



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère De L'éducation Supérieure

Et de la Recherche Scientifique

Université de Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département : Science de la matière

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Organique



## **Théorie De L'indexation Méthode De Poudre**

Présenté par : LAIB SOUHA

FARHI OUAHID

Devant le jury :

|              |                     |     |              |
|--------------|---------------------|-----|--------------|
| Présidente : | Mme Hadjar Samah    | MCB | UNIV.TEBESSA |
| Rapporteur:  | Mr Lifa Said        | MAA | UNIV.TEBESSA |
| Examineur :  | Mme Soudani Kawthar | MAA | UNIV.TEBESSA |

Date de soutenance : 15/06/2021

Année universitaire 2020 - 2021

## *Remerciement*

*Nous tenons à exprimer nos remerciements les plus vifs à notre encadreur Mr. LIFA Saïd, qui a su nous guider et nous aider dans ce travail avec beaucoup de tact et de gentillesse et qui nous a permis de découvrir un domaine très intéressant celui de la cristallographie. Qu'il trouve là notre estime et notre profond respect.*

*Nos remerciements iront également vers tous ceux qui ont accepté avec bienveillance de participer au jury de ce mémoire ; Mme HADJAR et Mme SOUDANI, qui vont pleinement consacrer leur temps et leur attention afin d'évaluer notre travail, qui espérons le sera à la hauteur de leur attente.*

*Nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé, à titre professionnel ou personnel à la réalisation de ce travail.*

## *Dédicace*

*Nous dédions ce modeste travail à nos charmantes familles, exactement ceux que personne ne peut compenser les sacrifices qu'ils ont offerts pour notre éducation et notre bien-être, à nos chers parents sources de vie, d'amour et d'affection.*

*A mon père Abdelkader et ma mère Messaouda qui se sont sacrifiés pour me prendre en charge tout au long de ma formation et qui sont principalement l'origine de ma réussite. Que dieu les garde et les protège.*

*A mon défunt frère plus particulièrement Zaki paix à son âme et que dieu l'accepte dans son vaste paradis.*

*A mes frères Nabil et Aymen qui m'ont accordé leur soutien dans les moments difficiles.*

*A ma chère mère Yamina ainsi que mes chères sœurs, amis pour leur appui et leur encouragement. A toutes ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire. Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux et le fruit de votre soutien infaillible.*

*À tous mes formateurs ainsi que toute l'équipe pédagogique et administrative pour l'aide qu'ils ont toujours portée aux étudiants.*

*Toute personne qui de près ou de loin a participé à ma formation et mon succès.*

*Merci d'être toujours là pour nous.*

## Résumé :

L'objectif principal de ce travail reposait sur l'indexation des diagrammes de poudres des composés :  $C_{44}H_{52}K_4O_4,4(C_7H_8)$ ,  $C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4$ , qui sont des complexes à base des métaux alcalins et alcalino-terreux en combinaison avec des polymères de coordination comme ligands, afin de déterminer les paramètres de maille.

Cette opération nous a conduites aux résultats suivants :

Une maille monoclinique de paramètres :  $a = 21,6098 \text{ \AA}$  ;  $b = 14,0407 \text{ \AA}$  ;  $c = 22,8617 \text{ \AA}$   
 $\beta = 105,917^\circ$  ;  $V = 6670,70 \text{ \AA}^3$  concernant le composé  $C_{44}H_{52}K_4O_4,4(C_7H_8)$ . Pour le complexe  $C_{44}H_{52}K_4O_4,4(C_7H_8)$ , Nous obtenons des solutions d'une maille monoclinique aussi, ces paramètres sont :  $a = 12,2734 \text{ \AA}$  ;  $b = 14,8467 \text{ \AA}$  ;  $c = 14,4833 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 102,028^\circ$

$V = 2581,21 \text{ \AA}^3$  ; nous avons choisis ces solutions en suivant le critère le plus adéquat qui est les valeurs des figures de mérite, ils valent :  $M(20) = 15,52$  ;  $F(20) = 50,5$  ;  $F(50) = 20,1$  et :  $M(20) = 30,5$  ;  $F(20) = 75,8$  ;  $F(50) = 37,1$  pour les deux composés respectivement.

## Mots- clés :

Diffraction des rayons X (DRX), Indexation, Polymères de coordination, Les métaux Alcalins, Les métaux alcalino-terreux, Méthode des poudres.

## Abstract:

The main objective of this work was the indexing of the powder diagrams of the compounds:  $C_{44}H_{52}K_4O_4 \cdot 4(C_7H_8)$ ,  $C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4$ , which are complexes based on alkali and alkaline earth metals in combination with coordination polymers as ligands, in order to determine the mesh parameters.

This operation leads us to the following results:

A monoclinic mesh with parameters:  $a = 21,6098 \text{ \AA}$ ;  $b = 14.0407 \text{ \AA}$ ;  $c = 22.8617 \text{ \AA}$   
 $\beta = 105.917^\circ$ ;  $V = 6670.70 \text{ \AA}^3$  concerning the compound  $C_{44}H_{52}K_4O_4 \cdot 4(C_7H_8)$ . For the complex  $C_{44}H_{52}K_4O_4 \cdot 4(C_7H_8)$ , we obtain solutions of a monoclinic too, these mesh parameters are:  $a = 12.2734 \text{ \AA}$ ;  $b = 14.8467 \text{ \AA}$ ;  $c = 14.4833 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 102.028^\circ$

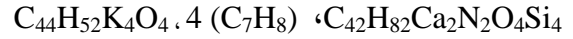
$V = 2581.21 \text{ \AA}^3$ ; we have chosen these solutions by following the most adequate criterion which is the values of the figures of merit, they are worth:  $M(20) = 15.52$ ;  $F(20) = 50.5$   $F(50) = 20.1$  and:  $M(20) = 30.5$ ;  $F(20) = 75.8$ ,  $5$ ;  $F(50) = 37.1$  for the two compounds respectively.

## Key- words:

X-ray diffraction (XRD), Indexing, Coordination polymers, Alkali metals, Alkaline earth metals, Powder method.

## ملخص:

الهدف الرئيسي لهذا العمل هو فهرسة مخططات المساحيق للمركبات التالية:



و هي معقدات قاعدتها عبارة عن معدن قلوي أو قلوي أرضي يشكل روابط مع بوليمرات التنسيق ، بهدف فهرسة أبعاد البلورات . هذه العملية تقودنا إلى النتائج التالية :  
بلورة أحادية ذات الأبعاد :

$$a = 21,6098 \text{ \AA}; b = 14.0407 \text{ \AA}; c = 22.8617 \text{ \AA} \beta = 105.917^\circ; V = 6670.70 \text{ \AA}^3$$

بالنسبة للمركب  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{K}_4\text{O}_4 \cdot 4 (\text{C}_7\text{H}_8)$ .

فيما يخص المركب  $\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{Ca}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_4$ :

تحصلنا ايضا على بلورة أحادية ذات الأبعاد :

$$a = 12,2734 \text{ \AA}; b = 14,8467 \text{ \AA}; c = 14,4833 \text{ \AA}; \beta = 102,028^\circ; V = 2581.21 \text{ \AA}^3$$

اخترنا هذه الحلول بالاعتماد على معايير معينة و التي تتمثل في قيم الجدارة التي تساوي:

$$M(20) = 30,5 ; F(20) = 75.8, 5 ; F(50) = 37,1 \text{ و } M(20) = 15,52 ; F(20) = 50,5 F(50) = 20,1$$

على الترتيب .

## الكلمات المفتاحية :

انتشار الأشعة السينية، الفهرسة، بوليمرات التنسيق، المعادن القلوية، المعادن القلوية الأرضية، طريقة المساحيق.

## SOMMAIRE

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Liste des notations et abréviations.

Introduction générale : ..... - 1 -

Références bibliographiques : ..... - 3 -

### CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

I. 1. Introduction : ..... - 5 -

I. 2. Histoire des métaux alcalins et alcalino-terreux : ..... - 6 -

I. 2. A. Histoire des métaux alcalins : ..... - 6 -

I. 2. B. Histoire des métaux alcalino-terreux : ..... - 6 -

I. 3. Caractéristiques : ..... - 7 -

I. 4. Les Propriétés de chacun des éléments alcalino-terreux : ..... - 8 -

I. 4. A. Béryllium : ..... - 8 -

I. 4. B. Magnésium : ..... - 11 -

I. 4. C. Calcium : ..... - 14 -

I. 4. D. Strontium : ..... - 16 -

I. 4. E. Baryum : ..... - 18 -

I. 5. Les polymères : ..... - 20 -

I. 5. A. Historique : ..... - 20 -

I. 5. B. Définition : ..... - 21 -

I. 5. C. Nomenclature des polymères : ..... - 22 -

I. 5. D. Type et Structure Moléculaire des polymères : ..... - 22 -

I. 5. E. Classification des polymères : ..... - 24 -

I. 5. F. Structure des polymères : ..... - 27 -

I. 5. G. Propriétés physiques des polymères : ..... - 28 -

I. 5. H. Propriétés thermiques des polymères : ..... - 28 -

I. 6. Les polymères de coordination : ..... - 28 -

I. 6. A. Définition : ..... - 29 -

I. 6. B. Les premières utilisations des polymères de coordination : ..... - 30 -

I. 6. C. Classification : ..... - 32 -

I. 6. D. Les polymères de coordination poreux (PCP) : ..... - 34 -

I.7. La chimie de quelque éléments alcalins et des alcalino-terreux : ..... - 36 -

I.7. A. Le magnésium : ..... - 36 -

I.7. B. Le baryum : ..... - 38 -

I.7. C. Le calcium : ..... - 38 -

I.7. D. Le potassium : ..... - 40 -

I.8. Conclusion : ..... - 43 -

Références bibliographiques: ..... - 44 -

### CHAPITRE II : DIFFRACTION DES RAYONS X ET METHODE DE POUUDRE

II. 1. Introduction : ..... - 48 -

II. 2. Historique des rayons X : ..... - 49 -

II. 3. Définition des rayons X : ..... - 50 -

II. 4. Nature des rayons X : ..... - 50 -

|   |        |
|---|--------|
| II. 5. Propriétés des rayons X :.....                           | - 51 - |
| II. 6. Inconvénients des Rayons X et sécurité : .....           | - 52 - |
| II. 7. Détection des rayons X :.....                            | - 52 - |
| II. 7. A. Par pellicule photographique :.....                   | - 52 - |
| II. 7. B. Par compteur G-M :.....                               | - 52 - |
| II. 7. C. Par photodétection :.....                             | - 53 - |
| II. 7. D. Par détecteur solides :.....                          | - 53 - |
| II. 8. Production Des Rayons X :.....                           | - 53 - |
| II. 9. Principe de production :.....                            | - 54 - |
| II. 10. Spectre continu :.....                                  | - 54 - |
| II. 11. Spectre de raies : .....                                | - 54 - |
| II. 12. Diffraction des Rayons X : .....                        | - 55 - |
| II. 13. Principes de la DRX :.....                              | - 55 - |
| II. 14. Les méthodes d'analyses par diffraction X : .....       | - 58 - |
| II. 14. A. Diffraction X sur monocristal :.....                 | - 58 - |
| II. 14. B. Diffraction X sur poudre : .....                     | - 58 - |
| II. 14. B. 1. Historique :.....                                 | - 58 - |
| II. 14. B. 2. Principe général de la DRX par les poudres :..... | - 59 - |
| II. 14. B. 3. La définition d'une poudre :.....                 | - 60 - |
| II. 14. B. 4. Diffractomètres des poudres :.....                | - 61 - |
| II. 14. B. 5. Diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano :..... | - 61 - |
| II. 14. B. 6. Le porte-échantillon:.....                        | - 64 - |
| II. 14. B. 7. Préparation de l'échantillon :.....               | - 65 - |
| II. 14. B. 8. Les chambres de diffraction :.....                | - 66 - |
| II. 15. Conclusion : .....                                      | - 70 - |
| Références bibliographiques:.....                               | - 71 - |

### CHAPITRE III : L'INDEXATION DE DEUX POLYMERES DE COORDINATION

|   |         |
|---|---------|
| III. 1. Introduction :.....   | - 73 -  |
| III. 2. Composition d'un diagramme de poudre : .....  | - 74 -  |
| III. 3. Angles de diffraction : .....   | - 76 -  |
| III. 4. Affinement de la position des raies : .....   | - 76 -  |
| III. 4. A. Utilisation du logiciel WINPLOTR :.....  | - 76 -  |
| III. 4. B. Le Fit :.....  | - 77 -  |
| III. 5. Préparation de l'échantillon :.....   | - 77 -  |
| III. 6. Enregistrement et exploitation des spectres :.....  | - 77 -  |
| III. 7. Résultats et discussions :.....   | - 81 -  |
| III. 7. A. Détermination des positions des raies :.....   | - 81 -  |
| III. 7. B. Programme DICVOL :.....  | - 84 -  |
| III. 7. C. Figures de mérite :.....   | - 85 -  |
| III. 7. D. Indexation du diagramme de poudre : .....  | - 85 -  |
| III. 8. Conclusion :.....   | - 87 -  |
| Références bibliographiques :.....  | - 88 -  |
| Conclusion générale :.....  | - 90 -  |
| Références bibliographiques :.....  | - 91 -  |
| Annexes.....  | - 92 -  |
| Annexe 01 : Fichier out de compose C <sub>44</sub> H <sub>52</sub> K <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ,4(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )...... | - 94 -  |
| Annexe 02 : Fichier out de compose C <sub>42</sub> H <sub>82</sub> CA <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SI <sub>4</sub> .....    | - 114 - |



# LISTES DES FIGURES

## Listes des figures

| Titre de la figure  | Page |
|---|------|
| <b>Figure I.1</b> : Exemple sur les copolymères   | 23   |
| <b>Figure I.2</b> : Polymères linéaires   | 27   |
| <b>Figure I.3</b> : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)  | 27   |
| <b>Figure I.4</b> : Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.   | 28   |
| <b>Figure I.5</b> : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.  | 28   |
| <b>Figure I.6</b> : Représentation schématique des géométries que peut adopter la sphère de coordination d'un métal.  | 29   |
| <b>Figure I.7</b> : Représentation d'un SBU de type « roue à aubes ».   | 30   |
| <b>Figure I.8</b> : L'auto assemblage du cyanure de zinc ( $Zn(CN)_2$ ) avec le sel ( $Cu(CH_3CN_4)4BF_4$ )   | 30   |
| <b>Figure I.9</b> : Un réseau tridimensionnel avec une géométrie en diamant obtenue à partir de sel de cuivre (I) et le tétra-(cyanophényl)-méthane.  | 31   |
| <b>Figure I.10</b> : Combinaison de l'acide 1,3,5-benzènetricarboxylique avec des sels métalliques de Co(II).   | 31   |
| <b>Figure I.11</b> : Portion de la structure de « MOF5 » obtenue par l'équipe du Pr. Yaghi.   | 32   |
| <b>Figure I.12</b> : Topologies adoptées par les polymères de coordination à : <b>1D</b> : a) chaîne linéaire, b) arête de poisson, c) chaîne de clusters métalliques, d) et e) chaînes en zigzag, f) hélice g) double-chaîne, h) échelle, i) chemin de fer; <b>2D</b> : j) et k) grille carrée et rhombique, l) mur de brique, m) grille hexagonale et <b>3D</b> : n) réseau cubique, o) réseau NbO, p) réseau en diamant. | 32   |
| <b>Figure I.13</b> : Exemples de polymères de coordination ayant des ligands de type terpyridine : polymères monodisperses (haut) regroupant a) les dendrimères métalliques, b) les macrocycles auto-assemblés et c) les grilles moléculaires; polymères aléatoires (bas) regroupant d) les polymères pendentifs et e) les polymères linéaires de type dos-à-dos.   | 33   |
| <b>Figure I.14</b> : schémas de la synthèse de complexe heterométallique.   | 37   |
| <b>Figure I.15</b> : (a) Structure ORTEP de 2, avec ellipsoïdes de déplacement de probabilité 50 %, les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. (b) Structure de réseau 3D de 1 ; (c) La topologiestructure de 1  | 38   |
| <b>Figure I.16</b> : Schéma de la synthèse de $[CaII(4-ABA)(CH_3COO)(H_2O)(DMF)]_n$   | 39   |
| <b>Figure I.17</b> : image ORTEP de L'unité asymétrique   | 39   |
| <b>Figure I.18</b> : Itinéraire schématique menant à la synthèse de 5CNP en deux étapes. Le catalyseur MP(DNP) représente le complexe moléculaire N-MéthylPipéridine-2,4-Dinitrophénol  | 40   |
| <b>Figure I.19</b> : diagramme ORTEP de 5CNP  | 41   |
| <b>Figure I.20</b> : Environnement de coordination du cation et de l'anion dans le polymère de coordination 3D 5CNP : Le potassium a six coordinations octaédriques et l'anion est entouré de cinq ions potassium   | 41   |

# LISTES DES FIGURES

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figure I.21 :</b> (a) Environnement de coordination octaédrique distordu du cation potassium. (b, c) Polymère de coordination 3D constitué d'ions métalliques de potassium et d'un anion à base de groupement pentacyano | <b>42</b> |
| <b>Figure II.1 :</b> Une des premières radiographies prise par Wilhelm Röntgen.   | <b>49</b> |
| <b>Figure II.2 :</b> Le spectre électromagnétique.  | <b>50</b> |
| <b>Figure II.3 :</b> Les RX dans l'échelle des longueurs d'ondes.   | <b>51</b> |
| <b>Figure II.4:</b> Diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie.  | <b>56</b> |
| <b>Figure II.5:</b> Interférences des ondes diffractées - phénomène de diffraction.   | <b>56</b> |
| <b>Figure II.6:</b> Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives   | <b>57</b> |
| <b>Figure II.7:</b> Cônes de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye-Scherrer.  | <b>59</b> |
| <b>Figure II.8:</b> les calculs successives des valeurs de $d_{hkl}$  | <b>61</b> |
| <b>Figure II.9 :</b> La variation du cercle de focalisation pour deux angles $\theta_1$ et $\theta_2$ .   | <b>62</b> |
| <b>Figure II.10:</b> Modèles de fonctionnement du diffractomètre de Bragg Brentano  | <b>63</b> |
| <b>Figure II.11:</b> diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano avec monochromateur arrière.  | <b>64</b> |
| <b>Figure II.12:</b> le porte échantillon circulaire  | <b>64</b> |
| <b>Figure II.13:</b> Modèles de fonctionnement des diffractomètres  | <b>65</b> |
| <b>Figure II.14 :</b> Orientation préférentiel des grains.  | <b>66</b> |
| <b>Figure II.15 :</b> les différents éléments constitutifs de Chambre de Debye-Scherrer   | <b>67</b> |
| <b>Figure II.16 :</b> Montage 1 de diffraction.   | <b>67</b> |
| <b>Figure II.17 :</b> Montage 2 de diffraction.   | <b>68</b> |
| <b>Figure II.18 :</b> Le principe géométrique du modèle "à transmission".   | <b>68</b> |
| <b>Figure III.1 :</b> composition d'un diagramme de poudre.   | <b>74</b> |
| <b>Figure III.2 :</b> Diagramme de diffraction comme une seule information la position des raies.   | <b>74</b> |
| <b>Figure III.3 :</b> Diagramme de diffraction ne comportant que la position et l'intensité des raies de diffraction.   | <b>75</b> |
| <b>Figure III.4 :</b> Diagramme de poudre avec la position, l'intensité et le profil des raies de diffractions.   | <b>75</b> |
| <b>Figure III.5 :</b> Diagramme de diffraction complet (avec la position, l'intensité et le profil des raies de diffractions et le fond continu).   | <b>75</b> |
| <b>Figure III.6 :</b> Diffraction des familles de plans (hkl) en position de diffractions à des angles $2\theta_{hkl}$ .  | <b>76</b> |
| <b>Figure III.7 :</b> Le spectre expérimental de la diffraction des rayons X du composé $C_{44}H_{52}K_4O_4,4(C_7H_8)$ .  | <b>79</b> |
| <b>Figure III.8 :</b> le spectre expérimental de la diffraction des rayons X du composé $C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4$ .  | <b>80</b> |
| <b>Figure III.9 :</b> Résultats de fit obtenu par le programme Fitting « win-fit » du logiciel WinPloter pour la raie $20.145^\circ$ ( $2\theta$ )  | <b>81</b> |

# LISTE DES TABLEAUX

---

## Liste des tableaux

| Titre du tableau   | Page |
|--|------|
| <b>Tableau I.1</b> : Caractéristiques des métaux alcalins.   | 7    |
| <b>Tableau I.2</b> : Caractéristiques des métaux alcalino-terreux.   | 8    |
| <b>Tableau I.3</b> : propriétés physiques du béryllium métal.  | 9    |
| <b>Tableau I.4</b> : l'isotope stable du béryllium.  | 10   |
| <b>Tableau I.5</b> : Les constantes physiques du métal Mg.   | 12   |
| <b>Tableau I.6</b> : l'abondance du magnésium.   | 12   |
| <b>Tableau I.7</b> : Les isotopes stables du magnésium.  | 13   |
| <b>Tableau I.8</b> : L'abondance du calcium.   | 15   |
| <b>Tableau I.9</b> : les isotopes stables du calcium.  | 15   |
| <b>Tableau I.10</b> : Constantes physiques du strontium.   | 17   |
| <b>Tableau I.11</b> : l'abondance du strontium.  | 18   |
| <b>Tableau I.12</b> : les isotopes stables du strontium.   | 18   |
| <b>Tableau I.13</b> : L'abondance de baryum.   | 19   |
| <b>Tableau I.14</b> : les isotopes stables du baryum.  | 19   |
| <b>Tableau I.15</b> : Type et Structure Moléculaire des polymères.   | 24   |
| <b>Tableau III. 1</b> : Résultat de fitting obtenu par le logiciel Winplotr pour le composé $C_{44}H_{52}K_4O_4, 4(C_7H_8)$  | 82   |
| <b>Tableau III. 2</b> : Résultat de fitting obtenu par le logiciel Winplotr pour le composé $(C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4)$ . | 83   |

## Liste des notations et abréviations

**SBU:** Secondary Building Units.

**MOF:** Metal Organic Framework.

**PCP :** Polymère de coordination poreux.

**ORTEP:** OAK Ridge Thermal –Ellipsoid Plot Program.

**SCXRD :** Diffraction de cristaux simples.

**DNP :** N-MéthylPipéridine-2,4-Dinitrophénol.

**DRX :** Diffraction des rayons X.

**LN :** Ligand.

**Im :** Imidazole.

**G-M :** Geiger-Müller.

## INTRODUCTION GENERALE

---

### Introduction générale :

Les matériaux dits moléculaires, offrent la possibilité de combiner , au sein d'une seule et même architecture, les propriétés des molécules organiques ( légèreté, flexibilité, luminescence et / ou chiralité...) avec une ou plusieurs caractéristiques physique additionnelles ( conductivité , magnétisme...) , qui peuvent être celles des matériaux inorganiques "traditionnels ". Ces matériau moléculaires, sont généralement obtenus suivant une approche ascendante , à partir de briques élémentaires ( des complexes métal-organiques ) qui sont le siège d'informations structurales en lien avec la propriété physique ciblées .Le chimiste s'évertue à contrôler l'assemblage de ces entités pour construire des édifices moléculaires présentant les propriétés physiques ou les caractéristiques recherchées. [1]

Il est donc facile d'imaginer l'étendue impressionnante du domaine de la chimie des polymères de coordination et de ses applications. La facilité à moduler et à modifier les propriétés physiques, optiques et électroniques de ces composés, comparativement à leurs homologues purement organiques, a certainement contribué à l'essor de ce domaine de la chimie. De façon plus pratique, il est également important de mentionner le vaste champ et le large éventuel d'applications parmi lequel ces matériaux peuvent être intégrés. [2] Spécialement ceux qui sont formés à base des métaux alcalins et alcalino-terreux. Ils ont vu un grand détour et intérêt ces dernières années.

Les métaux alcalins sont les éléments du 1er groupe du tableau périodique : lithium (Li), sodium (Na), potassium (K), rubidium (Rb) césium (Cs) et le francium (Fr). Ils forment un ensemble dont les propriétés sont particulièrement homogènes. [3]

Les métaux alcalino-terreux sont les éléments du 2eme groupe du tableau périodique. Leurs propriétés sont homogènes et relativement proches de celles des métaux alcalins. Toutefois, l'augmentation du potentiel ionique de ces éléments, influe sur les propriétés de leurs composés, notamment leur solubilité et leur tendance à former des hydrates. [3].

La découverte de la diffraction des Rayons X par Max Von Laue dans le dernier siècle était un événement véritablement important dans l'histoire de la science et de la chimie particulièrement. Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme une de la plus puissante et la plus souple et valorisable technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre. [4].

## INTRODUCTION GENERALE

---

L'utilité de la méthode de diffraction sur poudre l'un des outils les plus essentiels dans la caractérisation structurale des matériaux a été prouvé aussi bien dans le milieu universitaire que dans le domaine industriel. [4].

Dans toute étude cristallographique, l'indexation est le premier pas à réaliser pour un bon travail sur une microstructure ou une résolution structurale. Les solutions obtenues par cette opération sont le point de départ des opérations de détermination de structure ou d'affinement laquelle a pour but d'arriver à une solution plus précise. [5].

Malgré les progrès considérables qui ont été réalisés ces dernières années sur l'indexation automatique et le très fort intérêt qui suscite ce domaine de recherche actuel qui a ouvert un nouveau champ d'investigation très riche en possibilités, en perspectives, dans lequel l'imagination du chimiste peut s'exprimer à son meilleur niveau, elle reste encore inachevée et on essaye toujours de la compléter ; ceci est l'objectif du présent travail.

L'étude est articulée autour de trois chapitres.

Tous d'abord, nous avons présenté un ensemble de données générale sur les métaux alcalins, alcalino-terreux, les polymères, les polymères de coordination et la chimie de ceux-ci ; pour ensuite aborder le deuxième chapitre, consacré à l'étude de diffraction des rayons X et la méthode de poudre. Le dernier chapitre a compris l'étude cristallographique (l'indexation) de deux complexes à base des métaux alcalins et alcalino-terreux en combinaison avec des polymères de coordinations comme ligands qui sont :  $(C_{44}H_{52}K_4O_4, 4(C_7H_8), (C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4))$ .

### Références bibliographiques :

[1] Mahmoud Maksoud, (2013), *Mise en forme de polymères de coordination microporeux dans les canaux de membrane d'alumine*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse.

[2] Baptiste Laramée-Milette, (2013), *Polymères de coordination et éponge cristalline : De nouveaux matériaux pour la conversion de l'énergie solaire et la résolution de la structure cristalline de composés huileux*, mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Maîtrise Sciences (M. SC.) en chimie, Université de Montréal.

[3] ALLAIN Pierre. *Les médicaments*. 3e édition. Broché, 2000, p442.

[4] Mr. Dib Mohamed Elyes (2010), *Synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des RX des Oxalates Mixtes A Base De Plomb, De Lanthane Et De Zirconium*, mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine.

[5] BENBELGACEM Khalfallah, (2011), *Influence de l'erreur expérimentale sur la détermination de la symétrie de la maille cristalline*, mémoire de magister, université mentouri de Constantine.

# **CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX**



# CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

---

## I. 1. Introduction :

Les alcalins qui constituent le sous-groupe IA (ou le 1er groupe) de la classification périodique, représentent les éléments suivants : lithium (Li), sodium (Na), potassium (K), rubidium (Rb) césium (Cs) et le francium (Fr). Le nom alcalin dérive de « alcali », de l'arabe al-qâly signifiant la soude. [1]

Les alcalino-terreux qui constituent le sous-groupe IIA (ou le 2ème groupe) de la classification périodique, représentent les éléments suivants: béryllium (Be), magnésium(Mg), calcium (Ca), strontium (Sr), baryum (Ba) et radium (Ra). Le nom des éléments alcalino-terreux dérive de celui de leur oxyde (minéral): béryl (signifiant oxyde de béryllium, minéral brillant), magnésie (oxyde de magnésium), chaux vive (oxyde de calcium), stronthian (oxyde de strontium) et baryte (oxyde de baryum). L'appellation alcalino-terreux est également liée au fait que la position de ces éléments est comprise entre celle des alcalins et celle des terres-rares. [1] et provient aussi du fait que leur oxydes produisent des solutions alcalines basiques qui fondent à des températures si élevées et rester solide (terre) dans les incendies. [2]

Ces composés valorisables peuvent se combiner avec des ligands pour former de nouveaux complexes qui porte d'autres propriétés importante dont la coordination se répète, et ce dans une, deux ou trois dimensions. Ils sont connus sous le nom « polymère de coordination ».

Dans ce chapitre s'est présentés les différentes caractéristiques des métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que quelque notions de bases sur les polymères et polymères de coordination; avec la chimie de ceux-ci.

# **CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX**

---

## **I. 2. Histoire des métaux alcalins et alcalino-terreux :**

### **I. 2. A. Histoire des métaux alcalins :**

Les sels des métaux alcalins, en particulier le chlorure de sodium, sont utilisés depuis l'Antiquité. Dans les premiers temps, le sel était utilisé pour la conservation et l'aromatisation des aliments. Cependant, en raison de la difficulté de réduire les ions des métaux alcalins, les éléments n'ont été isolés que récemment. [3]

Le potassium et le sodium ont été isolés pour la première fois en 1807 par Davy comme produits de l'électrolyse de KOH et NaOH fondus. En 1817, Arfvedson a reconnu des similarités entre les solubilités des composés du lithium et ceux du sodium et du potassium. L'année suivante, Davy a également isolé le lithium par l'électrolyse de  $\text{Li}_2\text{O}$  fondu. Le césium et le rubidium ont été découverts à l'aide d'un spectroscope respectivement en 1860 et 1861 ; ils ont été nommés d'après les couleurs des émissions les plus importantes « couleurs des lignes d'émission les plus proéminentes (latin, caesius, "bleu ciel", rubidus, "rouge profond)». Le francium n'a été identifié qu'en 1939 comme un isotope radioactif à courte durée de vie provenant de la désintégration nucléaire de l'actinium. [3]

### **I. 2. B. Histoire des métaux alcalino-terreux :**

Les composés de magnésium et de calcium sont utilisés depuis l'Antiquité. Les anciens Romains utilisent des mortiers contenant de la chaux ( $\text{CaO}$ ) mélangée au sable et les égyptiens utilisaient du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) dans des plâtres pour décorer leurs tombes. Ces deux alcalino-terreux font partie des éléments les plus abondants de la croûte terrestre, ils sont présents dans une grande variété de minéraux. [3]

Le strontium et le baryum sont moins abondants que le magnésium et le calcium, ils se présentent généralement sous forme de sulfates et de carbonates dans leurs gisements minéraux. Le béryllium est le cinquième en abondance des alcalino-terreux, il est obtenu principalement à partir du béryl minéral ( $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ ). Tous les isotopes du radium sont radioactifs (l'isotope ayant la plus longue durée de vie est le Ra 226, avec une demi-vie de 1600 ans). Pierre et Marie Curie ont isolé pour la première fois le radium à partir du minerai d'uranium pitch blende en 1898, le radium était historiquement utilisé dans le traitement des tumeurs cancéreuses. [3]

# CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

## I. 3. Caractéristiques :

Les alcalins (M : Li, Na, K, Cs) et les alcalino-terreux (M : Be, Mg, Ca, Sr, Ba) sont des métaux et ont pour configuration électronique externe  $ns^1$  et  $ns^2$  respectivement. La configuration électronique devient plus stable lorsque les alcalins et les alcalino-terreux perdent un électron pour former  $M^+$  et deux électrons pour former  $M^{2+}$ . Ils acquièrent ainsi la configuration du gaz rare de la période précédente [1].

Les alcalins et les alcalino-terreux se présentent dans les conditions normales de température et de pression, sous forme de métaux mous. A cause de leur grande réactivité chimique, ils doivent être conservés à l'abri de l'air dans du pétrole, sinon ils se recouvrent très rapidement d'une croûte d'hydroxyde et de carbonate, en absorbant la vapeur d'eau et le gaz carbonique de l'air. Ils se dissolvent facilement dans l'ammoniac liquide, les solutions diluées sont d'un bleu foncé et lorsque la concentration augmente, la solution prend un éclat métallique doré [1].

Ils possèdent le potentiel d'ionisation le plus bas de leur période; le second potentiel d'ionisation est en revanche très élevé dans le cas des alcalins et le troisième dans le cas des alcalino-terreux en raison de la configuration électronique de gaz rare des cations alcalins ( $M^+$ ) et des cations alcalino-terreux ( $M^{2+}$ ) [1].

Les tableaux 1 et 2 présentent certaines caractéristiques des alcalins et alcalino-terreux respectivement [1].

**Tableau I. 1: Caractéristiques des métaux alcalins.**

| Elément  | Li              | Na              | K               | Rb              | Cs             | Fr      |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|---------|
| Masse atomique   | 6,941           | 22,990          | 39,098          | 85,468          | 132,900        | 223,000 |
| Rayon atomique (Å)   | 1,23            | 1,57            | 2,03            | 2,16            | 2,35           |         |
| Electronégativité de Pauling   | 0,98            | 0,93            | 0,82            | 0,82            | 0,79           | 0,70    |
| Energie de la 1 <sup>ère</sup> et de la 2 <sup>ème</sup> ionisation (eV) | 5,39 ;<br>75,62 | 5,14 ;<br>47,29 | 4,34 ;<br>31081 | 4,18 ;<br>27,15 | 3,89 ;<br>25,1 |         |
| Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )                                    | 0,543           | 0,968           | 0,890           | 1,532           | 1,930          | 1,870   |
| T <sub>f</sub> (°C)  | 181             | 98              | 63              | 39              | 28             | 27      |
| T <sub>éb</sub> (°C)   | 1342            | 884             | 759             | 688             | 671            | 677     |

# CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

**Tableau I. 2 : Caractéristiques des métaux alcalino-terreux.**

| Elément  | Be                    | Mg                   | Ca                   | Sr           | Ba           | Ra           |
|--|-----------------------|----------------------|----------------------|--------------|--------------|--------------|
| Masse atomique   | 9,120                 | 24,305               | 40,078               | 87,620       | 137,330      | 226,000      |
| Rayon atomique (Å)   | 1,05                  | 1,50                 | 1,80                 | 2,00         | 2,15         |              |
| Electronégativité de Pauling   | 1,40                  | 1,25                 | 0,95                 | 0,90         | 0,80         | 0,80         |
| Energie de la 1 <sup>ère</sup> et de la 2 <sup>ème</sup> ionisation (eV) | 9,32 ; 18,20 ; 153,25 | 7,64 ; 15,03 ; 80,12 | 6,11 ; 11,87 ; 51,21 | 5,69 ; 11,03 | 2,21 ; 10,00 | 5,28 ; 10,15 |
| Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )                                    | 1,850                 | 1,738                | 1,550                | 2,640        | 3,510        | 5,500        |
| T <sub>f</sub> (°C)  | 1280                  | 651                  | 851                  | 757          | 710          | 700          |
| T <sub>éb</sub> (°C)   | 1500                  | 1107                 | 1437                 | 1366         | 1537         | 1140         |

## I. 4. Les Propriétés de chacun des éléments alcalino-terreux :

### I. 4. A. Béryllium :

Le nom béryllium vient du mot grec " bérullos"," beryl" et de " veruliya Prakrit", en allusion "devenir pâle", en référence à la pâle semi-précieuse pierre précieuse "Béryl". Pendant environ 160 ans, le béryllium a été également connu sous le nom de glucinium (avec le symbole chimique qui l'accompagne Gl), le nom provenant du mot grec "doux", en raison du goût sucré de ses sels [2].

C'est un élément bivalent qui se trouve dans la nature en combinaison avec d'autres éléments dans les minéraux. L'élément libre est un acier-gris, solide, léger, cassant avec un poids atomique de 9,01218 g/mol [2].

Structurellement, la très faible densité du béryllium (1,85 fois celui de l'eau), le point de fusion élevé (1278 C), la stabilité à haute température, le faible coefficient d'isolation thermique, sa rigidité élastique excellente et en raison de sa transparence relativement élevée au rayons X et autres types de rayonnements ionisants le métal a également plusieurs usages comme dans le secteur aérospatial , les tuyères de fusées , les télé-sopes ,les filtres et les fenêtres pour les expériences de physique des rayonnements et des particules, l'instrumentation de précision, par exemple dans les systèmes de guidage inertiel des gyroscopes et à l'appui des structures pour les systèmes optiques , aussi que les matériaux à

## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

base de béryllium sont souvent utilisés pour détecter les mines marines grâce à leurs propriétés non magnétiques [2].

Le béryllium a l'un des points de fusion les plus élevés de tous les métaux légers en plus de sa rigidité élastique exceptionnelle (module de Young = 316 GPa) et d'autres propriétés importantes tel que : les valeurs élevées de la chaleur spécifique (1925 J/kg K) , la conductivité thermique (216 W/m K) ; Cela le rend le métal qui porte les meilleures caractéristiques de dissipation de la chaleur par unité de poids et en combinaison avec le coefficient de la dilatation thermique linéaire ( $11,4 \times 10^{-6}/K$ ), ces caractéristiques garantissent qu' il démontre un degré unique de stabilité dimensionnelle lorsqu'il est chauffé À la STP (température et pression standard), ce métal résiste à l'oxydation lorsqu'il est exposé à l'air (sa capacité à gratter le verre est dû à la formation d'une fine couche de oxyde BeO) ;il résiste également à la corrosion par le HNO<sub>3</sub> concentré. Des propriétés physiques supplémentaires du béryllium métal sont présentées dans le (tableau 3) [2].

**Tableau I. 3 : Propriétés physiques du béryllium métal.**

| Propriétés physiques du béryllium métal |                             |
|---|-----------------------------|
| Numéro                                  | CAS 7440-41-7               |
| Phase                                   | solide                      |
| Densité à rt                            | 1,85 g / cm <sup>3</sup>    |
| Densité du liquide à MP                 | 1,690 g / cm <sup>3</sup>   |
| Chaleur de fusion                       | 7.895 kJ / mol              |
| Chaleur de vaporisation                 | 297 kJ / mol                |
| Capacité thermique spécifique           | 16,443 J / mol K            |
| Rayon covalent                          | 0,96Å °                     |
| Rayon de Van der Waals                  | 1.53Å °                     |
| Structure cristalline                   | hexagonale                  |
| Commande magnétique                     | Diamagnétique               |
| Conductivité thermique                  | 200 W / mol K (à 300 K)     |
| Dilatation thermique                    | 11,3 mm / mol K (25 C)      |
| Vitesse du son                          | (tige fine) 12870 ms (à rt) |
| Module de cisaillement                  | 132 Gpa                     |
| Module en vrac                          | 130 Gpa                     |
| Coefficient de Poisson                  | 0,032                       |
| Dureté Mohs                             | 5,5                         |
| Dureté Vickers                          | 1670 Mpa                    |
| Dureté Brinell                          | 600                         |

## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

C'est un multiplicateur de neutrons. Il libère plus de neutrons qu'il n'en absorbe où ils sont libérés lorsqu'il est frappé par des particules alpha [2].

Parmi les isotopes du béryllium, seuls  $^9\text{Be}$  stable (il est présenté dans le tableau 4), les autres sont relativement instables ou rares. Il s'agit donc d'un élément "mono-nuclide" [2].

**Tableau I. 4 : l'isotope stable du béryllium.**

| L'isotope stable du béryllium |   |   |                  |          |                        |
|-------------------------------|---|---|------------------|----------|------------------------|
| Nuclide                       | Z | N | Masse isotopique | Demi-vie | Mode de désintégration |
| $^9\text{Be}$                 | 4 | 5 | 9.0121822        | Stable   | Stable                 |

Le béryllium est un composé de 4 coordinats dans des complexes, par exemple  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]$  et tétrahalobéryllates " $\text{BeX}_4^{-2}$ ". Cette caractéristique est utilisée dans les analyses des techniques de détermination de Be en utilisant l'EDTA comme ligand qui forme de préférence des complexes octaédriques, donc absorbant d'autres cations tels que  $\text{Al}^{3+}$  qui pourraient interférer dans l'extraction par solvant d'un complexe formé entre le  $\text{Be}^{2+}$  et l'acétylacétone. Il a la configuration électronique  $[\text{He}] 2s^2$  et ne présente que l'état d'oxydation +2. La seule preuve d'un état de valence inférieur du béryllium se trouve dans le fait que le Be est soluble dans le  $\text{BeCl}_2$ . Le petit rayon atomique garantit que l'ion  $\text{Be}^{2+}$  est hautement polarisant [2].

En raison de sa grande affinité pour l'oxygène à des températures élevées et sa capacité de réduire l'eau lorsque son film d'oxyde est éliminé, l'extraction du béryllium de ses composés est très difficile. Bien que l'électrolyse d'un mélange fusionné de fluorures de béryllium et de sodium a été utilisé pour isoler l'élément dans le dix-neuvième siècle, le point de fusion élevé du métal rend cette opération plus intensif en énergie que le processus correspondant à la production de métaux alcalins par le processus de Down. Au début du XXe siècle, la production de béryllium par la décomposition thermique du  $\text{BeI}_2$  a été étudiée à la suite du succès d'un processus similaire pour la production de zirconium, mais cela s'est avéré non rentable pour la production en volume [2].

Bien que les émeraudes et le béryl soient connus par les anciennes civilisations, ils ont d'abord été reconnus comme minéraux par Abbe Haüy en 1798. Plus tard, Louis-Nicholas Vauquelin, un chimiste français, a découvert qu'un élément inconnu était présent dans ceux-ci. C'est un élément relativement rare sur la terre et l'univers à la fois ; un constituant dans environ 100 sur 4000 minéraux connus, dont les plus importants sont : "Bertrandite" (Be

## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

---

$4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ , "Béryl",  $(\text{Al}_2 \text{Be}_3 \text{Si}_6 \text{O}_{18})$ , "Crysobéryl",  $(\text{Al}_2 \text{BeO}_4)$  et "Phena-Kite ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ). Les tentatives pour isoler ce nouveau élément ont finalement réussi en 1828 lorsque les deux chimistes, Friedrich Wöhler d'Allemagne et A. Bussy de France ont produit indépendamment du béryllium en réduisant le chlorure béryllium ( $\text{BeCl}_2$ ) avec du potassium métallique. Aujourd'hui, le béryllium est principalement obtenu de ces minéraux par un processus chimique ou par l'électrolyse d'un mélange de béryllium fondu : chlorure ( $\text{BeCl}_2$ ) et chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ). Un test réussi pour le béryllium dans l'air et sur les surfaces a été élaboré et publié (2006) en tant que norme de consensus volontaire (ASTM D7202 ; [www.Astm.org](http://www.Astm.org)). La procédure utilise de l'ammonium bifluorure dilué pour la dissolution et la détection de la fluorescence du béryllium lié à l'hydroxy benzoïque sulfoné, permettant une détection jusqu'à 100 fois plus faible que la limite recommandée pour la concentration de béryllium dans le lieu de travail. La fluorescence augmente avec l'augmentation de la concentration du béryllium. Cette procédure a été testée avec succès sur diverses surfaces et elle est efficace pour la dissolution et la détection d'ultra-traces de la réfraction d'oxyde de béryllium et de béryllium siliceux [2].

Le béryllium et ses composés doivent être manipulés avec beaucoup de soin et des précautions particulières doivent être prises lors d'exécution de toute activité pouvant entraîner la libération de béryllium poussière parce qu'il a un effet corrosif direct sur les tissus humains, il peut causer une maladie allergique mortelle appelée "béryllose" pour les personnes sensibles [2].

### I. 4. B. Magnésium :

Le nom provient du mot grec d'un district de Thessalie appelé "Magnésia". La première personne à proposer le nom magnésium était Joseph Black d'Edimbourg en 1755. A 1792, une forme impure de magnésium métallique était produite par Anton Rupprecht qui a chauffé la magnésie (oxyde de magnésium,  $\text{MgO}$ ) avec du charbon de bois, il a nommé l'élément "Austrium" d'après son Autriche natale. En 1808, un petit échantillon du métal pur a été isolé par Humphry Davy par l'électrolyse de  $\text{MgO}$  humide puis il a proposé le nom de "magnium" en se basant sur le minéral Magnésie ( $\text{Mg CO}_3$ ) qui provient de la Magnésie en Grèce. Aucun des deux noms n'a survécu et le métal a finalement été appelé magnésium. Le métal lui-même a d'abord été produit en Angleterre par Davy en 1808 en utilisant alors la nouvelle méthode d'électrolyse d'un mélange de magnésie et d'oxyde mercurique. Antoine Bussy a le préparé sous une forme cohérente en 1831 [2].

## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

Le magnésium est un élément du groupe 2 (groupe IIA dans les anciens systèmes d'étiquetage) qui porte le symbole Mg, numéro atomique 12, poids atomique de 24,305 g/mol et numéro d'oxydation commun +2 (Les constantes physiques du métal Mg sont énumérées dans le tableau 5). C'est le huitième élément abondant dans la croûte terrestre en termes de masse, le neuvième dans l'ensemble de l'Univers. Son abondance est présentée dans le (tableau 6) [2].

**Tableau I. 5 : Les constantes physiques du métal Mg.**

| Constantes physiques du magnésium |                           |
|-----------------------------------|---------------------------|
| Numéro                            | CAS 7439-95-4             |
| Phase                             | solide                    |
| Densité                           | 1.738 g / cm <sup>3</sup> |
| Densité du liquide à MP           | 1,584 g / cm <sup>3</sup> |
| Chaleur de fusion                 | 8,48 kJ / mol             |
| Chaleur de vaporisation           | 128 kJ / mol              |
| Capacité thermique spécifique     | 24,869 J / mol / K        |
| Rayon covalent                    | 1.41Å°                    |
| Rayon de Van der Waals            | 1.73Å°                    |
| Structure cristalline             | hexagonale                |
| Commande magnétique               | Paramagnétique            |
| Résistivité électrique            | 43 nUm                    |
| Conductivité thermique            | 156 W / mK (à 300 K)      |
| Vitesse du son (tige fine)        | 4940 ms                   |
| Module de Young                   | 45 Gpa                    |
| Module de cisaillement            | 17 Gpa                    |
| Module de masse                   | 46 Gpa                    |
| Coefficient de Poisson            | 0,29                      |
| Dureté Mohs                       | 2.5                       |
| Dureté Brinell                    | 260 Mpa                   |

**Tableau I. 6 : l'abondance du magnésium.**

| Localisation         | ppb en poids | ppb par atomes |
|----------------------|--------------|----------------|
| Univers              | 600,000      | 30,000         |
| Soleil               | 700 000      | 30 000         |
| Météorite (carbonée) | 120, 000,000 | 100, 000,000   |
| Roches crustales     | 29, 000,000  | 25, 000,000    |
| Eau de mer           | 1.326.000    | 337.000        |
| Humains              | 270,000      | 70,000         |



## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

Le magnésium a trois isotopes stables :  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  et  $^{26}\text{Mg}$  qui sont présents tous en quantités importantes (voir le tableau 7). Environ 79 % des mg sont des  $^{24}\text{Mg}$  [2].

**Tableau I. 7 : Les isotopes stables du magnésium.**

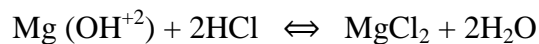
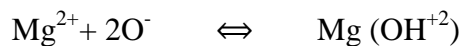
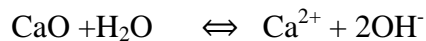
| Nucléide         | Z  | N  | Masse isotopique | Demi-vie     | Spin nucléaire |
|------------------|----|----|------------------|--------------|----------------|
| $^{24}\text{Mg}$ | 12 | 12 | 23,98504170      | Stable (79%) | 0+             |
| $^{25}\text{Mg}$ | 12 | 13 | 24,98583692      | Stable       | 5 / 2+         |
| $^{26}\text{Mg}$ | 12 | 14 | 25,982592929     | Stable       | 0+             |

C'est un métal assez dur, blanc argenté, léger (deux tiers de la densité de l'aluminium). Il s'enflamme facilement lorsqu'il est chauffé dans l'air et brûle avec une flamme blanche éblouissante, ce qui en fait un ingrédient utile dans des fusées éclairantes. Il est considéré comme la troisième substance la plus utilisée, après l'acier et l'aluminium de sorte qu'il est utilisé dans plusieurs applications : la fabrication des pièces en volume (notamment les composants d'automobiles et de camions), dans le domaine d'électronique en raison de leur faible poids, de leur bonne mécanique et de leurs propriétés électriques, il est largement utilisé pour la fabrication de téléphones mobiles, d'ordinateurs portables, les appareils photo et autres composants électroniques. Le métal utilisé aussi Pour éliminer le soufre du fer et de l'acier , raffiner le titane dans le procédé "Kroll", photograver les plaques dans l'industrie de l'imprimerie et sous forme de tournures ou de rubans, pour préparer " les réactifs de Grignard" qui sont utiles dans la synthèse organique, en tant qu'agent additif dans les propulseurs conventionnels et la production de "graphite nodulaire" en fonte, un dessiccateur, puisqu'il réagit facilement avec l'eau, comme anode sacrificielle (galvanique) pour protéger des réservoirs, des pipelines, des structures enterrées et des chauffe-eau. Normalement, le magnésium est recouvert d'une couche d'oxyde,  $\text{MgO}$  qui le protège de l'air et de l'eau [2].

Ce métal est maintenant principalement obtenu par l'électrolyse des sels de magnésium obtenus à partir de la saumure. Commercialement, il est utilisé comme agent d'alliage pour fabriquer des alliages Al-Mg, parfois appelés "magnalium" ou "magnélium" où il peut être fabriqué par plusieurs processus et ne serait normalement pas faite en laboratoire en raison de sa grande disponibilité. Là sont des quantités massives de magnésium dans l'eau de mer peut être récupéré sous forme de chlorure de magnésium,  $\text{MgCl}_2$  par réaction avec l'oxyde de calcium,  $\text{CaO}$  [2].

## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

---



### I. 4. C. Calcium :

Le calcium (mot latin "calcis" signifiant "chaux") était connu dès le premier siècle lorsque les Ancien Romains préparaient la chaux sous forme d'oxyde de calcium à partir du calcaire et ont utilisé de la "chaux éteinte" comme "chaux" sur divers maisons et bâtiments. Le métal n'a pas été isolé jusqu'en 1808, quand Sir Humphrey Davy d'Angleterre électrolysé un mélange de chaux et d'oxyde mercurique, en utilisant ensuite la nouvelle "cellule voltaïque" comme source d'énergie (Davy était essayé d'isoler le calcium quand il a entendu que les Suédois chimistes Jöns Berzelius et son collègue, Pontin, avaient préparés un amalgame de calcium par électrolyse de la chaux dans le mercure, il a mis en place un système similaire et a réussi). [2]

C'est l'élément chimique qui porte le symbole Ca et le numéro atomique 20. Le cinquième le plus abondant des ions dissoutes dans l'eau de mer par la molarité et la masse à la fois après  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (voir le tableau 8). Calcium, avec une densité de  $1,55 \text{ g/cm}^3$  est le plus léger des métaux alcalino-terreux, il a une résistivité plus élevée que le cuivre et l'aluminium. Malgré sa densité beaucoup plus faible, c'est un meilleur conducteur que les autres. Il a 24 isotopes connus, dont 4 sont stables (voir le tableau 9) Chimiquement, ce métal réactif et doux, de couleur argenté qui doit être extrait par électrolyse d'un sel comme le  $\text{CaCl}_2$ . Une fois produit, il n'est pas stable durant son exposition à l'air. Il est quelque peu difficile à enflammer, contrairement au magnésium, mais lorsqu'il est allumé, le métal brûle dans l'air avec une lumière rougeâtre brillante de haute intensité. Toutefois, son utilisation dans les applications terrestres est généralement limitée en raison de sa réactivité élevée lorsqu'il est exposé à l'air [2].

## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

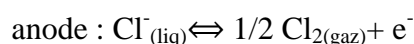
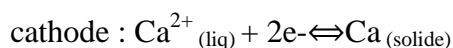
**Tableau I. 8 : L'abondance du calcium.**

| L'abondance de calcium |              |                |
|------------------------|--------------|----------------|
| Localisation           | ppb en poids | ppb par atomes |
| Univers                | 70 000       | 2000           |
| Soleil                 | 70 000       | 2000           |
| Météorite (carbonée)   | 11, 000,000  | 5, 200,000     |
| Roches crustales       | 50, 000,000  | 26, 000,000    |
| Eau de mer             | 4220         | 650            |
| Flux                   | 1500         | 38             |
| Humains                | 14, 000,000  | 2, 200,000     |

**Tableau I. 9 : les isotopes stables du calcium.**

| Nucléide         | Z  | N  | Masse isotopique | Demi-vie                                     | le spin nucléaire |
|------------------|----|----|------------------|--|-------------------|
| <sup>40</sup> Ca | 20 | 20 | 39.96259098      | Stable >5.9 *10 <sup>-21</sup> ans (96.941%) | 0+                |
| <sup>42</sup> Ca | 20 | 22 | 41.95861801      | Stable (0.467%)                              | 0+                |
| <sup>43</sup> Ca | 20 | 23 | 42.9587666       | Stable (0.135%)                              | 7/2-              |
| <sup>44</sup> Ca | 20 | 24 | 43.9554818       | Stable (2.026%)                              | 0+                |
| <sup>46</sup> Ca | 20 | 26 | 45.9536926       | Stable [>100 _ 1015 ans (0.004%)             | 0+                |

Le calcium métal est facilement disponible du côté commercial. Il est obtenu par l'électrolyse de chlorure de calcium, CaCl<sub>2</sub> : [2]



De la même manière que le magnésium, le chlorure de calcium est fabriqué par l'action de l'acide chlorhydrique sur le carbonate de calcium : [2]



Voici quelques utilisations importantes du calcium métal :

-L' utilisation comme agent réducteur dans l'extraction d'autres métaux, tels que l'uranium, le zirconium et le thorium. Comme désoxydant, désulfurant ou décarbonisant pour divers alliages ferreux et non ferreux aussi dans la fabrication des ciments et des mortiers utilisés

## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

---

dans la construction aussi dans les engrais, le béton et le plâtre de Paris en raison de sa grande réactivité avec des matériaux courants comme l'eau.

- Le calcium peut être allié à l'aluminium, au béryllium, le cuivre, le plomb et le magnésium.
- Il est également utilisé dans les tubes à vide comme getter, un matériau qui se combine avec les gaz à l'état de traces et les élimine.
- L'utilisation dans la déshydratation des huiles [2].

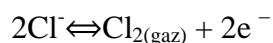
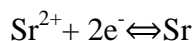
### I. 4. D. Strontium :

Le strontium et la "strontianite" portent les deux le nom de Strontian, un village d'Écosse près duquel le minéral a été découvert pour la première fois. En 1787, un minéral intrigant est arrivé à une mine de plomb dans un petit village sur la côte du Loch Sunart, Argyll, à l'époque, on pensait que la substance est une sorte de composé de baryum, 3 ans plus tard le chimiste irlandais de Scott, Adair Crawford, a publié un document affirmant que le minéral contenait une nouvelle espèce incluant un nouvel élément chimique. D'autres chimistes ont préparé après un certain nombre de composés avec cet élément, en notant qu'il a fait brûler la flamme de la bougie au rouge, tandis que les composés de baryum donnaient une couleur verte. Ce nouvel élément a été nommé "Strontite" en 1793 par Thomas Hope, professeur de médecine à l'université de Glasgow. Il a finalement été isolé par Humphrey Davy en 1808 lors de ses études sur l'électrolyse de divers "alcalino-terreux" contenant du chlorure fondu comme le  $\text{SrCl}_2$  et l'oxyde mercurique. Il a annoncé ce résultat dans une conférence donnée à la société royale en 30 juin 1808, en accord avec la dénomination des autres éléments alcalino-terreux, il a changé le nom en Strontium [2].

Le strontium porte le symbole Sr, le numéro atomique 38 (ses constantes physiques sont présentées en détails dans le tableau 10). En tant qu'alcalino-terreux, il est mou, blanc argenté ou jaunâtre, très réactif, le 15<sup>ème</sup> élément le plus abondant sur terre (voir le tableau 11). On le trouve principalement sous forme de sulfate minéral "Céleste" ( $\text{SrSO}_4$ ) et de carbonate "Strontianite" ( $\text{SrCO}_3$ ), il possède 35 isotopes parmi eux 4 sont stables (voir le tableau 12). Il brûle dans l'air pour produire à la fois du SrO et du  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ , il s'oxyde spontanément à température ambiante c'est pour ça il devrait être conservé sous le kérosène ; le strontium métallique finement pulvérisé s'enflamme spontanément dans l'air à température ambiante [2].

Le métal peut être préparé par électrolyse de  $\text{SrCl}_2$  fondu contenant une petite quantité de KCl (pour aider à la conductivité) : [2]

## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX



Cette méthode est similaire à celles utilisées pour les autres alcalino-terreux. Il fabriqué aussi par la réduction de l'oxyde de strontium avec l'aluminium métal sous une température à laquelle le strontium se distille [2].

**Tableau I. 10 : Constantes physiques du strontium.**

| Constantes physiques du strontium                  |  |
|--|--|
| Numéro CAS   | 7440-24-6  |
| Phase  | Solide   |
| Masse atomique                                     | 87,621 g / mol   |
| Densité  | 2,64 g / cm <sup>3</sup>   |
| Densité du liquide à MP                            | 2,375 g / cm <sup>3</sup>  |
| Pression de vapeur à 769 °C                        | 253 Pa   |
| Chaleur de fusion                                  | 7,43 kJ / mol  |
| Chaleur de vaporisation                            | 136 kJ / mol   |
| Capacité thermique spécifique                      | 26,4 J / mol K   |
| Rayon covalent                                     | 1,91 Å   |
| Section efficace de capture de neutrons thermiques | Barns = 1,28   |
| Volume atomique                                    | 33,7 cm <sup>3</sup>   |
| Structure cristalline:                             | face cubique centrée   |
| équivalent électrochimique                         | 1,635 g / amp h  |
| Fonction de travail électronique                   | 2,59 eV  |
| Chaleur de fusion                                  | 8,3 kJ / mol   |
| Potentiel d'électrons de Valence                   | 25,7eV   |
| Coefficient de dilatation linéaire                 | 23×10 <sup>-6</sup> (par K)  |
| Commande magnétique                                | Paramagnétique   |
| Résistivité électrique                             | (20 °C) 132 nΩm  |
| Conductivité thermique                             | 35,4 W / m K   |
| Dilatation thermique                               | 22,5 μm / m K  |
| Module élastique                                   | Rigidité: 6,1 Gpa<br>En vrac: 12 Gpa<br>Jeunes: 15,7 Gpa   |
| Coefficient de Poisson                             | 0,28   |
| Conductivité                                       | électrique: 0,0795× 10 <sup>6</sup> /cm<br>Thermique: 0,353 W / cm K                                       |
| Échelle de dureté                                  | 1,5 Mohs   |
| Abondance de Sr                                    | la croûte terrestre : 370 ppm<br>Eau de mer : 7,6 ppm<br>Soleil (par rapport à H à 10 <sup>12</sup> = 790) |

# CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

**Tableau I. 11 : l'abondance du strontium.**

| Localisation         | Abondance de strontium |                |
|----------------------|------------------------|----------------|
|                      | ppb en poids           | ppb par atomes |
| Univers              | 40                     | 0,6            |
| Soleil               | 50                     | 0,7            |
| Météorite (carbonée) | 8900                   | 2000           |
| Roches crustales     | 360000                 | 85000          |
| Eau de mer           | 8100                   | 570            |
| Flux                 | 60                     | 0,7            |
| Humains              | 4600                   | 330            |

**Tableau I. 12 : les isotopes stables du strontium.**

| Nucléide         | Z  | N  | Masse isotopique | Demi-vie        | Nucléaire spin |
|------------------|----|----|------------------|-----------------|----------------|
| <sup>84</sup> Sr | 38 | 46 | 83,913425        | Stable (0,56%)  | 0+             |
| <sup>86</sup> Sr | 38 | 48 | 85,9092602       | Stable (9,86%)  | 0+             |
| <sup>87</sup> Sr | 38 | 49 | 86,9088771       | Stable (7,00%)  | 9/2+           |
| <sup>88</sup> Sr | 38 | 50 | 87,9056121       | Stable (82,58%) | 0+             |

En tant que métal pur, le Sr est utilisé dans 90% des alliages d'aluminium et 10% de composition eutectique pour la modification des alliages de fonderie aluminium-silicium. Les automobiles contiennent 2% en poids de strontium métal. Outre son utilisation en tant que traceur radioactif et radiosources actives pour le traitement du corps humain, le seul autre usage s'est répandu dans les feux d'artifice où la couleur rouge cramoisi est dû au strontium. [2].

## I. 4. E. Baryum :

Le nom de Baryum vient du grec "bary" qui signifie "lourd", décrivant la haute densité de certains minerais communs contenant du baryum. Au début du moyen âge, les alchimistes connaissaient certains minéraux de baryum. Pierres minérales lisses ressemblant à des galets barytes trouvées à Bolona, en Italie, étaient connues sous le nom de "Bologne Pierres" ; après avoir été exposées à la lumière, elles brillent toute l'année (probablement parce qu'elles contenaient du sulfure de baryum (BaS) formé lors de la calcination de la "pierre" avec du charbon de bois). C'est cette qualité qui attirait l'attention des sorcières et des alchimistes. Le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele découvrit en 1774 une nouvelle base (baryte ou oxyde

## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

de baryum) en tant qu'un constituant mineur dans la "pyrolusite", mais n'a pas pu isoler le baryum comme métal. A partir de cette base, il a préparé des cristaux de sulfate de baryum, qu'il a envoyés à Johan Gottlieb Gahn, le découvreur du manganèse. Un mois Plus tard, Gahn a découvert que le minéral Barite est composé de sulfate de baryum. Ce n'est qu'après que la batterie électrique est devenue disponible Sir Humphry Davy enfin pourrait isoler (1808) l'élément lui-même par électrolyse il est nommé "baryum", par analogie avec le calcium, après baryta l'addition de la terminaison "-ium" signifiant un élément [2].

Le baryum porte le symbole Ba, le numéro atomique 56, un métal doux, argenté. Il n'est jamais trouvé dans la nature sous sa forme pure en raison de sa réactivité avec l'air. Son oxyde est historiquement connu sous le nom de "Baryta" , son abondance est de 0,0425 % dans la croûte terrestre et de 13 µg/l dans l'eau de mer ( voir le tableau 13). On connaît une gemme rare contenant du baryum, appelée "Benitoite" (BaTiSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>).Étant qu'un solide inflammable, il est conditionné sous le gaz d'argon dans des conteneurs en acier ou des sacs en plastique. Seulement quelques tonnes de ce métal sont produites chaque année. Il a environ 40 isotopes dont 7 sont stables (voir le tableau 14) [2].

**Tableau I. 13 :L'abondance de baryum.**

| L'abondance de baryum |              |                |
|-----------------------|--------------|----------------|
| Localisation          | ppb en poids | ppb par atomes |
| Univers               | 10           | 0,09           |
| Soleil                | 10           | 0,1            |
| Météorite (carbonée)  | 2800         | 410            |
| Roches crustales      | 340,000      | 51,000         |
| Eau de mer            | 30           | 1,4            |
| Flux                  | 25           | 0,2            |
| Humains               | 300          | 14             |

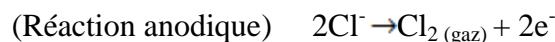
**Tableau I. 14 : les isotopes stables du baryum.**

| Nuclide           | Z  | N  | Masse       | Temps de décroissance                         | Spin |
|-------------------|----|----|-------------|---|------|
| <sup>130</sup> Ba | 56 | 74 | 129,9063208 | Stable (0,106%) [ $> 4,0 \times 10^{21}$ ans] | 1/2+ |
| <sup>132</sup> Ba | 56 | 76 | 131,9050613 | Stable (0,101%) [ $> 300 \times 10^{18}$ ans] |      |
| <sup>134</sup> Ba | 56 | 78 | 133,9045084 | Stable (2,417%)                               |      |
| <sup>135</sup> Ba | 56 | 79 | 134,9056886 | Stable (6,592%)                               |      |
| <sup>136</sup> Ba | 56 | 80 | 135,9045759 | Stable (7,854%)                               |      |
| <sup>137</sup> Ba | 56 | 81 | 136,9058274 | Stable (11,232%)                              |      |
| <sup>138</sup> Ba | 56 | 82 | 137,9052472 | Stable (71,698%)                              |      |

## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

---

Le baryum est produit commercialement par électrolyse du chlorure de baryum fondu ( $\text{BaCl}_2$ ): [2]



Ce processus est similaire à celui des autres alcalino-terreux. Il est également produit par la réduction de l'oxyde de baryum avec des finement divisé d'aluminium à des températures comprises entre 1100 et 1200 °C : [2]



La vapeur de baryum est refroidie au moyen d'une eau condensé dans le métal solide. Le solide peut être coulé en tiges ou extrudé en fils. C'est la méthode la plus efficace (la réduction de l'oxyde par chauffage avec de l'aluminium ou du silicium dans un vide poussé). Un mélange de monoxyde et peroxyde de baryum peuvent également être utilisés dans les réductions [2].

Le baryum métallique a peu d'utilisations industrielles. Il a été utilisé historiquement pour récupérer l'air dans les tubes à vide .Il est également utilisé comme désoxydant dans le raffinage du cuivre, et comme un constituant important dans certains alliages. L'utilisation la plus importante du baryum élémentaire est comme charognard qui élimine les dernières traces d'oxygène et d'autres gazes dans les téléviseurs et les autres tubes électroniques. En plus, l'isotope  $^{133}\text{Ba}$  est couramment utilisé comme une source standard dans l'étalonnage des détecteurs de rayons gamma tors dans les études de la physique nucléaire [2].

### I. 5. Les polymères :

#### I. 5. A. Historique :

Le terme « polymère» est très ancien car, dès 1866, Berthelot (professeur de chimie à l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich entre 1912 et 1926 ensuite professeur à Fribourg en-Brisgau et notamment Prix Nobel de chimie en 1953) mentionnait que le "styrolène" (le styrène actuel), chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux. Il n'en demeure pas moins que la notion de polymère, dans le sens que nous lui donnons aujourd'hui, a dû attendre les années 1920, avec les travaux de Staudinger «Qui 'il a



## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

---

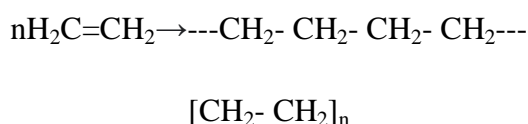
démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules», pour être acceptée par la communauté scientifique et ce n'est qu'au cours de la décennie suivante que la théorie « macromoléculaire » a définitivement triomphé de la théorie « micellaire » à laquelle elle était opposée [4].

L'idée d'associer deux composants différents pour l'élaboration de nouveaux matériaux à propriétés améliorées n'est pas nouvelle. En effet, les besoins de plus en plus pressants et grandissants en matériaux plus performants ont contraint l'homme à la recherche continue de combinaisons intéressantes renfermant des constituants aux propriétés complémentaires, qui associés, engendrent des caractéristiques attrayantes et indispensables et ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères [4].

### I. 5. B. Définition :

Le terme polymère (du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs» et mēros qui signifie « unité, partie») ; qui sont typiquement regroupe toute matériau formées par la répétition d'un très grand nombre "n" de petites molécules avec une faible masse moléculaire appelées "monomères "qui liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachent que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités [4].

L'opération d'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la " polymérisation" par exemple : la polymérisation d'éthylène présentée ci-dessus [4].



Monomère : Éthylène

Polymère : Polyéthylène

Polymérisation d'éthylène

## I. 5. C. Nomenclature des polymères :

La nomenclature des polymères est dérivée généralement de celle du monomère en ajoutant le préfixe "poly". Pour le nom du monomère : il est formé de plusieurs mots, il est mis entre parenthèses et précédé de poly (préfixe) :

Exemple :

- poly (chlorure de vinyle).

Pour le copolymère, on utilise un unifix pour décrire ce que l'on connaît de l'agencement des unités constitutives. Ils sont désignés par : le polymère alterné [4].

## I. 5. D. Type et Structure Moléculaire des polymères :

**Différents Types de polymères :** Il existe deux types de polymères : [4]

- Les homopolymères
- Les copolymères.

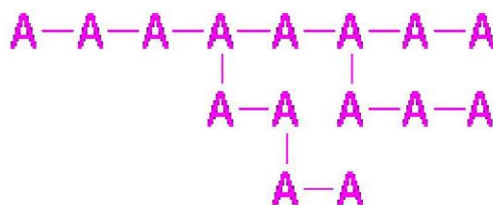
### a--Homopolymères :

Ce sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les, on peut citer le polyéthylène. Il existe, au sein d'eux, des différentes familles. On cite : [4]

- ❖ Homopolymères linéaires:

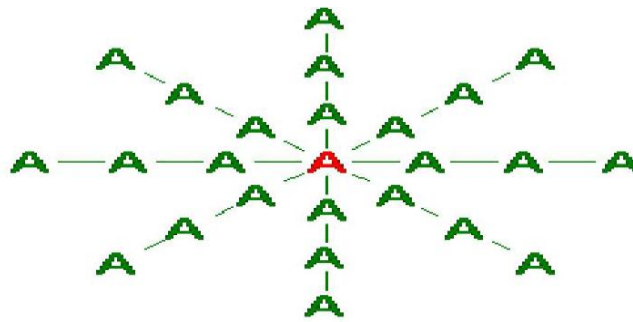


- ❖ Homopolymères branches:



# CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

❖ Homopolymères étoilés:



b--Copolymères :

Ce sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de leurs modes [4].

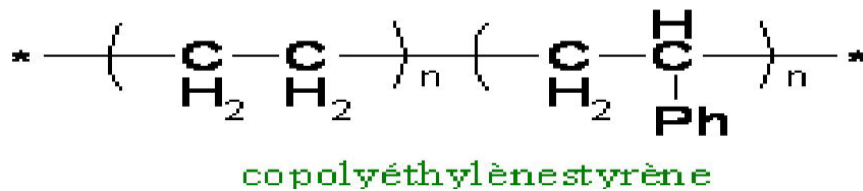


Figure I.1 : Exemple sur les copolymères.

Parmi les différents modes de copolymères, nous citons : [4]

❖ Mode statistique :



❖ Mode alterné:

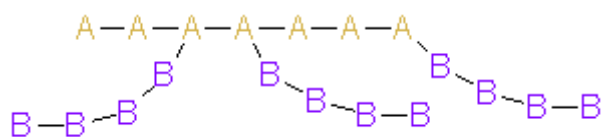


❖ Mode séquence:



# CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

❖ Mode greffé:



**Différent type et Structure moléculaire des polymères :** ce sont situ dans le (tableau 15) [4].

**Tableau I. 15 : Type et Structure Moléculaire des polymères.**

| Sigle | Structure moléculaire | Désignation courante           |
|-------|-----------------------|--------------------------------|
| PE    |                       | Polyéthylène                   |
| PP    |                       | Polypropène                    |
| PVC   |                       | Poly (chlorure de vinyle)      |
| PS    |                       | Polystyrène                    |
| PET   |                       | Poly (téréphtalate d'éthylène) |
| PA-6  |                       | Polycaprolactame               |

## I. 5. E. Classification des polymères :

Il existe plusieurs modes de classification des polymères que peuvent être classés selon divers critères : [4]

# **CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX**

---

**a--Selon leur nature chimique :** On distingue :

➤ **Polymères minéraux :**

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre... soit de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile) [4].

➤ **Polymères organiques :**

C'est la classe la plus riche comme : les polydiène, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyliques. [4]

➤ **Polymères mixtes :**

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C -350°C) c'est le cas des silicones [4].

**b--Selon l'origine :**

On peut classer les polymères en trois groupes :

➤ Polymères naturels : sont issus des règnes végétal ou animal par exemple : cellulose, amidon, la soie naturelle...etc.

➤ Polymères artificiels (dérivés des polymères naturels): sont obtenus par modification chimique (ajouter ou éliminer une fonction, changement de position...) de polymère naturel ex : nitrocellulose.

➤ Polymères synthétiques : totalement issus du génie de l'Homme [5].

**c--Selon leur domaine d'application :**

➤ Les polymères de grande diffusion : dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes (polyéthylène, le polystyrène).

➤ Les polymères techniques : Ils ont des caractéristiques mécaniques particulières qui leur permettent de se substituer aux matériaux traditionnels ex : polyamides.

➤ Les polymères spéciaux : c'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, thermostables... [5]

# **CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX**

---

## **d--Selon leur comportement thermique :**

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables,
- Les élastomères,
- Les élastomères thermoplastiques [4].

## **e--Selon les usages technologiques : On peut distinguer :**

- Les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie).
- Les plastiques : ce sont les plastiques au sens large, regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques.
- Elastomères : Doués de propriétés élastiques et / ou caoutchoutiques.
- Caoutchoucs synthétiques : polymères du butadiène de l'isoprène chloroprène.
- Caoutchoucs naturels [4].

## **f--Selon leur structure :**

### ➤ Polymères linéaires (ou monodimensionnels) :

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères.

### ➤ Polymères bidimensionnels :

Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels d'épaisseur comparable à celle des molécules simples.

### ➤ Polymères tridimensionnels :

Qui résultent de la polymérisation de monomère dont la valence moyenne est supérieure à deux ou de la réticulation de chaînes de polymères. Leur dimension peut être considérée comme infinie [4].

## g--Selon l'importance économique :

Comme pour tous produits industriels, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix, ce qui permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- Polymères de grande diffusion : dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PE, PP, PS, PVC.
- Polymères à hautes performances : dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
- Polymères techniques : dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, tel que : polyamides, Polyéthylène [4].

## I. 5. F. Structure des polymères :

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [4].

### Polymères linéaires :

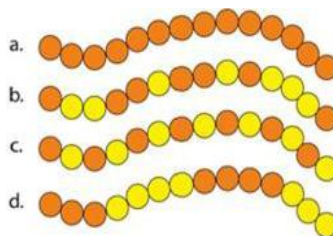


Figure I-2 : Polymères linéaires

### Polymères ramifiés :

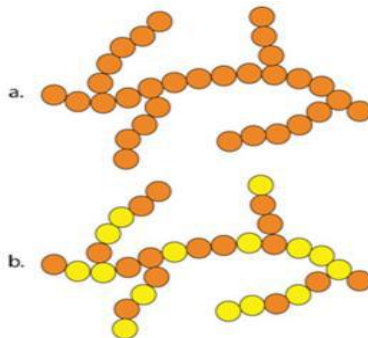
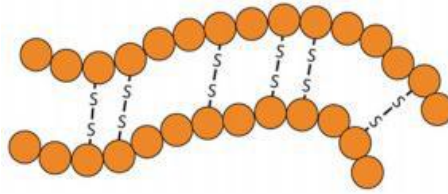


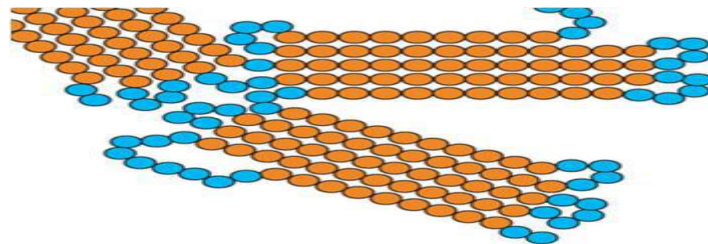
Figure I-3 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

**Polymères réticulés :**



**Figure I-4 : Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.**

**Polymères amorphes et polymères cristallisés :**



**Figure I-5 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.**

## **I. 5. G. Propriétés physiques des polymères :**

**Masse volumique :** La masse volumique des polymères est peu élevée, sa légèreté sans aucun doute l'une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion [4].

## **I. 5. H. Propriétés thermiques des polymères :**

La température de fusion " $T_f$ " et la température de transition vitreuse " $T_g$ " sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse est partiellement indispensable pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement [4].

## **I. 6. Les polymères de coordination :**

Les polymères de coordination associant les propriétés d'un métal avec un ligand organique, présentent un intérêt autant fondamental qu'appliqué du fait de la modularité de leur structure et composition. Ils ouvrent de nouvelles perspectives au niveau des propriétés chimiques (catalyse, conversion matériaux organique matériaux inorganiques!), physico-chimiques (électrochimie, photochimie, microstructure !), et physiques (magnétisme,



## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

.électronique!) des matériaux moléculaires. La combinaison de ces facteurs permet d'accéder à une large gamme de matériaux, ce qui motive de nombreuses équipes à les développer. On retrouve donc les polymères de coordination dans de nombreux domaines de la chimie, tels que la purification, la séparation et le stockage des gaz, le magnétisme, l'optique non-linéaire, la catalyse hétérogène, la luminescence, la synthèse de réseaux chiraux etc. Ainsi, face à l'augmentation rapide du nombre d'articles scientifiques au cours des 15 dernières années, l'IUPAC5 a ouvert en 2009 une commission regroupant les scientifiques majeurs de ce domaine pour définir et guider la communauté dans leurs utilisations [6].

### I. 6. A. Définition :

Ce sont des matériaux hybrides organiques, inorganiques contenant des centres métalliques ou des clusters métalliques liés par des molécules organiques. La multitude de ligands organiques et d'ions métalliques permet de former des réseaux mono et multidimensionnels variés [7].

De manière analogue aux réseaux moléculaires formés par l'établissement de liaisons hydrogène, pour les réseaux de coordination, le métal est considéré comme une brique de construction à part entière. Ils peuvent ainsi être définis comme étant « tectons métalliques ». Les nombreuses orientations que peuvent adopter les sites de coordination au niveau des centres métalliques permettent d'obtenir une diversité de structures quasiment infinie. La sphère de coordination des métaux de transition peut avoir différentes géométries, par exemple, tétraédrique, octaédrique, bipyramide à base triangulaire, etc. (voir la figure I- 6) [7]



**Figure I-6 : Représentation schématique des géométries que peut adopter la sphère de coordination d'un métal.**

Les briques de construction constituées d'un cœur métallique peuvent aussi bien être mononucléaires que polynucléaires, dans ce cas on parle de clusters métalliques ou de « Secondary Building Units ». S'est indiqué ci-dessous un exemple de SBU connu est celui de type « roue à aubes » (Figure I-7). C'est un nœud métallique constitué de deux ions métalliques liés l'un à l'autre par quatre ligands pontants [8].

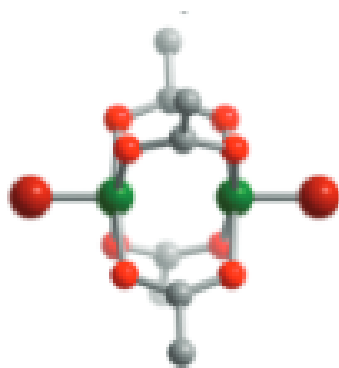


Figure I-7 : Représentation d'un SBU de type « roue à aubes ».

Les polymères de coordination peuvent être obtenus à partir de deux types de ligands différents, des ligands neutres (dérivés cyanés, de pyridines...) ou bien des ligands chargés (dérivés d'acides carboxylique, imidazoles...) [8].

## I. 6. B. Les premières utilisations des polymères de coordination :

En 1990, l'équipe du Pr. Robson a pour la première fois utilisée l'ingénierie cristalline pour concevoir des polymères de coordination. Ils ont, dans un premier temps, étudié l'auto assemblage du cyanure de zinc ( $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ) avec le sel ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ ) menant à la formation d'un réseau tridimensionnel de type diamant (Figure I-8). La deuxième structure cristalline décrite est un réseau tridimensionnel arborant une géométrie en diamant (Figure I-9). Elle est obtenue également à partir de sel de cuivre (I) et d'un ligand organique, le tétra-(cyanophényl)-méthane. Dans les deux cas, la géométrie des centres métalliques est de type tétraédrique. [8]

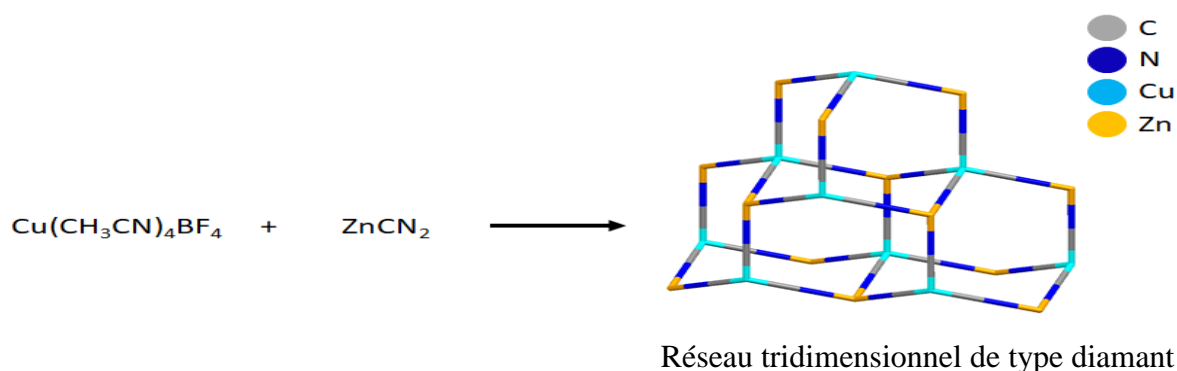
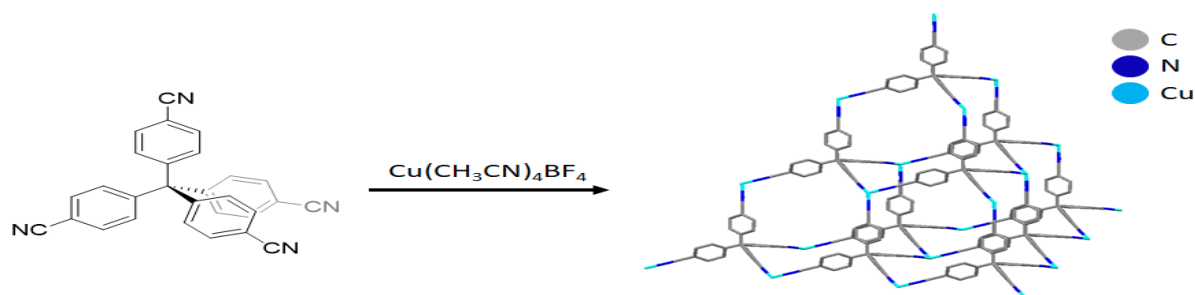
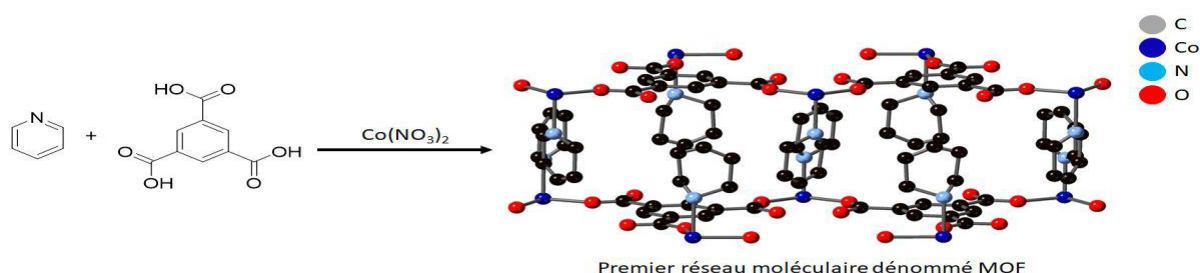


Figure I-8 : L'auto assemblage du cyanure de zinc ( $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ) avec le sel ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ ).



**Figure I-9 : Un réseau tridimensionnel avec une géométrie en diamant obtenue à partir de sel de cuivre (I) et le tétra-(cyanophényl)-méthane [8].**

Quelques années plus tard, en 1995, l'équipe du Pr. Yaghi ont obtenu une architecture cristalline en combinant l'acide 1,3,5-benzènetricarboxylique avec des sels métalliques de Co(II). Pour la première fois, la dénomination « Metal Organic Framework » a été utilisée pour décrire une telle architecture. L'assemblage du dérivé d'acide carboxylique et du sel de cobalt mène à la formation d'un réseau 2-D. L'aspect tridimensionnel est apporté par les pyridines en position apicale, qui complètent la sphère de coordination du métal, en interaction de type  $\pi$  entre elles. (Figure I-10) [8].



**Figure I-10 : Combinaison de l'acide 1,3,5-benzènetricarboxylique avec des sels métalliques de Co(II).**

Par la suite, en 1999, la même équipe a rapporté la formation d'un réseau tridimensionnel réalisé à partir de l'acide téréphtalique et de  $Zn(NO_3)_2$ . Cet édifice adopte une géométrie de forme cuboïde, dont les nœuds métalliques sont formés par des clusters de zinc (Figure I-11) [8].

Ceux-ci sont constitués de quatre atomes de zinc reliés entre eux par les fonctions carboxylates des ligands. La géométrie adoptée par le nœud métallique est de type octaédrique. Cette architecture cristalline est nommée « MOF-5 », qui, encore aujourd'hui, est l'une des plus citées dans la littérature [8].

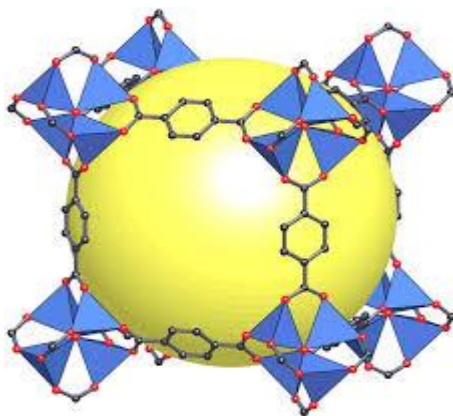


Figure I-11: Portion de la structure de « MOF5 » obtenue par l'équipe du Pr. Yaghi.

L'ajout de fonctions chimiques à la partie organique modifie les propriétés des réseaux Moléculaires et, ainsi, permet à ces assemblages moléculaires d'être utilisés pour des applications variées. [8] cités auparavant.

### I. 6. C. Classification :

Au fil des ans, les polymères de coordination ont été classés de différentes façons, soit en fonction de leur dimensionnalité (une, deux ou trois dimensions), soit par la connectivité métal-ligand (mono-, bi-, tri-, ..., hexadentate, etc.) ou par leur topologie, c'est-à-dire la position qu'occupe l'ion métallique à l'intérieur du polymère en comparaison au ligand, tel qu'illustré à la (Figure I-12) [9].

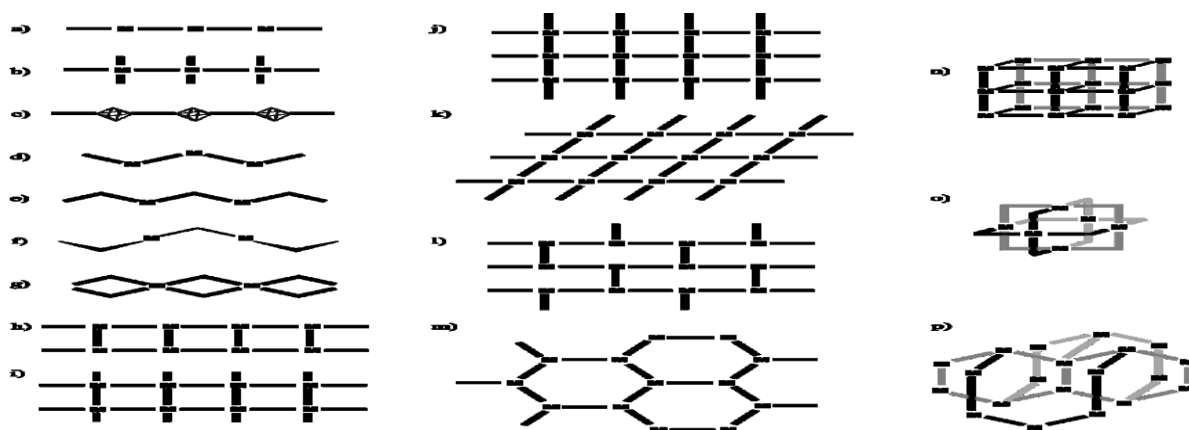
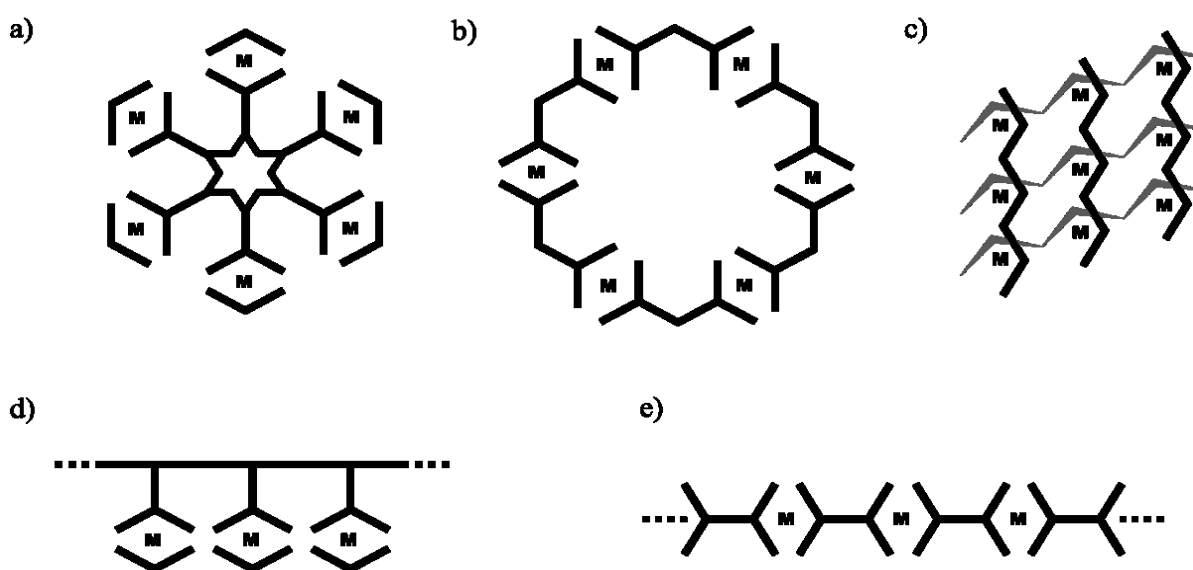


Figure I-12 :Topologies adoptées par les polymères de coordination à : 1D: a) chaîne linéaire, b) arête de poisson, c) chaîne de clusters métalliques, d) et e) chaînes en zigzag, f) hélice g) double-chaîne, h) échelle, i) chemin de fer; 2D: j) et k) grille carrée et rhombique, l) mur de brique, m) grille hexagonale et 3D: n) réseau cubique, o) réseau NbO, p) réseau en diamant.

On retrouve plusieurs classes de polymères de coordination ayant des ligands de type terpyridine, qu'ils peuvent être essentiellement regroupés en deux catégories distinctes. La première catégorie regroupe les polymères de coordination dont la dispersité est contrôlée, tel que les métallodendrimères, les macrocycles auto-assemblés, les grilles, ainsi que les cages moléculaires. La seconde catégorie est quant à elle composée de polymères polydisperses ou « aléatoires », regroupant principalement les polymères de type « pendentif », les polymères linéaires ayant des ligands de type « dos-à-dos » ainsi que les gels. Des surfaces fonctionnalisées avec des ligands de type 2,2' :6',2''-terpyridine existent également (ex. surface d'or, points quantiques et nanotubes) (Voir la figure I-13) [9].



**Figure I-13 : Exemples de polymères de coordination ayant des ligands de type terpyridine : polymères monodisperses (haut) regroupant a) les dendrimères métalliques, b) les macrocycles auto-assemblés et c) les grilles moléculaires; polymères aléatoires (bas) regroupant d) les polymères pendentifs et e) les polymères linéaires de type dos-à-dos.**

L'avantage des métallodendrimères, des macrocycles auto-assemblés, des grilles, etc..., comparativement à leurs homologues linéaires, est certainement la monodispersité de ces matériaux. En effet, l'utilisation de tels composés en photonique requiert qu'ils soient uniformes afin que leurs propriétés optiques et électroniques soient identiques d'un système à un autre [9].

### **I. 6. D. Les polymères de coordination poreux (PCP) :**

Ces solides sont obtenus suivant une approche moléculaire. Celle-ci tire en revanche avantage de l'utilisation conjointe de la chimie moléculaire, de la chimie de coordination et de la chimie supramoléculaire pour concevoir des briques moléculaires (molécules et/ou entités métal organiques) et contrôler leur assemblage afin de générer des architectures cristallines poreuses. Ils trouvent des applications –avérées ou potentielles– dans des domaines aussi variés qui sont certainement à l'origine de l'essor considérable au cours de ces vingt dernières années, et de l'engouement extraordinaire dont fait preuve la communauté scientifique pour cette famille de solides moléculaires [10].

Les PCP résultent de l'association, par le biais de liaisons de coordination, de molécules organiques jouant le rôle de ligands pontants (au travers de groupements fonctionnels oxygénés ou azotés) et d'ions métalliques, isolés ou sous la forme d'entités polynucléaires, qui jouent le rôle de nœuds et gouvernent la topologie du réseau formé. Selon que les liaisons de coordination se propagent dans une seule direction de l'espace (pour former des chaînes), dans deux directions de l'espace (pour former des plans) ou dans les trois directions de l'espace (pour former des architectures tridimensionnelles), on parlera de polymère de coordination mono-, bi- ou tridimensionnel, respectivement (1D, 2D et 3D) [10].

Ces associations (métal-ligand(s)) conduisant à la formation d'un polymère de coordination poreux peuvent être réalisées à température ambiante, en utilisant des techniques de cristallogenèse, comme la cristallisation par voie sol-gel ou la diffusion lente. Ces méthodes de synthèse sont cependant peu appropriées à la préparation de grosses quantités de matériau. Elles impliquent en outre que les réactifs soient mélangés le plus lentement possible, afin que les associations métal-ligands s'effectuent dans des conditions propices à la formation de cristaux. La technique de synthèse par voie hydro/solvothermale est généralement privilégiée. Cette technique permet l'obtention de PCP sous la forme de monocristaux exploitables en diffraction des rayons X sur monocristal, ou sous celle de poudres microcristallines. La structure du matériau est dans ce cas souvent déterminée à partir des données de diffraction des rayons X sur poudre, par la méthode de Rietveld. Le terme hydro/solvothermale est le terme générique utilisé pour décrire une réaction entre un ou plusieurs précurseurs en présence d'un solvant (aqueux = hydrothermal ou non aqueux = solvothermale) dans un milieu confiné, à une température plus élevée que la température d'ébullition du solvant, et donc une pression supérieure à la pression ambiante. Ces conditions peuvent permettre de

## **CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX**

---

solubiliser des réactifs peu (ou pas) solubles à température ambiante, ce qui autorise l'accès à des matériaux qui ne peuvent pas être préparés à cette température. Aussi elle est appropriée à une exploration par variation systématique des conditions expérimentales (température, solvant, quantités de réactifs), mais l'obtention de phases cristallines uniques, et, dans certains cas, de matériaux cristallins, peuvent s'avérer délicates [10].

Récemment, Yaghi et al. ont démontré que certains PCP obtenus dans des conditions solvothermale à l'origine peuvent être préparés sous la forme de poudres micro-/nanocristallines par simple mélange des réactifs à température ambiante, ce qui peut revêtir un intérêt considérable par rapport au coût de production de ces matériaux. Les PCP obtenus suivant ces différentes techniques présentent en règle générale des pores/canaux occupés par des molécules du solvant utilisé lors de la synthèse et/ou des molécules de ligands qui n'ont pas réagi. Un peu à la façon des amines dans le cas des zéolithes, ces molécules jouent le rôle de patron au moment de la formation du matériau, et elles peuvent aussi contribuer à stabiliser le réseau formé par le biais d'interactions faibles comme des liaisons-hydrogène ou des interactions  $\pi$ , par exemple. Les interactions entre les différents protagonistes (molécules de solvant entre elles, molécules de solvant et réseau formé) sont ici beaucoup plus faibles que celles qui entrent en jeu dans le cas des polymères organiques ou des oxydes mésoporeux construits autour de patrons à base de tensio-actifs. Si l'élimination des molécules hôtes sera généralement plus facile dans le cas des MOF's, le départ des molécules pourra s'accompagner d'un effondrement de l'architecture cristalline et/ou d'une perte de la porosité pour le matériau évacué car les cavités générées seront par contre plus petites [10].

### **De la versatilité des polymères de coordination poreux...**

Plusieurs leviers peuvent être actionnés par le chimiste afin d'essayer d'améliorer la robustesse lors de la désolvation, et/ou de façon plus générale, la stabilité chimique et thermique de ce type de matériau. Par exemple, l'échange préalable des molécules de solvant hôtes par du chloroforme peut dans certains cas contribuer à conserver l'architecture cristalline au moment de la désolvation. La flexibilité de l'approche moléculaire permet aussi et surtout de concevoir des matériaux «sur mesure», qui seront synthétisés en fonction d'une propriété et / ou d'une application ciblée : le chimiste pourra jouer sur la nature des ions métalliques utilisés, sur les caractéristiques géométriques et le nombre de fonctions chimiques du ligand susceptibles de se coordonner avec ces derniers (on parle de topicité),... Des ligands porteurs de fonctions chimiques variées (carboxylates, phosphonates, sulfonâtes, pyridils,

## **CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX**

---

imidazolates, pyrazolates,...), ou portant simultanément plusieurs fonctions différentes (comme c'est le cas de certaines biomolécules) ont été utilisés [10].

De nombreux ions métalliques ont été employés dans l'élaboration de PCP. Certains de ces ions peuvent être intéressants pour accéder à des matériaux magnétiques, ou à des PCP présentant une activité catalytique, et/ou des propriétés de sorption liées la présence de centres métalliques. La tendance actuelle vise à élaborer des architectures poreuses à base d'ions alcalino-terreux comme  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , aussi des ions métalliques de la gauche du bloc d comme : les ions du zirconium ou du titane, car ils forment des liaisons fortes avec les ligands oxygénés, ce qui permet d'améliorer considérablement la stabilité chimique et thermique des matériaux formés. Les ions de terres rares sont fréquemment utilisés pour accéder à des matériaux luminescents, mais peu des polymères de coordination correspondants montrent des porosités effectives après désolvatation. Quelques exemples de PCP à base de  $\text{Li}^+$  (décrits comme ULMOF's, pour ultra light MOF's), biocompatibles, abondants et donc peu coûteux, ont aussi été décrits au cours des cinq dernières années [10].

### **I.7. La chimie de quelque éléments alcalins et des alcalino-terreux :**

Le domaine de la chimie des polymères de coordination de base des métaux alcalins et alcalino-terreux est plus vaste grâce au grand nombre de recherche et des expériences qu'il connaît [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21].

Parmi ces recherches valorisables nous citons quelques exemples :

#### **I.7. A. Le magnésium :**

Parmi les ions de métaux alcalino-terreux, l'ion  $\text{Mg}(\text{II})$  possède une grande polarisabilité et une forte capacité de coordination avec l'atome d'oxygène. Pour la conception et la synthèse de complexes hétérométalliques  $\text{Mg}(\text{II})\text{-Ln}(\text{III})$ , le complexe multi-carboxyle est un bon choix [22].

- **Synthèse de Complexe hétérométalliques :**

Dans une bouteille Pyrex (8 mL) on ajoute un mélange d'acide pyridine-2,6-dicarboxylique ( $2,6\text{-H}_2\text{pydc}$ ) (0,0335 g, 0,2mmol),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,0224 g, 0,05 mmol),  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,0203g, 0,1 mmol), imidazole (im) (0,0816 g, 1,2 mmol), et le  $\text{H}_2\text{O}/\text{éthanol}$  (v/v 1/4 2/1, 1.5 mL). Ensuite, on place le flacon Pyrex dans le four sans oublier de mettre en place la



## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

procédure d'augmentation de la température du four pour chauffer la bouteille à 120 en 20 min. Maintenez la bouteille à 120 ° C pendant 48 h. Après avoir été refroidie lentement à la température ambiante, les cristaux en bâtonnets incolores de 1 ont été obtenus, on les isolés par filtration. Rendement : 0,0057 g (10,2%, sur la base du ligand) [22].

Le polymère de coordination 2 peut être obtenu selon la même procédure de synthèse, en remplaçant le polymère de coordination(1) "le  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  " par(2) le  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,0226 g, 0,05 mmol) .Rendement : 0,0075 g (13,3 %, par rapport au ligand) [22].

Après refroidissement et maintien dans la solution pendant 3 jours, les cristaux de polymère de coordination 1 (ou de polymère de coordination 2) se transforment en cristaux séquencés du complexe 3 (ou 4). De plus, avec un chauffage à 120° C pendant 48 h dans la solution, ce complexe se transforme à nouveau en polymère de coordination 1 (ou 2). Les cristaux incolores des complexes 3 et 4 ont été recueillis et les rendements étaient de 0,0065 g (pour 3) et 0,0085 g (pour 4) [22].

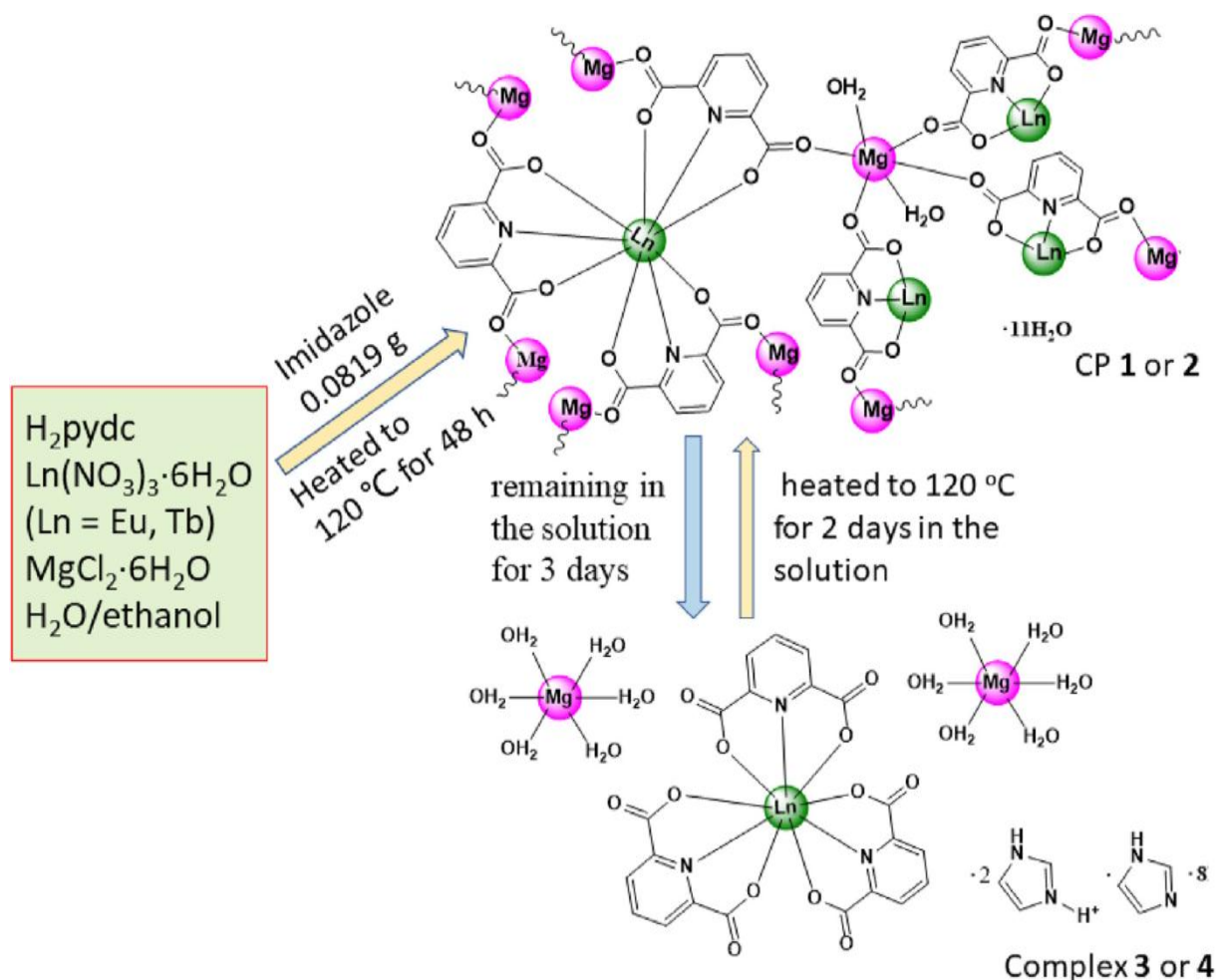


Figure I-14 : schémas de la synthèse de complexe hétérométalliques [22].

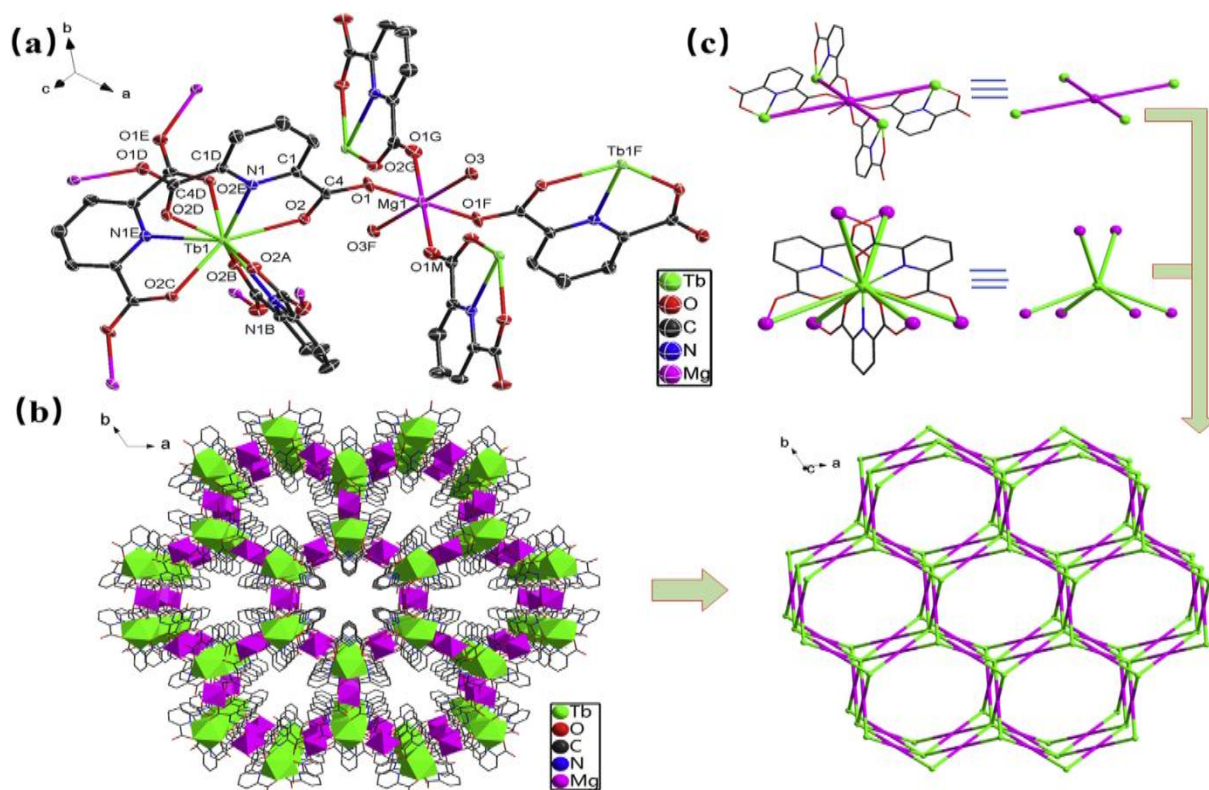


Figure I-15 : (a) Structure ORTEP de 2, avec ellipsoïdes de déplacement de probabilité 50 %, les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. (b) Structure de réseau 3D de 1 ; (c) La topologie structure de 1 [22].

### I.7. B. Le baryum :

- Synthèse des polymères de coordination du baryum :

Le BaCP a été synthétisé comme suit : on ajoute de l'éthylènediamine (0,06 g) à une suspension de 2,2'bipyridyl-5,5'-dicarboxylate (0,25 g) dans l'eau (50 mL). Cette solution a été mélangée avec 50 mL de BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,25 g) en solution aqueuse. On agite la solution incolore résultante à 40 °C pendant 10 minutes, puis on évapore lentement à température ambiante. Deux semaines après, des cristaux prismatiques incolores (c'est-à-dire [Ba(5,5'dcbipy)(μ-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>) ont été obtenus [23].

### I.7. C. Le calcium :

- La synthèse :

[CaII (4-ABA)(CH<sub>3</sub>COO)(DMF)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> : L'acide 4-aminobenzoïque (4-ABA) (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>, 0,040 g, 0,2916 mmol) a été dissous dans 5 ml de DMF ; Ca(CH<sub>3</sub>OO)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (0,0553 g,

## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

0,3499 mmol) a été dissous dans l'eau séparément. On mélange Les deux solutions dans un autoclave en téflon de volume interne ( 20 ml), un précipité immédiat s'est formé. L'autoclave a été chauffé à 110 °C pendant 36 h dans le four hydro thermique suivi d'un refroidissement lent à 1 °C pendant une heure jusqu'à l'arrivé à la température ambiante. Des cristaux de couleur brune ont été formés avec un rendement de 66%. (Figure I-16) [24].

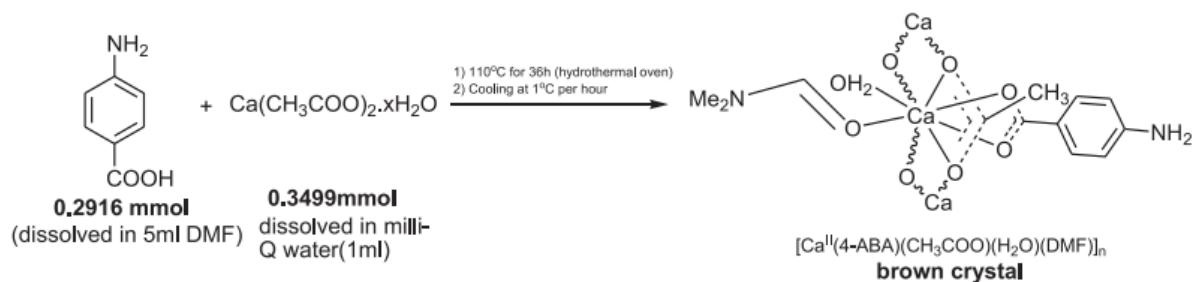


Figure I-16 : Schéma de la synthèse de  $[Ca^{II}(4-ABA)(CH_3COO)(H_2O)(DMF)]_n$  [24].

Le complexe de calcium de 4-ABA a été synthétisé en utilisant la méthode hydrothermique dans du DMF et de l'eau (1:1). Les molécules de DMF et de  $H_2O$  se coordonnent avec l'ion  $Ca^{2+}$ . Le complexe cristallise dans le réseau orthorhombique avec le groupe spatial  $P_{nma}$ . Il est insoluble dans  $H_2O$ ,  $CHCl_3$ , DCM et l'hexane mais soluble dans le DMSO [24].

### • Description structurale :

Le complexe  $[Ca^{II}(4-ABA)(CH_3COO)(H_2O)(DMF)]_n$  se cristallise sous forme de cristaux de couleur brune avec une partie asymétrique. La Figure I-17 montre la représentation ORTEP de son unité asymétrique [24].

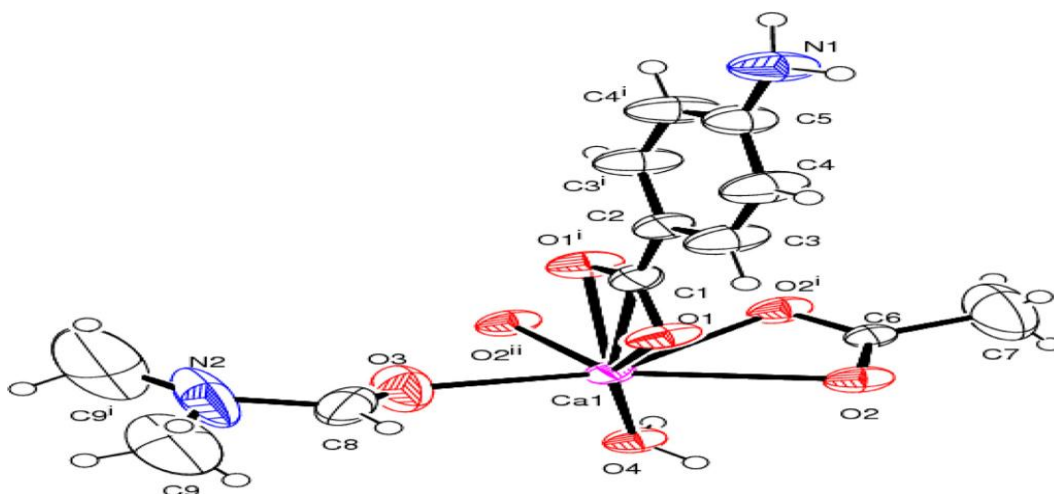


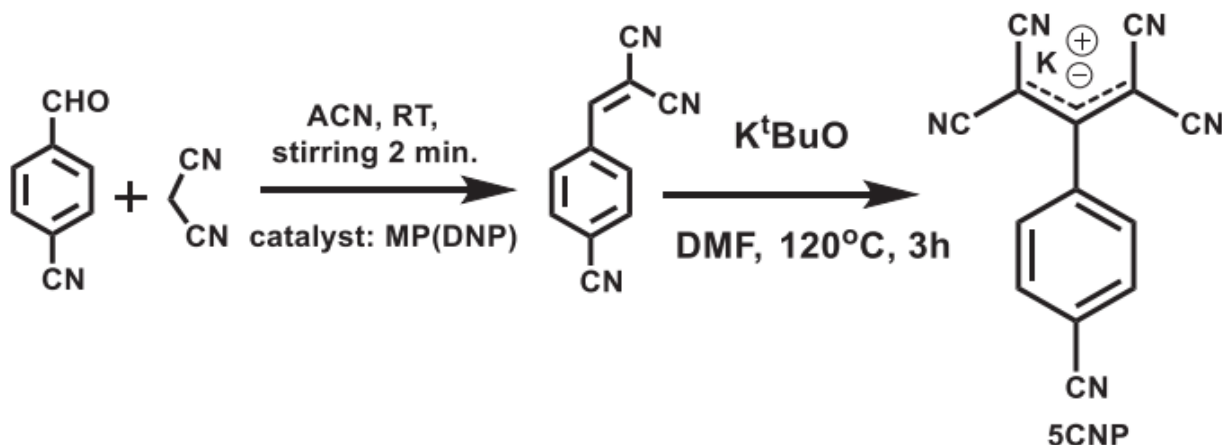
Figure I-17: Image ORTEP de l'unité asymétrique [24].

## I.7. D. Le potassium :

### Synthèse :

Dans la première étape dans le processus de synthèses de 5CNP, le benzylidènemalononitrile (substitution cyano) a été synthétisé par l'addition équimolaire de 4-formylbenzonitrile et de malononitrile dans l'ACN en présence d'une quantité catalytique de MP(DNP) (complexe moléculaire de N-MéthylPipéridine-2,4-Dinitrophénol) suivit d'une agitation pendant 2 minutes, puis rinçage à l'aide de l'eau [25].

Le 2-(4-cyanobenzylidène) malononitrile qui apparaît comme un précipité de cette première étape a été utilisé pour la suite de la réaction. On le traite avec du tert-butoxyde de potassium à température ambiante dans du DMF, puis on le agitant pendant 3 h à 120 °C. Après l'achèvement de la réaction (contrôlée par TLC), on évapore le DMF, on ajoute du méthanol froid et on filtre la solution. Le produit était soluble dans le méthanol, donc le filtrat a été recueilli et le méthanol a été évaporé. Des cristaux de 5CNP de couleur jaune ont été obtenus dans l'eau. Le rendement de la réaction a été trouvé à 62%. Un mécanisme plausible menant à la formation du produit (5CNP) a été représenté dans le (figure I-18) [25].



**Figure I-18 : Itinéraire schématique menant à la synthèse de 5CNP en deux étapes. Le catalyseur MP(DNP) représente le complexe moléculaire N-MéthylPipéridine-2,4-Dinitrophénol [25].**

La figure I-19 représente une image ORTEP du 5CNP, et les (figure I-20 ; figure I-21) montres l'environnement de coordination du cation et de l'anion dans le polymère de coordination 3D 5CNP où le potassium a six coordinations octaédriques et l'anion est entouré de cinq ions potassium [25].

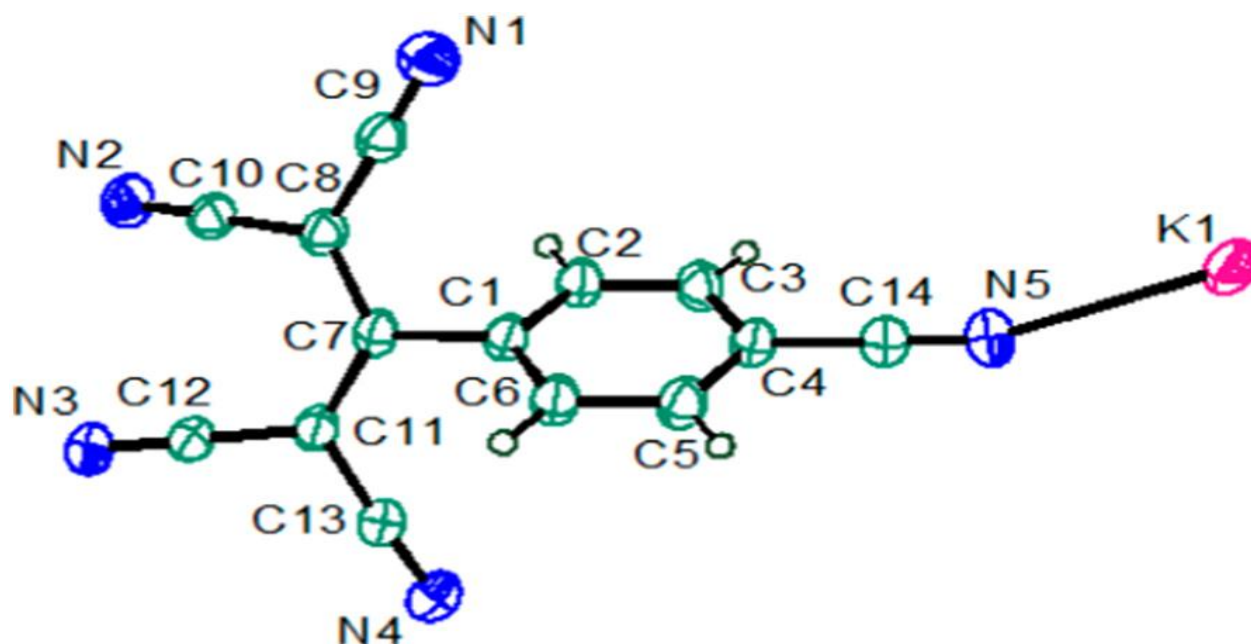


Figure I-19 : Diagramme ORTEP du 5CNP [25].

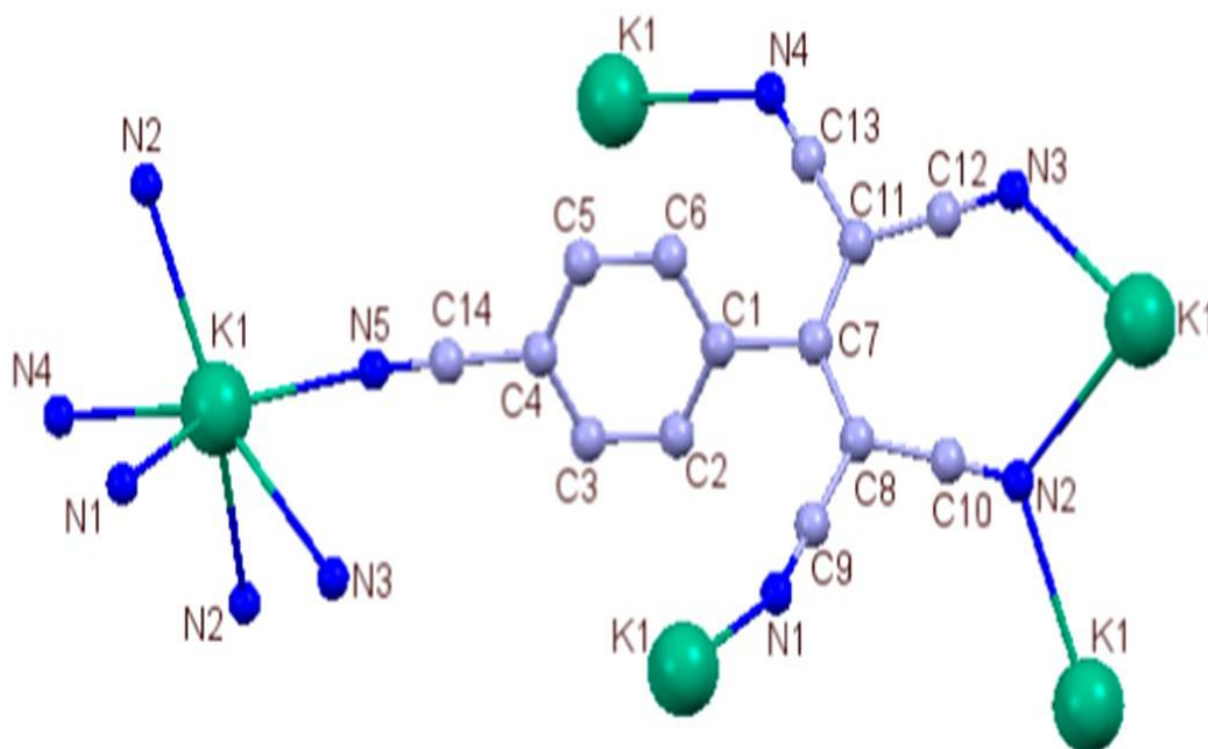


Figure I-20 : Environnement de coordination du cation et de l'anion dans le polymère de coordination 3D 5CNP : Le potassium a six coordinations octaédriques et l'anion est entouré de cinq ions potassium [25].

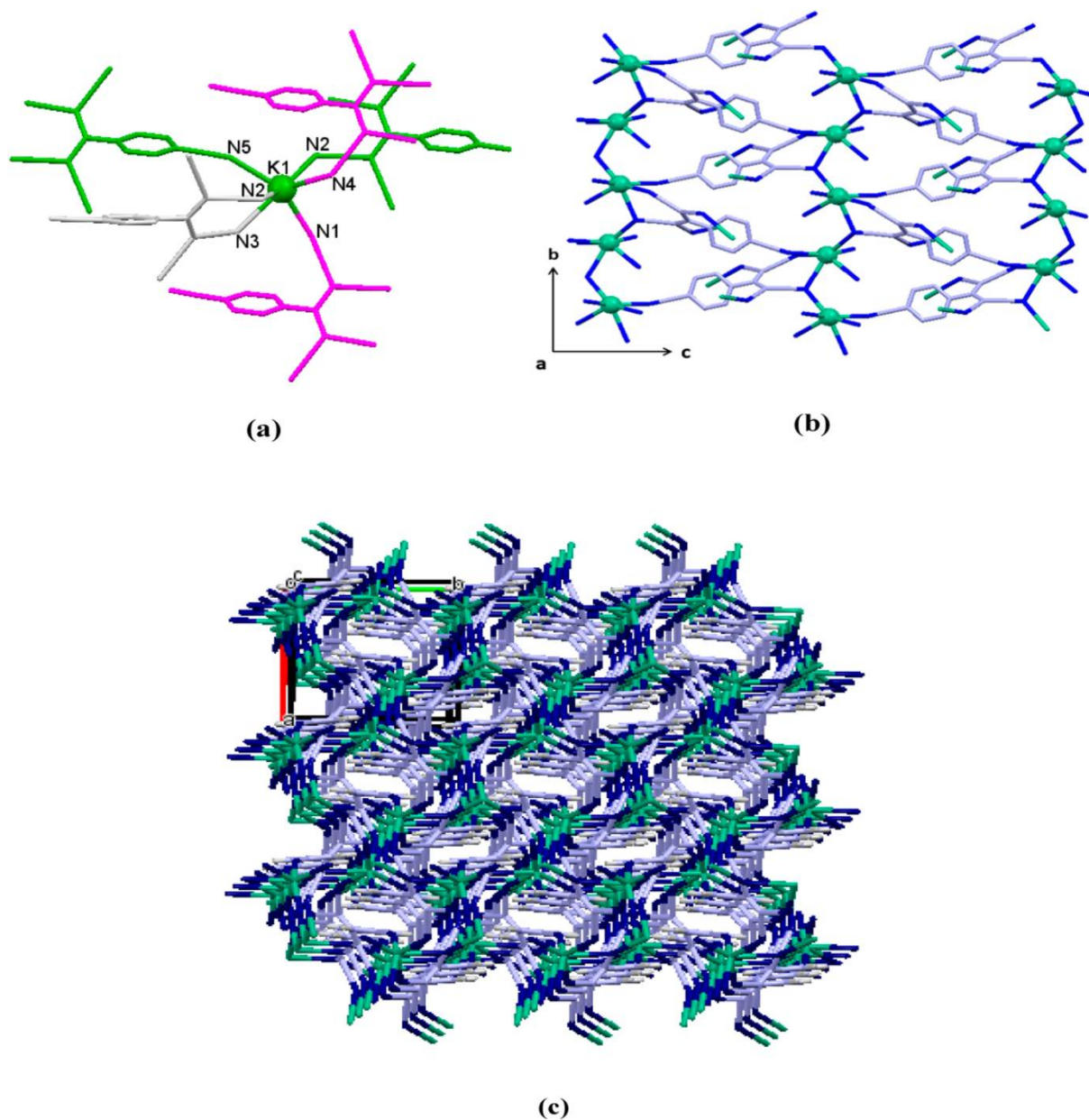


Figure I-21 : (a) Environnement de coordination octaédrique distordu du cation potassium. (b, c) Polymère de coordination 3D constitué d'ions métalliques de potassium et d'un anion à base de groupement pentacyano [25].

## **I.8. Conclusion :**

Les polymères de coordination ont un très fort intérêt ce qui est prouvé par l'innombrable recherches qu'ils connaît.

La possibilité de renouvellement et d'ajout que la complexation des métaux alcalins et alcalino-terreux et les polymères de coordination a créé nous a conduit des nouveaux composés chimiques, donc à des nouvelles propriétés, ce qui nous passionne pour une recherche approfondie.

## Références bibliographiques:

- [1] Chérifa Rabia, Saliha guermouche, (2013), *Alcalins et Alcalino-terreux cours*, Editions EL-djazair, p 1.
- [2] R.C.Ropp, (2013), *Encyclopedia of the Alkaline earth compounds*, Elsevier, chapitre 1, p 1-19.
- [3] Gary L. Miessler, Paul J. Fischer, Donald A. Tarr (2014), *inorganic chemistry*, fifth edition, Macalester college, p 259-262-263.
- [4] houili amina, (2019). « *elaboration et caracterisation d'un biocomposite a base de : amidon/charge naturelle* », mémoire de master, biskra, université mohamed khider.
- [5] N.zerdoumi, (2015), *Elaboration de composites à base de PEDB : étude des effets du taux de charges et des interactions a l'interface*, mémoire de master, Sétif, université Ferhat Abbas.
- [6] Thomas DEMA RS, (2012), *Synthèse et caractérisation de polymères de coordination de métaux du groupe f : conversion en matériaux inorganiques*. thèse d'obtention de grade de Docteur en Sciences de l'école nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.
- [7] Batten S.R , (2001), "*Coordination polymers*", Current opinion in solid state & materials science 5 ,107,pages (2-3).
- [8] Romain CORSO, (2018), *Conception et étude des propriétés physico-chimiques de réseaux de coordination*. Thèse de doctorat. Université de strasbourg.
- [9] Baptiste Laramée-Milette, (2013), *Polymères de coordination et éponge cristalline : De nouveaux matériaux pour la conversion de l'énergie solaire et la résolution de la structure cristalline de composés huileux*, Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M.Sc.) En chimie, Université de Montréal.
- [10] Mahmoud maksoud (2013), *Mise en forme de polymères de coordination microporeux dans les canaux de membrane d'alumine*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [11] Dehghan.M.R , Ahmadi.S, Mosapour Kotena.Z , Niakousari.M, (2021), *A computational study of N2 adsorption on aromatic metal Mg16M;(M=Be, Mg, and Ca)nanoclusters*, Journal of Molecular Graphics and Modelling, 105, 107862.
- [12] Ning-ningji,Zhi-qiangshi,Yin-xialiu,gangli,(2020), *Proton conduction in a highly stable bii coordination polymer constructed by p-phthalic acid*, Polyhedron, 187, 114642.
- [13] maryamaghaee, khosromohammadi, payamhayati, saraahmadi, fatemehyazdian, angelgutierrez, shamilarouhani, Titus A.M.Msagati, (2021), *Morphology design and control of a novel 3D potassium metal-organic coordination polymer compound: Crystallography, DFT, thermal, and biological studies*, Journal of Molecular Structure , 1228, 129434.



- [14] Wu.C, Lin.L, Wu.T, Huang. Z,Zhang,C, (2021), *Second-order nonlinear optical property of the ultraviolet transparent alkali metal-rare earth metal carbonate  $\text{Na}_3\text{Y}(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$* , Journal of Solid State Chemistry, 298, 122095.
- [15] X.Yin, L-P.Lv, X.Tang, X.Chen, W.Sun, Y.Wang, (2020), *Designing cobalt-based coordination polymers for high-performance sodium and lithium storage: from controllable synthesis to mechanism detection*, Materials Today Energy, 17, 100478.
- [16] Qing-qingyan,binli,Guo-pingyong, (2021), *Four new coordination polymers with a Y-shaped tricarboxylic acid ligand: Structural diversities,luminescence sensing and magnetic properties*, Journal of Molecular Structure, 1228, 129453.
- [17] qianyingnie, junqian, chizhang, (2019), *Solvothermal synthesis, structure and properties of heterometallic coordination polymer based on metalloligand and alkaline-earth metal calcium*, Journal of Molecular Structure, 1186, Pages 434-439.
- [18] Rajiv Singh. A, Rawat. N.S, Sanjeeta Devi. P, Lonibala. R, (2017), *Hide details Hydrothermal synthesis of a coordination polymer[caii(5-AIP)(DMA)]n and its application in epoxidation of various organic substrates*, Polyhedron, 137.
- [19] Masoumeh Karimi Alavijeh,Mostafa M. Amini,Behrouz Notash,Gholamhossein, Mohammadnezhad, (15 May 2021), *Formation of a potassium coordination polymer based on a novel 2-sulfono-benzene-1,3,5-tricarboxylic acid: Synthesis, characterization, and application of the organocatalyst in  $\text{CO}_2$  cycloaddition reaction*, Journal of Molecular Structure, 1232, 130045.
- [20] xiujuncao, xiaolongzhang, mingdao Zhang, jinsonghu, (2020), *A highly selective and sensitive bifunctional luminescent sensor for TNP and Iron ion based on magnesium coordination polymer*, Inorganica Chimica Acta, 511, 119836.
- [21] Hu. J-S, Dong. S.-J, Wu. K, Zhang. X.-L, Jiang. J, Yuan. J, Zheng.M.-D, (2019), *An ultrastable magnesium-organic framework as multi-responsive luminescent sensor for detecting trinitrotoluene and metal ions with high selectivity and sensitivity*, Sensors and Actuators, B: Chemical, 283.
- [22] Yanmei Chen a, Xinggong Zhao b, Rui Gao a, zhijunruan a, Junqi Lin a, Shanshan Liu a ,Zhengfang Tian a, Xiaofen Chen c, (2020), *Temperature-induced solvent assisted single-crystal-to-single-crystal ,transformation of Mg(II)-Ln(III) heterometallic coordination polymers*, Journal of Solid State Chemistry,292, pages 1-5.
- [23] Jie Du, yidexia, Faqiong Zhao, baizhaozeng, (2020), *Preparation of gold nanoparticles and barium coordination polymer doped polypyrrole solid-phase micro extraction coating for the detection of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons* ,Microchemical Journal ,159, pages 2,3.

## CHAPITRE I : LA CHIMIE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

---

[24] Atom Rajiv Singha, Naveen Singh Rawat b, Rajkumari Lonibalaa, (2021), *Solvothermal synthesis, crystal structure of a new Ca(II) coordination polymer [Ca(II)(4-ABA)(CH<sub>3</sub>COO)(H<sub>2</sub>O)(DMF)]<sub>n</sub> and its catalytic epoxidation of cyclohexene*, Journal of Molecular Structure, 1225, pages 2,3.

[25] Manish kumartiwari, abhineetverma, Monika, Ankit Raj, Satyen Saha, (2021), *Synthesis, structural, thermal, photophysical and vibrational spectroscopic studies of potassium-polynitrile based 3D coordination polymer*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 246, 118958, pages 2,3,5.

## **CHAPITRE II : DIFFRACTION DES RAYONS X ET METHODE DE POUDRE**

### II. 1. Introduction :

Dans tous les éléments présents dans la nature, que ce soit dans l'air, l'eau, le sol ou les plantes, qui font partie des principales parties de la vie, dont l'homme dépend directement pour obtenir les éléments de base pour la survie, tels que la nourriture, l'eau, et l'air, et cela s'appelait naturel; par conséquent l'homme ne cesse de continuer ses explorations à la recherche de nouvelles sources d'énergies depuis son existence [1].

En 1895 commença l'une des grandes aventures scientifiques du siècle. En fait, Röntgen (1845-1923), un physicien allemand, découvrit par hasard un nouveau type de rayonnement émis par un tube de Crookes qu'il utilisait pour étudier les rayons cathodiques. Ces rayons ont le pouvoir de traverser un papier opaque enveloppant le tube de Crookes et font cligner un écran fluorescent situé sur une table voisine. Röntgen met en évidence d'autres propriétés de ces rayons. « Eclairée » par ces derniers, la main de sa femme projette sur un écran en arrière-plan l'image nette de ses os et de son alliance [1].

En effet, la découverte des RX a bouleversé le sens des progressions scientifiques, c'est un événement très important éventuellement dans le domaine de la cristallographie ; car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans une matière (solide ou poudre) [1].

C'est immédiatement après la découverte de la diffraction des rayons X par les solides, que l'importance de la diffraction par les poudres est apparue. Son rôle dans l'identification des solides a constitué l'une des propriétés la plus utilisée dans les sciences de la matière cristallisée. La détermination structurale de monocristaux, à partir de données de diffraction des Rayons X ou des neutrons, reste la méthode la plus aisée et la plus efficace à mettre en œuvre en vue de caractériser les propriétés structurales des solides cristallins. Cependant, il est parfois impossible d'obtenir des monocristaux de qualité et de taille suffisante. Si la description de la structure est nécessairement moins fine qu'à partir de données sur monocristaux, la diffraction des rayons X sur poudres réussit à décrire de manière satisfaisante la conformation moléculaire, les interactions intermoléculaires, ainsi que l'arrangement tridimensionnel de l'empilement [2].

Ce chapitre est pour faire appel à des notions fondamentales concernant : les rayons X et leurs diffractions, la méthode des poudres.

### II. 2. Historique des rayons X :

À la fin du XIXe siècle, Wilhelm Röntgen, comme de nombreux physiciens de son époque, se passionne pour les rayons cathodiques qui ont été découverts par Hittorf en 1869 et qu'ils avaient été étudiés par Crookes. À cette époque, tous les physiciens savent reproduire l'expérience de Crookes mais personne n'a eu l'idée sur la nature et l'application de ces rayonnements. En 1895, Wilhelm Röntgen reproduit l'expérience à de nombreuses reprises en modifiant ses conditions expérimentales (types de cibles, tensions différentes, etc.). Le 8 novembre 1895, il parvient à rendre lumineux un écran de platinocyanure de baryum. C'est une intuition que l'on peut qualifier de « géniale » qui va lui mener dans la direction de sa découverte : il décide de faire l'expérience dans l'obscurité en plongeant son tube de Crookes dans un caisson opaque. Le résultat est identique à la situation normale. Par la suite, Röntgen place différents objets de différentes densités entre l'anode et l'écran fluorescent, et en déduit que le rayonnement traverse la matière d'autant plus facilement que celle-ci est peu dense et peu épaisse. Plus troublant encore, lorsqu'il place des objets métalliques entre le tube et une plaque photographique, il parvient à visualiser l'ombre de l'objet sur le négatif. Röntgen parvient à en déduire que les rayons sont produits dans la direction des électrons du tube et que ce rayonnement est invisible et très pénétrant. Comme il ne trouve pas de dénomination adéquate pour ses rayons, Röntgen les nomme « Rayons X » [3].

La radiologie est née, le premier cliché est celui de la main d'Anna Bertha Röntgen (22 décembre 1895, pose de 20 min.) ; il s'agit de la première radiographie. (Voir figure. II.1) [1].



Figure II.1. Une des premières radiographies prise par Wilhelm Röntgen [3].

Il a pris le premier prix Nobel de physique en 1901 grâce à cette découverte ; en tirant quatre conclusions dans son article :

- Les rayons X sont absorbés par la matière.
- Leur absorption est en fonction de la masse atomique des atomes absorbants.
- Les rayons X impressionnent la plaque photographique.
- Les rayons X déchargent les corps chargés électriquement. [3]

### II. 3. Définition des rayons X :

Ce sont des ondes électromagnétiques qui ont une longueur d'onde très courte se situant entre nanomètres. C'est la distance entre deux points d'une onde séparés par un cycle complet. Elle est exprimée par ces rayons, car ils ne font pas partie de la lumière visible.

Ils connaissent des applications multiples dont l'imagerie médicale, que vous connaissez sous le nom de radiographie conventionnelle électromagnétique. Aux mouvements que peut faire un ressort, ou ce vague. La figure (Figure. II.2) représente le spectre électromagnétique [1].

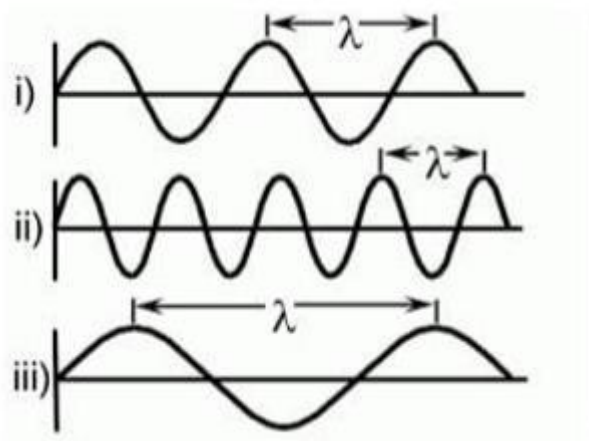
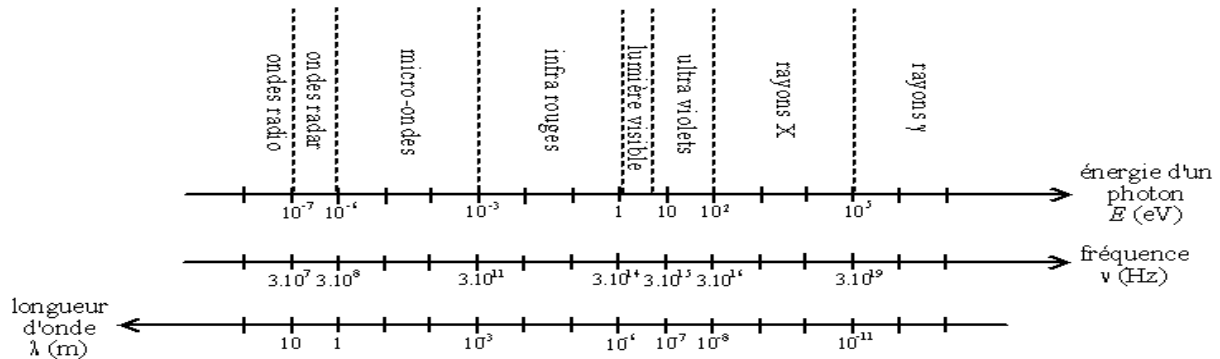


Figure. II.2. Le spectre électromagnétique [1].

### II. 4. Nature des rayons X :

Ils sont des ondes électromagnétiques (OEM), de même nature que les ondes radio, la lumière ou la micro-onde [4]. Ce sont des perturbations des champs électriques et magnétiques ambiants qui se propagent. Ces ondes sont en fait découpées en petite paquets

d'ondes, appelée les photons. Ce qui différencie les différentes ondes électromagnétique, c'est leur gamme de fréquence ou de l'longueur d'onde, ainsi que l'énergie que transporte chaque photon. Les différentes ondes électromagnétiques sont représentées sur la (figure II.3) [1]



### II. 5. Propriétés des rayons X :

Voici les caractéristiques principales des rayons X :

- Ils pénètrent facilement la "matière molle" (matière solide peu dense et constituée d'éléments légers comme : Le carbone, l'oxygène et l'azote). [1].
- Ils sont facilement absorbés par la "matière dure"(matière solide dense constituée d'éléments lourds) ; C'est ce qui permet l'imagerie médicale (radiographie, scanner). [1].
- Ils traversent la chair et sont arrêtés par les os. [1].
- Ils sont facilement absorbés par l'air, par l'atmosphère. De fait, les télescopes à rayons X (qui détectent les rayons X émis par les étoiles) doivent être placés dans des satellites, et les radiographies médicales, la source de rayons X doit être proche du patient. [1].
- L'ordre de grandeur de leur longueur d'onde étant celui des distances interatomiques dans les cristaux (métaux, roches...), ils peuvent diffracter sur ces cristaux; Ceci permet de faire de l'analyse chimique, et plus précisément de l'analyse de phase par diffraction de rayons X (ou radiocristallographie).[1].
- Du fait de l'énergie importante des photons, ils provoquent des ionisations des atomes, ce sont des rayonnements dits « ionisants » ; Ceci donne naissance au phénomène de fluorescence X, qui permet une analyse chimique. [1].

### II. 6. Inconvénients des Rayons X et sécurité :

Les rayons X d'énergie moyenne utilisés en cristallographie sont très dangereux pour l'organisme humain, en raison de leur faible pénétration, toute leur énergie est absorbée et ionise les molécules ou les atomes des tissus. Une irradiation massive a des conséquences visibles (radiodermites), même des doses faibles peuvent provoquer une modification des formules sanguine (en particulier une diminution du nombre de globules rouges), ce qui nécessite la suivie d'un protocole de protection qui est réalisée par des écrans en éléments lourds (par exemple écrans de plomb). S'il faut éviter le contact avec le faisceau direct, une exposition prolongée au rayonnement diffusé et de fluorescence présente également un grave danger. Les appareils commerciaux récents non modifiés peuvent en général être utilisés sans danger par un personnel bien informé. La fréquentation de zones équipées de générateurs RX est désormais soumise à des règles très strictes sous le contrôle d'une personne compétente en radioprotection (PCR). Comme moyen de contrôle pour les "personnes habilitées" citons : l'utilisation de détecteurs portables, les dosimètres individuels (poitrine, poignet ou bague) et surtout un examen de formule sanguine au moins une fois par an [1].

### II. 7. Détection des rayons X :

#### II. 7. A. Par pellicule photographique :

Les rayons X sont invisibles à l'œil, mais ils impressionnent les pellicules photographiques riches en AgBr. Si l'on place un film vierge protégé de la lumière (dans une chambre noire ou enveloppée dans un papier opaque), la figure révélée sur le film donne l'intensité des rayons X ayant frappés la pellicule à cet endroit. Le noircissement est proportionnel au nombre de photons X reçus [1].

#### II. 7. B. Par compteur G-M :

Comme tous les rayonnements ionisants, les rayons X sont détectés par les compteurs Geiger-Müller. Le compteur G-M (Compteur d'impulsions) travaille à saturation. Quand un rayonnement ionisant pénètre à l'intérieur du tube Geiger-Müller, il ionise le gaz inerte, c'est-à-dire qu'il arrache des électrons par effet Compton, Ces électrons se multiplient très vite par avalanche électronique, dite «avalanche de Townsend», rendant le gaz conducteur pendant un bref temps (phénomène de décharge) : les électrons sont accélérés par la haute tension,



percutent des molécules de gaz et provoquent ainsi d'autres ionisations en cascade [1].

### II. 7. C. Par photodétection :

Les rayons X provoquent aussi de la fluorescence lumineuse sur certains matériaux, comme l'iodure de sodium NaI. Ce principe est utilisé avec les "compteurs à scintillation" (ou "scintillateurs") : on place un photodétecteur après un cristal de NaI ; les intensités des impulsions électriques récoltées par le photomultiplicateur sont elles aussi proportionnelles aux énergies des photons [1].

### II. 7. D. Par détecteur solides :

De même qu'ils peuvent ioniser un gaz dans un compteur G-M (ou compteur à semi-conducteurs) proportionnel, les rayons X peuvent aussi ioniser les atomes d'un cristal semi-conducteur et donc provoquer des paires électron-trou d'électron. Si l'on soumet un semi-conducteur à une haute tension de prépolarisation, l'arrivée d'un photon X va provoquer un courant électrique dont l'intensité est proportionnelle à l'énergie du photon. Ce principe est utilisé dans les détecteurs dits "solides", notamment pour l'analyse dispersive en énergie (EDX ou EDS). Pour avoir une résolution adéquate, les détecteurs solides doivent être refroidis, soit avec une platine Peltier, soit à l'azote liquide. Les semi-conducteurs utilisés sont en général du silicium dopé au lithium Si(Li), ou bien du germanium dopé au lithium Ge(Li) [1].

## II. 8. Production Des Rayons X :

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques. Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1 Å (limite des rayons g) à 100 Å (limite de l'ultraviolet lointain) ; en termes d'énergie, ceci correspond à la gamme 0,1 -100 keV. L'énergie (en électron Volt) d'un photon X de longueur d'onde  $\lambda$  (en Å) vaut : [2].

$$E = \frac{12400}{\lambda}$$

( $E = h \cdot n = h \cdot c/\lambda$  et  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  joules)

En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est comprise entre 0,5 et 2,5 Å [2].

### **II. 9. Principe de production :**

Ils sont produits lors de l'influence d'électrons qui sont accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) mais que l'on appelle, pour des raisons historiques, l'anticathode. Le rendement est faible comme le montre la formule empirique suivante :

$$\eta = \frac{\text{énergie des photons}}{\text{énergie des électrons}} = 1,1 \cdot 10^{-9} \cdot Z \cdot V$$

Z : le numéro atomique de la cible ; V : potentiel accélérateur des électrons (en V).

Pour une anticathode de tungstène alimentée sous 100 kV le rendement est de l'ordre de 0,8 % [2].

### **II. 10. Spectre continu :**

Ce spectre correspond au rayonnement de freinage (en allemand bremsstrahlung). Il résulte de l'émission d'une onde électromagnétique par les électrons du faisceau incident qui subissent une décélération brutale lors de l'interaction avec les électrons de la cible. La longueur d'onde de la discontinuité, qui intervient pour les faibles longueurs d'onde, correspond au transfert de la totalité de l'énergie de l'électron incident au photon X émis : [2].

$$W = e \cdot V = h\nu_{\max} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\min}} \Rightarrow \lambda_{\min}(\text{Å}) = \frac{h \cdot c}{e \cdot V} = \frac{12394}{V(\text{volt})}$$

Comme le rendement est en fonction du numéro atomique de l'anticathode, pour obtenir un rayonnement « blanc », il faut utiliser une cible de grand numéro atomique sous une tension élevée [2].

### **II. 11. Spectre de raies :**

Le spectre de raie est un des caractéristiques du métal qui forme la cible. Il en résulte des transitions électroniques entre les niveaux d'atomes de la cible. Les photons du spectre continu ont des énergies suffisantes pour provoquer l'ionisation de couches électroniques profondes de l'atome. L'atome quitte cet état excité par des transitions radiatives internes mais un atome ionisé dans la couche K n'émet pas nécessairement un photon K : l'énergie

libérée par le saut sur la couche K d'un électron d'une couche externe peut aussi servir à l'éjection d'un électron (émission Auger). Les règles de la physique atomique permettent une interprétation complète des spectres de raies des rayons X [2].

Le choix de la longueur d'onde de travail se fait en fonction des paramètres de maille du composé étudié mais aussi en fonction de la nature des éléments chimiques qui le constituent [2].

Il est par exemple déconseillé d'utiliser une anticathode de cuivre avec un composé contenant du fer car l'énergie des photons  $K_{\alpha\text{Cu}}$  est suffisante pour ioniser le niveau K du fer ; celui-ci va émettre ses propres radiations caractéristiques et augmenter le fond continu du spectre [2].

### II. 12. Diffraction des Rayons X :

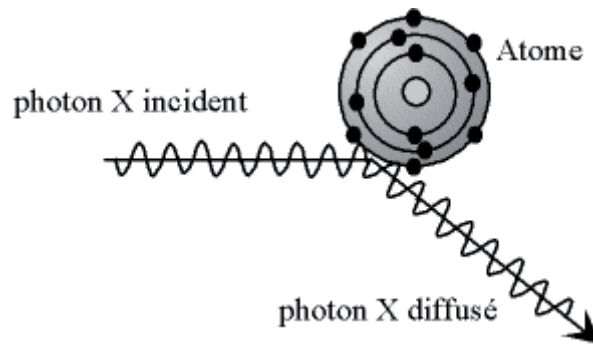
La DRX est considérée maintenant comme la plus puissante et la plus souple technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre [3].

### II. 13. Principes de la DRX :

La diffraction des rayons X sur monocristal permettent d'étudier les structures cristallines. La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification des phases [5]. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons poly cristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire : [5].

- L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).
- La transmission, fraction des rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).
- La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.
- La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement

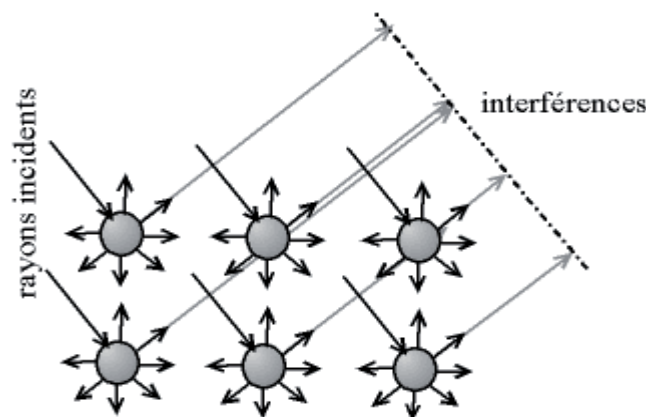
d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh) (Figure II.4). Dans le cas contraire on parlera de diffusion inélastique (ou diffusion Compton). [6].



**Figure II.4: Diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie** [6].

L'interaction rayons X-matière peut s'expliquer par les équations de Maxwell décrivant le couplage entre les champs électrique et magnétique de l'onde incidente et les charges des électrons et du noyau d'un atome. L'utilisation des rayons X pour l'étude de la matière présente plusieurs avantages, notamment, leurs longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires). [6].

Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons sera plus ou moins important : ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X (Figure II.5).



**Figure II.5: Interférences des ondes diffusées - phénomène de diffraction** [6].

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives (Figure II.6), appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg : [6].

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

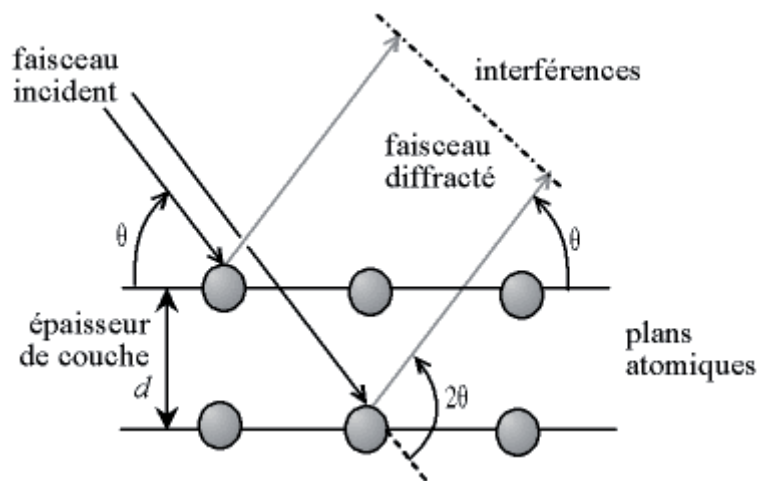
Où :

**d** : La distance interréticulaire.

**$\theta$**  : L'angle d'incidence des rayons X.

**n** : Un entier.

**$\lambda$**  : La longueur d'onde des rayons X.



**Figure II.6: Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives**  
[6].

Plusieurs familles de plan peuvent être présentes dans un même composé. C'est pour cette raison qu'un balayage angulaire assez large est effectué. La variation de l'angle permet de déterminer les angles pour lesquels  $n$  est entier dans l'équation de Bragg. L'angle étant ainsi connu et la longueur d'onde étant prédéterminée et constante, il est alors possible de déterminer la distance réticulaire. [6].

L'intensité relative des pics de diffraction est calculée en divisant l'intensité absolue d'un pic par l'intensité absolue du pic le plus intense, puis convertie en pourcentage. Les valeurs d'intensité absolue ne sont généralement pas utilisées, car elles varient avec les paramètres instrumentaux et expérimentaux. L'aire sous les pics est proportionnelle au nombre d'atomes détectés correspondant au plan de ce pic et à la densité du nuage électronique de l'atome. [5].

Le spectre de diffraction est spécifique et unique à une seule phase, même si des phases ont la même composition chimique. La position des pics ainsi que leurs intensités relatives sert à des comparaisons dans des bases de données menant ainsi à l'identification de la ou des phases présentes. La première étape consiste à chercher des spectres compatibles dans des bases de données. Une comparaison est ensuite faite entre les résultats expérimentaux et le spectre de référence. La dernière étape consiste en l'identification des phases en acceptant ou non la comparaison. [5].

### **II. 14. Les méthodes d'analyses par diffraction X :**

L'analyse par diffraction des rayons X (ou diffractométrie X) permet de définir 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 ces rayons permet de connaître sa nature cristallographique [7].

#### **II. 14. A. Diffraction X sur monocristal :**

Un monocristal est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace. [7].

La diffraction des rayons X par les cristaux est un outil privilégié de détermination de la structure tridimensionnelle des molécules. En effet, les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal. Le cristal étant un milieu périodique tridimensionnel, ces ondes diffusées interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction [7].

#### **II. 14. B. Diffraction X sur poudre :**

##### **II. 14. B. 1. Historique :**

La méthode de diffraction par poudre est inventée en 1916 par Debye et Scherrer en Allemagne, et en 1917 par Hull aux Etats-Unis, elle s'est développée progressivement, pendant plus d'un demi-siècle. Elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil de raies de diffraction. La méthode avait un grand intérêt pendant les années 70, après l'introduction par Rietveld en 1967 d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un diagramme de poudre

Appliquée initialement à des données issues de la diffraction des neutrons, la méthode c'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X [7].

### II. 14. B. 2. Principe général de la DRX par les poudres :

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau; la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme [8].

L'échantillon est une poudre homogène isotrope ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux ; en raison de leur grand nombre, il en existe toujours beaucoup pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) respecte la relation de Bragg. L'intensité d'une raie (hkl) sera donc égale au nombre de cristaux en position de Bragg multiplié par l'intensité diffractée par un cristal élémentaire. Cette intensité est directement proportionnelle au facteur de structure  $F_{hkl}$ . Ce facteur est lié à la nature des atomes dans le plan et à leur position dans la maille cristalline. Pour plusieurs familles de plans, la diffraction permet d'obtenir un ensemble de cônes de diffraction dont le sommet est commun. L'ouverture du cône correspond à  $2\theta$  et l'axe est le faisceau incident. Il existe un cône pour chaque valeur de distance inter réticulaire ( $d_{hkl}$ ) (voir la figure II.7) et il est alors possible d'établir la liste des différents  $d_{hkl}$  présents dans l'échantillon étudié. L'indexation de ces anneaux de diffraction est effectuée par un programme informatique permettant d'analyser ce spectre rapidement [5].

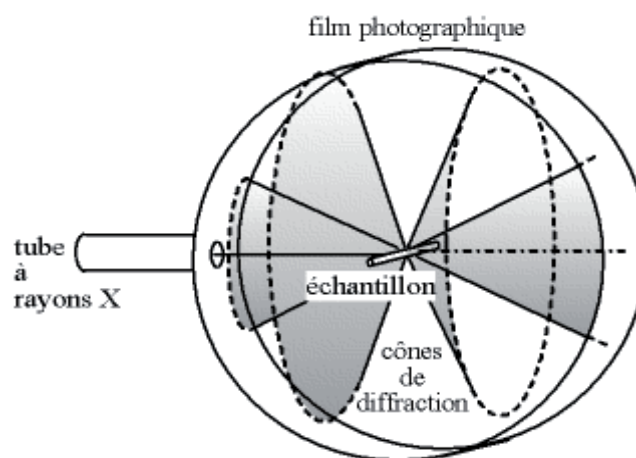


Figure II.7: Cônes de diffraction et anneaux de Debye et Scherrer [8].

D'autres informations peuvent aussi être déterminées par la DRX concernant l'analyse de poudres poly cristallines, telles que les mesures de contrainte, de texture, de la taille des cristallites et la détermination de structure. [8].

Il est également possible de suivre la transformation de phases minéralogiques en fonction de la température, en installant un four et en employant un miroir de Göbel et des longues fentes de Soller (configuration faisceau parallèle) [6].

### II. 14. B. 3. La définition d'une poudre :

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon poly cristallin qui est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline [8].

La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles [8].

La poudre "idéale" est constituée par un très grand nombre de cristallites (monocristaux) à orientations aléatoires supposées parfaitement statistiques. Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi ces cristallites un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de RX une incidence  $\theta$  compatible avec la relation de Bragg [9]:

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

Le lieu des rayons diffractés est un cône de révolution, d'axe  $\vec{K0}$  et de demi-angle au sommet  $2\theta_{hkl}$  [9].

Le lieu des rayons d'ordres successifs diffractés par la même famille de plans (hkl) est constitué par les cônes de révolution coaxiaux de demi-angles au sommet  $2\theta_1, 2\theta_2...2\theta_p$ , pour les ordres 1,2,...respectivement (Figure II.8). Le même type de jeu de surfaces coniques doit être considéré pour l'ensemble des familles de plans (hkl) possibles [9].



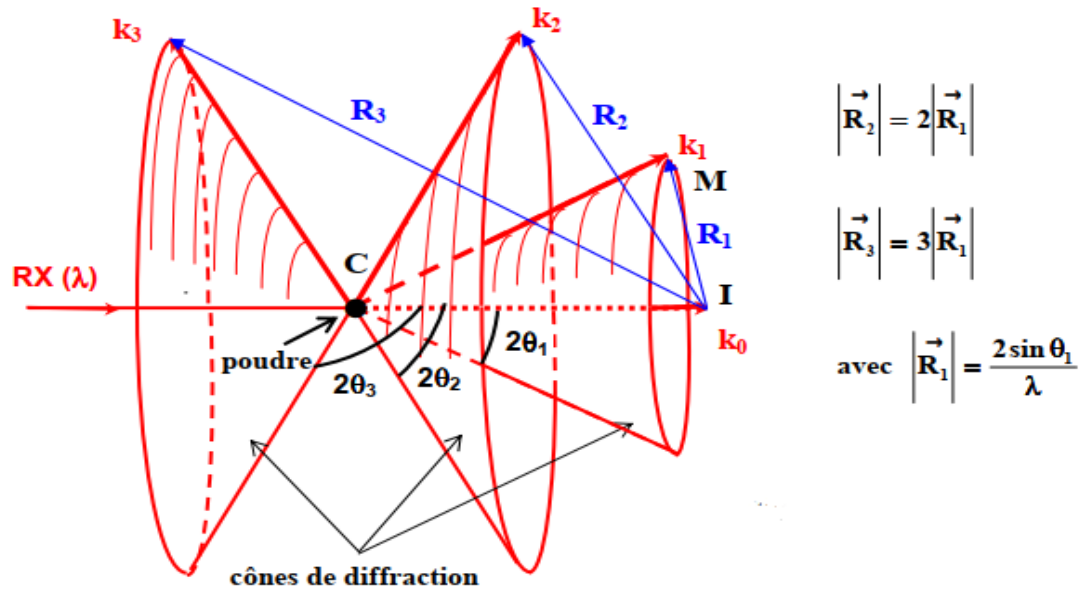


Figure II.8 : les calculs successives des valeurs de  $d_{hkl}$  [9].

#### II. 14. B. 4. Diffractomètres des poudres :

Au fil du temps, différentes méthodes et différentes chambres ont été développées pour convenir à la diffraction sur poudre. Aujourd'hui, les diffractomètres automatiques sont généralement utilisés car l'usage en est plus simple. Différents montages sont disponibles, le plus commun étant le montage Bragg-Brentano [6].

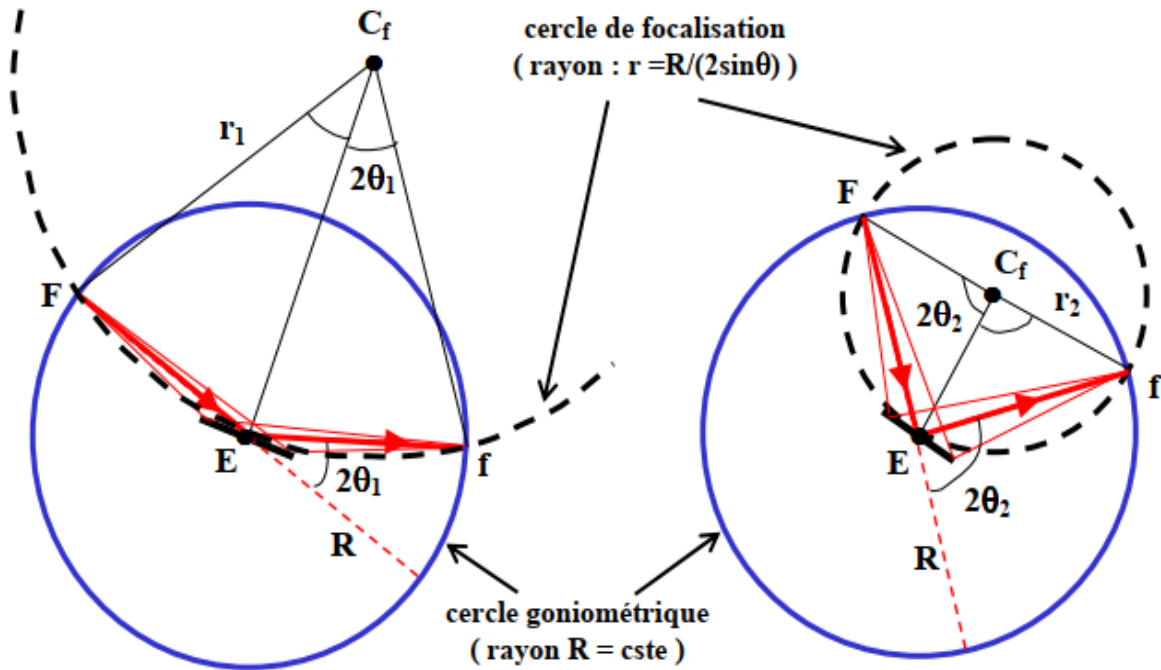
Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffracté importante [1].

#### II. 14. B. 5. Diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano :

Dans les diffractomètres à géométrie Bragg-Brentano le faisceau incident issu du foyer "F" des rayons X (source directe "S" du tube, ou image de S donnée par un monochromateur) diverge jusqu'à l'échantillon plan E. Le détecteur est placé en "f", point de focalisation symétrique de "F" par rapport à la normale à la surface plane de l'échantillon E. Dans ce montage  $FE = Ef = R = Cste$  ; R est le rayon constant du cercle goniométrique [9].

Avec cette géométrie, le rayon "r" du cercle de focalisation (qui passe par F, E et f) est différent pour chaque valeur de  $\theta$ :  $r=R/(2\sin\theta)$ . La Figure II.9 illustre cette variation du cercle de focalisation pour deux angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$ . La focalisation du faisceau en "f" est rigoureuse pour la zone de l'échantillon voisine du "point" (ou "génératrice cylindrique" si F

est linéaire) de tangence avec le cercle de focalisation. En géométrie Bragg-Brentano, on a donc en fait une focalisation approchée, d'autant meilleure que "r" est grand ( $\theta$  petit) et que l'angle d'ouverture du faisceau incident est limité [9].



**Figure II.9: La variation du cercle de focalisation pour deux angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  [9].**

La configuration standard d'un montage Bragg Brentano est la suivante :(Figure II.10) [6].

- Un tube à rayons X (Cu, Co, Mo Mn suivant l'utilisation). [6].
- Des fentes de Soller, des fentes de divergence et d'anti diffusion permettant de délimiter la divergence axiale ou verticale du faisceau de rayons X. Les fentes de divergence permettent de garder une surface irradiée constante à la surface de l'échantillon, alors que les fentes d'anti diffusion permettent de recevoir des intensités diffractées et de minimiser les radiations de diffusion.
- Un filtre ou un monochromateur qui permet d'éliminer le fond de fluorescence, le Bremsstrahlung, les raies  $K_\beta$  et de ne laisser passer que les raies  $K_\alpha$ .
- Un détecteur. [6].

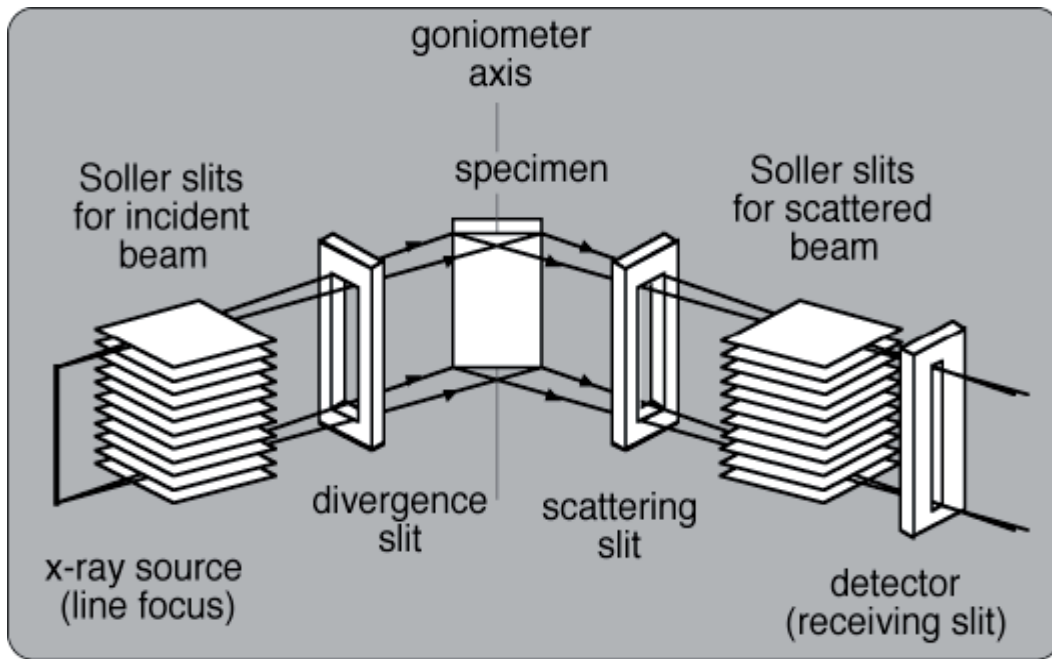


Figure II.10: Modèles de fonctionnement du diffractomètre de Bragg Brentano [6].

Il ya deux modes d'enregistrements possibles :

- **en continu** : déplacements angulaires à vitesse constante. [9].

- **en "pas à pas"** : depuis une valeur initiale  $2\theta_i$  jusqu'à une valeur finale  $2\theta_f$  par "pas" de  $\Delta 2\theta$ . Le dispositif se cale aux valeurs angulaires souhaitées, et un comptage est effectué pendant une durée constante. Les goniomètres récents, équipés d'encodeurs optique, autorisent des pas de  $\Delta 2\theta = 0,001^\circ$  [9].

- **Les monochromateurs utilisés :**

- les diffractomètres usuels sont en général équipés de "monochromateur graphite arrière". Ce positionnement "arrière" (voir la Figure II.11) (sur le faisceau diffracté) permet l'atténuation d'un éventuel rayonnement de fluorescence de l'échantillon qui se rajoute au fond continu du diffractogramme, par contre l'utilisation du graphite ne permet pas une résolution du doublet  $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$  [9].

- un montage plus onéreux consiste à installer un "monochromateur avant" (sur le faisceau incident) capable d'isoler la radiation  $K\alpha_1$ . On peut utiliser par exemple un monochromateur de type Johans son symétrique avec un cristal de germanium. Dans ce cas le mode  $\theta/2\theta$  est privilégié car le "monochromateur avant" est immobile ce qui permet de conserver son réglage [9].

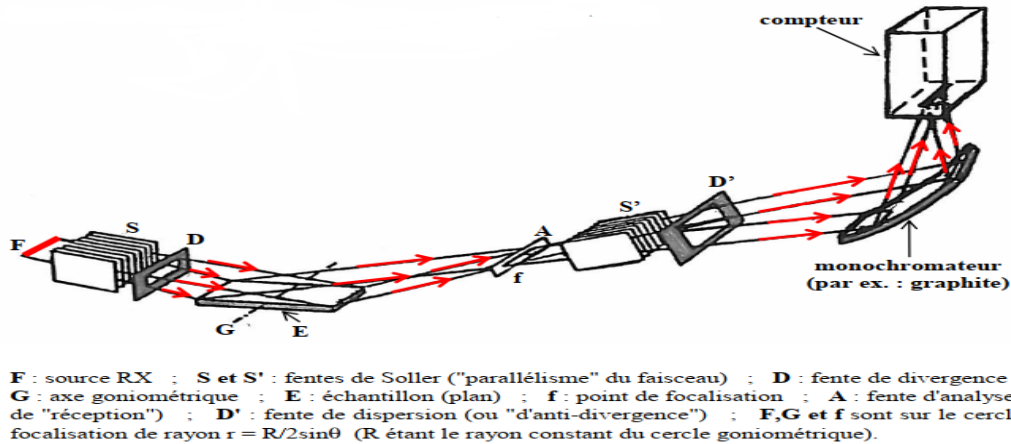


Figure II.11 : diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano avec monochromateur arrière [9].

#### II. 14. B. 6. Le porte-échantillon:

Le porte-échantillon peut être rectangulaire ou circulaire (Figure II.12). L'empreinte dans laquelle est disposée la poudre peut elle aussi être rectangulaire ou circulaire, avec des dimensions variables de 1 à 2 cm. La profondeur de l'empreinte (quelques dixièmes de mm) est choisie pour assurer une absorption quasi complète d'un faisceau RX perpendiculaire à la surface [9].

La préparation de la surface a une très grande importance expérimentale:

- Assurer le niveau "0" du goniomètre. [9].
- Eviter de créer une "rugosité de surface" et des "orientations préférentielles" qui modifient les valeurs relatives des intensités diffractées [9].

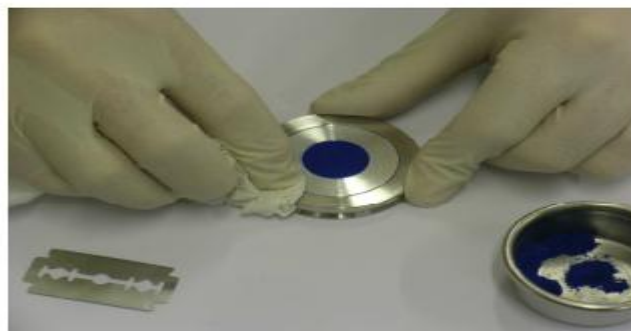


Figure II.12 : Le porte-échantillon circulaire [9].

- **Mode 1 :  $\theta/\theta$**  (Figure II.13)

L'échantillon horizontal est fixe. La source et le détecteur tournent de façon symétrique (se déplacent simultanément selon un angle  $\theta$ ). Plus coûteux que le mode 2 à cause de la rotation du tube RX, il est préféré pour des études où l'immobilité de l'échantillon est souhaitable: études en température dans des fours ou cryostats... [10].

- **Mode 2 :  $\theta/2\theta$**  (Figure II.13)

La source est fixe. Quand l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$ , le compteur tourne d'un angle  $\theta$  et angle d'un angle  $2\theta$  respectivement. C'est l'appareil le plus fréquent. Son inconvénient réside dans la possibilité d'une "chute" de la poudre quand  $\theta$  devient trop grand [9].

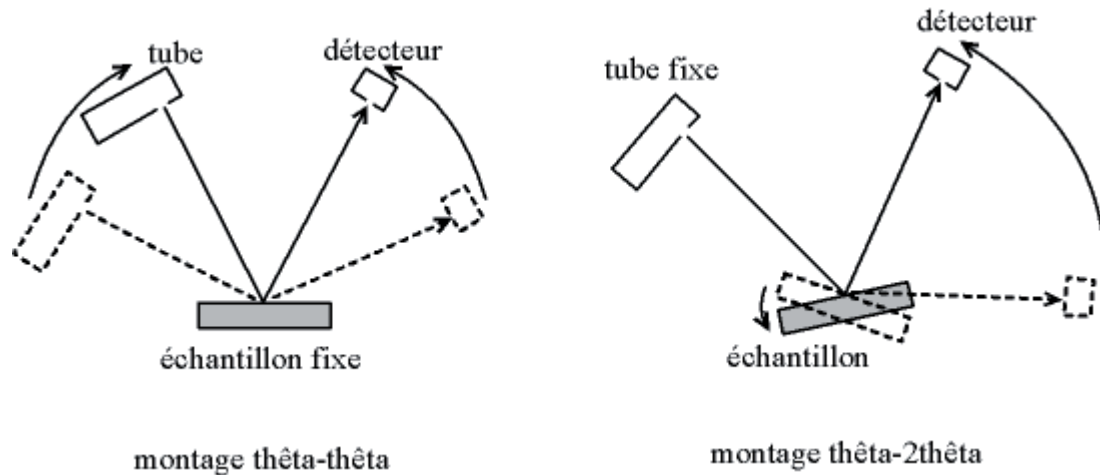


Figure II.13: Modèles de fonctionnement des diffractomètres.

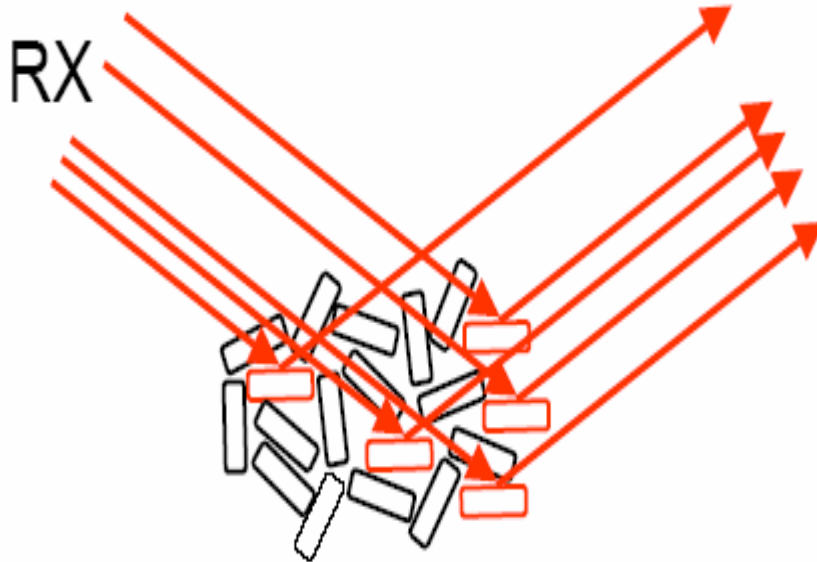
### II. 14. B. 7. Préparation de l'échantillon :

Trois paramètres doivent être pris en compte :

**La statistique de comptage :** elle est liée à la quantité de matière diffractante, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon [8].

**La taille des grains :** il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille, afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à  $10 \mu\text{m}$  [8].

**L'orientation des grains** : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction [8]. (Figure II.14)



**Figure II.14: Orientation préférentiel des grains [8].**

### II. 14. B. 8. Les chambres de diffraction :

Parmi les diverses techniques expérimentales possibles utilisant des films pour la construction d'un diffractogramme des poudres, nous nous limiterons à la technique de base de Debye Scherrer et à la chambre de Guinier [9].

- **Chambre de Debye-Scherrer :**

La chambre est une enceinte fermée cylindrique. Le film est chargé en chambre noire et appliqué sur la paroi interne [11]. La poudre est introduite dans un bâtonnet de verre (par exemple le verre de Lindemann au borate de lithium, peu absorbant aux RX) qui est fixé sur l'axe de la chambre. Il peut être entraîné en rotation autour de son axe à l'aide d'un moteur [9]. (La Figure II.15) montre une coupe suivant l'axe qui met en évidence les différents éléments constitutifs :

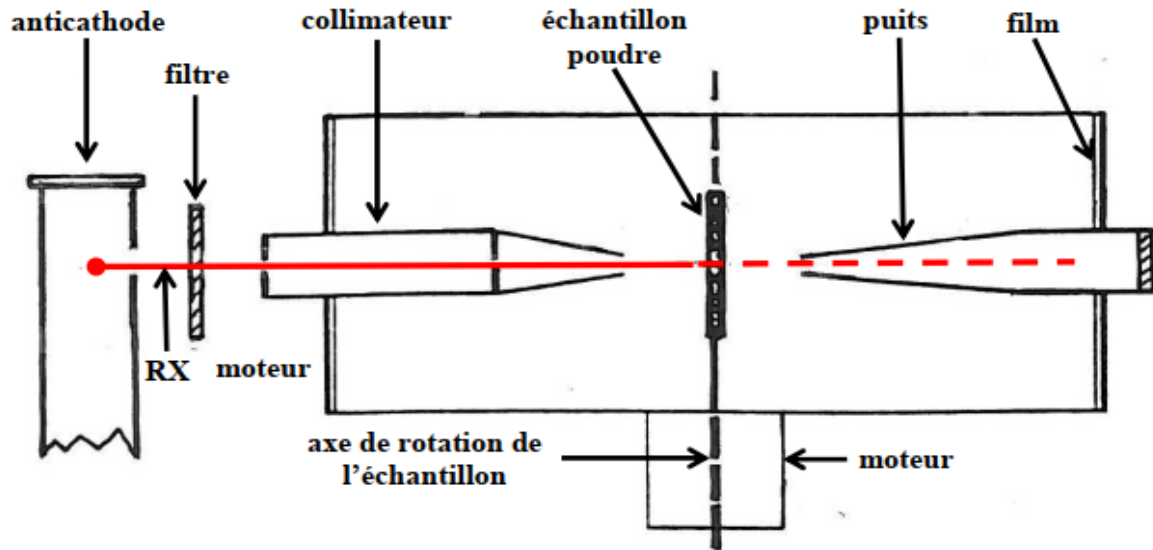


Figure II.15 : les différents éléments constitutifs de Chambre de Debye-Scherrer [9].

**Montage 1** : un trou central pour le puits. Les raies sont symétriques par rapport au trou.(  
Figure II.16) [9].

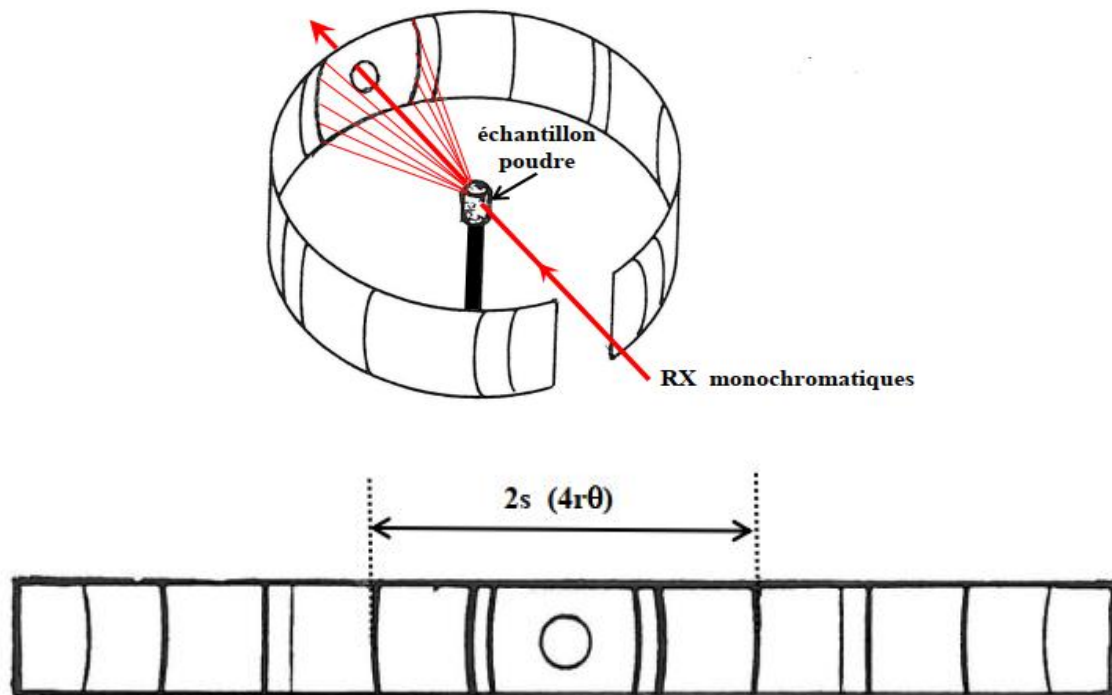


Figure II.16 : Montage 1 de diffraction [9].

**Montage 2** : 2 trous en 1/4 et 3/4 pour puits et collimateur. Le "spectre direct" et "spectre en retour" sont bien individualisés (Figure II.17) [9].

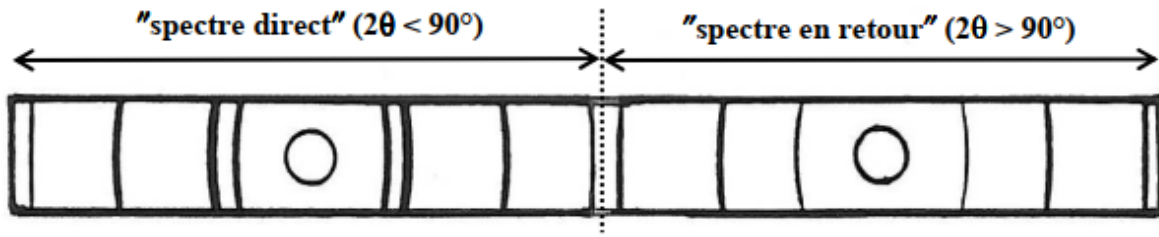


Figure II.17 : Montage 2 de diffraction [9].

**Exploitation:**

Les informations géométriques se trouvent dans le plan équatorial de la chambre [9]. Si on appelle "2s" la distance de 2 raies symétriques obtenues avec une chambre de rayon r, on a :

$$2s = 4r\theta \text{ (rad)} \Rightarrow d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin(\frac{s}{2r})}$$

Les périmètres des chambres ont été standardisés : 180 mm ou 360 mm. Pour une chambre de 360 mm :  $2\theta(^{\circ}) = S(\text{mm})$  [9].

• **Chambre de Guinier :**

C'est une chambre à focalisation qui utilise un monochromateur avant courbe (quartz), dissymétrique, qui permet une séparation du doublet  $K\alpha_1-K\alpha_2$  [12]. Le schéma suivant (Figure II.18) précise le principe géométrique du modèle "à transmission". Les rayons diffractés par l'échantillon, quelle que soit leur direction, sont focalisés sur le film [9].

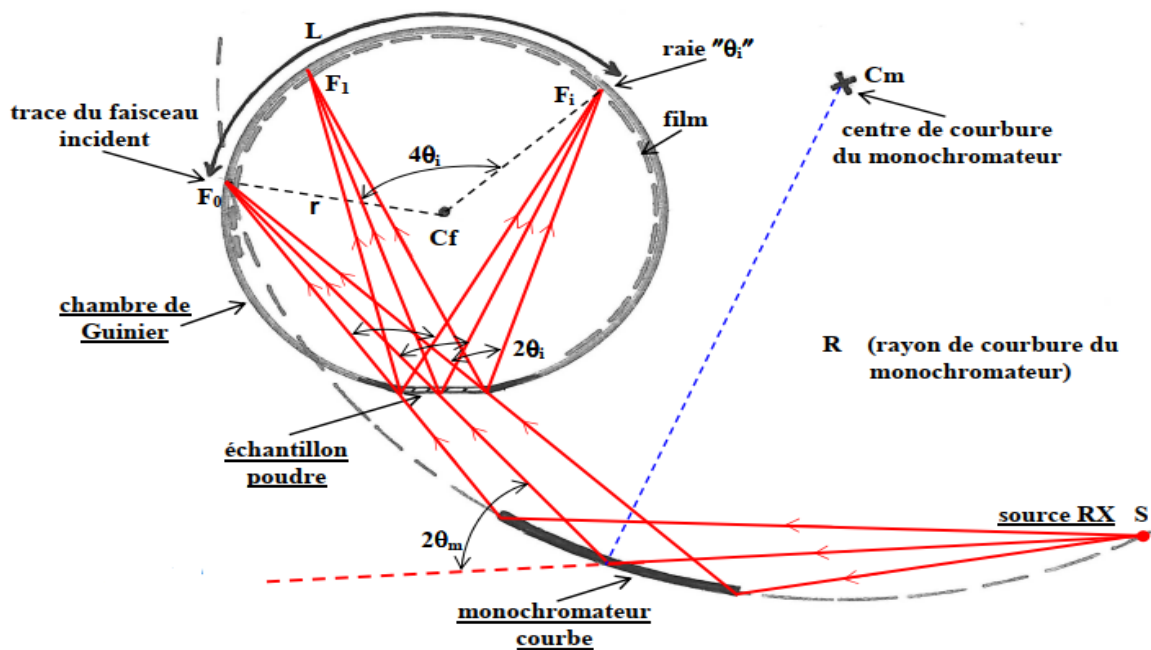


Figure II.18 : Le principe géométrique du modèle "à transmission" [9].



**Les avantages :** [9].

- L'utilisation d'une faible quantité de produit.
- Un bon réglage permet d'isoler la radiation  $K\alpha_1$ .
- Les raies de diffraction sont fines et peuvent être l'objet de pointés précis.
- Le fond continu est très affaibli [9].

**Inconvénient:** [9].

- On ne peut obtenir qu'une partie du diagramme de poudre avec un faible domaine angulaire en  $\theta$  [9].

### II. 15. Conclusion :

Grâce au rayon X nous atteignons des détails intérieurs (la détermination quantitative des phases cristallines, les paramètres de maille ...) des composés chimiques, a partir d'une étude structurale dévisé en étape.

La diffraction des rayons X par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, chimiques et cristallographiques des matériaux.

La technique expérimentale de diffraction de rayons X a subi un essor considérable grâce au développement des moyens de calcul et l'amélioration des appareillages utilisés. Ces nouveaux développements ont permis d'énormes progrès aux études structurales et microstructurales sur poudre.

### Références bibliographiques:

- [1] Drid Loubna, Gouasmia fatma, 2020, *Etude structurale par diffraction de RX par poudre*, mémoire de master, Université Tébessa.
- [2] Jean-Jacques Rousseau, Alain Gibaud ; Professeurs à l'université du Maine (Le Mans), *crystallographie géométrique et radiocristallographie*, 3<sup>ème</sup> édition p107, p109-112.
- [3] Minhao YAN, 2008, *Etude par diffusion des rayons X et microscopie à force atomique de films minces mésoporeux et de l'orientation de leur porosité*, thèse de doctorat, école doctorale de l'université du maine le mans, france.
- [4] BOUDRAA ISSAM, 2010, *Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V*, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine.
- [5] NAA Lahcene, 2007, *redetermination structurale de  $Al_2(wo_4)_3$ , synthese et caracterisation par diffraction x de composes du systeme a-p-w-o (a= cd, y, la)*, mémoire de magister badji mokhtar- annaba universite badji mokhtar-annaba.
- [6] Frédéric SERNA, Jean LAGNEAU, Jean-Marc CARPENTIER, *Diffraction des rayons X et Catalyse*, chimie nouvelle N° 116- octobre 2014, p 2-5.
- [7] BEKHBEKH SOUHILA, 2012, *Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique*. Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine.
- [8] Zater Mounia, 2007, *Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes à base de cuivre, de titane et de plomb*, mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine.
- [9] Pierre gravereau, 2012, *introduction a la pratique de la diffraction des rayons x par les poudre*, (p1, p3-8).
- [10] Mohamed Amine HASSAIRI, 2015, *Synthèse et caractérisation structurale et optique de phosphates dopés aux ions de terres rares*, thèse de doctorat, université blaise pascal.
- [11] Ali BENSADDEK, 2010, *Synthèse, caractérisation et étude structurale des nouvelles variétés d'oxalates mixtes de plomb, zirconium et de cadmium*, memoire de magister en chimie universite mentouri constantine.

**CHAPITRE III : L'INDEXATION DE DEUX  
POLYMERES DE COORDINATION**

### III. 1. Introduction :

Dans des directions privilégiées de l'espace, correspondant aux nœuds du réseau réciproque, un profil de raies de la diffraction des rayons X sur poudre est une véritable signature de l'état structural et microstructural d'une matière cristalline [1].

La méthode privilégiée de détermination structurale de matériaux cristallins est la diffraction des rayons X par un monocristal. Cependant il est aujourd'hui possible de réaliser une étude structurale sur des échantillons poly cristallins (poudre). La méthode est utilisée actuellement dans le cas où l'obtention de monocristaux est relativement difficile ou, lorsqu'ils sont obtenus, leur qualité n'est pas suffisante pour envisager une détermination structurale [2].

Dans toute étude cristallographique, l'indexation est le premier pas à réaliser pour un bon travail sur une résolution structurale. La solution obtenue par indexation est le point de départ des opérations de détermination de structure ou d'affinement laquelle a pour but d'arriver à une solution plus précise [1].

Dans ce chapitre s'est présenté l'indexation du diagramme de poudre afin de déterminer les paramètres de maille des composés  $C_{44}H_{52}K_4O_4,4(C_7H_8)$  et  $C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4$ , en utilisant le programme DICVOL 4.

### III. 2. Composition d'un diagramme de poudre :

Pour résoudre une structure cristalline par la méthode de diffraction X sur poudre, la première étape est l'enregistrement du diagramme. Une fois l'enregistrement effectué, nous obtenons comme données brutes un diagramme en deux dimensions donnant le nombre de coups de photons X reçus par le détecteur en fonction de sa position sur le cercle de diffraction [3].

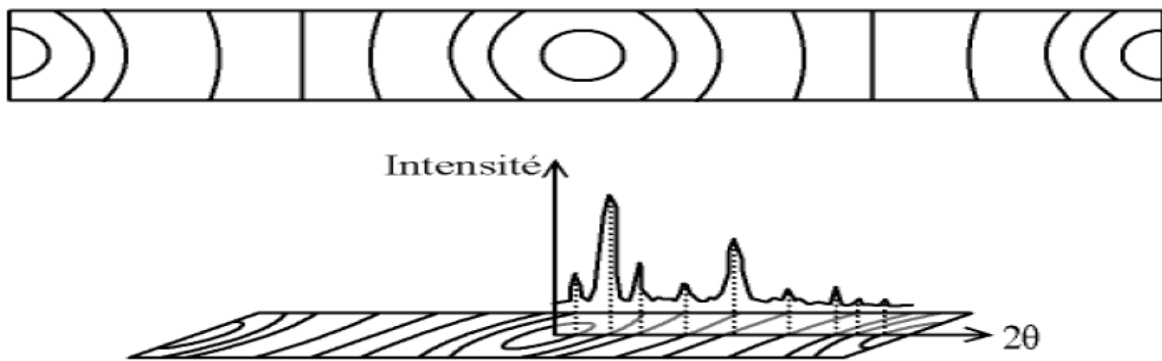


Figure III.1 : composition d'un diagramme de poudre [3].

Un diagramme de poudre est la somme de quatre contributions différentes : [3]

-La position des raies de diffraction, liée à la maille élémentaire du cristal. [3]

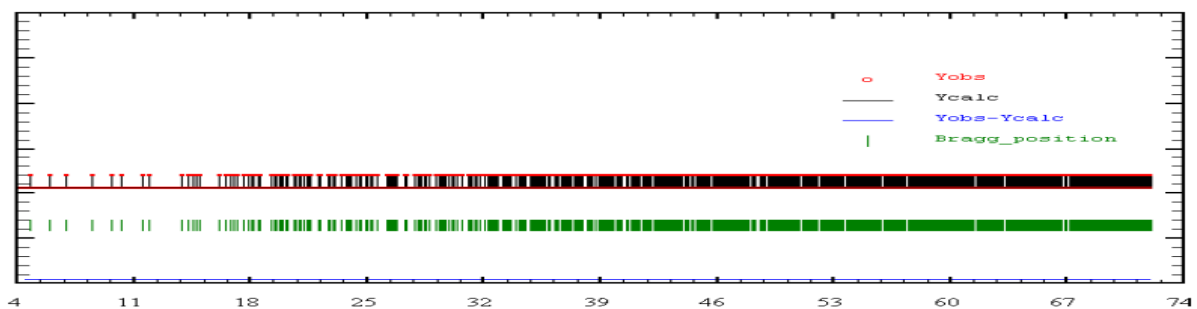


Figure III.2: Diagramme de diffraction comme une seule information la position des raies. [3]

-L'intensité de ces raies de diffraction, qui sont significatives de la structure à l'intérieur de la maille [3].

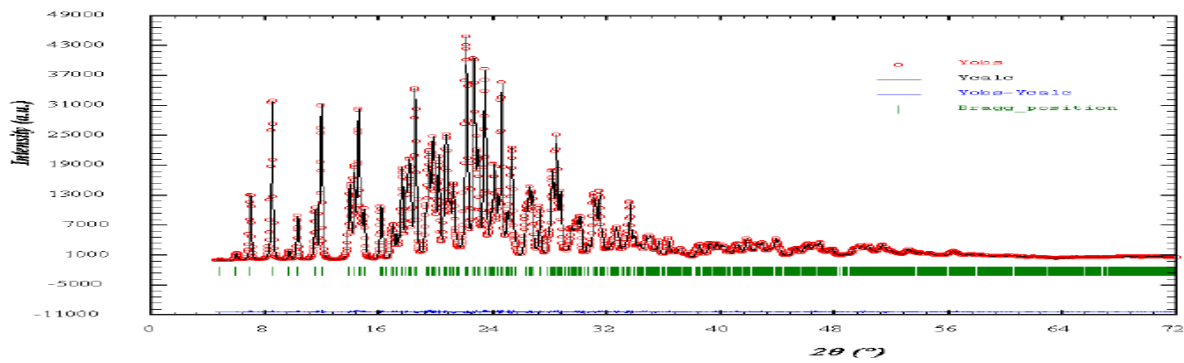


Figure III.3 : Diagramme de diffraction ne comportant que la position et l'intensité des raies de diffraction [3].

-Le profil des raies, qui dépend de la résolution expérimentale du diffractomètre et des caractéristiques de la poudre à étudier [3].

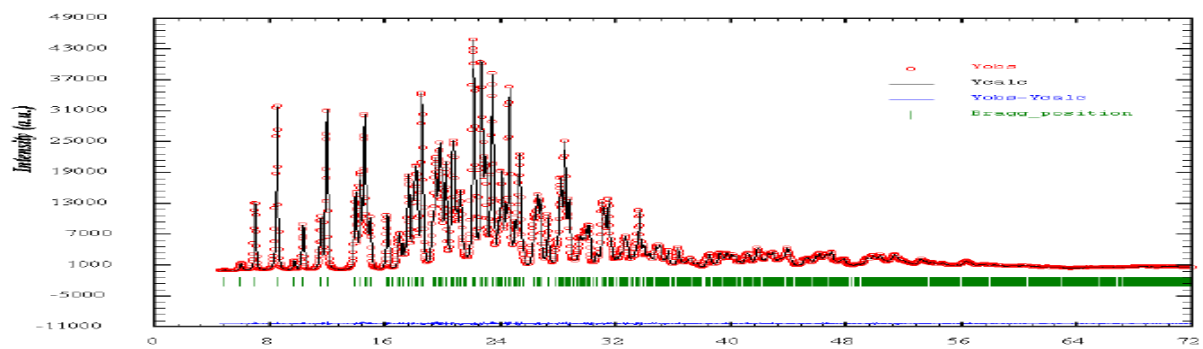


Figure III.4 : Diagramme de poudre avec la position, l'intensité et le profil des raies de diffractions [3].

-Et enfin le fond continu, qui peut donner une information sur la présence d'une composante due à la présence d'un matériau amorphe [3].

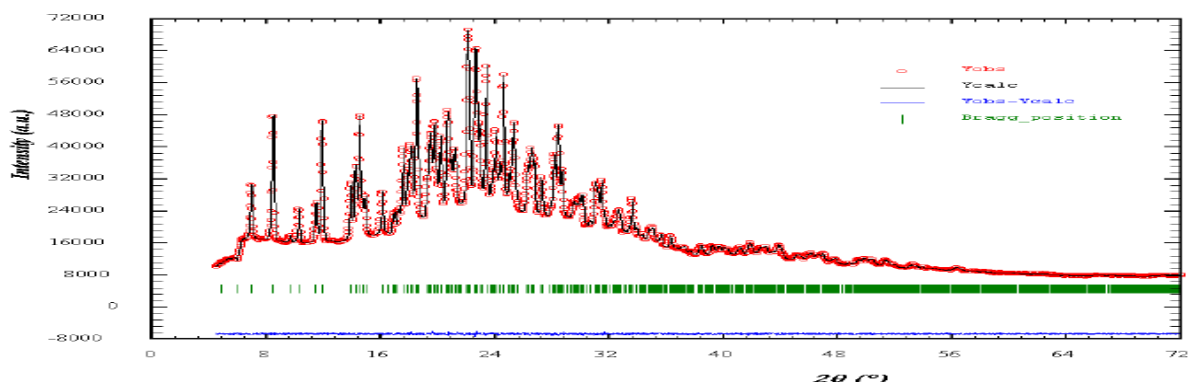


Figure III.5 : Diagramme de diffraction complet (avec la position, l'intensité et le profil des raies de diffractions et le fond continu) [3].

La résolution structurale nécessite une parfaite maîtrise des positions des raies de diffraction, et une bonne information sur les intensités des raies. Pour cette dernière, il faut bien avoir simulé le profil des raies, pour permettre au logiciel de détermination de structure de se focaliser uniquement à bien simuler les intensités des raies (et donc ne chercher que la position des atomes dans la maille). De plus, un bon profil de raie permettra de se rendre compte de la pertinence de nos résultats, c'est à dire de l'importance de l'écart entre le diagramme de diffraction X enregistré et le diagramme généré par notre modèle structural [3].

### III. 3. Angles de diffraction :

Lorsque l'on travaille avec une longueur d'onde du faisceau incidente bien définie, les familles de plans du cristal (hkl) diffractent en des angles  $2\theta_{hkl}$  [3].

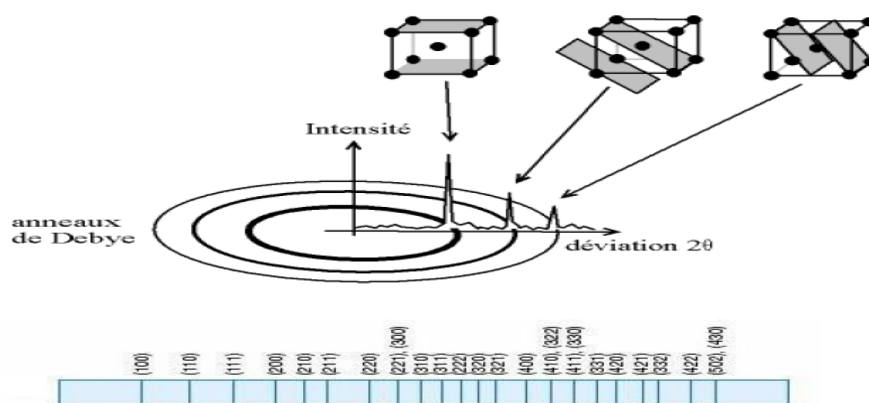


Figure III.6 : Diffraction des familles de plans (hkl) en position de diffractions à des angles  $2\theta_{hkl}$ .

### III. 4. Affinement de la position des raies :

#### III. 4. A. Utilisation du logiciel WINPLOTR :

Cette première étape a pour but de donner pour un maximum de réflexions une valeur précise de l'angle de diffraction afin de multiplier les chances d'indexer le diagramme de poudre. La fonction "*automatic peak search*" du programme permet de lister les raies les plus importantes et les mieux définies de façon approximative. Cette fonction utilise la méthode des dérivées, c'est-à-dire basée sur le fait que la dérivée seconde du profil a un minimum pour la position du pic. Cette méthode est la plus utilisée dans l'analyse des diagrammes de diffraction de poudre et est bien adaptée pour des pics sans recouvrement. Puis la fonction "*profile fitting*" affine le bruit de fond et la position des raies en prenant comme forme de raie



la fonction pseudo-Voigt à laquelle le programme donne les valeurs standard (associées au diffractomètre employé) des paramètres de profil  $U$ ,  $V$ ,  $W$ ,  $\eta$ , et  $X$  de la fonction de Caglioti [2].

Ensuite, on peut ajouter des points de fond continu et les affiner, ajuster la position des pics de diffraction ainsi que les paramètres de profil, afin d'avoir un diagramme calculé proche de l'expérience. Enfin, si on voit des raies qui n'ont pas été trouvées précédemment par le programme, on peut les ajouter manuellement. On peut également en supprimer si WINPLOTR n'arrive pas à simuler une raie [2].

### III. 4. B. Le Fit :

Un programme pour la détermination précise des positions, des intensités et la largeur à mi-hauteur des pics avec la validation de la qualité d'un affinement de profil. La décomposition des diagrammes de diffraction a été essentiellement réalisée dans le but d'extraire la position et la forme des raies de diffraction, nécessaires à l'indexation des diagrammes [2].

### III. 5. Préparation de l'échantillon :

La synthèse a été effectuée selon le mode opératoire de "Xuyang He "[4] au niveau de l'unité de recherche (CHEMS), université de Constantine 1.

Les cristaux sont préalablement broyer jusqu'à l'obtention d'un échantillon en poudre très fine.

### III. 6. Enregistrement et exploitation des spectres :

Le mode d'enregistrement le plus utilisé consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. Les données brutes des profils de raies collectées dans un tel diffractomètre seront ensuite exploitées selon l'application envisagée, les trois grandeurs les plus importantes sont : La position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction.

Les données de diffraction par la poudre ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du diffractomètre D500 SIEMENS. Opérant en géométrie focalisante de type Bragg Brentano. L'enregistrement a été effectué sur le domaine angulaire  $5^\circ - 50^\circ$  ( $2\theta$ ), avec un pas égale à  $0.02^\circ$ , et temps de comptage 10 sec par pas.

### CHAPITRE III : L'INDEXATION DE DEUX POLYMERES DE COORDINATION

---

La figure (III.7) montre le spectre expérimental de la diffraction des rayons X du composé  $C_{44}H_{52}K_4O_4 \cdot 4(C_7H_8)$ , et la figure (III.8) présente le spectre expérimental de la diffraction des rayons X du composé  $C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4$ .

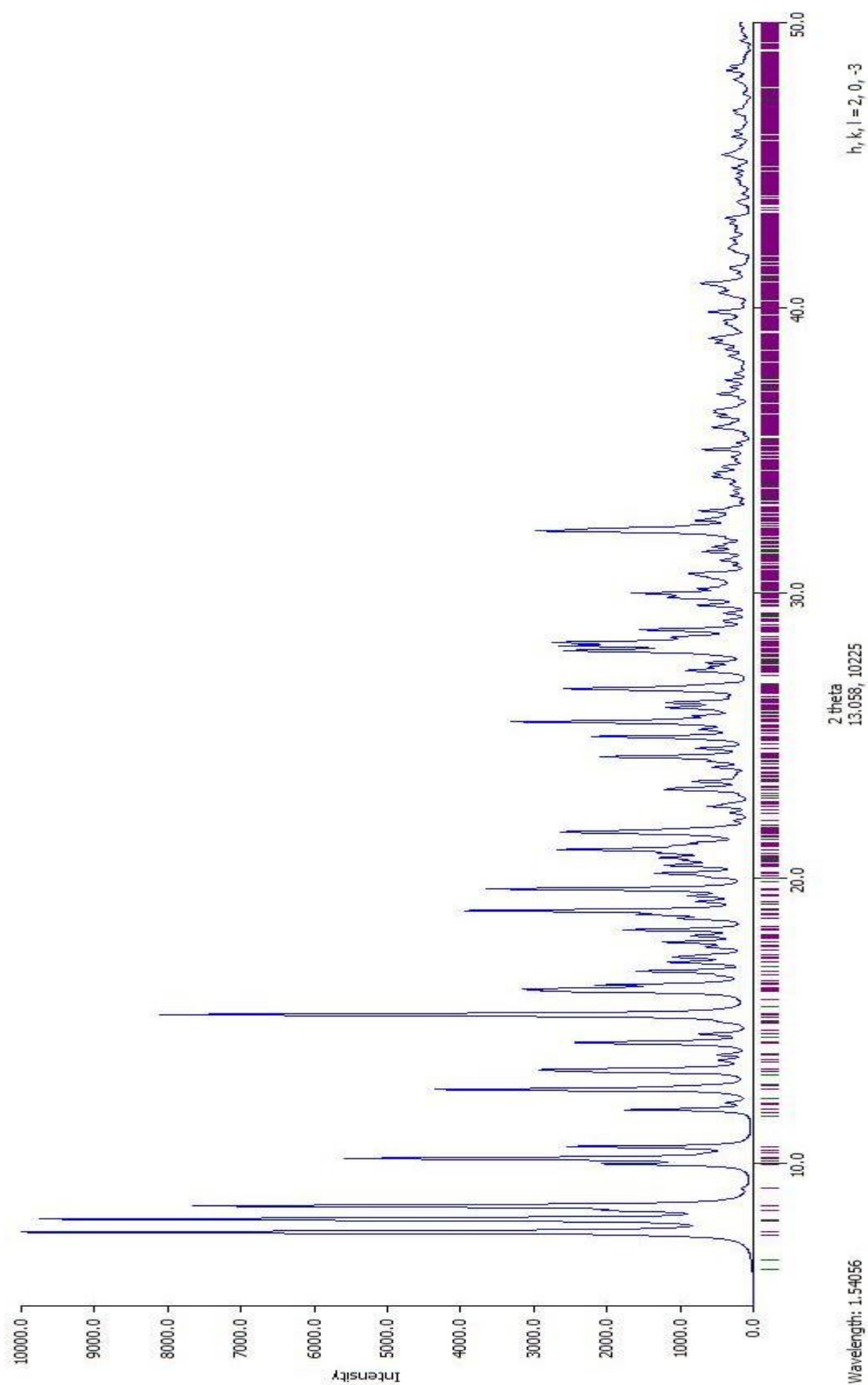


Figure III.7 : Le spectre expérimental de la diffraction des rayons X du composé  $C_{44}H_{52}K_4O_4,4(C_7H_8)$ .

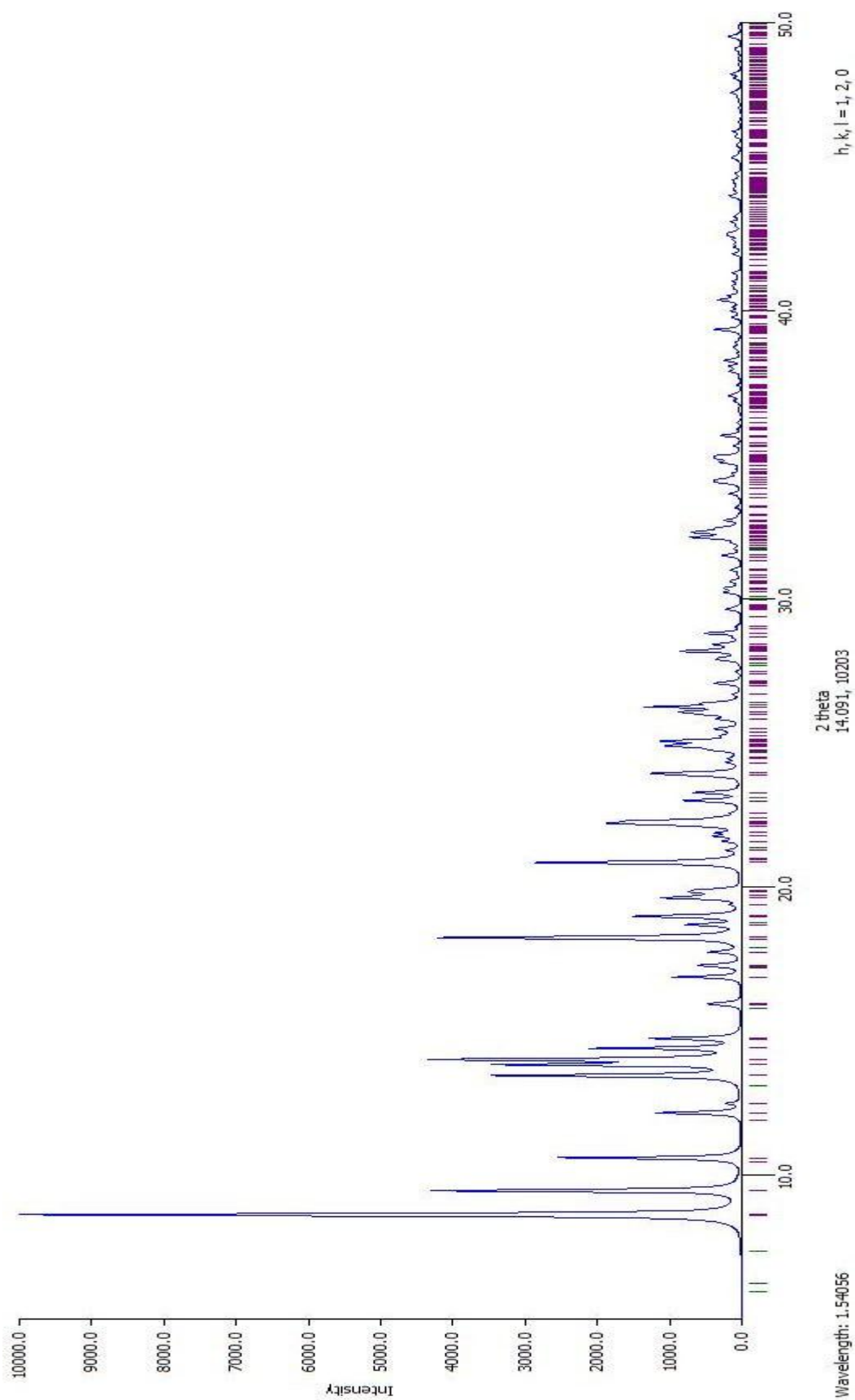
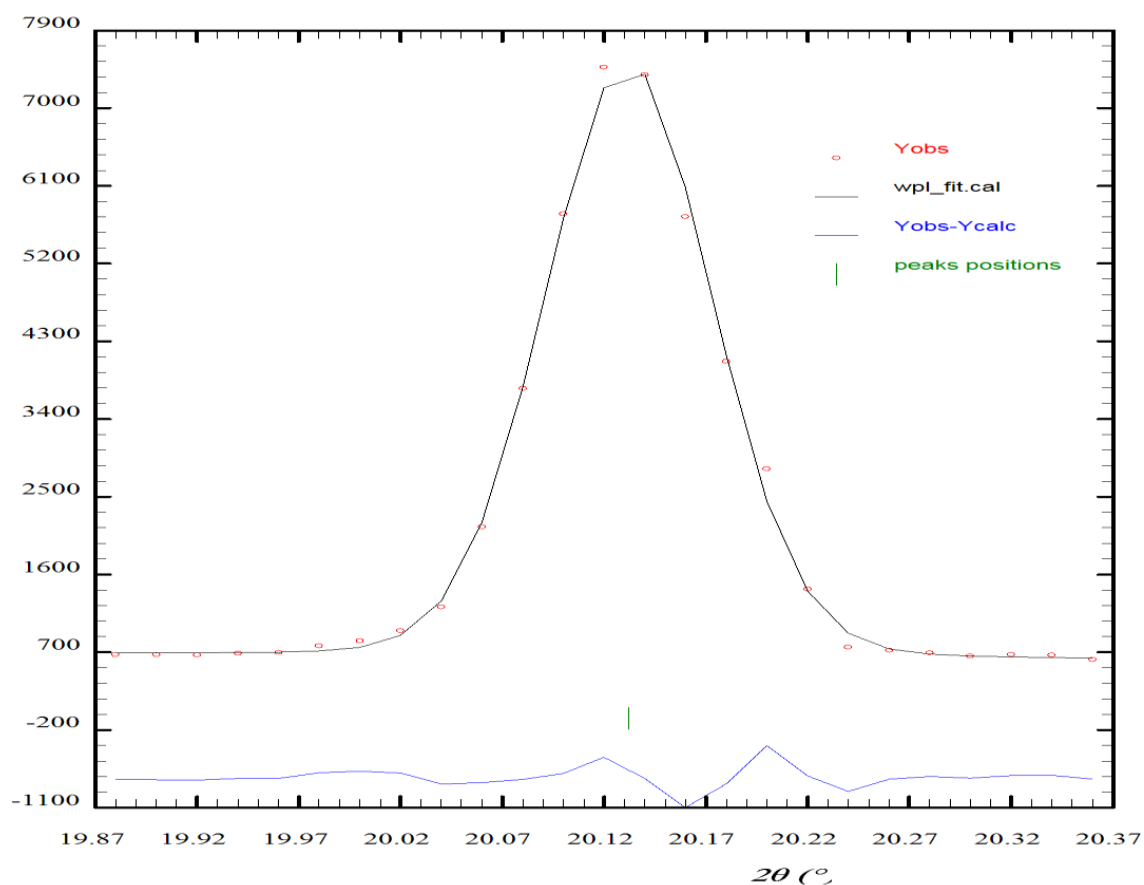


Figure III.8 : le spectre expérimental de la diffraction des rayons X du composé  $C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4$ .

### III. 7. Résultats et discussions :

#### III. 7. A. Détermination des positions des raies :

La détermination des positions des raies de diffraction a été réalisée au moyen d'un programme de Fitting «win- fit» du logiciel WinPloter .L'intensité relative des pics a été déterminée à partir de la hauteur des pics au-dessus du fond continu. Le résultat de Fitting obtenu par ce logiciel, par exemple pour la raie 20.145 ° en 2θ pour le composé C<sub>42</sub>H<sub>82</sub>Ca<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si est représenté dans la (figure III.9).



**Figure III.9 : Résultats de fit obtenu par le programme Fitting « win-fit » du logiciel WinPloter pour la raie 20.145° (2θ)**

Les détails de fitting, position des raies, les facteurs de qualité Rp et Rwp, sont regroupés dans les tableaux III. 1 et III. 2.

### CHAPITRE III : L'INDEXATION DE DEUX POLYMERES DE COORDINATION

**Tableaux III. 1 : Résultat de fitting obtenu par le logiciel Winplotr pour le composé  $C_{44}H_{52}K_4O_4,4(C_7H_8)$ .**

| <i>Les Positions<br/>2θ (°)</i> | <i>Facteur de qualité</i> |            | <i>Les Positions<br/>2θ (°)</i> | <i>Facteur de qualité</i> |            |
|---------------------------------|---------------------------|------------|---------------------------------|---------------------------|------------|
|                                 | <i>Rp</i>                 | <i>Rwp</i> |                                 | <i>Rp</i>                 | <i>Rwp</i> |
| 8,645                           | 3.3                       | 3.9        | 22,995                          | 1.4                       | 1.7        |
| 9,472                           | 4.1                       | 6.6        | 23,279                          | 3.2                       | 3.7        |
| 10,600                          | 4.4                       | 5.2        | 23,950                          | 2.1                       | 2.6        |
| 12,164                          | 1.4                       | 1.7        | 24,902                          | 1.4                       | 1.7        |
| 12,487                          | 2.8                       | 4.3        | 25,076                          | 1.6                       | 2.0        |
| 13,460                          | 2.6                       | 3.2        | 25,487                          | 1.8                       | 2.2        |
| 13,845                          | 3.4                       | 4.2        | 25,844                          | 2.4                       | 2.8        |
| 14,013                          | 8.1                       | 9.8        | 26,077                          | 5.7                       | 7.6        |
| 14,405                          | 1.4                       | 1.7        | 26,255                          | 3.9                       | 4.8        |
| 14,740                          | 3.2                       | 3.7        | 26,385                          | 2.8                       | 3.3        |
| 15,940                          | 2.1                       | 2.6        | 27,038                          | 3.3                       | 3.9        |
| 16,884                          | 1.4                       | 1.7        | 27,908                          | 4.1                       | 6.6        |
| 17,275                          | 1.6                       | 2.0        | 28,193                          | 4.4                       | 5.2        |
| 17,748                          | 1.8                       | 2.2        | 28,425                          | 1.4                       | 1.7        |
| 18,247                          | 2.4                       | 2.8        | 28,819                          | 2.8                       | 4.3        |
| 18,682                          | 5.7                       | 7.6        | 29,656                          | 2.6                       | 3.2        |
| 18,985                          | 3.9                       | 4.8        | 30,277                          | 3.4                       | 4.2        |
| 19,628                          | 2.8                       | 3.3        | 30,383                          | 8.1                       | 9.8        |
| 19,827                          | 3.3                       | 3.9        | 31,512                          | 1.4                       | 1.7        |
| 19,887                          | 4.1                       | 6.6        | 32,138                          | 3.2                       | 3.7        |
| 20,885                          | 4.4                       | 5.2        | 32,321                          | 2.1                       | 2.6        |
| 21,287                          | 1.4                       | 1.7        | 34,076                          | 1.4                       | 1.7        |
| 21,591                          | 2.8                       | 4.3        | 34,756                          | 1.6                       | 2.0        |
| 21,764                          | 2.6                       | 3.2        | 34,953                          | 1.8                       | 2.2        |
| 21,883                          | 3.4                       | 4.2        | 35,688                          | 2.6                       | 1.8        |
| 22,213                          | 8.1                       | 9.8        |                                 |                           |            |

### CHAPITRE III : L'INDEXATION DE DEUX POLYMERES DE COORDINATION

**Tableau III. 2 : Résultat de fitting obtenu par le logiciel Winplotr pour le composé  $C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4$ .**

| <i>Les Positions</i><br><i>2θ (°)</i> | <i>Facteur de qualité</i> |            | <i>Les Positions</i><br><i>2θ (°)</i> | <i>Facteur de qualité</i> |            |
|---------------------------------------|---------------------------|------------|---------------------------------------|---------------------------|------------|
|                                       | <i>Rp</i>                 | <i>Rwp</i> |                                       | <i>Rp</i>                 | <i>Rwp</i> |
| 7,599                                 | 3.3                       | 3.9        | 19,196                                | 1.4                       | 1.7        |
| 8,037                                 | 4.1                       | 6.6        | 19,633                                | 3.2                       | 3.7        |
| 8,365                                 | 4.4                       | 5.2        | 20,145                                | 2.1                       | 2.6        |
| 8,505                                 | 1.4                       | 1.7        | 20,461                                | 1.4                       | 1.7        |
| 9,975                                 | 2.8                       | 4.3        | 20,728                                | 1.6                       | 2.0        |
| 10,176                                | 2.6                       | 3.2        | 21,007                                | 1.8                       | 2.2        |
| 10,591                                | 3.4                       | 4.2        | 21,619                                | 2.4                       | 2.8        |
| 11,888                                | 8.1                       | 9.8        | 22,526                                | 5.7                       | 7.6        |
| 12,601                                | 1.4                       | 1.7        | 23,122                                | 3.9                       | 4.8        |
| 13,294                                | 3.2                       | 3.7        | 23,400                                | 2.8                       | 3.3        |
| 13,615                                | 2.1                       | 2.6        | 24,253                                | 3.3                       | 3.9        |
| 13,815                                | 1.4                       | 1.7        | 24,564                                | 4.1                       | 6.6        |
| 14,229                                | 1.6                       | 2.0        | 24,963                                | 4.4                       | 5.2        |
| 14,543                                | 1.8                       | 2.2        | 25,477                                | 1.4                       | 1.7        |
| 15,225                                | 2.4                       | 2.8        | 25,985                                | 2.8                       | 4.3        |
| 16,099                                | 5.7                       | 7.6        | 26,160                                | 2.6                       | 3.2        |
| 16,268                                | 3.9                       | 4.8        | 26,664                                | 3.4                       | 4.2        |
| 16,735                                | 2.8                       | 3.3        | 27,971                                | 8.1                       | 9.8        |
| 17,057                                | 3.3                       | 3.9        | 28,279                                | 1.4                       | 1.7        |
| 17,249                                | 4.1                       | 6.6        | 28,708                                | 3.2                       | 3.7        |
| 17,609                                | 4.4                       | 5.2        | 29,572                                | 2.1                       | 2.6        |
| 17,770                                | 1.4                       | 1.7        | 30,691                                | 1.4                       | 1.7        |
| 17,969                                | 2.8                       | 4.3        | 31,465                                | 1.6                       | 2.0        |
| 18,207                                | 2.6                       | 3.2        | 32,186                                | 1.8                       | 2.2        |
| 18,598                                | 3.4                       | 4.2        | 32,885                                | 2.7                       | 3.1        |
| 18,736                                | 8.1                       | 9.8        | 35,046                                | 5.8                       | 4.0        |
| 18,874                                | 3.4                       | 2.8        | 35,821                                | 6.9                       | 1.2        |

Pour déterminer les paramètres de maille, de nombreux programmes sont disponibles. Parmi ces logiciels, nous parlerons d'un d'entre eux parmi les plus utilisés, Il nécessite d'avoir extrait la position des raies de diffraction. Du nombre de raies utilisées ainsi que de leur précision angulaire peut dépendre la détermination des paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . [5].

Ce programme propose régulièrement plusieurs solutions de mailles (système cristallin et paramètres de mailles différents), et c'est à l'utilisateur de choisir la (les) solution(s) possibles. Pour cela, l'utilisateur basera son jugement sur les valeurs des figures de mérite  $M_N$  et  $F_N$ , mais également sur la liste des raies qui ont été ou non indexées. [5].

Pour  $M_{20} > 10$  on considère la solution comme possible; et si  $M_{20}$  et  $F_{20} > 20$  alors la solution est très probable. Si le volume de la molécule est connu, le rapport volume de la maille sur volume de la molécule doit être un nombre proche d'un entier compatible avec la multiplicité de la maille cristalline [5].

### III. 7. B. Programme DICVOL :

- **L'évolution du programme DICVOL à travers le temps :**

Un programme d'indexation des diagrammes correspondant aux composés de haute symétrie (Jusqu'à la symétrie orthorhombique) utilisant les dichotomies successives a été mis au point par D.Louër et M. Louër en 1972. Plus tard, la symétrie monoclinique a été incluse au programme par Vargas et Louër en 1982 [5].

Cette dernière version utilise la partition de volume et cherche d'abord les solutions à plus petit volume. Une recherche de maille utilisant la densité (si elle est connue) a été intégrée au programme. Dans ce cas, la solution trouvée doit correspondre à un nombre entier de motifs par maille [5].

Parfois le programme souffrait d'une lenteur d'exécution importante : la durée de calcul peut être de plusieurs heures, voire même, de plusieurs jours. La raison n'était pas bien cernée en ce moment. Cependant, une surestimation des intervalles [Q-, Q+] était constatée. Les travaux de Boultif et Louër en 1991, ont permis de résoudre le problème de la surestimation de l'intervalle [Q-,Q+] et, de plus, d'appliquer les dichotomies successives à la symétrie triclinique [5].

- **La version la plus récente :**

**DICVOL04 :** Cette dernière propose de nouvelles facilités, incluant une tolérance pour des raies parasites, un affinement du point origine du diagramme, l'usage de la maille réduite pour identifier des mailles équivalentes et une analyse automatique de l'ensemble des données disponibles [5].



Le fichier (\*.in) contient les informations nécessaires pour l'indexation : A max, B max, C max,  $\beta$  max, V max). Le fichier (\*.out) montre les résultats de l'indexation [5].

### III. 7. C. Figures de mérite :

Ce sont deux critères de fiabilité et de qualité, elles sont utilisées pour pondérer la validité d'une solution.

- Le premier critère note M (N) a été introduit par Wolf :

$$M(N) = Q_N / 2 \langle \Delta Q \rangle N_{\text{poss}} ,$$

N : le nombre des raies indexées

$Q_N = 1/d_N^2$  ,  $d_N$  étant la distance interarticulaire de la N<sup>ème</sup> raie observée .

$\langle \Delta Q \rangle$  : la moyenne sur les N raies des écarts absolus  $|Q_{i \text{ obs}} - Q_{i \text{ cal}}|$  .

$N_{\text{poss}}$  : le nombre de raies théoriquement possible jusqu'à la N<sup>ème</sup> raie.

- Le deuxième critère a été proposé par Smith et Snyder, il est défini comme suit :

$$F(N) = N / \langle \Delta (2\theta) \rangle N_{\text{poss}} ,$$

Ou,  $\langle \Delta (2\theta) \rangle$  représente la valeur moyenne des écarts absolus entre  $2\theta_{\text{cal}}$  et  $2\theta_{\text{obs}}$ . [3]

La probabilité pour qu'une solution soit juste est d'autant plus grande que la figure de mérite qui la caractérise est élevée.

### III. 7. D. Indexation du diagramme de poudre :

L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin. L'indexation des 50 premières raies du diagramme de poudre, pour lesquelles une erreur de  $0.03^\circ$  ( $2\theta$ ) est imposée, à l'aide du programme **DICVOL04** a conduit à une maille monoclinique de paramètres :

$$a = 21,6098 \text{ \AA}.$$

$$b = 14.0407 \text{ \AA}.$$

$$c = 22,8617 \text{ \AA}.$$

$$\beta = 105,917^\circ.$$

$$V = 6670.70 \text{ \AA}^3.$$

### CHAPITRE III : L'INDEXATION DE DEUX POLYMERES DE COORDINATION

---

Avec les figures de mérite :

$$1-M(20) = 15,5$$

$$2-F(20) = 50,5$$

$$3-F(50) = 20,1$$

Concernant le composé  $C_{44}H_{52}K_4O_4 \cdot 4(C_7H_8)$ .

Pour le deuxième composé(  $C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4$  ) on obtient les résultats suivante :

Les paramètres de mailles sont :

$$a = 12,2734 \text{ \AA}$$

$$b = 14,8467 \text{ \AA}$$

$$c = 14,4833 \text{ \AA}$$

$$\beta = 102,028^\circ$$

$$V = 2581.21 \text{ \AA}^3$$

Avec les figures de mérite :

$$1-M(20) = 30,5$$

$$2-F(20) = 75.85$$

$$3-F(50) = 37,1$$

Les solutions sont obtenues via les figures des mérites les plus grandes.

Les fichiers (Out) de l'indexation sont représentés dans les annexes (annexe 01, annexe 02).

### III. 8. Conclusion :

L'objectif principal de ce chapitre est la détermination des paramètres de mailles des composés :  $C_{44}H_{52}K_4O_4,4(C_7H_8)$ ,  $C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4$ . Ils ont été déterminés à partir des données de la diffraction des rayons X par poudre, à l'aide du programme DICVOL 4 : Une maille monoclinique pour les deux composés avec :  $a = 21,6098 \text{ \AA}$  ;  $b = 14,0407 \text{ \AA}$  ;  $c = 22,8617 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 105,917^\circ$  ;  $V = 6670,70 \text{ \AA}^3$  avec les figures de mérite :  $M(20) = 15,52$  ;  $F(20) = 50,5$  ;  $F(50) = 20,1$  pour le composé  $C_{44}H_{52}K_4O_4,4(C_7H_8)$  et  $a = 12,2734 \text{ \AA}$  ;  $b = 14,8467 \text{ \AA}$  ;  $c = 14,4833 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 102,028^\circ$  ;  $V = 2581,21$  avec les figures de mérite  $M(20) = 30,5$  ;  $F(20) = 75,8$  ;  $F(50) = 37,1$  pour le complexe  $C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4$ .

#### Références bibliographiques :

- [1] BENBELGACEM Khalfallah (2011), *Influence de l'erreur expérimentale sur la détermination de la symétrie de la maille cristalline*, mémoire de magister, université mentouri de Constantine.
- [2] LIFA Said (2009), *Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , et de l'acide oxalique  $2[\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)]\text{C}_2\text{H}_1\text{O}_4 - (\text{H}_3\text{O} + ) 2 (\text{H}_2\text{O})$* , mémoire de magister, université mentouri de Constantine.
- [3] Mr. Dib Mohamed Elyes(2010), *Synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des RX des oxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et de Zirconium*, Mémoire de magistère, université mentouri de Constantine.
- [4] Xuyang HE, Bruce C.Noll, Alicia Beeatty,Robert E.Mulvey, Kenneth W.Henderson, (2004), *Ketone Deprotonation mediated by mono- and heterobimetallic alkali and alkaline earth metal amide bases : structural characterization of potassium,calcium,and mixed potassium-calcium enolates*,J.AM.CHEM.SOC, 126,7444-7445.
- [5] Melle. Chahrazed TRIFA(2005), *Synthèse, Caractérisation et Structure par Diffractions des RX d'Oxalates mixtes de Baryum, Calcium et Strontium*, mémoire de magister, université mentouri de Constantine.

## **CONCLUSION GENERALE**

# CONCLUSION GENERALE

---

## Conclusion générale

Les polymères de coordination ont un très fort intérêt ce qui est prouvé par l'innombrable recherches qu'ils connaissent.

Grâce aux caractéristiques particulières des métaux alcalins et alcalino-terreux, on peut enrichir d'autres composés chimiques par des milliers de propriétés nouvelles en suivant un processus de complexation.

L'addition des métaux alcalins et alcalino-terreux sur les polymères de coordination c'est une sorte de modification chimique qu'on peut la qualifier comme génial car elle ajoute des nouvelles propriétés sur une même entité chimique (addition des caractéristiques physiques .....).

Grâce au rayon X nous atteignons des détails intérieurs (la détermination quantitative des phases cristallines, les paramètres de maille ...) des composés chimiques, à partir d'une étude structurale dévisé en étape. Pour arriver à une résolution structurale adéquate d'un composé il faut suivre ces étapes dont l'indexation automatique est comptée comme un pas très important.

Les paramètres de mailles des composés :  $C_{44}H_{52}K_4O_4 \cdot 4(C_7H_8)$ ,  $C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4$  qui ont été déterminé à partir des données de la diffraction des rayons X par poudre, à l'aide du programme DICVOL 4 : Une maille monoclinique pour les deux composés où :  $a = 21,6098 \text{ \AA}$  ;  $b = 14,0407 \text{ \AA}$  ;  $c = 22,8617 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 105,917^\circ$  ;  $V = 6670,70 \text{ \AA}^3$  avec les figures de mérite :  $M(20) = 15,52$  ;  $F(20) = 50,5$  ;  $F(50) = 20,1$  concernant le composé  $C_{44}H_{52}K_4O_4 \cdot 4(C_7H_8)$  et  $a = 12,2734 \text{ \AA}$  ;  $b = 14,8467 \text{ \AA}$  ;  $c = 14,4833 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 102,028^\circ$  ;  $V = 2581,21$  avec les figures de mérite  $M(20) = 30,5$  ;  $F(20) = 75,8$  ;  $F(50) = 37,1$  pour le complexe  $C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4$ .

La méthode de diffraction des rayons X sur poudre a une efficacité semblable à celle du monocristal, la preuve qu'on obtient les mêmes solutions de l'expérience réalisé auparavant (Celle du diffraction de rayons X sur monocristal) [1].

# CONCLUSION GENERALE

---

## Références bibliographiques :

[1] Xuyang HE, Bruce C.Noll, Alicia Beeatty, Robert E.Mulvey, Kenneth W.Henderson, *Ketone Deprotonation mediated by mono- and heterobimetallic alkali and alkaline earth metal amide bases : structural characterization of potassium, calcium, and mixed potassium-calcium enolates*, J.AM.CHEM.SOC, (2004), 126, 7444-7445.

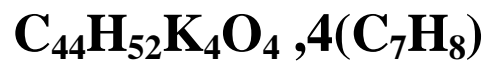
# **ANNEXES**



# ANNEXES

---

## ANNEXE 01 : FICHER OUT DE COMPOSE



# ANNEXES

---

*Annexe 01* : fichier out de composé  $C_{44}H_{52}K_4O_4,4(C_7H_8)$

1

-----  
|  $C_{44}H_{52}K_4O_4,4(C_7H_8)$  |  
-----

## INPUT DATA

\*\*\*\*\*

EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

2-THETA

ERROR

7.595

0.030

8.049

0.030

8.510

0.030

9.977

0.030

10.172

0.030

10.594

0.030

11.893

0.030

12.600

0.030

13.295

0.030

14.230

0.030

14.545

0.030

15.225

0.030

16.100

0.030

# ANNEXES

---

|        |       |
|--------|-------|
| 16.257 | 0.030 |
| 16.743 | 0.030 |
| 17.056 | 0.030 |
| 17.243 | 0.030 |
| 17.767 | 0.030 |
| 17.983 | 0.030 |
| 18.208 | 0.030 |
| 18.738 | 0.030 |
| 18.873 | 0.030 |
| 19.635 | 0.030 |
| 20.181 | 0.030 |
| 20.450 | 0.030 |
| 21.010 | 0.030 |
| 21.623 | 0.030 |
| 22.520 | 0.030 |
| 23.120 | 0.030 |
| 23.403 | 0.030 |

\*\*\*\*\*

----- PARAMETER LIMITS -----      ----- VOLUME LIMITS -----

|  |           |   |         |  |  |                               |  |
|--|-----------|---|---------|--|--|-------------------------------|--|
|  |           |   |         |  |  |                               |  |
|  | A MAXIMUM | = | 30.00 A |  |  |                               |  |
|  | B MAXIMUM | = | 30.00 A |  |  | VOLUME MINIMUM = 6000.00 A**3 |  |
|  | C MAXIMUM | = | 30.00 A |  |  |                               |  |

# ANNEXES

---

| BETA MINIMUM = 90.00 Deg. | | VOLUME MAXIMUM = 7000.00 A\*\*3 |

| BETA MAXIMUM = 110.00 Deg. | | |

| | | |

-----

WAVELENGTH = 1.540598 A

LOWER FIGURE OF MERIT REQUIRED FOR PRINTED SOLUTION(S) : M( 30) =  
10.0

MAXIMUM NUMBER OF ACCEPTED UNINDEXED LINES AMONG THE FIRST 30  
INPUT LINES: 0

\*\*\*\*\*

\*\*

\*\*

\*\* ATTENTION : VOS DONNEES SONT-ELLES IRREPROCHABLES ? \*\*

\*\* WARNING : ARE YOUR DATA IRREPROACHABLE ? \*\*

\*\*

\*\*

\*\*\*\*\*

SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 6000.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 7000.00 A\*\*3

# ANNEXES

---

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

END OF SEARCH FOR CUBIC SOLUTION(S)

-----

SEARCH OF TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 6000.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 6400.00 A\*\*3

TETRAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

# ANNEXES

---

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 6400.00 A\*\*3    HIGHER BOUND = 6800.00 A\*\*3

TETRAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0   0   0   0   0   0   0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0   0   0   0   0   0   0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 6800.00 A\*\*3    HIGHER BOUND = 7000.00 A\*\*3

TETRAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0   0   0   0   0   0   0

NO SOLUTION

# ANNEXES

---

HEXAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

END OF SEARCH FOR TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL SOLUTION(S)

-----

--- TIME FOR SEARCH DOWN TO TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL  
SYMMETRY: 0.020 SEC

SEARCH OF ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 6000.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 6400.00 A\*\*3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

1 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

# ANNEXES

---

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 6400.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 6800.00 A\*\*3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

5 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 6800.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 7000.00 A\*\*3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

6 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

END OF SEARCH FOR ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)

-----

--- TIME FOR SEARCH DOWN TO ORTHORHOMBIC SYMMETRY: 0.040 SEC

SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*



# ANNEXES

---

## SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S) WITHIN THE LIMITS ON LINEAR PARAMETERS

\*\*\*\*\*

(SLIGHT TOLERANCE ACCEPTED): AMAX= 23.853 BMAX= 23.853 CMAX= 23.853

### VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 6000.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 6400.00 A\*\*3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.

### ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

1421 1147 427 55 0 0 0

NO SOLUTION

### VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 6400.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 6800.00 A\*\*3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.

# ANNEXES

---

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.

## MONOCLINIC SYSTEM

DIRECT PARAMETERS : A=22.8568 B=14.0331 C=21.5988 BETA=105.926

VOLUME=6661.93

STANDARD DEVIATIONS : 0.0063 0.0045 0.0069 0.030

REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0020 deg. 2-theta

REDUCED CELL : A=21.5988 B=14.0331 C=22.8568 BETA=105.926 VOLUME=6661.93

| H | K | L | DOBS | DCAL | DOBS-DCAL | 2TH.OBS | 2TH.CAL | DIF.2TH. |
|---|---|---|------|------|-----------|---------|---------|----------|
|---|---|---|------|------|-----------|---------|---------|----------|

|   |   |   |          |          |          |       |       |       |
|---|---|---|----------|----------|----------|-------|-------|-------|
| 0 | 1 | 1 | 11.63060 | 11.63087 | -0.00027 | 7.595 | 7.595 | 0.000 |
|---|---|---|----------|----------|----------|-------|-------|-------|

|   |   |    |          |          |          |       |       |       |
|---|---|----|----------|----------|----------|-------|-------|-------|
| 1 | 1 | -1 | 10.97557 | 11.00309 | -0.02751 | 8.049 | 8.029 | 0.020 |
|---|---|----|----------|----------|----------|-------|-------|-------|

|   |   |   |  |          |          |  |       |       |
|---|---|---|--|----------|----------|--|-------|-------|
| 2 | 0 | 0 |  | 10.99246 | -0.01689 |  | 8.037 | 0.012 |
|---|---|---|--|----------|----------|--|-------|-------|

|   |   |   |          |          |          |       |       |       |
|---|---|---|----------|----------|----------|-------|-------|-------|
| 0 | 0 | 2 | 10.38201 | 10.38731 | -0.00530 | 8.510 | 8.506 | 0.004 |
|---|---|---|----------|----------|----------|-------|-------|-------|

|   |   |    |         |         |          |       |       |       |
|---|---|----|---------|---------|----------|-------|-------|-------|
| 2 | 0 | -2 | 8.85851 | 8.86007 | -0.00156 | 9.977 | 9.975 | 0.002 |
|---|---|----|---------|---------|----------|-------|-------|-------|

|   |   |    |         |         |         |        |        |        |
|---|---|----|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| 2 | 1 | -1 | 8.68913 | 8.68203 | 0.00709 | 10.172 | 10.180 | -0.008 |
|---|---|----|---------|---------|---------|--------|--------|--------|

|   |   |   |  |         |         |  |        |        |
|---|---|---|--|---------|---------|--|--------|--------|
| 2 | 1 | 0 |  | 8.65398 | 0.03515 |  | 10.213 | -0.041 |
|---|---|---|--|---------|---------|--|--------|--------|

|   |   |   |         |         |          |        |        |       |
|---|---|---|---------|---------|----------|--------|--------|-------|
| 0 | 1 | 2 | 8.34393 | 8.34927 | -0.00533 | 10.594 | 10.587 | 0.007 |
|---|---|---|---------|---------|----------|--------|--------|-------|

|   |   |   |         |         |          |        |        |       |
|---|---|---|---------|---------|----------|--------|--------|-------|
| 2 | 1 | 1 | 7.43533 | 7.43823 | -0.00289 | 11.893 | 11.888 | 0.005 |
|---|---|---|---------|---------|----------|--------|--------|-------|

|   |   |   |         |         |         |        |        |        |
|---|---|---|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| 0 | 2 | 0 | 7.01967 | 7.01767 | 0.00201 | 12.600 | 12.604 | -0.004 |
|---|---|---|---------|---------|---------|--------|--------|--------|

|   |   |   |         |         |         |        |        |        |
|---|---|---|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| 0 | 2 | 1 | 6.65424 | 6.64847 | 0.00577 | 13.295 | 13.307 | -0.012 |
|---|---|---|---------|---------|---------|--------|--------|--------|

## ANNEXES

---

|   |   |    |         |         |          |        |        |        |
|---|---|----|---------|---------|----------|--------|--------|--------|
| 0 | 1 | 3  | 6.21905 | 6.20963 | 0.00941  | 14.230 | 14.252 | -0.022 |
| 1 | 2 | 1  |         | 6.21430 | 0.00475  |        | 14.241 | -0.011 |
| 3 | 1 | -2 |         | 6.23054 | -0.01149 |        | 14.204 | 0.026  |
| 2 | 1 | -3 | 6.08506 | 6.08572 | -0.00066 | 14.545 | 14.543 | 0.002  |
| 0 | 2 | 2  | 5.81478 | 5.81467 | 0.00011  | 15.225 | 15.225 | 0.000  |
| 3 | 1 | 1  |         | 5.80996 | 0.00482  |        | 15.238 | -0.013 |
| 2 | 2 | -2 | 5.50067 | 5.50085 | -0.00018 | 16.100 | 16.099 | 0.001  |
| 4 | 0 | 0  |         | 5.49554 | 0.00513  |        | 16.115 | -0.015 |
| 3 | 1 | -3 | 5.44790 | 5.44385 | 0.00405  | 16.257 | 16.269 | -0.012 |
| 2 | 0 | -4 | 5.29084 | 5.28928 | 0.00156  | 16.743 | 16.748 | -0.005 |
| 4 | 1 | -1 |         | 5.29266 | -0.00181 |        | 16.737 | 0.006  |
| 0 | 0 | 4  | 5.19445 | 5.19304 | 0.00141  | 17.056 | 17.061 | -0.005 |
| 4 | 1 | -2 | 5.13853 | 5.14044 | -0.00191 | 17.243 | 17.237 | 0.006  |
| 3 | 1 | 2  | 4.98815 | 4.98852 | -0.00037 | 17.767 | 17.766 | 0.001  |
| 4 | 0 | 1  |         | 4.98523 | 0.00292  |        | 17.777 | -0.010 |
| 0 | 2 | 3  | 4.92872 | 4.92868 | 0.00004  | 17.983 | 17.983 | 0.000  |
| 3 | 0 | -4 |         | 4.92158 | 0.00714  |        | 18.009 | -0.026 |
| 3 | 2 | -2 |         | 4.93911 | -0.01040 |        | 17.945 | 0.038  |
| 0 | 1 | 4  | 4.86832 | 4.87030 | -0.00198 | 18.208 | 18.201 | 0.007  |
| 2 | 2 | -3 |         | 4.86603 | 0.00229  |        | 18.217 | -0.009 |
| 3 | 2 | 1  | 4.73179 | 4.72156 | 0.01024  | 18.738 | 18.779 | -0.041 |
| 4 | 1 | -3 |         | 4.73378 | -0.00199 |        | 18.730 | 0.008  |
| 4 | 1 | 1  | 4.69825 | 4.69764 | 0.00061  | 18.873 | 18.875 | -0.002 |

# ANNEXES

---

|   |   |    |         |         |          |        |        |        |
|---|---|----|---------|---------|----------|--------|--------|--------|
| 1 | 1 | 4  | 4.51760 | 4.51584 | 0.00176  | 19.635 | 19.643 | -0.008 |
| 1 | 3 | -1 |         | 4.52317 | -0.00557 |        | 19.611 | 0.024  |
| 3 | 2 | -3 |         | 4.51866 | -0.00106 |        | 19.630 | 0.005  |
| 5 | 0 | -2 |         | 4.51798 | -0.00037 |        | 19.633 | 0.002  |
| 5 | 0 | 0  | 4.39660 | 4.39632 | 0.00027  | 20.181 | 20.182 | -0.001 |
| 4 | 2 | -2 | 4.33937 | 4.34059 | -0.00122 | 20.450 | 20.444 | 0.006  |
| 5 | 1 | -1 |         | 4.33863 | 0.00074  |        | 20.454 | -0.004 |
| 2 | 2 | -4 | 4.22495 | 4.22373 | 0.00122  | 21.010 | 21.016 | -0.006 |
| 4 | 1 | -4 |         | 4.22416 | 0.00079  |        | 21.014 | -0.004 |
| 1 | 1 | -5 | 4.10654 | 4.11416 | -0.00762 | 21.623 | 21.582 | 0.041  |
| 1 | 3 | 2  |         | 4.10174 | 0.00480  |        | 21.649 | -0.026 |
| 2 | 1 | -5 |         | 4.10724 | -0.00070 |        | 21.619 | 0.004  |
| 1 | 2 | 4  | 3.94496 | 3.94455 | 0.00041  | 22.520 | 22.522 | -0.002 |
| 3 | 3 | 0  |         | 3.94299 | 0.00197  |        | 22.531 | -0.011 |
| 2 | 3 | -3 | 3.84392 | 3.84557 | -0.00165 | 23.120 | 23.110 | 0.010  |
| 5 | 2 | -2 | 3.79808 | 3.79867 | -0.00059 | 23.403 | 23.399 | 0.004  |
| 6 | 0 | -2 |         | 3.79720 | 0.00087  |        | 23.408 | -0.005 |

## \* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 30

.- LINES INDEXED = 30

.- LINES CALCULATED = 153

## \* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

# ANNEXES

---

<Q> =0.1899E-04

<DELTA(2-THETA)> =0.4828E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 30) = 11.9

2.- F( 30) = 40.6(0.0048, 153)

THE SOLUTION IS NOW USED TO TRY TO INDEX ALL INPUT 50 LINES :

=====

DIRECT PARAMETERS : A=22.8617 B=14.0407 C=21.6098 BETA=105.917 VOLUME=  
6670.70

STANDARD DEVIATIONS : 0.0053 0.0033 0.0054 0.020

REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0036 deg. 2-theta

REDUCED CELL : A=21.6098 B=14.0407 C=22.8617 BETA=105.917 VOLUME=6670.70

H K L DOBS DCAL DOBS-DCAL 2TH.OBS 2TH.CAL DIF.2TH.

|   |   |    |          |          |          |       |       |        |
|---|---|----|----------|----------|----------|-------|-------|--------|
| 0 | 1 | 1  | 11.63060 | 11.62860 | 0.00200  | 7.595 | 7.596 | -0.001 |
| 1 | 1 | -1 | 10.97557 | 11.00036 | -0.02479 | 8.049 | 8.031 | 0.018  |
| 2 | 0 | 0  |          | 10.98766 | -0.01209 |       | 8.040 | 0.009  |
| 0 | 0 | 2  | 10.38201 | 10.38624 | -0.00422 | 8.510 | 8.507 | 0.003  |
| 2 | 0 | -2 | 8.85851  | 8.85787  | 0.00064  | 9.977 | 9.978 | -0.001 |

# ANNEXES

---

|   |   |    |         |         |          |        |        |        |
|---|---|----|---------|---------|----------|--------|--------|--------|
| 2 | 1 | -1 | 8.68913 | 8.68021 | 0.00891  | 10.172 | 10.182 | -0.010 |
| 2 | 1 | 0  |         | 8.65240 | 0.03673  |        | 10.215 | -0.043 |
| 0 | 1 | 2  | 8.34393 | 8.34944 | -0.00551 | 10.594 | 10.587 | 0.007  |
| 2 | 1 | 1  | 7.43533 | 7.43795 | -0.00262 | 11.893 | 11.889 | 0.004  |
| 0 | 2 | 0  | 7.01967 | 7.01833 | 0.00134  | 12.600 | 12.602 | -0.002 |
| 0 | 2 | 1  | 6.65424 | 6.64927 | 0.00497  | 13.295 | 13.305 | -0.010 |
| 0 | 1 | 3  | 6.21905 | 6.21063 | 0.00841  | 14.230 | 14.249 | -0.019 |
| 1 | 2 | 1  |         | 6.21513 | 0.00392  |        | 14.239 | -0.009 |
| 3 | 1 | -2 |         | 6.22997 | -0.01092 |        | 14.205 | 0.025  |
| 2 | 1 | -3 | 6.08506 | 6.08598 | -0.00092 | 14.545 | 14.543 | 0.002  |
| 0 | 2 | 2  | 5.81478 | 5.81570 | -0.00092 | 15.225 | 15.223 | 0.002  |
| 3 | 1 | 1  |         | 5.81007 | 0.00471  |        | 15.237 | -0.012 |
| 2 | 2 | -2 | 5.50067 | 5.50143 | -0.00076 | 16.100 | 16.098 | 0.002  |
| 4 | 0 | 0  |         | 5.49508 | 0.00559  |        | 16.116 | -0.016 |
| 3 | 1 | -3 | 5.44790 | 5.44388 | 0.00402  | 16.257 | 16.269 | -0.012 |
| 2 | 0 | -4 | 5.29084 | 5.28991 | 0.00093  | 16.743 | 16.746 | -0.003 |
| 4 | 1 | -1 |         | 5.29228 | -0.00144 |        | 16.738 | 0.005  |
| 0 | 0 | 4  | 5.19445 | 5.19424 | 0.00021  | 17.056 | 17.057 | -0.001 |
| 4 | 1 | -2 | 5.13853 | 5.14012 | -0.00159 | 17.243 | 17.238 | 0.005  |
| 3 | 1 | 2  | 4.98815 | 4.98916 | -0.00102 | 17.767 | 17.763 | 0.004  |
| 4 | 0 | 1  |         | 4.98531 | 0.00284  |        | 17.777 | -0.010 |
| 0 | 2 | 3  | 4.92872 | 4.92985 | -0.00114 | 17.983 | 17.979 | 0.004  |
| 3 | 0 | -4 |         | 4.92191 | 0.00681  |        | 18.008 | -0.025 |

# ANNEXES

---

|   |   |    |         |         |          |        |        |        |
|---|---|----|---------|---------|----------|--------|--------|--------|
| 3 | 2 | -2 |         | 4.93951 | -0.01079 |        | 17.943 | 0.040  |
| 0 | 1 | 4  | 4.86832 | 4.87151 | -0.00320 | 18.208 | 18.196 | 0.012  |
| 2 | 2 | -3 |         | 4.86681 | 0.00150  |        | 18.214 | -0.006 |
| 3 | 2 | 1  | 4.73179 | 4.72222 | 0.00957  | 18.738 | 18.776 | -0.038 |
| 4 | 1 | -3 |         | 4.73376 | -0.00197 |        | 18.730 | 0.008  |
| 4 | 1 | 1  | 4.69825 | 4.69791 | 0.00034  | 18.873 | 18.874 | -0.001 |
| 1 | 1 | 4  | 4.51760 | 4.51708 | 0.00053  | 19.635 | 19.637 | -0.002 |
| 1 | 3 | -1 |         | 4.52426 | -0.00666 |        | 19.606 | 0.029  |
| 3 | 2 | -3 |         | 4.51922 | -0.00162 |        | 19.628 | 0.007  |
| 5 | 0 | -2 |         | 4.51765 | -0.00005 |        | 19.635 | 0.000  |
| 5 | 0 | 0  | 4.39660 | 4.39626 | 0.00033  | 20.181 | 20.183 | -0.002 |
| 4 | 2 | -2 | 4.33937 | 4.34089 | -0.00152 | 20.450 | 20.443 | 0.007  |
| 5 | 1 | -1 |         | 4.33855 | 0.00082  |        | 20.454 | -0.004 |
| 2 | 2 | -4 | 4.22495 | 4.22466 | 0.00029  | 21.010 | 21.011 | -0.001 |
| 4 | 1 | -4 |         | 4.22446 | 0.00049  |        | 21.012 | -0.002 |
| 1 | 3 | 2  | 4.10654 | 4.10290 | 0.00364  | 21.623 | 21.642 | -0.019 |
| 2 | 1 | -5 |         | 4.10819 | -0.00165 |        | 21.614 | 0.009  |
| 1 | 2 | 4  | 3.94496 | 3.94576 | -0.00080 | 22.520 | 22.515 | 0.005  |
| 3 | 3 | 0  |         | 3.94383 | 0.00113  |        | 22.527 | -0.007 |
| 2 | 3 | -3 | 3.84392 | 3.84655 | -0.00263 | 23.120 | 23.104 | 0.016  |
| 5 | 2 | -2 | 3.79808 | 3.79894 | -0.00086 | 23.403 | 23.398 | 0.005  |
| 6 | 0 | -2 |         | 3.79711 | 0.00097  |        | 23.409 | -0.006 |
| 1 | 3 | 3  | 3.71883 | 3.72201 | -0.00319 | 23.909 | 23.888 | 0.021  |

# ANNEXES

---

|   |   |    |         |          |          |        |        |        |
|---|---|----|---------|----------|----------|--------|--------|--------|
| 4 | 1 | -5 | 3.72484 | -0.00601 | 23.870   | 0.039  |        |        |
| 4 | 2 | 2  | 3.71955 | -0.00073 | 23.904   | 0.005  |        |        |
| 1 | 2 | -5 | 3.66685 | 3.66946  | -0.00261 | 24.253 | 24.236 | 0.017  |
| 2 | 2 | -5 | 3.66442 | 0.00243  | 24.269   | -0.016 |        |        |
| 3 | 3 | -3 | 3.66790 | -0.00105 | 24.246   | 0.007  |        |        |
| 6 | 0 | 0  | 3.66367 | 0.00319  | 24.274   | -0.021 |        |        |
| 6 | 1 | -2 | 3.66542 | 0.00144  | 24.263   | -0.010 |        |        |
| 4 | 3 | -1 | 3.62084 | 3.62047  | 0.00037  | 24.566 | 24.569 | -0.003 |
| 3 | 2 | -5 | 3.56401 | 3.56204  | 0.00197  | 24.964 | 24.978 | -0.014 |
| 4 | 3 | 0  | 3.56286 | 0.00114  | 24.972   | -0.008 |        |        |
| 6 | 1 | -3 | 3.56221 | 0.00179  | 24.977   | -0.013 |        |        |
| 3 | 0 | -6 | 3.52662 | 3.52687  | -0.00025 | 25.233 | 25.231 | 0.002  |
| 5 | 2 | 1  | 3.52776 | -0.00114 | 25.225   | 0.008  |        |        |
| 2 | 3 | 3  | 3.49285 | 3.49228  | 0.00057  | 25.481 | 25.485 | -0.004 |
| 3 | 1 | -6 | 3.42598 | 3.42059  | 0.00539  | 25.987 | 26.029 | -0.042 |
| 4 | 3 | -3 | 3.42570 | 0.00028  | 25.989   | -0.002 |        |        |
| 5 | 2 | -4 | 3.42847 | -0.00249 | 25.968   | 0.019  |        |        |
| 1 | 2 | 5  | 3.40512 | 3.40456  | 0.00056  | 26.149 | 26.153 | -0.004 |
| 1 | 3 | 4  | 3.34162 | 3.34084  | 0.00078  | 26.655 | 26.661 | -0.006 |
| 2 | 4 | -1 | 3.34498 | -0.00337 | 26.628   | 0.027  |        |        |
| 2 | 4 | 0  | 3.34339 | -0.00177 | 26.641   | 0.014  |        |        |
| 4 | 0 | 4  | 3.34482 | -0.00321 | 26.629   | 0.026  |        |        |
| 6 | 2 | -2 | 3.33983 | 0.00179  | 26.670   | -0.015 |        |        |



## ANNEXES

---

|   |   |    |         |         |          |        |        |        |
|---|---|----|---------|---------|----------|--------|--------|--------|
| 2 | 4 | -2 | 3.26529 | 3.26302 | 0.00226  | 27.290 | 27.309 | -0.019 |
| 5 | 3 | -1 |         | 3.26664 | -0.00135 |        | 27.278 | 0.012  |
| 6 | 2 | -3 |         | 3.26119 | 0.00409  |        | 27.325 | -0.035 |
| 7 | 0 | -2 |         | 3.26415 | 0.00114  |        | 27.300 | -0.010 |
| 3 | 3 | 3  | 3.23276 | 3.22847 | 0.00429  | 27.570 | 27.607 | -0.037 |
| 5 | 1 | 3  |         | 3.23310 | -0.00034 |        | 27.567 | 0.003  |
| 1 | 2 | -6 | 3.18642 | 3.18561 | 0.00081  | 27.979 | 27.986 | -0.007 |
| 2 | 2 | 5  |         | 3.18652 | -0.00010 |        | 27.978 | 0.001  |
| 3 | 4 | -1 |         | 3.18595 | 0.00047  |        | 27.983 | -0.004 |
| 1 | 3 | -5 | 3.16734 | 3.16810 | -0.00076 | 28.151 | 28.144 | 0.007  |
| 2 | 3 | -5 |         | 3.16486 | 0.00249  |        | 28.174 | -0.023 |
| 3 | 1 | 5  |         | 3.16840 | -0.00106 |        | 28.141 | 0.010  |
| 3 | 4 | 0  |         | 3.16536 | 0.00198  |        | 28.169 | -0.018 |
| 5 | 2 | -5 |         | 3.16364 | 0.00370  |        | 28.185 | -0.034 |
| 0 | 2 | 6  | 3.10683 | 3.10572 | 0.00111  | 28.711 | 28.721 | -0.010 |
| 0 | 3 | 5  |         | 3.10735 | -0.00052 |        | 28.706 | 0.005  |
| 2 | 4 | 2  |         | 3.10797 | -0.00114 |        | 28.700 | 0.011  |
| 2 | 1 | -7 | 3.01611 | 3.01471 | 0.00139  | 29.594 | 29.608 | -0.014 |
| 3 | 4 | -3 |         | 3.01728 | -0.00117 |        | 29.582 | 0.012  |
| 4 | 2 | 4  |         | 3.01957 | -0.00347 |        | 29.559 | 0.035  |
| 7 | 1 | -4 |         | 3.01635 | -0.00025 |        | 29.592 | 0.002  |
| 1 | 2 | 6  | 2.97582 | 2.97550 | 0.00031  | 30.004 | 30.007 | -0.003 |
| 4 | 0 | -7 |         | 2.97513 | 0.00069  |        | 30.011 | -0.007 |

## ANNEXES

---

|   |   |    |         |         |          |        |        |        |
|---|---|----|---------|---------|----------|--------|--------|--------|
| 4 | 3 | -5 |         | 2.97930 | -0.00348 |        | 29.968 | 0.036  |
| 5 | 0 | 4  |         | 2.97736 | -0.00154 |        | 29.988 | 0.016  |
| 1 | 5 | -1 | 2.77494 | 2.77323 | 0.00171  | 32.233 | 32.253 | -0.020 |
| 5 | 4 | -2 |         | 2.77171 | 0.00323  |        | 32.272 | -0.039 |
| 6 | 3 | 1  |         | 2.77693 | -0.00199 |        | 32.209 | 0.024  |
| 8 | 1 | -3 |         | 2.77844 | -0.00350 |        | 32.191 | 0.042  |
| 1 | 5 | 1  | 2.74757 | 2.74797 | -0.00041 | 32.563 | 32.558 | 0.005  |
| 4 | 4 | -4 |         | 2.75103 | -0.00347 |        | 32.521 | 0.042  |
| 7 | 1 | 2  |         | 2.74673 | 0.00083  |        | 32.573 | -0.010 |
| 7 | 2 | 1  |         | 2.74811 | -0.00054 |        | 32.556 | 0.007  |
| 8 | 0 | 0  |         | 2.74786 | -0.00029 |        | 32.559 | 0.004  |
| 1 | 4 | -5 | 2.72091 | 2.72020 | 0.00071  | 32.891 | 32.900 | -0.009 |
| 2 | 4 | -5 |         | 2.71815 | 0.00276  |        | 32.925 | -0.034 |
| 2 | 5 | -1 |         | 2.72133 | -0.00042 |        | 32.886 | 0.005  |
| 2 | 5 | 0  |         | 2.72047 | 0.00044  |        | 32.896 | -0.005 |
| 4 | 2 | 5  |         | 2.71844 | 0.00247  |        | 32.922 | -0.031 |
| 4 | 3 | 4  |         | 2.72125 | -0.00034 |        | 32.887 | 0.004  |
| 6 | 2 | -6 |         | 2.72225 | -0.00134 |        | 32.874 | 0.017  |
| 1 | 3 | -7 | 2.55760 | 2.55814 | -0.00053 | 35.057 | 35.049 | 0.008  |
| 3 | 3 | -7 |         | 2.56028 | -0.00268 |        | 35.019 | 0.038  |
| 7 | 1 | 3  |         | 2.56049 | -0.00289 |        | 35.016 | 0.041  |
| 8 | 2 | 0  |         | 2.55881 | -0.00121 |        | 35.040 | 0.017  |

# ANNEXES

---

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 50

.- LINES INDEXED = 50

.- LINES CALCULATED = 482

\* AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE FOR INDEXED LINES = 0.0002

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.2757E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.5166E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.4500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 20) = 15.5

2.- F( 20) = 50.5(0.0049, 80)

3.- F( 50) = 20.1(0.0052, 482)

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

1373 1263 724 196 98 194 592

END OF SEARCH FOR MONOCLINIC SOLUTIONS

-----

--- T O T A L CALCULATION TIME : 20780 MIN

# ANNEXES

---

## DICVOL04 : USEFUL REFERENCES

-----

\* LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.

\* BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993

# ANNEXES

---

## ANNEXE 02 : FICHER OUT DE COMPOSE



# ANNEXES

---

*Annexe 02* : fichier out de composé  $C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4$

1

-----  
|  $C_{42}H_{82}Ca_2N_2O_4Si_4$  |  
-----

## INPUT DATA

\*\*\*\*\*

EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

2-THETA

ERROR

8.627

0.030

9.473

0.030

10.607

0.030

12.163

0.030

13.456

0.030

13.847

0.030

14.015

0.030

14.415

0.030

14.749

0.030

15.946

0.030

16.883

0.030

17.278

0.030

17.755

0.030

# ANNEXES

---

|        |       |
|--------|-------|
| 18.250 | 0.030 |
| 18.689 | 0.030 |
| 18.990 | 0.030 |
| 19.630 | 0.030 |
| 20.853 | 0.030 |
| 22.220 | 0.030 |
| 22.997 | 0.030 |
| 23.292 | 0.030 |
| 23.945 | 0.030 |
| 24.903 | 0.030 |
| 25.078 | 0.030 |
| 25.495 | 0.030 |
| 26.069 | 0.030 |
| 26.261 | 0.030 |
| 27.086 | 0.030 |
| 27.927 | 0.030 |
| 28.193 | 0.030 |

\*\*\*\*\*

----- PARAMETER LIMITS -----      ----- VOLUME LIMITS -----

|  |           |   |         |  |  |                               |  |
|--|-----------|---|---------|--|--|-------------------------------|--|
|  |           |   |         |  |  |                               |  |
|  | A MAXIMUM | = | 30.00 A |  |  |                               |  |
|  | B MAXIMUM | = | 30.00 A |  |  | VOLUME MINIMUM = 1000.00 A**3 |  |
|  | C MAXIMUM | = | 30.00 A |  |  |                               |  |

# ANNEXES

---

| BETA MINIMUM = 90.00 Deg. | | VOLUME MAXIMUM = 3000.00 A\*\*3 |

| BETA MAXIMUM = 105.00 Deg. | | |

| | | |

-----

WAVELENGTH = 1.540598 A

LOWER FIGURE OF MERIT REQUIRED FOR PRINTED SOLUTION(S) : M( 30) =  
10.0

MAXIMUM NUMBER OF ACCEPTED UNINDEXED LINES AMONG THE FIRST 30  
INPUT LINES: 0

\*\*\*\*\*

\*\* \*\*

\*\* ATTENTION : VOS DONNEES SONT-ELLES IRREPROCHABLES ? \*\*

\*\* WARNING : ARE YOUR DATA IRREPROACHABLE ? \*\*

\*\* \*\*

\*\*\*\*\*

SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 1000.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 3000.00 A\*\*3



# ANNEXES

---

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

END OF SEARCH FOR CUBIC SOLUTION(S)

-----

SEARCH OF TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 1000.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 1400.00 A\*\*3

TETRAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

# ANNEXES

---

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 1400.00 A\*\*3    HIGHER BOUND = 1800.00 A\*\*3

TETRAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0   0   0   0   0   0   0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0   0   0   0   0   0   0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 1800.00 A\*\*3    HIGHER BOUND = 2200.00 A\*\*3

TETRAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0   0   0   0   0   0   0

NO SOLUTION

# ANNEXES

---

HEXAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 2200.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 2600.00 A\*\*3

TETRAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 2600.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 3000.00 A\*\*3

# ANNEXES

---

TETRAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

HEXAGONAL SYSTEM

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

END OF SEARCH FOR TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL SOLUTION(S)

-----

--- TIME FOR SEARCH DOWN TO TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL  
SYMMETRY: 0.040 SEC

SEARCH OF ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

# ANNEXES

---

LOWER BOUND = 1000.00 A\*\*3    HIGHER BOUND = 1400.00 A\*\*3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0   0   0   0   0   0   0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 1400.00 A\*\*3    HIGHER BOUND = 1800.00 A\*\*3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

1   0   0   0   0   0   0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 1800.00 A\*\*3    HIGHER BOUND = 2200.00 A\*\*3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

1   0   0   0   0   0   0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 2200.00 A\*\*3    HIGHER BOUND = 2600.00 A\*\*3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

# ANNEXES

---

1 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 2600.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 3000.00 A\*\*3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

7 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

END OF SEARCH FOR ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)

-----

--- TIME FOR SEARCH DOWN TO ORTHORHOMBIC SYMMETRY: 0.070 SEC

SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S) WITHIN THE LIMITS ON LINEAR  
PARAMETERS

\*\*\*\*\*

# ANNEXES

---

(SLIGHT TOLERANCE ACCEPTED): AMAX= 21.054 BMAX= 21.054 CMAX= 21.054

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 1000.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 1400.00 A\*\*3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

51 6 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 1400.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 1800.00 A\*\*3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

190 12 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

# ANNEXES

---

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 1800.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 2200.00 A\*\*3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

401 19 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 2200.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 2600.00 A\*\*3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.

## MONOCLINIC SYSTEM

DIRECT PARAMETERS : A=14.5014 B=14.8644 C=12.2910 BETA=102.005

VOLUME=2591.44

STANDARD DEVIATIONS : 0.0029 0.0028 0.0031 0.020

REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0216 deg. 2-theta



# ANNEXES

REDUCED CELL : A=12.2910 B=14.8644 C=14.5014 BETA=102.005 VOLUME=2591.44

| H | K | L  | DOBS     | DCAL     | DOBS-DCAL | 2TH.OBS | 2TH.CAL | DIF.2TH. |
|---|---|----|----------|----------|-----------|---------|---------|----------|
| 1 | 0 | -1 | 10.24147 | 10.26128 | -0.01981  | 8.627   | 8.610   | 0.017    |
| 1 | 1 | 0  |          | 10.23621 | 0.00527   |         | 8.631   | -0.004   |
| 0 | 1 | 1  | 9.32866  | 9.32628  | 0.00237   | 9.473   | 9.475   | -0.002   |
| 1 | 0 | 1  | 8.33374  | 8.33711  | -0.00338  | 10.607  | 10.603  | 0.004    |
| 1 | 1 | 1  | 7.27088  | 7.26983  | 0.00105   | 12.163  | 12.165  | -0.002   |
| 1 | 2 | 0  | 6.57498  | 6.57272  | 0.00226   | 13.456  | 13.461  | -0.005   |
| 2 | 1 | 0  | 6.39019  | 6.39097  | -0.00078  | 13.847  | 13.845  | 0.002    |
| 0 | 2 | 1  | 6.31396  | 6.31203  | 0.00193   | 14.015  | 14.019  | -0.004   |
| 2 | 1 | -1 | 6.13965  | 6.13992  | -0.00027  | 14.415  | 14.414  | 0.001    |
| 0 | 0 | 2  | 6.00135  | 6.00234  | -0.00098  | 14.749  | 14.747  | 0.002    |
| 1 | 0 | -2 |          | 5.99245  | 0.00890   |         | 14.771  | -0.022   |
| 1 | 2 | -1 |          | 6.01559  | -0.01424  |         | 14.714  | 0.035    |
| 0 | 1 | 2  | 5.55345  | 5.56516  | -0.01171  | 15.946  | 15.912  | 0.034    |
| 1 | 1 | -2 |          | 5.55728  | -0.00383  |         | 15.935  | 0.011    |
| 1 | 2 | 1  |          | 5.54534  | 0.00811   |         | 15.969  | -0.023   |
| 2 | 1 | 1  | 5.24728  | 5.24885  | -0.00157  | 16.883  | 16.878  | 0.005    |
| 2 | 0 | -2 | 5.12820  | 5.13712  | -0.00892  | 17.278  | 17.248  | 0.030    |
| 2 | 2 | 0  |          | 5.12455  | 0.00365   |         | 17.290  | -0.012   |
| 2 | 2 | -1 | 4.99149  | 4.99241  | -0.00092  | 17.755  | 17.752  | 0.003    |

# ANNEXES

---

|   |   |    |         |         |          |        |        |        |
|---|---|----|---------|---------|----------|--------|--------|--------|
| 2 | 1 | -2 | 4.85721 | 4.85503 | 0.00217  | 18.250 | 18.258 | -0.008 |
| 3 | 0 | -1 | 4.74409 | 4.74391 | 0.00018  | 18.689 | 18.690 | -0.001 |
| 0 | 2 | 2  | 4.66957 | 4.66850 | 0.00107  | 18.990 | 18.994 | -0.004 |
| 1 | 2 | -2 |         | 4.66385 | 0.00572  |        | 19.014 | -0.024 |
| 1 | 3 | 0  |         | 4.67235 | -0.00279 |        | 18.979 | 0.011  |
| 3 | 1 | -1 | 4.51874 | 4.51911 | -0.00036 | 19.630 | 19.628 | 0.002  |
| 1 | 3 | 1  | 4.25641 | 4.25726 | -0.00085 | 20.853 | 20.849 | 0.004  |
| 0 | 0 | 3  | 3.99754 | 4.00354 | -0.00600 | 22.220 | 22.186 | 0.034  |
| 2 | 3 | -1 |         | 3.99124 | 0.00630  |        | 22.256 | -0.036 |
| 3 | 1 | -2 |         | 4.00264 | -0.00510 |        | 22.191 | 0.029  |
| 3 | 2 | -1 |         | 3.99817 | -0.00063 |        | 22.216 | 0.004  |
| 0 | 1 | 3  | 3.86420 | 3.86566 | -0.00146 | 22.997 | 22.988 | 0.009  |
| 0 | 3 | 2  | 3.81592 | 3.81986 | -0.00393 | 23.292 | 23.268 | 0.024  |
| 1 | 3 | -2 |         | 3.81731 | -0.00139 |        | 23.283 | 0.009  |
| 0 | 4 | 0  | 3.71332 | 3.71280 | 0.00052  | 23.945 | 23.948 | -0.003 |
| 2 | 3 | 1  |         | 3.71286 | 0.00046  |        | 23.948 | -0.003 |
| 1 | 2 | -3 | 3.57260 | 3.57693 | -0.00434 | 24.903 | 24.872 | 0.031  |
| 1 | 3 | 2  |         | 3.57163 | 0.00097  |        | 24.910 | -0.007 |
| 0 | 4 | 1  | 3.54806 | 3.54735 | 0.00071  | 25.078 | 25.083 | -0.005 |
| 1 | 1 | 3  |         | 3.55293 | -0.00487 |        | 25.043 | 0.035  |
| 4 | 0 | 0  |         | 3.54307 | 0.00499  |        | 25.114 | -0.036 |
| 1 | 4 | -1 | 3.49097 | 3.49214 | -0.00117 | 25.495 | 25.486 | 0.009  |
| 2 | 2 | -3 | 3.41539 | 3.41479 | 0.00060  | 26.069 | 26.074 | -0.005 |

# ANNEXES

---

|   |   |    |         |         |          |        |        |        |
|---|---|----|---------|---------|----------|--------|--------|--------|
| 3 | 3 | 0  |         | 3.41782 | -0.00243 |        | 26.050 | 0.019  |
| 1 | 4 | 1  | 3.39085 | 3.39259 | -0.00174 | 26.261 | 26.247 | 0.014  |
| 3 | 0 | 2  |         | 3.38671 | 0.00414  |        | 26.294 | -0.033 |
| 2 | 4 | 0  | 3.28941 | 3.28904 | 0.00037  | 27.086 | 27.089 | -0.003 |
| 4 | 1 | -2 |         | 3.29055 | -0.00113 |        | 27.077 | 0.009  |
| 2 | 3 | 2  | 3.19224 | 3.19119 | 0.00105  | 27.927 | 27.936 | -0.009 |
| 0 | 4 | 2  | 3.16272 | 3.15849 | 0.00423  | 28.193 | 28.232 | -0.039 |
| 3 | 3 | 1  |         | 3.16460 | -0.00188 |        | 28.176 | 0.017  |

## \* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 30

.- LINES INDEXED = 30

.- LINES CALCULATED = 101

## \* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

$\langle Q \rangle = 0.3001E-04$

$\langle \text{DELTA}(2\text{-THETA}) \rangle = 0.5675E-02$

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.4500E-01

## \* FIGURES OF MERIT

1.- M( 30) = 16.5

2.- F( 30) = 52.3(0.0057, 101)

THE SOLUTION IS NOW USED TO TRY TO INDEX ALL INPUT 40 LINES :

=====

# ANNEXES

---

DIRECT PARAMETERS : A=14.4833 B=14.8467 C=12.2734 BETA=102.028 VOLUME=2581.21

STANDARD DEVIATIONS : 0.0021 0.0017 0.0017 0.010

REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0017 deg. 2-theta

REDUCED CELL : A=12.2734 B=14.8467 C=14.4833 BETA=102.028 VOLUME=2581.21

| H | K | L | DOBS | DCAL | DOBS-DCAL | 2TH.OBS | 2TH.CAL | DIF.2TH. |
|---|---|---|------|------|-----------|---------|---------|----------|
|---|---|---|------|------|-----------|---------|---------|----------|

|   |   |    |          |          |          |        |        |        |
|---|---|----|----------|----------|----------|--------|--------|--------|
| 1 | 0 | -1 | 10.24147 | 10.27267 | -0.03119 | 8.627  | 8.601  | 0.026  |
| 1 | 1 | 0  |          | 10.24681 | -0.00534 |        | 8.622  | 0.005  |
| 0 | 1 | 1  | 9.32866  | 9.33290  | -0.00424 | 9.473  | 9.469  | 0.004  |
| 1 | 0 | 1  | 8.33374  | 8.33937  | -0.00563 | 10.607 | 10.600 | 0.007  |
| 1 | 1 | 1  | 7.27088  | 7.27075  | 0.00013  | 12.163 | 12.163 | 0.000  |
| 1 | 2 | 0  | 6.57498  | 6.57437  | 0.00061  | 13.456 | 13.457 | -0.001 |
| 2 | 1 | 0  | 6.39019  | 6.39174  | -0.00155 | 13.847 | 13.844 | 0.003  |
| 0 | 2 | 1  | 6.31396  | 6.31287  | 0.00109  | 14.015 | 14.017 | -0.002 |
| 2 | 1 | -1 | 6.13965  | 6.14119  | -0.00154 | 14.415 | 14.411 | 0.004  |
| 0 | 0 | 2  | 6.00135  | 6.00129  | 0.00006  | 14.749 | 14.749 | 0.000  |
| 1 | 0 | -2 |          | 5.99250  | 0.00885  |        | 14.771 | -0.022 |
| 1 | 2 | -1 |          | 6.01651  | -0.01516 |        | 14.712 | 0.037  |
| 0 | 1 | 2  | 5.55345  | 5.56389  | -0.01044 | 15.946 | 15.916 | 0.030  |
| 1 | 1 | -2 |          | 5.55688  | -0.00343 |        | 15.936 | 0.010  |

# ANNEXES

---

|   |   |    |         |         |          |        |        |        |
|---|---|----|---------|---------|----------|--------|--------|--------|
| 1 | 2 | 1  |         | 5.54460 | 0.00885  |        | 15.972 | -0.026 |
| 2 | 1 | 1  | 5.24728 | 5.24716 | 0.00013  | 16.883 | 16.883 | 0.000  |
| 2 | 0 | -2 | 5.12820 | 5.13685 | -0.00864 | 17.278 | 17.249 | 0.029  |
| 2 | 2 | 0  |         | 5.12392 | 0.00429  |        | 17.293 | -0.015 |
| 2 | 2 | -1 | 4.99149 | 4.99210 | -0.00061 | 17.755 | 17.753 | 0.002  |
| 1 | 1 | 2  | 4.85721 | 4.86852 | -0.01131 | 18.250 | 18.207 | 0.043  |
| 2 | 1 | -2 |         | 4.85447 | 0.00274  |        | 18.260 | -0.010 |
| 3 | 0 | -1 | 4.74409 | 4.74326 | 0.00083  | 18.689 | 18.692 | -0.003 |
| 0 | 2 | 2  | 4.66957 | 4.66687 | 0.00270  | 18.990 | 19.001 | -0.011 |
| 1 | 2 | -2 |         | 4.66273 | 0.00683  |        | 19.018 | -0.028 |
| 1 | 3 | 0  |         | 4.67158 | -0.00201 |        | 18.982 | 0.008  |
| 3 | 1 | -1 | 4.51874 | 4.51825 | 0.00049  | 19.630 | 19.632 | -0.002 |
| 1 | 3 | 1  | 4.25641 | 4.25576 | 0.00065  | 20.853 | 20.856 | -0.003 |
| 0 | 0 | 3  | 3.99754 | 4.00102 | -0.00348 | 22.220 | 22.200 | 0.020  |
| 2 | 3 | -1 |         | 3.99006 | 0.00748  |        | 22.262 | -0.042 |
| 3 | 1 | -2 |         | 4.00154 | -0.00400 |        | 22.198 | 0.022  |
| 3 | 2 | -1 |         | 3.99694 | 0.00060  |        | 22.223 | -0.003 |
| 0 | 1 | 3  | 3.86420 | 3.86319 | 0.00102  | 22.997 | 23.003 | -0.006 |
| 0 | 3 | 2  | 3.81592 | 3.81803 | -0.00211 | 23.292 | 23.279 | 0.013  |
| 1 | 3 | -2 |         | 3.81577 | 0.00016  |        | 23.293 | -0.001 |
| 0 | 4 | 0  | 3.71332 | 3.71142 | 0.00190  | 23.945 | 23.957 | -0.012 |
| 2 | 3 | 1  |         | 3.71092 | 0.00240  |        | 23.961 | -0.016 |
| 1 | 2 | -3 | 3.57260 | 3.57493 | -0.00233 | 24.903 | 24.886 | 0.017  |

# ANNEXES

---

|   |   |    |         |         |          |        |        |        |
|---|---|----|---------|---------|----------|--------|--------|--------|
| 1 | 3 | 2  |         | 3.56947 | 0.00312  |        | 24.925 | -0.022 |
| 0 | 4 | 1  | 3.54806 | 3.54580 | 0.00226  | 25.078 | 25.094 | -0.016 |
| 1 | 1 | 3  |         | 3.55014 | -0.00208 |        | 25.063 | 0.015  |
| 1 | 4 | -1 | 3.49097 | 3.49066 | 0.00031  | 25.495 | 25.497 | -0.002 |
| 2 | 2 | -3 | 3.41539 | 3.41305 | 0.00233  | 26.069 | 26.087 | -0.018 |
| 3 | 3 | 0  |         | 3.41606 | -0.00067 |        | 26.064 | 0.005  |
| 1 | 4 | 1  | 3.39085 | 3.39085 | 0.00000  | 26.261 | 26.261 | 0.000  |
| 2 | 4 | 0  | 3.28941 | 3.28740 | 0.00202  | 27.086 | 27.103 | -0.017 |
| 4 | 1 | -2 |         | 3.28910 | 0.00032  |        | 27.089 | -0.003 |
| 2 | 3 | 2  | 3.19224 | 3.18885 | 0.00338  | 27.927 | 27.957 | -0.030 |
| 4 | 2 | 0  |         | 3.19607 | -0.00383 |        | 27.893 | 0.034  |
| 3 | 3 | 1  | 3.16272 | 3.16247 | 0.00025  | 28.193 | 28.195 | -0.002 |
| 2 | 4 | 1  | 3.09469 | 3.09529 | -0.00059 | 28.826 | 28.820 | 0.006  |
| 1 | 4 | 2  | 3.00964 | 3.01177 | -0.00212 | 29.659 | 29.638 | 0.021  |
| 2 | 4 | -2 |         | 3.00843 | 0.00121  |        | 29.671 | -0.012 |
| 1 | 2 | -4 | 2.83563 | 2.83550 | 0.00012  | 31.525 | 31.526 | -0.001 |
| 5 | 0 | 0  |         | 2.83292 | 0.00271  |        | 31.556 | -0.031 |
| 0 | 2 | 4  | 2.78191 | 2.78210 | -0.00018 | 32.150 | 32.148 | 0.002  |
| 2 | 2 | -4 |         | 2.77859 | 0.00332  |        | 32.189 | -0.039 |
| 3 | 0 | 3  |         | 2.78009 | 0.00182  |        | 32.172 | -0.022 |
| 5 | 1 | 0  |         | 2.78271 | -0.00080 |        | 32.141 | 0.009  |
| 1 | 1 | 4  | 2.76792 | 2.76950 | -0.00158 | 32.317 | 32.298 | 0.019  |
| 3 | 4 | -2 |         | 2.76812 | -0.00020 |        | 32.315 | 0.002  |

# ANNEXES

---

|   |   |    |         |         |          |        |        |        |
|---|---|----|---------|---------|----------|--------|--------|--------|
| 3 | 1 | 3  | 2.73263 | 2.73259 | 0.00003  | 32.746 | 32.746 | 0.000  |
| 0 | 5 | 2  | 2.66064 | 2.66132 | -0.00068 | 33.658 | 33.649 | 0.009  |
| 1 | 5 | -2 |         | 2.66055 | 0.00009  |        | 33.659 | -0.001 |
| 3 | 2 | -4 | 2.62880 | 2.62941 | -0.00060 | 34.078 | 34.070 | 0.008  |
| 2 | 0 | 4  | 2.57963 | 2.57688 | 0.00275  | 34.748 | 34.786 | -0.038 |
| 5 | 0 | -3 |         | 2.57943 | 0.00021  |        | 34.751 | -0.003 |
| 0 | 3 | 4  | 2.56483 | 2.56594 | -0.00111 | 34.955 | 34.939 | 0.016  |
| 2 | 3 | -4 |         | 2.56319 | 0.00164  |        | 34.978 | -0.023 |
| 4 | 4 | 0  |         | 2.56209 | 0.00274  |        | 34.994 | -0.039 |

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 40

.- LINES INDEXED = 40

.- LINES CALCULATED = 187

\* AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE FOR INDEXED LINES = -0.0001

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.3386E-04

<DELTA(2-THETA)> = 0.5760E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.4500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 20) = 30.5

2.- F( 20) = 75.8(0.0045, 58)

3.- F( 40) = 37.1(0.0058, 187)

# ANNEXES

---

-----

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

665 118 12 12 3 2 1

END OF SEARCH FOR MONOCLINIC SOLUTIONS

-----

--- T O T A L C A L C U L A T I O N T I M E : 21665 MIN

DICVOL04 : USEFUL REFERENCES

-----

\* LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.

\* BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.