

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة -

Année 2009

Faculté des Sciences
Département de Physique

Mémoire

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Propriétés structurales et relation structure-activité des chlorophénols

Option: Matériaux avancés

par

M^{elle} Boutebba Faouzia

Université Badji Mokhtar M.C. **Directeur de mémoire:** Mr Belamri Bachir
- Annaba

Devant le jury

Université de Annaba	Professeur	Mr Ghers Mokhtar	Président:
Université de Annaba	M.C.	Examineurs:	Mr Gheldane Farid
Université de Annaba	Professeur	Examineurs	Mr Chibani Alaoua

REMERCIEMENTS

J'offre ce succès à ma mère que dieu la bénisse et à mon père et je les remercie pour toutes choses qu'ils ont fait pour moi, sans oublier mes sœurs: Badia , Leila, Nadia, Habiba et mon frère Med Salah et aussi Faouzi et Messaoud , Soraya et les petits enfants: Med Achref , Amir Rayed , hiba Halima , chaima et toute ma grande famille .

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance plus particulièrement à Monsieur l'encadreur **B.BALAMRI**, Maître de conférences à l'université de Annaba et directeur de cette thèse, qui a fait preuve d'une grande disponibilité à mon égard en suivant de très près mes travaux, m'entourant de précieux conseils avec une immense simplicité.*

*J'exprime toute ma gratitude à monsieur le professeur **M.GHERS** à l'université de Annaba, d'avoir accepté de présider le jury.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à Monsieur **F.GHELDENE**, Maître de conférence à l'université de Annaba, d'avoir accepté d'en être le examinateur.*

*Aussi mes remerciements les plus profonds à Monsieur **A.CHIBANI**, Maître de conférence à l'université de Annaba, d'avoir accepté d'en être le examinateur.*

Je n'oublierais pas tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à l'évolution de cette recherche. A mes amies surtout Amel, Razika, Fatma Zohra, Samia, Nafissa et mon amie de l'enfance le médecin Bourbia Houda. Grand remerciements à toutes mes collègues de travail.

RESUME

Le travail, que nous présentons, entre dans le cadre de la cristallographie des solides organiques. L'étude des composés organiques et en particulier les composés aromatiques chlorés, qui présentent un grand intérêt par leur activité moléculaire, tire actuellement l'intention de nombreux chercheurs.

Dans notre travail, on a choisi trois isomères parachlorophénols, qui présentent une activité antibactérienne intéressante. on a élaboré des monocristaux, par la méthode de l'évaporation à l'aire libre d'une solution saturée (composé du produit étudié et un solvant).

L'étude, par diffraction de rayon X, a donné les résultats suivantes:

- Le système cristallin (paramètres $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)
- Le groupe de symétrie.
- La conformation de la molécule ainsi que l'arrangement moléculaire dans la maille.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée pour l'activité de ces composés organiques et en particulier leur toxicité vis-à-vis l'animal et l'homme. Les résultats ont montrés la relation entre cette toxicité et la conformation de la molécule et surtout les liaisons chimiques C-OH et C-Cl.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure 1	Description de la méthode des poudres	
Figure 2	Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)	
Figure 3	L'appareil automatique	
Figure 4	Poste de commande de poudre	
Figure 5	Le générateur de Rayons X	
Figure 6	Le spectromètre de poudres	
Figure 7	Chambre de cristal tournant	
Figure 8	Construction d'Ewald appliquée au cristal tournant	
Figure 9	Caméra de Weissenberg	
Figure 10	Diagramme de Weissenberg	
Figure 11	Rotation autour de [001] Strate équatorial	
Figure 12	La définition de quatre cercles (χ , φ , ω , 2θ)	
Figure 13	Diffractomètre quatre cercles à géométrie K(CAD4) Rayons X	
Figure 14	Le phénol	
Figure 15	Réaction de chloration du phénol	
Figure 16	Les deux isomères de la molécule du butane	
Figure 17	Schéma de numérotation	
Figure 18	La conformation de la molécule A et B	
Figure 19	La géométrie de la liaison hydrogène	
Figure 20	La structure cristalline	
Figure 21	Schéma de numérotation	
Figure 22	Conformations de la molécule A et B	
Figure 23	La structure cristalline	
Figure 24	La géométrie de la liaison hydrogène	
Figure 25	Schéma de numérotation	
Figure 26	La conformation des deux molécules	
Figure 27	La structure cristalline	
Figure 28	Projection plane suivant l'axe $b\omega$	

Liste des tableaux

Tableau	Titre	pages
Tableau 1	Caractéristiques du goniomètre	
Tableau 2	coefficients d'absorption massique μ / ρ H, C, N, O	
Tableau 3	Quelques valeurs théoriques de moyennes $ E $	
Tableau 4	Programmes de calcul utilisés	
Tableau 5	Paramètres atomiques des atomes de C, O et Cl	
Tableau 6	Paramètres atomiques des atomes d'hydrogène	
Tableau 7	Longueur de liaison (Å)	
Tableau 8	Angles de liaisons (°)	
Tableau 9	Paramètres atomiques des atomes de C, Cl et O	
Tableau 10	Paramètre atomiques de H	
Tableau 11	Longueur de liaison (Å)	
Tableau 12	Angles de liaisons (°)	
Tableau 13	Paramètres atomiques des atomes de C, Cl et O	
Tableau 14	Paramètre atomiques de H	
Tableau 15	Longueur de liaison (Å)	
Tableau 16	Angles de liaisons (°)	
Tableau 17	Comparaison entre les trois structures	
Tableau 18	variation de la liaison C–O avec le nombre de chlore	
Tableau 19	variation de la liaison C–O avec le nombre de chlore	

Liste des symboles

Φ : angle désigne la rotation autour d'un axe vertical passant par le cristal

K : angle désigne la rotation autour d'un axe oblique passant par le cristal

ω : angle entraîne les deux mouvements précédents

(hkl) : plan réticulaire

I_0 : intensité incidente

I_{hkl} : intensité mesurée

P : facteur de polarisation

L_P : facteur de Lorentz

μ : le coefficient linéaire d'absorption

I : l'épaisseur traversé

T : facteur de transmission

V : volume

I_1, I_2 : représente respectivement les trajets dans le cristal avant et après la diffraction

f : facteur de diffusion de l'atome

f_0 : facteur de diffusion de l'atome au repos

$|F_{obs}|^2$: les intensités observées

$|F|^2$: les intensités absolues

K : facteur d'échelle

φ_{hkl} : phase des facteurs de structure

F_{hkl} : facteur de structure

$P(\mathbf{r})$: fonction de Paterson

\mathbf{r} : représente un vecteur (atome A – atome B)

f_j : facteur de diffusion de l'atome j

N : nombre d'atome dans la maille

$\rho(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})$: densité électronique

U_{hkl} : facteur de structure unitaire

E_{hkl} : facteur de structure normalisé

ϵ : coefficient dépendant du groupe d'espace

R : facteur de reabilité

F_0 : facteur de structure observé

F_c : facteur de structure calculé

S : facteur qui permet de vérifier l'ajustement du modèle calculé par rapport à la structure réelle

m : nombre de réflexion utilisées dans l'affinement

n : nombre de paramètres affinés

r^* : un vecteur du réseau réciproque

σ : défini l'écart type du paramètre affiné

d_i : distance de l'atome i au plan moyen

σ_i^2 : variance de l'atome i

M : masse moléculaire

Z : nombre d'unités dans la maille

λ : longueur d'onde

Table des matières

Introduction général.....	1
----------------------------------	----------

Chapitre 1 *Etude préalable et rappel des méthodes de*
Résolution des structures

1.1 Croissance de cristaux	2
1.2 Diffraction des Rayons X.....	2
1.2.1 La méthode de poudre ou de Debye - Scherrer.....	3
a. le générateur de rayon X.....	5
b. le spectromètre de poudre.....	6
1.2.2 La méthode du cristal tournant.....	6
1.2.3 Méthode de Weissenberg.....	8
1.2.4 Le diffractomètre à quatre cercles.....	10
1.3 Détermination des structures cristallines.....	12
1.3.1 Enregistrement au diffractomètre automatique.....	13
1.3.2 Recherche de l'hypothèse.....	14
a. problème de la base.....	17
b. Méthode de l'atome lourd.....	18
c. Les méthodes directes.....	19
c.1 Calcul des facteurs de structure normalisés.....	22
c.2 Choix de l'origine.....	23
c.3 Recherche du motif cristallin.....	24
1.3.3 Affinement structural de l'hypothèse.....	24
- Représentation de la structure.....	26

Chapitre 2

présentation des matériaux

Utilisés

2.1 Les phénols.....	29
2.1.1 Propriétés physiques du phénol.....	29
2.1.2 Production.....	29
2.1.3 Utilisation	29
2.1.4 Domaine d'application.....	30
2.2 Chloration.....	30
2.3 Les chlorophénols.....	31
2.4 Isomérie.....	31

Chapitre 3

structures cristallines

3. 1 Chloro-4 Méthyl – 5 Isopropyl – 2 Phénol.....	
3.1.1 Données cristallographique.....	
3.1.2 Géométrie de la molécule.....	
3.1.3 Structure cristalline.....	
3. 2. Chloro-4 Méthyl – 5 Isopropyl – 2 Phénol.....	
3.2.1 Données cristallographique.....	
3.2.2 Géométrie de la molécule.....	
3.2.3 Structure cristalline.....	
3.3 Chloro – 4 Méthyl – 3 Isopropyl – 2 Phénol.....	
3.3.1 Données cristallographique.....	
3.3.2 Géométrie de la molécule.....	
3.3.3 Structure cristalline.....	

Chapitre 4

Relation structure - activité

4-1 Introduction.....	
4 2-1 Toxicités des chlorophénols.....	

4-2-2 Mécanismes de toxicité.....
4-3 Analyse conformationnelle des chlorophénols en liaison avec leur toxicité.....
4-3-1 Longueurs de liaisons C–OH et C–Cl.....
4-3-2 Angles internes du cycle aux atomes de carbone substitués.....

Conclusion générale

Références :

Introduction

Introduction

Les composés aromatiques chlorés sont largement utilisés dans des domaines aussi divers que l'agriculture, l'industrie textile, électrique ainsi que la pharmacie. Pour ce là, depuis quelques années, l'étude de ces substances a suscité un intérêt particulier de la part de nombreux chercheurs.

Le Travail, que nous présentons, entre dans ce domaine. Premièrement on a choisi trois isomères monochlorophénoliques qui présentent une activité antibactérienne intéressante. Nous avons élaboré des monocristaux, valable pour l'étude par rayon X, par la méthode d'évaporation lente à l'aire libre de solution saturée ; Nous avons déterminé les structures cristallines ainsi que la conformation moléculaire et l'arrangement des molécules dans la maille.

Les trois isomères choisis sont :

- Le chloro-4 méthyle-5 isopropyl-2 phénol.
- Le chloro-4 méthyle-3 isopropyl-2 phénol.
- Le chloro-4 méthyle-3 isopropyl-5 phénol.

Dans la deuxième partie du travail, nous avons effectué une étude de la relation structure-activité pour expliquer la toxicité de ces composés par la structure cristalline, que font beaucoup de chercheurs. Les résultats ont montré le lien entre l'activité de toxicité de ces composés et la conformation géométrique de la molécule aromatique.

Introduction : la cristallographie

On appelle cristallographie la science qui étudie la formation, la forme et les caractéristiques géométriques des cristaux .Elle se développe aux interfaces de la physique, de la chimie et de la biologie, apporte une information essentielle et souvent impossible à obtenir avec d'autres méthodes.

Quand les conditions sont favorables, chaque élément et chaque composé chimique tendent à cristalliser dans un solvant approprié selon une forme définie et caractéristique.

1.1. Croissance des cristaux

Il y a quelques considérations pratiques de cristaux et de leur manipulation qui sont préliminaires à l'enregistrement de diagramme diffraction des rayons X. En particulier, il est nécessaire d'avoir des méthodes pour obtenir les monocristaux satisfaisants et les critères de choix d'un échantillon pour la mesure en diffraction des rayons X.

Les cristaux peuvent être développées dans une solution saturée par plusieurs manières, chacun sert à élever la concentration de Corps dissous au – dessus de qui peut être supporté par la solution: évaporation lente, refroidissement lent, et diffusion.

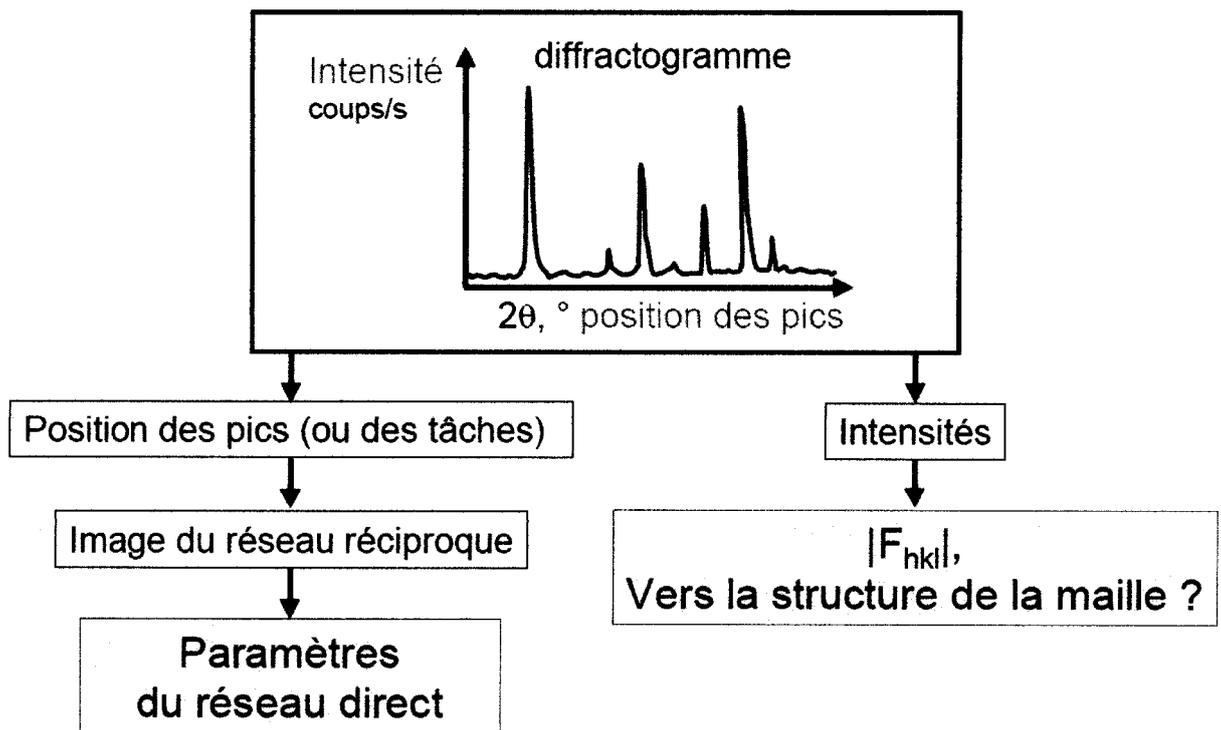
L'évaporation lente est la plus simple méthode, où la solution saturée ou presque saturée à tenir sous des conditions où le solvant s'évapore lentement et donne des microscopiques cristaux .pour le vérifier, il va falloir les observer au microscope, sous lumière polarisée.

Un des critères de choix à vérifier est la présence sur le cristal des faces bien développées, il doit posséder un uniforme structure interne et il doit être de taille et de forme adéquates .pour accomplir la deuxième condition, le cristal doit être pur au niveau moléculaire, ionique, ou atomique.

1.2. Diffraction des Rayon X

Au cours de ce travail, la diffraction des rayons X sur les monocristaux nous a permis de vérifier les structures [1], déterminer les paramètres cristallins ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), les groupes de symétrie et l'arrangement moléculaire.

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir et selon la nature du matériau, différentes méthodes sont possibles. Il s'agit principalement des méthodes de Debye Scherrer, cristal tournant et de Weissenberg.



1.2.1. La méthode de poudre ou de Debye-Scherrer

C'est la méthode la plus utilisée lorsque le matériau est réductible à une fine poudre (les grains sont de l'ordre de 0.01mm), ce qui est presque toujours possible, ou sur échantillon polycristallin [2].

Dans les échantillons poudre, toutes les orientations cristallographiques par rapport au faisceau incident sont possibles. Les intensités observées sont alors moyennées pour toutes les orientations. Il est aussi possible d'avoir des recouvrements de pics indépendants. Les techniques de diffraction sur poudre constituent un outil idéal pour l'étude des transitions de phase structurales et la résolution de structures cristallines.

La chambre de Debye –Scherrer est le dispositif le plus simple, il se compose d'une source monochromatique de rayon X, d'une porte –échantillon et d'un film en forme de bande qui entoure le dispositif, un diffractogramme par l'intermédiaire d'un compteur de rayon X (Geiger-Müller) qui détectera les rayons diffractés et leur différente intensité.

Le canon à rayon X utilise une cathode en cuivre produisant en plus du (Bremsstrahlung) un rayonnement ($k_{a1} + k_{a2}$) à la longueur d'onde $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ et l'expérience utilise des alimentations à haute tension.

L'hypothèse de base est parmi tous les petits cristaux présents (en principe non orientés) il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon l'angle 2θ de Bragg.

Les rayons X sont diffractés sous la forme de cônes d'ouverture 4θ , qui laisse sur la bande des traces sous forme des anneaux concentriques dont chacun représente une distance réticulaire.

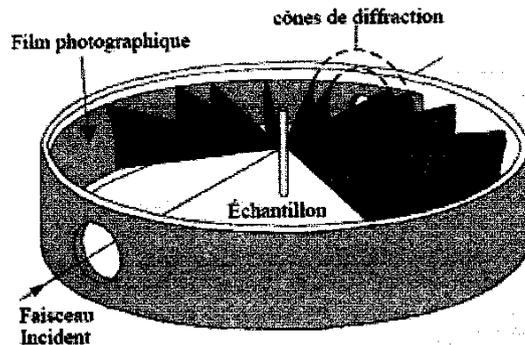


Figure 1 : Description de la méthode des poudres

Sur le diffractogramme, on obtient une succession de pics correspondant à des angles précis, chacun de ces pics correspond à une distance réticulaire.

La trace photographique rend permet de localiser aisément la position des pics (rayon de l'arc de cercle sur la bande), et aussi elle peut précise l'estimation de l'intensité (niveau de gris) et la largeur du pic (largeur de l'arc).

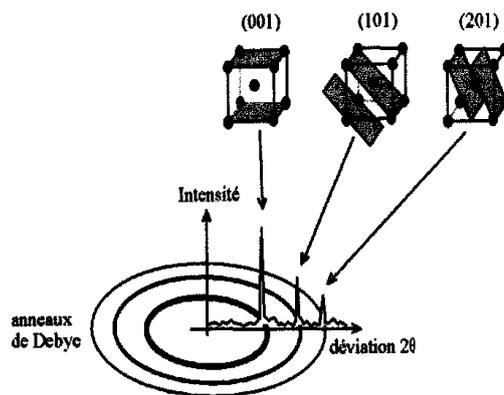


Figure 2 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)

L'acquisition des spectres de poudres se fait maintenant de manière assez automatisée comme nous allons présenter.

L'appareil est constitué de 3 parties:

- un générateur de rayon X
- Le spectromètre qui réalise mécaniquement les conditions de Bragg sur l'échantillon.
- l'informatique de commande.

L'ensemble générateur + spectromètre est à l'intérieur d'un caisson de protection contre les rayons X (verre au plomb).

Le pilotage de l'appareil s'effectue à partir micro- ordinateur (PC) extérieur au caisson.



**Figure 3 : l'appareil automatique
De poudre**



Figure 4 : poste de commande

a. le générateur de rayon X

L'image ci-dessous montre le rack de puissance du générateur de rayon X et les valeurs des différents paramètres :

- la haute tension de l'anticathode : ici 45 KV
- L'intensité dans le filament de l'anticathode : ici 35 mA

Ces valeurs dépendent de la nature de l'anticathode (Cu, Co ou Fe) et sont déterminées directement depuis le PC de commande.

On voit aussi les valeurs des angles θ et 2θ auxquels le spectromètre est actuellement positionné.

b. le spectromètre de poudre

Le spectromètre est constitué par :

- L'anticathode qui délivre un faisceau de rayon X faisant un angle θ avec le plan de l'échantillon.
- Le porte-échantillon qui tourne dans son plan en restant toujours horizontal.
- Le détecteur reçoit le faisceau diffracté par l'échantillon en faisant le même angle θ avec le plan de l'échantillon.

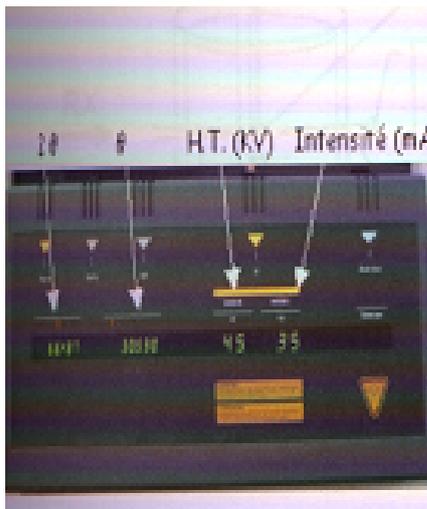


Figure 5 : le générateur de Rayons X

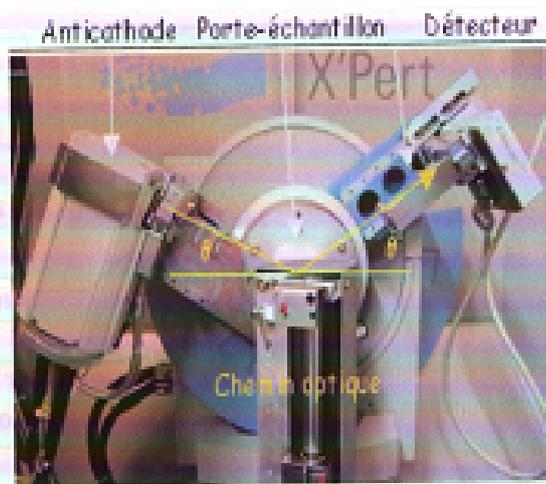


Figure 6 : le spectromètre de poudres

1.2.2 La méthode du cristal tournant

Pour cette méthode il faut disposer d'un monocristal (de bonne qualité). Le cristal de petite taille est placé au centre de la chambre (figure 7). Il tourne autour de son axe de rotation, coupant perpendiculairement le faisceau incident de rayon X monochromatique.

Le monocristal a été orienté au préalable de façon à avoir une direction $[u\ v\ w]$ du réseau direct parallèle à l'axe de rotation. Les plans réciproques de la famille $(u\ v\ w)^*$ sont équidistants avec un espacement égal à : $d^*_{u\ v\ w} (1/\text{Å}^\circ)$.

L'axe de rotation de la chambre de cristal tournant est parallèle à la normale commune des plans $(u\ v\ w)^*$ (après orientation du cristal). Ceux-ci coupent la sphère d'Ewald suivant des cercles sur lesquels s'appuient les faisceaux diffractés.

Les cônes de diffraction ont pour axe commun l'axe de rotation: il suffit de placer un film cylindrique de rayon R_f , autour de cet axe pour l'enregistrement des taches de diffraction.

Celles- ci trouvent sur des lignes parallèles ou (strates) chacune d'entre elles correspondant à l'intersection d'un plan de la famille $(u\ v\ w)^*$ avec la sphère d'Ewald, comme représenté par la figure 8.

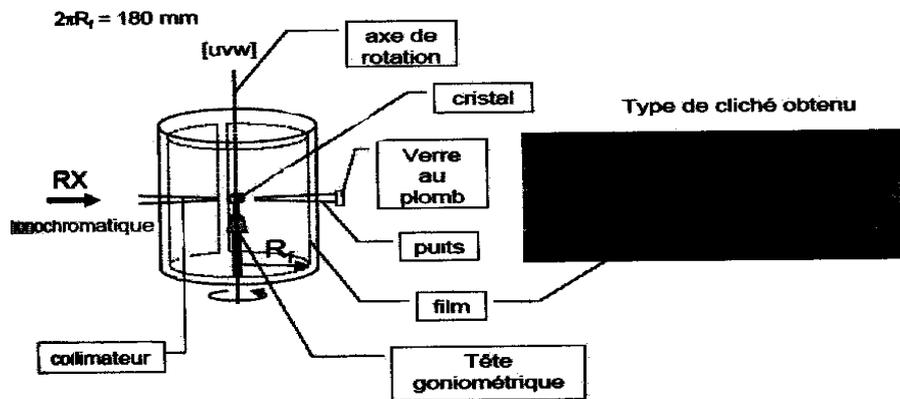


Figure 7 : chambre de cristal tournant

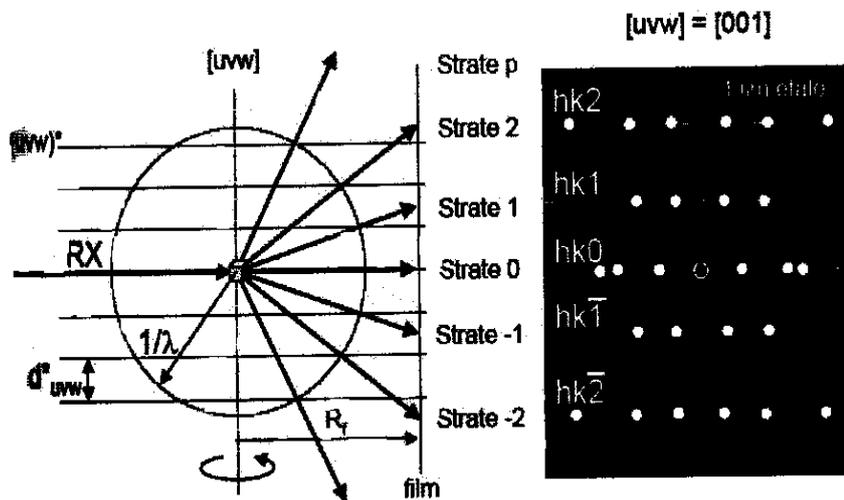


Figure 8: construction d'Ewald appliquée au cristal tournant

1.2.3. Méthode de Weissenberg

Le déchiffrement d'un radiogramme obtenu par la méthode du cristal tournant présente généralement des difficultés considérables en raison du grand nombre des plans qui peuvent réfléchir les rayons X lors d'une rotation du cristal de 360° .

La méthode de Weissenberg obvie à cette difficulté de la manière suivante:

Au lieu de laisser le film stationnaire on le déplace parallèlement à l'axe de rotation du cristal. Le couplage généralement adopté est de 1mm de déplacement de la caméra pour 2° de rotation du cristal, soit un déplacement de 9cm pour une rotation d'un demi-tour. Dans ces conditions on étale d'une manière connue les réflexions sur la surface du film. Il importe de faire en sorte que à chaque rotation du cristal une réflexion par réticulaire donné se présente toujours au même endroit sur le film (figure 9).



Figure 9 : Caméra de Weissenberg

Pour éviter la superposition ou le mélange de réflexions situées sur des lignes de couches différentes on place entre le cristal et le film un écran opaque au rayon X présentant une ouverture annulaire qui joue le rôle de diaphragme. Celle-ci peut être placée de manière à laisser passer à volonté les réflexions des lignes de taches d'ordre 0, 1, 2, ...

Le radiogramme obtenu par la méthode de Weissenberg présente l'aspect de la figure 10. Supposons que le cristal tourne autour de l'axe c et que seules les réflexions $hk0$ aient été admises sur le film. On voit que toutes réflexions sont à l'intersection de lignes correspondant à des

valeurs déterminées de h et de lignes correspondant à des valeurs déterminées de k. donc le déchiffrement est très aisé (figure 11).

D'autre part, le radiogramme permet la détermination des axes a, b et l'angle entre eux γ .

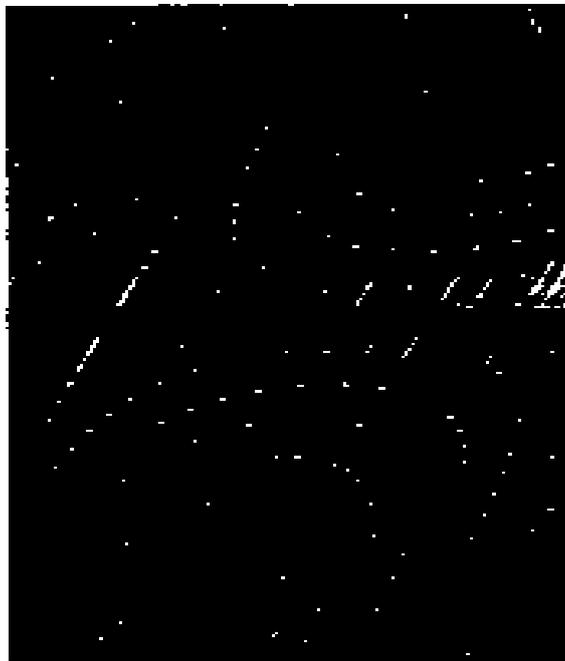


Figure 10 : Diagramme de Weissenberg

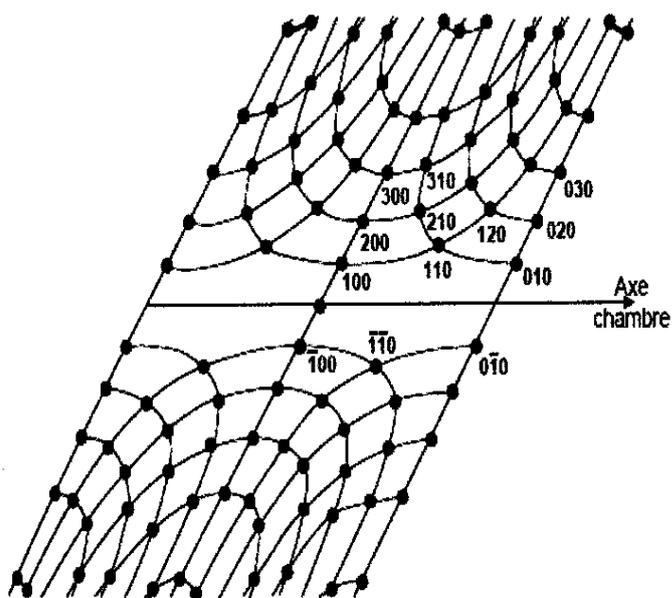


Figure 11 : Rotation autour de [001] Strate équatorial

1.2.4 Le diffractomètre à quatre cercles

Le diffractomètre quatre cercles utilise une méthode de comptage qui nécessite une technologie plus sophistiquée; d'un développement récent. Il permet de mesurer directement les intensités diffractées par les différents plans réticulaires d'un cristal de monocristaux soumis à rayonnement X pour déterminer avec précision la position des atomes au sein du cristal.

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 χ qui fait un angle de 50° avec l'axe ω - 2θ [3].

On aura besoin ici de 4 rotations d'axes concourant au centre du plateau échantillon :
3 Rotations (angles d'Euler) qui permettent toutes les orientations relatives des axes cristallins par rapport à la direction incidente et 1 rotation du détecteur définissant l'angle de diffusion 2θ .

La définition des 4 cercles comme suivant [4] :

- Cercle φ : Le support de l'échantillon tourne autour de son axe passant par l'échantillon.
- Cercle χ : Le support de l'échantillon tourne dans le plan du cercle autour d'un axe horizontal passant par l'échantillon.
- Cercle ω : Ensemble, les cercles φ et κ tournent autour d'un axe vertical.
- Cercle 2θ : Le détecteur tourne autour du même axe vertical.

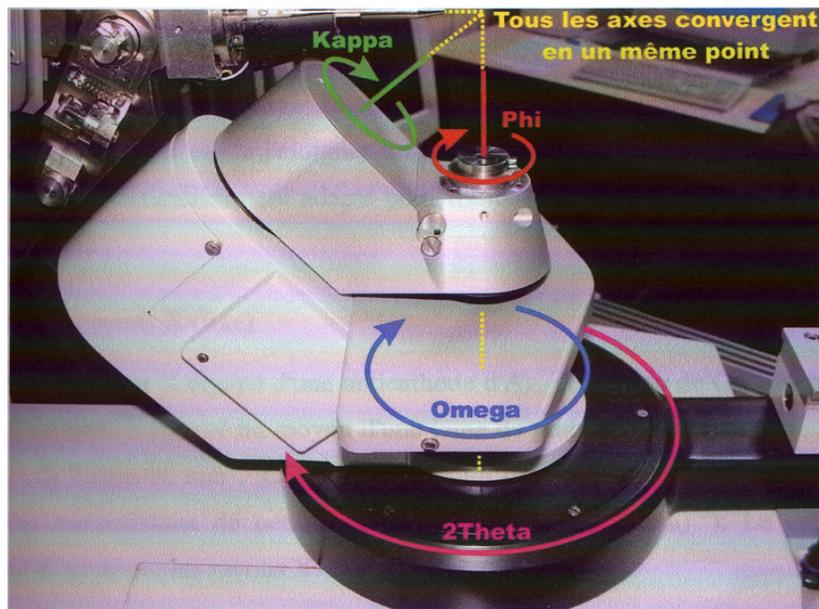


Figure 12 : La définition de quatre cercles (χ , φ , ω , 2θ)

Ce dispositif expérimental comprend 4 éléments principaux :

- Le goniomètre :

L'appareillage comporte un goniomètre pour manipuler le monocristal dans le faisceau de rayons X sous tous les angles. La rotation du cristal dans le diffractomètre a pour but de générer une onde issue des plans réticulaires en phase avec l'onde incidente à ce même plan réticulaire et amener chaque plan réticulaire en position de diffraction

Le cristal se trouve au centre optique de trois axes de rotation, φ , ω et χ la position respective de ces trois axes est indiquée sur la figure 12. Grace à la combinaison des rotations autour de ces axes, il est possible de donner n'importe quelle orientation au cristal. Les caractéristiques principales du goniomètre sont reportées dans le tableau 1.

Angle	balayage	vitesse	résolution
Phi	$\pm 180^\circ$	0.0012-3000°/min	$\pm 0.015^\circ$
Kappa	$\pm 175^\circ$	0.0009-2000°/min	$\pm 0.010^\circ$
Oméga	$\pm 210^\circ$	0.0009-2000°/min	$\pm 0.010^\circ$
Thêta	$-10^\circ +66^\circ$	0.0009-2000°/min	$\pm 0.010^\circ$
DX	25-170 mm	2000 mm/min	± 0.5 mm

Tableau 1 : Caractéristiques du goniomètre

- Le détecteur :

Le détecteur ponctuel est un compteur à scintillations pouvant se déplacer dans le plan horizontal autour de l'axe vertical 2θ afin de recueillir l'intensité diffractée donc il est possible de le rapprocher ou de l'éloigner du cristal .Il enregistre les pics de Bragg de façon séquentielle et est particulièrement adapté pour traiter le cas des cristaux à longs paramètres de maille ($\geq 40\text{\AA}$).

- La source de rayon X (fixe) :

Un tube de rayon X équipé d'une anticathode d'Ag, de Mo ou de Cu génère un faisceau de RX qui est monochromaté au moyen d'une lame de graphite puis collimaté.le faisceau a une section de l'ordre du mm^2 . Cette section est un facteur limitant la taille des échantillons étudiés

(des monocristaux de petite taille de l'ordre de $(0.2\text{mm})^3$) ; le cristal doit être intégralement insolé par les rayons X.

- Un ordinateur :

Un ordinateur (type MicroVax) met en œuvre les opérations mathématiques requises pour positionner le cristal et le détecteur (2θ , ω , χ , φ) il accumule également les données sur un disque dur.

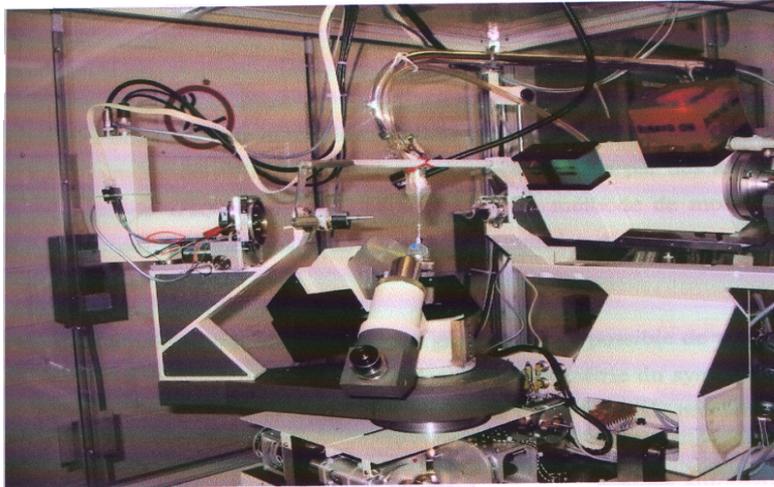


Figure 13 : Diffractomètre quatre cercles à géométrie K(CAD4) Rayons X

I.3 Détermination des structures cristallines

Un des problèmes le plus important de la cristallographie moderne, la détermination des structures cristallines outre qu'elle apporte des indications essentielles sur l'organisation de la matière à l'état cristallin, c'est la base de la plupart de nos connaissances sur les structures moléculaires.

La détermination d'une structure cristalline comporte trois étapes [5]:

- Enregistrement au diffractomètre automatique de plus grand nombre possible de taches de diffraction (positions, intensités)
- Recherche d'une hypothèse permettant d'attribuer une phase à chaque F_h .
- Affinement de cette hypothèse pour diminuer l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées à partir de l'hypothèse initiale.

1.3.1 Enregistrement au diffractomètre automatique

Après l'étude préliminaire sur films on a sélectionné des monocristaux utilisables pour l'étude au diffractomètre automatique.

Les mesures ont été faites sur le diffractomètre ENRAF-NONIUS CAD4 du centre de diffractométrie de l'Université LYON I.

On a enregistré un ensemble de taches de diffraction, cette opération consiste à mesurer les intensités diffractées par les plans (hkl) dans les limites de la sphère de réflexion.

La procédure est la suivante:

1- On détermine l'orientation de la maille cristalline par rapport au diffractomètre. Pour cela on utilise une vingtaine de réflexion dont on repère l'orientation par des angles déterminés avec une précision de 1/100 degré. En se servant de la méthode de moindres carrés, un programme utilise ces informations pour déterminer la matrice d'orientation du cristal et les paramètres cristallins.

2- On mesure avec précision l'intensité du plus grand nombre possible de tache de réflexion qui correspond à une fraction de sphère dépendant de la géométrie du système cristallin. La technique de mesure est de type ω - x θ . La valeur de x est déterminée préalablement dans le plan ω - θ en fonction de la forme des taches de diffraction dans ce plan. La vitesse de mesure est proportionnelle à l'intensité des taches. Elle est déterminée automatiquement par un programme.

3- Au cours de l'enregistrement, on tient compte de deux taches de contrôle mesurées périodiquement: l'une sur la position du cristal, l'autre sur l'intensité mesurée. Toutes les 100 réflexions, on contrôle l'éventuel dérèglement du cristal; la matrice d'orientation est redéterminée automatiquement si une variation angulaire supérieure à une valeur donnée est constatée. La dégradation du cristal peut se produire au cours du temps; c'est pourquoi, toutes les 60 minutes, on contrôle la stabilité de l'intensité en testant une ou plusieurs réflexions.

La variation du coefficient d'absorption $A(\theta)$ est faible et la correction d'absorption n'est pas appliquée. Seules, les corrections de Lorentz-polarisation sont réalisées systématiquement sur l'intensité par le programme qui calcule les facteurs de structures observés. Les résultats obtenus lors de l'enregistrement ont été contrôlés et stockés. Ils constituent le fichier de départ pour la recherche de l'hypothèse.

I.3.2 Recherche de l'hypothèse

Le diagramme de diffraction permet, dans un premier temps, à partir de la position des Taches, d'identifier les familles de plans qui à l'origine des diffractions enregistrées et de déterminer les caractéristiques de la maille du cristal. Dans un deuxième temps c'est la mesure de l'intensité des taches. A cet effet, les nœuds du réseau réciproque seront cotés. A chaque famille de plans réticulaires sera attaché un nombre proportionnel à l'amplitude du faisceau diffracté. C'est le facteur de structure dont l'expression générale est:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp [2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)]$$

F_j : facteur de diffusion du j^{ème} atome dans la direction du faisceau diffracté.

N : nombre d'atome dans la maille.

H,k,L : les indices de la famille de plans en position de diffraction (indices de Miller).

Le détecteur mesure à chaque instant l'intensité du faisceau, quantité qui est proportionnelle au carré de l'amplitude complexe de ce faisceau, c'est-à-dire au carré du module de facteur de structure correspondant:

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 = F(hkl)F^*(hkl)$$

Où * désigne ici le nombre complexe conjugué.

Le traitement des données concernant l'intensité des taches permet de remonter à l'amplitude des ondes réfractées est directement dépendante de la densité électronique au voisinage du centre diffracteur (atome) car ce sont les électrons qui sont responsable de la diffusion des RX. Donc chaque point (x,y,z) de la maille sera caractérisé par sa densité électronique :

$$\rho(r) = \rho(xyz) = 1/v \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)]$$

Dans la densité électronique est une fonction périodique peut être présentée par une triple Somme discrète de Fourier des facteurs de structure sur les h, k, et l.

Les intensités dépendent toutefois d'autres facteurs moins importants sans doute mais non Négligeables. Il se produit une absorption et une polarisation des rayons X dans l'échantillon.

Correction des intensités :

On ne mesure pas l'intensité absolue des taches de diffraction mais des intensités relatives ($I(hkl)$). Les corrections de Lorentz-polarisation et d'absorption faites à l'aide de programmes permettent de déterminer le carré des facteurs de structure à une échelle relative.

Correction de polarisation :

Le facteur de polarisation rend compte de l'effet de la polarisation partielle du rayonnement après la diffraction par le cristal, il s'ensuit pour tout rayon dévié de 2θ une diminution d'intensité donné par :

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad [1,6]$$

Correction de Lorentz :

La correction cinématique de Lorentz tenant compte le temps de passage différentiel des nœuds du réciproque en position de diffraction (sphère d'Ewald): un nœud proche de l'axe de rotation sera en position de diffraction plus longtemps qu'un nœud éloigné. La polarisation du faisceau est également corrigée en fonction de la source. La différence dans le temps de diffraction est responsable d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensités. Le facteur L de Lorentz varie d'une méthode expérimentale à l'autre pour un diagramme de Weissenberg de plan zéro, $L = 1/\sin 2\theta$ et pour un diagramme de Debye-Scherrer, $L = 1/\sin^2 \theta \cos \theta$ [6].

En pratique la correction de Lorentz et toujours associée à la correction de polarisation, on parle de la correction de (Lorentz- polarisation) et on utilise le produit:

$$L_P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \quad (\text{pour le diffractomètre}) [1,6].$$

L : le facteur de Lorentz qui prend en compte le temps de passage du nœud à travers la sphère d'Ewald. $L = 1 / 2 \sin 2\theta$

Correction d'absorption :

Un faisceau de rayon X traversant un objet homogène d'épaisseur x subit une absorption fonction de la densité électronique de l'objet. La valeur de l'absorption est obtenue par soustraction entre l'intensité du faisceau de rayon X avant et après traversée de l'objet. Elle est définie par la loi de Beer-Lambert:

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

Avec :

I l'intensité du faisceau transmis après traversée de l'objet

I_0 l'intensité du faisceau incident

μ Coefficient d'absorption de l'objet traversé

x l'épaisseur de l'objet.

En diffraction des RX la variation du facteur d'absorption étant faible on peut le négliger, le **tableau 2** présente les coefficients d'absorption des atomes C, H, N et O avec une radiation MoK_α .

MoK_α. [7] $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$	μ / ρ (cm² /g)
H	0.380
C	0.625
N	0.916
O	1.310

**Tableau 2 : Coefficients d'absorption massique μ / ρ
H, C, N, O [8]**

Cet effet réduit l'intensité du faisceau qui traverse l'objet. Cette atténuation dépend de l'objet et de la longueur parcourue par le faisceau dans la matière et de sa longueur d'onde.

Le faisceau réfléchi est atténué par un facteur global, dit de transmission. Cette correction est évaluée par la formule:

$$T = 1 / V \int_V \exp[-\mu(I_1 + I_2)] dv$$

T : facteur de transmission

I_1 et I_2 représente respectivement les trajets dans le cristal avant et après la diffraction de sorte que $I = I_0 T$

La correction d'absorption consiste à diviser l'intensité mesurée par T [6].

Correction de température :

Nous n'avons jusqu'ici envisagé que des atomes immobile : en fait, si l'on tient compte de leurs vibration, il faut tenir compte d'un facteur de température. Ce facteur permet également de tenir compte du désordre statique pouvant exister dans le matériau.

Du fait de la température, les atomes du cristal sont animés d'un mouvement isotrope ou anisotrope dans les trois directions de l'espace autour de leur position d'équilibre : agitation thermique.

Les rayonnements ne voient pas les atomes exactement à la même position dans les différentes mailles du cristal. Ceci diminue le facteur de diffusion des atomes et cette diminution est prise en compte avec le facteur de température atomique isotrope T_j

$$T_j = \exp(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

Où B_j représente le facteur de Debye- Waller de l'atome j [8], il est lié à la vibration de l'atome par [6] :

$$B_j = 8 \pi^2 U_j = 8 \pi^2 (\bar{u}_j)^2$$

Où U_j est appelé facteur d'agitation thermique isotrope [8], $(\bar{u}_j)^2$ est le déplacement quadratique moyen de l'atome j agité dans une représentation gaussienne sphérique alors B_j s'exprime donc en Å^2 .

Dans les cristaux organiques il est généralement compris entre 2 et 6 Å^2 [6]. Donc le facteur de température est un terme d'amortissement de l'intensité diffusée modélisant une distribution gaussienne de la position de l'atome autour de sa position d'équilibre.

Le facteur de diffusion de l'atome j prend l'expression:

$$f_j = f_{0j} \exp[-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2]$$

f_{0j} : facteur de diffusion de l'atome j au repos.

Par conséquent le facteur de structure va décroître encore plus rapidement et prend une valeur inférieure à celle de l'atome au repos.

a- problème de la phase

Le but de l'étude cristallographique à très haute résolution n'est pas de déterminer un cliché de diffraction mais de calculer la densité électronique en chaque point de la maille [9] .

On peut montrer par le calcul que l'amplitude diffractée est la transformée de Fourier de la densité électronique du matériau considéré.

$$F(\mathbf{hkl}) = v \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(\mathbf{xyz}) \exp[2\pi i(\mathbf{hx} + \mathbf{ky} + \mathbf{lz})] dx dy dz$$

Par conséquent le moyen le plus simple de déterminer la structure serait de calculer la transformée de Fourier inverse sur l'ensemble des $F(hkl)$. La densité électronique obtenue permettrait de localiser directement les positions atomiques du cristal. Malheureusement, seules les intensités des faisceaux diffractés sont enregistrées et donc la phase du nombre complexe qu'est le facteur de structure n'est pas mesurée lors d'une simple expérience de diffraction. C'est l'un des problèmes les plus anciens de la cristallographie et différentes méthodes sont utilisées pour compenser la non mesure de cette phase.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(xyz) = 1/v \sum_h \sum_k \sum_l F(\mathbf{hkl}) \exp[-2\pi i(\mathbf{hx} + \mathbf{ky} + \mathbf{lz})]$$

Avec $F(\mathbf{hkl}) = |F(\mathbf{hkl})| \exp(i\varphi)$ Où φ est la phase du facteur de structure.

Une fois déterminée les phases des structure on peut calculer la carte de densité électronique. Plus on aura des facteurs de structure à haute résolution (avec un grand angle θ_{\max} ou une distance réticulaire d_{\min}) plus la carte de densité atomique sera détaillée.

Pour la diffraction des rayons X la densité électronique est toujours positive et la détermination de la structure consistera à trouver les pics positifs les plus intenses dans la carte de densité électronique [9].

Dans le cas d'une structure non centrée la phase prend une valeur quelconque entre 0 et 2π , mais deux valeurs seulement 0 ou π dans le cas d'une structure centrée, ce qui revient au même de dire que le $F(hkl)$ est un réel positif ou négatif et la recherche de sa phase se réduit à celle de son signe.

b. Méthode de l'atome lourd

Elle a été très largement utilisée dans les déterminations de structure cristallines [6]. Lorsque la structure contient un petit nombre d'atome nettement plus lourd que les autres [10], c'est –à-dire de nombre atomique élevé, la contribution de ces atomes au facteur de structure est importante et souvent déterminante. Les atomes lourds gouvernent en partie les phases des F_{hkl} et ils peuvent être localisés grâce à des projections de Patterson s'ils sont peu nombreux. La fonction de Patterson consiste en un produit de convolution de la densité électronique avec sa symétrique par rapport à l'origine $\rho(\mathbf{r})$ et $\overline{\rho}(\mathbf{r})$ [11] et par conséquent :

$$P(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

$$|F(hkl)|^2 = F(hkl) \cdot F^*(hkl) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N f_j f_i \exp 2\pi i [h(x_j - x_i) + k(y_j - y_i) + l(z_j - z_i)]$$

Donc la fonction de Patterson est définie comme [6]:

$$P(uvw) = \frac{1}{V^2} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \exp[-2\pi i(hu + kv + lw)]$$

$$\text{Où : } \quad \mathbf{w} = |z_j - z_i|, \quad \mathbf{v} = |y_j - y_i|, \quad \mathbf{u} = |x_j - x_i|$$

La fonction de Patterson ne conduit pas aux positions atomiques mais aux distances interatomiques. En un tel point, sa valeur sera alors le produit des nombres d'électrons des deux atomes donc les cartes de Patterson contiennent des pics correspondant à tous les vecteurs interatomiques [11], les maximum (pics) seront nettement visibles correspondants aux positions relatives des atomes les plus lourds, les atomes les plus légers ne générant que de faible pics.

Les pics $f_j f_i$, $x_j - x_i$ et $f_i f_j$, $x_i - x_j$ ont même intensité et des coordonnées opposées et tout vecteur $(x_j - x_i)$ en correspond un autre $(x_i - x_j)$ de même poids [6]. Il ressort de tout ceci que la fonction de Patterson est centrosymétrique.

c- Les méthodes directes [12,13]

Aujourd'hui la détermination de structure pour des cristaux organiques utilise très souvent une méthode directe qui est dans la plupart des cas suffisante pour obtenir la structure.

Contrairement à la méthode de Patterson qui vise à déterminer un modèle structural sans passer par l'information de phase, les méthodes directes cherchent à retrouver la phase ou plus exactement des restrictions sur les valeurs possibles de la phase, à partir des intensités mesurés. Nous ne ferons qu'aborder ici les principes généraux de ces méthodes. Elles reposent sur deux propriétés importantes de la densité électronique :

- * La densité électronique est positive en tous points (**positivité**)
- * La structure est composée d'atomes discrets (**atomicité**)

Les méthodes directes font le plus souvent usage, en lieu et place des facteurs de structure $F(hkl)$, de grandeur $U(hkl)$ ou $E(hkl)$ qui leur sont directement liées [6].

Le facteur de structure unitaire $U(hkl)$ est défini par:

$$U(hkl) = F(hkl) / \sum_{j=1}^N f_j$$

(Z_j : nombres d'électrons d'atome) $Z_j / \sum_{j=1}^N Z_j$ est sensiblement égale à $f_j / \sum_{j=1}^N f_j$ Le rapport

Il présente la fraction des électrons de la maille élémentaire associée à l'atome j nous désignerons cette fraction par n_j [6]. On a donc:

$$U(hkl) = \sum_{j=1}^N n_j \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

Parmi les méthodes directes nous distinguerons celles qui se basent sur les relations nécessaires d'inégalités " inégalités Harker-kasper " [14], une première inégalité de la définition même du facteur de structure :

$$|F(hkl)|^2 \leq F^2(000)$$

$$F(hkl)^2 \leq F(000)[1/2F(000) + 1/2F(2h,2k,2l)] \quad (1)$$

$$U(hkl)^2 \leq 1/2 + 1/2U(2h,2k,2l) \quad (2)$$

Ce qui donne :

$$U(2h,2k,2l) \geq 2U(hkl)^2 - 1$$

Ou encore, à partir de la quantité de $U(hkl)$ il résulte que $U(2h,2k,2l) \geq 0$ et par conséquent le signe de $F(2h,2k,2l)$ est nécessairement positif.

L'inconvénient dans l'utilisation de ces inégalités est qu'elles ne donnent des résultats que si le nombre d'atomes est faible ce qui limite leur utilisation pourtant rigoureuse et rapide à appliquer. En effet si on a N atomes identiques dans une maille alors $U(hkl)^2$ s'écrit:

$$\langle U(hkl)^2 \rangle = \sum_{j=1}^N n_j^2$$

Avec
$$n_j = f_j / \sum_{j=1}^N f_j = f_j / Nf_j = 1/N$$

D'où :
$$U(hkl)^2 = 1/N$$

Malheureusement ; le nombre de relation utilisable est en général trop petit de sorte que KARLE et HAUPTMAN ont introduit le facteur de structure normalisé E(hkl) [15]

$$|E(\mathbf{hkl})|^2 = |F(\mathbf{hkl})|^2 / \varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2$$

ε : coefficient de la symétrie du groupe d'espace.

Lorsque les modules des facteurs de structure sont grands la phase de E(hkl) tend à être égale à la somme des phases de E (h'k'l') et de E(h-h', k-k', l-l') :

$$\varphi(\mathbf{hkl}) \sim \varphi(\mathbf{h}'\mathbf{k}'\mathbf{l}') + \varphi(\mathbf{h}-\mathbf{h}', \mathbf{k}-\mathbf{k}', \mathbf{l}-\mathbf{l}') \quad (3)$$

Le symbole \sim indiquant que la relation n'est pas certaine mais seulement probable.

Cette relation [16] peut s'appliquer sur plusieurs triplets et on **calcule la valeur moyenne**:

$$\varphi(\mathbf{hkl}) \sim \langle \varphi(\mathbf{h}'\mathbf{k}'\mathbf{l}') + \varphi(\mathbf{h}-\mathbf{h}', \mathbf{k}-\mathbf{k}', \mathbf{l}-\mathbf{l}') \rangle \quad (4)$$

Dans le cas des structures centées , la détermination de phase se restreint à la connaissance des signes + ou – des facteurs de structure réels et la dernière relation devient ainsi [17]:

$$S_{E(\mathbf{hkl})} \sim S_{E(\mathbf{h}'\mathbf{k}'\mathbf{l}')} \cdot S_{E(\mathbf{h}-\mathbf{h}', \mathbf{k}-\mathbf{k}', \mathbf{l}-\mathbf{l}')} \quad (5)$$

Où S signifie " signe de " de KARLE et HAUPTMA cette relation est connue sous le nom de "relation Σ_2 " Elle présente une probabilité équivalente à l'inégalité (1).

La probabilité pour que la dernière relation soit valable est donnée par COCHRAN et WOOLFSON [18].

$$P = 1/2 + 1/2 \operatorname{th} [(\sigma_3 / \sigma_2^{3/2}) \cdot | E(\mathbf{hkl}) \cdot E(\mathbf{h}'\mathbf{k}'\mathbf{l}') \cdot E(\mathbf{h}-\mathbf{h}', \mathbf{k}-\mathbf{k}', \mathbf{l}-\mathbf{l}') |]$$

Avec :

$$\sigma_3 = \sum_{j=1}^N n_j^3 \quad \text{et} \quad \sigma_2 = \sum_{j=1}^N n_j^2 \quad \text{où} \quad n_j = f_j / \sum_{j=1}^N f_j$$

Par contre dans le cas des structures non centrées on utilise une formule appelée " formule des tangentes " pour la détermination de phase [15]. Cette formule a été tirée de la relation (5) en faisant intervenir la relation:

$$|E(\mathbf{hkl})| \exp[i\varphi(\mathbf{hkl})] = \sum_{\mathbf{h'k'l'}} E(\mathbf{h'k'l'}) E(\mathbf{h-h', k-k', l-l'}) \exp i[\varphi(\mathbf{h'k'l'}) + \varphi(\mathbf{h-h', k-k', l-l'})] \quad (7)$$

Ce qui conduit à :

$$\operatorname{tg}\varphi(\mathbf{hkl}) = \frac{\sum_{\mathbf{h'k'l'}} |E(\mathbf{h'k'l'}) \cdot E(\mathbf{h-h', k-k', l-l'})| \sin[\varphi(\mathbf{h'k'l'}) + \varphi(\mathbf{h-h', k-k', l-l'})]}{\sum_{\mathbf{h'k'l'}} |E(\mathbf{h'k'l'}) \cdot E(\mathbf{h-h', k-k', l-l'})| \cos[\varphi(\mathbf{h'k'l'}) + \varphi(\mathbf{h-h', k-k', l-l'})]} \quad (8)$$

Pour la résolution de nos structures nous avons utilisés ces méthodes qui sont mises en œuvre dans les programmes MULTAN [19] et SHELX [20] . Ces programmes utilisent les relations décrites précédemment ainsi que la formule de probabilité qui permet de proche en proche une détermination aussi exacte que possible de la phase $\varphi(\mathbf{hkl})$ à partir de phase initiale fixées ou connues. Ces programmes effectuent aussi des moyennes sur les facteurs de structure normalisés pour donner une estimation de la centrosymétrie du groupe d'espace étudié. Les calculs théoriques effectués sur les facteurs de structure normalisés.

c.1 Calcul des facteurs de structure normalisés

Le premier travail dans l'utilisation des méthodes directes est le calcul des facteurs de structure normalisés obtenus à partir de $F(\mathbf{hkl})$.

Les facteurs de structure normalisés $E(\mathbf{hkl})$ permettent de normaliser toutes les classes de réflexions dans la même base . Ils dépendent de la présence ou non du centre de symétrie dans le groupe.

Expérimentalement les facteurs d'échelle et de température sont des quantités inconnues et les $E(\mathbf{hkl})$ sont difficiles à calculer. La méthode de WILSON [21] permet d'estimer ces quantités en utilisant la relation suivante:

$$\operatorname{Log} k^2 - 2 B_s^2 = \operatorname{Log} [k(s)]$$

$$\text{Avec: } k(s) = \langle F_{\text{rel}}^2(\mathbf{hkl}) \rangle / \sum_{j=1}^N f_j \quad \text{Et} \quad F_{\text{rel}}(\mathbf{hkl}) = k F(\mathbf{hkl})$$

Où k est le facteur d'échelle ; B le facteur Debye – Waller et $s = \sin \theta / \lambda$.

k et B connaissant la valeur moyenne $|F(hkl)|^2$ peut être calculée ainsi que la valeur $E(hkl)$.

Les $|E(hkl)|$ ont l'avantage d'obéir à des relations indépendantes du nombre d'atomes que contient la maille élémentaire.

Les valeurs de $E(hkl)$ utilisées sont supérieures à une valeur donnée fixée par l'utilisateur

Du programme. Le tableau 3 suivant donne les valeurs théoriques associées à différentes moyennes [19,22].

Moyenne	Structure centrosymétrique	Structure non centrosymétrique
$\langle E \rangle$	0,798	0,886
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,968	0,736
$\langle E ^2 \rangle$	1,000	1,000
$\langle E ^3 \rangle$	1,596	1,329
$\langle E ^4 \rangle$	3	2

Tableau 3 : Quelques valeurs théoriques de moyennes $|E|$

A partir de ce tableau on voit que l'échelle des E est définie de telle sorte que la moyenne des carrés $\langle |E|^2 \rangle$ soit égale à 1 et le calcul de $\langle |E| \rangle$ ou mieux de $\langle |E^2 - 1| \rangle$ est un excellent test dans la détection d'un centre de symétrie.

c.2 Choix de l'origine:

Le choix de l'origine a une influence directe sur le signe du facteur de structure il est l'une des décisions importante dans la détermination des phases.

Cette origine est définie par une série de réflexions de départ conduisant à l'obtention de toutes les phases.

Les triplets $E(hkl)$, $E(h-h', k-k', l-l')$ où la relation (5) est appliquée , sont vérifiés avec une probabilité d'autant plus élevée que les $|E(hkl)|$ sont grands.

Dans le cas des structures centrées, on fixe l'origine par l'attribution d'un signe à plusieurs facteurs de structure (de 1 à 3 selon le groupe). Ceux-ci sont choisis en tenant compte:

- les valeurs de $|E(hkl)|$ les plus élevées .
- Des types de parité hkl lié au groupe de symétrie [20,22].

Parmi ces facteurs de structure les relations de signes sont appliquées sans risque d'erreur et permettent de déterminer une série de signes.

Lorsqu' on arrive aux moins élevées, le programme calcule chaque fois la probabilité P pour lever les ambiguïtés.

Cependant dans le cas des structures non centrées l'énantiomorphe doit être également fixe en attribuant un signe à la combinaison de phases qui satisfait l'invariance.

c.3 Recherche du motif cristallin:

Le nombre invariable de phase fixant l'origine est insuffisant pour calculer les phases des autres facteurs de structure.

Le programme utilise un deuxième groupe de 12 réflexions choisies selon les mêmes critères, permettant de varier les phases. Cet ensemble de départ permet alors de déterminer les phases d'un grand nombre de facteurs de structure normalisés. Ce nombre doit être 5 à 10 fois plus grand que le nombre d'atome inconnus. On obtient ainsi une série de phases élargies.

Les séries élargies sont calculées en faisant varier les phases des 12 réflexions du deuxième groupe. Connaissant les valeurs possibles des phases le programme établit un ensemble des phases le programme établit un catalogue des hypothèses de départ et calcule des coefficients appelés (figure de mérite) [24] qui permettent d'éliminer les mauvaises hypothèses.

Finalement, le programme présente quatre séries de phases " élargies" et quatre hypothèses accompagnées d'un " coefficient de réalisabilité" dont la valeur la plus grande indique l'hypothèse la plus sûre.

I.3.3.Affinement structural de l'hypothèse:

Les modèles structuraux obtenus par les méthodes telles que la méthode de l'atome lourd " Patterson" ou les méthodes directes sont très souvent incomplets (il manque des atomes) et peu précis(les positions des atomes sont approximatives). Il est nécessaire de compléter et affiner les structures. Si environ 50à 60% de la densité électronique a pu être localisée avec une assez grande précision, il est assez facile de terminer la structure par des synthèses de Fourier et des affinements par Moindres carrés. Si le modèle initial est plus restreint, il est aussi possible de finir la structure avec quelques précautions, en particulier sur le choix de la pondération.

Comme la fonction de Patterson peut être calculée directement à partir des intensités mesurées il est possible d'obtenir une carte expérimentale et sur la base de cette carte , il est

possible de créer un modèle de la structure puis de l'affiner par la méthode des Moindres carrés . Avec une autre expression de l'intensité $|F(hkl)|$, la connaissance de l'intensités $|F(hkl)|^2$ peut permettre la détermination de la structure . Ainsi, si l'on connaît un modèle de la structure, il est possible de calculer le facteur de structure correspondant et de le comparer à celui observé:

$$R = \frac{\sum |F_0 - F_c|}{\sum |F_0|}$$

Où F_0 et F_c sont les facteurs de structure observé et calculé (à partir de l'hypothèse) et R le facteur de réalisabilité exprime le degré d'affinement.

Cette méthode très largement utilisée, notamment pour les structures de matériaux inorganiques ou de petites molécules organiques.

Au cours des calculs le facteur de réalisabilité doit progressivement diminuer son décroissance est accompagnée du calcul du terme S (goodness of fit) . Toutes nos structures ont été affinées à l'aide du programme SHELX, ce dernier utilise aussi le facteur S qui évalue l'accord entre le modèle choisi et la structure réelle:

$$S = \left(\frac{1}{m - n} \left[\sum_{r=1}^m W_r (|F_0| - |F_c|)_r^2 \right] \right)^{1/2}$$

Où m est le nombre de réflexion utilisée dans l'affinement, n le nombre de paramètres affinés et W_r le poids donné à la réflexion considérée. Pour un bon affinement S tend vers 1.

Le processus de l'affinement ne se base pas seulement sur les coordonnées de chaque atome mais aussi sur le facteur de Debye – Waller B. On calcule d'abord une agitation thermique isotrope puis à partir d'un certain niveau d'affinement on tient compte de l'anisotropie du milieu et le terme $(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2)$ montré précédemment devient:

$$\text{Exp} [-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^*\cos\gamma^* + 2U_{13}hla^*c^*\cos\beta^* + 2U_{23}klb^*c^*\cos\alpha^*)]$$

a^* , b^* , c^* Les vecteurs de base du réseau réciproque.

Dans ce cas, la distribution spatiale des déplacements atomiques est un ellipsoïde.

Notant que pour l'affinement de nos structure on n'a tenu compte de l'anisotropie que dans le cas des atomes non hydrogène et à un stade très poussé de l'affinement. Généralement ; pour les atomes d'hydrogène, on fixe les facteurs de température isotropes aux valeurs de ceux des atomes les plus lourds aux quels ils sont liés.

Donc l'affinement a pour objet de recherche les meilleures positions possibles des atomes , simultanément il est permet le repérage des atomes d'hydrogène, ceux –ci étant plus léger n'apparaissent pas en général avant l'opération d'affinement.

Représentation de la structure

Au cours de l'affinement le programme calcule les positions atomiques ($x_i y_i z_i$) les distances interatomiques et les angles de liaison qui permettent de vérifier si la forme de la molécule est compatible avec la réalité chimique.

Les programmes SHELX et NRC22 [23] attribuent à chaque paramètre atomique affiné ρ_i (caractérisant la position atomique et degré d'agitation thermique), son écart – type $\sigma(\rho_i)$ calculé par la formule :

$$\sigma^2(\rho_i) = (a^{-1})_{ii} / m - n \left(\sum_{r=1}^m W_r (|F_0| - |F_c|)^2 r^2 \right)$$

Avec : $(a^{-1})_{ii}$: le ième élément diagonal de la matrice inverse obtenue dans l'affinement par la méthode des moindres carrés .

m : nombre de réflexion incluse.

n : nombre de paramètres variables.

A partir de $\sigma(\rho_i)$, on calcule un écart – type pour chaque longueur et angle de liaison .

Quand l'affinement des atomes non hydrogène est suffisamment avancé ; on introduit les atomes hydrogène. Ceux – ci sont obtenus soit à partir des séries différences, soit à partir de leurs positions théoriques.

Lorsque la structure est affinée, on calcule les valeurs des longueurs et angles de liaison ainsi que les équations de plans moyens et les distances d'autres atomes par rapport à ces plans , enfin les angles de torsion . On calcule les plans moyens par le programme NRC22[23].

Des tests statistiques dits de CRUICKSHANK[25] sont utilisés pour estimer si les différences entre les valeurs trouvées et les valeurs habituellement admises sont significatives ou bien pour vérifier la planéité d'un ensemble d'atomes .

Le test de STUDENT compare deux longueur et il détermine le rapport t donné par

$$t = (l - l_0) / \sigma(l)$$

l : longueur de liaison déterminée expérimentalement avec son écart $\sigma(l)$.

l_0 : valeur admise pour ce type de liaison.

La variable t est comparée à une t_0 . Celle – ci dépend de la probabilité et du degré de liberté. Le seuil de probabilité au – dessus duquel l'hypothèse d'égalité de l et l_0 reste valable est 99%. Pour $t < 1,96$ la différence entre les deux longueurs n'est pas significatives, pour $t > 1,96$ la différence est significative et l'hypothèse de l'égalité est rejetée [22]. Pour la planéité d'un groupe de quatre atomes ou plus , on utilise le test de PEARSON (programme NRC22) basé sur une statistique du facteur χ^2 définie par :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N d_i^2 / \sigma_i^2$$

Avec :

N: nombre d'atomes utilisés pour le calcul du plan moyen.

d_i : distance de l'atome i au plan moyen.

σ_i^2 : variance de l'atome.

Dans le cas des calculs de plans, le degré de liberté est (N- 3) représentant le nombre d'atomes formant le plan. Pour le cycle benzénique, N est égale à 6 et le degré de liberté égale à 3.

En effet au-delà et avec les mêmes probabilités que précédemment il est possible de conclure que les atomes pris en compte pour le calcul du plan ne sont pas coplanaires quand $\chi^2 > 11,34$.

A la fin de ce travail le programme PLUTO [26] permet de dessiner les molécules et de l'arrangement cristallins.

Le tableau 4 résume les différents programmes utilisés et les opérations effectuées par ces programmes :

Programmes	Opération
DECONO	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement des intensités mesurées par CAD4 : correction de Lorentz - polarisation - Correction linéaire si nécessaire d'une décroissance d'intensité liée à la dégradation du cristal.
DATARED	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement des intensités mesurées par CAD4 : correction de Lorentz - polarisation - remplissage du fichier contenant les $F(\mathbf{hkl})$ pour toute les réflexions enregistrées.
SHELX [20]	<ul style="list-style-type: none"> - Réduction des données par fusion et tri des différentes réflexions enregistrées. - Calcul de $E(\mathbf{hkl})$ recherche des phases et des hypothèses. - Affinement séries de Fourier, séries différence pour déterminer les positions des hydrogènes. - Calcul des distances et angles de liaison.
MULTAN [19]	<p>Détermination de l'hypothèse de structure:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Calcul des $E(\mathbf{hkl})$, recherche des phases statistiques sur $E(\mathbf{hkl})$.
NRC22 [23]	<ul style="list-style-type: none"> - Calcul des plans moyens.
PARST[27]	<ul style="list-style-type: none"> - Calcul des plans moyens. - Calcul des angles de liaisons et distances.
PLUTO [26]	<ul style="list-style-type: none"> - Dessin avec traceur Benson.

Tableau 4 : Programme de calculs utilisés

Les matériaux étudiés dans ce travail sont des dérivés chlorophénoliques, avec des substitués méthyle et isopropyl aux positions 2, 3, et 5 dans le noyau aromatique. Ces matériaux organiques présentent des propriétés chimiques et pharmaceutiques très importantes

2.1. Le phénol

Le phénol (appelé aussi hydroxybenzène C_6H_5OH) composé d'un cycle aromatique benzénique (hydrocarbure aromatique) et d'une fonction hydroxyle. C'est la plus simple molécule de la famille des phénols.

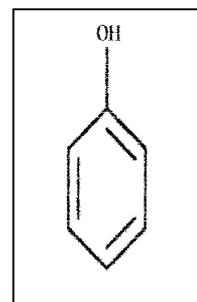


Figure14:la molécule de phénol

2.1.1 Propriétés physiques de phénol :

- Masse moléculaire 94,11
- Température de fusion $40,9^{\circ}C$
- Température de vaporisation $181,8^{\circ}C$
- Solubilité 9,8g / 100 ml d'eau
- Densité 1.07

2.1.2 Production :

En 2005, le phénol a été produit à hauteur de 8 800 000 T dans le monde dont 26% aux USA et 2% en France. Le principal producteur est (INEOS phénol Royaume Uni) avec une capacité de production de 1 600 000 T. Le phénol est produit aujourd'hui à plus de 85% par synthèse à partir du cumène. Ce procédé mis au point en 1944 par Hock et Lang est utilisé depuis les années 1950. Son avantage réside dans sa simplicité de mise en œuvre, son bon rendement (90%) et le fait d'obtenir phénol et acétone à partir du cumène disponible en grande quantité par pétrochimie. Il consiste en une oxydation du cumène par l'air fournissant l'hydroperoxyde de cumyle en tant qu'intermédiaire qui en milieu acide aqueux fournit le phénol et l'acétone.

2.1.3 Utilisation :

- Intermédiaire important pour de nombreuses synthèses de produits pharmaceutiques.
- En parfumerie : thymol, estragol, eugénol, vanilline etc...
- En médecine, il est surtout utilisé comme antiseptique puissant.
- En biologie moléculaire, le phénol est utilisé pour éliminer les protéines dans les protocoles d'extraction d'acides nucléiques.

- Préparation de la phénolphtaléine : un indicateur de PH bien connu des chimistes.
- Utilisé en entomologie pour la conservation des planches d'insectes contre les moisissures.

2.1.4 Domaines d'application du phénol

L'application la plus importante du phénol c'est la production de résines phénolique qui constitue 85 % de sa consommation ,on constate que ces derniers constituent la matière organique de nombreux matériaux composites le cas exemple des panneaux de particules de bois, des panneaux isolants en fibres de verre et des meules et aussi le phénol est un intermédiaire pour de nombreuses synthèse de produits pharmaceutiques et il est surtout utilisé comme antiseptique puissant, éliminé les protéines dans les protocoles d'extraction d'acide nucléiques et utilisé aussi pour la fabrication de produits colorants.

2.2. Chloration

La chloration est une réaction chimique de substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore.

La chloration des phénols a déjà fait l'objet de nombreuses études et qui ont montré que les positions ortho et para sont les plus réactives comme le montre la réaction suivante :

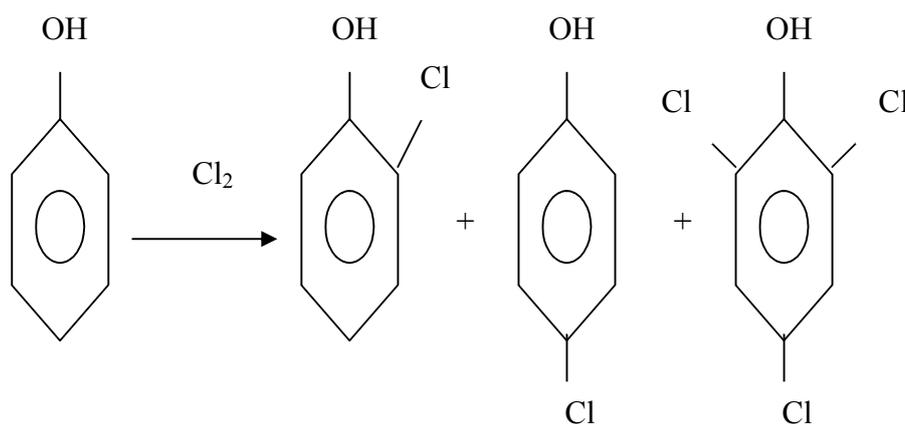


Figure 15 : réaction de chloration du phénol

L'étude a montré que les proportions relatives des trois dérivés chlorés du phénol varient avec le pourcentage phénol/chlore , on note aussi l'absence du dérivé chloré en 2 et 4.

Les principaux agents de chloration

- le chlore
- l'acide chlorhydrique
- le chlorure de sulfuryle
- le chlorure de thionyle

2.3. Les chlorophénols :

Les chlorophénols sont des composés organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau phénolique (1-hydroxybenzène) sont remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore. Cette famille comporte dix neuf membres constitués par les mono, di, tri, tétra et penta chlorophénols ; ils sont tous solides à l'exception de l'orthochlorophénol qui est liquide et ils sont tous odorants et irritants. Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante (points de fusion allant de 33 à 191°C).

2.4. Isomérisation

2.4.1 Définition :

Le terme isomérisation vient du grec isos (identique) et meros (partie), elles sont des composés qui ont la même formule générale ça veut dire même nombre d'atomes identiques qui composent les molécules mais qui n'ont pas la même formule développée. L'expérience montre que c'est la disposition spatiale différente des atomes dans les deux molécules qui font que ces molécules ont des propriétés chimiques différentes. Ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

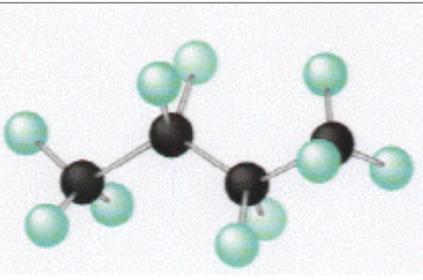
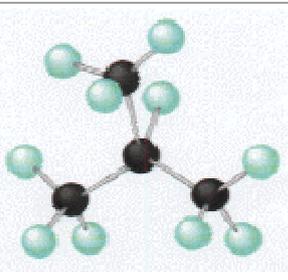
molecule de butane linéaire	molécule ramifiée (isomère du butane)
	
butane (C ₄ H ₁₀) (4+0)	methyl propane (C ₄ H ₁₀) (3+1)

Figure 16 : les deux isomères de la molécule du butane

2.4.2 Les trois isomères chlorophénols étudiés sont :

- Chloro-4 méthyle-5 isopropyle-2 phénol.
- Chloro-4 méthyle-3 isopropyle-5 phénol.
- Chloro-4 méthyle-3 isopropyle-2 phénol .

2.5. Croissance des cristaux :

Les monocristaux utilisés dans la diffraction pour déterminer leurs structures cristallines sont obtenus par la méthode d'évaporation lente de solution saturée. Le solvant utilisé pour les trois isomères est l'éther de pétrole.

3. 1. CHLORO-4 METHYL – 5 ISOPROPYL – 2 PHENOL

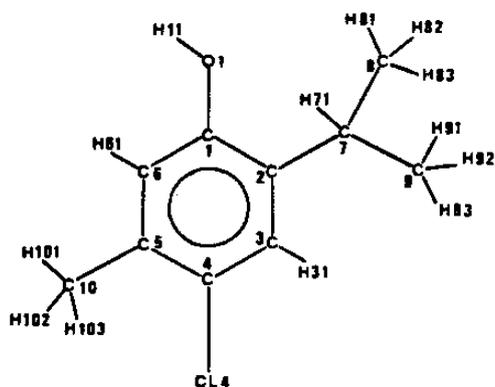


Figure 17 : Schéma de numérotation

3.1.1 Données cristallographique :

Formule chimique : $C_{10}H_{13}ClO$

Température de fusion : 60(1) °C [27].

Masse molaire : $M = 184,5$ g

Système cristallin : triclinique

Groupe spatial : $\bar{P}1$

Paramètres cristallins :

$a = 9,586(3)$ Å $b = 12,673(2)$ Å $c = 9,027(2)$ Å

$\alpha = 92,92(1)^\circ$ $\beta = 112,80(2)^\circ$ $\gamma = 80,87(2)^\circ$

Volume de la maille : $V = 998(1)$ Å³

Nombre de molécules par maille : $Z = 4$ (2 molécules en unité asymétrique)

Masse volumique calculée : 1,23 g/cm³

$F(000) = 392$

Nombre de réflexions mesurées : 3881.

Nombres de réflexions observées : 3161.

Facteur résiduel : 0,052.

Résolution de la structure par méthodes directes.

3.1.2 Géométrie de la molécule :

Le tableau 5 montre les coordonnées ($\times 10^4$) des atomes de carbone, de chlore et d'oxygène avec leurs écarts – types entre parenthèses et le facteur d'agitation thermique isotopique Béqui ($\times 10^4$). Les coordonnées ($\times 10^3$) des atomes d'hydrogène sont données dans le tableau 6 ; les longueurs et angles de liaison entre les atomes avec leurs écarts – types entre parenthèse sont rassemblées respectivement dans les tableaux 7 et 8

Molécule A				
At	X	Y	Z	Béqui
C(1)	9631(5)	7599(3)	3784(5)	3,3(1)
C(2)	10670(5)	6737(3)	3616(5)	3,5(1)
C(3)	9989(6)	5962(3)	2501(5)	3,9(1)
C(4)	8438(6)	6055(3)	1717(5)	3,9(1)
C(5)	7427(5)	6895(4)	1926(5)	3,9(1)
C(6)	8084(5)	7679(3)	2994(5)	3,3(1)
C(7)	12350(5)	6629(4)	4574(6)	4,2(1)
C(8)	13339(6)	6132(4)	3660(6)	4,9(1)
C(9)	12765(8)	5985(6)	6117(7)	7,6(3)
C(10)	5744(7)	6998(5)	1107(7)	6,0(2)
C1(4)	7718(2)	5049(1)	350(2)	5,8(5)
O(1)	10307(4)	8390(2)	4859(4)	3,9(1)
Molécule B				
At	X	Y	Z	Béqui
C(11)	8151(5)	42(3)	- 2729(5)	3,2(1)
C(12)	7492(5)	- 751(3)	- 2330(5)	3,3(1)
C(13)	7172(5)	- 592(3)	- 937(6)	3,6(1)
C(14)	7492(5)	318(3)	- 48(5)	3,7(1)
C(16)	8503(5)	939(3)	-1785(5)	3,5(1)
C(15)	8160(5)	1093(3)	- 409(5)	3,9(2)
C(17)	7121(5)	-1717(3)	-3394(5)	3,8(1)
C(18)	5608(6)	-1472(4)	- 4760(7)	5,8(2)
C(19)	7190(8)	- 2717(4)	- 2421(7)	6,3(2)
C(20)	8537(6)	2083(3)	609(6)	4,5(2)
C1(14)	7028(2)	461(1)	1669(2)	5,7(5)
O(11)	8454(4)	-78(2)	- 4111(4)	4,1(1)

Tableau 5 : Paramètres atomiques des atomes de C, O et Cl

Molécule A				Molécule B			
At	X	Y	Z	At	X	Y	Z
H(11)	942(5)	878(3)	473(5)	H(111)	896(5)	36(3)	-413(5)
H(31)	1074(6)	529(3)	246(5)	H(131)	655(5)	-105(3)	- 82(5)
H(61)	740(5)	829(3)	306(5)	H(161)	912(4)	151(3)	-206(5)
H(71)	1266(5)	746(3)	486(5)	H(171)	789(5)	-195(3)	-365(5)
H(81)	1304(5)	666(6)	251(6)	H(181)	536(5)	-223(4)	-538(6)
H(82)	1317(5)	343(6)	329(6)	H(182)	552(5)	- 83(4)	-536(6)
H(83)	1460(5)	605(6)	433(6)	H(183)	459(5)	-134(4)	-427(6)
H(91)	1414(6)	582(6)	683(7)	H(191)	822(6)	-288(4)	-139(6)
H(92)	1247(6)	517(4)	576(7)	H(192)	699(6)	-335 (4)	-308(6)
H(93)	1199(6)	633(4)	646(7)	H(193)	621(6)	-264 (4)	-224(6)
H(101)	538(5)	681(4)	19(6)	H(201)	925(5)	182(3)	171(5)
H(102)	515(5)	765(4)	128(6)	H(202)	737(5)	262(3)	40(5)
H(103)	535(5)	641(4)	149(6)	H(203)	902(5)	264(3)	6(5)

Tableau 6 : Paramètres atomiques des atomes d'hydrogène

Molécule A		Molécule B	
C(1) - C(2)	1,402(6)	C(11) - C(12)	1,397 (6)
C(1) - C(6)	1,363(7)	C(11) - C(16)	1,391(5)
C(2) - C(3)	1,413(6)	C(12) - C(13)	1,403 (7)
C(3) - C(4)	1,365(8)	C(13) - C(14)	1,376 (6)
C(4) - C(5)	1,379(7)	C(14) - C(15)	1,370 (7)
C(5) - C(6)	1,394(6)	C(15) - C(16)	1,4 00(6)
C(1) - O(1)	1,409(5)	C(11) - O(11)	1,382 (6)
C(2) - C(7)	1,491(7)	C(12) - C(17)	1,517(6)
C(4) - Cl(4)	1,756 (5)	C(14) - Cl(14)	1,765 (5)
C(5) - C(10)	1,477(8)	C(15) - C(20)	1,522 (6)
C(7) - C(8)	1,529(8)	C(17) - C(18)	1,493 (8)
C(7) - C(9)	1,533(8)	C(17) - C(19)	1,557(7)

Tableau 7 : Longueur de liaison (Å)

Molécule A		Molécule B	
C(2) - C(1) - C(6)	123,6(4)	C(12) - C(11) - C(16)	122,1(4)
C(2) - C(1) - O(1)	114,7(4)	C(12) - C(11) - O(11)	118,4(4)
C(6) - C(1) - O(1)	121,7(4)	C(16) - C(11) - O(11)	119,5(4)
C(1) - C(2) - C(3)	114,5(4)	C(11) - C(12) - C(13)	116,8(4)
C(1) - C(2) - C(7)	122,7(4)	C(11) - C(12) - C(17)	120,5(4)
C(3) - C(2) - C(7)	122,8(4)	C(13) - C(12) - C(17)	122,7(4)
C(2) - C(3) - C(4)	121,1(4)	C(12) - C(13) - C(14)	120,0(4)
C(3) - C(4) - C(5)	123,7(4)	C(13) - C(14) - C(15)	123,9(4)
C(3) - C(4) - Cl(4)	117,3(4)	C(13) - C(14) - Cl(14)	117,0(4)
C(5) - C(4) - Cl(4)	119,0(4)	C(15) - C(14) - Cl(14)	119,2(4)
C(4) - C(5) - C(6)	115,8(4)	C(14) - C(15) - C(16)	116,8(4)
C(4) - C(5) - C(10)	124,3(5)	C(14) - C(15) - C(20)	123,2(4)
C(6) - C(5) - C(10)	119,9(4)	C(16) - C(15) - C(20)	120,1(4)
C(1) - C(6) - C(5)	121,3(4)	C(11) - C(16) - C(15)	120,5(4)
C(6) - C(7) - C(8)	114,3(4)	C(16) - C(17) - C(18)	111,1(4)
C(6) - C(7) - C(9)	110,0(4)	C(16) - C(17) - C(19)	111,9(4)
C(8) - C(7) - C(9)	111,3(4)	C(18) - C(17) - C(19)	109,8(5)

Tableau 8 : Angles de liaisons (°)

Dans les deux molécules de l'unité asymétrique, on remarque que :

- Les longueurs de liaison dans le noyau benzénique varient de 1,363(7) Å à 1,413(6) Å avec une valeur moyenne de 1,389(8) Å pour la molécule A et de 1,389(8) Å à 1,403(7) Å et avec la même valeur moyenne pour la molécule B.
- Les angles internes du noyau benzénique sont différents de 120° pour les atomes de carbone substitués et cette différence dépend de la nature des substituants (28-30). Pour les groupes alkyle (méthyle, isopropyle), les angles sont inférieurs à 120° et par contre ils sont supérieurs pour les groupes hydroxyle et chlore.
- La liaison C-O est plus longue de 0,027 Å dans la molécule A par rapport à celle de B et la liaison C-Cl avec une valeur moyenne de 1,760(5) Å est du même ordre de grandeur qu'une liaison simple de 1,77 Å (32-33).

On peut remarquer aussi que :

- Les angles de part et d'autre de la liaison C- O sont inégaux, l'angle étant plus petit du côté isopropyle. L'hydrogène de l'hydroxyle dans les molécules A et B est du côté opposé à l'isopropyle, donc du côté du plus grand angle conformément à la théorie d'Hirshfeld (31).
- Les angles de part et d'autre de la liaison C- CH₃ aussi sont inégaux, le plus grand étant du côté de l'atome de chlore ; on peut attribuer ce fait à une gêne stérique entre le groupe méthyle et le chlore.
- La valeur moyenne calculée pour les longueurs de liaison C - C hors le cycle aromatique est de l'ordre de 1,507(7) Å pour la molécule A et de 1,522(7) Å pour B

Les équations des plans moyens des noyaux benzéniques sont rapportées aux axes orthogonaux OX (selon a), OY (dans le plan ab) et OZ (selon c*). Les plans moyens déterminés seront toujours suivant ces axes.

L'équation du plan du cycle de la molécule A est :

$$0,4550 X + 0,4885 Y - 0,7445 Z - 6,6033 = 0$$

Les écarts en Å des atomes par rapport à ce plan sont donnés dans le tableau ci – dessous:

Atomes constituant le plan:

C(1)	0,009(4)	C(4)	0,004(5)
C(2)	0,002(4)	C(5)	0,007(5)
C(3)	- 0,009(4)	C(6)	- 0,014(4)

Autres atomes de la molécule :

C(7)	-0,098(5)	Cl(4)	0,040(2)
C(10)	- 0,037(6)	H(11)	0,02(4)
	O(1)		0,028(3)

L'équation du plan moyen du cycle de la molécule B est :

$$-0,6887 X + 0,4763 Y - 0,5467 Z + 4,8007 = 0$$

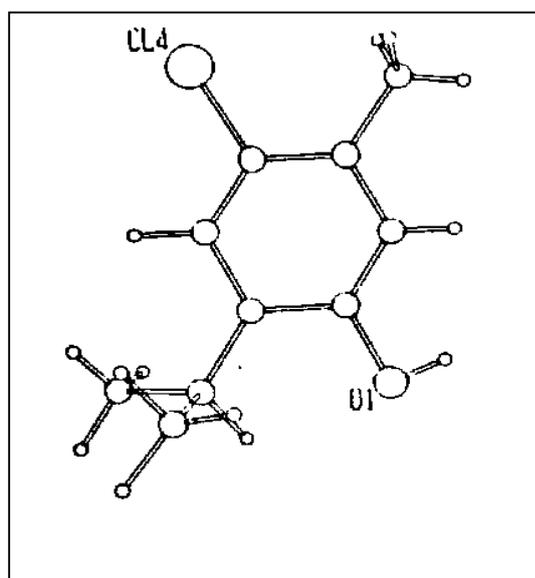
Atomes constituant le plan:

C(11)	0,010(4)	C(14)	0,010(5)
C(12)	-0,009(4)	C(15)	0,009(5)
C(13)	-0,001(5)	C(16)	-0,001(5)

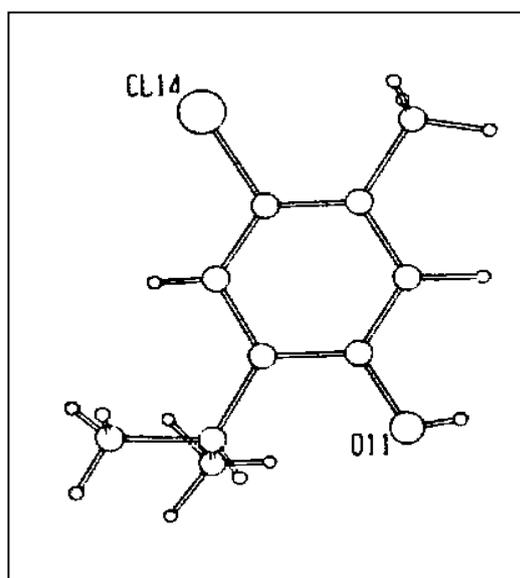
Autres atomes de la molécule :

C(17)	0,025(5)	Cl(14)	0,022(2)
C(20)	-0,010(5)	H(111)	-0,09(5)
O(11)	0,0453(3)		

La figure 18 montre que les deux molécules en unité asymétrique présentent deux conformations différentes par la position de leur groupe isopropyle, celui de B ayant tourné de l'ordre de 60° par rapport à celui de A.



Molécule A



Molécule B

Figure 18 : La conformation de la molécule A et B

3.1.3 Structure cristalline

Les molécules sont reliées entre elles par une liaison hydrogène relativement forte, la figure 19 indique la géométrie de cette liaison. La structure cristalline est représentée par la figure 20.

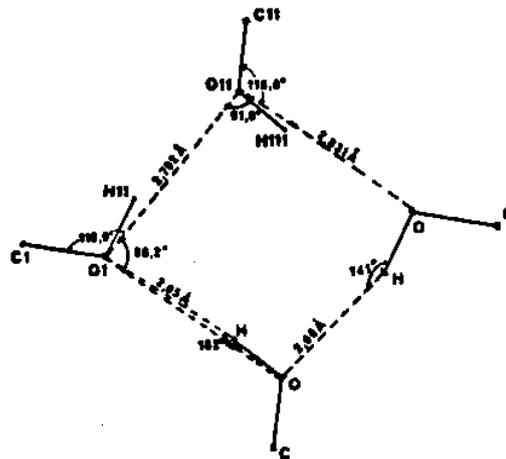


Figure 19 : la géométrie de la liaison hydrogène

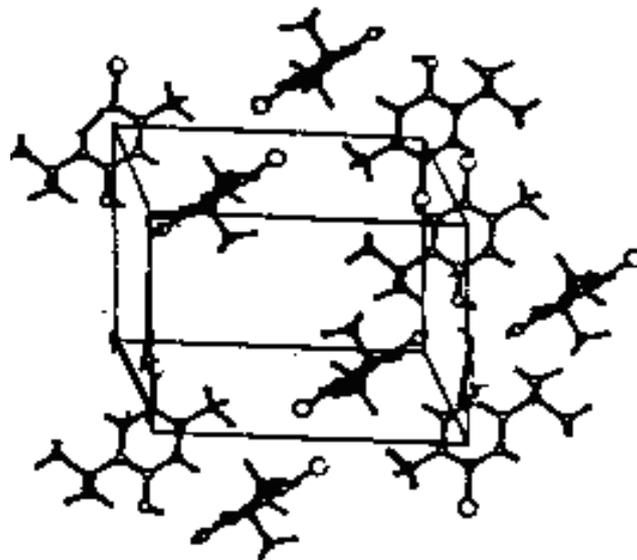


Figure 20 : la structure cristalline

3. 2. CHLORO-4 METHYL – 3 ISOPROPYL – 5 PHENOL

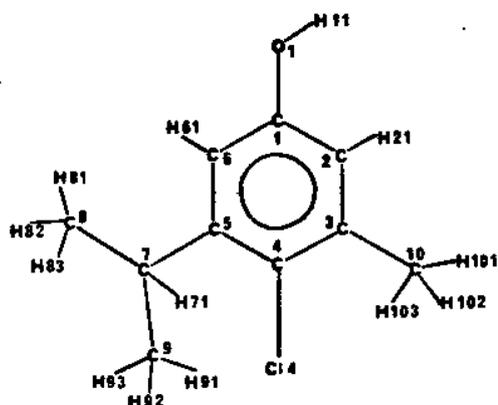


Figure 21: Schéma de numérotation

3.2.1 Données cristallographique :

Formule chimique : $C_{10}H_{13}ClO$

Masse molaire : $M = 184,5 \text{ g}$

Température de fusion : $43(1)^{\circ}C$

Système cristallin : monoclinique

Groupe spatial : $P2_1/a$

Paramètres cristallins :

$a = 18,445(8) \text{ \AA}$ $b = 24,674(7) \text{ \AA}$ $c = 9,117(6) \text{ \AA}$

$\alpha = \gamma = 90^{\circ}$ $\beta = 103,20(5)^{\circ}$

Volume de la maille : $V = 4040(1) \text{ \AA}^3$

Nombre de molécules par maille : $Z = 16(2 \text{ molécules en unité asymétrique})$

Masse volumique calculée : $1,21 \text{ g/cm}^3$

$F(000) = 1568$

Nombre de réflexions mesurées : 5271.

Nombres de réflexions observées : 2805.

Facteur résiduel : 0,085.

Résolution de la structure par méthodes directes.

3.2.2 Géométrie de la molécule :

Le tableau 9 montre les coordonnées ($\times 10^4$) des atomes de carbone, de chlore et d'oxygène ainsi que les paramètres d'agitation thermique équivalents ($\times 10^3$); les coordonnées ($\times 10^3$) des atomes d'hydrogène sont données dans le tableau 10.

At	X	Molécule A			Béq
		Y	Z		
C(1)	7142(5)	5420(3)	1646(8)	53(3)	
C(2)	7253(5)	5488(3)	209(8)	58(3)	
C(3)	7923(5)	5296(3)	79(8)	60(3)	
C(4)	8495(4)	5237(3)	1341(9)	54(3)	
C(5)	8400(5)	5365(3)	2793(8)	53(3)	
C(6)	7705(5)	5562(4)	2878(8)	53(3)	
C(7)	9004(4)	5297(4)	4181(9)	67(7)	
C(8)	8792(6)	4933(5)	5306(10)	117(6)	
C(9)	9282(8)	5826(4)	6890(16)	173(9)	
C(10)	8047(6)	5162(4)	-1493(8)	91(5)	
Cl(4)	9350(1)	5004(1)	1131(3)	83(1)	
O(1)	6447(3)	5818(2)	1678(6)	64(2)	

At	X	Molécule B			Béq
		Y	Z		
C(11)	7846(5)	1764(3)	3310(8)	59(3)	
C(12)	7707(5)	1878(3)	4721(8)	63(3)	
C(13)	7014(6)	2060(3)	4795(9)	72(4)	
C(14)	6454(5)	2098(3)	3513(8)	60(3)	
C(15)	6581(5)	1962(3)	2102(8)	58(3)	
C(16)	7283(5)	1792(3)	2050(8)	61(4)	
C(17)	5974(5)	2009(3)	652(9)	74(4)	
C(18)	5853(8)	1688(4)	-210(16)	173(9)	
C(19)	6156(6)	2474(4)	-323(10)	117(6)	
C(20)	6887(6)	2197(4)	6347(8)	92(5)	
Cl(14)	5586(1)	2313(1)	3664(3)	95(1)	
O(11)	8551(3)	1567(3)	3303(5)	67(2)	

Tableau 9 : Paramètres atomiques des atomes de C, Cl et O

Molécule A				Molécule B			
At	X	Y	Z	At	X	Y	Z
H(11)	669(5)	600(3)	275(5)	H(111)	855(5)	175(3)	212(5)
H(21)	681(4)	554(3)	- 78(5)	H(121)	814(5)	183(3)	573(6)
H(61)	775(5)	573(3)	- 402(5)	H(161)	734(5)	166(3)	100(6)
H(71)	950(4)	518(3)	413(5)	H(171)	545(5)	210(3)	95(6)
H(81)	856(5)	455(4)	488(6)	H(181)	543(6)	149(4)	-125(9)
H(82)	835(5)	518(5)	560(6)	H(182)	568(6)	123(4)	60(9)
H(83)	923(5)	518(4)	560(6)	H(183)	637(6)	134(4)	- 42(9)
H(91)	946(6)	614(4)	422(7)	H(191)	622(5)	285(4)	31(7)
H(92)	946(6)	614(4)	422(7)	H(192)	576(5)	253(4)	-138(7)
H(93)	878(6)	595(4)	522(7)	H(193)	669(5)	236(4)	- 54(7)
H(101)	856(6)	494(4)	- 140(8)	H(201)	631(5)	231(5)	597(6)
H(102)	805(6)	551(4)	- 220(8)	H(202)	722(5)	255(4)	678(6)
H(103)	758(6)	490(4)	- 199(8)	H(203)	694(5)	190(4)	723(6)

Tableau 10 : Paramètre atomiques de H

Les distances des liaisons interatomiques entre C, Cl et O ainsi que les angles de ces liaisons sont données dans les tableaux suivant:

Molécule A		Molécule B	
C(1) - C(2)	1,410(11)	C(11) - C(12)	1,408(11)
C(1) - C(6)	1,351(10)	C(11) - C(16)	1,366(11)
C(2) - O(1)	1,379(11)	C(11) - O(11)	1,371 (11)
C(2) - C(3)	1,353(13)	C(12) - C(13)	1,370 (14)
C(3) - C(4)	1,379(10)	C(13) - C(14)	1,374(11)
C(3) - C(10)	1,538(12)	C(13) - C(20)	1,524(12)
C(4) - C(5)	1,411(11)	C(14) - C(15)	1,400(12)
C(4) - Cl(4)	1,727(9)	C(14) - Cl(14)	1,721(9)
C(5) - C(6)	1,388(17)	C(15) - C(16)	1,372(13)
C(5) - C(7)	1,491(10)	C(15) - C(17)	1,528(10)
C(7) - C(8)	1,481(15)	C(17) - C(18)	1,494(14)
C(7) - C(9)	1,492(14)	C(17) - C(19)	1,535(14)

Tableau 11 : Longueur de liaison (Å)

Molécule A		Molécule B	
C(2) - C(1) - C(6)	120,1(8)	C(12) - C(11) - C(16)	119,1(9)
C(2) - C(1) - O(1)	115,8(6)	C(12) - C(11) - O(11)	116,7(7)
C(6) - C(1) - O(1)	124,1(8)	C(16) - C(11) - O(11)	124,2(8)
C(1) - C(2) - C(3)	119,4(7)	C(11) - C(12) - C(13)	119,3(7)
C(2) - C(3) - C(4)	120,3(7)	C(12) - C(13) - C(14)	120,6(8)
C(2) - C(3) - C(10)	119,3(7)	C(12) - C(13) - C(20)	117,4(7)
C(4) - C(3) - C(10)	120,4(8)	C(14) - C(13) - C(20)	122,0(9)
C(3) - C(4) - C(5)	121,5(8)	C(13) - C(14) - C(15)	120,9(8)
C(3) - C(4) - Cl(4)	119,1(7)	C(13) - C(14) - Cl(14)	119,0(7)
C(5) - C(4) - Cl(4)	119,4(6)	C(15) - C(14) - Cl(14)	120,1(6)
C(4) - C(5) - C(6)	116,5(6)	C(14) - C(15) - C(16)	117,6(8)
C(4) - C(5) - C(7)	122,8(6)	C(14) - C(15) - C(17)	122,2(8)
C(6) - C(5) - C(7)	120,7(7)	C(16) - C(15) - C(17)	120,2(7)
C(1) - C(6) - C(5)	122,2(8)	C(11) - C(16) - C(15)	122,4(8)
C(5) - C(7) - C(8)	113,1(8)	C(15) - C(17) - C(18)	112,5(8)
C(5) - C(7) - C(9)	112,6(8)	C(15) - C(17) - C(19)	110,0(7)
C(8) - C(7) - C(9)	110,3(9)	C(18) - C(17) - C(19)	111,3(9)

Tableau 12 : Angles de liaisons (°)

- La valeur moyenne de la longueur de liaison C – C dans les deux noyaux aromatique est la même 1,38 Å, ces longueurs varient de 1,35 Å à 1,41 Å pour la molécule A et de 1,37 Å à 1,41 Å pour l'autre B.

- Pour les angles de liaisons, ils sont de l'ordre de 120° pour les carbones non substitués et celui portant le groupe OH, supérieur pour C(4) portant Cl et inférieurs pour ceux portant le groupe alkyle (méthyle, isopropyle).

- Les longueurs de liaisons C – O sont presque les mêmes de l'ordre de 1,37 Å, par contre les deux angles C – C – O sont inégaux (116° et 124°) pour les deux molécules A et B; l'atome d'hydrogène se trouve du côté de l'angle plus grand.

- Les longueurs de liaisons C – C hors noyau sont de l'ordre de 1,52 Å un peu inférieur à la valeur théorique 1,54 Å.

- La liaison C – Cl est de l'ordre moyenne de 1,73 Å.

Les équations des plans moyens sont rapportées par rapport à trois axes orthogonaux comme précédemment et données ci-dessous :

pour la molécule A :

$$0,3364 X + 9352 Y - 0,1109 Z - 17,1067 = 0$$

Atomes constituant le plan :

C(1)	- 0,003(8)	C(4)	0,003(8)
C(2)	0,002(8)	C(5)	-0,004(8)
C(3)	-0,002(8)	C(6)	0,004(9)

Autres atomes de la molécule :

C(7)	- 0,021(9)	C(10)	0,029(11)
C(8)	- 1,181(13)	O(1)	0,017(6)
C(9)	1,250(11)	Cl(4)	0,032(2)

pour la molécule B :

$$0,3082 X + 0,9438 Y - 0,1190 Z - 7,9523 = 0$$

Atomes constituant le plan :

C(11)	0,001(8)	C(14)	- 0,002(8)
C(12)	- 0,008(8)	C(15)	-0,006(8)
C(13)	0,008(9)	C(16)	0,006(9)

Autres atomes de la molécule :

C(17)	0,003(8)	C(20)	- 0,006(11)
C(18)	1,355(11)	O(11)	0,011(6)
C(19)	- 1,129(3)	Cl(14)	- 0,021(3)

Ces calculs de plan moyen pour les noyaux aromatiques montrent que l'angle entre les deux noyaux est de $1,8^\circ$ c'est-à-dire ils sont presque parallèles.

La figure 22 présente la conformation de chaque molécule, qui sont différentes par la position de l'atome d'hydrogène du groupe OH et celle de leur groupe isopropyle.

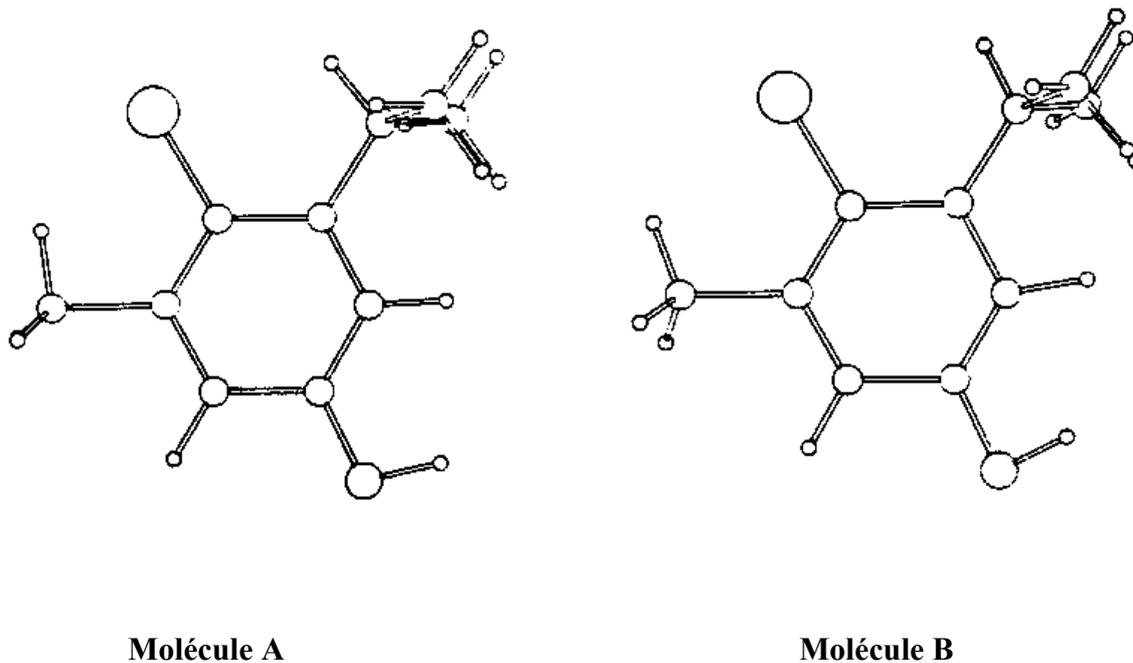


Figure 22 : conformations de la molécule A et B

3.2.3 Structure cristalline :

La cohésion de la structure cristalline est assurée par la liaison hydrogène qui forment une chaîne de molécule parallèle à l'axe 2_1 (figure 23) ; cette structure est présentée dans la figure 24.

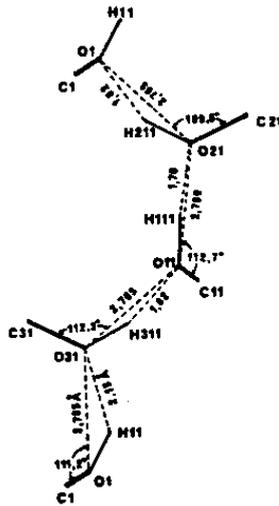


Figure 23 : la géométrie de la liaison hydrogène

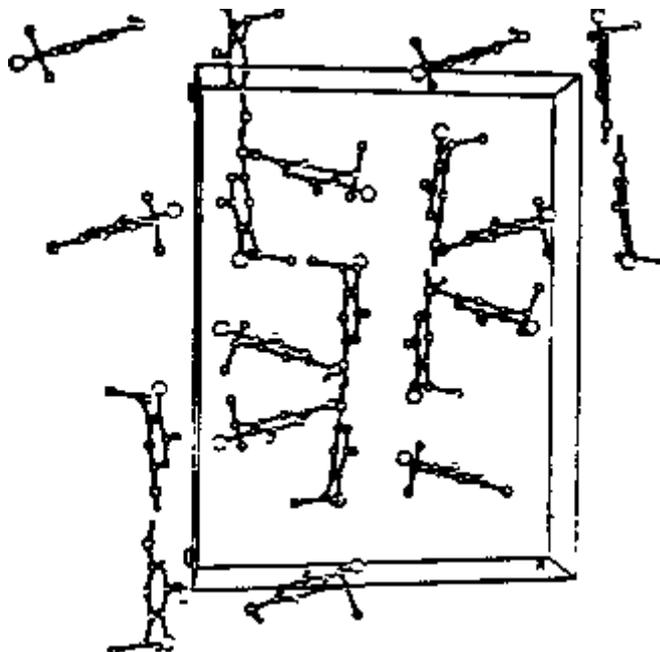


Figure 24 : la structure cristalline

3.3 CHLRO – 4 METHYL – 3 ISOPROPYL – 2 PHENOL

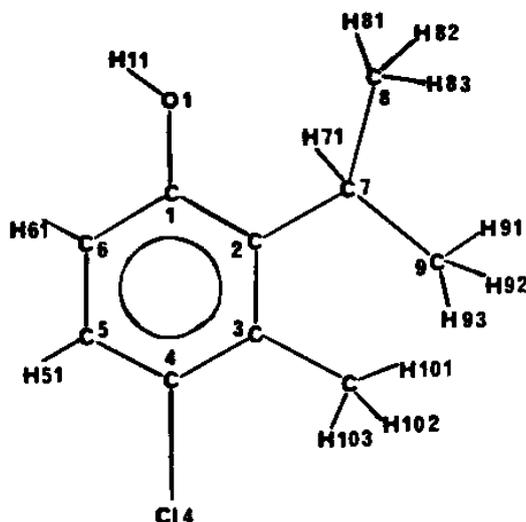


Figure 25 : Schéma de numérotation

3.3.1 Données cristallographique :

Formule chimique : $C_{10}H_{13}ClO$

Masse molaire : $M = 184,5 \text{ g}$

Température de fusion : $52(1)^\circ\text{C}$

Système cristallin : monoclinique

Groupe spatial : $P2_1/c$

Paramètres cristallins :

$a = 23,256(5) \text{ \AA}$ $b = 10,960(1) \text{ \AA}$ $c = 16,823(6) \text{ \AA}$

$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 108,68 (1)^\circ$

Volume de la maille : $V = 4062(1) \text{ \AA}^3$

Nombre de molécules par maille : $Z = 16(2 \text{ molécules en unité asymétrique})$

Masse volumique calculée : $1,21 \text{ g/cm}^3$

$F(000) = 1568$

Nombre de réflexions mesurées : 5888.

Nombres de réflexions observées : 3059.

Facteur résiduel : 0,062.

Résolution de la structure par méthodes directes.

3.3.2 Géométrie de la molécule :

Le tableau 13 donne les coordonnées ($\times 10^4$) des atomes de carbone, de chlore et d'oxygène ainsi que les paramètres d'agitation thermique équivalents ($\times 10^3$); les coordonnées ($\times 10^3$) des atomes d'hydrogène sont données dans le tableau 14.

At	X	Molécule A		
		Y	Z	Béqui
C(1)	3291(3)	6172(4)	2087(4)	75(3)
C(2)	3898(3)	6223(5)	2076(4)	86(3)
C(3)	4048(3)	6256(6)	1411(7)	104(4)
C(4)	3587(3)	6272(6)	673(5)	94(3)
C(5)	3005(3)	6202(5)	604(4)	84(3)
C(6)	2855(3)	6132(5)	1331(4)	73(3)
C(7)	4347(4)	6246(9)	3059(7)	192(6)
C(8)	4596(6)	5052(10)	3410(7)	161(6)
C(9)	4562(6)	7421(13)	3392(2)	167(7)
C(10)	4705(5)	6320(16)	1424(13)	187(10)
Cl(4)	3758(1)	6415(2)	- 269(1)	158(1)
O(1)	3120(2)	6161(4)	2816(2)	93(2)

At	X	Molécule B		
		Y	Z	Béqui
C(11)	6739(2)	9243(6)	387(3)	77(2)
C(12)	6573(2)	8190(5)	- 96(2)	67(2)
C(13)	6435(2)	8307(5)	- 967(3)	67(2)
C(14)	6462(2)	9467(6)	- 1286(3)	77(3)
C(15)	6617(3)	10481(6)	- 805(4)	92(3)
C(16)	6760(3)	10367(6)	45(4)	90(3)
C(17)	6525(3)	6957(6)	301(4)	81(3)
C(18)	7144(4)	6517(8)	859(6)	117(4)
C(19)	6025(4)	6939(9)	684(5)	115(4)
C(20)	6270(4)	7200(6)	- 1536(4)	88(3)
Cl(14)	6295(1)	9667(2)	- 2370(1)	114(1)
O(11)	6906(2)	9114(4)	1263(2)	99(2)

Tableau 13 : Paramètres atomiques des atomes de C, Cl et O

Molécule A				Molécule B			
At	X	Y	Z	At	X	Y	Z
H(11)	272(2)	631(5)	271(3)	H(111)	677(3)	984(5)	152(4)
H(51)	270(3)	618(5)	9(4)	H(151)	633(3)	1127(5)	- 106(6)
H(61)	243(2)	609(3)	126(2)	H(161)	689(2)	1122(3)	44(3)
H(71)	482(1)	619(1)	310(1)	H(171)	641(2)	647(4)	- 11(3)
H(81)	469(1)	451(1)	293(1)	H(181)	725(1)	703(1)	144(1)
H(82)	419(1)	471(1)	357(1)	H(182)	750(1)	666(1)	59(1)
H(83)	492(3)	515(6)	283(4)	H(183)	706(4)	582(7)	95(5)
H(91)	492(3)	730(7)	393(4)	H(191)	600(2)	609(6)	86(4)
H(92)	411(1)	769(1)	338(1)	H(192)	609(6)	744(4)	108(3)
H(93)	468(1)	790(1)	290(1)	H(193)	558(1)	726(1)	32(1)
H(101)	504(1)	625(2)	204(1)	H(201)	587(5)	707(6)	- 166(4)
H(102)	479(5)	724(9)	133(7)	H(202)	663(3)	670(7)	- 139(4)
H(103)	474(4)	558(8)	117(8)	H(203)	628(3)	737(5)	- 211(4)

Tableau 14 : Paramètre atomiques de H

Les distances des liaisons interatomiques entre C, Cl et O ainsi que les angles de ces liaisons sont données dans les tableaux (15 et 16) suivants :

Molécule A		Molécule B	
C(1) - C(2)	1,372(10)	C(11) - C(12)	1,393 (8)
C(1) - C(6)	1,350(9)	C(11) - C(16)	1,376 (9)
C(1) - O(1)	1,405(8)	C(11) - O(11)	1,406(6)
C(2) - C(3)	1,438(12)	C(12) - C(13)	1,402(7)
C(2) - C(7)	1,518(13)	C(12) - C(17)	1,527(8)
C(3) - C(4)	1,356(13)	C(13) - C(14)	1,389(8)
C(3) - C(10)	1,523(16)	C(13) - C(20)	1,517(8)
C(4) - C(5)	1,323(12)	C(14) - C(15)	1,354(9)
C(4) - Cl(4)	1,760(9)	C(14) - Cl(14)	1,752(5)
C(5) - C(6)	1,377(9)	C(15) - C(16)	1,365(9)
C(7) - C(8)	1,476(15)	C(17) - C(18)	1,523(12)
C(7) - C(9)	1,429(17)	C(17) - C(19)	1,499(12)

Tableau 15 : Longueur de liaison (Å)

Molécule A		Molécule B	
C(2) - C(1) - C(6)	122,7(6)	C(12) - C(11) - C(16)	119,1(9)
C(2) - C(1) - O(1)	118,8(5)	C(12) - C(11) - O(11)	117,4(5)
C(6) - C(1) - O(1)	119,0(5)	C(16) - C(11) - O(11)	119,6(5)
C(1) - C(2) - C(3)	116,1(6)	C(11) - C(12) - C(13)	117,5(5)
C(1) - C(2) - C(7)	117,9(6)	C(11) - C(12) - C(17)	121,6(5)
C(3) - C(2) - C(7)	125,9(5)	C(13) - C(12) - C(17)	120,9(5)
C(2) - C(3) - C(4)	118,2(7)	C(12) - C(13) - C(14)	117,6(5)
C(2) - C(3) - C(10)	121,2(9)	C(12) - C(13) - C(20)	120,9(5)
C(4) - C(3) - C(10)	120,5(9)	C(14) - C(13) - C(20)	121,5(5)
C(3) - C(4) - C(5)	124,5(8)	C(13) - C(14) - C(15)	123,8(5)
C(3) - C(4) - Cl(4)	119,0(6)	C(13) - C(14) - Cl(14)	119,6(4)
C(5) - C(4) - Cl(4)	116,5(6)	C(15) - C(14) - Cl(14)	116,6(5)
C(4) - C(5) - C(6)	117,9(6)	C(14) - C(15) - C(16)	119,1(6)
C(5) - C(6) - C(1)	120,5(6)	C(15) - C(16) - C(11)	119,0(6)
C(2) - C(7) - C(8)	115,8(9)	C(12) - C(17) - C(18)	111,3(6)
C(2) - C(7) - C(9)	116,3(9)	C(12) - C(17) - C(19)	112,0(6)
C(8) - C(7) - C(9)	127,0(1)	C(18) - C(17) - C(19)	116,2(7)

Tableau 16 : Angles de liaisons (°)

Les résultats obtenus montrent :

- Dans les deux noyaux aromatiques, la valeur de la liaison C – C varie de 1,323(12) Å à 1,438(12) Å pour la molécule A et de 1,354(9) Å à 1,402(7) Å pour B avec une valeur moyenne de 1,370(10) Å pour la molécule A et de 1,362(9) Å pour B qui sont un peu inférieurs à la longueur théorique 1,400 Å.
- La longueur de la liaison C – O est de l'ordre de 1,405(8) Å pour la molécule A et de la même valeur pour B 1,406(6).
- La liaison C – C hors cycle varie de 1,429(12) Å, qui est très courte à 1,523(16) Å dans A et de 1,499(12) Å à 1,527(8) Å.
- Les angles internes du cycle aromatique aux atomes substitués sont différentes de 120° ; ils sont supérieurs pour ceux portant le groupe OH et Cl et inférieurs pour ceux portant le groupe alkyle (méthyle et isopropyle) et ça pour les deux molécules A et B.

Les équations des plans moyens des deux noyaux aromatiques ainsi que les écarts des atomes par rapport à ces plans sont donnés ci-dessous :

Pour la molécule A :

$$0,0504 X - 0,9986 Y - 0,0157 Z + 6,4639 = 0$$

Atomes constituant le plan :

C(1)	- 0,014(4)	C(4)	-0,015(7)
C(2)	- 0,003(5)	C(5)	-0,003(5)
C(3)	-0,0018(7)	C(6)	0,018(5)

Autres atomes de la molécule :

C(7)	- 0,022(9)	C(10)	0,024(17)
C(8)	- 1,295(11)	O(1)	-0,060(4)
C(9)	- 1,300(14)	Cl(4)	-0,102(2)

pour la molécule B :

$$- 0,9850 X + 0,1516 Y - 0,0824 Z + 13,7420 = 0$$

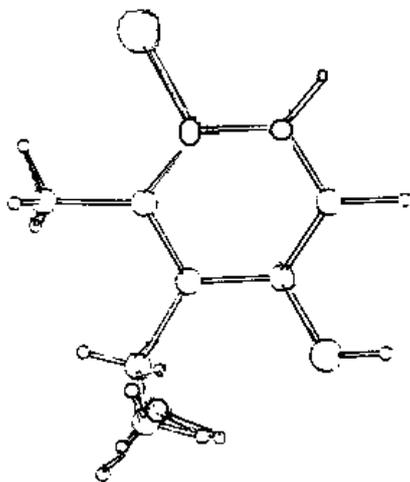
Atomes constituant le plan :

C(11)	- 0,005(5)	C(14)	- 0,001(5)
C(12)	0,008(5)	C(15)	0,004(7)
C(13)	- 0,005(5)	C(16)	- 0,001(7)

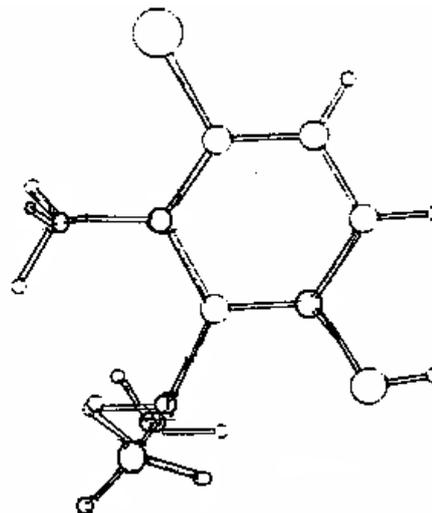
Autres atomes de la molécule :

C(17)	0,071(7)	C(20)	- 0,038(9)
C(18)	- 1,197(10)	O(11)	- 0,059(5)
C(19)	- 1,367(10)	Cl(14)	- 0,018(2)

La figure 26 représente la conformation de chacune des deux molécules (A et B) , pour la molécule B , le groupe isopropyle semble avoir tourné environ de 30° par rapport à celui de la molécule A.



Molécule A



Molécule B

Figure 26 : la conformation des deux molécules A et B

3.3.3 Structure cristalline :

Les deux molécules de l'unité asymétrique sont liées par une liaison hydrogène et forment l'arrangement moléculaire dans la structure cristalline (figure 27) ; la figure 28 montre cette structure cristalline.

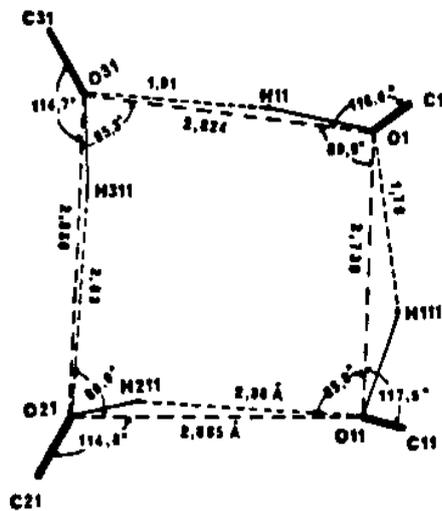


Figure 27 : arrangement par liaison hydrogène

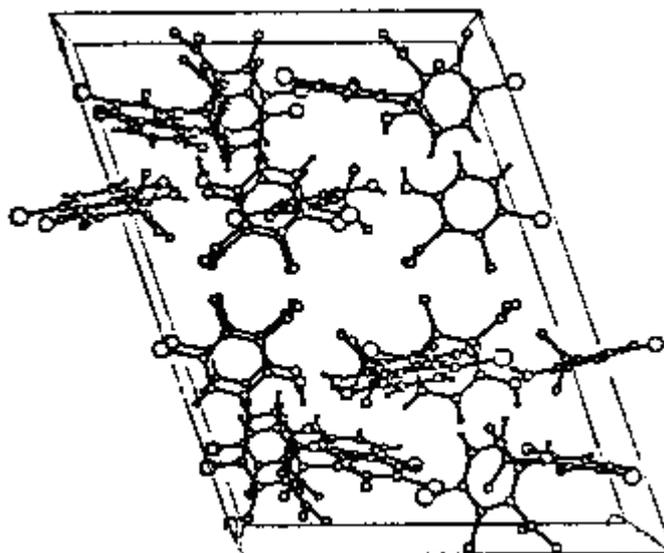


Figure 28 : la structure cristalline

3.3.4 Comparaison des trois structures :

Désignation	Structure 1	Structure 2	Structure 3
Température de fusion :	60(1)°C	43(1)°C	52(1)°C
Masse volumique calculée	1,23 g / cm ³	1,21 g /cm ³	1,21 g /cm ³
Structure cristalline :			
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe spatial	$\bar{P}1$	P2 ₁ /a	P2 ₁ /c
Volume de la maille	998(1) Å ³	4040(1) Å ³	4062(1) Å ³
Nombre de molécules/maille	Z = 4(2molé en u.a)	Z =16(2molé en u.a)	Z = 16(2molé en u.a)
Conformation moléculaire :			
Liaison C–C cycle aromatique	Val. moy : 1,389(8) Å pour A et B	Val. moy : 1,380(1) Å A, 1,390(1) Å B	Val. moy : 1,370(1) Å A, 1,362(9) Å B
Liaison C–O	1,409(5) Å pour A et 1,382(6) Å pour B	1,379(11) Å pour A et 1,371(11) Å pour B	1,405(8) Å pour A et 1,406(6) Å pour B
Liaison C–Cl	1,756(5) Å pour A et 1,765(5) Å pour B	1,727(9) Å pour A et 1,721(9) Å pour B	1,760(9) Å pour A et 1,752(5) Å pour B
Angles de liaisons du cycle	Différents de 120° Sup : C port. OH et Cl Inf : C port. G Alkyl	Différents de 120° Sup : C port. OH et Cl Inf : C port. G Alkyl	Différents de 120° Sup : C port. OH et Cl Inf : C port. G Alkyl
Angle entre les deux plans moyen de A et B	72°	1.8°	101°
Arrangement moléculaire :	liaison responsable de la cohésion du cristal est la liaison hydrogène	liaison responsable de la cohésion du cristal est la liaison hydrogène	liaison responsable de la cohésion du cristal est la liaison hydrogène

Tableau 17 : comparaison des trois structures

4-1 Introduction :

Les relations structure moléculaire-toxicité des produits chimiques pourraient être vues dans un contexte plus général de relation structure-activité (relation entre une propriété d'une substance chimique et sa structure), la toxicité étant considérée comme une forme particulière de l'activité. D'une façon générale, la toxicité des composés chimiques est étudiée chez les animaux et suivant la forme de toxicité (aiguë ou chronique).

4-2 toxicités des hydrocarbures aromatiques chlorés:

La plupart des composés de ce groupe (chlorobenzènes, chlorophénols,.....) produisent des effets toxiques similaires aussi bien chez l'animal que chez l'homme. Le mécanisme moléculaire de base de leur action toxique n'est pas encore bien connu. Les substances de ce groupe cependant présentent un certain nombre de traits communs qui sont :

- des atteintes oculaires, rénales et hépatiques.
- Des troubles respiratoires, digestifs et nerveux.
- Une action sur les systèmes enzymatiques.
- Des actions tératogènes, parfois mutagènes et cancérigènes.

4 2-1 Toxicités des chlorophénols:

L'efficacité antiseptique du phénol est favorablement influencée par l'introduction d'atome de chlore (34-35). Une étude toxicologique des chlorophénols a déterminé que la toxicité est étroitement liée avec le degré de substitution en chlore du noyau phénolique et plus le nombre d'atomes de chlore est élevé, plus la toxicité est importante. Cette toxicité ne dépend pas seulement du nombre d'atomes de chlore mais aussi de la position de ces atomes dans le phénol : le monochloré substitué en para est plus actif que celui substitué en ortho.

L'introduction d'un groupement alkyle sur le noyau chlorophénolique diminue la toxicité du produit.

4-2-2 Mécanismes de toxicité :

Les mécanismes d'action de ces produits sont encore en partie inconnus. Plusieurs hypothèses ont été envisagées, on peut citer :

- Action sur les enzymes, d'une façon générale, les pesticides organochlorés agissent sur les enzymes impliquées dans certains mécanismes cellulaires.

- Une autre idée de base pour expliquer la toxicité de ces substances est la stabilité métabolique de la liaison C–Cl des molécules aromatiques (36).

4-3 Analyse conformationnelle des chlorophénols en liaison avec leur toxicité:

L'accumulation du nombre d'atomes de chlore sur le noyau phénolique ne modifie pas d'une manière sensible l'activité bactéricide du phénol mais par contre augmente considérablement sa toxicité. Il est raisonnable, ainsi, de penser que la géométrie moléculaire puisse jouer un rôle important dans les processus d'absorption, de distribution tissulaire et de métabolisme. C'est pourquoi nous abordons dans ce chapitre une étude sur l'influence de la géométrie moléculaire sur l'activité de toxicité des chlorophénols.

4-3-1 Longueurs de liaisons C–OH et C–Cl :

A partir des résultats expérimentales et des valeurs tirées de la littérature, on constate que les longueurs des liaisons entre le carbone du cycle aromatique et l'oxygène du groupe hydroxyle d'une part et entre le carbone du noyau et l'atome de chlore d'autre part montrent une tendance notable au raccourcissement avec l'augmentation du nombre d'atomes de chlore sur le cycle aromatique (tableau 18 et 19).

Les longueurs de liaison C–O varient de 1,41 Å pour le phénol non chloré à 1,32 Å pour le pentachlorophénol, de la même façon les longueurs de liaison C–Cl varient de 1,76 Å pour le monochloré à 1,71 Å pour le pentachloré; ce fait est aussi observé pour d'autres composés aromatiques chlorés.

<u>Nbre d'atome Cl</u>	<u>Valeur moyenne de C–O</u>
0	1,405 Å
1	1,385 Å
2	1,370 Å
3	1,340 Å
4	1,340 Å
5	1,320 Å

Tableau 18 : variation de la liaison C–O avec le nombre de chlore

<u>Nbre d'atome Cl</u>	<u>Valeur moyenne de C–Cl</u>
1	1,760Å
2	1,740Å
3	1,730Å
4	1,730Å
5	1,715Å

Tableau 19 : variation de la liaison C–Cl avec le nombre de chlore

Nous ne sommes pas en mesure actuellement de discuter l'origine des modifications des longueurs de liaisons C – O et C – Cl mais il est possible de dire que le raccourcissement provienne en grande partie du nombre d'atomes de chlore substitués sur le noyau aromatique, on peut penser aussi que les interactions de type : CH..... O, CH.....Cl et O.....Cl au voisinage de ces liaisons puissent perturber l'état électronique des groupes C – OH et C – Cl, pour en modifier la longueur.

4-3-2 Angles internes du cycle aux atomes de carbone substitués :

Lorsqu'un atome d'hydrogène du cycle aromatique est remplacé par un atome ou un groupe d'atome, celui-ci perd sa symétrie hexagonale, le carbone porteur du substituant perd ainsi sa symétrie trigonale tout en gardant ses liaisons coplanaires et l'angle interne à ce niveau s'ouvre ou se ferme suivant la nature du substituant. Une étude (28-29) , sur des structures précises , a montré que cette variation angulaire est surtout provoquée par des substituants donnant ou acceptant facilement des électrons.

L'angle interne est plus grand que l'angle idéal de 120° dans le cas des éléments attracteurs d'électrons, comme le cas du groupe hydroxyle ou le chlore, et plus petit pour les donneurs d'électrons comme le cas du groupe alkyle (méthyle, isopropyle.....).

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif l'étude structurale de trois isomères para-chlorophénols, ainsi que la relation structure-activité de ces composés et en particulier leurs toxicités.

Les résultats de la détermination de la structure cristalline ont montré que :

- Les trois isomères se cristallisent dans des groupes de symétrie différents.
- Les molécules de l'unité asymétrique montrent des conformations différentes qui peuvent être caractérisés par la position de leur groupe isopropyle.
- Le groupe isopropyle présente certaines particularités dans les trois structures.
- Dans les trois composés étudiés, les molécules de l'unité asymétrique sont liées par une liaison hydrogène.
- La cohésion de la structure cristalline est assurée par la liaison hydrogène intermoléculaire.

Dans le chapitre 4, On a étudié la relation structure-toxicité de ces composés chlorophénoliques et les résultats ont bien montré que les effets toxiques de ces composés semblent être liés à la conformation moléculaire.

- [1] R. Ouahes, éléments de radiocristallographie 1995.
- [2] C.S . Barret. Structure des matériaux, 1957.
- [3] Manuel d'utilisation du CAD4 version 5, Enraf Nonius Delft, The Netherlands,1989.
- [4] S. Rios. Thèse de Doctorat, 1997, Université Paris VI.
- [5] M.Halit. Thèse de Doctorat, 1987, Université Claud Bernard – Lyon I
- [6] M.V .Meerssche, J.F.Dupont .Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, Université de Louvain , Vander Editeur,1973.
- [7] Table de cristallographie internationale, vol.3
- [8] E .K.Morris, Thèse de Doctorat, 1997, Université Paris VI. 1997.
- [9] O.Isnard, J.Vicat, Université Joseph Fourier,Grenoble, CEA 2000.
- [10]B.K.Vinshtein. Modern crystallography I .Spring Verlag, 1981.
- [11] S.Réty. La cristallographie des proteines,2005.
- [12] F.R.Ahmed . Cristallographic Computing Technique, Munksgaard,1975.
- [13] C.Giacovazzo.Direct Method in Cristallography, Académic Press, London,N.Y,1980.
- [14] Harker-Kasper.Acta Cryst,1,1948,70.
- [15] H.Hauptman et J.Karle.Acta Cryst, 9,1956,635.

- [16] D.Sayre. *Acta Cryst* , 5,1952,60.
- [17] W.Cochran. *Acta Cryst*, 5,1952,65.
- [18] W.Cochran. *Acta Cryst*, 8,1955,1.
- [19] P.Main, S.E.Hull, L.Leisinger,G.Germain,J.P.Drecercq et M.M.Woolfson *Multan 80.A*
System of Computer Programm for atomic Solution of Crystal Studies from X-Ray
Diffraction Data, Univ.of York England et Univ de Louvain, Belgique,1980.
- [20] G.Sheldrick. *Shelx-76*, Programm for Crystal Structure Determination, University of
Cambridge,1976.
- [21] A.J.C.Wilson. *Nature*,150,1942,151.
- [22] G.H.Stout and L.H.Jensen. *X-Ray Structure Determination*.The Macmillan
Company,New York,1968.
- [23] F.R.Ahmed, S.R.Hall, M.E.Pippy et C.P.Huber.NRC Crystallographic Programms for the
IBM / 360 System.National Research Council, Ottawa,Canada.
- [24] J.Karle. et I.L.Karle. *Acta Cryst*, 21,1966, 849.
- [25] D.W.J.Cruickshnk et A.P.Robertson.*Acta Cryst*,6,1953,698.
- [26] W.D.S . Motherwell.*Pluto 78*.Programm for plotting cristal and molecular
structures.Univ. of Cambridge, England,1978.
- [27] E. Klarmann, V. A. Shternov and J. von Wowern, (1929), *J. Bact.*, 17, 423-442.
- [28] A. Domenicano and P. Murray-Rust, (1979), *Tetr. Lett.*, 24, 2283-2286.
- [29] A. Domenicano and A. Vaciago, (1979), *Acta Cryst.*, B35, 1382-1388.

[30] R. Norresta and L. Schepper, (1981), *ibid*, A35, n°2, 91-103.

[31] F. L. Hirshfeld, (1964), *Ist. J. Chem.*, 2, 87-90.

[32] A. I. Kitaigorodsky, (1973), *Molecular Crystal and Molecules*, Acad. Press, New York.

[33] S. Rantsordas, M. Perrin et A. Thozet, (1978) *Acta Cryst.*, B34, 1198-1203.

[34] A. Burger, (1960), chap 6, *Medicinal Chemistry*, 2 édition, 42-43.

[35] E. Klarmann, V. A. Shternov, L. W. Gates and N. J. Bloomfield, (1934), *J. Labo. Clin. Med.*, 19, 835-851.

[36] W. R. Jondorf, (1981), *Drug Metabolism Reviews*, 11, 149-190.

