



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



N° d'ordre :M2.../GPM/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés
Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

Etude Structurale d'un Composé Organique par DRX et Modélisation Moléculaire

Présenté par :

- M^{elle} BENBERNOU Zoubida
- M^{elle} DJERIOU Maghnia Nadia

Soutenu le : 22/ 06 / 2022 devant le jury composé de :

Président :	M ^r A. CHOUAÏH	grade :Pr	U .Mostaganem
Examinatrice :	M ^{me} S.CHERID	grade:MCA	U .Mostaganem
Encadrant :	M ^{me} N. BOUBEGRA	grade:MCA	U .Mostaganem
Co-encadrant	M ^{elle} D.BENYAHLOU	Doctorante	U.Mostaganem

Année Universitaires 2021/2022

REMERCIEMENT



*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Technologie et Propriétés du solide (LT_{PS}) à l'université de Mostaganem dirigé par Professeur **Abdelkader CHOVAIH**, qu'on tient à lui exprimer notre profonde gratitude pour ses conseils et ses critiques qui nous ont été d'une valeur inestimable. On le remercie sincèrement de nous avoir fait bénéficier de son expérience et de ces compétences dans le domaine de la cristallographie.*

*Au terme de ce travail, on tient à exprimer nos vifs remerciements de reconnaissance au **Dr Naima BOUBEGRA** pour son encadrement exceptionnel et son soutien en mobilisant tous les moyens possibles pour la réalisation de ce travail, ainsi que tout le personnel du département de génie des procédés.*

*On voudrait remercier spécialement **M^{lle} Douaa BENYAHLOU**, co-encadreur de ce mémoire, pour avoir assuré de manière agréable le suivi quotidien de notre travail et pour nous avoir fait profiter de son expérience, sa disponibilité ainsi que ses conseils ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail. Nos remerciements s'adressent aussi au Doctorante **M^{me} Kheira HAMMOU** pour son aide et ses conseils enrichissant.*

*A Mr le président **Mr AËK, CHOVAIH** qui nous a fait l'honneur de bien vouloir présider ce travail; nos remerciements s'adresse aussi à **M^{me} S. CHERID** d'avoir accepté d'examiner ce travail, nos remerciements les plus vifs.*

Enfin, on remercie tous ceux qui ont participés de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail, vous trouvez ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Z. benbernou & N. Djeriou

Dédicace



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

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

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

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

*À ma famille **Benbernou** et **Benaoumeur**, énormément ma grande mère.*

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

Z. benbernou

Dédicace



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

*Je tiens également à remercier mes parents pour leur soutien et je remercie également mes frères **Yassin** et **Miloud** et mon grand frère **Amin** pour leur soutien moral, sans oublier ma sœur **Dalila** et la belle **Hanin** et sans oublier **Hadjer***

*A mes amis **Khadidja** et **Hanane** et **Zoubida***

*Et à tout la famille **Djeriou** et **Sekmache***

N.M. Djeriou

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

<i>References bibliographiques</i>	3
--	---

CHAPITRE I : Diffraction des rayons X

I.1. Introduction	5
--------------------------------	---

I.2. Définition de la technique de diffraction des rayons X (DRX)	5
--	---

I.2.1. Loi de Bragg	6
----------------------------------	---

I.2.2. Diffractomètre Bragg-Brentano	8
---	---

I.3. Principe de la diffraction des rayons X	10
---	----

I.3.a. Production de la DRX	10
--	----

I.3.b. Interaction rayon matière	11
---	----

I.3.c. Position des raies de diffraction	12
---	----

I.4. Diffractomètre Nonius Kappa CCD	13
---	----

I.5. Principe de la détermination structural	13
---	----

I.5.a. Introduction	13
----------------------------------	----

I.5.b. Enregistrement des données	14
--	----

I.5.c. Réduction des données et correction d'absorption	14
--	----

I.6. Conclusion	14
------------------------------	----

Références bibliographiques	15
--	----

CHAPITRE II : Généralités sur les thiazoles

II.1. Introduction	18
---------------------------------	----

II.2. Les Thiazole	18
---------------------------------	----

II.2.1. Structure des thiazoles	19
--	----

II.3. Préparation de dérivés	20
II.3.1. synthèse de hantzsch	20
II.3.2. Réaction de Dodson, King et Lavacek	21
II.3.3. Réaction de Mane	21
II.3.4. Synthèse de Gouvêa	22
II.4. les thiazolidinediones	22
II.5. le développement des thiazolidinediones	23
II.6. effets biologiques	24
II.7. Domaines d'application	24
II.7.1. Activité biologique	24
II.7.2. Activité photovoltaïque	25
II.7.3. Activité optique non linéaire	25
II.8. Conclusion	26
<i>Référence bibliographique</i>	<i>27</i>

CHAPITRE III: Détermination de la structure du composé C₁₀H₆ClNO₂S

III.1. Introduction.....	30
III.2. Détermination de structure	30
III.2.1. Logiciel WINGX	30
III.2.2. Résolution structurale de la molécule	31
III.2.2.1. Possibilités du programme SHELX	31
III.2.2.2. Description des commandes du programme SHELXS	32
III.2.2.2.a le fichier name .hkl	33
III.2.2.2.b le fichier name .ins	34
III.2.2.2.c instruction generals du fichier “nom.ins”	34
III.3. lancement du programme WinGX	35

III.4. Détermination du motif Z dans la molécule	39
III.5. Détermination du groupe d'espace	39
III.6. Donnés cristallographique et condition expérimentales	40
III.7. Affinement structurale de la molécule CTD	41
III.8. Conclusion	42
Références bibliographiques	44

CHAPITRE IV : Modélisation moléculaire

IV.1. Introduction	45
IV.2. Théorie de la modélisation moléculaire.....	45
IV.2.1. Equation de Schrödinger.....	46
IV.3. Les approximations fondamentales.....	47
IV.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	47
IV.3.2. L'approximation orbitale.....	47
IV.3.3. Approximation de Hartree-fock.....	48
IV.4. Théorie de la fonctionnement de la Densité (DFT).....	48
IV.5. Principale méthode de la DFT.....	49
IV.6. Logiciels utilisé.....	50
IV.6.1. La visualisation des molécules.....	50
IV.6.2. Gaussview.....	51
IV.6.3. Gaussian 09	51
IV.7. Type de base	52
IV.8. Conclusion.....	53
Références bibliographique.....	54

CHAPITRE V: Analyse structural

V.1. Introduction	55
-------------------------	----

V.2 Discussion des résultats	55
V.2.a Structure de la molécule	55
V.3. Distance interatomique	56
V.3.a. Longueurs de liaisons	56
V.3.b. Discussion de résultat	57
V.4. Angle de valence	58
V.4.a. Discussion de résultat	59
V.5. Angle de torsion	59
V.5.a. Discussion de résultat	59
V.6. Conclusion	61
Références bibliographiques	62

<i>CONCLUSION GENERALE.....</i>	63
--	-----------

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : schéma d'un spectromètre (SIEMENS D500) de diffraction des rayons X.....	06
Figure I.2 : schéma descriptif de la loi de Bragg.....	07
Figure I.3 : cône de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye Scherrer...	07
Figure I.4 : indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) note : forme du faisceau incident.....	08
Figure I.5 : définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.....	08
Figure I.6 : montage de θ_{hkl} et $2\theta_{hkl}$	09
Figure I.7 : goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.....	09
Figure I.8 : organisation tri-périodique d'un cristal.....	10
Figure I.9 : diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie	11
Figure I.10 : exemple de diffractogramme.....	12
Figure I.11 : diffractomètre Kappa CCD.....	13
Figure II.1 : la structure du thiazole et ses principaux dérivés.....	18
Figure II.2 : structure de la vitamine B1 (Thiamine).....	18
Figure II.3 : molécules dotées de propriétés thérapeutiques (anti VIH et Anti tuberculose)..	19
Figure II.4 : structure du thiazole.....	19
Figure II.5 : structure des isomères du cycle thiazoline.....	20
Figure II.6 : la synthèse de Hantzsch.....	21
Figure II.7 : la synthèse de Dodson, King et Lavacek.....	21
Figure II.8 : la synthèse Mane.....	22
Figure II.9 : la synthèse de Gouvea	22
Figure II.10 : cycle thiazolidinediones.....	23
Figure II.11 : anti-inflammatoire.....	24
Figure II.12 : Anti-Anticancéreuse.....	24
Figure II.13 : Cellule hétérojonction.....	25

Figure II.14 : Couche tampon.....	25
Figure II.15 : la formule de dérive de rhodamines.....	25
Figure III.1 : plate forme de logiciel WINGX.....	30
Figure III.2 : fichier name .hkl.....	33
Figure III.3 : fichier name .ins.....	34
Figure III.4 : schéma d'exécution du programme SHELXS.....	35
Figure III.5 : schéma d'exécution du programme SHELXL.....	42
Figure IV.1 : organigramme de la structure moléculaire....	46
Figure IV.2 : voie de la résolution de l'équation de Schrödinger.....	47
Figure IV.3 : cycle de l'étude d'une molécule par modélisation moléculaire	52
Figure V.1 : structure optimisée de la molécule.....	55
Figure V.2 : structure obtenu avoir la résolution	56
Figure V.3 : distances interatomiques.....	56
Figure V.4 : angle de valence	58
Figure V.5 : angles de torsion.....	60

LISTE DU TABLEAU

Tableau II.1 : données générale de cycle thiazolique.....	19
Tableau III.1 : paramètres cristallographiques des conditions expérimentaux.....	40
Tableau V.1 : distances interatomiques de la molécule	57
Tableau V.2 : angles de valence de la molécule.....	58
Suite de tableau V.2 : angles de valence de la méthode.....	59
Tableau V.3 : angle de torsion de la molécule	60
Suite de tableau V.3 : angle de torsion de la molécule	61

L'ABREVIATION

DRX : Diffraction des rayons X

CCD : Charges Coupled Device

DFT : La théorie de la Fonctionnelle de la Densité

B3LYP: Becke3-paramètres Lee-Yang-Parr

HF : Hartree_Fock

LSDA : Local densité approximation spin

LDA : Local densité approximation

GGA : Approximation du gradient généralisé

VIH : Virus de l'immunodéficience humaine

Introduction générale

Introduction générale

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne, ils sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques se situent dans une gamme spectrale dont les longueurs d'onde sont de l'ordre de l'angström (Å). Le symbole X venant de l'inconnue en Mathématiques. Les rayons X sont capables de traverser des parois opaques et à révéler l'intérieur du corps humain. Les premières applications ont faites pour l'étude des cristaux dans le but de déterminer les atomes constituant des molécules et de confirmer ainsi l'exactitude du nombre d'Avogadro. En 1912, le physicien Max Von Laue a réussi à déterminer les longueurs d'onde des rayons X grâce à un réseau cristallin. La plupart des scientifiques du début du 20^{ème} siècle ont utilisé les rayons X pour étudier les corps cristallisés. Les premières applications médicales ont été réalisées par Marie Curie lors de la 1^{ère} Guerre Mondiale pour aider les chirurgiens présents sur le front. La diffraction des rayons X constitue une technique très utile et plus répandue pour l'identification de la nature et la structure des composés cristallisés. Elle permet ainsi de fournir l'identité et la proportion des composants d'un échantillon cristallin.

Les applications des rayons X sont nombreuses, tant en physique qu'en biologie ou en médecine, en outre Les composés organiques contenant un ou plusieurs cycles thiazoliques dans leurs structures sont appelés thiazolidinones [1-3]. Ces derniers sont des matériaux prometteurs pour diverses applications technologiques. Ils peuvent avoir des activités biologiques et médicinales [4-8]. Ils trouvent aussi leurs applications dans l'élaboration de nouveaux matériaux pour l'optoélectronique, l'optique non linéaire [9-10], transfert de l'information et les cellules solaires [11]. Explorer de nouveaux matériaux organiques à transfert de charges et comprendre la relation entre la structure moléculaire et les propriétés sont encore des défis majeurs.

Nous nous sommes intéressés au composé ((5Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-1,3-thiazolidine-2,4-dione) pour ses remarquables propriétés en optique non linéaire, de formule brute $C_{10}H_6ClNO_2S$ de masse moléculaire $M = 239.67$ g/mole. Il cristallise dans le groupe d'espace $P 2_1/n$ du système monoclinique avec les paramètres de maille :

$a = 3.9098(1)$ Å, $b = 40.7555(15)$ Å, $c = 6.0917(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.748^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre de ce manuscrit est une présentation générale de diffraction des rayons X et des théories de détermination des structures ; des méthodologies et outils employés pour permettre la détermination de la structure tridimensionnelle du composé à partir d'un spectre de diffraction des rayons X sur monocristal. Nous présentons l'ensemble des

étapes relatives à cette technique en commençant de l'enregistrement du spectre jusqu'au traitement des données brutes.

Le deuxième chapitre donne une revue bibliographique sur les composés de la famille des thiazoles ; Thiazolidinone sont aussi prometteurs dans le domaine de l'optique non linéaire en raison de leurs applications dans le traitement du signal optique et le stockage d'informations.

Le troisième chapitre a pour objet la détermination de la structure cristalline Tridimensionnelle des composés hétérocycliques appartenant à la famille de thiazole de formule chimique $C_{10}H_6NO_2SCl$ par diffraction de rayons X.

Dans le quatrième chapitre ; nous avons utilisé le logiciel Gaussien 09 comme un outil de la modélisation moléculaire. Nous avons réalisé des optimisations ; des géométries moléculaires en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP et la base de calcul 6-311G (d, p).

Le dernier chapitre expose l'ensemble des calculs théoriques qui ont été réalisés par la méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP en utilisant la base de calcul 6-311G. Puis la comparaison des résultats obtenus avec ceux trouvés expérimentalement par la diffraction des rayons X.

Références bibliographiques

- [1] N. Benhalima, K. Toubal, A. Chouaih, G. Chita, S. Maggi, A. Djafri, and F. Hamzaoui, *J. Chem. Crystallogr*, 41, 1729, (2011).
- [2] K. Toubal, A. Djafri, A. Chouaih, and A. Talbi, *Molecules*, 17, 3501, (2012).
- [3] N. Benhalima, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2013).
- [4] K. Omar, A. Geronikaki, P. Zoumpoulakis, C. Camoutsis, M. Sokovic, A. Ciric, J. Glamoclija, Novel 4-thiazolidinone derivatives as potential antifungal and antibacterial drugs. *Bioorg. Med. Chem*, 18, 426–432, (2010).
- [5] P. Vicini, A. Geronikaki, M. Incerti, F. Zani, J. Dearden, M. Hewitt, 2-Heteroarylimino-5-benzylidene-4-thiazolidinones analogues of 2-thiazolylimino-5-benzylidene-4-thiazolidinones with antimicrobial activity: Synthesis and structure–activity relationship. *Bioorg. Med. Chem*, 16, 3714–3724, (2008).
- [6] S. Bondock, W. Khalifa, A. Fadda, A. Synthesis and antimicrobial evaluation of some new thiazole, thiazolidinone and thiazoline derivatives starting from 1-chloro-3,4-dihydronaphthalene-2-carboxaldehyde. *Eur. J. Med. Chem*, 42, 948–954, (2007).
- [7] R.K. Rawal, Y.S. Prabhakar, S.B Katti, E. De Clercq, 2-(Aryl)-3-furan-2-ylmethylthiazolidin-4-ones as selective HIV-RT Inhibitors. *Bioorg. Med. Chem*, 13, 6771–6776, (2005).
- [8] K. Babaoglu, M.A. Page, V.C. Jones, M.R. McNeil, C. Dong, J.H. Naismith, R.E. Lee, Novel inhibitors of an emerging target in mycobacterium tuberculosis; substituted thiazolidinones as inhibitors of dTDP-rhamnose synthesis. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 13, 3227–3230, (2003).
- [9] V. Smokal, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, A. Kolendo, and B. Sahraoui, *Opt Mater*, 31, 554, (2009).
- [10] V. Smokal, A. Kolendo, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, and B. Sahraoui, *Mol. Cryst. Liquid Cryst*, 485, 1011, (2008).
- [11] Y. Mouchaal, A. Lakhdar Toumi, A.S. Yapi, Y. Lare, G.M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Reguig, A. Khelil, A. Djafri, M. Morsli, M.A. Del Valle and J.C. Bernède, *EPJ Web of Conferences*, 29, 00030, (2012).

Chapitre I :
Diffraction des Rayons X

I.1 Introduction :

Les rayons X ont été découverts Par Röntgen en 1895. Leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérée par Max Von Laue [1]. La diffraction des rayons X par les cristaux est un phénomène important pouvant servir à indiquer les positions relatives des atomes dans un solide [2]. Les techniques utilisant la diffraction des rayons X sont universellement utilisées pour identifier la nature chimique et la structure des composés cristallisés. En effet, ces techniques ne s'appliquent qu'à des produits (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est -à- dire un arrangement périodique tridimensionnel des atomes. Ces derniers s'organisent en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs indices de Miller (h, k, l) dans un système de repère de l'espace. Ces techniques permettant aussi de distinguer les produits cristallisés des produits amorphes (ex : verres) lesquels ne donnent pas de diffraction de rayons X. En effet, la découverte des RX était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. Cette découverte a permis le développement des méthodes d'analyse grâce aux appareils de diffraction. Depuis, les méthodes de diffraction de rayons X sont devenues un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à des méthodes de caractérisation par rayons X [3-5].

I.2 Définition de la technique de diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal [6], il ya absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans les toutes les directions.les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

Les rayons X proviennent du tube scellé, au niveau de l'anticathode, à partir de fenêtres en béryllium, matériau transparent à ce rayonnement.

Un exemple de tube scellé est représenté dans la (figure. I.1) la cathode est un filament de tungstène. La partie de l'anticathode, cible des rayons X, est une plaquette métallique très pure. En effet comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, les propriétés des rayons X émis dépendent de la nature de l'anticathode. Toute impureté peut perturber ces propriétés et doit donc être éliminé [7].

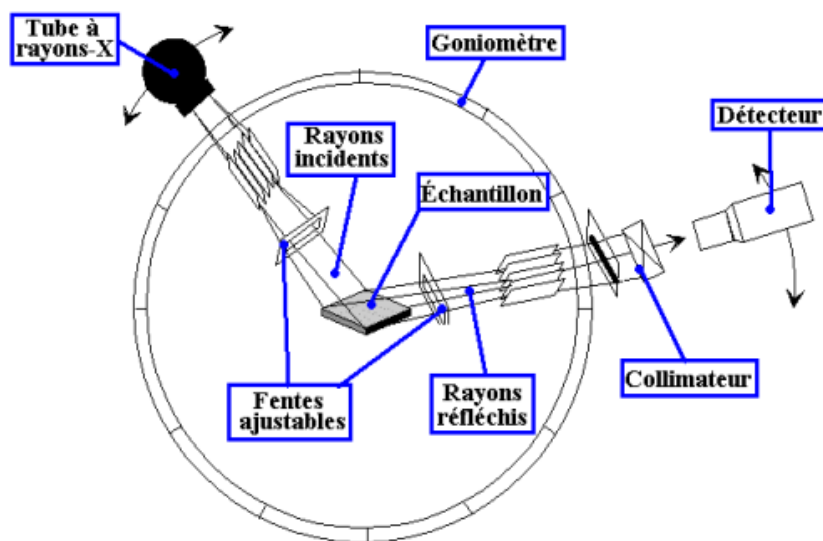


Figure I.1 : Schéma d'un spectromètre (SIEMENS D500) de diffraction des rayons X.

1.2.1 Loi de Bragg

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple: si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle (d) la distance entre ces plans (ou « distance inter-réticulaire »), alors les interférences sont constructives si

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (I.1)$$

Avec :

d : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques,

θ : angle de Bragg (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),

n : ordre de diffraction (nombre entier),

λ : longueur d'onde des rayons X,

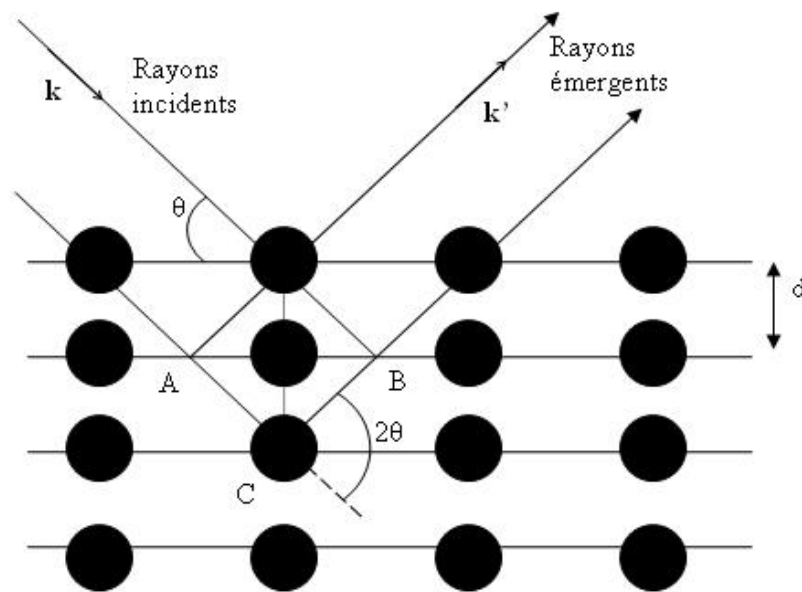


Figure I.2: schéma descriptif de la loi de Bragg

Grâce à la mesure de toutes les intensités diffractées par un monocristal, il est possible de trouver la forme et la symétrie de la maille (groupe d'espace) ainsi que la position des atomes dans la maille. Une fois la position des atomes trouvée, il est facile de trouver les distances et les angles entre atomes. La symétrie de la maille nous informera sur les positions relatives des différents complexes présents dans la maille. Les interactions intra et intermoléculaires nous permettront une meilleure compréhension des propriétés macroscopiques du matériau [8].

Si le faisceau de rayons [9,10] qui éclaire l'échantillon est ponctuel (ou tout du moins est un cylindre), il y a alors une symétrie de révolution autour de l'axe du faisceau. Les rayons diffractés forment donc des cônes dont l'axe est le faisceau incident. Dans le cas d'une chambre de Debye qui impressionne le film sont les traces de ces cônes.

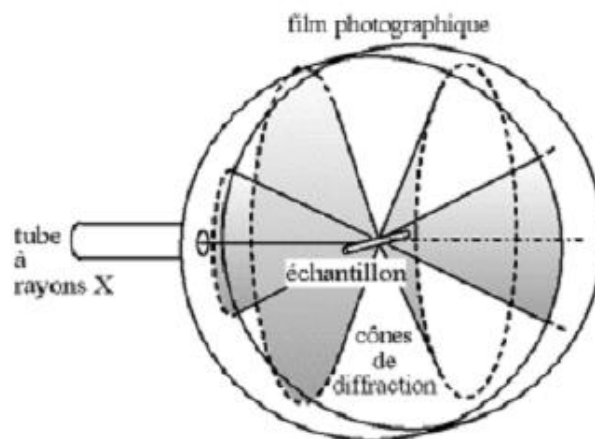


Figure I.3 : Cône de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye Scherrer[11].

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le détecteur de rayons X enregistre un maximum lorsqu'il se trouve sur un cône. (Sur l'image ci-dessous, les cônes devraient bien sûr être tronqués à l'échantillon, car les rayons X sont absorbés par l'échantillon et le porte d'échantillon. Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices Miller (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'indexation des pics

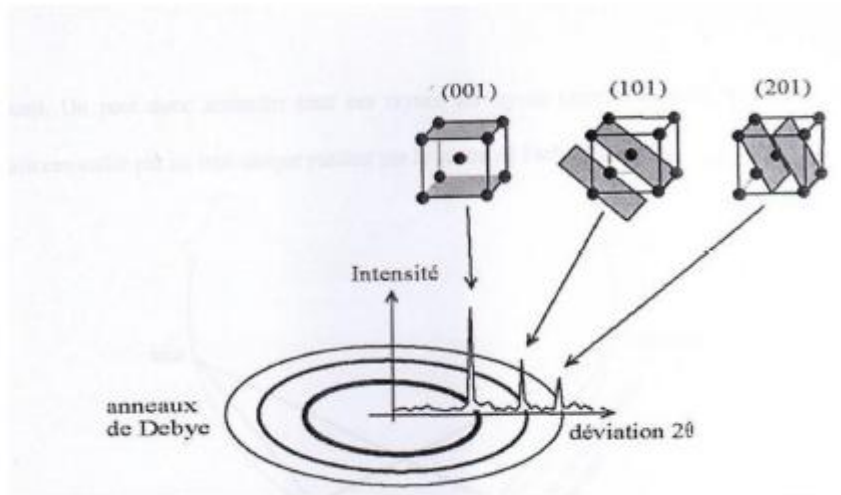


Figure I.4 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) note : forme du faisceau incident.

I.2.2 Diffractomètre Bragg- Brentano

C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle rempli de poudre avec un niveau bien plan.

L'échantillon est horizontal et immobile, le tube et détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si $2\theta_{hkl}$ est le déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ_{hkl} de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.

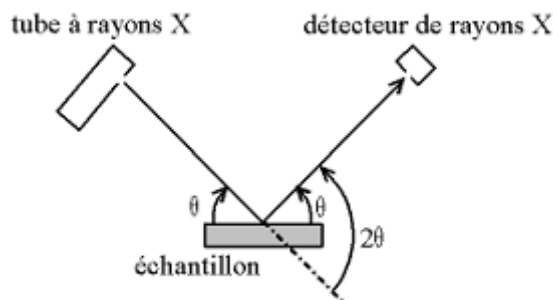


Figure I.5: Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

Comme le tube à rayon X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit (θ hkl, 2θ hkl), puisque le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ hkl avec le même faisceau.

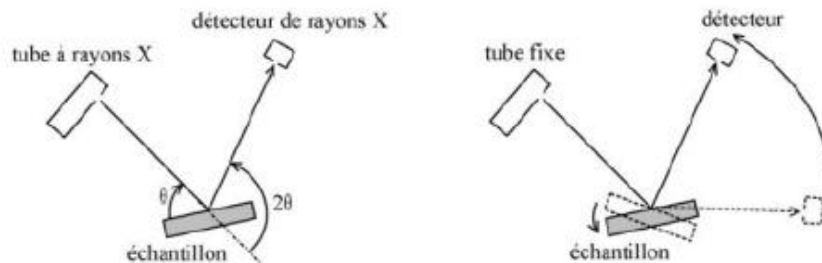


Figure I.6: Montage de θ_{hkl} et $2\theta_{hkl}$.

Le montage de Bragg- Brentano présente l'avantage de récolter le plus l'intensité ; en effet, le faisceau sort divergent du tube, et du fait de la géométrie, il recouvre sur le détecteur. En effet, la convergence n'est pas parfaite (il faudrait un échantillon courbe et non pas plan), on parle donc de focalisation approchée (parafocussing). Il y a au moins deux moteur, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon (θ hkl, 2θ hkl)ou pour le tube de rayons X(θ hkl, 2θ hkl).ce dispositif s'appelle un «goniomètre », puisqu'il sert a régler les angles d'incidence et de diffraction.

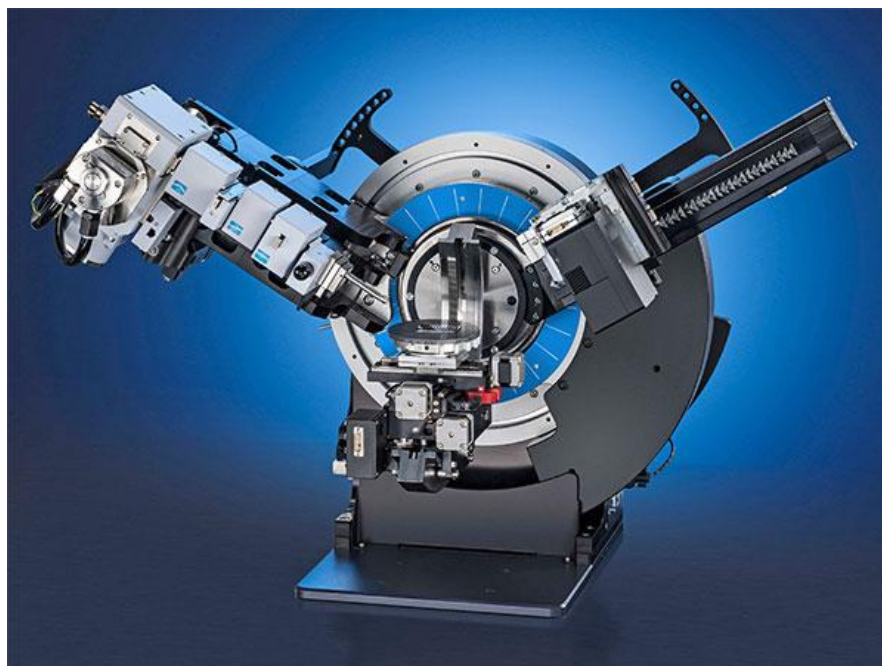


Figure I.7: Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.

Le tout est bien entendu enfermé dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X (une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer cancers).

I.3.Principe de la diffraction des rayons X :

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes [12].

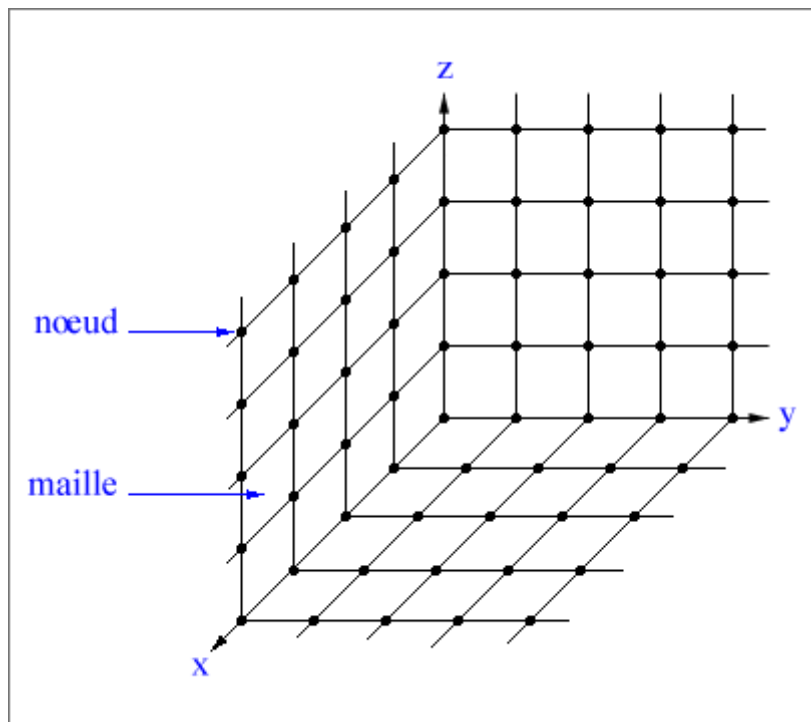


Figure I.8-: Organisation tri périodique d'un cristal

I.3.a production de la DRX :

Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique comme les ondes radio, la lumière visible, ou l'infrarouge. Cependant, ils peuvent être produits de deux manières très spécifiques [13] :

→ Par des changements d'orbite d'électrons provenant des couches électroniques ; du fait de l'énergie importante de photons, les rayons X sont produits par des transitions électroniques faisant intervenir les couches internes, proches du noyau ; l'excitation donnant la transition peut être provoquée par des rayons X ou bien par un bombardement d'électrons, c'est notamment le principe de la spectrométrie de fluorescence X et de la microsonde de Castaing ; → Par accélération d'électrons (accélération au sens large : freinage, changement de trajectoire); on utilise deux systèmes :

1. le freinage des électrons sur une cible dans un tube à rayons X : les électrons sont extraits d'une cathode de tungstène chauffée, accélérés par une tension électrique dans un tube sous vide, ce faisceau sert à bombarder une cible métallique (appelée anode ou anticathode) ; le ralentissement des électrons par les atomes de la cible provoque un rayonnement continu de freinage.

2. la courbure de la trajectoire dans des accélérateurs de particule, c'est le rayonnement dit « Synchrotron ». Dans le cas d'un tube à rayons X, on a à la fois un rayonnement continu et un phénomène de fluorescence de la cible [14].

I.3.b Interaction rayon matière

Les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes dans la (Figure I. 9) . Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intra-cristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg.

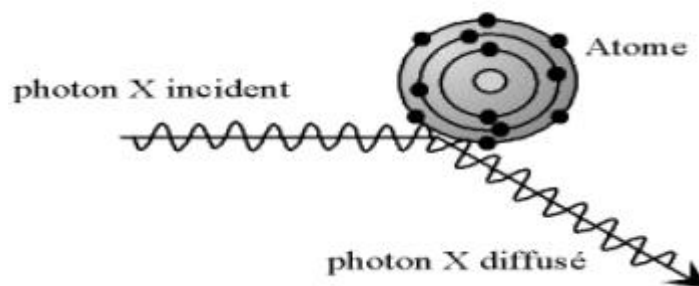


Figure I.9 : Diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie.

Pour résumer, la diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme dans la (Figure I. 10) et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présents dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes.
- Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes.
- Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle [15].

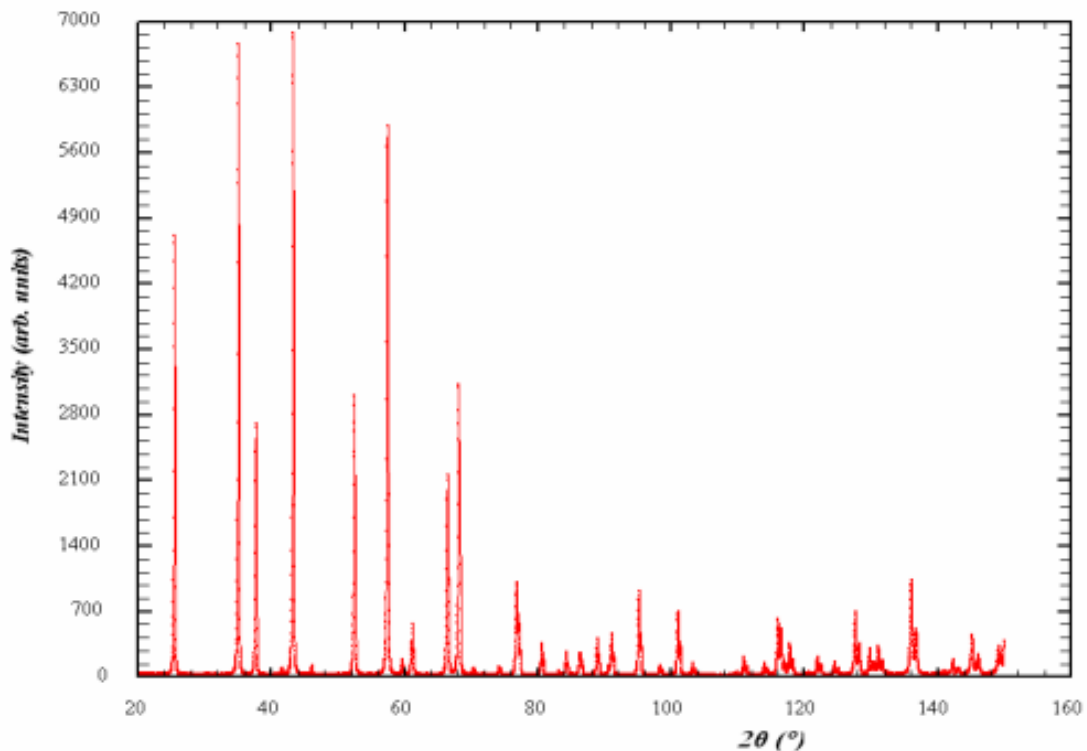


Figure I.10 : Exemple de diffractogramme.

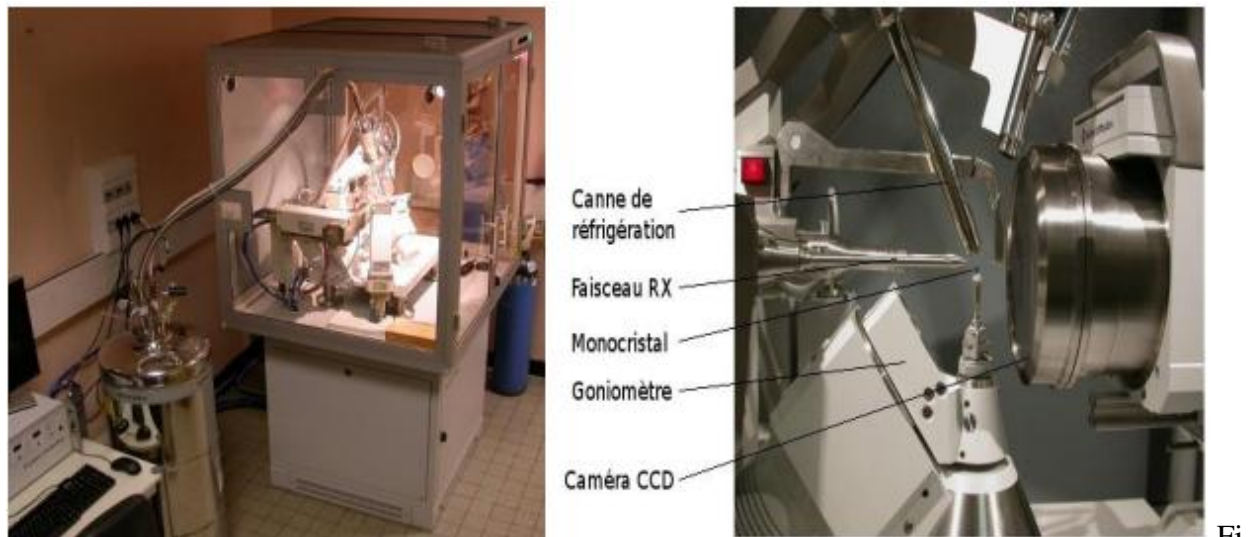
I.3.c Position des raies de diffraction

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg.

De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances inter-réticulaires d_{hkl} on peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances interréticulaires Calculées avec celles stockées dans les bases de données (fichier JCPDS) par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié.

I.4 Diffractomètre Nonius Kappa CCD

Le diffractomètre kappa CCD a 4-cercles Bruker (Nonius) est dédié à l'étude de monocristaux. Cependant il permet aussi l'étude des textures de matériaux polycristallins en mode par réflexion et par transmission, de films minces par exemple. Il est constitué d'un goniomètre kappa, d'une source classique de rayons X et d'un détecteur CCD bidimensionnel.



Fi

Figure I.11 : Diffractomètre Kappa CCD.

Le diffractomètre est un appareil permettant de mesurer la diffraction d'une onde sur une cible ou un échantillon. Le terme est utilisé exclusivement pour la diffractométrie de rayons X. Le diffractomètre est composé de cinq grands éléments :

1. Générateur de rayons X
2. Monochromateur
3. Collimateur
4. Ensemble Goniomètre
5. Détecteur [16].

I.5 Principe de la détermination structurale :

I-5-a-Introduction

Déterminer une structure cristalline, c'est pouvoir identifier la nature de chacun des atomes et fixer leurs coordonnées dans la maille élémentaire. Le problème serait simple si on pouvait connaître à la fois les modules des facteurs de structure et leur phase, rapportée à une origine déterminée. Alors, il suffirait par transformation de Fourier, de calculer la fonction « densité électronique » dans tout le volume de la maille et de localiser chacun des maxima

de la fonction. Malheureusement, la seule quantité directement observable est l'intensité diffractée $I(H)$. Par conséquent seuls les modules $|F(H)|$ sont connus, et l'information de phase a été perdue. Déterminer une structure reviendra donc à déterminer les phases des facteurs de structure dont les modules sont connus [17]. Il faut trouver des artifices pour reconstituer, à partir des données expérimentales, la phase de l'onde diffractée. C'est un problème délicat mais pendant les 15 dernières années, les techniques de résolution des structures des monocristaux ont considérablement évolué. Les avancées récentes (technologiques et informatiques) permettent maintenant de localiser des molécules plus complexes (protéines) et accélérer le temps d'exécution [18].

I-5-b-Enregistrement des données

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction a consisté à sélectionner un bon cristal. de faible mosaïcité, d'une taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible. L'enregistrement des données a été effectué en deux temps, tout d'abord une mesure rapide a permis de déterminer la matrice d'orientation nécessaire pour l'acquisition globale de données, d'obtenir les paramètres de maille, d'apprécier la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales d'enregistrements des données. Ensuite on lance les mesures. Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels successifs du CCD, et l'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images.

I-5-c-Réduction des données et correction d'absorption

L'acquisition des données a été effectuée par l'intermédiaire du programme COLLECT [19]. Les intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont été réalisées par les deux programmes SCALEPACK et DENZO [20] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction. Finalement on aura un fichier qui contient la liste des intensités de réflexion avec leur indice de Miller (hkl).

I.6 Conclusion

L'objectif d'une telle étude théorique est la compréhension des méthodes de résolution d'une structure. Dans notre cas nous avons centré notre études expérimentale sur un cristal moléculaire organiques de petite taille par l'applications des données expérimentales de diffraction des rayons X et des logiciels les plus récentes dans cette domaine. Obtention de la maille élémentaire à partir des positions des pics de BRAGG mesurés par l'utilisation d'un modèle d'indexation automatique.

Références bibliographiques

- [1] Rousseau, J. J. (2000) cristallographie géométrique et radiocristallographie Edition Dunon.
- [2] Bruce. H. Mahan, Chimie, 1986, P96.
- [3] Moghimi A., Ranjbar M., Aghabozorg H., Jalali F., Shamsipur M., Chadha Kaj K., (2002). Can. j. chem., vol. 80, no12, pp. 1687-1696.
- [4] Lin Q., Guet J. M. (1948).Elsevier, Oxford, Royaume-Uni
- [5] Marka, Z.; Singh, S.K.; Wang, W.; Lee, S.C.; Kavich, J.; Glebov, B.; Rashkeev, S.N.; Karmarkar, A.P.; Albridge, R.C.; Pantelides, S.T.; Schrimpf, R.D.; Fleetwood, D.M.; Tolk, N.H. (2000) Nuclear Science, 47, 2256 . 2261.
- [6] J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography Et Radiographie, 2000
- [7] R.Ouahes . éléments de radio- cristallographique ; office des publications universitaires. Alger : paris ,1984 ; pp 70
- [8] V.AristeBolivard,these de doctorat, université de lorraine. Pari, **2018**
- [9] M. W. Buerger, In X-R Cristallographie, J. Wilen and Sons New York , INC, 1958.
- [10] J. Krier, N. Broil, Envasais. Laboratoire Métallurgie, Corrosion, Matériaux, 24 boulevard de la Victoire 67000Strasbourg.
- [11] B. Makhoukhi, Modification de la bentonite par divers sels organiques Application à la décoloration des huiles et l'adsorption des colorants textiles , thèse doctorat, Université Abou Baker Belkaid, Tlemcen, 2008
- [12]Christophe. A, Erwann. J, Catherine. S, diffraction des rayons X, techniques et études des structures cristallines, école normale supérieure de lyon, 2009.
- [13]: Langer V. &Huml K. (1978b).ActaCryst. B34, 1157–1163.
- [14] Compton and Allison (1954).X-Rays in Theory and Experiment, Arthur, chap.1, p.1
- [15] Isabelle Bihannic, Renaud Gley, diffraction des rayons X sur poudres, université de lorraine.
- [16] Jaffrey. J. W, (1971). Method in X-Rays Crystallography Academic Press., London.
- [17] Karim. F, compte rendu diffractomètre et le logiciel Maud, IUT de CAEN – licence ATI.
- [18] Lien sur internet : Axe « génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des mines de Saint Etienne-Cours sur les méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation : diffraction des rayons x

[19] Trifa. C (2005), Mémoire magister en chimie-Option cristallographie- Synthèse, caractérisation de structure par diffraction des rayons X d'oxalates mixtes de Baryum, Calcium, Strontium P 1, 4,10. Université Constantine

[20] Nonius (1998). KappaCCD Server Software . Nonius BV, Delft, The Netherlands.

Chapitre II :
Généralités sur les Thiazoles

II.1 Introduction

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

Thiazole est un composé présent à l'état naturel aussi dans l'huile de sésame et le poulet [2]. Les thiazoles ont été utilisés pour créer de nouveaux motifs de reconnaissance pour l'interaction avec les ions métalliques divalents et trivalents dans les sidérophores ou les antibiotiques [2]. La **figure II.I** montre la structure du cycle thiazole et ses principaux dérivés.

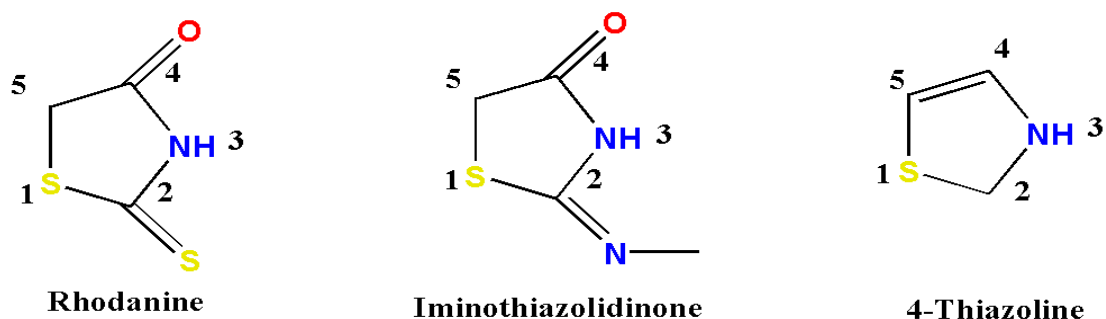


Figure II.1. La structure du thiazole et ses principaux dérivés.

II.2 Les Thiazole

Les thiazoles sont l'une des classes les plus étudiées des hétérocycles aromatiques à cinq chaînons. Ce motif est présent dans de nombreux produits naturels par exemple la vitamine B1 [3], (**Fig.II.2**), ainsi que dans divers produits pharmaceutiques.

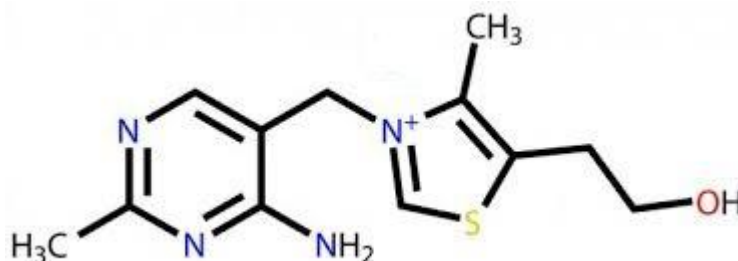


Figure II.2. Structure de la vitamine B1 (Thiamine).

Ces dernières années le noyau thiazole et ses dérivés sont également utilisés dans la préparation des matériaux supraconducteurs [4]. Et pour leurs propriétés optiques non-linéaires et leurs applications dans les cellules photovoltaïques [5].

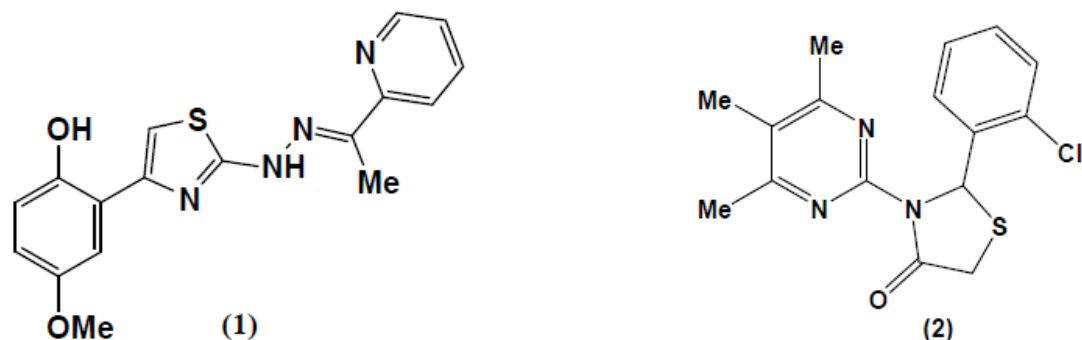
**Anti tuberculose****Anti VIH**

Figure II.3. Molécules dotées de propriétés thérapeutiques (anti VIH et Anti tuberculose).

II.2.1 Structure des thiazoles

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

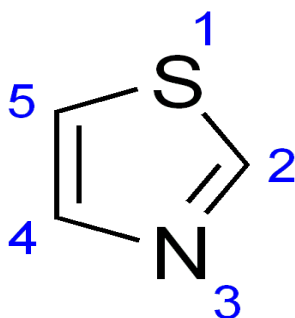


Figure II.4. Structure du thiazole.

Tableau II.1. Données générale de cycle thiazolique.

Formule	C₃H₃NS
Point d'ébullition	117 °c
Masse molaire	85,13 g/mol
Formule brute	C ₃ H ₃ NS
Nom UICPA	1,3-Thiazole
Solubilité	très peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcools et les éthers
Classification	Hétérocycles thiazoles

Le cycle thiazoline se trouve en trois classes selon l'emplacement de la double liaison dans le noyau hétérocyclique.

2-thiazoline : contient une double liaison C=N entre l'atome de carbone 2 et l'atome d'azote.

3-thiazoline : contient une double liaison C=N entre l'atome de carbone 4 et l'atome d'azote.

4-thiazoline : contient une double liaison C=C entre les atomes de carbone 4 et 5.

La figure II.5 illustre les trois isomères du cycle thiazoline qui peuvent être inclus dans les structures moléculaires organiques.

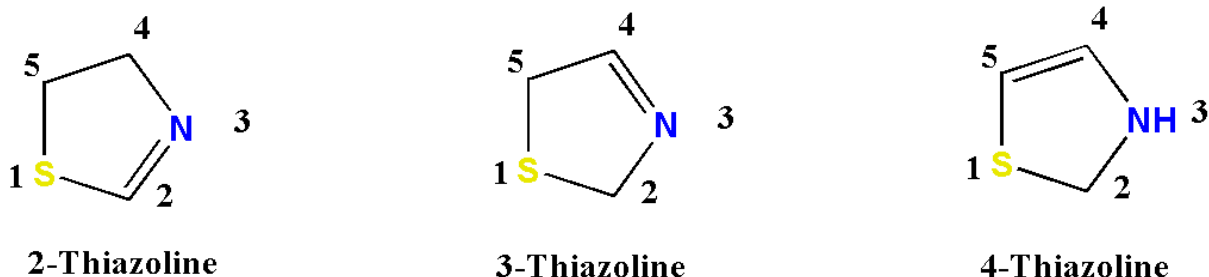


Figure II.5. Structure des isomères du cycle thiazoline.

La seule différence entre eux consiste de la nature et de la position des groupements fonctionnels ainsi que leurs distances interatomiques.

II.3. Préparation de dérivés thiazoliques

II.3.1 Synthèse de Hantzsch

La synthèse de Hantzsch est l'avenue d'accès la plus immédiate pour l'élaboration de nombreux thiazoles et leurs dérivés [6], elle repose sur la condensation d'un composé portant deux hétéroatomes géminés avec des dérivés carbonyles α halogénés.

Hantzsch reste en générale la méthode la plus ordinairement utilisée, bien qu'elle soit centenaire. Cette méthode consiste en une condensation d'un composé portant les deux hétéroatomes sur le même carbone avec un composé portant un halogène et une fonction carbonyle sur deux carbones voisins. Une grande variété de composés peut servir de réactif nucléophile dans cette réaction, comme le thioamide, la thiourée, le thiocarbamate ou le dithiocarbamate d'ammonium et leurs dérivés.

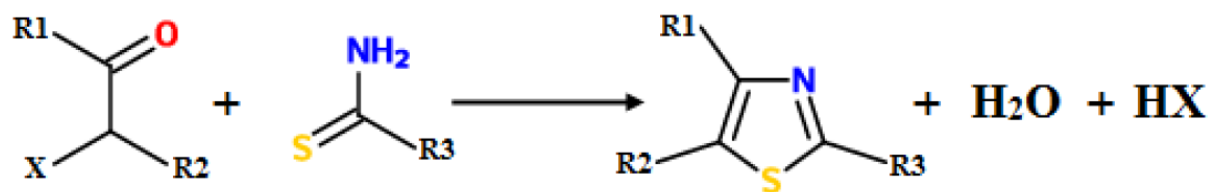


Figure II.6. la synthèse de Hantzsch.

Après **Hantzsch** il y a plusieurs Synthèse Prépare, Cette méthode a été utilisée par **Traumann** pour la synthèse des iminothiazolidinones à partir des thiourées afin d'obtenir des meilleurs rendements [7].

II.3.2. Réaction de Dodson, King et Lavacek

Une nouvelle voie de synthèse des 2-aminothiazoles à partir de la thiourée et des cétones a été développée par Dodson [7] et elle a été améliorée par **King** et **Lavacek** [8]. Cette dernière méthode consiste à traiter 2 moles de thiourée avec 1 mole de cétone possédant un groupement méthylène adjacent au carbonyle et 1 mole d'iode

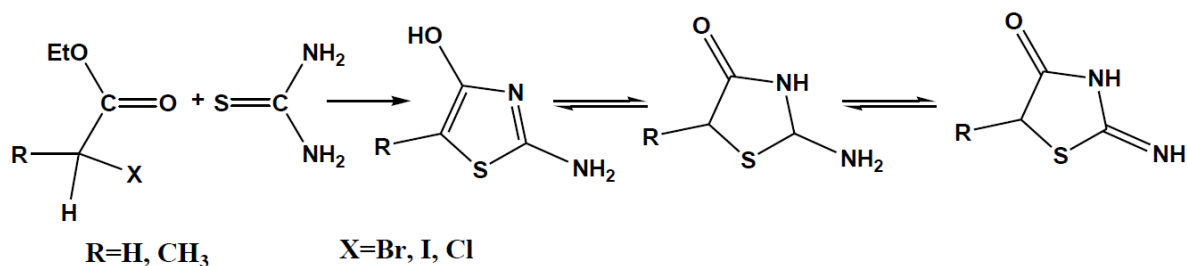


Figure II.7. la synthèse de Dodson, King et Lavacek.

II.3.3 Réaction de Mane

MANE et son équipe ont décrit une méthode efficace pour acquérir les 4-thiazolidinones substituées par une réaction de cyclo-condensation sans solvant de l'acide mercaptoacétique avec le quinazolinylyl azométhine substitué en utilisant du chlorure de silice comme catalyseur.

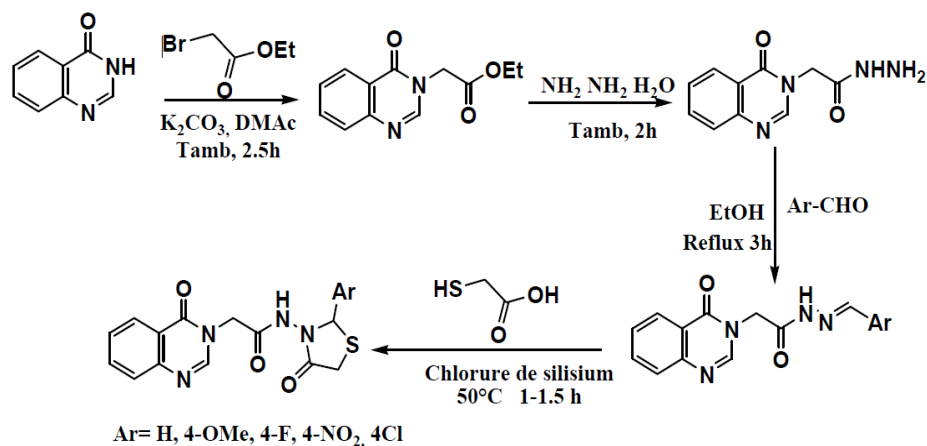


Figure II.8. la synthèse Mane.

II.3.4 Synthèse de Gouvêa

Une autre méthode a été décrite par **Gouvêa** et coll. Ils ont appliqué cette méthodologie pour la synthèse des 2-aryl-3-(pyridin-2-yl)-1,3-thiazolidin-4-ones. La réaction consiste à dissoudre l'acide thioacétique, les aldéhydes aromatiques et le 2-picolilamine dans le toluène anhydre [9].

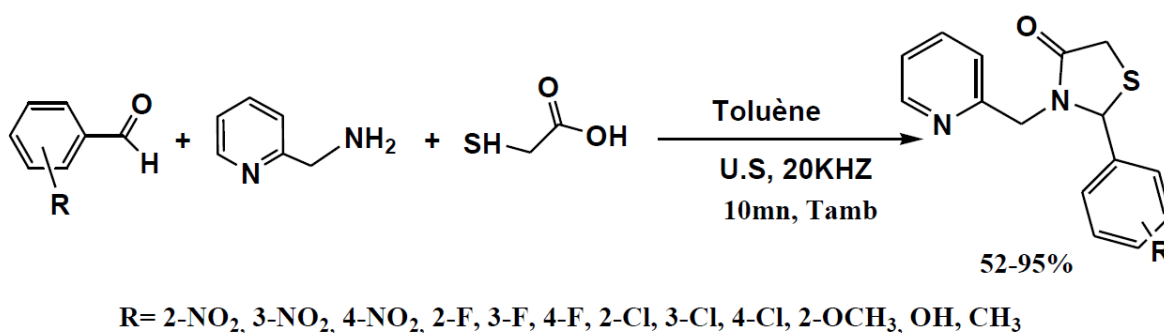


Figure II.9. la synthèse de Gouvêa.

Les chimistes poursuivent encore avec la synthèse et l'évaluation des activités des dérivés thiazolidinones. La synthèse des composés contenant le noyau 4-thiazolidinone est bien détaillé dans la littérature.

II.4 les thiazolidinediones

Malgré l'explosion de la prévalence du diabète de type 2 au cours des 50 dernières années, le développement de nouvelles thérapies n'a guère progressé. Avec la diminution de la sécrétion d'insuline, l'insulinorésistance, ou la réduction de l'activité biologique de l'insuline endogène, est un élément clé du développement du diabète de type 2 et des "états prédiabétiques"

tels que l'intolérance au glucose. Comme les thiazolidinediones (ou "glitazones") améliorent la sensibilité à l'insuline par des actions complètement différentes de celles des autres hypoglycémiantes oraux, leur rôle potentiel dans le diabète de type 2 a suscité un grand intérêt [10].

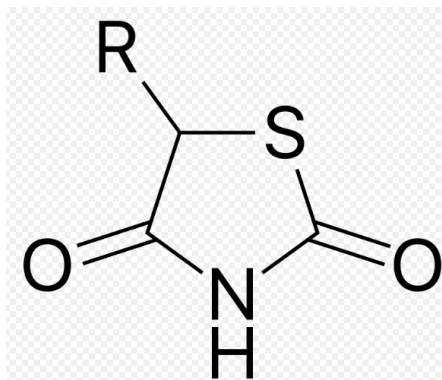


Figure II.10 cycle thiazolidinediones

II.5. Le développement des thiazolidinediones

La découverte des thiazolidinediones et une grande partie des premiers travaux de développement ont eu lieu au Japon. Le premier composé, la ciglitazone, a amélioré le contrôle glycémique dans des modèles animaux de résistance à l'insuline, mais son mécanisme d'action était mal compris et sa toxicité a empêché les essais chez l'homme. D'autres composés ont été développés par la suite, avec une toxicité moindre chez les animaux, et deux découvertes importantes ont permis d'améliorer rapidement notre compréhension de leur mode d'action. Ces découvertes étaient que les thiazolidinediones :

se lient avidement au récepteur gamma activé par les proliférateurs de peroxyosomes (PPAR γ)[11] améliorent la sensibilité à l'insuline parallèlement à une modification importante du métabolisme des graisses, notamment une réduction substantielle des acides gras libres circulants[12].

Trois composés - la troglitazone, la pioglitazone et la rosiglitazone - sont entrés dans la pratique clinique et la compréhension des multiples effets biologiques de ces médicaments n'a cessé de progresser. Malheureusement, la troglitazone a provoqué une toxicité hépatique rare mais grave, ce qui a conduit à son retrait du marché. Il semble probable que cette toxicité était liée à la partie de la molécule qui ressemble à la vitamine E.[13] L'hépatotoxicité ne semble pas être associée aux deux autres composés, mais des tests réguliers de la fonction hépatique sont recommandés.[10].

II.6. Effets biologiques

Les thiazolidinediones ont plusieurs actions biologiques. Bien que le mécanisme précis par lequel les thiazolidinediones améliorent la sensibilité à l'insuline ne soit pas encore complètement compris, on pense qu'une grande partie de leur action est médiée par des changements dans la graisse corporelle et sa distribution.

II.7 Domaines d'application

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

II.7.1 Activité biologique

○ *Hétérocycle thiazoline*

Les matériaux hétérocycle thiazoline ont été associés à de nombreuses activités biologiques. Quelques exemples des structures moléculaires organiques à base de thiazoline et leurs activités biologiques.

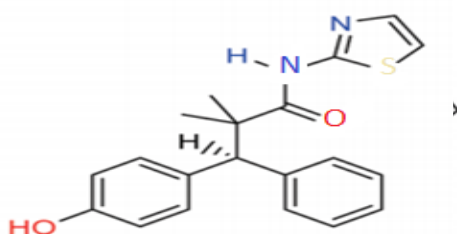


Figure.II.11. Anti-inflammatoire [14].

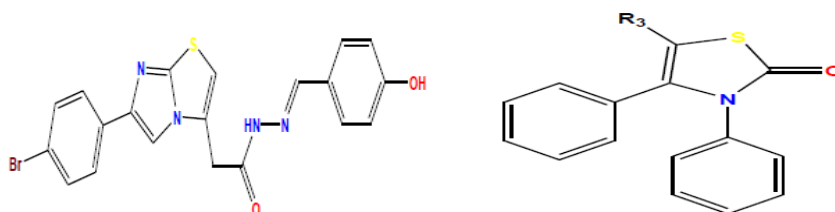


Figure II.12. Anti- Anticancéreuse [15].

II.7.2 Activité photovoltaïque○ *Hétérocycle thiazolidinone*

Les composés organiques comportant le motif thiazolidinone et ses dérivés ont montré une Activité photovoltaïque importante.

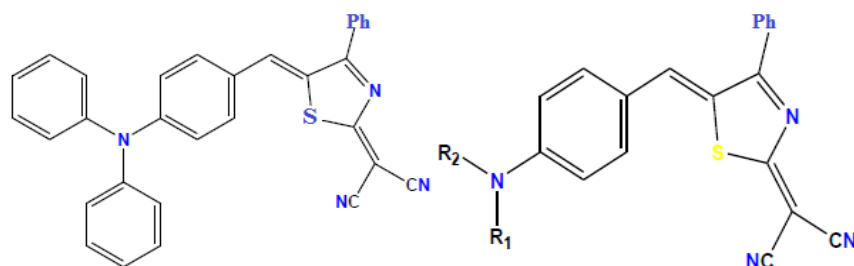


Figure II.13. Cellule hétérojonction [16].

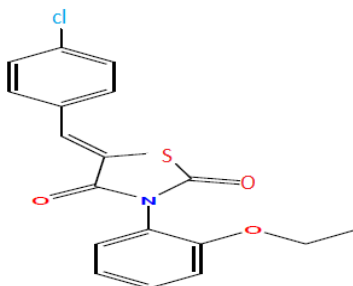


Figure II.14. Couche tampon [17]

II.7.3 Activité optique non linéaire

Thiazolidinone sont ainsi prometteurs dans le domaine de l'optique non linéaire en raison de leurs applications dans le traitement du signal optique et le stockage d'informations [18].

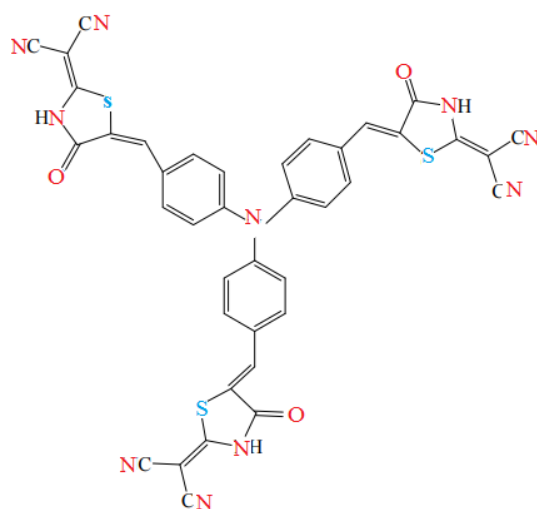


Figure II.15. la formule de dérive de rhodanines [19].

II.8 Conclusion

Dans cette recherche bibliographique, nous avons mentionné les différentes familles des de la thiazolidinone, leurs dérivés et leurs applications et différentes méthodes pour la synthèse des dérivés.

Les réactions de synthèse des thiazolidinones et leurs dérivés ont été réalisées dans des conditions différentes, par condensation avec différents réactifs suivie d'une cyclisation ou par réaction directe.

La majorité des méthodes de synthèse des thiazolidinones et de leurs dérivés conduit à des excellents rendements.

Références bibliographiques

- [1] Zhanjie. X, Thèse de doctorat, l'universite de lorraine, **2014**.
- [2] M. K. Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved. Reproduction of any materials from the site is strictly forbidden without permission. Sigma-Aldrich Products are sold exclusively through Sigma-Aldrich, Inc. Copyright Consent, Site Use Terms, Privacy, **2021**.
- [3] R. RAHMANI, Thèse de doctorat, université de Mostaganem, **2017**.
- [4] A. DJAFRI, Thèse de doctorat, université de Mostaganem, **2018**.
- [5] A. Hantzsch; *Ann.* **1888**, 31. 249.
- [6] V. Trauman; *Ann.Chem.*, **1888**, 29, 3.
- [7] R. M. Dodson, L. C. King, *J. Amer. Chem. Soc.*; **1945**, 69, 2242.
- [8] L. C. King, R. H. Lavacek, *J. Amer. Chem. Soc.*; **1950**, 72, 3722.
- [9] J. R. Mali, U.R. Pratap, P. D. Netankar, R. A. Mane ; *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50 5025–5027.
- [10] Schoonjans K, Auwerx J. Thiazolidinediones : an update. *Lancet* 2000;355:1008-10
- [11] Gurnell M, Savage DB, Chatterjee VK, O'Rahilly S. The metabolic syndrome : peroxisome proliferator-activated receptor gamma and its therapeutic modulation. *J Clin Endocrinol Metab* 2003;88:2412-21.
- [12] Oakes ND, Kennedy CJ, Jenkins AB, Laybutt DR, Chisholm DJ, Kraegen EW. A new antidiabetic agent, BRL 49653, reduces lipid availability and improves insulin action and glucoregulation in the rat. *Diabetes* 1994;43:1203-10.
- [13] Mudaliar S, Henry RR. Nouvelles thérapies orales pour le diabète sucré de type 2 : Les glitazones ou les sensibilisateurs à l'insuline. *Annu Rev Med* 2001;52:239-57.
- [14] D. P. Gouvêa, V. D. O. Bareo, J. Bosenbecker, B. B. Drawanz, P.D. Neuenfeldt, G.M. Siqueira, W. Cunico; *Ultrasonics Sonochemistry*, **2012**, 19, 1127.
- [15] Yang B V., Weinstein DS, Doweiko LM, et al. Dimethyl-diphenyl-propanamide derivatives as nonsteroidal dissociated glucocorticoid receptor agonists. *J Med Chem.* **2010**; 53(23):8241-8251. doi:10.1021/jm100957a.
- [16] Z. Y. Liu, Y. M. Wang, Z.R Li, J. D Jiang, D. W Boykin. Synthesis and anticancer activity of novel 3,4-diarylthiazol-2(3H)-ones (imines). *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 19 (**2009**) 5661-5664.

- [17] K. W Chen, C-W Huang, S-Y Lin, Y-H Liu, T. Chatterjee, W-Y Hung, S-W Liu, K-T. Wonga, Merocyanines for vacuum-deposited small-molecule organic solar cells, *Organic Electronics* 26 (2015) 319–326.
- [18] A.S. Yapi, L. Toumi, Y. Lare, G.M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Djafri, M. Morsli, A. Khelil, M.A. Del Valle, J-C. Bernède, on the influence of the exciton-blocking layer on the organic multilayer cells properties, *The European Physical Journal Applied Physics*. 50 (2010) 30403–30411.
- [19] K. TOUBL, Thèse de doctorat, université d’Oran, 2016.

Chapitre III :
Détermination de la Structure du
Composé (C₁₀H₆ClNO₂S)

III.1 Introduction

Plusieurs méthodes et logiciels ont prouvé leur efficacité pour réussir dans les différents du processus de résolution structurale à partir des données de la diffraction X par les monocristaux. Généralement, la résolution d'une structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X se fait soit : par la méthode de Patterson ou par la méthode directe (résolution des problèmes de phase des réflexions). ceci conduit à un model partiel ou complet qui sera affiné et complété en utilisant la méthode de moindre carrés. Au cours des affinements on doit minimiser le facteur de réalisabilités R définies par :

$$R = \frac{\sum (|F_0| - |F_c|)}{\sum |F_0|} \quad \text{III.1}$$

III.2 détermination de la structure

III.2.1 logiciel WINGX

La détermination structurale sera faite à l'aide du programme WINGX écrit par Louis J.Farrugia ; département de chimie, université de Glasgow G128QQ, UK [1]. En faite, WINGX est une interface Windows qui regroupe l'ensemble des logiciels nécessaires aux traitements de la plupart des problèmes cristallographiques entre autres le SHELX. Ce programme permet non seulement de résoudre les petites structures simples mais aussi celles des macromolécules [2], et de faire varier les coordonnées des positions des atomes et les facteurs d'agitation.

La figure suivante montre la fenêtre de WINGX avec les différentes entrées possibles :

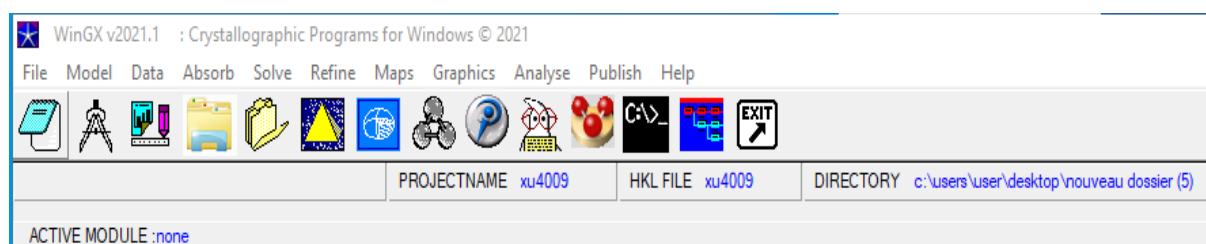


Figure III.1 : plate forme de logiciel WINGX.

File : éditeur de texte et de fichier.

Model : logiciels d'analyse de la qualité des données (plot de Wilson).

Data : logiciels de traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace...)

Absorb : logiciels de correction d'absorption.

Solve : logiciels de résolution des structures (SHELXS-...).

Refine : logiciels d'affinement (SHELXL-97...).

Maps : calcul de la synthèse de fourrier.

Graphics : logiciels de dessin.

Analyse : calcul géométriques des distances ; (angles ; polyèdres,...).

Publish : crée le fichier **xu4009.cif** nécessaire pour la publication dans acta Cryst.

Help : aide des logiciels.

III.2.2 Résolution structurale de la molécule

SHELX est un logiciel pour la résolution, l'analyse et l'affinement des structures. Il utilise les données expérimentales de la diffraction des rayons X ou des neutrons, par les monocristaux, les cristaux maclés et les poudres cristallines.

Les algorithmes et leur améliorations sont bien sure rigoureusement corrects et conformes avec les méthodes modernes de pratique cristallographique. SHELX est largement utilisé peut aussi servir comme une interface à d'autres programmes [3].

La première version de SHELX a été écrite à la fin des années 60, mais il a été distribué seulement en 1976. Une mise à jour a été effectuée après le développement des méthodes directes de détermination de structure. La réécriture de la partie d'affinement par moindre carrées a été réalisée en 93. SHELXL-86 et SHELXL-97 [4] sont maintenant utilisés dans la détermination de plus de 50% de toutes les structures cristallines de petites molécules. Bien que SHELX ait été initialement proposé seulement pour les structures à petites molécules, des versions SHELX-93 et 97 sont maintenant utilisées pour l'affinement des macromolécules (protéines).

III.2.2.1 possibilités du programme SHELX

SHELX comporte un ensemble de programme qui permettant :

- Le contrôle du groupe d'espace.
- L'interprétation de la fonction de Patterson.
- L'utilisation des méthodes directes pour déterminer les phases.
- Le calcul de F_{hkl} , synthèse de fourrier différence.
- L'affinement des structures.
- L'analyse géométrique des structures (distances, angles, angles de torsion).
- L'affichage des différents résultats.

III.2.2.2 Description des commandes du programme SHELXS

SHELXS-86 comprend les cinq programmes exécutables suivants :

SHELXS : pour la résolution structurale par la fonction de Patterson et par les méthodes directes.

SHELXL : pour l'affinement des structures (SHELXH pour l'affinement des trop larges structures)

CIFTAB : pour l'affichage des résultats dans le format CIF.

SHELXA : pour la correction d'absorption.

SHELXPRO : programme d'interface pour les protéines.

Parmi ces cinq programmes, seulement SHELXS et SHELXL ont une grande importance. Les deux programmes SHELXS et SHELXL. Pour leur exécution seulement deux fichiers d'entrée standard de sorte que des fichiers d'entrée peut être facilement transférés entre différents ordinateurs PC : un fichier des réflexions Name : .hkl est un fichier qui contiennent les informations et les instructions pour l'exécution des programmes. Après exécution il y a création de deux fichiers : Name .res qui contient les résultats peut être édité ou renommé à Name .ins pour le prochain affinement de structure en utilisant SHELXL ; Name .lst ou sont stockés les détails des différents cycles de l'affinement de la structure.

III.2.2.2.a Le fichier Name .hkl : le fichier Name .hkl se compose d'une ligne par réflexion écrit dans le format (I4, 2F8.14) pour h, k, l, Fo^2 , $\sigma(Fo^2)$, et (facultativement) le batch number (numéro séquentiel). Ce fichier doit être terminé par une ligne a : $h=k=l=0$, $Fo^2=0$, $\sigma(Fo^2)=0$. Le batch number sert à distinguer les groupes de réflexions mesurées indépendamment pour les quelles des facteurs d'échelle sont différents. Ce fichier Name .hkl est lu quand l'instruction HKLF est présente à la fin du fichier Name .ins. En général le fichier Name .hkl doit contenir toutes les réflexions mesurées sans rejet des absences systématique ou des réflexions équivalentes.

H	K	L	I	$\sigma(I)$
4	4	0	9.70	1.30
4	4	0	8.90	2.10
0	5	0	0.10	0.10
1	-5	0	2.30	0.40
-1	-5	0	1.70	0.30
1	5	0	2.20	0.40
-1	5	0	1.80	0.30
1	5	0	1.80	0.40
-1	5	0	1.70	0.20
2	-5	0	181.98	8.30
-2	-5	0	201.88	8.30
2	5	0	179.48	8.30
-2	5	0	184.28	8.30
2	5	0	215.68	8.80
3	-5	0	1.30	1.30
3	-5	0	4.10	1.50
3	-5	0	6.60	1.40
3	-5	0	9.00	2.40
3	5	0	5.20	1.60
3	5	0	5.10	1.70
3	5	0	1.80	1.30
3	5	0	3.20	1.60
-3	5	0	7.10	1.50
4	-5	0	7.70	2.30
-4	-5	0	2.70	1.90
4	-5	0	4.40	1.20
4	5	0	2.90	1.40
4	5	0	2.60	1.00
4	5	0	4.70	1.30
0	-6	0	92.89	3.80
0	-6	0	83.09	3.80
0	6	0	90.89	3.80
1	-6	0	500.55	20.60
-1	-6	0	490.35	20.60
-1	6	0	479.35	20.50
1	6	0	490.15	20.60
-1	6	0	492.05	20.60
1	6	0	493.15	20.60

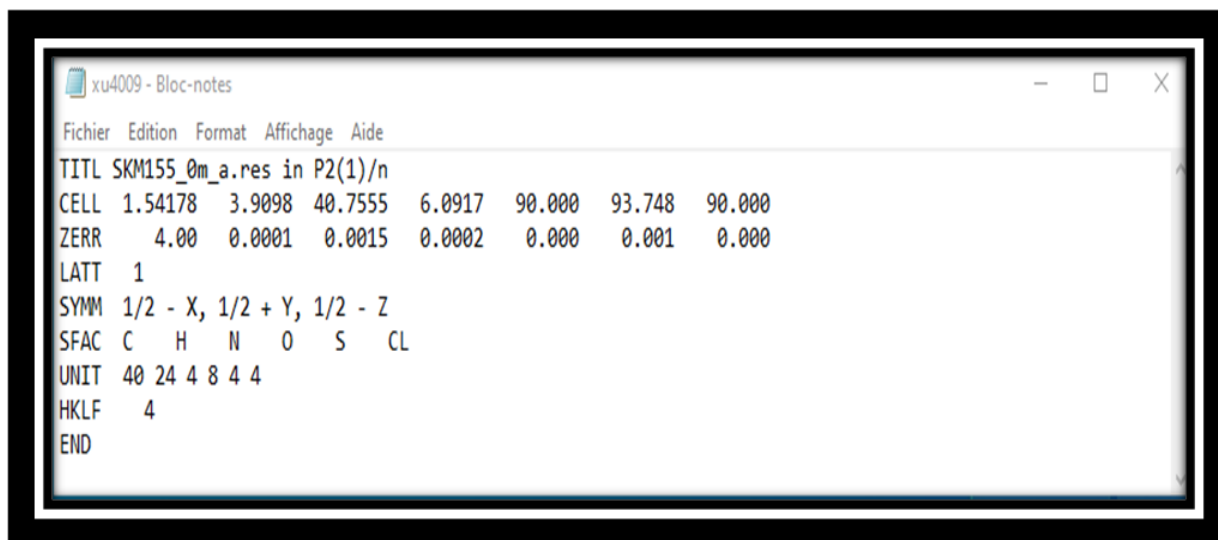
Figure III.2 : Fichier Name .hkl.

III.2.2.2.b le fichier Name .ins : c'est un fichier d'instructions dans lequel sont respectées les conditions suivantes :

- Toutes les instructions dans débutent avec un mot de quatre caractère (ou moins).
- Les chiffres et toute autre information suivant un format libre.
- L'instruction désirée peut être écrite en majuscule ou en minuscule.
- Des interlignes peuvent être ajoutés pour améliorer la lisibilité.

- Tous les caractères après '!' ou '=' dans une ligne d'instruction sont ignorés. Les instructions TITL, CELL, ZERR, LATT, SYMM, SFAC et UNIT doivent être données dans cet ordre ; et toutes les instructions complémentaires doivent être insérées entre UNIT et la dernière instruction, qui est toujours HKLF [5].

La résolution de la structure par programme SHELXS-86 qui à nous conduisons à connaître de manière approchée la position des atomes de la maille élémentaire et obtenir les coordonnées de tous les atomes de la molécule, sauf les atomes hydrogènes n'ont pas été générés. L'objectif de l'affinement de la structure est pour rechercher les meilleures positions des atomes et sa description consiste à donner les coordonnées atomiques fractionnaires [6].



```
xu4009 - Bloc-notes
Fichier Edition Format Affichage Aide
TITL SKM155_0m_a.res in P2(1)/n
CELL 1.54178 3.9098 40.7555 6.0917 90.000 93.748 90.000
ZERR 4.00 0.0001 0.0015 0.0002 0.000 0.001 0.000
LATT 1
SYMM 1/2 - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z
SFAC C H N O S CL
UNIT 40 24 4 8 4 4
HKLF 4
END
```

Figure III.3 : fichier Name .ins.

III.2.2.2.c Instructions générales du fichier "nom.ins "

TITL : Titre attribué à la structure étudiée.

CELL : Longueur d'onde (λ) et les paramètres de la maille élémentaire (a, b, c ; α , β , γ).

ZERR : Nombre de molécules dans la maille et les erreurs affectées à chaque paramètre.

LATT : Type du réseau (centro-symétrie(+), non centro-symétrie(-)).

SYMM : Carte de symétrie engendrée par les différents éléments de symétrie du groupe considéré.

SFAC : Type d'atomes contenus dans la maille. L'ordre de leur introduction est important, le premier atome portera le numéro 1 et le second le numéro 2 et ainsi de suite.

UNIT : Nombre d'atomes dans la maille ; il faut respecter l'ordre précisé précédemment.

L.S : nombre de cycles d'affinement (least-squares).

OMIT : Supprimer les mauvaises réflexions.

ANIS : Introduction du caractère anisotrope.

AFIX : Fixer les positions atomiques (pour générer les hydrogènes).

HKLF : Lire les paramètres h, k, l, Fo, $\sigma(F_o)$ avec $\sigma(F_o)$ est l'erreur commise sur Fo.

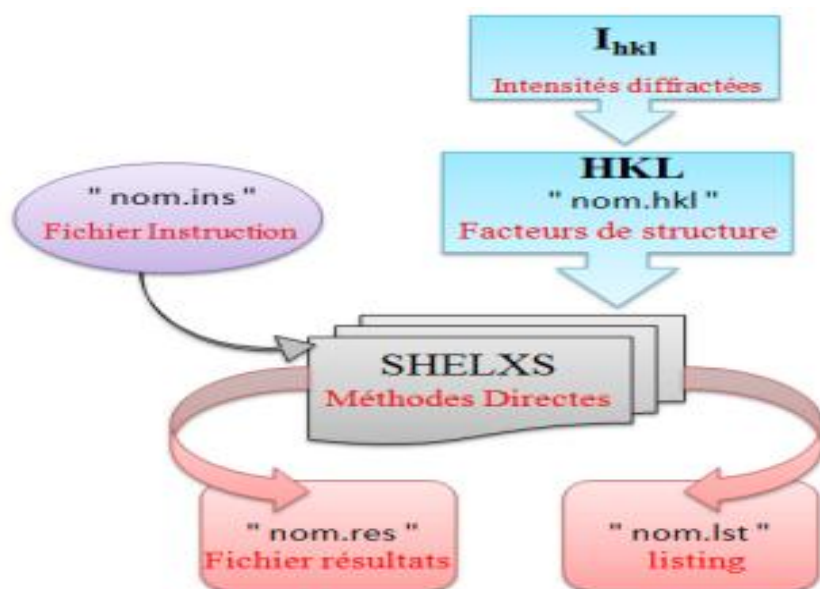
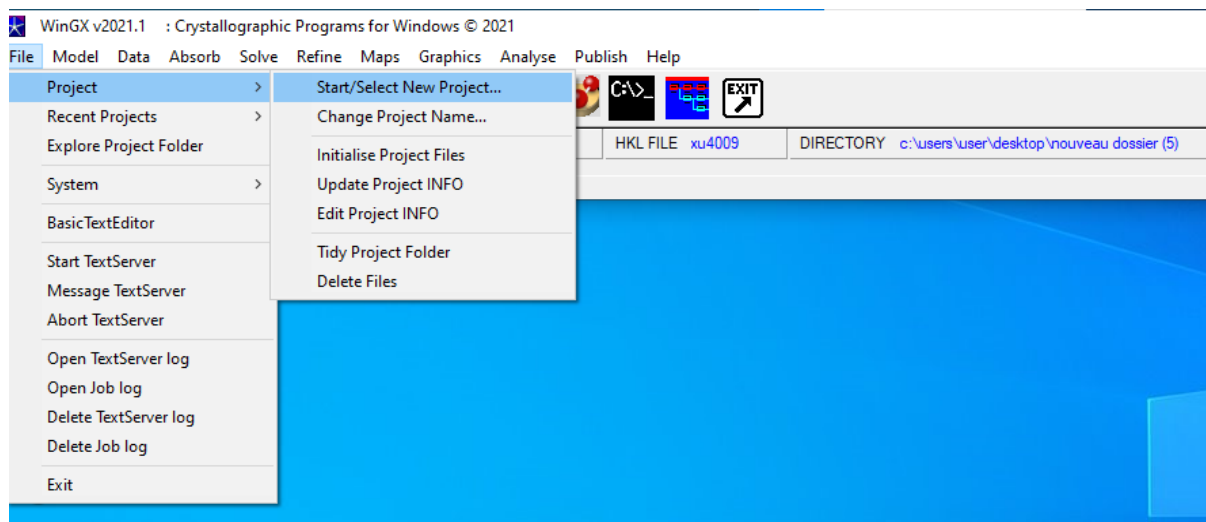


Figure III.4 : schéma d'exécution du programme SHELXS.

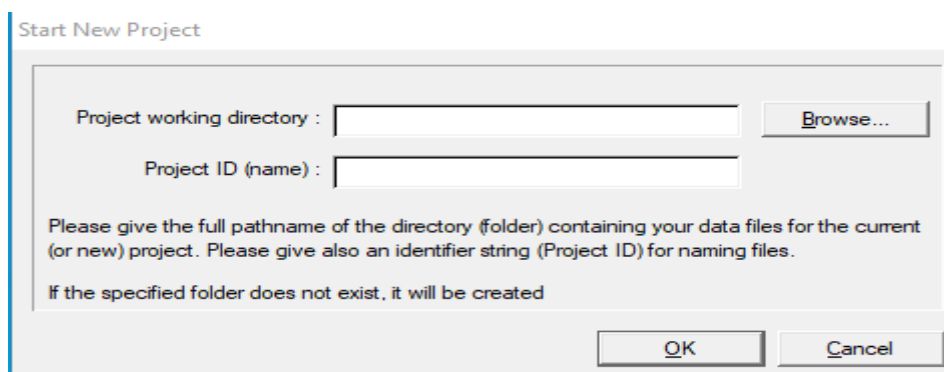
III.3.Lancement du programme WINGX :

Dans le programme WINGX cliquer sur :

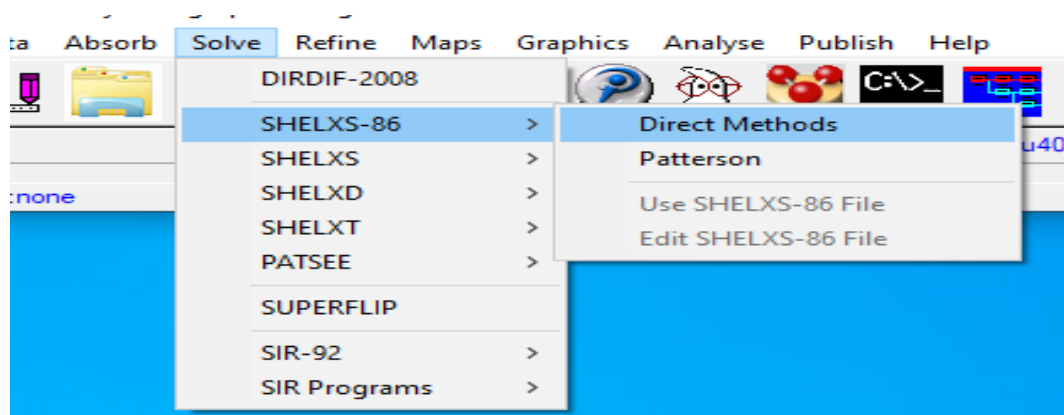
- 1- **File** puis **project** ensuite sur **start/select**



Puis cliquer sur **browse** et choisir le fichier à étudier .ins et à la fin OK



2- Solve puis **SHELXS-86** ensuite **direct method**



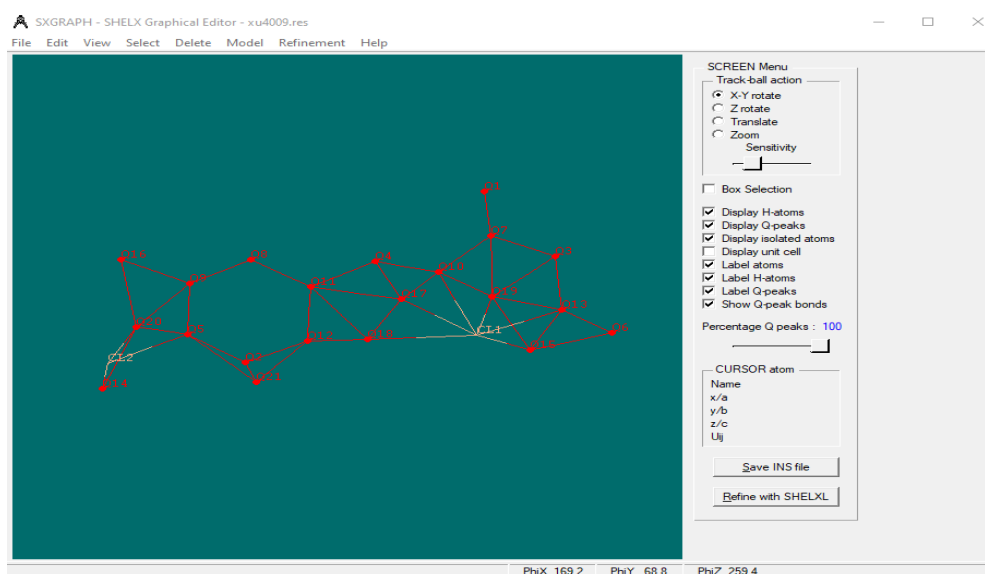
Après cette opération la molécule apparaît on clique sur les cases qui sont à la droite de la fenêtre.

1- Pour rendre la structure presque identique à la réalité on la modifie à l'aide :

« Display Q-peaks »

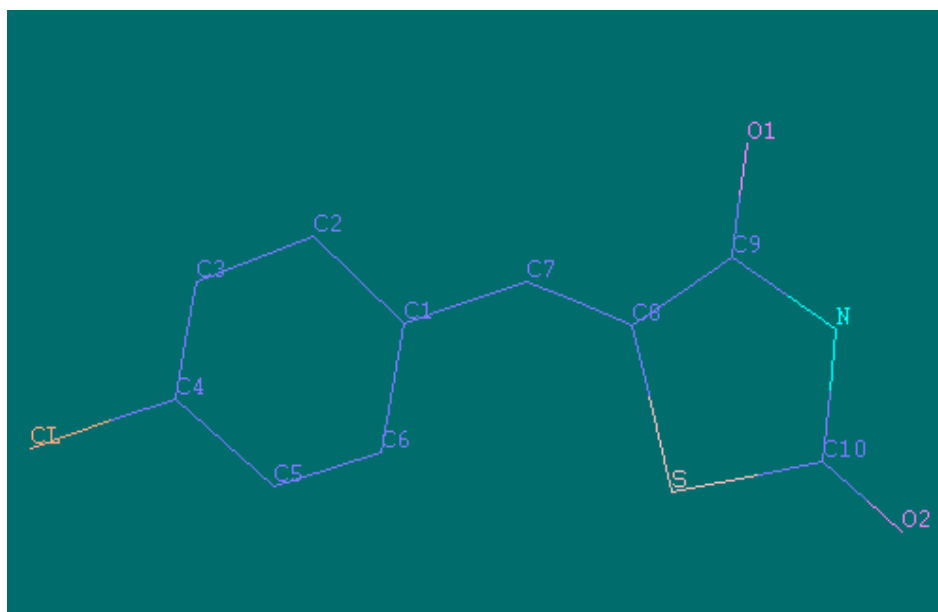
elle supprime les atomes de plus

Puis cliquer sur **save .ins file**



Chapitre III Détermination de la Structure du Composé ($C_{10}H_6ClNO_2S$)

- 2- A fin de nommer et numéroter les atomes, on clique sur les atomes commun avec la gauche puis après avoir sélectionné on clique avec la droite et on introduit le symbole plus numéro de l'atome. Et puis **save ins file** puis **refine with SHELXL** et on obtient la valeur de (%R) et OK.



SHELXL Refinement Summary

Reflection data		R values (final cycle)	
Reflections read	12163	Mean shift/esd	0.3020
Number rejected	1	Maximum shift/esd	-1.0410
Systematic absence violations	16	Max. shift	0.0040
Inconsistent equivalents	0	Max. dU	-0.0010
Unique reflections	1885	wR2	0.3120
Data in refinement	1885	R1 (obs data)	0.0924
Data with $F_o > 4\text{sig}(F_o)$	1815	R1 (all data)	0.0939
R(int)	0.0335	R(sigma)	0.0220
		Goof = S	2.8840
Fourier			
Electron density synthesis with coefficients $F_o - F_c$			
Highest peak	1.9600	Mean residual	0.0000
Deepest hole	-2.0000	Rms deviation	0.0000
Warnings			
Cell contents from UNIT instruction and atom list do not agree **			
OK			

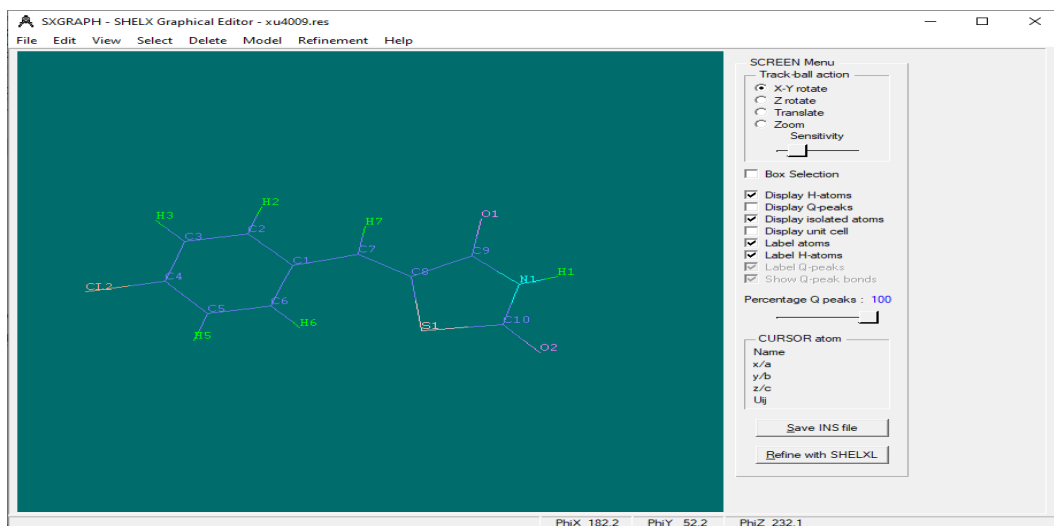
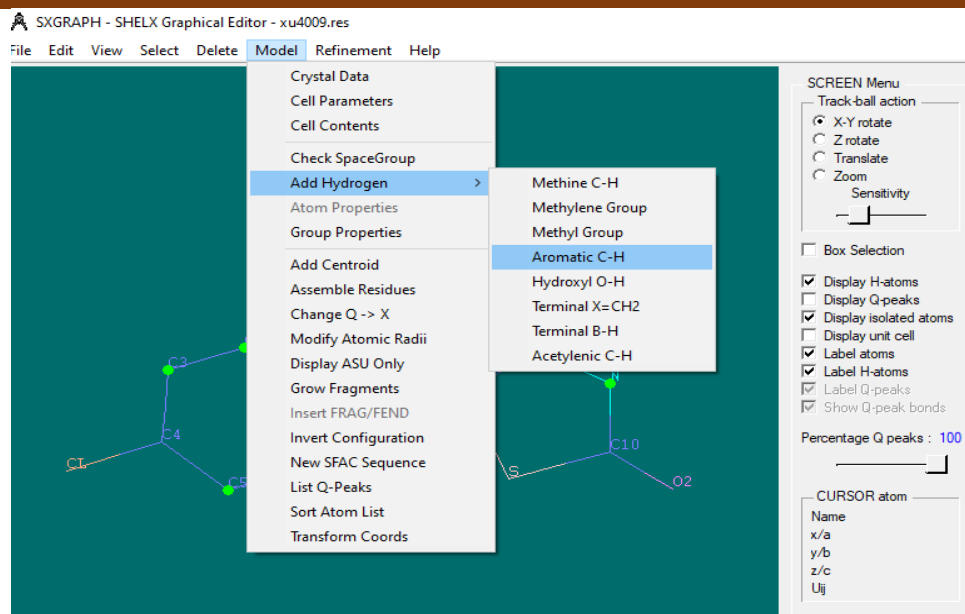
- ✓ Afin de faire baisser la valeur de %R qui doit être ≤ 0.06 on doit afficher les H et de plus ajouter ANIS

- 3- Pour afficher les H on sélectionne les carbones (C) puis **model et add hydrogène et aromatic C-H** puis OK

Save ins file et refine with SHELXL ensuit OK.

Dans cette étape on remarque que la valeur %R est diminuée

Chapitre III Détermination de la Structure du Composé (C₁₀H₆ClNO₂S)



- 4- Ajouter ANIS : refine puis on clique sur open RES file puis écrire ANIS ensuite save as INS et refine et SHELXL

```
wgxEditor - xu4009.res
File Edit Search Help

TITL SKM155_om_a.res in P2(1)/n
shelx.res
created by SHELXL-2018/3 at 20:51:26 on 10-May-2022
CELL 1.54178 3.9098 40.7555 6.0917 90.000 93.748 90.000
ZERR 4.00 0.0001 0.0015 0.0002 0.000 0.001 0.000
LATT 1
SYMM 1/2 - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z
SFAC C H N O S CL
UNIT 40 24 4 8 4 4
MERG 2
OMIT 4.00 180.00
FMAP 2
ANIS
PLAN 20
BOND
```

Pour cette fonctionnalité on voit aussi %R est diminuée.

Reflection data				R values (final cycle)	
Reflections read	12163			Mean shift/esd	0.0000
Number rejected	1			Maximum shift/esd	0.0000
Systematic absence violations	16			Max. shift	0.0000
Inconsistent equivalents	0			Max. dU	0.0000
Unique reflections	1885			wR2	0.0892
Data in refinement	1885			R1 (obs data)	0.0342
Data with Fo > 4sig(Fo)	1815			R1 (all data)	0.0355
R(int) 0.0335	R(sigma) 0.0220			Goof = S	1.1380
Fourier					
Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc					
Highest peak	0.2200			Mean residual	0.0000
Deepest hole	-0.3700			Rms deviation	0.0000

III.4 Détermination du motif Z dans la molécule

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

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

M : Masse moléculaire

V : Volume de la maille

N : Nombre d'Avogadro

ρ : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par :

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

Avec :

C₁₀H₆ClNO₂S.

a= 3.9098 (1) Å, b= 40.7555(15) Å et c= 6.0917(2) Å

$\alpha= 90^\circ$, $\beta= 93.748^\circ$ et $\gamma= 90^\circ$

Avec **V= 968.61 (5) Å³**

La masse moléculaire du composé étant :

M= 239.67 g/mol On trouve **Z= 4**

III-5 Détermination du groupe d'espace

Le groupe d'espace peut être déterminé soit par l'examen manuellement du fichier filename.hkl ou direct par le programme WingX. L'examen attentif du fichier **name.hkl** permet de :

Chapitre III Détermination de la Structure du Composé ($C_{10}H_6ClNO_2S$)

- ✓ Rechercher les extinctions systématiques sur hkl dues au mode de réseau A, B, C, I, F ou R
- ✓ Rechercher les extinctions systématiques dues aux plans de glissement et aux axes hélicoïdaux.
- ✓ Connaissant les règles d'extinctions systématiques, les Tables internationales de cristallographie permettent de proposer un ou plusieurs groupes d'espace.

Le groupe d'espace étant alors $P 2_1/n$

Les opérations de symétrie donnent la représentation suivante :

Groupe d'espace : $P 2_1/n$

Système cristallin : Monoclinique

Groupe ponctuel : $2/m$

III-6 Données cristallographique et condition expérimentales

Le composé étudié est nommé :

((5Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-1,3-thiazolidine-2,4-dione) dont la formule chimique est $C_{10}H_6ClNO_2S$, sa masse volumique étant de 1.64g/cm il se cristallise à température

Les paramètres cristallographiques des conditions expérimentales sont représentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Paramètres cristallographiques des conditions expérimentaux.

Paramètre de la molécule	
Formule chimique	$C_{10}H_6ClNO_2S$
Masse moléculaire (g/mole)	239.67
Température	150 (K)
Paramètres de la maille	
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/n$
A	3.9098 Å°
b	40.7555 (15) Å°
c	6.0917 (2) Å°
A	90.000°
β	93.748°(1)
Γ	90.000°
V	968.61
Z	4

Données d'enregistrement

μ (mm ⁻¹)	5.33
F(000)	488.0
θ	3.3°-72.2°
h,k,l	-4 ≤ h ≤ 4, -50 ≤ k ≤ 50, -7 ≤ l ≤ 7
Nombre de mesuré, indépendant et observé [I > 2σ(I)] de réflexions	12027, 1885, 1815
R _{int}	0.034
(sinθ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.617
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.034, 0.088, 1.14
Nombre de réflexion mesurées	1885
Nombre de paramètres	136
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.22, -0.37
Densité (mg/m ³)	1.643
Longueur d'onde (Å)	1.54178

III.7 affinement structurale de la molécule C₁₀H₆ClNO₂S:

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

Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x,y,z paramètres de déplacement isotropes (Uiso) ou anisotropes (Uaniso) et occupation statique des sites cristallographiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure, à l'aide du programme SHELXL[7] implanté dans le logiciel WingX.

Le programme SHELXL est un programme d'affinement des positions atomiques détectées par le programme SHELXS. Cet affinement est basé sur la méthode des matrices complètes et comprend quatre étapes :

- ❖ Affinement des atomes non hydrogènes ;
- ❖ Recherche des atomes d'hydrogènes ;
- ❖ Affinement de la structure complète ;
- ❖ Géométrie de la molécule ;

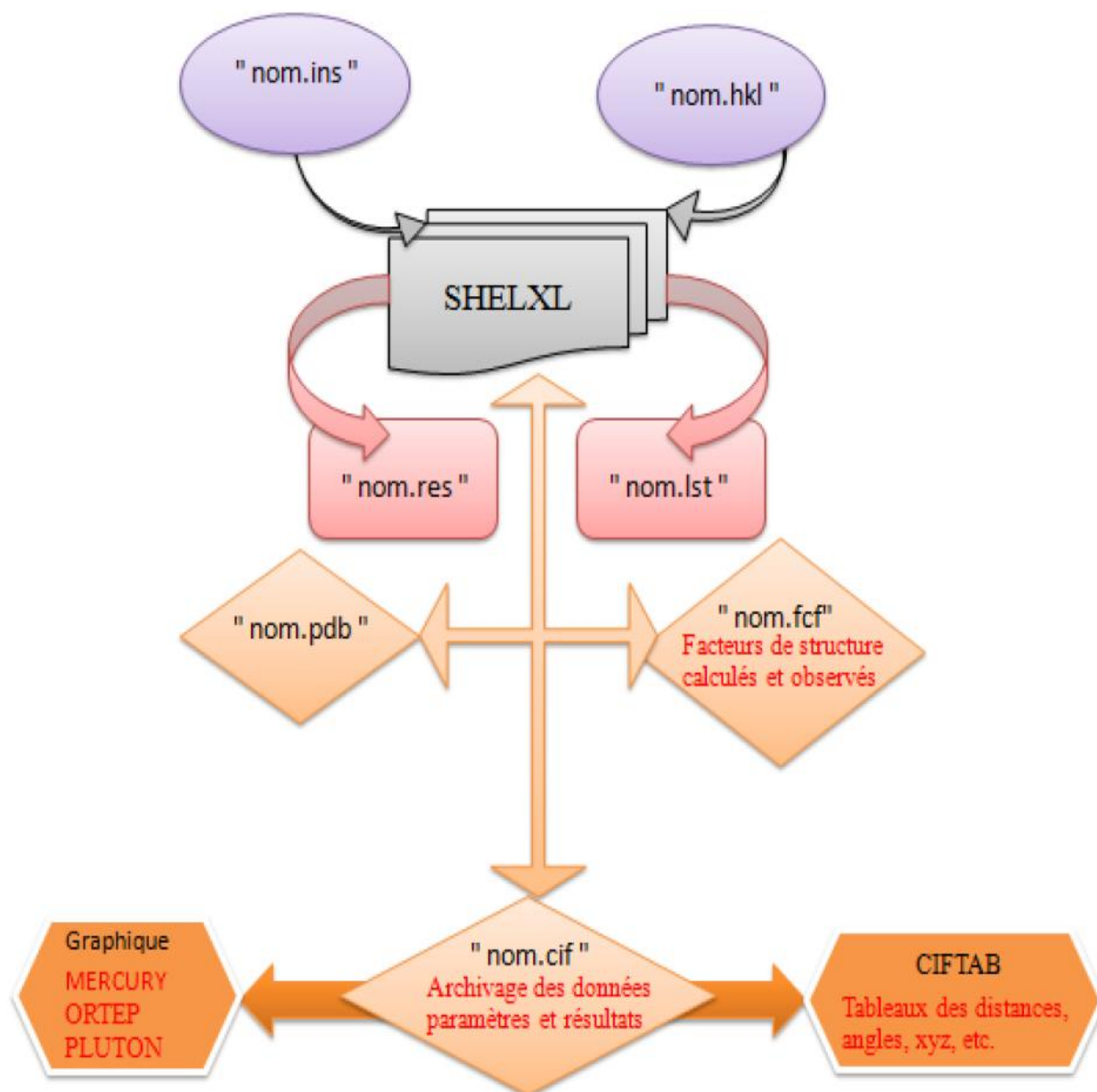


Figure III.5. Schéma d'exécution du programme SHELXL

La diffraction des rayons X apporte des indications sur la dynamique des molécules dans les cristaux. En parallèle les déplacements atomiques observés et décrits par les ellipsoïdes de vibration sont les résultantes des vibrations internes et externes de ces molécules

III.8 Conclusion

Notre structure cristalline (**5Z**) 5-(4-chlorobenzylidene)-1,3-thiazolidine-2,4-dione) été résolue à la température ambiante (298 k). Structure montre un monomère de formule $C_{10}H_6ClNO_2S$ qui cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$, du système monoclinique avec les paramètres

Chapitre III Détermination de la Structure du Composé (C₁₀H₆ClNO₂S)

$a = 3.9098 \text{ \AA}$, $b = 40.7555 \text{ \AA}$ (15) et $c = 6.0917 \text{ \AA}$ (2) $\alpha = 90.000^\circ$, $\beta = 93.748^\circ$ (1) et $\gamma = 90.000^\circ$

$V = 968.61 \text{ \AA}^3$ et $Z = 4$.

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

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

Références bibliographiques:

- [1] L.J.Farrugia. WINGX version 1.64. 036, J .Appl. cryst, 32,(1999), 832-838.
- [2] G. S. Paweley. J. appl.Cryst, 14357(1981).
- [3] B.SOUHILA, thèse de magistère en chimie, université mentouri constantine,2012.
- [4] Sheldrick GM. A short history of *SHELX*. Acta Crystallogr A Found Crystallogr2008;64:112–22. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
- [5] ch. Trifa, synthèse, thèse de magistère en chimie option : cristallographie, universite mentouri constantine, 2005
- [6] N. khelloule, thèse doctorat, université mostaganem, 2017.
- [7] Sheldrick GM. Crystal structure refinement with *SHELXL*. Acta Crystallogr C Struct Chem 2015;71:3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- [8] R. bahoussi, thèse de doctorat, université Mostaganem, 2017.

Chapitre IV :
Modélisation moléculaire

IV.1. Introduction

La chimie quantique consiste l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires afin d'extraire les différentes propriétés chimiques et physiques telles que les propriétés structurales (géométries, fréquences de vibration, etc...), énergétiques (énergies de liaison, énergies d'excitation, etc...), Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien **allemand Max Planck**, et passant par l'explication de l'effet photoélectrique par **Albert Einstein**. Après ce dernier phénomène et ses conséquences, le modèle atomique de **Bohr(1913)** [1,2] constitue une révolution par l'application des idées de **Planck** et d'**Einstein** sur la quantification de l'énergie.

Dans les années vingt, il est apparue la formalisation mathématique par **Erwin Schrödinger** du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est la clé de voûte de la physique quantique et la chimie quantique. Mais malheureusement, elle possède une solution exacte seulement pour des systèmes atomiques ou moléculaires qui comporte un seul électron. Pour ce fait, dans la majorité des cas l'équation est trop compliqués pour admettre une solution analytique de sorte que sa résolution est approchée et/ou numérique, c-à-d pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, on doit penser se contenté d'une solution approchée [3].

IV.2 Théorie de la modélisation moléculaire

Grace au développement informatique de ces dernières années et à l'essor du calcul parallèle intensif en particulier, la modélisation moléculaire est devenue un véritable enjeu.

En effet les systèmes moléculaires qui sont amenés à être étudiés tendent à devenir de plus en plus complexes.

Cette complexité est bien sur liée à la taille des molécules envisagées (plusieurs centaines de milliers d'atomes pour les molécules biologiques par exemple) ainsi qu'à la structure intrinsèque des atomes eux-mêmes, mais aussi au degré de précision exigé pour le calcul de certaines grandeurs physiques [4].

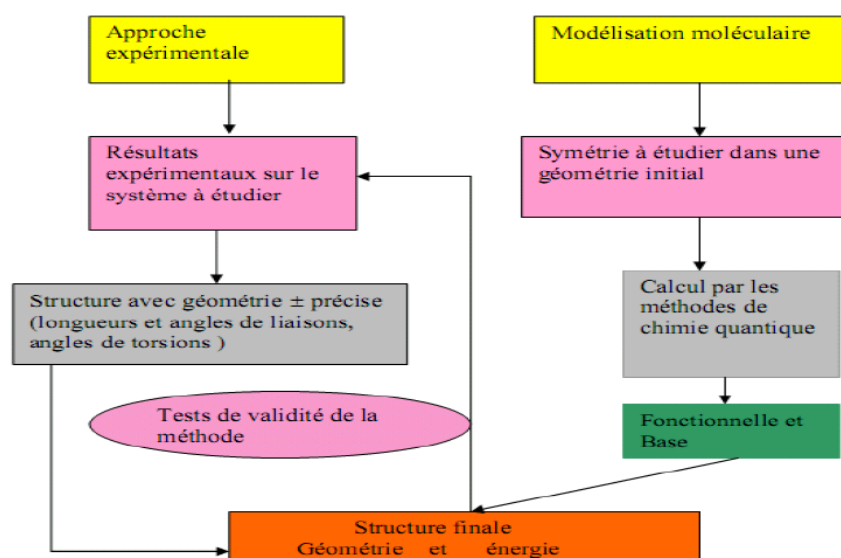


Figure IV.1. Organigramme de la structure moléculaire

IV.2.1 Equation de Schrödinger

Les équations de la chimie quantique sont basées sur la résolution de l'équation de **Schrödinger** qui s'écrit pour les états stationnaires [5], d'un système moléculaire comportant N noyaux et n électrons.

$$\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi$$

IV.1

Où

H : représente l'opérateur Hamiltonien non relativiste.

E : l'énergie totale.

Ψ : la fonction d'onde décrivant l'état du système.

L'hamiltonien H total est défini par la somme de cinq termes (Énergie cinétique des électrons, énergie d'attractions électrons-noyaux, énergie de répulsions électrons-électrons, énergie cinétique des noyaux et énergie de répulsions noyaux-noyaux).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad \text{I.2}$$

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn}$$

m_e : et e : la masse et la charge de l'électron.

M_A : la masse du noyau A.

r : la distance séparant les électrons.

R : la distance séparant les noyaux.

Z : charges des noyaux.

∇^2 : est le Laplacien.

h : est la constante de Planck ; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

ϵ_0 : est la constante de permittivité du vide.

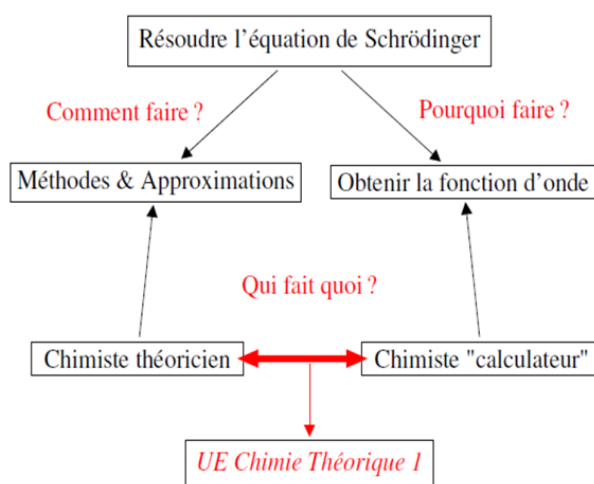


Figure IV.2. Voies de la résolution de l'équation de Schrödinger

IV.3 Les approximations fondamentales

IV.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (I.1) en découplant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ [6]. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux. L'énergie cinétique des noyaux peut alors être négligée, ce qui revient à considérer que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux fixes dans l'espace.

Dans le cadre de cette approximation, l'hamiltonien H peut se réduire à la forme suivante :

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_K^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_k^n \sum_{k \neq l} \frac{1}{r_{kl}} \quad \text{IV.3}$$

IV.3.2 L'approximation orbitale

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 (Pauli, 1940), qui correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

IV.3.3 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de **Hartree-Fock** est une méthode couramment utilisée dans les méthodes de chimie quantique (**HF**), et constitue souvent la première étape de tout calcul **ab-initio**. Elle sert, la plupart du temps, de point de départ aux méthodes plus avancées qui ont été développées par la suite, souvent nommées méthodes **post - Hartree - Fock**. L'idée principale de cette méthode est de remplacer le problème poly-électronique par un problème à un seul électron, celui-ci étant alors soumis au champ moyen créé par les noyaux et autres [7,8]. La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme :

$$\Psi(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \varphi_1 \alpha(\mathbf{1}) \varphi_1 \beta(\mathbf{1}) \dots \varphi_n \alpha(\mathbf{1}) \varphi_n \beta(\mathbf{1}) \\ \vdots \\ \varphi_1 \alpha(\mathbf{n}) \varphi_1 \beta(\mathbf{n}) \dots \varphi_n \alpha(\mathbf{n}) \varphi_n \beta(\mathbf{n}) \end{bmatrix} \quad \text{IV.4}$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: est le facteur de normalisation.

Par construction, le déterminant de Slater respecte la propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde à condition que tous les spin-orbitales occupées soient différentes. Dans le cas contraire, le déterminant s'annule, il s'en suit donc que dans un déterminant, deux spin orbitales ne peuvent être égales et doivent donc différer par au moins un nombre quantique, c'est le principe de Pauli [9].

IV.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Hohenberg et Kohn, 1964 ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\mathbf{R})]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de **Kohn et Sham** (KS) [10]. Qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de **Hartree-Fock** à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

$$E = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla^2(\vec{r}_1, \vec{r}'_1) \right]_{\vec{r}_1 = \vec{r}'_1} d\vec{r}_1 - \sum_A \int \frac{Z_A}{r_{1A}} \rho_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \iint \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{I.5}$$

Le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est d'exprimer l'énergie d'un système à plusieurs électrons à partir de la densité électronique, donc cette dernière va remplacer la fonction d'onde afin de calculer l'énergie. Tandis que la fonction d'onde d'un système à N électrons, dépend de 4N variables; 3N coordonnées d'espace et N coordonnées de spin donc sa complexité augmente avec le nombre de variables.

IV.5. Principales méthodes de la DFT

- **Les fonctionnelles locales (LDA)** : dépendent uniquement de la densité électronique en chaque point du système et négligent toute influence de l'inhomogénéité du système. Cette approximation est correcte lorsque la densité varie suffisamment lentement [11].
- **Les fonctionnelles à correction de gradient (GGA)** : qui introduisent dans leur expression le gradient de la densité permettent de tenir compte de l'inhomogénéité de la distribution électronique.
- **Introduction du terme de spin (LSDA)** : La LSDA (Local spin densité approximation) est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation LDA. La densité électronique se divise en deux populations $\rho(\uparrow)$ spin haut et $\rho(\downarrow)$ spin bas.
- **Les fonctionnelles hybrides HF-DFT** : apparues récemment, qui incluent pour l'énergie d'échange un mélange **Hartree-Fock** et **DFT**.
Ces fonctionnelles apparaissent comme étant les plus fiables du moment.
- **Les fonctionnels hybrides**

De nos jours la classe de fonctionnelles la plus utilisée par chimistes est ce qu'on appelle les fonctionnels hybrides, La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF; c'est la fonctionnelles « half and half » [11,12]. La fonctionnel hybride actuellement la plus utilisée est celle sous l'acronyme B3LYP [12,13]. Pour la partie échange, elle contient les fonctionnelles d'échange locale, d'échange de Becke et d'échange HF. Pour la partie corrélation elle utilise les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr. L'énergie totale d'échange corrélation de B3LYP peut être représentée par l'équation suivante [14].

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - \alpha)E_X^{LSDA} + \alpha E_{XC} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - C)E_C^{LSDA} \quad \text{I.6}$$

Les valeurs suivantes pour les trois paramètres $a = 3.9098$, $b = 40.7555$, et $c = 6.0917$ ont été déterminées par optimisation des énergies d'atomisation, énergies d'ionisation, affinités électroniques ou protoniques d'un ensemble de molécules tests. Ces paramètres peuvent également être considérés comme des paramètres variationnels.

Ces méthodes sont employées sous forme de codes (**Gaussian**) informatiques afin de déterminer les propriétés physicochimiques des espèces moléculaires de manière théorique.

IV.6 Logiciels utilisés

Gaussian basé sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian vous permet de pronostiquer les énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'anticiper leurs propriétés chimiques. Molécules et réactions peuvent être étudiées dans une gamme étendue de conditions non seulement pour des espèces stables ou des composés complexes mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition. Dans le monde scientifique, le programme Gaussian a permis de faire entrer la chimie quantique dans les laboratoires de chimie, de biochimie, de biotechnologie, de physique et de pharmacologie [15]. De son histoire, ce logiciel est basé sur le travail de John Pople qui consistait à développer des simplifications dans l'équation de Schrödinger dans le but de la rendre aisément applicable à l'étude des molécules aussi bien simples que complexes.

De part ces simplifications, John Pople a développé en 1970 un programme informatique nommé Gaussian permettant de calculer la conformation moléculaire des molécules avec les longueurs des liaisons chimiques ainsi que les angles de liaison entre les atomes. Ce programme a été ensuite amélioré progressivement.

En 1992, la théorie de Walter Kohn a été intégrée. Différentes approches de la chimie quantique ont été rajoutées depuis, 1992 à ce programme, notamment celle des fonctions de densité électronique de Walter Kohn [16].

Ce programme Gaussian09 a révolutionné les méthodes de travail : il a permis aux chercheurs de prévoir et de visualiser par le calcul et avec des images virtuelles l'évolution d'une réaction chimique sans passer par l'expérience [17].

Un logiciel de modélisation moléculaire comprend de manière générale les modules suivants:

- ✓ Construction, visualisation et manipulation des molécules.
- ✓ Calculs.
- ✓ Sauvegarde des structures et gestion des fichiers.
- ✓ Etude des propriétés moléculaires.

IV.6.1 La visualisation des molécules

La visualisation tridimensionnelle des molécules sur un écran d'ordinateur ou infographie moléculaire permet de représenter l'image dans l'espace d'un modèle moléculaire. Pour cela, chaque atome constituant la molécule est identifié par ses coordonnées spatiales.

Depuis maintenant près de deux siècles, les chimistes à la suite des cristallographes (dans ce

domaine R.J. Haüy fut un précurseur) ont rivalisé d'imagination afin de représenter molécules et cristaux pour les besoins de l'enseignement et de la recherche. Pour juger de l'importance que les chimistes ont toujours accordé à la modélisation rappelons que c'est en partie grâce à des modèles construits avec du fil de fer, que J. Watson et F. Crick ont eu l'intuition de la structure en double hélice de l'ADN.

Les progrès accomplis en informatique depuis une vingtaine d'années permettent à tout chimiste de visualiser des molécules en s'aidant d'un micro-ordinateur grâce à des programmes dont certains appartiennent au domaine public ou sont libres d'utilisation. Loin de se limiter à une simple représentation statique, ces programmes permettent de déplacer la molécule en trois dimensions et d'afficher les principaux paramètres moléculaires : distances interatomiques, angles entre les liaisons, rayons de Van der Waals etc.

De nombreuses banques de données réparties à travers le monde, proposent des fichiers décrivant les caractéristiques de molécules inorganiques et organiques. Qu'ils représentent des molécules très simples ou comportant plusieurs centaines d'atomes, ces fichiers sont facilement accessibles via le réseau Internet.

IV.6.2 GaussView

GaussView est l'interface graphique la plus avancée et puissante disponible pour gaussian. Avec GaussView, vous pouvez importer ou construire les structures moléculaires qui vous intéressent, mettre en place, lancer, surveiller et contrôler les calculs de Gauss, et récupérer et afficher les résultats, le tout sans jamais quitter l'application. GaussView 5 comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités conçues pour rendre le travail avec les grands systèmes d'intérêt chimique pratiques et simples. Il fournit également un soutien complet pour toutes les nouvelles méthodes et fonctions de modélisation de **Gaussian 09**.

IV.6.3 Gaussian 09

De nombreux chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes ou physiciens, et bien d'autres ont opté pour **Gaussian 09** la dernière version disponible de ce programme mondialement reconnu pour ses capacités de premier plan pour la modélisation électronique de structure chimique. Disponible pour la majorité des systèmes d'exploitation du marché (Windows, Macintosh, Linux...), **Gaussian 09** vous permet de repousser les limites... sans autres frontières que vos ressources informatiques. Basé sur les lois premières de la mécanique quantique, **Gaussian**, généralement considéré comme le meilleur logiciel de chimie numérique, permet de pronostiquer des énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration de

systèmes moléculaires complexes, et d'anticiper leurs autres propriétés chimiques.

Molécules et réactions sont étudiées dans une gamme étendue de conditions non seulement pour des espèces stables, ou des composés complexes mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition.

Par ailleurs, *Gaussian* vous permet de modéliser :

- la réactivité et des spectres de grosses molécules (plus particulièrement avec la méthode ONIOM)
- les propriétés magnétiques (déplacement chimiques, constantes de couplage RMN, ...)
- des rotations optiques de molécules chirales, les énergies grâce aux méthodes simples Hartree-Fock et Coupled Cluster. D'autre part **Gaussian** vous ouvre aussi la possibilité d'affiner vos analyses grâce à des méthodes de haute-précision telles que G3 et CBS-QB3.
- les spectres de vibrations (Raman pré et non résonantes), les couplages vibration/rotation [18].

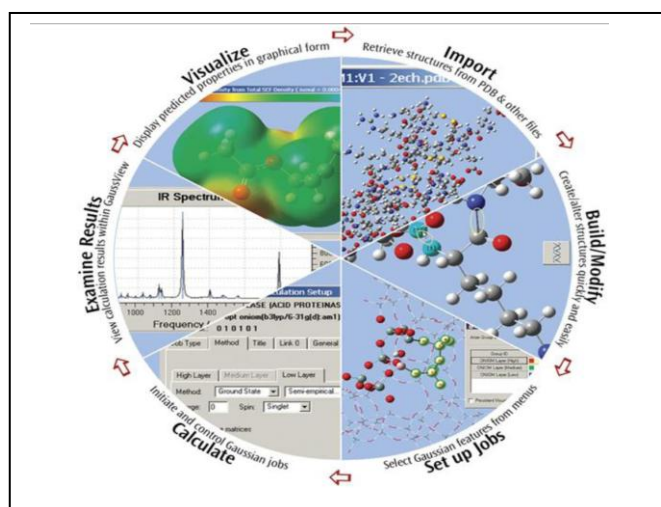


Figure IV.3. Cycle de l'étude d'une molécule par modélisation moléculaire.

IV.7 Types de bases

Il existe bon nombre de bases de Gaussiennes possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et collaborateurs (Hehre et al. 1980). La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G,

où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de coeur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de Gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six Gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 Gaussienne pour représenter les orbitales 2p. La base 6-31G(d) ou 6-311G(d p) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions **d** a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, jeu de fonctions **p** a été ajouté aux hydrogènes (H) [19].

IV.8 Conclusion

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques, ioniques, organo-métalliques, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...etc) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

La modélisation moléculaire consiste en la construction de modèles tridimensionnels à partir des données. Elle trouve sa raison d'être d'une part dans les limitations expérimentales des méthodes de détermination de structure de protéines et d'autre part dans l'incapacité actuelle de prédire la structure 3D à partir de la seule information de séquence. En outre, elle permet d'investiguer les changements de conformations liées à des mutations à partir de structures 3D expérimentales.

Références bibliographiques:

- [1] N. Bohr. *Phil. Mag.* I, 26:1, **1913**.
- [2] N. Bohr. *Phil. Mag.* I, 26:857, **1913**.
- [3] A. BAHNES, Mémoire de Magister en Physique, Universitaire d'Oran, **2014**.
- [4] J. Debord, **2004**. Introduction à la modélisation moléculaire, 37-41.
- [5] E. Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig*, 79, pp.361, 489, 734, **1926**.
- [6] Born, M.; Oppenheimer, R.; *Ann. Physik*; **1927**; 84; 457.
- [7] THIBAUT. Delahay. Thèse de doctorat en optique et milieux dilués. Université de Reims Champagne-Ardenne : U.F.R. Sciences exactes et naturelles, **2014**, 37.
- [8] A. DJAFRI. Thèse doctorat, université de Mostaganem, **2018**.
- [9] W. Z. Pauli; *Ann. Physik*, **1925**, 31, 765.
- [10] Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev.*; **1965**; 140-1133.
- [11] Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*; **1964**; 136-864.
- [12] Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*; **1993**; 98; 1372.
- [13] Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*; **1993**; 98; 5648.
- [14] H. Madi. Mémoire magister, Université de Constantine, **2014**.
- [15] P. Bordet, Collection SFN 9 1-17 C_ EDP Sciences, Les Ulis, DOI: 10.1051/sfn:2008002, Institut Néel, CNRS-UJF, BP. 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France (**2008**).
- [16] A. BOUKAOU, mémoire de magister, université Constantine, **2005**.
- [17] Hohenberg P, Kohn W (1964) Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B* 136: 864-871
- [18] S. KELLOU, mémoire de magister, université Constantine, **2009**.
- [19] F. Z. FADEL, mémoire de magister, université, **2014**.

Chapitre V : Analyses Structurales

V.1 introduction

Dans cette partie du travail nous avons effectué le calcul avec la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant le logiciel GAUSSIAN version 2009 [1] pour déterminer la structure de la molécule C₁₀H₆NO₂SCl.

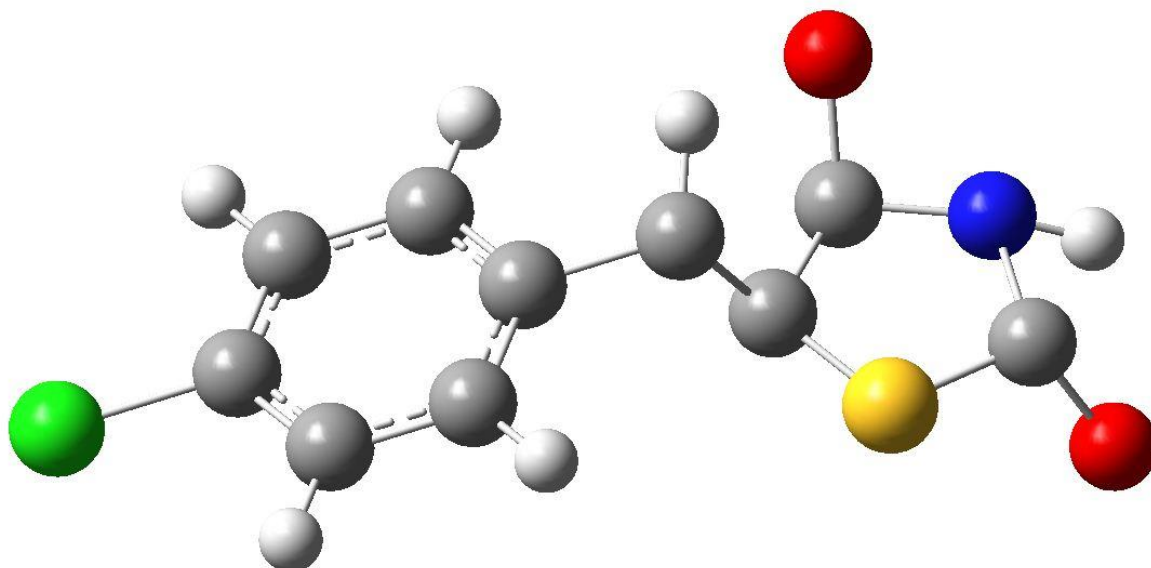
Nous avons effectué les calculs avec la base standard 6-311G(d,p) du logiciel GAUSSIAN.

Le choix de ces méthodes est basé sur l'efficacité dans le traitement de ce type de molécules.

V.2 Discussion des résultats

V.2.a Structure de la molécule :

A) La structure optimisée (théorique) de la molécule est illustrée sur la figure IV.1 avec le nom de la molécule.



(5Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-1,3-thiazolidine-2,4-dione

Figure V. 1 : Structure optimisée de la molécule

B) La structure obtenue après avoir effectué la résolution et l'affinement des données expérimentales. Cette figure V.2

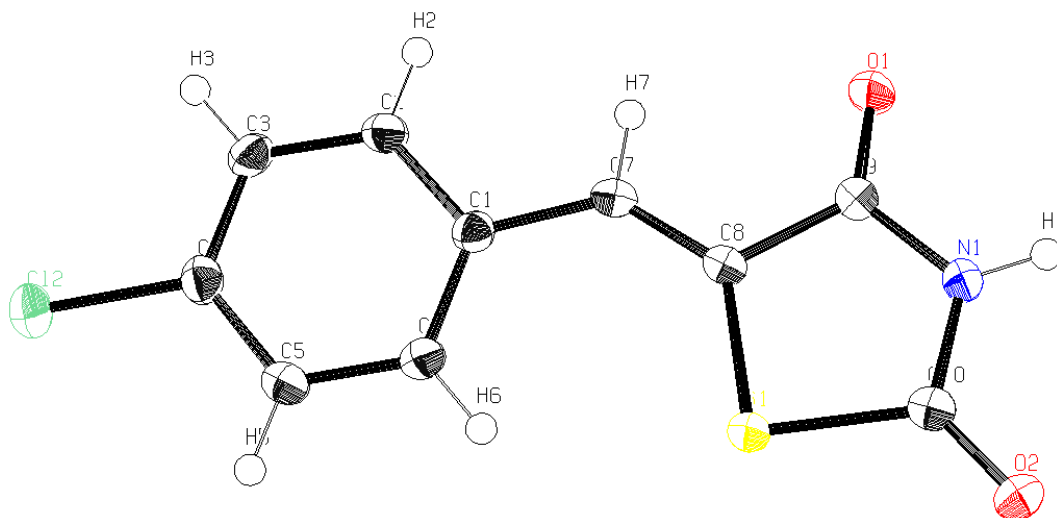


Figure V.2 structure obtenu après la résolution

V.3. Distance interatomique

V.3.a. Longueurs de liaisons

Soient ΔX , ΔY , ΔZ les différences de coordonnées d'un atome A et d'un atome B. D'après la figure ci-dessous; le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A. AB sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives ΔX , ΔY , ΔZ et les coordonnées absolues $a\Delta X, b\Delta Y, c\Delta Z$ (figure IV.2).

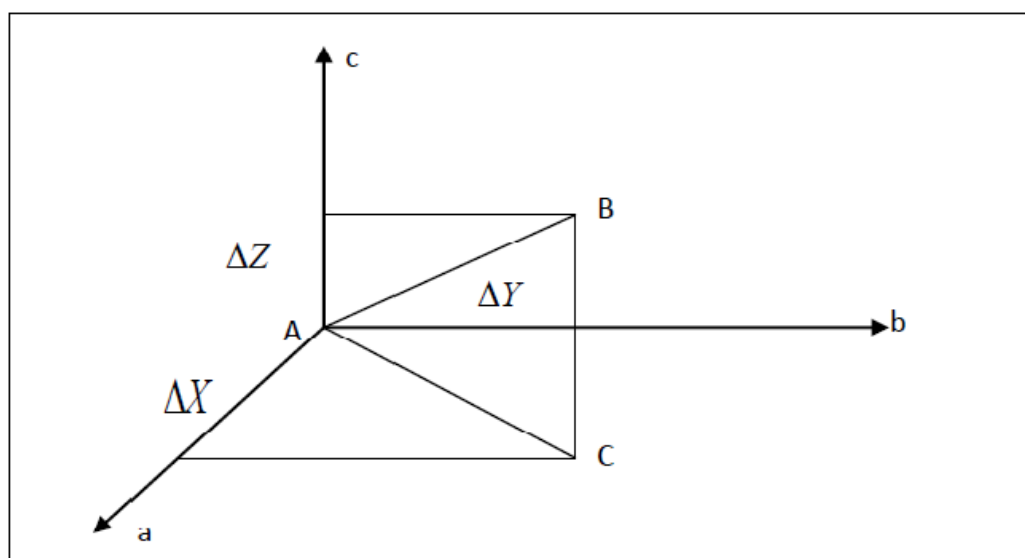


Figure V.3 Distances interatomiques

Le calcul des distances interatomiques hydrogène et non hydrogène, a été effectué à l'aide du programme de GAUSSIAN par méthode DFT, utilisant la base (6311Gdp) et le programme winGX.

Tableau V.1. Distances interatomiques de la molécule

Distances (Å°)		6-311Gdp	Distances expérimentales (Å°)
Atome 1	Atome 2	DFT	
S1	C8	1.77362	1.7621(18)
S1	C10	1.81889	1.779(2)
C1	C4	1.75364	1.7447(19)
O1	C9	1.20848	1.210(2)
C5	C4	1.39235	1.384(3)
C5	C6	1.38787	1.388(3)
N1	C10	1.38043	1.365(2)
N1	C9	1.39407	1.367(2)
C7	C8	1.34792	1.333(3)
C7	C1	1.45305	1.458(3)
C4	C3	1.39235	1.383(3)
O2	C10	1.19700	1.210(2)
C9	C8	1.49378	1.493(2)
C2	C3	1.38685	1.384(3)
C2	C1	1.40838	1.400(3)
C1	C6	1.40753	1.402(3)

V.3.b.discussion de résultat

Pour les longueurs des liaisons chimiques, les écarts trouvés dans le calcul théorique en utilisant la base (6-311Gdp) est entre 1% et 3% pour la méthode DFT.

La valeur moyenne des longueurs des liaisons dans les différents cycles benzéniques Obtenues par diffraction des rayons X est entre de 1,38 Å et 1,40 Å et dans la littérature la liaison C – C dans un cycle aromatique est de 1,39 Å. D'autre part, les résultats de modélisation donnent 1,39 Å pour la méthode DFT.

V.4 Angle de valence

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

$$AB \cdot AC = |AB| |AC| \cos \gamma$$

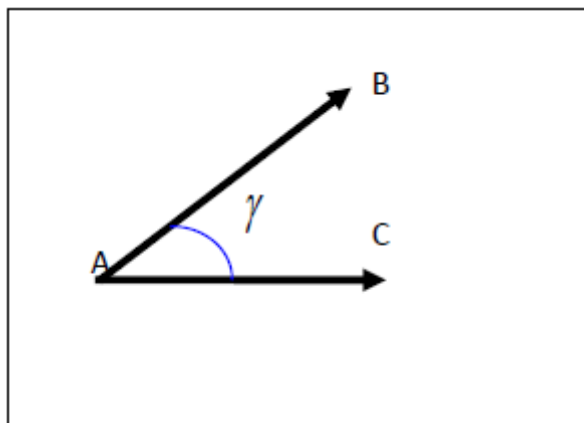


Figure V.4 Angles de valence

Le calcul des angles de valence a été effectué à l'aide du programme de GAUSSIAN par méthode DFT, utilisant la base (6311Gdp) et le programme winGX.

Tableau V. 2. Angles de valence de la molécule

Angles (°)		6-311Gdp		Angles expérimentales (°)
Atome 1	Atome 2	Atome 3	DFT	
C8	S1	C10	91.82	91.40(9)
C4	C5	C6	119.49	119.37(18)
C10	N1	C9	119.47	117.83(16)
C8	C7	C1	131.83	132.44(17)
C3	C4	C5	120.96	121.66(17)
C3	C4	C12	119.54	119.17(15)
C5	C4	C12	119.49	119.17(15)
O1	C9	N1	123.81	124.01(17)
O1	C9	C8	126.6	125.91(17)
N1	C9	C8	109.51	110.08(18)
C3	C2	C1	121.71	121.48(17)
C4	C3	C2	118.98	118.61(17)

Suite Tableau V. 2. Angles de valence de la molécule

Angles (°)		6-311Gdp		Angles expérimentales (°)
Atome 1	Atome 2	Atome 3	DFT	
C7	C8	C9	119.26	119.27(16)
C7	C8	S1	130.05	130.69(15)
C9	C8	S1	110.68	109.99(13)
C2	C1	C6	117.66	118.42(17)
C2	C1	C7	117.66	117.32(17)
C6	C1	C7	124.73	124.26(17)
C5	C6	C1	121.16	120.45(17)
O2	C10	N1	127.13	124.66(18)
O2	C10	S1	124.37	124.76(15)
N1	C10	S1	108.49	110.58(14)

V.4.a Discussion de résultat

Concernant les angles de valence, l'accord entre les résultats de calcul obtenu à partir de la diffraction des rayons X et il est entre 0.01° et 4° pour la fonctionnelle B3LYP et la même base par rapport à l'expérience.

L'angle de liaison Car-N- Car calculés à partir de la fonctionnelle

DFT (B3LYP) qui est respectivement et C10-N1-C9= 119.48273° alors celle par diffraction des rayons X est 117.83°

V.5 Angle de torsion

Dans la description des molécules, on fait souvent intervenir l'angle de torsion : dans une chaîne d'atomes A, B, C, D, l'angle de torsion est l'angle dièdre entre les plans ABC et BCD.

On appelle angle de torsion, l'angle de rotation avec lequel la molécule tourne autour d'une liaison chimique (Figure IV. 4).

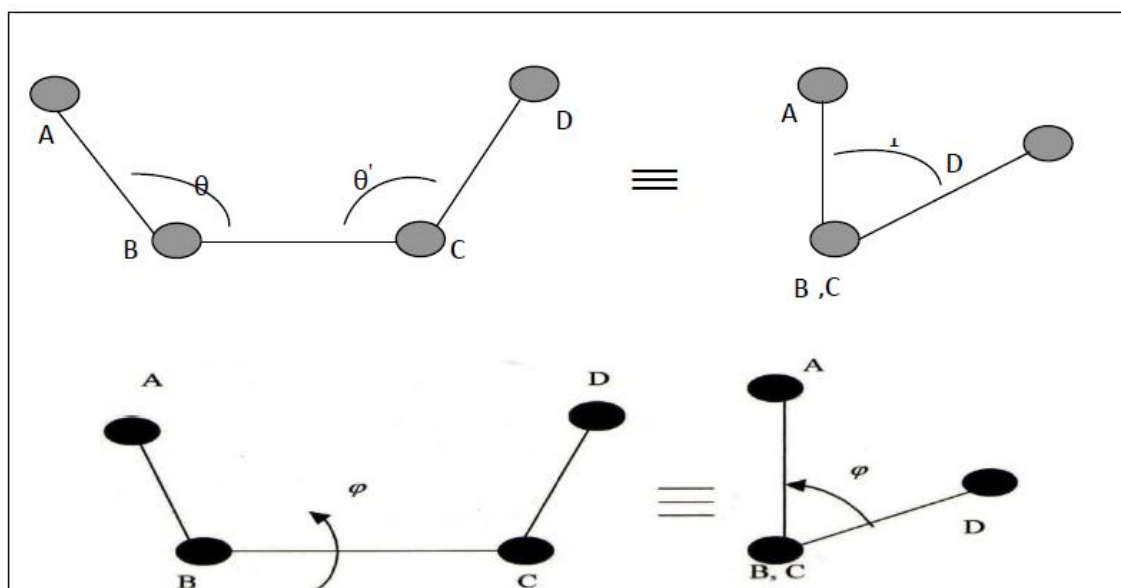


Figure V. 5. Angles de torsion.

Le calcul des angles de torsion a été effectué à l'aide du programme de GAUSSIAN par méthode DFT, utilisant la base 6-311G(d,p) et le programme winGX.

Tableau V- 3 : Angles de torsion de la molécule

Angles °				6-311G(d,p)	Angles de torsion(°)
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	DFT	
C6	C5	C4	C3	-0.00222	-0.10000(3)
C6	C5	C4	Cl2	-180.00000	-179.84000(15)
C10	N1	C9	O1	-179.96046	-177.10000(19)
C10	N1	C9	C8	0.04249	2.60000(2)
C5	C4	C3	C2	0.00129	0.80000(3)
Cl2	C4	C3	C2	179.99882	-179.45000(15)
C1	C2	C3	C4	0.00111	-0.80000(3)
C1	C7	C8	C9	-179.99741	-178.05000(19)
C1	C7	C8	S1	0.00568	-0.70000(3)
O1	C9	C8	C7	-0.01242	-6.00000(3)
N1	C9	C8	C7	179.98452	174.30000(17)
O1	C9	C8	S1	179.98506	176.14000(17)
N1	C9	C8	S1	-0.01801	-3.50000(2)

Suite Tableau V- 3 : Angles de torsion de la molécule

Angles °		6-311G(d,p)			Angles de torsion(°)
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	DFT	
C10	S1	C8	C7	179.99237	-174.70000(2)
C10	S1	C8	C9	-0.00476	2.84000(14)
C3	C2	C1	C6	-0.00247	0.00000(3)
C3	C2	C1	C7	179.99887	-179.82000(18)
C8	C7	C1	C2	-179.98288	174.50000(2)
C8	C7	C1	C6	-179.98288	-5.30000(3)
C4	C5	C6	C1	0.00111	-0.70000(3)
C2	C1	C6	C5	0.00151	0.70000(3)
C7	C1	C6	C5	-180.000	-179.47000(18)
C9	N1	C10	O2	179.95909	179.400000(2)
C9	N1	C10	S1	-0.04556	-0.400000(2)
C8	S1	C10	O2	-179.97808	178.70000(2)
C8	S1	C10	N1	0.02642	-1.51000(15)

V.5.a Discussion de résultat

Les angles de torsion trouvés pour les trois molécules montrent une certaine planéité. Le Transfert de charges dans ce type de molécule est fortement lié à la planéité. Nous pouvons constater que la partie des différentes molécules est linéaire car nous avons les angles de torsion suivants : **C9-C8-C7-C1** et **C1-C7-C8-C9** dans la molécule qui ont une valeur proche de 180°, cela indique que notre molécule est plane.

V.6 Conclusion

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

Référence bibliographique

[1] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A.Jr. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin,; K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. Gaussian 09, Revision A. 02. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA 2009.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'étude présentée dans ce mémoire est de déterminer la structure de la molécule d'un composé organique appartenant à la famille des thiazolidine **(5Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-1,3-thiazolidine-2,4-dione**.

Après avoir rappelé dans un premier temps les notions d'optique non-linéaire, les composés organiques contenant un ou plusieurs cycles thiazoliques ; nous nous sommes attachés à montrer l'analyse de la molécule en utilisant des données de diffraction des rayons X à haute résolution réalisé a 150K.

Pour parvenir à cette étude, nous avons utilisé le logiciel WINGX ; les données cristallographiques ont été obtenues à 150K sur un diffractomètre CAD4 .

Le cristal de haute qualité à été refroidi par un système de gaz azote Enraf Nonius ; un cristal de dimension 0.36 * 0.13 * 0.10 mm à été utilisé pour la collecte des données.

La technique expérimentale que nous avons utilisée est la diffraction des rayons X par un monocristal.

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

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

Dans ce travail, nous avons étudié quelques échantillons avec la diffraction des rayons X dans la recherche en matériaux, les scientifiques se posent de nombreuses questions analytiques liées à la constitution cristalline des échantillons de matériaux. La diffraction des rayons X (DRX) est la seule technique de laboratoire qui révèle des informations structurelles telles que la composition chimique, les phases, la structure cristalline, la taille des cristallites, la déformation, l'orientation privilégiée et l'épaisseur de couche. Ces chercheurs utilisent donc la (DRX) pour analyser une large gamme de matériaux, des poudres et des solides aux couches minces et aux nanomatériaux.

Conclusion Générale

Nous avons abouti aux modules des facteurs de structure. Les facteurs de structure aux grands angles, obtenus par diffraction des rayons X, ont permis la recherche du modèle structural à optimiser en utilisant les méthodes directes à partir des modules des facteurs de structures observés en utilisant le programme SHELX. L'optimisation a été faite en utilisant les méthodes directes et la détermination des symétries possibles pour le groupe spatial, par l'extinction des réflexions systématiques.

A la fin de ce travail, nous avons étudié la modélisation moléculaire par application des données expérimentales de diffraction du rayon X. Par ailleurs, les calculs théoriques ont été réalisés avec la méthode DFT avec la base de calcul 6-311G (d,p) pour déterminer les propriétés structurales de la molécule $C_{10}H_6NO_2SCl$. Durant ce travail, les paramètres géométriques tels que les distances, les angles de valence et les angles torsion de la molécule ont été étudiés. A ce stade, les résultats obtenus par la méthode DFT avec la fonctionnel B3LYP sont confrontés aux paramètres géométriques expérimentaux.

Par comparaison entre les résultats de la modélisation moléculaire et ceux de la diffraction X, nous avons pu constater en général que l'écart dans les valeurs des distances, angles de valence et angles de torsion entre théorique et expérimental est presque identique. Ces dernières témoignent la qualité des données de l'enregistrement.

La petite différence peut être expliquée par : les calculs théoriques sont effectués sur une molécule isolée alors que les mesures par diffraction des rayons X sont effectuées sur l'ensemble du cristal.

ANNEXE



ANNEXE I

PROGRAMME SHELXS

Développé par l'équipe de **Sheldrik**, ce programme a été implémenté sur des machines de tailles modeste, ce qui explique sa large diffusion.

Il se compose de deux modules : **SHELXS** pour la résolution des structures et **SHELXL** pour l'affinement. Chaque module comporte environ 6000 lignes de code écrit en fortran. Le module **SHELXL** prend en compte de manière automatique les contraintes sur les valeurs des paramètres U_{ji} imposées par la symétrie. Il permet de prendre en compte le fait que le cristal utilisé pour l'enregistrement des intensités est une macule. Comme illustration voici un fichier de données exploité par le programme. Ce fichier a été utilisé dans ce travail (les commentaires sont en italiques, = est un caractère de suite).

```
TITL SKM155_0m_a.res in P2(1)/n
CELL 1.54178 3.9098 40.7555 6.0917 90.000 93.748 90.000
ZERR 4.000 0.0001 0.0015 0.0002 0.000 0.001 0.000
LATT 1
SYMM 1/2-X, 1/2+Y, 1/2-Z
SFAC C H N O S Cl
UNIT 40 24 4 8 4 4
REM Old TITL SKM155_0m in P2(1)/n
REM SHELXT solution in P2(1)/n
REM R1 0.098, Rweak 0.006, Alpha 0.022, Orientation as input
REM Formula found by SHELXT: C10 N O2 S Cl
L.S. 5
ACTA 138
BOND $H
CONF
EQIV $1 x+1/2, -y+1/2, z-1/2
HTAB N1 O2_$1
FMAP 2
PLAN 5
SIZE 0.096 0.132 0.357
TEMP -123
```

WGHT 0.039900 0.731900
 FVAR 0.56495
 CL1 6 0.107182 0.471508 0.794601 11.00000 0.03893 0.02590 =
 0.02624 -0.00617 0.00508 0.00532
 S1 5 0.420072 0.310991 0.309384 11.00000 0.03088 0.01825 =
 0.01872 0.00075 0.00752 -0.00121
 O1 4 0.893088 0.338693 -0.193286 11.00000 0.03949 0.02355 =
 0.02288 0.00108 0.01289 -0.00360
 O2 4 0.448820 0.250531 0.146444 11.00000 0.05399 0.01825 =
 0.03003 0.00082 0.01467 -0.00521
 N1 3 0.678301 0.291704 -0.050756 11.00000 0.03360 0.01768 =
 0.01980 -0.00126 0.00803 -0.00113
 AFIX 3
 H1 2 0.754629 0.277787 -0.153630 11.00000 -1.20000
 AFIX 0
 C1 1 0.475624 0.396106 0.319364 11.00000 0.02206 0.01872 =
 0.01865 0.00063 -0.00042 0.00026
 C2 1 0.501051 0.429732 0.276098 11.00000 0.02774 0.02117 =
 0.01918 0.00236 0.00306 -0.00187
 AFIX 43
 H2 2 0.598861 0.436723 0.145263 11.00000 -1.20000
 AFIX 0
 C3 1 0.386842 0.453012 0.419722 11.00000 0.03171 0.01616 =
 0.02388 0.00076 0.00033 -0.00076
 AFIX 43
 H3 2 0.402929 0.475753 0.387736 11.00000 -1.20000
 AFIX 0
 C4 1 0.248865 0.442465 0.610708 11.00000 0.02361 0.02307 =
 0.02115 -0.00355 0.00013 0.00275
 C5 1 0.219282 0.409459 0.659434 11.00000 0.02536 0.02527 =
 0.01906 0.00136 0.00427 -0.00049
 AFIX 43
 H5 2 0.123583 0.402744 0.791601 11.00000 -1.20000
 AFIX 0
 C6 1 0.330782 0.386263 0.513337 11.00000 0.02617 0.01873 =
 0.02093 0.00205 0.00204 -0.00064

AFIX 43

H6 2 0.308800 0.363565 0.544998 11.00000 -1.20000

AFIX 0

C7 1 0.602303 0.373545 0.157551 11.00000 0.02306 0.02228 =
0.01778 0.00312 0.00305 -0.00086

AFIX 43

H7 2 0.711370 0.384124 0.041994 11.00000 -1.20000

AFIX 0

C8 1 0.594607 0.340919 0.140458 11.00000 0.02174 0.02171 =
0.01587 0.00106 0.00266 -0.00021

C9 1 0.740421 0.324948 -0.053150 11.00000 0.02482 0.02095 =
0.01877 -0.00026 0.00239 0.00055

C10 1 0.516364 0.279228 0.122783 11.00000 0.03090 0.02253 =
0.02026 0.00099 0.00394 -0.00109

HKLF 4

REM SKM155_0m_a.res in P2(1)/n

REM R1 = 0.0342 for 1815 Fo > 4sig(Fo) and 0.0354 for all 1885 data

REM 136 parameters refined using 0 restraints

END

ANNEXE II

Tableau .1 Les données cristallographiques et les conditions expérimentales

Caractéristiques de cristal	
Formule chimique	$C_{10}H_6ClNO_2S$
Masse moléculaire	239.67
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a (Å)	3.9098(1)
b (Å)	40.7555 (15)
c (Å)	6.0917(2)
β (°)	93.748(1)
V (Å ³)	968.61(5)
Z	4
D_x (mg m ⁻³)	1,463
Type de la radiation	$CuK\alpha$
Longueur d'onde (Å)	1.54178
No. des réflexions d'une maille	25
θ range (°)	3.3– 72.2
μ (mm ⁻¹)	5.33
Température (K)	150
Forme de crystal	Prism
Dimension de crystal (mm ³)	0.36 * 0.13 * 0.10
Couleur de crystal	Colorless
Enregistrement des données	
Diffractomètre	Nonius CAD-4
Méthode d'enregistrement des données	θ - 2θ
No. de réflexions mesurées	12027
No. de réflexions indépendantes	1885

No. de réflexions observées	1815
Criterion for observed reflexions	$I > 2\delta(I)$
R_{int}	0.018
Limites pour les valeurs h, k, l	$-4 \rightarrow h \rightarrow 4$
	$-50 \rightarrow k \rightarrow 50$
	$-7 \rightarrow l \rightarrow 7$

RESUME

- Résumé

Nous rapportons ici la structure cristalline du composé organique **(5Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-1,3-thiazolidine-2,4-dione**. La molécule étudiée appartient à la famille des thiazoles de la formule chimique $C_{10}H_6ClNO_2S$. Cette structure a été déterminée par diffraction des rayons X. Le composé cristallise dans le groupe d'espace **P 2₁ /n** du système monoclinique avec $Z = 4$, les *paramètres* de mailles sont : $a = 3.9098 (1) \text{ \AA}$, $b = 40.7555(15) \text{ \AA}$, $c = 6.0917(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.748^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 968.61 (5) \text{ \AA}^3$. La structure cristalline a été affinée jusqu'à un résidu R de 0,0355 pour 1885 réflexions observées. Nous avons entamé une étude théorique en utilisant le programme Gaussien. Les calculs théoriques ont été réalisés à l'aide de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnel B3LYP en utilisant la base de calcul 6-311G (d, p). Le calcul des distances interatomiques, des angles de valence et de torsion ont été effectués à l'aide du programme SHELX. Par comparaison entre les résultats de la modélisation moléculaire et ceux de la diffraction des rayons X, nous avons pu constater en général que l'écart dans ces valeurs entre théorique et expérimental sont presque identique. Ces dernières témoignent la qualité des données de l'enregistrement.

Mots clés : DRX, DFT, SHELX, Gaussien, modélisation moléculaire

- Abstract :

We report here the crystal structure of the organic compound **(5Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-1,3-thiazolidine-2,4-dione**. The studied molecule belongs to the thiazole family with the chemical formula $C_{10}H_6ClNO_2S$. This structure was determined by X-ray diffraction. The compound crystallizes in the space group **P 2₁ /n** of the monoclinic system with $Z = 4$, the mesh parameters are: $a = 3.9098 (1) \text{ \AA}$, $b = 40.7555(15) \text{ \AA}$, $c = 6.0917(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.748^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 968.61 (5) \text{ \AA}^3$. The crystal structure was refined to an R residue of 0.0355 for 1885 observed reflections. We started a theoretical study using the Gaussian program. Theoretical calculations were performed with the help of density functional theory (DFT) with the B3LYP functional using the 6-311G (d, p) calculation basis. The calculation of interatomic distances, valence and torsion angles was performed using the SHELX program. By comparison between the results of the molecular modeling and those of the X-ray diffraction, we could note in general that the difference in these values between theoretical and experimental are almost identical. The latter testify the quality of the data of the recording.

Key words: DRX, DFT, SHELX, Gaussien, molecular modeling.

RESUME

ملخص :

نبلغ هنا عن التركيب البلوري للمركب العضوي (5Z)-1.3-(4-Chlorobenzylidene)-5-ثيازوليدين-2.4-ديون. ينتمي الجزيء الذي تمت دراسته إلى عائلة الثيازول من الصيغة الكيميائية $C_{10}H_6ClNO_2S$. تم تحديد هذا الهيكل من خلال حيود الأشعة السينية. المركب البلوري في مجموعة الفضاء $P 2_1/n$ من النظام أحادي العمود مع $Z = 4$ ، البارامترات الشبكية هي $a = 3.9098$ (1) Å، $b =$ ، $c = 6.0917$ (2) Å، 40.7555 (15) Å، $\alpha = 90^\circ$ ، $\beta = 93.748^\circ$ ، $\gamma = 90^\circ$ ، $V = 990$ تم تنقيح الهيكل البلوري إلى بقايا R من 0.0355 لانعكاسات 1885 التي لوحظت. بدأنا دراسة نظرية باستخدام برنامج Gaussian. أجريت الحسابات النظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع B3LYP الوظيفية باستخدام أساس G 311-6 الحساب (d, p). تم حساب المسافات بين الذرات وزوايا التكافؤ والالتواء باستخدام برنامج SHELX. بالمقارنة بين نتائج النمذجة الجزيئية ونتائج حيود الأشعة السينية، تمكنا من ملاحظة بشكل عام أن في هذه القيم بين النظرية والتجريبية متطابقة تقريبا. ويشهد هذا الأخير على جودة بيانات السجل.

الكلمات المفتاحية: Gaussian، SHELX، DFT، DRX، النمذجة الجزيئية.