

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

DOCTEUR INGENIEUR

*par*

Michel LOBRY

\*

## DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES FORMES OPTIQUEMENT ACTIVE ET INACTIVE DE L'ACIDE

METHYLENE BIS N (Pyrrolidone 2 Carboxylique 5)



*Soutenue le 3 novembre 1977 devant la Commission d'examen*

*Membres du Jury*

|     |          |            |
|-----|----------|------------|
| MM. | LOUCHEUX | Président  |
|     | FOURET   | Rapporteur |
|     | BAERT    | Rapporteur |
|     | RICHE    | Invité     |
|     | PIGACHE  | Invité     |

*Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur FOURET qui m'a accepté dans son laboratoire, et a manifesté un intérêt constant pour mon travail .*

*Que Monsieur BAERT, Chargé de recherches au CNRS, qui m'a initié aux techniques de la radiocristallographie et m'a fait profiter de son expérience, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Monsieur le Professeur LOUCHEUX a accepté de juger mon travail et d'assurer la présidence du Jury, je l'en remercie vivement .*

*J'exprime ma reconnaissance à Monsieur RICHE, Maître de recherches au CNRS, qui m'a fait l'honneur de venir juger ce travail .*

*Monsieur PIGACHE, Directeur de l'ENSAIT a accepté de faire partie du Jury . J'en suis très honoré .*

*Je tiens à remercier mes collègues du laboratoire et plus particulièrement Messieurs FONTAINE et WARIN qui tant moralement que matériellement, m'ont aidé à mener à bien ce travail.*

*J'adresse mes remerciements à toutes les personnes, qui ont contribué à la réalisation de ce manuscrit .*

*TABLE DES MATIERES*  
=====

|  |    |
|--|----|
| - INTRODUCTION   | 1  |
| - CHAPITRE I - RAPPELS THEORIQUES                                      | 5  |
| - CHAPITRE II - DESCRIPTION DES PROGRAMMES DE<br>CALCULS UTILISES      | 18 |
| - CHAPITRE III - DETERMINATION DE LA STRUCTURE<br>DE LA FORME " MESO " | 25 |
| - CHAPITRE IV - DETERMINATION DE LA STRUCTURE<br>DE LA FORME " DL "    | 43 |
| - CHAPITRE V - DETERMINATION DE LA STRUCTURE<br>DE LA FORME " L "      | 57 |
| - CONCLUSION   | 71 |
| - BIBLIOGRAPHIE  | 74 |
| - FIGURES ANNEXE   | 75 |

## I - INTRODUCTION

L'acide méthylène bis N (pyrrolidone 2, carboxylique 5)<sup>\*</sup> de formule brute  $C_{11}N_2O_6H_{14}$  fut mentionné pour la première fois par S. SUGAZAWA (1) qui avait essayé d'obtenir des dérivés de l'acide glutamique par action du formol en présence d'acide chlorhydrique.

En 1948, SEIZO KANAO reprend les travaux de SUGAZAWA concernant la préparation de cet acide.

Plus tard, en 1951, J.B. STARK, E. GOODBAN et H.S. OWENS mettent en évidence cet acide au cours de leurs travaux sur les mélasses (2). Enfin, en 1967, des chercheurs de la Société AJIMAMOTO font breveter un procédé de fabrication (3) de cet acide ; celui-ci est obtenu par action du formol sur l'acide glutamique en présence d'un acide fort.

La formule développée de l'acide MPBC (fig. 1) présente deux carbones asymétriques. Si les deux carbones asymétriques sont

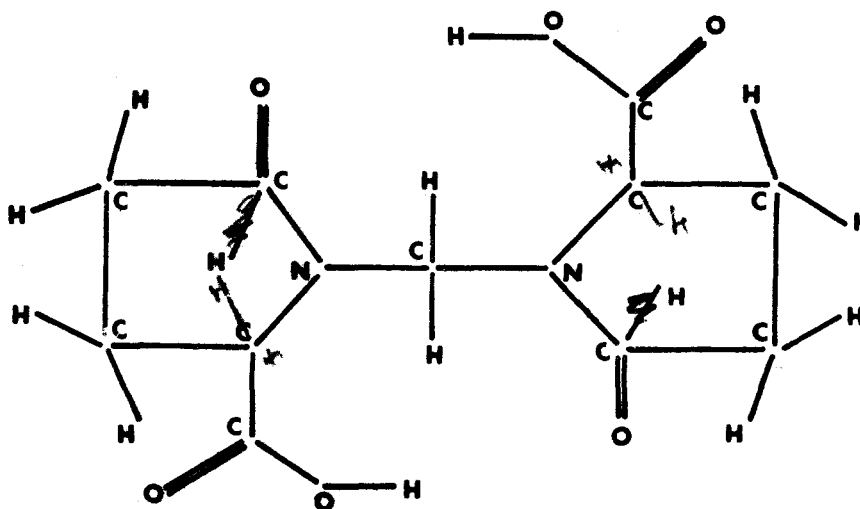
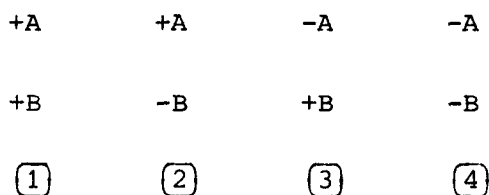


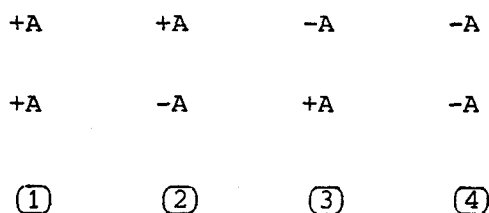
Figure 1.

<sup>\*</sup> Nous exprimerons au cours du développement de ce travail l'acide méthylène bis N (pyrrolidone 2, carboxylique 5) par l'abréviation MBPC.

différents, nous devons avoir quatre isomères que l'on peut schématiser de la façon suivante, dans le cas où l'on appelle A et B ces deux carbonés, on a :



① et ④ sont énantiomorphes de même que ② et ③. Un mélange équimoléculaire des antipodes optiques respectifs donnera deux composés racémiques différents. Si les deux carbonés asymétriques sont identiques, on obtient :



① et ④ sont inverses optiques comme précédemment, et leur mélange donne une forme racémique, mais les composés ② et ③ sont semblables et sont appelés MESO. Dans ce cas, ② et ③ présentent un plan de symétrie. B. HOUVENAGHEL (4), dans sa thèse, s'est attaché à préparer et à caractériser ces différents isomères. En utilisant le procédé de la Société AJIMAMOTO, il a préparé, à partir des composés glutamiques L et D, les deux antipodes correspondants de l'acide MBPC.

La comparaison des spectres de diffraction X des produits obtenus à ceux préparés par la méthode de Kanao montre que les résultats sont identiques.

A partir de l'acide pyroglutamique, B. HOUVENAGHEL a synthétisé un composé optiquement inactif. Sur le cliché de Debye-Scherrer de ce corps, on retrouve le spectre d'un mélange équimoléculaire de D et de L, et un certain nombre de raies supplémentaires qui présagent l'existence d'un composé différent.

Cette forme inactive mais différente du DL a pu être isolée par cristallisation fractionnée, et B. HOUVENAGHEL a émis l'hypothèse qu'il devait s'agir d'une forme MESO.

Compte-tenu de ces résultats, nous avons quatre isomères :

- Le Méso qui possède deux carbones asymétriques ayant des configurations opposées et qui, de ce fait, est optiquement inactif par compensation intra-moléculaire.

- Le cristal DL qui est un mélange équimoléculaire de D et de L, possédant des éléments de symétrie inverse dans le cristal, donc optiquement inactif par compensation intermoléculaire.

- Le D et le L qui sont respectivement les énantiomères droit et gauche.

Lors de son étude, en utilisant différentes techniques (R.M.N, Infrarouge), B. HOUVENAGHEL a montré qu'il existait pour ces isomères deux types de liaisons hydrogènes :

- d'une part, une liaison de type cyclique (fig.2) où l'association des deux molécules aboutit à la formation d'un dimère, c'est la forme la plus couramment observée

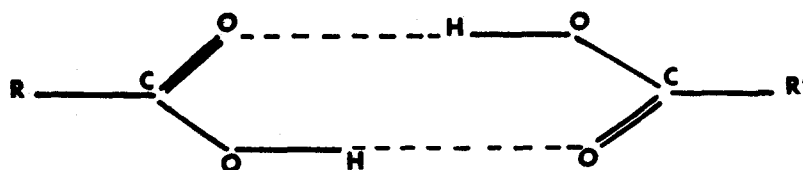


Figure 2.

- d'autre part, une association intramoléculaire par liaison hydrogène simple, due à l'interaction du groupe carboxylique d'un cycle pyrrolidone sur le carbonyle de la fonction amide de l'autre cycle de la molécule (fig. 3).

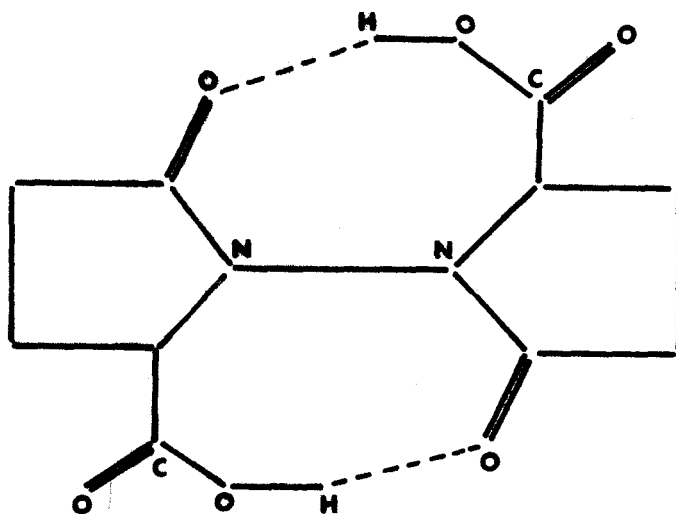
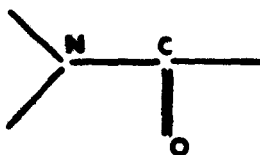


Figure 3.

Plus précisément, l'analyse des vibrations de valence de la fonction amide :



a montré que les molécules de la forme DL étaient plus fortement liées par pont hydrogène que celles des autres isomères.

L'étude cristallographique de ces différents isomères que nous avons entrepris avait pour premier objectif de vérifier et de compléter les données physico-chimiques apportées par les expériences précédentes. Ajoutons que ce travail se rattache à une des préoccupations du laboratoire qui est l'étude des composés chiraux énantiomères et diastereoisomères qui donnent des solutions solides.

Dans le cas présent, nous n'avons pas de solutions solides, mais reste le problème intrigant des relations entre molécules actives ou inactives et les structures chirales ou non chirales.

La résolution de ces structures apportera des renseignements sur les conformations du radical carboxylique (11).

L'étude cristallographique de ces substances nous a conduit à utiliser les méthodes directes pour la détermination des phases, méthodes que nous décrirons dans le premier chapitre.

La résolution et les résultats des investigations des différents isomères feront l'objet des chapitres II, III et IV.

*CHAPITRE I - RAPPELS THEORIQUES*  
=====

|   |           |
|---|-----------|
| <i>I.1 - MESURE DES INTENSITES</i>              | <i>6</i>  |
| <i>I.2 - EXPRESSION DE L'INTENSITE INTEGREE</i> | <i>6</i>  |
| <i>I.3 - DETERMINATION DES PHASES</i>           | <i>10</i> |



## II - RAPPELS THEORIQUES



### II.1. MESURE DES INTENSITES

II.1.1. Pour le composé "MESO", nous avons enregistré l'intensité intégrée sur film par la méthode de Weissenberg. Nous avons procédé par équinclinaison et utilisé plusieurs films superposés pour avoir à notre disposition le maximum de "réflexions".

Pour l'intégration, les déplacements imposés au film ont été déterminés à partir des dimensions de la plus grande tache en "non intégré" ( $a = 2L + 0,3 \text{ mm}$ ,  $b = 2\ell + 0,3 \text{ mm}$ ).

II.1.2. L'isomère DL a aussi été étudié par méthode photographique, mais cette fois l'intensité n'a pas été intégrée. De ce fait, une correction pour les "taches" d'indices élevés, due au doublet  $K_\alpha$  a dû être introduite.

II.1.3. La forme L a été étudiée sur diffractomètre automatique Philips à quatre cercles. Le cristal effectue une rotation lente ( $\omega = 0.03^\circ/\text{mn}$ ) et l'étendue de la mesure est fixée par la relation  $a + b \text{ tg } \theta$  (dans notre cas  $a = 0.9$  et  $b = 0.4$ ).

### II.2. EXPRESSION DE L'INTENSITE INTEGREE (5)

On exprime le pouvoir réflecteur d'un cristal  $|5|$  par la relation :

$$P = \frac{E\omega}{I_0} = a_e^2 |F'(h,k,\ell)|^2 \cdot LP \cdot \Delta V \frac{\lambda^3}{v^2 c} \quad 1.1.$$

avec : P pouvoir réflecteur d'un petit cristal.

E énergie totale réfléchie.

$\omega$  vitesse de rotation du cristal

$F'(h,k,\ell)$  facteur de structure corrigé du facteur de Debye-Waller.

$I_0$  Intensité du faisceau incident

$\Delta V$  Volume du cristal baigné par le faisceau.

Dans notre cas  $\Delta V = \text{Cte}$  car le cristal est suffisamment petit pour être totalement illuminé.

L.P. Facteur de Lorentz-Polarisation. Nous aurons à distinguer ici deux cas : les enregistrements photographiques et la mesure au diffractomètre.

### II.2.1. Expression du facteur de Lorentz-Polarisation.

#### - Enregistrement photographique.

Le faisceau incident n'est pas polarisé mais simplement filtré. Dans ce cas, le facteur de polarisation s'exprime sous la forme :

$$P(h, k, \ell) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin \theta} \quad 1.2.$$

Le facteur de Lorentz, compte tenu de la rotation du cristal, est :

$$L(h, k, \ell) = \frac{1}{2 \sin \theta (\cos^2 \nu - \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad 1.3.$$

avec  $\nu = -\mu$  (angle d'équi-inclinaison).

#### - Enregistrement au diffractomètre automatique.

Le faisceau incident est polarisé par réflexion sur un cristal de graphite et les plans réticulaires du monochromateur et du cristal sont perpendiculaires. Les deux coefficients sont alors :

$$P(h, k, \ell) = \frac{Q + \cos^2 \theta}{1 + Q} \quad 1.4.$$

avec  $Q = \cos^2 2\theta_0$  ( $\theta_0$  angle du monochromateur).

$$L(h, k, \ell) = \frac{1}{2 \sin \theta} \quad 1.5.$$

### II.2.2. Expression du facteur de structure corrigé.

Il s'exprime sous la forme générale :

$$F(h, k, \ell) = \sum_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{r}} e^{-i 2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{r}}} \quad 1.6.$$

Comme le facteur de diffusion atomique est affecté par l'agitation thermique de chaque atome, en réalité  $f_r$  est remplacé par :

$$f'_r = f_r e^{-B_r} \quad 1.7.$$

avec :

$$B_r = \sum_{ij} \beta_{ij}^r h_i h_j \quad 1.8$$

$$h_i = h, k \text{ ou } \ell.$$

Le vecteur  $\vec{x}_r$  qui définit la position de l'atome peut s'exprimer sous la forme  $\vec{x}_r = \vec{R}_r + \vec{u}_r$ .

$\vec{R}_r$  situe la position moyenne de l'atome et  $\vec{u}_r$  les déplacements relatifs autour de cette dernière.

On peut alors écrire :

$$\langle F' \rangle = \sum_r f_r e^{-i2\pi \vec{H} \cdot \vec{R}_r} \langle e^{-i2\pi \vec{H} \cdot \vec{u}_r} \rangle \quad 1.9.$$

$$\langle e^{-i2\pi \vec{H} \cdot \vec{u}_r} \rangle = e^{-2\pi^2 \langle \vec{H} \cdot \vec{u}_r \rangle^2} \quad 1.10.$$

A partir de la relation 1.10, on a alors :

$$B_r = 2\pi^2 \langle \vec{H} \cdot \vec{u}_r \rangle^2$$

$$B_r = 2\pi^2 \langle \sum_i \sum_j h_i h_j u_r^i u_r^j \rangle$$

$$u_r^i = \vec{a}_i^* \cdot \vec{u}_r$$

$$B_r = 2\pi^2 \sum_i \sum_j h_i h_j \langle (\vec{a}_i^* \cdot \vec{u}_r) (\vec{a}_j^* \cdot \vec{u}_r) \rangle \quad 1.11.$$

$$\beta_{ij}^r = 2\pi^2 \langle (\vec{a}_i^* \cdot \vec{u}_r) (\vec{a}_j^* \cdot \vec{u}_r) \rangle \quad 1.12.$$

Les  $\beta_{ij}^r$  sont les éléments du tenseur de Debye-Waller, anisotropes qui seront utilisés lors de l'affinement de la structure.

Dans un repère orthonormé, on peut exprimer  $\vec{H}$  sous la forme :

$$\vec{H} = H \cdot \vec{n}$$

où  $\vec{n}$  est un vecteur unitaire suivant la normale au plan réflecteur  $\vec{H}(h, k, \ell)$ .

L'équation 1.11 devient :

$$B_r = 2\pi^2 \langle H^2 \sum_i \sum_j n_i n_j u_r^i u_r^j \rangle$$

$$B_r = 2\pi^2 H^2 \sum_i \sum_j n_i n_j \langle u_r^i u_r^j \rangle \quad 1.13.$$

$n_i$  et  $u_r^i$  sont les composantes cartésiennes de  $\vec{n}$  et  $\vec{u}_r^i$  suivant  $Ox_i$  ( $x_i = 1, 2, 3$ ).

La complexité de la détermination de  $B_r$  (1.13) nous amène à faire des approximations, notamment dans les calculs préliminaires.

Dans un premier temps, on peut admettre que tous les atomes oscillent de façon isotrope. On a alors :

$$\langle u_r^i u_r^j \rangle = \delta_{ij} \langle u_r^{i2} \rangle$$

$$= \frac{1}{3} \delta_{ij} \langle u_r^2 \rangle$$

$$B^2 = \frac{2\pi^2 H^2}{3} \langle u_r^2 \rangle \quad 1.14.$$

Dans un deuxième temps, on peut considérer que tous les atomes sont identiques. Il vient :

$$B_r = B \quad (\text{quel que soit } r).$$

C'est cette valeur de B que l'on utilisera au départ.

### II.2.3. Détermination des termes correctifs.

L'expression du facteur de structure observé est de la forme  $K F'(h, k, \ell)$  où K est un coefficient de proportionnalité. On a alors :

$$|F_{\text{obs}}|^2 = K D_J \sum_J f_J^2 \quad 1.15.$$

Dans cette expression,  $D_J$  est la correction due à l'agitation thermique ( $D_J = \text{facteur de DW isotrope}$ ).

Dans la pratique, on divise le réseau réciproque en 20 zones

qui représentent de faibles variations de  $\sin \theta$  et on trace la courbe :

$$\left[ \frac{\sum f_j^2}{\sum I} \right]_{\text{zône}} = f(\sin \theta)_{\text{milieu de zône}}$$

On l'appelle "courbe K", et on peut à partir de celle-ci déterminer un coefficient qui tient compte des facteurs d'échelle et de l'agitation thermique globale. Si on exprime la relation 1.15 sous forme logarithmique :

$$\text{Log} \frac{[F_{\text{obs}}]^2}{\sum_J f_J^2} = \text{Log} K + \text{Log} D_J$$

On obtient une courbe qui est pratiquement linéaire et qu'on appelle droite de "Wilson". Elle donne directement les coefficients K et  $D_J$ .

### II.3. DETERMINATION DES PHASES.

La densité électronique est la transformée de Fourier du facteur de structure et inversement.

$$\rho(\vec{x}) = \frac{1}{V} \sum_H F_H e^{i2\pi \vec{H} \cdot \vec{x}}$$

Or, par la mesure des intensités, il est possible de déterminer le module du facteur de structure. Le problème se ramènera donc à la détermination du facteur de phase  $\Phi_H$  :

$$F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| e^{-i\Phi_H}$$

#### II.3.1. La méthode statistique.

Pour parvenir aux phases, on adopte une méthode statistique qui utilise comme hypothèses fondamentales :

- les atomes d'une maille élémentaire sont ponctuels et tous identiques.
- ils sont répartis de façon aléatoire dans une maille élémentaire.

Compte tenu de la première approximation, les facteurs de diffusion atomiques  $f_r$  sont égaux à leur numéro atomique  $Z_r$ . Dans les démonstrations, comme tous les atomes sont identiques, on donnera la valeur 1 à ces facteurs.

Si, dans la maille élémentaire, on appelle  $N$  le nombre total d'atomes, et  $n$  le nombre de positions équivalentes par symétrie, on définira le facteur de structure normalisé :

$$E(\bar{H}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{r=1}^N \exp(i 2\pi \bar{H} \cdot \bar{x}_r) \quad (2.1)$$

ou encore :

$$E(\bar{H}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{r=1}^{N/n} X_r(\bar{H}) \quad (2.2.)$$

avec 
$$X_r(\bar{H}) = \sum_n e^{i2\pi \bar{H} \cdot \bar{x}_r}$$

Les  $X_r(\bar{H})$  peuvent être considérées comme des variables aléatoires d'après la seconde hypothèse de départ.  $E(\bar{H})$ , combinaison linéaire de variables aléatoires indépendantes de moyenne et de variances finies, suit une loi de densité de probabilité qui est une fonction gaussienne.

Dans le cas d'un cristal centrosymétrique où la phase est égale à 0 ou  $\pi$ , la loi de densité de probabilité s'écrit :

$$P(E) = 2|\bar{E}| \exp(-|\bar{E}|^2) \quad (2.4.)$$

Si on exprime de façon plus générale les  $m$  variables aléatoires sous la forme :

$$E_p = E_L + H_p \quad (p = 1, 2, \dots, m)$$

- les vecteurs  $H_p$  sont considérées comme fixes dans l'espace réciproque.
- les vecteurs  $L$  varient sur tout le réseau.

Les ensembles des  $m$  variables aléatoires  $E_1, E_2, \dots, E_m$  sont engendrées en faisant parcourir à  $L$  tout l'espace réciproque et la loi de probabilité pour que  $E_1, E_2, \dots, E_m$  soient compris entre  $E_1$  et  $E_1 + dE_1 \dots E_m$  et  $E_m + dE_m$  est :

$$P(E_1, E_2, \dots, E_m) dE_1 \dots dE_m$$

Le coefficient de corrélation associé à un couple de variables aléatoires  $E_p, E_q$  est :

$$U_{pq} = \int \dots \int E_p E_q^* P(E_1, \dots, E_m) dE_1 \dots dE_m$$

$$U''_{pq} = \frac{E_{L+H_p} E_{-L-H_p}^*}{(L)}$$

$$U''_{pq} = \frac{1}{N} \sum_{r=1}^N e^{i2\pi(\bar{H}_p - \bar{H}_q)\bar{x}_r} \quad (2.5.)$$

Si tous les atomes sont de même nature  $U_{pq}$  représente le facteur de structure unitaire  $U_{H_p - H_q}$ . A l'aide des coefficients de corrélation  $U_{pq}$  où  $p=1, \dots, m, q=1, \dots, m$ , on constitue la matrice de covariance  $U$  (de dimensions  $m \times m$ ) dont le déterminant est  $D_m$ .

TSOUCARIS a démontré [6] que si on suppose connue la matrice  $U$ , la loi de probabilité  $P(E_1, E_2, \dots, E_m)$  est une loi de Gauss à  $m$  dimensions :

$$P(E_1, E_2, \dots, E_m) = \frac{1}{(2\pi)^{m\lambda} D_m^{1/2}} \exp(-\lambda Q_m) \quad (2.6)$$

$$\text{où } Q_m = \sum_{p=1}^m \sum_{q=1}^m E_p E_q^* D_{pq}$$

$\lambda = 1$  pour les cristaux centrosymétriques.

$\lambda = \frac{1}{2}$  pour les cristaux non centrosymétriques.

Pour calculer l'expression (2-6), on forme à partir de  $D_m$  un nouveau déterminant  $\Delta_{m+1}$  en ajoutant une ligne et une colonne formées par les  $m$  facteurs de structure, l'élément  $m+1, m+1$  est égal à  $N$ .

On a alors :

$$Q_m = N \frac{D_m - \Delta_{m+1}}{D_m} \quad (2.7)$$

Dans le cas d'un cristal centro-symétrique, avec  $m=1$ , on retrouve la relation (2.1.).

Avec  $m=2$ , on obtient après avoir effectué le changement de notation :

$$E_1 = E_{L+H_1} = E_K \quad E_2 = E_{L+H_2} = E_{K-H} \quad (H = H_1 - H_2)$$

$$U_{12} = U_{K, K-H} = U_H$$

$$\Delta_{m+1} = \Delta_3 = \begin{bmatrix} 1 & U_H^* & E_K^* \\ U_H & 1 & E_{K-H}^* \\ E_K & E_{K-H} & N \end{bmatrix} \quad \text{et } D_2 = 1 - |U_H|^2$$

La probabilité conditionnelle ( $E_H$  connu) est alors donnée par :

$$P(E_K, E_{K-H} | E_H) = \frac{1}{2\pi \sqrt{1 - U_H^2}} \exp - \left[ \frac{E_K^2 + E_{K-H}^2 - 2U_H E_K E_{K-H}}{2(1 - U_H^2)} \right] \quad (2.8)$$

La probabilité pour que  $U_H E_K E_{K-H} = \sqrt{N} E_H E_K E_{K-H}$  soit positif est déduit de (2.8)

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{th} \frac{|E_K E_H E_{K-H}|}{\sqrt{N} (1 - U_H^2)} \quad (2.9)$$

C'est la forme probabiliste de la formule de SAYRE [7]

$$\operatorname{Sign} E_H = \operatorname{Sign} E_K \cdot \operatorname{Sign} E_{K-H}$$

On obtient une certitude plus grande pour cette relation en sommant



sur K :

$$s(E_H) = \sum_K s(E_K) s(E_{K-H}) \quad (2.10)$$

Dans le cas d'un cristal non-centrosymétrique, E est complexe et, dans le cas où  $m=2$ , en prenant  $E_1 = E_K$   $E_2 = E_{K-H}$  on a :

$$Q_2 = \frac{1}{1 - |U_H|^2} \left( |E_K|^2 + |E_{K-H}|^2 - \frac{2}{\sqrt{N}} |E_H E_K E_{K-H}| \cos(\phi_H - \phi_K - \phi_{K-H}) \right) \quad (2.11)$$

ce qui donne :

$$P\left(|E_K|, |E_{K-H}|, \phi_K, \phi_{K-H} | E_H\right) = \frac{|E_K| |E_{K-H}|}{\pi^2 (1 - |U_H|^2)} \exp\left\{ \frac{1}{1 - |U_H|^2} \left( -|E_K|^2 - |E_{K-H}|^2 + \frac{2|E_K E_H E_{K-H}|}{\sqrt{N}} \cos(\phi_H - \phi_K - \phi_{K-H}) \right) \right\} \quad (2.12)$$

$|E_H|$ ,  $|E_K|$ ,  $|E_{K-H}|$  étant connus, on en déduit la probabilité conditionnelle pour  $\phi_K$ ,  $\phi_{K-H}$

$$P\left(\phi_K, \phi_{K-H} | |E_H|, |E_K|, |E_{K-H}|\right) = K_1 \exp\left\{ \frac{2|E_H E_K E_{K-H}|}{\sqrt{N} (1 - |U_H|^2)} \cos(\phi_H - \phi_K - \phi_{K-H}) \right\} \quad (2.13)$$

En posant :

$$\alpha = \phi_H - \phi_K - \phi_{K-H}$$

$$A_{HK} = \frac{2|E_H E_K E_{K-H}|}{\sqrt{N} (1 - |U_H|^2)}$$

$$\text{et } X = \cos \alpha$$

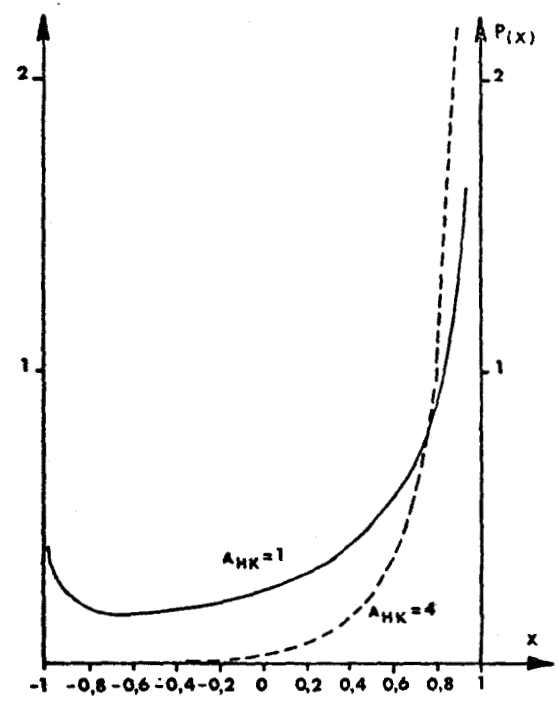
la probabilité pour que X soit compris entre X et X + dX pour une

valeur donnée de  $A_{HK}$  est  $P(X) dx$  tel que :

$$P(X) = \frac{1}{\pi I_0(A_{HK})} \frac{\exp(A_{HK} X)}{\sqrt{1-X^2}} \quad (2.14)$$

où  $I_0$  est une fonction de Bessel.

L'allure des courbes donnant  $P(X)$  pour des valeurs de  $A_{HK}$  (12) est données par la figure suivante :



On voit que plus  $A_{HK}$  est élevé, plus la probabilité que  $\cos \alpha$  soit différent de 1 est faible.

En pratique, on admet que  $\cos \alpha \simeq 1$ , soit  $\phi_H - \phi_K + \phi_{K-H} = 0$  relation qui sera d'autant mieux vérifiée que  $A_{HK}$  est plus élevé. On sera donc amené à rechercher des triplets  $H, -K, K-H$ , à calculer pour

chacun  $A_{HK} = \frac{1}{\sqrt{N}} |E_H E_K E_{K-H}|$  et à ne retenir que ceux pour lesquels les  $A_{HK}$  sont élevés.

### II.3.2. Expression de la formule de la tangente.

La probabilité exprimée par la relation (2.13) est une fonction paire de  $(\phi_H - \phi_K + \phi_{K-H})$  donc nous devons avoir une fonction de même type pour la valeur moyenne du sinus :

$$\langle \sin (\phi_H - \phi_K + \phi_{K-H}) | A_{HK} \rangle = 0 \quad (2.15)$$

On peut écrire l'équation précédente en développant :

$$\sin \phi_H \langle |E_K E_{K-H}| \cos(\phi_{K-H} - \phi_K) \rangle + \cos \phi_H \langle |E_K E_{K-H}| \sin(\phi_{K-H} - \phi_K) \rangle = 0 \quad (2.16)$$

et en effectuant un changement de signe pour H et K, on obtient :

$$\operatorname{tg} \phi_H = \frac{\langle |E_K E_{H-K}| \sin(\phi_K + \phi_{H-K}) \rangle}{\langle |E_K E_{H-K}| \cos(\phi_K + \phi_{H-K}) \rangle} \quad (2.17)$$

Compte tenu du rôle symétrique joué par  $\phi_H$ ,  $\phi_K$  et  $\phi_{K-H}$ , la probabilité conditionnelle définie en (2.13) s'écrit :

$$P(\phi_H | A_{HK}, \phi_K, \phi_{K-H}) = K_2 \exp(A_{HK} \cos \phi_H - \phi_K + \phi_{K-H}) \quad (2.18)$$

Cette probabilité a été définie pour un couple de valeur. Si il existe plusieurs couples donnant la même valeur à la somme  $\phi_K - \phi_{H-K}$ , la probabilité sera égale au produit des probabilités correspondantes à chaque couple et la relation (2.18) s'écrira :

$$P(\phi_H | A_{HK}, \phi_K, \phi_{H-K}) = K_2 \exp|\alpha_H \cos(\phi_H - \beta)| \quad (2.19)$$

dans laquelle :

$$\alpha_H^2 = \left[ \sum_K A_{HK} \cos(\phi_K + \phi_{H-K}) \right]^2 + \left[ \sum_K A_{HK} \sin(\phi_K + \phi_{H-K}) \right]^2 \quad (2.20)$$

La valeur maximale de P sera obtenue pour  $\phi_H = \beta$  avec :

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\sum_K |E_K E_{H-K}| \sin(\phi_K - \phi_{H-K})}{\sum_K |E_K E_{H-K}| \cos(\phi_K + \phi_{H-K})} \quad (2.21)$$

Cette équation est identique à celle exprimée en (2.17) à condition d'y introduire une pondération.

De plus, nous voyons que P varie comme  $\alpha_H$  donc nous aurons intérêt à utiliser des  $\alpha_H$  grands.

Dans le programme MULTAN, GERMAIN, MAIN et WOOLFSON [8] ont utilisé une relation pondérée :

$$\operatorname{tg} \phi_H = \frac{\sum_K \omega_K \omega_{H-K} |E_K E_{H-K}| \sin(\phi_K - \phi_{H-K})}{\sum_K \omega_K \omega_{H-K} |E_K E_{H-K}| \cos(\phi_K + \phi_{H-K})} \quad (2.22)$$

où  $\omega_H$  est le poids associé à la phase  $\phi_H$  par la relation  $\omega_H = \tanh \frac{1}{2} \alpha_H$ .

Comme les valeurs des phases pour la détermination de  $\alpha_H$  sont inconnues, les auteurs du multan calculent la valeur moyenne  $\langle \alpha_H^2 \rangle$

### II.3.3. Détermination de l'origine et des phases de départ.

On calcule, pour l'ensemble des phases, les  $\alpha_H$  estimés (à partir de  $\langle \alpha_H^2 \rangle$ ). On élimine alors le  $\alpha_H$  minimum ainsi que les relations de phases dans lesquelles cette réflexion intervenait. On recalcule alors le nouvel ensemble des  $\alpha_H$  et on procède comme précédemment. En procédant par élimination, on ne conservera en fin de calcul que les réflexions possédant les plus fortes interactions. Ces dernières serviront à fixer l'origine.

A ces dernières, possédant des phases fixes, nous ajouterons des phases dites de "départ" choisies parmi celles qui ont été éliminées au début du processus de convergence et qui possédaient donc des  $\alpha_H$  estimés faibles. Nous leur attribuerons des phases  $\pm \frac{\pi}{4}$ ,  $\pm \frac{3\pi}{4}$ , si elles sont du type général, et 0 ou  $\pi$ ,  $\pm \frac{\pi}{2}$ , si elles sont du type spécial. Pour chaque combinaison, on détermine l'ensemble des phases et on essaie, à partir des tests, de sélectionner celle qui conduira à la structure (Multi-solution).

*CHAPITRE II -*  
=====

*DESCRIPTION DES PROGRAMMES UTILISES .*  
=====

## Programmes utilisés

---

### Prel 1 -

Ce programme effectue la correction de Lorentz-polarisation et donne les éléments pour le tracé de la courbe K.

### Prel 2 -

Le calcul des facteurs de structure normalisés est effectué et la détermination de la répartition expérimentale des E est comparée avec les distributions statistiques de Wilson.

### NORMAL - (GERMAIN, MAIN et WOOLFSON)

- tracé de la droite de Wilson,
- calcul des facteurs de structure normalisés,
- choix des réflexions qui seront utilisées pour la détermination de la structure.
- détermination de la distribution des E.

### MULTAN - (GERMAIN, MAIN et WOOLFSON)

Ce programme se divise en trois parties :

#### ★ SIGMA 2.

Dans ce programme sont déterminées, pour chaque réflexion, les relations  $\sum_2 (\varphi_k = \varphi_k \varphi_{h-k})$ . Pour chacune de ces interactions est calculé un poids  $(K_{hk} = 2\sigma_3 \sigma_2^{3/2} |E_h E_{h-k}|)$ .

#### ★ CONVERGE

On utilise les informations provenant de SIGMA 2 et, en fonction du groupe d'espace, on détermine :

- le type des réflexions qui définissent l'origine et l'enantiomorphe.
- les relations  $\sum_1$  applicables au groupe d'espace.
- les informations sur les phases des réflexions spéciales.

Il calcule les probabilités pour chaque réflexion intervenant dans la relation  $\sum_1$  et dont les phases ont des valeurs spéciales.

Il détermine (après calcul des  $\alpha_h$  et éliminations successives des interactions ayant des  $\alpha_h$  les plus faibles) les réflexions qui fixent l'origine et les réflexions de départ ( $\varphi = \pm 45^\circ$ ,  $\varphi = \pm 135^\circ$ ).

★ FASTAN

Ce programme détermine les phases de toutes les réflexions par application de la formule de la tangente pondérée. Pour chaque combinaison envisagée il donne quatre tests qui permettent de choisir la solution qui a le plus de chances d'aboutir.

• ABSFOM (absolute figure of merite)

Il est défini par la relation :

$$\text{ABSFOM} : \frac{\sum_{\vec{h}} \alpha(\vec{h}) - \sum_{\vec{h}} \alpha_r}{\sum_{\vec{h}} \alpha_e - \sum_{\vec{h}} \alpha_r}$$

où :  $\sum \alpha_e$  est la valeur obtenue par la relation 3.12.

$\sum \alpha_r$  est la somme des  $\alpha(\vec{h})$  en prenant des phases distribuées au hasard.

Si l'ensemble des phases est incohérent ABSFOM = 0 et s'il est cohérent ABSFOM  $\rightarrow$  1. En fait, l'introduction de la pondération fait que dans les calculs les valeurs optimales sont aux environs de 1-1.

• PSI ZERO

On calcule :

$$\Psi_0 = \sum_{\vec{h}} \left| \sum_{\vec{k}} E_{\vec{h}} E_{\vec{h}-\vec{k}} \right|$$

pour des E ayant des valeurs très faibles.

$\Psi_0$  doit être minimum pour un ensemble correct de phases.

• RESID

On définit RESID par la relation :

$$R = \frac{\sum_{\vec{h}} (|E_{\vec{h}}|_{\text{obs}} - |E_{\vec{h}}|_{\text{calc}})}{\sum_{\vec{h}} |E_{\vec{h}}|_{\text{obs}}}$$

RESID doit donc être minimum.

COMBINED FOM

Si on attribue un poids 1 aux valeurs optimales de ABSFOM, PSI ZERO RESID, on définit COMBINED FOM par :

$$\text{COMB FOM}(n) = \frac{\text{ABSFOM}(n) - \text{ABSFOM}_{\min}}{\text{ABSFOM}_{\max} - \text{ABSFOM}_{\min}} + \frac{\Psi_0(n) - \Psi_{0 \max}}{\Psi_0(n) - \Psi_{0 \min}}$$

$$+ \frac{\text{RESID}(n) - \text{RESID}_{\max}}{\text{RESID}(n) - \text{RESID}_{\min}}$$

Combined Fom doit être le plus voisin de (3.0).

J.B.F. (Germain Main et Woolfson).

Il s'agit d'un programme de calcul de Fourier rapide qui, à partir des phases calculée par Fastan pour l'une des combinaisons de phases choisies, calcule la répartition de la densité électronique. Il détermine les coordonnées des pics les plus intenses et effectue une projection sur un plan moyen.

Pour les pics qu'il identifie à des atomes, il calcule les distances entre ces derniers, ainsi que les angles de liaisons.

REFINE (Germain Main et Woolfson)

A partir des pics de densité électronique fournis par le programme JBF, on sélectionne ceux qui semblent correspondre à la structure étudiée. Le programme Refine calcule à partir de ces "atomes" les phases et il en retient au maximum 100 pour lesquelles on a :

$$|F_{\text{calc}}| > P_{\text{karle}} \cdot |F_{\text{obs}}|$$

$$|E_{\text{obs}}| > 1.5$$

Ces phases sont alors réintroduites dans Fastan comme ensemble de départ. Les phases sont alors recalculées par la formule de la tangente et un nouveau JBF est exécuté.



RAF MOL (Vallino)

Programme d'affinement simplifié par la méthode des moindres carrés.

Il permet d'affiner :

- les coordonnées des atomes indépendants,
- les facteurs d'échelle,
- le facteur de température global,
- la position de blocs moléculaires en rotation par rapport au centre de gravité du bloc considéré et en translation par rapport aux axes.

S.F.T.

Calcul de la répartition de la densité électronique et projection sur les plans principaux ; les sections se font suivant un axe choisi par l'utilisateur avec un pas prédéterminé.

RANALI (Busing, Martin et Levy)

Affinement par moindres carrés de la position des atomes, des facteurs d'échelle, des coefficients de température isotropes ou anisotropes.

ORION (André et Fourme)

Permet les mêmes affinements que Ranali mais en plus, on peut effectuer ces affinements sur des blocs atomiques rigides.

DISTAL

Détermine les angles des liaisons ainsi que les distances intra et intermoléculaires.

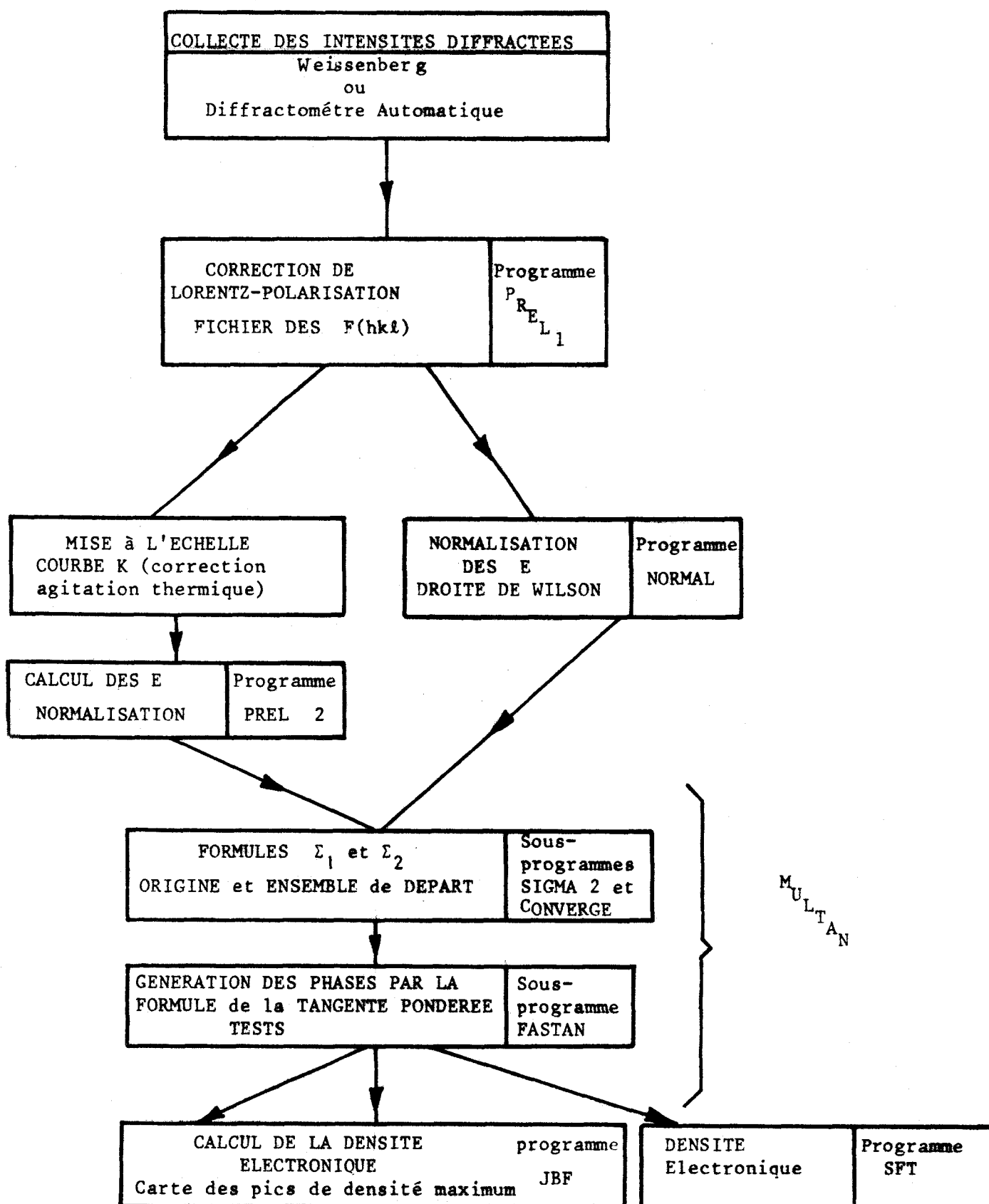
NEWSTER

Permet de positionner un atome à partir des valeurs théoriques (angles et distances).

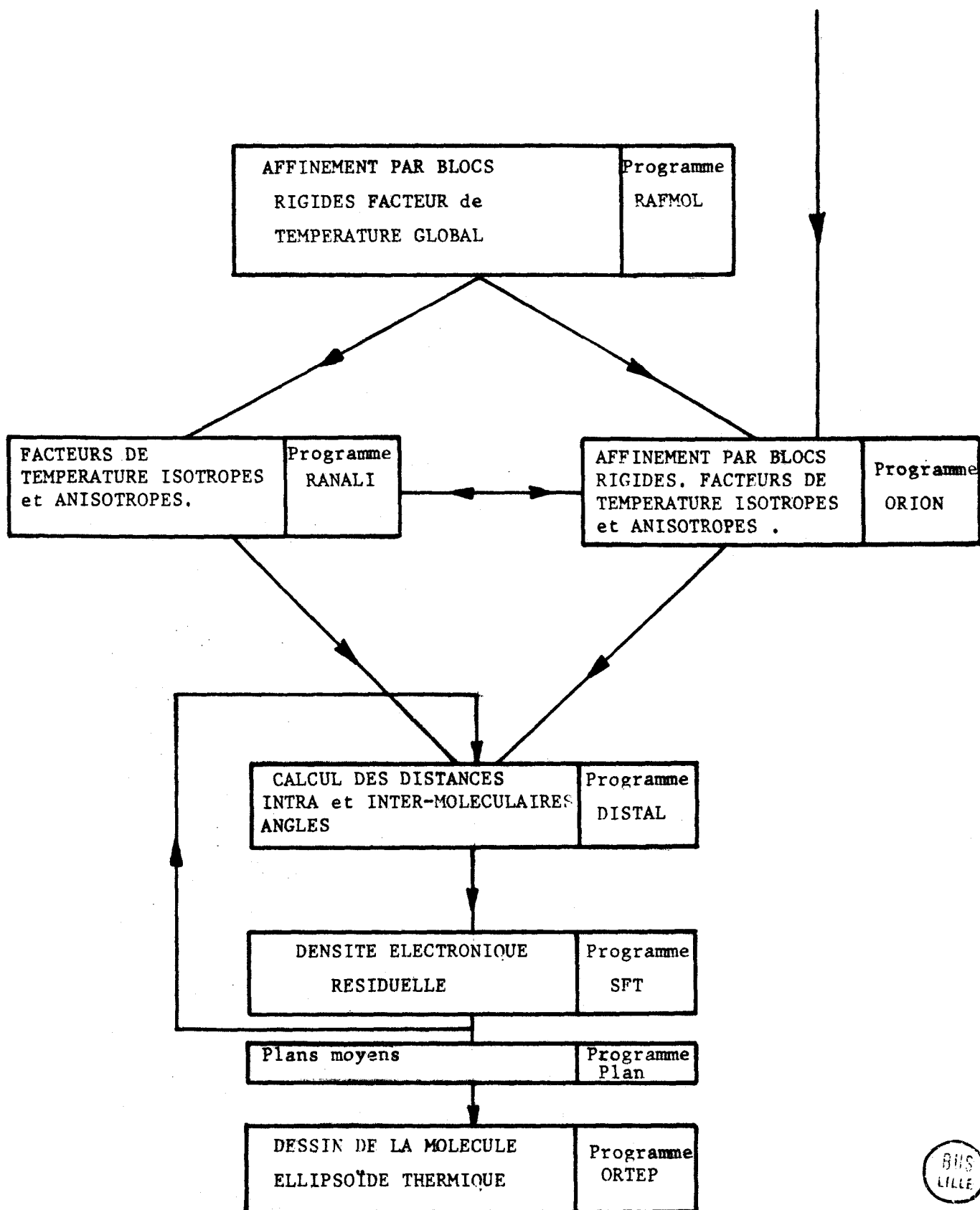
ORTEP (Johnson)

Permet d'effectuer des projections de la molécule ainsi que des vues stéréoscopiques où l'agitation thermique des atomes est figurée par des ellipsoïdes.

ALGORITHME DES DIFFERENTES ETAPES  
DE LA DETERMINATION D'UNE STRUCTURE



ALGORITHME DES DIFFERENTES ETAPES  
DE L'AFFINEMENT ET DE LA DESCRIPTION  
DE LA STRUCTURE



CHAPITRE III - DETERMINATION DE LA STRUCTURE  
=====

DE LA FORME MESO  
=====

|         |   |    |
|---------|---|----|
| III , 1 | - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES ET<br>PHYSICO - CHIMIQUES | 26 |
| III. 2  | - DETERMINATION DE LA STRUCTURE                         | 27 |
| III. 3  | - PARAMETRES ATOMIQUES                                  | 30 |
| III. 4  | - DISTANCES ET ANGLES DES LIAISONS<br>INTRAMOLECULAIRES | 33 |
| III. 5  | - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE                           | 33 |

### III - DETERMINATION DE LA FORME "MESO"

#### III.1. CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES ET PHYSICO CHIMIQUES.

Les paramètres de la forme "MESO" ont été déterminés par la méthode de Weissenberg et affinés par moindres carrés.

On a obtenu :

$$\begin{array}{ll} a = 14,51 \text{ \AA} & a^* = 0.0689 \text{ \AA}^{-1} \\ b = 17,11 \text{ \AA} & b^* = 0.0584 \text{ \AA}^{-1} \\ c = 9,79 \text{ \AA} & c^* = 0.1021 \text{ \AA}^{-1} \end{array}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$V_{\text{maille}} = 2430 \text{ \AA}^3 \quad Z = 8 \quad \theta = 20 \pm 1^\circ$$

L'étude des clichés fait apparaître les extinctions systématiques suivantes :

|       |          |
|-------|----------|
| 0 k l | k impair |
| h 0 l | l "      |
| h k 0 | h "      |
| h 0 0 | h "      |
| 0 k 0 | k "      |
| 0 0 l | l "      |

Celles-ci nous permettent d'en déduire l'appartenance au groupe Pbca.

La mesure de la densité a donné comme valeur : 1.447.

Le point de fusion déterminé par B. HOUVENAGHEL est de 245°C et l'activité optique est nulle.

### III.2. RESULTATS DES DIFFERENTS CALCULS AYANT PERMIS LA DETERMINATION DE LA STRUCTURE.

Nous avons enregistré photographiquement 9 strates suivant l'axe 00 $\bar{l}$ , plus 2 strates de recouplement pour réaliser la mise à échelle d'une strate par rapport à l'autre.

Celle-ci et la correction de Lorentz-polarisation ont été réalisées par le programme Prel.1.

A la suite de ce calcul, nous avons tracé la courbe K (fig. 4) et introduit les valeurs obtenues dans le programme Prel.2.

Les résultats concernant la répartition statistique de WILSON (9) sont :

|                             | Expérience | Théorie    |        |
|-----------------------------|------------|------------|--------|
|                             |            | non centré | centré |
| $\langle E^2 \rangle$       | 0.9516     | 1.0        | 1.0    |
| $\langle  E^2 - 1  \rangle$ | 0.7433     | 0.736      | 0.968  |
| $\langle  E  \rangle$       | 0.861      | 0.886      | 0.798  |
| % de $E > 3$                | 0.01       | 0.01       | 0.3    |
| " $> 2$                     | 2.58       | 1.8        | 2.5    |
| " $> 1$                     | 33.51      | 37         | 32     |

Dans ce tableau, on ne peut conclure à l'appartenance préférentielle à un groupe ou l'autre. Comme, à partir des extinctions, nous avons opté pour un groupe spatial P b c d, donc centré, nous avons conservé ce dernier pour la poursuite des calculs.

La détermination des phases origines et de départ par les programmes " $\sum_2$ " et "converge" nous avons donné :

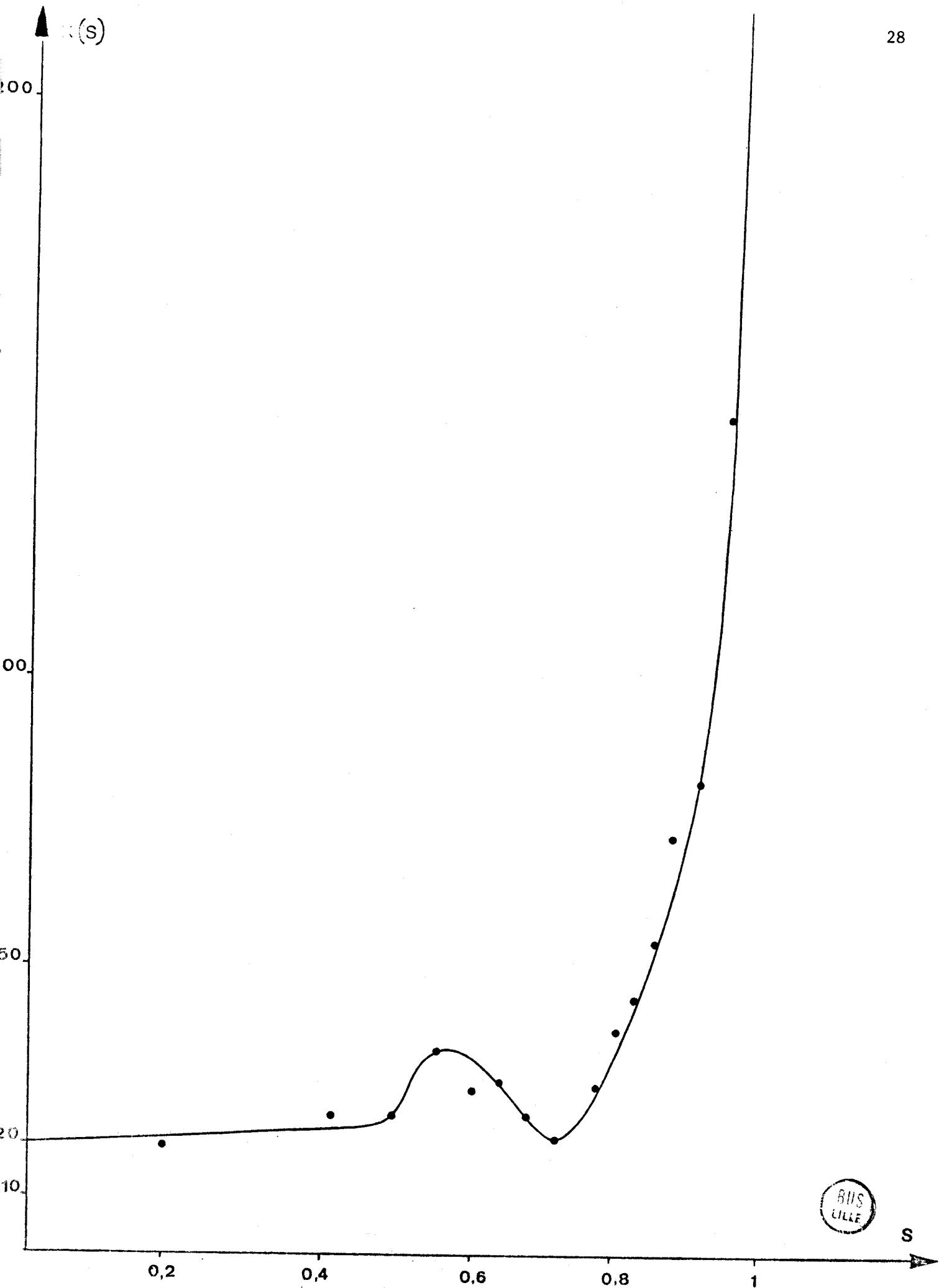


Figure 4 . Courbe K(S)



S

| Code | Reflexion |    |   | E    | Phase      |                      |
|------|-----------|----|---|------|------------|----------------------|
| 36   | 1         | 4  | 2 | 1.93 | 360°       | } Origine            |
| 53   | 6         | 10 | 3 | 2.23 | 360°       |                      |
| 67   | 5         | 5  | 4 | 2.65 | 360°       |                      |
| 24   | 6         | 10 | 1 | 1.85 | 0 ou $\pi$ | } Ensemble de départ |
| 26   | 7         | 9  | 1 | 2.12 | "          |                      |
| 48   | 2         | 2  | 3 | 2.33 | "          |                      |

A partir des 8 séquences possibles obtenues, la répartition de la densité électronique a été calculée par le programme SFT. La deuxième solution choisie a déterminé la molécule dans son ensemble. Néanmoins, certaines distances interatomiques présentaient des écarts importants avec les valeurs normalement admises (ex.  $N_1 \cdot C_1 = 2.3 \text{ \AA}$ ), ce qui fait que nous n'avons qu'une forme approximative de la molécule.

Dans un premier temps, la molécule a été affinée par blocs rigides (programme RAFMOL).

Plusieurs cycles d'affinement sur la position des cycles pyrrolidone, puis sur l'ensemble des atomes, ainsi que sur les coefficients de température et les facteurs d'échelle, ont permis d'obtenir un facteur de reliabilité R de 18 % (ce dernier est défini par la

relation 
$$R = \frac{\sum (|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|)}{\sum |F_{\text{obs}}|}$$
 . Nous avons alors utilisé

le programme d'affinement Ranali (Busing, Levy modifié).

Les affinements sur les différents paramètres, de position et des coefficients de température anisotropes ont permis d'atteindre un facteur de reliabilité de 0.10 %.

Une première "série différence" à partir des  $F_{\text{observés}}$  et des  $F_{\text{calculés}}$ , en introduisant les atomes précédemment affinés donna la position de 8 atomes d'hydrogène sur les 14 de la molécule. Cinq nouveaux H purent être localisés sur une deuxième synthèse différence. L'atome manquant a été positionné par calcul géométrique (prog. Newster). Le facteur de reliabilité est alors de 7 % pour 1214 réflexions. Cette valeur est acceptable pour des intensités mesurées par la méthode de Weissenberg.



### III.3. PARAMETRES ATOMIQUES

Les résultats du dernier affinement concernant les positions des atomes et les facteurs de Debye-Waller sont présentés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I - COORDONNES DES ATOMES

|                 | X/a    | Y/b    | Z/c    |
|-----------------|--------|--------|--------|
| C <sub>11</sub> | 0.4791 | 0.4359 | 0.3489 |
| C <sub>12</sub> | 0.4596 | 0.4947 | 0.2394 |
| C <sub>13</sub> | 0.3709 | 0.5356 | 0.2902 |
| C <sub>14</sub> | 0.3252 | 0.4730 | 0.3812 |
| C <sub>15</sub> | 0.2587 | 0.4258 | 0.2954 |
| C <sub>1</sub>  | 0.3962 | 0.3717 | 0.5228 |
| C <sub>24</sub> | 0.3934 | 0.2413 | 0.4132 |
| C <sub>23</sub> | 0.3193 | 0.1748 | 0.4136 |
| C <sub>22</sub> | 0.2281 | 0.2173 | 0.4453 |
| C <sub>21</sub> | 0.2603 | 0.2921 | 0.5146 |
| C <sub>25</sub> | 0.4847 | 0.2126 | 0.4713 |
| N <sub>1</sub>  | 0.4031 | 0.4269 | 0.4277 |
| N <sub>2</sub>  | 0.3510 | 0.2988 | 0.5039 |
| O <sub>11</sub> | 0.5531 | 0.4023 | 0.3727 |
| O <sub>13</sub> | 0.1770 | 0.4619 | 0.2868 |
| O <sub>12</sub> | 0.2775 | 0.3661 | 0.2364 |
| O <sub>21</sub> | 0.2095 | 0.3404 | 0.5712 |
| O <sub>23</sub> | 0.5333 | 0.1778 | 0.3776 |
| O <sub>22</sub> | 0.5065 | 0.2185 | 0.5885 |



|                 | X/a   | Y/b   | Z/c   |
|-----------------|-------|-------|-------|
| H <sub>1</sub>  | 0.461 | 0.360 | 0.562 |
| H <sub>2</sub>  | 0.360 | 0.397 | 0.609 |
| H <sub>3</sub>  | 0.286 | 0.496 | 0.469 |
| H <sub>4</sub>  | 0.329 | 0.559 | 0.234 |
| H <sub>5</sub>  | 0.518 | 0.531 | 0.218 |
| H <sub>6</sub>  | 0.384 | 0.570 | 0.391 |
| H <sub>7</sub>  | 0.451 | 0.470 | 0.140 |
| H <sub>8</sub>  | 0.414 | 0.261 | 0.328 |
| H <sub>9</sub>  | 0.219 | 0.233 | 0.344 |
| H <sub>10</sub> | 0.177 | 0.195 | 0.5   |
| H <sub>11</sub> | 0.335 | 0.140 | 0.5   |
| H <sub>12</sub> | 0.337 | 0.150 | 0.312 |
| H <sub>13</sub> | 0.610 | 0.169 | 0.406 |
| H <sub>14</sub> | 0.129 | 0.437 | 0.219 |



TABLEAU II - FACTEURS DE TEMPERATURE ANISOTROPES

Les valeurs que nous donnons sont à multiplier par  $10^4$  et on a attribué aux atomes d'hydrogène le facteur de température isotrope de l'atome porteur.

|                 | $\beta_{11}$ | $\beta_{22}$ | $\beta_{33}$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| C <sub>11</sub> | 13           | 16           | 42           | -5           | 2            | -7           |
| C <sub>12</sub> | 24           | 23           | 67           | -3           | 7            | 19           |
| C <sub>13</sub> | 22           | 24           | 95           | 2            | -14          | 15           |
| C <sub>14</sub> | 15           | 18           | 56           | 1            | -20          | -1           |
| C <sub>15</sub> | 16           | 28           | 47           | -1           | -9           | -7           |
| C <sub>1</sub>  | 22           | 18           | 30           | -6           | -4           | 6            |
| C <sub>24</sub> | 6            | 21           | 25           | 2            | 1            | -3           |
| C <sub>23</sub> | 18           | 22           | 75           | -5           | -1           | -15          |
| C <sub>22</sub> | 23           | 18           | 52           | -5           | -1           | -11          |
| C <sub>21</sub> | 24           | 19           | 18           | -3           | 1            | -3           |
| C <sub>25</sub> | 27           | 22           | 30           | 0            | -15          | -2           |
| N <sub>1</sub>  | 10           | 16           | 29           | 2            | -1           | -2           |
| N <sub>2</sub>  | 14           | 14           | 23           | -4           | 0            | -4           |
| O <sub>11</sub> | 16           | 27           | 85           | 1            | -3           | 6            |
| O <sub>13</sub> | 21           | 38           | 156          | 12           | -31          | -27          |
| O <sub>12</sub> | 39           | 31           | 57           | 1            | -16          | 14           |
| O <sub>21</sub> | 24           | 23           | 92           | -3           | 20           | -19          |
| O <sub>23</sub> | 26           | 40           | 82           | 6            | -6           | -3           |
| O <sub>22</sub> | 52           | 60           | 55           | 23           | -4           | 2            |

Les facteurs de Debye-Waller n'attirent aucune remarque particulière.

La représentation stéréoscopique de la molécule est donnée sur la fig.5 (programme ORTEP).



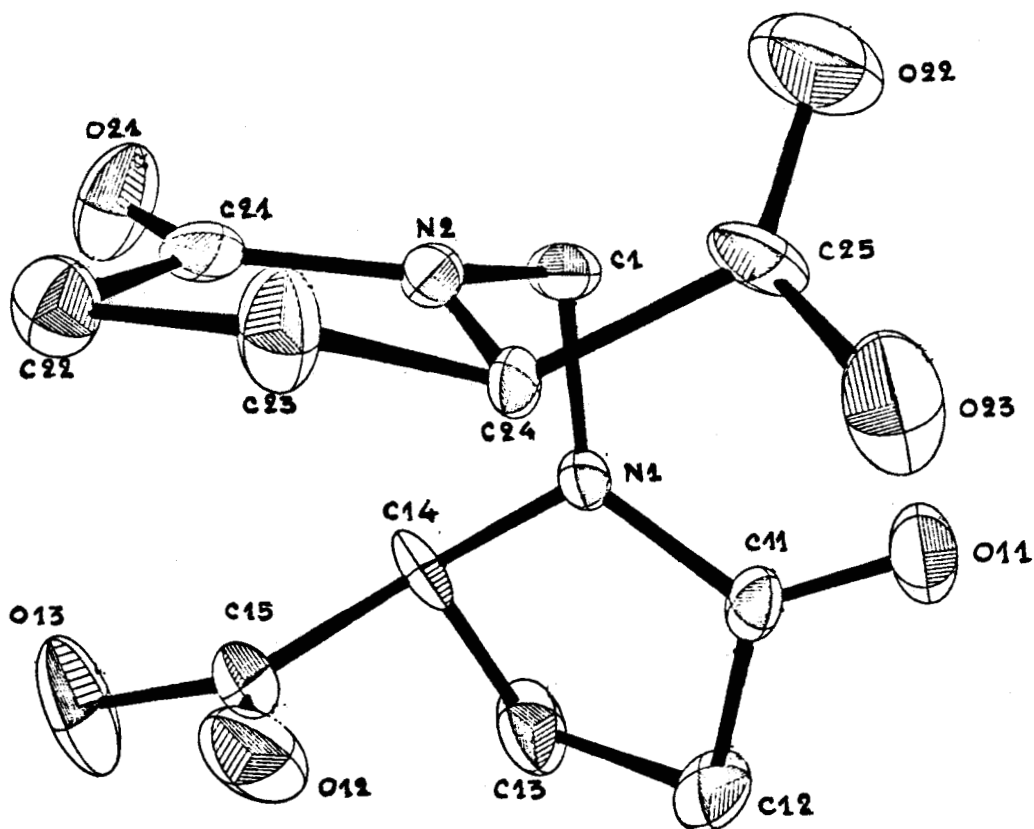


Fig 5.- Numérotation des atomes et ellipsoïdes d'agitation thermique.

#### III.4. DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISONS INTRAMOLECULAIRES.

Les différentes valeurs ont été reportées sur la figure 6.

#### III.5. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.

##### Géométrie de la molécule.

Pour préciser la forme de la molécule, nous avons déterminé les équations des quatre plans moyens suivants :

- \* les plans P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> des deux cycles pyrrolidone I et II (fig.6)
- \* les plans P<sub>3</sub> et P<sub>4</sub> des radicaux carboxyliques associés, afin d'en préciser la position par rapport à P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>.

Les équations des différents plans moyens sont :

Les équations des différents plans moyens sont :

$$P_1 \quad -0.375 X - 0.669 Y - 0.642 Z + 9.767 = 0$$

$$P_2 \quad -0.181 X + 0.421 Y - 0.888 Z + 3.051 = 0$$

$$P_3 \quad -0.331 X - 0.530 Y + 0.780 Z + 2.85 = 0$$

$$P_4 \quad -0.463 X - 0.862 Y + 0.203 Z + 5.45 = 0$$

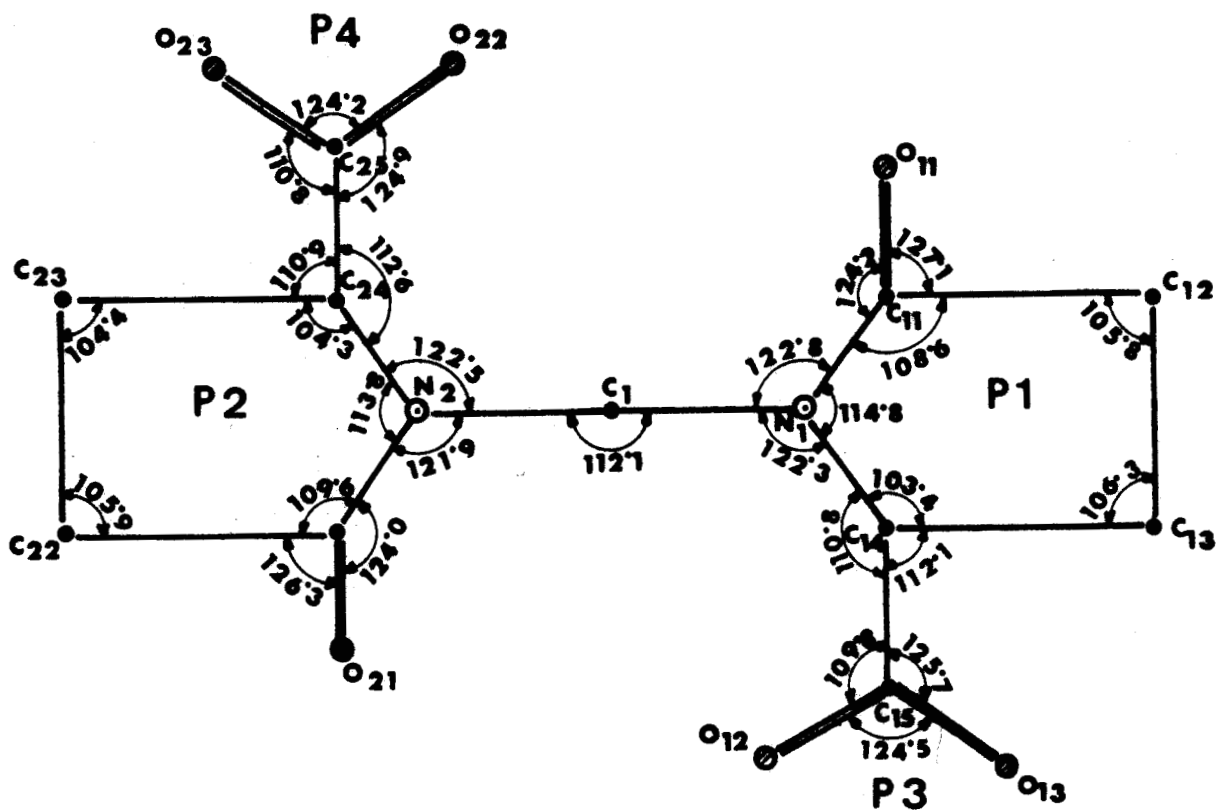
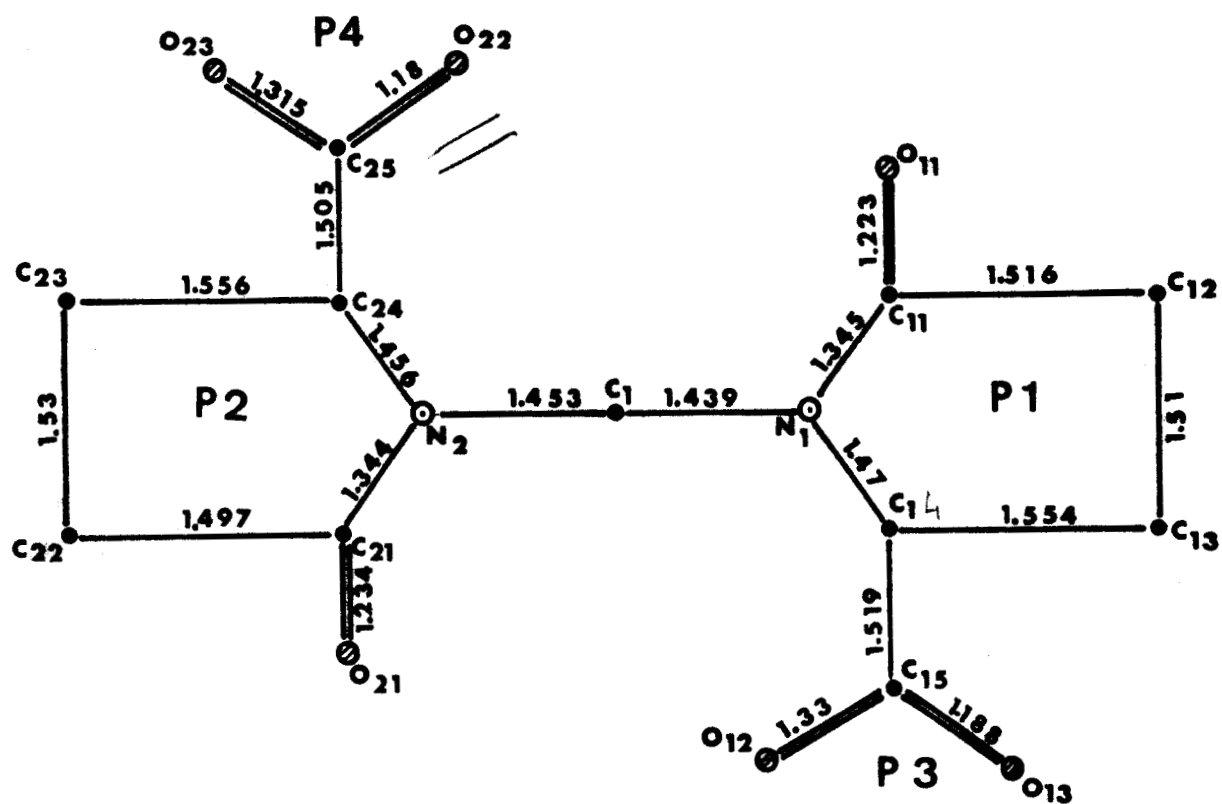


Figure 6 . Distances intramoléculaires et angles de valence



Nous avons ensuite calculé les distances des différents atomes à ces plans.

Pour le plan  $P_1$ , les atomes ayant servi à la détermination du plan moyen ont des distances inférieures à  $0.2 \text{ \AA}$  ( $0.18$  pour l'atome  $C_{14}$  et  $0.2$  pour l'atome  $C_{13}$ ), et ont représenté ceux-ci sur la fig.7.

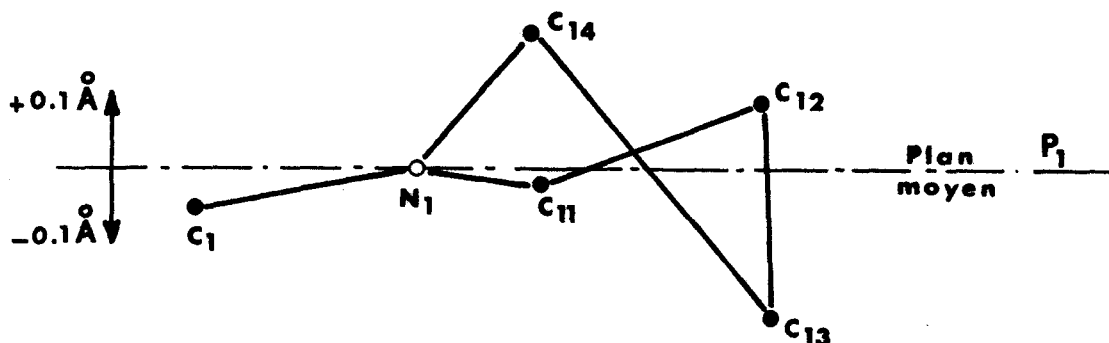


Fig. 7.

L'atome  $O_{11}$  de la fonction amide est situé à une distance de  $0.18 \text{ \AA}$ , on peut donc considérer qu'il appartient au plan  $P_1$ .

L'atome  $C_{15}$  (fonction carboxylique) est situé à une distance du plan moyen  $P_1$  de  $1.6 \text{ \AA}$ , cette valeur ne peut être significative car l'atome  $C_{14}$  est situé au dessus du plan  $P_1$ .

Pour le plan  $P_3$  (fig.6) défini par les trois atomes du groupement carboxylique, seule nous intéresse la distance de l'atome  $C_{14}$  à ce plan, nous avons trouvé  $0.09 \text{ \AA}$ . On peut donc conclure à la planarité du groupement carboxylique. De même, nous avons pu constater que le cycle pyrrolidone 2 (fig.8) se trouve pratiquement dans le plan  $P_2$  (les atomes  $C_{23}$  et  $C_{22}$  ont respectivement des distances de  $0.13$  et  $0.14 \text{ \AA}$  au plan moyen). (fig.8).

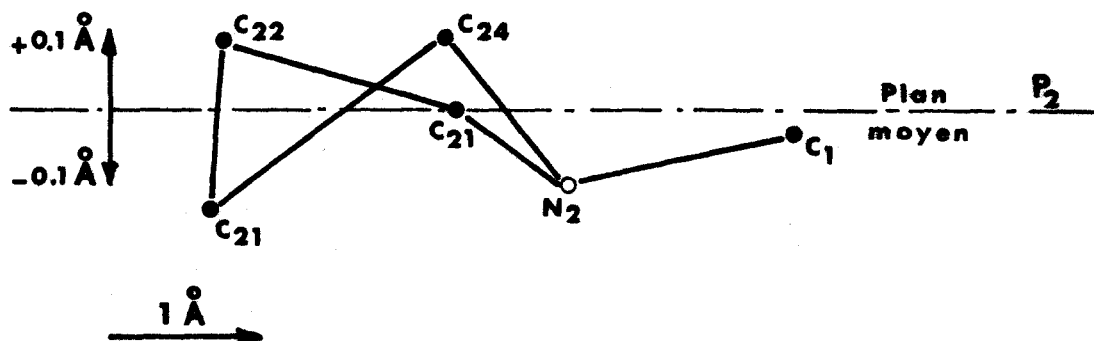


Fig. 8.

L'atome  $O_{21}$  situé à une distance de 0.07 Å de  $P_2$  appartient à ce plan.

L'atome  $C_{25}$  (fonction carboxylique) est situé à une distance de 0.81 Å de  $P_2$ .

L'atome  $C_{24}$  se trouve à une distance de 0.07 Å du plan  $P_4$  (radical carboxylique).

La comparaison des figures 7 et 8 montre que les deux cycles présentent la même déformation par rapport à leur plan moyen respectif.

Les angles des différents plans sont :

$$P_1. P_2 = 110.9^\circ$$

$$P_1. P_3 = 88.7^\circ$$

$$P_2. P_4 = 117.4^\circ$$

Compte-tenu de la définition de la configuration d'une forme "Meso", nous avons voulu mettre en évidence un élément de symétrie inverse dans la molécule. Pour cela nous avons déterminé l'équation d'un plan  $P_5$ , bissecteur de  $P_1, P_2$  (fig.9) et nous avons calculé les distances des atomes des deux demi-molécules à ce plan.

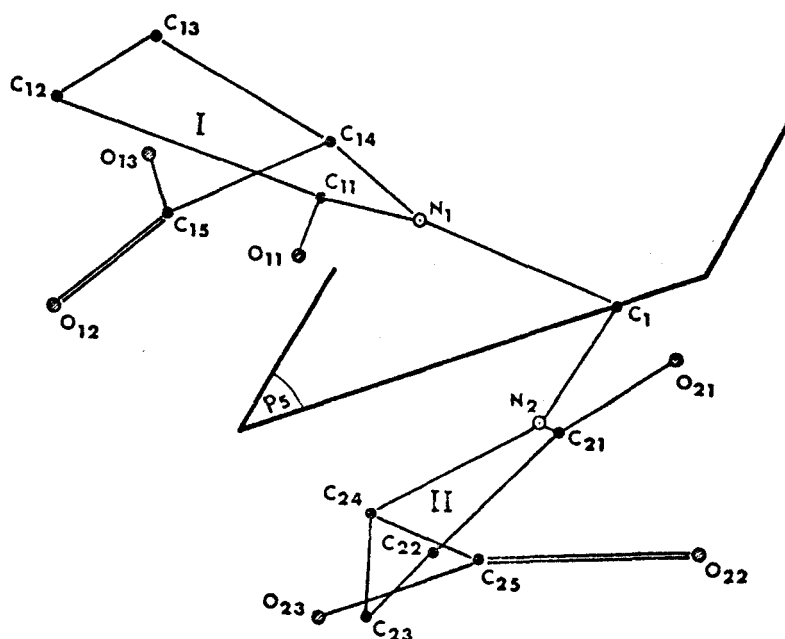


Fig.9. Projection suivant Ox et figuration du plan  $P_5$ .

Dans le tableau III, nous avons reporté les distances au plan  $P_5$  des atomes homologues des deux demi-molécules.

TABLEAU III

| demi-molécule I |          | demi-molécule II |          |
|-----------------|----------|------------------|----------|
| Atome           | distance | Atome            | distance |
| N <sub>1</sub>  | -0.94    | N <sub>2</sub>   | 0.95     |
| C <sub>11</sub> | -2.19    | C <sub>21</sub>  | 2.09     |
| C <sub>12</sub> | -2.82    | C <sub>22</sub>  | 2.79     |
| C <sub>13</sub> | -1.93    | C <sub>23</sub>  | 1.95     |
| C <sub>14</sub> | -0.57    | C <sub>24</sub>  | 0.57     |
| O <sub>11</sub> | -2.70    | O <sub>21</sub>  | 2.52     |
| C <sub>15</sub> | 0.25     | C <sub>25</sub>  | -0.057   |
| O <sub>13</sub> | 0.88     | O <sub>23</sub>  | -0.7     |
| O <sub>12</sub> | 0.27     | O <sub>22</sub>  | 0.08     |

De ces valeurs, on peut constater que les distances des atomes homologues au plan  $P_5$  sont pratiquement identiques sauf pour ceux des groupements carboxyliques.

Si  $P_5$  est un plan de symétrie qui conjugue les atomes homologues, C<sub>15</sub> et C<sub>25</sub> d'une part, O<sub>12</sub> et O<sub>22</sub> d'autre part sont pratiquement confondus, ce qui implique une orientation différente aux radicaux carboxyliques.

On a alors introduit un plan  $P_6$  défini par les atomes N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, et on a calculé les distances des atomes des groupements carboxyliques à ce plan. Nous avons :

|                 |      |                 |       |
|-----------------|------|-----------------|-------|
| C <sub>15</sub> | 1.52 | C <sub>25</sub> | -2.37 |
| O <sub>13</sub> | 2.79 | O <sub>23</sub> | -3.46 |
| O <sub>12</sub> | 0.74 | O <sub>22</sub> | -2.33 |



Il apparaît que ces atomes sont situés de part et d'autre du plan. De ce fait, la molécule ne possède pas de plan de symétrie, et sa configuration exclue la présence d'un centre de symétrie.

Nous sommes donc en présence d'une forme active et non "Méso" telle que nous l'avons définie précédemment.

La conformation de la molécule est telle qu'en solution, la libre rotation d'un cycle par rapport à l'autre conduit à la forme "Méso".

Lors de la cristallisation, l'arrangement des molécules dans le cristal entraîne une rotation de  $\pi$  de l'un des deux cycles, d'où perte de l'élément de symétrie inverse et apparition des isomères 3 et 4 (cf. Introduction). La présence de deux énantiomères engendre la deuxième forme racémique.

Le passage de l'état cristallin à la solution redonne le "Méso", d'où l'impossibilité de mettre en évidence par R.M.N. les deux antipodes 3 et 4. Cette transformation réversible "Méso"  $\rightleftharpoons$  racémique ne permet pas d'isoler les isomères 3 et 4.

Pour des raisons de clarté, nous continuerons à appeler "Méso" cette forme, pour la différencier du DL que nous avons défini dans l'introduction. Les projections de NEWMAN (Fig.10) par rapport aux liaisons  $C_{14} - C_{15}$  et  $C_{24} - C_{25}$ , précisent l'orientation des radicaux carboxyliques par rapport aux cycles pyrrolidones.

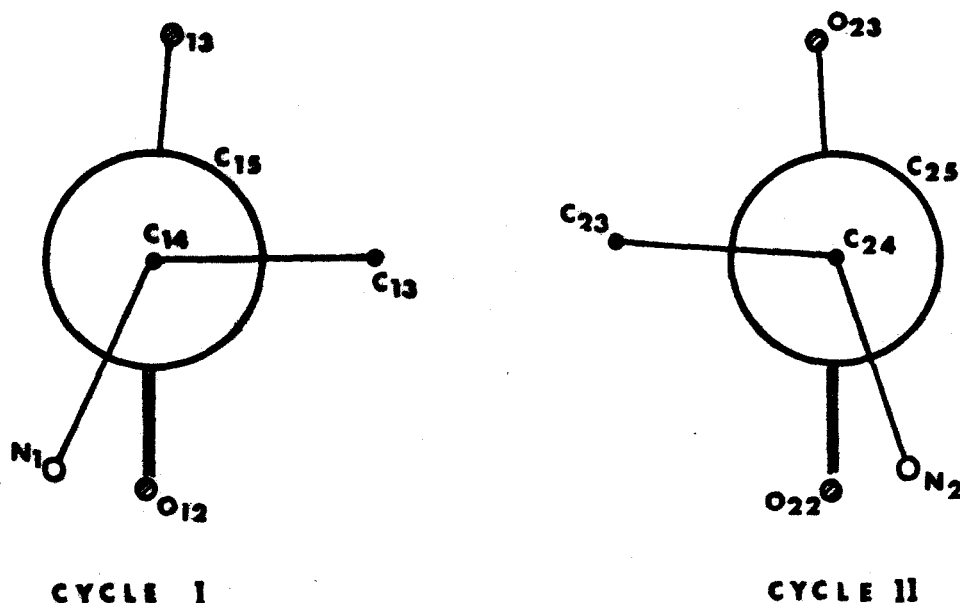


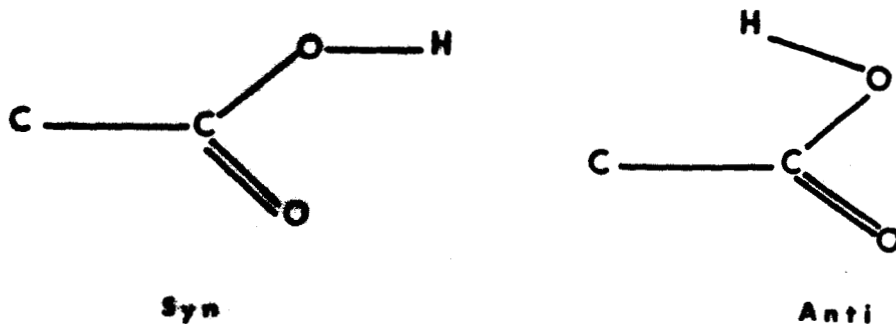
Fig. 10.

Nous remarquons que les conformations des groupements carboxyliques sont inverses l'une de l'autre, ce qui confirme la correspondance "Méso" → racémique que nous avons évoquée.

#### Empilement.

Le calcul des distances des atomes de la molécule de référence à ceux de ses voisines fait apparaître des liaisons "hydrogène". Celles-ci se font entre l'oxygène de la fonction amide d'une part et l'hydrogène de la fonction amide, d'autre part.

Ces résultats confirment la présence d'une configuration Syn (Fig.11) pour les groupements carboxyliques et sont en accord avec les observations de LEISEROWITZ (11). [La forme anti n'étant généralement retenue que lorsqu'il y a une liaison hydrogène intramoléculaire].



Ces diverses liaisons sont représentées en projection sur la figure 12.

Nous constatons :

- qu'une molécule est liée à quatre voisines.
- que les longueurs des liaisons hydrogènes d'un même cycle sont identiques.

Nous résumons ces différents résultats dans le tableau IV.

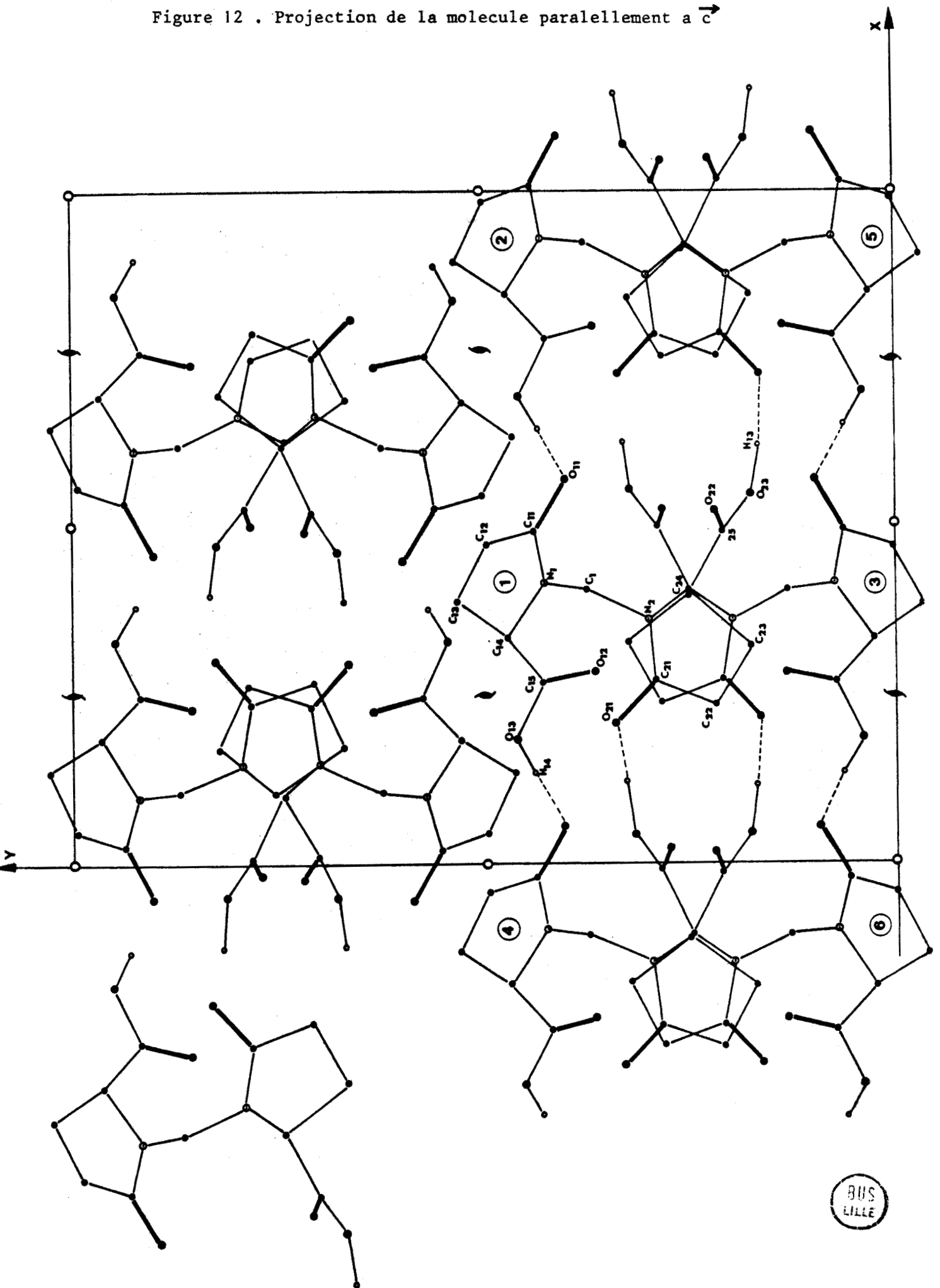
Figure 12 . Projection de la molecule parallelement a  $c$ 

TABLEAU IV

|          | longueur<br>de la<br>liaison | opération<br>de symétrie                  | atomes<br>homologues<br>liés      |
|----------|------------------------------|---|-----------------------------------|
| Cycle I  | 1.548 Å                      | $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 1 - z$ | O <sub>21</sub> , H <sub>13</sub> |
|          |                              | $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$ | H <sub>13</sub> , O <sub>21</sub> |
| Cycle II | 1.475 Å                      | $x - \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z$     | H <sub>14</sub> , O <sub>11</sub> |
|          |                              | $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$     | O <sub>11</sub> , H <sub>14</sub> |

L'examen de la projection parallèle à  $\vec{c}$  (fig.12) montre des zones de fortes densités électroniques où les molécules sont orientées parallèlement à OY et des plages à déficience électronique correspondant aux liaisons "hydrogène" quatre molécules sur les huit de l'unité asymétrique sont fortement liées par liaisons "H", et constituent des chaînes pseudo "hélicoïdales" dont l'axe est parallèle à  $\vec{c}$ . (cf. schéma 12 bis).

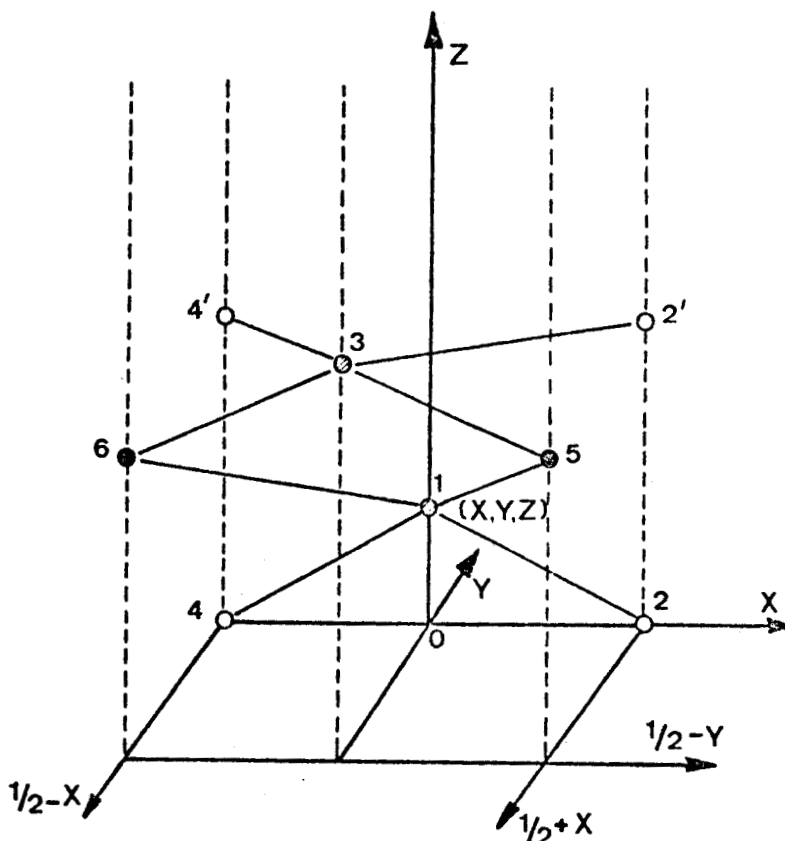


Figure 12 bis

Cet édifice se répète dans l'autre demi-maille, décalé suivant OX, les zones de forte densité correspondant aux plages définies précédemment. Les deux arrangements ci-dessus sont reliés entr'eux par des liaisons de type Van der Waals.

Cette disposition explique la faculté de ces molécules à former des polyesters, par la rigidité qu'elle confère au motif.

*CHAPITRE IV - DETERMINATION*

=====

*DE LA STRUCTURE DE LA FORME " DL "*

=====

|               |   |           |
|---------------|---|-----------|
| <i>IV . 1</i> | <i>- DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES ET</i>   |           |
|               | <i>PHYSICO - CHIMIQUES</i>                | <i>44</i> |
| <i>IV . 2</i> | <i>- CALCULS PRELIMINAIRES</i>            | <i>45</i> |
| <i>IV . 3</i> | <i>- AFFINEMENT DE LA STRUCTURE ET</i>    |           |
|               | <i>PARAMETRES ATOMIQUES</i>               | <i>49</i> |
| <i>IV . 4</i> | <i>- DISTANCES ET ANGLES DES LIAISONS</i> |           |
|               | <i>INTRA MOLECULAIRES</i>                 | <i>52</i> |
| <i>IV . 5</i> | <i>- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE</i>      | <i>52</i> |

## IV - DETERMINATION DE LA FORME D.L

---

Cette forme, qui est un mélange équimoléculaire des énantiomères D et L, est optiquement inactive.

### IV.1. CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES.

Les paramètres ont été déterminés à partir des enregistrements par la méthode de Weissenberg.

Les résultats obtenus sont :

|                         |                                 |
|-------------------------|---------------------------------|
| $a = 15.77 \text{ \AA}$ | $a^* = 0.0634 \text{ \AA}^{-1}$ |
| $b = 6.80 \text{ \AA}$  | $b^* = 0.147 \text{ \AA}^{-1}$  |
| $c = 11.65 \text{ \AA}$ | $c^* = 0.0859 \text{ \AA}^{-1}$ |

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \text{ (orthorhombique)}$$

$$V = 1249 \text{ \AA}^3 \qquad Z = 4 \qquad \theta = 20^\circ \pm 1^\circ$$

Sur les clichés, nous constatons les extinctions suivantes :

|             |              |
|-------------|--------------|
| $h \ k \ 0$ | $h+k$ impair |
| $0 \ k \ l$ | $k$ "        |
| $0 \ k \ 0$ | $k$ "        |
| $h \ 0 \ 0$ | $h$ pair     |

pour les réflexions  $h0l$  nous relevons la présence de taches très faibles d'indice 201, 303, 503. Si l'on tient compte de ces dernières, on aboutit au groupe  $Pmna$ , si on les attribue à des réflexions doubles, on a le groupe spatial  $Pbcn$ . Nous avons conservé la seconde solution.

La mesure de la densité a donné  $d = 1,470$  et le point de fusion déterminé par B. HOUVENAGHEL est de  $285^{\circ}\text{C}$ .

#### IV.2. RESULTATS DES CALCULS.

Nous avons enregistré 5 strates suivant l'axe  $[0k0]$  et 2 de recouplement.

Pour cette structure, les programmes énumérés ci-dessous ont été utilisés :

- Prel.2 : tracé de la courbe K (Fig.13).
- Normal : représentation de la droite de Wilson (Fig.13 bis).

Les résultats caractéristiques sont :

|                             | Expérience | Théorie |                |
|-----------------------------|------------|---------|----------------|
|                             |            | Centré  | Non centré     |
| $\langle  E ^2 \rangle$     | 0.999      | 1.0     | 1.0            |
| $\langle  E ^2 - 1 \rangle$ | 0.985      | 0.968   | 0.736          |
| $\langle  E  \rangle$       | 0.795      | 0.798   | 0.886          |
| % de $E > 3$                | 0.7        | 0.3     | 0.0 <i>201</i> |
| " $> 2$                     | 4.8        | 5.0     | 18 <i>18</i>   |
| " $> 1$                     | 30.7       | 32      | 37             |

Les résultats expérimentaux sont proches de ceux d'une structure centrée.

313 réflexions ayant un  $E > 1,5$  ont été retenues pour la suite des calculs.

Les phases origine et de départ déterminées par les programmes 52 et converge sont consignées dans le tableau V :



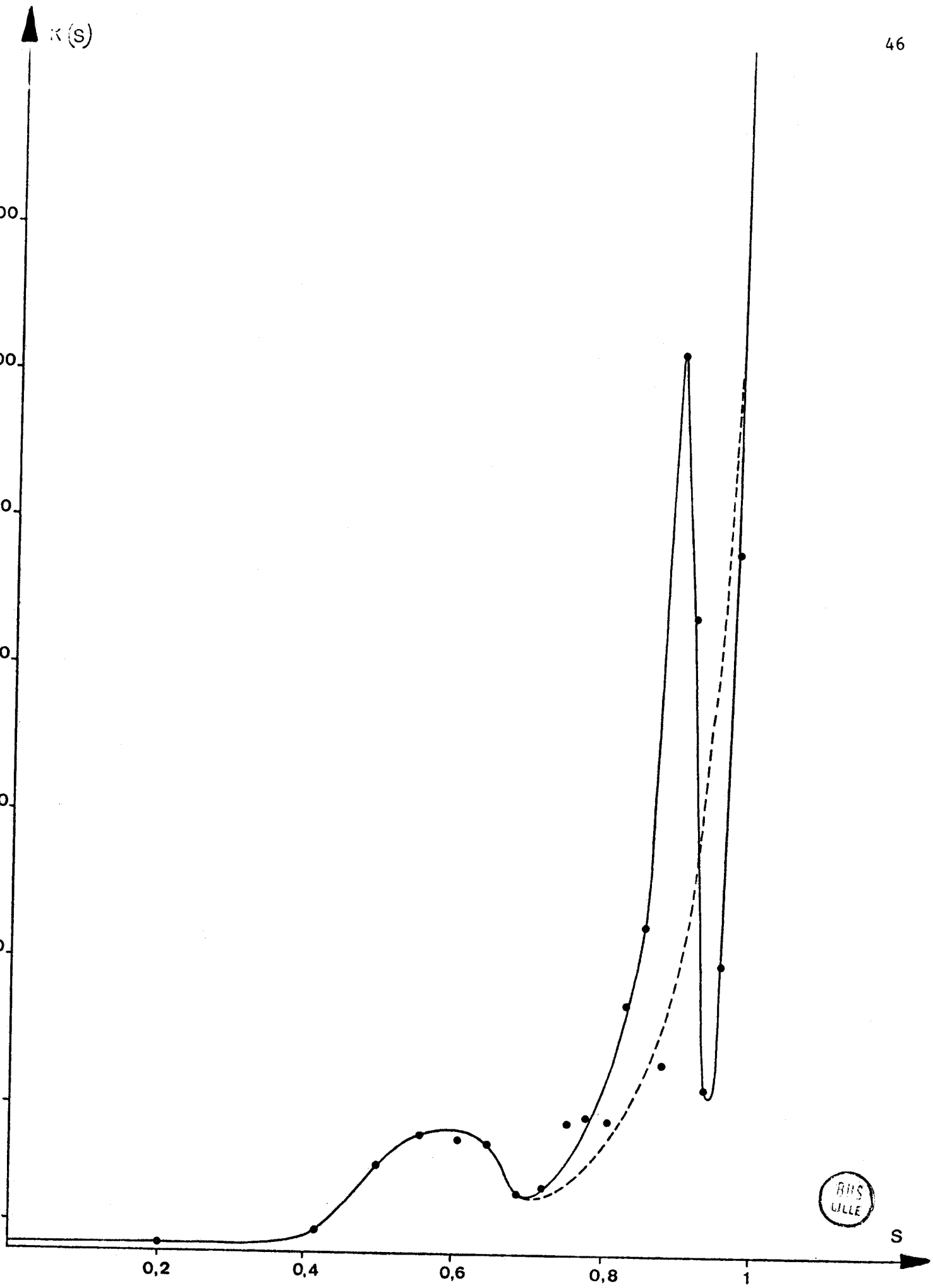


Figure 13 . Courbe K(S)

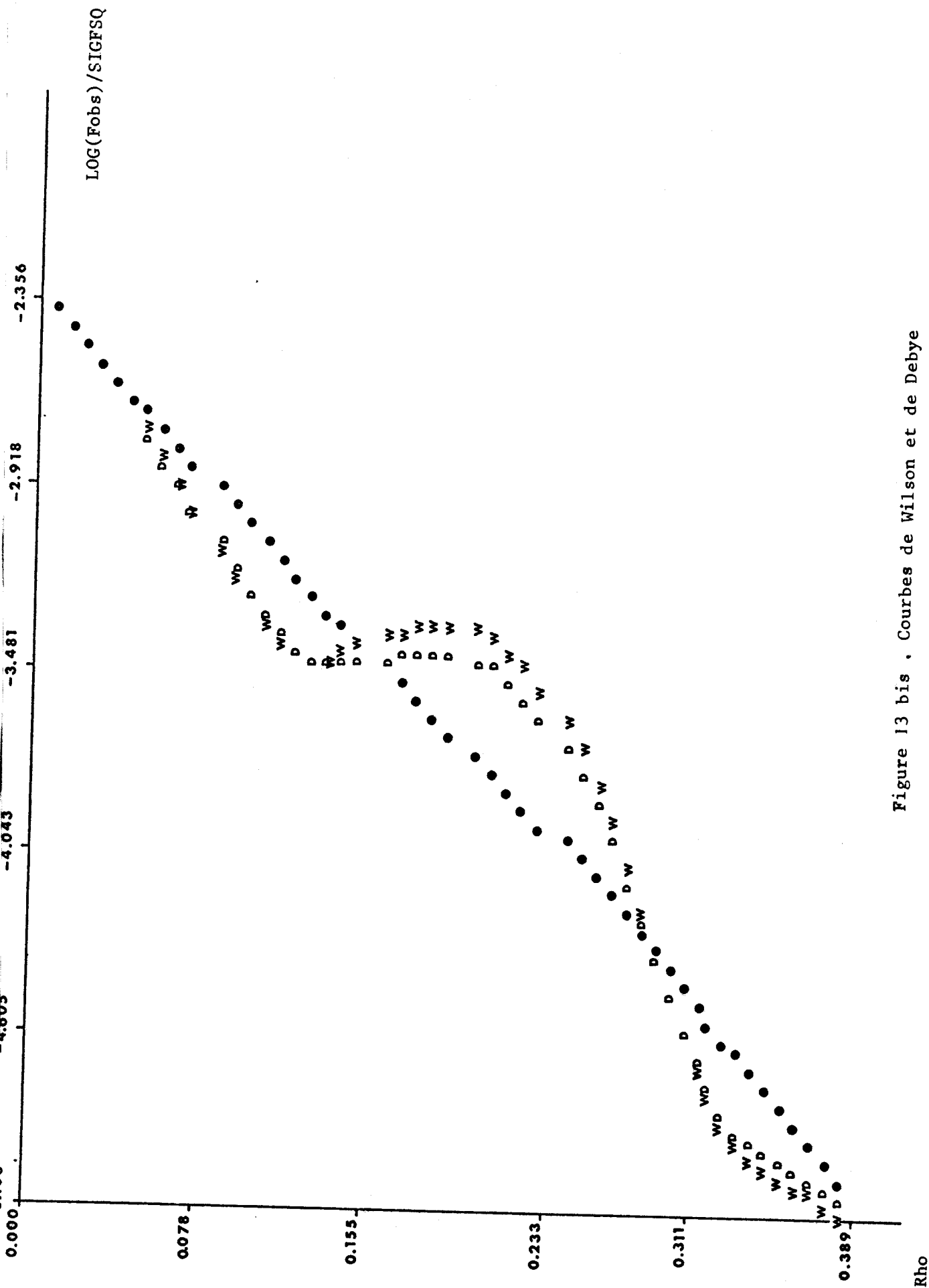


Figure 13 bis . Courbes de Wilson et de Debye



| Code | Indice des réflexions | E    | Phase            | Type de réflexion     |
|------|-----------------------|------|------------------|-----------------------|
| 2    | 1 2 2                 | 4.0  | 360°             | Origine               |
| 7    | 2 1 6                 | 3.46 | "                |                       |
| 8    | 4 1 1                 | 3.22 | "                |                       |
| 1    | 10 0 12               | 4.51 | 0<br>ou<br>$\pi$ | Phase<br>de<br>départ |
| 3    | 3 2 5                 | 4.03 |                  |                       |
| 5    | 1 1 1                 | 3.81 |                  |                       |
| 9    | 9 2 10                | 3.19 |                  |                       |

16 solutions ont été obtenues et les valeurs extrêmes des figures de mérite calculées par le programme FASTAN sont reportées ci-dessous :

|     | Abs Fom | Psi Zéro             | Résid |
|-----|---------|----------------------|-------|
| Max | 0.6933  | .951 10 <sup>3</sup> | 73.70 |
| Min | 0.2652  | .791 10 <sup>3</sup> | 62.85 |

La solution qui nous a donné les meilleurs résultats avait les caractéristiques suivantes :

| ABS Fom | Psi Zéro              | Résid | Comb Fom |
|---------|-----------------------|-------|----------|
| 0.6921  | 0.922.10 <sup>3</sup> | 63.5  | 2.12     |

Les valeurs des deux premiers tests (ABS Fom et Psi Zéro) sont proches des maxima, et Resid est, lui, très près du minimum.

Les résultats du programme JBF, à partir de la solution précédente, ont permis de localiser 7 atomes, soit pratiquement une demi-molécule, l'un des atomes étant en position spéciale. L'utilisation du programme "REFINE" a permis de compléter la demi-molécule, soit les dix atomes les plus lourds.

Le carbone central de la molécule se trouve sur l'axe d'ordre deux.

#### IV.3. AFFINEMENT DE LA STRUCTURE.

Pour l'affinement, nous avons d'abord utilisé le programme "RAFMOL", le facteur de reliabilité R, défini précédemment, a alors atteint la valeur de 17 %. L'affinement des facteurs d'échelle, des coordonnées atomiques et des coefficients de Debye-Waller par le programme RANALI donne un R de 11 %. A ce stade, une série différence permet de localiser l'ensemble des atomes d'hydrogène. La valeur minimale du facteur de reliabilité est de 8 % et ceci pour 714 réflexions ( $I \geq 3\sigma(I)$ ).

Les coordonnées et les facteurs de Debye-Waller sont consignés dans les tableaux V et VI.

TABLEAU V - COORDONNEES DES ATOMES

| Atomes          | X/a    | Y/b    | Z/c    |
|-----------------|--------|--------|--------|
| C <sub>1</sub>  | 0      | 0.1303 | 0.250  |
| O <sub>11</sub> | 0.1515 | 0.2142 | 0.1176 |
| C <sub>11</sub> | 0.1401 | 0.2915 | 0.2132 |
| C <sub>12</sub> | 0.1987 | 0.4355 | 0.2706 |
| C <sub>13</sub> | 0.1469 | 0.5129 | 0.3729 |
| N               | 0.0712 | 0.2541 | 0.2805 |
| C <sub>14</sub> | 0.0738 | 0.3613 | 0.3905 |
| C <sub>15</sub> | 0.0910 | 0.2206 | 0.4902 |
| O <sub>12</sub> | 0.0766 | 0.2744 | 0.5885 |
| O <sub>13</sub> | 0.1202 | 0.0499 | 0.4625 |



| Atomes         | X/a   | Y/b    | Z/c   |
|----------------|-------|--------|-------|
| H <sub>1</sub> | 0.206 | 0.542  | 0.206 |
| H <sub>2</sub> | 0.251 | 0.352  | 0.290 |
| H <sub>3</sub> | 0.177 | 0.493  | 0.435 |
| H <sub>4</sub> | 0.113 | 0.636  | 0.361 |
| H <sub>5</sub> | 0.027 | 0.463  | 0.407 |
| H <sub>6</sub> | 0.020 | 0.030  | 0.190 |
| H <sub>7</sub> | 0.001 | 0.040  | 0.310 |
| H <sub>8</sub> | 0.130 | -0.060 | 0.520 |

TABLEAU VI - FACTEURS DE TEMPERATURE ANISOTROPES  
valeurs à multiplier par 10<sup>4</sup>

|                 | $\beta_{11}$ | $\beta_{22}$ | $\beta_{33}$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| C <sub>1</sub>  | 31           | 86           | 47           | 0            | -3           | 0            |
| O <sub>11</sub> | 48           | 186          | 44           | -3           | 7            | -29          |
| C <sub>11</sub> | 34           | 106          | 30           | 8            | -5           | 5            |
| C <sub>12</sub> | 36           | 199          | 65           | -5           | -1           | -33          |
| C <sub>13</sub> | 71           | 234          | 62           | -33          | 6            | -29          |
| N               | 32           | 130          | 39           | -8           | 3            | -7           |
| C <sub>14</sub> | 42           | 102          | 39           | -6           | 4            | -16          |
| C <sub>15</sub> | 30           | 142          | 52           | -3           | 0            | -13          |
| O <sub>12</sub> | 82           | 264          | 38           | 20           | 7            | -15          |
| O <sub>13</sub> | 73           | 192          | 45           | 59           | 0            | 6            |

La position des atomes dans l'espace et les ellipsoïdes d'agitation thermique sont données sur la figure 14 (programme ORTEP).



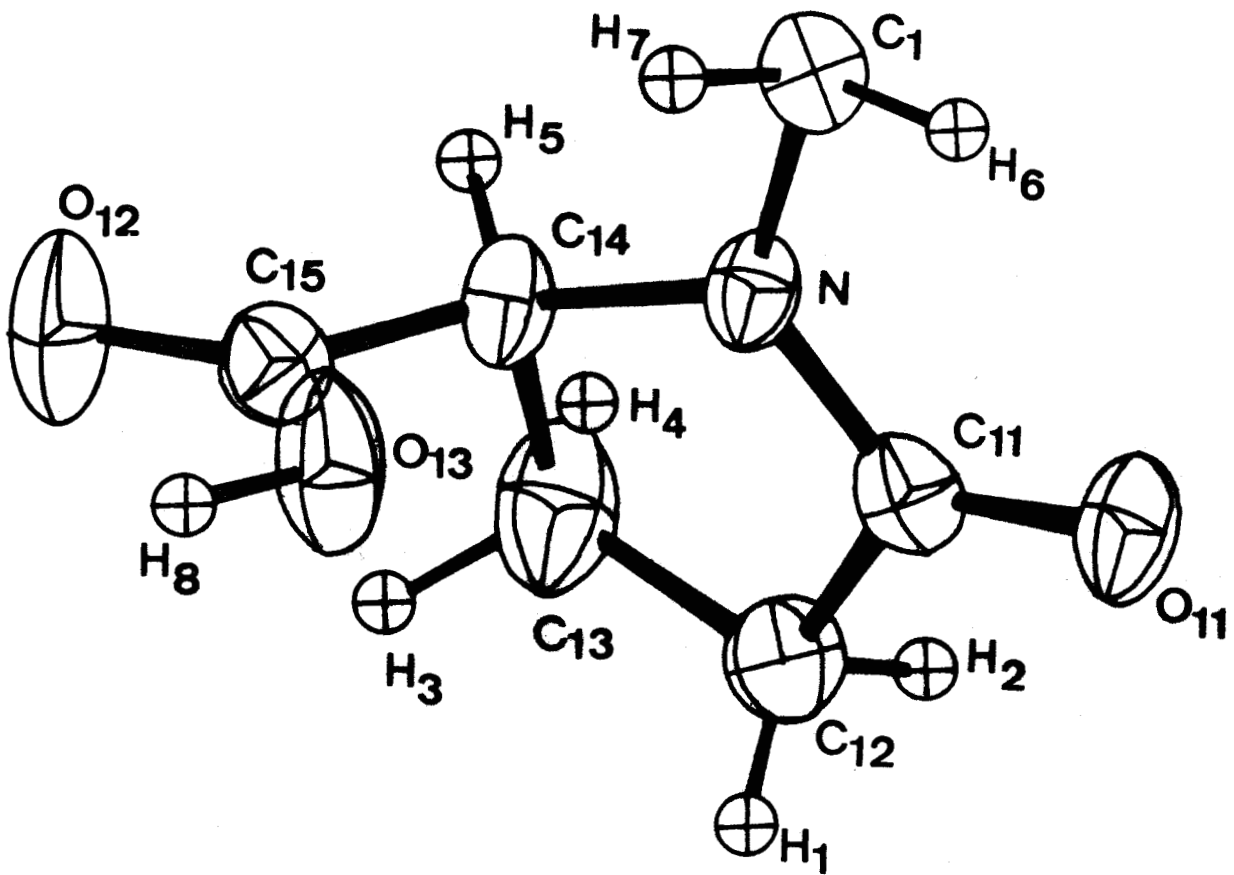


Figure 14 . Structure de la forme DL, Ellipsoïdes d'agitation thermique

#### IV.4. DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISONS INTRAMOLECULAIRES.

Les résultats sont reportés sur la figure (15).

#### IV.5. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.

- Géométrie de la molécule.

Nous avons déterminé les équations des plans moyens correspondants :

★ au cycle pyrrolidone :

$$-0.484 X + 0.706 Y - 0.517 Z + 1.008 = 0$$

★ au radical carboxylique :

$$-0.935 X - 0.347 Y - 0.074 Z + 2.285 = 0$$

Les distances maxima des atomes du cycle au plan moyen sont de 0.12 Å pour C<sub>1</sub> et 0.17 Å pour C<sub>13</sub> (Fig.16).

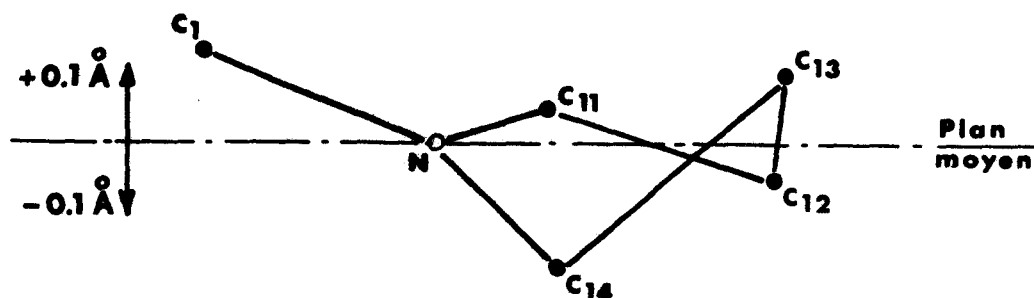


Figure 16

L'atome C<sub>15</sub> est à une distance de 1.58 Å de ce plan.

L'angle entre les deux plans est de 75°8.

La projection de NEWMAN (Fig.17) suivant la liaison C<sub>14</sub> - C<sub>15</sub> permet de préciser la position du groupement carboxylique par rapport au cycle pyrrolidone.

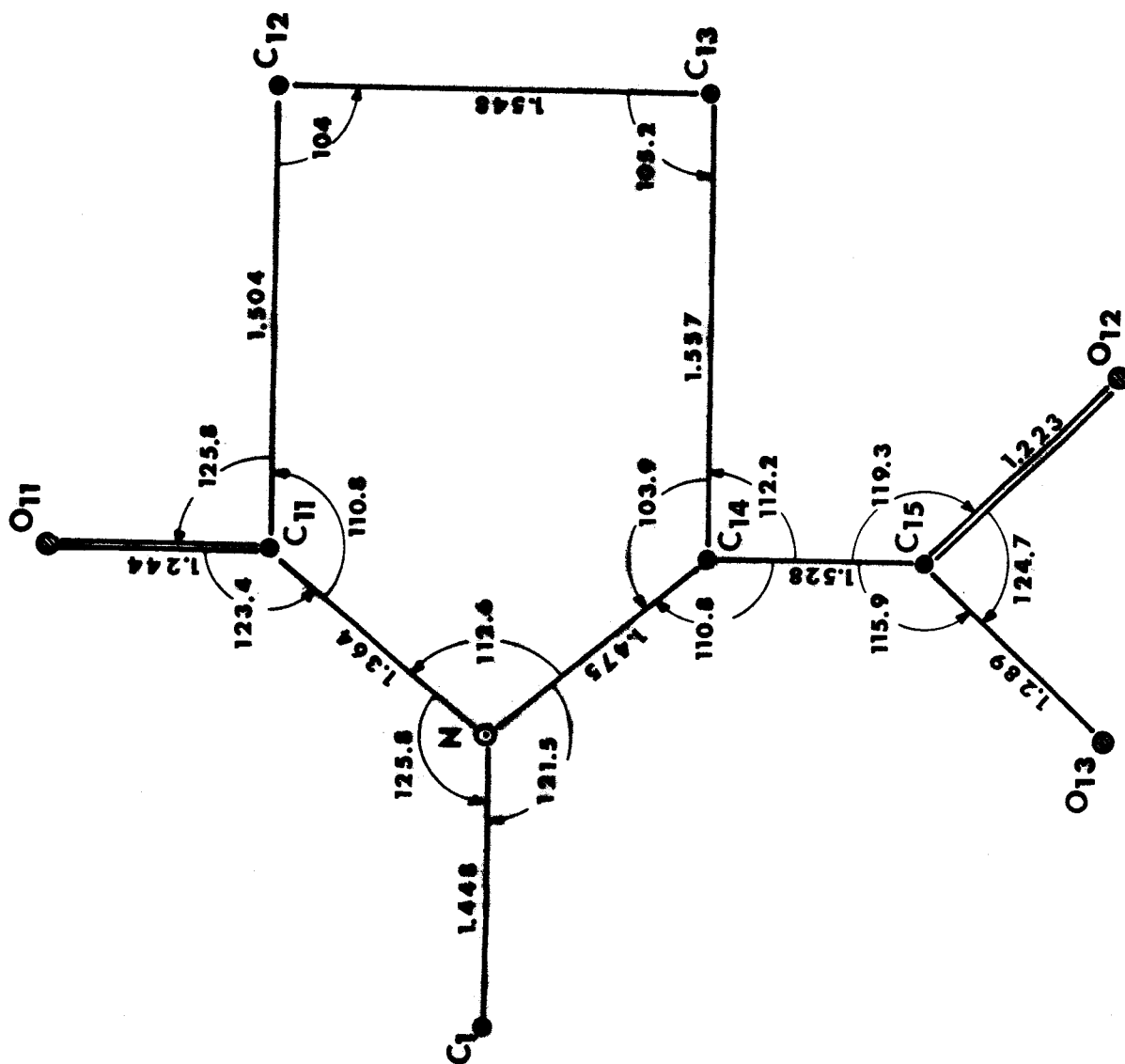


Figure 15 . Distances intramoléculaires et angles de valence



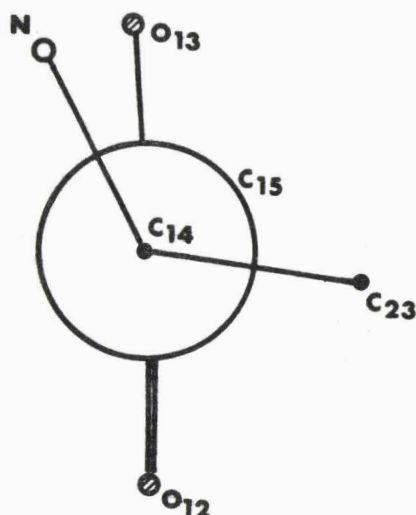
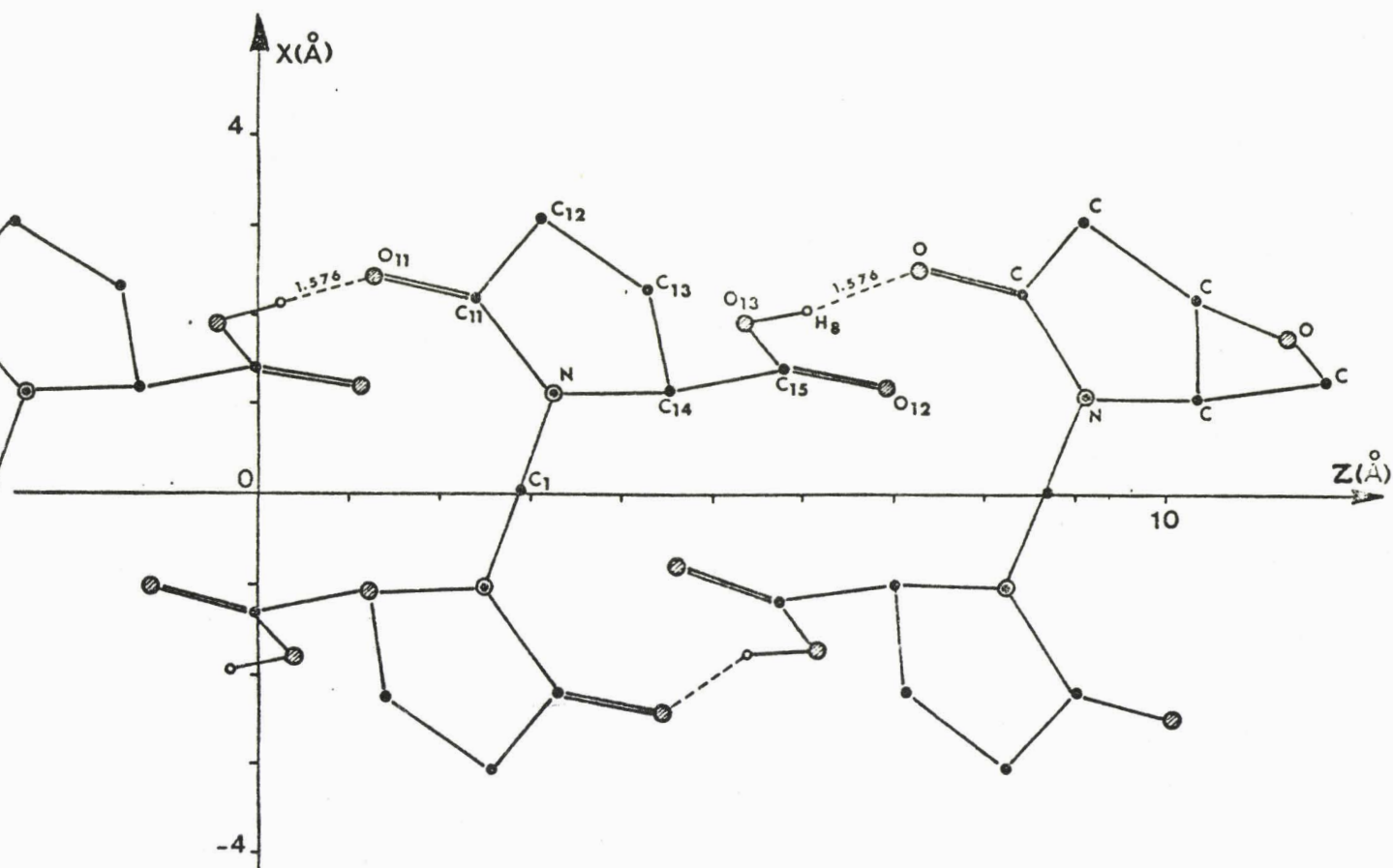


Figure 17

- Empilement.

Le calcul des distances interatomiques fait apparaître des liaisons hydrogène intermoléculaires. Ces dernières interviennent entre l'oxygène de la fonction amide et l'hydrogène de la fonction acide.

L'examen de la projection du motif suivant  $\vec{b}$  (Fig.18) montre qu'une même molécule est liée à deux voisines par deux liaisons "hydrogène" suivant le processus décrit ci-dessous :

Figure 18 . Projection de la molécule parallèlement  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$

| Molécule de référence                            |   | Molécule liée                  |
|--|---|--------------------------------|
| Oxygène de la fonction amide du cycle I.         | → | Hydrogène de la fonction acide |
| Hydrogène du groupement carboxylique du cycle II | → | Oxygène de la fonction amide   |

L'examen de la projection suivant  $\vec{a}$  (Fig.19) montre l'existence de zones à forte densité électronique, qui se développent suivant un axe parallèle à  $\vec{c}$ . Les liaisons des molécules suivant cet axe sont du type Van der Waals. Les associations par liaison "hydrogène" constituent des chaînes qui "serpentent" le long de l'axe OZ. Cette disposition forme un squelette suffisamment rigide, qui prédispose à la formation de polyesters.

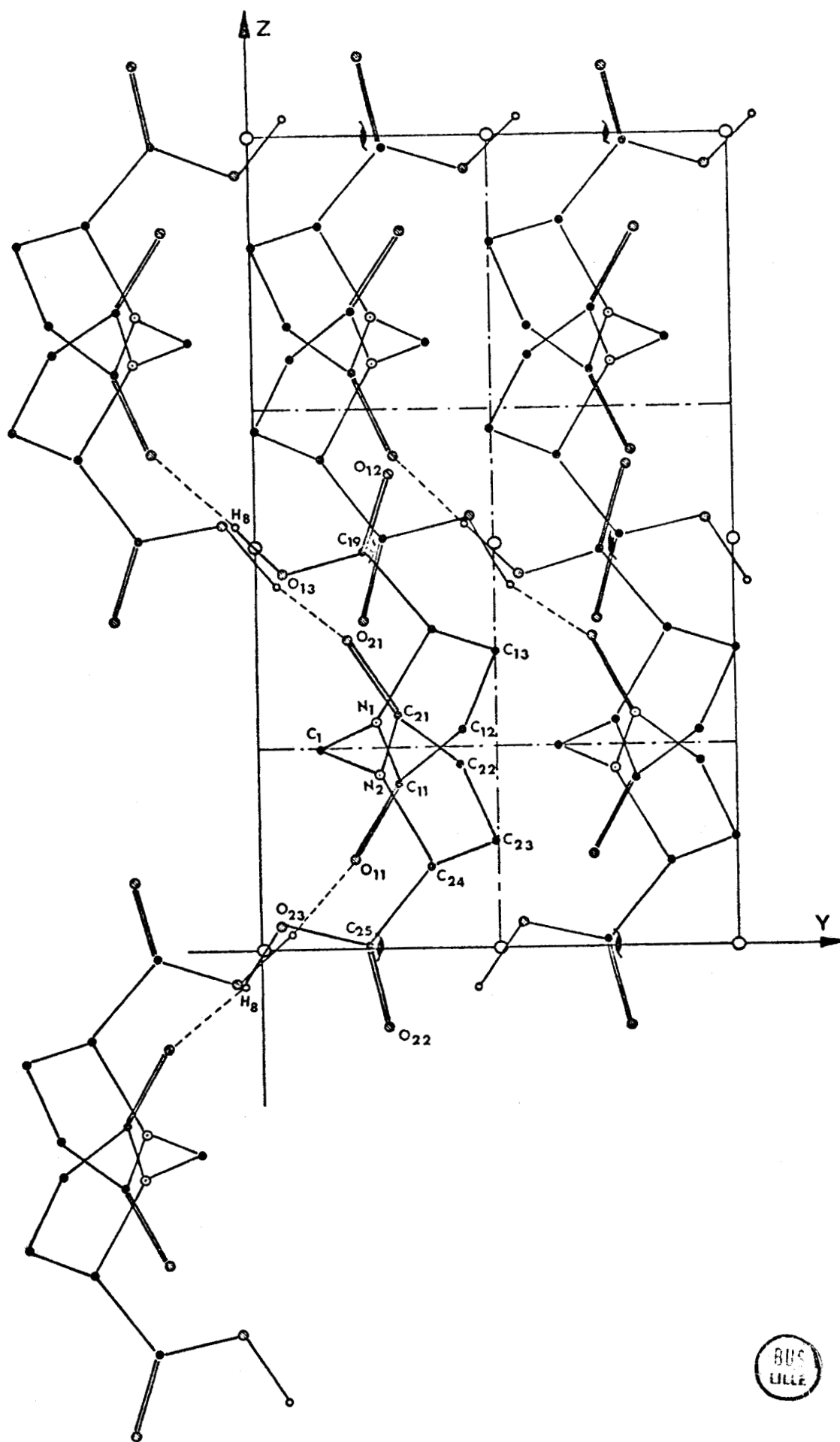


Figure 19 . Projection de la molecule parallelement a  $\vec{a}$

CHAPITRE V -  
~~~~~

DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE LA FORME " L "  
~~~~~

|       |  |    |
|-------|--|----|
| V . 1 | - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES ET<br>PHYSICO- CHIMIQUES   | 58 |
| V . 2 | - DETERMINATION DE LA STRUCTURE                          | 59 |
| V . 3 | - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE                             | 62 |
| V . 4 | - DISTANCES ET ANGLES DES LIAISONS<br>INTRA MOLECULAIRES | 64 |
| V . 5 | - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE                            | 67 |

## V - DETERMINATION DE LA FORME L

---

C'est la forme optiquement active.

### V.1. CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES.

Les paramètres de ce composé ont été déterminés à partir des données du diffractomètre automatique.

Nous avons trouvé :

$$\begin{array}{ll}
 a = 9.243 \text{ \AA} & a^* = 0.108 \text{ \AA}^{-1} \\
 b = 9.240 \text{ \AA} & b^* = 0.108 \text{ \AA}^{-1} \\
 c = 7.935 \text{ \AA} & c^* = 0.126 \text{ \AA}^{-1} \\
 \alpha = \gamma = 90^\circ & \beta = 113^\circ 12' \text{ (monoclinique)}
 \end{array}$$

$$v = 623 \text{ \AA}^3 \quad z = 2 \quad \theta = 19 \pm 1^\circ \text{C}$$

Les intensités des réflexions  $0,2k+1,0$  sont à peine supérieures au bruit de fond et nous les avons attribuées à des réflexions doubles. Pour la détermination de la structure, nous avons pris le groupe spatial  $P2_1$ .

La détermination de la densité a donné comme valeur 1.439.

Le point de fusion mesuré par B. HOUVENAGHEL est de  $312^\circ \text{C}$  ; la déviation optique est  $[\alpha]_D^{20^\circ} = 106^\circ$

## 2. RESULTATS DES CALCULS.

Le décodage de la bande magnétique a été réalisé à l'aide du programme "DECO".

Les résultats obtenus par le programme "Normal" sont :

|                             | Expérience | Théorie |            |
|-----------------------------|------------|---------|------------|
|                             |            | centré  | non centré |
| $\langle  E^2  \rangle$     | 0.9997     | 1.0     | 1.0        |
| $\langle  E^2  - 1 \rangle$ | 0.7903     | 0.968   | 0.736      |
| $\langle  E  \rangle$       | 0.8677     | 0.768   | 0.886      |

### Répartition des E.

|             |      |      |      |
|-------------|------|------|------|
| % des E > 3 | 0.2  | 0.3  | 0    |
| " 2.5       | 0.7  | 1.2  | 0.2  |
| " 2.0       | 2.4  | 4.6  | 1.8  |
| " 1.5       | 11.5 | 13.4 | 10.5 |
| " 1         | 34.4 | 31.7 | 36.8 |
| " 0.5       | 75.0 | 61.0 | 77.9 |

La comparaison des répartitions montre que les résultats expérimentaux sont proches de ceux d'une structure non centrée (groupe spatial  $P2_1$ ).

499 E > 1,5 ont été retenus pour la définition de la structure.

Les phases origine et de départ déterminées par les programmes  $\xi^2$  et converge sont les suivantes :

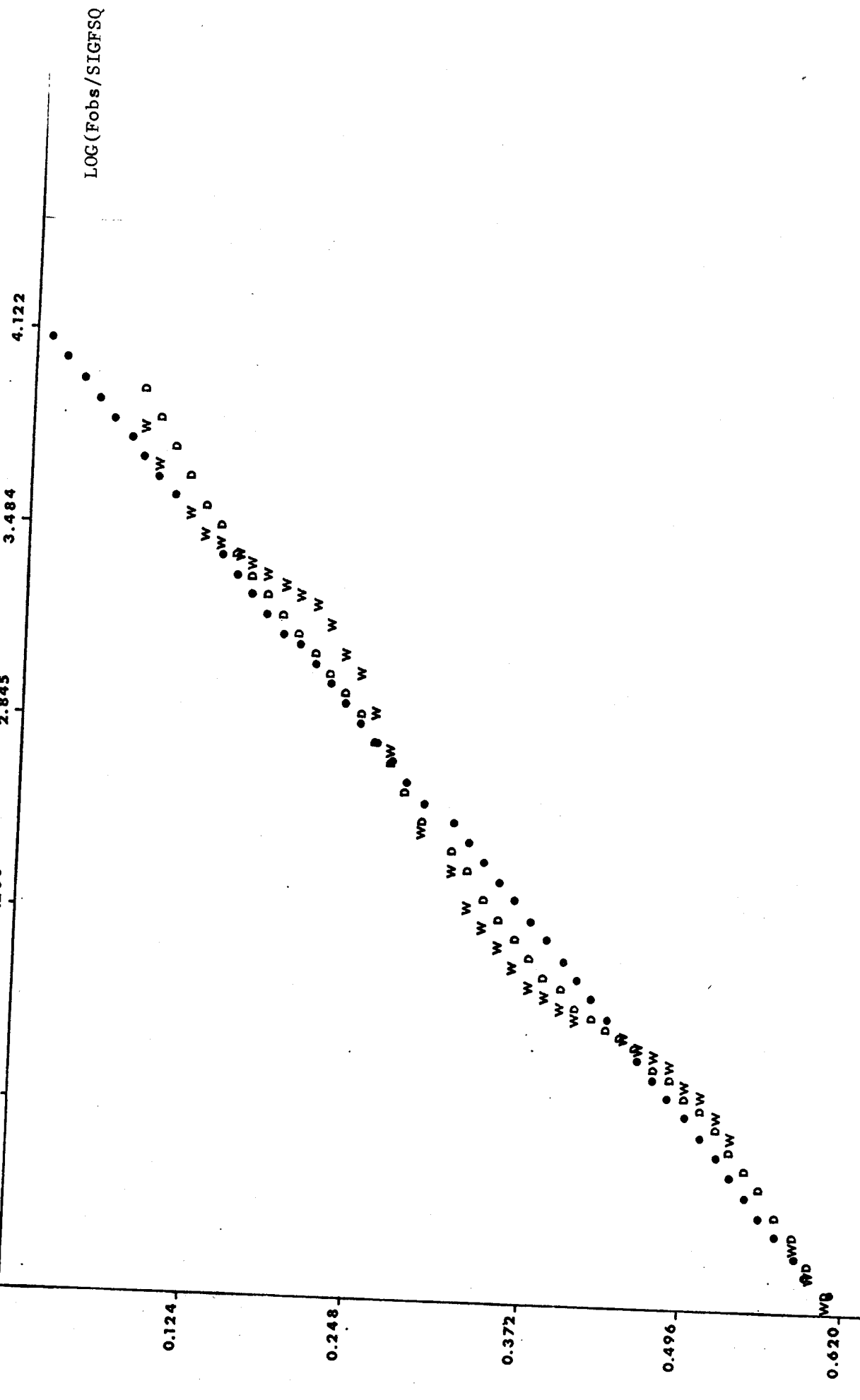


Figure 20 . Courbes de Wilson et de Debye



Rho

| Code | Indices |   |     | E | Phase                                   | Type de réflexion   |
|------|---------|---|-----|---|---|---------------------|
|      | H       | K | L   |   |   |                     |
| 8    | 0       | 0 | 7   |   | $2\pi$                                  | Origine             |
| 10   | 5       | 0 | 0   |   | $2\pi$                                  |                     |
| 20   | 3       | 1 | 0   |   | $2\pi$                                  |                     |
| 3    | 6       | 7 | -10 | } | $\pm \frac{\pi}{4}, \pm \frac{3\pi}{4}$ | Réflexion de départ |
| 5    | 0       | 0 | 10  |   |   |                     |
| 32   | 1       | 8 | -3  |   |   |                     |
| 36   | 9       | 0 | 2   |   |   |                     |

Dans les structures non centrées pour séparer les énantiomères, on accorde la valeur  $+45^\circ$  ou  $+135^\circ$  à l'un des invariants de structure de la base de converge.

On n'obtient pas la configuration absolue de la molécule mais celle d'un énantiomère (D ou L) sans pouvoir préciser lequel. Celui-ci est fixé par la réflexion 6 7 -10.

Le programme "FASTAN" a déterminé 32 séquences possibles.

Les valeurs extrêmes pour les différents tests sont :

|         | Abs Fom | Psi Zéro            | Résid |
|---------|---------|---------------------|-------|
| Maximum | 1.037   | $0.5599 \cdot 10^3$ | 45.07 |
| Minimum | 0.875   | $0.2086 \cdot 10^3$ | 37.49 |

La valeur qui nous a donné des résultats se rapprochant le plus de la réalité avait comme caractéristiques :

|  | Abs Fom | Psi Zéro            | Résid |
|--|---------|---------------------|-------|
|  | 1.019   | $0.2948 \cdot 10^3$ | 37.49 |

Nous voyons que le premier test a une valeur proche du maximum et les deux autres du minimum.



Le calcul de la densité électronique par le programme JBF nous a permis de localiser approximativement 17 atomes, néanmoins certains angles et certaines distances interatomiques sont assez éloignés des valeurs couramment admises. Le passage d'un programme "REFINE" ne nous a rien apporté de complémentaire.

Un calcul de section de Fourier (programme "Série directe") a révélé la présence des deux atomes manquants.

### V.3. AFFINEMENT DE LA STRUCTURE.

Nous avons utilisé, pour cet affinement, le programme "ORION" en procédant en deux étapes. D'abord, par blocs rigides pour améliorer la position des deux demi-molécules par rapport à l'atome central resté fixe, puis par atomes indépendants.

Le premier calcul avait donné un facteur de reliabilité  $R = 0.36$ . Après plusieurs cycles d'affinement sur les positions et les facteurs de Debye-Waller des atomes, le coefficient  $R$  a atteint la valeur 0.08. Deux séries "différences" nous ont permis de localiser 12 atomes d'hydrogène sur les 14 ; les deux manquants n'ont pu être déterminés, ils ont été placés géométriquement (programme NEWSTER).

Le facteur de reliabilité minimum est de 0.07. Il a été calculé pour 2007 plans, alors que nous avions 2541 plans de réflexion au départ.

Les coordonnées des atomes et les facteurs de Debye-Waller obtenus au dernier affinement sont reproduits dans les tableaux VII et VIII.

TABLEAU VII - COORDONNEES DES ATOMES

|                 | X/a    | Y/b    | Z/c     |
|-----------------|--------|--------|---------|
| C <sub>1</sub>  | 0.6232 | 0.6910 | -0.1812 |
| C <sub>25</sub> | 0.3927 | 0.7494 | 0.0126  |
| C <sub>23</sub> | 0.2345 | 0.8803 | -0.2813 |
| N <sub>2</sub>  | 0.4649 | 0.7507 | -0.2551 |
| N <sub>1</sub>  | 0.7417 | 0.8022 | -0.1336 |

|                 | x/a    | y/b    | z/c     |
|-----------------|--------|--------|---------|
| O <sub>11</sub> | 0.8344 | 0.7680 | 0.1741  |
| C <sub>24</sub> | 0.4016 | 0.8350 | -0.1445 |
| O <sub>23</sub> | 0.3742 | 0.8360 | 0.1344  |
| C <sub>11</sub> | 0.8382 | 0.8312 | 0.0405  |
| C <sub>15</sub> | 0.8079 | 0.8164 | -0.4049 |
| O <sub>12</sub> | 0.860  | 0.6969 | -0.3828 |
| O <sub>13</sub> | 0.7900 | 0.8992 | -0.5493 |
| C <sub>21</sub> | 0.3804 | 0.7613 | -0.4364 |
| O <sub>21</sub> | 0.4220 | 0.7102 | -0.5541 |
| C <sub>14</sub> | 0.7587 | 0.9000 | -0.2712 |
| C <sub>13</sub> | 0.8876 | 1.0084 | -0.1540 |
| O <sub>22</sub> | 0.3958 | 0.6216 | 0.0229  |
| C <sub>22</sub> | 0.2346 | 0.8480 | -0.4704 |
| C <sub>12</sub> | 0.9498 | 0.9514 | 0.0398  |
| H <sub>26</sub> | 0.387  | 0.777  | 0.256   |
| H <sub>25</sub> | 0.463  | 0.918  | -0.097  |
| H <sub>24</sub> | 0.145  | 0.830  | -0.242  |
| H <sub>23</sub> | 0.206  | 0.989  | -0.256  |
| H <sub>22</sub> | 0.133  | 0.794  | -0.568  |
| H <sub>1</sub>  | 0.620  | 0.616  | -0.283  |
| H <sub>2</sub>  | 0.647  | 0.632  | -0.077  |
| H <sub>15</sub> | 0.645  | 0.950  | -0.342  |
| H <sub>16</sub> | 0.815  | 0.824  | -0.625  |
| H <sub>14</sub> | 0.962  | 1.012  | -0.196  |
| H <sub>13</sub> | 0.849  | 1.09   | -0.169  |
| H <sub>12</sub> | 0.932  | 1.018  | 0.128   |
| H <sub>11</sub> | 1.06   | 0.932  | 0.065   |
| H <sub>21</sub> | 0.228  | 0.939  | -0.558  |



TABLEAU VIII - COEFFICIENTS DE TEMPERATURES ANISOTROPES  
(valeurs à multiplier par  $10^{-4}$ )

|                 | $\beta_{11}$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{22}$ | $\beta_{23}$ | $\beta_{33}$ |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| C <sub>1</sub>  | 100          | 8            | 51           | 78           | 10           | 110          |
| C <sub>25</sub> | 97           | 6            | 60           | 83           | -2           | 115          |
| C <sub>23</sub> | 130          | 65           | 62           | 210          | 65           | 169          |
| N <sub>2</sub>  | 85           | -8           | 46           | 84           | -6           | 86           |
| N <sub>1</sub>  | 85           | 3            | 37           | 84           | 11           | 72           |
| O <sub>11</sub> | 202          | 7            | 59           | 155          | 13           | 94           |
| C <sub>24</sub> | 94           | 4            | 54           | 66           | 1            | 114          |
| O <sub>23</sub> | 256          | -2           | 133          | 108          | -19          | 152          |
| C <sub>11</sub> | 110          | 24           | 30           | 110          | -13          | 87           |
| C <sub>15</sub> | 95           | -16          | 47           | 120          | -2           | 8            |
| O <sub>12</sub> | 185          | 33           | 124          | 110          | 21           | 192          |
| C <sub>21</sub> | 119          | -32          | 30           | 101          | 4            | 90           |
| O <sub>13</sub> | 241          | 19           | 118          | 137          | 44           | 147          |
| O <sub>21</sub> | 188          | -28          | 76           | 160          | -24          | 102          |
| C <sub>14</sub> | 89           | 2            | 45           | 73           | 17           | 95           |
| C <sub>13</sub> | 107          | -21          | 67           | 95           | -19          | 165          |
| O <sub>22</sub> | 261          | 27           | 200          | 90           | 30           | 267          |
| C <sub>22</sub> | 131          | 25           | 7            | 178          | 3            | 135          |
| C <sub>12</sub> | 132          | -32          | 9            | 122          | -17          | 151          |

La position des atomes dans l'espace avec les ellipsoïdes d'agitation thermique sont données sur la figure 21 (programme ORTEP).

V. . DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON.

Les résultats sont consignés sur la figure 22. Les valeurs déterminées correspondent aux valeurs théoriques.



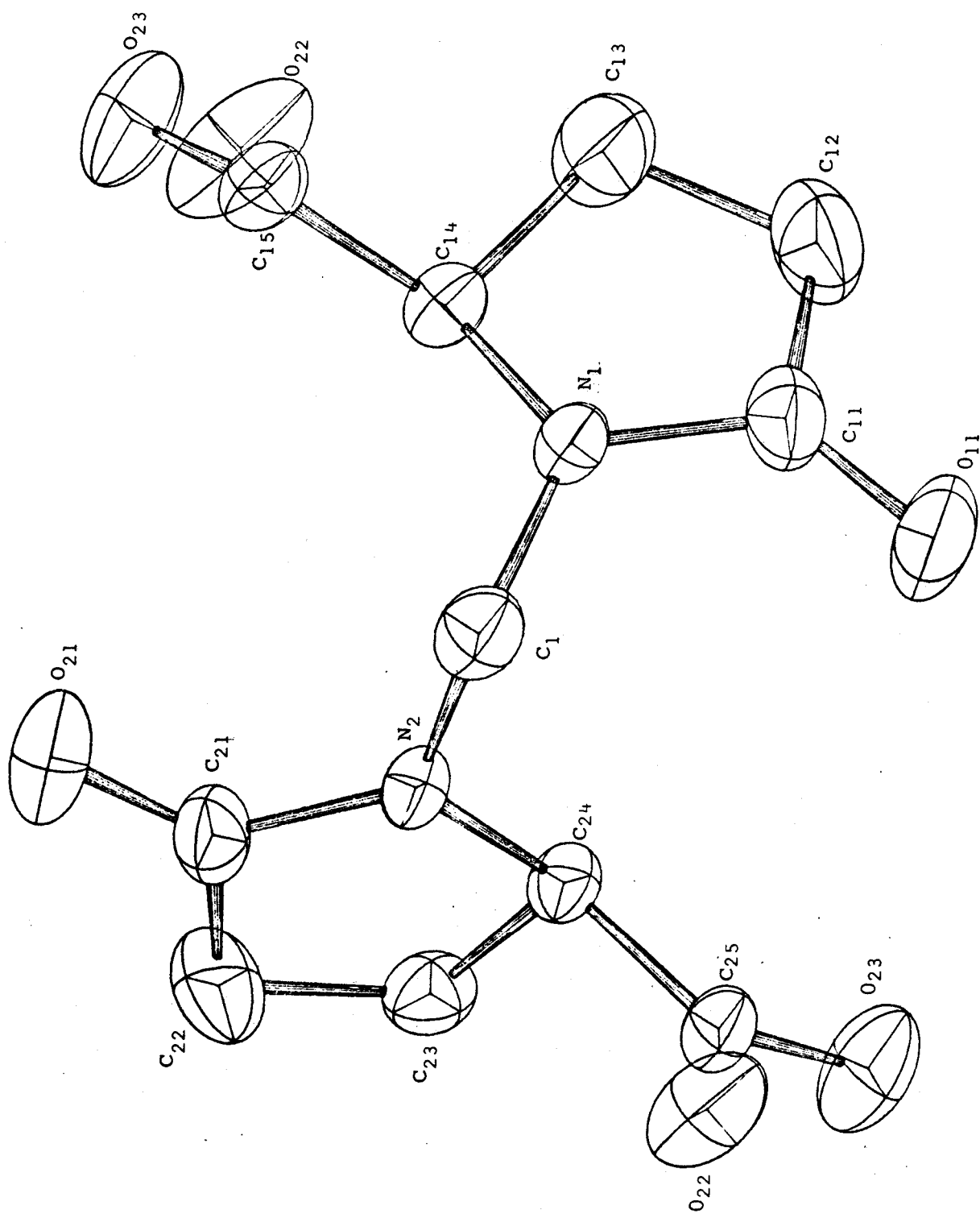


Figure 21 . Structure de la forme L . Ellipsoïdes d'agitation thermique

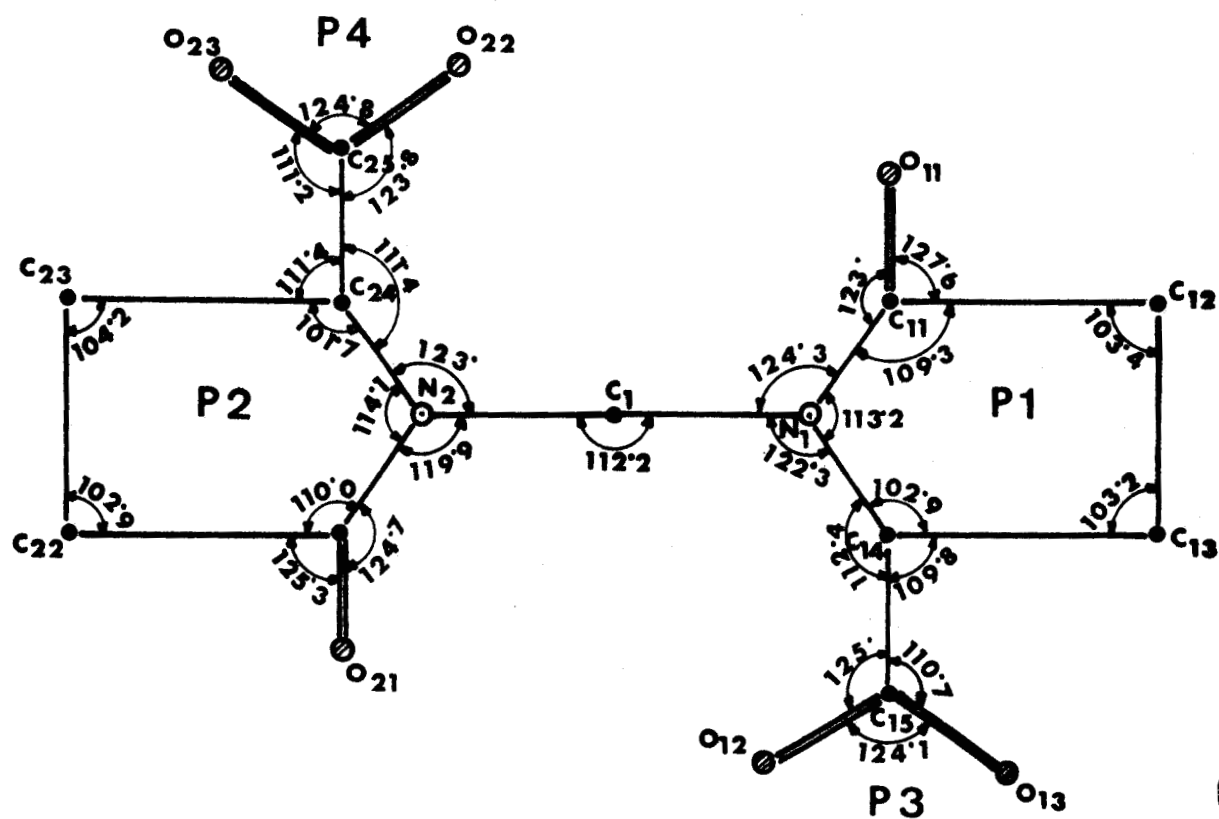
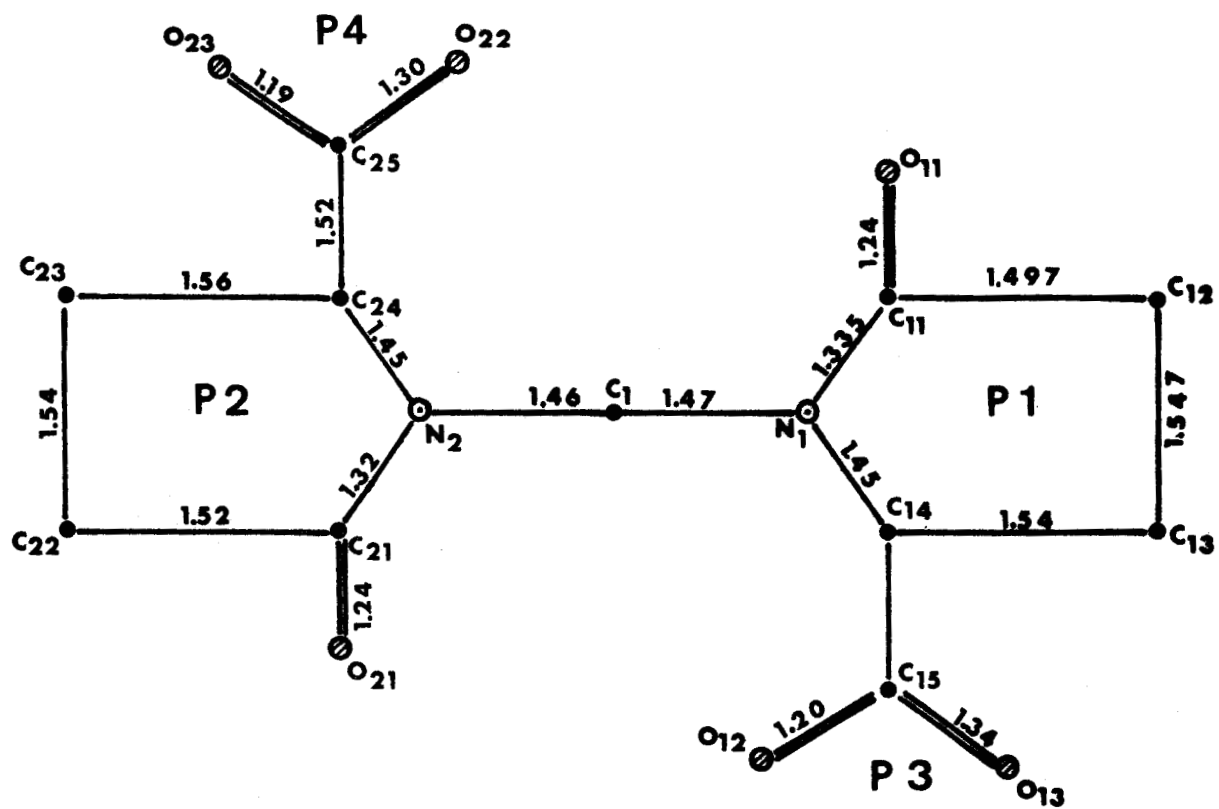


Figure 22 . Distances intramoléculaires et angles de valence

### V.5. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.

- Géométrie de la molécule.

Nous avons déterminé les équations des plans moyens correspondant :

\* aux cycles pyrrolidone I et II, soit  $P_1$  et  $P_2$ .

\* aux fonctions carboxyliques soit  $P_3$  et  $P_4$ .

Les équations de ces différents plans sont :

$$P_1 \quad -0.701 X + 0.598 Y + 0.387 Z + 1.46 = 0$$

$$P_2 \quad -0.921 X - 0.367 Y - 0.129 Z + 8.29 = 0$$

$$P_3 \quad -0.405 X - 0.857 Y + 0.251 Z + 8.71 = 0$$

$$P_4 \quad -0.992 X - 0.034 Y - 0.119 Z + 3.38 = 0$$

Nous avons représenté sur les figures 23 et 24 les positions des atomes des cycles I et II par rapport à leur plan moyen respectif.

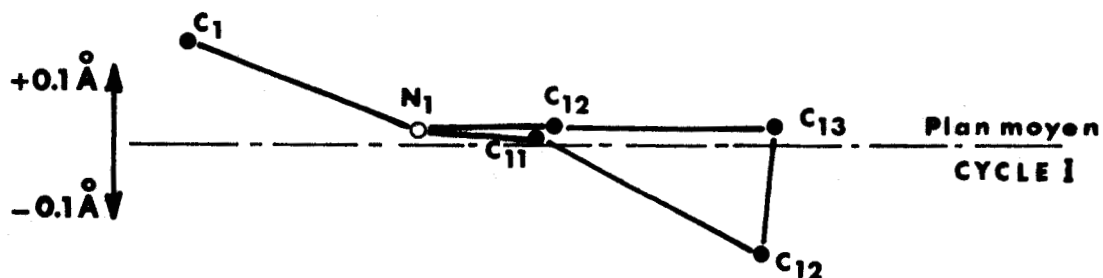


Figure 23

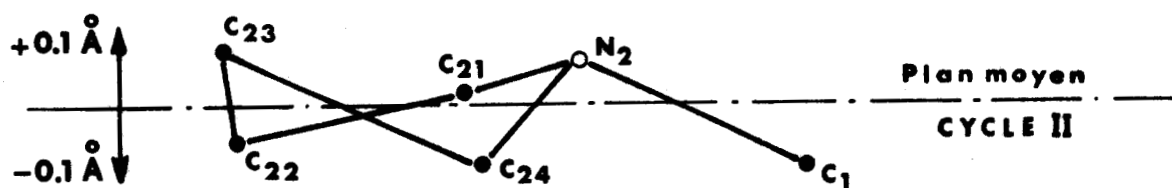


Figure 24

Les angles des différents plans entr'eux sont :

$$P_1, P_2 = 112.1^\circ$$

$$P_2, P_4 = 116.52^\circ$$

$$P_1, P_3 = 95.75^\circ$$

Il nous a paru intéressant de vérifier si les molécules de la forme active étudiée conservaient l'axe de symétrie qui a été mis en évidence pour la forme DL.

Pour cela nous avons, au préalable, déterminé l'équation de la droite  $C_1N$  ( $N$  est l'atome de coordonnées  $\frac{N_1 + N_2}{2}$ ) et nous avons calculé les angles de liaisons d'atomes homologues et de cette droite  $D$ .

$$D, C_{14} - C_{24} = 89^\circ 2$$

$$D, C_{12} - C_{22} = 98^\circ$$

$$D, O_{11} - O_{21} = 81^\circ$$

$$D, C_{13} - C_{23} = 93^\circ 1$$

$$D, C_{11} - C_{21} = 89^\circ 1$$

$$D, C_{15} - C_{25} = 88^\circ$$

$$D, O_{13} - C_{23} = 86^\circ 2$$

$$D, O_{12} - O_{22} = 98^\circ$$

Nous voyons que plusieurs angles diffèrent sensiblement de  $\frac{\pi}{2}$ . La molécule a donc subi une légère distorsion et ne présente plus d'axe de symétrie.

Les projections de NEWMAN (Fig.25) correspondant aux liaisons  $C_{14} - C_{15}$  (cycle I) et  $C_{24} - C_{25}$  (cycle II) sont pratiquement identiques.

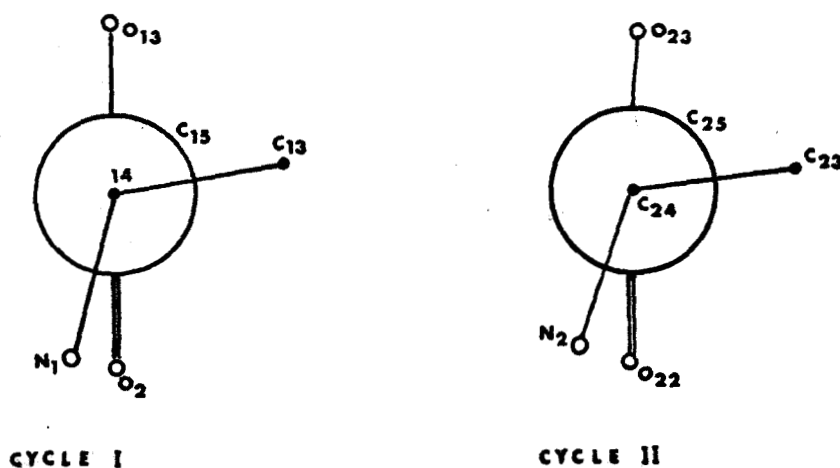


Figure 25

#### V.4. EMPILEMENT

Le calcul des distances interatomiques fait apparaître des liaisons "hydrogène" intermoléculaires entre l'oxygène de la fonction amide et l'hydrogène de la fonction acide.

Il apparaît sur la figure 26 que les longueurs des liaisons varient d'un cycle à l'autre : on a 1.75 pour le premier et 1.56 pour le second. Les légères différences avec la valeur trouvée pour le DL peuvent se rattacher à la déformation de la molécule qui a été mise en évidence au paragraphe précédent. Dans ce cas, une molécule est liée à deux voisines, à l'une par l'oxygène de la fonction amide du cycle I, et par l'hydrogène du radical carboxylique du cycle II, à l'autre par les éléments homologues de chaque cycle. Cette disposition donne la formation de chaînes dont la direction est parallèle à  $\vec{c}$ . La structure se présente comme deux strates parallèles au plan  $|101|$ , mais décalées l'une par rapport à l'autre d'une demi-translation suivant  $\vec{c}$ .



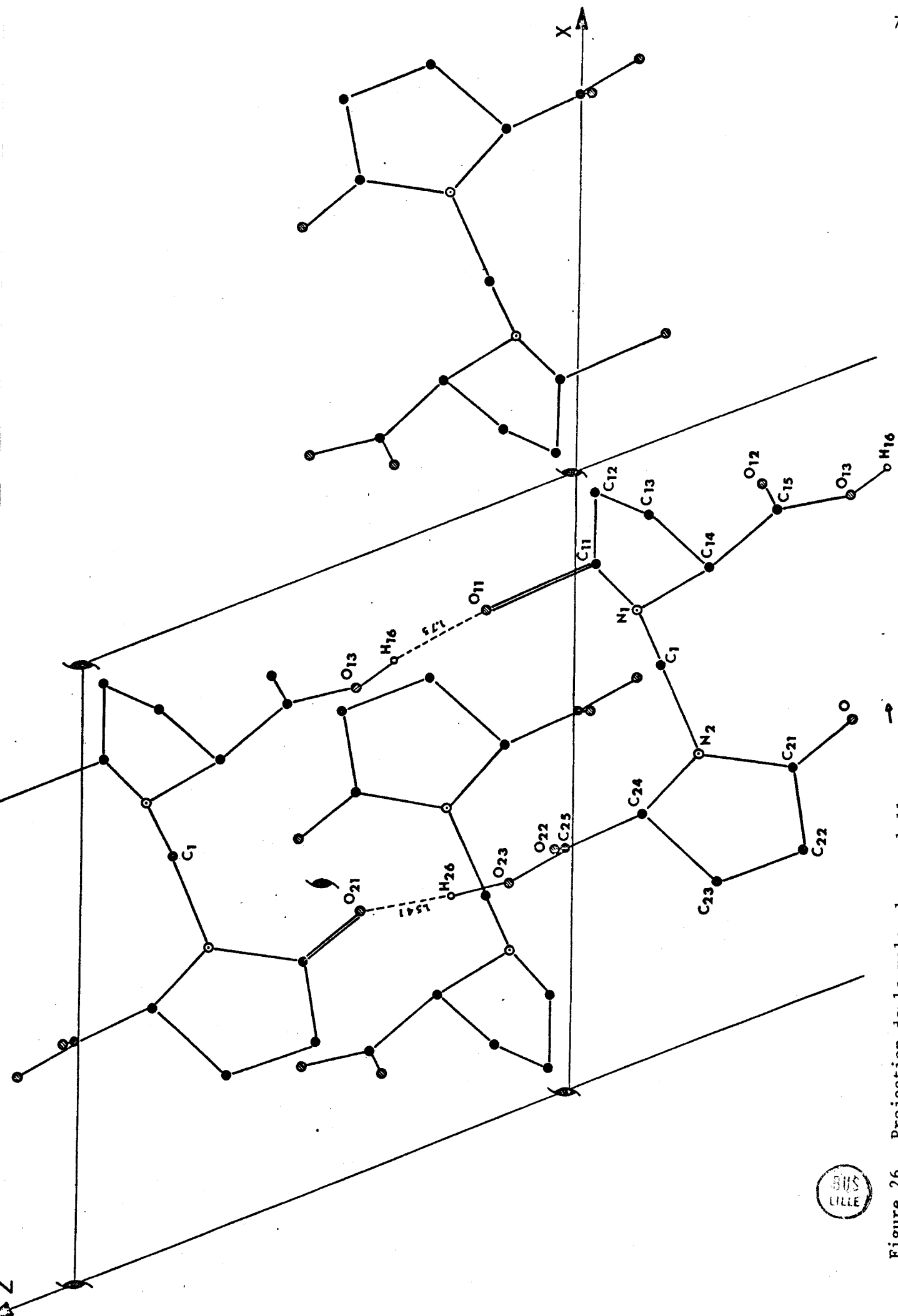


Figure 26 . Projection de la molecule parallelement a b

## CONCLUSION



Nous avons entrepris la détermination de la structure des trois isomères de l'acide méthylène bis N (pyrrolidone 2, carboxylique 5) afin de préciser les résultats obtenus par R.M.N. et spectroscopie infrarouge.

Ces études ont permis de nous initier à la diffraction des rayons X et aux méthodes directes de détermination des structures.

Les variations des paramètres (tableau IX) d'un composé à l'autre peuvent s'interpréter à partir de leur mode d'empilement.

La forme "MESO" qui est constituée de chaînes "pseudo-hélicoïdales" où une molécule est liée à quatre voisines, et dont l'axe est parallèle à OZ, présente des dimensions plus importantes suivant les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ .

Par contre, le mélange racémique "DL" est composé de chaînes de molécules liées deux à deux. Celles-ci se développent en zig-zag suivant la direction  $\vec{c}$  et présentent leur allongement maximum suivant  $\vec{a}$ .

Le composé "L" qui ne comporte qu'un seul type de molécules liées deux à deux, dont la dimension maximale est suivant  $\vec{a}$ , apparaît sous forme de chaînes parallèles entr'elles et au plan  $|101|$ . La maille a des paramètres pratiquement identiques.

La forme DL qui possède des liaisons "hydrogène" de longueurs moyennes plus courtes que celles du L, et un groupe d'espace centré devrait nous donner un empilement plus compact que celui de l'antipode actif. En réalité, la comparaison des températures de fusion montre que la structure la plus stable est celle du L.

TABLEAU IX - RECAPITULATION DES CARACTERISTIQUES  
DES STRUCTURES ETUDIEES

|   | MESO  | DL   | L   |
|---|---|--|---|
| Groupe spatial  | Pbca - centré   | Pbcn - centré  | P2 <sub>1</sub> - non centré  |
| Paramètres  | a = 14.51<br>b = 17.11<br>c = 9.79<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$    | a = 15.77<br>b = 6.80<br>c = 11.65<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | a = 9.24<br>b = 9.24<br>c = 7.935<br>$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 113^\circ 12'$ |
| Volume de la maille   | 2430 Å <sup>3</sup>   | 1249 Å <sup>3</sup>  | 623 Å <sup>3</sup>  |
| Densité mesurée   | 1.447   | 1.470  | 1.439   |
| Densité calculée  | 1.426   | 1.435  | 1.439   |
| Point de fusion   | 245°C   | 285°C  | 312°C   |
| Nombre de molécules par maille                              | 8   | 4  | 2   |
| Angle des cycles pyrrolidone                                | 110°9'  | 89°50'   | 112°1'  |
| Angle des cycles pyrrolidone et des fonctions carboxyliques | 88°7' - 117°4'  | 75°8'  | 95°75' - 116°52'  |
| Liaisons intra-moléculaires                                 | aucune  | aucune   | aucune  |
| Nombre de liaisons intermoléculaires                        | 4   | 4  | 4   |
| Nature des liaisons intermoléculaires                       | Liaison hydrogène fonction amide $\rightleftharpoons$ groupement carboxylique | id.  | id.   |
| Longueur des liaisons                                       | Cycle I - 1.475 Å<br>Cycle II - 1.548 Å                                       | 1.576 Å  | Cycle I - 1.51 Å<br>Cycle II - 1.75 Å   |
| Nombre des molécules liées                                  | 4   | 2  | 2   |

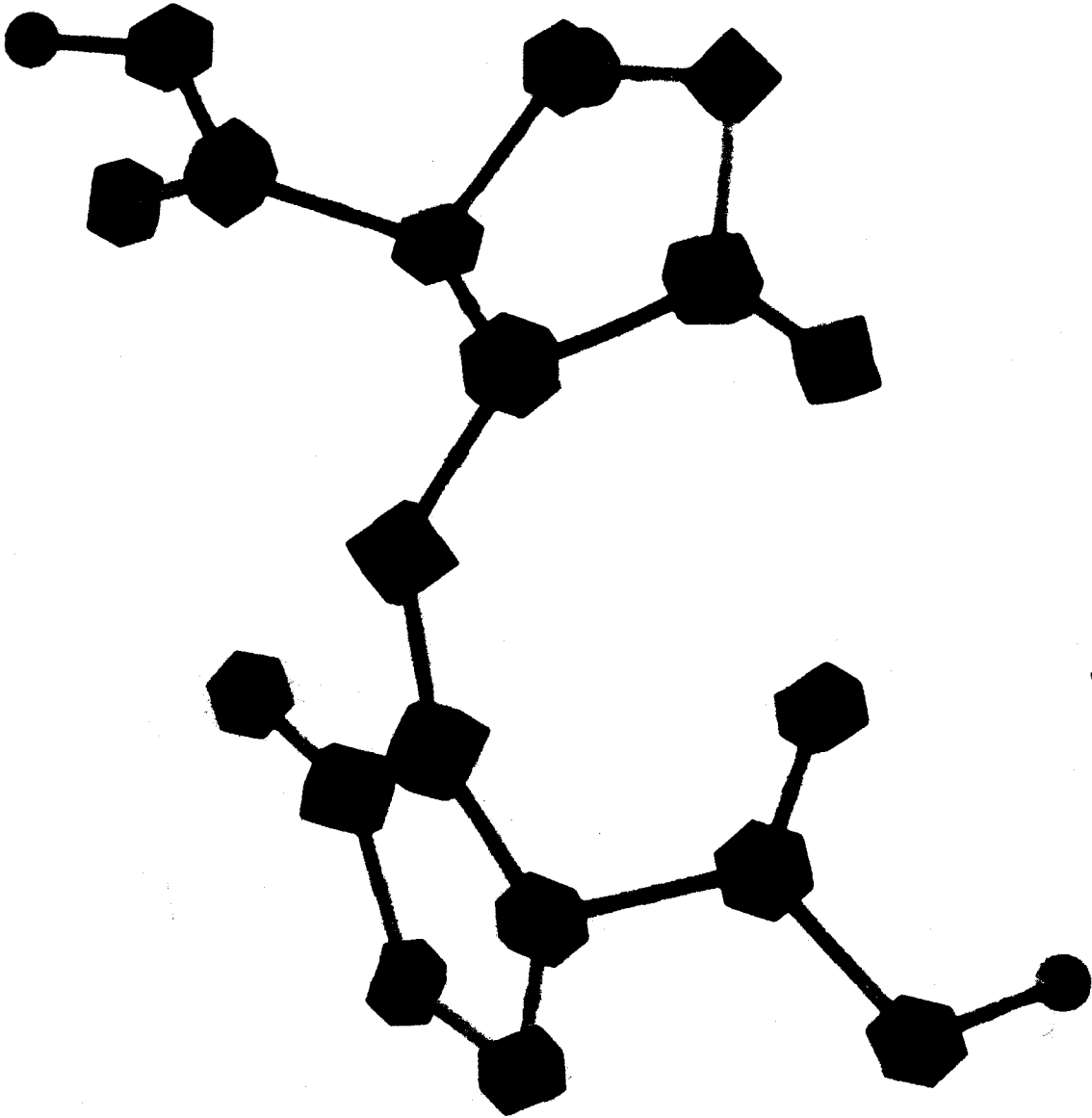
La détermination de la structure cristalline du "MESO" a révélé que nous avons affaire à la deuxième forme racémique. Le passage d'un composé à l'autre se faisant par rotation de  $\pi$  de l'une des demi-molécules, on a donc l'isomère "MESO" en solution, et une forme racémique à l'état cristallin.

Ces trois structures, par leur mode d'empilement et par la facilité à former des liaisons hydrogènes prédisposent à la formation de polyesters.

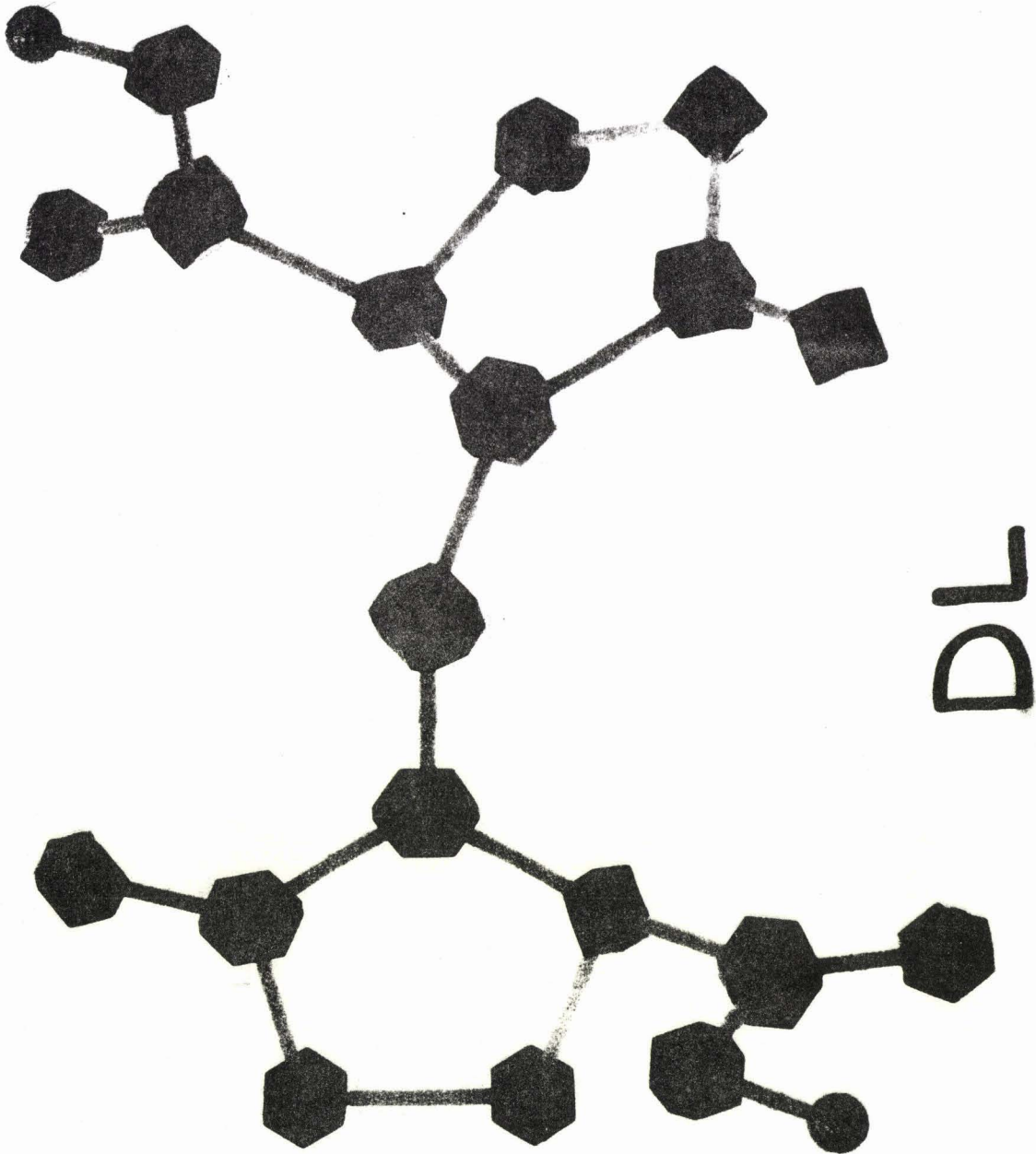
## BIBLIOGRAPHIE

---

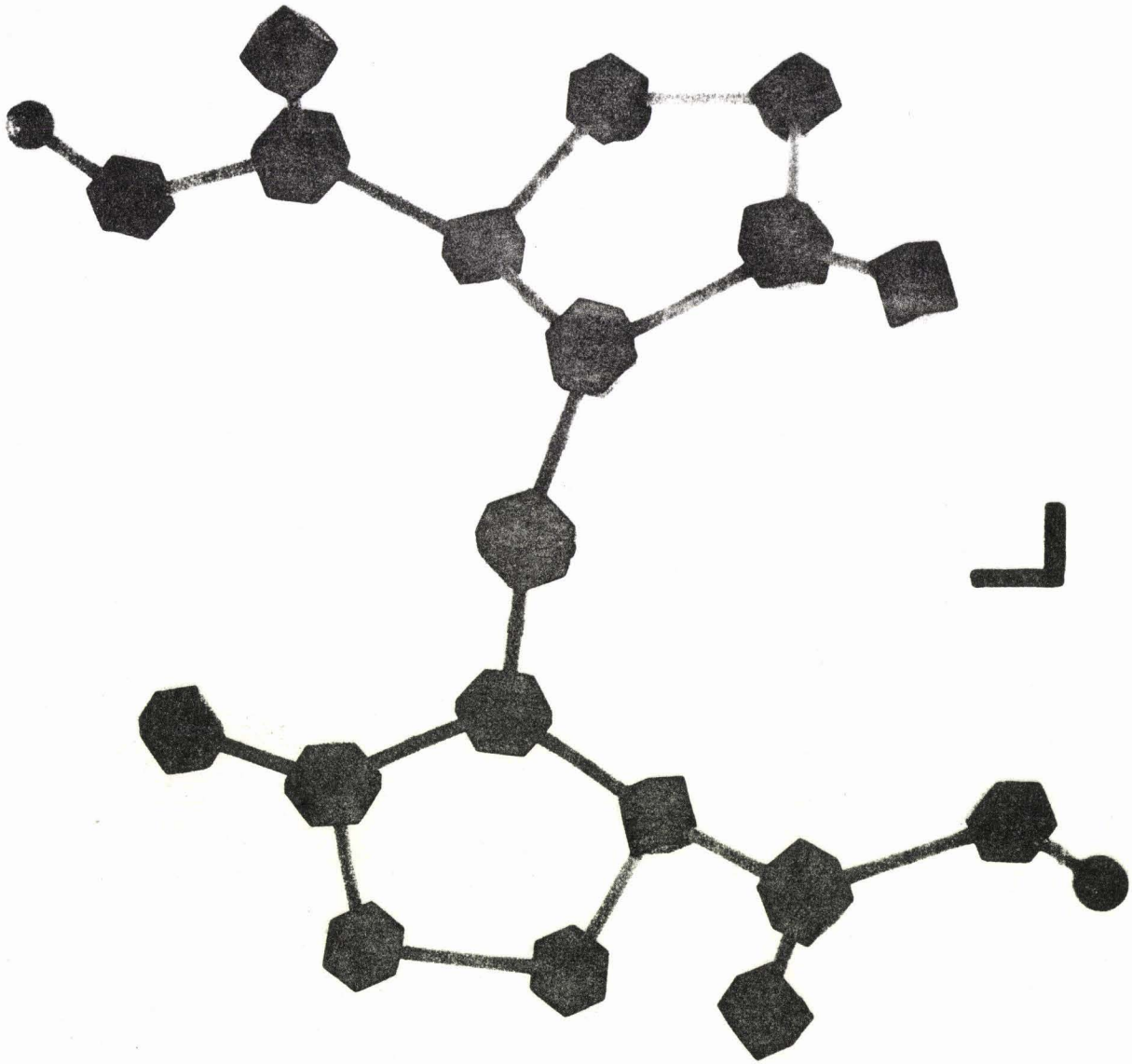
- [1] SUGAZAWA, J. Pharm. Soc. Japan 1927, 343, 359-69.
- [2] J.B. STARK, A.E. GOODBAN, H.S. OWENS, Anal. Chem. 1951, 23, 413-415.
- [3] NAGAI, TOSHIAKI, YAMOURA, ISAO, KOMARI, ISARMU, brevet Japan (18459) (67) (cl 16 E 331) ; CA : 69 10357 K 1968.
- [4] B. HOUVENAGHEL, Thèse Lille, juillet 1971.
- [5] GUINIER, théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, 1964.
- [6] TSOUCARIS, 1970, Acta Cryst. A 26, 492.
- [7] SAYRE, 1952, Acta Cryst. Vol.5, 871.
- [8] GERMAIN G, MAIN P et WOLFFSON, 1967, Acta Cryst. B.24, 91.  
1969, " " B.26,274.  
1971, " " A.27,378.
- [9] WILSON, 1949, Acta Cryst., Vol.2, 318.
- [10] KITAIGORODSKI, 1973, Molecular crystals and Molecules Academic Press.
- [11] L. LEISEROWITZ, 1976, Acta Cryst., Vol.B.32, 775.
- [12] J.C. MESSEGER, Thèse Rennes, Novembre 1976.



MESO



DL



BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE  
Section de  
SCIENCES  
LILLE