

LV

9059

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

FACULTE DES SCIENCES • LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE

ETUDE STRUCTURALE
DE QUELQUES
ORGANATES D'HALOGENURES ALCALINS
PAR DIFFRACTION DES RAYONS X
ET PAR
RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

THESE DE DOCTORAT
YVES GOBILLON
OCTOBRE 1962

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

FACULTE DES SCIENCES • LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE

ETUDE STRUCTURALE
DE QUELQUES
ORGANATES D'HALOGENURES ALCALINS
PAR DIFFRACTION DES RAYONS X
ET PAR
RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE



THESE DE DOCTORAT

YVES GOBILLON

OCTOBRE 1962

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur M. Van Meerssche pour la formation qu'il m'a donnée durant les années passées dans son laboratoire et pour les judicieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de l'élaboration de ce travail.

Je tiens à souligner l'amabilité avec laquelle Paul Piret m'a fait profiter de sa propre expérience.

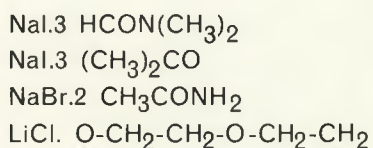
Mes remerciements s'adressent également à Jean-Marie Dereppe et Pedro W. Lobo (h) pour leur aide en résonance magnétique nucléaire.

Je remercie enfin l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture de m'avoir accordé durant deux ans une bourse de spécialisation.

SUMMARY.

In the first part, we give a summary of charge transfert complexe theories and short comments on the classification and crystallography of some alkali halide organates.

In the second part, we studied by X ray diffraction and by nuclear magnetic resonance four organates :



These complexes are of interest, because they give information upon the covalent bond formation, besides the other intermolecular interactions such as dipole-ion, dipole-dipole interactions, London force etc, of alkali metallic ions with some electron donor molecules of type n.

It follows that there are no bond modification of the organic compounds and the crystal cohesion is due to alkali metallic ion-organic oxygens and to hydrogens-halide linkages.

INTRODUCTION.

L'étude théorique et expérimentale des complexes moléculaires où interviennent des molécules organiques est poursuivie actuellement dans un grand nombre de laboratoires. Ces complexes ont récemment suscité un grand intérêt, ils peuvent d'une part donner des renseignements concernant les forces intermoléculaires et d'autre part, ces complexes apparaissent, dans beaucoup de cas, comme des composés intermédiaires de transition dans les réactions chimiques. Ils présentent à la fois un intérêt théorique et pratique pour la synthèse, la séparation et la purification.

Nous nous limiterons dans ce travail à quelques résultats concernant les complexes formés par un halogénure et des molécules organiques aliphatiques. Ces composés peuvent être rangés dans la catégorie des complexes ion-dipôle. Parmi ceux-ci, les hydrates et les ammoniates de sels minéraux sont très connus. Un grand nombre de molécules organiques aliphatiques et aromatiques forment également des complexes du même genre; nous les appellerons, par analogie, les organates.

Ces organates d'halogénures alcalins sont généralement moins stables, ce qui explique pourquoi leur étude est actuellement moins poussée. La nature de la liaison étant encore mal connue, une large étude des complexes cristallins formés par l'addition de molécules organiques et d'halogénures alcalins, par diffraction des rayons X, pourrait apporter de précieux renseignements à ce sujet, ceci, grâce à la détermination des longueurs de liaisons, des angles de valence et des coordinences de l'alcalin et de l'halogène.

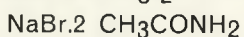
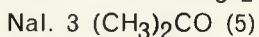
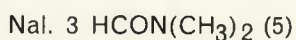
Ces complexes posent de nombreux problèmes théoriques. En premier lieu, il semble que le terme ion-dipôle ne décrive pas complètement le type de liaison. Des mesures en spectroscopie infrarouge, ultraviolette (1) (2) et Raman (3) ont montré qu'il existait une analogie entre ces complexes et les complexes formés par transfert de charge. Yamada conclut que la séparation entre la bande du complexe et la bande de la substance organique non-complexée est indépendante de la nature de l'anion. Par conséquent, en plus de l'interaction ion-dipôle, il y aurait un transfert de charge entre l'atome électrodonneur de la molécule organique (dans notre cas l'oxygène) et l'ion alcalin. Ce transfert de charge dépend de l'électroaffinité de l'alcalin.

Il convient aussi de considérer le rôle des anions. Le fait que les iodures forment le plus facilement des complexes montre l'influence de facteurs stériques. D'autre part, nos résultats, de même que ceux de Dyer (4), indiquent que les liaisons anion-ligand organique se font par l'intermédiaire des atomes d'hydrogène.

La déformation éventuelle du ligand pose un autre problème. Elle peut se traduire par une modification des longueurs de liaisons, des angles de valence, des modes de vibrations et de rotation interne. Cependant, on ne doit s'attendre qu'à de petits effets, sauf en ce qui concerne les vibrations et rotations des groupements qui participent aux liaisons. On doit aussi considérer les liaisons possibles entre molécules de ligand, spécialement les liaisons hydrogène.

Ces organates se préparent d'habitude très facilement, par simple mélange des composants, à condition de travailler à l'abri de l'humidité. Nombre d'entre eux ont été obtenus incidemment lors de recherches, souvent très anciennes, sur les propriétés des solutions. On connaît ainsi des complexes d'halogénures alcalins avec des alcools, des cétones, des esters, des amides, des acides carboxyliques, des anhydrides, le dioxanne, l'urée, les sulfones et sulfoxydes, la cystéylglycine, la pyridine et les amines.

Dans ce travail, après avoir donné un aperçu général des théories existantes et une classification des composés étudiés, nous décrivons quatre complexes :



L'étude structurale de ces complexes fut élaborée par diffraction des rayons X et complétée par résonance magnétique nucléaire.

Chapitre I : THEORIES.

Interaction donneur — accepteur d'électrons.

Vers 1939, divers auteurs ont montré qu'il existe un grand nombre de composés moléculaires qui ne peuvent pas être expliqués dans le cadre de la théorie de la valence classique. Nous ne nous étendrons pas sur les méthodes expérimentales qui permirent la mise en évidence de ces composés telles que les spectroscopies infrarouge et Raman, les moments dipolaires, les susceptibilités magnétiques et les déterminations spectrophotométriques des constantes d'équilibre. Ils existent des comptes rendus très détaillés sur ces méthodes (6) (7).

Il n'est pas aisé de définir d'une manière simple le terme « composé moléculaire » car ce terme embrasse une grande variété d'entités différentes. Cette difficulté s'accroît par l'introduction de l'expression « donneur-accepteur », car il n'existe aucun bon critère expérimental définissant un complexe donneur-accepteur à moins que l'on ne prenne comme critère l'apparition d'une transition électronique de basse énergie, conséquence d'un transfert de charge (transition CT).

Nous pouvons tenter de définir un complexe moléculaire par une définition empirique : Un composé moléculaire est une substance formée de deux ou plusieurs composants respectant la loi des rapports simples. Les forces de liaisons qui agissent entre les composants, appelées par Hertel (8) (9) « forces de valences secondaires » ou « affinité résiduelle » peuvent être réparties suivant les types dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit, forces de dispersions, liaison hydrogène, transfert de charge... Le complexe donneur-accepteur ou complexe par transfert de charge se caractérise par le fait qu'un des composants est un acide de Lewis (c'est-à-dire un électroaccepteur), dans notre cas l'ion alcalin, et l'autre, une base de Lewis (c'est-à-dire un électrodonneur), dans notre cas le solvant du type n. Une partie de la force de liaison découle du transfert partiel ou complet d'un électron du donneur vers l'accepteur et cette force, qui est dite de transfert de charge (CT force) peut s'ajouter ou s'opposer aux forces mentionnées plus haut.

De nombreux complexes donneur-accepteur d'électrons où l'accepteur est l'iode (type I_2) et le donneur, une molécule organique du type n (c'est-à-dire

des molécules où les électrons cédés à l'accepteur proviennent d'une paire électronique libre du donneur) furent étudiés en phase liquide et en phase solide par l'école de Hassel.

Dans cette classe, on trouve les complexes (10) : amines — iode, cétones — iode (11), alcools — iode, éthers — iode, dioxanne — iode, sulfides — iode (12) et amides — iode (12) (13). Pour ces complexes, la transition électronique dans l'UV est du type $n \rightarrow \pi^*$

Nous nous sommes proposé d'étudier d'une manière similaire une série d'halogénures alcalins qui se complexent avec des molécules organiques du type n, ceci afin de prouver comme l'ont tenté Yamada (1) (2) et Pullin et al. (14) qu'il ne faut pas considérer le complexe comme une interaction pure ion-dipôle, mais qu'il y a lieu de tenir compte d'un certain pourcentage de transfert de charge ou, si l'on veut, de covalence.

En effet, lorsqu'on ajoute à des solvants organiques du type n (dans notre cas des molécules contenant de l'oxygène) des halogénures alcalins, on observe dans l'infrarouge un glissement dans les fréquences des bandes d'absorption, fréquences associées aux vibrations du groupe fonctionnel électrodonneur. Nous donnons ci-dessous les shifts (en cm^{-1}) obtenus par Yamada et Pullin et al.

Donneurs	Liquide pur	Complexe NaI—	NaClO ₄ —	LiClO ₄ —
Acétone	1717	1709	1710	1702
Cyclohexanone	1714	1706	1706	1702
Acétophénone	1685	1684	1680	1677

Le fait que la fréquence de la bande C=O glisse vers les basses fréquences lors de la formation du complexe, indique une diminution de la constante de force (stretching) et de l'ordre de liaison. En plus de l'interaction ion-dipôle, il y aurait un transfert de charge entre l'atome électrodonneur de la molécule organique et l'ion alcalin. Ce transfert de charge dépend de l'électronégativité de l'alcalin. Yamada montre que la séparation entre la bande de la substance organique non-complexée et la bande complexée est indépendante de la nature de l'anion. Nous n'avons pu confirmer ce fait comme nous le verrons dans la conclusion de travail.

Par l'approximation LCAOMO, l'orbitale liante ψ des électrons π du groupe C=O peut s'exprimer sous la forme :

$$\psi = (1 - a^2)^{\frac{1}{2}} \varphi_C + a \varphi_O$$

où φ_C et φ_O sont les orbitales atomiques du carbone et de l'oxygène. La proximité d'un ion positif rend l'atome d'oxygène plus électronégatif encore

que l'atome de carbone, la valeur du coefficient a devient plus grande que $(1 - a^2)^{1/2}$. Comme l'ordre de liaison $p_{C=O}$ est exprimé par

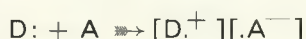
$$p_{C=O} = 2a(1 - a^2)^{1/2}$$

l'ordre de liaison décroît avec un accroissement de a lorsque a est plus grand que $1/2$. Si l'on suppose un accroissement de la densité en électrons π sur l'atome d'oxygène, il en résulte une diminution de la constante de force du groupe carbonyle. J. Morcillo et J. Herranz (15) ont fait une étude théorique se basant sur l'hypothèse du champ de valence pour trouver la fréquence shiftée.

Théorie des complexes moléculaires donneur-accepteur d'électron.

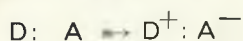
Plusieurs théories, depuis Pfeiffer, ont été proposées; les principales sont : la théorie de la liaison covalente de Bennett et Willis (16), la théorie de l'agrégat polarisé de Briegleb (17), la théorie du complexe ionique de Weiss (18) et celle de la résonance complexe de Brackmann (19).

Weiss décrit un complexe (D—A) comme le produit d'un transfert d'un simple électron du donneur D vers l'accepteur A.



Le complexe est par conséquent d'autant plus stable que le donneur a un potentiel d'ionisation bas et que l'accepteur possède une électronégativité élevée.

Brackmann considère la structure du complexe (D—A) comme un hybride de résonance entre une contribution moléculaire no-bond, c'est-à-dire sans liaison primaire, et une structure dative, c'est-à-dire avec liaisons primaires. C'est la théorie de la mésomérie intermoléculaire.

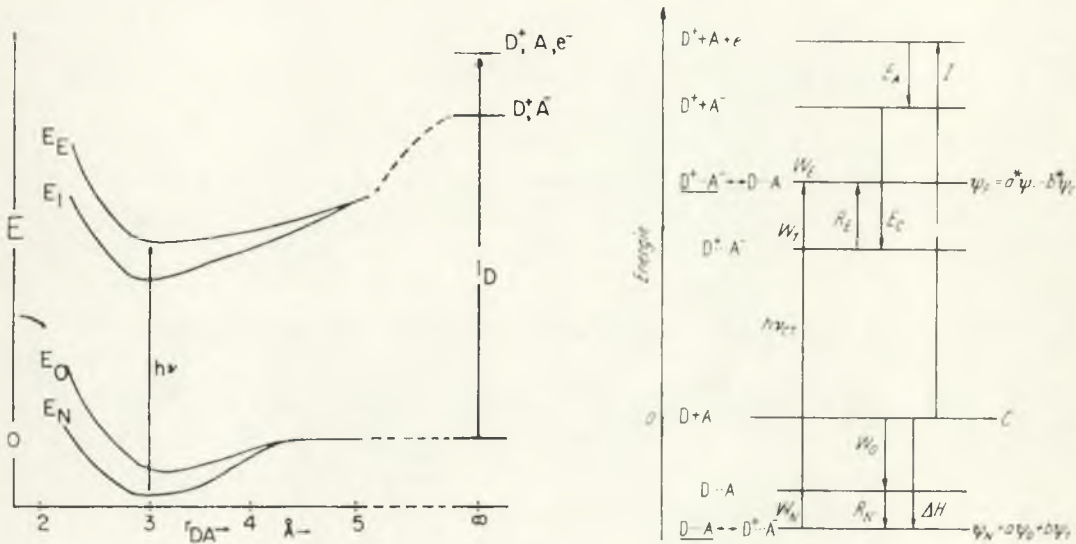


Se basant sur toutes ces théories, spécialement sur celles de Brackmann et de Weiss, Mulliken (20) formule au moyen de la mécanique quantique une théorie sur les complexes moléculaires par transfert de charge. Nous donnons ci-dessous deux figures représentant les schémas énergétiques des molécules complexes (D—A) et leur état excité.

Le schéma de gauche nous donne la courbe de l'énergie potentielle en fonction de la distance intermoléculaire r_{DA} .

Les courbes E_0 et E_1 représentent respectivement les énergies des états no-bond et datif, les courbes E_N et E_E représentent les énergies, compte tenu de la résonance des états fondamental et excité. Le minimum de la

courbe E_N détermine la distance intermoléculaire dans l'état fondamental du complexe et la verticale $h\nu$ représente l'absorption d'un quantum d'énergie par transfert de charge.



Le diagramme de droite nous donne les diverses quantités énergétiques :

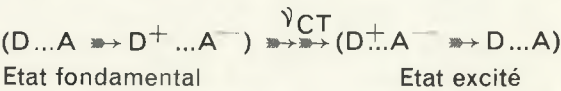
$$\Delta H = W_0 + R_N.$$

ΔH : énergie de liaison.

W_0 et W_1 : énergies de la fonction no-bond et dative.

R_N : énergie de résonance intermoléculaire.

Dans l'état fondamental, il y a prépondérance de la fonction no-bond tandis que dans l'état excité, il y a prépondérance de la fonction dative.



Dans l'état fondamental, la fonction d'onde est une combinaison linéaire des fonctions d'onde no-bond ψ_0 et dative ψ_1 :

$$\psi_0 = a \psi_0 + b \psi_1 \quad \text{avec } a \gg b.$$

Dans l'état excité,

$$\psi_1 = a^* \psi_1 + b^* \psi_0 \quad a^* \gg b^*$$

en première approximation $a = a^*$ et $b = b^*$.

Ces fonctions doivent être orthonormées. Aux états fondamental et excité, on applique la méthode des variations c'est-à-dire que l'on minimise l'énergie W_N et W_E par rapport aux coefficients.

Dès lors, l'énergie du niveau fondamental est donnée par la plus basse des racines de l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} W_0 - W_N & H_{01} - W_N S \\ H_{01} - W_N S & W_1 - W_N \end{vmatrix} = 0$$

$$W_0 = \int \psi_0 \bar{H} \psi_0 dt, \quad W_1 = \int \psi_1 \bar{H} \psi_1 dt$$

$$H_{01} = \int \psi_0 \bar{H} \psi_1 dt, \quad S = \int \psi_0 \bar{\psi}_1 dt$$

S est l'intégrale de recouvrement intermoléculaire.

$$W_N = W_0 - \frac{(H_{01} - W_0 S)^2}{W_1 - W_0} = \Delta H$$

$$W_E = W_1 + \frac{(H_{01} - W_1 S)^2}{W_1 - W_0}$$

Le calcul des coefficients a, b, a* et b* des fonctions d'onde no-bond et dative peut se faire par différentes voies (21) :

1. Par combinaison du moment dipolaire de mésomérie et de la condition de normalisation :

$$\mu_M = \mu_1 (b^2 + abS) \quad \text{où} \quad \mu_1 = e d_{DA}$$

$$a^2 - 2abS + b^2 = 1$$

2. Par l'énergie libre de liaison et l'énergie de transfert de charge avec la même condition de normalisation.

$$W_M = \Delta H = - \frac{b^2}{a^2} h V_{CT}$$

$$a^2 - 2abS + b^2 = 1$$

3. Par le calcul effectué par Yamada (2) basé sur l'ordre de liaison de Pauling.

Chapitre II : CLASSIFICATION, NOMENCLATURE ET CRISTALLOGRAPHIE DE QUELQUES ORGANATES DU TYPE n D'HALOGENURES ALCALINS.

Ces complexes peuvent se classer suivant trois types distincts (M = métal alcalin, X = halogène et x, y le nombre stoechiométrique) :

1. Les hydrates : $MX.xH_2O$
Exemple : $NaBr.2H_2O$
2. Les ammoniates : $MX.xNH_3$
Exemple : $LiCl.NH_3$
3. Les organates : $MX.x$ (molécules organiques)
Exemple : $NaI.3(CH_3)_2CO$

Dans les organates nous pouvons inclure :

- a) les hydro-organates : $MX.xH_2O.y$ (ligands organiques)
Exemple : $NaBr.H_2O.CO(NH_2)_2$
- b) les ammoniaco-organates : $MX.xNH_3.y$ (ligands organiques)
Exemple : $LiCl.2NH_3.C_2H_5OH$
- c) quant aux organates mixtes c'est-à-dire qui contiennent plusieurs molécules organiques différentes, à notre connaissance, ils n'ont pu être synthétisés.

Le nom générique de ces complexes est organate; les hydrates et les ammoniates ne sont que des cas particuliers. Suivant la nomenclature française, au composé organique s'ajoute le suffixe — ate et on indique le nombre stoechiométrique devant le nom du composé; suivant la nomenclature anglo-saxonne, les deux noms sont rattachés, soit par un point, soit par un trait d'union et derrière le composé, on indique sa stoechiométrie.

Exemple : $NaI.3(CH_3)_2CO$

tri-acétonate d'iodure de sodium ou iodure de sodium — acétone 1:3.

Quelques organates ont été étudiés par différents auteurs, nous donnons ci-dessous les références des structures qui ont été étudiées complètement ainsi que les paramètres et le groupe spatial de complexes examinés au laboratoire.

Hydrate : $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (22)

La structure est constituée de feuillets, dans lesquels un plan de sodium est compris entre des plans d'oxygène et de brome. Les feuillets sont reliés entre eux par des liaisons hydrogènes.

Ammoniates : $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$ (23)

$\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{NH}_3$ (23)

$\text{NH}_4\text{I} \cdot 3\text{NH}_3$ (23)

$\text{NH}_4\text{I} \cdot 4\text{NH}_3$ (24)

La structure de ces ammoniates d'halogénures d'ammonium ont été résolues entièrement.

Organates : $\text{NaI} \cdot 3\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (chap. III)

$\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (chap. III)

$\text{NaBr} \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ (chap. III)

$\text{LiCl} \cdot \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (chap. III)

$\text{NaI} \cdot 2\text{SH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COOH}$ (4)

Dans ce complexe les molécules organiques sont étirées, les extrémités sont liées entre elles par des fortes liaisons hydrogène pour former une série de chaînes. Les chaînes adjacentes sont rattachées les unes aux autres par des liaisons hydrogène faibles, par des liaisons entre l'oxygène et l'ion sodium et par des liaisons similaires entre l'atome d'hydrogène et l'iode.

$\text{LiBr} \cdot 2 \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (25)

Ce complexe a été préparé à peu près par la méthode décrite par Rheinboldt (26). Rheinboldt obtenait des cristaux de composition $\text{LiBr} \cdot (\text{dioxanne } 1,4)$. Ceux que nous avons obtenus répondent à la formule $\text{LiBr} \cdot 2 (\text{dioxanne } 1,4)$.

Système orthorhombique. Groupe spatial : $\text{Pm}2_1\text{n}$ (N° 31) ou Pmmn (59)

$$a = 9,86 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$b = 13,66 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$c = 9,56 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$Z = 4$$

$$d = 1,36 \text{ gr/cm}^3$$

$\text{NaI} \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ (25)

Ce complexe a été préparé par la méthode décrite par Titherley (27), en dissolvant l'iodure de sodium et l'acétamide dans l'éthanol absolu. Point de fusion : 110°C .

Système orthorhombique. Groupe spatial : $\text{P}2_12_12$ (18) ou $\text{P}2_12_12_1$ (19)

$$a = 15,47 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

$$b = 9,33 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$c = 6,61 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$Z = 4$$

$$d = 1,86 \text{ gr/cm}^3$$

Hydro-organates : $\text{NaCl} \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28)

$\text{NaBr} \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28)

Chapitre III : STRUCTURES CRISTALLINES DES COMPLEXES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.

Structure du complexe iodure de sodium — 3 diméthylformamide.

Partie expérimentale.

Le complexe $\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ a été découvert par Maillard et Rosenthal (29). Nous l'avons préparé en dissolvant à chaud et à l'abri de l'humidité une mole d'iodure de sodium dans trois moles de diméthylformamide. Le complexe cristallise par refroidissement. Les cristaux se présentent sous forme de fines aiguilles incolores. Ils se décomposent très rapidement en présence d'humidité. Il a donc été nécessaire de les monter dans des tubes scellés en verre de Lindemann.

Les paramètres de la maille ont été mesurés sur des diagrammes de rotation (suivant l'axe c) et de Weissenberg. Le spectre de l'argent a servi d'étalon ($a = 4,078 \text{ \AA}$). Le cristal appartient au système hexagonal et ses paramètres valent :

$$\begin{aligned} a &= 11,75 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 6,55 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La densité calculée, pour deux unités $\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ par maille est de $1,55 \text{ gr/cm}^3$.

Les clichés ont été obtenus au moyen d'une caméra de Weissenberg munie d'un dispositif intégrateur. Le rayonnement incident était $\text{CuK}\alpha$. Nous avons enregistré les réflexions des plans réciproques $hk0$ à $hk5$ par la technique des films superposés. Les intensités des réflexions ont été mesurées par comparaison avec une échelle standard. Elles ont été lues indépendamment par deux observateurs, corrigées par les facteurs de Lorentz, de polarisation et de rotation, et portées à une échelle absolue approximative par la méthode de Wilson (30). Vu les faibles dimensions du cristal, on n'a pas dû faire de correction d'absorption.

Groupe spatial.

Seules les réflexions hhl pour $l = 2n+1$ sont absentes. Cette condition d'extinction est propre aux quatre groupes spatiaux suivants : $P6_322$ (n° 182 des Tables internationales (31)), $P6_3mc$ (186), $P6_2c$ (190), $P6_3/mmc$ (194).

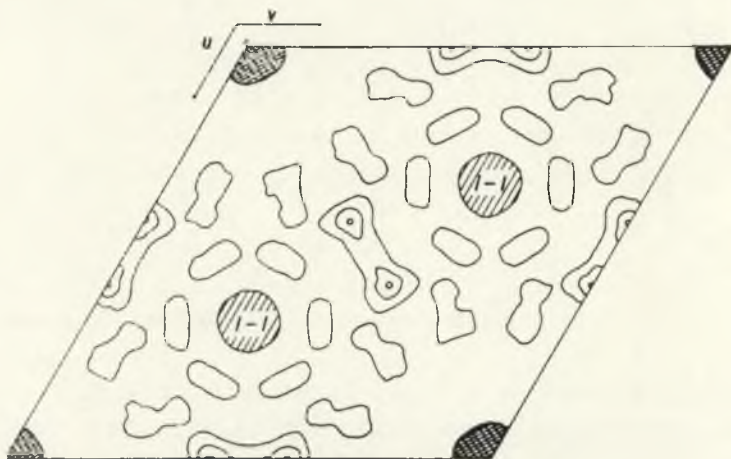
Il y a deux unités complexes dans la maille, donc six molécules organiques. La multiplicité des positions équivalentes étant au moins égale à douze dans les quatre groupes spatiaux, les molécules organiques doivent se trouver dans les positions spéciales 182h, 186c, 190h ou 194h. Pour occuper les positions 182h ou 194h, les molécules devraient être linéaires, ce qui est exclu. Ces deux groupes ne peuvent donc convenir.

D'autre part, l'examen des réflexions montre que les plans réciproques $hk0$ et $hk4$ sont identiques, mais différents de $hk2$, tandis que $hk1$ est identique à $hk3$ et $hk5$. Ceci ne peut être expliqué par une disposition des molécules conforme aux positions équivalentes du groupe 186.

Le cristal appartient donc au groupe $P\bar{6}2c$. Les molécules organiques se trouvent en positions spéciales (h) dans des plans perpendiculaires à l'axe c , à des hauteurs $z = 1/4$ et $z = 3/4$. Elles doivent être planes. Les atomes d'iode et de sodium doivent se trouver sur les axes sénaires.

Positions de l'iode et du sodium.

A partir des intensités des réflexions $hk0$, nous avons calculé une fonction de Patterson $P(uv)$.



Elle montre des pics extrêmement forts pour les coordonnées $1/3, 2/3$ et $2/3, 1/3$. On en déduit que les atomes d'iode se trouvent en position c ou d du groupe spatial $P\bar{6}2c$. Le choix entre ces deux positions étant libre au départ, nous avons choisi d. Les coordonnées des deux iodes sont donc $2/3, 1/3, 1/4$ et $1/3, 2/3, 3/4$.

La non-identité des plans réciproques $hk0$ et $hk2$ empêche, d'autre part, de placer les sodiums dans les plans $1/4$ et $3/4$. La seule position spéciale double qui reste est (a). Les coordonnées des sodiums sont donc $0, 0, 0$ et $0, 0, 1/2$. La fonction de Patterson ne montre aucune concentration de pics sur la droite $v = -u$, ce qui confirme que l'on n'a pas affaire au groupe 186.

Un calcul de facteurs de structure, à partir des positions des seuls atomes

lourds (iode et sodium), a donné les coefficients d'accord, pour les trois plans réciproques dissemblables :

$$R(hk0) = 0,23 \quad R(hk1) = 0,27 \quad R(hk2) = 0,17$$

où $R = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum |F_o|}$

La constante moyenne de température, obtenue par comparaison entre facteurs de structure calculés et observés vaut $2,86 \text{ \AA}^2$.

Position des molécules organiques.

Pour déterminer les positions des atomes des molécules organiques, on peut employer la méthode de l'atome lourd. Il faut cependant remarquer que les iodes et les sodiums sont centrosymétriques, contrairement aux atomes des molécules organiques.

Nous avons en premier lieu calculé une série de Fourier $\rho(xy)$, avec comme coefficients les facteurs observés affectés des signes des facteurs calculés pour l'iode et le sodium. Ceci nous donne la projection dans le plan xy de la somme des densités électroniques correspondant aux atomes de la structure et à leurs centrosymétriques (fig. 1).

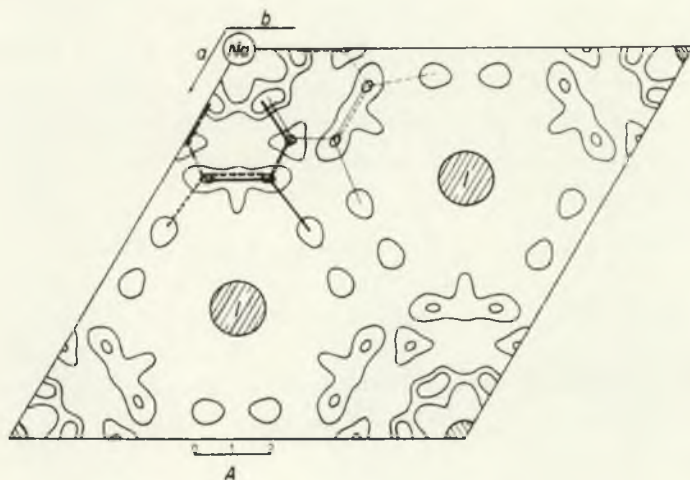


Fig. 1. — Projection suivant [001] de la somme des densités électroniques correspondant aux atomes de la structure et à leurs centrosymétriques.

Le recouvrement est assez important. On peut cependant obtenir une première approximation des coordonnées.

Il y a recouvrement, d'une part, entre molécules du plan 1/4 (traits épais) et du plan 3/4 (traits minces), d'autre part, entre molécules réelles (traits continus) et molécules provenant de l'adjonction d'un centre de symétrie (traits discontinus).

Pour supprimer ce recouvrement, on peut faire appel à deux méthodes :
 1° Grâce aux coordonnées approximatives fournies par la première synthèse de Fourier, on peut obtenir des phases approchées pour les réflexions $hk0$ et calculer une série de Fourier non-centrosymétrique (fig. 2). Cette synthèse de Fourier représente donc la projection de la structure sur le plan xy . Seul subsiste le recouvrement entre molécules organiques des plans $1/4$ et $3/4$.

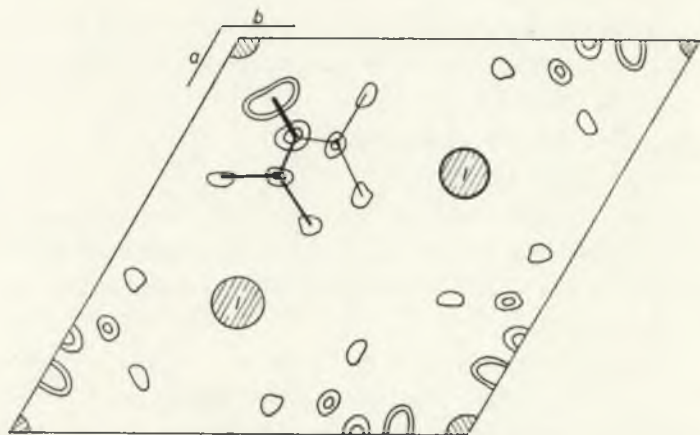


Fig. 2. — Projection suivant $[001]$ de la densité électronique.

2° On peut supprimer le recouvrement des plans $1/4$ et $3/4$ tout en gardant le centre de symétrie, en combinant les coefficients $F(hk0)$ et $F(hk1)$, qui dans ce cas sont égaux à $\sigma_c F_0$, σ_c étant le signe calculé à partir des positions centrosymétriques de l'iode et du sodium et F_0 le facteur observé.

En effet, la projection de la densité électronique, supposée centrosymétrique, sur le plan xy vaut :

$$\begin{aligned}\rho_o &= S^{-1} \sum_h \sum_k F(hk0) \cos 2\pi(hx + ky) = \int_0^1 \rho dz \\ &= \rho(0) + \rho\left(\frac{1}{4}\right) + \rho\left(\frac{1}{2}\right) + \rho\left(\frac{3}{4}\right)\end{aligned}$$

puisque tous les atomes sont compris dans les plans $z = 0, 1/4, 1/2$ et $3/4$. D'autre part, la projection généralisée de zone 1 donne :

$$\rho_i = \int_0^1 \rho \exp(i 2\pi z) dz = \rho(0) - \rho\left(\frac{1}{2}\right) + i \left[\rho\left(\frac{1}{4}\right) - \rho\left(\frac{3}{4}\right) \right]$$

Puisque les plans 0 et $1/2$ ne contiennent chacun qu'un atome de sodium en $x = 0$ et $y = 0$, $\rho(0)$ est égal à $\rho(1/2)$ et ρ_1 vaut

$$i \left[\rho\left(\frac{1}{4}\right) - \rho\left(\frac{3}{4}\right) \right]$$

On a donc : $i \rho_i = S^{-1} \sum_h \sum_k F(hk1) \sin 2\pi(hx + ky) = \rho\left(\frac{3}{4}\right) - \rho\left(\frac{1}{4}\right)$

$$\rho_o + i \rho_i = \rho(0) + \rho\left(\frac{1}{2}\right) + 2\rho\left(\frac{3}{4}\right)$$

$$= S^{-1} \sum_h \sum_k \left[F(hk0) \cos 2\pi(hx + ky) + F(hk1) \sin 2\pi(hx + ky) \right]$$

La figure 3 représente cette série de Fourier. On y voit donc $\rho(0) + \rho(1/2)$ (deux atomes de sodium) + $2\rho(3/4)$, dans le cas d'une maille centrosymétrique.

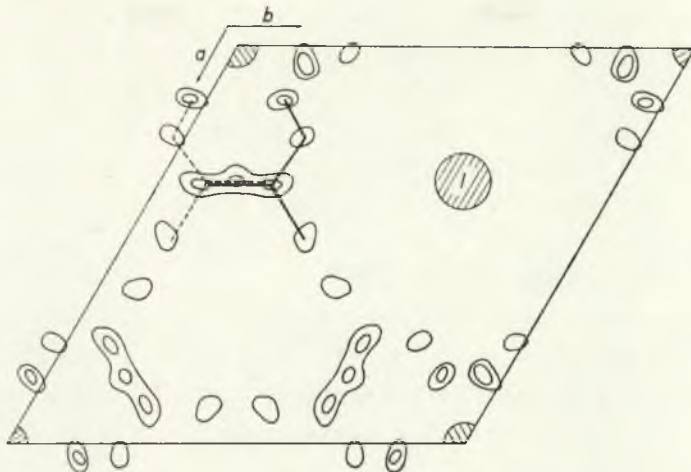


Fig. 3. — Densité électronique contenue dans le plan $z = 3/4$ (plus un atome de sodium à l'origine) dans le cas d'une maille centrosymétrique.

On remarque que, grâce à ces deux séries de Fourier, on obtient la position de tous les atomes sans recouvrement. On peut donc calculer des phases plus précises, ce qui permet d'obtenir une synthèse de Fourier non centrosymétrique, représentant la densité réelle dans le plan $z = 3/4$. La figure 4 représente une telle synthèse, après affinement des coordonnées par la méthode des moindres carrés; on y trouve $2\rho(3/4) + \rho(0) + \rho(1/2)$. Pour effectuer cette synthèse, il suffit d'appliquer la dernière formule ci-dessus, en remplaçant $F(hk0)$ par $A(hk0) - B(hk1)$ et $F(hk1)$ par $A(hk1) + B(hk0)$, A et B valant respectivement $F_0 \cos \alpha$ et $F_0 \sin \alpha$ (α = phase calculée, F_0 = facteur de structure observé). En effet :

$$\rho_0 = \sum_h \sum_k [A(hk0) \cos 2\pi(hx + ky) + B(hk0) \sin 2\pi(hx + ky)]$$

$$i\rho_1 = \sum_h \sum_k [A(hk1) \sin 2\pi(hx + ky) - B(hk1) \cos 2\pi(hx + ky)]$$

Les nouvelles coordonnées déterminées grâce à cette dernière synthèse de Fourier donnent des coefficients d'accord pour les trois plans réciproques différents valant :

$$R(hk0) = 0,155$$

$$R(hk1) = 0,126$$

$$R(hk2) = 0,156$$

$$R_{\text{total}} = 0,141.$$

Le calcul des séries de Fourier a été effectué sur l'ordinateur Zebra du Comité d'étude et d'exploitation des calculateurs électroniques (C.E.C.E.) à Bruxelles. On a pu employer sans modification les programmes ZK₁ et ZK₂ (32).

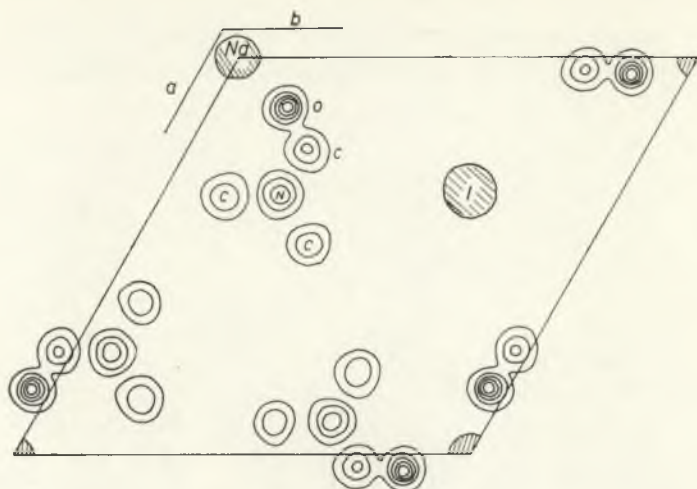


Fig. 4. — Densité électronique contenue dans le plan $z = 3/4$ (plus un atome de sodium à l'origine).

Affinement des coordonnées.

Les coordonnées x et y , de même que les constantes de température B , des atomes des molécules organiques ont été précisées par la méthode des moindres carrés. Les calculs ont été effectués sur un ordinateur Wegematic 1 000 (voir 33) pour des détails sur l'ordinateur et sur un programme semblable.

Pour faciliter les calculs, nous passons au système monoclinique, groupe spatial Cc (n° 9). On a, pour les indices : $H = h$, $K = h + 2k$, $L = l$; pour les coordonnées : $X = x - 1/2 y$, $Y = 1/2 y$, $Z = z$ (les majuscules se rapportent au système monoclinique). Il y a alors quatre unités complexes par maille. Les coordonnées de trois molécules organiques (quinze atomes), non équivalentes en système monoclinique, doivent être affinées. La transformation inverse redonnera les coordonnées et indices relatifs au système hexagonal. Un poids statistique artificiel w a été choisi pour accélérer le raffinement d'après la méthode de Hughes (34). Les facteurs de formes atomiques utilisés sont ceux de Berghuis et al., introduits sous forme de développement en fonctions de Gauss par Vand et al. (35). On a admis un facteur de température indépendant, mais isotrope, pour chacun des atomes.

Le minimum pour r ($r = \sum w ([F_o] - [F_c])^2$) a été atteint après trois tours de moindres carrés. On obtient les valeurs suivantes de R pour les trois plans réciproques différents, en tenant compte de toutes les réflexions et en attribuant à celles dont l'intensité est inférieure au seuil d'observation, un facteur observé égal à la moitié du minimum observable :

$$R(hk0) = 0,114$$

$$R(hk1) = 0,078$$

$$R(hk2) = 0,095$$

$$R_{\text{total}} = 0,092.$$

Les coordonnées atomiques finales, en fractions de paramètres, et les constantes de température B, en Å², sont rassemblées dans le tableau I. Le tableau II donne les facteurs de structure observés et calculés.

TABLEAU I.
Coordonnées en fractions de paramètres
et constantes de température en Å².

—	x	y	z	B
Na	0	0	1/2	1,61
I	0,6667	0,3333	0,2500	2,85
C	2674	2319	0,2500	3,52
C	3960	4753	0,2500	3,71
C	1426	3464	0,2500	3,76
N	2660	3456	0,2500	3,54
O	1676	1229	0,2500	1,69

TABLEAU II.
Facteurs de structure observés (F₀) et calculés ([F_C]). A_C = [F_C]cos α
B_C = [F_C]sin α où α est la phase calculée. Le signe x signifie « plus petit que ».

l = 0						l = 1						l = 2					
h	k	F	$\frac{1}{2} [F_C]$	A _C	B _C	F	$\frac{1}{2} [F_C]$	A _C	B _C	F	$\frac{1}{2} [F_C]$	A _C	B _C				
1	0	7	5	5,3	0	26	31	—30,7	0	13	14	14,0	0				
2	0	21	20	—20,3	0	51	52	51,9	0	28	34	34,1	0				
3	0	45	52	51,7	0	9	8	—8,4	0	27	28	—28,2	0				
4	0	18	16	—15,6	0	42	42	—41,5	0	24	28	27,6	0				
5	0	13	13	—13,0	0	28	28	27,8	0	23	24	23,8	0				
6	0	34	34	33,8	0	x4	4	—3,9	0	22	19	—19,1	0				
7	0	11	10	—9,9	0	27	26	—26,2	0	19	18	18,1	0				
8	0	x6	4	—4,4	0	22	22	22,2	0	9	12	12,3	0				
9	0	18	18	18,0	0	11	7	—7,1	0	12	10	—9,9	0				
10	0	9	8	—8,3	0	19	20	—19,6	0	15	13	13,2	0				
1	0	x6	4	—4,3	0	8	8	7,8	0	6	9	8,6	0				
12	0	8	12	11,6	0	x4	0	—0,1	0	6	7	—6,5	0				
1	1	48	53	43,9	—29,0	0	0	0	0	28	30	—22,2	20,7				
2	1	21	21	—18,2	—11,1	46	46	—45,9	—6,6	27	32	30,7	8,5				
3	1	16	14	—11,9	—8,0	20	18	16,8	4,8	24	26	24,8	6,3				
4	1	39	41	40,9	—2,4	5	5	—4,7	1,9	23	22	—22,2	2,1				
5	1	5	5	—3,8	—2,7	26	26	—25,5	4,7	18	15	15,2	2,2				
6	1	x5	5	—2,4	4,6	20	19	19,0	—0,6	14	13	12,5	—3,9				
7	1	30	29	27,8	8,8	12	9	3,1	8,1	18	18	—16,4	—7,6				
8	1	x6	6	—2,9	4,7	17	16	—13,6	8,1	11	11	10,1	—4,2				
9	1	10	8	—8,0	—1,5	8	10	9,8	0,4	15	13	13,4	1,3				
10	1	11	14	13,9	0,1	x5	2	—2,0	—0,6	6	8	—7,6	—0,2				
11	1	x6	3	—3,0	0,3	10	9	—9,2	—0,2	7	7	7,0	—0,3				
12	1	x4	2	—1,2	—1,1	7	8	8,3	0,5	6	7	7,0	0,7				
2	2	50	51	50,3	—9,2	0	0	0	0	28	28	—27,1	7,4				
3	2	23	20	—19,6	—1,6	33	32	—31,0	9,6	29	30	29,5	1,7				
4	2	19	15	—12,0	—9,1	34	33	31,7	9,1	24	23	22,2	7,3				
5	2	41	40	40,3	—2,3	x4	5	1,2	4,8	27	25	—24,6	4,7				
6	2	6	6	—6,4	—0,2	15	15	—14,2	3,2	16	15	14,9	0,1				
7	2	8	8	—6,6	4,0	22	21	20,0	5,1	15	14	13,8	—3,5				

		l = 0				l = 1				l = 2			
h	k	$F \frac{1}{2} [F_C] A_C B_C$				$F \frac{1}{2} [F_C] A_C B_C$				$F \frac{1}{2} [F_C] A_C B_C$			
8	2	21	22	21,9	2,1	x6	2	9,5	-2,3	13	13	-13,2	-1,9
9	2	6	6	-5,5	-0,2	12	14	-13,0	-3,7	11	10	10,3	-0,3
10	2	x6	3	-1,4	2,2	11	10	9,9	-2,3	7	6	5,9	-2,0
11	2	12	14	13,7	1,6	x4	1	-0,3	1,0	8	9	-8,7	-1,5
3	3	30	31	31,0	-0,4	0	0	0	0	15	16	-16,2	0,6
4	3	6	3	-1,3	2,8	24	22	-22,0	2,9	15	13	12,3	-2,3
5	3	8	6	-5,5	2,6	26	24	23,7	4,5	18	15	14,4	-2,1
6	3	24	26	25,5	-1,5	x5	3	1,7	3,0	15	15	-14,7	1,2
7	3	8	8	-8,1	2,1	14	14	-13,4	-2,0	16	14	14,2	-1,9
8	3	x6	4	-3,9	0,8	14	14	13,2	-2,9	9	9	9,4	-0,7
9	3	15	16	16,4	0,0	x5	3	0,9	-2,6	11	10	-10,0	0,0
10	3	x5	0	-0,2	0,3	9	10	-10,0	0,0	x4	4	4,2	-0,3
4	4	32	32	32,3	3,6	0	0	0	0	22	20	-19,3	-3,0
5	4	6	6	-5,0	2,9	20	18	-18,1	1,4	14	13	12,9	-2,5
6	4	8	7	-7,4	-0,7	15	16	15,7	0,7	16	14	13,9	0,7
7	4	16	17	16,6	-2,0	x6	2	1,7	-0,1	9	10	-9,3	1,9
8	4	x6	3	-2,6	-0,9	10	10	-10,2	-1,8	8	8	7,5	0,8
9	4	x6	2	-1,6	-0,7	9	10	10,0	-0,7	6	6	5,7	0,7
10	4	9	12	12,3	-0,3	x4	2	-1,3	-1,1	—	—	—	—
5	5	22	22	21,4	3,5	0	0	0	0	12	12	-11,2	-3,0
6	5	11	8	-6,2	-4,7	13	14	-13,3	3,0	15	13	11,8	4,3
7	5	6	6	-4,7	-3,0	14	14	13,6	0,8	9	10	9,4	2,7
8	5	13	15	14,5	-1,1	x5	2	1,8	-1,1	8	9	-8,8	1,0
9	5	x5	0	0,0	0,5	6	7	-7,0	-0,9	5	5	4,8	-0,5
6	6	14	16	15,7	-4,2	0	0	0	0	11	10	-9,2	3,8
7	6	x6	4	-4,1	-0,6	7	8	-8,3	-1,5	10	8	8,2	0,6
8	6	x5	4	-3,2	1,6	7	8	7,9	-1,7	6	7	6,7	-1,5
7	7	11	11	10,7	0,6	0	0	0	0	6	6	-5,9	-0,5

Discussion des résultats.

1) Structure de la diméthylformamide.

Dans le complexe $\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, la diméthylformamide est plane, si l'on ne considère pas les atomes d'hydrogène. Les distances interatomiques et les angles de valence sont indiqués sur la figure 5. Les déviations standard sur ces grandeurs peuvent être calculées par les formules de Cruickshank (36) et de Darlow (37), appliquées à notre cas particulier. Elles peuvent aussi être estimées d'après les coordonnées des trois molécules distinctes que fournit l'affinement par moindres carrés. Elles sont indiquées dans le tableau suivant :

$$\sigma(x) = \sigma(y)$$

O 0,020

N 0,025

C 0,030

Distances

C_0O 1,23 $\pm$ 0,04

C_0N 1,34 $\pm$ 0,04

NC_1 1,52 $\pm$ 0,04

NC_2 1,45 $\pm$ 0,04

Angles

OC_0N 123,6° $\pm$ 2°

C_1NC_0 119,5° $\pm$ 2°

C_1NC_2 119,6° $\pm$ 2°

La précision est assez faible, par suite de la présence d'un atome lourd (iode). Les constantes de température sont encore moins précises, surtout pour N et C₀, à cause, probablement, d'une vibration anisotropique.

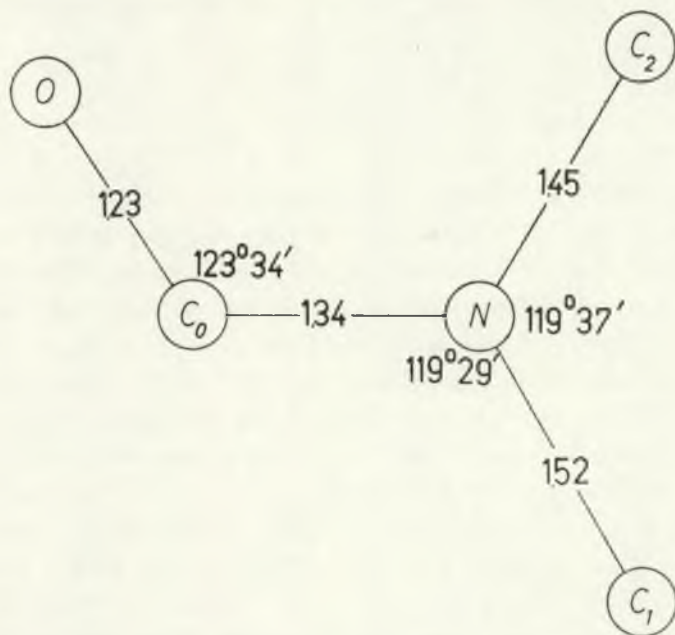
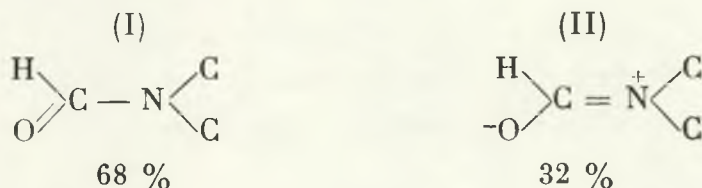


Fig. 5. — Distances interatomiques et angles de valence de la diméthylformamide dans le complexe.

Les distances interatomiques s'interprètent bien si l'on admet une mésomérie entre les deux formes :



En effet, si on calcule les distances théoriques au moyen de l'équation de Pauling (38) et à partir des distances CO et CN adoptées par Vaughan et Donohue (39), à savoir 1,42 et 1,48 pour des liaisons simples, 1,20 et 1,24 pour des liaisons doubles, on retrouve exactement les distances CO et CN expérimentales.

La différence entre les longueurs NC₁ et NC₂ n'est pas significative d'après les critères de Cruickshank (36). On remarque cependant que l'entourage des deux carbones est fort différent.

La formamide a été étudiée à l'état cristallin par Ladell et Post (40) (diffraction des rayons X) et, à l'état gazeux, par Kubland et Wilson (41) (spectroscopie des micro-ondes). Dans les deux cas la molécule est plane. A l'état cristallin, il se forme des « dimères » grâce à des liaisons hydrogène. Cela explique

peut-être les distances $CO = 1,255$ et $CN = 1,30$ qui correspondent, d'après l'équation de Pauling, à un pourcentage de 50 % de chacune des formes mésomères. A l'état gazeux, les distances CO et CN (1,243 et 1,434) et l'angle NCO ($123,58^\circ$) sont fort semblables à ceux que nous avons trouvés pour la diméthylformamide.

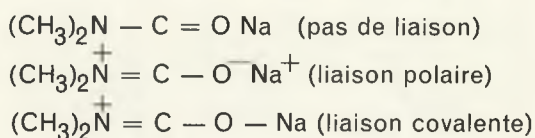
2) Entourage du sodium.

La figure 6 représente l'entourage du sodium. Il se compose de six oxygènes, trois provenant du plan supérieur et trois du plan inférieur. La distance NaO vaut $2,40 \text{ \AA} \pm 0,02$. Comme le montre l'angle $\theta = 30,3^\circ$, les oxygènes réalisent une configuration intermédiaire entre le prisme trigonal ($\theta = 0^\circ$) et l'octaèdre ($\theta = 60^\circ$). Si O_1 représente un oxygène du plan supérieur et O_2 , un oxygène (voisin de O_1) du plan inférieur, les angles $O_1O_1O_1$, O_1NaO_1 et O_1NaO_2 valent respectivement 60° , $76,8^\circ$ et $90,2^\circ$. Les constantes de température de l'oxygène et du sodium sont faibles par rapport aux autres, ce qui indique qu'il s'agit d'une liaison NaO relativement forte.

Nous avons dit plus haut que le poids de la forme mésomère $(CH_3)_2\overset{+}{N}=C-O^-$ est de 32 %. Il en résulte que les ions Na^+ alternent le long des rangées parallèles à $[001]$ avec des couronnes formées de trois oxygènes disposés dans des plans perpendiculaires à ces rangées et comportant au total une charge négative.

Il s'établit, par conséquent, entre Na^+ et $O^{1/3-}$ des liaisons de nature essentiellement polaire. Etant donné la différence d'électronégativité entre Na et O , le pourcentage de covalence de ces liaisons doit être très faible.

Nous aurions donc au total une résonance entre les trois formes extrêmes :



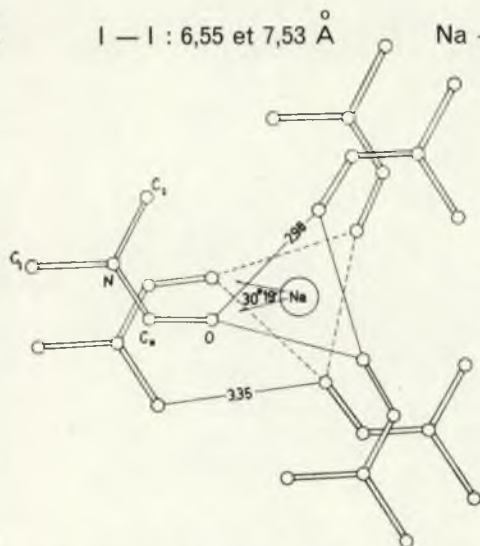
La dernière de ces formes n'interviendrait que très peu.

3) Entourage de l'iode.

L'iode est entouré d'atomes d'hydrogène. On peut calculer les distances IH , en admettant des distances $CH = 1,09 \text{ \AA}$ et des angles $OCH = 120^\circ$, $HCH = 111^\circ$. On admet de plus que l'hydrogène du groupe aldéhyde est dans le plan de la molécule.

L'iode est entouré, dans le plan parallèle à xy qui le contient, par six hydrogènes à des distances de $3,30 \text{ \AA}$. Trois hydrogènes proviennent des groupes aldéhydes et trois des groupes méthyles. Il y a, de plus, six hydrogènes à des distances de $3,70 \text{ \AA}$ et six à environ $4,0 \text{ \AA}$, provenant des groupes méthyles de molécules situées dans d'autres plans.

Les figures 6 et 7 mentionnent les distances intermoléculaires. Les plus courtes distances entre atomes de deux molécules organiques valent environ 3,35 Å, à part une distance oxygène-oxygène, qui est plus courte (2,98 Å), mais néanmoins supérieure à la somme des rayons de Van der Waals (2,80 Å). Pour la partie inorganique, on a les distances suivantes :



On remarque qu'il n'y a aucune liaison importante entre les molécules organiques. D'autre part, il n'y a pas de liaison directe entre le sodium et l'iode. La cohésion du cristal est assurée par des liaisons $\text{Na} - \text{O}$ et $\text{I} - \text{H}$. Le même phénomène se retrouve dans la structure de $\text{NaI} \cdot 2$ cystéylglycine (4) (mais, dans ce cas, il y a des liaisons hydrogène entre molécules organiques). Par contre, dans les hydrates de sels alcalins, il existe généralement encore une liaison entre l'anion et le cation.

Structure du complexe iodure de sodium — 3 acétone.

Partie expérimentale.

Le complexe a été préparé par simple refroidissement d'une solution d'iodure de sodium dans l'acétone. Il cristallise en aiguilles légèrement jaunâtres. Celles-ci se décomposent rapidement à l'air et fondent à 25°7 (42). Il a donc été nécessaire de les monter dans des tubes scellés en verre de Lindemann et de prendre les clichés à la température de 10° C.

Les dimensions de la maille-unité ont été mesurées sur des diagrammes de rotation (autour de l'axe c) et de Weissenberg. Le spectre d'argent a servi d'étalon. Le cristal appartient au système hexagonal et ses paramètres valent :

$$\begin{aligned}a &= 11,37 \pm 0,03 \text{ \AA} \\b &= 6,60 \pm 0,01 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Pour deux molécules de complexe par maille, la densité calculée est de 1,457 gr/cm³.

Les clichés ont été obtenus au moyen d'une caméra de Weissenberg munie d'un dispositif intégrateur. Le rayonnement incident était Cu K α . Nous avons enregistré les réflexions hk0 et hk1 par la technique des films superposés (six films pour chaque strate). Les intensités ont été mesurées par comparaison visuelle à une échelle standard. Elles ont été corrigées par les facteurs habituels. Malgré les faibles dimensions du cristal, assimilable à un cylindre de diamètre égal à 0,1 mm, nous avons fait une correction pour l'absorption d'après W. L. Bond (43).

Groupe spatial.

La position et les intensités des réflexions montrent qu'il s'agit d'un système hexagonal, groupe de Laue 6/m. Il n'a pas d'extinctions systématiques. Cependant on remarque que, dans le plan réciproque hk0, les réflexions sont fortes pour $h - k = 3n$ et faibles pour $h - k \neq 3n$. Cela signifie que les atomes d'iode sont en positions spéciales $x = 2/3, y = 1/3$ et $x = 1/3, y = 2/3$. Si l'on considère d'une part, les divers groupes spatiaux qui fournissent une telle position spéciale double, et d'autre part, la distance minimum à respecter entre deux atomes d'iode, on voit que seuls les groupes spatiaux P6₃ et

$P6_3/m$ sont satisfaisants. Dans le groupe $P6_3/m$ les molécules organiques devraient se trouver en positions spéciales dans des plans parallèles à $z = 0$, à des hauteurs $z = 1/4$ et $z = 3/4$. On devrait avoir une égalité entre les intensités des réflexions $hk0$ et $hk4$ d'une part, $hk1$, $hk3$ et $hk5$ d'autre part, ce qui n'est pas le cas. Le cristal appartient donc au groupe spatial $P6_3$.

Position de l'iode et du sodium.

La ressemblance des intensités diffractées avec celles du composé voisin $\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, montre que les positions du sodium et de l'iode sont les mêmes. Les iodes se trouvent donc en $2/3, 1/3, 3/4$ et $1/3, 2/3, 1/4$; les sodiums, en $0, 0, 0$ et $0, 0, 1/2$.

Un calcul de facteurs de structure, à partir des positions des seuls atomes lourds (iode et sodium), a donné les coefficients d'accord :

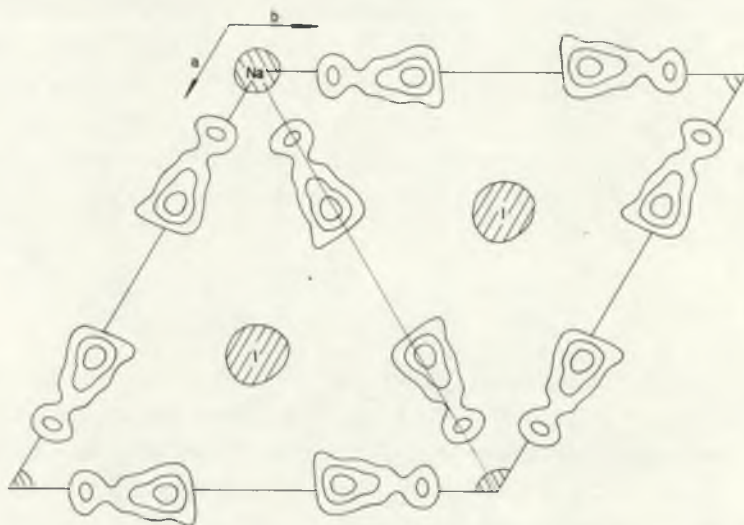
$$R(hk0) = 0,31$$

$$R(hk1) = 0,27$$

Dans le calcul de R , on a tenu compte de toutes les réflexions, en attribuant à celles dont l'intensité est inférieure au seuil d'observation, une valeur égale à la moitié du minimum observable. La constante moyenne de température B , obtenue par comparaison des facteurs de structure observés et calculés, vaut $5,5 \text{ \AA}^2$.

Position des molécules d'acétone.

Grâce aux signes fournis par les positions de l'iode et du sodium, on a calculé une projection de la densité électronique $\rho(xy)$ qui fait apparaître les molécules organiques (figure 1).



On peut en tirer les coordonnées, x et y , approximatives des carbones et de l'oxygène. Ces coordonnées ont été précisées, de même que les constantes de température B , par la méthode des moindres carrés. Le minimum

pour R, le coefficient d'accord, a été atteint après deux itérations et application d'un facteur de « damping » égal à 0,53.

On remarque cependant que les projections des trois atomes de carbone d'une molécule sont très proches; elles empêchent un affinement correct des coordonnées x, y. Pour ces atomes, il a fallu tenir compte, comme pour la troisième coordonnée, de la configuration assez bien connue de l'acétone. L'atome d'oxygène doit se trouver à égale distance des deux atomes de sodium, ce qui fixe sa troisième coordonnée ($z = 1/4$). Les autres coordonnées z peuvent alors être trouvées à partir des distances admises pour l'acétone et, des distances calculées en projection, on obtient ainsi les coordonnées indiquées dans le tableau suivant :

i	x	y	z	B
Na	0,000	0,000	0,000	3,17
I	0,667	0,333	0,750	5,28
C ₀	0,272	0,260	0,295	4,20
C ₁	0,375	0,338	0,120	9,46
C ₂	0,306	0,303	0,518	9,46
O	0,165	0,156	0,250	4,71

Ce tableau contient aussi les valeurs des constantes de température B, en $\text{\AA}^2$, pour chaque atome, dont la vibration est supposée isotrope.

Un dernier calcul de facteurs de structure a donné pour R les valeurs :

$$R(hk0) = 0,152 \quad R'(hk0) = 0,130$$

$$R(hk1) = 0,094 \quad R'(hk1) = 0,075$$

Dans le calcul de R, on a tenu compte de toutes les réflexions, tandis que dans celui de R', on a négligé les réflexions dont l'intensité est inférieure au minimum observable. Pour calculer les facteurs de structure, on a utilisé les facteurs de forme atomique de Berghuis et al. introduits sous forme de développement en fonction de Gauss par Vand et al. (35).

Le tableau suivant donne les principales distances interatomiques en $\text{\AA}$ et les angles de valences dans la molécule d'acétone.

Acétone	Entourage du sodium	Entourage de l'iode
O-C ₀ : 1,24	Na-O : 2,46	I-I : 6,60 — 7,37
C ₀ -C ₁ : 1,57	Na-Na : 3,30	I-C ₀ : 4,33 — (5,11) — (5,49)
C ₀ -C ₂ : 1,54	Na-I : 6,78	I-C ₁ : 4,09 — 4,14 — (5,34)
OC ₁ C ₂ : 118°	O-O : 3,16	I-C ₂ : 4,37 — 4,23
OC ₀ C ₂ : 120°	3,77	
C ₁ C ₀ C ₂ : 122°		

Discussion des résultats.

1) Structure de l'acétone.

Dans le complexe $\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, la molécule d'acétone est plane, si l'on ne considère pas les atomes d'hydrogène. Les distances interatomiques et les angles de valence sont presque les mêmes que dans l'acétone gazeux.

Par des études infrarouges, Slovokhotova (44) avait formulé l'hypothèse que les molécules d'acétone ont une forme émol en présence d'iodure de sodium. Mais Yamada a montré qu'on ne trouve aucune trace d'énolisation. Nos distances interatomiques confirment cette dernière conclusion. L'acétone se situe quasi dans le plan $x = y$; si elle se trouvait dans celui-ci, le groupe spatial serait $P6_3mc$. Un groupe méthyle, se trouvant pratiquement dans le plan $x = y$ à une hauteur d'une demi-maille, est à égale distance des deux atomes d'iode tandis que l'autre groupe méthyle sort du plan et entraîne le groupe carbonyle pour se mettre aussi à des distances égales des iodes. L'acétone garde sa symétrie mm .

2) Entourage du sodium.

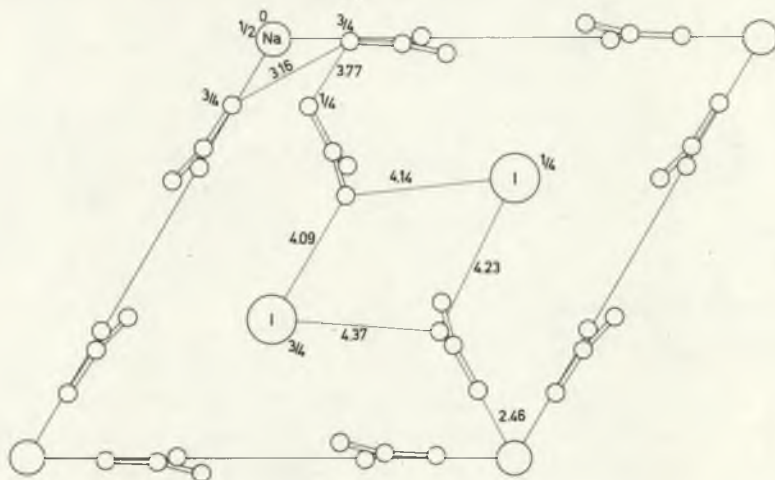
L'entourage du sodium se compose de six oxygènes, trois provenant du plan supérieur et trois provenant du plan inférieur. La distance Na-O vaut 2,46 Å. Les six oxygènes réalisent une configuration octaédrique étirée suivant l'axe d'élongation c .

3) Entourage de l'iode.

L'iode est entouré d'atomes d'hydrogène provenant des groupes méthyles des molécules d'acétone. Les distances C-I valent en moyenne 4,10 Å.

4) Distances intermoléculaires.

Sur la base de mesures de conductivité (45), Rosenthal avait suggéré que le complexe moléculaire se dissociait en Na^+ et $(I.3(CH_3)_2CO)^-$. Ceci pourrait indiquer que le composé possède une structure ionique représentée par $Na^+(I.3(CH_3)_2CO)^-$ et que par conséquent l'iode n'est pas directement lié au sodium. La structure cristalline prouve la vraisemblance de cette hypothèse. On ne constate aucune liaison entre molécules organiques et la cohésion cristalline est assurée par les liaisons Na-O et I-H. La figure suivante reproduit certaines distances interatomiques et montre les dispositions générales des molécules organiques.



l = 0				l = 1				l = 0				l = 1				
h	k	Fo	Fc	Fo	[Fc]	A	B	h	k	Fo	Fc	Fo	[Fc]	A	B	
0	1	12	12	78	79	79	2	5	1	13	-16	32	36	-34	10	
	2	37	-36	84	84	-84	2	2	42	46	<5	2	-2	-1		
	3	136	135	<3	5	-5	0	3	15	-12	20	20	20	-2		
	4	10	-3	53	47	47	5	4	13	-13	27	28	-28	4		
	5	11	-5	56	50	-50	0	5	19	23	<5	2	2	0		
	6	75	72	<5	3	-3	-1	6	<5	-2	15	15	15	-1		
	7	8	7	27	25	25	2	7	<4	0	10	10	-10	1		
	8	5	-1	23	23	-23	0	8	11	11	<4	1	1	0		
	9	28	22	<5	4	-4	0	6	1	8	-5	34	33	33	0	
	10	7	-4	8	9	9	0		2	11	-10	34	33	-33	-3	
	11	<4	1	10	9	-9	0		3	33	29	<5	6	-6	-1	
	12	13	11	<3	0	0	0		3	12	-6	15	18	18	1	
1	1	74	85	53	44	42	12	5	<5	-2	13	13	-13	0		
	2	34	-34	101	97	97	11	6	22	18	4	2	-2	0		
	3	16	-16	45	43	-43	-7	7	<4	-1	7	7	7	0		
	4	66	73	15	12	12	4	8	<3	-2	—	—	—	—		
	5	<4	-1	53	47	47	6	7	1	34	38	<6	0	0	0	
	6	4	3	30	27	-27	-1		2	<5	-10	15	19	19	0	
	7	41	45	<5	1	1	1		3	<5	-5	15	16	-15	-1	
	8	<5	-5	21	22	22	2		4	20	24	<5	1	1	0	
	9	<5	-7	10	10	-10	1	5	<4	0	9	9	9	0		
	10	13	17	<4	1	1	0	6	<4	0	9	9	-9	-1		
	11	<3	2	6	7	7	0	7	8	10	<4	0	0	0		
	12	<3	0	<3	4	-4	0	8	1	10	-10	15	15	-14	3	
2	1	50	-53	33	43	-41	15		2	19	20	<5	5	5	0	
	2	49	52	10	16	14	-6		3	<5	-1	14	15	15	0	
	3	38	-36	64	63	62	-10		4	<4	0	8	10	-10	1	
	4	20	-20	35	38	-37	7		5	11	12	<3	0	0	0	
	5	43	48	<5	2	2	0		6	<3	0	—	—	—	—	
	6	9	-10	25	26	26	-4		9	1	10	-8	18	21	21	1
	7	5	-9	20	19	-19	1			2	<5	-4	5	8	-8	-1
	8	16	18	<5	7	7	0			3	18	14	<4	0	0	0
	9	5	-6	14	16	16	-1			4	<3	-2	7	8	7	1
	10	<4	-2	6	8	-8	0		5	<3	-2	—	—	—	—	
	11	8	9	<3	0	0	0		10	1	12	14	<4	2	2	0
	3	1	34	-31	77	75	75	-3		2	<4	-4	6	7	7	-1
2		34	-31	46	47	-47	-7	3		<3	-3	6	8	-8	0	
3		75	67	<5	3	-2	-1	4		4	7	—	—	—	—	
4		13	-9	30	29	29	2	11	1	<3	-2	7	8	-8	0	
5		13	-10	35	35	-35	-2		2	6	8	<3	2	-2	0	
6		36	29	<5	5	-5	-1		12	1	<3	-1	<3	0	0	0
7		10	-7	17	19	19	0		4							
8		10	-5	7	8	-8	0	1		56	65	17	14	13	3	
9		13	12	<4	0	0	0	2		14	-16	46	43	43	4	
10		<3	-4	<3	4	4	0	3		4	-8	40	40	-39	-3	
4		1	56	65	17	14	13	3		4	40	43	7	8	-8	1
		2	14	-16	46	43	43	4		5	10	-10	15	18	18	1
	3	4	-8	40	40	-39	-3	6		<5	-6	19	17	-17	-1	
	4	40	43	7	8	-8	1	7		20	24	<5	2	2	0	
	5	10	-10	15	18	18	1	8		<4	-2	11	11	11	0	
	6	<5	-6	19	17	-17	-1	9		<3	-3	7	8	-8	0	
	7	20	24	<5	2	2	0	10		3	7	—	—	—	—	
	8	<4	-2	11	11	11	0									
	9	<3	-3	7	8	-8	0									
	10	3	7	—	—	—	—									

Structure du complexe bromure de sodium — 2 acétamide.

Partie expérimentale.

Le complexe $\text{NaBr} \cdot 2\text{NH}_2\text{COCH}_3$ a été préparé par la méthode décrite par Titherley (27), en dissolvant le bromure de sodium et l'acétamide dans l'éthanol absolu. Le complexe cristallise par refroidissement dans un excicateur au chlorure de calcium sous vide. Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles incolores dont le point de fusion est 145°C . Ceux-ci se décomposent rapidement en présence d'humidité. Il a donc été nécessaire de les monter dans des tubes scellés en verre de Lindemann.

Les paramètres de la maille ont été mesurés sur des diagrammes de rotation (suivant l'axe b) et de Weissenberg. Le spectre d'argent a servi d'étalon. Le cristal appartient au système monoclinique et ses paramètres valent :

$$\begin{aligned} a &= 9,09 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 6,48 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 17,69 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \beta &= 115^\circ 4' \pm 0,2 \end{aligned}$$

La densité calculée pour quatre unités de complexe par maille, est de $1,56 \text{ gr/cm}^3$. Les clichés ont été obtenus au moyen d'une caméra de Weissenberg munie d'un dispositif intégrateur. Le rayonnement incident était $\text{Cu K}\alpha$. Nous avons enregistré les réflexions des plans réciproques $h0l$ à $h5l$ par la technique des films superposés. Les intensités des réflexions ont été mesurées par comparaison visuelle à une échelle standard.

Elles ont été lues et corrigées par les facteurs de Lorentz, de polarisation et de rotation, et portées à une échelle absolue approximative en comparant les plans réciproques à une même série de plans réciproques de même temps d'exposition. Etant donné les faibles dimensions du cristal et sa section circulaire, on n'a pas dû faire de corrections d'absorption.

Groupe spatial.

Les réflexions $h0l$ pour $l = 2n + 1$ sont absentes. Cette condition d'extinction systématique est propre aux trois groupes spatiaux : Pc ($N^\circ 7$), P2/c (13) et $\text{P2}_1/\text{c}$ (14).

Le groupe spatial Pc en projection [010] appartient au groupe plan pl non-centrosymétrique tandis que les autres groupes spatiaux ont suivant cette même projection le groupe plan centrosymétrique p2. Pour différencier les groupes plans p1 et p2, nous avons comparé les moments z théoriques et expérimentaux (46) pour six secteurs de $2\sin\theta$.

Le r^{me} moment est donné par $\langle Z^r \rangle = \frac{\langle I^r \rangle}{\langle I \rangle^r}$

où $\langle I^r \rangle$ est le r^{me} moment de l'intensité I,

et $\langle I \rangle^r$ est la valeur moyenne de l'intensité I à la puissance r.

Pour ce groupe plan p1, les second et troisième moments valent :

$$\langle Z^2 \rangle = 2 - \frac{\sum f_j^2}{\sum f_j}$$

$$\langle Z^3 \rangle = 6 \cdot 3 \frac{\sum f_j^3}{\sum f_j^2} + 4 \frac{\sum f_j^4}{\sum f_j^3}$$

et pour le groupe plan p2,

$$\langle Z^2 \rangle = 3 - \frac{3}{2} \frac{\sum f_j^4}{\sum f_j^2}$$

$$\langle Z^3 \rangle = 15 - \frac{45}{2} \frac{\sum f_j^4}{\sum f_j^2} + 10 \frac{\sum f_j^5}{\sum f_j^3}$$

où $\sum f_j = \sum_j f_j^2$, f_j étant les facteurs atomiques de Vand et al. (35) et la somme s'étend à tous les atomes de l'unité asymétrique.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-joint :

Secteur : $2\sin \theta$	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1,0	1,0-1,2	1,2-1,4	1,4-1,6
$\langle Z^2 \rangle$ exp.	1,19	2,06	1,80	1,70	1,65	1,88
théor. p1	1,44	1,41	1,31	1,32	1,29	1,27
théor. p2	2,16	2,12	1,97	1,98	1,93	1,90
$\langle Z^3 \rangle$ exp.	3,01	5,20	3,91	3,64	3,67	5,98
théor. p1	2,63	2,47	2,05	2,08	1,97	1,91
théor. p2	6,57	6,18	5,12	5,20	4,92	4,77

Les valeurs expérimentales des deuxième et troisième moments indiquent que l'on peut écarter le groupe plan p1. Dans cette statistique, nous avons émis l'hypothèse que tous les atomes se trouvaient en positions générales. Pour confirmer ces résultats, nous avons eu recours à la statistique classique de Wilson en tenant compte de la perturbation de l'atome lourd (le brome). Nous avons calculé une fonction cumulative théorique $N'(z)$ (47) dans le cas centrosymétrique à partir des coordonnées du brome $x = 0,178$, $z = 0,323$, coordonnées obtenues par l'interprétation de la synthèse de Patterson :

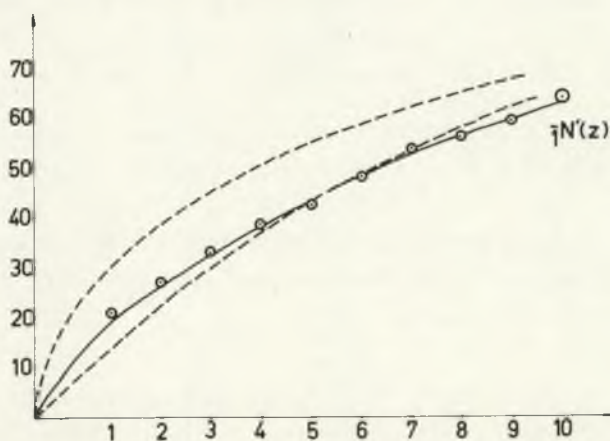
$$\tau N'(z) = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left[\sqrt{\frac{a}{2}} z + \sqrt{\frac{\omega}{2}} \right] + \operatorname{erf} \left[\sqrt{\frac{a}{2}} z - \sqrt{\frac{\omega}{2}} \right] \right\}$$

$$a = \frac{\sum f_j^2 + F_0^2}{\sum f_j^2} \quad \omega = \frac{F_0^2}{\sum f_j^2}$$

avec $\Sigma' = \Sigma f_j^2$, somme étendue aux atomes légers et F_s est la contribution des atomes lourds aux facteurs de structure. Le signe — est à prendre pour $\sqrt{\frac{a^2}{2}} \geq \sqrt{\frac{w}{2}}$, et le signe + pour $\sqrt{\frac{a^2}{2}} < \sqrt{\frac{w}{2}}$

La fonction cumulative ${}_1N'(z)$ pour un cristal non-centrosymétrique est différente. L'exactitude de la démonstration de Collin (47), pour ce dernier cas a été contestée par Sim (48) qui admet néanmoins, en conclusion de son travail, que les distributions ${}_1N'(z)$ et ${}_1N'(z)$ sont très différentes.

Nous constatons un accord parfait entre les valeurs $N(z)$ expérimentales et la courbe théorique ${}_1N'(z)$. Par conséquent, le groupe plan p2 doit être retenu. Le diagramme suivant, nous montre la fonction de répartition des fractions d'intensité moyenne (z) en fonction de z .



Structure bidimensionnelle projetée suivant [001]

Positions du brome et du sodium.

Pour simplifier les calculs, nous sommes passés au groupe plan p2 en transformant les indices et les paramètres de la manière suivante :

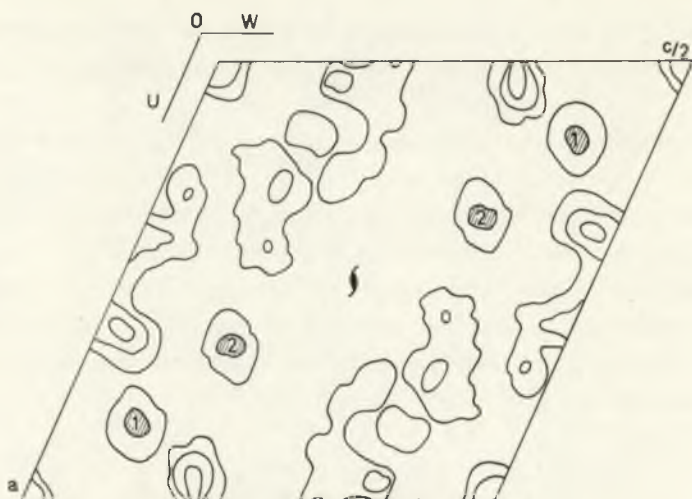
$$H = h, L = l/2$$

$$a' = a, c' = c/2 (Z = 2).$$

A partir des intensités des réflexions HOL, nous avons calculé une fonction de Patterson P (UW). Cette synthèse montre deux pics importants qui correspondraient au pic Br-Br.

Hypothèses	U	W
1	0,180	0,840
2	0,356	0,645

A partir de ces coordonnées, nous avons calculé un facteur de structure corrigé par le facteur de température moyen $B = 3,31 \text{ \AA}^2$ obtenu par la méthode de Wilson (30). Un calcul de coefficient de désaccord sur les axes HOO et

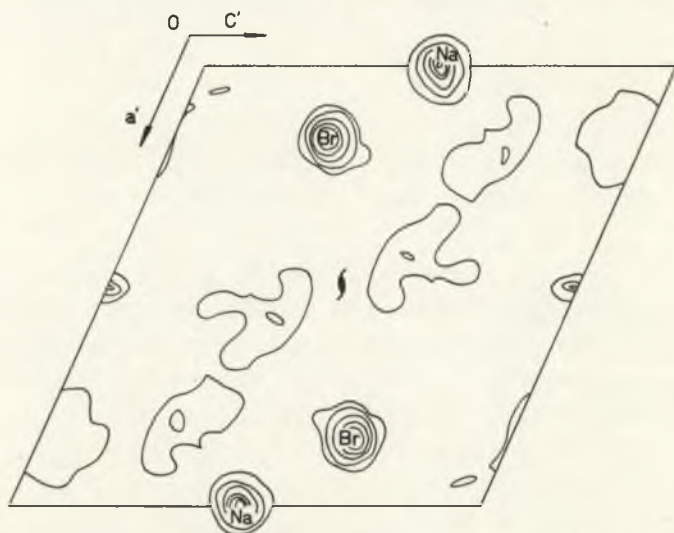


OOL nous donne pour la première hypothèse un R de 54 % et pour la seconde hypothèse un R de 35 %. Par conséquent cette première hypothèse peut être rejetée.

A partir d'une synthèse de Patterson ponctualisée, c'est-à-dire une représentation de la densité vectorielle dont les pics sont aiguisés en modifiant les intensités de la manière suivante :

$$I^s = \frac{I}{\int_{\Omega} e^{-2f(\theta)}$$

où $f^2\text{Br}$ est le carré du facteur atomique du brome, nous avons calculé une fonction minimum M_2 en superposant les origines de deux Patterson sur chacun des bromes dans la maille.



Les pics résultants nous donnent le position de la partie minérale :

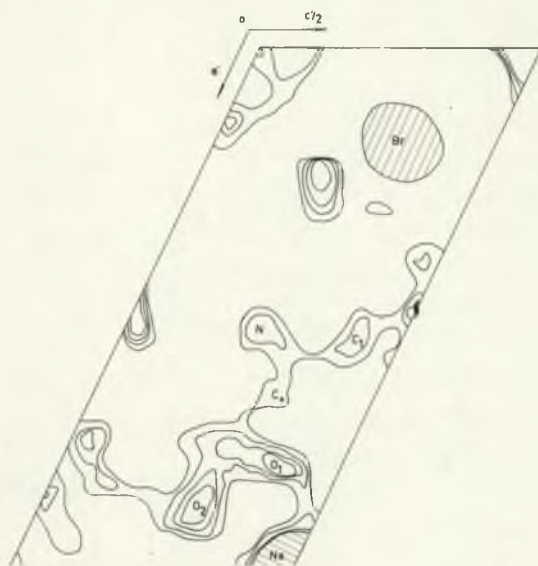
	X	Y
Br	0,178	0,323
Na	0,000	0,477

quant aux plages, elles appartiennent aux squelettes organiques.

Un calcul de facteurs de structure, à partir de la position des atomes lourds, brome et sodium, a donné un coefficient de désaccord de 40,9 %.

Position des molécules organiques.

Pour déterminer les positions des atomes des molécules organiques, on peut employer la méthode de l'atome lourd. Nous avons en premier lieu calculé une série de Fourier $\rho(XZ)$, avec comme coefficients les facteurs observés affectés de signes des facteurs calculés pour le brome et le sodium. Ceci nous donne la projection dans le plan XZ de la somme des densités électroniques correspondant aux atomes de la structure (cfr la figure suivante).



De cette synthèse de Fourier, on tire les coordonnées suivantes :

	X	Z
Br	0,179	0,331
Na	0,000	0,500
O ₁	0,797	0,383
O ₂	0,886	0,282

coordonnées qui donnent un coefficient de désaccord de 31,5 %.

Nous avons effectué une série de Fourier des différences (pour le sodium et le brome) de Woolfson (49) afin de tenir compte d'un plus grand nombre de facteurs de structure $F(HOL)$. L'expression s'écrit

$$\sigma_z = \sum \sum S_c \left\{ |F_o| \tanh \frac{|F_o \cdot F_c|}{4 f_c^2} - |F_c| \right\} \cos 2\pi (H_x + L_z)$$

où S_c représente le signe du facteur calculé et le coefficient du facteur observé F_o provient des probabilités pour que $F_c(HOL)$ et $F_o(HOL)$ soient de mêmes signes ou de signes contraires.



L'interprétation de cette série des différences (voir la figure précédente) donne les coordonnées suivantes :

	X	Z
Br	0,179	0,331
Na	0,000	0,500
O ₁	0,797	0,383
O ₂	0,886	0,282
N	0,545	0,262
C ₀	0,674	0,341
C ₁	0,583	0,417

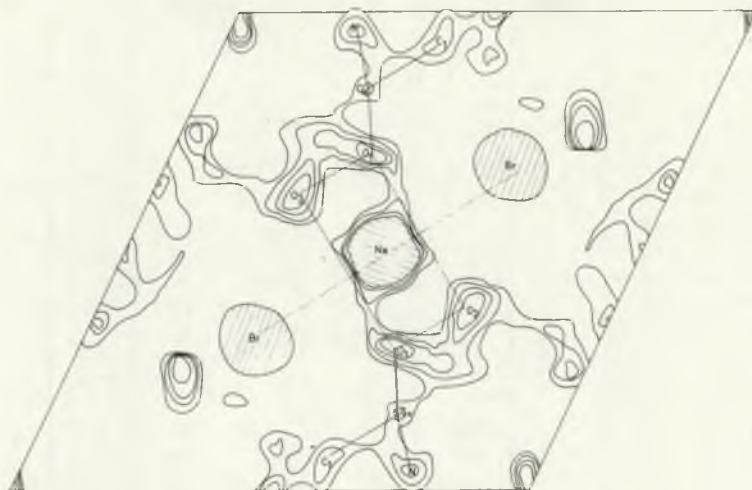
celles-ci fournissent un coefficient de désaccord de 28,6 %.

Il reste trois atomes d'une molécule organique à placer; leur localisation s'avère difficile car il y a un recouvrement partiel en projection XZ. D'autre part la contribution des molécules organiques ne modifiant pas les signes des facteurs de structure, il nous est impossible de raffiner davantage ces positions et par conséquent, nous devons passer à un travail tridimensionnel (ce travail est en cours).

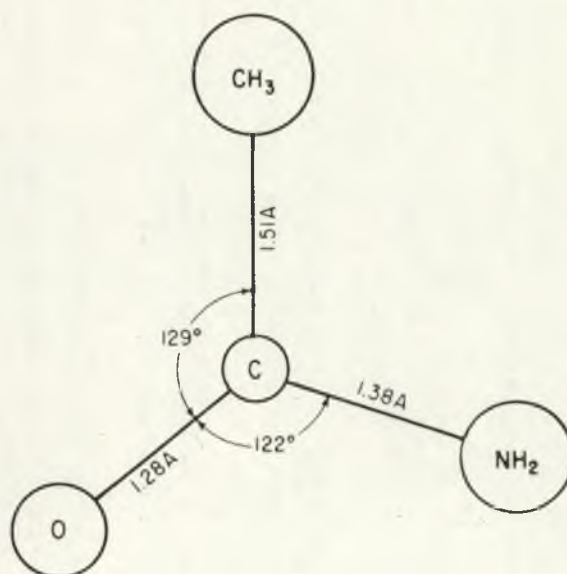
Discussion des résultats.

A partir de cette première étape structurale, nous déduisons que le sodium est entouré octaédriquement de deux bromes et de quatre oxygènes provenant des molécules organiques. Le plan des quatre oxygènes est perpendiculaire à l'axe brome-brome et de plus, la distance Na-O est de l'ordre de la distance Na-O de NaBr.2 H₂O (22). Les groupements NH₂ et CH₃ sont

tournés vers les bromes. Quant aux distances et angles de valence des molécules d'acétamide, elles seront similaires à celles données par Harker (50).



Entourage du sodium.



Distances interatomiques et angles de valence de l'acétamide.

FACTEURS DE STRUCTURE POUR LE PLAN RECIPROQUE HOL.

H	L	Fc	Fo	H	L	Fc	Fo	H	L	Fc	Fo	H	L	Fc	Fo
1	0	19	20	0	5	-13	11	6	<u>2</u>	7	5	3	<u>7</u>	-2	2
2	0	-9	10	1	5	1	2	7	<u>2</u>	6	8	4	<u>7</u>	-18	12
3	0	-23	24	2	5	7	7	8	<u>2</u>	—	—	5	<u>7</u>	-11	14
4	0	-1	4	3	5	—	—	9	<u>2</u>	5	1	6	<u>7</u>	-5	7
5	0	18	18	4	5	-8	7	10	2	7	7	7	<u>7</u>	8	8
6	0	15	13	5	5	-5	3	—	—	—	—	8	<u>7</u>	4	7
7	0	3	2	6	5	-3	2	1	<u>3</u>	6	2	9	<u>7</u>	-3	2
8	0	-6	6	7	5	2	1	2	<u>3</u>	-25	26	10	<u>7</u>	-6	6
9	0	—	—	—	—	—	—	3	<u>3</u>	-25	27	—	—	—	—
10	0	3	1	0	6	13	14	4	<u>3</u>	-9	9	1	<u>8</u>	-7	8
—	—	—	—	1	6	10	6	5	<u>3</u>	8	11	2	<u>8</u>	-1	6
0	1	-42	21	2	6	-5	8	6	<u>3</u>	4	6	3	<u>8</u>	6	5
1	1	-22	8	3	6	-6	5	7	<u>3</u>	-5	6	4	<u>8</u>	14	14
2	1	-15	14	4	6	—	—	8	<u>3</u>	-14	14	5	<u>8</u>	2	7
3	1	15	14	5	6	4	6	9	3	-4	6	6	<u>8</u>	-4	2
4	1	9	7	6	6	6	3	—	—	—	—	7	<u>8</u>	-3	5
5	1	-4	6	—	—	—	—	1	<u>4</u>	17	9	8	<u>8</u>	2	1
6	1	-15	13	0	7	-5	9	2	<u>4</u>	32	25	9	<u>8</u>	8	7
7	1	-9	8	1	7	-12	8	3	<u>4</u>	8	13	10	<u>8</u>	4	4
8	1	—	—	2	7	-4	2	4	<u>4</u>	-14	9	—	—	—	—
9	1	2	3	3	7	1	1	5	<u>4</u>	-13	15	1	<u>9</u>	—	—
—	—	—	—	4	7	4	3	6	<u>4</u>	—	—	2	<u>9</u>	-7	3
0	2	-17	6	5	7	-1	1	7	<u>4</u>	16	16	3	<u>9</u>	-5	6
1	2	10	18	—	—	—	—	8	<u>4</u>	14	15	4	<u>9</u>	-2	3
2	2	27	26	0	8	—	—	9	<u>4</u>	—	—	5	<u>9</u>	4	4
3	2	13	10	1	8	5	6	10	<u>4</u>	-6	5	6	<u>9</u>	5	6
4	2	-2	4	2	8	7	6	—	—	—	—	7	<u>9</u>	—	—
5	2	-5	7	—	—	—	—	1	<u>5</u>	22	25	8	<u>9</u>	-6	5
6	2	—	—	0	9	3	2	2	<u>5</u>	13	18	9	<u>9</u>	-5	6
7	2	8	8	1	9	—	—	3	<u>5</u>	1	2	—	—	—	—
8	2	7	7	2	9	-3	3	4	<u>5</u>	15	16	1	<u>10</u>	5	2
—	—	—	—	—	—	—	—	5	<u>5</u>	0	3	2	<u>10</u>	7	6
0	3	27	25	0	10	-1	2	6	<u>5</u>	12	12	3	<u>10</u>	1	5
1	3	6	7	—	—	—	—	7	<u>5</u>	12	14	4	<u>10</u>	—	—
2	3	-21	18	1	1	-5	3	8	<u>5</u>	3	5	5	<u>10</u>	-2	4
3	3	-24	18	2	1	23	10	9	<u>5</u>	3	6	6	<u>10</u>	1	2
4	3	-10	7	3	1	-6	13	10	5	3	5	7	<u>10</u>	6	4
5	3	4	5	4	1	-18	16	—	—	—	—	8	<u>10</u>	4	5
6	3	9	5	5	1	-24	25	1	<u>6</u>	9	10	—	—	—	—
7	3	-2	4	6	1	-2	4	2	<u>6</u>	-7	2	—	—	—	—
8	3	-5	5	7	1	6	8	3	<u>6</u>	-1	5	—	—	—	—
—	—	—	—	8	1	8	8	4	<u>6</u>	—	—	—	—	—	—
0	4	-4	10	9	1	-3	3	5	<u>6</u>	13	11	—	—	—	—
1	4	-10	7	10	1	-8	6	6	<u>6</u>	12	14	—	—	—	—
2	4	4	6	—	—	—	—	7	<u>6</u>	-1	2	—	—	—	—
3	4	11	2	1	2	-6	11	8	<u>6</u>	-5	4	—	—	—	—
4	4	14	15	2	2	-5	20	9	<u>6</u>	-2	5	—	—	—	—
5	4	—	—	3	2	31	24	—	—	—	—	—	—	—	—
6	4	-5	5	4	2	25	26	1	<u>7</u>	5	2	—	—	—	—
7	4	-2	2	5	2	12	14	2	<u>7</u>	11	9	—	—	—	—

Structure cristalline du complexe chlorure de lithium — dioxanne 1,4.

Partie expérimentale.

Le complexe cristallin $\text{LiCl} \cdot \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$ a été préparé au laboratoire suivant la méthode décrite par H. Rheinboldt (26), en dissolvant le chlorure de lithium dans l'éthanol absolu et en y ajoutant du dioxanne 1,4 en excès. Le complexe, formé après quelques heures, cristallise sous forme de fines aiguilles incolores (point de fusion 120°C.). Les cristaux étant hygroscopiques, ont dû être montés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann. Les paramètres de la maille ont été mesurés comme précédemment sur des diagrammes de rotation (suivant l'axe c) et de Weissenberg. Le spectre de l'argent a servi d'étalon. Le cristal appartient au système orthorhombique et ses paramètres valent :

$$\begin{aligned} a &= 8,03 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 11,32 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 7,14 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Pour quatre unités de molécules complexes par maille, la densité calculée est de $1,31 \text{ gr/cm}^3$, valeur en accord avec la densité expérimentale mesurée par la méthode de flottaison de $1,33 \text{ gr/cm}^3$.

Les clichés ont été obtenus au moyen d'une caméra de Weissenberg munie d'un dispositif intégrateur. Le rayonnement incident était de $\text{Cu K}\alpha$. Nous avons enregistré les réflexions des plans réciproques $hk0$ et $hk5$ par la technique des films superposés. Les intensités des réflexions ont été mesurées par comparaison avec une échelle standard. Elles ont été lues indépendamment par deux observateurs, corrigées par les facteurs de Lorentz, de polarisation et de rotation, et portées à une échelle absolue. Etant donné les faibles dimensions du cristal, on n'a pas dû faire de corrections d'absorption.

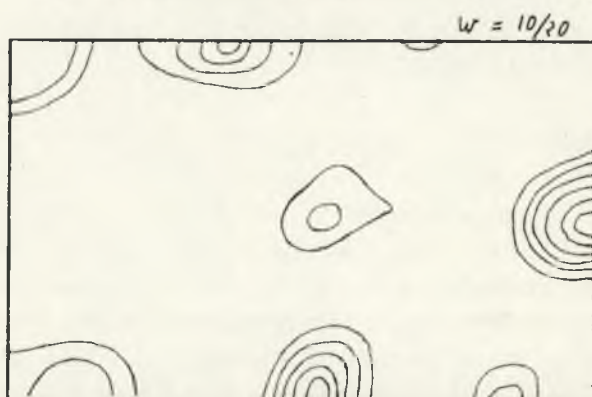
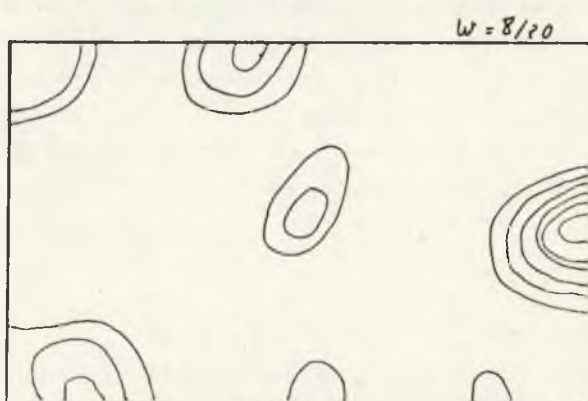
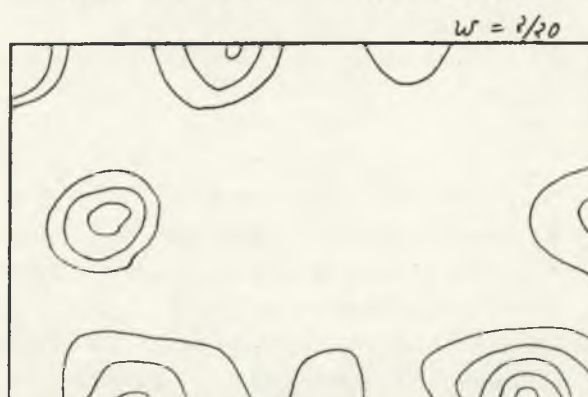
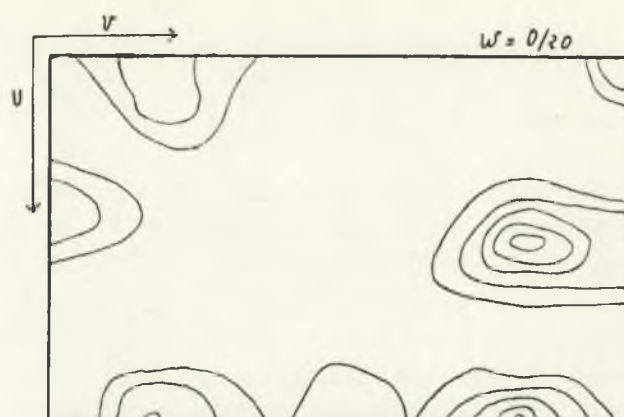
Groupe spatial.

Seules les réflexions $h00$ pour $h = 2n + 1$ et $00l$ pour $l = 2n + 1$ sont absentes. Ces conditions d'extinctions systématiques sont propres aux deux groupes spatiaux suivants : $P2_12_12_1$ (19) et $P2_12_12$ (18).

Le groupe spatial $P2_12_12_1$ peut être éliminé par l'examen de la fonction de Patterson tridimensionnelle.

Position du chlore.

A partir des intensités des réflexions $hk0$, nous avons tenté de calculer une synthèse de Patterson à deux dimensions suivant le plan $[001]$. L'interprétation de ce diagramme vectoriel s'est révélée infructueuse à cause de l'important recouvrement atomique suivant cette projection. Dès lors nous sommes passés au calcul d'une fonction de Patterson tridimensionnelle $P(uvw)$. Les figures suivantes nous donnent les coupes 0, 2, 8 et 10/20 de ce Patterson :



Nous constatons la localisation de pics intenses Cl-Cl sur les plans de Harker, ce qui justifie le groupe spatial $P2_12_12_1$. On en déduit les coordonnées des atomes de chlore.

	x	y	z
Atome initial	0,138	—0,028	0,209
Atome rattaché à $2_1//a$	0,362	0,028	0,709
à $2_1//b$	0,638	0,528	—0,209
à $2_1//c$	—0,138	0,472	0,291

Un calcul de facteurs de structure, à partir de la position du chlore, a donné les coefficients de désaccord pour les six plans réciproques suivants :

$$R(hk0) = 0,58$$

$$R(hk1) = 0,47$$

$$R(hk2) = 0,33$$

$$R(hk3) = 0,28$$

$$R(hk4) = 0,32$$

$$R(hk5) = 0,37$$

Nous n'avons pas tenu compte dans ce calcul du R des réflexions pour lesquelles l'intensité est inférieure au minimum observable.

Position des molécules organiques.

Pour déterminer les positions des atomes des molécules organiques, on peut employer la méthode de l'atome lourd. Nous avons calculé une série de Fourier tridimensionnelle $\rho(xyz)$ avec comme coefficients les facteurs de structure observés nantis des signes des facteurs calculés pour le chlore. Cette densité électronique nous donne la position de toute la molécule organique sauf celle d'un atome de carbone dont les coordonnées se retrouvent à partir du centre de symétrie moléculaire. Les nouvelles coordonnées déterminées grâce à cette dernière synthèse de Fourier donnent des coefficients de désaccord pour les divers plans réciproques :

$$R(hk0) = 0,33$$

$$R(hk1) = 0,34$$

$$R(hk2) = 0,26$$

$$R(hk3) = 0,24$$

$$R(hk4) = 0,33$$

$$R(hk5) = 0,24$$

Affinement des coordonnées.

Une nouvelle série de Fourier permet d'affiner les coordonnées et de localiser le lithium. Les coordonnées x , y , z de même que les constantes de température B des atomes des molécules organiques ont été précisées par la méthode

des moindres carrés. Les calculs ont été effectués sur un ordinateur Wegematic 1000 (33). Un poids statistique artificiel w a été choisi pour accélérer le raffinement d'après la méthode de Hughes (34). On a admis un facteur de température indépendant, mais isotrope, pour chacun des atomes. Le minimum pour r ($r = \sum w ([F_o] - [F_c])^2$) a été atteint après cinq tours de moindres carrés. Le tableau suivant indique la variation du R total et de r le long du processus d'itération.

	R	r
1	0,325	0,15
2	0,276	0,115
3	0,215	0,079
4	0,196	0,0723
5	0,192	0,0722

Au cinquième tour, on obtient les valeurs suivantes des coefficients d'accord pour les six plans réciproques hkl , compte tenu de toutes les réflexions et attribuant à celles dont l'intensité est inférieure au seuil d'observation, d'une part un facteur observé égal à la moitié du minimum observable pour le plan réciproque $hk0$ et les axes $h01$ à $h05$ et $0k1$ à $0k5$, d'autre part un facteur observé égal au $2/3$ du minimum observable pour toutes les autres réflexions :

$$R(hk0) = 0,15$$

$$R(hk1) = 0,18$$

$$R(hk2) = 0,19$$

$$R(hk3) = 0,18$$

$$R(hk4) = 0,21$$

$$R(hk5) = 0,27$$

Les coordonnées atomiques finales en fractions de paramètres, et les constantes de température en $\text{\AA}^2$, sont rassemblées dans le tableau suivant :

	x	y	z	B
Li	0,3887	0,0431	0,3502	7,10
Cl	0,3592	0,0225	0,6909	4,47
C ₁	0,4180	0,2319	0,1091	6,21
C ₂	0,3434	0,3588	0,0837	6,43
C ₁ '	0,4878	0,2800	0,4436	6,38
C ₂ '	0,4132	0,4069	0,4183	6,97
O ₁	0,4066	0,2005	0,3090	5,69
O ₂	0,4246	0,4383	0,2184	5,82

Discussion des résultats.

1. Structure du dioxanne 1,4.

Dans le complexe $\text{LiCl} \cdot \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$, le dioxanne 1,4 a la forme fauteuil et garde sa symétrie $2/m$, si l'on ne considère pas les atomes d'hydro-

gène. Les distances interatomiques et angles de valence sont indiqués dans le tableau suivant :

$$\begin{aligned}\text{O}-\text{C} &: 1,47 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \text{C}-\text{C} &: 1,56 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} &: 117,3^\circ \pm 1^\circ \\ \text{O}-\text{C}-\text{C} &: 180,6^\circ \pm 1^\circ\end{aligned}$$

Les précisions relativement faibles sont dues au fait que sur les plans réciproques enregistrés se superposent un spectre de poudre (LiCl) qui altère les intensités. Nous pouvons comparer nos distances à celles obtenues par d'autres auteurs.

Composés	Réf.	C-O	C-C	C-O-C	O-C-C	Conf. mol.
LiCl. diox.		1,47	1,56	117°	109°	fauteuil
Br ₂ . diox.	(51)	1,41	1,54	116°	111°	fauteuil
Cl ₂ . diox.	(52)	1,44	1,52	111°	109°	fauteuil
H ₂ SO ₄ . diox.	(53)	1,44	1,53			
		1,47	1,59			bateau
		1,42				
		1,41				
Dioxanne 1,4	(54)	1,44	1,51	113°	110°	fauteuil

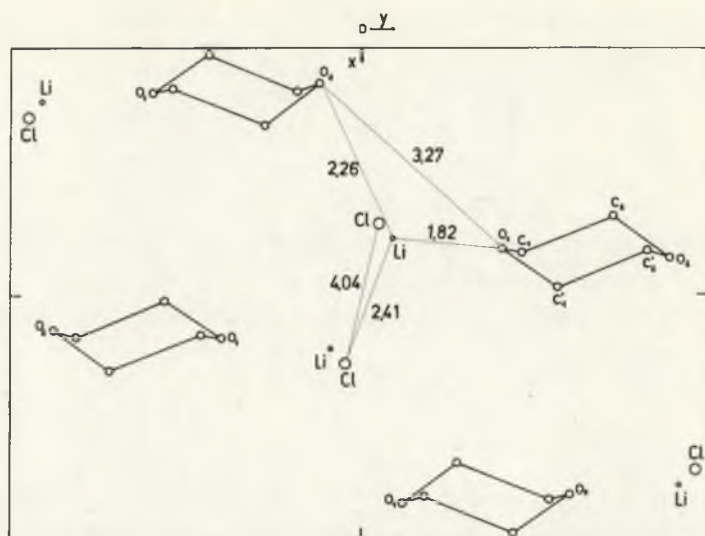
2. Entourage du lithium.

L'entourage du lithium est tétraédrique. Il se compose de deux oxygènes provenant de deux molécules de dioxanne et de deux chlores; la distance moyenne Li-O est de 2,04 Å et la distance Li-Cl de 2,44 Å est inférieure à la distance Li-Cl dans le chlorure de lithium (54).

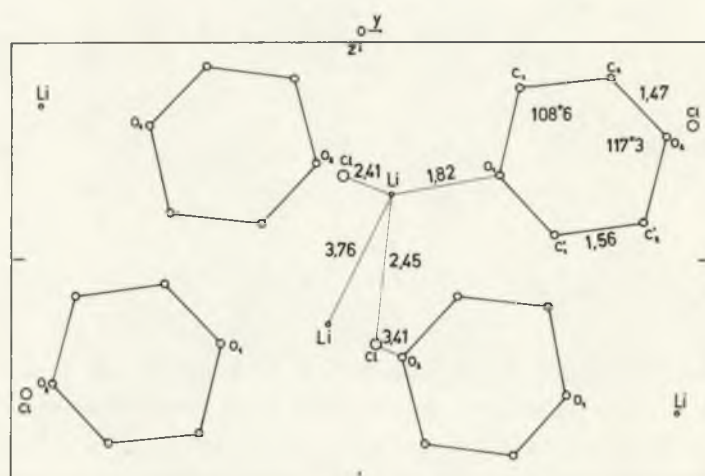
Une distance Li-O est plus courte que la somme des rayons de covalence, mais cependant supérieure à la somme du rayon ionique du lithium et du rayon covalent de l'oxygène.

3. Distances interatomiques.

Les figures suivantes mentionnent les distances intermoléculaires. Les plus courtes distances entre molécules sont de l'ordre de 3,3 Å, distances néanmoins supérieures à la somme des rayons de Van der Waals. On remarque qu'il n'y a aucune liaison importante entre molécules organiques et que la cohésion cristalline est assurée par des liaisons Li-O et Li-Cl. Les distances Cl-Cl et O-O valent respectivement 4,04 et 3,27 Å.



Projection suivant [001]



Projection suivant [100]

TABLEAU DES FACTEURS DE STRUCTURE
OBSERVES ET CALCULES POUR LES PLANS RECIPROQUE HKL.

l = 0				l = 0				l = 1			
h k		Fo	$\frac{1}{4} [Fc] Fo_A Fo_B$	h k		Fo	$\frac{1}{4} [Fc] Fo_A Fo_B$	h k		Fo	$\frac{1}{4} [Fc] Fo_A Fo_B$
2 0	175	11,0	175	5 7	7	0,6	—7	2 1	212	15,3	—204,0 —58
4 0	182	13,0	—182	6 7	29	1,9	—29	3 1	125	9,4	—65,5 —106
6 0	6	0,5	—6	7 7	6	0,3	—6	4 1	25	1,6	9,4 —23
8 0	7	1,3	7	8 7	10	0,8	10	5 1	31	2,0	—8,0 —30
10 0	4	0,6	—4	0 8	6	0,2	—6	6 1	32	2,5	31,8 —4
1 1	75	6,6	—76	1 8	44	2,5	—44	7 1	25	1,6	22,1 12
2 1	263	18,7	263	2 8	28	1,8	—28	8 1	19	1,8	—17,8 —7
3 1	4	0,3	—4	3 8	32	2,3	—32	9 1	9	0,8	—3,1 8
4 1	73	5,2	73	4 8	7	0,8	—7	0 2	38	7,8	38,0 —
5 1	104	7,1	—104	5 8	7	0,1	—7	1 2	47	9,8	15,9 44
6 1	11	0,9	—11	6 8	19	1,5	19	2 2	87	5,9	7,3 87
7 1	10	0,9	—10	7 8	27	2,1	—27	3 2	94	7,6	0,2 —94
8 1	7	0,5	—7	1 9	17	1,6	—17	4 2	26	1,6	—21,3 —15
9 1	29	1,9	—29	2 9	47	3,2	47	5 2	34	2,5	—24,2 —24
0 2	76	7,3	76	3 9	30	1,8	—30	6 2	28	2,1	13,2 —25
1 2	82	4,1	—82	4 9	32	2,1	—32	7 2	37	3,1	3,4 37
2 2	104	5,4	—104	5 9	7	0,0	—7	8 2	15	0,2	6,7 13
3 2	25	2,0	—25	6 9	28	1,5	—28	9 2	8	0,3	6,9 4
4 2	108	6,9	—108	0 10	7	0,1	7	0 3	26	1,6	—26
5 2	6	1,2	—6	1 10	40	2,5	—40	1 3	56	4,0	47,7 29
6 2	24	2,1	—24	2 10	7	0,1	7	2 3	150	11,9	—149,6 11
7 2	13	0,8	—13	3 10	40	2,7	—40	3 3	7	0,5	6,0 4
8 2	17	1,2	17	4 10	7	0,3	—7	4 3	43	3,2	—15,0 40
9 2	6	0,3	—6	5 10	27	1,4	—27	5 3	31	2,4	—3,4 —31
1 3	123	7,9	—123	6 10	5	0,1	—5	6 3	36	3,0	32,4 16
2 3	123	7,2	112	1 11	7	0,1	—7	7 3	10	0,9	9,0 —4
3 3	4	0,7	—4	2 11	40	2,5	40	8 3	10	0,7	—10,0 1
4 3	13	0,9	—13	3 11	7	0,1	—7	9 3	8	0,6	1,6 8
5 3	93	7,0	—93	4 11	6	0,7	—6	0 4	186	14,1	126,0 —
6 3	19	1,5	—19	5 11	5	0,0	—5	1 4	19	2,0	2,7 19
7 3	7	0,6	—7	6 11	12	1,2	—12	2 4	59	4,1	46,0 37
8 3	6	0,8	6	0 12	35	1,2	—35	3 4	76	6,2	3,7 —76
9 3	22	2,1	—22	1 12	38	1,9	—38	4 4	74	5,5	—66,4 —33
0 4	168	12,6	168	2 12	6	0,3	—6	5 4	10	0,4	—7,8 —6
1 4	56	4,2	—45	3 12	6	0,3	—6	6 4	21	1,7	—17,3 —12
2 4	52	3,0	52	4 12	19	1,5	—19	7 4	27	2,8	3,1 27
3 4	52	3,6	—52	1 13	11	0,6	—11	8 4	10	1,1	0,9 10
4 4	60	3,9	—60	2 13	5	0,9	—5	9 4	8	0,5	7,0 —4
5 4	36	3,2	—36	3 13	4	0,3	—4	0 5	58	4,2	—58
6 4	7	0,8	7	4 13	3	0,6	—3	1 5	32	2,3	15 28
7 4	53	3,8	—53	0 14	4	0,1	—4	2 5	8	0,8	—3 7
8 4	19	1,3	19	1 14	4	0,7	—4	3 5	54	3,4	—43 —34
1 5	149	9,8	—149	Facteur d'échelle : k = 14,49				4 5	56	3,9	53 19
2 5	126	9,2	126					5 5	58	4,8	—22 —54
3 5	112	7,6	—112	l = 1		Fo		6 5	29	2,2	20 —21
4 5	36	3,0	36	h k		$\frac{1}{4} [Fc] Fo_A Fo_B$		7 5	10	0,2	8 6
5 5	34	2,8	—34	1 0		187 12,5		8 5	22	1,8	—20 —8
6 5	23	1,3	—23	2 0		60 4,2		9 5	16	1,2	—16
7 5	13	1,3	—13	3 0		110 7,4		0 6	34	3,2	34 —
8 5	6	0,2	6	4 0		6 0,9		1 6	74	4,9	18 72
0 6	5	1,0	5	5 0		38 3,0		2 6	8	0,8	—2 8
1 6	63	4,7	—63	6 0		15 1,6		3 6	38	2,6	19 —33
2 6	56	3,6	—56	7 0		52 4,8		4 6	10	1,2	—10 —
3 6	152	7,3	—152	8 0		8 0,3		5 6	19	1,5	—9 —16
4 6	44	2,9	—44	9 0		7 0,2		6 6	16	1,7	15 —4
5 6	31	2,8	—31	10 0		4 0,5		7 6	15	1,1	—8 13
6 6	29	2,3	29	0 1		40 2,9		8 6	8	0,7	8 1
7 6	24	1,7	—24	1 1		93 7,8 39,6		9 6	6	0,2	5 —4
8 6	16	1,0	16	2 1		40 2,9		0 7	37	2,2	—37
1 7	6	0,9	—6	3 1		40 2,9		1 7	47	3,8	34 33
2 7	78	5,7	78	4 1		40 2,9		2 7	46	3,7	—46 7
3 7	16	0,9	—16	5 1		40 2,9		3 7	10	0,9	—8 5
4 7	6	0,8	—6	6 1		40 2,9		4 7	22	2,0	13 18

l = 1					l = 2					l = 2				
h k		Fo $\frac{1}{4}$ [Fc] Fo _A Fo _B			h k		Fo $\frac{1}{4}$ [Fc] Fo _A Fo _B			h k		Fo $\frac{1}{4}$ [Fc] Fo _A Fo _B		
5 7	35	3,0	3	-35	3 1	33	3,2	-27	-19	5 8	10	1,0	9	-3
6 7	27	1,7	27	-4	4 1	40	3,4	-18	-36	6 8	18	1,4	-11	-14
7 7	15	0,7	15	-1	5 1	58	5,2	1	58	7 8	8	1,2	2	-8
8 7	8	0,4	-6	-5	6 1	10	1,6	4	9	0 9	43	2,4	-	43
0 8	65	5,6	65	-	7 1	10	0,5	2	10	1 9	57	3,3	54	-18
1 8	62	4,1	38	49	8 1	10	1,3	4	9	2 9	29	1,9	-26	13
2 8	15	0,9	-9	-12	9 1	8	1,4	-3	-7	3 9	44	2,6	-39	-21
3 8	26	2,2	23	-13	0 2	136	11,8	-136	-	4 9	13	1,0	11	-7
4 8	44	3,4	-44	-4	1 2	63	5,6	-49	40	5 9	12	1,1	-12	-2
5 8	26	1,5	-13	-22	2 2	6	1,8	-5	-3	6 9	11	0,9	11	-1
6 8	10	0,6	10	-	3 2	42	3,6	-24	-34	0 10	8	0,1	-8	-
7 8	9	0,1	-1	9	4 2	47	2,6	47	3	1 10	39	2,0	14	36
0 9	11	0,6	-	11	5 2	28	2,7	27	-5	2 10	13	2,0	3	13
1 9	46	3,4	-19	42	6 2	25	2,1	-25	-4	3 10	33	1,7	19	-27
2 9	11	0,7	5	10	7 2	19	1,2	-2	19	4 10	9	0,5	9	-3
3 9	38	2,3	-13	36	8 2	10	0,9	-10	1	5 10	9	0,3	8	-4
4 9	24	1,3	24	4	9 2	8	1,2	-8	1	6 10	13	0,7	-3	-13
5 9	15	1,8	-	-15	0 3	82	7,0	-	82	0 11	8	0,1	-	8
6 9	13	0,8	9	-9	1 3	26	2,5	19	-18	1 11	10	0,3	9	-4
7 9	8	0,5	3	-8	2 3	50	4,1	-35	-36	2 11	25	1,9	-25	-4
0 10	8	2,6	8	-	3 3	22	1,4	-16	15	3 11	24	1,3	-22	-9
1 10	23	1,1	21	9	4 3	55	4,7	-8	-54	4 11	26	0,6	23	-12
2 10	38	1,5	-22	31	5 3	46	3,9	14	44	5 11	8	0,3	-2	-8
3 10	10	0,3	8	-6	6 3	19	1,6	1	19	6 11	6	0,9	6	-
4 10	25	1,8	-25	5	7 3	10	1,4	10	1	0 12	7	0,7	7	-
5 10	19	1,0	-19	2	8 3	17	1,1	-10	14	1 12	9	1,2	1	9
6 10	18	1,2	18	-1	9 3	8	1,1	-1	-8	2 12	9	1,1	1	9
7 10	6	0,1	-5	4	0 4	92	7,1	-92	-	3 12	8	1,0	-	-8
0 11	8	1,7	-	-8	1 4	65	4,8	-44	-48	4 12	7	0,8	-4	-6
1 11	24	1,8	1	24	2 4	55	4,2	22	51	0 13	6	0,3	-	6
2 11	16	0,3	14	-8	3 4	61	4,5	-42	-47	1 13	8	0,6	7	4
3 11	18	1,1	10	15	4 4	66	4,8	64	-16	2 13	7	0,8	-6	4
4 11	13	0,7	1	13	5 4	18	1,3	18	4	3 13	6	0,6	-6	2
5 11	15	1,3	2	-15	6 4	29	1,7	11	27	0 14	4	0,5	4	-
6 11	6	0,2	2	-6	7 4	29	1,7	11	27	1 14	4	0,6	1	4
0 12	8	1,3	8	-	8 4	9	0,7	-8	3	Facteur d'échelle : k = 12,78				
1 12	10	0,6	8	6	0 5	28	2,7	0	28					
2 12	9	0,6	-9	-1	1 5	62	4,5	27	-57					
3 12	9	0,5	8	4	2 5	78	5,5	-77	-10					
4 12	19	1,2	-19	-	3 5	55	3,2	-20	-51					
0 13	7	0,6	-	-7	4 5	12	0,9	24	-12	l = 3				
1 13	8	1,5	-3	7	5 5	22	2,1	-13	17					
2 13	8	0,4	6	6	6 5	34	2,2	17	29	h k		Fo $\frac{1}{4}$ [Fc] Fo _A Fo _B		
3 13	7	0,9	-	7	7 5	18	0,3	11	15					
4 13	6	0,6	-1	6	8 5	11	0,9	-8	8	1 0	89	5,9	-	-89
0 14	4	1,0	4	-	0 6	44	3,4	-44	-	2 0	105	8,6	-	-105
1 14	5	0,5	-	-5	1 6	49	3,5	-34	36	3 0	45	3,7	-	45
Facteur d'échelle : k = 12,96					2 6	8	1,9	1	8	4 0	32	2,3	-	32
					3 6	28	2,2	-8	-27	5 0	10	0,0	-	-10
l = 2		Fo $\frac{1}{4}$ [Fc] Fo _A Fo _B			4 6	42	2,8	28	-31	6 0	48	3,8	-	48
					5 6	34	2,1	33	-7	7 0	23	2,0	-	-23
h k					6 6	13	1,2	-7	-11	8 0	10	0,9	-	-10
					7 6	24	1,6	-1	24	9 0	7	0,1	-	-7
1 0	83	6,7	-83	-	8 6	8	1,2	-5	7	0 1	20	1,9	-	20
2 0	4	0,3	-4	-	0 7	7	0,6	-	7	1 1	110	9,0	-105	-32
3 0	20	1,1	-20	-	1 7	23	2,2	15	-19	2 1	39	2,8	37	-13
4 0	77	6,8	77	-	2 7	71	5,1	-71	-7	3 1	68	5,3	66	-15
5 0	45	3,8	45	-	3 7	26	1,9	-24	-9	4 1	32	2,4	4	-32
6 0	8	0,7	8	-	4 7	22	1,4	-6	-21	5 1	32	2,4	4	-32
7 0	8	0,7	-8	-	5 7	10	1,2	-	10	5 1	26	2,3	25	7
8 0	8	0,6	-8	-	6 7	18	1,2	18	-	6 1	23	0,8	-19	-12
9 0	7	1,1	-7	-	7 7	20	1,2	20	-4	7 1	23	2,0	-23	-3
10 0	3	0,7	3	-	8 7	7	0,5	-6	4	8 1	10	0,6	9	4
0 1	63	4,9	-	63	0 8	34	1,3	34	-	9 1	7	0,2	5	-5
1 1	87	7,3	-14	-86	1 8	37	2,1	-37	6	0 2	35	2,4	35	-
2 1	33	3,1	-31	-11	2 8	22	1,6	17	14	1 2	51	3,8	-47	20
					3 8	40	3,4	-18	-3	2 2	62	4,9	-3	-62
					4 8	10	1,4	2	-10	3 2	62	5,3	-37	50

l = 3					l = 3					l = 4				
h k		Fo — [Fc] Fo _A Fo _B			h k		Fo — [Fc] Fo _A Fo _B			h k		Fo — [Fc] Fo _A Fo _B		
		4					4					4		
4 2	35	2,9	—5	35	1 10	89	1,7	—29	—5	1 4	50	3,6	50	7
5 2	10	1,2	5	9	2 10	28	1,1	8	—27	2 4	34	2,5	—4	—34
6 2	34	2,5	5	34	3 10	16	0,8	—14	—8	3 4	10	0,9	—3	10
7 2	11	1,3	3	—11	4 10	21	1,2	19	—9	5 4	24	1,4	9	22
8 2	10	1,5	1	—10	5 10	23	1,4	23	1	7 4	10	0,4	9	—4
9 2	7	0,2	—6	—3	6 10	7	0,2	5	5	8 4	8	0,5	3	—8
0 3	16	2,3	—	16	0 11	41	2,5	—	41	0 5	27	1,6	—	—27
1 3	52	3,5	—46	—25	1 11	11	0,6	4	—10	1 5	55	4,0	—55	—5
2 3	83	6,1	82	—10	2 11	10	0,6	—10	—2	2 5	27	1,7	4	27
3 3	51	4,5	51	3	3 11	9	0,3	3	—8	3 5	34	2,3	33	—8
4 3	20	1,3	—5	—19	4 11	27	1,7	—11	—25	4 5	35	2,3	—4	35
5 3	32	2,4	11	30	5 11	7	0,4	2	7	5 5	11	0,5	9	—7
6 3	28	1,8	—18	21	0 12	7	0,4	—7	—	6 5	10	1,0	1	—10
7 3	29	2,0	—28	6	1 12	9	1,2	—9	—1	7 5	10	1,2	—10	1
8 3	10	1,0	7	7	2 12	8	0,6	5	6	8 5	8	0,6	4	—7
9 3	7	0,4	5	—5	3 12	7	0,7	—7	—1	0 6	11	0,8	11	—
0 4	89	5,3	—89	—	4 12	7	0,3	7	—1	1 6	33	2,0	20	26
1 4	32	2,9	—27	—17	0 13	20	1,2	—	20	2 6	16	0,5	7	—14
2 4	67	4,8	—18	—64	1 13	18	0,7	13	—13	3 6	10	0,2	3	9
3 4	8	1,2	—8	—	2 13	6	0,2	—5	—4	4 6	33	2,1	—8	32
4 4	31	2,0	14	28	Facteur de structure : k = 13,82					5 6	29	1,8	—28	—7
5 4	11	1,6	11	—						6 6	22	1,4	—6	21
6 4	29	2,3	—7	28						7 6	9	0,3	—1	—9
7 4	11	0,8	—2	—11	l = 4					8 6	6	0,7	—	—6
8 4	9	0,9	—2	—9						0 7	88	5,5	—	—88
0 5	35	2,0	—	35	h k		Fo — [Fc] Fo _A Fo _B			1 7	27	1,8	—24	12
1 5	62	4,6	—62	—7			4			2 7	31	1,5	24	—20
2 5	41	3,2	32	—25	1 0	46	3,6	46	—	3 7	33	2,4	31	10
3 5	46	3,0	45	—9	2 0	6	0,4	6	—	4 7	33	2,0	10	31
4 5	35	2,7	—8	—34	3 0	34	2,3	34	—	5 7	10	0,3	10	2
5 5	29	1,4	25	14	4 0	9	1,0	9	—	6 7	10	0,2	—1	—10
6 5	23	1,6	—14	18	5 0	28	2,3	—28	—	7 7	8	1,1	—8	1
7 5	10	1,4	—10	3	6 0	11	0,4	11	—	0 8	33	0,8	—33	—
8 5	9	0,9	2	—9	7 0	10	0,3	10	—	1 8	11	0,8	11	—3
0 6	59	3,5	—59	—	8 0	10	0,0	10	—	2 8	58	3,7	—6	—58
1 6	60	4,4	—60	3	9 0	6	1,2	6	—	3 8	11	0,5	10	5
2 6	56	3,8	8	—55	0 1	31	2,9	—	—31	4 8	16	0,5	3	16
3 6	57	3,9	—52	24	1 1	4	0,2	—	4	5 8	11	0,8	—11	—1
4 6	33	2,3	33	1	2 1	47	3,9	—19	43	6 8	22	1,3	5	22
5 6	29	1,6	28	—7	3 1	24	1,8	—22	—10	7 8	6	0,3	—5	—3
6 6	23	1,1	—	23	4 1	48	3,6	—5	48	0 9	10	0,4	—	—10
7 6	10	0,9	4	—9	5 1	22	1,6	—17	—14	1 9	11	1,6	—11	1
8 6	7	0,4	1	—7	6 1	37	2,9	3	—37	2 9	11	0,4	—1	11
0 7	60	4,6	—	60	7 1	10	0,7	—10	—1	3 9	31	1,7	31	3
1 7	10	0,4	9	—4	8 1	20	1,3	3	—20	4 9	9	0,6	—	9
2 7	11	0,5	4	—10	9 1	6	0,2	—1	6	5 9	9	0,7	9	1
3 7	29	2,2	25	14	0 2	38	2,2	38	—	6 9	7	0,1	—7	—
4 7	38	2,8	—2	—38	1 2	84	6,9	84	4	0 10	8	0,0	—8	—
5 7	24	1,6	—	24	2 2	23	0,9	19	14	1 10	10	0,2	4	9
6 7	16	0,9	—9	13	3 2	73	5,2	72	13	2 10	34	2,2	—3	—34
7 7	9	0,9	—9	—1	4 2	35	3,0	—7	34	3 10	10	0,4	—8	6
8 7	7	0,7	1	7	5 2	35	2,8	—35	—1	4 10	9	0,7	—1	9
0 8	46	2,6	—46	—	6 2	11	0,9	—6	9	4 10	9	0,7	—1	9
1 8	43	3,3	—34	—27	7 2	10	0,8	—9	—4	5 10	8	0,5	—8	—2
2 8	11	1,0	—9	—7	8 2	13	0,9	—4	—12	0 11	8	0,1	—	—8
3 8	11	1,5	—10	5	9 2	7	0,6	7	—	1 11	10	0,8	—10	3
4 8	11	0,9	9	7	0 3	95	6,3	—	—95	2 11	10	0,4	4	—9
5 8	28	1,9	27	8	1 3	62	3,7	—61	—9	3 11	22	1,3	20	9
6 8	10	0,4	—7	7	2 3	8	0,7	8	—2	4 11	9	0,4	—2	—9
7 8	8	0,1	8	1	3 3	30	2,2	29	—6	0 12	6	0,3	—6	—
0 9	8	2,0	—	8	4 3	42	3,5	11	40	1 12	8	0,5	—	—8
1 9	29	1,6	—2	—29	5 3	33	2,4	33	—2	2 12	7	1,1	—1	—7
2 9	23	0,9	—3	—23	6 3	11	1,0	4	—10	3 12	6	0,1	6	—2
3 9	23	0,9	11	—20	7 3	10	0,2	10	—3	Facteur d'échelle : k = 14,93				
4 9	22	1,6	—8	—21	8 3	9	1,2	—1	—9					
5 9	10	1,1	—2	10	0 4	8	0,7	8	—					
6 9	10	1,2	—3	10										
0 10	8	1,1	—8	—										

l = 5					l = 5						
h k		Fo	$\frac{1}{4} [Fc]$	FoA	FoB	h k		Fo	$\frac{1}{4} [Fc]$	FoA	FoB
1	0	27	2,1	—	—27	1	8	18	1,1	18	—2
2	0	99	6,5	—	99	2	8	45	1,3	—12	43
3	0	11	0,2	—	11	3	8	16	0,4	6	15
4	0	40	1,8	—	—40	4	8	16	0,2	14	—7
5	0	13	0,5	—	—13	5	8	11	1,3	—11	—
6	0	47	2,4	—	—47	6	8	5	0,3	—3	—4
7	0	13	0,7	—	—13	0	9	16	2,2	—	—16
8	0	9	0,8	—	9	1	9	16	0,7	10	—12
0	1	43	2,9	—	—43	2	9	16	0,5	6	15
1	1	83	5,2	83	—3	3	9	16	0,5	—15	—6
2	1	11	0,4	—11	—1	4	9	13	1,4	—	13
3	1	49	3,0	—49	2	5	9	25	0,5	—11	23
4	1	47	1,9	—26	39	0	10	11	0,1	—11	—
5	1	36	1,9	—36	2	1	10	16	1,2	16	1
6	1	16	0,6	—15	7	2	10	16	0,5	10	12
7	1	15	1,1	14	—5	3	10	13	0,7	13	—1
8	1	11	0,3	11	—2	4	10	29	0,5	24	16
0	2	32	1,9	32	—	0	11	11	1,7	—	—11
1	2	34	2,0	31	—14	1	11	13	0,2	—7	—11
2	2	11	1,4	6	9	2	11	11	0,2	10	3
3	2	47	2,9	41	22	3	11	11	0,2	—11	—2
4	2	54	3,1	—3	—54	0	12	7	0,6	—7	—
5	2	18	1,1	4	18	1	12	9	0,8	9	1
6	2	36	1,7	—4	—36	Facteur d'échelle : k = 19,35					
7	2	15	0,5	—15	3						
8	2	11	1,3	—1	11						
0	3	34	1,3	—	34						
1	3	36	2,4	33	—13						
2	3	41	2,4	23	34						
3	3	63	3,4	—60	—18						
4	3	16	0,5	—14	8						
5	3	18	0,2	—11	15						
6	3	36	1,9	—9	—35						
7	3	16	1,6	16	2						
8	3	9	0,7	4	—8						
0	4	11	0,7	—11	—						
1	4	45	2,0	43	—13						
2	4	65	3,7	—1	65						
3	4	16	1,0	16	—2						
4	4	18	—	18	4						
5	4	18	1,2	—17	—5						
6	4	26	1,5	—9	—23						
7	4	13	0,5	5	—12						
8	4	7	0,4	—5	5						
0	5	11	1,3	—	—11						
1	5	54	2,6	54	—6						
2	5	16	0,9	10	13						
3	5	45	2,3	—44	—8						
4	5	27	1,5	—9	26						
5	5	18	0,8	—18	—1						
6	5	16	0,7	—9	—13						
7	5	13	0,9	13	—1						
0	6	34	0,7	34	—						
1	6	63	3,2	63	—						
2	6	59	3,0	23	54						
3	6	50	2,7	48	15						
4	6	18	0,7	16	—9						
5	6	25	1,1	—25	3						
6	6	16	1,0	—6	—15						
7	6	11	0,3	—7	—8						
0	7	56	2,4	—	—56						
1	7	45	1,0	—41	—19						
2	7	18	1,1	15	10						
3	7	18	0,9	—17	—5						
4	7	36	1,8	10	35						
5	7	16	0,5	14	8						
6	7	13	0,7	—1	—13						
0	8	13	1,1	—13	—						

Chapitre IV : ETUDE DES MOUVEMENTS INTRAMOLECULAIRES DES COMPLEXES PAR RESONANCE PROTONIQUE.

Introduction.

Les raies d'absorption des solides en résonance magnétique nucléaire donnent des informations structurales sur les positions mutuelles des noyaux pour autant qu'ils forment des groupes d'un petit nombre relativement isolés dans le réseau. La largeur de raie est due en effet aux interactions entre dipôles magnétiques.

Dans de nombreux solides, même à des températures bien au-dessous du point de fusion, on observe une raie nucléaire beaucoup plus étroite que ne le prédit l'expression de Van Vleck (55) pour un réseau rigide. Ce phénomène est lié à l'existence de mouvements intramoléculaires. On peut étudier ceux-ci en suivant l'évolution de la largeur quadratique moyenne de la raie de résonance, ou second moment, en fonction de la température.

Le second moment est défini par

$$\Delta H_z^2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} h^2 g(h) d(h)}{\int_{-\infty}^{\infty} g(h) d(h)}$$

où $g(h)$: intensité du signal, résonance pour un champ $H = H_0 + h$ où H_0 est le champ magnétique auquel résonne le proton libre.

Lorsque le réseau est rigide, cette quantité peut être reliée à la structure moléculaire par la formule de Van Vleck,

$$\Delta H_z^2 = \frac{6}{5} \frac{I(I+1)}{N} g^2 \beta^2 \sum_{j>k} R_{jk}^{-6} + \frac{4}{15} \frac{\beta^2}{N} \sum_{j>k} I_f(I_f+1) g_f^2 R_{jf}^{-6}$$

où I : spin nucléaire du noyau en résonance,

N : nombre de noyaux du système sur lequel portent les sommes,

g : rapport gyromagnétique,

R_{jk} : distance internucléaire joignant les noyaux j à k ,

I_f : spin nucléaire des noyaux autres que le noyau en résonance.

Dans le cas d'une rotation libre, d'une réorientation ou d'effet tunnel à travers une barrière de potentiel de périodicité n ($n > 3$), on trouve pour le second moment (56) d'un échantillon polycristallin, l'expression

$$\Delta H_2^2 = \frac{1}{4} \left[\frac{6}{5} I(I+1) N^{-1} g^2 / \beta^2 \sum_{j>k} R_{jk}^{-6} (3 \cos^2 \delta_{jk} - 1)^2 \right. \\ \left. + \frac{4}{15} N^{-1} / \beta^2 \sum I_f(I_f+1) g_f^2 R_{jf}^{-6} (3 \cos^2 \delta_{jf} - 1) \right]$$

où δ_{jk} et δ_{jf} sont respectivement les angles entre les vecteurs R_{jk} ou R_{jf} et la direction du champ magnétique H .

Dans le cas spécial où l'axe de rotation est perpendiculaire à tous les vecteurs internucléaires, δ_{jk} et δ_{jf} valent $\pi/2$, et l'équation précédente montre que le second moment d'une poudre cristalline est réduit d'un facteur 1/4 par rapport au second moment d'un réseau rigide.

Partie expérimentale.

Les spectres de poudre des complexes en résonance magnétique nucléaire ont été pris entre 100 et 300° K au moyen du spectromètre Varian de 56,4 mégacycles/sec muni d'un dispositif à basses températures.

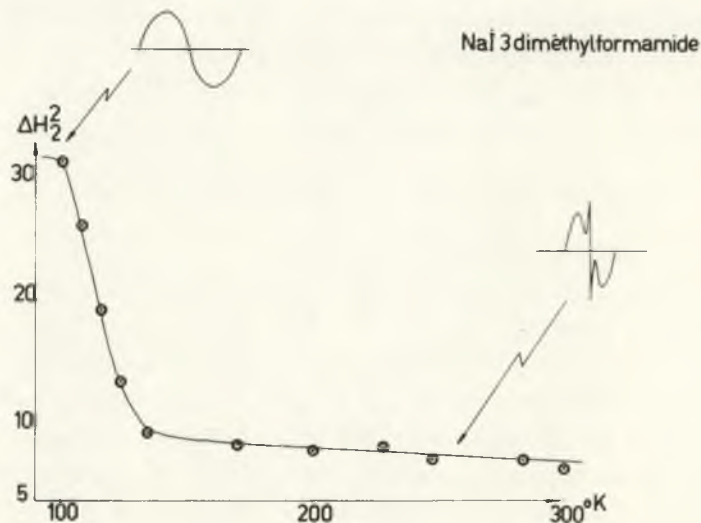
Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Fréquence de modulation : 40 cycles/sec; amplitude de modulation : 0,99 gauss; constante de temps : 2 à 3 sec; vitesse de balayage variant de 0,042 à 0,086 gauss/sec.

Résultats et discussions.

NaI.3 HCON(CH₃)₂

L'allure du spectre peut être expliquée qualitativement par une raie large à température normale, produite par la résonance des protons de la diméthylformamide complexée, et par un pic étroit superposé à la raie large, produit soit par la résonance des protons des molécules d'eau absorbées sur le complexe hygroscopique, soit par la résonance des protons de la diméthylformamide à l'état libre.



La figure ci-dessus représente la variation avec la température du second moment mesuré de la raie des protons dans le complexe polycristallin triméthylformamidate d'iodure de sodium. Cette discontinuité de largeur de raie des protons est attribuée à l'existence de mouvements internes dont la loi de variation avec la température est reliée à la variation observée par la largeur de raie. Il existe donc un domaine de température dans lequel la largeur de raie protonique devient plus petite lors d'un accroissement de température car la vitesse de réorientation des groupes méthyles autour de leur axe de symétrie ternaire augmente jusqu'à une valeur critique bien que les autres atomes soient figés dans le réseau cristallin.

Le passage d'un palier à l'autre dans le complexe entre 100° et 300° K peut se décrire comme suit : au-dessous de 100° K, la fréquence de transition d'une position équivalente à l'autre, caractérisée par un temps de corrélation, est très basse et le réseau est pratiquement rigide.

Supposons que τ_c soit de la forme

$$\tau_c = \tau_0 e^{E_A/RT}$$

où E_A est une énergie d'activation correspondant à peu près à la hauteur de la barrière de potentiel entre deux positions moléculaires équivalentes et τ est l'inverse du facteur de fréquence.

Lorsque la température augmente, la raie de résonance devient plus petite. Le second moment de 31 gauss² à 100° K, réduit d'un facteur 1/4 à 300° K soit 7,7 gauss² (expérimentalement 7,2), prouve qu'à température normale, les groupes méthyles tournent.

Pour un groupe méthyle, l'axe de rotation est perpendiculaire au triangle équilatéral de côté R et le second moment peut s'écrire

$$\Delta H_2^2 = -\frac{3}{2} \frac{\mu^2}{R^3} \sum_{n=1}^3 (3 \cos^2 \theta_n - 1)^2$$

où θ_n est l'angle entre le n^{me} côté du triangle et le champ magnétique statique H_0 . Le mouvement d'un groupe méthyle autour de son axe de symétrie C_3 est exprimé par $\varphi(t)$ dans la relation

$$(3 \cos^2 \theta_n - 1) = \frac{3}{2} \sin^2 \Psi - 1 + \frac{3}{2} \sin^2 \Psi \cos(2\phi_0 + (n-1)\frac{2\pi}{3} + 2\varphi(t) \pm A + Bf(t))$$

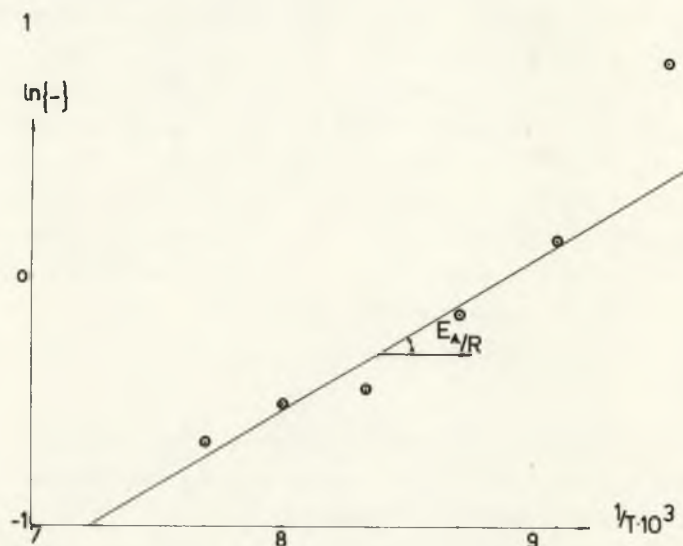
où Ψ est l'angle entre l'axe ternaire et H_0 , et ϕ_0 est la position azimutale du groupe méthyle au temps $t = 0$. L'effet du mouvement sur le second moment est obtenu en prenant la moyenne $\langle 3 \cos^2 \theta_n - 1 \rangle$ par rapport à $\varphi(t)$ durant un intervalle de temps approprié.

Considérons deux types de rotation, l'une du type brownien et l'autre due à un mouvement libre dans une barrière de potentiel trinodal. Dans le cas de rotations libres du type brownien des groupes méthyles, nous pouvons calculer l'énergie d'activation par l'expression de Gutowsky (57)

$$\rho_n \left\{ \frac{(\Delta H_2^2)_r}{\Delta H_2^2} \tan \frac{\pi}{6} \left[\frac{(\Delta H_2^2)_r}{(\Delta H_2^2)} - 1 \right] \right\} = \frac{E_A}{RT} + \rho_n \tau_c \frac{4\pi\mu}{h} \frac{(\Delta H_2)_r}{h}$$

où $(\Delta H_2^2)_r$ est le second moment des groupes méthyles tournant complètement. La pente de la droite obtenue en portant l'expression logarithmique

en fonction de l'inverse de la température (voir diagramme) nous donne l'énergie d'activation; dans le cas du complexe, celle-ci est de 2,8 Kcal et par extrapolation, nous obtenons un τ de $0,15 \cdot 10^{-9}$ sec, ce qui correspond à un facteur de fréquence de $106 \cdot 10^7$ cycles/sec.



Si l'on considère un mouvement libre dans un potentiel trinodal, la fréquence de réorientation est donnée par

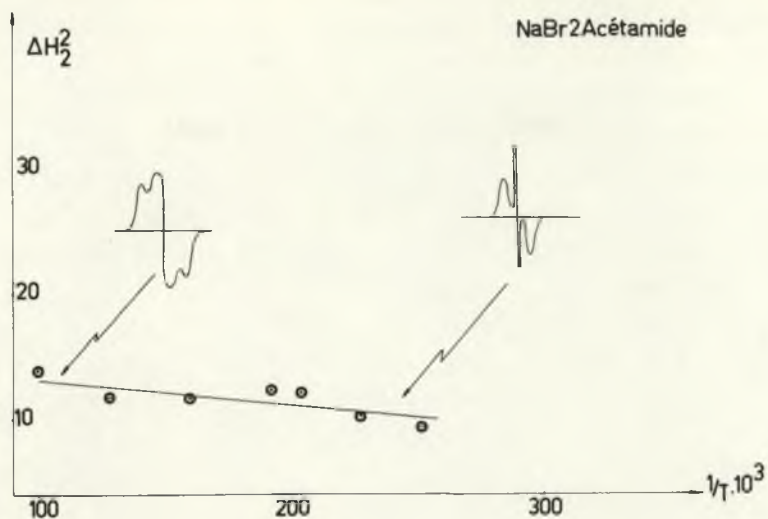
$$V_c = \frac{4}{3} \frac{\mu}{h} \frac{\Delta H_a}{\ln \frac{16}{3} \left[\frac{\Delta H_a}{(\Delta H_a)_0} - 1 \right]}$$

La fréquence γ_c de réorientation est plus petite d'un facteur 2/3 que la fréquence de réorientation dans un mouvement brownien.

L'énergie d'activation moyenne calculée à partir de ces deux modèles vaut 2,2 Kcal, valeur en très bon accord avec les résultats obtenus par Gutowsky pour les composés suivants : CH_3CCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{CCINO}$, et $(\text{CH}_3)_2\text{CINO}_2$.

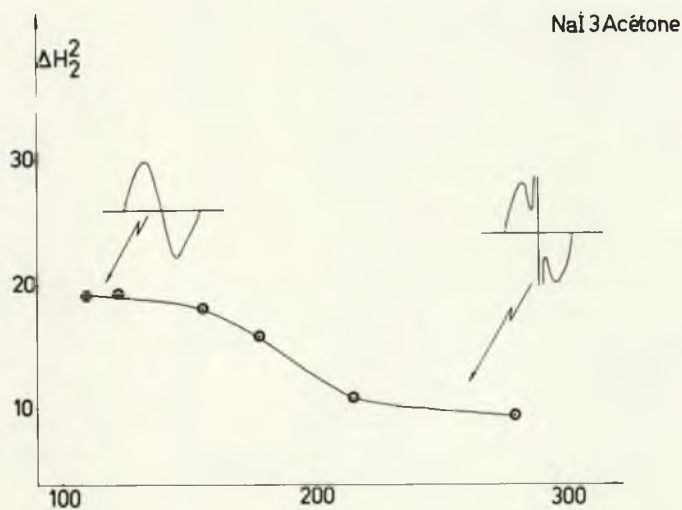
NaBr.2 CH_3CONH_2 .

Nous avons exploré le second moment entre 100 et 300° K. Dans ce domaine, il n'y a pas de palier et la valeur moyenne du second moment est de 12 gauss². Cette valeur est plus petite que la somme pondérée des seconds moments des groupements amine et méthyle (17,3 gauss²) ou pour un groupe méthyle rigide et un groupe amine tournant (14,6 gauss²), si le groupe amine tourne autour d'un axe perpendiculaire à la distance interprotonique. Ceci permet de conclure que dans le complexe $\text{NaBr} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CONH}_2$, le groupe méthyle tourne autour de l'axe C-C et que le groupe amine reste rigide. Le second moment théorique vaut 6,6 gauss²; à cela doit s'ajouter environ 4 gauss² dus à la largeur de raie intermoléculaire. Le diagramme nous donne le second moment en fonction de la température.



NaI. 3 (CH₃)₂CO.

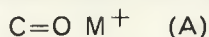
Dans le complexe triacétonate d'iodure de sodium, les groupes méthyles subissent apparemment des réorientations de basses fréquences à 100° K. La diminution graduelle dans la largeur de raie vers le point de fusion suggère une rotation de plus en plus importante. Le graphique suivant nous montre l'évolution du second moment en fonction de la température.



CONCLUSIONS GENERALES.

Par des études en infrarouge et ultraviolet, Yamada constate la formation d'une liaison entre l'oxygène du groupe C=O et le cation alcalin. Cette liaison intermoléculaire présente un certain pourcentage de covalence. Ce pourcentage de covalence et l'énergie de liaison furent calculés par cet auteur et son calcul repose sur la théorie du complexe par transfert de charge.

La liaison intermoléculaire peut s'exprimer par une résonance entre deux types de structure, l'une no-bond (A) et l'autre dative (B) formée par le transfert de charge de la paire d'électrons libres de l'oxygène vers l'alcalin :



Tout comme Coulson (58) avait étendu la relation de l'ordre de liaison de Pauling (59) à la liaison hydrogène, de même Yamada a étendu cette expression à la liaison intermoléculaire.

L'ordre de liaison (n) est obtenu par l'expression suivante :

$$L(n) - L(1) = -C \log n$$

où L(n) est la distance intermoléculaire M-O expérimentale,

$$L(1) = R_O(1) + R_M(1) \text{ c'est-à-dire la somme des rayons de covalence}$$

$$R_O(1) = 0,66, R_{Li}(1) = 1,34 \text{ et } R_{Na}(1) = 1,54,$$

et C = 0,325, valeur moyenne des valeurs 0,30 (composé métallique) et 0,35 (composé organique).

Le pourcentage de covalence de la liaison est le produit du pourcentage du caractère covalent, L(1) par l'ordre de liaison. Le pourcentage de covalence de L(1) est estimé à partir des différences d'électronégativité entre les deux atomes par la formule de Pauling.

Le tableau ci-joint donne les résultats des calculs des différents composés étudiés :

Complexes	Types de liaison	L(n)	n	% de cov. L(1)	% de cov. L(n)
NaI.3(CH ₃) ₂ CO	Na ⁺ ...O	2,46	0,40	20	8
NaI.3HCON(CH ₃) ₂	Na ⁺ ...O	2,40	0,49	20	10
NaBr.2CH ₃ CONH ₂	Na ⁺ ...O	2,42	0,458	20	9
NaBr.2H ₂ O					
LiCl.Dioxanne 1,4	Li ⁺ ...O	2,04	0,868	22	19
NaCl.H ₂ O.CO(NH ₂) ₂	Na ⁺ ...OH ₂	2,27	0,66	20	13
	Na ⁺ ...OH ₂	2,42	0,458	20	9
	Na ⁺ ...O _{org}	2,48	0,37	20	7
	Na ⁺ ...O _{org}	2,46	0,40	20	8

Pour le complexe triacétionate d'iodure de sodium, Yamada a déterminé l'énergie de formation de la liaison complexe c'est-à-dire l'énergie de stabilisation d'une paire d'électrons libres par l'expression :

$W_0 - W_N = (I_p - E_A + V) b^2/a^2 = 0,34 \text{ eV} = 7,8 \text{ Kcal}$,
ceci en supposant $W_{\bullet} = 0$.

De ce tableau, on ne peut tirer les valeurs des pourcentages de covalence que pour établir des comparaisons entre des distances intermoléculaires des complexes examinés.

L'électronégativité, qui est une correction pour estimer l'énergie de résonance ionique, n'est pas, selon Jaffé, un invariant de structure et donc, elle ne peut être reliée rigoureusement à une distance de liaison.

Cependant, on constate que les amidates d'halogénures alcalins sont plus stables que les acétones correspondants (point de fusion plus élevé) car la densité électronique de l'oxygène dans les amides (diméthylformamide et acétamide), agissant comme électrodonneur du type n, est plus forte du fait de la résonance amide :



Les amidates sont une distance $\text{Na}^+ \cdots \text{O}$ plus petite et par conséquent un caractère covalent plus grand que l'acétonate.

Dans l'hydro-organate, on remarque que les liaisons sodium-oxygènes provenant des molécules d'eau sont plus fortes que celles des oxygènes provenant des molécules organiques.

En conclusion, en plus des interactions ion-dipôle, on constate dans ces organates, la formation d'une liaison covalente.

Les quatre complexes étudiés se scindent en deux groupes quant à leur structure. Dans les complexes diméthylformamidate et acétonate d'iodure de sodium, l'iode est indirectement lié à l'alcalin, le lien $\text{Na}-\text{I}$ est assuré par l'intermédiaire des molécules organiques, l'acétone et la diméthylformamide. Un second groupe constitué par le dioxannate de chlorure de lithium et le diacétamidate de bromure de sodium, montre que l'anion est directement coordonné à l'ion alcalin.

De plus, on constate dans les deux groupes aucune déformation appréciable du ligand organique, c'est-à-dire aucune variation des longueurs de liaison, angles de valence par rapport aux molécules organiques prises à l'état pur, sauf pour le dioxannate où la molécule de dioxanne 1,4 est légèrement étirée. Quant aux rotations internes des groupes méthyles de l'acétone, l'acétamide, la diméthylformamide, étudiées par résonance protonique, on ne constate aucune modification en fonction de la température par rapport aux constituants pris à l'état isolé; les seules perturbations du second moment proviennent des interactions intermoléculaires (manifestement assez faibles) dues à un environnement différent.

Un organate d'halogénure alcalin s'avère d'autant plus stable que l'anion est volumineux ($\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$) et que l'ion alcalin ($\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$) a un volume plus petit. Il est évident que l'énergie réticulaire libérée par la formation de l'organate est plus petite que celle du sel d'halogénure alcalin, parce qu'à charge égale, le volume de l'ion ligand organique-anion est supérieur à celui de l'anion.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. Yamada, Bull. J. Soc. Jap. 33, 666 (1960).
- (2) H. Yamada, *ibid.* 33, 780 (1960).
- (3) L. Kahovec et K. Knollmüller, Z. phys. Chem. 51 B, 49 (1941).
- (4) H. B. Dyer, Acta crystallogr. 4, 42 (1951).
- (5) Y. Gobillon, P. Piret et M. Van Meerssche, Bull. Soc. Chim. de France (1962) 551.
- (5') P. Piret, Y. Gobillon et M. Van Meerssche, *ibid.* (à paraître).
- (6) S. P. Mc Glynn, Radiation Research Supplement 2, 300-323 (1960).
- (7) S. P. Mc Glynn, Chem. Revs 58, 1113-1156 (1958).
- (8) E. Hertel et G. H. Römer, Z. phys. Chem. 11 B, 77 (1930).
- (9) E. Hertel et G. H. Römer, Ber. deut. Chem. ges. 63 B, 2446 (1930).
- (10) L. J. Andrews et R. M. Keefer, Adv. in inorg. chem. and radiochem. Vol 3 (1961) 91-131.
- (11) H. Yamada et K. Kozima, J.A.C.S. (1960) 82, 1543.
- (12) H. Tsubomura et R. P. Lang, J.A.C.S. (1960) 82, 2085.
- (13) Schmulbach et Drago, J.A.C.S. (1960) 82, 1484.
- (14) A.D.E. Pullin et J. Mac Pollock, Trans. Faraday Soc. 54, 11 (1958).
- (15) J. Morcillo et J. Herranz, Anales de la Real Soc. Esp. Fisica y Quimica 50 B, 117 (1954).
- (16) G. M. Bennett et G. H. Willis, J. Chem. Soc. (1929) 256.
- (17) G. Briegleb, Z. Physik. Chem. B 16, 249 (1932).
- (18) J. Weiss, J. Chem. Soc. (1942) 245; (1943) 462.
- (19) Brackman, Rev. Trav. Chim. 68, 147 (1949).
- (20) R. S. Mulliken, J.A.C.S. 72, 600 (1950); 74, 811 (1952). J. Phys. Chem. 56, 801 (1952).
- (21) G. Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor Komplexe, Springer — Verlag 1961.
- (22) J. P. Culot, P. Piret et M. Van Meerssche, Bull. Soc. Min. et Crist. de France (à paraître).
- (23) I. Olovsson, Acta Chem. Scand. 14, 1453 (1960).

- (24) I. Olovsson, *Acta Chem. Scand.* 14, 1466 (1960).
- (25) Y. Gobillon et P. Piret, *Acta cryst.* (1962) (à paraître).
- (26) H. Rheinboldt, A. Luyken et H. Schmittmann, *J. prakt. chem.* 148, 81 (1937).
- (27) A. W. Titherley, *J. Chem. Soc.* 79, 413 (1901).
- (28) J. H. Palm, *Habit modification in the system Rocksalt-Uree-Water* Thèse, juin 1961, Amsterdam.
- (29) A. Maillard et W. Rosenthal, *Compt. Rend.* 234, 2546 (1952).
- (30) A.J.C. Wilson, *Nature* 150, 152 (1942).
- (31) *International Tables for X-rays Crystallography*, vol. I, Kynoch Press, Birmingham (1952).
- (32) D. W. Smits et J. C. Schoone, Programmes SK1 et ZK2, Crystallographic programs, Zebra K Club.
- (33) G. Germain, P. Piret, M. Van Meerssche et J. De Kerf, *Bull. Soc. chim. France* 1407 (1961).
- (34) E. W. Hughes, *J.A.C.S.* 63, 1737 (1941).
- (35) V. Vand, P. F. Eiland et R. Pepinsky, *Acta cryst.* 10, 303 (1957).
- (36) D.W.J. Cruickshank, *Acta cryst.* 2, 65 (1949).
- (37) S. F. Darlow, *Acta cryst.* 13, 683 (1960).
- (38) L. Pauling, *The nature of the Chemical Bond*, p. 175, Oxford University Press, London (1950).
- (39) P. Vaughan et J. Donohue, *Acta cryst.* 5, 530 (1952).
- (40) J. Ladell et B. Post, *Acta Cryst.* 7, 559 (1954).
- (41) R. J. Kurland et E. B. Wilson Jr., *J. Chem. Phys.* 27, 585 (1957).
- (42) R. May et E. W. Thomas, *J.A.C.S.* 48, 1547 (1926).
- (43) W. L. Bond, *International Tables for X-ray Crystallography*, vol. II.
- (44) N. A. Slovokhotova, *Zhur. Fiz. Kim.* 25, 768 (1951). *Chem. Abstr.* 46, 2396 h (1952).
- (45) W. Rosenthal, *Compt. Rend.* 237 B, 1537 (1953).
- (46) H. Hargreaves, *Lecture on Intensity statistics*, Manchester Summer School 1960.
- (47) Collin R. L., *Acta crystal.* 8, 499 (1955).
- Y. Gobillon et M. Van Meessche, *Bull. Acad. des Sciences de Belg.* (1962) (à paraître).
- (48) G. A. Sim, *Acta cryst.* 11, 123 (1958).
- (49) M. M. Woolfson, *Acta cryst.* 9, 854 (1956).
- (50) Senti F. et Harker D., *J.A.C.S.* 62, 2008 (1940).
- (51) O. Hassel et J. Hvoslef, *Acta Chem. Scand.* 8, 873 (1954).
- (52) O. Hassel et K. O. Ström, *ibid.* 13, 1775 (1959).
- (53) O. Hassel et O. Römmig, *ibid.* 14, 398 (1960).
- (54) M. Kimura et K. Aoki, *J. Chem Soc. Japan* 72, 169 (1951).
- (55) J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* 74, 1168 (1948).
- (56) H. S. Gutowsky et Pake, *J. Chem Phys.* (1950) 162.
- (57) J. C. Powles et H. S. Gutowsky, *ibid.* 23, 1602 (1955).
- (58) C. A. Coulson et U. Danielson, *Arkiv. för Fysik.* 24, 239 (1954).
- (59) L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press 1960.

INDEX.

	Pages
Résumé	3
Introduction	5
Chapitre I : Théories	9
Chapitre II : Classification, nomenclature et cristallographie des complexes	17
Chapitre III : Structures cristallines des complexes par diffraction des rayons X	21
Chapitre IV : Etude des mouvements intramoléculaires des complexes par résonance protonique	63
Conclusions générales et comparaison des différents organates	71
Bibliographie	73