

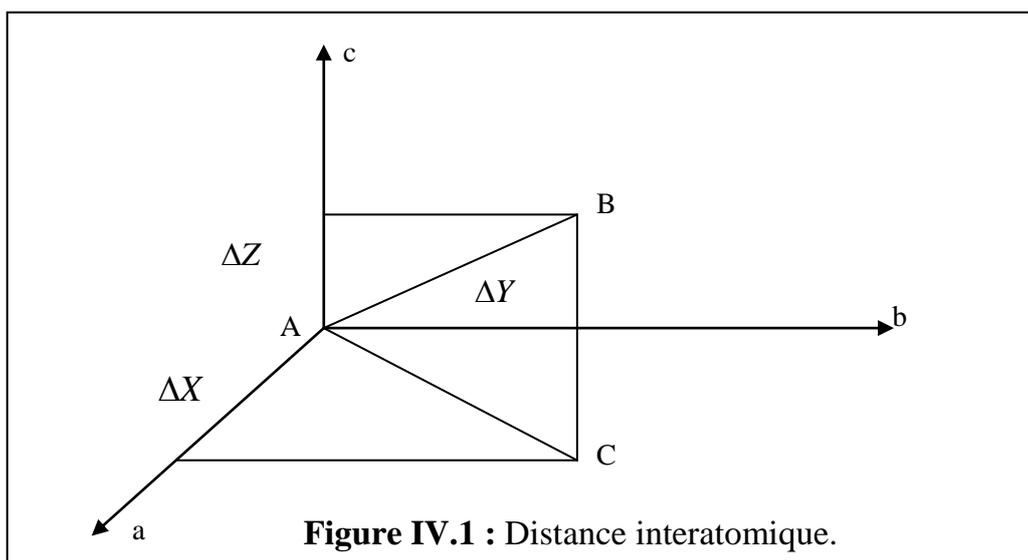
La résolution de la structure conduit à la détermination des positions atomiques x_j, y_j, z_j mais le plus intéressant pour les chimistes c'est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres.

A cet effet, on décrit la structure par ces longueurs de liaisons et les angles de valence ainsi que les angles de torsion [26, 27].

IV. 1 Longueurs des liaisons chimiques [28]:

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

$$AB^2 = a^2(\Delta X)^2 + b^2(\Delta Y)^2 + c^2(\Delta Z)^2 + 2ab \Delta X \Delta Y \cos\gamma + 2bc \Delta Y \Delta Z \cos\alpha + 2ca \Delta Z \Delta X \cos\beta \quad [\text{IV-1}]$$



Le tableau IV. 1 regroupe les distances interatomiques.

Tableau IV. 1 : Les distances inter atomiques

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
S1	C7	1.6736	N1	H1B	0.8597
O1	C4	1.3623	C2	C1	1.4046
N1	C7	1.3182	C6	C1	1.3953
C6	C5	1.3844	C1	C7	1.4807
C5	H5	0.9299	C3	C2	1.3755
C6	H6	0.9300	C2	H2	0.9304
C8	H8A	0.9603	C3	C4	1.3949
C8	H8B	0.9600	C3	H3	0.9301
C8	H8C	0.9600	C5	C4	1.3887
N1	H1A	0.8600	O1	C8	1.4284

IV. 2 Angle de Valence :

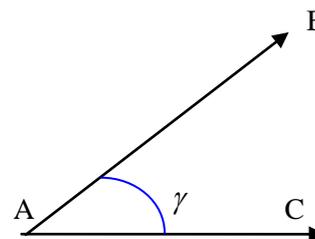
Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille, le produit scalaire entre deux vecteurs \vec{AB} et \vec{AC} est donnée par:

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

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

$\Delta X_B, \Delta Y_B, \Delta Z_B$ (Les coordonnées d'AB).

$\Delta X_C, \Delta Y_C, \Delta Z_C$ (Les coordonnées d'AC).



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

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C}{AB AC} \quad [IV - 2]$$

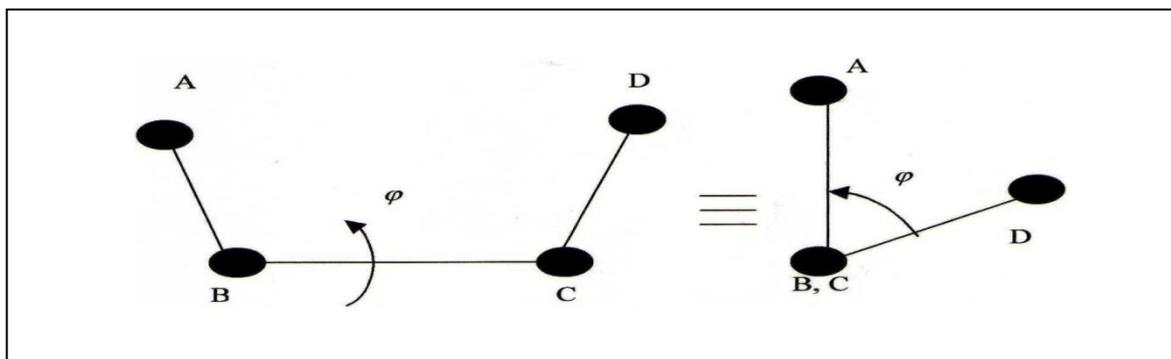
Les valeurs des angles de valence sont reportées dans le tableau IV. 2.

Tableau IV. 2 : Les angles de valence

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
S1	C7	N1	120.07
S1	C7	C1	122.42
O1	C4	C3	124.75
O1	C4	C5	115.51
C2	C1	C6	117.55
N1	C7	C1	117.51
C2	C1	C7	120.59
C2	C3	C4	119.61
C3	C2	C1	121.71
C5	C4	C3	119.71
C5	C6	C1	121.24
C6	C1	C7	121.86
C6	C5	C4	120.13
C8	O1	C4	117.22

IV. 3 Angles de torsion :

On appelle angles de torsion, l'angle de rotation avec lequel la molécule tourne autour d'une liaison chimique (Figure IV.2).

**Figure IV. 2 : Angles de torsion.**

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

$$\cos \varphi = \frac{(\overline{AB} \cdot \overline{BC})(\overline{BC} \cdot \overline{CD})}{AB(BC)^2 CD \sin \theta_{ABC} \sin \theta_{BCD}} \quad [\text{IV} - 3]$$

Les valeurs des angles de torsion sont reportées dans le tableau IV. 3. Les résultats de l'analyse structurale sont comparables à ceux donnés dans la littérature à savoir [29]:

-La valeur moyenne des liaisons aromatiques est de 1.395 Å

-La longueur de la liaison Carbone-Soufre est de 1.6736 Å

Rappelons que la longueur de liaison carbone- hydrogène a été fixée à la valeur théorique de 1.08.

Tableau IV. 3 : Les angles de torsion

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Angle (°)
C3	C2	C1	C6	-1.95	C6	C5	C4	C3	-1.54
C3	C2	C1	C7	177.91	C4	C5	C6	C1	-0.09
C1	C2	C3	C4	0.38	C5	C6	C1	C2	1.80
C8	O1	C4	C3	-3.99	C5	C6	C1	C7	-178.06
C8	O1	C4	C5	178.15	C2	C1	C7	C1	171.90
C2	C3	C4	O1	-176.39	C6	C1	C7	N1	-8.24
C2	C3	C4	C5	1.39	C2	C1	C7	S1	-7.50
C6	C5	C4	O1	176.44	C6	C1	C7	S1	172.37

La figure IV. 3 schématise les ellipsoïdes d'agitation thermique de notre molécule obtenue par le programme **ORTEP3** [30]. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de diamètre arbitraire.

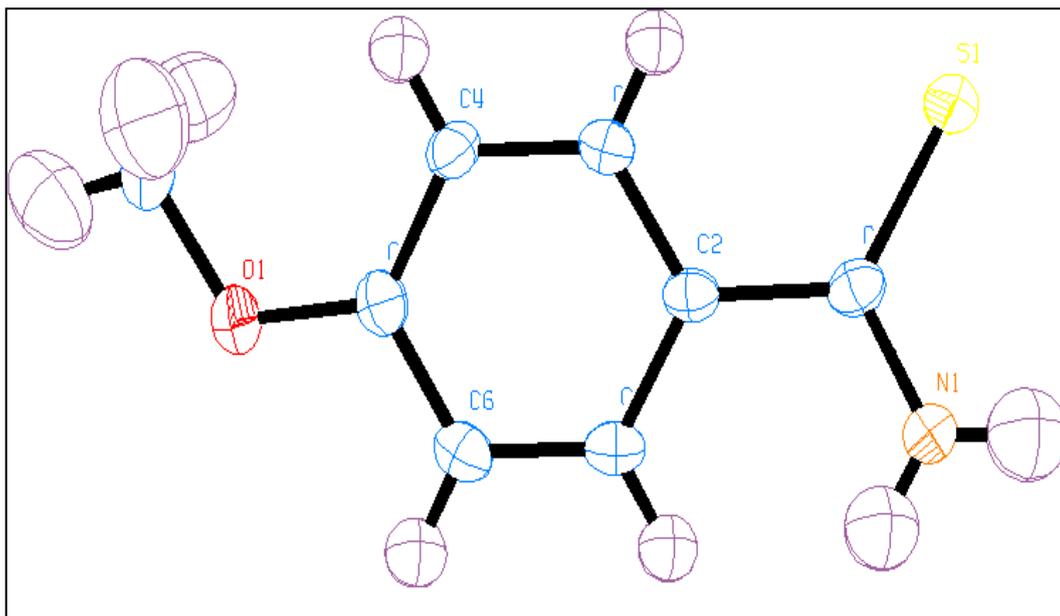


Figure IV. 3 : Structure finale de C_8H_9NOS après l'affinement

Nous remarquons que l'agitation thermique est plus importante pour les atomes d'hydrogène, dans une direction de la liaison C–H dans le cycle benzénique, même pour la liaison H –C dans le groupe CH_3 dans la molécule (4-MBCA).

IV. 4. Liaison Hydrogène :

Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes [31] sont au nombre trois (Tableau IV. 4). Les liaisons hydrogènes : $N_1-H_{1B} \dots S_2$ (2.52Å) et $C_8-H_{8A} \dots O_1$ (2.455Å) sont responsable de l'empilement moléculaire et périodique du composé 4-Methoxy Benzen Carbothio Amide (4-MBCA) suivant l'axe cristallographique b dans la maille élémentaire.

Tableau IV. 4: Les différentes liaisons hydrogène possibles

$D - H (A^\bullet)$	$D - A (A^\bullet)$	$H - A (A^\bullet)$	$D - H \dots A (A^\circ)$
C6 -H6 1.080 (.000)	C6 ...S1 (0) 3.017(.092)	H6 ...S1(0) 2.555(.000)	C6 -H6 ...S1 (0) 104.78 (.000)
C7 -H7 1.080 (.000)	C7 ...N1 (0) 2.895(.111)	H7 ...N1 (0) 2.567 (.000)	C7 -H7 ...N1 (0) 96.48 (.000)
N1 -H1A 1.030 (.000)	N1 ...O1(1) 3.574(.105)	H1A ...O1 (1) 2.619 (.000)	N1 -H1A ...O1 (1) 154.09 (.000)
C16 -H16A 1.080 (.000)	C16 ...O1 (1) 3.585(.085)	H16A ...O2 (1) 2.558 (.000)	C16 -H16A ...O2 (1) 140.21 (.000)
N1 -H1A 0.860(.001)	N1 ...S1 (2) 3.379(.001)	H1A ...S1 (2) 2.924(.000)	N1 -H1A ...S1 (2) 115.04(0.03)
N1 -H1B 0.860(.000)	N1 ...S2 (2) 3.368(.000)	H1B ...S2 (2) 2.520(.000)	N1 -H1B ...S2 (2) 168.98(0.03)
C8 -H8A 0.960(.001)	C8 ...O1 (3) 3.382(.001)	H8A ...O1 (3) 2.451(.000)	C8 -H8A ...O1(3) 144.90(0.03)
N2 -H2B 0.860(.000)	N2 ...S1 (1) 3.419(.000)	H2B ...S1 (1) 2.593(.000)	N2 -H2B ...S1 (1) 161.46(0.03)
C3 -H3 0.930(.006)	0.930(.006) (0) 3.100(.000)	H3 ...S1(0) 2.697(.006)	C3 -H3 ...S1 (0) 107.05(0.42)
C15 -H15 0.930(.007)	C15 ...S2 (0) 3.103(.001)	H15 ...S2 (0) 2.704(.006)	C15 -H15 ...S2 (0) 106.79(0.44)

A : Accepteur, D : Donneur

Les positions équivalentes :

(0) : x, y, z

(1) : x-1/2, -y+1/2, -z

(2) : -x, y, z

(3) : -x+3/2, -y+1, z-1/2

L'empilement moléculaire dans la maille est représenté sur la figure IV. 4. Cette représentation montre bien la présence de deux molécules dans la maille élémentaire, ce qui correspond à $Z=8$. Ce qui correspond bien au groupe d'espace $P2_12_12_1$ et le système cristallin est orthorhombique non centrosymétrique .

Ces résultats attestent de la qualité du spectre et l'efficacité des modèles utilisées lors de la résolution et l'affinement structurel notre molécule (4-MBCA)

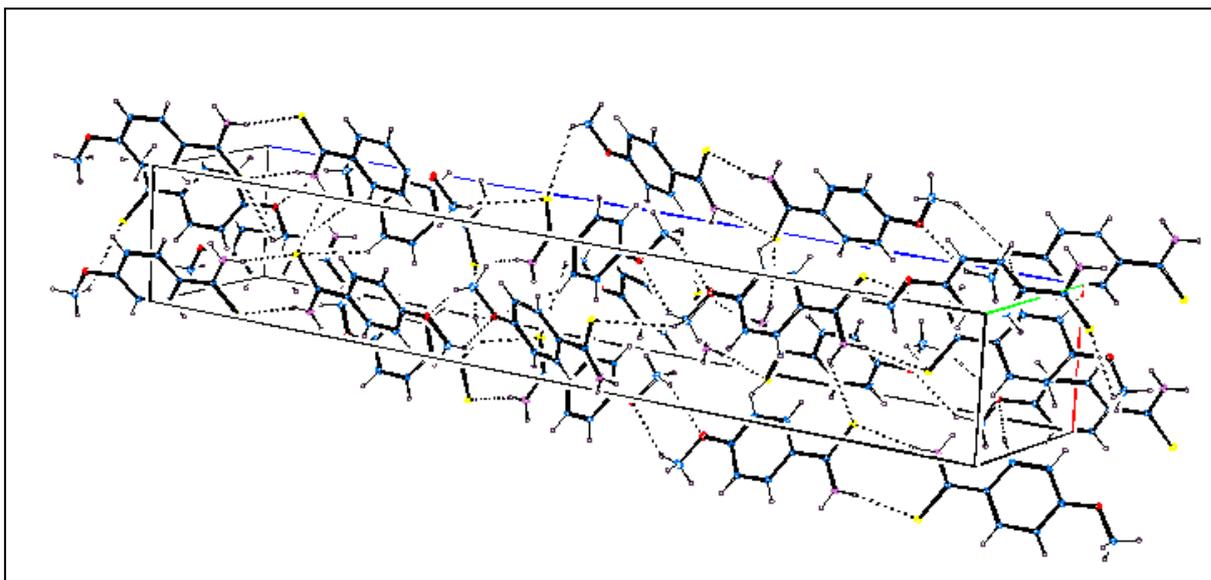


Figure IV. 4 : Liaisons hydrogènes (liaisons intermoléculaire dans une maille élémentaire)

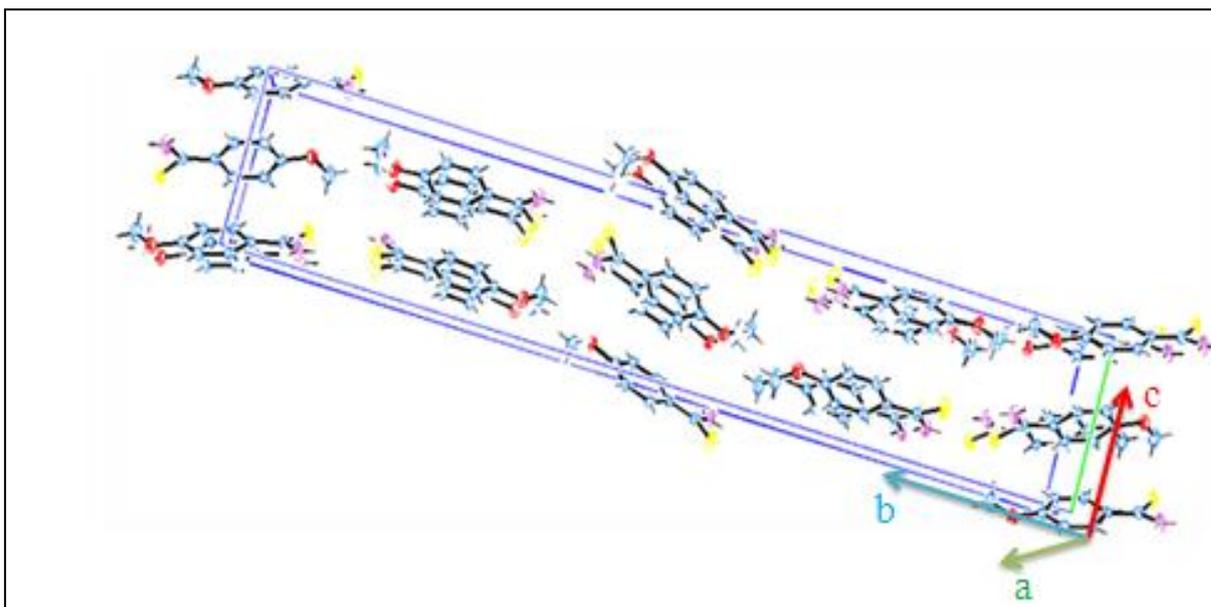


Figure IV.5 : Projection d'empilement moléculaire dans la maille élémentaire, suivant l'axe cristallographique *b*.

IV.5 Cartes de densité de déformation expérimentale :

La densité électronique de déformation expérimentale est calculée à partir des paramètres structuraux expérimentaux.

Ces paramètres permettent également de calculer les facteurs de structure des atomes selon le modèle sphérique. En cristallographie conventionnelle, la densité électronique de déformation s'exprime par :

$$\Delta\rho(r) = V^{-1} \sum_h \left[|F_{obs}(H)| e^{i\varphi_{obs}} - \kappa |F_s(H)| e^{i\varphi_s} \right] e^{-2i\pi Hr} \quad [IV.4]$$

où κ est le paramètre qui permet de mettre les facteurs de structure calculés F_{sph} et observés F_{obs} à la même échelle.

La Figure IV.6 représente la répartition de la charge électronique de la molécule 4-MBCA, le pas de contour est de $0.06 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Les densités électroniques positive et négative sont représentées par des traits pleins et en pointillés respectivement. Dans ce plan, nous remarquons une accumulation de la densité électronique au milieu des liaisons, et que les pics de densité sont quasiment centrés et ne présentent pas la même hauteur pour les liaisons équivalentes. Donc pour améliorer cette représentation, nous devrions passer à l'affinement Kappa et multipolaire.

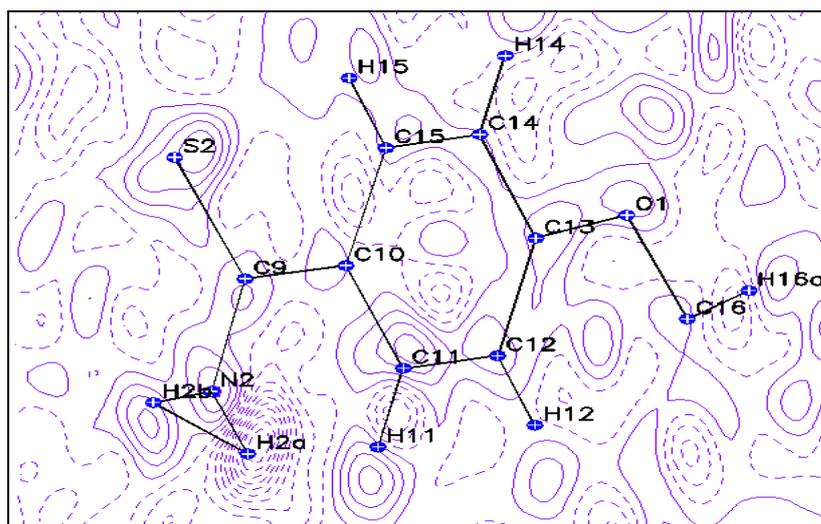


Figure IV.6 : Carte de densité électronique de déformation expérimentale