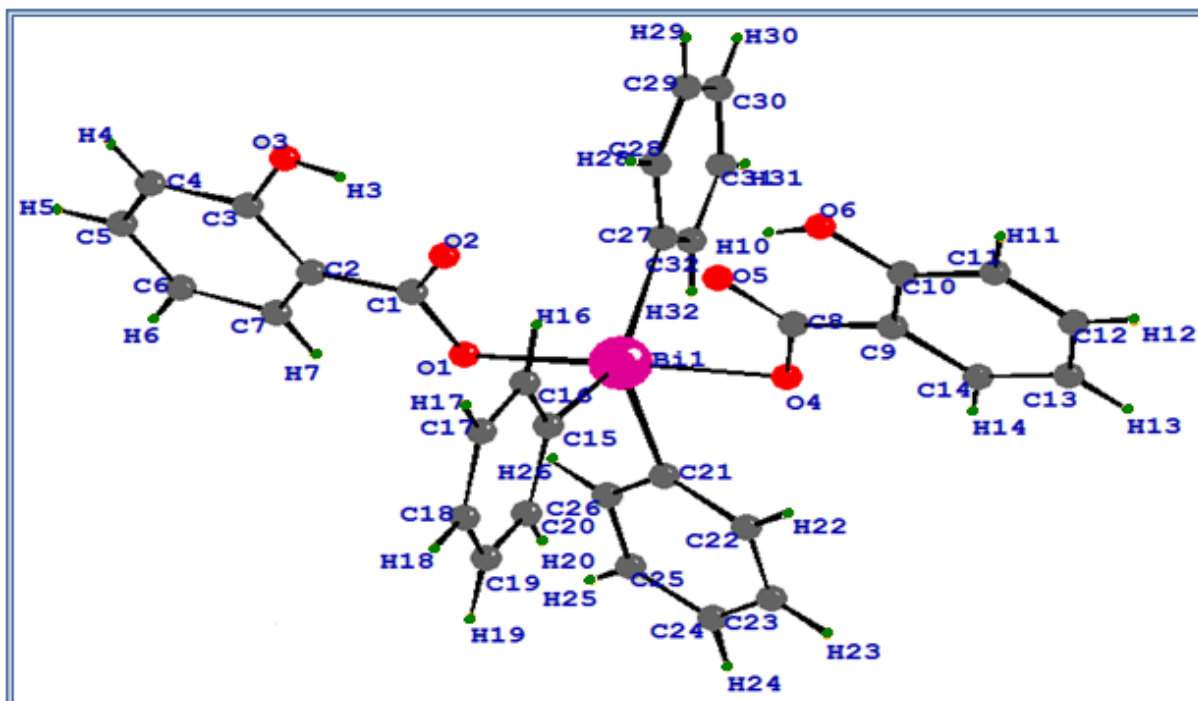


Figure III-5 : Structure de la molécule $C_{32}H_{25}BiO_6$ avec les atomes d'hydrogène.

Le tableau suivant regroupe les paramètres positionnels des atomes d'hydrogène.

Tableau III. 4 : Paramètres positionnels des atomes hydrogène de la molécule.

<i>Atome</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
<i>H3</i>	<i>1.0323</i>	<i>0.3873</i>	<i>0.2558</i>
<i>H4</i>	<i>1.3352</i>	<i>0.4067</i>	<i>0.1930</i>
<i>H5</i>	<i>1.4567</i>	<i>0.3145</i>	<i>0.1170</i>
<i>H6</i>	<i>1.3756</i>	<i>0.2120</i>	<i>0.0660</i>
<i>H7</i>	<i>1.1717</i>	<i>0.1826</i>	<i>0.0993</i>
<i>H10</i>	<i>0.4576</i>	<i>0.3711</i>	<i>0.3779</i>
<i>H11</i>	<i>0.1645</i>	<i>0.3523</i>	<i>0.4646</i>
<i>H12</i>	<i>0.0431</i>	<i>0.2470</i>	<i>0.4493</i>
<i>H13</i>	<i>0.1155</i>	<i>0.1363</i>	<i>0.3722</i>
<i>H14</i>	<i>0.3216</i>	<i>0.1325</i>	<i>0.3108</i>
<i>H16</i>	<i>0.6849</i>	<i>0.4314</i>	<i>0.2186</i>
<i>H17</i>	<i>0.6428</i>	<i>0.5645</i>	<i>0.1317</i>
<i>H18</i>	<i>0.6343</i>	<i>0.5584</i>	<i>0.0084</i>
<i>H19</i>	<i>0.6768</i>	<i>0.4218</i>	<i>-0.0376</i>
<i>H20</i>	<i>0.7199</i>	<i>0.2866</i>	<i>0.0443</i>
<i>H22</i>	<i>0.5471</i>	<i>0.1147</i>	<i>0.1566</i>
<i>H23</i>	<i>0.5324</i>	<i>0.0168</i>	<i>0.0741</i>
<i>H24</i>	<i>0.7081</i>	<i>-0.0500</i>	<i>0.0072</i>
<i>H25</i>	<i>0.8930</i>	<i>-0.0169</i>	<i>0.0218</i>
<i>H26</i>	<i>0.9073</i>	<i>0.0820</i>	<i>0.1042</i>
<i>H28</i>	<i>0.7646</i>	<i>0.2529</i>	<i>0.3752</i>
<i>H29</i>	<i>0.8066</i>	<i>0.1700</i>	<i>0.4930</i>
<i>H30</i>	<i>0.8628</i>	<i>0.0148</i>	<i>0.5060</i>
<i>H31</i>	<i>0.8726</i>	<i>-0.0594</i>	<i>0.4047</i>
<i>H32</i>	<i>0.8311</i>	<i>0.0191</i>	<i>0.2885</i>

ETUDE EXPERIMENTALE

ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

Le tableau III. 5 regroupe les paramètres d'agitation thermique anisotrope de différents atomes de la molécule étudiée.

Tableau III. 5 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope de la molécule.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	0.048 (2)	0.063 (3)	0.048 (2)	-0.004 (1)	-0.008 (1)	-0.007 (1)
O1	0.045 (4)	0.081 (5)	0.058 (4)	-0.009 (3)	-0.005 (3)	-0.009 (3)
O2	0.066 (5)	0.088 (6)	0.082 (5)	-0.013 (4)	-0.015 (4)	-0.012 (4)
O3	0.139 (9)	0.126 (8)	0.150 (9)	-0.003 (7)	-0.079 (8)	-0.042 (7)
O4	0.044 (4)	0.063 (4)	0.069 (4)	0.000 (3)	-0.002 (3)	-0.005 (3)
O5	0.071 (5)	0.094 (6)	0.073 (5)	-0.020 (4)	-0.014 (4)	-0.019 (4)
O6	0.112 (7)	0.127 (7)	0.112 (7)	-0.057 (6)	-0.026 (6)	0.016 (6)
C1	0.069 (7)	0.067 (7)	0.056 (7)	0.018 (5)	-0.022 (6)	-0.015 (6)
C2	0.061 (7)	0.085 (8)	0.072 (7)	0.034 (6)	-0.039 (6)	-0.025 (6)
C3	0.080 (9)	0.085 (9)	0.081 (9)	0.004 (7)	-0.023 (7)	-0.008 (7)
C4	0.084 (11)	0.137 (14)	0.154 (16)	0.081 (12)	-0.077 (11)	-0.061 (10)
C5	0.053 (10)	0.168 (19)	0.160 (18)	0.072 (14)	-0.029 (10)	-0.015 (10)
C6	0.051 (8)	0.142 (14)	0.122 (12)	0.033 (10)	-0.009 (8)	0.013 (8)
C7	0.052 (7)	0.129 (10)	0.083 (9)	0.036 (7)	0.002 (6)	0.030 (7)
C8	0.059 (6)	0.081 (8)	0.040 (6)	-0.003 (5)	-0.001 (5)	0.006 (6)
C9	0.063 (6)	0.084 (7)	0.035 (5)	-0.020 (5)	0.003 (4)	0.021 (6)
C10	0.057 (7)	0.120 (11)	0.077 (8)	-0.005 (7)	-0.018 (6)	0.011 (7)
C11	0.082 (11)	0.190 (18)	0.130 (13)	-0.059 (12)	-0.015 (10)	0.030 (11)
C12	0.077 (11)	0.21 (2)	0.122 (14)	-0.045 (13)	0.015 (10)	0.015 (12)
C13	0.078 (10)	0.131 (13)	0.126 (13)	0.025 (10)	-0.013 (9)	-0.027 (9)
C14	0.065 (7)	0.090 (8)	0.081 (8)	0.009 (6)	0.000 (6)	-0.018 (6)
C15	0.049 (6)	0.057 (6)	0.069 (7)	0.011 (5)	-0.016 (5)	-0.001 (4)
C16	0.102 (9)	0.084 (9)	0.070 (8)	-0.036 (7)	-0.019 (6)	-0.006 (7)
C17	0.154 (12)	0.050 (7)	0.085 (9)	-0.001 (6)	-0.030 (8)	0.012 (7)
C18	0.117 (10)	0.071 (9)	0.077 (9)	0.011 (7)	-0.038 (7)	0.005 (7)
C19	0.089 (8)	0.095 (9)	0.051 (7)	-0.001 (6)	-0.026 (6)	0.007 (7)
C20	0.066 (6)	0.077 (7)	0.042 (6)	-0.007 (5)	-0.005 (5)	0.015 (5)
C21	0.053 (6)	0.062 (6)	0.039 (5)	-0.019 (4)	-0.002 (4)	0.001 (4)
C22	0.067 (7)	0.081 (8)	0.070 (7)	-0.019 (6)	-0.013 (5)	-0.004 (6)
C23	0.080 (8)	0.093 (9)	0.097 (9)	-0.033 (7)	-0.033 (7)	-0.012 (7)
C24	0.117 (12)	0.104 (10)	0.088 (9)	-0.035 (8)	-0.025 (9)	-0.011 (9)
C25	0.073 (8)	0.125 (11)	0.106 (10)	-0.056 (9)	-0.003 (7)	0.002 (7)
C26	0.061 (7)	0.084 (8)	0.077 (7)	-0.028 (6)	-0.005 (6)	-0.008 (6)
C27	0.048 (6)	0.079 (8)	0.056 (6)	-0.006 (5)	-0.014 (5)	-0.024 (5)
C28	0.078 (7)	0.068 (7)	0.067 (7)	0.002 (6)	-0.025 (6)	0.006 (5)
C29	0.086 (9)	0.149 (13)	0.056 (8)	-0.033 (8)	-0.016 (6)	0.006 (8)
C30	0.099 (10)	0.128 (12)	0.061 (8)	0.018 (8)	-0.021 (7)	0.008 (9)
C31	0.112 (10)	0.081 (9)	0.086 (9)	0.002 (7)	-0.036 (8)	0.017 (7)
C32	0.079 (8)	0.076 (8)	0.082 (8)	-0.007 (6)	-0.038 (6)	0.013 (6)

ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

IV.1. Introduction :

La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions atomiques x_j, y_j, z_j mais le plus intéressant pour nous chimistes c'est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres.

A cet effet, on décrit la structure par ces longueurs de liaisons et angles de valence ainsi que les angles de torsion.

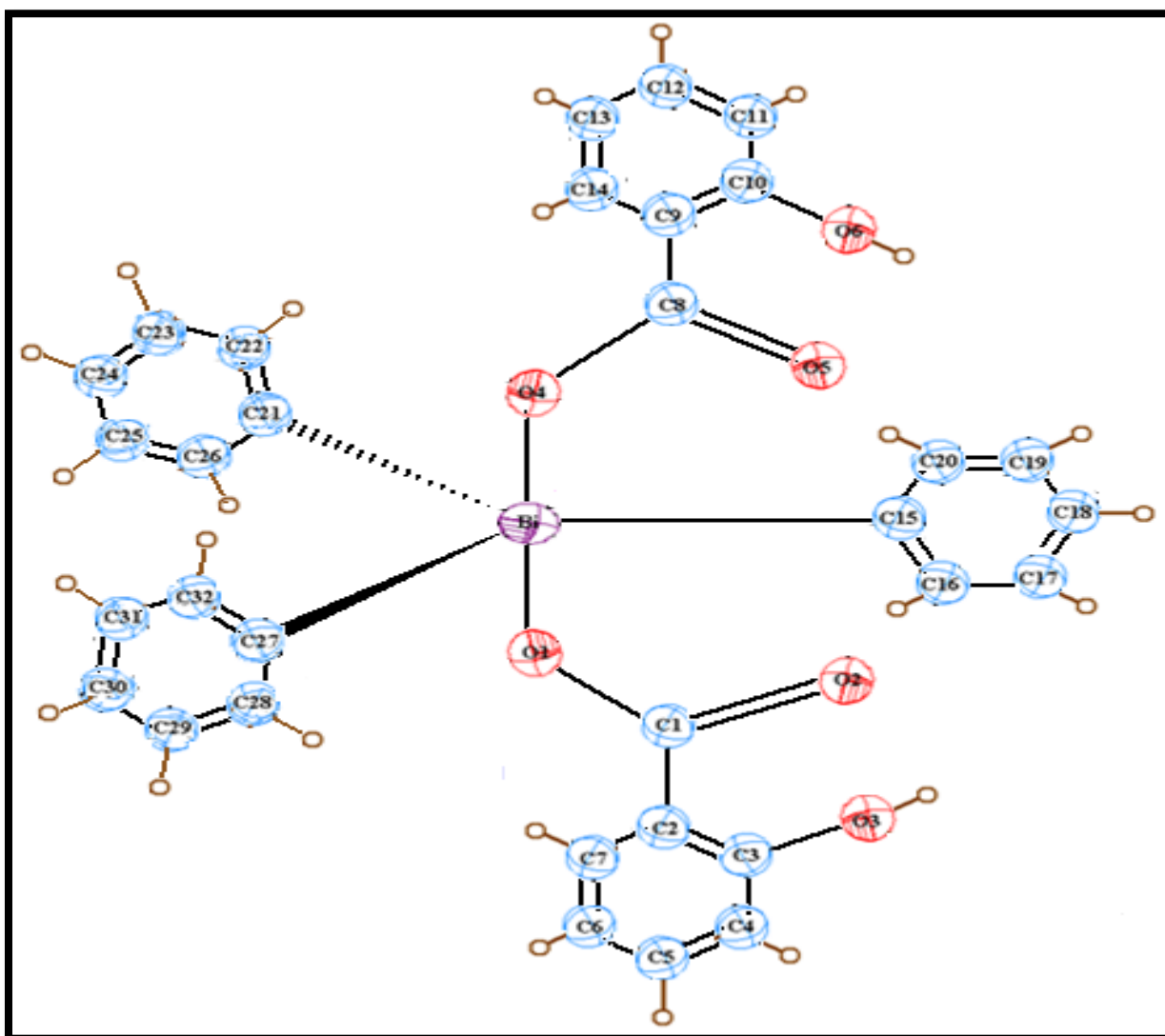


Figure IV.1 : Vue stéréochimique de la molécule.

IV.2. Longueurs des Liaisons chimiques [25]:

Soient $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ les différences de coordonnées entre un atome A et B. D'après la figure IV.2, le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A. \vec{AB} est le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ et de coordonnées absolues $a \Delta X, b \Delta Y, c \Delta Z$. La longueur de la liaison AB est donnée par:

$$AB^2 = a^2 (\Delta X)^2 + b^2 (\Delta Y)^2 + c^2 (\Delta Z)^2 + 2 ab \Delta X \Delta Y \cos \gamma + 2 bc \Delta Y \Delta Z \cos \alpha + 2 ca \Delta Z \Delta X \cos \beta$$

Le tableau IV.1 regroupe les distances interatomiques.

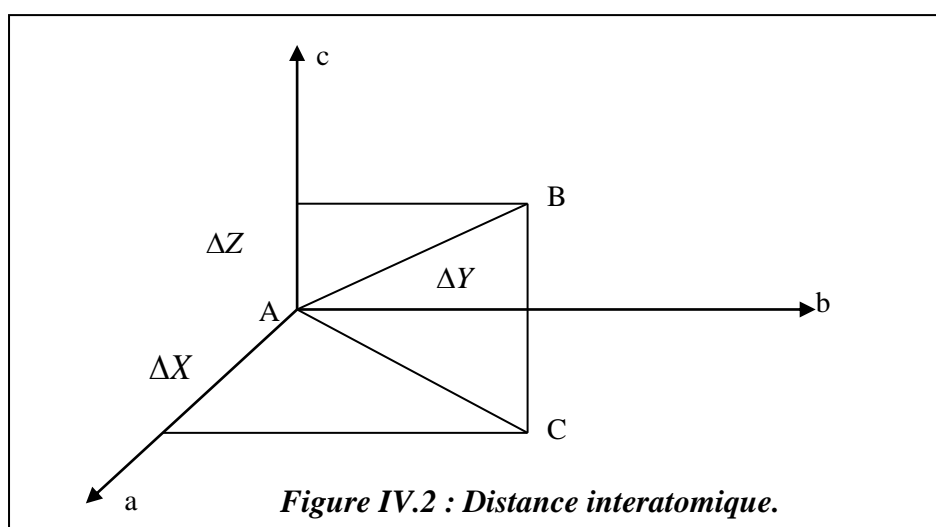


Tableau IV.1 : Les distances inter atomiques.

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
Bi1	O1	2.3038(1)	C11	C12	1.3278(2)
Bi1	O4	2.3126(2)	C12	C13	1.3868(1)
Bi1	C15	2.2158(1)	C13	C14	1.3813(3)
Bi1	C21	2.2375(3)	C15	C16	1.3531(2)
Bi1	C27	2.2004(1)	C15	C20	1.4123(2)
O1	C1	1.3016(1)	C16	C17	1.3868(2)
O2	C1	1.2466(2)	C17	C18	1.3293(1)
O3	C3	1.3818(1)	C18	C19	1.3654(1)
O4	C8	1.2897(1)	C19	C20	1.3605(1)
O5	C8	1.2388(3)	C21	C22	1.3837(1)
O6	C10	1.3573(3)	C21	C26	1.3339(1)
C1	C2	1.5010(1)	C22	C23	1.3595(4)
C2	C3	1.4158(4)	C23	C24	1.3773(3)
C2	C7	1.3864(1)	C24	C25	1.3418(2)
C3	C4	1.3943(2)	C25	C26	1.3753(1)
C4	C5	1.3270(1)	C27	C28	1.3400(1)
C5	C6	1.3575(1)	C27	C32	1.3739(2)
C6	C7	1.3658(3)	C28	C29	1.3963(3)

ETUDE EXPERIMENTALE

ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

C8	C9	1.4717(1)	C29	C30	1.3618(2)
C9	C10	1.3684(2)	C30	C31	1.3414(1)
C9	C14	1.4040(2)	C31	C32	1.3602(4)
C10	C11	1.3926(1)			

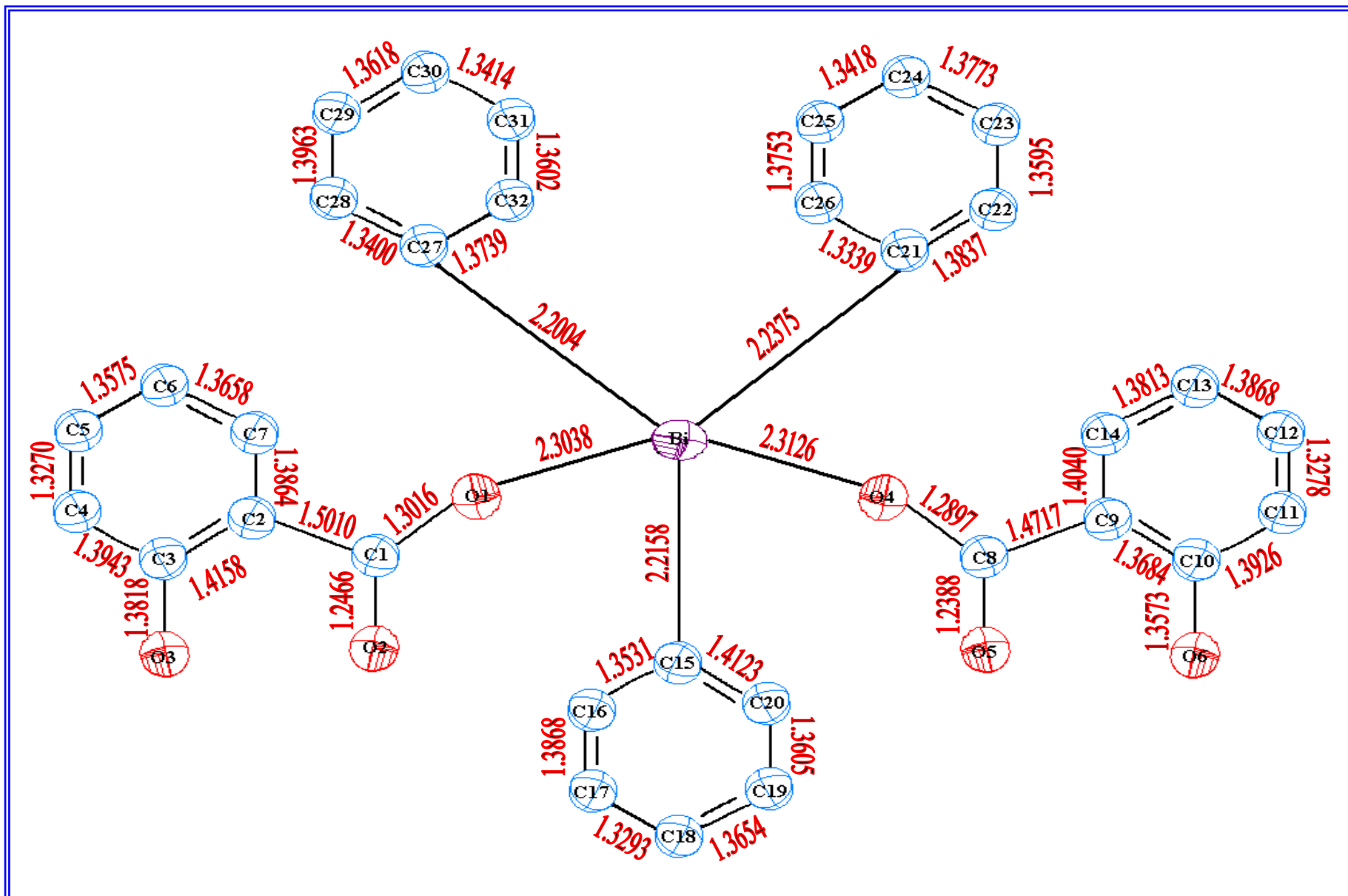


Figure IV.3 : Représentation de la molécule avec le système de numérotation des atomes employés et les distances interatomique.

IV.3. Angle de Valence :

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille (figure IV.4), le produit scalaire entre deux vecteurs \vec{AB} et \vec{AC} est donnée par:

$$\vec{AB} \vec{AC} = AB AC \cos \gamma \quad [V-2]$$

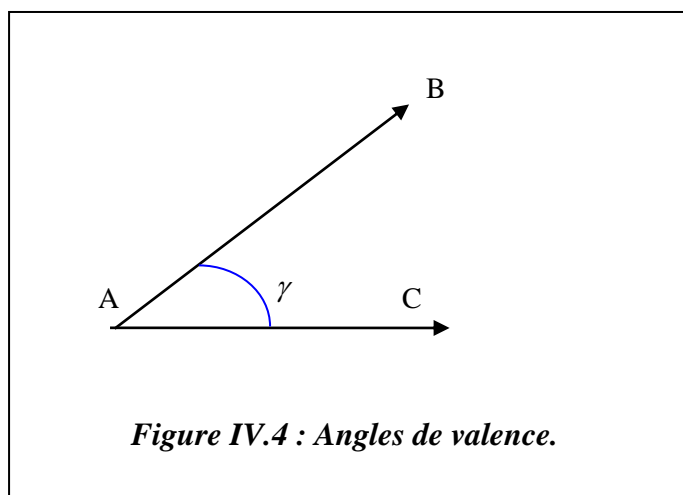
$$\vec{AB} \vec{AC} = a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C \quad [V-3]$$

$\Delta X_B, \Delta Y_B, \Delta Z_B$ (Les coordonnées de AB).

$\Delta X_C, \Delta Y_C, \Delta Z_C$ (Les coordonnées de AC).

L'angle de valence $\hat{BAC} = \gamma$ est donnée par:

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C}{AB AC} \quad [V-4]$$



Les valeurs des angles de valence sont reportées dans le tableau IV.2.

ETUDE EXPERIMENTALE
ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

Tableau IV.2 : Les angles de valence.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
O1	Bi1	O4	172.62(2)	O6	C10	C9	122.48(4)
O1	Bi1	C15	93.45(3)	O6	C10	C11	117.31(5)
O1	Bi1	C21	87.80(3)	C9	C10	C11	120.17(2)
O1	Bi1	C27	87.49(3)	C10	C11	C12	119.43(10)
O4	Bi1	C15	91.90(3)	C11	C12	C13	122.84(2)
O4	Bi1	C21	85.96(2)	C12	C13	C14	118.25(4)
O4	Bi1	C27	91.12(2)	C9	C14	C13	119.66(2)
C15	Bi1	C21	104.12(5)	Bi1	C15	C16	124.69(3)
C15	Bi1	C27	144.36(4)	Bi1	C15	C20	113.42(10)
C21	Bi1	C27	111.52(4)	C16	C15	C20	121.88(2)
Bi1	O1	C1	105.39(2)	C15	C16	C17	117.31(4)
Bi1	O4	C8	107.84(2)	C16	C17	C18	121.87(2)
O1	C1	O2	121.12(8)	C17	C18	C19	120.71(11)
O1	C1	C2	114.48(2)	C18	C19	C20	120.53(5)
O2	C1	C2	124.26(5)	C15	C20	C19	117.64(2)
C1	C2	C3	117.07(4)	Bi1	C21	C22	118.94(3)
C1	C2	C7	122.81(4)	Bi1	C21	C26	121.01(2)
C3	C2	C7	120.10(3)	C22	C21	C26	119.94(10)
O3	C3	C2	121.64(4)	C21	C22	C23	120.14(2)
O3	C3	C4	118.98(2)	C22	C23	C24	119.12(3)
C2	C3	C4	119.34(11)	C23	C24	C25	120.23(11)
C3	C4	C5	119.55(4)	C24	C25	C26	120.45(11)
C4	C5	C6	120.51(10)	C21	C26	C25	120.12(2)
C5	C6	C7	123.95(2)	Bi1	C27	C28	121.29(4)
C2	C7	C6	116.42(5)	Bi1	C27	C32	116.49(2)
O4	C8	O5	120.49(2)	C28	C27	C32	122.19(11)
O4	C8	C9	116.29(11)	C27	C28	C29	117.36(2)
O5	C8	C9	123.22(5)	C28	C29	C30	121.21(10)
C8	C9	C10	118.10(4)	C29	C30	C31	119.06(5)
C8	C9	C14	122.26(2)	C30	C31	C32	121.63(2)
C10	C9	C14	119.64(10)	C27	C32	C31	118.42(11)

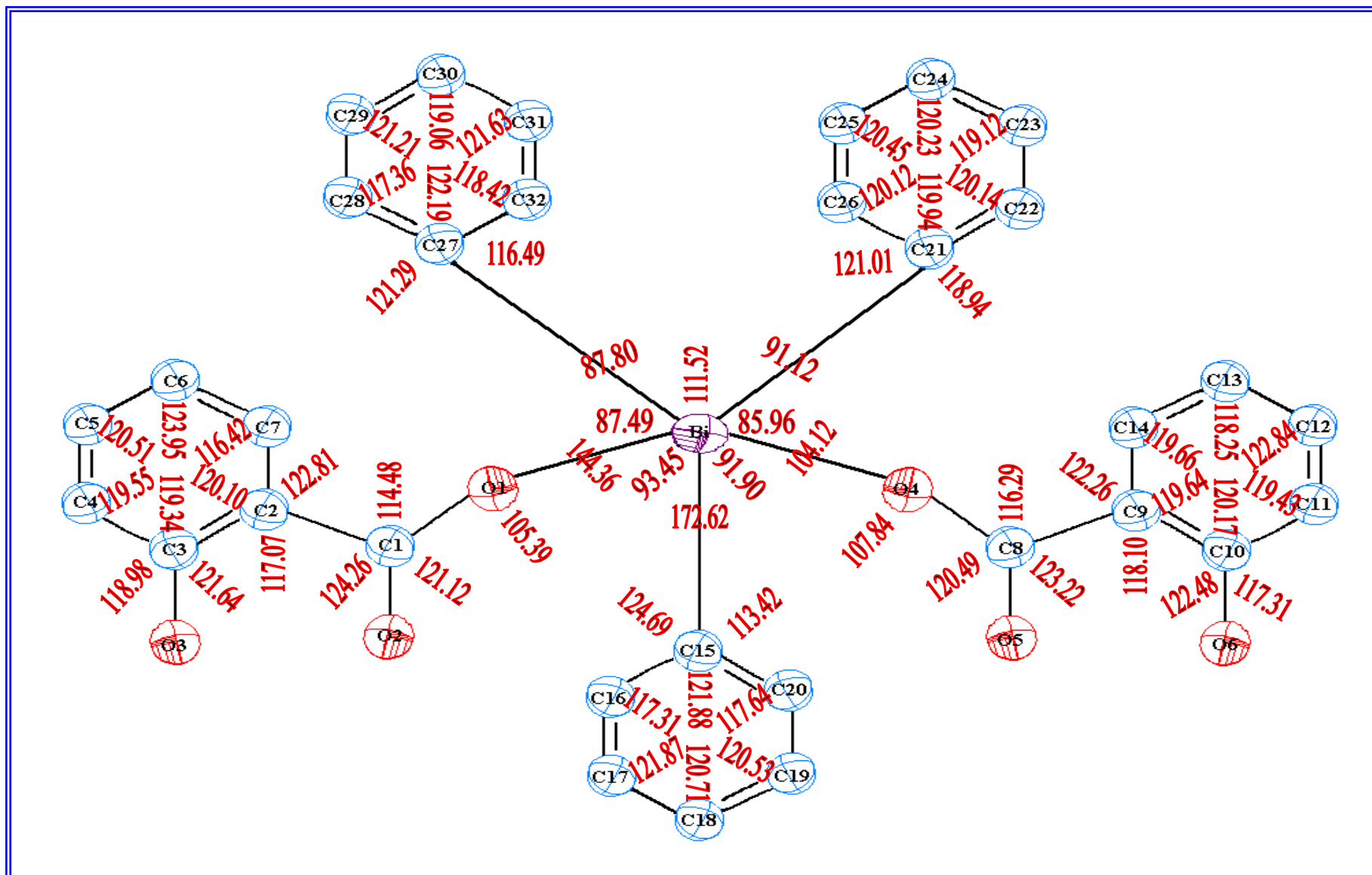


Figure IV.5 : Représentation de la molécule avec le système de numérotation des atomes employés et les angles de valence.

ETUDE EXPERIMENTALE
ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

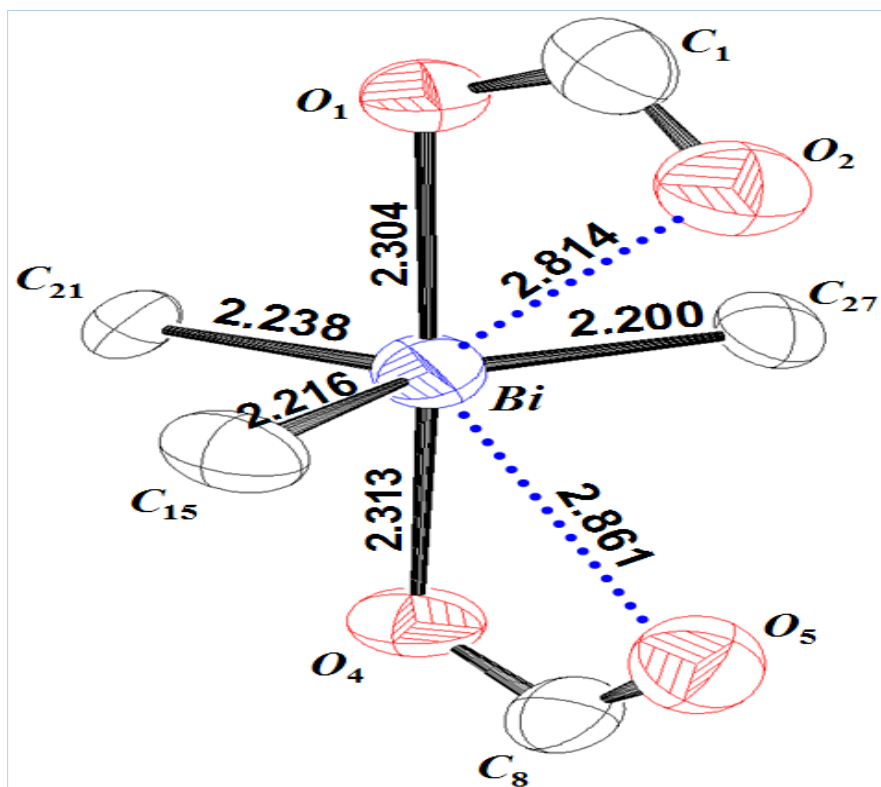


Figure IV.6.a : Longueurs des liaisons des atomes entourant le Bismuth.

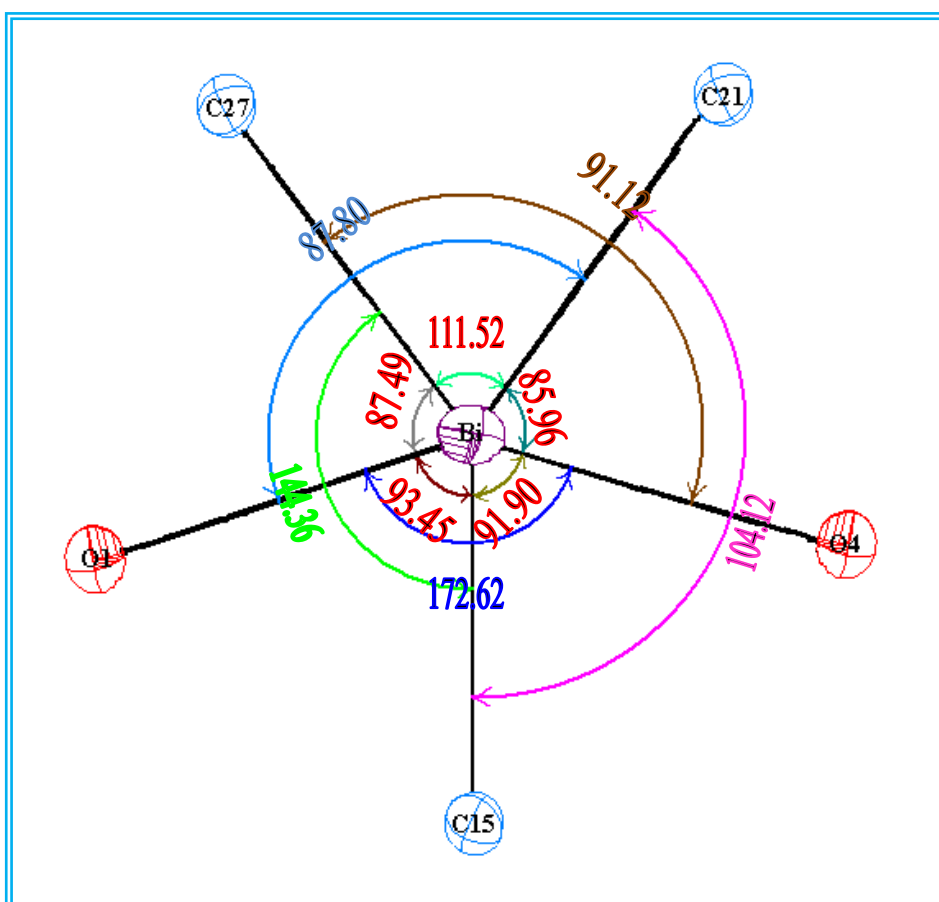
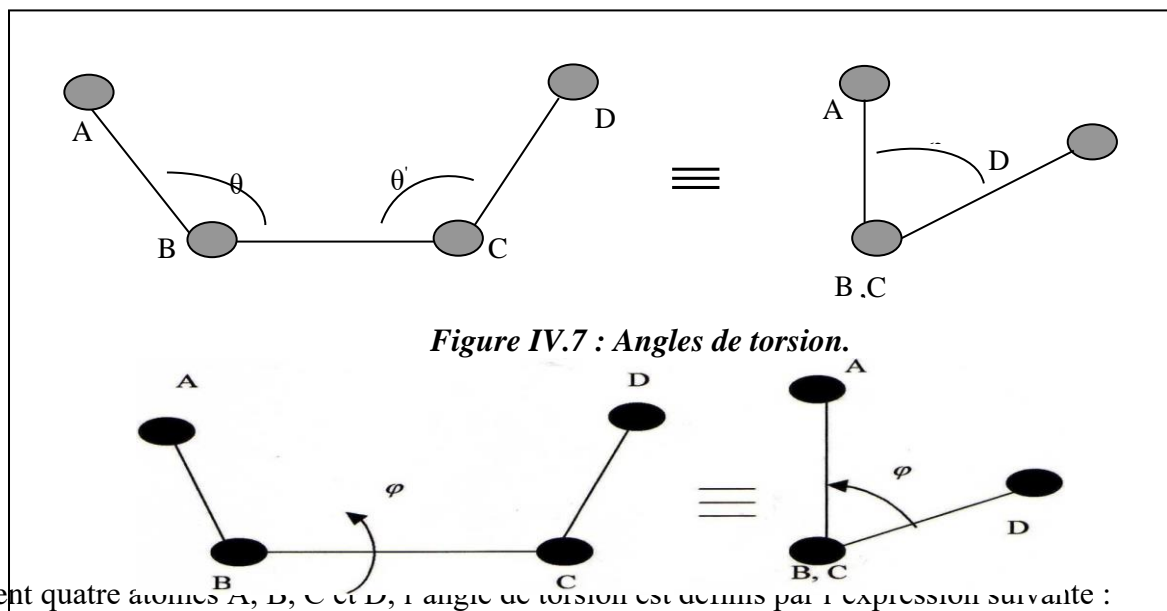


Figure IV.6.b : Angles de valence des atomes entourant le Bismuth.

IV.4. Angles de torsion :

On appelle angles de torsion, l'angle de rotation avec lequel la molécule tourne autour d'une liaison chimique (figure IV.7).



Soient quatre atomes A, B, C et D, l'angle de torsion est défini par l'expression suivante :

$$\cos \varphi = \frac{(\overline{AB} \cdot \overline{BC})(\overline{BC} \cdot \overline{CD})}{AB(BC)^2 CD \sin \theta_{ABC} \sin \theta_{BCD}} \quad [V - 5]$$

Les valeurs des angles de torsion sont reportées dans le tableau IV.3. Les résultats de l'analyse structurale sont comparables à ceux donnés dans la littérature à savoir [26]:

-La valeur moyenne des liaisons aromatiques est de 1.395 Å

-La longueur de la liaison Carbone-Bismuth est de 2.21 Å

Rappelons que la longueur de liaison carbone- hydrogène a été fixée à la valeur théorique de 1.08.

ETUDE EXPERIMENTALE
ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

Tableau IV.3 : Les angles de torsion.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Angle (°)
O4	Bi1	O1	C1	-148.12	C3	C2	C7	C6	-2.81
C15	Bi1	O1	C1	75.50	O3	C3	C4	C5	175.31
C21	Bi1	O1	C1	179.52	C2	C3	C4	C5	-2.29
C27	Bi1	O1	C1	-68.82	C3	C4	C5	C6	2.76
O1	Bi1	O4	C8	155.21	C4	C5	C6	C7	-3.45
C15	Bi1	O4	C8	-68.34	C5	C6	C7	C2	3.39
C21	Bi1	O4	C8	-172.36	O4	C8	C9	C10	-177.60
C27	Bi1	O4	C8	76.14	O4	C8	C9	C14	2.98
O1	Bi1	C15	C16	-101.51	O5	C8	C9	C10	3.00
O1	Bi1	C15	C20	77.26	O5	C8	C9	C14	-176.42
O4	Bi1	C15	C16	83.58	C8	C9	C10	O6	2.49
O4	Bi1	C15	C20	-97.65	C8	C9	C10	C11	-179.81
C21	Bi1	C15	C16	169.89	C14	C9	C10	O6	-178.08
C21	Bi1	C15	C20	-11.34	C14	C9	C10	C11	-0.37
C27	Bi1	C15	C16	-11.01	C8	C9	C14	C13	-179.33
C27	Bi1	C15	C20	167.76	C10	C9	C14	C13	1.26
O1	Bi1	C21	C22	-165.63	O6	C10	C11	C12	177.42
O1	Bi1	C21	C26	10.43	C9	C10	C11	C12	-0.40
O4	Bi1	C21	C22	18.32	C10	C11	C12	C13	0.29
O4	Bi1	C21	C26	-165.61	C11	C12	C13	C14	0.60
C15	Bi1	C21	C22	-72.63	C12	C13	C14	C9	-1.36
C15	Bi1	C21	C26	103.44	Bi1	C15	C16	C17	-179.16
C27	Bi1	C21	C22	107.94	C20	C15	C16	C17	2.17
C27	Bi1	C21	C26	-76.00	Bi1	C15	C20	C19	178.95
O1	Bi1	C27	C28	101.92	C16	C15	C20	C19	-2.24
O1	Bi1	C27	C32	-76.02	C15	C16	C17	C18	-0.17
O4	Bi1	C27	C28	-85.34	C16	C17	C18	C19	-1.73
O4	Bi1	C27	C32	96.72	C17	C18	C19	C20	1.64
C15	Bi1	C27	C28	9.50	C18	C19	C20	C15	0.29
C15	Bi1	C27	C32	-168.44	Bi1	C21	C22	C23	175.91
C21	Bi1	C27	C28	-171.43	C26	C21	C22	C23	-0.20
C21	Bi1	C27	C32	10.62	Bi1	C21	C26	C25	-176.08
Bi1	O1	C1	O2	-8.01	C22	C21	C26	C25	-0.05
Bi1	O1	C1	C2	176.08	C21	C22	C23	C24	0.53
Bi1	O4	C8	O5	-1.83	C22	C23	C24	C25	-0.62
Bi1	O4	C8	C9	178.75	C23	C24	C25	C26	0.37
O1	C1	C2	C3	177.38	C24	C25	C26	C21	-0.04
O1	C1	C2	C7	-4.16	Bi1	C27	C28	C29	178.00
O2	C1	C2	C3	1.62	C32	C27	C28	C29	-4.18
O2	C1	C2	C7	-179.92	Bi1	C27	C32	C31	-178.10
C1	C2	C3	O3	3.34	C28	C27	C32	C31	3.98
C1	C2	C3	C4	-179.12	C27	C28	C29	C30	2.45
C7	C2	C3	O3	-175.16	C28	C29	C30	C31	-0.55
C7	C2	C3	C4	2.37	C29	C30	C31	C32	0.30
C1	C2	C7	C6	178.78	C30	C31	C32	C27	-1.92

ETUDE EXPERIMENTALE
ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

La figure suivante schématise les ellipsoïdes d'agitation thermique de notre molécule obtenue par le programme **ORTEP3** [27]. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de diamètre arbitraire.

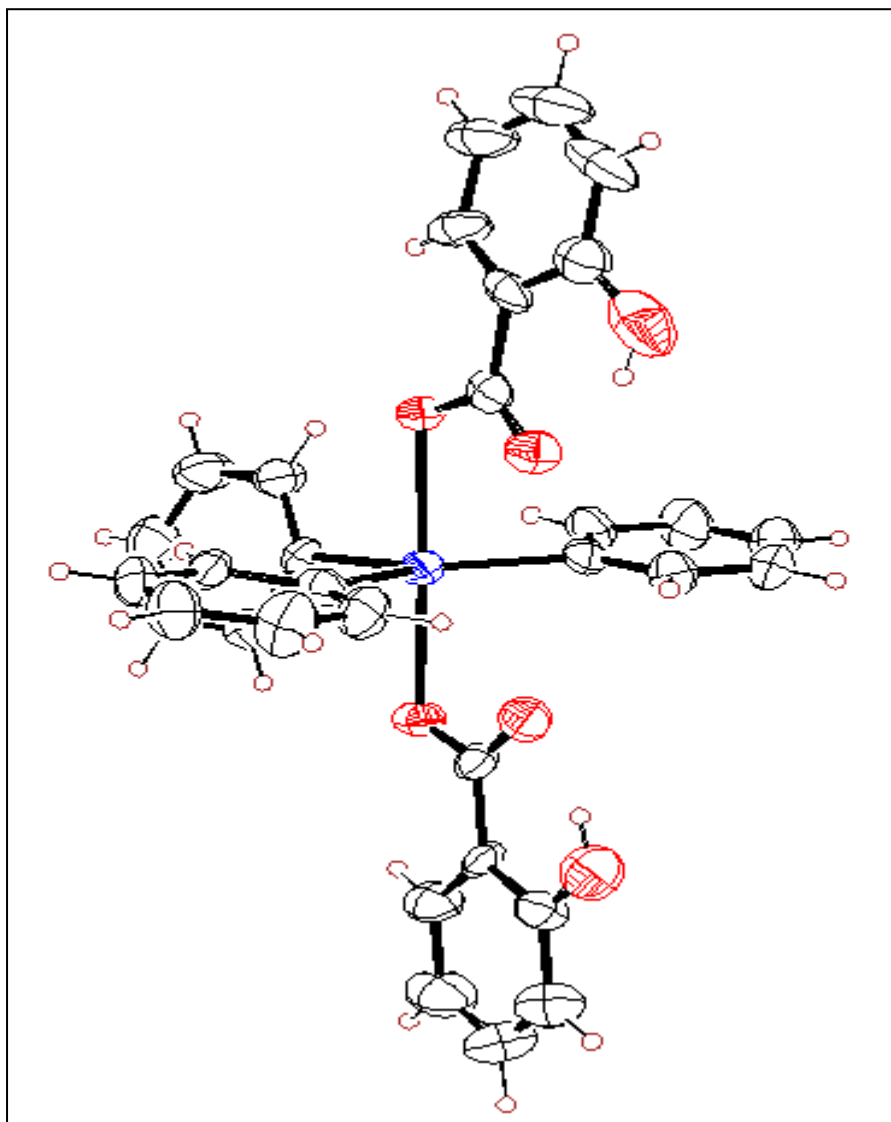


Figure IV.8. : Ellipsoïdes d'agitation thermique.

IV.5. Liaison Hydrogène :

Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes [Guymont, M., (2003)] sont au nombre trois (Tableau IV.4). La liaison hydrogène O3 – H3 — O2 est responsable de l'empilement moléculaire suivant l'axe cristallographique b dans la maille élémentaire.

Tableau IV.4: Les différentes liaisons hydrogène possibles.

<i>D – H (A[•])</i>	<i>D – A (A[•])</i>	<i>H – A (A[•])</i>	<i>D – H ... A (A[•])</i>
O3-H3	O3...O2 (0)	H3...O2 (0)	O3-H3 ...O2 (0)
0.820(.000)	2.558(.000)	1.822(.000)	148.48(0.01)
O6-H6	O6...O5 (0)	H6...O5 (0)	O6-H6 ...O5 (0)
0.820(.000)	2.525(.000)	1.798(.000)	146.89(0.00)
C7-H7	C7...O1 (0)	H7...O1 (0)	C7-H7 ...O1 (0)
0.929(.000)	2.793(.000)	2.533(.000)	96.37(0.01)
C14-H14	C14...O4 (0)	H14...O4 (0)	C14-H14 ...O4(0)
0.930(.000)	2.793(.000)	2.513(.000)	97.68(0.00)
C16-H16	C16...O5 (0)	H16...O5 (0)	C16-H16 ...O5(0)
0.931(.000)	3.039(.000)	2.556(.000)	112.68(0.00)
C22-H22	C22...O4 (0)	H22...O4 (0)	C22-H22 ...O4(0)
0.930(.000)	3.002(.000)	2.369(.000)	125.10(0.00)
C26-H26	C26...O1 (0)	H26...O1 (0)	C26-H26 ...O1(0)
0.929(.000)	3.078(.000)	2.453(.000)	124.69(0.00)
C28-H28	C28...O2 (0)	H28...O2 (0)	C28-H28 ...O2(0)
0.930(.000)	3.109(.000)	2.777(.000)	102.15(0.00)
C28-H28	C28...O5 (0)	H28...O5 (0)	C28-H28 ...O5(0)
0.930(.000)	3.133(.000)	2.636(.000)	114.18(0.00)

A : Accepteur, D : Donneur

Les positions équivalentes :

(0) X, Y, Z

La figure IV.9 montre les différentes liaisons hydrogène possibles (traits discontinus) responsables de l'empilement moléculaire dans la maille suivant les différentes directions de l'espace.

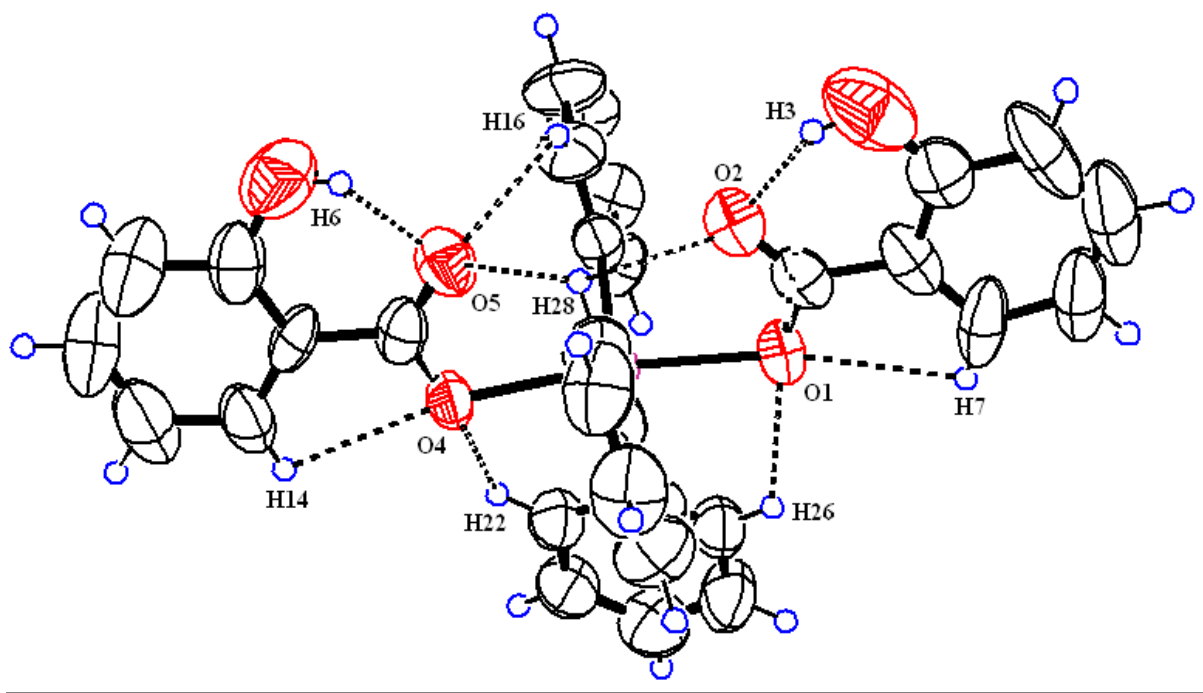


Figure IV.9 : Représentation des liaisons hydrogènes.

L'empilement moléculaire dans la maille est représenté sur la figure IV.10. Cette représentation montre bien la présence de deux molécules dans la maille élémentaire, ce qui correspond à $Z = 2$. Ce qui correspond bien au groupe d'espace triclinique centrosymétrique $P\bar{1}$ avec deux positions générales (x, y, z) et $(-x, -y, -z)$.

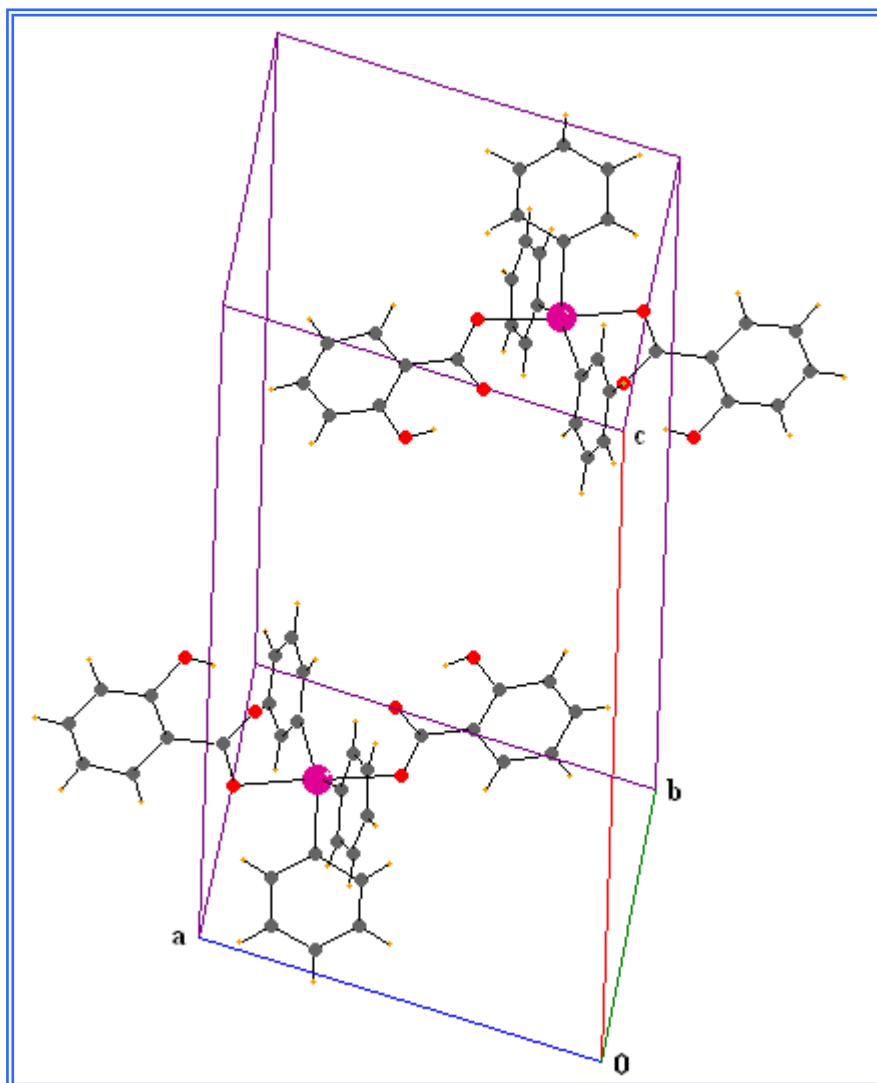


Figure IV.10 : Empilement moléculaire dans la maille élémentaire.

Discussion des résultats :

Les résultats obtenus à la fin de l'analyse structurale (Distance, angle de valence, angle de torsion) son en bon accord avec ceux donnés par la littérature (voir annexe). La valeur moyenne des longueurs des liaisons dans les différents cycles benzéniques obtenues par diffraction des rayons X est de 1,38 (2) Å et dans la littérature la liaison C – C dans un cycle aromatique est de 1,39 Å.

La liaison C = O dans le groupement Salicylate (C1 – O2 et C8 – O5) est de 1,24 Å, alors celle de la théorie est de 1,20 Å.

Pour les trois différentes liaisons Bi – C entre l'atome de bismuth et les trois phényles dont les valeurs obtenues par DRX sont : Bi – C15 : 2,21 Å, Bi – C21 : 2,23 Å et Bi – C27 : 2,20 Å, par comparaison avec la théorie (Bi – C : 2,21 Å) les différentes valeurs obtenues sont dans les normes.

Ces résultats montrent la stabilité de la structure retenue, témoignent de la qualité du spectre de diffraction des rayons X enregistré et aussi l'efficacité du formalisme de traitement des données utilisé (formalisme de Blessing).

La structure finale a été déposée à la banque de données *Cambridge Crystallographic Data Center* « CCDC » sous le code : CCDC 737905.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le travail présenté dans ce mémoire nous a permis, d'une part de déterminer la structure absolue du composé *Bis (Salicylate) de triphényl bismuth* et d'autre part d'affiner les paramètres structuraux obtenus.

Nous avons pu voir que la résolution structurale à partir de la diffraction des rayons X exige tout d'abord un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction du matériau étudié, suivi d'un traitement à l'aide de différents programmes. Ainsi, nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour réduire les intensités mesurées. Ensuite, en tenant compte des différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter les mesures (Lorentz - polarisation, extinction...), nous avons abouti aux modules des facteurs de structure lesquels interviennent dans l'analyse structurale.

ETUDE EXPERIMENTALE

ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

La résolution structurale à partir des intensités diffractées n'était pas directe et que beaucoup de précautions devaient être prises aussi bien dans le domaine expérimental qu'au niveau de traitement des données brutes. Elle est réalisée par les méthodes directes, rendu plus précise par l'affinement utilisant la méthode des moindres carrés. Cette méthode est très efficace pour ajuster un modèle théorique sur un ensemble d'observables.

A la lumière de cette étude, nous pouvons avancer que:

La diffraction des rayons X reste une technique puissante pour la détermination des structures cristallines mais le recours à un modèle mathématique est indispensable pour reconstruire l'information sur la phase.

La molécule étudiée appartient au groupe d'espace centrosymétrique $P\bar{1}$ avec deux molécules dans la maille élémentaire. L'empilement moléculaire dans la maille a bien montré les deux positions symétriques de cette molécule.

Les longueurs des liaisons ainsi que les angles de valence obtenues par l'analyse structurale sont en bon accord avec les distances et les angles théoriques. Ceci témoigne de la qualité de la structure retenue.

La représentation tridimensionnelle de la molécule a met en évidence la position axiale des deux groupements salicylates et la position équatorial des trois phényles.

La connaissance de la structure moléculaire est indispensable afin de mettre en évidence le rapport entre la structure et l'activité chimique de ce type de composés.

La structure finale retenue a été déposée à la banque de données *Cambridge Crystallographic Data Center* « CCDC » sous le code : **CCDC 737905**.

L'ambition sous-jacente à ce travail, au delà de la détermination structurale est l'analyse de la densité électronique de la molécule $C_{32}H_{25}BiO_6$. Ceci exige un enregistrement des données à basse température pour minimiser l'effet de l'agitation thermique.

D'autre part, nous préconisons comme travail ultérieur une confrontation des résultats

de l'expérience de diffraction des rayons X à ceux des calculs théoriques.

ANNEXE

Les programmes utilisés pour le traitement d'une structure ;

Les réflexions enregistrées. Fichier Bismuth.hkl ;

Le facteur de diffusion atomique et distances interatomiques ;

ANNEXE A

Les programmes utilisés pour le traitement d'une structure :

Cette partie décrit les programmes informatiques utilisés. Ces logiciels sont cités depuis la sélection du cristal jusqu'à l'obtention de sa géométrie; ce sont par ordre:

- ✓ **ENRAF NONIUS CAD4 software:** collecte des données.
- ✓ **ENRAF NONIUS CAD4 software:** recherche et affinement de la maille.
- ✓ **SHELXS93 (1993), Sheldrick :** résolution de la structure.
- ✓ **SHELXL93 (1993), Sheldrick :** affinement de la structure.
- ✓ **ORTEP (1976), Johnson:** dessin de la molécule.
- ✓ **PLUTO (1978), Motherwell & Clegg :** dessin de la molécule.

1. Présentation des programmes appliqués dans le traitement des données brutes :

- **Programme CAD4tape :**

Ce programme décode les données de l'enregistrement. Il produit un fichier nommé (Bismuth.RAW) contenant les réflexions de Bragg et leurs intensités correspondantes (Bismuth.HKL) voir l'organigramme IV.

- **Programme REFPK :**

Ce programme examine et analyse les profils des réflexions. Son exécution nécessite un fichier fourni par l'utilisateur (REFPK.DAT). Ce dernier fichier contient les informations suivantes :

1. TITRE: titre attribué au fichier résultats.
2. FILE2: nom du fichier des résultats.
3. Paramètres de la maille : a, b, c ; α , β , γ .
4. DIFF(A): type de diffractomètre (CAD4 NONIUS).
5. TARGET : type du tube à rayons X (M_o).
6. MONOCR: nature du monochromateur (graphite).

- **Programme BGLP :**

A ce niveau, on effectue la correction de Lorentz- Polarisation, soustraction du bruit de fond et calcul de l'intensité nette intégrée. Ce programme utilise les résultats de l'exécution de l'étape précédente et ne nécessite aucun fichier de données supplémentaire.

- **Programme scale3 :**

Ce programme permet de corriger les intensités des réflexions par rapport à la croissance du faisceau incident au cours du temps. Le lancement du programme SCALE3 nécessite la présence du fichier SCALE3.DAT dont le contenu est le suivant:

1. TITLE : décodage des données du composé: Bismuth.
2. FILE1 : nom du fichier contenant les réflexions.
3. FILE2 : nom du fichier des résultats.
4. VARIABLES DE CONTRÔLE: permettent de mieux suivre l'exécution.

Programme SORTAV :

Ce programme calcule la moyenne des réflexions équivalentes. Pour le lancement, l'utilisateur doit remplir le fichier SORTAV.DAT qui contient essentiellement les données suivantes:

1. TITLE : décodage des données du composé Bismuth.
2. NFILE: nombre de fichiers contenant les réflexions.
3. FILE1 : nom du fichier contenant les réflexions.
4. GROUPE: groupe de symétrie, paramètres de la maille.

2. Présentation des programmes appliqués dans la résolution et l'affinement de la structure :

Au cours de la résolution et l'affinement de la structure de Bismuth, on a utilisé respectivement les deux programmes suivants:

- SHELXS [24].
- SHELXL [25].

L'exécution de chaque programme nécessite la présence de deux fichiers:

- **Fichier .INS** : Contenant les paramètres de contrôle ainsi que des données concernant la symétrie de la maille et les positions atomiques.
- **Fichier .hkl** : Contient l'ensemble des réflexions (hkl , F_o , $\sigma(F_o)$) avec $\sigma(F_o)$ est l'erreur commise sur F_o .

🔍 L'accord entre SHELXS et SHELXL :

Le passage de la première étape concernant la résolution structurale à la seconde étape qui est l'affinement de la structure est résumé dans l'organigramme I.

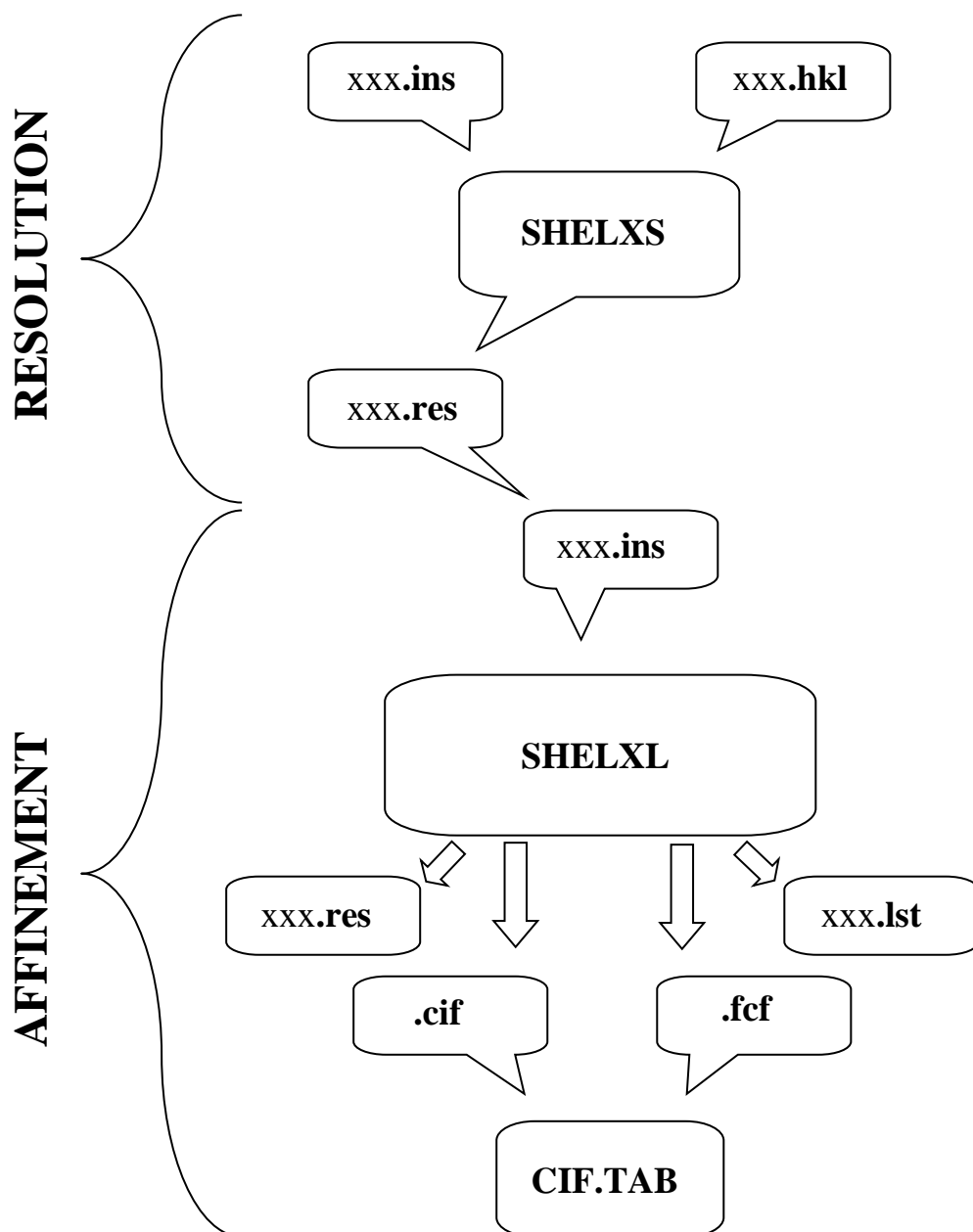
On désigne par xxx le nom de la structure à résoudre. L'utilisateur doit fournir un fichier xxx.hkl contenant l'ensemble des réflexions observées. En premier lieu, on introduit le fichier xxx.hkl et le fichier xxx.ins. Ce dernier contient les paramètres de contrôle.

A la fin du traitement du premier modèle (SHELXS), il résulte un fichier xxx.res, qui maintient la meilleure structure obtenue. Celle-ci est assez grossière ou incomplète, elle peut être améliorée avec le programme SHELXL. Donc l'exécution de ce dernier nécessite le même type de fichiers employés au cours de la première procédure. Le fichier xxx.res est utilisé comme fichier xxx.ins après certaines modifications.

Un résumé du progrès de l'affinement est donné dans la liste xxx.lst; et comme résultat de ce traitement, on obtient le fichier.CIF pour l'archive et un autre pour les données de réflexions nommé xxx.fcf.

ANNEXE B

L'organigramme I



ANNEXE C

⊗ Définition des différentes instructions utilisées dans le fichier .ins :

TITL : Titre attribué à la structure étudiée.

CELL : Longueur d'onde (λ) et les paramètres de la maille élémentaire (a, b, c ; α , β , γ).

ZERR: Nombre de molécules dans la maille et les erreurs affectées à chaque paramètre.

LATT: Type du réseau et la centrosymétrie affectée d'un signe (+) ou de la, non centro-symétrie affectée d'un signe (-).

SYMM : Carte de symétrie engendrée par les différents éléments de symétrie du groupe considéré.

SFAC : Type d'atomes contenus dans la maille. L'ordre de leur introduction est important, le premier atome portera le numéro 1 et le second le numéro 2 et ainsi de suite.

UNIT : Nombre d'atomes dans la maille; il faut respecter l'ordre précisé précédemment.

L.S : Nombre de cycles d'affinement (Least-squares).

OMIT : Supprimer les mauvaises réflexions.

ANIS : Introduction du caractère anisotrope.

AFIX : Fixer les positions atomiques (pour générer les hydrogènes).

HKLF : Lire les paramètres h, k, l, Fo, σ (Fo).

TREF : Utilisé pour les méthodes directes.

Après la résolution structurale, nous avons utilisé le programme 'PLUTO' pour avoir le dessin de notre molécule.

⊗ Le programme PLUTO avec les définitions des différentes instructions utilisées dans ce fichier:

LABEL ALL : mettre le nom de tous les atomes.

UNLABEL H: ne pas mettre le nom des atomes d'hydrogènes.

COLR Bi YELLOW O RED H BLUE: Choix des couleurs.

VIEW XO XROT 95 YROT 185: projection selon l'axe X.

RADHATOMS Bi 0.21 O 0.19 C 0.18 H 0.06: diamètre des atomes.

RADII BONDS ALL .03 5 : mettre les liaisons.

ETUDE EXPERIMENTALE

ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

ETUDE EXPERIMENTALE
ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

ANNEXE D

Le facteur de diffusion atomique et les distances interatomiques :

1 - Le facteur de diffusion atomique :

Sinθ/λ (Å ⁻¹)	H	C	O	Bi
0.00	1.000	6.000	8.000	83.000
0.01	0.998	5.990	7.992	82.947
0.02	0.991	5.958	7.967	82.784
0.03	0.980	5.907	7.926	82.518
0.04	0.966	5.837	7.869	82.154
0.05	0.947	5.749	7.798	81.700
0.06	0.925	5.613	7.712	81.167
0.07	0.900	5.526	7.612	80.563
0.08	0.872	5.396	7.501	79.901
0.09	0.842	5.255	7.378	79.189
0.10	0.811	5.107	7.245	78.438
0.11	0.778	4.952	7.103	77.657
0.12	0.744	4.794	6.954	76.852
0.13	0.710	4.633	6.798	76.032
0.14	0.676	4.472	6.637	75.202
0.15	0.641	4.311	6.472	74.365
0.16	0.608	4.153	6.304	73.527
0.17	0.574	3.998	6.134	72.689
0.18	0.542	3.847	5.964	71.855
0.19	0.511	3.701	5.793	71.026
0.20	0.481	3.560	5.623	70.203
0.22	0.424	3.297	5.289	68.578
0.24	0.373	3.058	4.965	66.987
0.25	0.530	2.949	4.808	66.204
0.26	0.328	2.846	4.655	65.430
0.28	0.287	2.658	4.363	63.909
0.30	0.251	2.494	4.089	62.425
0.32	0.222	2.351	3.834	60.977
0.34	0.193	2.227	3.599	59.566
0.35	0.180	2.171	3.489	58.875
0.36	0.169	2.120	3.383	58.193
0.38	0.148	2.028	3.186	56.859
0.40	0.130	1.948	3.006	55.563
0.42	0.115	1.880	2.844	54.306
0.44	0.101	1.821	2.697	53.089
0.45	0.095	1.794	2.629	52.495
0.46	0.090	1.770	2.564	51.910
0.48	0.079	1.723	2.445	50.771
0.50	0.071	1.681	2.338	49.669
0.55	0.053	1.603	2.115	47.077
0.60	0.040	1.537	1.946	44.700
0.65	0.031	1.479	1.816	42.517
0.70	0.024	1.426	1.714	40.501
0.80	0.015	1.322	1.568	36.879
0.90	0.010	1.219	1.463	33.680
1.00	0.007	1.114	1.377	30.805
1.10	0.005	1.012	1.298	28.208
1.20	0.003	0.914	1.221	25.875
1.30	0.003	0.822	1.145	23.804
1.40	0.002	0.736	1.070	21.992
1.50	0.001	0.659	0.997	20.429
1.60		0.588	0.926	19.097
1.70		0.525	0.857	17.969
1.80		0.463	0.792	17.017
1.90		0.418	0.731	16.207
2.00		0.373	0.674	15.510
2.50		0.216	0.443	12.896
3.00		0.130	0.292	10.690
3.50		0.081	0.196	8.704
4.00		0.053	0.134	7.145
5.00		0.025	0.067	5.351
6.00		0.013	0.037	4.505

ETUDE EXPERIMENTALE

ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

ANNEXE E

2 – Les distances interatomiques :

<i>Type de liaison</i>		<i>Longueur (Å)</i>
<i>C – C</i>	<i>Sp³ – Sp³</i>	<i>1.53</i>
	<i>Sp³ – Sp²</i>	<i>1.50</i>
	<i>Sp³ – Sp¹</i>	<i>1.46</i>
	<i>Sp² – Sp²</i>	<i>1.45</i>
	<i>Aromatique</i>	<i>1.39</i>
	<i>Car – Sp²</i>	<i>1.47</i>
	<i>Car – C hétérocycle</i>	<i>1.49</i>
<i>C = C</i>	<i>>C=C</i>	<i>1.33</i>
	<i>>C=C=C</i>	<i>1.31</i>
	<i>>C=C=C=C<</i>	<i>1.28</i>
<i>C – O</i>	<i>R-O-R</i>	<i>1.43</i>
	<i>RCO-OR</i>	<i>1.34</i>
	<i>RCOO-R</i>	<i>1.44</i>
<i>C = O</i>	<i>>C=O</i>	<i>1.20</i>
<i>C – Bi</i>	<i>Sp³-Bi</i>	<i>2.21</i>
<i>C – H</i>	<i>Sp³- H</i>	<i>1.09</i>
	<i>Car- H</i>	<i>1.08</i>
	<i>Sp²-H</i>	<i>1.07</i>
<i>Bi – O</i>	<i>>Bi-O-</i>	<i>2.30</i>

ANNEXE

Les programmes utilisés pour le traitement d'une structure ;

Les réflexions enregistrées. Fichier Bismuth.hkl ;

Le facteur de diffusion atomique et distances interatomiques ;

ANNEXE A

Les programmes utilisés pour le traitement d'une structure :

Cette partie décrit les programmes informatiques utilisés. Ces logiciels sont cités depuis la sélection du cristal jusqu'à l'obtention de sa géométrie; ce sont par ordre:

- ✓ **ENRAF NONIUS CAD4 software**: collecte des données.
- ✓ **ENRAF NONIUS CAD4 software**: recherche et affinement de la maille.
- ✓ **SHELXS93 (1993), Sheldrick** : résolution de la structure.
- ✓ **SHELXL93 (1993), Sheldrick** : affinement de la structure.
- ✓ **ORTEP (1976), Johnson**: dessin de la molécule.
- ✓ **PLUTO (1978), Motherwell & Clegg** : dessin de la molécule.

1. Présentation des programmes appliqués dans le traitement des données brutes :

- **Programme CAD4tape :**

Ce programme décode les données de l'enregistrement. Il produit un fichier nommé (Bismuth.RAW) contenant les réflexions de Bragg et leurs intensités correspondantes (Bismuth.HKL) voir l'organigramme IV.

- **Programme REFPK :**

Ce programme examine et analyse les profils des réflexions. Son exécution nécessite un fichier fourni par l'utilisateur (REFPK.DAT). Ce dernier fichier contient les informations suivantes :

1. TITRE: titre attribué au fichier résultats.
2. FILE2: nom du fichier des résultats.
3. Paramètres de la maille : a, b, c ; α , β , γ .
4. DIFF(A): type de diffractomètre (CAD4 NONIUS).
5. TARGET : type du tube à rayons X (M_o).
6. MONOCR: nature du monochromateur (graphite).

- **Programme BGLP :**

A ce niveau, on effectue la correction de Lorentz- Polarisation, soustraction du bruit de fond et calcul de l'intensité nette intégrée. Ce programme utilise les résultats de l'exécution de l'étape précédente et ne nécessite aucun fichier de données supplémentaire.

- **Programme scale3 :**

Ce programme permet de corriger les intensités des réflexions par rapport à la croissance du faisceau incident au cours du temps. Le lancement du programme SCALE3 nécessite la présence du fichier SCALE3.DAT dont le contenu est le suivant:

ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

1. TITLE : décodage des données du composé: Bismuth.
2. FILE1 : nom du fichier contenant les réflexions.
3. FILE2 : nom du fichier des résultats.
4. VARIABLES DE CONTRÔLE: permettent de mieux suivre l'exécution.

Programme SORTAV :

Ce programme calcule la moyenne des réflexions équivalentes. Pour le lancement, l'utilisateur doit remplir le fichier SORTAV.DAT qui contient essentiellement les données suivantes:

1. TITLE : décodage des données du composé Bismuth.
2. NFILE: nombre de fichiers contenant les réflexions.
3. FILE1 : nom du fichier contenant les réflexions.
4. GROUPE: groupe de symétrie, paramètres de la maille.

2. Présentation des programmes appliqués dans la résolution et l'affinement de la structure :

Au cours de la résolution et l'affinement de la structure de Bismuth, on a utilisé respectivement les deux programmes suivants:

- SHELXS [24].
- SHELXL [25].

L'exécution de chaque programme nécessite la présence de deux fichiers:

- **Fichier .INS :** Contenant les paramètres de contrôle ainsi que des données concernant la symétrie de la maille et les positions atomiques.
- **Fichier .h k l :** Contient l'ensemble des réflexions ($h k l$, F_o , $\sigma(F_o)$) avec $\sigma(F_o)$ est l'erreur commise sur F_o .

🔗 L'accord entre SHELXS et SHELXL :

Le passage de la première étape concernant la résolution structurale à la seconde étape qui est l'affinement de la structure est résumé dans l'organigramme I.

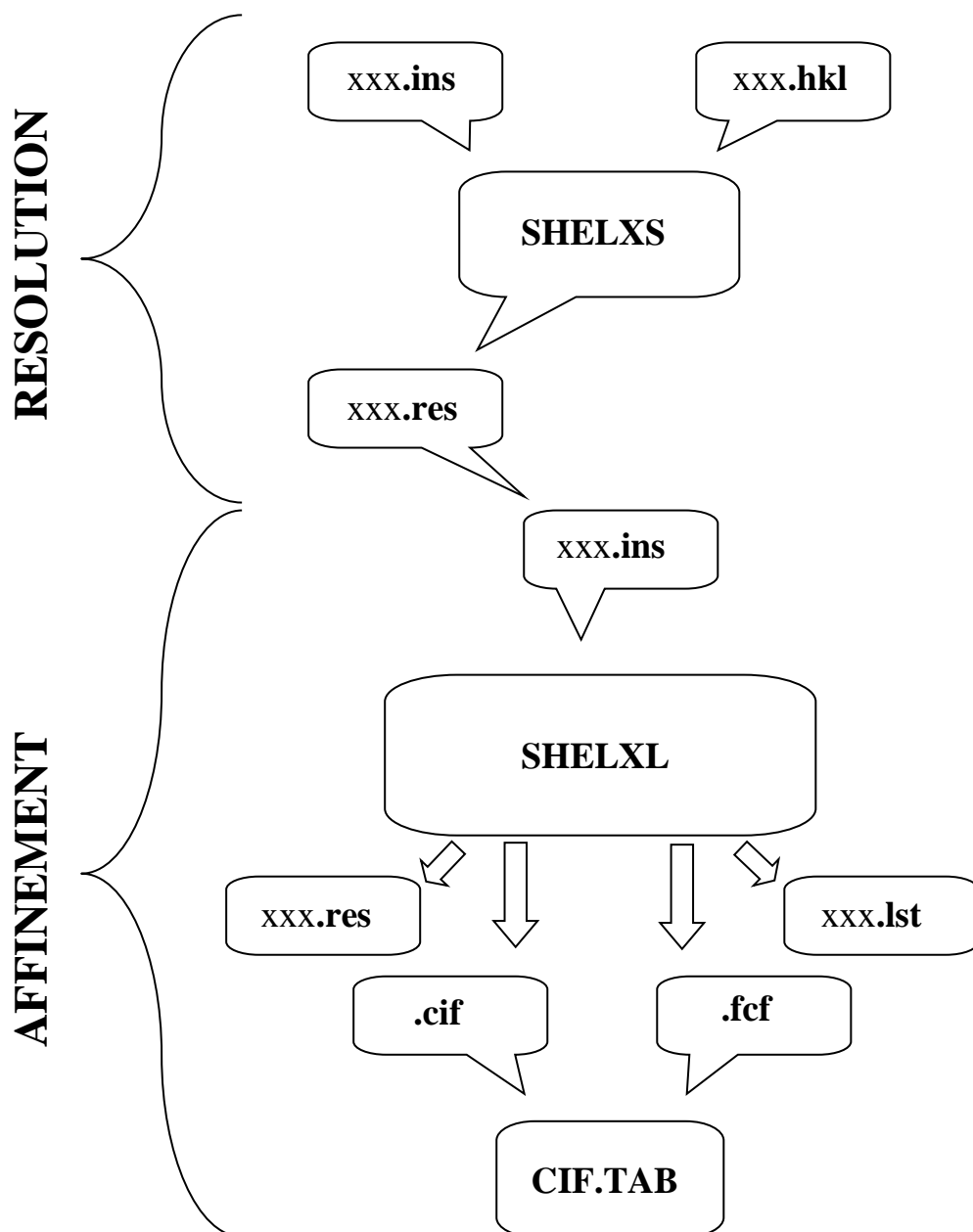
On désigne par xxx le nom de la structure à résoudre. L'utilisateur doit fournir un fichier xxx.hkl contenant l'ensemble des réflexions observées. En premier lieu, on introduit le fichier xxx.hkl et le fichier xxx.ins. Ce dernier contient les paramètres de contrôle.

A la fin du traitement du premier modèle (SHELXS), il résulte un fichier xxx.res, qui maintient la meilleure structure obtenue. Celle ci est assez grossière ou incomplète, elle peut être améliorée avec le programme SHELXL. Donc l'exécution de ce dernier nécessite le même type des fichiers employés au cours de la première procédure. Le fichier xxx.res est utilisé comme fichier xxx.ins après certaines modifications.

Un résumé du progrès de l'affinement est donné dans la liste xxx.lst; et comme résultat de ce traitement, on obtient le fichier.CIF pour l'archive et un autre pour les données de réflexions nommé xxx.fcf.

ANNEXE B

L'organigramme I



ANNEXE C

⊗ Définition des différentes instructions utilisées dans le fichier .ins :

TITL : Titre attribué à la structure étudiée.

CELL : Longueur d'onde (λ) et les paramètres de la maille élémentaire (a, b, c ; α , β , γ).

ZERR: Nombre de molécules dans la maille et les erreurs affectées à chaque paramètre.

LATT: Type du réseau et la centrosymétrie affectée d'un signe (+) ou de la, non centro-symétrie affectée d'un signe (-).

SYMM : Carte de symétrie engendrée par les différents éléments de symétrie du groupe considéré.

SFAC : Type d'atomes contenus dans la maille. L'ordre de leur introduction est important, le premier atome portera le numéro 1 et le second le numéro 2 et ainsi de suite.

UNIT : Nombre d'atomes dans la maille; il faut respecter l'ordre précisé précédemment.

L.S : Nombre de cycles d'affinement (Least-squares).

OMIT : Supprimer les mauvaises réflexions.

ANIS : Introduction du caractère anisotrope.

AFIX : Fixer les positions atomiques (pour générer les hydrogènes).

HKLF : Lire les paramètres h, k, l, Fo, σ (Fo).

TREF : Utilisé pour les méthodes directes.

Après la résolution structurale, nous avons utilisé le programme 'PLUTO' pour avoir le dessin de notre molécule.

⊗ Le programme PLUTO avec les définitions des différentes instructions utilisées dans ce fichier:

LABEL ALL : mettre le nom de tous les atomes.

UNLABEL H: ne pas mettre le nom des atomes d'hydrogènes.

COLR Bi YELLOW O RED H BLUE: Choix des couleurs.

VIEW XO XROT 95 YROT 185: projection selon l'axe X.

RADHATOMS Bi 0.21 O 0.19 C 0.18 H 0.06: diamètre des atomes.

RADII BONDS ALL .03 5 : mettre les liaisons.

ETUDE EXPERIMENTALE

ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

ETUDE EXPERIMENTALE
ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

ANNEXE D

Le facteur de diffusion atomique et les distances interatomiques :

1 - Le facteur de diffusion atomique :

Sinθ/λ (Å ⁻¹)	H	C	O	Bi
0.00	1.000	6.000	8.000	83.000
0.01	0.998	5.990	7.992	82.947
0.02	0.991	5.958	7.967	82.784
0.03	0.980	5.907	7.926	82.518
0.04	0.966	5.837	7.869	82.154
0.05	0.947	5.749	7.798	81.700
0.06	0.925	5.613	7.712	81.167
0.07	0.900	5.526	7.612	80.563
0.08	0.872	5.396	7.501	79.901
0.09	0.842	5.255	7.378	79.189
0.10	0.811	5.107	7.245	78.438
0.11	0.778	4.952	7.103	77.657
0.12	0.744	4.794	6.954	76.852
0.13	0.710	4.633	6.798	76.032
0.14	0.676	4.472	6.637	75.202
0.15	0.641	4.311	6.472	74.365
0.16	0.608	4.153	6.304	73.527
0.17	0.574	3.998	6.134	72.689
0.18	0.542	3.847	5.964	71.855
0.19	0.511	3.701	5.793	71.026
0.20	0.481	3.560	5.623	70.203
0.22	0.424	3.297	5.289	68.578
0.24	0.373	3.058	4.965	66.987
0.25	0.530	2.949	4.808	66.204
0.26	0.328	2.846	4.655	65.430
0.28	0.287	2.658	4.363	63.909
0.30	0.251	2.494	4.089	62.425
0.32	0.222	2.351	3.834	60.977
0.34	0.193	2.227	3.599	59.566
0.35	0.180	2.171	3.489	58.875
0.36	0.169	2.120	3.383	58.193
0.38	0.148	2.028	3.186	56.859
0.40	0.130	1.948	3.006	55.563
0.42	0.115	1.880	2.844	54.306
0.44	0.101	1.821	2.697	53.089
0.45	0.095	1.794	2.629	52.495
0.46	0.090	1.770	2.564	51.910
0.48	0.079	1.723	2.445	50.771
0.50	0.071	1.681	2.338	49.669
0.55	0.053	1.603	2.115	47.077
0.60	0.040	1.537	1.946	44.700
0.65	0.031	1.479	1.816	42.517
0.70	0.024	1.426	1.714	40.501
0.80	0.015	1.322	1.568	36.879
0.90	0.010	1.219	1.463	33.680
1.00	0.007	1.114	1.377	30.805
1.10	0.005	1.012	1.298	28.208
1.20	0.003	0.914	1.221	25.875
1.30	0.003	0.822	1.145	23.804
1.40	0.002	0.736	1.070	21.992
1.50	0.001	0.659	0.997	20.429
1.60		0.588	0.926	19.097
1.70		0.525	0.857	17.969
1.80		0.463	0.792	17.017
1.90		0.418	0.731	16.207
2.00		0.373	0.674	15.510
2.50		0.216	0.443	12.896
3.00		0.130	0.292	10.690
3.50		0.081	0.196	8.704
4.00		0.053	0.134	7.145
5.00		0.025	0.067	5.351
6.00		0.013	0.037	4.505

ETUDE EXPERIMENTALE

ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE

ANNEXE E

2 – Les distances interatomiques :

<i>Type de liaison</i>		<i>Longueur (Å)</i>
<i>C – C</i>	<i>Sp³ – Sp³</i>	<i>1.53</i>
	<i>Sp³ – Sp²</i>	<i>1.50</i>
	<i>Sp³ – Sp¹</i>	<i>1.46</i>
	<i>Sp² – Sp²</i>	<i>1.45</i>
	<i>Aromatique</i>	<i>1.39</i>
	<i>Car – Sp²</i>	<i>1.47</i>
	<i>Car – C hétérocycle</i>	<i>1.49</i>
<i>C = C</i>	<i>>C=C</i>	<i>1.33</i>
	<i>>C=C=C</i>	<i>1.31</i>
	<i>>C=C=C=C<</i>	<i>1.28</i>
<i>C – O</i>	<i>R-O-R</i>	<i>1.43</i>
	<i>RCO-OR</i>	<i>1.34</i>
	<i>RCOO-R</i>	<i>1.44</i>
<i>C = O</i>	<i>>C=O</i>	<i>1.20</i>
<i>C – Bi</i>	<i>Sp³-Bi</i>	<i>2.21</i>
<i>C – H</i>	<i>Sp³- H</i>	<i>1.09</i>
	<i>Car- H</i>	<i>1.08</i>
	<i>Sp²-H</i>	<i>1.07</i>
<i>Bi – O</i>	<i>>Bi-O-</i>	<i>2.30</i>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

- *[1] Souhassou.M, Lecomte.C, Blessing .R. H, Aubry.M.A, Rohmer.M, Wiest.R, Benard.M, M. Marraud, *Acta Cryst.*B4 7, 253, **1991**.
- *[2] Blessing. R. H; *Crys. Rev*, 1.3-58, **1987**.
- *[3] Becker. P; *Computing in crystallography*, Indian academy of science. Bangalore, India, **1980**.
- *[4] Khrifi.S, thèse de doctorat. Université des sciences et technologies de Lille, **1996**.
- *[5] Guelzim.A, thèse de doctorat. Université des sciences et technologies de Lille, **1985**.
- *[6] Zachariasen. W. H; *Theory of X-Ray diffraction in crystals*. Dover publication, New York. **1967**.
- *[7] Ouahes. R ; *Eléments de Radiocristallographie*. Office des publications universitaires. Alger. **1995**.
- *[8] Darwin phil. C. G. Mag, N°43, p.800, **1922**.
- *[9] Ewald. P. P. *Ann. Phys*, N°54, **1971**.
- *[10] Dunstaller. F. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris -VI, **1981**.
- *[11] Zachariasen. W. H, *Acta Cryst.*, 23,558, **1967**.
- *[12] Giacovazzo. C, Monaco. H. L, Viterbo. D, Scordari. F, Gilli. G, Zanotti. G, Catti. M ; *Fundamentals of crystallography*. IUCR, Oxford Science publications, **1998**.
- *[13] *Manuel d'utilisation du diffractomètre CAD4*, Enraf Nonius Delft, The Netherlands, **1984**.
- *[14] Kahn, R., R. Fourme, A. Gadet, J. Janin, C. Dumas, et D. André, *Macromolecular crystallography with synchrotron. Radiation: Photographic data collection and polarization correction*, *J. Appl.cryst.* 15, 330-337, (**1982**).
- *[15] Alexander. L. E, *AppL. J. Phys.*, 21, pp.126-136, **1950**.
- *[16] Clegg. W; *Crystal structure determination*, Oxford science publications, **1998**
- *[17] Ladd. M. F. C, Palmer. R. A; *Structure determination hy X-ray crystallography*. 3^{eme} Edit, Plenum Press, New York, **1994**.
- *[18] Kelly.A, Grovers. G. W, Kidd. P; *Crystallography and crystal defects*, John Wiley, England, **2000**.
- *[19] Bettahar.N , F. Hamzaoui, *Cours de crystallographie*, édition ELBAYAN (**2001**).
- *[20] Hitomi.S , Yoshihiro M. *Organobismuth Chemistry*, Department of Chemistry Graduate School of Science Kyoto University (**2001**).

- *[21] Perguson, G., Kaitner, B., Glidewell, C, Smith, S. *Organomet. Chem.* **1991**, 419, 283.
- *[22] Suzuki, H., Ikegami, T., Matano, Y., Azuma, N. *Chem. Soc, Perkin Trans. 1* **1993**, 2411.
- *[23] Hoppe, S., Whitmire, K.H. *Organometallics* **1998**, 17, 1347.
- *[24] Sheldrick *SHELXS-97* direct methods, *Acta Cryst. D49* (**1997**) 18-23 Patterson methods (*SHELXS-97*).
- *[25] Sheldrick. G.M, Schneider. T.R. *SHELXL: High-Resolution Refinement*, **1997**
- *[25] Eberhart. J. P; *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris, **1997**.
- *[26] Dunitz. J. D; *X-Ray and the structure of organic molecules*, Verlag Helvetica Chimica Acta; Switzerland, **1995**.
- *[27] Johnson. C.K. *Ortep3 raport O.R.NI.3794*, Oak National Laboratory, Tennessee (**1997**).

Références non citées dans le texte :

- *[1] Sharutin, V.V., Egorova, I.V., Sharutina, O.K., et al., *Khim. Komp. Model. Butlerov. Soobshch.*, **2002**, no. 9, p. 59.
- *[2] Burla.M.C, Camalli.M, Carrozzini.B.. *Appl. Crystallogr.*, **2003**, vol. 36, p. 1103.
- *[3] Sharutin, V.V., Sharutina, O.K., Egorova, I.V., et al., *Zh. Obshch. Khim.*, **2000**, vol. 70, no. 6, p. 937.
- *[4] Egorova. I. V, Sharutin.V. V, Ivanenko.T. K, et al., *Russ. J. Coord. Chem.* 32 (9), 644 (**2006**).
- *[5] Egorova.I. V, Sharutin.V. V, and Sharutina.O. K. *Synthesis, Structure, and Some Reactions of Bismuth Aryl Compounds* (Izd. BGPU, Blagoveshchensk, **2007**).
- *[6] Granger, P., *Panorama des liaisons chimiques*, (1997).
- *[7] Guymont, M., *Structure de la matière : atomes liaisons chimiques et crystallography*, *International Tables For X-Ray Crystallography, Vol A*, (1999).
- *[8] Gershel, A., *Liaisons intermoléculaires*, (1995).
- *[9] Kelly, A G., W. Graves et P. Kidd, *Crystallography and crystal defects*, (2000).
- *[10] Splielberg.N, J. Laddel. *Acta. Cryst.*, 21, pp.103-118, **1966**.
- *[11] Sharutin. V. V, Egorova. I. V, Sharutina. O. K, Ivanenko. T. K, Gatilov. V, Adonin. N. A, Starichenko. V. F ; *Russian Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 29, No. 7, **2003**, pp. 462–467.

ETUDE EXPERIMENTALE

ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE