

TP : résolution de structure cristalline Monocristaux

Objectif :

- 1- Déterminer la structure d'un complexe du Rh en utilisant les méthodes directes.
- 2- Résolution de la structure cristalline d'un composé organique par la méthode du « charge-flipping ».

Données :

- 1- Mesures de diffraction des rayons X d'un monocristal de $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}\{(\text{R})\text{-Prophos}\}(\text{methacrolein})(\text{SbF}_6)_2$ (avec éventuellement un reste de solvant chloré) enregistrées sur le diffractomètre 4 cercles de la ligne CRISTAL, $\lambda = 0.56356 \text{ \AA}$ (22 keV).
- 2- Mesures faites au laboratoire sur le composé DL2_PO4, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (17 keV = $K\alpha[\text{Mo}]$).

Intensité intégrées par le programme CrysAlis Pro (Rigaku Oxford Diffraction), corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation ainsi que de l'absorption.

Démarche :

- 1) Indexation : recherche de la maille et de la matrice d'orientation
- 2) Intégration + remise à l'échelle + correction d'absorption si besoin
- 3) Recherche du groupe d'espace (centrosymétrie, extinction systématique)
File.ins : fichier d'instruction
File.hkl : fichier de données expérimentales (h k l I sig...)

Afin de gagner du temps, ces 3 premières étapes ont été préalablement réalisées (elles dépendent du logiciel utilisé pour traiter les images mesurées).

- 4) Résolution de la structure cristalline à l'aide de la suite de logiciels WinGX

Prérequis :

Composition chimique (approximative) de la maille (formule chimique)

Editer le fichier file.ins (issu de CrysAlis Pro) :

Corriger/vérifier les lignes :

CELL : 1^{er} paramètre = longueur d'onde

ZERR : 1^{er} paramètre = le mode de réseau de Bravais (1 pour P, 2 pour I ...)

SFAC (Scattering FACTors) : préciser les éléments présents dans la maille

UNIT : donner un nombre d'atomes/éléments compatible avec la symétrie

Ex. C₆H₆, Z=8, Pbc. 48 C et 48 H dans la maille

ZERR 8 ... ????

....

SFAC C H

Rq : respecter ordre des éléments : C, H O en premiers, les autres suivent...etc

UNIT 48 48

TREFF 50 : résolution par méthode directe, 50 itérations

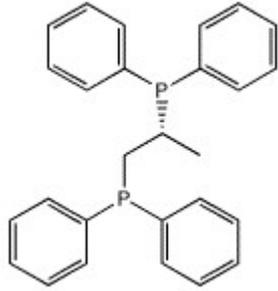
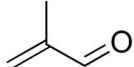
HKL 4 : format des données h k l I sig(I) (cos_in %a*, cos_out%a*, cos_in%b*...etc)¹

END : fin du fichier d'instructions

Résolution de la structure par les méthodes directes : SHELXS-2013

¹ les cosinus directeurs apparaissent uniquement si les corrections d'absorption n'ont pas été effectuées lors de la réduction des données.

Informations complémentaires :

(R)-Prophos	
methacroléine	

Liaison	Distance moyenne (Å)
Rh—P	[2.237 – 2.332]
Rh—O	[2.041 – 2.175]
P—C	[1.790 – 1.857]
Csp ³ —Csp ³	[1.514 – 1.580]
Csp ² —Csp ² (aromatique)	[1.381 – 1.436]
Csp ² —Csp ² (aliphatique)	[1.300 – 1.330]
Csp ³ —Csp ²	[1.475 – 1.522]
Csp ³ —O	[1.414 – 1.450]
C=O	[1.192 – 1.253]
Csp ³ —N	[1.451 – 1.550]
Csp ³ —H	[1.061 – 1.099]
Csp ² —H (aromatique)	[1.079 – 1.083]
N—H	[1.010 – 1.036]
O—H	[0.969 – 1.017]

$P4_12_12$

D_4^4

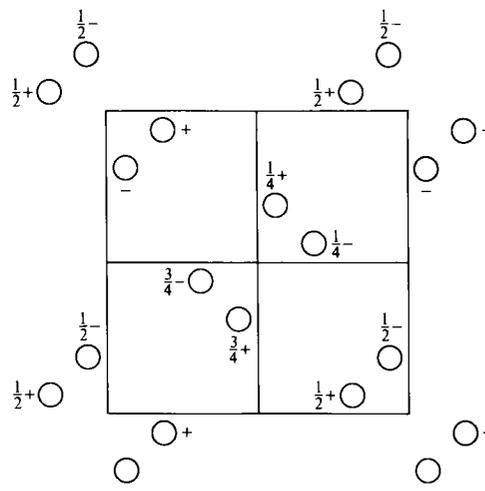
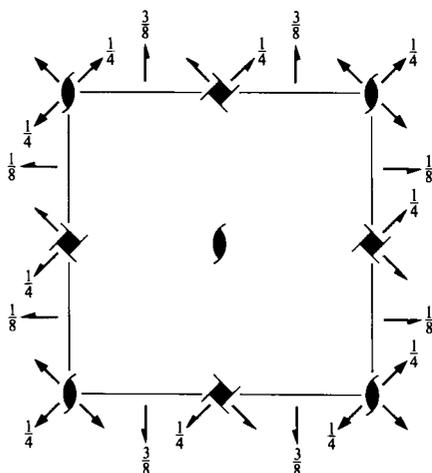
422

Tetragonal

No. 92

$P4_12_12$

Patterson symmetry $P4/mmm$



Origin on $2[110]$ at $2_11(1,2)$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq \frac{1}{8}$

Symmetry operations

- | | | | |
|--|--|--|--|
| (1) 1 | (2) $2(0, 0, \frac{1}{2})$ $0, 0, z$ | (3) $4^+(0, 0, \frac{1}{4})$ $0, \frac{1}{2}, z$ | (4) $4^-(0, 0, \frac{3}{4})$ $\frac{1}{2}, 0, z$ |
| (5) $2(0, \frac{1}{2}, 0)$ $\frac{1}{4}, y, \frac{1}{8}$ | (6) $2(\frac{1}{2}, 0, 0)$ $x, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$ | (7) 2 $x, x, 0$ | (8) 2 $x, \bar{x}, \frac{1}{4}$ |

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates				Reflection conditions
					General:
8 <i>b</i> 1	(1) x, y, z	(2) $\bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{y} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{4}$	(4) $y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{3}{4}$	$00l : l = 4n$ $h00 : h = 2n$
	(5) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{4}$	(6) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{3}{4}$	(7) y, x, \bar{z}	(8) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	Special: as above, plus
4 <i>a</i> .. 2	$x, x, 0$	$\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$	$0kl : l = 2n + 1$ or $2k + l = 4n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p4gm$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$
 Origin at $0, \frac{1}{2}, z$

Along [100] $p2gg$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$
 Origin at $x, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$

Along [110] $p2gm$
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(-\mathbf{a} + \mathbf{b})$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$
 Origin at $x, x, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2] $P4_1 11 (P4_1, 76)$ 1; 2; 3; 4
 [2] $P2_1 12 (C222_1, 20)$ 1; 2; 7; 8
 [2] $P2_1 2_1 1 (P2_1 2_1 2_1, 19)$ 1; 2; 5; 6

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] $P4_3 2_1 2 (\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}) (96)$; [5] $P4_1 2_1 2 (\mathbf{c}' = 5\mathbf{c}) (92)$; [9] $P4_1 2_1 2 (\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}, \mathbf{b}' = 3\mathbf{b}) (92)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I [3] $P4_1 32 (213)$

II [2] $C4_1 22 (P4_1 22, 91)$; [2] $I4_1 22 (98)$; [2] $P4_2 2_1 2 (\mathbf{c}' = \frac{1}{2}\mathbf{c}) (94)$