

EXEMPLE : Détermination de la structure du Dibromonitrotoluène à 293 K
Détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

Rappel théorique :

Découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Angström (\AA), du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

Nous utilisons la diffraction des rayons X pour obtenir des informations sur les paramètres de maille, ainsi que sur leur qualité cristalline.

Cette analyse permet aussi de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. L'étude des structures cristallines est effectuée avec des échantillons monocristallins, par contre pour la caractérisation des matériaux on utilise plus souvent des échantillons polycristallins ou des poudres.

Lors de l'enregistrement, le cristal sélectionné (**Figure I-4(a)**) est collé par une colle liquide sur un lasso (**Figure I-4(b)**) ou capillaire, lui-même fixé sur une tige de montage.

L'ensemble est monté sur une tête goniométrique (**Figure I-4 (c)**), ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les 3 dimensions et ainsi faire varier l'angle θ . Le but de cette opération est d'aligner le cristal avec le centre du diffractomètre.

APPLICATION DE LA DIFFRACTION PAR RAYONS X : CAS DU DIBROMONITROTOLUENE

Figure a: Comment Choisir et manipuler le monocristal

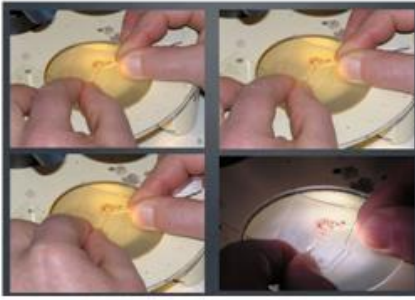


Figure b: Monocristal monté sur un lasso

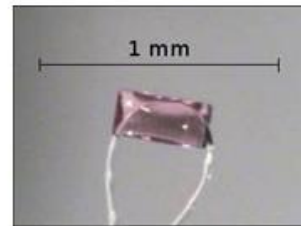


Figure c: Monocristal monté sur le diffractomètre

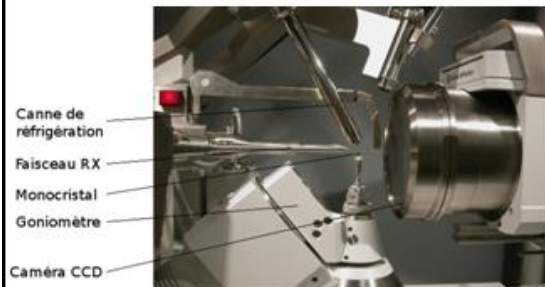


Figure d: La position du détecteur CCD lors



Figure e: Image obtenue lors d'une exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X

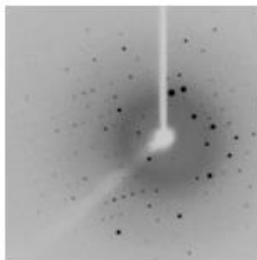


Figure f: Les premières images :



Figure g: Cliché de diffraction de rayons X par un cristal.



Figure h: Vue d'ensemble du dispositif

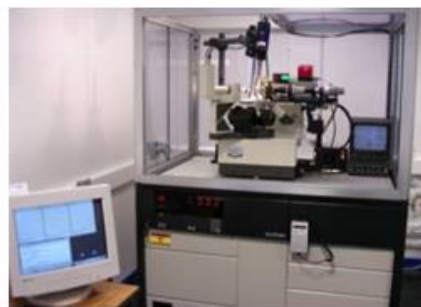


Figure I-4: Etude expérimentale par diffractomètre Kappa CCD

Etude expérimentale :

-Croissance des cristaux

APPLICATION DE LA DIFFRACTION PAR RAYONS X : CAS DU DIBROMONITROTOLUENE

La croissance de ces monocristaux en forme d'aiguilles se fait suivant l'axe a . Ces aiguilles font plusieurs mm de longueur et ont une section de quelques centièmes de mm^2 . L'examen des monocristaux au microscope polarisant et aux rayons X a révélé que les cristaux obtenus à partir de solutions sont généralement maclés et il a fallu en conséquence examiner un grand nombre de cristaux pour trouver des monocristaux vraiment uniques.

-Collecte des intensités

L'enregistrement des intensités des raies diffractées à partir des rayons X à la température ambiante par un monocristal de dimension $0.10 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}$ a été effectué avec un diffractomètre Nonius Kappa CCD du centre de diffractométrie de l'université de Rennes1 (France) en utilisant un détecteur bidimensionnelle CCD "charge coupled device". Dans le (tableau 1) sont résumées les données expérimentales se rapportant au cristal, la collecte des données des intensités relatives aux facteurs de structure observés et les paramètres utilisés dans l'affinement. Les affinements de la structure ont été faits avec les méthodes des moindres carrés à matrice carrée.

Tableau 1 : Résumé des données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline du dibromonitrotoluène à la température ambiante.

Données du cristal T=293K	
Formule chimique	$\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO}_2$
Masse molaire	294.93
Système cristallin	Triclinic
Groupe d'espace	P -1
$a(\text{Å})$	8.898(5)
$b(\text{Å})$	9.535(5)
$c(\text{Å})$	11.044(5)
$\alpha(^{\circ})$	88.675(5)
$\beta(^{\circ})$	89.810(5)
$\gamma(^{\circ})$	77.100(5)
Z	2
$V(\text{Å}^3)$	913.1(8)
Taille du cristal (mm)	0.10x0.3x0.2

APPLICATION DE LA DIFFRACTION PAR RAYONS X : CAS DU
DIBROMONITROTOLUENE

Densité calculée (Mg m^{-3})	2.15
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	10732
Forme du cristal	Bâtonnet
Couleur du cristal	Blanche
F(000)	560.000
$\mu \text{ mm}^{-1}$	8.835
Collecte des données	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde $\text{MoK}\alpha$ (\AA)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multiscan
Nombre de réflexions mesurées	10732
Nombre de réflexions indépendantes	5125
$R_{int} \%$	0.03
$\theta_{min}(\text{°})$	0.998
$\theta_{max}(\text{°})$	30.0007
h	-11 $\rightarrow h \rightarrow$ 12
k	-13 $\rightarrow k \rightarrow$ 13
l	-14 $\rightarrow l \rightarrow$ 15
Données de l'affinement	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	2398
Nombre de paramètres affinés	218
Critère sur les réflexions utilisées	$I \geq 3 \sigma_{(I)}$
Traitement des hydrogènes	Positions idéales en « riding »
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de <i>Chebyshev</i> avec 3 paramètres (1.82, 0.193, 1.52)
Facteur d'affinement R	3.8
Facteur d'affinement pondéré R_w	4.3
S	

APPLICATION DE LA DIFFRACTION PAR RAYONS X : CAS DU
DIBROMONITROTOLUENE

(Δ/σ) max	1.12
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	0.0080
$\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	0.81
Résolution de la structure	-0.87
Affinement de la structure	SIR92(Almore & al.,1994)
Représentation graphique	CRYSTALS (Betteridge &al.,2001) CAMERON (Watkin & al. 1996)

-Affinement de la structure

Les affinements de la structure ont été faits avec les méthodes de moindres carrés à matrice carrée et ont été exécutés avec le programme CRYSTALS. Ils ont porté sur 218 paramètres, chaque atome (carbones, azotes, oxygènes) avec 3 coordonnées puis 6 termes de déplacement atomique et un facteur d'échelle

Les 2398 réflexions observées dont les intensités satisfont à $I \geq 3\sigma(I)$ ont été conservées pour la suite des affinements et affectées d'un poids unitaire $w=1$ au début de l'affinement et d'un poids $w = 1/(1+wF_0)$. En fin d'affinement nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev avec trois paramètres. Les trois paramètres polynomiaux de Chebyshev utilisés dans le dernier cycle d'affinement sont 1.82, 0.193, 1.52. Après affinement du facteur d'échelle, plusieurs cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des paramètres de déplacements atomiques isotropes des 24 atomes de l'unité asymétrique sans les atomes d'hydrogènes, suivis d'autres cycles d'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes conduisent à $R = 4.11\%$ et $R_w = 4.57\%$.

Une fois toutes positions des atomes non hydrogène affinées, on introduit dans l'affinement les coordonnées des atomes d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène sont introduits dans leurs positions idéales en utilisant le programme hydro ou Hydrogens de CRYSTALS et sont entraînés au cours de leurs affinements par les atomes de carbone avec lesquels ils sont liés en "riding". Un dernier cycle d'affinement des coordonnées des 34 atomes de l'unité asymétrique, (sans tenir compte des paramètres des déplacements isotropes des atomes d'hydrogènes et de leur positions atomiques) et de l'extinction secondaire a conduit aux facteurs d'accord finaux suivants :

APPLICATION DE LA DIFFRACTION PAR RAYONS X : CAS DU DIBROMONITROTOLUENE

R= 3.82 %

R_w= 4.30 %

S= 1.12

Ainsi l'accord entre le modèle proposé et les données de diffraction est satisfaisant, et l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs

La résolution de la structure du DBNT a été faite en s'aidant de la chaîne de programme WINGX, SHELX, SIR92, , SIR97, CRYSTALS et le modèle obtenu comporte deux molécules **A** et **B** non équivalentes par maille .

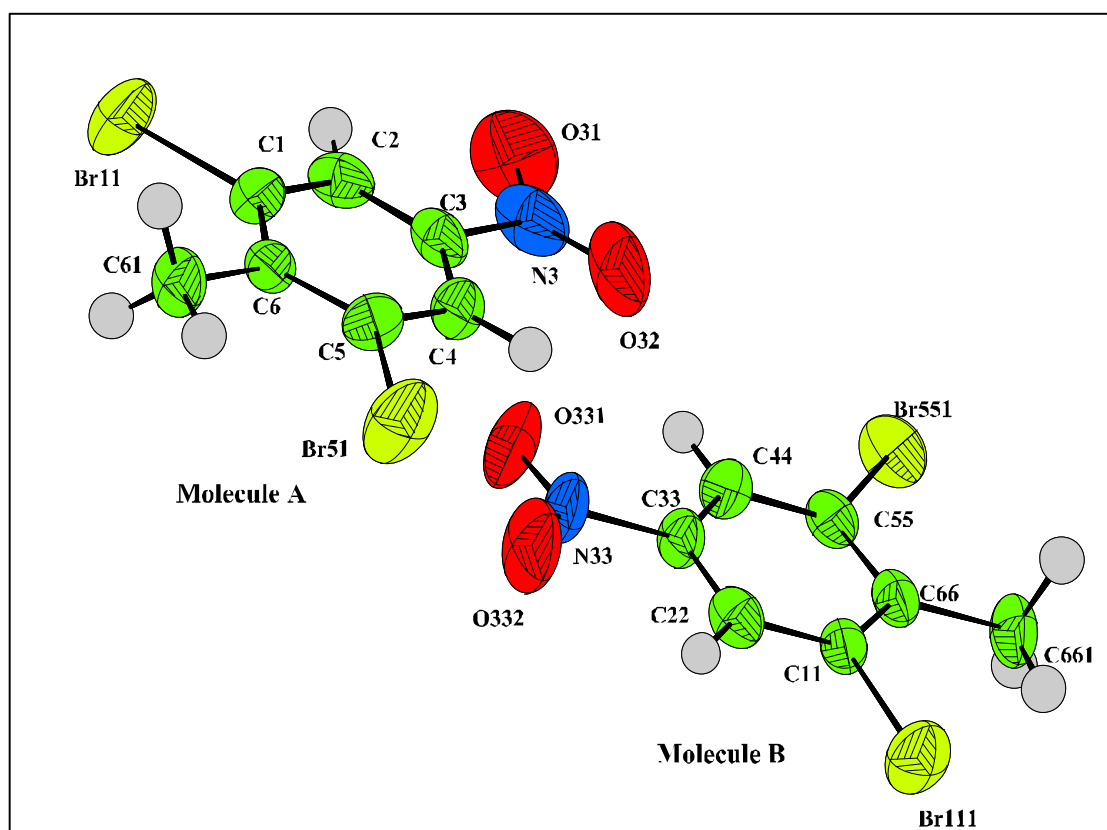


Figure 2 : Vue en perspective des deux molécules **A** et **B** du Dibromonitrototuléne présentes dans la maille unitaire.

APPLICATION DE LA DIFFRACTION PAR RAYONS X : CAS DU
DIBROMONITROTOLUENE

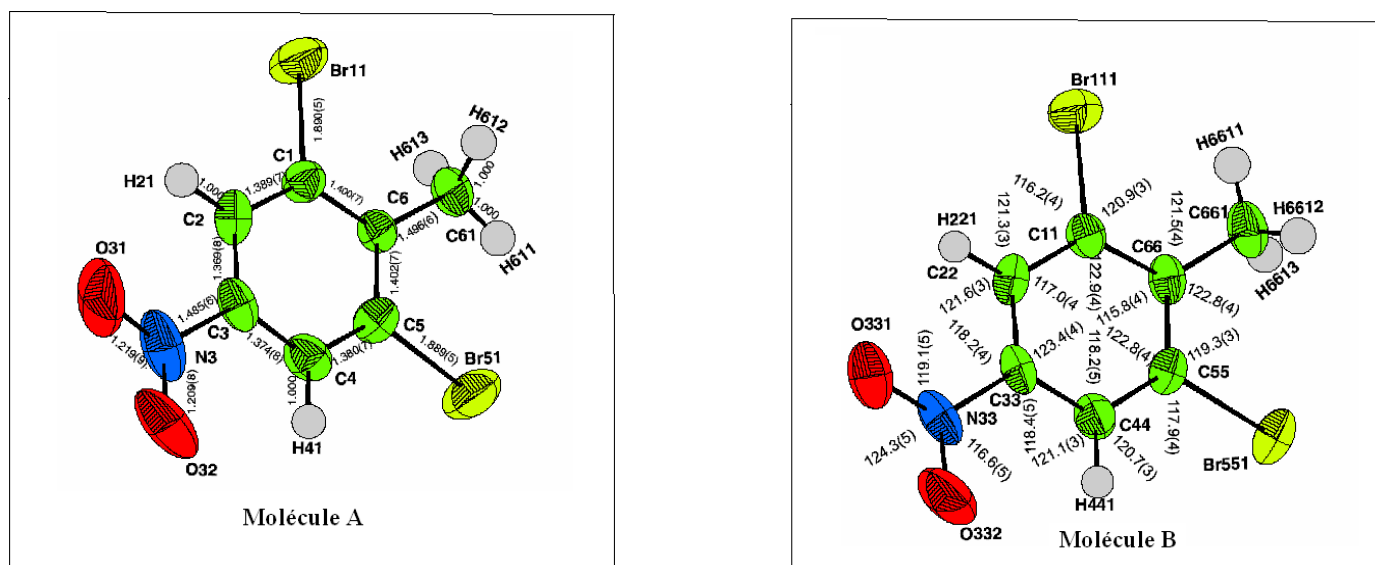


Figure 3 : Conformation moléculaire du DBNT à donner les longueurs de liaison intramoléculaires de la molécule **A** et **B**.

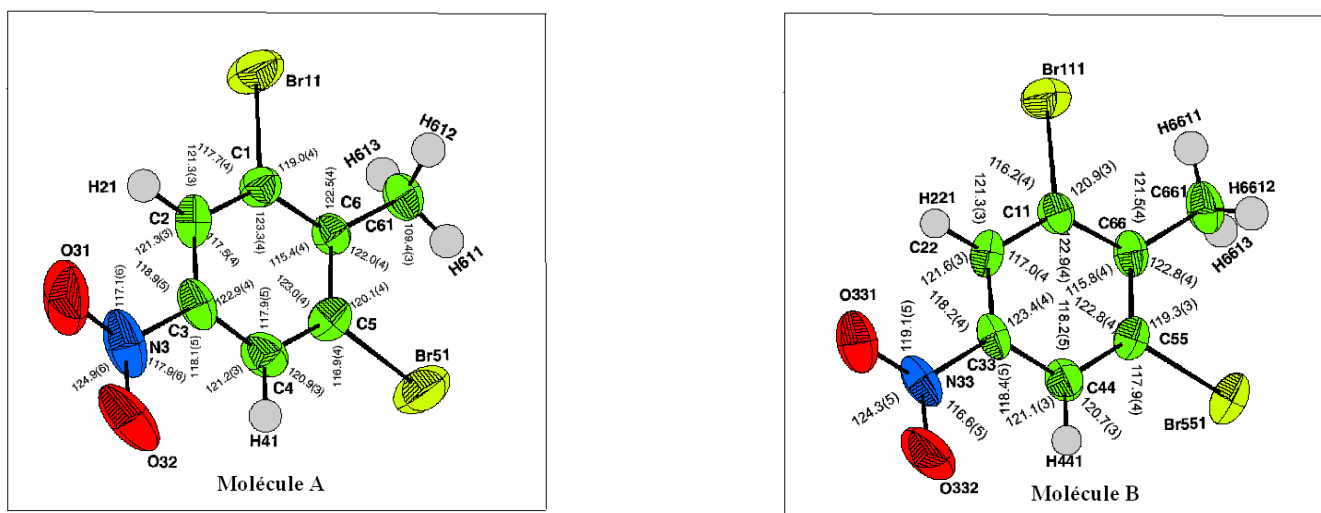


Figure 7 : Conformation moléculaire du DBNT à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement atomique tracées à 50% de probabilité indiquant les angles de liaison de la molécule **A** et **B**

Tableaux 2 : Angles de torsion ($^{\circ}$), angles ($^{\circ}$), longueurs de liaisons des deux molécules du dibromonitrotoluène trouvés par la diffraction des rayons X à la température ambiante.

APPLICATION DE LA DIFFRACTION PAR RAYONS X : CAS DU
DIBROMONITROTOLUENE

Angles de torsion (°)				
molécule A	Valeurs en (°)	molécule B	Valeurs en (°)	Différences en (°)
H21-C2-C1-C6	179.60	H221-C22-C11-C66	179.17	0.43
H21-C2-C1-BR11	0.41	H221-C22-C11-BR111	0.73	0.32
H21-C2-C3-C4	179.59	H221-C22-C33-C44	179.10	0.49
H21-C2-C3-N3	2.13	H221-C22-C33-N33	0.46	1.67
N3-C3-C2-C1	177.88	N33-C33-C22-C11	179.29	1.49
N3-C3-C4-C5	177.82	N33-C33-C44-C55	178.95	0.13
O31-N3-C3-C2	1.99	O331-N33-C33-C22	5.91	3.92
O31-N3-C3-C4	0.43	O331-N33-C33-C44	4.61	4.18
O32-N3-C3-C2	2.45	O332-N33-C33-C22	7.14	4.69
O32-N3-C3-C4	0.04	O332-N33-C33-C44	5.84	5.80
H41-C4-C3-C2	179.36	H441-C44-C33-C22	179.70	0.34
H41-C4-C5-C6	179.45	H441-C44-C55-C66	179.86	0.41
H41-C4-C3-N3	1.87	H441-C44-C33-N33	1.06	0.81
H41-C4-C5-BR51	1.11	H441-C44-C55-BR551	0.56	0.55
BR51-C5-C4-C3	179.20	BR551-C55-C44-C33	179.45	0.25
BR51-C5-C6-C1	179.20	BR551-C55-C66-C11	179.39	0.19
C61-C6-C5-C4	179.71	C661-C66-C55-C44	178.91	0.80
C61-C6-C1-C2	179.79	C661-C66-C11-C22	179.29	0.50
C61-C6-C5-BR51	0.29	C661-C66-C55-BR551	1.53	1.24
C61-C6-C1-BR11	0.20	C661-C66-C11-BR111	2.35	2.15
H613-C61-C6-C1	119.54	H6613-C661-C66-C11	110.80	8.74
H613-C61-C6-C5	59.90	H6613-C661-C66-C55	60.23	0.33
H612-C61-C6-C1	59.57	H6612-C661-C66-C11	58.92	0.65
H612-C61-C6-C5	60.13	H6612-C661-C66-C55	59.88	0.25
H611-C61-C6-C1	0.34	H6611-C661-C66-C11	1.19	0.85
H611-C61-C6-C5	0.21	H6611-C661-C66-C55	0.22	0.01
BR11-C1-C6-C5	179.67	BR111-C11-C66-C55	178.56	1.11
BR11-C1-C2-C3	179.58	BR111-C11-C22-C33	179.02	0.56
C1-C2-C3-C4	0.41	C11-C22-C33-C44	0.66	0.25
C1-C6-C5-C4	0.22	C11-C66-C55-C44	0.18	0.04
C2-C3-C4-C5	0.34	C22-C33-C44-C55	0.32	0.02
C2-C1-C6-C5	0.31	C22-C11-C66-C55	0.19	0.12
C3-C4-C5-C6	0.24	C33-C44-C55-C66	0.12	0.12
C3-C2-C1-C6	0.40	C33-C22-C11-C66	0.59	0.19
C4-C5-C6-C1	0.22	C44-C55-C66-C11	0.66	0.44
C4-C3-C2-C1	0.41	C44-C33-C22-C11	0.18	0.23
C5-C6-C1-C2	0.31	C55-C66-C11-C22	0.19	0.12
C5-C4-C3-C2	0.34	C55-C44-C33-C22	0.32	0.02
C6-C1-C2-C3	0.40	C66-C11-C22-C33	0.59	0.19
C6-C5-C4-C3	0.24	C66-C55-C44-C33	0.12	0.12

APPLICATION DE LA DIFFRACTION PAR RAYONS X : CAS DU
DIBROMONITROTOLUENE

Longueurs de liaison (Å)				
Molécule A	Valeurs	Molécule B	Valeurs	Différences (Å)
C1-C2	1.389(7)	C11-C22	1.388(6)	0.001
C2-C3	1.369(8)	C22-C33	1.371(7)	0.002
C3-C4	1.374(8)	C33-C44	1.367(7)	0.007
C4-C5	1.380(7)	C44-C55	1.370(7)	0.010
C5-C6	1.402(7)	C55-C66	1.401(7)	0.001
C6-C1	1.400(7)	C66-C11	1.406(6)	0.006
C1-Br11	1.890(5)	C11-BR111	1.890(5)	0.000
C2-H21	1.000	C22-H221	1.000	0.000
C3-N3	1.485(6)	C33-N33	1.481(6)	0.004
N3-O31	1.219(9)	N33-O331	1.216(7)	0.003
N3-O32	1.209(8)	N33-O332	1.225(7)	0.016
C4-H41	1.000	C44-H441	1.000	0.000
C5-Br51	1.889(5)	C55-Br551	1.896(4)	0.007
C6-C61	1.496(6)	C66-C661	1.519(6)	0.023
C61-H611	1.000	C661-H6611	1.000	0.000
C61-H612	1.000	C661-H6612	1.000	0.000
C61-H613	1.000	C661-H6613	1.000	0.000

Angles de liaison (°)				
Molécule A	Valeurs	Molécule B	Valeurs	Différences
C6-C1-C2	123.3 (4)	C66-C11-C22	122.9 (4)	0.4
C1-C2-C3	117.5 (4)	C11-C22-C33	117.0 (4)	0.5
C2-C3-C4	122.9 (4)	C22-C33-C44	123.4 (4)	0.4
C3-C4-C5	117.9 (5)	C33-C44-C55	118.2 (5)	0.3
C4-C5-C6	123.0 (4)	C44-C55-C66	122.8 (4)	0.2
C5-C6-C1	115.4 (4)	C55-C66-C11	115.8 (4)	0.4
C6-C1-Br11	119.0 (4)	C66-C11-BR11	120.9 (3)	1.9
BR11-C1-C2	117.7 (4)	BR111-C11-C22	116.2 (4)	1.5
C4-C5-Br51	116.9 (4)	C44-C55-BR551	117.9 (4)	1.0
BR51-C5-C6	120.1 (4)	BR551-C55-C66	119.3 (3)	0.8
C4-C3-N3	118.1 (5)	C44-C33-N33	118.4 (5)	0.3
N3-C3-C2	118.9 (5)	N33-C33-C22	118.2 (4)	0.7
C3-N3-O31	117.1 (6)	C33-N33-O331	119.1 (5)	2.0
C3-N3-O32	117.9 (6)	C33-N33-O332	116.6 (5)	1.3
O31-N3-O32	124.9 (6)	O331-N33-O332	124.3(5)	0.6
C5-C6-C61	122.0 (4)	C55-C66-C661	122.8(4)	0.8
C61-C6-C1	122.5 (4)	C661-C66-C11	121.5(4)	1.0
C3-C2-H21	121.3 (3)	C33-C22-H221	121.6(3)	0.3
H21-C2-C1	121.3 (3)	H221-C22-C11	121.3(3)	0.0
C3-C4-H41	121.2 (3)	C33-C44-H441	121.1(3)	0.1
H41-C4-C5	120.9 (3)	H441-C44-C55	120.7(3)	0.2

APPLICATION DE LA DIFFRACTION PAR RAYONS X : CAS DU
DIBROMONITROTOLUENE

C6-C61-H613	109.3 (3)	C66-C661-H6613	109.6(3)	0.3
C6-C61-H612	109.7 (3)	C66-C661-H6612	109.5(3)	0.2
C6-C61-H611	109.4 (3)	C66-C661-H6611	109.3(3)	0.1
H611-C61-H612	109.475	H6611-C661-H6612	109.475	0.0
H611-C61-H613	109.476	H6611-C661-H6613	109.476	0.0
H612-C61-H613	109.476	H6612-C661-H6613	109.476	0.0

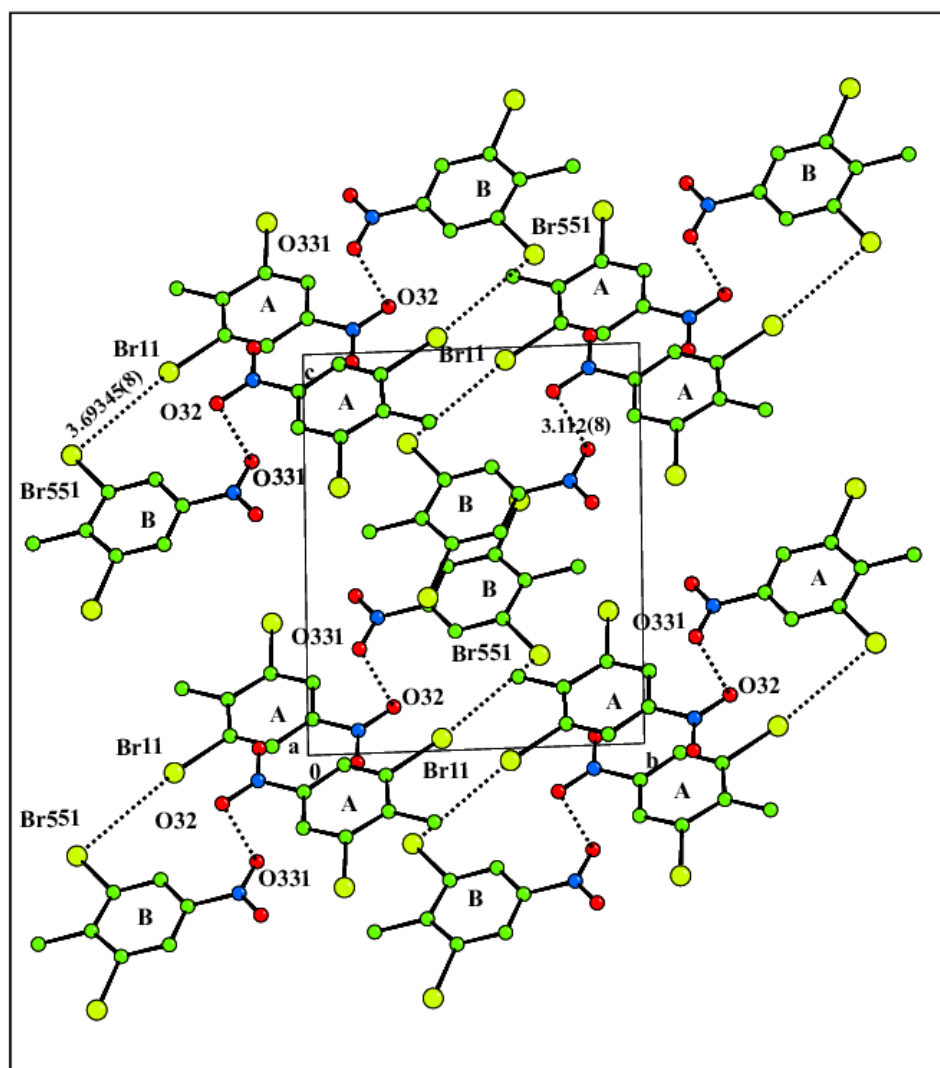


Figure 8 : Empilement de la structure moléculaire suivant l'axe *a*. Les contacts Car-Br...Br = 3.6934 (8) Å [V.d.W. = 3.70 Å] sont illustrés par des traits en pointillés. Ces distances de contact correspondent aux interactions 'maximales' de type coulombiennes.

APPLICATION DE LA DIFFRACTION PAR RAYONS X : CAS DU
DIBROMONITROTOLUENE

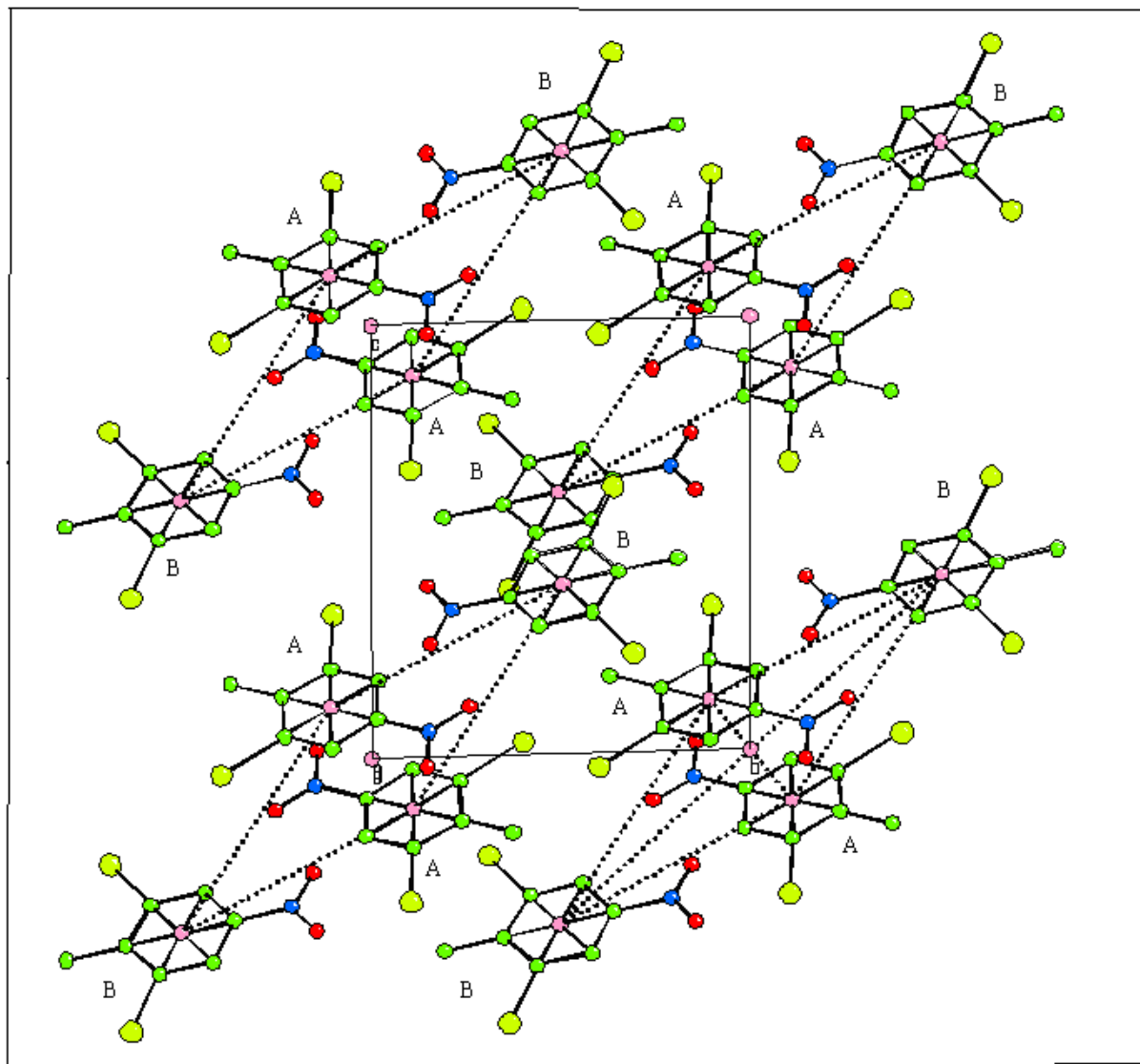


Figure 9 : Vue de l'empilement de la structure moléculaire selon la direction [100]

Résultats obtenus :

Dans le but de comprendre l'effet de l'encombrement stérique des substituants du brome en position doublement ortho par rapport au radical méthyle lui même en position para par rapport au dioxyde d'oxygène nous avons établi une structure du dibromonitrotoluène (DBNT) détaillée en utilisant la diffraction des rayons X à la température ambiante.

- La structure cristalline du DBNT cristallise dans le groupe d'espace P-1 avec deux molécules par maille.

- La structure cristalline du DBNT se caractérise par l'existence de deux molécules non équivalente dans la maille.

- La structure plane de chacune des deux molécules constituant l'unité asymétrique a été confirmée par la diffraction des rayons X comparée avec celles des produits iso types (produits benzéniques substitués par des halogènes et des méthyles) déjà trouvées dans la littérature.

- Les deux molécules A et B constituant l'unité asymétrique ne sont pas exactement à l'aplomb l'une par rapport à l'autre

- Les plans moyens des deux molécules A et B ne sont pas parallèles et l'angle entre les normales à chacun de ces plans est de 3.10° .

- L'orientation des deux molécules dans l'unité asymétrique ou l'angle entre les directions de leurs moments dipolaires est de 147° .

- L'empilement moléculaire se fait suivant le plus court axe cristallographique *a* comme déjà trouvé dans la littérature pour la plupart des produits iso types.

- Les deux molécules A et B constituant l'unité asymétrique ne forment pas un dimère classique comme il est connu dans la littérature avec un centre d'inversion situé entre les deux molécules

- L'empilement moléculaire de l'unité asymétrique dans l'espace cristallin (P-1) est fait par la répétition dans le plan (*b,c*) des molécules entassées avec une alternance du type AABBAA...

APPLICATION DE LA DIFFRACTION PAR RAYONS X : CAS DU
DIBROMONITROTOLUENE

- Dans l'unité asymétrique les molécules de couche A (couche B) sont reliées l'une à l'autre par un centre d'inversion situé à $0, 0, 0$ ou $1, 0, 0$, ceci conduit à un empilement anti-ferroélectrique approximativement le long de la direction [100].

- Les interactions du type Car-Cm...O pour la même couche A (couche B) entre les atomes de carbones méthyle et les atomes d'oxygènes voisins dictent l'empilement des molécules au sein de la couche A (couche B) dans les plans (1 0 0).

- Les interactions inter-moléculaires du type N-O...O = 3.112 (8) [V.d.W.] Å et Car-Br...Br=3.694(8) Å (couches mixtes A et B) sont en compétition pour assurer la cohésion dans le cristal.

- Les atomes d'oxygène du dioxyde d'azote sont situés de part et d'autre du plan moyen pour la molécule B avec des écarts 0.103 Å et -0.093 Å.

- Dans la molécule A ces atomes d'oxygène ne s'écartent que très peu par rapport au plan moyen de la molécule (0.025 Å et 0.012 Å).

- Les plus courtes liaisons Car-Car du cycle aromatique sont adjacentes à la liaison Car-N.

Les valeurs des longueurs de liaisons N-O obtenues par la diffraction des rayons X très proches des valeurs de la double liaison connues dans la littérature contribuent par leurs natures d'orbitales électroniques π à la planéité de la molécule.