

*Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique*

*Département de Chimie.*

*Filière : Chimie appliquée.*

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

*Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.*

*Option : Chimie appliquée.*

*Présenté par :*

- *LAHMER Badra*
- *CHAKOUR DJELTIA Hasnia*

**THEME :**

*Etude cristallographique et analyse structurale de composé  
 $C_{18}H_{16}O_4S_1N_4$  par DRX et ses applications*

**Soutenu le :** 25-06-2023

**Devant le jury composé de :**

<i>Dr. BOULENOUAR Imene</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Mostaganem</i>	<i>présidente</i>
<i>Dr. HAMIANI Abdelkader</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Mostaganem</i>	<i>Examineur</i>
<i>Dr. TABTI Charef</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Mostaganem</i>	<i>Encadrant</i>

*Année Universitaire 2022-2023*

## **Remerciement**

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de cristallographie du département de chimie de l'Université de Mostaganem, sous la direction scientifique de Monsieur C.TABTI maître de conférences à l'université de Mostaganem, nous lui exprimons particulièrement toute notre reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, de sa constante disponibilité et d'avoir fait preuve de grande patience. J'adresse mes vifs remerciements: A madame I.BOULENOUAR Maîtresse de conférences à l'université de Mostaganem, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury. Qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect. Nous le remercions surtout de l'aide constante qu'il m'a apportée durant mon travail de mémoire ce qui témoigne de son sens pédagogique profond et de sa gentillesse naturelle. Monsieur A .HAMIANI Maître de conférences à l'Université de Mostaganem m'a fait l'immense plaisir d'accepter d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance. Je tiens à remercier vivement monsieur A.KADI maître de conférences à l'université de Mostaganem, pour l'aide précieuse et l'encouragement qu'il nous a apporté. Mes remerciements s'adressent à tous mes collègues qui ont su faire régner une excellente ambiance autour de nous et ont apporté a un moment ou un autre une aide efficace et sincère; et qui nous avons en de nombreuses discussions sur l'affinement et la résolution de structure qui ont contribué a divers degrés à la réalisation de cette étude; et pour leur soutien moral sans faille.*



## *Dédicace*

*À la lumière de mes jours, la source de mes efforts,  
la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur. à toi ma  
Maman.*

*À l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon  
soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui  
s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi mon  
père.*

*À mon frère et ma sœur mes nièces, je dédie ce  
travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu  
pour leurs conseils, aides, et encouragements.*

*À celui qui m'a soutenue tout au long de ce projet.*

*À ma famille **LAHMAR** et **DOUHARI** énormément  
ma grande mère.*

*À mes cousines et mes cousins À mon binôme, et mes  
chères amies.*

## *Dédicace*

*Tout d'abord, je voudrais remercier Dieu pour le succès  
que j'ai réussi à remplir ce mémoire,*

*Je Tiens à Dédier Cet Humble Travail à :*

- *à l'âme de mon père que je l'aime très fort, et à ma mère Qui  
Veille Sans Cesse Sur Moi Avec sa Prières Et ces  
Recommandations. Que Dieu La Protège*
- *Mes chères SOEURS Khadidja et Souad*
- *UN DEDICAS SPECIALE A MON FRERE mon grand frère  
pour leur soutien moral*
- *A Toute Ma Famille CHAKOUR*
- *A mes amis Badra et Houda*
- *A Tous Les Enseignants Qui M'ont Dirigé Vers La Porte De La  
Réussite.*

*CHAKOUR DJELTIA.*

# Sommaire

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

## Chapitre 01 : théorie de la détermination de structure cristalline par DRX

1.1. Introduction .....	1
1.2 Définition de la technique de diffraction des rayons X .....	1
I.3. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X :.....	1
I.4. Conditions générales de diffraction.....	2
1.5 Loi de Bragg .....	2
I.6. Mesures des intensités.....	4
II.6.1. Dispositif .....	4
I.6.2. La géométrie .....	5
1.7 Les monocristaux .....	6
I.7.1. Choix d'un monocristal .....	6
1.7.2 La technique.....	6
I.8. Stockage des résultats de la collection de données .....	7
I.9. La détermination de la maille .....	8
I.10. Détermination de structure .....	8
I.10.1. Méthode de l'atome lourd .....	8
I.10.2. Méthode des moindres carrés .....	8
I.11. Affinement de la structure.....	10
I.11.1. Facteurs de réabilité.....	10
I.11.2. L'estimation du facteur de variance de Goodness (GooF).....	10
I.11.3. Synthèse de Fourier.....	11
I.12. Conclusion.....	11

## Chapitre 02 : détermination de structure de composé C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>1</sub>N<sub>4</sub>

2.1 Introduction : .....	14
2.2 Détermination de la structure : .....	14
2.3 Résolution structurale de la molécule .....	15
2.3.1. Evolution de SHELX .....	15
2.3.2. Possibilités du programme SHELX-97 .....	16
2.3.3. Description de SHELX97 .....	16
2.4. Les fonctions de SHELXS .....	17
2.4.1.UTILISATION DE SHELXS .....	17
2.4.2.Chronologie des instructions dans le fichier name.ins .....	18
2.4.3. Les fonctions de SHELXL.....	18
2.4.4. Utilisation du programme SHELXL.....	18
2.5 .Les Thiazoles .....	19
2.5.1.Structure des thiazoles.....	20
2.5.2.Domains d'application .....	20
2.6.Détermination de la Structure de la molécule C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S <sub>1</sub> N <sub>4</sub> par Diffraction RX : .....	20
2.7. Résolution structurale .....	22
2.8. Affinement structural de la molécule.....	30
2.9. conclusion .....	30

## Chapitre 03: analyse structurale de compose C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>1</sub>N<sub>4</sub>

3.1 Introduction : .....	34
3.2. Longueur de liaison : .....	34
3.3 .Angle de valence : .....	36
3.4. Empilement moléculaire cristallin .....	38
3.5. conclusion .....	30
4.Conclusion et perspectives .....	40
5. Bibliographies.....	42

## Résumé

Notre travail est consacré à la détermination de la structure absolue d'un nouveau composé organique de la famille des thiazoles, le **N-(4-acétyl -5-(4-(nitro) phényl)-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-N-phénylacétamide** le de formule chimique C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>S<sub>1</sub>O<sub>4</sub> par la méthode de diffraction des rayons X sur monocristal.

La résolution structurale est réalisée par les méthodes directes, rendu plus précise par l'affinement utilisant la méthode des moindres carrés. Au cours de la résolution et l'affinement de la structure, on a utilisé respectivement les deux programmes suivants: **[SHELXS], [SHELXL]**. La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions atomiques **x<sub>j</sub>, y<sub>j</sub>, z<sub>j</sub>** mais le plus intéressant pour nous c'est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres. A cet effet, on décrit la structure par ces longueurs de liaisons et angles de valence ainsi que les angles de torsion. En suit Nous avons affiné successivement et séparément le facteur d'échelle, les positions atomiques, les paramètres d'agitation thermique isotrope et anisotrope. La stabilité des différents paramètres variables au cours des cycles d'affinement a permis de juger la validité de la structure retenue. A la convergence, le facteur de reliabilité était de 6 % pour la meilleure résolution.

# Liste des figures

<b>N°</b>	<b>Titre De Figure</b>	<b>Page</b>
<b>01</b>	<b>Figure 1.1. Conditions générales de diffraction</b>	<b>03</b>
<b>02</b>	<b>Figure.1.2. Vue d'ensemble du dispositif</b>	<b>05</b>
<b>03</b>	<b>Figure 1.3. Représentation et géométrie du diffractomètre automatique à 4-cercles</b>	<b>06</b>
<b>04</b>	<b>Figure 1.4. Diffractomètre Kappa CCD.</b>	<b>07</b>
<b>05</b>	<b>Figure 2.1.La plateforme de WI NGX</b>	<b>15</b>
<b>06</b>	<b>Figure 2.2.fichier name.ins</b>	<b>17</b>
<b>07</b>	<b>Figure 2.3.....</b>	<b>18</b>
<b>08</b>	<b>Figure 2.4.La structure du thiazole et ses principaux dérivés.</b>	<b>20</b>
<b>09</b>	<b>Figure 2.5. Structure du thiazole</b>	<b>20</b>
<b>10</b>	<b>Figure. 2.6.. formule développée de la molécule MB01</b>	<b>21</b>
<b>11</b>	<b>Figure 2.7. Pics de la densité électronique</b>	<b>26</b>
<b>12</b>	<b>Figure 2.8. Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule</b>	<b>29</b>
<b>13</b>	<b>Figure .2.9. .Structure de la molécule après la résolution</b>	<b>30</b>
<b>14</b>	<b>Figure. 3.1 Distance inter atomique</b>	<b>34</b>
<b>15</b>	<b>Figure. 3.2 Angles de valence</b>	<b>36</b>
<b>16</b>	<b>Figure 3.3 Empilement de la molécule ARNO dans la maille cristalline</b>	<b>38</b>



# Liste des tableaux

<b>N°</b>	<b>Titre De Tableau</b>	<b>Page</b>
<b>01</b>	<b>Tableau 2.1. Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule</b>	<b>22</b>
<b>02</b>	<b>Tableau 3.1. distances interatomiques de liaisons non hydrogène de molécule A</b>	<b>35</b>
<b>03</b>	<b>Tableau 3.2 Optimized geometry of MBO1 calculated at the DFT levels of theory using the 6-31G (d,p) basis set (bond angle) and X-ray with estimated standard deviations in parentheses</b>	<b>35</b>
<b>04</b>	<b>Tableau 3. 3. Angles de valence de molécule A</b>	<b>37</b>

# **Introduction**

# **GENERALE**

## INTRODUCTION GÉNÉRALE :

---

La cristallographie est une véritable science dédiée à l'étude de la matière cristalline au niveau atomique, basée sur les principes de la mécanique chimique et la connaissance de la structure de la matière condensée, dont les cristaux sont majoritairement composés de minéraux, de minerais, d'alliages tels que les métaux. la science de , céramiques et ciments, dents, os, presque tous les produits chimiques inorganiques et organiques, vitamines, protéines, virus, etc., et leurs variantes dans lesquelles la disposition spatiale des atomes est étroitement liée à leurs propriétés.

Ces méthodes de recherche sont basées essentiellement sur les phénomènes de diffraction, que ce soit par rayon X, radiation synchrone, électrons ou neutrons. Les échantillons peuvent être sous forme de poudre ou de monocristaux.[1]

Les rayons X ont été découverts par W. Roentgen à Würzburg en 1895 et sont à la base de diverses techniques analytiques telles que la radiographie, la spectroscopie et les mesures de diffraction. Ces émissions électromagnétiques se situent dans le domaine spectral avec des longueurs d'onde de l'ordre de l'Angströms (Å). Le symbole X vient de l'inconnu des mathématiques. Les rayons X peuvent pénétrer les parois opaques et révéler l'intérieur du corps humain. La première application était dans l'étude des cristaux pour déterminer les atomes qui composent une molécule et pour confirmer l'exactitude du nombre d'Avogadro. En 1912, le physicien Max von Laue a réussi à déterminer la longueur d'onde des rayons X à l'aide d'un réseau cristallin. La plupart des scientifiques du début du XXe siècle utilisaient les rayons X pour étudier les objets cristallisés. La première application médicale a été faite par Marie Curie pendant la Première Guerre mondiale pour aider les chirurgiens de première ligne. La diffraction des rayons X est une technique très utile et largement utilisée pour déterminer la nature et la structure des composés cristallisés. Cela permet de montrer les identités et les proportions des constituants d'un échantillon cristallin.

Les applications des rayons X sont nombreuses tant en physique, en biologie qu'en médecine. De plus, les composés organiques contenant un ou plusieurs cycles thiazole dans leur structure sont appelés thiazolidinones. Ce dernier est un matériau prometteur pour diverses applications techniques. Ils peuvent avoir des effets biologiques et médicaux. Il est également appliqué au développement de nouveaux matériaux tels que l'optoélectronique, l'optique non linéaire, la transmission d'informations et les cellules solaires. La recherche de nouveaux matériaux organiques à transfert de charge et la compréhension de la relation entre structure moléculaire et propriétés restent un défi majeur. Nous nous sommes intéressés au composé N-(4-acétyl-5-(4-(nitro) phényl)-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-N-phénylacétamide pour ses remarquables propriétés en optique non linéaire, de formule brute C<sub>18</sub> H<sub>16</sub> O<sub>4</sub> S<sub>1</sub> N<sub>4</sub> de masse moléculaire M= 384.41 g/mole. Il cristallise dans le groupe d'espace **P2<sub>1</sub>/c**.

Afin de mettre en valeur le travail que nous avons effectué dans le cadre de notre , nous allons diviser ce document en trois chapitres.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une description générale de la théorie de la diffraction des rayons X et de la détermination de la structure cristalline. Méthodes et outils permettant de déterminer la structure tridimensionnelle de composés à partir de spectres de diffraction des rayons X

## INTRODUCTION GÉNÉRALE :

---

monocristallins. Nous présentons toutes les étapes de cette technique, de l'enregistrement des spectres au traitement des données brutes.

Le deuxième chapitre vise à déterminer la structure cristalline tridimensionnelle du composé hétérocyclique thiazole de formule chimique  $C_{18}H_{16}NO_4S_1N_4$  par diffraction des rayons X. Nous avons commencé à résoudre et à améliorer la structure. Ce type d'étude a commencé par une résolution et un affinement structurel. Un affinement aux moindres carrés est effectué en utilisant le facteur de structure correspondant à l'angle de Bragg pour affiner les paramètres de position et déterminer les paramètres vibrationnels thermiques des atomes. Une fois l'affinement terminé, on passe à l'interprétation des résultats obtenus.

Le troisième chapitre décrit les résultats de l'analyse structurale de la molécule.

## Références bibliographies

[1] **Bensliman**. M, étude structurale des composés à base d'étain et de complexes organométalliques au cobalt et au manganèse, université mentouri Constantine, 2004.

# **Chapitre 1 : Théorie de détermination de structure cristalline par diffraction de rayons X.**

## 1.1. Introduction :

Les principales méthodes qui permettent de déterminer la géométrie d'une molécule sont les méthodes de diffraction et les méthodes spectroscopiques. Les informations que ces méthodes peuvent apporter concernant la structure moléculaire sont de deux sortes : qualitatives (forme générale et symétrie d'une molécule) et/ou quantitatives (positions relatives de tous les atomes dans une molécule, angles et longueurs de liaison). Les méthodes de diffraction sont basées sur le phénomène de diffraction dans lequel une partie des radiations change de direction sans transfert d'énergie. Ces radiations peuvent être de nature électromagnétique rayons X ou corpusculaire (des petites particules rapides comme les électrons ou les neutrons).

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées  $(h, k, l)$  dans un système de repérage de l'espace. Cette méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés

Le carbone est l'élément central autour duquel s'est organisée la chimie de la vie, l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et le soufre sont des éléments qui peuvent se lier au carbone pour former une molécule. La difficulté principale de l'utilisation des méthodes de diffraction des RX pour la détermination de structure des composés organiques est la localisation des atomes d'hydrogènes en raison de leur faiblesse des intensités, et parce que la densité électronique correspondante à un électron est asymétrique, et n'est pas centré à la position du noyau.

## 1.2 Définition de la technique de diffraction des rayons X

Est une Méthode d'analyse physico-chimique de la matière, mise en œuvre sur des échantillons cristallins (mono- ou poly-cristallins). Le principe de la DRX consiste à faire diffracter les rayons X sur un échantillon solide. La diffraction se fait suivant la loi de Bragg lorsqu'il existe une organisation des atomes dans le solide suivant des plans cristallins.

Cette technique repose sur l'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal soumis à un rayonnement X et les informations obtenues permettent de déterminer la structure tridimensionnelle des molécules à la résolution atomique.

## 1.3. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X :

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir et selon la nature du matériau, différentes méthodes d'analyses sont possibles:

L'équation de Bragg<sup>1</sup> comporte trois paramètres  $d_{(hkl)}$ ,  $\theta$  et  $\lambda$ , dont le premier est déterminé par la nature du cristal. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres restants  $\theta$  et  $\lambda$  peuvent être arbitrairement fixé, l'autre étant nécessairement variable; Le choix du paramètre variable déterminera deux groupes de méthodes de diffraction.

- ♣  $\theta$  fixé,  $\lambda$  variable: méthode de Laue<sup>2</sup>.
- ♣  $\lambda$  fixé,  $\theta$  variable: méthode des poudres et méthode du cristal tournant.

Les méthodes expérimentales classiques d'enregistrement sur films de la diffraction des rayons X par un monocristal, tels que: cristal tournant, Weissenberg, précession pour déterminer des structures complexes ou affiner des structures déjà grossièrement établies [\[\[1\], \[2\], \[3\]\]](#) peuvent paraître dépassées devant les performances du diffractomètre automatique à monocristal (diffractomètre à quatre cercles).

## I.4. Conditions générales de diffraction

Considérons un réseau dont les nœuds sont occupés par des atomes et envoyons sur ce cristal une onde (dans notre cas un faisceau de rayon X) dont la direction de propagation est donnée par le vecteur d'onde  $\vec{k}$  et dont la longueur d'onde est  $\lambda$ . Ce faisceau va exciter les électrons de chaque atome qui, en retombant dans leur état initial, vont émettre une onde secondaire qui est le vecteur d'onde  $\vec{k}'$ .

## 1.5 Loi de Bragg

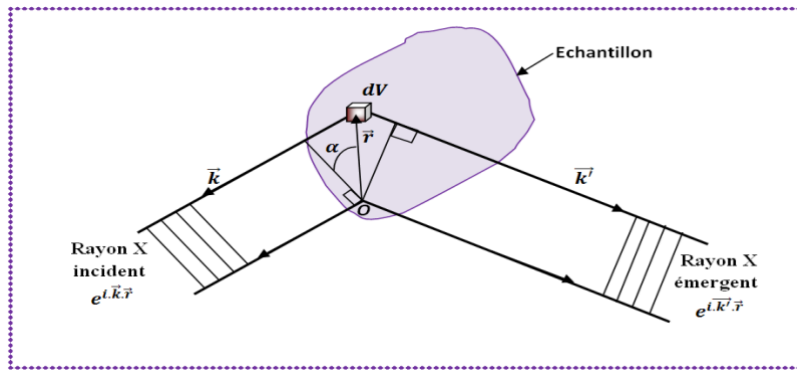
Toutes les réflexions de rayons X envisageables sont déterminées par l'ensemble des vecteurs  $\vec{G}$  du réseau réciproque. Sur la figure ci-dessous, la différence de phase entre les rayons diffusés par des volumes élémentaires situées à l'origine et en  $\vec{r}$  est égale à :

$$e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}}$$

<sup>1</sup> Sir **William Lawrence Bragg** (1890 - 1971), est un [physicien australien](#). Il a reçu conjointement avec son père, Sir [William Henry Bragg](#), le [prix Nobel de physique](#) de 1915 « pour leurs travaux d'analyse des structures cristallines à l'aide des [rayons X](#) ».

<sup>2</sup> **Max Von Laue** (1879 -avril 1960) était un [physicien allemand](#). Il obtint le [prix Nobel de physique](#) de 1914 « pour sa découverte de la [diffraction](#) des [rayons X](#) par des cristaux ».





**Figure 1.1.** Conditions générales de diffraction

L'amplitude de l'onde diffusée par un élément de volume est proportionnelle à la densité électronique local  $n(\vec{r})$ . Or, vu que cette dernière est une fonction périodique, on peut la développer en une série de Fourier<sup>3</sup> comme mentionné précédemment. L'amplitude de l'onde diffusée dans la direction  $\vec{k}'$  est proportionnelle à l'intégrale étendue à tout le cristal de la quantité  $n(\vec{r}) dV$  multiplié par le facteur de phase. On obtient donc :

$$F = \int dV. n(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} = \int dV. n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k}\vec{r}} = \sum_G dV. n_G e^{-i(\vec{G}-\Delta\vec{k})\vec{r}}$$

F est appelée amplitude diffusée. Cette intégrale n'est différente de zéro que si :

$$\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$$

Donc uniquement lorsque le vecteur de diffusion  $\Delta\vec{k}$  appartient au réseau réciproque. Lors d'une diffusion élastique l'énergie du photon est conservée, la fréquence reste inchangée ( $E = h\nu$ ). Par conséquent le vecteur d'onde du rayon incident et du rayon diffracté. ( $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$ ) Ont des amplitudes égales.

On obtient donc le système de deux équations suivant:

$$\begin{cases} 1. \Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G} \Rightarrow \vec{k} + \vec{G} = \vec{k}' \\ 2. |\vec{k}|^2 = |\vec{k}'|^2 \Rightarrow (\vec{k} + \vec{G})^2 = k^2 \Rightarrow 2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0 \end{cases}$$

<sup>3</sup> **Jean Baptiste Joseph Fourier** (1768 - 1830), est un [mathématicien](#) et [physicien français](#), connu pour ses travaux sur la décomposition de [fonctions périodiques](#) en séries [trigonométriques](#) convergentes appelées [séries de Fourier](#) et leur application au problème de la [propagation de la chaleur](#).

C'est le résultat central de la théorie de diffusion élastique par un réseau périodique. Remarquons que si  $\vec{G}$  appartient au réseau réciproque,  $-\vec{G}$  fait également partie de ce même réseau. Par conséquent, on peut écrire l'expression ci-dessus sous la forme suivante :

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$$

Avec  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  et  $d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}$  on peut maintenant aisément reconstruire la loi de Bragg.

$$2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{2\pi}{d} \cdot \sin(\theta) = \left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 \Rightarrow 2d \cdot \sin(\theta) = \lambda$$

où  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et le plan du cristal. On peut généraliser l'expression ci-dessus en considérant le facteur entier  $n$  qui définit le vecteur  $\vec{G}$ . La loi de Bragg prend alors sa forme habituelle :

$$2d \cdot \sin(\theta) = \lambda$$

C'est le résultat central de la théorie de diffusion élastique par un réseau périodique. Remarquons que si  $\vec{G}$  appartient au réseau réciproque,  $-\vec{G}$  fait également partie de ce même réseau.

## I.6. Mesures des intensités

### II.6.1. Dispositif

Une résolution de structure sur un monocristal par diffraction X permet de déterminer les positions des atomes constituant un cristal, de décrire la géométrie moléculaire (conformation, polyèdre de coordination de chaque atome, distance et angle interatomiques) ainsi que les empilements des atomes et des molécules. Ces résultats sont obtenus avec une excellente précision ( $\sim 0.001 \text{ \AA}$ ). L'aboutissement de tels résultats ne peut se concevoir sans l'utilisation de moyens matériels sophistiqués et une logistique informatique performante.

L'instrument le plus précis pour la mesure des angles de diffraction et des intensités des rayons X diffractés est à l'heure actuelle le diffractomètre automatique à 4 cercles, où le diffractomètre automatique permet l'acquisition des intensités d'un maximum de réflexions, il paraît évident que le diffractomètre doit posséder un minimum de trois degrés de liberté parce que l'ensemble des réflexions diffractées par un cristal peut être enregistré sans manipulations particulières de l'opérateur.

L'avantage d'un diffractomètre automatique est de pouvoir mettre en position de diffraction les plans réticulaires d'un monocristal afin de mesurer les intensités diffractées. Ceci suppose la détermination de la géométrie du cristal et l'établissement d'une matrice d'orientation qui permet de relier cette géométrie à celle du goniomètre.

L'enregistrement des intensités diffractées s'effectue à l'aide d'un diffractomètre automatique à 4 cercles lequel comprend :

# Chapitre 1 : Théorie de détermination de structure cristalline par diffraction de rayons X

- ♣ Une source de rayons X : générateur haut tension, tube de rayons X monochromateur.
- ♣ Un goniomètre : composé d'un parti mécanique, les 4 cercles et leurs moteurs correspondants.
- ♣ Un système de détection.
- ♣ Un ordinateur de contrôle et de pilotage du diffractomètre.
- ♣ Un logiciel.



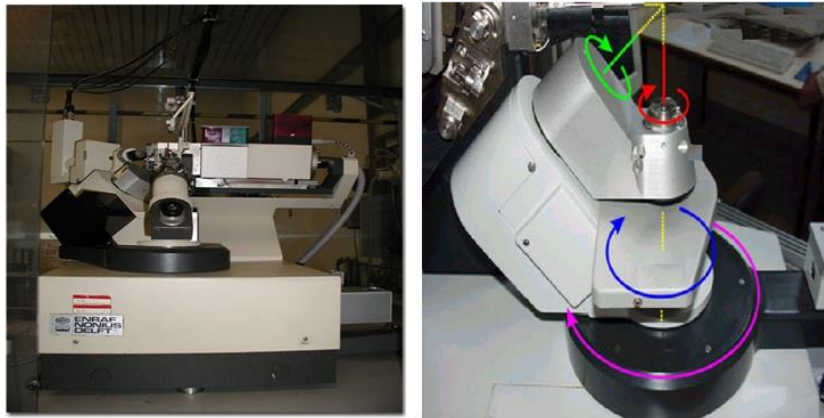
**Figure.1.2.** Vue d'ensemble du dispositif

## I.6.2. La géométrie

Un diffractomètre à 4 cercles type ENRAF-NONIUS CAD4 typique complètement automatisé est montré schématiquement en figure (II.2). Le terme 4-cercle attribue au nombre des mouvements rationnels disponibles et dans l'instrument montre trois de ces mouvements,  $\varphi$ ,  $\omega$ ,  $\chi$  concernant 3 axes de rotation permettant la rotation du cristal pour un positionnement dans une direction quelconque [4] de l'espace et un quatrième  $2\theta$  au compteur qui peut ainsi former n'importe quel angle de 0 à 180 avec la direction d'incidence.

Une géométrie appelée EULERIENNE basée sur le fait que les 3 rotations,  $\varphi$ ,  $\omega$ ,  $\chi$  sont orthogonales et permettant la possibilité d'amener chaque nœud du réseau réciproque dans le plan équatorial de la sphère d'Ewald. Sur le cercle  $2\theta$  centré sur le cristal, le compteur tourne dans un plan horizontal pour intercepter le rayon diffracté, ainsi le recueil chaque rayon sauf si le cercle  $\chi$  s'interpose entre le cristal et le compteur.

Une autre géométrie suggérée par les cristallographes pour remédier cet inconvénient, est la géométrie KAPPA. Elle n'est pas orthogonale et résultante de l'intersection des deux axes  $\chi$  et  $\omega$  qui font entre eux un angle  $\alpha = 50^\circ$  [5]



**Figure 1.3.** Représentation et géométrie du diffractomètre automatique à 4-cercles

## 1.7 Les monocristaux

Un monocristal est composé d'un seul arrangement périodique du même motif, tandis que les cristaux usuels sont constitués d'un amoncellement irrégulier de nombreux monocristaux.

Les cristaux étant des systèmes anisotropes compte tenu de leurs paramètres de maille différents (hormis dans le cas du cubique qui est isotrope), ils ont une direction privilégiée pour la propagation de la lumière : c'est ce qui provoque le phénomène de biréfringence.

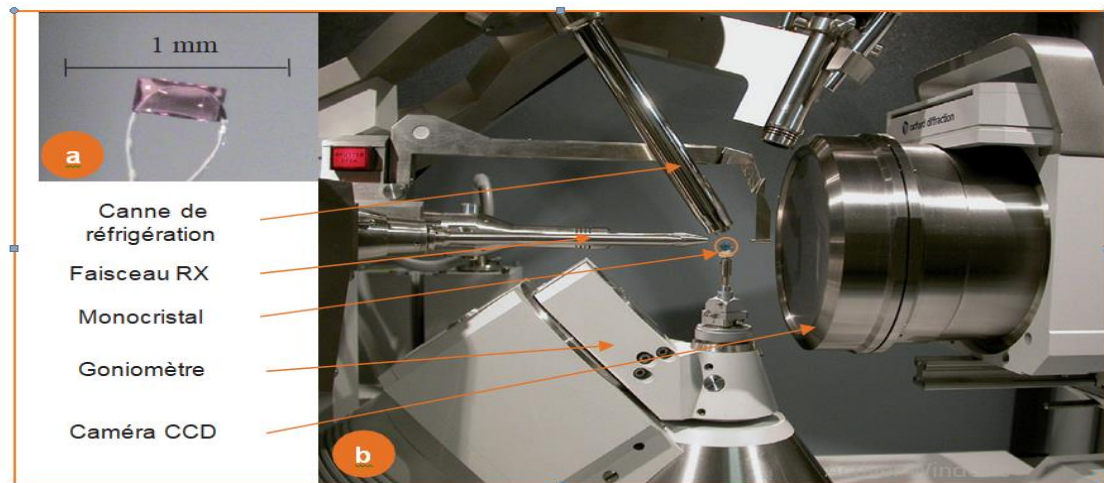
### 1.7.1. Choix d'un monocristal

C'est le monocristal qui constitue l'élément de base pour la résolution des structures. Il permet en effet d'obtenir, sans ambiguïté, un grand nombre de réflexions et de les mesurer. La meilleure façon de s'assurer du caractère monocristallin du cristal choisi consiste à l'examiner au microscope polarisant. Il doit être suffisamment gros pour que les intensités diffractées soient convenablement mesurées et suffisamment petit pour que

l'absorption soit négligeable. Si l'on dispose des cristaux groupés en agrégats, on tentera d'en isoler un à l'aide d'une lame de rasoir ou d'une baguette de verre effilée. Donc un monocristal est choisi en fonction de sa dimension et de sa morphologie, il doit être relativement brillant et présente une forme régulière.

### 1.7.2. La technique

Le cristal sélectionné est monté sur le diffractomètre, soit à l'aide d'un lasso (*figure ..*), soit à l'aide de pâte à modeler pour les plus gros monocristaux (de l'ordre du cm). L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les trois dimensions et ainsi de faire varier l'angle  $\theta$ . Si le cristal est sensible à l'air, on l'insère dans un tube capillaire rempli de sa solution mère afin d'éviter tout contact avec l'oxygène et l'humidité de l'air. On peut également envoyer un flux d'azote liquide grâce à une canne de réfrigération pour travailler à la fois à basse température et sous atmosphère



**Figure 1.4.** Diffractomètre Kappa CCD.

En résumé, les étapes de résolution complète d'une structure sont les suivantes

- sélectionner un cristal de bonne qualité,
- centrer le cristal pour pouvoir explorer toutes les directions de l'espace,
- déterminer la maille élémentaire en enregistrant environ dix images,
- acquérir les données complètes,
- traiter numériquement les mesures,
- générer le fichier des informations cristallines (« crystallographic information file », appelé fichier CIF).

L'avènement de l'informatique a permis de considérablement optimiser cette technique. Là où il y a 40 ans il fallait un an pour déterminer une structure relativement simple (une dizaine d'atomes), nous pouvons aujourd'hui résoudre une structure par jour pour des molécules de plusieurs dizaines d'atomes. Les structures plus complexes comme les protéines nécessitent toujours un travail plus approfondi et des diffractomètres présentant certaines spécificités.

## I.8. Stockage des résultats de la collection de données

La démarche suivie lors de l'étude d'un monocristal avec le diffractomètre automatique à quatre cercles comporte les étapes suivantes .

L'ordinateur muni d'un ensemble de programme (Software Enraf-Nonius) CAD 4-express [6] qui gouvernent toute les actions du diffractomètre. Le logiciel permet entre.

Pilotage du goniomètre automatiquement [[7]

- ✓ Contrôler la bonne marche de l'appareil.
- ✓ Montage de l'échantillon sur la tête goniométrique du diffractomètre et centrage optique dans le faisceau.

- ✓ Contrôle des intensités et du profil des raies; plus les intensités sont fortes et le profil est étroit plus la qualité du cristal est meilleure.
- ✓ Recherche automatique de la maille et détermination de la matrice d'orientation à partir des 25 réflexions de base.
- ✓ Affinement des paramètres de la maille.
- ✓ Mesure automatique des intensités diffractées par un monocristal dont les caractéristiques sont connues.
- ✓ Après la détermination d'une maille acceptable l'utilisateur du CAD4
- ✓ Le transfert des données collectées vers un fichier CAD4.DAT [7] Ce fichier est créé pour ranger une liste spécifique des réflexions d'être mesurées successivement. Il contient deux lignes d'information pour chaque réflexion. Dans ce fichier aussi sont stockés l'ensemble des renseignements cristallographiques de base: les dimensions de la maille cristalline et les écarts types associés, la matrice d'orientation et la longueur d'onde utilisée.

## I.9. La détermination de la maille :

Avant tout enregistrement des données, l'utilisateur de CAD4 fait un petit travail divisé en 3 parties:

- ♣ Contrôler l'intensité et le profil des pics, plus les intensités sont fortes et le profil est étroit plus le cristal est bon.
- ♣ b. Après la certitude de la qualité du cristal, l'utilisateur doit faire ressortir la maille du réseau.
- ♣ c. Après la fixation de la maille acceptable, l'utilisateur lance l'enregistrement.

## I.10. Détermination de structure :

La détermination de structures cristallines aux rayons X nécessite deux grandes étapes. La première concerne le traitement des données cristallographiques et la deuxième étape est relative à la résolution et à l'affinement des structures.

### I.10.1. Méthode de l'atome lourd

Elle a été très largement utilisée dans les déterminations des structures cristallines. Il est aisé de déterminer la position d'un atome beaucoup plus lourd que les autres. Les vecteurs interatomiques u concernant ces atomes se voient attribuer un poids nettement plus important que les autres. La fonction de Patterson permet souvent dans ce cas de localiser les atomes lourds dans la maille et de trouver par conséquent une valeur approximative de la phase pour chaque facteur de structure. Et donc le redoutable problème de la phase est relativement résolu et l'on peut alors calculer la transformée de Fourier qui donne la densité électronique dans la maille [[8]F. Alors de nouveaux atomes sont localisés et par un processus itératif on peut déduire d'autres positions atomiques.

### I.10.2. Méthode des moindres carrés

Les méthodes d'affinement consistent à faire varier les paramètres (coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique) de chaque atome pour minimiser la fonction de reliabilité :

# Chapitre 1 : Théorie de détermination de structure cristalline par diffraction de rayons X

$$R = \sum_s \omega_s (|F_s^{Obs}| - K|F_s^{Cal}|)^2 = \sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s^2$$

$\omega_s$  est le poids attribué à la tache de diffraction de vecteur réciproque S et k un facteur d'échelle entre les facteurs calculés et observés.

$$R = R(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N)$$

Quand le minimum de R est atteint, toutes les dérivées  $\frac{\partial R}{\partial x_i}$  sont nulles et:

$$\sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s \cdot \frac{\partial \Delta F_s}{\partial x_i} = 0 \Rightarrow \sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s \cdot \frac{\partial |k \cdot F_s^{Cal}|}{\partial x_i} = 0$$

La détermination de la structure brute donne les valeurs approchées  $x'_i$  des paramètres. Il faut trouver l'ensemble des meilleurs  $\Delta x_i = x_i - x'_i$  Pour les valeurs initiales, on a:

$$\frac{\partial R}{\partial x_i} = \sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s \cdot \frac{\partial |k \cdot F_s^{Cal}|}{\partial x_i} \neq 0$$

Au premier ordre, on peut écrire:

$$\Delta \left( \frac{\partial R}{\partial x_i} \right) = \sum_i \left[ \frac{\partial}{\partial x_i} \left( - \sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s \cdot \frac{\partial |k \cdot F_s^{Cal}|}{\partial x_i} \right) \right] \cdot \Delta x_i$$

Les meilleurs  $x_i$  sont les solutions du système de N équation linéaires

$$\sum_i \Delta x_i \cdot \sum_s \omega_s \cdot \frac{\partial |k \cdot F_s^{Cal}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |k \cdot F_s^{Cal}|}{\partial u_j} = \sum_s \omega_s \cdot \frac{\partial |k \cdot F_s^{Cal}|}{\partial u_j}$$

En posant :

$$\alpha_{ij} = \sum_s \omega_s \cdot \frac{\partial |k \cdot F_s^{Cal}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |k \cdot F_s^{Cal}|}{\partial u_j}; y_i = \sum_s \omega_s \cdot \frac{\partial |k \cdot F_s^{Cal}|}{\partial u_j}$$

Le système des équations normales s'écrit :  $\alpha_{ij} \cdot \Delta x_i = y_i$  La résolution de ce système suppose l'inversion de la matrice qui est symétrique :

$$\Delta x_i = (\alpha_{ij})^{-1} \cdot y_i$$

Pour simplifier le problème, on peut remarquer que chaque élément de la matrice  $\alpha_{ij}$  est une somme d'un produit de dérivées partielles dont les signes sont aléatoires.

## I.11. Affinement de la structure

Toutes les méthodes signalées précédemment conduisent à des hypothèses de structure plus ou moins proche de la réalité que l'on désire modifier pour rendre optimum l'accord entre les intensités mesurées et les intensités calculées. L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode des moindres carrés la position atomique trouvée grossièrement par l'hypothèse de départ. Son évolution est vérifiée par les facteurs de reliabilité  $R_1$ ,  $\omega R_2$  ainsi que l'estimation du facteur de goodness Goof.

### I.11.1. Facteurs de réabilité

L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode de moindre carré, les positions atomiques données grossièrement par l'hypothèse de départ. Nous avons utilisé le programme. La quantité qui doit être minimisée au cours de l'affinement est :

$$\sum \omega (|F_{Obs}| - |F_{Cal}|)^2$$

Où :

L'indice  $O$  ou  $C$  indique que le facteur de structure est observé ou calculé et  $\omega$  désigne le poids statistique que l'on attribue à l'observation .

- ♣ Pondération : Nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev [9]. La pondération attribuée à la réflexion mesurée dépend de la précision de la mesure et fournit un schéma fiable pour l'attribution directe des poids empiriques lors de l'affinement par moindres carrés quand les erreurs sont fonction de  $|F_{Obs}|$
- ♣ Facteurs d'accord : Les quantités minimisées au cours de l'affinement sont le résidu  $R_\omega$  (pondéré) et  $R$  (non pondéré) :

$$R_\omega = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{Obs}|^2 - |F_{Cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{Obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$F_{Obs}$  : Facteur de structure observé ;  $F_{Cal}$  : Facteur de structure calculé,  $\omega$  : est le facteur de pondération attaché à la mesure  $F_{Obs}$  du facteur de structure donné par :

$$\omega = \frac{1}{[\sigma^2(F_{Obs}^2) + (a\rho)^2 + b\rho]}$$

(a et b sont des constantes).

Où

$$\rho = \frac{2F_{Cal}^2 + \text{Max}(F_{Obs,0})}{3}$$

Plus la concordance entre les  $F_{Obs}$  et les  $F_{Cal}$  est meilleure plus les valeurs de  $R_1$  et  $\omega R_2$  tendent vers zéro.

$$R = \frac{\sum (||F_O| - |F_C||)}{\sum |F_O|}$$

### I.11.2. L'estimation du facteur de variance de Goodness (Goof)

Afin de déterminer si l'affinement est significatif et de tester la pondération utilisée, le programme LSFM (least-Squares-Full-Matrix) se sert d'un autre moyen dans le même ordre



d'idée que le facteur R, pour renseigner sur l'écart existant entre le modèle calculé et la structure réelle, qui est le facteur GooF (Goodness of fit) défini par :

$$S = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{Obs}|^2 - |F_{Cal}|^2)^2}{n - p} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

n : nombre de réflexions dans l'affinement ; p : nombre de paramètres dans l'affinement

Quand S tend vers 1 nous avons un bon affinement.

L'analyse des paramètres de déplacements atomique a été faite en utilisant le programme SHELXL en minimisant l'expression du facteur de confiance :

$$R_W = \left\{ \frac{\sum W (|U_{Obs}|^2 - |U_{Cal}|)^2}{\sum W U_{Obs}^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

### I.11.3. Synthèse de Fourier

Les coordonnées des atomes d'hydrogène est déterminée théoriquement dans le cas des rayons X ou par une synthèse de Fourier, (dans le cas de diffraction de neutrons il est possible de bien localisés ces atomes). L'avantage spécifique de cette synthèse différence de Fourier provient du fait que, même lorsque les phases sont légèrement erronées, une carte de différence de Fourier est capable de montrer les écarts entre le modèle structural proposé et la réalité comme les atomes moquant par exemple. Les coefficients de Fourier sont définis comme :

$$\Delta F = F_{Obs} - F_{Cal}$$

Où :

$F_{Obs}$  et  $F_{Cal}$  sont les facteurs de structure observé et calculé.

Le calcul de synthèse différence nécessite l'utilisation des phases des  $F_{Cal}$  obtenues à partir des affinements et appliqué à la fois à  $F_{Obs}$  et  $F_{Cal}$ , les coefficients de Fourier sont alors définis comme :

$$\Delta F = (|F_{Obs}| - |F_{Cal}|) e^{i\phi_{Cal}}$$

$\phi_{Cal}$  : est la phase de facteur de structure calculé.

$$\Delta \rho = \rho_{Obs} - \rho_{Cal} = \frac{1}{v} \sum_{hkl} \Delta F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

### I.12. Conclusion

L'objectif d'une telle étude théorique est la compréhension des méthodes de résolution d'une structure. Dans notre cas nous avons centré notre études expérimentale sur un cristal moléculaire organiques de petite taille par l'application des donnés expérimentale de diffraction des rayons X et des logiciels les plus récentes dans cette domaine. Du une point du vu général On peut résumer les étapes suivant :

- ♣ Obtention de la maille élémentaire à partir des positions des pics de BRAGG mesurés par l'utilisation d'un modèle d'indexation automatique.
- ♣ Détermination des symétries possibles pour le groupe spatial, par l'extinction des réflexions systématiques. Dans notre cas nous utilisons le programme WINGX.

Et c'est ce dont nous parlerons dans la suite de notre manuscrit

## *Références bibliographiques*

- [1] **J. W. Jeffry**, Method in X-Rays Crystallography Academic Press., 1971, London.
- [2] **M. J. Buërger**, X-Ray Crystallography 1958, New York, J. Wilen and Sons, INC
- [3] **A. Guinier**, Théorie et techniques de l radiocristallographie, Dunod, Paris, 1964
- [4] **M. M. Woolfson**, An introduction to X ray crystallography, Cambridge University Press, London 1970.
- [5] **Y. Jeannin**, Résolution d'une structure cristalline par rayons X, technique d'ingénieur P1075-2.
- [6] **CAD4-EXPRESS**. Enarf-Nonius delft instruments X-ray diffraction Delft, Nethrlands 1992
- [7] **CAD4-Softwre**. ENARF-NONIUS Delft Netherlands 1974.
- [8] **F. Teobald**, Cours de Cristallographie pour la chimie et les matériaux, Paris Onze Edition, 1991.
- [9] **J.R. Carruthers, D. Watkin**, Acta Crisy.,A35, 698 (1979).

**Chapitre 2 : Détermination de la  
structure de composé C18 H16 O4 S1  
N4**

### 2.1 Introduction :

Pendant les 15 dernières années, les techniques de résolution des structures sur des monocristaux ont considérablement évolué. Les avancées récentes (technologiques et informatiques) permettant maintenant de localiser des molécules plus complexes (protéines) et accélérer le temps d'exécution. Plusieurs méthodes et logiciels ont prouvé leur efficacité pour réussir dans les différentes étapes du processus de résolution structurale à partir des données de la diffraction X par les monocristaux.

Deux principes de résolution sont à la base de la plus part des logiciels: les méthodes directes et la méthode de Patterson. Pour cela les auteurs ont adopté simplement la tendance générale dans la détermination de structure des monocristaux, en utilisant la méthode de Patterson et les méthodes directes, incluant leurs améliorations les plus récentes. Par exemple, le nouveau **SHELXS-97** inclut de nouveaux développements dans les deux méthodes. La série de programmes **SHELX** (versions **SHELX-76**, **-86**, **-93**, **-97**) sont utilisés dans des 50% de déterminations de structure de petites molécules. Dans les années 1948-87, la méthode de Patterson (n'est utilisée que dans le cas des composés possédant au moins un atome lourd.) a dominé les méthodes directes avec un rapport de 16/6. Depuis 1988, la tendance est renversée avec un rapport de 79/139.

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque pour l'investigation des architectures moléculaires (structure cristallines). Cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire. Elle sera utilisée pour l'étude de la structure d'un solide minérale.

Généralement, la résolution d'une structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X se fait soit : par la méthode de Patterson ou par la méthode directe (résolution des problèmes de phase des réflexions). Ceci conduit à un modèle partiel ou complet qui sera affiné et complété en utilisant la méthode de moindres carrés. Au cours des affinements on doit minimiser le facteur de reliabilité R définies par :

$$R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}$$

### 2.2 Détermination de la structure :

La détermination structurale sera faite à l'aide du Programme **WINGX** écrit par Louis J. Farrugia ; département de chimie, université de Glasgow. Glasgow G128QQ, UK [\[\[1\] J.Pannetier\]](#). En faite, **WINGX** (boite noire) est une interface Windows qui regroupe l'ensemble des logiciels nécessaires aux traitements de la plupart des problèmes cristallographiques entre autres le **SHELX**. La figure suivante montre la fenêtre de WINGX avec les différentes entrées possibles :



Figure 2.1. La plateforme de WinGX

- ♣ **File** : éditeur de texte et de fichier.
- ♣ **Model** : logiciels d'analyse de la qualité des données (plot de Wilson).
- ♣ **Data** : logiciels de traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace...).
- ♣ **Absorb** : logiciels de correction d'absorption
- ♣ **Solve** : logiciels de résolution des structures (**SHELXS-97**...).
- ♣ **Refine** : logiciels d'affinement (**SHELXL-97**...).
- ♣ **Maps** : calcul de la synthèse de Fourier
- ♣ **Graphics** : logiciels de dessin
- ♣ **Analyse** : calcul géométriques des distances ; angles ; polyèdres,...)
- ♣ **Publish** : crée le fichier **MB01.cif** nécessaire pour la publication dans Acta Cryst
- ♣ **Help** : aide des logiciels

### 2.3 Résolution structurale de la molécule

**SHELX** est un logiciel pour la résolution, l'analyse et l'affinement des structures. Il utilise les données expérimentales de la diffraction des rayons X ou des neutrons, par les monocristaux, les cristaux maclés et les poudres cristallines. Les algorithmes et leurs améliorations sont bien sûr rigoureusement corrects et conformes avec les méthodes modernes de pratique cristallographique. **SHELX** est largement utilisé et peut aussi servir comme une interface à d'autres programmes.

#### 2.3.1. Evolution de SHELX

La première version de **SHELX** a été écrite à la fin des années 60, mais il a été distribué seulement en 1976. Une mise à jour a été effectuée après le développement des

méthodes directes de détermination de structure [[2]N. Tancret, [3]G. Caglioti, [4] International Center for Diffraction Data]. La réécriture de la partie d'affinement par moindres carrés a été réalisée en 93. **SHELX-86** et **SHELXL-97** [[5]D. Louër] sont maintenant utilisés dans la détermination de plus de 50% de toutes les structures cristallines de petites molécules. Bien que **SHELX** ait été initialement proposé seulement pour les structures à petites molécules, des versions **SHELX-93** et **97** sont maintenant utilisées pour l'affinement des macromolécules (protéines).

### 2.3.2. Possibilités du programme SHELX-97

SHELX-97 est un des logiciels récents; il comporte un ensemble de programme qui permettant:

- ♣ Contrôle du groupe d'espace.
- ♣ Interprétation de la fonction de Patterson.
- ♣ Utilisation des méthodes directes pour déterminer les phases.
- ♣ Calcule de  $F_{hkl}$ , synthèse de fourrier différence.
- ♣ Affinement des structures.
- ♣ Analyse géométrique des structures (distances, angles, angles de torsion).
- ♣ Affichage des différents résultats

### 2.3.3. Description de SHELX97

- ♣ **SHELX-97**: comprend les cinq programmes exécutables suivants:
- ♣ **SHELXS**: Pour la résolution structurale par la fonction de Patterson et par les méthodes directes
- ♣ **SHELXL**: Pour l'affinement des structures (**SHELXH** pour l'affinement des trop larges structures).

Parmi ces cinq programmes, seulement **SHELXS** et **SHELXL** ont une grande importance.

Les deux programmes **SHELXS** et **SHELXL** pour leur exécution seulement deux fichiers d'entrée standards de sorte que des fichiers d'entrée peut être facilement transférés entre différents ordinateurs PC: Un fichier des réflexions name.hkl est un fichier qui contiennent les informations et les instructions nécessaires pour l'exécution des programmes. Après exécution il y a création de deux fichiers: name.res qui contient les résultats peut être

édité ou renommé à name.ins pour le prochain affinement de structure en utilisant **SHELXL**; name.lst où sont stockés les détails des différents cycles de l'affinement de la structure.

#### 2.3.3.1 .Le fichier name.hkl

Le fichier **name.hkl** se compose d'une ligne par réflexion écrit dans le format (I4, 2F8.I4) pour  $h, k, l, F_o^2, \sigma(F_o^2)$ , et (facultativement) le batch number (numéro séquentiel). Ce fichier doit être terminé par une ligne a:  $h = k = l = 0, F_o^2 = 0, \sigma(F_o^2) = 0$ . Le batch number sert à distinguer les groupes de réflexions mesurées indépendamment pour lesquelles des facteurs d'échelle sont différents. Ce fichier **name.hkl** est lu quand l'instruction **HKLF** est présente à la fin du fichier **name.ins**. En général le fichier **name.hkl** doit contenir toutes les réflexions mesurées sans rejet des absences systématiques ou des réflexions équivalentes.

#### 2.3.3.2.Le fichier name.ins

C'est un fichier d'instructions dans lequel sont respectées les conditions suivantes:

- ♣ Toutes les instructions dans débutent avec un mot de quatre caractères (ou moins).
- ♣ Les chiffres et toute autre information suivant un format libre.
- ♣ L'instruction désirée peut être écrite en majuscule ou en minuscule.
- ♣ Des interlignes peuvent être ajoutés pour améliorer la lisibilité.
- ♣ Tous les caractères après '!' Ou '=' dans une ligne d'instruction sont ignorés.

Les instructions **TITL**, **CELL**, **ZERR**, **LATT**, **SYMM**, **SFAC** et **UNIT** doivent être données dans cet ordre; et toutes les instructions complémentaires doivent être insérées entre **UNIT** et la dernière instruction, qui est toujours **HKLF**.

```
Fichier MB01.ins
TITL mb01 in P 21/c
CELL 0.71073 15.3528 17.9472 7.5698 90.000 94.150 90.000
ZERR 5.00 10.0000 10.0000 10.0000 0.000 10.000 0.000
LATT 1
SYMM - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z
SFAC C H N O S
UNIT 90 80 20 20 5
HKLF 4
END
```

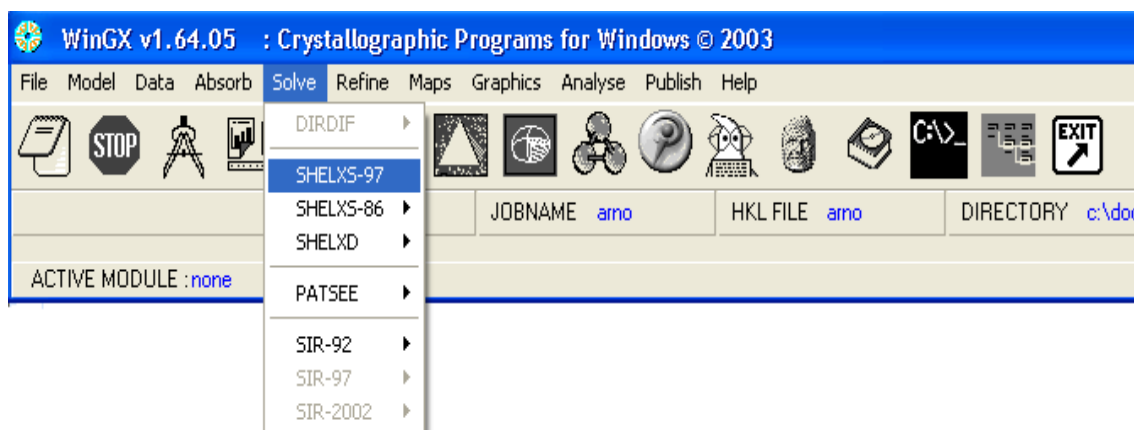
Figure 2.2.fichier name.ins

### 2.4. Les fonctions de SHELXS

**SHELXS** est principalement conçu pour la résolution des structures cristallines de petites molécules (1-200 atomes seulement), mais il peut être également utilisé pour les macromolécules. Il est général et efficace pour tous les groupes d'espace.

#### 2.4.1.UTILISATION DE SHELXS

Avant d'exécuter **SHELXS** il faut préalablement préparer le fichier name.ins. La méthode d'exécuter **SHELXS** et les conventions pour les noms des fichiers naturellement changera pour chaque système d'exploitation. **SHELXS** peut être exécuté au moyen de la commande: **shelxs.sname** ; Où name définit le nom de fichier qui correspond à une structure cristalline particulière, par exemple, **shelxs.MB01**. Par conséquent les fichiers **name.ins** et **name.hkl** deviendront respectivement **MB01.ins** et **ARNO///.hkl**.



### 2.4.2. Chronologie des instructions dans le fichier name.ins

Deux types de fichiers peuvent être exécutés par **SHELXS**, l'un pour les méthodes directes et l'autre pour la méthode de Patterson. La structure du fichier **name.ins** est semblable (à quelques détails près) pour les deux types de fichiers.

### 2.4.3. Les fonctions de SHELXL

**SHELXL** est un programme pour l'affinement des structures cristallines, il est principalement destiné pour des données de diffraction X des structures cristallines de petites molécules, bien qu'il peut être également utilisé pour l'affinement des macromolécules. Il est très général, et est valable pour tous les groupes d'espace et type de composés (inorganique, organométallique, organique, ...). Le programme peut aussi traiter les problèmes de maillage, de désordre, et de structure absolue.

### 2.4.4. Utilisation du programme SHELXL

#### *a. Exécution du programme*

De même que pour **SHELXS**, **SHELXL** nécessite pour son exécution les deux fichiers **name.ins** et **name.hkl**. **SHELXL** est normalement exécutable sur n'importe quel système informatique au moyen de la commande: **Shelxl.name**. Lors de son exécution, **SHELXL** calcul automatiquement l'intensité moyenne des réflexions équivalentes et élimine les absences systématiques. Les résultats de l'affinement sont reportés dans deux fichiers **name.lst** et **name.res** créés automatiquement par **SHELXL**. Dans le fichier **name.lst** on retrouve les résultats des différents cycles d'affinement (Fourier différence, les distances interatomiques, les angles de liaisons et les facteurs de reliabilités). Ce fichier peut être édité, examiné et imprimé facilement. Alors que dans le fichier **name.res** on retrouve seulement les instructions du fichier **name.ins** ainsi que le résultat d'affinement des coordonnées atomiques avec le facteur d'échelle



et le chemin de pondération. Ce fichier peut être édité, renommés et mis à jour pour servir à un des affinements ultérieurs.

### b. Fichier name.ins pour SHELXL

Le fichier name.ins de **SHELXL** est semblable à celui de **SHELXS** mais comporte d'autres instructions telles que:

- ♣ **L.S** : Pour définir le nombre des cycles d'affinement.
- ♣ **BOND** : Pour le calcul des distances interatomiques et les angles des liaisons.
- ♣ **FMAP 2** : Pour le calcul de la synthèse de la densité électronique différence.
- ♣ **PLAN n** : Pour faire ressortir les n premiers pics intenses de la synthèse de fourrier différence.
- ♣ **OMIT** : Permet d'éliminer des réflexions données de faible intensité.
- ♣ **ACTA** : Pour créer les fichiers name.fcf et name.cif.

Les instructions citées sont essentielles et nécessaires pour l'exécution du premier affinement.

### c. Affinement par SHELXL en fonction de $F^2$

Traditionnellement la plupart des structures cristallines ont été affinées en fonction de  $F$ .

Pour un monocristal de bonne qualité les paramètres géométriques obtenus par l'affinement basé sur toutes les valeurs  $F_{Obs}^2$  sont identiques à ceux obtenus par l'affinement en fonction de  $F$  où les valeurs de  $F_{Obs}$  telle que  $F_{Obs} < 3\sigma(F_{Obs})$  sont négligées [6].

### d. Traitement initial des intensités des réflexions

**SHELXL** rejette automatiquement les réflexions systématiquement absentes. Les réflexions restantes et moyennées sont contrôlées par l'instruction **MERG**. Habituellement l'instruction **MERG 2** utilisée par défaut convient à des structures de petites molécules; les intensités des réflexions équivalentes sont moyennées et les indices convertis en équivalents par symétrie.

## 2.5 .Les Thiazoles

Le noyau thiazole occupe une place privilégiée en synthèse organique. Il est présent dans beaucoup de molécules hétérocycliques possédant divers applications dans différents domaines. Ces dernières années le noyau thiazole et ses dérivés sont également utilisés dans la préparation de matériaux supraconducteurs, Les thiazoles ont fait l'objet de plusieurs études pour leurs potentielles applications dans le domaine de l'optoélectronique

Le noyau thiazolique se retrouve dans de nombreux produits naturels, ainsi que dans divers produits pharmaceutiques. Par exemple, certains dérivés de l'acide 4-arylthiazole-5-ylacétique ont été montrés une forte activité anti-inflammatoire. D'autre part, (5Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-1,3-thiazolidine-2,4-dione pyridines comportant le motif amonithiazole ont aussi montré une activité antioxydante .

Thiazole est un composé présent à l'état naturel aussi dans l'huile de sésame et le poulet. Les thiazoles ont été utilisés pour créer de nouveaux motifs de reconnaissance pour l'interaction avec les ions métalliques divalents et trivalents dans les sidérophores ou les antibiotiques. La

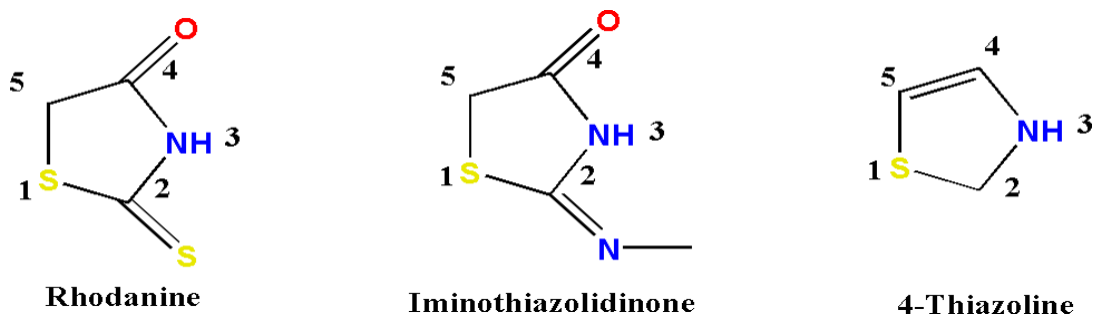


Figure 2.4. La structure du thiazole et ses principaux dérivés.

### 2.5.1. Structure des thiazoles

Le thiazole est le composé chimique le plus simple du groupe des thiazoles, c'est-à-dire des composés hétérocycliques à cinq atomes dont trois de carbone, un d'azote et un de soufre et un atome d'azote aux positions 1 et 3, respectivement. Les thiazoles sont aussi nommés 1,3-thiazoles.

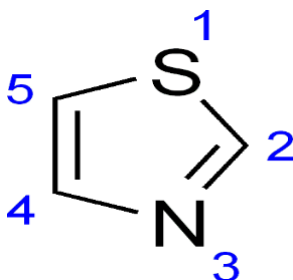


Figure 2.5. Structure du thiazole.

### 2.5.2. Domaines d'application

Les nouveaux matériaux thiazoliques ont marqué un large spectre d'activité et d'application, les structures moléculaires à base de rhodanine, thiazoline ou iminothiazolidinone, se sont révélés des activités biologiques et des activités photovoltaïques considérables.

### 2.6. Détermination de la Structure de la molécule C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>1</sub>N<sub>4</sub> par Diffraction RX :

La molécule N-(4-acétyl-5-(4-(nitro) phényl)-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-N-phénylacétamide de formule chimique C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>1</sub>N<sub>4</sub> connue sous l'acronyme « MB01 » est synthétisée au Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) de l'Université d'Oran. La figure II.1 donne un aperçu de la formule générale du produit en question.

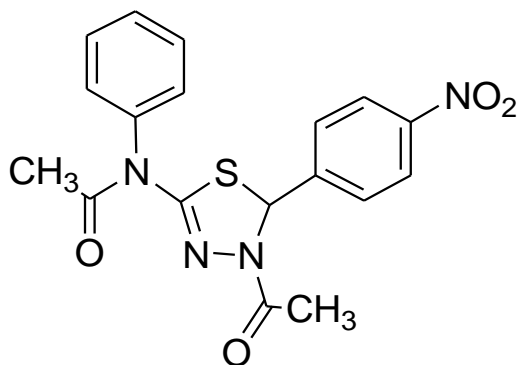


Figure. 2.6.. formule développée de la molécule MB01

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

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}} = \frac{\rho \cdot v \cdot N}{M}$$

$M$ : Masse moléculaire;

$V$ : Volume de la maille;

$N$ : Nombre d'Avogadro;

$\rho$ : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par :

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

Avec

- ♣  $C_{18}H_{16}N_4O_4S_1$
- ♣  $\lambda = 0.71073$
- ♣  $a = 15.3528 \text{ \AA}$
- ♣  $b = 17.9472 \text{ \AA}$
- ♣  $c = 7.5698 \text{ \AA}$
- ♣  $\alpha = 90.000^\circ$
- ♣  $\beta = 94.150^\circ$
- ♣  $\gamma = 90.000^\circ$
- ♣  $V = 2080 \text{ \AA}^3$
- ♣  $\rho = 1.277 \text{ g/cm}^3$
- ♣  $M = 384.41 \text{ g/mole}$

On trouve:  $Z = 4$

## Chapitre 2 : Détermination de la structure de composé C18 H16 O4 S1 N4

Les caractéristiques cristallographiques de la molécule MB01 dans la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont données dans le tableau suivant :

**Tab. II.1.** Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule

LES PARAMETRES DE LA MOLECULE	
Température (k°)	293
Formule chimique	C18H16O4S1N4
Masse moléculaire (g/mole)	384.41
LES PARAMETRES DE LA MAILLE	
a(Å)	15.3528 (0.002)
b(Å)	17.9472 (0.0007)
c(Å)	7.5698 (0.003)
$\alpha$ (°)	90.000 (0.011)
$\beta$ (°)	94.150 (0.02)
$\gamma$ (°)	90.000 (0.009)
Z	4
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c
Longueur d'onde (Å)	0.7107
Volume (Å <sup>3</sup> )	2080
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.277
DONNEES D'ENREGISTREMENT	
Nombre de réflexions mesurées	4080
H <sub>max</sub>	11
K <sub>max</sub>	12
L <sub>max</sub>	15
H <sub>min</sub>	-11
K <sub>min</sub>	-12
L <sub>min</sub>	-15
2-Théta <sub>max</sub>	55.00

### 2.7. Résolution structurale

La résolution structurale de la molécule MB01 est effectuée en utilisant le programme **SHELXS** avec les paramètres de contrôles suivants :

```
FICHER *.INS
TITL mb01 in P 21/c
CELL 0.71073 15.3528 17.9472 7.5698 90.000 94.150 90.000
ZERR 4.00 3.0000 3.0000 3.0000 0.000 2.000 0.000
LATT 1
SYMM - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z
SFAC C H N O S
UNIT 72 64 16 16 4
HKLF 4
END
```

A la fin de cette étape, nous avons pu trouver les différents atomes par simple examinations des pics générés au fichier de sortie en s'inspirant de la formule développée proposée précédemment. Le résultat obtenu après la première exécution du **SHELXS** avec le paramètre de contrôle **OMIT 6** est le suivant :

## Chapitre 2 : Détermination de la structure de composé C18 H16 O4 S1 N4

```

FICHER *.RES
TITL * in P21
CELL 0.71073 15.3528 17.9472 7.5698 90.000 94.150 90.000
ZERR 4.00 3.0000 3.0000 3.0000 0.000 2.000 0.000
LATT 1
SYMM - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z
SFAC C H N O S
UNIT 72 64 16 16 4
OMIT 6.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE 1
S1 5 0.736520 0.124163 0.971952 11.00000 0.07438
0.06086 =
0.05446 0.00778 0.00086 -0.01130
N1 3 0.681008 -0.022480 0.951690 11.00000 0.05963
0.05580 =
0.05293 -0.00502 0.00716 -0.00134
N2 3 0.665690 0.117573 1.273636 11.00000 0.05706
0.04827 =
0.06240 -0.00845 0.00488 -0.00278
C3 1 0.817012 0.166102 1.291759 11.00000 0.05991
0.05570 =
0.05091 0.00054 0.00403 -0.00256
N4 3 0.652590 0.046926 1.199450 11.00000 0.05233
0.04852 =
0.05942 -0.00623 0.00610 -0.00423
C5 1 0.686491 0.043769 1.047936 11.00000 0.05057
0.05138 =
0.05407 -0.00303 -0.00081 -0.00021
C6 1 0.643563 -0.086218 1.037362 11.00000 0.05493
0.05108 =
0.05364 -0.00938 0.00531 -0.00265
C7 1 0.624736 0.139672 1.416168 11.00000 0.06207
0.05848 =
0.06251 -0.00962 0.00151 0.00500
O8 4 0.640323 0.200982 1.480560 11.00000 0.10241
0.06273 =
0.09000 -0.02549 0.00710 -0.00135
O9 4 0.739718 0.027207 0.714729 11.00000 0.11687
0.09233 =
0.05886 -0.00410 0.02165 -0.02159
C10 1 0.728996 0.165256 1.193689 11.00000 0.06274
0.04444 =
0.06235 0.00361 -0.00087 -0.00202
AFIX 13
H10 2 0.705722 0.217203 1.182129 11.00000 -1.20000
AFIX 0
C11 1 0.695882 -0.128751 1.151411 11.00000 0.06793
0.06186 =
0.07747 -0.00124 -0.00938 0.00102
AFIX 43
H11 2 0.756213 -0.117624 1.172940 11.00000 -1.20000
AFIX 0
C12 1 0.556322 -0.101998 1.003069 11.00000 0.05430
0.06654 =
0.07043 -0.01128 0.00062 0.00161
AFIX 43

```

## Chapitre 2 : Détermination de la structure de composé C18 H16 O4 S1 N4

H12	2	0.520855	-0.071458	0.924651	11.00000	-1.20000	
AFIX	0						
C13	1	0.846903	0.107352	1.396030	11.00000	0.06689	
0.06753 =							
		0.06777	0.01120	-0.00111	-0.00013		
AFIX	43						
H13	2	0.808759	0.067158	1.417172	11.00000	-1.20000	
AFIX	0						
C14	1	0.872023	0.226999	1.267346	11.00000	0.07161	
0.07066 =							
		0.06544	0.00252	0.00820	-0.01715		
AFIX	43						
H14	2	0.851117	0.268817	1.200003	11.00000	-1.20000	
AFIX	0						
C15	1	0.711795	-0.026865	0.784734	11.00000	0.07040	
0.07640 =							
		0.05599	-0.00949	0.00905	-0.00381		
C16	1	0.559986	0.087077	1.486781	11.00000	0.07137	
0.09388 =							
		0.07250	-0.01466	0.02052	-0.01007		
AFIX	33						
H16A	2	0.534384	0.109798	1.588742	11.00000	-1.50000	
H16B	2	0.589472	0.040595	1.523636	11.00000	-1.50000	
H16C	2	0.513722	0.076413	1.394182	11.00000	-1.50000	
AFIX	0						
C17	1	0.985049	0.165526	1.440356	11.00000	0.05585	
0.12776 =							
		0.06326	-0.01379	0.00401	0.00297		
C18	1	0.520833	-0.162742	1.083903	11.00000	0.07031	
0.07599 =							
		0.08622	-0.01342	0.01999	-0.01420		
AFIX	43						
H18	2	0.460743	-0.174383	1.060489	11.00000	-1.20000	
AFIX	0						
C19	1	0.956840	0.225797	1.341868	11.00000	0.06927	
0.11517 =							
		0.07226	-0.01060	0.01287	-0.03013		
AFIX	43						
H19	2	0.995081	0.266371	1.324853	11.00000	-1.20000	
AFIX	0						
C20	1	0.932185	0.106162	1.470684	11.00000	0.07121	
0.10381 =							
		0.06519	0.00549	-0.00138	0.01696		
AFIX	43						
H20	2	0.953295	0.065236	1.540949	11.00000	-1.20000	
AFIX	0						
C21	1	0.707177	-0.103011	0.697345	11.00000	0.10333	
0.10188 =							
		0.07850	-0.03722	0.02612	-0.01077		
AFIX	33						
H21A	2	0.730500	-0.099878	0.580438	11.00000	-1.50000	
H21B	2	0.646263	-0.119660	0.684085	11.00000	-1.50000	
H21C	2	0.741788	-0.138662	0.771085	11.00000	-1.50000	
AFIX	0						
C22	1	0.658691	-0.188666	1.235119	11.00000	0.11629	
0.05998 =							
		0.07891	0.00779	-0.00684	0.00417		
AFIX	43						
H22	2	0.693232	-0.217657	1.318571	11.00000	-1.20000	
AFIX	0						

## Chapitre 2 : Détermination de la structure de composé C18 H16 O4 S1 N4

```

O23      4      1.101884      0.107631      1.590406      11.00000      0.08011
0.30679 =
          0.16272      0.05579      -0.03440      0.02783
N24      3      1.075385      0.163729      1.516379      11.00000      0.05490
0.21004 =
          0.09613      -0.02841      -0.00045      0.00198
C25      1      0.572076      -0.206060      1.197433      11.00000      0.11180
0.06215 =
          0.08395      -0.00579      0.02522      -0.02044
AFIX     43
H25      2      0.547775      -0.248454      1.250707      11.00000      -1.20000
AFIX     0
O26      4      1.119936      0.216745      1.500771      11.00000      0.07025
0.21174 =
          0.23175      -0.05245      -0.02350      -0.01605
HKLF     4

REM mb01 in P 21/c
REM R1 = 0.0925 for 3446 Fo > 4sig(Fo) and 0.1086 for all 4571 data
REM 245 parameters refined using 0 restraints

END

WGHT     0.2000      0.0000
REM Highest difference peak 1.352, deepest hole -0.342, 1-sigma level
0.132
Q1      1      1.0627  0.4233  1.5406  11.00000  0.05  1.35
Q2      1      1.0045  0.4396  1.5014  11.00000  0.05  1.06
Q3      1      0.8988 -0.1161  0.9132  11.00000  0.05  1.06
Q4      1      0.9170 -0.0388  1.7456  11.00000  0.05  0.59
Q5      1      0.6241  0.1600  1.4482  11.00000  0.05  0.35
Q6      1      1.1422  0.1982  1.5120  11.00000  0.05  0.33
Q7      1      1.1024  0.1555  1.5050  11.00000  0.05  0.29
Q8      1      0.8360  0.1831  1.2513  11.00000  0.05  0.28
Q9      1      1.1173  0.0921  1.5574  11.00000  0.05  0.27
Q10     1      0.6749  0.1741  1.4856  11.00000  0.05  0.26
Q11     1      0.5322 -0.1603  1.0100  11.00000  0.05  0.26
Q12     1      0.6677  0.2113  1.4783  11.00000  0.05  0.25
Q13     1      0.5391 -0.0920  0.9840  11.00000  0.05  0.24
Q14     1      0.5685 -0.1204  0.9704  11.00000  0.05  0.24
Q15     1      0.5933 -0.1069  1.0088  11.00000  0.05  0.24
Q16     1      0.6773  0.1114  1.4066  11.00000  0.05  0.24
Q17     1      0.8761  0.1139  1.4213  11.00000  0.05  0.23
Q18     1      0.8427  0.1312  1.3069  11.00000  0.05  0.23
Q19     1      0.5410 -0.2115  1.2115  11.00000  0.05  0.23
Q20     1      0.6780 -0.1352  1.1916  11.00000  0.05  0.23
HKLF     4
END

```

Ce sont des pics de densité électronique élevée, et sont positionnés selon le premier atome dans la formule brute. Il s'agit généralement des atomes de carbone. Dans le fichier filename.res, nous avons l'identification de position de deux atomes de soufre et la présence d'autres positions étrangères à la molécule. La figure II.2 montre le squelette de la molécule obtenue avec le programme Cameron

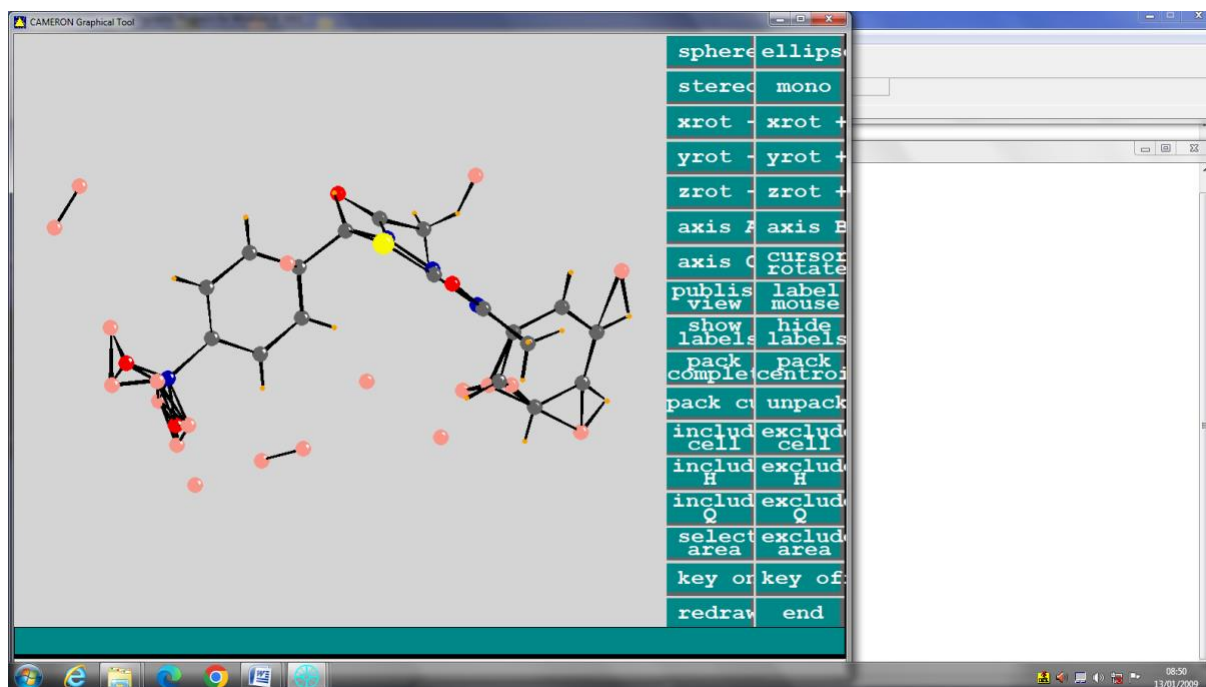


Figure 2.7. Pics de la densité électronique

Nous remarquons que les atomes S1 et S2 sont identifiés directement par le logiciel, pourquoi ? Parce que ces pics sont caractérisés par des intensités plus importantes par rapport aux autres pics puisque ils sont considérés comme des atomes lourds. A l'aide de la nature de la molécule proposée par le laboratoire ayant réalisé la synthèse de la molécule, et les résultats obtenus dans le fichier de sortie **shelx.lst** (distances et angles de liaisons), nous avons pu identifier les autres atomes.

La forme de la molécule obtenue est proche de celle élaborée par le laboratoire, sauf que nous sommes en présence des positions parasites étrangères à la molécule. Ces dernières sont supprimées pour obtenir la molécule nette. Nous procédons ensuite à l'identification des pics. Chaque pic intense représente un atome dont sa position est donnée suivant sa localisation dans la formule brute comme le montre le fichier

```

                                FICHER *.RES
TITL mb01 in P 21/c
CELL  0.71073  15.3528  17.9472   7.5698   90.000   94.150   90.000
ZERR   4.00    0.0008   0.0007   0.0004   0.000   0.004   0.000
LATT   1
SYMM  - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z
SFAC  C    H    N    O    S
UNIT  72   64   16   16   4
SIZE   0.25  0.21  0.12
LIST  4
BOND  $H
MORE  -1
CONF
L.S.  10
ACTA
MERG  2
WGHT   0.120800   0.012900
FVAR   0.77532
    
```



## Chapitre 2 : Détermination de la structure de composé C18 H16 O4 S1 N4

MOLE 1						
S1	5	0.263421	0.124165	0.528060	11.00000	0.07419
0.06031 =						
		0.05407	-0.00781	0.00078	0.01162	
N1	3	0.318837	-0.022785	0.547266	11.00000	0.05977
0.05658 =						
		0.05375	0.00533	0.00601	0.00166	
N2	3	0.334392	0.117492	0.227184	11.00000	0.05669
0.04786 =						
		0.06371	0.00801	0.00506	0.00350	
C3	1	0.182802	0.166446	0.208620	11.00000	0.05940
0.05563 =						
		0.05166	-0.00052	0.00422	0.00212	
N4	3	0.347382	0.047046	0.300867	11.00000	0.05282
0.04875 =						
		0.05961	0.00690	0.00641	0.00335	
C5	1	0.313718	0.043581	0.450750	11.00000	0.04966
0.05236 =						
		0.05321	0.00240	0.00046	0.00042	
C6	1	0.356399	-0.086081	0.462807	11.00000	0.05537
0.05035 =						
		0.05274	0.00832	0.00403	0.00028	
C7	1	0.375324	0.139928	0.083069	11.00000	0.06116
0.05899 =						
		0.06126	0.01034	0.00073	-0.00540	
O8	4	0.359443	0.201140	0.019770	11.00000	0.10347
0.06297 =						
		0.08562	0.02401	0.00745	0.00054	
O9	4	0.260908	0.027687	0.785836	11.00000	0.11458
0.09385 =						
		0.05976	0.00237	0.02251	0.01789	
C10	1	0.271026	0.165292	0.307027	11.00000	0.06178
0.04427 =						
		0.06117	-0.00406	-0.00024	0.00155	
AFIX 13						
H10	2	0.293984	0.216144	0.318632	11.00000	-1.20000
AFIX 0						
C11	1	0.304314	-0.128959	0.346872	11.00000	0.06951
0.06247 =						
		0.07633	0.00280	-0.01032	-0.00032	
AFIX 43						
H11	2	0.245508	-0.117508	0.323875	11.00000	-1.20000
AFIX 0						
C12	1	0.444140	-0.102244	0.496859	11.00000	0.05800
0.06606 =						
		0.06769	0.00940	0.00255	0.00004	
AFIX 43						
H12	2	0.478926	-0.072363	0.573543	11.00000	-1.20000
AFIX 0						
C13	1	10.152527	10.107586	10.103191	11.00000	0.07018
0.06888 =						
		0.06772	-0.01132	0.00128	-0.00103	
AFIX 43						
H13	2	0.190071	0.068437	0.082041	11.00000	-1.20000
AFIX 0						
C14	1	10.127913	10.226780	10.231563	11.00000	0.07302
0.06997 =						
		0.06406	-0.00262	0.00853	0.01671	
AFIX 43						
H14	2	0.148462	0.267842	0.296933	11.00000	-1.20000

## Chapitre 2 : Détermination de la structure de composé C18 H16 O4 S1 N4

AFIX	0					
C15	1	0.288726	-0.027171	0.715700	11.00000	0.07208
0.07592 =						
		0.05694	0.00860	0.01046	0.00483	
C16	1	0.439480	0.087482	0.012092	11.00000	0.07352
0.09050 =						
		0.07285	0.01645	0.02211	0.00906	
AFIX	33					
H16A	2	0.464505	0.109776	-0.087804	11.00000	-1.50000
H16B	2	0.410386	0.042059	-0.024144	11.00000	-1.50000
H16C	2	0.484871	0.076829	0.102507	11.00000	-1.50000
AFIX	0					
C17	1	0.014518	0.165320	0.058324	11.00000	0.05554
0.12706 =						
		0.06256	0.01387	0.00244	-0.00236	
C18	1	0.479483	-0.162493	0.417008	11.00000	0.06861
0.07791 =						
		0.09013	0.01572	0.01686	0.01529	
AFIX	43					
H18	2	0.538299	-0.173876	0.440140	11.00000	-1.20000
AFIX	0					
C19	1	10.043422	10.225946	10.157992	11.00000	0.06808
0.10958 =						
		0.07665	0.01175	0.01421	0.02908	
AFIX	43					
H19	2	0.006207	0.265765	0.175204	11.00000	-1.20000
AFIX	0					
C20	1	10.068530	10.105779	10.029428	11.00000	0.07390
0.10494 =						
		0.06772	-0.00614	-0.00061	-0.01906	
AFIX	43					
H20	2	0.048306	0.065354	-0.038614	11.00000	-1.20000
AFIX	0					
C21	1	0.292874	-0.101487	0.804974	11.00000	0.10488
0.09515 =						
		0.07687	0.03263	0.02774	0.01188	
AFIX	137					
H21A	2	0.270922	-0.097235	0.920115	11.00000	-1.50000
H21B	2	0.352345	-0.118361	0.816950	11.00000	-1.50000
H21C	2	0.258019	-0.136604	0.735205	11.00000	-1.50000
AFIX	0					
C22	1	0.340534	-0.189075	0.265394	11.00000	0.11307
0.05936 =						
		0.07842	-0.00795	-0.00466	-0.00439	
AFIX	43					
H22	2	0.306265	-0.218023	0.185679	11.00000	-1.20000
AFIX	0					
N23	3	-0.076839	0.162130	-0.018270	11.00000	10.05417
10.23496 =						
		10.10947	10.05935	10.01365	10.02024	
C24	1	0.427683	-0.206312	0.302122	11.00000	0.11341
0.06047 =						
		0.08365	0.00353	0.02370	0.01678	
AFIX	43					
H24	2	0.451558	-0.247600	0.249245	11.00000	-1.20000
AFIX	0					
O25	4	-0.104530	0.103352	-0.087833	10.50000	10.03888
10.19859 =						
		10.10739	9.94943	9.97141	9.97132	
O26	4	-0.121415	0.216467	0.000970	11.00000	10.06868

## Chapitre 2 : Détermination de la structure de composé C<sub>18</sub> H<sub>16</sub> O<sub>4</sub> S<sub>1</sub> N<sub>4</sub>

```

10.20980 =
      10.23089   10.06441   9.97421   10.00641
HKL F      4

REM  mb01 in P 21/c
REM  R1 = 0.0605 for 3246 Fo > 4sig(Fo) and 0.0796 for all 4362 data
REM  215 parameters refined using 0 restraints

END
  
```

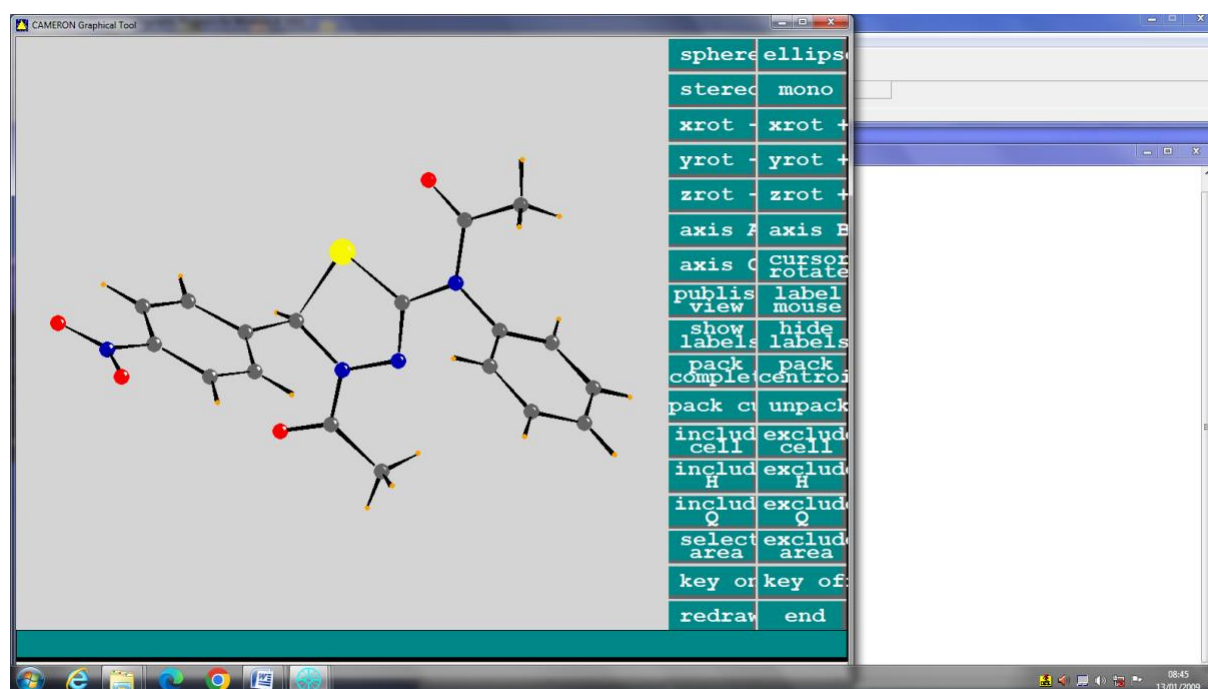


Figure 2.8. Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule

```

                                FICHER *.RES
TITL  in P21
CELL  0.71073  9.129  9.3717  12.136  102.133  90.99  117.165
ZERR  2 .002 .0007 .003 0.011 0.02 0.009
LATT  1
SFAC  C  H  N  O  S
UNIT  36 28 4 8 4
OMIT  6.00 180.00
L.S.  4
BOND
FMAP  2
PLAN  20
S1    5  0.8613  0.2717  0.2851  11.000000  0.05
S2    5  1.1438  0.5838  0.3873  11.000000  0.05
O3    4  1.1164  0.0837  0.1297  11.000000  0.05  230.06
O4    4  1.3067  0.2361  0.3986  11.000000  0.05  216.59
N2    3  1.1553  0.3265  0.2550  11.000000  0.05  214.31
C8    1  0.8774  0.1045  0.1868  11.000000  0.05  202.73
  
```

N1	3	0.0537	-0.2901	0.0632	11.000000	0.05	186.81
C7	1	0.7656	-0.0269	0.1225	11.000000	0.05	181.55
C9	1	1.0602	0.1614	0.1852	11.000000	0.05	181.37
C6	1	0.5788	-0.0918	0.1106	11.000000	0.05	180.69
C15	1	1.5797	0.4238	0.3584	11.000000	0.05	175.58
O2	4	-0.0191	-0.3597	-0.0309	11.000000	0.05	170.39
C1	1	0.4930	-0.2012	0.0125	11.000000	0.05	170.21
C11	1	1.3375	0.4005	0.2708	11.000000	0.05	167.99
C10	1	1.0735	0.3986	0.3088	11.000000	0.05	163.79
C12	1	1.4199	0.5058	0.2073	11.000000	0.05	163.49
C2	1	0.3065	-0.2783	-0.0029	11.000000	0.05	162.62
C16	1	1.4148	0.3559	0.3480	11.000000	0.05	162.29
C14	1	1.6783	0.5373	0.3022	11.000000	0.05	158.58
C3	1	0.2400	-0.2219	0.0828	11.000000	0.05	154.25
O1	4	-0.0160	-0.2765	0.1476	11.000000	0.05	153.77
C4	1	0.3231	-0.1141	0.1792	11.000000	0.05	153.32
C13	1	1.5983	0.5820	0.2230	11.000000	0.05	147.99
C17	1	1.3763	0.1812	0.4744	11.000000	0.05	135.53
C5	1	0.5043	-0.0483	0.1940	11.000000	0.05	124.83
C18	1	1.2435	0.0552	0.5190	11.000000	0.05	100.74
HKLF	4						
END							

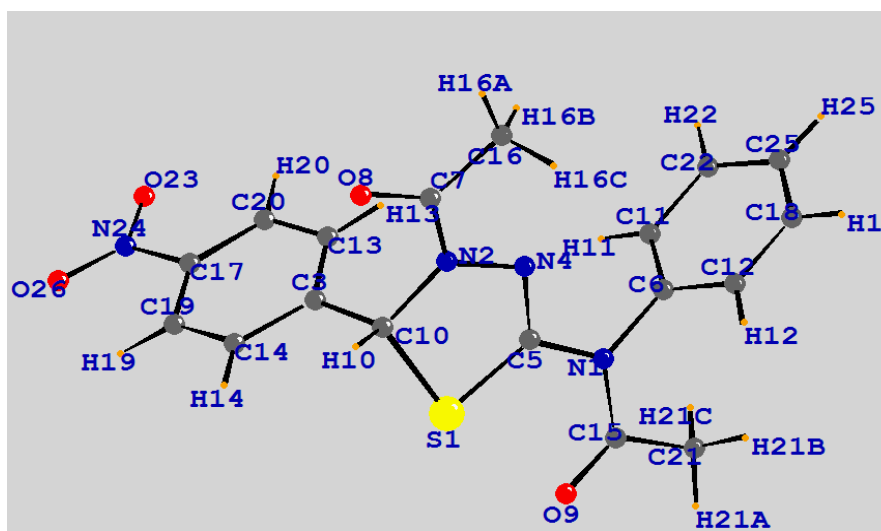
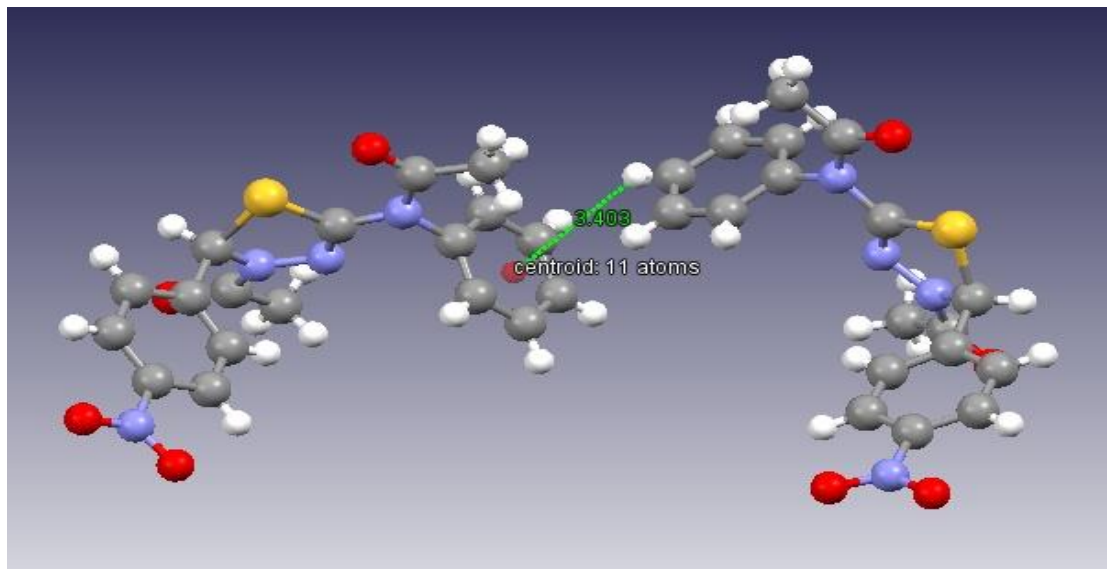


Figure .2.9. .Structure de la molécule après la résolution

### 2.8. Affinement structural de la molécule

Les intensités de 4080 réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation à l'aide du programme **SCALPACK**, sont réduites en 2591 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé **C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>1</sub>**, en se basant sur les méthodes directes. Les extinctions systématiques observées ont conduit au groupe d'espace **P2<sub>1</sub>/c**. La résolution de la structure a été menée par les méthodes directes du programme **SHELX S-97**. Des séries de Fourier-différences ont été utilisées pour placer les atomes manquants. A l'aide d'un programme de moindres carrés **SHELXL-97**, l'affinement des positions atomiques de tous les atomes non hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope donne aux facteurs de reliabilité pondéré  $\omega R_2$  la valeur de 0.3359 et non pondéré  $R_1$  la valeur de 0.1284.

Les atomes d'hydrogène sont positionnés par des séries de Fourier-différences, leurs positions atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropes ont été affinés pour donner des valeurs finales de reliabilité ainsi que l'estimé de la variance (G.O.F) suivante :  $\omega R_2 = 0.1316$  ;  $R_1 = 0.0523$  ; G.O.F = 0.935.



**Figure 2.9.** Structure finale de la molécule MB01 après l'affinement

### 2.9. Conclusion

Notre structure cristalline le **N-(4-acétyl -5-(4-(nitro) phényl)-4,5-dihydro-1, 3,4-thiadiazol-2-yl)-N-phénylacétamide** été résolue à la température ambiante (298 k). Structure montre un monomère de formule

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub> N<sub>4</sub>S<sub>1</sub> O<sub>4</sub> qui cristallise dans le groupe d'espace **P2<sub>1</sub>/c**, du système monoclinique avec les paramètres :

- $a = 15.3528$  Å,  $b = 17.9472$  Å et  $c = 7.5698$
- $\alpha = 90.000^\circ$ ,  $\beta = 94.150^\circ$  et  $\gamma = 90.000^\circ$
- $V = 2080 \text{ \AA}^3$  et  $Z = 4$ .

L'intérêt des déterminations des structures des molécules organiques réside beaucoup plus dans l'observation de la structure moléculaire elle-même, plutôt que dans la connaissance du mode d'arrangement des molécules les unes par rapport aux autres. A savoir que, les trois principales informations déduites de l'étude de la structure d'une molécule sont :

- Le mode d'enchaînement des atomes tel qu'il est décrit par la formule de structure.
- Les caractères des stéréochimiques (conformation et configuration).

### *Références bibliographies*

- [1] **J. Pannetier**, powder diffraction techniques. Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., Springer Verlag 207 (1994).
- [2] **N. Tancret**, Thèse, Université de Lille (1995). Détermination de structures ab initio par diffraction X sur poudre : Application à quelques oxydes.
- [3] **G. Caglioti**, A. Paoletti, F. P. Ricci , Nuclear Instruments, 3 (1958) 223.
- [4] **International Center for Diffraction Data** (ICDD), Powder diffr. File (1993) Newtown Square, P. A. (USA).
- [5] **D. Louër**, (Accuracy in powder diffraction) Ed. E. Prince J. K. Stalick, Nist Special Pub. 846 (1992) 92.
- [6] **C. Runge**, Phys. Z., 18 (1917) 509.

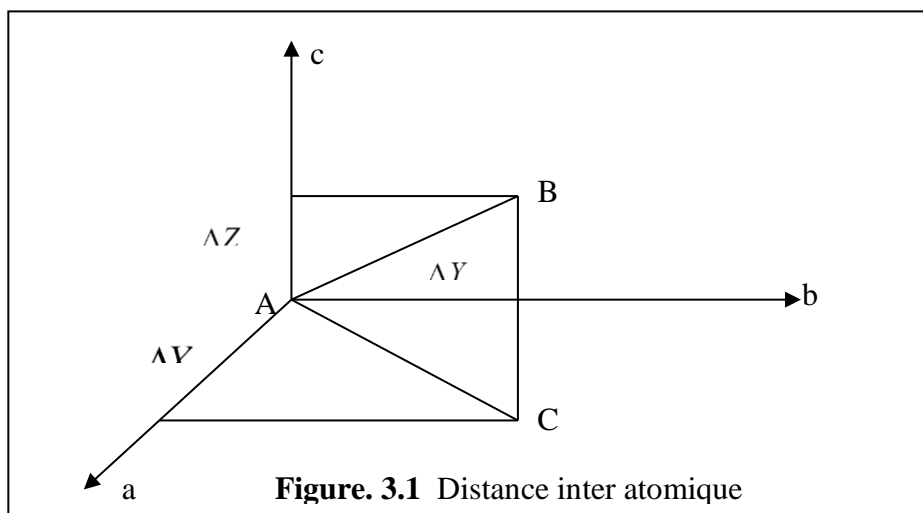
**Chapitre 3 : Analyse  
structurale de molécule  
C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>1</sub>N<sub>4</sub>**

### 3.1 Introduction :

La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions atomiques  $x_j, y_j, z_j$ , mais le plus intéressant pour nous les chimistes est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres. A cet effet, on décrit la structure par ses longueurs de liaisons, angles de valence ainsi que les angles de torsion .

### 3.2. Longueur de liaison :

Soient  $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$  les différences de coordonnées d'un atome A et d'un atome B. D'après la figure ci-dessous; le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A.  $\overrightarrow{AB}$  sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives  $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$  et les coordonnées absolues  $a\Delta X, b\Delta Y, c\Delta Z$  (figure III.1).



La longueur de la liaison AB est donnée par:

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

Le calcul des distances interatomiques hydrogène et non hydrogène, a été effectué à l'aide du programme de GAUSSIAN par deux méthodes Hartree- fock et DFT, utilisant la base 6-31G (d) et le programme SHELX 93 .

Les distances interatomiques, sont résumés dans le tableaux III.1.



Tableau 3.1. distances interatomiques de liaisons non hydrogène de molécule A

Atom 1	Atom 2	X-ray
S1	C5	1.7510(0.2268)
S1	C10	1.8450(0.6115)
N1	C15	1.3830(0.4723)
N1	C5	1.3939(0.2273)
N1	C6	1.4540(0.2008)
N2	C7	1.3464(0.3648)
N2	N4	1.3956(0.2121)
N2	C10	1.4590(0.1935)
C3	C13	1.3764(0.2218)
C3	C14	1.4014(0.1757)
C3	C10	1.4945(0.2643)
N4	C5	1.2952(0.4199)
C6	C11	1.3691(0.2326)
C6	C12	1.3759(0.2523)
C7	O8	1.2202(0.1825)
C7	C16	1.4976(0.1889)
O9	C15	1.1993(0.1679)
C11	C22	1.3913(0.1924)
C12	C18	1.3804(0.1902)
C13	C20	1.3877(0.2469)
C14	C19	1.3826(0.2460)
C15	C21	1.5163(0.2355)
C17	C19	1.3668(0.2136)
C17	C20	1.3691(0.1704)
C17	N24	1.4630(0.2613)
C18	C25	1.3658(0.2312)
C22	C25	1.3754(0.2484)
O23	N24	1.2098(0.1741)
N24	O26	1.1822(0.1506)

**Table 3** Optimized geometry of MBO1 calculated at the DFT levels of theory using the 6-31G (d,p) basis set (bond angle) and X-ray with estimated standard deviations in parentheses

Atom 1	Atom 2	Atom 3	X-ray
C5	S1	C10	88.45(9.99)
C15	N1	C5	120.99(9.99)
C15	N1	C6	122.35(9.13)
C5	N1	C6	116.65(9.99)
C7	N2	N4	121.86(6.75)
C7	N2	C10	121.52(9.99)
N4	N2	C10	116.56(9.99)
C13	C3	C14	119.60(9.99)
C13	C3	C10	122.00(7.54)
C14	C3	C10	118.30(9.88)
C5	N4	N2	109.92(9.73)
N4	C5	N1	119.18(9.99)

N4	C5	S1	117.96(6.91)
N1	C5	S1	122.86(9.99)
C11	C6	C12	121.55(7.45)
C11	C6	N1	119.17(9.99)
C12	C6	N1	119.28(7.53)
O8	C7	N2	119.74(7.46)
O8	C7	C16	122.88(9.99)
N2	C7	C16	117.38(9.99)
N2	C10	C3	113.95(9.99)
N2	C10	S1	103.31(9.99)
C3	C10	S1	109.97(9.99)
C6	C11	C22	118.47(9.99)
C6	C12	C18	119.27(7.46)
C3	C13	C20	120.81(6.02)
C19	C14	C3	119.54(9.15)
O9	C15	N1	120.89(9.32)
O9	C15	C21	122.82(9.99)
N1	C15	C21	116.28(9.15)
C19	C17	C20	122.71(9.99)
C19	C17	N24	118.89(5.83)
C20	C17	N24	118.40(9.42)
C25	C18	C12	120.03(9.99)
C17	C19	C14	119.12(6.07)
C17	C20	C13	118.16(9.55)
C25	C22	C11	120.23(8.43)
O26	N24	O23	122.69(9.99)
O26	N24	C17	118.94(8.49)
O23	N24	C17	118.35(5.73)
C18	C25	C22	120.39(7.65)

### 3.3 .Angle de valence :

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille (figure II.2), le produit scalaire entre deux vecteurs  $\vec{AB}$  et  $\vec{AC}$  est donnée par:

$$\vec{AB} \cdot \vec{AC} = AB \cdot AC \cdot \cos \gamma$$

$$\vec{AB} \cdot \vec{AC} = a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C$$

$\Delta X_B, \Delta Y_B, \Delta Z_B$  sont les coordonnées de AB.

$\Delta X_C, \Delta Y_C, \Delta Z_C$  sont les coordonnées de AC.

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

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C}{AB \cdot AC}$$

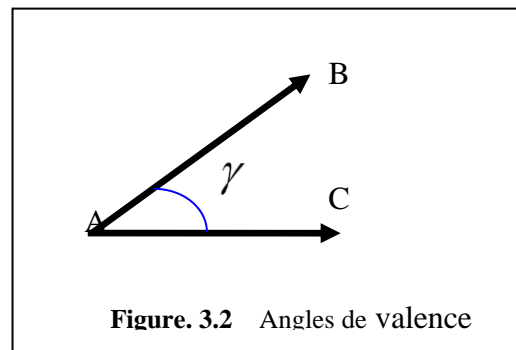


Figure. 3.2 Angles de valence

Le calcul des angles de valence a été effectué à l'aide du programme de GAUSSIAN par deux méthodes Hartree-fock et DFT, utilisant la base 6-31G (d) et le programme SHELX 93.

les angles de valence sont résumés dans le tableaux III.3

**Tableau 3 . 3. Angles de valence de molécule A**

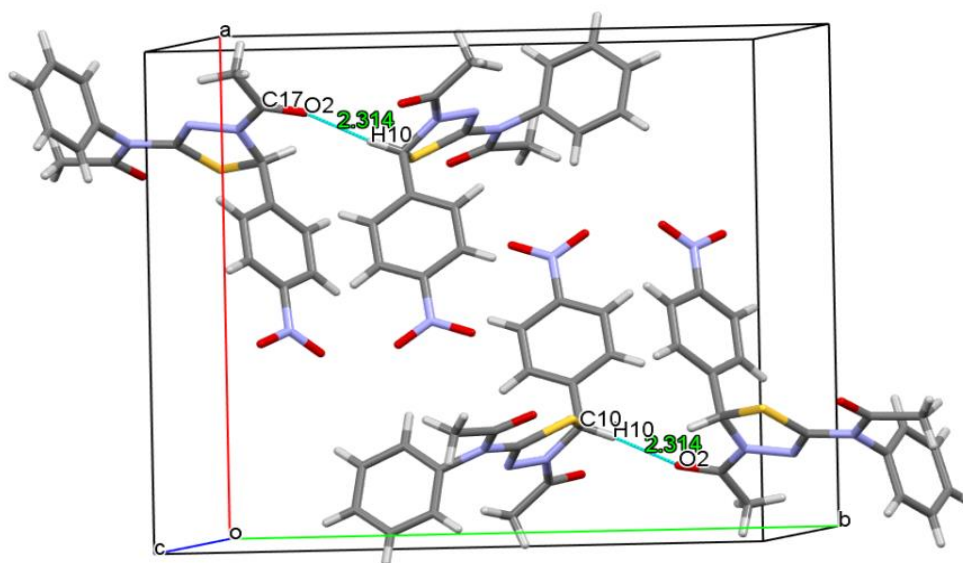
**Table 3** Optimized geometry of MBO1 calculated at the DFT levels of theory using the 6-31G (d,p) basis set (bond angle) and X-ray with estimated standard deviations in parentheses

Atom 1	Atom 2	Atom 3	X-ray
C5	S1	C10	88.45(9.99)
C15	N1	C5	120.99(9.99)
C15	N1	C6	122.35(9.13)
C5	N1	C6	116.65(9.99)
C7	N2	N4	121.86(6.75)
C7	N2	C10	121.52(9.99)
N4	N2	C10	116.56(9.99)
C13	C3	C14	119.60(9.99)
C13	C3	C10	122.00(7.54)
C14	C3	C10	118.30(9.88)
C5	N4	N2	109.92(9.73)
N4	C5	N1	119.18(9.99)
N4	C5	S1	117.96(6.91)
N1	C5	S1	122.86(9.99)
C11	C6	C12	121.55(7.45)
C11	C6	N1	119.17(9.99)
C12	C6	N1	119.28(7.53)
O8	C7	N2	119.74(7.46)
O8	C7	C16	122.88(9.99)
N2	C7	C16	117.38(9.99)
N2	C10	C3	113.95(9.99)
N2	C10	S1	103.31(9.99)
C3	C10	S1	109.97(9.99)
C6	C11	C22	118.47(9.99)
C6	C12	C18	119.27(7.46)
C3	C13	C20	120.81(6.02)
C19	C14	C3	119.54(9.15)
O9	C15	N1	120.89(9.32)
O9	C15	C21	122.82(9.99)
N1	C15	C21	116.28(9.15)
C19	C17	C20	122.71(9.99)
C19	C17	N24	118.89(5.83)
C20	C17	N24	118.40(9.42)
C25	C18	C12	120.03(9.99)
C17	C19	C14	119.12(6.07)
C17	C20	C13	118.16(9.55)

C25	C22	C11	120.23(8.43)
O26	N24	O23	122.69(9.99)
O26	N24	C17	118.94(8.49)
O23	N24	C17	118.35(5.73)
C18	C25	C22	120.39(7.65)

### 3.4. Empilement moléculaire cristallin

La figure IV.13 illustre l'empilement moléculaire dans la maille. Cette représentation montre qu'il y a deux molécules par maille ce qui confirme que notre groupe d'espace est bien  $P2_1/c$  avec deux molécules par maille. Les deux positions sont symétriques l'une par rapport à l'autre.



**Figure 3.3** Empilement de la molécule ARNO dans la maille cristalline.

Ces résultats attestent de la qualité du spectre et l'efficacité des modèles utilisés lors de la résolution et l'affinement structural.

### 3.5. Conclusion

Par comparaison entre les résultats de la diffraction X, avec les valeurs théoriques nous avons pu constater en général que l'écart dans les valeurs des distances interatomiques, angles de valence et angles de torsion entre théorique et expérimental est presque identique. La petite différence peut être expliquée par : les calculs théoriques sont effectués sur une molécule isolée alors que les mesures par diffraction des rayons X sont effectuées sur l'ensemble du cristal.

A la fin on peut dire que les longueurs des liaisons ainsi que les angles de valence obtenus par l'analyse structurale sont en bon accord avec les distances et les angles théoriques. Ceci témoigne de la qualité de la structure retenue et l'efficacité des modèles utilisés lors de la résolution et l'affinement structural.

# **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

### 4 .Conclusion et perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but l'étude cristallographique et analyse structurale du composé  $C_{18}H_{16}N_4S_1O_4$  le **N-( 4-acétyl -5-(4-(nitro)phényl)-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-N-phénylacétamide**. La technique expérimentale que nous avons utilisée est la diffraction des rayons X par un monocristal

Nous avons montré que l'étude de la structure à partir des intensités diffractées n'était pas directe et que beaucoup de précautions devaient être prises aussi bien dans le domaine expérimental que dans le traitement des données.

Avant chaque enregistrement, le choix du cristal utilisé est d'une grande importance pour obtenir des intensités correctes. Par la suite, ces intensités diffractées obtenues seront traitées soigneusement à l'aide de différents programmes.

Les facteurs de structure aux grands angles, obtenus par diffraction des rayons X, ont permis de localiser le cœur des atomes lourds et de déterminer leurs paramètres d'agitation thermiques par affinement des moindres carrés

Aussi, nous avons effectué l'affinement Kappa qui est en assez bon accord sur l'évaluation des signes des travaux charges nettes atomiques.

Au stade de l'analyse structurale, nous avons utilisé le programme SHELXL pour calculer les distances interatomiques et les angles de valences et de torsions entre les différents atomes de la molécule. L'examen des valeurs des distances interatomiques ainsi que les angles de valences et de torsions montre qu'elles sont en bon accord avec celles obtenues par les calculs théoriques.

# **BIBLIOGRAPHIES**

### a. Livre :

- **Guinier**, Théorie et techniques de la radiocristallographie, Dunod, Paris, 1964
- **CAD4-EXPRESS**. Enraf-Nonius delft instruments X-ray diffraction Delft, Netherlands 1992
- **CAD4-Softwre**. ENARF-NONIUS Delft Netherlands 1974.
- **Runge**, Phys. Z., 18 (1917) 509.
- **Louër**, (Accuracy in powder diffraction) Ed. E. Prince J. K. Stalick, Nist Special Pub. 846 (1992) 92.
- **F. Teobald**, Cours de Cristallographie pour la chimie et les matériaux, Paris Onze Edition, 1991.
- **G. Caglioti**, A. Paoletti, F. P. Ricci , Nuclear Instruments, 3 (1958) 223  
**W. Jeffry**, Method in X-Rays Crystallography Academic Press., 1971, London.
- **International Center for Diffraction Data (ICDD)**, Powder diffraction File (1993) Newtown Square, P. A. (USA).
- **J.R. Carruthers, D. Watkin**, Acta Cryst., A35, 698 (1979).
- **J. Pannetier**, powder diffraction techniques. Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., Springer Verlag 207 (1994).
- **M. J. Buerger**, X-Ray Crystallography 1958, New York, J. Wiley and Sons, INC
- **M. M. Woolfson**, An introduction to X ray crystallography, Cambridge University Press, London 1970.
- **Y. Jeannin**, Résolution d'une structure cristalline par rayons X, technique d'ingénieur P1075-2.

### b. These et memoire :

- **Bensliman**. M, étude structurale des composés à base d'étain et de complexes organométalliques au cobalt et au manganèse, université mentouri Constantine, 2004.
- **N. Tancret**, Thèse, Université de Lille (1995). Détermination de structures ab initio par diffraction X sur poudre : Application à quelques oxydes.