

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

En Cristallographie

Par

M^r YAHIAOUI Salem

Analyse Structurale et Thermique du Composé
 $C_{21}H_{18}ONFBr_2$

Soutenue le / /2014 devant le jury composé de :

Président :	Samir Bentata	Pr.	Université de Mostaganem
Examineurs :	Abdelouahab Zanoun	Pr.	ENP - Oran
	Noureddine Bettahar	Pr.	UST – Oran
	Abdelkader Belaïdi	Pr.	ENP - Oran
Directeur de thèse :	Abdelkader Chouaih	Pr.	Université de Mostaganem
Co- directeur de thèse :	Fodil Hamzaoui	Pr.	Université de Mostaganem

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé dans l'équipe de Cristallographie du **L**aboratoire de **T**echnologie et **P**ropriétés du **S**olide (**LTPS**), où j'ai pu trouver un environnement à la fois intellectuellement stimulant, et humainement enrichissant. Je tiens à remercier en premier lieu, **Pr. F.HAMZAOUI**, directeur du Laboratoire, pour la confiance qu'il m'a accordée en m'initiant à la recherche.

Mes vifs remerciements iront au **Pr.A.CHOUIAH**, Directeur de thèse, et responsable de l'équipe « Cristallographie », pour avoir dirigé ce travail, pour ses conseils précieux, pour son aide immense, pour sa rigueur, pour ses idées et pour le temps qui m'a accordé au long de ce travail et je lui remercie également pour son encouragement permanent et son soutien dans les moments les plus difficiles.

J'exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury :

Monsieur **Samir Bentata**, Professeur à l'université de Mostaganem, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en me faisant l'honneur de présider ce jury.

Un grand remerciement à Monsieur **Abdelouhab Zanoun**, Professeur à l'école National Polytechnique –Oran pour avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur **Noureddine Bettahar** Professeur à l'UST – Oran pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Abdelkader Belaidi** Professeur à l'école National Polytechnique –Oran d'avoir accepté de participer à cette thèse comme examinateur.

J'attache une importance toute particulière à remercier **Nadia Benhlima**, maître de conférences à l'Université de Saida et **Nourdine Boukabcha**, maître-assistant à l'Université de Mostaganem pour leur aide et leurs conseils tout au long de ce travail.

Mes vifs remerciements vont également à toute l'équipe du laboratoire de Technologie et Propriété du Solides (**LTPS**). Je n'oublie pas tous les doctorants pour toutes les heures passées ensemble.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon ami Othmane pour son soutien et son encouragement permanent.

Enfin, je dédie ce travail à ma mère, ma femme, mon ange Mohamed Seif el Islam, mes frères et mes sœurs.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each composed of concentric layers of different shades of blue. These circles are arranged vertically on the right side of the page. Two thin, light blue lines intersect at the top left and extend diagonally across the page, framing the circles and the central text.

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale

Chapitre I : Méthodes d'étude de la Structure

1.1. Détermination de la structure par diffraction X	8
1.2. Interaction des rayons X avec la matière	9
1.3. Facteur de structure	11
1.4. Intensité intégrée	12
1.5. Correction apportées aux intensités mesurées	13
1.6. Théorie de la résolution structurale	19
1.7. Théorie de l'affinement structural	27
2. Détermination de la structure par calcul théorique	30
2.1. Introduction	30
2.2. Equation de Schrödinger	30
2.3. Approximation Born Oppenheimer	32
2.4. Approximation Hartree-Fock (HF)	33
2.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	36

Chapitre II : Collecte et traitement des données

1. Introduction	45
2. Le système diffractométrique	45
3. Choix du monocristal	50
4. Stockage des résultats de la collection de données	51
5. Recherche de la maille	51
6. Enregistrement et traitement des données	54

Chapitre III : Détermination de la Structure du composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$

1.1. Activité biologique des pyréthroïdes	65
1.2. Structure des pyréthroïdes	66
1.3. Différents insecticides étudiés dans notre laboratoire	69
1.4. Le composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$	70
2. Détermination de la structure du composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ par diffraction X	72
2.1. Résolution de la structure	72
2.2. Détermination du nombre de molécules Z dans la maille	72
2.3. Détermination du groupe d'espace	73
2.4. Affinement de la structure du composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$	82
3. Détermination de la structure du composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ par calcul théorique	87
3.1. Introduction	87
3.2. Conformation de la molécule $C_{21}H_{18}ONFBr_2$	87
3.3. Stratégie de calcul	88

Chapitre IV : Analyse Structurale et Thermique

1. Analyse structurale	92
1.1. Introduction	92
1.2. Longueurs des liaisons	92
1.3. Angles de Valence	96
1.4. Angles de torsion	100
1.5. Liaisons Hydrogène	104
1.6. Empilement moléculaire cristallin	107
1.7. Relation structure-activité biologique	108
2. Analyse thermique	109
2.1. Introduction	109
2.2. Facteur d'agitation thermique	109
2.3. Représentation des paramètres de déplacement	110

2.4. Paramètres d'agitation thermique	112
2.5. Modèle de blocs rigides	113
2.6. Détermination des paramètres d'agitation thermique des atomes hydrogènes	116
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	122
<i>Annexes</i>	

Liste des Figures

- Figure. I.1.** Directions de diffraction.
- Figure. I.2.** Conditions générales de diffraction d'un diffractomètre à 4- cercles.
- Figure. I.3.** Représentation du facteur de structure dans le plan complexe- somme des contributions de chacun des atomes.
- Figure. I.4.** Facteur de diffusion atomique.
- Figure. I.5.** Correction de Lorentz pour un cristal en rotation autour d'un axe normal au plan défini par les faisceaux de RX incident et diffusé.
- Figure. I.6.** Facteur de Lorentz.
- Figure. I.7.** Polarisation des rayons X.
- Figure. I.8.** Facteur de polarization.
- Figure. I.9.** Extinction secondaire.
- Figure. I.10.** Absorption des rayons X par la matière.
- Figure. II.1.** Algorithme de résolution structurale par les méthodes directes.
- Figure. II.1.** Diffractomètre automatique CAD4 Nonius.
- Figure. II.2.** Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion.
- Figure. II.3.** Trièdre attaché au cristal.
- Figure. II.4.** Formalisme de Blessing.
- Figure. II.5.** profil d'une réflexion caractérisant les deux demi-largeurs de base de pic.
- Figure. II.6.** Intensité d'une raie mesurée en balayage pas à pas.
- Figure. II.7.** Illustration du critère de Lehmann et Larsen.
- Figure. III.1.** Formule développée de la molécule $C_{21}H_{18}ONFBr_2$; 1R, 2R trans.
- Figure. III.2.** Acide cysanthémique.
- Figure. III.3.** Les six pyréthrine extraites du *C. cinerariaefolium*. Le noyau structural commun est représenté en bleu. Les pyréthrine I (à gauche) n'ont pas de 2e ester carboxylique sur le vinyle alors les pyréthrine II (à droite) en ont. Les groupements substituants qui différencient les six molécules sont représentés en noir (méthyle vs éthyle vs vinyle). Les centres chiraux sont identifiés par un astérisque.
- Figure. III.4.** Principaux pyréthrinoïdes de type I et de type II.
- Figure. III.5.** Présentation du groupe d'espace $P2_1/c$.
- Figure. III.6.** Les pics de la densité électronique élevée.

Figure. III.7. Vue perspective de la molécule $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ après résolution sans les atomes d'hydrogène.

Figure. III.8. Les ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule après l'affinement.

Figure. III.9. Structure obtenue par DRX.

Figure. III.10. Equilibre céto-énolique

Figure. III.11. Structure optimisée par DFT

Figure. IV.1. Trièdre attaché au cristal.

Figure. IV.2. Longueurs des liaisons du composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$

Figure. IV.3. Représentation des angles de valence.

Figure. IV.4. La chaîne linéaire du composé

Figure. IV.5. Les angles de valence du composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$

Figure. IV.6. Schéma descriptif d'un angle de torsion

Figure. IV.7. Superposition entre la structure obtenue par DRX (noire) et l'optimisé par la méthode DFT (pointillée)

Figure. IV.8. Liaisons hydrogènes O ... H et F ... H.

Figure. IV.9. Empilement de la molécule dans la maille élémentaire.

Figure. IV.10. les différents sites asymétriques de la molécule $C_{21}H_{18}ONFBr_2$

Figure. IV.11. Facteur de diffusion atomique

Figure. IV.12. diverses directions de vibration

Figure. IV.13. Rotation du groupement R autour de la liaison A-B

Figure. IV.14. Libration entre les groupes rigides

Figure. IV.15. Ellipsoïdes d'agitation thermique des différents atomes de la molécule après analyse thermique.

Liste des Tableaux

Tableau. III.1. Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales.

Tableau. III.2. Coordonnées de positions atomiques finales et les coefficients d'agitation Thermique isotrope (U_{eq}).

Tableau. III.3. Coefficients d'agitation Thermique anisotrope (U_{ij}).

Tableau. III.4. Positions des atomes hydrogène.

Tableau. III.5. Energie des différents conformations du composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ par la méthode DFT/6-31G(d,p)

Tableau. IV.1. Distances interatomiques.

Tableau. IV.2. Angles de Valence.

Tableau. IV.3. Angles de Torsion.

Tableau. IV.4. Les différentes liaisons hydrogènes possibles.

Tableau. IV.5. Paramètres thermiques anisotropes des atomes : C, N, O, F et Br (Å^2)

Tableau. IV.6. Paramètres du bloc rigide exprimés dans le système cristallin

Tableau. IV.7. Paramètres d'agitation thermique des atomes non hydrogène obtenus après analyse thermique

The background features a white page with three blue circular elements. Each circle is composed of three concentric rings: a dark blue inner circle, a light blue middle ring, and a medium blue outer ring. Two thin blue lines originate from the top left and extend diagonally towards the right, passing behind the circles. One line passes behind the top circle, and the other passes behind the middle circle. A third line, also thin and blue, originates from the top right and extends diagonally towards the bottom left, passing behind the bottom circle.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation massive des insecticides synthétiques, et en particulier de ceux appartenant à la famille des pyréthroïdes, a connu un énorme progrès pour l'agriculture et a permis d'assurer une production alimentaire suffisante pour une population en grande croissance. Ceci, tant et si bien que l'utilisation massive des insecticides est devenue une technique quasiment indispensable à la plupart des pratiques agricoles quel que soit le niveau de développement du pays. Leur utilisation a également contribué à l'amélioration de la santé publique en luttant contre certains insectes vecteurs de maladies [1].

Parmi les pyréthroïdes les plus connus, nous pouvons citer la deltaméthrine. La deltaméthrine provoque chez les insectes cibles un dérèglement général hormonal, avec rupture de l'homéostasie glucido-lipidique [2].

Les pyréthroïdes de synthèse sont caractérisés par un radical cyclopropane qui joue certainement un rôle à part dans leur toxicité.

Les structures des pyréthroïdes obtenus à partir des données expérimentales de diffraction des rayons X ont été étudiées par plusieurs auteurs [3-7]. Des progrès considérables ont été accomplis dans la structure relative des pyréthroïdes avec leur activité biologique.

L'activité biologique dans les pyréthroïdes est liée à la structure moléculaire et dépend fortement de la stéréochimie adoptée par les centres asymétriques [8-12].

Dans ce contexte, le composé organique $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ est un intermédiaire réactionnel de synthèse de certains insecticides de la famille des pyréthroïdes

Notre participation à ce thème consiste à déterminer la structure tridimensionnelle de ce composé par diffraction des rayons X et de définir le type d'isomère et les différents sites asymétriques.

Les résultats obtenus seront comparés à ceux trouvés par modélisation moléculaire.

L'étude de la conformation de cette molécule peut donner des informations sur le mécanisme de son activité biologique.

Deux méthodes sont utilisées pour l'étude structurale du composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$, la diffraction des rayons X sur monocristal et le calcul théorique de la chimie quantique.

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l'investigation des architectures moléculaires, cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire et s'avère la technique de détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste. Car avec un monocristal, il est possible de mesurer avec précision la position et l'intensité des réflexions (hkl) et, à partir de ces données, de déterminer non seulement le groupe d'espace du cristal, mais aussi les positions atomiques. Pour mener à bien une telle étude, il faut préalablement disposer d'un monocristal de taille suffisante.

Après l'obtention d'un monocristal convenable de la molécule à étudier, les données brutes de diffraction des rayons X sont collectés au moyen de diffractomètre piloté par ordinateur qui mesure l'angle de Bragg de diffraction θ et l'intensité I_{hkl} , de chaque réflexion. De nombreuses informations sont perdues au moment de l'enregistrement, qui ne décrit qu'une partie du facteur de structure.

En effet, ces facteurs sont des nombres complexes représentés par un module et par une phase. Or les intensités observées ne fournissent aucune information sur les phases ! Il a donc fallu élaborer des méthodes estimant un certain nombre de phases et calculer un modèle de structure approché de l'expérience, et que l'on affinait par itérations successives. Avant l'avènement de toutes ces techniques, la détermination des structures et les études se limitaient pratiquement aux composés minéraux très simples et était impossible pour les cristallographes de travailler sur des molécules organiques.

Jusqu'à ce que Hauptman [13] a découvert les méthodes directes pour le calcul approximatif des phases appliquées aux molécules organiques, biologiques ou de clusters quand tous les atomes ont un pouvoir diffusant semblable. Dans le cas d'une structure centrosymétrique la phase est de 0 ou π , par contre pour les structures non centrosymétrique la phase des facteurs de structure peut prendre une valeur comprise entre 0 et 2π et son estimation reste approximative [14].

Ces méthodes directes s'appuient essentiellement sur deux arguments : d'une part, les atomes vus aux rayons X dans les conditions habituelles de mesure sont des entités de densité électronique positive distinctes les unes des autres, d'autre part, le nombre de facteurs de structure issus de l'expérience est largement supérieur au nombre de paramètres à déterminer.

Elaborées conjointement avec les travaux d'autres chercheurs tels que David Sayre et Isabella Karle [15-17], les méthodes directes ont été introduites dans des programmes de résolution de structures [18-19].

Elles ont ainsi permis la détermination des structures de plusieurs milliers de molécules.

Les méthodes directes, en amélioration constante [20-28], permettent à la cristallographie d'être un outil majeur et de plus en plus précis pour les recherches menées en chimie, en physique, en biologie et notamment dans tout le domaine de la recherche pharmaceutique.

Depuis l'avènement des diffractomètres automatiques, la diffraction des rayons X est passée au stade de l'analyse structurale à celui de l'analyse de la densité de charge de molécules dans le cristal. La détermination de la densité électronique précise dans les composés cristallins a connu un développement important lors de ces dernières décennies. Des études par diffraction des rayons X à basse température permettent de reproduire des densités de charge en excellent accord avec celles obtenues à partir de calculs théoriques. L'étude de la densité électronique nécessite la connaissance, avec la meilleure précision possible, des paramètres de positions et de vibration des atomes. Il est actuellement bien établi qu'à partir de mesures très précises d'intensités diffractées, il est possible de visualiser avec une très bonne précision la densité électronique de valence pour les molécules de tailles moyennes. La précision de ces mesures dépend des conditions expérimentales et de la minimisation de l'influence des phénomènes tels que l'absorption [29-32] et l'extinction [33-44].

La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger. L'utilisation des méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas accessibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale.

Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années : des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible

l'étude des systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation des techniques de calcul et de niveaux de théorie de plus en plus poussés [45].

Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent :

- ♣ les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock.
- ♣ les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory).

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H \Psi = E \Psi$, où H est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres principaux.

Outre une introduction générale, un rappel bibliographique des notions théoriques relatives à la détermination de structures à partir des données de diffraction des rayons X indispensables à la compréhension de ce travail et les différentes méthodes utilisées en chimie quantique moderne y compris celles relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode Hartree-Fock (HF), font l'objet du premier chapitre.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur la résolution et l'affinement des structures.

Le chapitre 3 est essentiellement consacré à la description du dispositif expérimental que nous avons utilisé pour l'enregistrement des données (diffractomètre automatique Enraf Nonius CAD4). Les principes fondamentaux de la procédure de R. H. Blessing [46] employée pour le traitement et la correction des mesures de spectre de diffraction y sont également détaillés.

Dans le quatrième chapitre nous présenterons successivement :

- ❖ les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X relatifs à la résolution structurale de notre composé à la température ambiante. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P 2_1/c$ avec 4 molécules par maille.
- ❖ le calcul de la chimie théorique de la structure $C_{21}H_{18}ONFBr_2$, dont nous avons utilisé la chaîne des programmes Gaussian(03).
- ❖ l'analyse structurale et thermique de notre composé.

Nous allons aussi mettre en évidence la stéréochimie de l'atome de carbone asymétrique responsable de l'activité biologique de ce type de composés. A la fin, nous proposons une étude comparative entre les résultats expérimentaux obtenus par diffraction des rayons X et ceux théoriques obtenus par les méthodes ab initio.

Cette étude a permis d'aboutir à quelques conclusions que nous avons regroupées dans la dernière partie de cette thèse, en même temps que quelques perspectives.

Références bibliographiques

- [1] F. Ramade. *Éléments d'écologie* 6e édition, Dunod, **2005**.
- [2] A. Alaoui, L. Gourdoux, Z. Atay, R. Moreau. Alterations in carbohydrate metabolism induced in *Locusta migratoria* after poisoning with the pyrethroid insecticide deltamethrin. *PESTIC. Biochem.physiol*, 50,183-190, **1994**.
- [3] F. Baert, A. Guelzim. *Acta Cryst. C* 47, 606-608, **1991**.
- [4] F. Baert, A. Guelzim, G. Germain, *Acta Cryst. C* 47, 768-771, **1991**.
- [5] F. Hamzaoui, J. Lamiot, F. Baert, *Acta Cryst. C* 49, 818-820, **1993**.
- [6] F. Hamzaoui, A. Chouaih, P. Lagant, O. Belarbi, G. Vergoten. *Int. J. Mol. Sci*, 7, 255-265, **2006**.
- [7] A. Chouaih, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2006**.
- [8] L. Crombie, M. Elliott. *Fortschr Chem Org Naturst*, 19, 120–164, **1961**.
- [9] M. Elliott, *Bull. Wld Hlth Org*, 44, 315-324. **1970**.
- [10] M. Elliott, A. W. Farnham, N. F. Janes, P. H. Needham, D. A. Pulman, *Pestic. Sci*, 6, 537. **1975**.
- [11] F.Hamzaoui, F.Baert, *Acta Cryst. C* 52, 689-690. **1996**.
- [12] J.Tessier, *Recent Advances in the Chemistry of Insect Control*; Janes, N. F. Ed.; The Royal Society of Chemistry, London, 26. **1985**.
- [13] J. Karle, H. Hauptman, *Acta Cryst.* 3, 181, **1950**.
- [14] M. Souhassou, C. Lecomte, R. H. Blessing, A. Aubry, M. M. Rohmer, R. Wiest, M. Benard, M. Marraud, *Acta Cryst*, B47, 253, **1991**.
- [15] D. Sayre, *Acta Cryst.*, 5, 60, **1952**.
- [16] M. M. Woolfson, *Acta Cryst*, 7, 61, **1954**.
- [17] W. Cochran, M. M. Woolfson, *Acta Cryst*, 8, 1, **1955**.
- [18] G. Germain, M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B24, 91, **1968**.
- [19] G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, *Acta Cryst*, B26, 274, **1970**.
- [20] H. Hauptman, M. Fisher, H. Hancock, D. Norton, *Acta Cryst*, B25, 811, **1969**.
- [21] H. Hauptman, *Crystallographic Computing*, Munksgaart, Copenhagen, **1969**.
- [22] H. Hauptman, *Crystal Structure determination*, Plenum Press, **1972**.
- [23] H. Hauptman, *direct methods in crystallography*, International School, Erice, Sicily, **1974**.

- [24] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. DeClerq, M. M. Woolfson, MULTAN80, A system of Computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction Data. University of York England, **1980**.
- [25] P. T. Beurskens, P. A. J. Prickn, H. M. Doesburg, R. O. Gould, Acta Cryst. A35, 765, **1979**.
- [26] P. T. Beurskens, P. A. J. Prick, Acta Cryst, A37, 180, **1981**.
- [27] P. T. Beurskens, DIRDIF: Application of Direct Methods to Difference Structures for the Solution of Heavy Atom Structures and Expansion of Molecular Fragment. International Summer School on Crystallographic Computing Muelheim A. D. Ruhr, **1984**.
- [28] R. Peschar, H. Schenk, Acta Cryst, A43, 751, **1987**.
- [29] W. R. Busing, H. A. Levy, Acta Cryst, 10, 180, **1957**.
- [30] J. Demenlenar, H. Tompa, Acta Cryst, 19, 1014, **1965**.
- [31] P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich, Acta Cryst, 18, 1035, **1965**.
- [32] P. Coppens, Crystallographic Computing, ed. F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber, Munksgaard, Copenhagen, **1970**.
- [33] C. G. Darwin, Phil. Mag, 27, 315, **1914**.
- [34] P. P. Ewald, Ann. Phys, 54, 519, **1917**.
- [35] C. G. Darwin, Phil. Mag, 43, 802, **1922**.
- [36] W. H. Zachariasen, Acta Cryst, 16, 1139, **1963**.
- [37] W. H. Zachariasen, Acta Cryst, 23, 558, **1967**.
- [38] W. H. Zachariasen, Acta Cryst, A24, 421, **1968**.
- [39] P. Coppens, W. C. Hamilton, Acta Cryst, A26, 71, **1970**.
- [40] M. J. Copper, K. D. Rouse, Acta Cryst, A26, 214, **1970**.
- [41] P. J. Becker, P. Coppens, Acta Cryst, A30, 129, **1974**.
- [42] P. J. Becker, P. Coppens, Acta Cryst, A30, 148, **1974**.
- [43] F. R. Thornley, W. C. Hamilton, Acta Cryst, A30, 748, **1974**.
- [44] P. J. Becker, P. Coppens, Acta Cryst, A31, 417, **1975**.
- [45] J.L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Deuxième édition, Savoirs Actuels, Inter-Editions / CNRS Editions, **1994**.
- [46] R. H. Blessing, Cryst. Rev, Vol 1, 3-58, **1987**.

The background features a white page with a large blue triangle on the right side. Inside this triangle, there are three concentric circles of varying sizes, each composed of three overlapping shades of blue. Two thin blue lines extend from the top-left corner towards the circles, and another line extends from the top-right corner towards the bottom-right circle.

Chapitre I
Méthodes d'étude de la
Structure

I.1. Détermination de la structure par diffraction X

1.1. Introduction

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations structurales sur des matériaux moléculaires via la détermination de leur distribution électronique. Elle peut être utilisée pour différents types d'études: les minéraux et sels inorganique, les molécules organique, organométalliques, protéines dont la taille peut aller de quelques atomes à plusieurs milliers. Comme toute méthode expérimentale, la diffraction des rayons X repose sur des propriétés physiques de la matière ce qui induit des conditions requises et par là même des limites d'applications.

La diffraction des rayons X par un monocristal est un phénomène d'interaction particule matière. L'échantillon est en effet exposé à un faisceau de rayons X qui va interagir avec la distribution électronique du matériau.

Les rayons X peuvent, comme toute onde électromagnétique, interagir avec la matière selon deux phénomènes : la diffusion et l'absorption. Le phénomène de diffusion est la clé des expériences des rayons X. Dans les expériences des diffractions X, la diffusion est essentiellement élastique. La diffraction des rayons X repose également sur le fait que les échantillons utilisés sont des cristaux en trois dimensions et présentent, par définition, une périodicité spatiale. Cette périodicité de l'échantillon affecte le schéma de diffraction et impose des directions préférentielles de diffusion.

La diffraction des rayons X par les cristaux est une technique d'analyse importante pouvant servir à indiquer les positions relatives des atomes dans un solide. Les techniques utilisant la diffraction des rayons X sont universellement utilisées pour identifier la nature chimique et la structure des composés cristallisés. Ces techniques permettant aussi de distinguer les produits cristallisés des produits amorphes (verres..) lesquels ne donnent pas de diffraction de rayons X. L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique.

1.2. Interaction des rayons X avec la matière

Dans un cristal, les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström ce qui implique que les rayonnements utilisés dans une expérience de diffraction auront des longueurs d'ondes variant de 0,5 à 2 Å. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques vont réagir avec les électrons des atomes de la matière.

On peut distinguer deux types d'interaction des rayons X avec la matière (monocristaux)

- ❖ **Interaction inélastique** : au cours de l'interaction, la longueur d'onde du photon X est modifiée par transfert de tout ou partie de son énergie à la matière (absorption, effet Compton). Dans l'absorption, les photons incidents cèdent la totalité de leur énergie aux atomes. Dans l'effet Compton les photons incidents sont déviés de leur trajectoire initiale avec perte d'une partie de leur énergie.
- ❖ **Interaction élastique** : les photons sont déviés de leur trajectoire initiale sans modification de leur énergie. La conservation de la longueur d'onde dans le phénomène de diffusion (diffusion Thomson) est à l'origine de l'existence de phénomène de diffraction. Les ondes diffusées peuvent interférer entre elles, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions privilégiées [1]. (Figure. I.1).

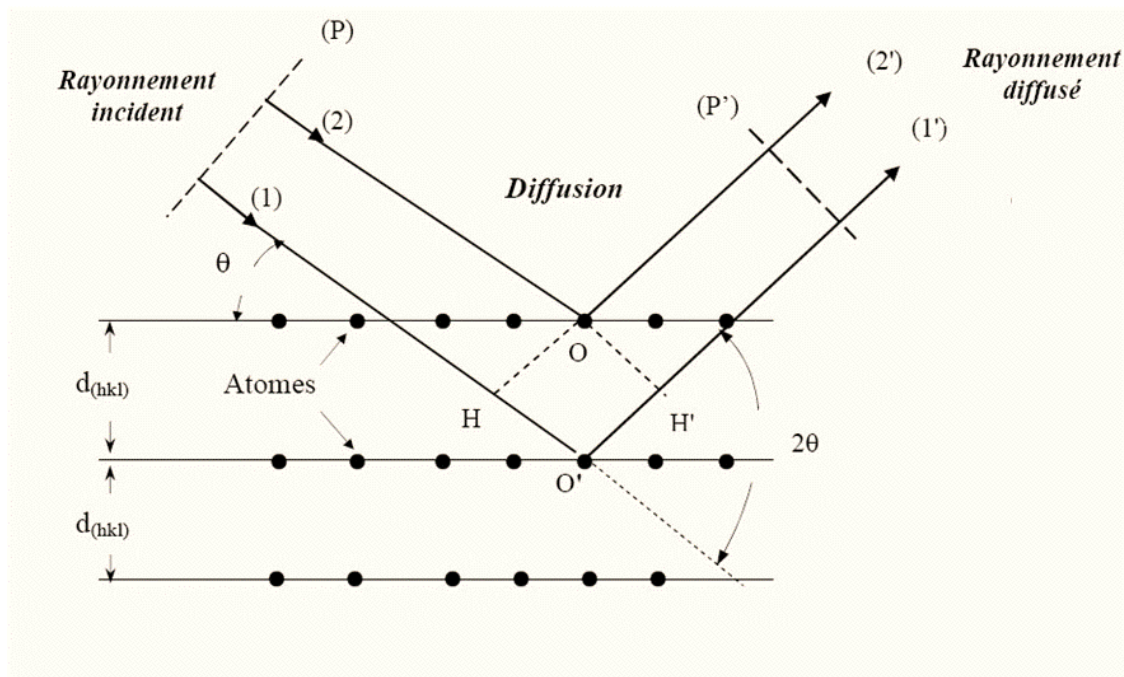


Fig. I.1. Directions de diffraction

Afin d'expliquer le principe de la diffraction des rayons X par un monocristal, l'on se limitera à la diffraction élastique ou Thomson.

Si l'on appelle \vec{k} et \vec{k}_0 , les vecteurs unitaires portés respectivement par les directions des faisceaux diffusé et incident, on démontre que l'intensité diffusée par un cristal dans la direction \vec{k} s'écrit :

$$I(\vec{x}) = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot |F(\vec{x})|^2 \cdot |G(\vec{x})|^2 \quad \text{I.2}$$

Relation dans laquelle \vec{x} est le vecteur de diffusion :

$$\vec{x} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda}, \quad |\vec{x}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

Les grandeurs I_0 , a , et LP représentent respectivement l'intensité de l'onde incidente, la longueur de diffusion de l'électron et le facteur de Lorentz-Polarisation.

$F(\vec{x})$ et $G(\vec{x})$ sont respectivement le facteur de structure et la fonction d'interférence. Cette dernière prend une valeur non nulle à l'intérieur d'un domaine centré sur un nœud du réseau réciproque tel que $\vec{x} = \vec{H}$ est un vecteur du réseau réciproque. $G(\vec{x})$ prend alors sa valeur maximal égale à N (N étant le nombre total de mailles dans le cristal) [2].

$$I_{Bragg} = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot N^2 |F(\vec{H})|^2 \quad \text{I.3}$$

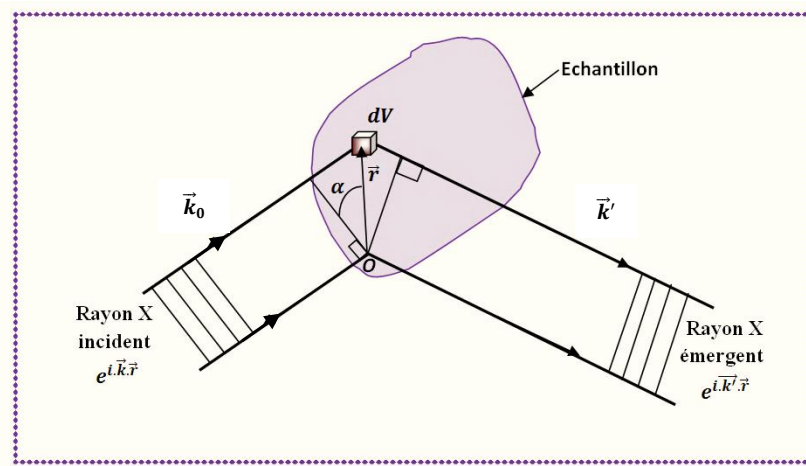


Fig. I.2. Conditions générales de diffraction

1.3. Facteur de structure

Dans un cristal les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström ce qui implique que les rayonnements utilisés dans une expérience de diffraction auront des longueurs d'onde variant de 0.5 à 2 Å. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques vont interagir avec les électrons des atomes de la matière. Seule la diffusion cohérente, sans perte d'énergie, du rayonnement par les atomes est intéressante pour nous. Les résultats des expériences de diffraction permettent d'avoir accès aux cartes de densités électroniques dans la maille cristalline.

En effet, chaque atome de numéro atomique Z contient Z électrons qui sont distribués autour du noyau.

Chaque électron j a sa propre densité électronique $\rho(r)_j$ et un facteur de forme F_e . F_a est le facteur de forme atomique ou facteur de diffusion atomique qui est la somme des facteurs de forme de chaque électron de l'atome :

$$f_a = \sum f_e(Q) = \sum \rho(r)_j e^{iQr} dv(r) \quad \text{I.4}$$

Ce facteur de diffusion atomique est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour la valeur nulle de 2θ , le facteur de diffusion atomique est égal au nombre d'électron Z . Seulement, à l'échelle de la maille, le nuage électronique ne peut pas être considéré comme ponctuel ce qui implique que le facteur de diffusion atomique diminue avec l'angle de diffraction (interférences destructives). Le phénomène est accentué par le fait que les atomes du cristal bougeant autour de leur position atomique moyenne (dépend de la température), les rayons X ne voient pas les atomes exactement à la même position dans les différentes mailles du cristal. Cette diminution est prise en compte par le facteur de déplacement atomique isotrope ou anisotrope.

La maille contenant généralement plusieurs atomes, il convient pour déterminer l'amplitude diffractée dans une direction donnée, d'additionner les amplitudes complexes f_a diffusées par les atomes. Cette amplitude diffractée par tous les atomes du cristal est appelée facteur de structure et s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum N_j f_j \exp\left(-B_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right) \cdot \exp\left(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right) \quad \text{I.5}$$

avec :

N_j = nombre d'atomes dans le réseau.

f_j = facteur de diffusion de l'atome j .

$\exp\left(-B_j\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right)$ = transformée de Fourier du nuage de probabilité de Gauss remplaçant la position ponctuelle de l'atome avec :

B_j = facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome j

$\exp\left(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right)$ = phase des ondes diffusées avec :

x_j, y_j, z_j coordonnées réduites de l'atome et h k l indices de Miller repérant une famille de plans réticulaires.

Par définition, l'intensité diffractée n'est autre que $I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$.il s'agit donc de passer de I_{hkl} obtenue par l'expérience aux coordonnées atomiques x_j, y_j, z_j dans la maille. En réalité seul le module de structure est accessible à l'expérience la phase de F_{hkl} reste inconnue ce qui rend la résolution difficile c'est le problème de l'indétermination de phase. Le facteur de structure F_{hkl} peut être exprimé comme étant la somme vectorielle des facteurs de diffusion atomique f_j associés à chaque atome de la maille cristalline [3] figure. I.3.

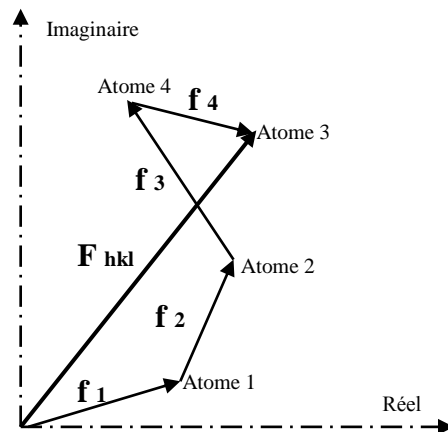


Fig. I.3 : Représentation du facteur de structure dans le plan complexe - somme des contributions de chacun des atomes.

1.4. Intensité intégrée

Les mesures expérimentales déterminent l'intensité intégrée I en fonction de l'angle de Bragg θ . Après soustraction du fond continu, on peut mesurer pour chaque pic de diffraction l'intensité intégrée I_{hkl} , c'est-à-dire l'aire sous la courbe $I(\theta)$. Cette intensité intégrée permet de remonter au carré du module du facteur de structure, F_{hkl} , en prenant en compte un certain nombre de facteurs de proportionnalité.

La formule qui relie l'intensité intégrée d'un pic de diffraction au facteur de structure dans une expérience de diffraction des rayons X s'écrit:

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \lambda^3 r_0^2 \frac{V}{V_c^2} \frac{1}{\omega} [L] \times [P] \times [A] \times [T] \times [E] |F_{hkl}|^2 \quad \text{I.9}$$

Où: I_0 est l'intensité du faisceau incident.

λ Sa longueur d'onde.

r_0 le rayon classique de l'électron.

V_c le volume de la maille élémentaire.

V le volume de l'échantillon diffractant.

ω la vitesse de balayage angulaire (rotation du cristal autour de l'axe ω).

[P] le facteur de polarisation.

[A] est un facteur qui tient compte des effets d'absorption.

[E] tient compte des effets d'extinction.

[T] est le facteur de Debye-Waller, qui provient du fait que les atomes vibrent autour de leur position moyenne.

Dans le cas d'un solide monoatomique et en supposant que les vibrations des atomes soient isotropes :

$$T = e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad \text{I.10}$$

Avec $B = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle$, $\langle U^2 \rangle$ étant le déplacement quadratique moyen des atomes à la température considérée.

[L] est un facteur géométrique, appelé facteur de Lorentz, qui dépend de la façon dont l'intensité intégrée a été mesurée.

La formule (I-9), avec les facteurs [A] et [E] pris égaux à l'unité, est valable pour un cristal de petite taille ou pour un cristal mosaïque constitué de cristallites légèrement désorientées.

1.5. Correction apportées aux intensités mesurées

Un traitement des données est nécessaire car les intensités mesurées sont affectées par un certain nombre de facteurs d'atténuations, les uns sont liés à l'angle de diffraction θ , ils conduisent aux corrections de Lorentz-Polarisation, les autres sont liés au fait que l'intensité I des rayons X diminue après la traversée d'un cristal.

1.5.1. Correction de Lorentz

En faisant tourner le cristal à la vitesse angulaire ω , le réseau réciproque tourne autour de son origine à la même vitesse angulaire. Tout nœud $(h\ k\ l)$ de ce plan acquiert une vitesse v linéaire égale en module à $\omega \left\| r_{hkl}^* \right\|$.

Le temps que met un nœud pour traverser la sphère d'Ewald est inversement proportionnel à la composante normale V_n suivant la direction de déplacement qui est celle de vecteur s .

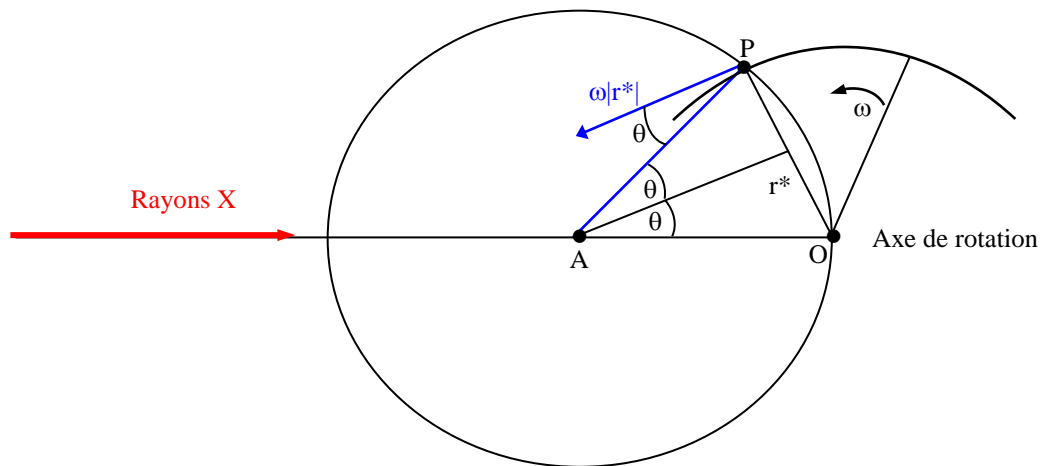
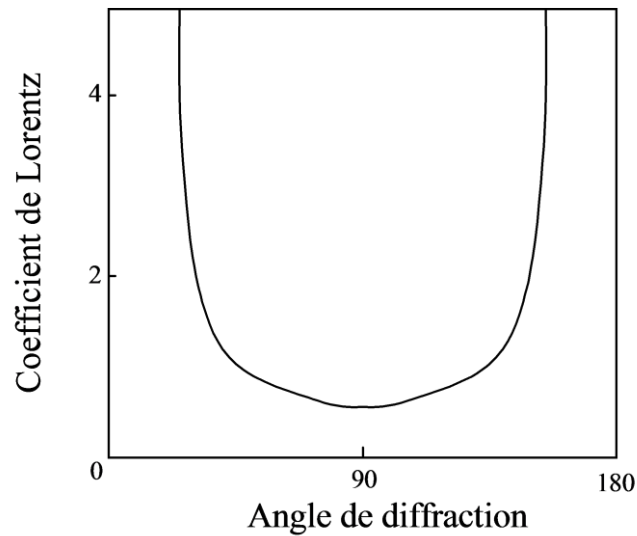


Fig. I.5. Correction de Lorentz pour un cristal en rotation autour d'un axe normal au plan défini par les faisceaux de RX incident et diffusé.

Le facteur de Lorentz [4] est une correction angulaire appliquée à toute réflexion hkl pour tenir compte des différences entre les vitesses V_n avec lesquelles les nœuds hkl traversent la sphère d'Ewald son expression générale est :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad \text{I.11}$$

La variation de ce paramètre avec l'angle 2θ est représentée sur la figure I.6 en pratique la correction de Lorentz est toujours associée à la correction de polarisation. On parle couramment de la correction de Lorentz-Polarisation désignée par le paramètre LP.



1.5.2. Correction de polarisation

Les rayons X subissent une polarisation partielle après diffraction. L'onde diffusée peut être décomposée en une onde perpendiculaire et une autre parallèle au plan de diffraction (figure I.7).

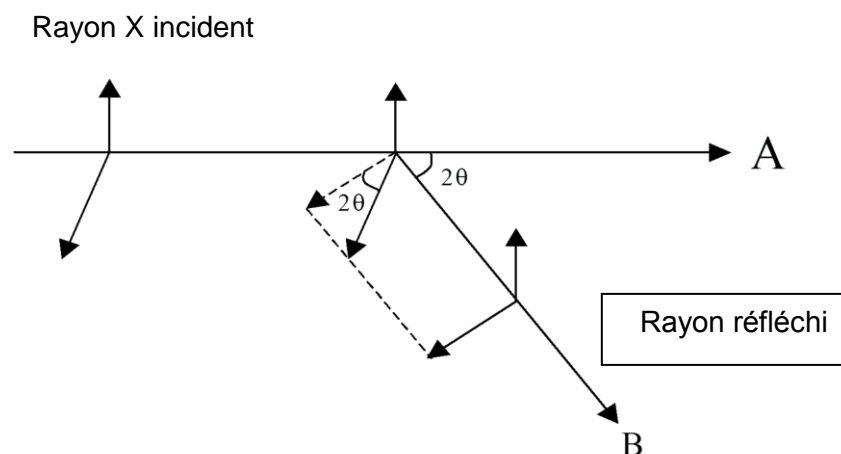


Fig.I.7 Polarisation des rayons X

On observe que seule l'onde perpendiculaire au plan d'incidence est diffusée sans altération. L'autre subit une polarisation partielle dans la direction 2θ (l'onde diffusée étant normale à la direction de diffraction).

Il en résulte une diminution de l'intensité diffractée. On montre que cette dernière est multipliée par le facteur de polarisation.

$$p = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad \text{I.12}$$

Pour une réflexion donnée, l'intensité diffractée se met alors, sous la forme suivante:

$$I = \frac{I_{\text{mesurée}}}{P} \quad \text{I.13}$$

où ($I_{\text{mesurée}}$ est l'intensité mesurée par expérience)

$$I = \frac{I_0}{\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}} \quad \text{I.14}$$

L'angle 2θ variant entre les valeurs extrêmes 0 et $\pm\pi$, (figure I.8) et par conséquent le facteur de polarisation P varie entre 1/2 et 1. Ainsi pour chaque réflexion, l'intensité mesurée est P fois l'intensité réelle.

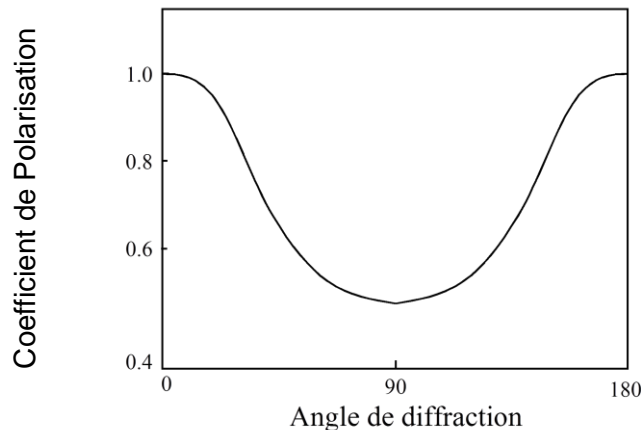


Fig.I.8. Facteur de polarisation

1.5.3. Correction d'extinction

L'effet de l'extinction peut être décrit par un affaiblissement des intensités des réflexions fortes dues à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le cristal. Le concept du cristal mosaïque introduit la distinction entre deux types d'extinction : extinction primaire et extinction secondaire.

1.5.3.1. Extinction primaire

Le phénomène d'extinction est associé au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, c'est-à-dire un cristal pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires n'excèdent pas quelques secondes d'arc. Pour un tel cristal, la théorie cinématique est remplacée par la théorie dynamique [5 -6].

Dans la théorie cinématique, seules les ondes diffusées par les différents points du cristal interfèrent, alors que dans la théorie dynamique un état interférentiel s'installe entre les ondes incidentes et les ondes diffusées qui constituent un système couplé.

Le coefficient d'extinction primaire est donnée par :

$$Y_p = \frac{I_c}{I_d} \quad \text{I.15}$$

Où I_d est l'intensité intégrée fournie par la théorie dynamique et I_c celle fournie par la théorie cinématique. Ce coefficient Y_p est en général très voisin de 1 et affecte principalement les facteurs de structure de module élevé et à faible valeur de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

1.5.3.2. Extinction secondaire

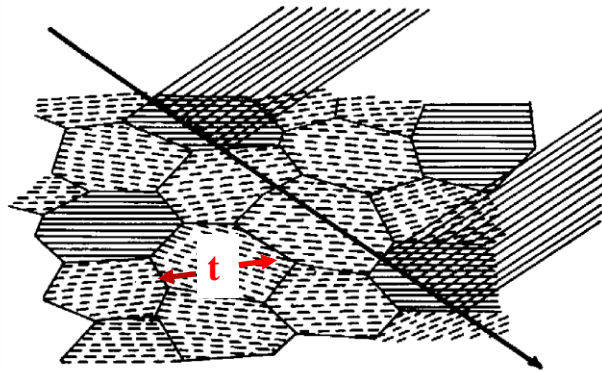
Ce phénomène est lié à l'existence des défauts structuraux (dislocations,) dans un cristal, entraînant la rupture de la cohérence optique, d'où un phénomène d'interférence entre l'onde incidente et l'onde diffractée.

L'extinction secondaire ne peut être décrite qu'en considérant le cristal comme mosaïque, c'est-à-dire former de blocs parfaits, de dimension t , présentant de petites désorientations les uns par rapport aux autres (moins de 0.5 degré) (figure I.9).

Dans la pratique, on peut rencontrer deux types de cristaux, les cristaux du type I dont l'extinction est donnée par la largeur de la mosaïque, par contre dans les cristaux du type II, le phénomène d'extinction est dominé par la dimension moyenne t , des domaines parfaits.

La plupart des cristaux étudiés actuellement sont de type I [7]. En raison de la complexité du phénomène d'extinction, des approximations ont été introduites dans le calcul de l'extinction secondaire [8]. On suppose en particulier que la distribution est isotrope ce qui permet d'obtenir facilement l'expression du facteur d'extinction secondaire.

Rayon incident



Crystal mosaïque

Fig.I.9. Extinction secondaire

1.5. 4. Correction d'absorption

Un faisceau de rayon X est absorbé par la matière. Dans l'approximation des interactions faibles, la variation d'intensité du faisceau sur une distance dl parcourue dans le cristal suit la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{dl}{I} = \mu \cdot dl \quad \text{I.16}$$

Où μ est le coefficient d'absorption linéaire. Il dépend de la longueur d'onde de la radiation utilisée et de la nature de l'échantillon traversé, l est la longueur traversée.

En intégrant l'équation précédente, nous obtenons :

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot l} \quad \text{I.17}$$

Cette dernière relation reflète la décroissance de l'intensité du faisceau incident en fonction du trajet l parcouru dans le cristal.

La correction d'absorption revient à ramener tous les trajets de rayonnement à l'intérieur de la matière à la même longueur.

La figure (I.10) montre que les longueurs des trajets de rayonnements à l'intérieur de la matière dépendent de la position du point diffusant les rayons X, et de l'angle d'incidence et de diffusion [9].

Les corrections de Lorentz-polarisation et d'extinction de tâches ont été appliquées à l'ensemble des réflexions. Par contre, la correction d'absorption a été négligée.

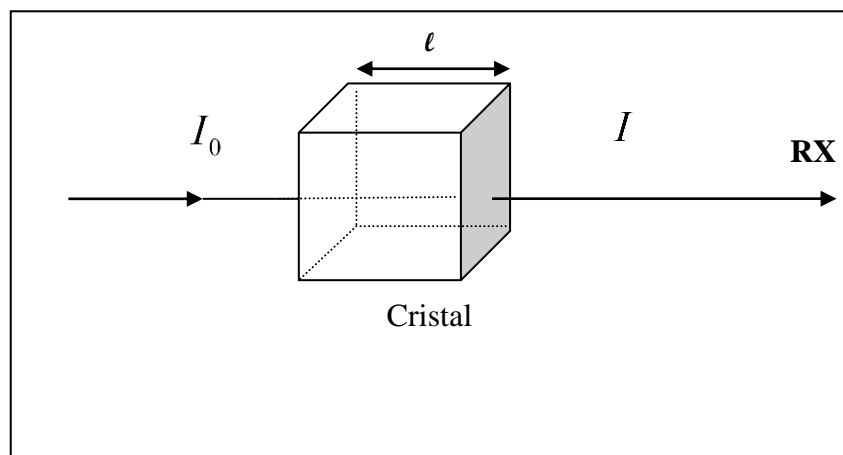


Fig.I.10 Absorption des rayons X par la matière

De nombreuses méthodes ont été élaborées afin de résoudre ce problème. Trois méthodes de correction d'absorption sont généralement utilisées. A savoir :

- 1- Les corrections numériques : analytiques [10], Gaussienne [11], sphérique et cylindrique.
- 2- Les corrections semi-empiriques : Psi-Scans [12], CAMEL-JOCKEY [13] et Multiscan[14]
- 3- Les corrections affinées : DIFABS [15], XABS2 [16] et SHELXA [17].

1.6. Théorie de la résolution structurale

1.6. 1. Introduction

L'objectif de notre investigation est la recherche des positions atomiques dans la maille. Ce repérage des atomes va conduire à l'architecture des molécules. On accédera ainsi aux longueurs des liaisons et aux valeurs des angles qu'elles forment. Cette étude qui conduit à la détermination de la structure de la matière à l'échelle atomique est appelée : *Résolution structurale* [18].

1.6.2. Généralités sur la résolution structurale

La détermination de la structure d'un cristal est la recherche de la densité électronique [19] en tout point de la maille. Or la densité électronique en tout point de coordonnées (x, y, z) peut se calculer à partir de synthèses de Fourier. En effet, la densité électronique du cristal

est une fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier et les coefficients du développement sont les facteurs de structure [20]:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad \text{I.18}$$

On sait que le facteur de structure d'un plan (hkl) est une grandeur complexe :

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

$$F_{hkl} = \sum_k f_k \exp(i2\pi(hx_k + ky_k + lz_k))$$

$$A_{hkl} = \sum_k f_k \cos 2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)$$

$$B_{hkl} = \sum_k f_k \sin 2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)$$

Le nombre complexe F peut aussi se mettre sous la forme :

$$F = |F| \cdot \exp i\varphi$$

$$A = |F| \cdot \cos \varphi$$

$$B = |F| \cdot \sin \varphi$$

$$\Rightarrow |F|^2 = A^2 + B^2$$

et $\operatorname{tg} \varphi = \frac{B}{A}$

L'angle φ est la phase du facteur de structure F.

Après réduction des données on dispose des intensités expérimentales I_{hkl} et des facteurs de structure observés $F_o(hkl)$. Cependant les informations sur les facteurs de structure ne sont que partielles. En effet, la mesure des intensités $I(hkl)$ ne peut fournir que la valeur absolue $|F|$ du facteur de structure $F = |F| \exp i\Phi$ car :

$$F \cdot F^* = |F| \cdot \exp i\Phi \cdot |F| \cdot \exp -i\Phi = |F|^2 \text{ quel que soit } \phi.$$

Or la connaissance des phases est indispensable au calcul des synthèses de Fourier. Cette connaissance des phases est le problème crucial de la détermination des structures cristallines. Les méthodes de résolution des structures sont donc des méthodes de contournement du problème, qui ont pour but la détermination des phases puis la construction de la distribution électronique $\rho(x, y, z)$, les maxima de cette distribution correspondent bien évidemment aux positions des différents atomes dans la maille.

Le choix de la méthode dépend beaucoup plus de la nature des éléments qui constituent ces molécules. Les méthodes directes sont couramment utilisées aujourd'hui mais leur efficacité demeure limitée à la résolution de structures dans lesquelles les éléments présentent des facteurs de diffusion atomique "pas trop différents". Elles sont donc particulièrement bien adaptées à la résolution des structures organiques. L'alternative, pour les structures inorganiques contenant des éléments lourds est de faire appel aux méthodes basées sur les techniques de Patterson.

1.6.2.1. Méthodes directes

La résolution du problème de phase par les méthodes directes est une importante technique, plus particulièrement par leur capacité de donner de bonnes informations des phases pour les structures qui ne contiennent pas des atomes lourds. Ce nom général donné aux méthodes directes qui cherchent à obtenir les phases approximatives des réflexions à partir des intensités mesurées ou l'amplitude du facteur de structure sans aucune autre information disponible. On imagine que les phases sont codées dans ces quantités, même bien que leurs valeurs actuellement ne sont enregistrés expérimentalement. Cette philosophie conduit à une recherche des méthodes analytiques pour la détermination des phases, qui sont indépendantes des propositions structurales et a initié le développement de probabilité de phase [21-22].

A partir de cette hypothèse avec les données éventuellement disponibles : symétrie du groupe spatial, propriétés physico-chimiques des atomes et moléculaires du cristal, les facteurs de structure peuvent être évalués pour déduire leurs phases.

Si le modèle de départ est correct, il y a convergence et les coordonnées des atomes repérées sont affinées.

Contrairement à la méthode de Patterson qui vise à déterminer un modèle structural sans passer par l'information de phase, les méthodes directes [23-24] cherchent à retrouver la phase, ou plus exactement des restrictions sur les valeurs possibles de la phase, à partir des intensités mesurées.

Ces méthodes ont été développés pour la première fois par les deux pionniers de la recherche dans ce domaine KARLE et HAUPTMAN [25] et sont bien adaptées pour les composés organiques. Elles sont également appelées les méthodes mathématiques car elles sont basées sur les calculs de statistique et de probabilités pour la

détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et de déduire les positions atomiques.

Les méthodes directes font le plus souvent usage des grandeurs U et E liées directement aux facteurs de structures par :

$$U(hkl) = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j}$$

$$|E(hkl)|^2 = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j^2}$$

U : appelé le facteur de structure unitaire ; E : appelé le facteur de structure normalisé.
n : nombre d'atomes par maille ; f_j : facteur de diffusion de l'atome j.

Les méthodes directes sont basées sur des hypothèses très simples :

- ❖ La densité électronique est positive partout dans l'espace.
- ❖ les atomes sont des objets séparés. La densité électronique est fortement « piquée » à leur position.
- ❖ les amplitudes des facteurs de structures contiennent des informations sur leurs phases.

Les deux méthodes de résolution (méthode de Patterson et les méthodes directes) permettent de localiser les atomes lourds ou relativement lourds. La synthèse de Fourier différence itérative donne les positions des atomes restants et est calculée par a relation suivante :

$$\rho_{Obs} - \rho_{Cal} = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l [|F_{Obs}| - |F_{Cal}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}] \quad \text{I.19}$$

ρ_{cal} : est la densité électronique calculée à partir des positions déterminées lors de la résolution, c'est-à-dire à partir des facteurs de structure calculés F_{Cal} ; ρ_{obs} : est la densité électronique calculée à partir des facteurs de structure observés F_{Obs} .

Les algorithmes de calcul les plus connus sont MULTAN et SHELX.

Le mécanisme de la résolution structurale est schématisé par la figure I.11.

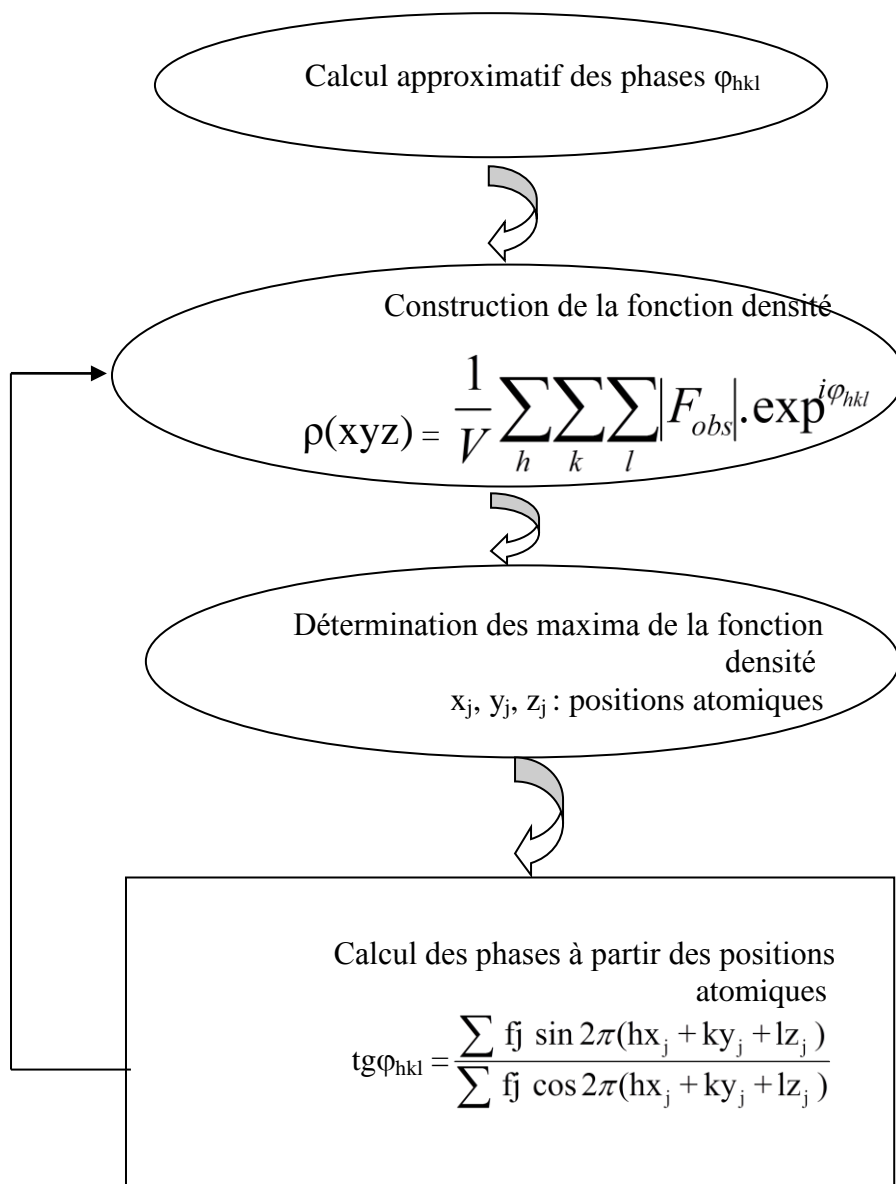


Fig. I.11. Algorithme de résolution structurale par les méthodes directes

1.6.2.2. Facteur de structure normalisé

La connaissance du facteur de structure normalisé $|E_{hkl}|$ permet de résoudre le problème de la phase. En outre, l'étude de la distribution des $|E_{hkl}|$ permet d'apporter des précisions sur l'existence éventuelle d'un centre de symétrie dans le cristal et par conséquent de lever l'indétermination entre les structures centrées et non centrées. Le rôle important joué par les valeurs de $|E_{hkl}|$ fait qu'il est primordial de calculer leurs valeurs avec la plus grande précision. Trois méthodes sont connues et couramment employées.

❖ *Méthode de la courbe K*

Le module du facteur de structure normalisé est défini par le rapport :

$$|E_H|^{-2} = \frac{I_H}{\langle I \rangle}$$

$$K(s) = \varepsilon \frac{I_H}{\langle I \rangle} \text{ où } s = \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

est un paramètre dépendant du groupe d'espace.

Il est aisé de tracer le graphe de cette fonction, d'où :

$$|E_H|^{-2} = \frac{|F_H|^{-2} k(s)}{\varepsilon \sum_j f_j^2}$$

Où la valeur de $k(s)$ se lit sur la courbe.

❖ *Méthode de Wilson*

Un inconvénient majeur de la méthode précédente est l'exploitation de la courbe pour les valeurs importantes de $\sin \theta$, ceci peut être évité en cherchant la valeur de $\frac{\log(\langle I \rangle)}{\varepsilon \sum_j f_j^2}$ en

fonction de $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$.

Les différents points obtenus sont approximativement sur une droite, donc facile à

exploiter, on a $\langle I \rangle = A \sum_j f_j^2 \exp\left(-2B\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right)$

B est le facteur de température et A le facteur d'échelle ajustant $\langle I \rangle$ aux intensités expérimentales. La valeur de A est l'ordonnée à l'origine et $-2B$ est la pente de la droite.

❖ *Méthode de Debye*

Un désavantage de la courbe de Wilson est que la droite des moindres carrés n'atteint pas les bosses que l'on observe dans les variations de la moyenne $\langle I \rangle$ en fonction de $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$

Ces bosses sont dus à la structure moléculaire du composé étudié. Ceci peut être corrigé en remplaçant $\sum_j f_j^2$ par $\sum_n g_n^2$ où g est le facteur de diffusion calculé à partir de la formule de Debye :

$$g = \sum_i^m \sum_j^m f_i f_j \frac{\sin kr_{ij}}{kr_{ij}}$$

Où $k = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$; r_{ij} la distance entre les atomes i et j ; m étant le nombre d'atomes dans la molécule.

1.6. 3. Méthode des moindres carrés

Dans notre cas, nous faisons face à un système à p inconnues et n équations avec n supérieur à p . Selon le principe de Legendre; la solution la plus adéquate est celle qui minimise la somme des carrés des erreurs à savoir :

$$S = \sum_i \omega_i \left[\left| F_{o_i} \right| - K \left| F_{c_i} \right| \right]^2 \quad \text{I.20}$$

Où ω_i est le poids affecté à la réflexion i (pondération de la réflexion i), F_{o_i} et F_{c_i} sont les facteurs de structure observés et calculés, respectivement. K étant un facteur permettant la mise à l'échelle des F_o et F_c ; est appelé facteur de remise à l'échelle.

Il est possible, pour donner la précision à l'affinement structural de prendre comme pondération le rapport $\frac{1}{\sigma^2(F)}$ ou $\sigma(F)$ est l'erreur commise sur la valeur $|F|$. On note alors que plus $\sigma(F)$ sera petite et plus le rapport $\frac{1}{\sigma^2(F)}$ sera grand, donnant ainsi plus de poids à la réflexion considérée pendant la procédure d'affinement.

En pratique, lorsqu'on mesure n facteurs de structure F_i qui dépendent de p paramètres (x_j, y_j, z_j, \dots), le facteur de structure s'écrit alors comme une combinaison linéaire de p paramètres sans omettre que chaque mesure d'intensité est entachée d'une erreur e_i [26]. Le système d'équation suivant est ainsi formé :

$$\left. \begin{array}{l} F_1 + e_1 = a_1 \cdot x + b_1 \cdot y + c_1 \cdot z + \dots \\ \vdots \\ F_i + e_i = a_i \cdot x + b_i \cdot y + c_i \cdot z + \dots \\ \vdots \\ F_n + e_n = a_n \cdot x + b_n \cdot y + c_n \cdot z + \dots \end{array} \right\}$$

D'après le principe des moindres carrés, les meilleures valeurs de x, y, z, \dots sont celles qui minimisent la somme des carrés des erreurs :

$$\sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (a_i x + b_i y + c_i z + \dots - F_i)^2$$

Cette somme doit avoir une valeur minimale, ce qui revient à annuler la dérivée de cette expression, soit,

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial x} = \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial y} = \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial z} = \dots = 0$$

Développons : $\sum_{i=1}^N e_i^2$

$$\sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (a_i^2 x^2 + 2a_i b_i xy + 2a_i c_i xz + \dots - 2a_i F_i x + \dots)$$

Par conséquent:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial x} &= \sum_{i=1}^N (2a_i^2 x^2 + 2a_i b_i y + 2a_i c_i z + \dots - 2a_i F_i + \dots) = 0 \\ &= \left(\sum_{i=1}^N a_i^2 \right) \cdot x + \left(\sum_{i=1}^N a_i \cdot b_i \right) \cdot y + \left(\sum_{i=1}^N a_i \cdot c_i \right) \cdot z \\ &= \sum_{i=1}^N a_i \cdot F_i \end{aligned}$$

Le même calcul est effectué pour développer les équations similaires pour les autres variables, à savoir y et z .

Nous obtenons p équations linéaires à p inconnues dont la résolution conduit aux paramètres recherchés. Cette méthode ne peut pas être appliquée directement au facteur de structure puisque F_{hkl} n'est pas une fonction linéaire des coordonnées x_j, y_j, z_j des atomes. Par contre F_{hkl} peut être développé en série de Taylor. Pour chacune des variables, une relation linéaire est obtenue entre F_{hkl} et les écarts entre les positions calculées et les positions réelles.

1.7. Théorie de l'affinement structural

1.7. 1. Introduction

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. Il faut en particulier vérifier que toutes les distances interatomiques et les angles entre les liaisons ont des valeurs plausibles et conformes aux données de la stéréochimie. De même les ellipsoïdes d'agitation thermique doivent avoir des volumes compatibles avec ceux des atomes voisins. Son évolution est vérifiée par les facteurs de reliabilité R_1 , ωR_2 ainsi que l'estimation du facteur de goodness of fit ($Goof$).

1.7. 2. Facteurs de reliabilité

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 :

$$\sum \omega (|F_{obs}| - |F_{cal}|)^2 \quad \text{I.21}$$

Où :

L'indice *obs* ou *cal* indique que le facteur de structure est observé ou calculé et ω désigne le poids statistique que l'on attribue à l'observation.

- ❖ Pondération : Nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev [27]. 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_ω (pondéré) et R (non pondéré) :

$$R_\omega = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{obs}|^2 - |F_{cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{I.22}$$

F_{Obs} : Facteur de structure observé; F_{Cal} : Facteur de structure calculé, ω : 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 ωR_2 tendent vers zéro.

$$R = \frac{\sum(|F_{Obs}| - |F_{Cal}|)}{\sum|F_{Obs}|} \quad \text{I.23}$$

Une bonne détermination de structure avec une faible valeur de R doit aussi présenter de faibles écarts types sur les positions atomiques et les longueurs de liaisons calculées à partir de ces positions. Cela est probablement le test le plus sûr de la qualité de l'affinement.

1.7. 3. 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 :

$$S = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{Obs}|^2 - |F_{Cal}|^2)^2}{n-p} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{I.24}$$

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 :

$$R_{\omega} = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{obs}|^2 - |F_{cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{I.25}$$

1.7. 4. 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 :

$$\Delta F = F_{obs} - F_{cal} \quad \text{I.26}$$

Où :

F_{obs} et F_{cal} sont les facteurs de structure observé et calculé.

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

$$\Delta F = (|F_{obs}| - |F_{cal}|) e^{i\phi_{cal}} \quad \text{I.27}$$

ϕ_{cal} : est la phase de facteur de structure calculé.

$$\Delta \rho = \rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{v} \sum_{hkl} \Delta F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad \text{I.28}$$

1.2. Détermination de la structure par calcul théorique

2.1. Introduction

Pour rationaliser les phénomènes chimiques, il existe trois grandes familles de modèles théoriques :

Les méthodes quantiques qui décrivent le système étudié par résolution (approchée, pour les systèmes supérieurs à un noyau et un électron) de l'équation de Schrödinger. Parmi ces méthodes il faut distinguer celles de type Hartree-Fock (décrites par une fonction d'onde) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation dynamique) qui seront employées ici. Les méthodes Hartree-Fock (HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation. Cette dernière est ajoutée dans les méthodes post-Hartree-Fock soit sous la forme d'une perturbation soit d'une interaction de configuration. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) contient la corrélation dynamique des électrons. Ces modèles nécessitent d'importants temps de calcul, ce qui limite leur domaine d'application actuellement à des systèmes contenant moins d'une centaine d'atomes.

Les méthodes semi-empiriques où un traitement quantique est effectué, mais un Hamiltonien approché est utilisé, qui est paramétré de façon à reproduire des données expérimentales ou des résultats théoriques. Alors que les méthodes quantiques conduisent à une description quantitative de la chimie des systèmes étudiés, les méthodes semi-empiriques fournissent une approche de caractère plus qualitatif.

Les méthodes de mécanique moléculaire, qui décrivent les atomes comme des particules classiques (sans expliciter les électrons) et qui utilisent des champs de force paramétrisés sur des valeurs expérimentales pour décrire les interactions. Cette technique offre l'avantage de pouvoir modéliser de grands systèmes tels que les protéines, mais le désagrément de n'être applicable que dans les conditions pour lesquelles la paramétrisation a été effectuée. En outre ces méthodes ne peuvent rendre compte des phénomènes impliquant des ruptures de liaisons.

2.2. Equation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde c'est à dire distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie.

En 1926, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système.

L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ décrit par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$ est déterminée par l'équation suivante :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) \quad \text{I.29}$$

qui est appelée équation de Schrödinger [28] dépendante du temps, avec H l'hamiltonien du système.

Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique $\vec{F} = m\vec{a}$ et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné.

Pour un atome, ou une molécule, isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$ peuvent s'écrire :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) e^{-iEt/\hbar} \quad \text{I.30}$$

où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$ obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{I.31}$$

résolution qui n'est autre que l'équation aux valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien H .

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r, t) \quad \text{I.32}$$

$\Psi(\vec{r}, t)$ est la fonction d'onde de la particule à la position \vec{r} et au temps t , m sa masse, \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien.

V est l'énergie potentiel dans lequel la particule à la position \vec{r} et au temps t

i est l'unité imaginaire

\hbar est la constante de Planck réduite ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)

∇^2 est l'opérateur Laplacien, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Les fonctions Ψ_i solutions de l'Equation I.31 sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état Ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système.

A l'Equation I.31 de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien (en unités atomiques) non relativiste du système de charges ponctuelles :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{I.33}$$

Le premier terme correspond à l'opérateur énergie cinétique des électrons $\hat{T}(\vec{r})$, le deuxième à l'opérateur énergie (potentielle) d'interaction électron-noyau \hat{V}_{e-n} et enfin le troisième à l'opérateur répulsion électronique \hat{V}_{e-e} .

Si on souhaite obtenir l'énergie totale (électrons + noyaux), on ajoutera à l'Hamiltonien électronique le terme :

$$\sum_{I=1}^N \sum_{j=N+1}^N \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|}$$

Cette double sommation correspond à l'opérateur énergie de répulsion noyau-noyau. Il n'est cependant possible de résoudre l'équation de Schrödinger (sauf pour des systèmes mono-électroniques, dits hydrogénoïdes) que de façon approchée. Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'Hamiltonien.

2.3. Approximation Born Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer [29] est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés [30].

La fonction d'onde électronique $\Psi_{ele}(\vec{r}, \vec{R})$ dépend alors explicitement des coordonnées \vec{r} et paramétriquement des coordonnées \vec{R} . La fonction d'onde totale se réduira au produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{I.34}$$

L'hamiltonien de l'équation (1.22) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \quad \text{I.35}$$

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad \text{I.36}$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec \hat{H}_e sont des fonctions d'onde électroniques Ψ_e et des énergies électroniques E_e . Comme pour l'hamiltonien, l'énergie totale se répartira en deux, énergie électronique et énergie nucléaire.

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables.

2.4. Approximation Hartree-Fock (HF)

Les premières méthodes en chimie quantique furent basées sur l'approximation établie par Hartree décrivant la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons comme le produit des fonctions à une particule (mono-électronique), appelées orbitales, $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \Psi(x_1)\Psi(x_2) \dots \Psi(x_N)$.

Si Ψ est écrite sous cette forme, connue sous le nom de produit de Hartree, la probabilité de trouver un électron particulier i à la position x_i ne dépend pas des positions ou des spins des autres électrons, en d'autres termes les positions des électrons et leurs spins ne sont pas corrélés. L'équation de Schrödinger mono-électronique s'écrit en tenant compte du potentiel efficace $j(r)$ pour l'interaction électron-électron:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_e(r) + j(r) - K(x) \right] \Psi_i(x) = \varepsilon_i \Psi(x) \quad \text{I.37}$$

C'est l'équation Hartree-Fock composée respectivement par le terme (opérateur) d'énergie cinétique, le terme d'interaction coulombienne électron-noyau, le terme de répulsion coulombienne $j(r)$ électron-électron et le terme (opérateur) d'échange \hat{k} [31-37]. Les méthodes de calculs basées sur cette équation, sont résolues avec des méthodes auto-cohérentes SCF (« Self Consistent Field »). Plusieurs cycles sont effectués à partir d'une fonction d'onde de départ donnée, jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente $\Psi^n = \Psi^{n-1}$.

L'opérateur $\hat{k}(x)$ est défini par :

$$\hat{K}(x)\Psi_i(x') = \sum_{k=1}^N \int \frac{\Psi_k^*(x')\Psi_k(x)}{|r-r'|} \Psi_i(x') dx' \quad \text{I.38}$$

Il doit être considéré pour une fonction d'onde antisymétrique (cas des fermions tels que les électrons), soit $\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots) = -\Psi(\dots, x_k, \dots, x_i, \dots)$ pour des électrons arbitraires i et k .

Pour cela est formée une combinaison linéaire appropriée du produit de Hartree et de ses permutations en fonction de la coordonnée électronique x_i , soit par exemple pour une fonction bi-électronique $\Psi(x_1, x_2) = \frac{[\Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2) - \Psi_1(x_2)\Psi_2(x_1)]}{\sqrt{2}}$ I.39

Cette fonction généralisée à N électrons s'écrit :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \det \frac{[\Psi_i(x_k)]}{\sqrt{N!}} \quad \text{I.40}$$

C'est un déterminant de Slater. Le déterminant de Slater [33] permet donc d'obtenir une fonction d'onde multi électronique antisymétrique respectant la règle de Pauli. Puisque le terme $j(r)$ dépend des orbitales de tous les autres électrons $k \neq 1$, l'équation Hartree-Fock précédente doit être résolue itérativement jusqu'à ce qu'un ensemble de fonctions (orbitales) auto-cohérentes $\Psi_i, i = 1, 2, \dots, N$ soit atteint.

On peut montrer que ce procédé mène à l'énergie totale minimale E_{tot} qui est possible pour une fonction d'essai sous forme de déterminant de Slater ou sous forme de produit de Hartree, selon l'opérateur \hat{k} inclus dans l'équation de Schrödinger mono-électronique ou non. Dans le premier cas, le procédé est la méthode de Hartree-Fock, dans le dernier cas c'est l'approximation de Hartree. L'énergie totale électronique E_{tot} n'est pas égale à la somme des énergies mono-électroniques ε_i car l'interaction électron-électron entre les électrons serait comptée deux fois. L'énergie totale électronique peut être écrite comme une somme d'un terme d'énergie cinétique et de trois termes d'énergie potentielle, telle que :

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{ne} + E_{coul} - E_x \quad \text{I.41}$$

avec:

$$E_{cin} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r) \nabla^2 \Psi_i(r) dr$$

$$E_{ne} = \int v(r) \rho(r) dr$$

$$E_{coul} = \iint \frac{\rho(r') \rho(r)}{|r' - r|} dr' dr$$

$$E_x = \sum_{i,k}^N \iint \frac{\Psi_i^*(r)\Psi_k^*(r')\Psi_i(r')\Psi_k(r)}{|r' - r|} dr' dr$$

E_{ne} et E_{Coul} représentent les énergies potentielles classiques d'une distribution ou densité de charge $\rho(r)$ dans un potentiel externe $v_{ext}(r)$. La troisième contribution à l'énergie potentielle, l'énergie d'échange E_x , n'a pas d'analogue en physique classique et n'apparaît pas si la fonction d'onde est écrite sous forme de produit de Hartree. Dans l'approximation de Hartree, l'antisymétrie de la fonction d'onde est seulement prise en considération par le principe de Pauli, ne permettant pas à deux électrons de même spin d'avoir la même orbitale ψ_i . Cela signifie qu'un électron particulier est attribué à une orbitale particulière, contrairement au fait que les électrons soient indiscernables. Elle représente une interaction stabilisante entre deux électrons de même spin qui se repoussent par interaction coulombienne.

Dans la méthode Hartree-Fock, l'interaction d'un électron particulier avec lui-même, nommée « self-interaction », s'annulent puisqu'elle est incluse dans le potentiel $j(r)$ et dans l'opérateur d'échange \hat{k} [34-35]. Cette annulation de l'auto-interaction (« self-interaction ») est une chance dans la méthode de Hartree-Fock. Pour des méthodes DFT, l'annulation de la « self-interaction » n'est pas complète et est un problème, car l'interaction Coulombienne classique E_{Coul} est calculée de façon exacte, tandis que l'énergie d'échange E_x est calculée seulement de façon approximative. La différence restante entre les énergies calculées et mesurées pour un système étudié, est principalement due à l'absence de corrélation électronique, car la fonction d'onde est écrite comme un produit de Hartree ou comme un déterminant de Slater.

La prise en compte supplémentaire de la corrélation des positions des électrons mène à une réduction de toute l'énergie électronique puisque les électrons peuvent s'éviter. L'énergie Hartree-Fock est donc supérieure à la valeur exacte (réelle). L'énergie de corrélation électronique peut être alors définie comme la différence entre l'énergie exacte E et l'énergie Hartree-Fock EHF selon:

$$E_c = E_{(exacte)} - E_{HF} \quad I.42$$

La prise en compte de la corrélation électronique mène à la séparation des électrons dans l'espace. On distingue généralement deux types de corrélation électronique suivant la façon dont les électrons sont séparés :

- ❖ La corrélation dynamique, principalement d'origine atomique, correspond aux interactions à courte distance.
- ❖ La corrélation non dynamique est exclusivement moléculaire et modifie la répartition des électrons sur deux centres.

Les équations HF ne sont pas toujours faciles à résoudre. Aussi exprime-t-on les orbitales moléculaires OM comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions mono-électroniques (χ_μ). D'où le qualificatif de cette approximation : LCAO pour « Linear Combination of Atomic Orbitals ». À partir de l'équation des orbitales moléculaires:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \chi_\mu \quad i=1,2,\dots, K \quad \text{I.43}$$

Il s'agira de déterminer les coefficients $C_{\mu i}$. Le déterminant de Slater, solution de l'équation à N électrons, est construit à partir des N/2 orbitales de plus basses énergies.

La méthode HF peut être restreinte, RHF pour (« Restricted Hartree-Fock ») et concernera les systèmes à couches fermées, et contraignant les spin-orbitales appariés de spin différents à avoir la même partie spatiale. Une deuxième approche, dite non restreinte, UHF (pour « Unrestricted Hartree-Fock ») [36-37] s'appliquera aux systèmes dits à couches ouvertes. Elle consiste à traiter indépendamment les orbitales α et β . Les orbitales n'étant plus totalement occupées, le nombre des intégrales à calculer est doublé et demande plus de temps de calcul.

Dans la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplace chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des électrons. L'électron se trouve sans interaction avec l'électron voisin, ce qui est un inconvénient de cette méthode. D'autres méthodes viennent remédier à ce problème de manque de corrélation.

2.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2. 5.1. Densité électronique

La densité électronique est définie comme l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde sur les coordonnées de spin de tous les électrons et sur toutes les variables d'espace, excepté une:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, S_1, S_2, \dots, S_n)|^2 dS_1 dS_2 \dots dS_n d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad \text{I.44}$$

$\rho(\vec{r})$ détermine la probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume $d\vec{r}_1$ avec un spin arbitraire alors que les N-1 autres électrons ont des positions et des spins arbitraires

dans l'état électronique représenté par la fonction d'onde Ψ . $\rho(\vec{r})$ possède notamment les propriétés suivantes:

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0, \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N e t \sqrt{\rho(\vec{r})} \geq 0$$

$\rho(\vec{r})$ est une observable mesurée par diffraction des rayons X.

2. 5.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Même si les noyaux et les électrons peuvent être découplés, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger appliquée à des centaines voire des milliers d'atomes. Un premier pas vers cette résolution s'était produit dès 1920, année où Thomas et Fermi montrèrent que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [38-39]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [40].

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn fournit une preuve d'existence d'une relation injective entre le potentiel et la densité électronique. Le potentiel externe $V_{ne}(\vec{r})$ est, à une constante additive près, une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$.

Mais inversement, certaines densités ne peuvent se traduire en terme de potentiel, elles ne sont pas « potentiellement » représentables. Or $V_{ne}(\vec{r})$ définit la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental, l'énergie apparaît alors comme une fonctionnelle de $V_{ne}(\vec{r})$. Le théorème justifie le changement de variable ($E[\rho(\vec{r})]$) et fait de $\rho(\vec{r})$ la variable principale du problème.

La contrainte de représentabilité en terme de potentiel a ensuite été levée et remplacée par celle moins forte de représentabilité en terme de N où N est le nombre d'électrons du système [29] et [33].

Le second théorème de Hohenberg-Kohn spécifie que la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ est minimale lorsque $\rho(\vec{r})$ est égale à la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:

$$E_{GS} = E[\rho_{GS}(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})]$$

La recherche de l'état fondamental conduit à minimiser la fonctionnelle énergie et la DFT se base alors sur une méthode variationnelle.

En partant de l'équation (I.25), l'énergie de l'état fondamental prend alors l'expression exacte suivante :

$$E_{GS}[\rho(\vec{r})] = T'_s[\rho(\vec{r})] + E'_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ne}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad \text{I.45}$$

Les termes $\int V_{ne}(r)\rho(\vec{r})d\vec{r}$ et $\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}}d\vec{r}_id\vec{r}_j$ représentent respectivement l'interaction électrostatique électron-noyau et la répulsion électrostatique électron-électron. La somme $T'_s[\rho(\vec{r})] + E'_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est composée du terme d'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction et d'un second terme $E'_{XC}[\rho(\vec{r})]$.

Ce dernier regroupe quatre éléments:

- ❖ l'échange dû à l'anti-symétrisation de la fonction d'onde.
- ❖ la corrélation "statique" : échange des électrons de niveaux d'énergie quasi dégénérés.
- ❖ la corrélation "dynamique" : "évitement" des électrons pour minimiser leur énergie.
- ❖ l'auto-interaction liée à la forme du terme de répulsion électron-électron.

2. 5.3. Théorèmes de Kohn-Sham

L'idée de Kohn et de Sham est d'utiliser un système fictif de N électrons non interagissant, de même densité électronique que le système en interaction, et de remplacer ainsi le terme $T'[\rho(\vec{r})]$ par le terme $T[\rho(\vec{r})]$ représentant l'énergie cinétique du gaz d'électron sans interaction.

Cette correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système sans interaction a en fait plusieurs conséquences, parmi lesquelles le passage d'une description, basée sur la fonction d'onde à N électrons, à une autre avec N fonctions d'ondes mono-électroniques. Pour décrire l'état fondamental électronique Kohn et Sham proposent de remplacer la fonctionnelle d'énergie de Hohenberg et Kohn par un système d'équations auto-cohérentes à un électron [41].

La résolution de ces dernières, appelées équations de Kohn-Sham, permet par conséquent de minimiser l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ elles sont couplées par la densité électronique $\rho(\vec{r}) = \sum_i \Psi_i(\vec{r})\Psi_i^*(\vec{r})$ incluse dans la solution obtenue d'une façon itérative.

Afin d'augmenter les orbitales en terme de base de fonction d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ces dernières choisies, les orbitales sont utilisées pour déterminer la meilleure densité $\rho(\vec{r})$ au travers du cycle auto-cohérent.

2. 5.4. Les approximations en DFT

La fonctionnelle d'échange-corrélation est une grandeur dépendant a priori de plusieurs paramètres (densité électronique, énergie cinétique...). Cette dépendance est complexe et, auparavant, seule la fonctionnelle du système du gaz uniforme d'électrons était bien

connue. Par conséquent, les premières fonctionnelles d'échange corrélation utilisées étaient celles de ce gaz d'électrons qui approchaient localement la fonctionnelle du système réel. Ainsi, dans le cadre de cette approximation, nous pouvons écrire :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} = \int \varepsilon_X[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \varepsilon_C[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{I.46}$$

où ε_{XC} est l'énergie d'échange corrélation par électron pour un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$. Ce terme est évalué à partir de calculs Monte Carlo quantiques. La fonctionnelle d'échange corrélation est analytiquement paramétrisée. La fonctionnelle de corrélation prend en compte uniquement la corrélation d'électrons α et β . La première méthode de la fonctionnelle densité qui décrit avec succès un système réel, fut introduite par Dirac et Slater [42]. L'idée fut de remplacer le terme d'échange Hartree-Fock par la fonctionnelle d'échange locale définie par :

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho^{1/3}(\vec{r})$$

Cette approche notée LDA (Local Density Approximation) est adéquate pour l'étude de systèmes isotropes et toute une famille de fonctionnelles la propose [43-45]. Cependant, cette approximation atteint ses limites pour des systèmes où la densité électronique varie fortement et les liaisons à longue portée (liaisons hydrogène) sont présentes [46-47].

Ainsi une amélioration peut donc être apportée sur ce point en utilisant des corrections qui prennent en compte les variations locales de la densité (gradient). Ces approximations sont définies comme semi-locales et sont regroupées sous le nom de GGA (Generalized Gradient Approximation). Les variations semi-locales impliquent à la fois l'échange et la corrélation. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{I.47}$$

Ces fonctionnelles améliorent dans de nombreux cas les résultats structuraux et énergétiques.

Les plus utilisées sont celles proposées par Perdew (P86) [48], Becke (B88) [49], Perdew et Wang (PW86 et PW91) [50-51] et par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sous sa forme initiale [52] ainsi que sous sa forme modifiée [53]. La fonctionnelle d'échange corrélation reste la seule approximation liée à la DFT, même si sa qualité s'améliore constamment avec par exemple l'apparition de fonctionnelles non locales [54].

Mais d'autres approximations sont nécessaires pour l'étude de nos systèmes.

L'énergie d'échange obtenue par méthode GGA peut également être exprimée selon l'énergie obtenue par méthode LDA :

$$E_C^{GGA} = E_C^{LDA} - \sum_{\sigma} d\vec{r} \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) F_x(x_{\sigma}) \quad \text{I.48}$$

Le terme $x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}$ représente pour le spin σ le gradient de densité réduit. Ce paramètre peut être vu comme une mesure locale de l'inhomogénéité du système, et peut prendre des valeurs importantes à la fois pour un gradient important et aussi lorsque la densité est proche de zéro (dans la queue exponentielle loin des noyaux). D'un autre côté, les gradients et les densités élevées aux alentours des noyaux conduisent à des valeurs modérées de x_{σ} .

Donnons deux exemples de fonction $F_x(x_{\sigma})$:

La fonctionnelle développée par Becke en 1988, notée B88 qui s'écrit :

$$F_x(x_{\sigma}) = \frac{x_{\sigma}^2}{1+6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} \quad \text{I.49}$$

Cette fonctionnelle fut conçue spécifiquement pour reproduire correctement le comportement asymptotique du terme d'échange loin des systèmes finis. Elle a servi de base à de nombreuses autres fonctionnelles, y compris la PW91 présentée ci-dessous. Le paramètre β est déterminé ici de manière à reproduire au mieux les énergies d'échange exactes des gaz rares, obtenues à partir de calculs de type Hartree-Fock. La valeur qui minimise l'erreur selon la méthode des moindres carrés est $\beta = 0,0042$ u.a[52].

Le point fort de cette approche est qu'elle ne repose que sur un seul paramètre. Utilisée seule la correction B88 montre déjà un net progrès par rapport à la LDA en ce qui concerne l'estimation des énergies. Perdew et Wang décomposèrent quant à eux, l'énergie d'échange corrélation en deux termes distincts, l'un pour les spins α l'autre pour les spins β . La fonctionnelle PW91 développée par Perdew et Wang en 1991, pour laquelle le terme x_{σ} et la fonction $F_x(x_{\sigma})$ sont :

$$x_{\sigma} = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad \text{I.50}$$

$$\text{et } F_x(x_{\sigma}) = \frac{1+0.19645x_{\sigma} \sinh^{-1}(7.7956x_{\sigma})+(0.2743-0.1508e^{-100x_{\sigma}^2})x_{\sigma}^2}{1+0.19645x_{\sigma} \sinh^{-1}(7.7956x_{\sigma})+.004x_{\sigma}^4} \quad \text{I.51}$$

Les fonctionnels hybrides, quant à elles, reprennent l'énergie d'échange calculée par méthode HF E_X^{HF} qui peut être calculée de façon exacte contrairement aux fonctionnelles approximatives d'échange disponible en DFT. Elles reprennent également une partie

des énergies d'échange et de corrélation de fonctionnelles LDA et GGA, le tout pondéré par des coefficients bien déterminés. Par exemple, l'énergie d'échange-corrélation dans le cas de la B3LYP, fonctionnelle hybride constituée de la fonctionnelle B88 à trois paramètres et de la fonctionnelle de corrélation LYP de Lee, Yang et Parr [55], s'écrit :

$$E_{XC} = (1 - a)E_X^{LSD} + aE_X^{HF} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD} \quad \text{I.52}$$

avec les coefficients égaux à : $a=0,20$, $b=0,72$, $c=0,81$. Les paramètres a , b et c sont des quantités semi empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis sur un grand nombre de systèmes [56]. Reiher a proposé une nouvelle paramétrisation de cette dernière fonction, appelée B3LYP*, diminuant la contribution d'échange de 0,20 à 0,15 [57]. Contrairement à la GGA, elle permet de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires à base de métaux de transition et de ligands. Notons qu'au cours de ce travail, nous avons utilisé essentiellement les fonctionnelles B3LYP.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] J. PROTAS, Diffraction des rayonnements Introduction aux concepts et méthodes. Dunod, **1999**.
- [2] P. Becker, Computing in cristallography, Indian academy of science, Bangalore, India.
- [3] C. Giacovazzo, The diffraction of x-rays by crystals. In: Fundamentals of Crystallography, 2e edition (Ed. C. Giacovazzo), Oxford University press: Oxford, pp.157-158, **2002**.
- [4] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, Fundamentals of Crystallography, IUCr, **1992**.
- [5] C. G. Darwin phil. Mag, N°43, p.800, **1922**.
- [6] P. P Ewald. Ann. Phys, N°54, **1971**.
- [7] F. Dunsteller. Thèse de doctorat, université pierre et Marie Curie, Paris-VI, **1981**.
- [8] W. H. Zachariasen, Acta Cryst, 23,558, **1967**.
- [9] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M, Catti ; Fundamentals of crystallography. IUCR, Oxford Science publications, **1998**.
- [10] J. Demeulenaar et H. Tompa, Acta Cryst, A19, 1014-1018 ,**1965**.
- [11] H.D. Flack, Acta Cryst, A30, 569,1974.
- [12] A.C.T. North, D.C. Phillips et F.S. Mathews, Acta Cryst, A24, 351-359,**1968**.
- [13] H. D. Flack, J. Appl.Cryst, 8,520-521, **1975**.
- [14] R.H. Blessing, Acta Cryst, A51, 33-38, **1995**.
- [15] N.Walker et D.stuart, Acta Cryst ,A39,158-166,**1983**.
- [16] S. Parkin, B. Moezziet H. Hope, J. Appl. Cryst, 28, 53-56, **1995**.
- [17] SHELXA, Suite of Programs for Crystal Structure Analysis (release 97-2). G.M. Sheldrick, University of Göttingn, Germany, **1997**.
- [18] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M, Catti Fundamentals of crystallography. IUCR, Oxford Science publications, **1998**.
- [19] W. Pauli, Phys. Rev., 58, 719, **1940**.
- [20] J. J. Rousseau, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Dunod, Paris, **2000**.
- [21] M. F. C. Ladd, R. A. Palmer, Structure determination by X-ray crystallography, Plenum Press , New York, **1993**.
- [22] J. D. Dunitz, X-ray analysis and the Structure of Organic Molecules; Verlag, **2000**.
- [23] C. Giacovazzo. Direct methods in crystallography, Academic Press, London, **1980**.

- [24] G.M. Sheldrick, Acta., A46,467-473 ,**1990**.
- [25] J. Karle et H. Hauptman, Acta Cryst. A9, 181, **1950**.
- [26] R. Ouahes ; Elément de Radiocristallographie, Office des publications universitaires, Alger, **1995**.
- [27] J.R. Carruthers, D. Watkin, Acta Cryst. A35, 698, **1979**.
- [28] E. Schrödinger, Ann. Physik 84, 361, **1926**.
- [29] M. Levy Proc. Natl. Acad. Sci, 76, 6062, **1979**.
- [30] M. Born, J.R. Oppenheimer Ann. Physik, 84, 457, **1927**.
- [31] Lara Kabalan, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, **2010**.
- [32] F. Jensen, Introduction to computational chemistry 1st edn. John Wiley and Sons, New York,**1999** .
- [33] M. Levy, Phys, Rev, A, 26, 1200, **1982**.
- [34] R.M. Dreizler, E.K.V. Gross Density functional theory: an approach to the manybody problem, Springer, Berlin Heidelberg, New York,**1990** .
- [35] H. Paulsen, A. X. Trautwein Top, Curr, Chem, 235, 197,**2004** .
- [36] G. Berthier ,J. Chem Phys, 51, 363, **1954**.
- [37] J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys, 22,571, 1954. [34] Fermi, Rend. Accad.Lincei, 6, 602.6,**1927**.
- [38] Fermi, Rend. Accad.Lincei, 6, 602.6,**1927**.
- [39] L.H. Thomas, Proc,Camb,Phil,Soc, 23, 542,**1927**.
- [40] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys.Rev.B, 136, 864,**1964** .
- [41] W. Kohn, L.J. Sham, Phys,Rev, A, 140, 1133,**1965** .
- [42] E. Betranhandy, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1,**2005**.
- [43] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B, 23, 5048,**1981** .
- [44] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys, 58, 1200, **1980**.
- [45] E. P. Wigner, Trans. Faraday Soc. 34, 678,**1938**.
- [46] K. Schwarz, E. Nusterer, P. Margl, P.E. Blöchl, Int. J. Quant. Chem. 61, 369,**1997** .
- [47] F. Sim, A. St-Amant, I. Papai, D.R. Salahub, J. Am. Chem. Soc. 114, 4391,**1992**.
- [48] J.P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822, ibid, 34, 7406,**1986** .
- [49] A.D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098,**1988** .
- [50] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, 1986.
- [51] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, 45, 13244,**1992** .
- [52] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865,**1996** .
- [53] Y. Zhang, W. Yang, Phys. Rev. Lett. 80, 890.**1998**.

[54] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys Rev Lett. **1999**.

[55] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys Rev B, 37, 785,**1988**.

[56] V. Barone, Chem. Phys. Lett, 226, 392, **1994**.

[57] M. Reiher, Inorg. Chem, 41, 6928,**2002**.

The background features a white page with a large, light blue triangle pointing downwards from the top-left corner. Three overlapping circles in shades of blue are arranged vertically on the right side of the page. The top circle is the largest, the middle one is the smallest, and the bottom one is the largest. The text is centered in the white space.

Chapitre II
Collecte et traitement des
données

II. 1. Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées et nous abordons également les méthodes de traitement d'analyse des données.

Le matériau que nous avons étudié est sous forme de monocristal. Nous l'avons étudié par diffraction des rayons X pour déterminer les positions des atomes, Nous avons enfin utilisé la diffraction sur monocristaux qui est une technique très efficace pour l'étude des détails structuraux de la matière. On utilise des diffractomètres pour les mesures. Ainsi, on accède aux liaisons atomiques et aux arrangements moléculaires et on obtient les distributions atomiques locales.

2. Le système diffractométrique

La collecte des intensités se fait dans notre cas sur le diffractomètre automatique "CAD4 ENRAF- Nonius" [1] (figure II.1) à quatre cercles (ω , χ , φ et 2θ), ce diffractomètre est conçu pour des mesures précises de diffraction des rayons X sur monocristal. Il a la particularité de posséder une géométrie kappa, c'est-à-dire que la tête du goniomètre est montée sur un bras qui peut tourner autour d'un axe, l'axe k qui fait un angle de 50° [2] avec l'axe ($\omega-2\theta$). Ce dispositif expérimental comprend des éléments principaux. 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.



FigII.1. Diffractomètre automatique CAD4 Nonius

- a) **Une source de rayons X** : c'est un tube scellé dont l'anticathode est en molybdène ($\text{Mo } k_{\alpha}$, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) et le monochromateur en graphite.
- b) **Un détecteur** : est un compteur à scintillations tournant autour de l'axe vertical 2θ .

- c) **Un goniomètre** : permet la rotation du cristal autour de 3 axes ω , k , φ . Ce dispositif mécanique permet d'amener n'importe quel plan réticulaire du cristal dans une position de diffraction [3] (figure II.2) selon la loi de Bragg.

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

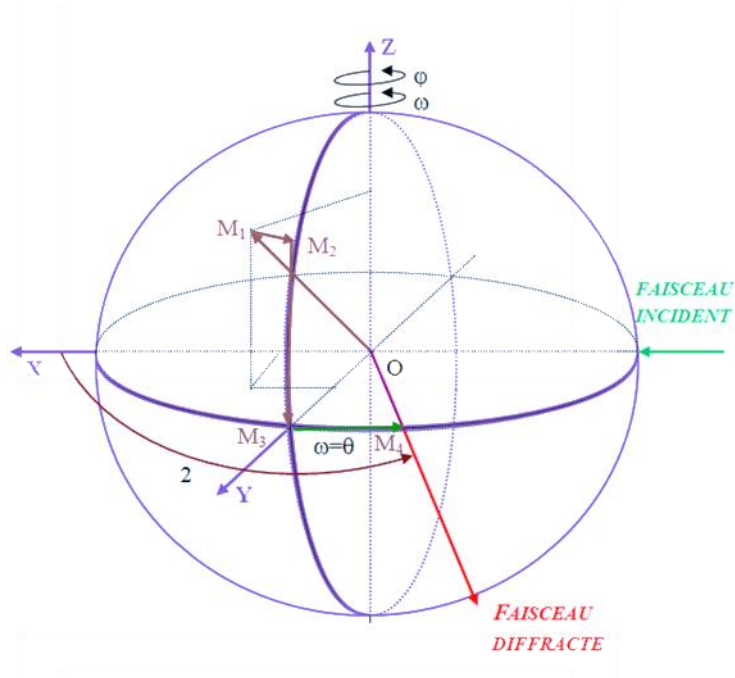


Fig. II.2. Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion.

Quelles sont les rotations à effectuer pour amener une famille de plans réticulaires en position de réflexions de Bragg ?

Considérons un vecteur quelconque $\overrightarrow{OM_1}$ appartenant au réseau réciproque (Figure III.2).

- La rotation φ autour de \vec{z} fait passer ce vecteur de $\overrightarrow{M_1}$ à $\overrightarrow{M_2}$. Celui-ci se trouve alors dans le plan χ perpendiculaire au faisceau incident.
- La rotation χ amène ce vecteur de $\overrightarrow{M_2}$ en $\overrightarrow{M_3}$ dans le plan d'incidence.

- Ensuite la rotation ω amène l'extrémité du vecteur \vec{M}_3 sur la sphère d'Ewald, soit \vec{M}_4 la position de réflexion.
- La rotation du détecteur d'un angle 2θ permet d'enregistrer le faisceau diffracté.

Si on définit un système d'axes XYZ tel que représenté sur la figure II.3.

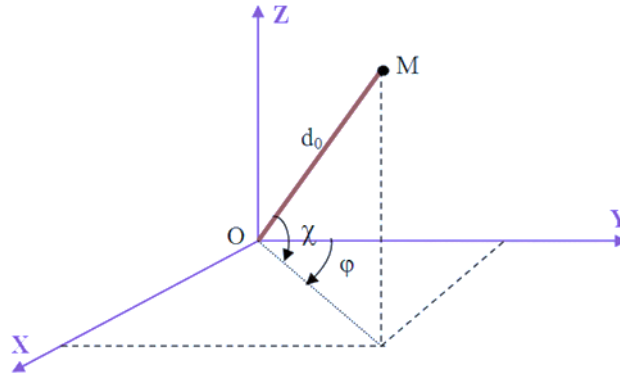


Fig. II.3. Trièdre attaché au cristal

\vec{X} est parallèle au faisceau incident,

\vec{Z} est vertical au faisceau incident,

\vec{Y} est tel que le trièdre XYZ soit direct.

On déduit les coordonnées de $\vec{M}_4 = 2 \sin \theta_{bragg} = ha^* + kb^* + lc^*$

$$\begin{cases} X = 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \sin \varphi \\ Y = 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \cos \varphi \\ Z = -2 \sin \theta \cdot \sin \chi \end{cases}$$

La position de réflexion est représentée par un point dans l'espace réciproque avec les coordonnées (x, y, z) .

Comment procède-t-on pour enregistrer le spectre de diffraction d'un cristal ?

L'ordinateur est muni d'une procédure permettant au diffractomètre d'effectuer une recherche aléatoire de 25 réflexions. Ces résultats sont analysés pour trouver les trois plus courts vecteurs dans le réseau réciproque non situés dans un même plan.

Soient \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* les trois vecteurs trouvés.

$$\vec{a} \begin{cases} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{cases} \quad \vec{b} \begin{cases} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{cases} \quad \vec{c} \begin{cases} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{cases}$$

On peut de la sorte former la matrice (UB) dite matrice d'orientation définie par :

$$UB = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix}$$

La connaissance des angles ω , χ , φ et de la matrice UB définit alors parfaitement les indices de Miller des différentes réflexions par la relation suivante :

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = UB \cdot \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

La connaissance des angles ω , χ , φ et de la matrice UB définit alors parfaitement les indices de Miller des différentes réflexions. La précision sur la matrice UB est d'une importance capitale dans la mesure où l'enregistrement des pics de diffraction se fait par balayage autour des positions données par cette matrice. L'examen des pics (profil et largeur des raies) ainsi que l'affinement de la maille permettent de tester les cristaux utilisés, donc de rejeter ceux dont la qualité est mauvaise.

d) Un Ordinateur : c'est un ordinateur du type VAX 4000 de grande capacité, qui met en œuvre les opérations mathématiques requises pour positionner le cristal et le détecteur (2θ , ω , k , φ). Il accumule également les données sur un disque dur grâce à une bibliothèque de logiciels. Les programmes essentiellement utilisés sont [4] :

❖ « Peak Hunting »

C'est un programme extrêmement performant tant en rapidité d'exécution qu'en précision des résultats.

Au cours d'une exploration systématique d'une portion de l'espace, définie par l'opérateur par les limites angulaires ω , χ , φ , le calculateur trouve vingt-cinq réflexions sélectives. A partir de ces réflexions, il détermine comme vu précédemment la matrice UB d'orientation du cristal qui permet le calcul des paramètres de la maille primitive.

Dès lors, il est possible de pratiquer les différents tests de qualité du cristal étudié : profil et largeur de raies, affinement de la maille, comparaison de l'intensité intégrée des réflexions équivalentes.

Lorsque le cristal répond à différents critères de qualité, on peut procéder à l'enregistrement d'une collection des données.

❖ « Step Scan Data Collection »

Ce programme permet d'enregistrer point par point le profil de chaque réflexion.

Pour une réflexion mesurée ayant un angle de Bragg θ , on fait tourner le cristal à une vitesse angulaire donnée, d'un angle 2ε fixé et qui dépend du type de cristal étudié (mosaïcité). Le profil de la réflexion est enregistré entre $\theta_0 - \varepsilon$ et $\theta_0 + \varepsilon$ avec un pas déterminé.

On obtient une meilleure précision sur l'intensité et ceci présente un grand intérêt dans le cas des raies de faible intensité. De plus le profil de chaque raie peut être examiné à tout moment au cours de l'exploitation des données.

3. Choix du monocristal

La radiocristallographie étant un excellent instrument pour la détermination de la structure de la matière à l'échelle de la molécule et de l'atome ne peut être conduite de façon détaillée que grâce à l'emploi d'échantillons monocristallins. Le monocristal désiré doit satisfaire les critères suivants :

- Un volume diffractant suffisant.
- Un volume réduit pour que les phénomènes d'absorption ne soient pas trop importants.
- Doit être plongé dans la partie homogène du faisceau.
- Doit être le plus homogène possible et de forme la plus isotrope.

Afin de satisfaire à toutes les conditions le cristal doit avoir des dimensions moyennes inférieures à 0,5 mm.

4. 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) CAD4 express qui gouvernent toute les actions du diffractomètre. Le logiciel permet entre.

- ♣ Pilotage du goniomètre automatique [5].
- ♣ 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 connue.
- ♣ Après la détermination d'une maille acceptable l'utilisateur du CAD4
- ♣ Le transfert des données collectées vers un fichier CAD4.DAT [5]. 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.

5. Recherche de la maille

Tout enregistrement sur le diffractomètre automatique CAD4-Enraf Nonius nécessite deux fichiers au préalable :

FRYST : fichier contenant les informations sur le cristal à étudier

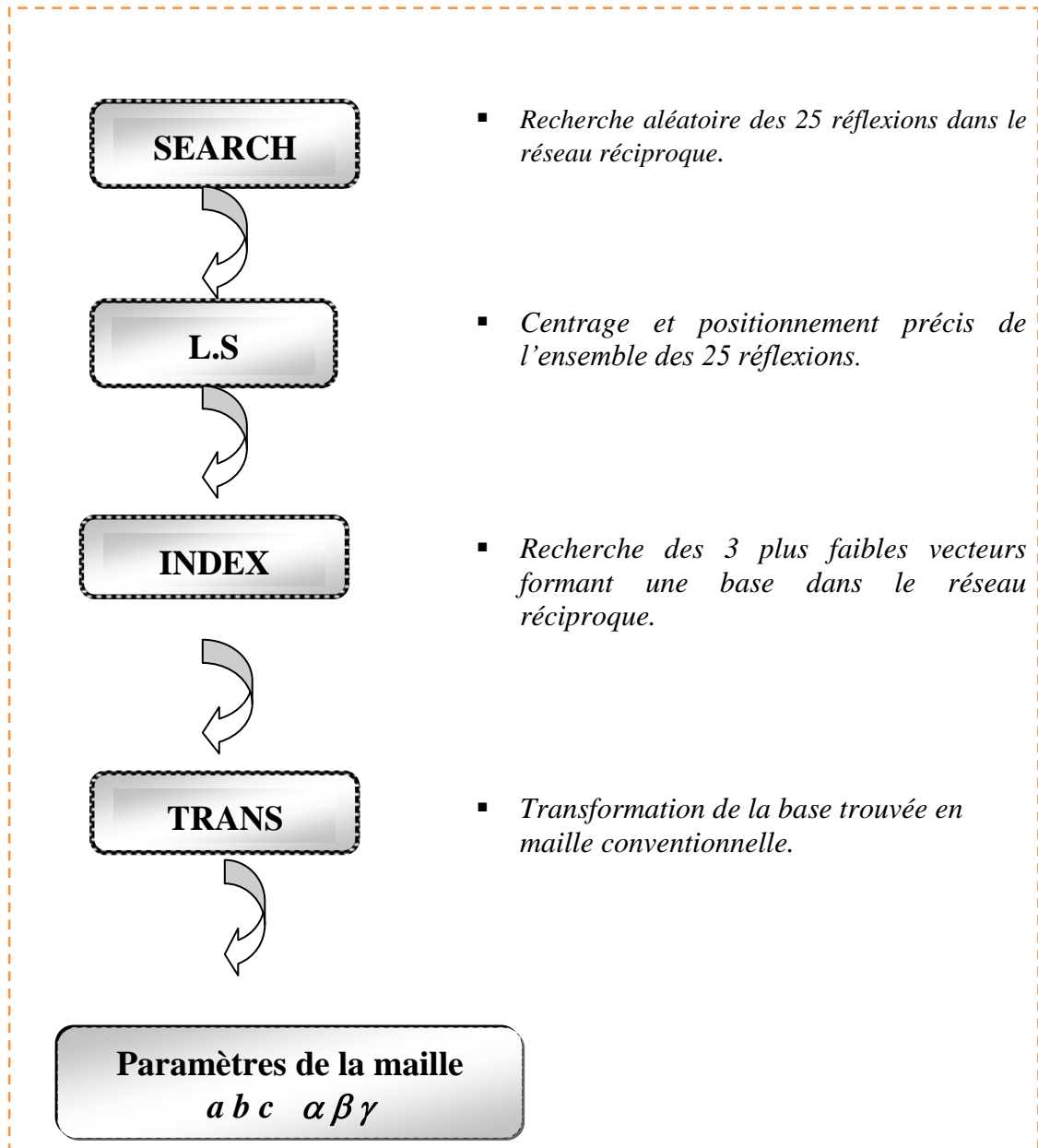
FILDAT : fichier des données d'enregistrement.

Il faut les assigner dès le début et pour cela il suffit de taper l'instruction : GONCON, et de répondre aux questions proposées.

```
COD> GONCON
CASPAR, FILHKL ? FCRIS
SPECIFY FILE : insecticide
UNIT1= DUAO : [CAD4.][DATAO] insecticide. CRYST
CASPAR, FILHKL ? FILDAT
SPECIFY FILE : insecticide
UNIT2= DUAO : [CAD4.][DATAO] insecticide.DAT
CASPAR, GCONST, FRYST, FILDAT, FILHKL ? QUIT.
```

A ce niveau, on peut procéder à la recherche de la maille en disposant d'un programme "SEARCH" qui permet au système de chercher dans le réseau réciproque les 25 réflexions à partir desquelles et par un traitement approprié, on remonte aux paramètres de la maille. En général, la recherche de 25 réflexions se fait en deux heures (le domaine de balayage correspond à $\theta > 4.0 \leq \varphi \leq 120 ; 0 \leq \chi \leq 50$. Si cette récolte correspond à un bon enregistrement, on a alors sans aucune difficulté la maille primitive. Le traitement de ces 25 réflexions s'effectue selon l'organigramme *III.1*.

Tout d'abord grâce à la fonction « SEARCH » du programme on ramène les plans réticulaires en position de diffraction de Bragg. Par la suite, le programme « LS » permet, par un jeu adéquat des fenêtres du détecteur, de mieux centrer les réflexions trouvées. Parmi les 25 réflexions ainsi déterminées, on cherche les trois vecteurs les plus courts permettant d'engendrer tout le réseau réciproque à l'aide de la fonction « INDEX » du programme. Ces trois vecteurs constituent la maille primitive du réseau recherché.



Organigramme. II.1. Recherche de la maille.

Connaissant la maille, on remonte facilement à la matrice d'orientation UB décrite précédemment. À ce niveau, on amènera plan par plan l'ensemble des réflexions en position de diffraction de Bragg.

Nous enregistrons ainsi, le spectre qui consiste en un fichier contenant les indices de Miller des plans réticulaires et l'intensité diffractée ainsi que l'erreur commise sur cette dernière.

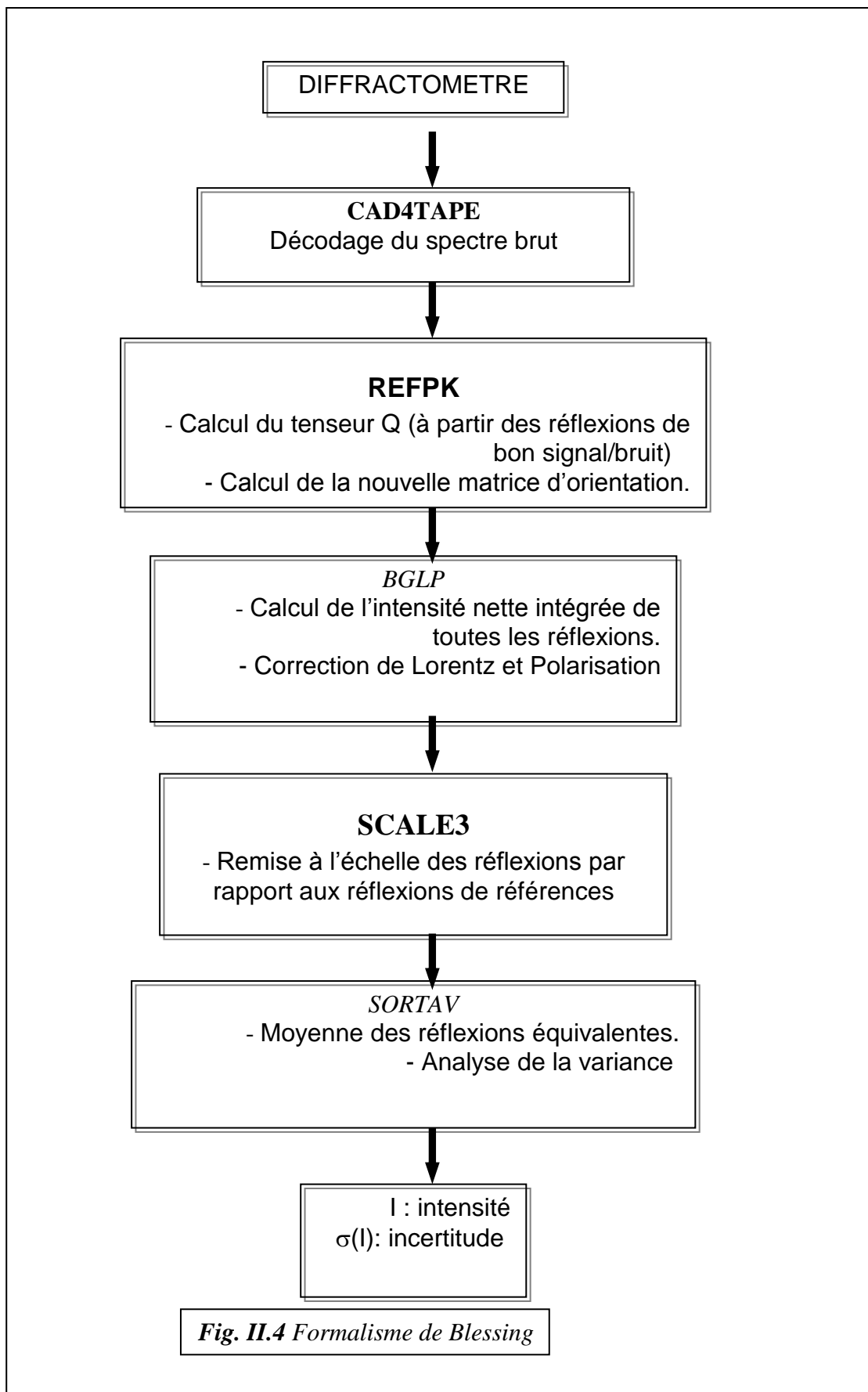
6. Enregistrement et traitement des données

L'étude de la densité électronique à partir des données expérimentales de diffraction des rayons x exige en premier lieu un enregistrement de très bonne qualité du diagramme de diffraction du matériau étudié, suivi par un traitement très minutieux approprié de ces intensités.

Les intensités diffractées vont devoir être réduites en tenant compte des différentes erreurs qui ont pu affecter les mesures. Les facteurs de structures données seront utilisés dans l'affinement de la structure. Le paragraphe suivant est relatif au traitement des données brutes de l'enregistrement où nous décrivons le formalisme utilisé par R.H Blessing [6]. On abordera successivement :

- La localisation des limites du pic de diffraction des rayons x et l'évaluation de l'intensité nette intégrée.
- L'évaluation du facteur d'échelle de décroissance du faisceau incident et la moyenne des réflexions équivalentes.
- L'estimation des erreurs expérimentales et leurs propagations.

Le formalisme de R.H Blessing est schématisé dans la figure II.4 et une description succincte des algorithmes de Blessing est donnée en Annexe B.



6.1. Analyse de profil

L'analyse du profil des pics de diffraction est basée sur les principes développés dans les travaux d'Alexander (1950) [7] et de Spielberg (1966) [8] concernant le produit de convolution des fonctions de distribution spectrale et instrumentale avec les fonctions de distribution de taille et de mosaïcité du cristal.

La figure II.5 illustre un type de profil et introduit certaines notations. Soit w_1 et w_2 sont les demi-largeurs de base des pics avant $\theta(\alpha_1)$ et après $\theta(\alpha_2)$, on peut les exprimer par une somme de deux composantes :

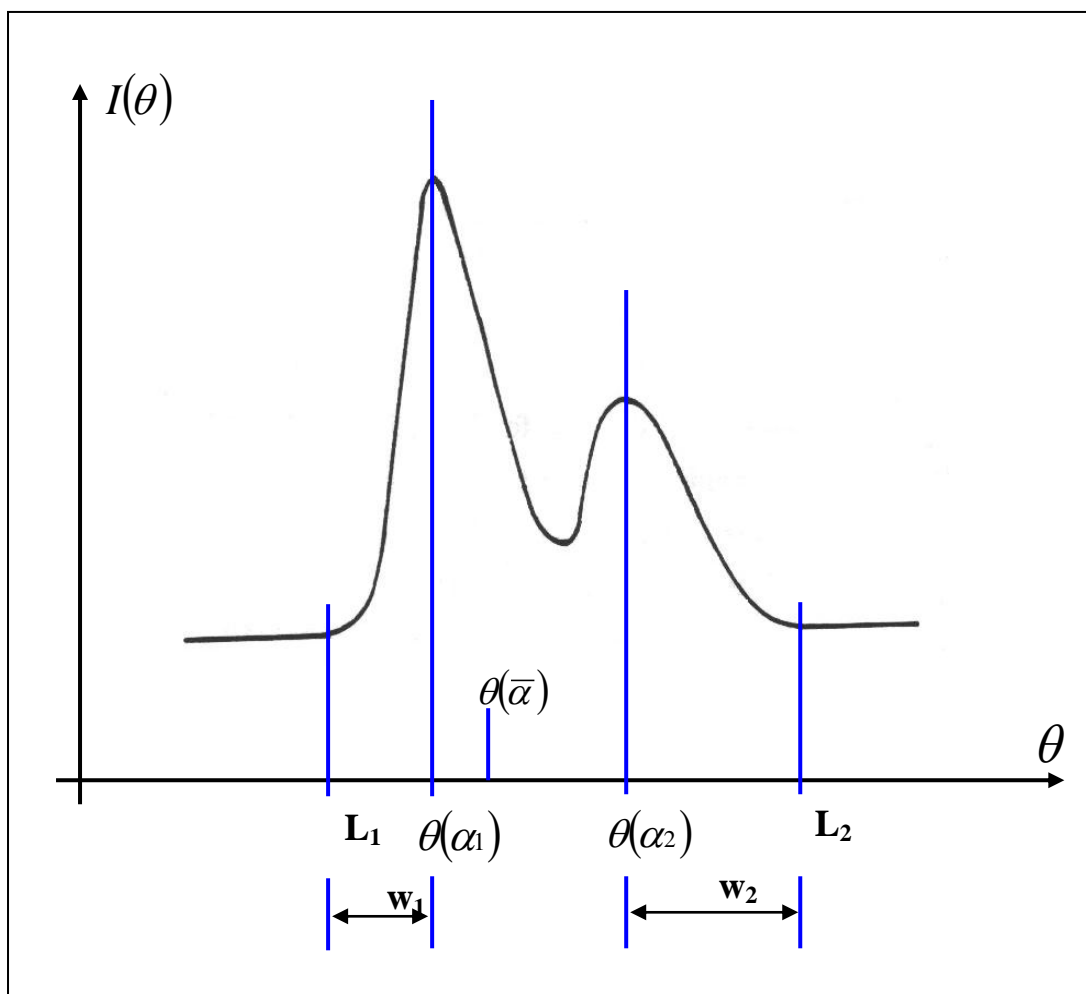


Fig. II.5. Profil d'une réflexion caractérisant les deux demi-largeurs de base de pic

Dans ces exemples, Z est un vecteur unitaire perpendiculaire au plan de diffraction défini par $Z = \frac{\vec{s}_0 \wedge \vec{s}}{|\vec{s}_0 \wedge \vec{s}|}$ où \vec{s}_0 et \vec{s} sont les vecteurs unitaires portés par les ondes

incidente et diffractée, Q est la matrice carrée représentant un tenseur du second ordre relatif à l'anisotropie de taille et de mosaïcité du cristal et T_i est un coefficient scalaire proportionnel à la largeur des spectres caractéristiques $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ et calculé suivant la formule :

$$T_i = \left(\frac{180}{\pi} \right) \frac{c}{2} \frac{\Delta\lambda}{\lambda(\alpha_i)} \quad \text{Où } c = \begin{cases} 5 & \text{pour un profil Lorentzien} \\ 2.168 & \text{pour un profil Gaussien} \end{cases}$$

On note que les deux demi-pics sont traités séparément car de façon générale, ils ne sont pas symétriques et les raies spectrales $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ n'ont pas la même largeur.

6.2. Limite du pic, soustraction du bruit de fond et intégration du pic

L'intensité diffractée est maximale, lorsque les trois équations de Laue sont satisfaites, c'est-à-dire exactement dans la direction du vecteur

$$\vec{S} = \vec{S} + \lambda r_{hkl}^*$$

Pour la réflexion hkl.

En pratique, la mesure de l'intensité au sommet d'une réflexion est erronée parce qu'une partie appréciable de l'intensité diffractée se trouve dans des directions légèrement différents de S . il y'a de multiples raisons qui peuvent être :

- Divergence du faisceau incident.
- Le défaut de monochromaticité du faisceau incident.
- La mosaïcité du cristal.
- L'instabilité du montage expérimentale.
- Les dimensions des domaines réciproques.

Au lieu de faire une mesure au sommet de la raie, on réalise donc un balayage (scan) de celle-ci figure II.6.

En tournant le cristal de $\theta_B - \delta\theta$ à $\theta_B + \delta\theta$, de part et d'autre de l'angle de Bragg θ_B de la réflexion, toutes les parties du cristal trouvent un angle de diffraction avec un rayon du faisceau incident le nombre de photons comptés pendant le temps t de balayage est l'intensité intégrée, elle est représentée par la partie hachurée (figure II.6).

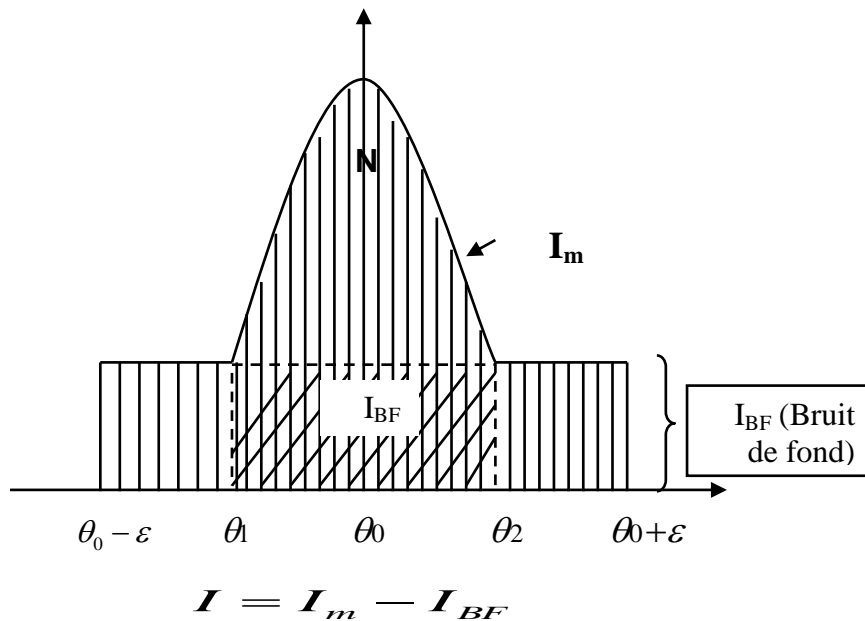


Fig. II.6 Intensité d'une raie mesurée en balayage pas à pas

6.2 .1.Position du barycentre de la raie

Les positions des centres des pics sont estimées par une procédure de troncation similaire à celle décrite par Ladell, Parrish et Taylor (1959) [9]. Le centre de pic est calculé par:

$$x_0 = \frac{\int_{x_1}^{x_2} x\rho(x)dx}{\int_{x_1}^{x_2} \rho(x)dx} \cong \frac{\sum_{x_1}^{x_2} x\rho(x)\Delta(x)}{\sum_{x_1}^{x_2} \rho(x)\Delta(x)}$$

où $\rho(x) = Y(x) - b(x)$ est l'intensité relative au pic de Bragg et $Y(x)$ désigne l'intensité totale enregistrée.

Le fond continu est donné par $b(x) = b_0 + b_1x$, les paramètres b_0 et b_1 sont estimés en ajustant $Y(x)$ par une droite au sens des moindres carrés dans le premier et le dernier dixième du profil total.

6.2.2. Sélection des réflexions et calcul des paramètres du pic

On suppose pour l'obtention de ces paramètres que le premier et le dernier dixième de la largeur du balayage représentent exclusivement le fond continu. On peut ainsi calculer les fonds continus haut et bas, l'intensité et l'incertitude correspondante à chaque réflexion.

Les réflexions seront retenues si elles satisfont aux critères suivants :

$$\Rightarrow I \geq 2\sigma(I)$$

$$\Rightarrow \frac{\sigma(I)}{I} \text{ minimum doit être trouvé de part et d'autre du pic}$$

\Rightarrow Il doit rester un pic suffisamment positif entre la limite utilisée pour la localisation du barycentre de la raie et la limite définie par le critère de Lehmann et Larsen [10].

6.2.3. Détermination par moindres carrés des paramètres du tenseur Q

Les équations donnant les deux demi-largeurs de base w_1 et w_2 peuvent se mettre respectivement sous la forme suivante :

$$(w_i - T_i \operatorname{tg} \theta)^2 = Z' Q_i Z$$

$$(w_i^2 - (T_i \operatorname{tg} \theta)^2) = Z' Q_i Z$$

Dans ces expressions w_i et T_i sont les paramètres calculés précédemment et qui seront ainsi utilisés pour le calcul des composantes q_{ij} du tenseur Q .

6.2.4. Limites du pic

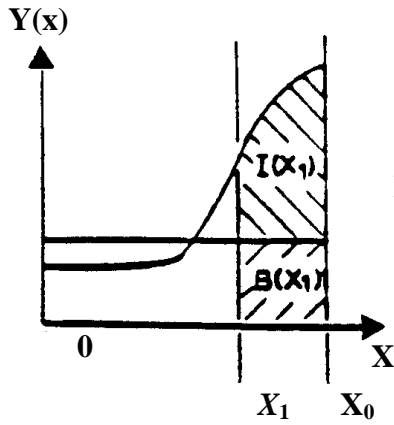
Les limites du pic sont estimées par la méthode de Lehmann et Larsen (1974) [10], adaptée pour les études aux rayons X par Blessing, Coppens et Becker (1974) [11].

Cette méthode est basée sur le minimum de $\frac{\sigma(I)}{I}$. Ce critère peut être représenté qualitativement sur la figure II.7.

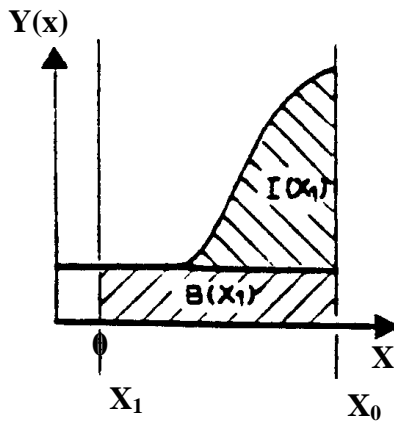
Le critère de $\frac{\sigma(I)}{I}$ minimum se traduit par :

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\sigma(I)}{I} \right) = -\frac{\sigma(I)}{I^2} \frac{dI}{dx} + \frac{1}{I} \frac{d\sigma(I)}{dx} = 0$$

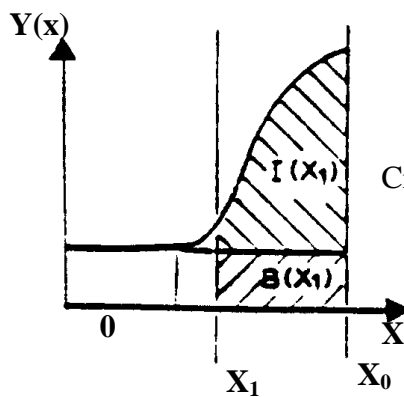
Donc, $\frac{dI}{dx} = \frac{I}{\sigma(I)} \frac{d\sigma(I)}{dx} > 0$



Limites étroites : l'intensité I est faible donc $\frac{\sigma(I)}{I}$



Limites très larges : $\sigma(I)$ est grand donc $\frac{\sigma(I)}{I}$



Critère de Lehmann et Larsen minimum pour $\frac{\sigma(I)}{I}$

Fig. II.7 Illustration du critère de Lehmann et Larsen

Cette condition n'est pas le maximum de I qui doit correspondre à $\frac{dI}{dx}=0$ or $\frac{dI}{dx}$ est strictement positif. Cependant, cette méthode donne des résultats très satisfaisants pour les réflexions ayant un bon rapport signal sur bruit et qui sont bien centrées, mais elle surestime souvent les réflexions faibles.

6.3. Remise à l'échelle des intensités

Pendant l'expérience de diffraction, il est essentiel de vérifier la stabilité des intensités mesurées. A cet effet, cinq réflexions choisies au préalable comme référence ont été mesurées toutes les deux heures. Ces réflexions nous permettront de déduire un facteur de remise à l'échelle, à partir de leur évolution au cours du temps, ainsi nous connaîtrons la valeur de l'intensité d'une réflexion donnée à un instant t s'il n'y avait pas eu de variation.

L'intensité d'une réflexion de référence (i) varie et peut être approchée par une fonction $f_i(t)$ dépendant du temps. Cette dernière est ajustée par un polynôme d'ordre n ($n = 0, 1, 2, 3$). La variation du facteur d'échelle en fonction du temps d'exposition aux rayons X t est donnée par :

$$f_i = \sum_{n=0}^3 a_{in} t^n$$

où a_{in} sont les coefficients du polynôme. Ils sont déterminés par affinement par moindres carrés.

L'inverse du facteur d'échelle moyen et sa variance sont donnés par les moyennes pondérées :

$$\bar{f} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i f_i}{\sum_{i=1}^N w_i}, \quad \sigma^2(\bar{f}) = \frac{\sum_{i=1}^N w_i^2 \sigma^2(f_i)}{\left(\sum_{i=1}^N w_i \right)}$$

où w_i est choisi inversement proportionnel à la variance de f_i . L'intensité remise à l'échelle est alors donnée par :

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I}{\bar{f}} = I_{\text{ECH}}$$

6.4. Moyenne des réflexions équivalentes

Notons qu'il est très intéressant d'enregistrer les réflexions équivalentes d'une réflexion donnée et d'en faire une moyenne, ceci permettant de minimiser les erreurs aléatoires.

L'intensité moyenne I de n réflexions équivalentes d'intensités I_i est donnée par :

$$I = \frac{\sum_{i=1}^n w_i I_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad \text{et} \quad w_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$$

Une réflexion d'intensité I_i peut être rejetée de la moyenne si : $|I - I_i| > A$

où : $A = \max(c_1 I, c_2 \sigma_{ext}, c_3 \sigma(I_i), c_4 \sigma_{int})$

avec c_1, c_2, c_3 et c_4 des constantes choisies égales à 0.05, 3.29, 2.58 et 1.00 respectivement.

et

$$\sigma_{ext}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \sigma^2(I_i)}{\sum_{i=1}^n w_i} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

variance basée sur l'estimation de l'erreur expérimentale externe $\sigma^2(I_i)$.

$$\sigma_{ext}^2 = \frac{n}{n-1} \frac{\sum_{i=1}^n w_i (I_i - I)^2}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

Variance basée sur la cohérence interne entre les intensités I_i .

Ainsi, après avoir effectué la moyenne des réflexions équivalentes, nous obtenons des facteurs d'accord $R(I)$ et $R_w(I)$ qui permettent de juger la qualité de cette moyenne. Ces facteurs sont exprimés par :

$$R(I) = \frac{\sum_{i=1}^n |I_i - I|}{\sum_{i=1}^n I_i}, \quad R_w(I) = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (I_i - I)^2}{\sum_{i=1}^n w_i I_i^2} \right]^{1/2}, \quad R_2(I) = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - I)^2}{\sum_{i=1}^n I_i^2} \right]^{1/2}$$

6.5. Analyse de la variance

Après avoir effectué la moyenne des intensités des réflexions équivalentes, on fait une analyse de la variation du rapport $r(I, S) = \frac{\sigma_{int}}{\sigma_{ext}}$ en fonction de I et de S ($S = \frac{\sin\theta}{\lambda}$).

Pour corriger l'estimation de la variance sur l'intensité mesurée, quantité fondamentale qui sera utilisée comme facteur de pondération ($W_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$) dans les affinements que nous serons amenés à effectuer, on exprime $r(I, S)$ sous une forme quadratique du type :


$$r(I, S) = a_{11}I^2 + a_{22}S^2 + a_{33} + 2a_{12}I.S + 2a_{13}I + 2a_{23}S$$

Les coefficients a_{ij} étant évalués par la méthode des moindres carrés. Ainsi l'expression de la variance de chaque intensité I sera multipliée par $r(I, S)$.

A la fin du traitement des données, nous disposons des modules au carré des facteurs de structure $|F_{obs}|^2$ et les erreurs commises, qu'on utilise par la suite dans nos affinements par la méthode des moindres carrés.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] CAD4-EXPRESS. Enarf-Nonius delft instruments X-ray diffraction Delft, Netherlands, **1992**.
- [2] Y. Jeannin, Résolution d'une structure cristalline par rayons X, technique d'ingénieur P1075-2.
- [2] Y. Jeannin, Résolution d'une structure cristalline par rayons X, technique d'ingénieur P1075-2.
- [3] M. M. Woolfson, An introduction to X ray crystallography, Cambridge University Press, London, **1970**.
- [4] M. Muller Mémoire d'ingénieur C. N. A. M. Conservatoire national des arts et métiers. Lille, **1981**.
- [5] CAD4-Softwre. ENARF-NONIUS Delft Netherlands **1974**.
- [6] R. H. Blessing; Crys. Rev., 1, 3-58, **1987**.
- [7] L. E. Alexander, J. Appl. Phys., 21, pp.126-136, **1950**.
- [8] N. Spielberg and. Laddel. Acta. Crys, 21, pp.103-118, **1966**.
- [9] W. Parrish, J. Taylor, J. Laddel, Acta Cryst. 12, 561-567, **1959** .
- [10] M. S. Lehmann, F. K. Larsen, Acta Cryst, A30, 580-584, **1974** .
- [11] R. H. Blessing, P. Coppens, P. Becker, Acta Cryst, 7, 488-492, **1974** .

The background features a white page with three blue circular motifs. Each motif consists of a solid blue inner circle surrounded by a lighter blue outer ring. Two thin blue lines intersect at the top left, forming a V-shape that frames the top two circles. A third thin blue line runs diagonally from the top right towards the bottom right, passing behind the circles.

Chapitre III
Détermination de la
Structure du composé
 $C_{21}H_{18}ONFBr_2$

III.1. Généralité sur les pyréthroïdes

1. Activité biologique des pyréthroïdes

Les pyréthrines sont des insecticides d'origine végétale extraient des fleurs appartenant à la famille des marguerites (acide chrysanthémique) figure III.2. Ils sont très instables et se dégradent rapidement, au contact de l'air, de la lumière ou de la chaleur, en produits non toxiques mais non efficaces alors que les pyréthroïdes sont des insecticides synthétiques qui ont une structure et une action similaires aux pyréthrines naturelles mais, contrairement à elles, ils présentent l'avantage d'être stables à la lumière tout en gardant un pouvoir insecticide, une action plus sélective sur certaines espèces et une faible toxicité pour les mammifères. Dans les prochaines lignes, l'origine et la structure chimique de ces molécules seront présentées.

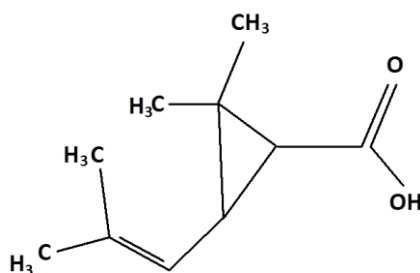


Fig. III.2. Acide chrysanthémique

La première utilisation des pyréthrines est difficile à dater mais remonterait à plusieurs milliers d'années. Les pyréthrines sont aujourd'hui principalement dérivées de la plante *Chrysanthemum cinerariaefolium* qui est abondamment cultivée en Afrique. Le terme «Pyréthrines » est employé au pluriel parce qu'il désigne le mélange des six molécules formant l'extrait naturel. Pour augmenter l'efficacité des pyréthrines, elles sont utilisées en combinaison avec du butoxyde de piperonyle (Piperonylbutoxide (PBO), 5-[2-(2-butoxyethoxy) ethoxymethyl]-6-propyl-1,3-benzodioxole), un inhibiteur du Cytochrome P450. Utilisées en combinaison avec le PBO, les pyréthrines sont très efficaces contre les insectes, mais étant photolabiles, leur persistance dans l'environnement est limitée.

Les pyréthroïdes, sont des insecticides de synthèse ayant un noyau structural similaire à celui des pyréthrines mais qui, en général, se dégradent moins rapidement dans l'environnement et maintiennent donc leur efficacité pendant une période de temps accrue.

Le premier pyréthroïde à avoir été commercialisé à titre d'insecticide a été l'alléthrine [2].

L'alléthrine a été synthétisée en 1949 [3] alors que les pyréthrines étaient plus difficilement accessibles à cause de la guerre. Au cours des années 1960-1970, d'autres pyréthroïdes ont été développés dont la perméthrine, la cyperméthrine, la dècaméthrine et le fenvalérate [2]. Ces quatre pyréthroïdes étaient les premiers à pouvoir être utilisés en agriculture et en santé publique parce qu'ils étaient plus résistants à la photo dégradation. Depuis, de nombreuses autres molécules ont été synthétisées et l'utilisation des pyréthroïdes n'a fait que s'accroître – ainsi que le potentiel d'exposition humaine.

2. Structure des pyréthroïdes

Les structures des pyréthroïdes ont été étudiées par plusieurs auteurs à l'aide de l'analyse de la diffraction des rayons X. Ils sont largement utilisés pour leur pouvoir insecticide.

L'étude du comportement conformationnel de pyréthroïdes est extrêmement importante. Les propriétés structurales, conformationnel et physico-chimiques de ces composés peuvent donner des informations sur le mécanisme de leur activité biologique. Cette activité est liée à la structure moléculaire et dépend fortement de la stéréochimie des centres asymétriques. Il est également connu que le cycle cyclopropane peut être un élément crucial pour la présence de carbones asymétriques, comme c'est le cas pour les structures de plusieurs pyréthroïdes.

Les pyréthrines, présentées sur la figure III.3, constituent un groupe de six molécules ayant un noyau structural commun formé d'un cyclopenténolone lié à un vinyle cyclopropane par un lien ester. Les pyréthrines portent trois centres chiraux qui sont importants pour la conformation spatiale de la molécule et leur activité au niveau de la cible cellulaire.

La stéréochimie n'est pas indiquée dans la figure parce que dans la plupart des cas, différents isomères peuvent se retrouver dans les formulations insecticides et à des ratios différents.

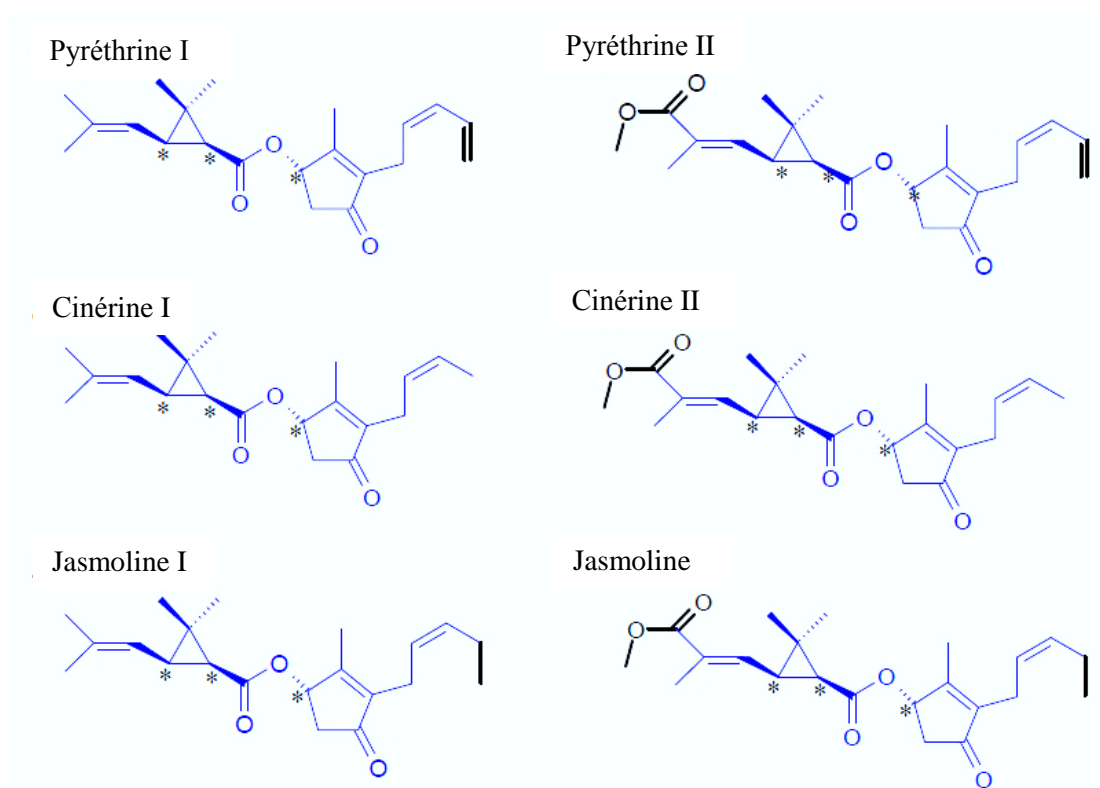


Fig.III.3. Les six pyréthrines extraites du *C. cinerariaefolium*. Le noyau structural commun est représenté en bleu. Les pyréthrines I (à gauche) n'ont pas de 2^e ester carboxylique sur le vinyle alors les pyréthrines II (à droite) en ont. Les groupements substituants qui différencient les six molécules sont représentés en noir (méthyle vs éthyle vs vinyle). Les centres chiraux sont identifiés par un astérisque.

Tout comme les pyréthrines, les pyréthroïdes ont des centres chiraux et des liens doubles qui entraînent la présence de plusieurs conformères. La spécificité isomérique des pyréthroïdes utilisés diffère d'une substance active à l'autre et différentes combinaisons d'isomères (formulations) sont possibles pour une même substance active. Par exemple, il est possible de trouver sur le marché de la *d-cis,trans-alléthrine*, de la *d-trans-alléthrine* et de l'*alléthrine* (un mélange de 8 stéréoisomères). La perméthrine et la cyperméthrine, pour ne nommer que les plus importants, se retrouvent habituellement dans un ratio *cis/trans* d'environ 40/60, mais ce ratio peut différer selon la formulation.

La forme isomérique (*cis vs trans*), tout comme la présence d'un nitrile en position C_α, influencent l'efficacité, le type d'effets produits et la biotransformation de ces molécules.

La présence ou l'absence de groupement nitrile en C α est d'ailleurs un des critères utilisés par Lawrence et Casida [4] pour diviser les pyréthroïdes en deux types distincts figure III.4. Le type I est attribué à un pyréthroïde qui n'a pas de groupement nitrile en C α , alors que si le pyréthroïde porte un nitrile en C α , il sera de type II [5]. Bien qu'utile conceptuellement, la classification en type I ou II est loin d'être parfaite, surtout pour les nouvelles molécules qui sont plus complexes et dont les effets *in vivo* ne sont pas toujours reliés à la structure chimique.

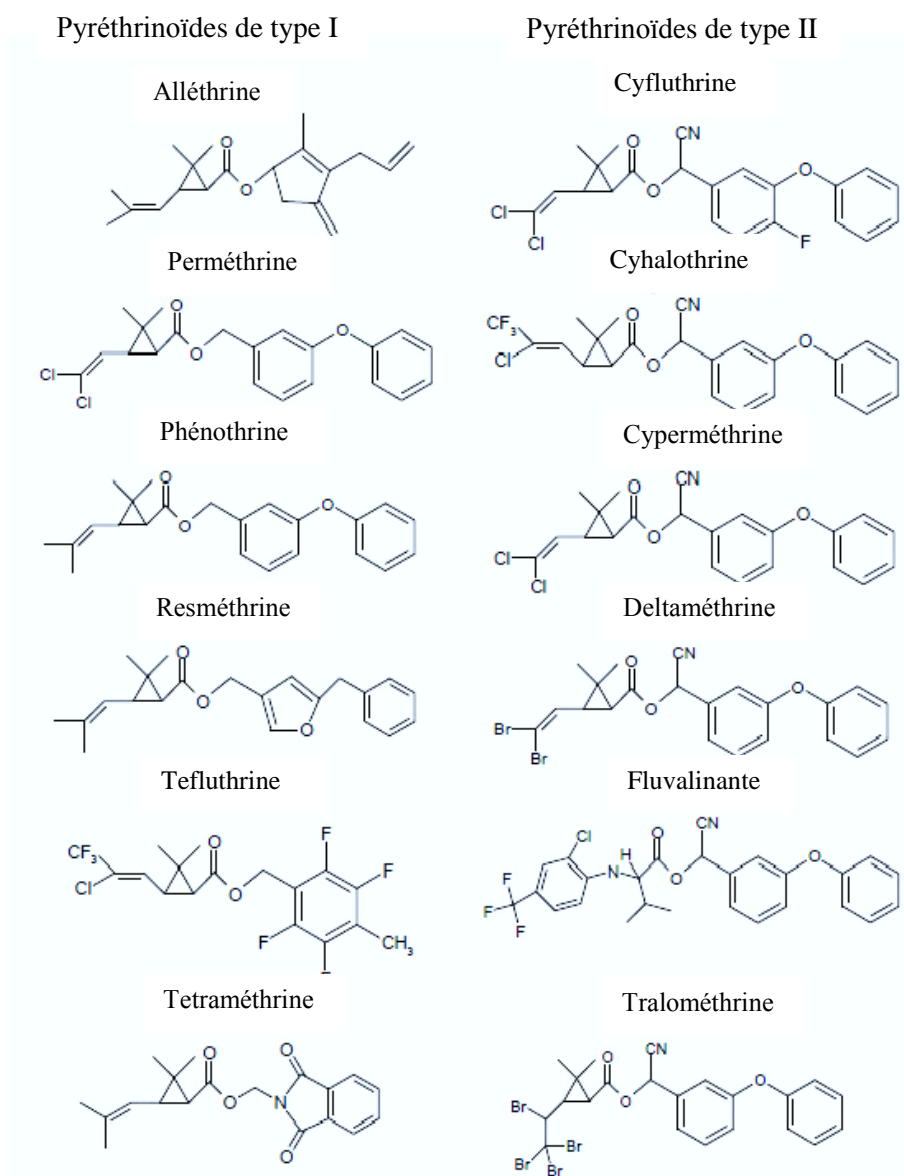
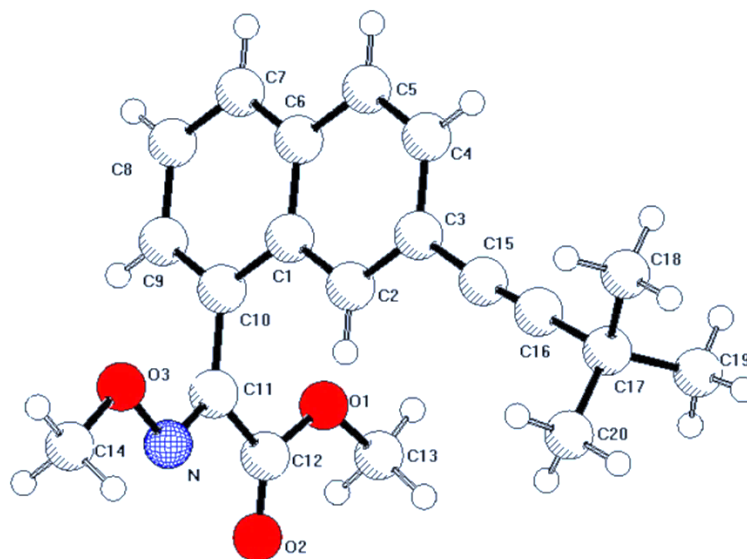


Fig. III.4. Principaux pyréthroïdes de type I et de type II

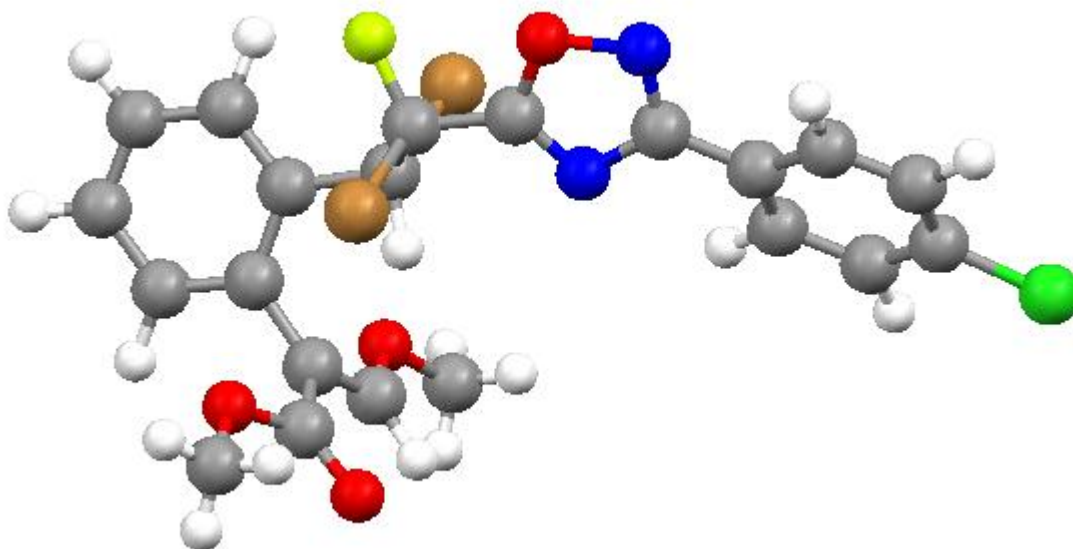
3. Différents insecticides étudiés dans notre laboratoire

Des travaux de recherche préalables ont été réalisés dans notre laboratoire sur d'autres insecticides ayant la même activité biologique, mais ont leurs propres stéréochimies.

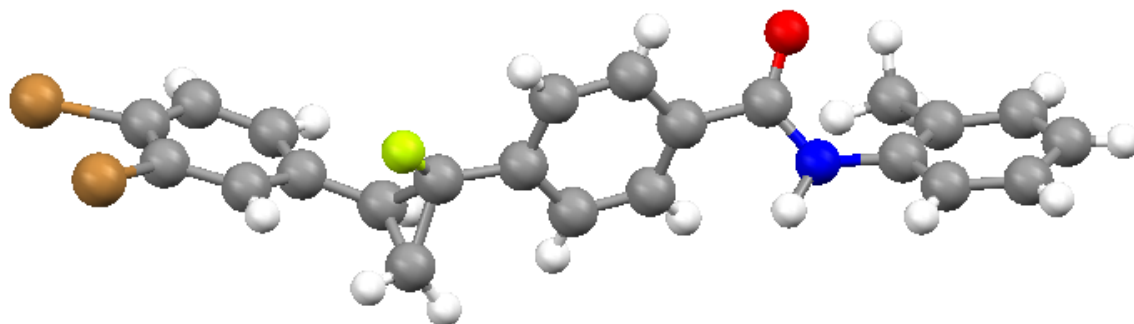
Les exemples suivants expliquent sommairement ces travaux.



$C_{20}H_{21}NO_3$ [6]



$C_{21}H_{16}Br_2FCIO_4N_2$ [7]

 $C_{23}H_{18}Br_2FON$ [8]

4. Le composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$

La molécule $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ dont le nom est *(E)-N-[(E)-3-[(1R, 2R)-2-(3,4-Dibromophenyl)-1-fluoro-cyclopropyl]-allylidene]-2-θ-tolyl-acetamide* est un intermédiaire utile dans la synthèse de certains insecticides de la famille des pyréthroïdes [1]. Sa structure illustrée sur la figure III.1 montre la présence de trois centres asymétriques : C_1 , C_2 situés au noyau cyclopropane et C_α responsables de l'activité biologique de cet insecticide.

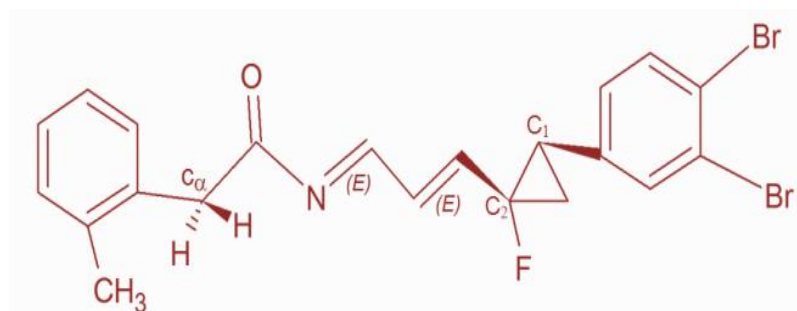


Fig.III.1. Formule développée de la molécule $C_{21}H_{18}ONFBr_2$; isomère (1R, 2R) trans

La stéréospécificité structurale des molécules conduit à des différences de mode d'action. Le radical cyclopropane joue certainement un rôle à part dans la toxicité des pyréthoïdes.

Cet insecticide est une molécule qui a une forte affinité pour les lipides (les graisses) de ce fait l'insecticide se dissout facilement dans les membranes plasmiques entourant les cellules. Cependant cette insertion crée des trous : la membrane n'est plus étanche et les ions peuvent la traverser librement. Ainsi les cellules nerveuses ne sont plus capables de maintenir des concentrations différentes en sodium et en potassium de part et d'autre de la membrane elles deviennent de ce fait incapables de transmettre les influx nerveux.

La sensibilité à l'hydrolyse est plus grande pour les isomères *trans* que pour les isomères *cis*. Cette sensibilité représente la cause de la dégradation des dits isomères, dont notre insecticide.

III.2. Détermination de la structure du composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ par diffraction X

2.1. Résolution de la structure

La structure cristalline du composé a été résolue par les méthodes directes couplées à la synthèse de Fourier différences à l'aide du programme SHELXS-97 [9]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x,y,z , paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou anisotropes (U_{aniso}) et occupation statique des sites cristallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure F^2 , à l'aide du programme SHELXL-97 [10] implanté dans le logiciel WINGX [11].

En fait, le WINGX est une interface Windows qui regroupe des logiciels nécessaires aux traitements de la plupart des problèmes cristallographiques.

2.2. Détermination du nombre de molécules Z dans la maille

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

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}}$$

$$Z = \frac{\rho V}{M/N}$$

M : masse moléculaire.

V : volume de la maille.

N : nombre d'Avogadro.

ρ : 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 :

$$a = 28.3452 \text{ \AA}$$

$$b = 4.9311 \text{ \AA}$$

$$c = 14.2573 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.00^\circ$$

$$\beta = 102.765^\circ$$

$$\gamma = 90.00^\circ$$

Soit $v = 1943,53(\text{\AA}^3)$

La masse moléculaire du composé étant :

$$M = 479,18 \text{ g/mole} \quad \text{on trouve } Z = 4$$

2.3. Détermination du groupe d'espace

On procède à l'examen systématique de fichier de réflexion afin de trouver d'éventuelles conditions d'extinction. Cet examen a révélé l'existence de trois conditions d'extinction :

- $h k l$: pas de condition.
- $h 0 l$: $l = 2n$.
- $0 k 0$: $k = 2n$.

Le groupe spatial étant alors $P2_1/c$, nous avons ainsi 4 positions générales :

1. x, y, z
2. $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
3. $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
4. $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$

Table Internationale du groupe d'espace $P2_1/c$

Système cristallin : Monoclinique

Groupe ponctuel : $2/m$

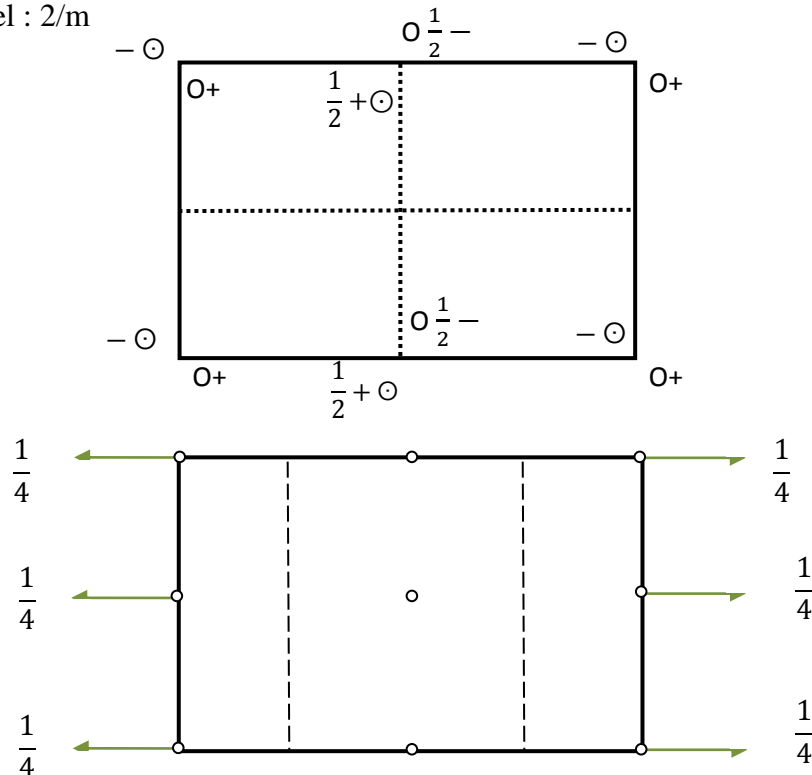


Fig. III.5. Présentation du groupe d'espace $P2_1/c$

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le Tableau. III.1.

Tableau.III.1. Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales

Formule chimique	C ₂₁ H ₁₈ ONFBr ₂
Masse moléculaire (g/mole)	479.18
Dimensions du cristal (mm)	0.32×0.27×0.10
Temperature (K)	298(2)
Système cristallin, Groupe d'espace	Monoclinic, P21/c
a (Å)	28.3452(10)
b (Å)	4.9311(10)
c (Å)	14.257(2)
β (°)	102.7654(10)
Longueur d'onde (Å)	0.71070
Volume (Å ³)	1943.5(5)
Z, Densité	4, 1.638
F(000)	952
θ _{min} , θ _{max}	2.00 – 29.6
h,k,l	0 ≤ h ≤ 39 , 0 ≤ k ≤ 6 , – 20 ≤ l ≤ 19
Reflections mesurées/utilisées	5621/1608

2.4. Stratégie de la résolution structurale

Avant d'entamer la résolution structurale, il est nécessaire de créer deux fichiers d'instruction :

a. 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, Fo², σ (Fo²), et (facultativement) le batch number (numéro séquentiel). Ce fichier doit être terminé par une ligne a : h= k= l= 0, F_o² = 0, σ(F_o²) = 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.

b. 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.

- TITL : Titre attribué à la structure étudiée ($C_{21}H_{18}ONFBr_2$).
- CELL : Longueur d'onde (λ) et les paramètres de la maille élémentaire (a, b, c ; α , β , γ).
- ZERR : Nombre de molécules dans la maille et les erreurs affectées à chaque paramètre.
- LATT : Type du réseau (Centro-symétrie (+), non centro-symétrie (-))
- SYMM : Carte de symétrie engendrée par les différents éléments de symétrie du groupe considéré.
- SFAC : Type d'atomes contenus dans la maille. L'ordre de leur introduction est important, le premier atome portera le numéro 1 et le second le numéro 2 et ainsi de suite.
- UNIT : Nombre d'atomes dans la maille ; il faut respecter l'ordre précisé précédemment.
- L.S : Nombre de cycles d'affinement (Least-squares).
- OMIT : Supprimer les mauvaises réflexions
- ANIS : Introduction du caractère anisotrope.
- AFIX : Fixer les positions atomiques (pour générer les hydrogènes).
- HKLF : Lire les paramètres h, k, l, F_o , $\sigma(F_o)$ avec $\sigma(F_o)$ est l'erreur commise sur F_o .

```

TITL C21H18ONFBr2 in P21/C
CELL 0,7107 28,3452 4,9311 14,2573 90,00 102,7654 90,00
ZERR 4 0.001 0.001 0.002 0,001 0,001 0,001
LATT 1
SYMM -x,  $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ 
SFAC C H N O F Br
UNIT 21 18 1 1 1 2
TREF
HKLF 4
END

```

La procédure pour lancer le programme de la résolution structurale est la suivante :

Dans la fenêtre de WINGX, cliquer sur les menus suivants :

-SOLVE

-SHELXS-97

-DIRECT

❖ Après l'exécution du programme, SHELXS [Sheldrick, G.M., (1997)] ce dernier va créer deux fichiers (Output files) filename.res (résultats) et shelxs.lst (listing complet) :

-Le fichier shelx.lst contient tous les détails de la résolution structurale (résultats, distances, angles...)

-Le fichier name.res contient de nouvelles instructions et les résultats de la meilleure solution proposée par le logiciel (les positions des pics)

❖ Pour éditer le fichier filename.res, dans la fenêtre de WINGX, cliquer sur : Refine ensuite il faut activer l'icône Open res. file.

Ceci nous a permis de bien retrouver les différents atomes et cela par simple examination des pics générés aux fichiers de sortie, en s'inspirant de la formule développée proposée précédemment.

Il est à signaler que nous avons trouvé des difficultés à identifier les pics lors d'une première exécution du SHELXS avec le paramètre de contrôle OMIT 4. Le fait d'avoir supprimé les réflexions faibles qui sont mal mesurées (OMIT 6), on obtient le résultat suivant :

```

TITL C21H18ONFBr2 in P21/c
CELL 0.71070 28.3452 4.9311 14.2573 90.00 102.7654
90.00
ZERR 4 .001 .001 .002 0.001 0.001
0.001
LATT 1
SYMM -X, 1/2+Y, 1/2-Z
SFAC C H O N F Br
UNIT 84 72 4 4 4 8
OMIT 6.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE 1
BR1 6 0.4812 0.5800 0.8413 11.000000 0.05
BR2 6 0.3928 0.7568 0.6577 11.000000 0.05
Q1 1 0.2741 1.1002 0.8946 11.000000 0.05 104.08
Q2 1 0.1663 1.7173 1.2489 11.000000 0.05 103.61
Q3 1 0.2886 1.5143 0.8235 11.000000 0.05 86.60
Q4 1 0.3308 1.4268 0.8954 11.000000 0.05 86.08
Q5 1 0.3670 1.2290 0.8768 11.000000 0.05 86.04
Q6 1 0.1203 1.3644 1.3548 11.000000 0.05 78.42
Q7 1 0.3944 0.9041 0.7820 11.000000 0.05 77.72
Q8 1 0.1386 1.6009 1.4309 11.000000 0.05 72.68
Q9 1 0.4894 0.8589 0.8522 11.000000 0.05 71.46
Q10 1 0.1515 1.2865 1.2920 11.000000 0.05 70.95
Q11 1 0.2823 1.3696 0.9201 11.000000 0.05 68.92
Q12 1 0.0777 1.2348 1.3622 11.000000 0.05 67.69
Q13 1 0.1096 1.6072 1.5024 11.000000 0.05 67.08
Q14 1 0.1707 1.4804 1.2412 11.000000 0.05 66.58
Q15 1 0.1978 1.3445 1.1778 11.000000 0.05 65.03
Q16 1 0.0421 1.0720 1.2612 11.000000 0.05 64.83
Q17 1 0.4034 1.1400 0.9534 11.000000 0.05 63.54
Q18 1 0.2211 1.4658 1.1177 11.000000 0.05 63.21
Q19 1 0.4381 0.8232 0.8651 11.000000 0.05 61.59
Q20 1 0.0499 1.2972 1.4247 11.000000 0.05 60.24
Q21 1 0.2675 1.4889 0.9960 11.000000 0.05 59.61
Q22 1 0.3636 1.0732 0.7834 11.000000 0.05 59.07

```

Q23	1	0.2447	1.3489	1.0523	11.000000	0.05	53.51
Q24	1	0.4469	0.9100	0.9581	11.000000	0.05	49.47
Q25	1	0.2969	1.5685	0.9733	11.000000	0.05	49.42
Q26	1	0.2748	1.0634	1.1764	11.000000	0.05	48.30
Q27	1	0.0722	1.3754	1.5156	11.000000	0.05	46.04
Q28	1	0.4274	1.2343	0.9448	11.000000	0.05	44.88
Q29	1	0.3988	0.6503	0.5783	11.000000	0.05	44.73
Q30	1	-0.0116	1.1087	1.1446	11.000000	0.05	44.07
Q31	1	0.0881	1.9032	1.5803	11.000000	0.05	43.10
Q32	1	0.5479	0.9000	0.9435	11.000000	0.05	42.71
Q33	1	0.2419	1.5741	1.1015	11.000000	0.05	41.92
Q34	1	0.2620	1.6510	0.9540	11.000000	0.05	39.98
Q35	1	-0.0019	1.2002	1.4360	11.000000	0.05	38.77
Q36	1	0.1011	2.0852	1.6203	11.000000	0.05	38.63
Q37	1	0.4005	0.4740	0.6982	11.000000	0.05	38.13
Q38	1	0.4336	0.6568	0.9560	11.000000	0.05	37.70
Q39	1	0.2884	1.4137	1.1594	11.000000	0.05	37.07

Nous remarquons que les atomes de Brome 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.

Nous prenons, comme exemple, les pics Q7 et Q19. Nous remarquons que les longueurs des liaisons Q7–Br2 et Q19–Br1 sont égales à 2.21 Å et 1.39 Å, respectivement, et ces valeurs, en les comparant aux distances théoriques inter atomiques, nous pouvons conclure que Q7 et Q19 sont des atomes de carbone.

La même démarche est suivie pour identifier le pic Q2, c'est-à-dire, à partir de la valeur de la longueur de liaison Q2—Q14 étant égale à 1.23 Å et en se référant aux valeurs des distances théoriques, nous pouvons ainsi conclure que Q2 est un oxygène et que Q14 est un carbone. L'élimination des pics parasites a été basée sur les distances et angles de liaisons, ainsi que les valences des atomes. A titre d'exemple, les pics Q39 et Q37 sont identifiés comme pics parasites.

La figure III.6 montre le squelette de la molécule obtenue avec le programme Cameron.

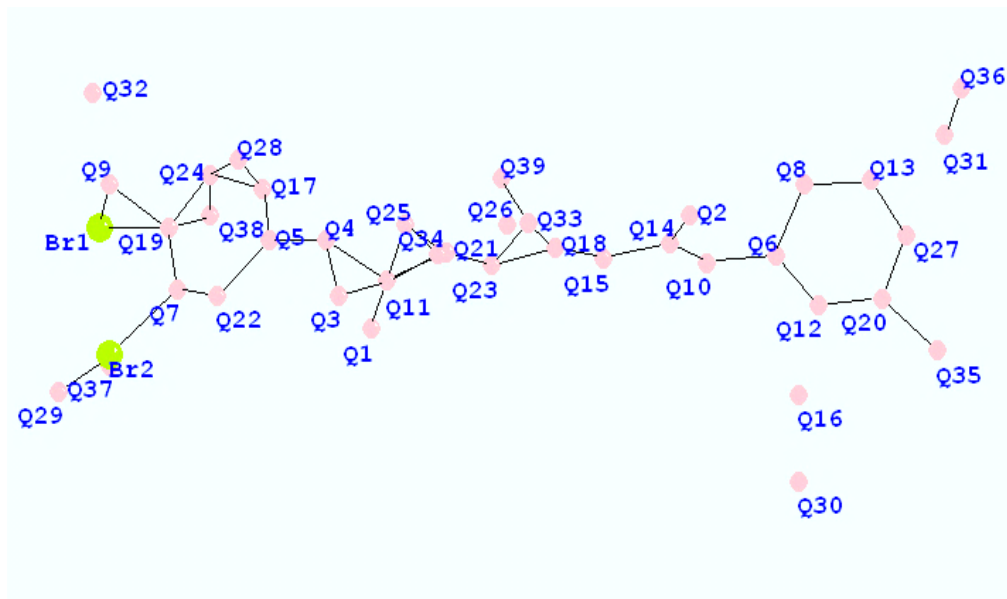


Fig. III.6 Les pics de la densité électronique les plus intenses

Ainsi après l'achèvement du processus d'identification et d'élimination des positions atomiques hors structure, ces processus nous conduisent au fichier final « $C_{21}H_{18}ONFBr_2$.res » indiquant tous les atomes constituant une structure cohérente avec la formule chimique brute.

Les résultats obtenus après identification des atomes correspondant aux différents pics :

Fichier C₂₁H₁₈ONFBr₂.RES

```
TITL Ru 59362 in P21/c
CELL 0.71070 28.3452 4.9311 14.2573 90.00 102.7654 90.00
ZERR 1 .001 .001 .002 0.001 0.001 0.001
LATT 1
SYMM -X,1/2+Y,1/2-Z
SFAC C H O N F Br
UNIT 84 72 4 4 4 8
OMIT 9.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.100000
FVAR 0.07993
MOLE 1
BR1 6 0.482365 0.583259 0.844068 11.00000 0.05276
BR2 6 0.392850 0.759205 0.658169 11.00000 0.05591
F 5 0.273712 1.092675 0.904578 11.00000 0.05069
O 3 0.169047 1.721149 1.252837 11.00000 0.04518
N 4 0.192836 1.350737 1.168368 11.00000 0.04532
C1 1 0.401722 1.134472 0.956543 11.00000 0.04157
C2 1 0.368598 1.215553 0.884931 11.00000 0.00876
C3 1 0.364552 1.110563 0.790983 11.00000 0.03305
C4 1 0.397703 0.912741 0.782832 11.00000 0.03168
C5 1 0.436081 0.828086 0.860087 11.00000 0.02036
C6 1 0.436053 0.953054 0.947914 11.00000 0.03892
C7 1 0.333776 1.447767 0.898520 11.00000 0.02320
C8 1 0.285982 1.500442 0.819919 11.00000 0.02976
C9 1 0.283893 1.364707 0.913809 11.00000 0.03961
C10 1 0.262760 1.499451 0.993798 11.00000 0.04265
C11 1 0.239310 1.355922 1.047275 11.00000 0.03343
C12 1 0.217391 1.480822 1.116810 11.00000 0.02728
C13 1 0.167597 1.470093 1.237413 11.00000 0.03954
C14 1 0.145781 1.300858 1.289028 11.00000 0.00001
C15 1 0.119351 1.365378 1.355872 11.00000 0.03218
C16 1 0.136567 1.560784 1.425369 11.00000 0.04242
C17 1 0.108484 1.621783 1.497276 11.00000 0.05932
C18 1 0.068267 1.480981 1.496644 11.00000 0.05982
C19 1 0.078208 1.231062 1.356353 11.00000 0.04427
C20 1 0.045386 1.289879 1.424957 11.00000 0.05140
C21 1 0.047434 1.075499 1.251074 11.00000 0.00001
HKLF 3
END
```

Le squelette de la molécule obtenu n'est qu'une forme rapprochée de celle-ci :

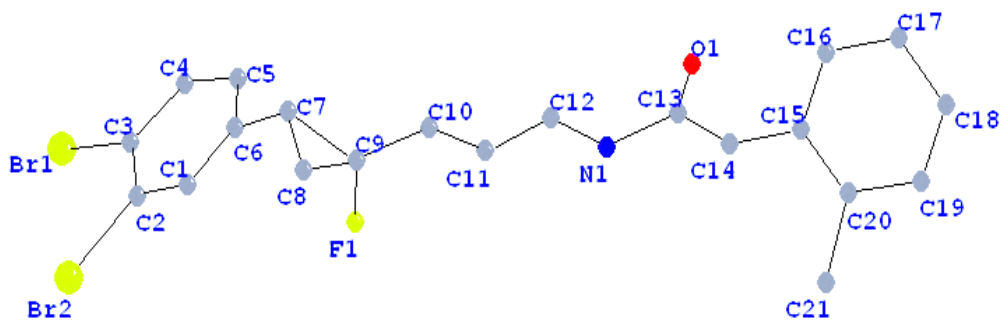


Fig. III.7 Vue perspective de la molécule $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ après résolution sans les atomes d'hydrogène

2.5. Affinement de la structure du composé C₂₁H₁₈ONFBr₂

2.5.1. Introduction

L'affinement de la structure se fait par la technique des moindres carrés. Le principe est de faire varier les paramètres afin de minimiser la quantité suivante en utilisant le programme SHELXL :

$$\sum_i^N \omega_i ||F_o_i| - k_i |F_c_i|||^2$$

L'avancement de l'affinement ainsi que sa validité sont suivis par le facteur de reliabilité R dépendant des paramètres.

- Facteur d'échelle k.
- Positions atomiques x_j, y_j, z_j .
- Paramètres d'agitation thermique U_{ij}

L'affinement est réalisé en utilisant 1608 réflexions observées à l'aide du programme SHELXL. La formule donnant l'expression du facteur de structure :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-2\pi^2 \left[\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \right. \right. \\ \left. \left. 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl \right] \right)$$

L'affinement a pour but de trouver les meilleurs paramètres positionnels et de déterminer les paramètres d'agitation thermique pour des atomes non hydrogènes de la molécule.

L'affinement permet aussi de repérer les atomes d'hydrogène. Ces atomes trop légers n'apparaissent qu'après affinement.

L'expression précédente se présente comme une équation à 9N variables, chaque atome ayant 9 paramètres (3 coordonnées et 6 composants du facteur de température).

2.5.2. Stratégie de l'affinement

En début d'affinement, nous avons pris la précaution de ne pas affiner le facteur d'échelle et des déplacements thermiques simultanément.

Donc, les premiers cycles d'affinement concernent le facteur d'échelle, ceci permet de ramener les facteurs de structures observés et calculés à la même échelle et les seules réflexions $F_o \geq 4\delta(F_o)$ sont prises en considération.

Ensuite, on procède à l'affinement des positions x, y, z des atomes de la molécule et du facteur de température isotrope propre à chaque atome, le facteur de reliabilité R diminue au fur et à mesure que les positions atomiques se précisent, lors des cycles d'affinement.

À l'issue de cette étape la valeur de R est réduite de 0.237 à 0.0899.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.2.

Tableau III.2. Coordonnées de positions atomiques finales et les coefficients d'agitation Thermique isotrope (U_{eq}).

Atome	X	Y	Z	U_{eq}
Br ₁	0.48240	0.58255	0.84402	0.06004
Br ₂	0.39262	0.75896	0.65772	0.06412
N	0.19259	1.34130	1.16639	0.06518
F	0.27504	1.09168	0.90590	0.06632
O	0.16899	1.72233	1.25218	0.05224
C ₁	0.36408	1.10823	0.79502	0.04187
C ₂	0.39591	0.90915	0.77955	0.03423
C ₃	0.43574	0.83379	0.85688	0.03608
C ₄	0.43685	0.95175	0.94733	0.04658
C ₅	0.39975	1.14818	0.95766	0.04373
C ₆	0.36708	1.23153	0.88243	0.03086
C ₇	0.33312	1.44114	0.89471	0.03509
C ₈	0.28778	1.50212	0.82392	0.04080
C ₉	0.28558	1.36247	0.91604	0.04505
C ₁₀	0.26260	1.48536	0.99252	0.05219
C ₁₁	0.23750	1.35754	1.04765	0.03846
C ₁₂	0.21873	1.48094	1.11592	0.03790
C ₁₃	0.16996	1.47156	1.23873	0.03775
C ₁₄	0.14522	1.30220	1.28741	0.01383
C ₁₅	0.11956	1.36618	1.35718	0.03392
C ₁₆	0.13633	1.56259	1.42704	0.03745
C ₁₇	0.10806	1.61212	1.49595	0.06186
C ₁₈	0.06545	1.47925	1.49494	0.07877
C ₁₉	0.04693	1.28896	1.42339	0.07006
C ₂₀	0.07573	1.23129	1.35327	0.04594
C ₂₁	0.05403	1.02523	1.27490	0.06490

Nous procédons ensuite à l'affinement du facteur de température anisotrope en incorporant les six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes.

Le nombre de paramètres affinés est égal à 9N, chacun des N atomes ayant les trois coordonnées et les six composantes du tenseur d'agitation thermique.

A ce niveau d'affinement, le facteur R se trouve alors abaissé à une valeur de 0.0829.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Coefficients d'agitation Thermique anisotrope (U_{ij}).

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Br ₁	0.0978(18)	0.0587(15)	0.0384(10)	0.0098(12)	0.0230(10)	-0.0162(14)
Br ₂	0.0652(15)	0.0446(13)	0.0749(15)	-0.0107(13)	0.0372(12)	-0.0187(13)
N	0.0910 (9)	0.0180(6)	0.0940 (9)	0.0120(7)	0.0590(7)	0.0110(7)
F	0.0400(10)	0.0470(14)	0.0550(12)	0.0190(10)	0.0280(9)	0.0190(9)
O	0.0770 (9)	0.0160 (7)	0.0740 (8)	-0.0050(7)	0.0470(7)	-0.0120(7)
C ₁	0.0330(10)	0.0380(10)	0.0400(13)	-0.0080(10)	0.0090(9)	-0.0060(9)
C ₂	0.0210 (8)	0.0430(11)	0.0280 (8)	0.0070 (9)	-0.0010(6)	0.0010(9)
C ₃	0.0400 (11)	0.0370(10)	0.0440(10)	-0.0130(8)	0.0300(9)	-0.0170(8)
C ₄	0.0420 (11)	0.0430(14)	0.0390 (9)	0.0200(10)	0.0170(8)	0.0190(11)
C ₅	0.0210 (8)	0.0690(15)	0.0620(12)	-0.0100(11)	0.0250(8)	-0.0150(9)
C ₆	0.0450 (11)	0.0220 (9)	0.0190 (7)	-0.0010(8)	0.0100(7)	0.0030(9)
C ₇	0.0330(10)	0.0240(10)	0.0370 (9)	0.0190(8)	0.0110(8)	0.0110(9)
C ₈	0.0360(10)	0.0170(11)	0.0420(10)	-0.0040(9)	0.0030(8)	0.0030(8)
C ₉	0.0690(15)	0.0200(10)	0.0530(11)	0.0120(8)	0.0250(10)	0.0160(10)
C ₁₀	0.0690(15)	0.0200(10)	0.0530(11)	0.0120(8)	0.0250(10)	0.0160(10)
C ₁₁	0.0570(12)	0.0180(10)	0.0450(10)	-0.0040(8)	0.0190(9)	-0.0050(9)
C ₁₂	0.0230 (9)	0.0270(11)	0.0610(12)	0.0000(9)	0.0230(9)	0.0000(8)
C ₁₃	0.0400(11)	0.0280(11)	0.0240 (8)	0.0120(8)	-0.0020(8)	0.0070(9)
C ₁₄	0.0310 (7)	0.0340 (8)	0.0350 (6)	0.0030(6)	0.0090(5)	0.0200(6)
C ₁₅	0.0330 (8)	0.0300 (9)	0.0420(10)	0.0020(8)	0.0160(7)	0.0150(7)
C ₁₆	0.0290 (9)	0.0530(12)	0.0280 (9)	-0.0080(10)	-0.0013(7)	-0.0020(10)
C ₁₇	0.0780(15)	0.0900(19)	0.0280 (8)	0.0130(11)	0.0050(9)	-0.0340(15)
C ₁₈	0.0900 (2)	0.0830(19)	0.0740(16)	-0.0240(14)	0.0540(15)	-0.0460(15)
C ₁₉	0.1000 (2)	0.0570(16)	0.0590(13)	-0.0060(14)	0.0430(14)	-0.0130(15)
C ₂₀	0.039 (10)	0.0470(13)	0.0370(10)	0.0060(11)	-0.0070(8)	0.0210(10)
C ₂₁	0.0420(13)	0.0680(17)	0.0570(13)	-0.0020(13)	0.0120(10)	0.0120(12)

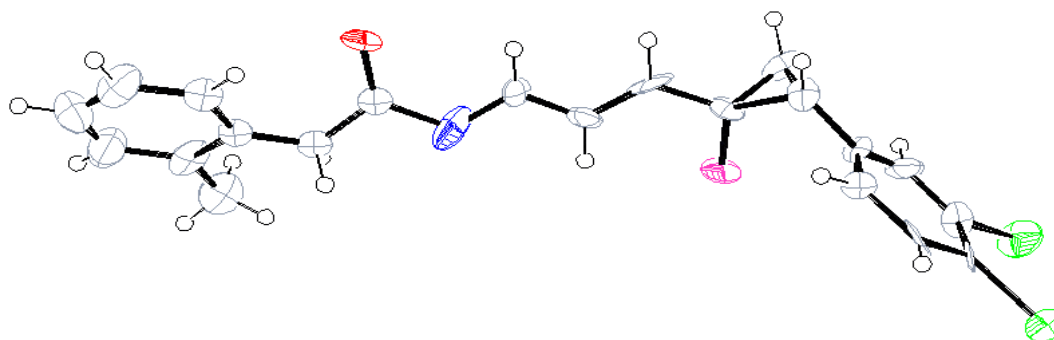
Les atomes d'hydrogènes sont introduits directement dans leurs positions théoriques par considération de l'hybridation de l'atome porteur de ces derniers avec l'utilisation de l'instruction HFIX. Les positions des hydrogènes ne seront pas affinées, les atomes d'hydrogènes sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique identique. L'affinement se termine avec une convergence de R dont la valeur est égale à **5%**.

Les différentes positions des atomes hydrogène sont données dans le tableau

Tableau III.4. Positions des atomes hydrogène

Atomes	X	Y	Z	U _{eq}
H1	0.0159	1.1583	0.7587	0.044
H4	0.0401	0.9094	0.4996	0.054
H5	0.0998	1.2186	0.4839	0.060
H7	0.1512	1.5986	0.5698	0.037
H8A	0.2193	1.3945	0.7345	0.037
H8B	0.2222	1.6894	0.6840	0.037
H10	0.2335	1.6740	0.4968	0.060
H11	0.2672	1.1705	0.4631	0.047
H12	0.2764	1.6643	0.3739	0.042
H14A	0.3769	1.2034	0.2641	0.045
H14B	0.3309	1.1654	0.1833	0.045
H16	0.3360	1.6539	0.0756	0.048
H17	0.3798	1.7325	-0.0450	0.079
H18	0.4536	1.5196	-0.0360	0.091
H19	0.4789	1.1909	0.0718	0.082
H21A	0.4645	1.1243	0.2768	0.095
H21B	0.4662	0.9030	0.1987	0.095
H21C	0.4200	0.9331	0.2412	0.095

La figure ci-après donne les ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule après l'affinement obtenue avec le programme ORTEPIII [12]. Les atomes H sont représentés par des sphères de diamètre arbitraire.

**Fig.III.8** Les ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule après l'affinement

2.5.3. Conclusion

Nous avons vu le long de cette procédure d'affinement que la décroissance de R, au fur et à mesure que l'on avance vers la solution, est imprévisible.

Cependant, R ne peut pas augmenter lorsqu'on fait croître le nombre de paramètres affinaibles. D'autre part la stabilité des différents paramètres variables au cours des cycles d'affinement permet de juger la validité de la structure retenue. La structure finale obtenue par diffraction des rayons X est illustrées sur la figure III.9.

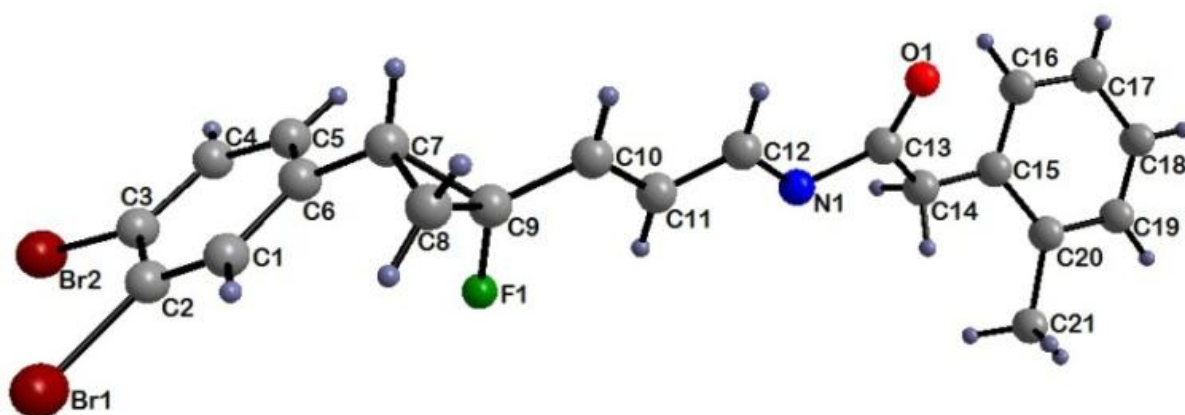


Fig. III.9. Structure obtenue par DRX

III.3. Détermination de la structure du composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ par calcul théorique

3.1. Introduction

Pour le calcul théorique, la structure est optimisée aux niveaux des méthodes, ab initio et la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le choix de la méthode de calcul est l'outil le plus important pour reproduire des résultats expérimentaux ou encore pour offrir des données satisfaisantes à l'application. La grande majorité des optimisations de géométrie des composés organiques réalisées avec GAUSSIAN03 [13] utilise la base d'orbitale atomique 6-31G (d,p) décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe). L'astérisque signifie l'utilisation d'orbitales de polarisation pour les atomes lourds c'est à dire d pour les orbitales p, f pour les orbitales d, etc. (Ce qui permet une bonne adaptation à l'environnement de l'atome).

Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie de notre molécule. Ces calculs sont de différents degré de précision, il s'agit de calculs de type ab initio (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la fonctionnelle B3LYP (DFT/B3LYP) avec la base 6-31G (d,p) généralement bien adaptées pour les molécules organiques pouvant conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs des liaisons [14-15].

3.2. Conformations de la molécule $C_{21}H_{18}ONFBr_2$

La détermination de la conformation la plus stable du composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ a été effectuée en utilisant le programme Gaussian 03.

Le composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ existe sous deux formes possible. La tautomérie des composés organiques a fait l'objet de plusieurs études théoriques par mécanique quantique [16-22].

La minimisation de l'énergie montre que la forme cétonique (Keto) est la plus stable que la forme énolique (Enol). Les résultats sont donnés dans le tableau III.5.

Tableau. III.5. Energie des différents conformations du composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ par la méthode DFT/6-31G(d,p)

Forme	Energie (Hartree)
Keto	- 6148,76695
Enol	- 6145,18779

La figure III.10 représente les deux conformations possibles du composé étudié.

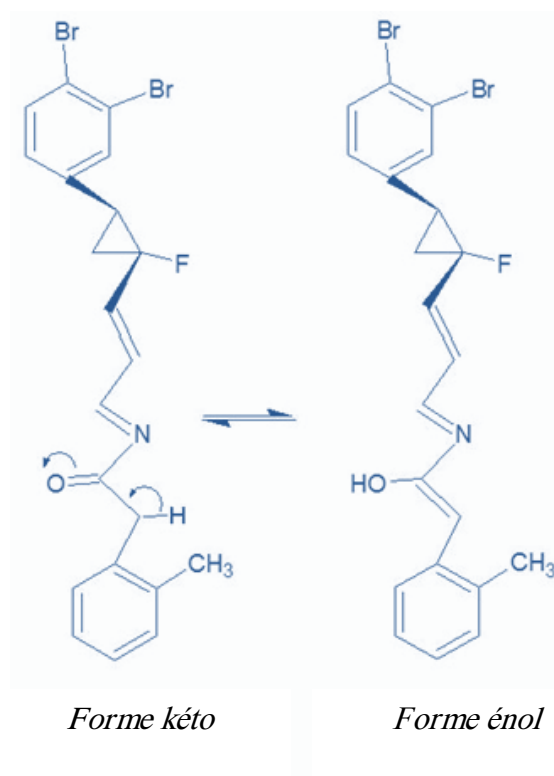


Fig. III.10. Equilibre céto-énolique

3.3. Stratégie de calcul

Nous avons effectué les différents calculs théorique par le programme GAUSSIAN 03, en utilisant l'approximation Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la base standard 6-31G (d,p). Le choix de ces méthodes est dû à leur efficacité dans le traitement de ce type de système.

Méthode	HF /6-31G (d,p)	B3LYP/6 - 31 G(d,p)
Energie	- 6101.54424 u .a.	- 6148.76695 u .a.

La structure de la molécule C₂₁H₁₈ONFBr₂ a été déterminée par deux méthodes DFT (B3LYP) et HF avec la base de calcul 6-31G (d,p). La géométrie la plus stable pour la molécule correspond à une énergie minimale - 6148.76695 u .a. obtenue à partir de la méthode DFT 6-31G (d,p) alors que celle calculée à partir de HF 6-31G(d,p) a une énergie minimale de- 6101.54424 u .a.

La figure ci –dessous montre la structure de la molécule obtenue par la méthode DFT.

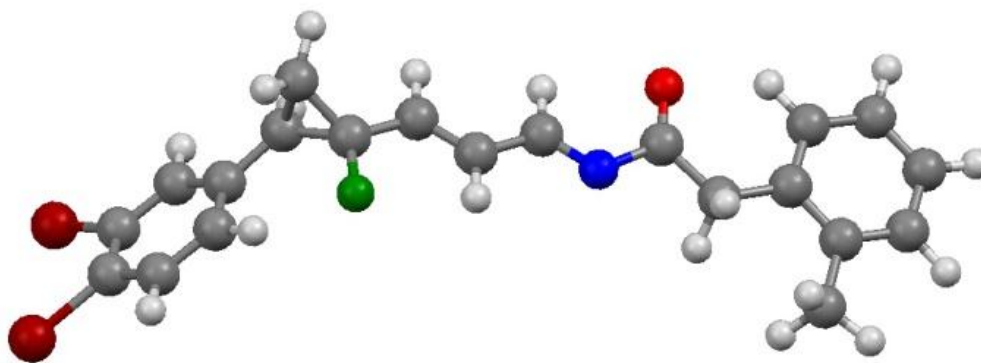
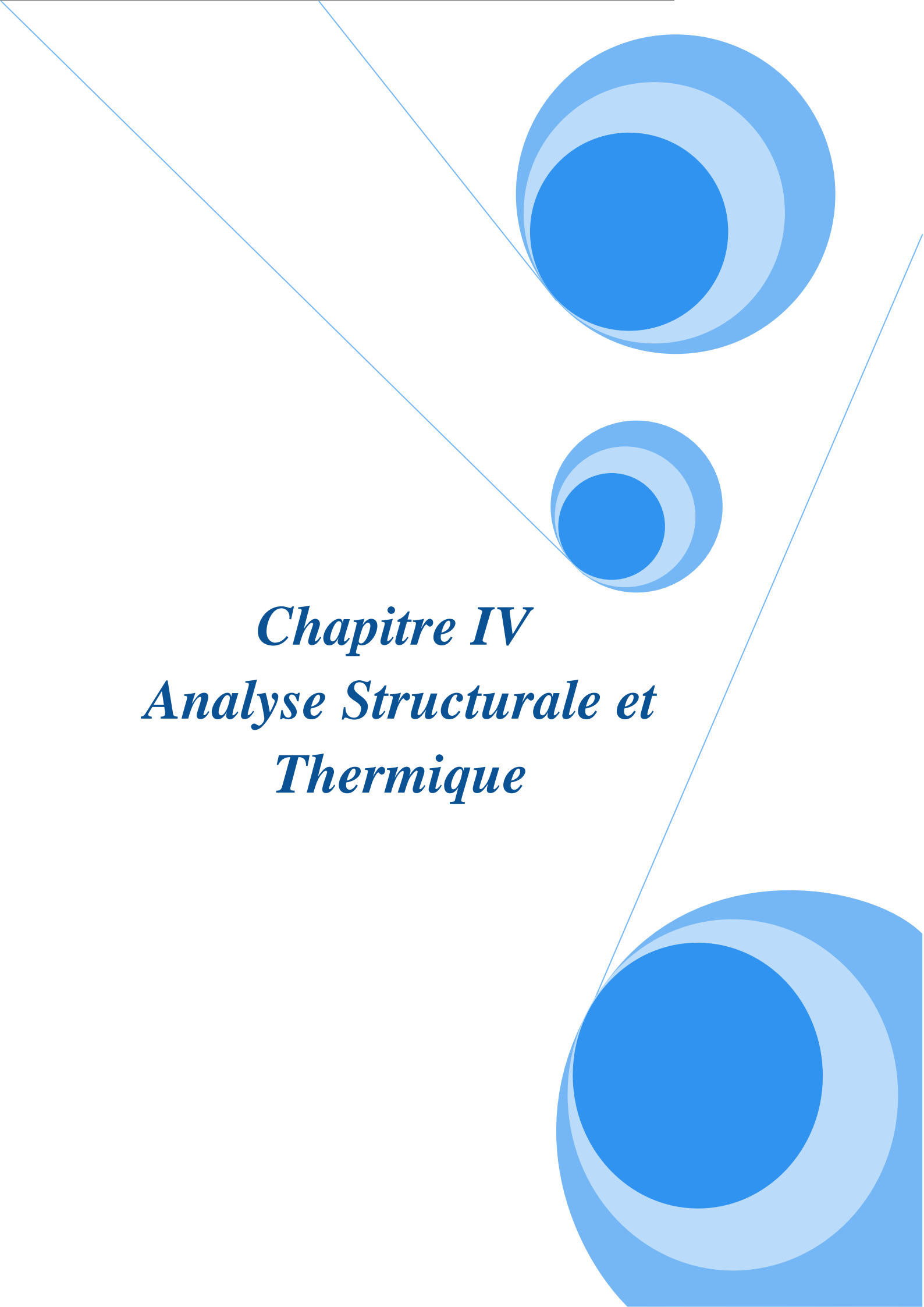


Fig. III.11 Structure optimisée par DFT

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] J. Tessier, Recent Advances in the Chemistry of Insect Control; Janes, N. F. Ed.; the Royal Society of Chemistry, London. 26, **1985**.
- [2] J. E. Casida, Pyrethrum flowers and pyrethroid insecticides. Environ. Health Perspect. 34, 189–202, **1980**.
- [3] M. S. Schechter, N. Green, F. B. Forge, J. Arner. *Chern. Soc.* 71, 3165, **1949**.
- [4] L. J. Lawrence, J. E. Casida, Stereospecific action of pyrethroid insecticides on the gamma-aminobutyric acid receptor-ionophore complex. *Science* 221, 1399–1401, **1983**.
- [5] J. Fournier, Chimie des pesticides, édition des trois Moutiers, Roiffé, Vienne, **1998**.
- [6] O. Kourat, Mémoire de Magister : Résolution structurale d'un insecticide de la famille des pyréthroides RU60358, **2002**.
- [7] K. Djellouli, Mémoire de Magister : Résolution et affinement de la structure d'un insecticide de synthèse RU67273, **2005**.
- [8] F. Abdeddaim, Mémoire de Magister : Affinement d'une Structure d'un Composé Moléculaire de la Famille des Pyréthroides - RU66018 -**2005**.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, a program for crystal structure resolution; university of Gottingen, Germany, **1997**.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, a program for crystal structure refinement; university of Gottingen, Germany, **1997**.
- [11] J. Pannetier, powder diffraction techniques. Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., SpringerVerlag 207, **1994**.
- [12] C K Johnson, ORTEP Program Report ORNL-3794 (Tennessee: Oak Ridge National Laboratory), **1965**.
- [13] Gaussian 03, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R.

- Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**.
- [14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, J. R. Cheesman, Recent Developments And Applications, Elsevier Science, 679, **1996**.
- [15] W. Koch, A. Holthausen, Chemist's Guide Density Functional theory, Wiley-Vch, 119, **2000**.
- [16] P. E. Allegretti, L. Gavernet, E. A. Castro, J. J. P. Furlong, Spectrometric and theoretical evidences for the occurrence of tautomeric structures of selected ketones. J. Molec. Struct. (THEOCHEM). 532(1-3), 139–142, **2000**.
- [17] P. E. Allegretti, G. R. Labadie, M. González Sierra, J. J. P. Furlong, Mass spectrometric analysis and theoretical calculations of the occurrence of tautomeric structures of hydantoins. Afinidad, 57, 42–49, **2000**.
- [18] P. E. Allegretti, L. Gavernet, E. A. Castro, J. J. P. Furlong, Mass spectral and theoretical studies on the tautomerism of β -diketones. Asian J. Spectrosc, 5, 63–68, **2001**.
- [19] P. E. Allegretti, E. A. Castro, J. J. P. Furlong, Tautomeric equilibrium of amides and related compounds: theoretical and spectral evidences. J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 499, 121–126, **2000**.
- [20] P. E. Allegretti, C. B. Milazzo, E. A. Castro, J. J. P. Furlong, Mass spectrometry as a valuable tool for the study of tautomerism of amides and thioamides. J. Mol. Struct. (THEOCHEM.), 589-590, 161–170, **2002**.
- [21] P. O'Neill, A. F. Hegarty, The first acid and ester enols: 2,2-bis(pentamethylphenyl)ethene-1,1-diol and 1-t-butoxy-2,2-bis(pentamethylphenyl)ethenol, and their oxidation to stable free radicals. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 10, 744–745, **1987**.
- [22] J. K. Mukhopadhyaya, S. Sklenák, Rappoport, Z. Enols of carboxylic acid amides with β -electron-withdrawing substituents. J. Am. Chem. Soc. 122, 1325–1336, **2000**.

The background features a white page with three large, overlapping blue circles of varying sizes. Each circle is composed of concentric layers of different shades of blue, creating a 3D effect. Two thin, light blue lines intersect at the top left and extend diagonally across the page, framing the central text.

Chapitre IV
Analyse Structurale et
Thermique

IV.1. Analyse structurale

1.1. Introduction

La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions atomiques x_j, y_j, z_j , mais le plus intéressant pour 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 [1].

1.2. Longueurs des liaisons

Soit $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ les différences de coordonnées entre un atome A et B. D'après la figure IV.1, le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A. \vec{AB} est le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ et de coordonnées absolues $a \Delta X, b \Delta Y, c \Delta Z$. La longueur de la liaison AB est donnée par :

$$AB^2 = a^2(\Delta x)^2 + b^2(\Delta y)^2 + c^2(\Delta z)^2 + 2ab\Delta x\Delta y \cos \gamma + 2bc\Delta y\Delta z \cos \alpha + 2ca\Delta z\Delta x \cos \beta$$

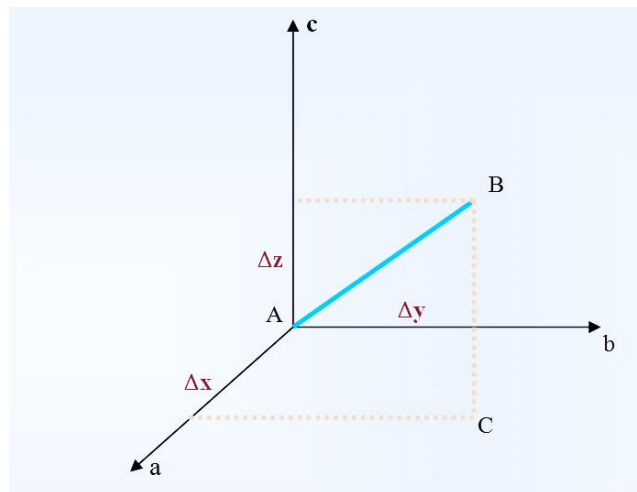


Fig. IV.1. Trièdre attaché au cristal

Le tableau IV.1 regroupe les distances interatomiques obtenues par diffraction des rayons X (DRX) et par calcul théorique.

Tableau IV.1. Distances interatomiques des atomes non hydrogène obtenues par DRX et calcul théorique (erreurs entre parenthèse).

Liaison	DRX	6-31G(d,p)	
		HF	B3LYP
C(1) – C(2)	1.32(2)	1.38	1.39
C(1) – C(6)	1.35(2)	1.38	1.39
C(2) – C(3)	1.45(2)	1.37	1.39
C(2) – Br(1)	1.90(2)	1.92	1.92
C(3) – C(4)	1.42(2)	1.38	1.39
C(3) – Br(2)	1.85(2)	1.92	1.92
C(4) – C(5)	1.41(2)	1.38	1.39
C(5) – C(6)	1.33(2)	1.39	1.40
C(6) – C(7)	1.47(2)	1.49	1.49
C(7) – C(8)	1.48(2)	1.52	1.54
C(7) – C(9)	1.54(3)	1.51	1.54
C(8) – C(9)	1.50(2)	1.49	1.51
C(9) – F(1)	1.37(2)	1.39	1.40
C(9) – C(10)	1.50(2)	1.47	1.46
C(10) – C(11)	1.32(2)	1.32	1.34
C(11) – C(12)	1.37(2)	1.45	1.45
C(12) – N(1)	1.33(2)	1.27	1.29
C(13) – O(1)	1.20(2)	1.21	1.23
C(13) – C(14)	1.47(2)	1.50	1.51
C(13) – N(1)	1.46(2)	1.44	1.45
C(14) – C(15)	1.47(2)	1.52	1.52
C(15) – C(20)	1.43(2)	1.40	1.41
C(15) – C(16)	1.34(2)	1.39	1.40
C(16) – C(17)	1.40(2)	1.39	1.40
C(17) – C(18)	1.41(3)	1.38	1.39
C(18) – C(19)	1.33(3)	1.38	1.39
C(19) – C(20)	1.41(3)	1.38	1.40
C(20) – C(21)	1.51(2)	1.52	1.52

A partir des résultats de l'analyse structurale, nous constatons que les distances obtenues par diffraction des rayons X (DRX) sont comparables à celles obtenues par les méthodes de calcul théorique (DFT et HF) :

- La valeur moyenne des longueurs des liaisons dans les différents cycles benzéniques obtenues par diffraction des rayons X est de 1.38 Å, dans la littérature la liaison C–C dans un cycle aromatique est de 1.39 Å (annexe), pour HF cette valeur est 1.38 Å et 1.39 Å pour la DFT.
- La longueur de la liaison C–Br obtenue par diffraction des rayons X a une valeur moyenne de 1.875 Å et une valeur de 1.92 Å obtenue par calcul théorique.
- La longueur de la liaison C–F est de 1.37, 1.39, 1.40 Å obtenue par DRX, HF et DFT respectivement.
- La longueur de la liaison C10 = C11 à une valeur de 1.32 Å à partir des résultats de DRX, cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par HF (1.32 Å). La DFT donne une valeur de 1.34 Å.
- La longueur de la liaison C12 = N1 à une valeur de 1.33 Å à partir des résultats de DRX. Les deux autres méthodes HF et DFT donnent deux valeurs presque identiques de 1.27 Å et 1.29 Å respectivement.
- Le noyau cyclopropane a une longueur de liaison moyenne de 1.52(2) Å. Cette distance est la même que celle trouvée dans d'autres travaux [2-3].

La longueur de liaison entre C13 et O1 (1.20 Å) est idéale pour la forme tautomérique Keto. Cependant, cette distance est peu courte que la distance C–OH (1.28 Å) de la forme énolique.

En conséquent, nous pouvons remarquer que la liaison C12–O1 est compatible avec la liaison double C = O.

La forme Keto est stabilisée par des liaisons hydrogène intermoléculaires, ce qui n'est pas possible pour la forme énol.

Nous rappelons que la longueur de liaison carbone- hydrogène a été fixée à la valeur théorique de 1.08 Å pour les cycles aromatiques et de 0.96 Å pour les groupements méthyles.

La figure suivante montre les différentes longueurs de liaison de la molécule C₂₁H₁₈ONFBr₂ obtenues par la diffraction X.

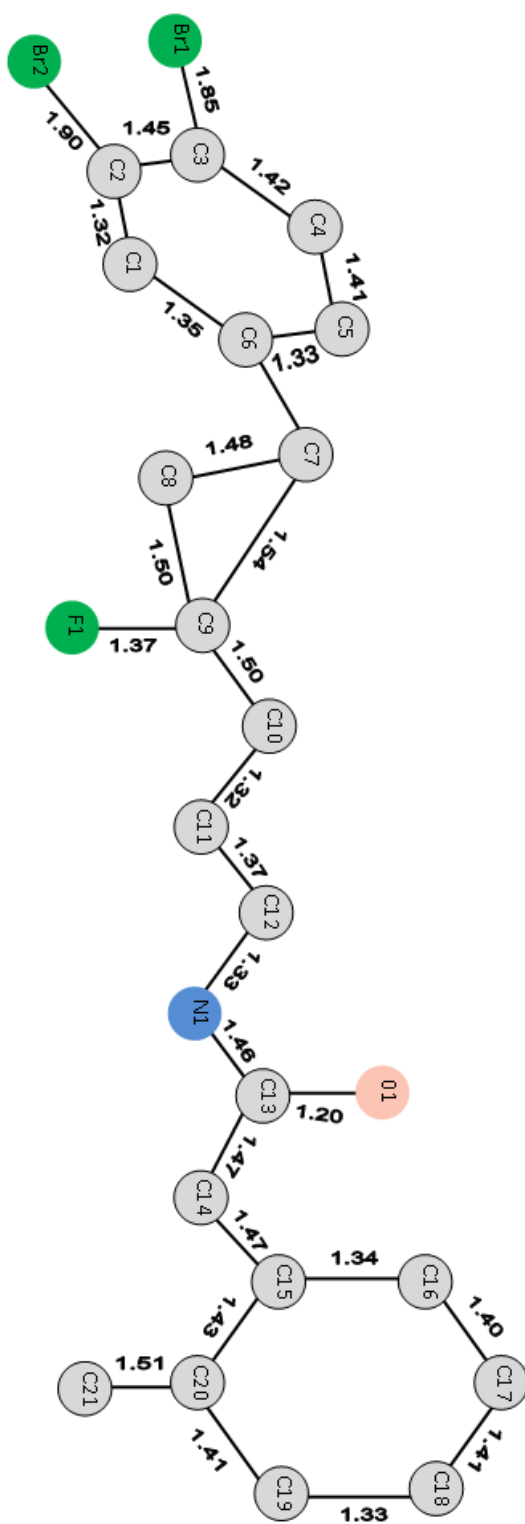


Fig. IV.2. Longueurs des liaisons du composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ obtenues par DRX

1.3. Angles de Valence

Soit A, B, C trois sites atomiques dans la maille (figure IV.3), le produit scalaire entre deux vecteurs \overrightarrow{AB} et \overrightarrow{AC} est donnée par :

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

$$\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} = a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C$$

$\Delta x_B, \Delta y_B, \Delta z_B$ (Les coordonnées de AB).

$\Delta x_C, \Delta y_C, \Delta z_C$ (Les coordonnées de AC).

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

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C}{AB \cdot AC}$$

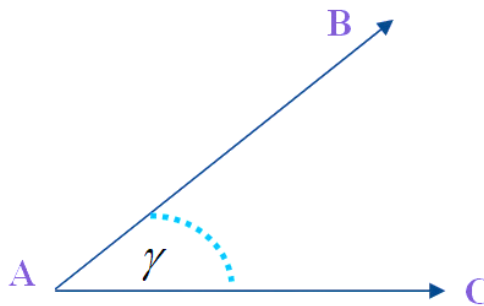


Fig. IV.3. Représentation des angles de valence.

Les valeurs des angles de valence expérimentales et théoriques sont reportées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Angles de Valence des atomes non hydrogène obtenues par DRX et calcul théorique (erreurs entre parenthèse).

Angles de Valence	DRX	6-31G(d,p)	
		HF	B3LYP
C(2) – C(1) – C(6)	122.2(2)	121.7	121.6
C(1) – C(2) – C(3)	122.0(2)	119.8	119.8
C(1) – C(2) – Br(2)	121.6(1)	122.6	122.3
C(3) – C(2) – Br(2)	116.1(1)	117.6	117.9
C(4) – C(3) – C(2)	114.1(1)	119.1	119.2
C(4) – C(3) – Br(1)	120.7(1)	118.0	118.3
C(2) – C(3) – Br(1)	125.2(1)	122.9	122.5
C(3) – C(4) – C(5)	120.2(2)	121.3	121.3
C(6) – C(5) – C(4)	120.9(2)	120.0	120.0
C(5) – C(6) – C(1)	120.3(2)	118.0	118.0
C(5) – C(6) – C(7)	117.2(1)	124.0	123.9
C(1) – C(6) – C(7)	122.5(2)	117.9	118.0
C(6) – C(7) – C(9)	119.1(2)	123.1	122.7
C(6) – C(7) – C(8)	122.9(1)	120.4	120.4
C(9) – C(7) – C(8)	59.4(1)	58.8	58.9
C(9) – C(8) – C(7)	62.3(1)	60.3	60.6
F(1) – C(9) – C(8)	113.1(2)	116.9	117.6
F(1) – C(9) – C(7)	112.8(2)	117.6	118.4
F(1) – C(9) – C(10)	112.1(2)	110.6	112.2
C(8) – C(9) – C(7)	58.4(1)	60.8	60.4
C(8) – C(9) – C(10)	124.7(2)	122.6	120.6
C(7) – C(9) – C(10)	125.8(2)	120.2	118.7
C(11) – C(10) – C(9)	125.1(2)	126.4	122.8
C(10) – C(11) – C(12)	122.6(2)	121.3	121.9
N(1) – C(12) – C(11)	121.4(2)	121.2	121.4
O(1) – C(13) – C(14)	118.0(2)	128.6	128.5
O(1) – C(13) – N(1)	131.3(2)	122.1	122.6
C(14) – C(13) – N(1)	110.2(1)	109.2	108.8
C(13) – C(14) – C(15)	124.3(1)	120.0	120.0
C(20) – C(15) – C(14)	112.1(1)	117.3	117.6
C(20) – C(15) – C(16)	125.0(2)	119.0	119.1
C(14) – C(15) – C(16)	122.9(1)	123.6	123.3
C(15) – C(16) – C(17)	115.2(2)	120.8	120.8
C(18) – C(17) – C(16)	122.1(2)	120.2	120.2
C(17) – C(18) – C(19)	121.0(2)	119.4	119.5
C(18) – C(19) – C(20)	120.0(2)	121.1	121.1
C(15) – C(20) – C(19)	116.7(2)	119.4	119.3
C(15) – C(20) – C(21)	125.8(2)	121.1	120.9
C(19) – C(20) – C(21)	117.5(2)	119.4	119.7
C(12) – N(1) – C(13)	118.9(2)	118.2	116.1

A partir des résultats obtenus par diffraction des rayons X (DRX) et calcul théorique (DFT et HF), les angles de valence formés par les différents atomes de carbone des deux cycles aromatiques varient autour de la valeur moyenne de 120°.

Pour le noyau cyclopropane la valeur moyenne est de 60°.

Les valeurs des angles présentés dans la figure ci-dessous montrent que la chaîne située entre les deux cycles benzéniques est presque linéaire.

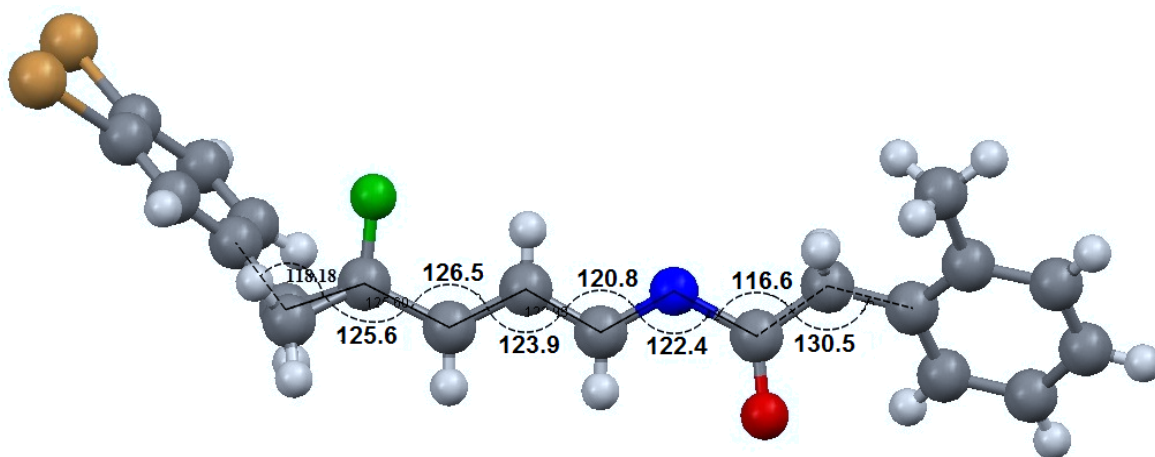


Fig. IV.4. La chaîne linéaire du composé

La figure IV.5 montre les différents angles de valence de la molécule $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ obtenus par la diffraction X.

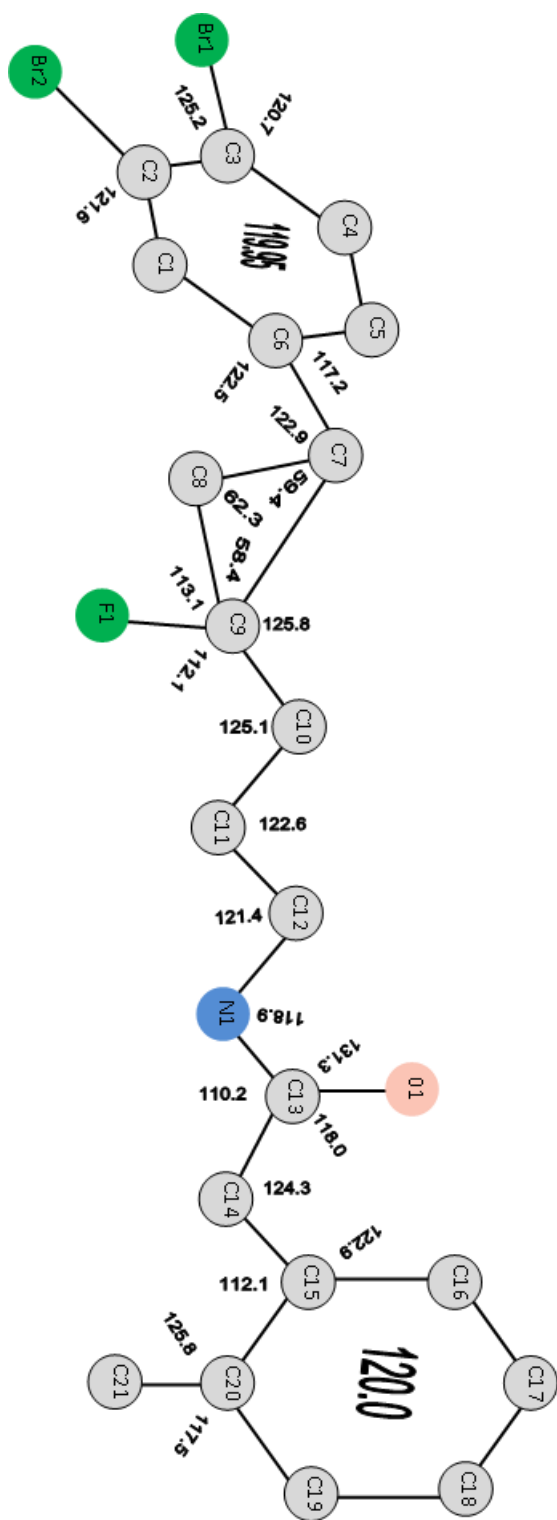


Fig. IV.5. Les angles de valence du composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ obtenues par DRX

1.4. Angles de torsion

On appelle angle de torsion, l'angle de rotation avec lequel un groupement moléculaire tourne autour d'une liaison chimique (figure IV.6).

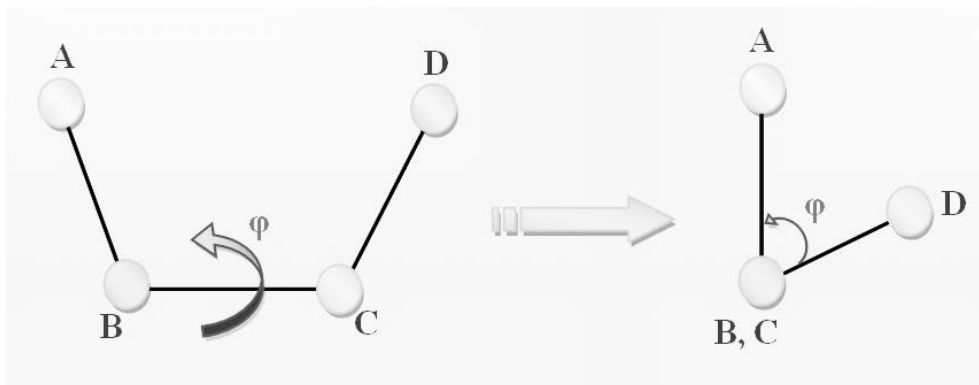


Fig. IV.6. Schéma descriptif d'un angle de torsion.

Soient quatre atomes A, B, C et D, l'angle de torsion est défini par l'expression suivante :

$$\cos \alpha = \frac{(AB \cdot BC) \cdot (BC \cdot CD)}{AB(BC)^2 \cdot CD \sin \theta \cdot \sin \theta}$$

Le tableau IV.3 regroupe les angles de torsion obtenus par diffraction X et calcul théorique.

Tableau IV.3. Angles de Torsion des atomes non hydrogène obtenues par DRX et calcul théorique (erreurs entre parenthèse).

Angles de Torsion	DRX	6-31G(d,p)	
		HF	B3LYP
C(6) – C(1) – C(2) – C(3)	–4.0(3)	–0.2	–0.2
C(6) – C(1) – C(2) – Br(2)	–178.7(1)	179.7	179.8
C(1) – C(2) – C(3) – C(4)	6.0(2)	0.2	–0.3
Br(2) – C(2) – C(3) – C(4)	–179.7(1)	179.7	179.7
C(1) – C(2) – C(3) – Br(1)	–176.9(1)	179.9	179.9
Br(2) – C(2) – C(3) – Br(1)	–2.2(2)	–0.0	–0.0
C(2) – C(3) – C(4) – C(5)	–2.0(2)	0.2	0.2
Br(1) – C(3) – C(4) – C(5)	–179.9(1)	–179.9	–179.9
C(3) – C(4) – C(5) – C(6)	–2.0 (3)	0.3	0.3
C(4) – C(5) – C(6) – C(1)	4.0(3)	–0.7	–0.8
C(4) – C(5) – C(6) – C(7)	–174.8(1)	178.0	177.9
C(2) – C(1) – C(6) – C(5)	–1.0(3)	0.7	0.7
C(2) – C(1) – C(6) – C(7)	178.0(2)	–178.1	–178.0
C(5) – C(6) – C(7) – C(8)	–164.8(2)	131.3	–51.7
C(1) – C(6) – C(7) – C(8)	16.0(3)	133.9	127.0
C(5) – C(6) – C(7) – C(9)	–94.0(2)	23.2	18.8
C(1) – C(6) – C(7) – C(9)	87.0(2)	–158.0	–162.4
C(6) – C(7) – C(8) – C(9)	106.9(2)	112.7	112.2
C(7) – C(8) – C(9) – F(1)	–103.5(2)	–108.2	–108.7
C(7) – C(8) – C(9) – C(10)	114.0(2)	109.1	107.9
C(6) – C(7) – C(9) – F(1)	–9.0(2)	–1.0	–0.9
C(8) – C(7) – C(9) – F(1)	103.9(2)	107.0	107.3
C(6) – C(7) – C(9) – C(8)	–113.1(2)	–108.1	–108.3
C(6) – C(7) – C(9) – C(10)	134.5(2)	138.8	140.8
C(8) – C(7) – C(9) – C(10)	–112.4(2)	–112.9	–110.8
F(1) – C(9) – C(10) – C(11)	2.0(3)	–169.6	1.5
C(8) – C(9) – C(10) – C(11)	144.6(2)	–24.9	146.7
C(7) – C(9) – C(10) – C(11)	–142(2)	47.9	–142.5
C(9) – C(10) – C(11) – C(12)	179.6(2)	–178.7	–179.9
C(13) – N(1) – C(12) – C(11)	–177.7(2)	179.8	–178.7
C(10) – C(11) – C(12) – N(1)	178.3(2)	179.8	–179.7
C(12) – N(1) – C(13) – O(1)	9.0(3)	0.0	11.5
C(12) – N(1) – C(13) – C(14)	–178.8(1)	–179.9	–169.5

Tableau IV.3. Angles de Torsion des atomes non hydrogène obtenues par DRX et calcul théorique (erreurs entre parenthèse) (suite).

Angles de Torsion	DRX	6-31G(d,p)	
		HF	B3LYP
O(1) – C(13) – C(14) – C(15)	-7.0(2)	0.0	-3.4
N(1) – C(13) – C(14) – C(15)	179.9(1)	179.9	177.7
C(13) – C(14) – C(15) – C(20)	142.1(1)	-179.9	-176.4
C(14) – C(15) – C(16) – C(17)	-178.1(2)	179.9	179.5
C(20) – C(15) – C(16) – C(17)	2.0(3)	0.0	0.0
C(15) – C(16) – C(17) – C(18)	-3.0(3)	0.0	-179.7
C(16) – C(17) – C(18) – C(19)	4.0(3)	0.0	-0.0
C(17) – C(18) – C(19) – C(20)	-4.0(3)	0.0	-0.0
C(14) – C(15) – C(20) – C(19)	177.8(2)	-180.0	-179.6
C(16) – C(15) – C(20) – C(19)	-3.0(3)	0.0	-0.0
C(14) – C(15) – C(20) – C(21)	-3.0(2)	0.0	0.2
C(16) – C(15) – C(20) – C(21)	176.3(2)	179.9	179.8
C(18) – C(19) – C(20) – C(15)	3.0(3)	0.0	0.0
C(18) – C(19) – C(20) – C(21)	-175.6(2)	-180.0	-179.9

Les résultats trouvés par diffraction des rayons X (DRX) et par calcul théorique sont en bon accord, sauf quelques valeurs. A titre d'exemple, on peut citer l'angle de torsion C1 – C6 – C7 – C9 de valeurs 87.0, - 158.0, -162.4° obtenues par DRX, HF et DFT respectivement.

Cette différence peut être expliquée par le fait que les calculs théoriques sont réalisés sur une molécule isolée, en phase gazeuse et à 0 K tandis que, l'étude par diffraction des rayons X est réalisée sur une molécule à l'état solide et à une température donnée.

Les valeurs des angles de torsion C1–C6–C7–C9 et C5–C6–C7–C9 de 87.0° et -94.0° respectivement montrent que le cycle aromatique C1–C2–C3–C4–C5–C6 est presque perpendiculaire sur le reste de la molécule.

En plus, des angles de torsion des groupes suivants :

Imine $C12-N1-C13-O1 = 9.0^\circ$, carbonyle $O1-C13-C14-C15 = -7.0^\circ$, méthyle benzyle $C14-C15-C20-C21 = -3.0^\circ$ et le groupe $F1-C9-C10-C11 = 2.0^\circ$ du cyclopropane indiquent que tous ces groupes sont dans le même plan.

La figure IV.7 montre la superposition de la structure obtenue à partir des résultats de la DRX et celle issue du calcul théorique utilisant la DFT.

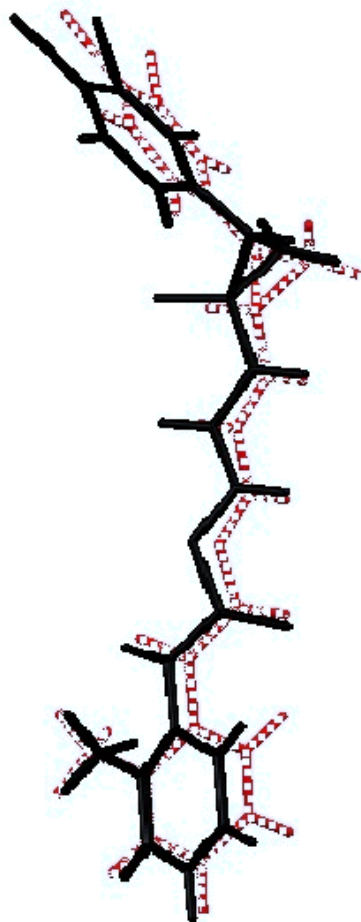


Fig. IV.7. Superposition entre la structure obtenue par DRX (noire) et l'optimisé par la méthode DFT (pointillée)

1.5. Liaisons Hydrogène

La liaison-H est l'une des interactions intermoléculaires les plus étudiées à ce jour. Elle a été découverte il y'a 90 ans, et le terme qui la désigne a été inventé à l'origine pour décrire la structure interne de l'eau. Cette interaction a depuis fait l'objet de nombreuses publications et d'ouvrages [4-5]. La liaison-H est de plus en plus utilisée par les chimistes pour induire et contrôler la formation d'assemblages moléculaires [6-7].

Donner une définition à la liaison-H est toujours sujet de débat, [8-9] même s'il faut reconnaître que les définitions modernes sont généralement très proches de celle proposée par Pauling en 1963[10]. Selon la définition livrée par Steiner dans l'article de revue qu'il a consacré à la liaison-H [11], une interaction de type D-H...A peut être appelée liaison Hydrogène si la distance H...A est inférieure à la somme des rayons de van der Waals de ces deux atomes (Steiner parle de « liaison locale »), et si le motif D-H se comporte comme un donneur de proton envers A. Cette interaction est essentiellement de nature électrostatique et de type dipôle-dipôle. Elle implique trois centres : un atome électronégatif D, l'atome donneur de liaison-H, un atome d'Hydrogène H lié de manière covalente à cet atome (le motif D-H est parfois décrit comme le fragment donneur), et un atome A électronégatif qui joue le rôle d'accepteur. D est en général un atome d'oxygène, d'azote, un halogène, un atome de soufre ou de phosphore. Des atomes de carbone riche en électrons comme des motifs $C_{sp} - H$ ou $C_{sp^2} - H$ peuvent aussi remplir la fonction de fragment donneur. Dans certains cas, le motif $C_{sp^3} - H$ de fragments méthyles ou éthyles peut aussi être impliqué dans des liaisons-H [12].

L'atome accepteur A est en générale un site riche en densité électronique, comme des atomes portant des doublets électroniques non-liant : oxygène, azote, halogène, soufre, phosphore...Des liaisons-H faibles peuvent aussi s'établir avec le nuage électronique de système π variés [13].

Un seul et même fragment donneur peut parfois être impliqué dans la formation de liaisons-H impliquant plusieurs accepteurs. Alors que la liaison-H que l'on peut considérer comme simple présentera 3 centres (D, H et A), certaines liaisons pourront impliquer 4 ou même 5 centres selon les cas.

1. 5.1. Force des différents types de liaison-H

La force de la liaison-H est étroitement liée à la nature de D et de A (présence éventuelle d'une charge, électronégativité) et à leur environnement (encombrement stérique à proximité du donneur et/ou de l'accepteur, environnement chimique,...). Globalement, elle varie entre 1 et 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour des associations entre fragments neutres, et elle peut atteindre des valeurs parfois supérieures à celles de rencontrées pour certaines liaisons covalentes quand les fragments chargés sont associés les uns aux autres.

Dans la classification proposée par Jeffrey [2] , les liaisons H fortes correspondent aux interactions ayant des énergies de liaison supérieures à 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, des distances D...A entre 2,2 et 2,5 Å et des angles D-H...A qui varient entre 170° et 180°. Les plus fortes de ces liaisons possèdent un caractère covalent marqué qui se traduit par des distances entre D, H et A très courtes. Les liaisons H modérées présentent des énergies de liaisons entre 15 et 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Leurs distances D...A varient entre 2,5 et 3 Å et des angles D-H...A entre 130° et 180° sont observés. Les liaisons H faibles possèdent des énergies inférieures à 15 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; des distances D...A entre 3 et 4,5 Å et des angles D-H...A entre 90° et 180° sont décrites pour ces liaisons.

1.5.2. Liaisons hydrogène dans le composé $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ONFBr}_2$

Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes modérées de type C-H...O et C-H...F sont présentés dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4. Les différentes liaisons hydrogènes possibles

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
C(16)-H(16)...O(1)	1.07	2.53	2.96(2)	101.7
C(11)-H(11)...F(1)	0.93	2.45	2.78(2)	101.1
C(14)-H(14A)...O(1) ⁱ	0.97	2.47	2.98(2)	113.0
C(14)-H(14B)...O(1) ⁱ	0.97	2.31	2.96(2)	123.0
C(10)-H(10)...F(1) ⁱⁱ	0.93	2.53	3.27(2)	137.1
C(8)-H(8B)...F(1) ⁱⁱ	0.97	2.37	3.19(2)	141.5

(i) $x, y-1, z$; (ii) $x, y+1, z$.

Quelques liaisons hydrogène possibles dans le composé $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ sont représentées sur la figure IV.8 par des traits discontinus. Ces liaisons sont responsables de l'empilement moléculaire dans la maille élémentaire.

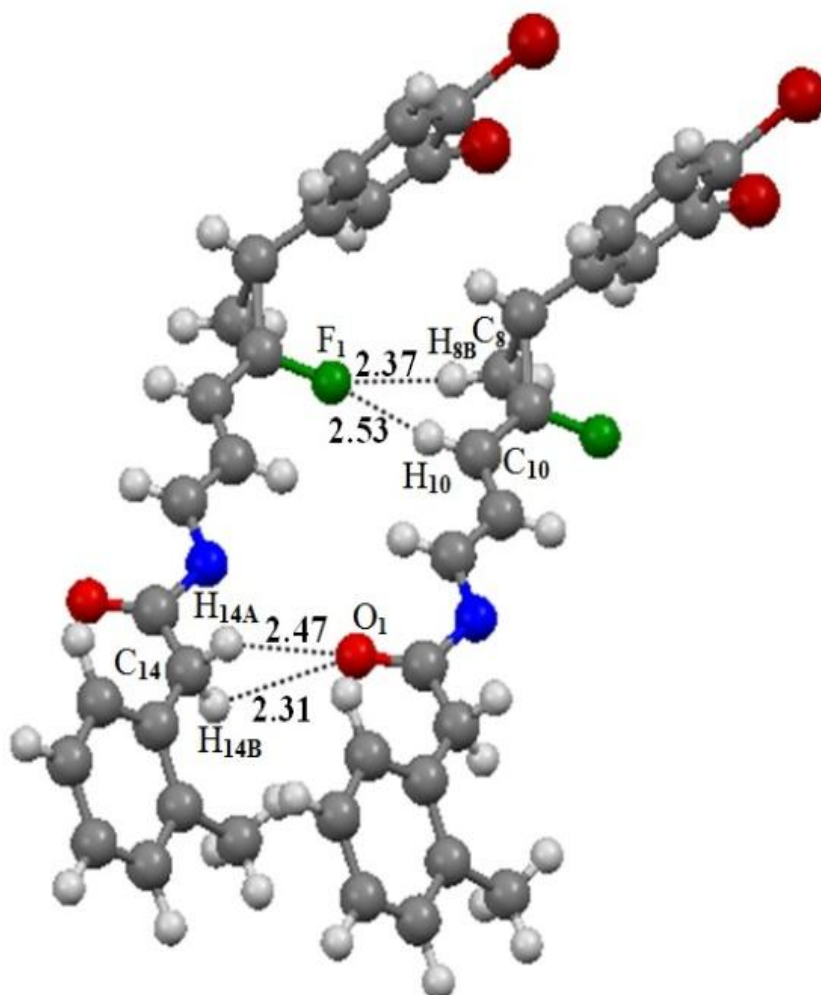


Fig. IV.8. Liaisons hydrogènes C–H...O et C–H...F

1.6. Empilement moléculaire cristallin

L'étude des liaisons hydrogène nous a permis de déduire plusieurs interactions intermoléculaires qui pourraient être responsables de l'empilement moléculaire au sein de la maille élémentaire.

La figure IV.9, illustre l'empilement moléculaire dans la maille. Cette représentation montre qu'il y a quatre molécules par maille ce qui est en bon accord avec la multiplicité du groupe d'espace $P2_1/c$.

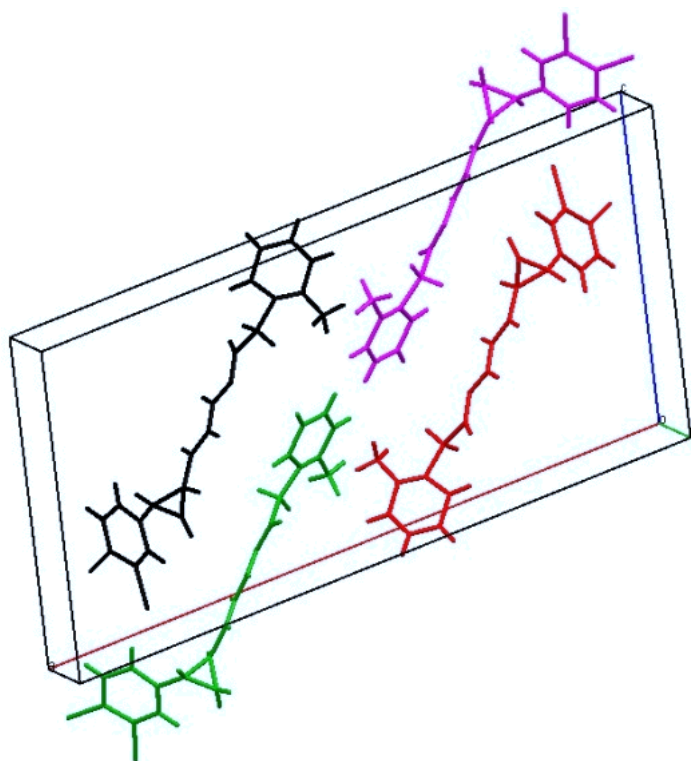


Fig. IV.9. Empilement moléculaire dans la maille élémentaire

La structure obtenue a fait l'objet d'une déposition légale à *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) sous le code **CCDC 856 387** (voir annexe).

1.7. Relation structure-activité biologique

L'étude par diffraction X a montré la présence de deux sites asymétriques C7 et C9 du cyclopropane en plus du carbone α au site C14. En outre, cette méthode permet d'établir la stéréochimie de la molécule autour de la double liaison C10 = C11.

La présence de ces sites asymétriques (C7, C9 et C14) est à l'origine de l'activité biologique du composé étudié.

L'activité biologique des pyréthroïdes est aussi liée à la présence du noyau cyclopropane dans la structure. Le noyau cyclopropane est formé par les trois atomes C7, C8 et C9.

La figure suivante montre les différents sites asymétriques de la molécule $C_{21}H_{18}ONFBr_2$.

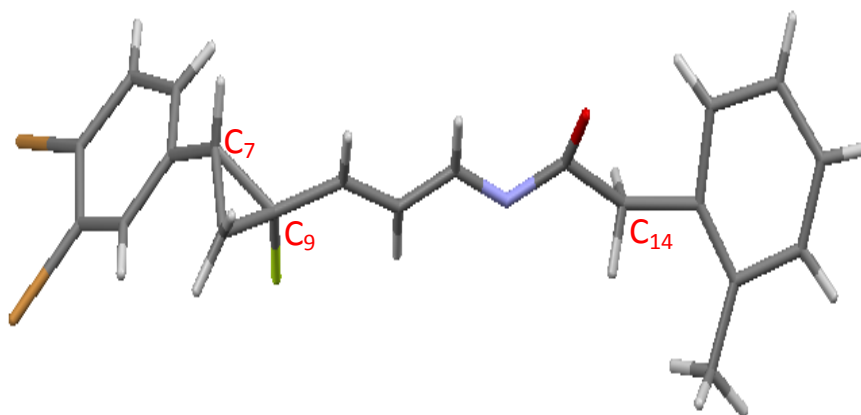


Fig.IV.10. Les différents sites asymétriques de la molécule $C_{21}H_{18}ONFBr_2$

IV.2. Analyse thermique

2.1. Introduction

Les expressions utilisées dans l'analyse structurale ont été définies sous l'hypothèse que les atomes sont fixes, c'est -à-dire qu'ils n'ont pas de déplacements thermiques. Dans la réalité, les atomes sont toujours animés d'un mouvement. L'amplitude de ces mouvements va dépendre de la température de l'expérience mais aussi de la nature des interactions dans l'environnement cristallin. Les déplacements thermiques ont pour effet de réduire les amplitudes des facteurs de structures, donc celles des intensités diffractées. Les déplacements thermiques des atomes peuvent accentuer les erreurs sur la position de ces derniers.

2.2. Facteur d'agitation thermique

L'agitation thermique des atomes (facteur de température des atomes) joue un rôle essentiel dans la résolution d'une structure cristalline. Tout cristal présente à une température donnée un désordre dû à l'agitation thermique des atomes qui le constituent [14].

Les vibrations thermiques de ces atomes autour de leurs positions d'équilibre au sein de la maille ont pour effet de diminuer l'amplitude du facteur de structure.

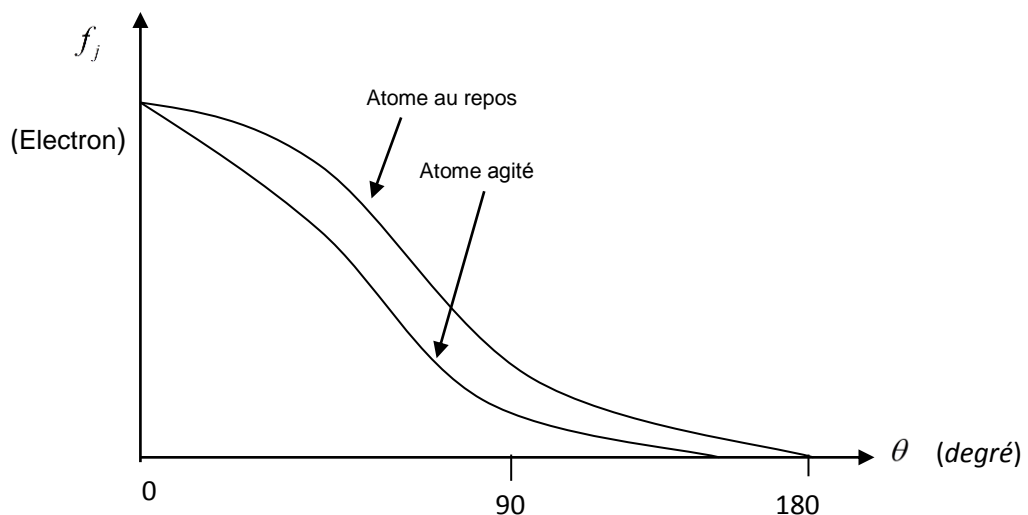


Fig. IV.11. Facteur de diffusion atomique

A cause de leurs déplacements, la densité électronique de chaque atome va être répartie dans un volume supérieur à son volume au repos, ainsi son facteur de diffusion atomique va diminuer.

D'après l'approximation de Debye-Waller [15], l'agitation thermique conduit l'atome à occuper une sphère, et le facteur de diffusion de cet atome est donné par la relation [16]

$$f = f_0 e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad \text{IV.1}$$

La correction de température [17] associée est :

$$T = e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad \text{IV.2}$$

où :

f_0 : Le facteur de diffusion de l'atome au repos ; B : le facteur de température isotrope que peut s'exprimer par la relation [18] :

$$B = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle \quad \text{IV.3}$$

$\langle U^2 \rangle$: est l'amplitude quadratique moyenne de la vibration de l'atome suivant la direction normale au plan réflecteur.

En prenant en considération la contribution de l'agitation thermique l'expression du facteur de structure devient :

$$F_{hkl} = \sum f^0 e^{(2\pi i h r_j + 8\pi^2 U_j \sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad \text{IV.4}$$

Les valeurs de B varient de 1 à 6 Å² pour les molécules minérales et organiques, quant aux macromolécules [19] elles sont en général plus élevées.

θ : Angle de diffraction.

U_j : Facteur d'agitation thermique isotrope.

Le terme en exponentielle, $(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$, représente le facteur de Debye-Waller [20]

2.3. Représentation des paramètres de déplacement

La manière la plus simple d'imaginer les déplacements atomiques, c'est qu'ils soient les mêmes dans toutes les directions, c'est à dire isotropes [21] pour les décrire on a besoin

d'un seul terme : le facteur exponentiel : $e^{(-B_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2)}$

B_{iso} : est le facteur de déplacement isotrope.

$$B_{iso} = 8\pi^2(U^2) = 79(U^2) \quad \text{IV.5}$$

On peut aussi écrire : $U_{iso} = (U^2)$

Déplacement isotrope : $e^{(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)}$

$$e^{(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad \text{IV.6}$$

Déplacement anisotrope :

$$\exp[-(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$$

$$\exp\left[-\frac{1}{4} (h^2 \beta_{12}(a^*)^2 + k^2 \beta_{22}(b^*)^2 + l^2 \beta_{33}(c^*)^2 + 2hk\beta_{12}(a^*)(b^*) + 2hl\beta_{13}(a^*)(c^*) + 2kl\beta_{23}(b^*)(c^*))\right]$$

$$\exp[-2\pi^2 (h^2 U_{11}(a^*)^2 + k^2 U_{22}(b^*)^2 + l^2 U_{33}(c^*)^2 + 2hkU_{12}(a^*)(b^*) + 2hlU_{13}(a^*)(c^*) + 2klU_{23}(b^*)(c^*))] \quad \text{IV.7}$$

Dans les cristaux, les atomes ont rarement un environnement isotrope. Une meilleure approximation consiste à décrire leurs mouvements atomiques par une ellipsoïde, avec des amplitudes de vibration différentes dans l'espace [22] comme illustrée sur la figure IV.12.

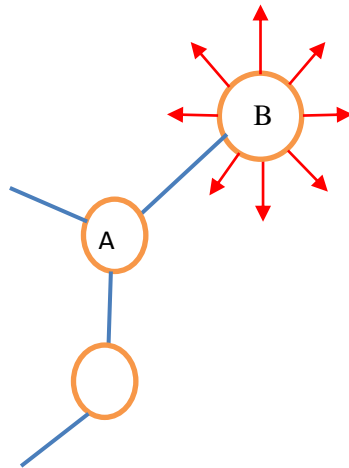


Fig. IV.12. Diverses directions de vibration

On a six paramètres de vibration anisotrope où les paramètres de déplacement sont introduits pour chaque atome, trois de ces paramètres donnent l'orientation des axes principaux de l'ellipsoïde par rapport aux axes de la maille élémentaire, l'un de ces

principaux axes est la direction du mouvement maximal et les deux autres sont perpendiculaires à celui-ci, et entre eux. Les trois autres paramètres représentent la corrélation entre les trois déplacements sur les axes principaux définis précédemment [23].

2.4. Paramètres d'agitation thermique

Les paramètres d'agitation thermique anisotropes (U_{ij}) des différents atomes non hydrogène de la molécule sont représentés dans le tableau IV.5.

Tableau. IV.5. Paramètres thermiques anisotropes des atomes : C, N, O, F et Br (Å^2)

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Br1	0.09048	0.06193	0.04047	-0.01676	0.02126	0.00874
Br2	0.06050	0.04684	0.07693	-0.01997	0.04149	-0.01170
F1	0.08568	0.02938	0.09525	0.02149	0.06076	0.02446
N1	0.02943	0.13505	0.06082	-0.01623	0.02930	0.05802
O1	0.06121	0.01637	0.08150	-0.02168	0.03430	0.00947
C1	0.00181	0.03465	0.06970	-0.01904	0.00383	-0.01732
C2	0.01242	0.06867	0.04051	0.00496	-0.02224	0.02422
C3	-0.01242	0.03728	0.09059	0.03222	0.03677	0.00179
C4	0.04420	0.08526	0.01528	0.03675	0.03675	-0.01841
C5	-0.00320	0.11805	0.08988	0.00741	0.01685	0.04784
C6	0.03854	0.02430	0.01265	0.00668	-0.01796	0.00987
C7	0.03680	0.02128	0.03118	-0.00920	0.00225	0.00986
C8	0.04746	0.00428	0.04959	-0.00163	0.02064	0.01445
C9	0.05483	0.01602	0.08923	0.03611	0.03277	0.03426
C10	0.10394	0.00324	0.03791	-0.02548	-0.01439	0.01188
C11	0.04050	0.00889	0.04364	-0.01491	0.01027	-0.03663
C12	0.00754	0.06038	0.06418	-0.00327	0.02824	0.01860
C13	0.06313	0.05208	0.00001	-0.01032	-0.03951	-0.03805
C14	0.06459	0.00001	0.00001	-0.04832	-0.03976	0.02552
C15	0.18587	0.00147	0.01022	-0.03866	-0.05981	0.05743
C16	0.36555	0.09729	0.08371	-0.04218	0.00828	-0.12044
C17	0.03640	0.13396	0.04072	-0.00242	0.01202	0.00210
C18	0.13093	0.07862	0.01934	-0.06393	0.04681	-0.01260
C19	0.11218	0.08313	0.04387	-0.03255	0.06152	0.00530
C20	0.00197	0.03974	0.12214	0.04357	-0.04872	-0.05027

C21	0.04043	0.11013	0.04753	0.02313	-0.02272	0.05384
-----	---------	---------	---------	---------	----------	---------

2.5. Modèle de blocs rigides

Le mouvement d'un bloc rigide est donc décrit par trois tenseurs T pour la translation, L pour la libration et S pour tenir compte de la corrélation entre la translation et la libration. Ces tenseurs sont obtenus par un affinement à l'aide de la méthode des moindres carrés en utilisant les paramètres atomiques thermiques observés. Il s'agit de minimiser les quantités suivantes :

$$R_W = \left[\frac{\sum w |U_{obs} - U_{cal}|^2}{\sum w U_{obs}^2} \right]^{1/2} \quad \text{IV.8}$$

$$E.S.D = \left[\frac{\sum (w(U_{obs} - U_{cal}))^2}{(N_{obs} - N_{par})(6N / \sum w^2)} \right]^{1/2} \quad \text{IV.9}$$

Où

N le nombre d'atomes inclus dans l'affinement et E.S.D est l'écart quadratique moyen.

N_{obs} est le nombre d'observations indépendants, N_{cal} est le nombre de paramètres pour les tenseurs T, L et S.

U_{obs} et U_{cal} sont respectivement, les coefficients d'agitation thermique déterminés par les rayons X et ceux calculés à partir des tenseurs T, L et S.

Afin d'améliorer le modèle T L S, un certain nombre de modèles ont été proposés où nous considérons en plus, des mouvements de libration entre les différents groupes rigides de la molécule [24].

Un exemple simple est montré sur la figure IV.13 illustrant une rotation du groupement R autour de la liaison A-B.

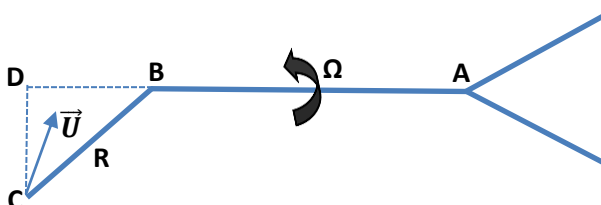


Fig. IV.13. Rotation du groupement R autour de la liaison A-B

Si l'amplitude de libration est faible, le mouvement se fera le long du vecteur

$$\vec{U} = \frac{\vec{AB} \wedge \vec{AC}}{|\vec{AB} \wedge \vec{AC}|} \text{ passant par le point C.}$$

Le module de l'amplitude de libration est le produit de la racine carrée du déplacement quadratique moyen U par la distance D du point C à l'axe de libration

$$\bar{D} = \frac{\vec{AB} \wedge \vec{AC}}{|\vec{AB}|} \quad \text{IV.10}$$

Le tenseur d'agitation thermique de l'atome C appartenant au segment R, s'écrit donc :

$$U_{ij} = T_{ij} + G_{ijkl} L_{kl} + H_{ijkl} S_{kl} + D^2 \Omega^2 n_i n_j$$

$$\text{Où} \quad DL_{ij} D^T = G_{ijkl} L_{kl} \quad \text{et} \quad D^T S_{ij} + D S^{*T} = H_{ijkl} S_{kl} \quad \text{IV.11}$$

Donc au déplacement moléculaire T, L et S, d'autres termes ($\Omega^2 D^2 n_i n_j$) correspondant au mouvement de libration sont rajoutés. Plusieurs axes de libration intramoléculaires peuvent être choisis et chacun d'eux agit sur un ou plusieurs atomes constituant la molécule.

2.5.1. Axes de libration de la molécule

L'analyse structurale de la molécule nous a conduits à prendre en considération quatre libres rotations possibles le long de la chaîne moléculaire comme illustre la figure IV.14, à savoir :

- 1- Une rotation autour de la liaison C6–C7
- 2- Une rotation autour de la liaison C9–C10
- 3- Une rotation autour de la liaison C13–C14
- 4- Une rotation autour de la liaison C14–C15

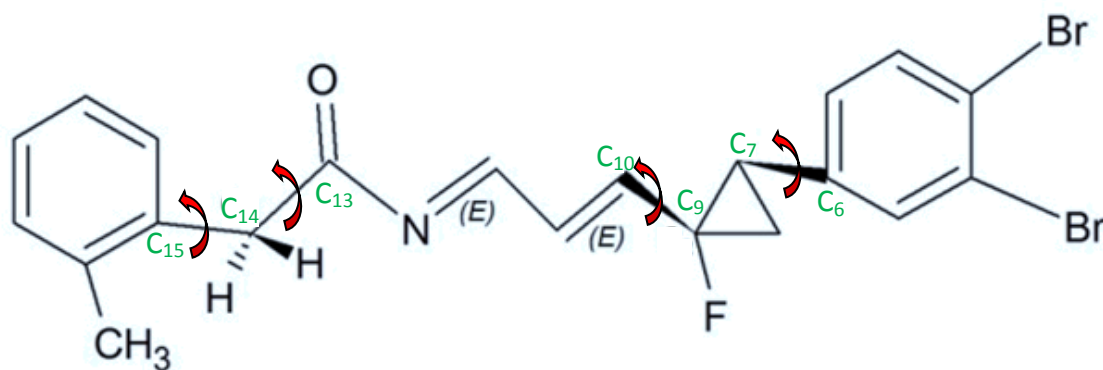


Fig. IV.14. Libration entre les groupes rigides

Le déplacement d'un bloc rigide par rapport à une position moyenne peut se décomposer en une simple rotation $\vec{\lambda}$ suivie d'une translation t . Si \vec{r} est la position d'un atome, définie dans le repère moléculaire, le déplacement de l'atome peut s'exprimer par [25] :

$$\vec{u} = \vec{t} + D \cdot \vec{\lambda} \quad \text{IV.12}$$

Où, D est un tenseur dépendant de la rotation : $D = \begin{bmatrix} 0 & r_3 & -r_2 \\ -r_3 & 0 & r_1 \\ r_2 & -r_1 & 0 \end{bmatrix}$

Le déplacement quadratique moyen de cet atome est obtenu par le produit direct de l'expression précédente, soit :

$$U_{ij} = T_{ij} + D^t \cdot S_{ij} + D \cdot S_{ji} + D \cdot L_{ij} \cdot D^T \quad \text{IV.13}$$

En général, S est une matrice non symétrique, équivalente à une rotation dont l'axe ne passe pas par le centre de la molécule. Cette matrice n'intervient que pour les molécules non symétriques.

2.5.2. Description des paramètres d'agitation thermique dans un bloc rigide

L'analyse thermique du composé $C_{21}H_{18}OFNBr_2$ a été réalisée en utilisant le programme THMA14 [26]. Nous avons introduit dans les calculs, les librations entre les groupes rigides désignés par les quatre axes de libration définies auparavant.

Les composantes des tenseurs T, L et S exprimées dans le système cristallin, sont reportées dans le tableau III.5.

Tableau. IV.6. Paramètres des blocs rigides exprimés dans le système cristallin

$T \text{ (rad}^2\text{)}$	$L \text{ (Å}^2\text{)}$
$\begin{pmatrix} 0.00633 & 0.00106 & -0.00009 \\ & 0.00099 & -0.00042 \\ & & -0.00013 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.05279 & 0.00570 & -0.00601 \\ & 0.05622 & -0.01069 \\ & & 0.01180 \end{pmatrix}$
$S \text{ (rad Å)}$	
$\begin{pmatrix} 0.00020 & 0.00111 & -0.00105 \\ -0.00151 & 0.00067 & -0.00040 \\ -0.00323 & 0.00015 & -0.00087 \end{pmatrix}$	

2.6. Détermination des paramètres d'agitation thermique des atomes hydrogènes

Comme cela a été expliqué, la clé de la diffraction des rayons X est l'interaction rayon X-électron. L'atome d'hydrogène est l'atome le plus léger avec seulement un électron de valence et aucun électron de cœur.

La présence d'électrons de cœur est essentielle pour localiser les atomes : les électrons de cœur restent au voisinage du noyau de l'atome selon une distribution assumée sphérique ce qui permet de confondre le centre de cette distribution avec la position de ce dernier. Même avec des données de diffraction d'excellente qualité, les atomes d'hydrogène ne peuvent être localisés par affinement.

Afin de conduire l'affinement vers un modèle final réaliste, les positions des atomes d'hydrogène sont, en générale, contraintes de manière à imposer la longueur de leur liaison covalente.

Les valeurs des longueurs de liaisons X-H utilisées sont généralement issues de modèles atomiques obtenus par diffraction des neutrons. Les neutrons, à la différence des rayons X, interagissent avec les noyaux des atomes ce qui permet de localiser avec précision les

atomes d'hydrogène comme les atomes lourds. Les longueurs standard des liaisons covalentes des atomes d'hydrogènes sont données dans les tables internationales de cristallographie [27].

De plus, la distribution électronique de l'hydrogène étant non sphérique, les paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ne peuvent être affinés et sont, par conséquent, assumés isotropes et contraints à une relation de proportionnalité avec les paramètres d'agitation thermique isotropes moyens de leurs atomes « donneur ». Cette contrainte sur le paramètre d'agitation thermique de l'hydrogène est appelée « Riding Model ».

Ces dernières années, le modèle utilisé pour modéliser les atomes d'hydrogène fût sujet à débat [28].

Le modèle utilisé dans notre cas repose sur l'hypothèse que les déplacements quadratiques d'agitation thermique des atomes d'hydrogène peuvent être décomposés en deux contributions supposées décorrélées : une contribution dite « externe » U_{Rigide}^{ij} liée au mouvement de corps rigide du groupement chimique rigide considéré et une contribution dite « interne » $U_{interne}^{ij}$ due aux vibrations propres de ses atomes d'hydrogène.

$$U^{ij} = U_{Rigide}^{ij} + U_{interne}^{ij} \quad \text{IV.14}$$

La contribution « externe » correspond à l'agitation thermique d'ensemble du groupement chimique dans le repère globale auquel appartient l'atome d'hydrogène. Les déplacements quadratiques d'agitation thermique de l'atome de l'hydrogène appartenant à ce groupement chimique supposé rigide sont obtenus par analyse T.L.S réalisée par le programme THMA14.

La contribution « interne » correspond à l'agitation thermique de l'atome d'hydrogène dans le repère local du groupement chimique. Cette contribution « interne » est la somme des contributions des différents modes vibrationnels internes du groupement chimique.

Elle est estimée à partir de déplacements quadratiques internes d'atomes d'hydrogène appartenant à différents groupements chimiques usuels. Ces données ont été dérivées d'études par diffraction neutronique de différents composés organiques et ont été tabulées.

Les valeurs des paramètres d'agitation thermique anisotropes U_{ij} des atomes d'hydrogène calculées sont données dans le tableau IV.8.

Tableau. IV.7. Paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène obtenus après analyse thermique

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
H7	0.0805	0.0309	0.0918	0.0197	0.0380	0.0210
H14A	0.0504	0.0394	0.0411	0.0002	0.0001	0.0111
H14B	0.0462	0.0628	0.0422	-0.0004	0.0018	0.0091
H1	0.0506	0.0435	0.0608	-0.0048	0.0141	0.0073
H12	0.0832	0.0360	0.0635	0.0017	0.0265	0.0123
H17	0.1210	0.0483	0.0523	-0.0261	0.0294	-0.0001
H8A	0.1002	0.0570	0.0855	-0.0294	0.0518	-0.0102
H8B	0.0646	0.0659	0.0619	-0.0208	0.0227	0.0007
H21A	0.0463	0.1409	0.0536	-0.0027	0.0084	0.0073
H21B	0.0548	0.1227	0.0722	0.0143	0.0209	0.0169
H21C	0.0491	0.0904	0.0604	0.0141	0.0125	0.0185
H16	0.0900	0.0411	0.0489	-0.0080	0.0166	0.0098
H5	0.0412	0.0526	0.0700	0.0280	0.0051	0.0268
H4	0.0363	0.0915	0.0717	0.0103	0.0031	0.0107
H10	0.0863	0.0356	0.0750	0.0007	0.0353	0.0104
H11	0.0380	0.0437	0.0431	0.0109	-0.0019	0.0192
H19	0.0685	0.0949	0.0554	-0.0282	0.0197	-0.0175
H18	0.0997	0.0627	0.0465	-0.0497	0.0252	-0.0282

La figure IV.15 illustre les ellipsoïdes d'agitation thermique anisotrope des différents atomes de la molécule après l'analyse thermique par le programme THMA14. Nous pouvons remarquer que l'agitation thermique des atomes hydrogène est très importante par rapport aux atomes non hydrogène. Cette différence peut être due à la position des atomes H dans les différentes extrémités de la molécule.

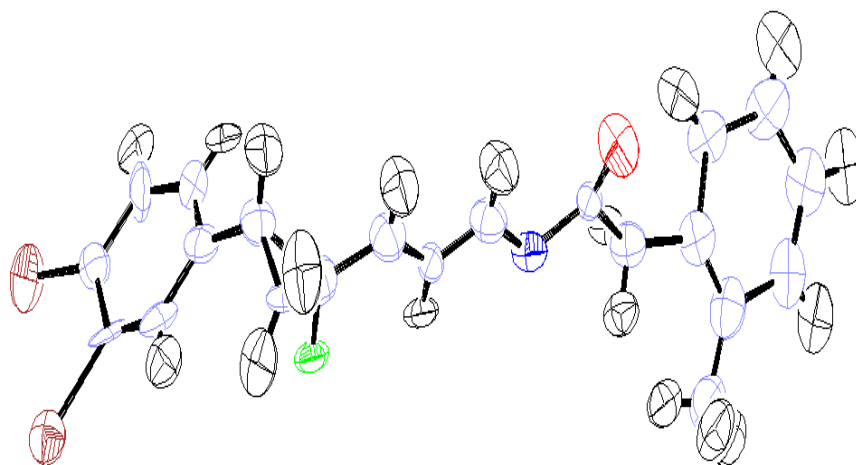


Fig. IV.15. Ellipsoïdes d'agitation thermique des différents atomes de la molécule après analyse thermique.

2.7. Conclusion

Les résultats obtenus à l'issue de cette phase de calcul nous indiquent qu'une bonne analyse thermique nécessite au préalable l'enregistrement d'un spectre à basse température.

Nous avons remarqué aussi que les paramètres (T, L, S) obtenus reproduisent parfaitement les tenseurs d'agitations thermiques des différents atomes. Ce qui témoigne de la stabilité de la structure retenue et la qualité des données enregistrées ainsi que la validité du modèle de bloc rigide choisi.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] J. L. Martin, A. George, traité des matériaux, presses polytechniques et universitaires Romands. **1998**.
- [2] J. Tessier, A. Teche, J. P. Demoute, *Proceedings of the 5th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry*, J. Miyamoto, P. C. Kearney, Ed., Pergamon Press: Oxford, New York, 197–202. **1983**.
- [3] J. Tessier, A. Teche, J. P. Demoute, *Pesticide Chemistry: Human Welfare and the Environment*, J. Miyamoto, P. C. Kearney Ed., Pergamon Press: Oxford, New York, 1, 95–100. **1983**.
- [4] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, 310, 1166-1170, **2005**.
- [5] A. M. Beatty, *Coord. Chem. Rev.* 246, 131-143, **2003**.
- [6] M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 445-447, **2008**.
- [7] P. J. Langley, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* 28, 279-291, **1999**.
- [8] C. Janiak, *Dalton Trans.* 2781-2804, **2003**.
- [9] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* 112, 3959-4015, **2012**.
- [10] M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.* 240, 157-166, **2003**.
- [11] G. Couderc, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* 39, 1545-1554, **2010**.
- [12] N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* 20, 10588-10597, **2010**.
- [13] J. Tian, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, *Cryst Eng Comm*, 14, 1909-1919, **2012**.
- [14] J. L. Martin, A. George, traité des matériaux, presses polytechniques et universitaires Romands, **1998**.
- [15] C. Kittel, *Physique de l’état solide*, 5ème édition, Dunod, Paris, 1983.
- [16] M. Van Meersseneef, J.F. Dupont, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Vander-édition **1973**.
- [17] R. Ouahes, *Elements de Radiocristallographie*, office des publications Universitaires, **1995**.
- [18] C. Giacovazzo, *The diffraction of x-rays by crystals*. In: *Fundamentals of Crystallography*, 2 e édition (Ed.C. Giacovazzo).Oxford University press: Oxford.pp.157-158, **2002**.

- [19] D. Ringe, J. Kuriyan, G. A. Petsko, M. Karplus, H. Frauenfelder, R. F. Tilton, I. D. Kuntz, Temperature dependence of protein structure and mobility. *Trans. Amer. Cryst. Assn.* 20, 109-122, **1984**.
- [20] P. Debye, Influence of heat motion on the interference phenomena of Röntgen rays. *Verhandlungen der Deutschen Physicalischen Gesellschaft.* 15, 678-689, **1913**.
- [21] I. Waller, The influence of thermal agitation of crystal atoms upon the intensity, position and sharpness of X-ray spectral lines. *Annalen der Physik* 83,153-183, **1927**.
- [22] M. M. Woolfson, *An Introduction to X-ray Crystallography.* 2e edition. Cambridge University Press: Cambridge 175-179, **1997**.
- [23] R. X. Fischer, E. Tillmanns, The equivalent isotropic displacement factor *Acta Cryst.*C44, 775-776, **1988**.
- [24] J. D. Duritz, D. N. J. White *Acta. Cryst.*, N°A29, pp.93-94,**1973**.
- [25] V.Schomaker, K.N Trueblood *Acta Cryst.*, B24, 63-76,**1968**.
- [26] K. N. Trueblood "Programm THMA14", Departement of chemistry and biochemistry, Universi of Californie, Los Angeles, **1990**.
- [27] F.H.Allen, O.Kennard, D. Watson, L. Brammer, A. Orpen, R. Taylor. *Intezrnational Tables for Crystallography*, volume C, chapter 9.5, 685-705. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, **1992**.
- [28] P. Munshi, A. O. Madsen, M. A. Spackman, S. Larsen, R. Destro. *Acta Crystallographica*, A64, 465-475, **2008**.

The background features a white page with three blue circular elements of varying sizes. Each circle is composed of concentric rings of different shades of blue. Two thin blue lines intersect at the top left, forming a V-shape that frames the circles. The text is centered in the lower half of the page.

*Conclusion générale
et perspectives*

Conclusion et Perspectives

L'étude présentée dans ce manuscrit nous a permis, en premier point, de déterminer la structure absolue de la molécule $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal et par calcul théorique.

En effet, la résolution structurale à partir des intensités diffractées n'était pas directe et que beaucoup de précautions devaient être prises aussi bien dans le domaine expérimental qu'au niveau de traitement des données brutes.

Ceci exige tout d'abord un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction du matériau étudié, suivi d'un traitement approprié de ces intensités. Nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour réduire ces intensités en tenant compte des différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter les mesures, pour donner finalement les meilleurs facteurs de structure.

Les méthodes directes ont été utilisées pour résoudre le problème de la phase. La résolution structurale a été effectuée à l'aide du programme ShelxS, ce qui nous a permis de positionner les atomes dans la maille. Ces positions atomiques ont été améliorées en utilisant le programme d'affinement structural, le Shelxl.

Les longueurs des liaisons ainsi que les angles de valence obtenues par l'analyse structurale sont en bon accord avec les distances et les angles théoriques. Ceci témoigne de la qualité de la structure retenue.

Lors de cette étude cristallographique, nous avons pu obtenir la géométrie structurale de cette molécule organique et nous avons constaté que la cohésion dans l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène de type C–H...O et C–H...F.

La structure obtenue a fait l'objet d'un dépôt légal au Cambridge Crystallographic Data Center sous le code CCDC 856387.

Comme le composé étudié est un insecticide, son activité biologique est due à la structure moléculaire et dépend essentiellement de la stéréochimie des atomes de

carbone asymétriques au niveau du cyclopropane, nous pouvons dire que parmi les huit isomères possibles, notre molécule exhibe l'isomère 1R, 2R trans.

A partir des méthodes de calcul basées sur la fonctionnelle de la densité DFT et l'approximation Hartree-Fock HF, nous avons fait un calcul d'optimisation géométrique de la molécule $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ avec la base 6-31G (d,p), pour aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction des rayons X.

Un bon accord est observé en comparant les longueurs de liaison calculées par la DFT et celles de l'expérience. Cet accord est moins bon pour celles déterminées par l'approximation HF.

On constate aussi qu'un bon accord a été remarqué pour les angles de valence issu du calcul réalisé par la méthode DFT et celui obtenu par l'expérience DRX.

Une analyse thermique a été réalisée afin de vérifier la stabilité de la structure et pour s'assurer de la qualité des données enregistrées.

Nous préconisons comme travail ultérieur de compléter cette étude par les résultats d'une expérience de diffraction neutronique. Cette analyse permet d'obtenir les paramètres structuraux des atomes d'hydrogène.

L'ambition sous-jacente à ce travail, au-delà de la détermination structurale est l'analyse de la densité électronique de la molécule $C_{21}H_{18}ONFBr_2$. Ceci exige un enregistrement des données à basse température pour minimiser l'effet de l'agitation thermique.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each composed of concentric rings of different shades of blue. These circles are arranged vertically, with the largest at the top and bottom, and a smaller one in the middle. Two thin blue lines intersect at a point to the left of the circles, forming a V-shape that frames the central text.

Annexes

Programmes de BLESSING

Présentation de la chaîne des programmes utilisés dans le traitement des données :

CAD4TAPE :-

Ce programme décode les données de l'enregistrement et crée le fichier.REW, ce dernier étant en langage binaire ce qui permet un gain de temps appréciable lors de la lecture par les autres programmes exécutables. Le fichier.REW contient les informations relatives aux différentes réflexions.

REFPK :

Ce programme examine et analyse les profils des réflexions. Son exécution nécessite le fichier.REW donné par le CAD4TAPE et nécessite également les données du fichier REFPK.DAT que l'utilisateur doit fournir

BGLP :

Le lancement de REFPK donne naissance au fichier BGLP.DATE. Ce dernier contient les paramètres permettant au BGLP de calculer les limites ainsi que les positions des centres de toutes les réflexions. Ce programme ajuste une ligne droite au fond continu lequel est retranché par la suite. Il corrige également l'intensité mesurée du phénomène de Lorentz polarisation et calcule l'intensité nette intégrée.

SORTAV :

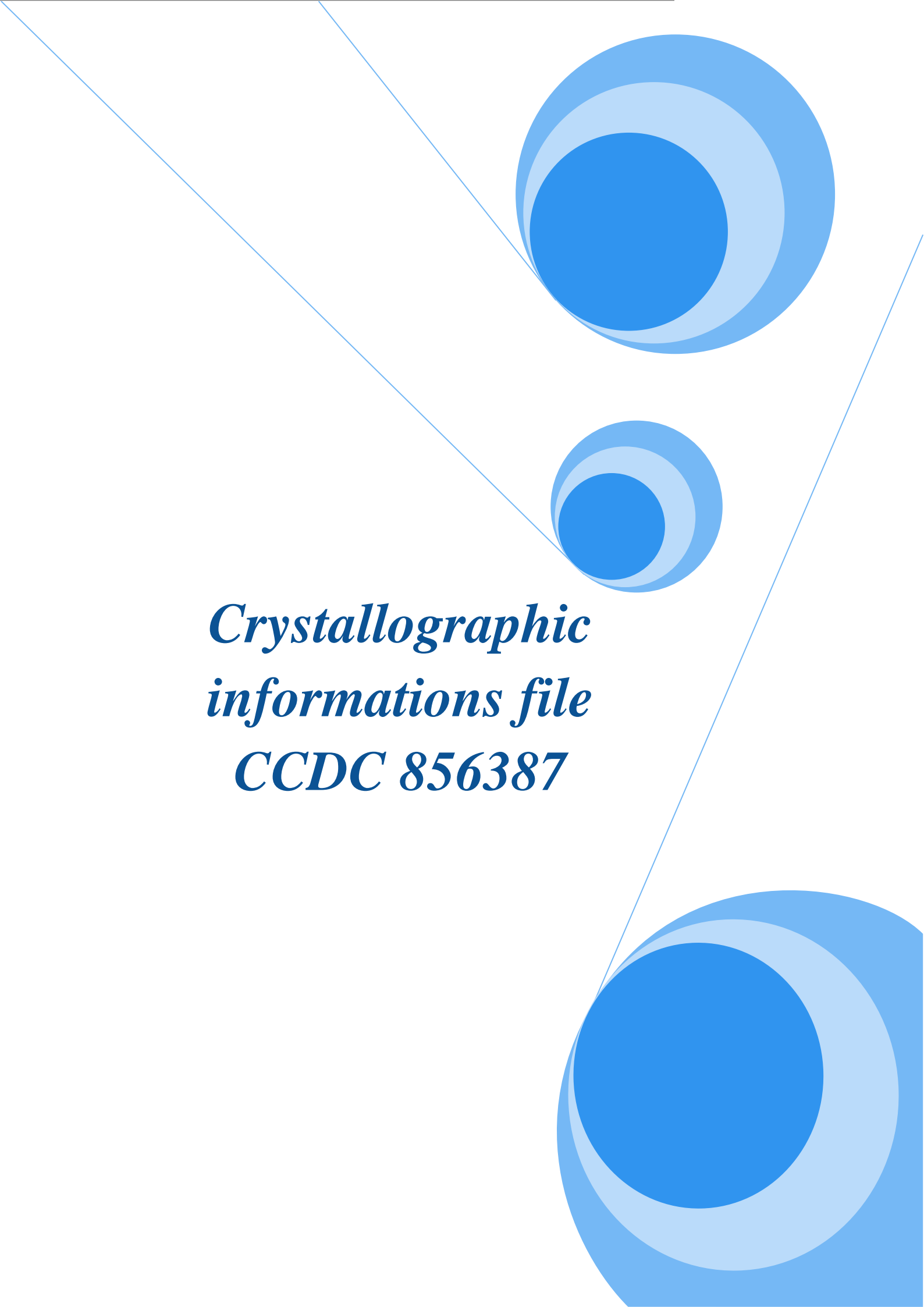
Ce programme calcule la moyenne des réflexions équivalentes. Pour le lancer, l'utilisateur doit posséder le fichier.BGLP et doit également remplir le fichier SORTAV.DAT qui contient essentiellement les conditions de réflexions et comme le groupe de symétrie.

SCALE3 :

Le programme SCALE3 permet de corriger les intensités des réflexions de référence de leur décroissance au cours du temps. On peut aussi connaître la valeur de l'intensité d'une réflexion mesurée à l'instant t s'il n'y avait pas eu de décroissance.

Les Distances Inter Atomiques Théoriques

Type de liaison		Longueur (Å)
C – C	Sp ³ – Sp ³	1.53
	Sp ³ – Sp ²	1.50
	Sp ³ – Sp ¹	1.46
	Sp ² – Sp ²	1.45
	Aromatique	1.39
	C _{ar} – Sp ²	1.47
	C _{ar} – C _{heterocycle}	1.49
C = C	>C=C	1.33
	>C=C=C	1.31
	>C=C=C=C<	1.28
C ≡ C		1.20
C – N	Sp ³ – Sp ³	1.47
	Sp ² – Sp ²	1.36
C = N		1.28
C – O	R-O-R	1.43
	RCO-OR	1.34
	RCOO-R	1.44
C = O	>C=O	1.20
C - F	Sp ³ -F	1.38
C – Br	Sp ³ -Br	1.97
	Sp ² -Br	1.88
C – H	Sp ³ - H	1.09
	C _{ar} - H	1.08
	Sp ² -H	1.07
N – O	>N-O-	1.36
	N _{Sp2} -O-C	1.42

The background features a white page with three large, overlapping blue circles of varying sizes. Each circle is composed of concentric layers of different shades of blue, creating a 3D effect. Two thin, light blue lines intersect at the top left and extend diagonally across the page, framing the central text.

***Crystallographic
informations file
CCDC 856387***

X-ray structure of a new pyrethroid C₂₁H₁₈ONFBr₂

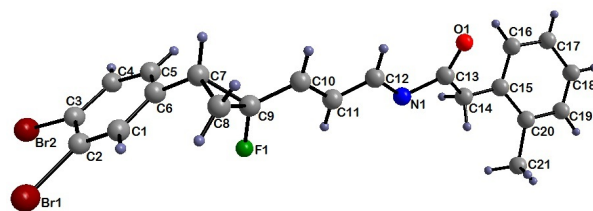
Salem Yahiaoui, Abdelkader Chouaih and Fodil Hamzaoui*

Laboratoire LTPS, département de Génie procédés, Université de Mostaganem, Mostaganem, Algérie

Correspondence email: yahsalem67@yahoo.fr

Abstract

An X-ray diffraction study of C₂₁H₁₈ONFBr₂, N-[3-[2-(3,4-Dibromo-phenyl)-1-fluoro-cyclopropyl]-allylidene]-2-tolyl-acetamide, establishes the molecular structure and the configuration of the asymmetric C atoms. This compound crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁*c*, *a* = 28.3452 Å, *b* = 4.9311 Å, *c* = 14.257 Å. *Z* = 4, *V* = 1943.5 Å³. The residual factor is about 0.0629 for the observed structure factors with $I > 3\sigma(I)$.



Comment

Biological activity in pyrethroid is related to molecular structure and depend strongly on the stereochemistry at the asymmetric centers (Hamzaoui & Baert, 1996). In this context the C₂₁ H₁₈ O N F Br₂ compound is a useful intermediate in the synthesis of some pyrethroid insecticides. Intramolecular distances and angles are given in table-2. The experimental details are summarized in the table given below. The structure was determined using *SHELXS97* (Sheldrick, 1997) and refined with *SHELX97* (Sheldrick, 1997). The knowledge of the stereochemistry of the double bond C₁₀ = C₁₁ and N = C₁₂, allows chemists to predict precisely following step of the chemical synthesis of the concerned insecticide (Tessier, Teche et Demoute, 1982).

Computing details

Data collection: '*CAD-4-PC* Software (Enraf-Nonius, 1992)'; cell refinement: '*SET4* and *CELDIM* in *CAD-4-PC* Software (Enraf-Nonius, 1992)'; data reduction: *DREAM* (Blessing, 1989); program(s) used to solve structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: '*ORTEP* (Johnson, 1996) and *PLATON* (Spek, 1999)'; software used to prepare material for publication: '*SHELXL97* and *WORDPERFECT* macro PREP8 (Ferguson, 1998)'.

Acknowledgements

We thank D. Babin and J. P. Demoute from Roussel Uclaf Company (Romainville, France) for suggesting this work and providing the samples.

References

- Baert, F., Guelzim, A. & Germain, G. (1991). *Acta Cryst. (1991)*, **C47**, 768–771.
- Hamzaoui, F. & Baert, F. (1996). *Acta Cryst. (1996)*, **C52**, 689–690.
- Hamzaoui, F., Lamiot, J. & Baert, F. (1993). *Acta Cryst. (1992)*, **C49**, p818–820.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELXS76*, Program for crystal structures determination, Univ. of Cambridge, England.
- Sheldrick, G. M. (1986). *SHELXS86*, Program for the solution of crystal structures, Univ. of Göttingen, Germany.
- Stewart, R. F., Davidson, E. R. & Simpson, W. T. (1965). *Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- Tessier, J., Teche, A. & Demoute, J. P. (1982). *Proceedings of the 5th IUPAC International Condress of Pesticide Chemistry*, edited by J. Myamoto & P. C. Kearney. London: Pergamon Press.

Figure 1

Figure 1: Perspective view of the molecule

Figure 2

Figure 2: An *ORTEP* (Jonson, 1976) thermal ellipsoid view depicting the numbering scheme

N-[3-[2-(3,4-Dibromo-phenyl)-1-fluro-cyclopropyl]-allylidene]-2-?-tolyl-acetamide

Crystal data

$C_{21}H_{18}Br_2FNO$	$F(000) = 952$
$M_r = 479.18$	$D_x = 1.638 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/c$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71070 \text{ \AA}$
Hall symbol: $-P 2_1/c$	Cell parameters from 25 reflections
$a = 28.3452 (10) \text{ \AA}$	$\theta = 2.0\text{--}29.6^\circ$
$b = 4.9311 (10) \text{ \AA}$	$\mu = 4.19 \text{ mm}^{-1}$
$c = 14.257 (2) \text{ \AA}$	$T = 298 \text{ K}$
$\beta = 102.7654 (10)^\circ$	Prism, colourless
$V = 1943.5 (5) \text{ \AA}^3$	$0.32 \times 0.27 \times 0.10 \text{ mm}$
$Z = 4$	

Data collection

Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer	5608 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.0000$
graphite	$\theta_{\text{max}} = 30.0^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.2^\circ$
$\theta/2\theta$ scans	$h = 0 \rightarrow 39$
Absorption correction: gaussian (DENZO-SMN; Otwinowski & Minor, 1997)	$k = 0 \rightarrow 6$
$T_{\text{min}} = 0.272$, $T_{\text{max}} = 0.658$	$l = -20 \rightarrow 19$
5621 measured reflections	3 standard reflections every 120 min
5621 independent reflections	intensity decay: none

Refinement

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.063$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.159$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1P)^2]$
$S = 1.14$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
5621 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.044$
237 parameters	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.94 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.71 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction correction: SHELXL, $F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
	Extinction coefficient: 1.0000 (9)

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R- factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Br1	0.10735 (9)	0.7594 (5)	0.84208 (13)	0.0640 (8)
Br2	0.01756 (8)	0.5824 (5)	0.65609 (15)	0.0587 (7)
F1	0.2257 (4)	1.092 (2)	0.5949 (8)	0.061 (3)
O1	0.3315 (5)	1.725 (2)	0.2484 (9)	0.053 (4)
C6	0.1333 (6)	1.222 (3)	0.6199 (11)	0.028 (4)
C2	0.1047 (5)	0.916 (4)	0.7195 (10)	0.032 (4)

C20	0.4245 (6)	1.231 (4)	0.1452 (11)	0.043 (5)
C7	0.1666 (6)	1.440 (4)	0.6055 (11)	0.033 (4)
H7	0.1509	1.5977	0.5700	0.040*
C14	0.3549 (4)	1.297 (3)	0.2137 (8)	0.030 (4)
H14A	0.3788	1.2086	0.2635	0.045*
H14B	0.3318	1.1587	0.1856	0.045*
C15	0.3802 (5)	1.377 (3)	0.1383 (11)	0.035 (4)
C13	0.3286 (6)	1.487 (4)	0.2637 (11)	0.037 (6)
C1	0.1354 (5)	1.105 (4)	0.7066 (12)	0.035 (4)
H1	0.1633	1.1688	0.7672	0.042*
C12	0.2817 (6)	1.479 (3)	0.3850 (12)	0.035 (5)
H12	0.2763	1.6637	0.3735	0.042*
C17	0.3914 (8)	1.610 (5)	0.0038 (11)	0.068 (7)
H17	0.3788	1.7533	-0.0536	0.081*
C8	0.2122 (5)	1.500 (4)	0.6757 (11)	0.031 (5)
H8A	0.2196	1.3931	0.7342	0.037*
H8B	0.2222	1.6886	0.6839	0.037*
C21	0.4456 (7)	1.029 (5)	0.2224 (14)	0.063 (6)
H21A	0.4643	1.1226	0.2771	0.095*
H21B	0.4661	0.9043	0.1981	0.095*
H21C	0.4200	0.9302	0.2411	0.095*
C9	0.2158 (7)	1.364 (3)	0.5839 (14)	0.043 (5)
C16	0.3633 (6)	1.566 (4)	0.0721 (11)	0.039 (5)
H16	0.3303	1.6773	0.0712	0.047*
C3	0.0643 (6)	0.834 (3)	0.6433 (12)	0.033 (5)
C5	0.0999 (5)	1.146 (4)	0.5440 (14)	0.050 (6)
H5	0.1001	1.2310	0.4743	0.060*
C4	0.0640 (6)	0.955 (4)	0.5529 (11)	0.044 (5)
H4	0.0363	0.9008	0.4908	0.053*
C10	0.2377 (8)	1.488 (3)	0.5075 (12)	0.049 (6)
H10	0.2334	1.6737	0.4968	0.059*
N1	0.3077 (5)	1.342 (4)	0.3339 (12)	0.045 (9)
C11	0.2627 (6)	1.355 (3)	0.4542 (12)	0.040 (4)
H11	0.2675	1.1700	0.4640	0.047*
C19	0.4508 (9)	1.285 (5)	0.0739 (15)	0.067 (7)
H19	0.4834	1.1723	0.0730	0.081*
C18	0.4354 (9)	1.474 (5)	0.0080 (17)	0.076 (8)
H18	0.4570	1.5240	-0.0432	0.091*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Br1	0.0981 (18)	0.0592 (15)	0.0384 (10)	-0.0164 (14)	0.0231 (10)	0.0101 (12)
Br2	0.0659 (15)	0.0446 (13)	0.0757 (15)	-0.0184 (13)	0.0374 (12)	-0.0108 (13)
F1	0.090 (9)	0.019 (6)	0.093 (8)	0.011 (7)	0.057 (7)	0.011 (7)
O1	0.082 (10)	0.016 (7)	0.076 (9)	-0.005 (7)	0.049 (7)	0.000 (7)
C3	0.040 (11)	0.037 (10)	0.044 (10)	-0.017 (8)	0.030 (9)	-0.013 (8)
C4	0.042 (11)	0.043 (14)	0.039 (9)	0.019 (11)	0.017 (8)	0.020 (10)
C5	0.021 (8)	0.069 (15)	0.062 (12)	-0.015 (9)	0.025 (8)	-0.010 (11)
C6	0.040 (11)	0.022 (9)	0.025 (8)	0.001 (9)	0.014 (8)	0.001 (8)

structure report

C2	0.017 (7)	0.048 (11)	0.027 (8)	0.002 (9)	-0.002 (6)	0.007 (9)
C7	0.037 (10)	0.028 (11)	0.035 (9)	0.015 (10)	0.010 (8)	0.017 (9)
C13	0.040 (11)	0.028 (11)	0.024 (8)	0.007 (9)	-0.002 (8)	0.012 (8)
C14	0.031 (7)	0.034 (8)	0.035 (6)	0.020 (6)	0.009 (5)	0.003 (6)
C15	0.033 (8)	0.030 (9)	0.042 (10)	0.015 (7)	0.016 (7)	0.002 (8)
C16	0.029 (9)	0.053 (12)	0.028 (9)	-0.002 (10)	-0.013 (7)	-0.008 (10)
C8	0.036 (10)	0.017 (11)	0.042 (10)	0.003 (8)	0.003 (8)	-0.004 (9)
C9	0.069 (15)	0.020 (10)	0.053 (11)	0.016 (10)	0.025 (10)	0.012 (8)
C10	0.069 (15)	0.020 (10)	0.053 (11)	0.016 (10)	0.025 (10)	0.012 (8)
C1	0.026 (9)	0.038 (10)	0.040 (12)	-0.008 (8)	0.009 (8)	-0.007 (10)
C12	0.019 (9)	0.029 (11)	0.064 (12)	-0.004 (8)	0.021 (9)	-0.003 (9)
C17	0.089 (17)	0.089 (19)	0.023 (8)	-0.043 (16)	0.006 (10)	0.011 (10)
N1	0.040 (10)	0.047 (14)	0.055 (12)	0.019 (9)	0.028 (9)	0.019 (10)
C11	0.052 (11)	0.021 (10)	0.049 (10)	-0.003 (8)	0.020 (9)	-0.002 (8)
C18	0.09 (2)	0.083 (19)	0.074 (16)	-0.046 (15)	0.054 (15)	-0.024 (14)
C19	0.10 (2)	0.057 (16)	0.059 (13)	-0.013 (15)	0.043 (14)	-0.006 (14)
C20	0.039 (10)	0.047 (13)	0.037 (10)	0.021 (10)	-0.007 (8)	0.006 (11)
C21	0.042 (13)	0.068 (17)	0.057 (13)	0.012 (12)	0.012 (10)	-0.002 (13)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

C1—H1	1.0758	C11—C12	1.37 (2)
C1—C2	1.32 (2)	C12—N1	1.33 (2)
C1—C6	1.35 (2)	C12—H12	0.9302
C2—C3	1.45 (2)	C13—O1	1.201 (18)
C2—Br1	1.897 (15)	C13—N1	1.46 (2)
C3—C4	1.42 (2)	C13—C14	1.475 (15)
C3—Br2	1.853 (16)	C14—C15	1.473 (14)
C4—C5	1.41 (2)	C14—H14A	0.9682
C4—H4	1.0846	C14—H14B	0.9707
C5—H5	1.0849	C15—C16	1.34 (2)
C5—C6	1.33 (2)	C15—C20	1.431 (15)
C6—C7	1.47 (2)	C16—H16	1.08
C7—H7	0.9797	C16—C17	1.40 (2)
C7—C8	1.48 (2)	C17—C18	1.41 (3)
C7—C9	1.54 (2)	C17—H17	1.0759
C8—C9	1.50 (2)	C18—H18	1.0890
C8—H8A	0.9700	C18—C19	1.33 (3)
C8—H8B	0.9700	C19—H19	1.08
C9—F1	1.371 (18)	C19—C20	1.41 (2)
C9—C10	1.50 (2)	C20—C21	1.51 (2)
C10—C11	1.32 (2)	C21—H21A	0.9625
C10—H10	0.93	C21—H21B	0.9617
C11—H11	0.9317	C21—H21C	0.9505
C5—C6—C1	120.3 (16)	C9—C8—H8B	117.6
C5—C6—C7	117.2 (14)	H8A—C8—H8B	114.6
C1—C6—C7	122.5 (15)	C20—C21—H21A	109.1
C1—C2—C3	122.0 (15)	C20—C21—H21B	109.0
C1—C2—Br1	121.6 (12)	H21A—C21—H21B	109.1

C3—C2—Br1	116.1 (11)	C20—C21—H21C	109.4
C19—C20—C15	116.7 (17)	H21A—C21—H21C	110.1
C19—C20—C21	117.5 (17)	H21B—C21—H21C	109.1
C15—C20—C21	125.8 (15)	F1—C9—C8	113.1 (15)
C6—C7—C8	122.9 (13)	F1—C9—C10	112.1 (15)
C6—C7—C9	119.1 (15)	C8—C9—C10	124.7 (15)
C8—C7—C9	59.4 (11)	F1—C9—C7	112.8 (15)
C6—C7—H7	114.3	C8—C9—C7	58.4 (10)
C8—C7—H7	114.4	C10—C9—C7	125.8 (15)
C9—C7—H7	115.9	C15—C16—C17	115.2 (17)
C15—C14—C13	124.3 (13)	C15—C16—H16	122.1
C15—C14—H14A	106.4	C17—C16—H16	121.7
C13—C14—H14A	105.4	C4—C3—C2	114.1 (14)
C15—C14—H14B	106.9	C4—C3—Br2	120.7 (14)
C13—C14—H14B	106.1	C2—C3—Br2	125.2 (12)
H14A—C14—H14B	106.4	C6—C5—C4	120.9 (17)
C16—C15—C20	125.0 (15)	C6—C5—H5	120
C16—C15—C14	122.9 (14)	C4—C5—H5	119.1
C20—C15—C14	112.1 (14)	C5—C4—C3	120.2 (16)
O1—C13—N1	131.3 (16)	C5—C4—H4	120
O1—C13—C14	118.0 (16)	C3—C4—H4	120.2
N1—C13—C14	110.2 (14)	C11—C10—C9	125.1 (15)
C2—C1—C6	122.2 (16)	C11—C10—H10	117.6
C2—C1—H1	119.2	C9—C10—H10	117.3
C6—C1—H1	118.6	C12—N1—C13	118.9 (16)
N1—C12—C11	121.4 (16)	C10—C11—C12	122.6 (16)
N1—C12—H12	119.5	C10—C11—H11	119.6
C11—C12—H12	119.0	C12—C11—H11	119.2
C16—C17—C18	122.1 (18)	C18—C19—C20	120 (2)
C16—C17—H17	119.8	C18—C19—H19	120.0
C18—C17—H17	118.2	C20—C19—H19	120
C7—C8—C9	62.3 (11)	C19—C18—C17	121 (2)
C7—C8—H8A	117.8	C19—C18—H18	118.7
C9—C8—H8A	117.0	C17—C18—H18	120.2
C7—C8—H8B	117.7		
C5—C6—C7—C8	-164.8 (16)	C20—C15—C16—C17	2 (3)
C1—C6—C7—C8	16 (3)	C14—C15—C16—C17	-178.1 (15)
C5—C6—C7—C9	-94 (2)	C18—C17—C16—C15	-3 (3)
C1—C6—C7—C9	87 (2)	C1—C2—C3—C4	6 (2)
C19—C20—C15—C16	-3 (3)	Br1—C2—C3—C4	-179.7 (11)
C21—C20—C15—C16	176.3 (18)	C1—C2—C3—Br2	-176.9 (13)
C19—C20—C15—C14	177.8 (15)	Br1—C2—C3—Br2	-2.2 (18)
C21—C20—C15—C14	-3 (2)	C1—C6—C5—C4	4 (3)
C13—C14—C15—C16	-37 (2)	C7—C6—C5—C4	-174.8 (15)
C13—C14—C15—C20	142.1 (14)	C6—C5—C4—C3	-2 (3)
C15—C14—C13—O1	-7 (2)	C2—C3—C4—C5	-2 (2)
C15—C14—C13—N1	179.9 (12)	Br2—C3—C4—C5	-179.9 (12)
C3—C2—C1—C6	-4 (3)	F1—C9—C10—C11	2 (3)
Br1—C2—C1—C6	-178.7 (13)	C8—C9—C10—C11	144.6 (18)
C5—C6—C1—C2	-1 (3)	C7—C9—C10—C11	-142 (2)

C7—C6—C1—C2	178.0 (16)	C11—C12—N1—C13	-177.7 (15)
C6—C7—C8—C9	106.9 (18)	O1—C13—N1—C12	9 (3)
C7—C8—C9—F1	-103.5 (17)	C14—C13—N1—C12	-178.8 (14)
C7—C8—C9—C10	114 (2)	C9—C10—C11—C12	179.6 (17)
C6—C7—C9—F1	-9 (2)	N1—C12—C11—C10	178.3 (18)
C8—C7—C9—F1	103.9 (18)	C15—C20—C19—C18	3 (3)
C6—C7—C9—C8	-113.1 (16)	C21—C20—C19—C18	-175.6 (19)
C6—C7—C9—C10	134.5 (17)	C20—C19—C18—C17	-4 (3)
C8—C7—C9—C10	-112.4 (19)	C16—C17—C18—C19	4 (3)

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H	H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>
C16—H16 \cdots O1	1.07	2.53	2.96 (2)	101.7
C11—H11 \cdots F1	0.93	2.45	2.78 (2)	101.1
C14—H14 <i>B</i> \cdots O1 ⁱ	0.97	2.31	2.964 (18)	123
C14—H14 <i>B</i> \cdots O1 ⁱ	0.97	2.31	2.964 (18)	123
C10—H10 \cdots F1 ⁱⁱ	0.93	2.53	3.27 (2)	137.1
C8—H8 <i>B</i> \cdots F1 ⁱⁱⁱ	0.97	2.37	3.19 (2)	142

Symmetry codes: (i) *x*, *y*-1, *z*; (ii) *x*, *y*+1, *z*.

The background features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each composed of concentric rings of different shades of blue. These circles are arranged in a triangular pattern, with two smaller circles at the top and one larger circle at the bottom. Thin blue lines extend from the top corners of the page towards the circles, creating a sense of depth and connection.

Travaux liés à la thèse

Travaux de recherche réalisés au cours de cette thèse

Publications:

X-ray and DFT Crystal Structure Determination and Conformational Analysis of a Pyrethroid Compound, YAHIAOUI Salem, CHOUAÏH Abdelkader & HAMZA OUI Fodil.
Chinese journal of structural chemistry, **2013**, Volume 32, Number 10, Pages 1544-1552.

Communications Internationales :

- 5^{ème} Ecole Marocaine de cristallographie « Résolution de structures cristallines sur monocristaux et poudres » EMC5 24-26 octobre **2013**, Saidia Maroc.
- S.Yahiaoui, A. Chouiah et F. Hamzaoui « Analyse structurale par diffraction X et modélisation moléculaire d'un composé organique de la famille des mérocyanines ». *X^e colloque Rayons X et Matière ; Nantes du 12 au 15 novembre 2013*.

Communications nationales :

- S.Yahiaoui, A. Chouiah et F. Hamzaoui «Analyse structurale par diffraction x et modélisation moléculaire d'un composé organique». *Dixième Journées de Chimie Théorique et Computationnelle Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, le 18, 19 et 20 novembre 2012*.

X-ray and DFT Crystal Structure Determination and Conformational Analysis of a Pyrethroid Compound

YAHIAOUI Salem CHOUAIIH Abdelkader^① HAMZA OUI Fodil
(Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS),
University of Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algeria)

ABSTRACT The structure of (E)-N-[(E)-3-[(1R,2R)-2-(3,4-dibromo-phenyl)-1-fluoro-cyclopropyl]-allylidene]-2- θ -tolyl-acetamide (C₂₁H₁₈ONFBr₂, $M_r = 479.18$) has been determined by X-ray single-crystal diffraction and theoretical calculations to establish the configuration, stereochemistry and a stable conformation of the molecule. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$, $a = 28.3452(10)$, $b = 4.9311(10)$, $c = 14.257(2)$ Å, $\beta = 102.7654(10)^\circ$, $V = 1943.5(5)$ Å³ and $Z = 4$. The structure has been refined to the final $R = 0.05$ for the observed structure factors with $I > 3\sigma(I)$. Theoretical calculations in the ground state have been carried out for the compound studied using the Hartree-Fock (HF) and density functional theory (DFT) (B3LYP) with 6-31G(d,p) basis sets. The results show that the studied compound prefers the keto form. The compound involves intra- and intermolecular hydrogen bonding of C–H \cdots O and C–H \cdots F types, which further stabilize the structure and display a trans configuration for the C=N and C=C double bonds. The calculated results show that the predicted geometry can well reproduce the structural parameters.

Keywords: X-ray diffraction, crystal structure, insecticide

1 INTRODUCTION

Pyrethroids possess a large spectrum of insecticidal activity. They can derive from naturally occurring esters of chrysanthemic acid or from their synthetic analogs. However, the latter exhibit higher photostability and are more effective for practical use. They have a higher insecticidal capacity and especially a low toxicity for mammals. Pyrethroid structures have been investigated by several authors using X-ray diffraction analysis^[1–4]. They are widely used for their insecticidal activity^[5].

The study of the conformational behavior of pyrethroids is extremely important. The structural, conformational and physicochemical properties of these compounds may give information about the mechanism

of their biological activity^[6–7]. This activity is related to molecular structure and strongly depends on the stereochemistry at the asymmetric centers. It is also known that the cyclopropane ring can be a crucial feature for the presence of asymmetric carbons, as it is the case for the structures of several pyrethroids^[8].

In this paper, we propose a comparative study between the experimental X-ray diffraction data and the optimized geometry predicted from *ab initio* molecular orbital calculations using the Becke-Lee-Yang-Part's three-parameter hybrid functional (B3LYP) method and Hartree-Fock (HF) approximation with the basis set 6-31G(d,p) performed on the (E)-N-[(E)-3-[(1R,2R)-2-(3,4-dibromo-phenyl)-1-fluoro-cyclopropyl]-allylidene]-2- θ -tolyl-acetamide compound, **I**, which has two tautomers. The investigated compound was

Received 14 March 2013; accepted 5 June 2013 (CCDC 856387)

① Corresponding author. E-mail: achouaih@gmail.com

kindly supplied by the French company RUSSEL UCLAF. This compound appears as a useful intermediate in the synthesis of some pyrethroid insecticides^[9]. Its structure (Fig. 1) shows three asymmetric centers:

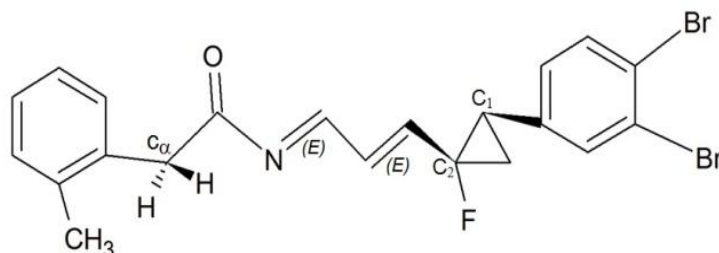


Fig. 1. Molecular structure of (E)-N-[(E)-3-[(1R,2R)-2-(3,4-dibromo-phenyl)-1-fluoro-cyclopropyl]-allylidene]-2-θ-tolyl-acetamide, I

2 EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL DETAILS

2.1 Conformational stability

To establish the most stable conformation as the initial point for further calculations, the molecule was submitted to a rigorous conformation analysis. The tautomerism of organic compounds has been subject to theoretical studies by using several quantum-mechanical approaches^[10-16]. In this study the Gaussian 03 software^[17] was used to perform the theoretical calculations. The possible two conformations of compound I are shown in Fig. 2. The stability analysis as obtained from energy minimization shows that the keto conformer (-6148.76695 Hartree) is the most stable compared to the enol conformer (-6145.18779 Hartree). The keto form predominates at equilibrium for most ketones. Therefore, our study has focused on this particular form of compound I.

2.2 Structure determination

A single crystal suitable for X-ray diffraction study of the compound studied was grown at room temperature by slow evaporation from an aqueous solution. The crystal is colorless and has dimensions of 0.32mm × 0.27mm × 0.10mm. 5621 independent reflections were collected in the range of $2.00 < \theta < 29.6$ on an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer at room temperature (298 K) using graphite-monochromated MoK α radiation ($\lambda = 0.71070 \text{ \AA}$)^[18]. 1608 reflections were observed and used in the structure determination and refinements.

C₁, C₂ and C_α. A conformation stability analysis was performed to determine the predominant tautomeric form, followed by a structural study.

The crystal structure was solved by direct methods implemented in Shelxs-97^[19] and refined against F^2 by least-squares methods with atomic anisotropic thermal parameters for all non-hydrogen atoms using Shelxl-97^[20] belonging to the WinGX software package^[21]. The H atoms were located from a difference Fourier map and included in the refinement with the isotropic temperature factor of the carrier atom.

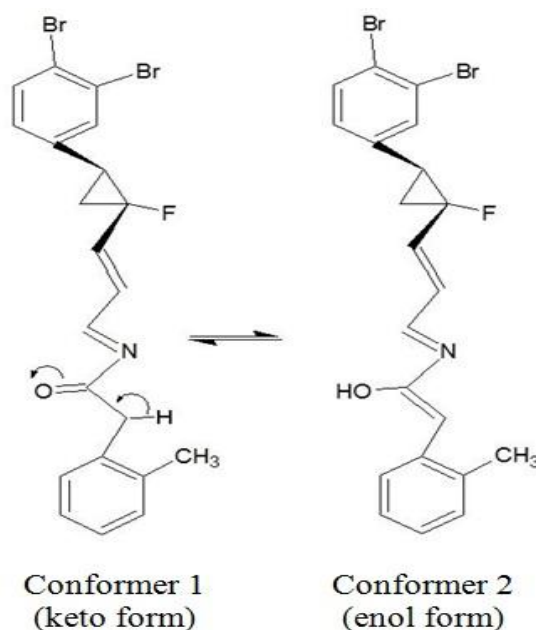


Fig. 2. Tautomers of compound I

Atomic scattering factors for heavy atoms were taken from International Tables for X-ray Crystallography^[22] while the factors for H are those of Stewart, Davidson & Simpson^[23]. The final least-squares cycle gave $R = 0.062$ for all reflections with $I \geq 3\sigma(I)$, $wR = 0.1591$

and $S = 1.142$.

2.3 Computational method

In this work, molecular modeling and geometry optimizations were calculated on $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ using the density functional theory and the B3LYP functional^[24-25] (Becke's three parameter Hybrid Functional using the LYP correlation Functional), and HF theory^[26], with the 6-31G(d,p) basis set. Such combination has been used with good results for organic molecules^[27] and hydrogen-bonded systems^[28-30], and represents a good compromise between economy of computational resources, accuracy, and applicability to many-atom molecules. All the calculations here were made with the Gaussian 03 set of programs and the Gauss-View molecular visualization program^[31]. *Ab initio* geometry optimization on compound **I** was performed starting from the geometry

found in the X-ray refinement.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 X-ray crystal structure

A DIAMOND program^[32] view of compound **I** with atom numbering scheme is shown in Fig. 3. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with four molecules in the unit cell. The molecule assumes an E configuration for the C=C and C=N double bonds. Fig. 4 depicts a perspective view of the molecular packing in the unit cell. A summary of the selected bond lengths, bond angles and dihedral angles is given in Tables 1, 2 and 3, respectively. Therefore, the molecular structure obtained is analogous to the crystal structure of other similar systems^[4].

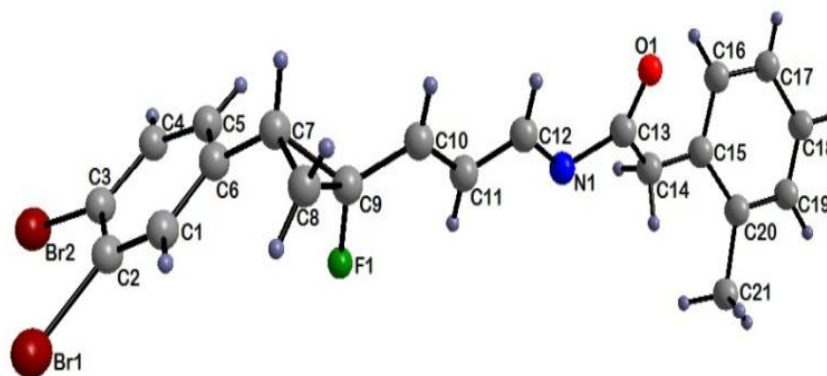


Fig. 3. General view of compound **I** with atomic numbering scheme

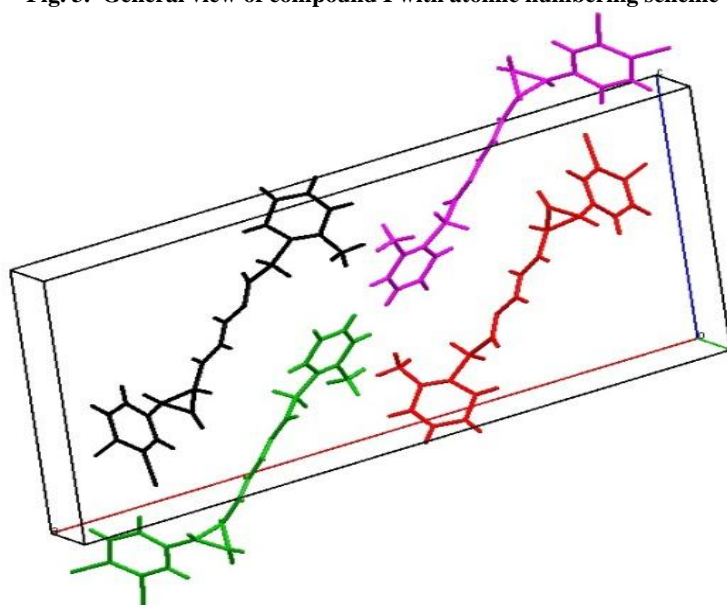


Fig. 4. Perspective view of the crystal packing in the unit cell

Table 1. Bond Distances (Å) for Non-hydrogen atoms by X-ray and Theoretical Calculations (e.s.d.'s Are Given in Parenthesis)

Bond	X-ray	6-31G(d,p)	
		HF	B3LYP
C(1)-C(2)	1.32(2)	1.38	1.39
C(1)-C(6)	1.35(2)	1.38	1.39
C(2)-C(3)	1.45(2)	1.37	1.39
C(2)-Br(1)	1.90(2)	1.92	1.92
C(3)-C(4)	1.42(2)	1.38	1.39
C(3)-Br(2)	1.85(2)	1.92	1.92
C(4)-C(5)	1.41(2)	1.38	1.39
C(5)-C(6)	1.33(2)	1.39	1.40
C(6)-C(7)	1.47(2)	1.49	1.49
C(7)-C(8)	1.48(2)	1.52	1.54
C(7)-C(9)	1.54(3)	1.51	1.54
C(8)-C(9)	1.50(2)	1.49	1.51
C(9)-F(1)	1.37(2)	1.39	1.40
C(9)-C(10)	1.50(2)	1.47	1.46
C(10)-C(11)	1.32(2)	1.32	1.34
C(11)-C(12)	1.37(2)	1.45	1.45
C(12)-N(1)	1.33(2)	1.27	1.29
C(13)-O(1)	1.20(2)	1.21	1.23
C(13)-C(14)	1.47(2)	1.50	1.51
C(13)-N(1)	1.46(2)	1.44	1.45
C(14)-C(15)	1.47(2)	1.52	1.52
C(15)-C(20)	1.43(2)	1.40	1.41
C(15)-C(16)	1.34(2)	1.39	1.40
C(16)-C(17)	1.40(2)	1.39	1.40
C(17)-C(18)	1.41(3)	1.38	1.39
C(18)-C(19)	1.33(3)	1.38	1.39
C(19)-C(20)	1.41(3)	1.38	1.40
C(20)-C(21)	1.51(2)	1.52	1.52

Table 2. Bond Angles (°) for the Non-hydrogen Atoms by X-ray and Theoretical Calculations (e.s.d.'s Are Given in Parenthesis)

Angles	X-ray	6-31G(d,p)	
		HF	B3LYP
C(2)-C(1)-C(6)	122.2(2)	121.7	121.6
C(1)-C(2)-C(3)	122.0(2)	119.8	119.8
C(1)-C(2)-Br(2)	121.6(1)	122.6	122.3
C(3)-C(2)-Br(2)	116.1(1)	117.6	117.9
C(4)-C(3)-C(2)	114.1(1)	119.1	119.2
C(4)-C(3)-Br(1)	120.7(1)	118.0	118.3
C(2)-C(3)-Br(1)	125.2(1)	122.9	122.5
C(3)-C(4)-C(5)	120.2(2)	121.3	121.3
C(6)-C(5)-C(4)	120.9(2)	120.0	120.0
C(5)-C(6)-C(1)	120.3(2)	118.0	118.0
C(5)-C(6)-C(7)	117.2(1)	124.0	123.9
C(1)-C(6)-C(7)	122.5(2)	117.9	118.0
C(6)-C(7)-C(9)	119.1(2)	123.1	122.7
C(6)-C(7)-C(8)	122.9(1)	120.4	120.4
C(9)-C(7)-C(8)	59.4(1)	58.8	58.9
C(9)-C(8)-C(7)	62.3(1)	60.3	60.6
F(1)-C(9)-C(8)	113.1(2)	116.9	117.6

To be continued			
F(1)–C(9)–C(7)	112.8(2)	117.6	118.4
F(1)–C(9)–C(10)	112.1(2)	110.6	112.2
C(8)–C(9)–C(7)	58.4(1)	60.8	60.4
C(8)–C(9)–C(10)	124.7(2)	122.6	120.6
C(7)–C(9)–C(10)	125.8(2)	120.2	118.7
C(11)–C(10)–C(9)	125.1(2)	126.4	122.8
C(10)–C(11)–C(12)	122.6(2)	121.3	121.9
N(1)–C(12)–C(11)	121.4(2)	121.2	121.4
O(1)–C(13)–C(14)	118.0(2)	128.6	128.5
O(1)–C(13)–N(1)	131.3(2)	122.1	122.6
C(14)–C(13)–N(1)	110.2(1)	109.2	108.8
C(13)–C(14)–C(15)	124.3(1)	120.0	120.0
C(20)–C(15)–C(14)	112.1(1)	117.3	117.6
C(20)–C(15)–C(16)	125.0(2)	119.0	119.1
C(14)–C(15)–C(16)	122.9(1)	123.6	123.3
C(15)–C(16)–C(17)	115.2(2)	120.8	120.8
C(18)–C(17)–C(16)	122.1(2)	120.2	120.2
C(17)–C(18)–C(19)	121.0(2)	119.4	119.5
C(18)–C(19)–C(20)	120.0(2)	121.1	121.1
C(15)–C(20)–C(19)	116.7(2)	119.4	119.3
C(15)–C(20)–C(21)	125.8(2)	121.1	120.9
C(19)–C(20)–C(21)	117.5(2)	119.4	119.7
C(12)–N(1)–C(13)	118.9(2)	118.2	116.1

Table 3. Dihedral Angles (°) for Non-hydrogen Atoms by X-ray and Theoretical Calculations (e.s.d.'s Are Given in Parenthesis)

Dihedral angles	X-ray	6-31G(d,p)	
		HF	B3LYP
C(6)–C(1)–C(2)–C(3)	–4.0(3)	–0.2	–0.2
C(6)–C(1)–C(2)–Br(2)	–178.7(1)	179.7	179.8
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	6.0(2)	0.2	–0.3
Br(2)–C(2)–C(3)–C(4)	–179.7(1)	179.7	179.7
C(1)–C(2)–C(3)–Br(1)	–176.9(1)	179.9	179.9
Br(2)–C(2)–C(3)–Br(1)	–2.2(2)	–0.0	–0.0
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	–2.0(2)	0.2	0.2
Br(1)–C(3)–C(4)–C(5)	–179.9(1)	–179.9	–179.9
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	–2.0(3)	0.3	0.3
C(4)–C(5)–C(6)–C(1)	4.0(3)	–0.7	–0.8
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	–174.8(1)	178.0	177.9
C(2)–C(1)–C(6)–C(5)	–1.0(3)	0.7	0.7
C(2)–C(1)–C(6)–C(7)	178.0(2)	–178.1	–178.0
C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	–164.8(2)	131.3	–51.7
C(1)–C(6)–C(7)–C(8)	16.0(3)	133.9	127.0
C(5)–C(6)–C(7)–C(9)	–94.0(2)	23.2	18.8
C(1)–C(6)–C(7)–C(9)	87.0(2)	–158.0	–162.4
C(6)–C(7)–C(8)–C(9)	106.9(2)	112.7	112.2
C(7)–C(8)–C(9)–F(1)	–103.5(2)	–108.2	–108.7
C(7)–C(8)–C(9)–C(10)	114.0(2)	109.1	107.9
C(6)–C(7)–C(9)–F(1)	–9.0(2)	–1.0	–0.9
C(8)–C(7)–C(9)–F(1)	103.9(2)	107.0	107.3
C(6)–C(7)–C(9)–C(8)	–113.1(2)	–108.1	–108.3
C(6)–C(7)–C(9)–C(10)	134.5(2)	138.8	140.8
C(8)–C(7)–C(9)–C(10)	–112.4(2)	–112.9	–110.8
F(1)–C(9)–C(10)–C(11)	2.0(3)	–169.6	1.5
C(8)–C(9)–C(10)–C(11)	144.6(2)	–24.9	146.7
C(7)–C(9)–C(10)–C(11)	–142(2)	47.9	–142.5

To be continued			
C(9)–C(10)–C(11)–C(12)	179.6(2)	–178.7	–179.9
C(13)–N(1)–C(12)–C(11)	–177.7(2)	179.8	–178.7
C(10)–C(11)–C(12)–N(1)	178.3(2)	179.8	–179.7
C(12)–N(1)–C(13)–O(1)	9.0(3)	0.0	11.5
C(12)–N(1)–C(13)–C(14)	–178.8(1)	–179.9	–169.5
O(1)–C(13)–C(14)–C(15)	–7.0(2)	0.0	–3.4
N(1)–C(13)–C(14)–C(15)	179.9(1)	179.9	177.7
C(13)–C(14)–C(15)–C(16)	–37.0(2)	0.0	3.9
C(13)–C(14)–C(15)–C(20)	142.1(1)	–179.9	–176.4
C(14)–C(15)–C(16)–C(17)	–178.1(2)	179.9	179.5
C(20)–C(15)–C(16)–C(17)	2.0(3)	0.0	0.0
C(15)–C(16)–C(17)–C(18)	–3.0(3)	0.0	–179.7
C(16)–C(17)–C(18)–C(19)	4.0(3)	0.0	–0.0
C(17)–C(18)–C(19)–C(20)	–4.0(3)	0.0	–0.0
C(14)–C(15)–C(20)–C(19)	177.8(2)	–180.0	–179.6
C(16)–C(15)–C(20)–C(19)	–3.0(3)	0.0	–0.0
C(14)–C(15)–C(20)–C(21)	–3.0(2)	0.0	0.2
C(16)–C(15)–C(20)–C(21)	176.3(2)	179.9	179.8
C(18)–C(19)–C(20)–C(15)	3.0(3)	0.0	0.0
C(18)–C(19)–C(20)–C(21)	–175.6(2)	–180.0	–179.9

X-ray study of compound **I** shows two crucial centers of asymmetric atoms at sites C(7) and C(9) of the cyclopropane ring in addition to the α -carbon at the third centre C(14). Furthermore, it allows to establish the stereochemistry of the molecule around the C(10)=C(11) double bond. The cyclopropane ring has a mean bond length of 1.51(2) Å, which is in the expected range as found in earlier studies^[33–34]. The bond length (1.20 Å) between C(13) and O(1) atoms is typical of a keto tautomeric form. However, this distance is shorter than the C–OH bond length (1.28 Å) for the enol form. Therefore, we can see that C(13)–O(1) is consistent with the C=O double bond. A reasonable explanation for the keto form of the compound studied is its stabilization by intramolecular hydrogen bonding, which is not possible for the enol form.

3.2 Computational calculations and comparative study

The first task for the computational work is to determine the optimized geometries of the studied molecule. The computations were performed at the HF/6-31G(d,p) and B3LYP/6-31G(d,p) levels of theory to get the optimized geometry (Fig. 5). Parameters corresponding to the optimized geometry of compound **I** are given in Tables 1, 2 and 3, respectively and compared to the experimental data of compound **I**. As seen, most of the calculated bond lengths and bond angles are slightly different from the experimental ones. It is noted that the experimental results belong to the solid phase and theoretical calculations belong to the gas phase. In the solid state, the experimental results are related to the molecular packing, while in the gas phase, the theoretical calculations are related to the isolated molecules. The maximum difference between the experimental values and theoretical calculations is 0.043 Å for bond distances and 3.5° for bond angles.

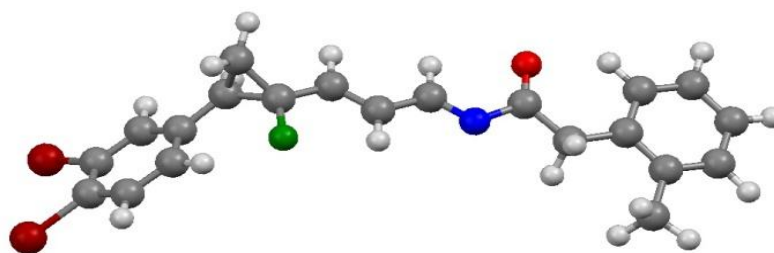


Fig. 5. Optimized molecular structure of compound **I**

According to the results, there is a good correlation in theoretical and experimental structural parameters in terms of bond lengths, bond angles and torsion angles of compound **I**. The respective calculated bond lengths $C(sp^2)-Br$, $C-N$, $C=N$, $C=O$ and $C-F$ are: 1.92, 1.45, 1.29, 1.23 and 1.40 Å. Those obtained by X-ray diffraction: 90(2), 1.46(2), 1.33(2), 1.20(2) and 1.37(2) Å are in the normal range. The observed differences between experimental and theoretical results can be attributed to the existence of intermolecular $C-H\cdots O$ and $C-H\cdots F$ hydrogen bonds in the crystal structure. On the other hand, these values are in accordance with those from literature.

The dihedral angles $C(1)-C(6)-C(7)-C(9)$ ($87.0(2)^\circ$) and $C(5)-C(6)-C(7)-C(9)$ ($-94.0(2)^\circ$) reveal that the benzene ring ($C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)$) is

almost orthogonal relative to the rest of the molecule. The dihedral angles in the imin group ($C(12)-N(1)-C(13)-O(1)$ $9.0(3)^\circ$), carbonyl group ($O(1)-C(13)-C(14)-C(15)$ $-7.0(2)^\circ$), methyl benzyl group ($C(14)-C(15)-C(20)-C(21)$ $-3.0(2)^\circ$) and cyclopropane ring ($F(1)-C(9)-C(10)-C(11)$ $2.0(3)^\circ$) indicate that all these groups are approximately in the same plane. We note also that the mean values of the bond angles in the two benzene rings ($C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)$ and $C(15)-C(16)-C(17)-C(18)-C(19)-C(20)$) are 119.85° and 119.99° , respectively. For the cyclo-propane ring, the mean bond angle is about 60° . So, the bond angles ($C(8)-C(9)-C(10)$, $C(10)-C(11)-C(12)$, $C(12)-N(1)-C(13)$, and $N(1)-C(13)-C(14)$) form a linear chain, as shown in Fig. 6.

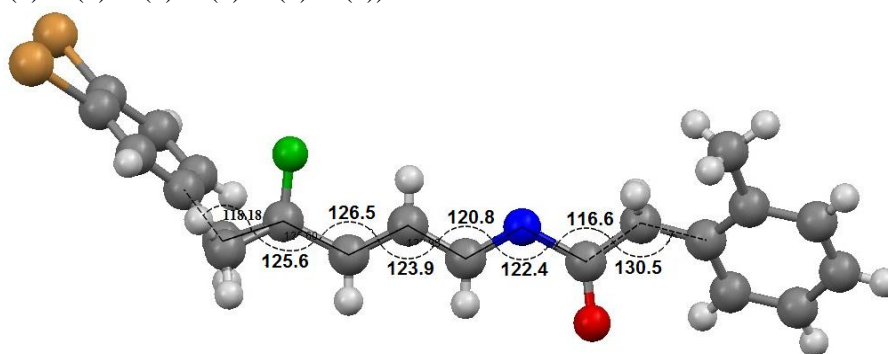


Fig. 6. Bond angles showing the linear chain of compound **I**

A logical method for globally comparing the structures obtained using theoretical calculations with that obtained from X-ray diffraction is by superimposing the molecular skeleton, as shown in Fig. 7.

3.3 Hydrogen bonding

The dihedral angles show that the molecular structure of compound **I** is non-planar and stabilized by intermolecular interactions. It exhibits both inter- and intramolecular hydrogen bonding typed $C-H\cdots O$ and $C-H\cdots F$. The details of H-bonds are shown in Table 4. Fig. 8 shows some hydrogen bonds in the crystal. H-bonds are formed due to the attraction between the oxygen atom (O(1)) of carbonyl moiety and the hydrogen atoms connected with carbon atom (C(14)) as well as between the fluorine atom (F(1)) and the hydrogen atoms connected with carbon atoms (C(8)) of the cyclopropane and C(10)).

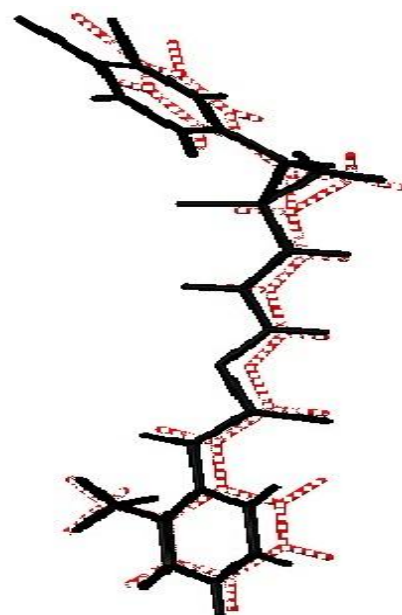


Fig. 7. Atom-by-atom superimposition of the calculated structure (dashed line) over the X-ray structure (solid line) for compound **I**

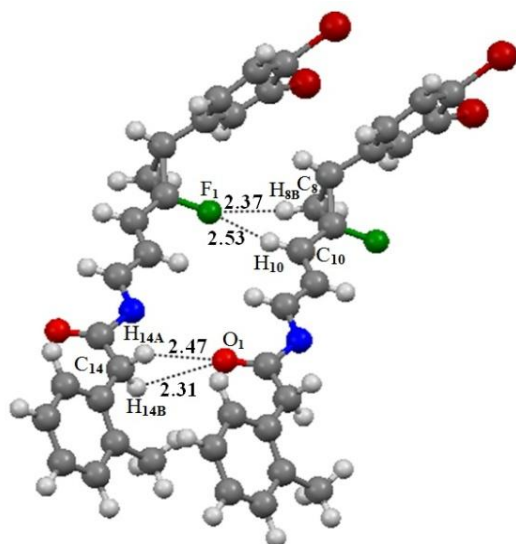


Fig. 8. View of some hydrogen bonds in the crystal packing

4 CONCLUSION

The X-ray study of compound **I** indicates that the compound displays a structure which may have good insecticidal activity and be a potentially useful intermediate in the synthesis of pyrethroids. Density functional theory calculations have been carried out for compound

I by using B3LYP method with the 6-31G(d,p) basis set. The *ab initio* computational methods gave results close to those of X-ray data. The crystal structure is stabilized by inter- and intramolecular C–H...O and C–H...F hydrogen bonds. These hydrogen bonds supply a contribution leading to the stability and to the order of the crystal structure. In addition, they are presumably responsible for the discrepancies between the X-ray and optimized structures of the compound. X-ray and DFT data of the compound indicate that the compound exists as a keto form. C₂₁H₁₈NOFBr₂ compound was found to have a non-planar structure. The results may prove the assistance in the quest of experimental and theoretical evidence for compound **I** in biological activity and coordination chemistry.

In the future, to further understand tautomerism and its corresponding equilibrium nature, mass spectrometry may constitute, in addition to X-ray and DFT crystal structure studies, an adequate tool to predict the keto-enol equilibrium occurrence for numerous members of this and diverse compound families.

Table 4. Hydrogen-bonding Geometry (Å, °)

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
C(16)–H(16)...O(1)	1.07	2.53	2.96(2)	101.7
C(11)–H(11)...F(1)	0.93	2.45	2.78(2)	101.1
C(14)–H(14A)...O(1) ⁱ	0.97	2.47	2.98(2)	113.0
C(14)–H(14B)...O(1) ⁱ	0.97	2.31	2.96(2)	123.0
C(10)–H(10)...F(1) ⁱⁱ	0.93	2.53	3.27(2)	137.1
C(8)–H(8B)...F(1) ⁱⁱ	0.97	2.37	3.19(2)	141.5

Symmetry codes: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x, y+1, z$

REFERENCES

- Baert, F.; Guelzim, A. X-ray structure of the pyrethroid insecticide {1R-[1 α (S*),2 α]}-2-(2,2-dichlorovinyl)-3,3-dimethylcyclopropanecarboxylic acid cyano(3-phenoxyphenyl)methyl ester (RU 24501). *Acta Cryst. C* **1991**, 47, 606–608.
- Baert, F.; Guelzim, A.; Germain, G. Structure of two pyrethroid insecticides: acrynathryn (RU 38702) and a derivative (RU 38181). *Acta Cryst. C* **1991**, 47, 768–771.
- Hamzaoui, F.; Lamiot, J.; Baert, F. X-ray structure of a new pyrethroid, RU 52259. *Acta Cryst. C* **1993**, 49, 818–820.
- Hamzaoui, F.; Chouaih, A.; Lagant, P.; Belarbi, O.; Vergoten, G. A comparative X-ray diffraction study and *ab initio* calculation on RU60358, a new pyrethroid. *Int. J. Mol. Sci.* **2006**, 7, 255–265.
- Crombie, L.; Elliott, M. Chemistry of the natural pyrethrins. *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **1961**, 19, 120–164.
- Elliott, M. The relationship between the structure and the activity of pyrethroids. *Bull. Wld Hlth Org.* **1970**, 44, 315–324.
- Elliott, M.; Farnham, A. W.; Janes, N. F.; Needham, P. H.; Pulman, D. A. Insecticidal activity of the pyrethrins and related compounds. *Pestic. Sci.* **1975**, 6, 537–542.
- Hamzaoui, F.; Baert, F. A new pyrethroid insecticide, RU41414. *Acta Cryst. C* **1996**, 52, 689–690.

- (9) Tessier, J. Recent advances in the chemistry of insect control, Janes, N. F. Ed. *The Royal Society of Chemistry*, London **1985**, 26–52.
- (10) Allegretti, P. E.; Gavernet, L.; Castro, E. A.; Furlong, J. J. P. Spectrometric and theoretical evidences for the occurrence of tautomeric structures of selected ketones. *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)*. **2000**, 532(1-3), 139–142.
- (11) Allegretti, P. E.; Labadie, G. R.; González Sierra, M.; Furlong, J. J. P. Mass spectrometric analysis and theoretical calculations of the occurrence of tautomeric structures of hydantoins. *Afinidad* **2000**, 57, 42–49.
- (12) Allegretti, P. E.; Gavernet, L.; Castro, E. A.; Furlong, J. J. P. Mass spectral and theoretical studies on the tautomerism of β -diketones. *Asian J. Spectrosc* **2001**, 5, 63–68.
- (13) Allegretti, P. E.; Castro, E. A.; Furlong, J. J. P. Tautomeric equilibrium of amides and related compounds: theoretical and spectral evidences. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. **2000**, 499, 121–126.
- (14) Allegretti, P. E.; Milazzo, C. B.; Castro, E. A.; Furlong, J. J. P. Mass spectrometry as a valuable tool for the study of tautomerism of amides and thioamides. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. **2002**, 589-590, 161–170.
- (15) O'Neill, P.; Hegarty, A. F. The first acid and ester enols: 2,2-bis(pentamethylphenyl)ethene-1,1-diol and 1-t-butoxy-2,2-bis(pentamethylphenyl)ethanol, and their oxidation to stable free radicals. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 10, 744–745.
- (16) Mukhopadhyaya, J. K.; Sklenák, S.; Rappoport, Z. Enols of carboxylic acid amides with β -electron-withdrawing substituents. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1325–1336.
- (17) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. *GAUSSIAN-03, Revision E.01*, Gaussian Inc., Wallingford **2004**.
- (18) *Software: CAD-4 Express Software Enraf-nonius*, Delft, the Netherlands **1994**.
- (19) Sheldrick, G. M. *SHELXS97: Program for Crystal Structure Determination*. University of Göttingen, Germany **1997**.
- (20) Sheldrick, G. M. *SHELXL97: Program for Crystal Structure Determination*. University of Göttingen, Germany **1997**.
- (21) Farrugia, L. J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837–838.
- (22) Brown, P. J.; Fox, A. G.; Maslen, E. N.; O'Keefe, M. A.; Willis, B. T. M. *International Tables for X-ray Crystallography*; Wilson, A. J. C.; Prince, E. Ed. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht Vol. C **1999**, 548–589.
- (23) Stewart, R. F.; Davidson, E. R.; Simpson, W. T. Coherent X-ray scattering for the hydrogen atom in the hydrogen molecule. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3175–3187.
- (24) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- (25) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- (26) Cohen, H. D.; Roothaan, C. C. J. Electric dipole polarizability of atoms by the Hartree-Fock method. I. Theory for Closed-Shell Systems. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, S34–S39.
- (27) Rauhut, G.; Pulay, P. Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3093–3100.
- (28) Gómez Marigliano, A. C.; Varetti, E. L. Self-association of formamide in carbon tetrachloride solutions: an experimental and quantum chemistry vibrational and thermodynamic study. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 1100–1106.
- (29) Dimitrova, Y.; Tsenov, J. A. Theoretical study of the structures and vibrational spectra of the hydrogen-bonded systems of 4-cyanophenol with N-bases. *Spectrochimica Acta Part A* **2007**, 68, 454–459.
- (30) Sim, F.; St-Amant, A.; Papai, I.; Salahub, D. R. Gaussian density functional calculations on hydrogen-bonded systems. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4391–4400.
- (31) Frisch, A. E.; Nielsen, A. B.; Holder, A. J. *Gaussview*. Gaussian Inc., Pittsburg, PA **2003**.
- (32) Brandenburg, K.; Putz, H. *DIAMOND, Release 3.0c, Crystal Impact GbR*, Bonn, Germany **2005**.
- (33) Tessier, J.; Teche, A.; Demoute, J. P. *Proceedings of the 5th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry*, J. Miyamoto, P. C. Kearney, Ed., Pergamon Press: Oxford, New York **1983**, 197–202.
- (34) Tessier, J.; Teche, A.; Demoute, J. P. *Pesticide Chemistry: Human Welfare and the Environment*, J. Miyamoto, P. C. Kearney Ed., Pergamon Press: Oxford, New York **1983**, 1, 95–100.

ABSTRACT: The structure of (E)-N-[(E)-3-[(1R, 2R)-2-(3, 4-dibromo-phenyl)-1-fluoro-cyclopropyl]-allylidene]-2- θ -tolyl-acetamide (C₂₁H₁₈ONFBr₂, M_r = 479.18) has been determined by X-ray single-crystal diffraction and theoretical calculations to establish the configuration, stereochemistry and a stable conformation of the molecule. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$, a = 28.3452(10), b = 4.9311(10), c = 14.257(2) Å, β = 102.7654(10) °, V = 1943.5(5) Å³ and Z = 4. The structure has been refined to the final R = 0.05 for the observed structure factors with $I > 3\sigma(I)$. Theoretical calculations in the ground state have been carried out for the compound studied using the Hartree-Fock (HF) and density functional theory (DFT) (B3LYP) with 6-31G (d,p) basis sets. The results show that the studied compound prefers the keto form. The compound involves intra- and intermolecular hydrogen bonding of C–H...O and C–H...F types, which further stabilize the structure and display a trans configuration for the C=N and C=C double bonds.

A thermal analysis was performed to verify the stability of the structure and to ensure the quality of the recorded data.

Keywords : X-ray diffraction, crystal structure, insecticide.

Résumé : La structure cristalline du composé organique (E)-N-[(E)-3-[(1R, 2R)-2-(3,4-dibromo-phenyl)-1-fluoro-cyclopropyl]-allylidene]-2- θ -tolyl-acetamide (C₂₁H₁₈ONFBr₂) a été déterminée par diffraction des rayons X et des calculs théorique pour établir la configuration, la stéréochimie et la conformation stable de la molécule. Le composé cristallise dans le groupe $P2_1/c$, avec a = 28.3452(10), b = 4.9311(10), c = 14.257(2) Å, β = 102.7654(10) °, V = 1943.5(5) Å³ and Z = 4. La structure cristalline a été affinée jusqu'à un résidu R de 0,05 avec un facteur de structure observé pour $I > 3\sigma(I)$. Les calculs théoriques ont été réalisées à l'aide de l'approximation Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (B3LYP) avec 6-31G (d, p). Les résultats obtenus montrent que la forme céto est dominante. Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes sont de type C–H...O and C–H...F. Le composé montre une configuration trans autour des doubles liaisons C = N et C = C. Une analyse thermique a été réalisée afin de vérifier la stabilité de la structure et pour s'assurer de la qualité des données enregistrées.

Mots clés : diffraction des rayons X, structure cristalline, insecticide.

الملخص

في هذا الملخص نوضح البنية البلورية لمركب عضوي (E)-N-[(E)-3-[(1R,2R) -2-(3,4-dibromo-phenyl) -1-fluoro-cyclopropyl] -allylidene] -2- θ -tolyl-acetamide (C₂₁H₁₈ONFBr₂). لقد تحصلنا على هذه البنية عن طريق انعراج الأشعة السينية. المركب C₂₁H₁₈ONFBr₂ يتبلور في المجموعة الفضائية (الزمرة) ثلاثية الميل و عدد الجزيئات هو $Z = 4$ أبعاد هذه الأخيرة هي: $a = 28.3452(10)$, $b = 4.9311(10)$, $c = 14.257(2)$ Å, $\beta = 102.7654(10)^\circ$, $V = 1943.5(5)$ Å³ لقد تمت تسوية البنية البلورية إلى غاية المعامل 0.05 من أجل $I > 3\sigma(I)$. الدراسة النظرية تمت باستعمال الطريقتين HF و DFT ذات التابع B3LYP مع القاعدة 6-31G (d, p). الروابط الهيدروجينية المتحصل عليها هي C–H...O و C–H...F. البنية الفضائية المركب تظهر وجود الترتيب trans حول الروابط المزدوجة C = N و C = C.

الكلمات المفتاحية

انعراج الأشعة السينية، البنية البلورية، مييد الحشرات.