



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : D..... /2023

# THESE

Présentée pour obtenir

**LE DIPLOME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> Cycle**

**En Génie des Procédés**

**Spécialité: Technologie, structure et propriétés des solides**

Par

**M<sup>me</sup> NEKROUF Asmaa**

*Etude combinée par diffraction X et calcul théorique  
de la distribution de la densité électronique des  
matériaux moléculaires*

Soutenue le **22/ 03 /2023** devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	Reda MAROUF	Pr.	Université de Mostaganem
<b>Examineurs :</b>	El Habib BELARBI	Pr.	Université de Tiaret
	Merzouk SAIDJ	MCA	Université de Mostaganem
<b>Directeur de thèse:</b>	Abdelkader CHOUAIIH	Pr.	Université de Mostaganem
<b>Co-directeur de thèse:</b>	Youcef MEGROUSS	MCA	Université de Chlef
<b>Invité:</b>	Abdelouahab ZANOUN	Pr.	Université d'Oran

# Remerciements

*Merci ALLAH* le très Haut, le très Grand, le Clément, L'Omniscient, l'Omnipotent. Le Tout Puissant, le très miséricordieux d'avoir permis à ce travail d'aboutir à son terme. Au PROPHETE MOHAMED paix et salut sur lui.

Je tiens à remercier vivement le Professeur Abdelkader Chouaih, mon directeur de thèse pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la direction scientifique de mes travaux. Je lui suis reconnaissante de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais. Soyez assuré de mon attachement et de ma profonde gratitude. Je tiens ainsi à remercier : Monsieur Megrouss Youcef, Co-directeur de cette thèse, pour sa contribution et son accompagnement tout au long de mon travail de recherche. Je remercie le professeur Zanoun Abdelouahab, pour l'intérêt qu'il a manifesté en participant en qualité de membre invité à ce jury. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail.

Toute ma reconnaissance s'exprime également envers Monsieur Marouf Reda Professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Belarbi El Habib Professeur à l'université de Tiaret et à Monsieur Saidj Merzouk maître de conférences 'A' à l'université de Mostaganem pour l'honneur qu'ils m'ont fait pour leur participation à mon jury de thèse en qualité d'examineurs de mon travail, pour le temps consacré à la lecture de cette thèse, et pour leurs suggestions et leurs remarques judicieuses.

Je tiens à remercier aussi Monsieur Toubal khaled, maître de conférences 'A' à l'université de Mascara pour la synthèse des composés étudiés dans le présent travail.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour achever cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années. Je suis redevable à mes parents, Baghdad et Fatima Zohra, pour leur soutien moral et matériel et leur confiance indéfectible dans mes choix. Je remercie ainsi chaleureusement mon mari Abderrahim Bensahla Talet pour ses encouragements et sa compréhension. Je remercie toute ma chère famille pour son soutien qui m'a été bien utile durant ma thèse.

Enfin, je tiens à exprimer mon extrême gratitude envers les membres du laboratoire LTPS qui m'en témoignent une gentillesse et une aide infaillible : Messieurs Djafri Ahmed, Boukabcha Noureddine, et mes amies : Rachida, Nourelhouda, Kheira, Sarah et Oumelkhir.

# *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail A

*A ma très chère mère*

Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta Bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie. Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance. J'espère ne jamais te décevoir, ni trahir ta confiance et tes sacrifices. Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et Bonheur.

*A mon très cher père*

De tous les pères, tu es le meilleur. Tu as été et tu seras toujours un exemple pour moi par tes qualités humaines, ta persévérance et perfectionnisme. En témoignage

De brut d'années de sacrifices, de sollicitudes, d'encouragement et de prières. Pourriez-vous trouver dans ce travail le fruit de toutes vos peines et tous de vos efforts. En ce jour, j'espère réaliser l'un de tes rêves. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance et mon profond amour. Puisse Dieu vous préserver et vous procurer santé et bonheur.

*A mon cher mari Abderrahim*

Aucun mot ne pourrait exprimer ma gratitude, mon amour et mon respect. Je remercie le bon dieu qui a croisé nos chemins. Puisse le bon dieu nous procure santé et longue vie.

*A la lumière de mes yeux, mon enfant Mohammed*

Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon amour et mon attachement à toi. Puisse dieu te protéger, te procurer santé et longue vie.

*A Ma précieuse sœur Faïza et mes très chers frère Mehdi et Abdennour*

Aucune dédicace ne peut exprimer la profondeur des sentiments fraternels et d'amour, d'attachement que j'éprouve à votre égard. Je vous dédie ce travail en témoignage de ma profonde affection en souvenirs de notre indéfectible union qui s'est tissée au fil des jours. Puisse dieu vous protéger, garder et renforcer notre fraternité

*A toute ma famille, ma belle-famille, mes amies et tous ceux qui me sont proches.*

Merci...

## RESUME

Le présent travail a pour but la caractérisation de deux nouveaux composés de la famille des thiazolidinones de formule chimique brute  $C_{22}H_{20}O_3N_2S_3$  et  $C_{20}H_{18}O_3N_2S_3$  que nous avons nommées EMTH2 et MMTh2 avec une importance particulière sur leurs structures moléculaires et leurs rôles importants dans la caractérisation de leurs propriétés intrinsèques qui sert au fonctionnement de ces matériaux. Ces deux matériaux organiques (EMTH2 et MMTH2) ont été caractérisés en utilisant deux approches complémentaires, l'approche expérimentale par des techniques d'analyse physicochimiques et l'approche théorique par les méthodes de la mécanique quantique. Tout d'abord, des calculs théoriques à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté sous le logiciel Gaussian 09, ont été effectués pour modéliser les systèmes moléculaires, composants nos composés thiazolidinones. Par la suite, des analyses physicochimiques par la diffraction des rayons X sur monocristal (DRX) et des mesures spectroscopiques (IR, RMN, UV-Visible) sont réalisées afin d'identifier la structure ainsi que les propriétés de nos matériaux étudiés. D'un point de vue structurale, le composé EMTH2 cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace P21/c avec quatre molécules par maille cristalline, la même chose pour le composé MMTH2 cristallise dans le système monoclinique avec quatre molécules par maille, arrangés selon le groupe d'espace P21/c. La structure cristallographique de nos matériaux organiques a été déterminée par les méthodes directes et affinée par la méthode des moindres carrés sous le logiciel MOPro 2014. La cohésion cristalline dans ces deux matériaux thiazolidinones est assurée par un réseau de liaisons hydrogènes de type CH...S et CH...O pour les deux composés. Les résultats des paramètres géométriques (distances interatomiques, angles de valence, angles dièdre) obtenus par la résolution structurale à partir des données de la diffraction des rayons X sur monocristal sont compatibles avec les résultats générés par l'optimisation moléculaire sous la méthode DFT et la fonctionnelle B3LYP en utilisant la base 6-31G (d, p) pour les deux structures moléculaires. Les deux structures moléculaires obtenues par la diffraction des rayons X ont été confirmées par des mesures spectroscopiques : IR, RMN, UV-Visible. Ces techniques d'analyse spectroscopiques sont aussi réalisées théoriquement en utilisant la même procédure du calcul effectuée durant l'optimisation moléculaire. Un bon accord est aussi été trouvé entre les résultats expérimentaux des analyses spectroscopiques avec ceux qui sont calculés par la DFT. Ceci nous a poussés à déterminer les propriétés électroniques et optoélectroniques des systèmes moléculaires étudiés. Par la suite nous avons effectué une étude de la densité électronique pour nos deux structures, et les résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux de la DFT.

## ABSTRACT

The purpose of this work is to characterize two new compounds of the thiazolidinone family of the crude chemical formula  $C_{22}H_{20}O_3N_2S_3$  and  $C_{20}H_{18}O_3N_2S_3$  that we have named EMTH2 and MMTh2 with particular importance on their molecular structures and roles. They are important in the characterization of their intrinsic properties that are used in the operation of these materials. These two organic materials (EMTH2 and MMTH2) were characterized using two complementary approaches, the experimental approach using physicochemical analysis techniques and the theoretical approach using quantum mechanics methods. First, theoretical calculations using the theory of functional density (DFT), implemented under the Gaussian 09 software, were carried out to model the molecular systems, components of our thiazolidinone compounds. Then, physicochemical analyses by X-ray diffraction on monocrystal (DRX) and spectroscopic measurements (IR, NMR, UV-Visible) are carried out to identify the structure and properties of our studied materials. Structurally, the EMTH2 compound crystallizes in the P21/c space group monoclinic system with four molecules per crystalline cell, the same for the MMTH2 compound crystallizes in the monoclinic system with four molecules per cell, arranged according to the space group P21/c. The crystal structure of our organic materials was determined by direct methods and refined by the least squares method of the MOPro 2014 software. The crystalline cohesion in these two thiazolidinones materials is ensured by hydrogen bonds CH... S and CH... O for both compounds. Results of geometric parameters (interatomic distances, valence angles, dihedral angles) obtained by structural resolution from X-ray diffraction data on single crystals are compatible with the results generated by molecular optimization under the DFT method and functional B3LYP using the 6-31G base (d, p) for both molecular structures. The two molecular structures obtained by X-ray diffraction have been confirmed by spectroscopic measurements: IR, NMR, UV-Visible. These spectroscopic analysis techniques are also theoretically performed using the same calculation procedure performed during molecular optimization. A good agreement was also found between the experimental results of the spectroscopic analyses and those calculated by the DFT. This led us to determine the electronic and optoelectronic properties of the molecular systems studied. Subsequently we carried out a study of the electronic density for our two structures, and the experimental results generated by the MOPro software are in good agreement with those of the DFT is that is well shown in the density maps.

الغرض من هذا العمل هو توصيف مركبين جديدين من عائلة ثيازوليدينون من الصيغة الكيمائية الخام مع

أهمية خاصة على هيكلها  $EMTH2$   $MMTh2$  الذي يُمنّا بنسبتهما  $C22H20O3N2S3$   $C20H18O3N2S3$

. الجزيئية وأدوارها. وهي مهمة في توصيف خصائصها الجوهريّة التي تُستخدم في تشخيص هذه المواد

باستخدام نهجين متكاملين، النهج التجريبي باستخدام ( $EMTH2$  و  $MMTH2$ ) تم تمييز هاتين المادتين العضويتين

بتقنيات التحليل النيوزيائي الكيمياء والنهج النظري باستخدام طرق ميكانيكا الكم

أولاً، تم إجراء الحسابات النظرية باستخدام نظرية الكثافة

الوظيفية

، لنموذج الأنظمة الجزيئية، وهي مكونات مركبات الثيازوليدينون Gaussian 09 ، التي تم تنفيذها بموجب برنامج (DFT) لدينا

والقياسات (DRX) بعد ذلك، يتم إجراء التحليلات النيوزيائية الكيمياء عن طريق حهود الأشعة السينية على أحادي النسيج

لتحديد بنية وخصائص موادنا المدروسة (UV-Visible و NMR و IR) الطيفية

بأربعة جزيئات لكل P21/c في النظام النضائي الأحادي الميلي للمجموعة  $EMTH2$  من الناحية الهيكلية، يتبلور مركب يتبلور

في النظام أحادي المليون بأربعة جزيئات لكل خلية،  $MMTH2$  خلية بلورية، وهو نفس الشيء بالنسبة لمركب المجموعة

النضائية. تم تحديد الهيكل البلوري لمواد عضوية لدينا بالطرق المباشرة وتم تزيجه بطريقة P21/c مرتبة ونقلاً

MOPro 2014. المربعات الأولى بموجب برنامج

CH... S و CH... O يتم ضمان التماسك البلوري ني هاتين المادتين من خلال شبكة من الروابط الهيدروجينية من النوع لكالم

المركبين. نتائج البرامترات الهندسية (المسافات بين الذرات، زوايا التكافؤ، الزوايا ثنائية الدوران) التي يتم الحصول عليها عن

طريق الدوة الهيكلية من بيانات حهود الأشعة السينية على البلورات المفردة متوافقة مع النتائج الناتجة عن. لكالم البنينين الجزيئيين

G (d, p) الوظيفية باستخدام الأربعة DFT B3LYP 13-6 التحسين الجزيئي ني إطار طريقة

و IR: تم تأكيد الهيكلين الجزيئيين اللذان تم الحصول عليهما بواسطة حهود الأشعة السينية من خلال القياسات الطيفية

يتم أيضا إجراء تقنيات التحليل الطيفي هذه نظرياً باستخدام نيس إجراء الحساب الذي يتم UV-Visible و NMR.

إجراؤه أثناء التحسين الجزيئي

قادنا هذا إلى DFT. تم العثور على اتفاق جيد أيضا بين النتائج التجريبية للتحليلات الطيفية وتلك التي تم حسابها بواسطة

تحديد الخصائص الإلكترونية والليكترونية الضوئية لأنظمة الجزيئية المدروسة

تتمتع جيداً مع نتائج MOPro بعد ذلك أجرينا دراسة عن الكثافة الإلكترونية لهيكلين، والنتائج التجريبية الناتجة عن برنامج

الموضحة جيداً في خرائط الكثافة DFT

## Liste des tableaux

**Tableau II.1** : Comparaison entre les fréquences infrarouge expérimentales et calculées par la méthode DFT/B3LYP de la molécule EMTh2.

**Tableau II.2** : Comparaison entre les fréquences infrarouge expérimentales et calculées par la méthode DFT/B3LYP pour le composé MMTh2.

**Tableau II.3** : Déplacements chimiques d'EMTh2 obtenus par RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ .

**Tableau II.4** : Déplacements chimiques de MMTh2 trouvés par RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ .

**Tableau II.5** : Transitions électroniques permises obtenues par la méthode TD-DFT avec la base B3LYP/6-31G(d,p) (contribution 10 %) de la molécule EMTh2.

**Tableau II.6** : Transitions électroniques permises obtenues par la méthode TD-DFT avec la base B3LYP/6-31G(d,p) (contribution 10 %) du composé MMTh2.

**Tableau II.7** : paramètres de maille de la molécule EMTh2

**Tableau II.8** : paramètres de maille de la molécule MMTh2

**Tableau II.9** : données cristallographiques de la molécule EMTh2.

**Tableau II.10** : données cristallographiques de la molécule MMTh2.

**Tableau II.11** : les nouvelles positions atomiques obtenues après l'affinement structural du composé EMTh2.

**Tableau II.12** : les nouvelles positions atomiques obtenues après l'affinement structural du composé MMTh2.

**Tableau II.13** : les longueurs de liaisons de la molécule EMTh2 (théorique et expérimental).

**Tableau II.14** : les longueurs de liaisons de la molécule MMTh2 (théorique et expérimental).

**Tableau II.15** : angles de valences (théorique et expérimental) de la molécule EMTh2.

**Tableau II.16** : angles de valences (théorique et expérimental) de la molécule MMTh2.

**Tableau II.17** : Angles de torsion (théorique et expérimental) de la molécule EMTh2.

**Tableau II.18** : Angles de torsion (théorique et expérimental) de la molécule EMTh2.

**Tableau II.19** : liaisons hydrogènes du cristal EMTh2.

**Tableau II.20** : liaisons hydrogènes du cristal MMTh2.

**Tableau III.1** : Paramètres thermiques anisotropes des atomes non hydrogène de la molécule EMTh2.

**Tableau III.2** : Paramètres thermiques anisotropes des atomes non hydrogène de la molécule MMTh2.

**Tableau III.3** : Différences entre les déplacements quadratiques moyens (10<sup>-4</sup> MSDA) de toutes les paires d'atomes de la molécule EMTh2

**Tableau III.4** : Différences entre les déplacements quadratiques moyens (10<sup>-4</sup> MSDA) de toutes les paires d'atomes de la molécule MMTh2.

**Tableau III.5** : composantes des tenseur TLS pour la molécule EMTh2.

**Tableau III.6 :** composantes des tenseur TLS pour la molécule MMTh2.

**Tableau III.7 :** Caractéristiques topologiques de ED aux points critiques (3,-1) dans la molécule EMTh2.

**Tableau III.8 :** Caractéristiques topologiques de ED aux points critiques (3,-1) dans la molécule MMTh2.

**Tableau IV.1 :** charges nettes du composé EMTh2 avec le modèle multipolaire.

**Tableau IV.2 :** charges nettes de la molécule MMTh2 avec le modèle multipolaire.

**Tableau IV.3.** Charges nettes atomiques d'EMTh2 par les deux analyses de populations (MPA et NPA).

**Tableau IV.4.** Charges nettes atomiques de la molécule MMTh2 par les deux analyses de populations (MPA et NPA).

**Tableau IV.3 :** les valeurs du moment dipolaire calculé par B3LYP/6-31G (d,p) et obtenu expérimentalement.

**Tableau IV.4 :** les valeurs du moment dipolaire calculé par B3LYP/6-31G (d,p) et obtenu expérimentalement.

**Tableau IV.5 :** Indices globaux de réactivité de la molécule EMTh2 calculés selon l'approximation de Koopmans et en optimisant l'état neutre et l'état ionisé.

**Tableau IV.6 :** Indices globaux de réactivité de la molécule MMTh2 calculés selon l'approximation de Koopmans et en optimisant l'état neutre et l'état ionisé.

**Tableau IV.7 :** indices locaux de réactivité de la molécule EMTh2.

**Tableau IV.8 :** indices locaux de réactivité de la molécule MMTh2.

**Tableau IV.9 :** Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule EMTh2 optimisée au niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

**Tableau IV.10 :** Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule EMTh2 optimisée au niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

**Tableau V.1 :** Valeurs de  $\alpha$ ,  $\beta$  du premier ordre de la molécule EMTh2 obtenus au niveau de la DFT/B3LYP, base 6-31G (d,p).

**Tableau V.2 :** Valeurs de  $\alpha$ ,  $\beta$  du premier ordre de la molécule MMTh2 obtenus au niveau de la DFT/B3LYP, base 6-311G (d,p).

**Tableau V.3 :** valeur calculées d'ECT, IP, EA,  $\mu$ ,  $\eta$  et  $\Delta N_{\max}$  pour EMTh2 et les base d'ADN avec la DFT.

**Tableau V.4 :** valeur calculées d'ECT, IP, EA,  $\mu$ ,  $\eta$  et  $\Delta N_{\max}$  pour K2 et les base d'ADN avec la DFT.



## Liste des figures

**Figure I.1 :** Correction de Lorentz pour un cristal en rotation autour d'un axe normal au plan défini par les faisceaux de RX incident et diffusé.

**Figure I.2 (a) :** Variation du coefficient de Lorentz en fonction de l'angle de diffraction

(b) : Variation du coefficient de polarisation en fonction de l'angle de diffraction

**Figure I.3 :** Trajet des rayons X dans le cristal.

**Figure I.4 :** Géométrie de diffraction (Becker 1980).

**Figure I.5 :** Rayon incident dans un cristal.

**Figure I.6 :** Les deux causes d'extinction secondaire qui contribuent à l'élargissement de la raie.

**Figure I.7 :** Représentation du facteur de structure dans le plan complexe - somme des contributions de chacun des atomes.

**Figure II.1 :** exemples de quelques thiazoles d'origine naturelle.

**Figure II.2 :** le noyau thiazolidinone.

**Figure II.3 :** spectres théorique et expérimental du composé EMTh2.

**Figure II.3 :** spectres IR théorique et expérimental du composé MMTh2.

**Figure II.4 :** superposition des spectres UV-visible (théorique et expérimental) pour la molécule EMTh2.

**Figure II.5 :** superposition des spectres UV-visible (théorique et expérimental) pour la molécule MMTh2.

**Figure II.6 :** Vue d'ensemble sur le dispositif expérimental d'un diffractomètre Nonius Kappa CCD.

**Figure II.7 :** diagramme d'exécution du programme SHELXL.

**Figure II.8 :** Structure obtenue après l'affinement structural de la molécule EMTh2.

**Figure II.9 :** Structure obtenue après l'affinement structural de la molécule MMTh2.

**Figure II.10** : structure optimisée par DFT/B3LYP/ 6-31G (d,p) de la molécule EMTh2.

**Figure II.11** : structure optimisée par DFT/B3LYP/ 6-31G (d,p) de la molécule MMTh2.

**Figure II.12** : Empilement moléculaire de la molécule EMTh2

**Figure II.13** : Empilement moléculaire de la molécule MMTh2

**Figure II.14** : Surface d'Hirshfeld de la molécule EMTh2.

**Figure II.15** : Surface d'Hirshfeld de la molécule MMTh2.

**Figure II.16** : Contacts de la surface Hirshfeld de la molécule EMTh2.

**Figure II.17** : Contacts de la surface Hirshfeld de la molécule MMTh2.

**Figure III.1** Cartes de déformation expérimentale dans les différents plans de la molécule EMTh2.

**Figure III.2** Cartes de déformation expérimentale dans les différents plans de la molécule MMTh2.

**Figure III.3** carte de densité dynamique de la molécule EMTh2

**Figure III.4** carte de densité dynamique de la molécule MMTh2.

**Figure III.5** : Représentation des courbures d'une liaison chimique.

**Figure III.6** : Carte de la distribution du Laplacien expérimental de la molécule MMTh2.

**Figure III.7** : Carte de la distribution du Laplacien expérimental de la molécule MMTh2.

**Figure IV.1** : Distribution des charges atomiques par la MPA de la molécule EMTh2.

**Figure IV.2** : Distribution des charges atomiques par la NPA de la molécule EMTh2.

**Figure IV.3** : Distribution des charges atomiques par la MPA de la molécule MMTh2.

**Figure IV.4** : Distribution des charges atomiques par la NPA de la molécule MMTh2.

**Figure IV.5** : Orientation du moment dipolaire calculé par la B3LYP 6-31G (d,p), et mesuré expérimentalement du composé EMTh2.

**Figure IV.6** : Orientation du moment dipolaire calculé par la B3LYP 6-31G (d,p), et mesuré expérimentalement du composé MMTh2.

**Figure IV.7 :** les orbitales moléculaire HOMO, LUMO de la molécule (E)-3-(2 Ethoxyphenyl)-5-(3-(2-methoxyphenyl)-4-methylthiazol-2(3H)-ylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one.

**Figure IV.8 :** les orbitales moléculaire HOMO, LUMO de la molécule 2-thio-3N-(2-methoxyphenyl)-5-[4-methyl-3N-(2-methoxyphenyl)thiazol-2(3H)-ylidene]thiazolidin-4-one

**Figure IV.9 :** Diagramme de Tauc des transitions directes caractérisant le composé EMTh2.

**Figure IV.10 :** Diagramme de Tauc des transitions indirectes caractérisant le composé EMTh2.

**Figure IV.11 :** Diagramme de Tauc des transitions directes caractérisant le matériau MMTh2.

**Figure IV.12 :** Diagramme de Tauc des transitions indirectes caractérisant le matériau MMTh2.

**Figure IV.13 :** potentiel électrostatique de la molécule EMTh2.

**Figure IV.14 :** le potentiel électrostatique du composé MMTh2

**Figure V.1 :** schéma classique des molécules à système conjugué.

## *Liste des abréviations*

<b>B3LYP</b>	Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr
<b>CC</b>	Coupled-Cluster
<b>CCDC</b>	Cambridge Crystallographic Data Centre
<b>COSMO</b>	Conductor like Screening Madel
<b>DFT</b>	Density Functional Theory
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>E<sub>(2)</sub></b>	stabilization energy
<b>ED</b>	electron density, donors and acceptors
<b>FMO</b>	Frontier Molecular Orbital
<b>GCRD</b>	Global chemical reactivity descriptors
<b>GGA</b>	Generalized Gradient Approximation
<b>GIAO</b>	Gauge-independent atomic orbital
<b>GTO</b>	Gaussian Type Orbital
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>HMO</b>	Hückel Molecular Orbital method
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>ICT</b>	Intramolecular Charge Transfer
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>LCAO</b>	Linear Combination of Atomic Orbitals
<b>LDA</b>	Local Density Approximation
<b>LP (n)</b>	Lone Pair

<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>MEP</b>	Potentiel électrostatique moléculaire
<b>MPA</b>	Analyse de population de Mulliken
<b>MP2</b>	Møller-Plesset d'ordre 2
<b>NBO</b>	Natural Bond Orbitals
<b>NLO</b>	Nonlinear optical properties
<b>PBE</b>	Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional
<b>PCM</b>	Polarizable Continuum Model
<b>PED</b>	Potential Energy Distribution
<b>RDG</b>	Reduced density gradient
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>SCF</b>	Self Consistent Field (méthode du champ auto-cohérent)
<b>SH</b>	Surface d'Hirshfeld
<b>STO</b>	Slater Type Orbital
<b>TD-DFT</b>	Time-Dependent-Density Functional
<b>TMS</b>	Tétraméthylsilane
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>VDW</b>	Van der Waals

## Introduction générale

---

Bibliographie

## Chapitre I

### Formalisme mathématique : Principes cristallographiques et outils de modélisation moléculaire

---

#### Partie I : Principes cristallographiques :

- Intensité diffractée.
- Corrections apportées aux intensités collectées.
- Facteur de diffusion atomique.
- Facteur de structure.
- Résolution structurale.
- Affinement structurale.
  - Stratégie de l'affinement.
  - Estimation de la qualité d'affinement (facteurs d'accord).
- Bibliographie

#### Partie II : Outils de la modélisation moléculaire :

- Introduction.
- Equation de Schrödinger.
- Les approximations fondamentales.
- Méthode de Hartree-Fock.
- Théorie de la fonctionnelle de la densité.
- Bibliographie.

## Chapitre II

### Analyse structurale

---

- Introduction.
- Les thiazolidinones : structure et applications.

#### 2.1. Analyse spectroscopique

- Introduction.
- Spectroscopie infrarouge.
- Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.
- Spectroscopie UV-visible.

#### 2.2. Structure cristalline aux rayons X et géométrie optimisée :

- Enregistrement des données.
- Détermination de structure de la molécule EMTh2 par diffraction X.
- Détermination de structure de la molécule MMTh2 par modélisation moléculaire.
- Longueurs des liaisons.
- Angles de valence.
- Angles de torsion.

#### 2.3. Liaisons hydrogènes et analyse de la surface Hirshfeld :

- Liaison hydrogène.
- Empilement moléculaire cristallin.
- Surface d'Hirshfeld.
- Bibliographie.

## **Chapitre III**

### **Distribution de la densité électronique**

---

- Analyse thermique.
- Affinement multipolaire.
- Description de la densité électronique.
  - Densité de déformation expérimentale.
  - Densité de déformation dynamique.
  - Densité électronique résiduelle.
- Topologie de la densité électronique :
  - Laplacien de la densité électronique.
  - Ellipticité de la densité électronique.
  - Topologie des liaisons covalentes de la molécule.
  - Bibliographie.

## **Chapitre IV**

### **Propriétés électroniques moléculaires**

---

- Introduction.
- Charges nettes atomiques.
- Charges atomiques MPA et NPA.
- Moment dipolaire.
- Indices globaux de réactivités.
- Orbitales moléculaires frontières (FMO).
- Gap optique.
- Descripteurs de réactivité globale.
- Potentiel électrostatique moléculaire.
- Orbitales naturelles de liaison (NBO).
- Conclusion.
- Bibliographie.

## **Chapitre V**

### **Relation structure - activité**

---

- Introduction.
- Propriétés optiques non linéaires.
- Méthode de transfert de charge (ECT) basée sur l'électrophilicité avec des bases d'ADN.

### **Conclusion générale et perspectives**

---



# **Introduction générale**



### Introduction générale

Ces dernières années, les matériaux innovants sont beaucoup plus utilisés dans la microélectronique, la chimie, la catalyse, la métallurgie, l'industrie pharmaceutique et la biotechnologie vu leurs diverses propriétés physico-chimiques. Parmi ces matériaux, dans la branche des matériaux organiques on trouve les thiazoles, en tant qu'un cycle à cinq membres avec des atomes N et S représente un champ de recherche étendu. Plusieurs études révèlent des activités biologiques intéressantes [1,5], ainsi que le domaine électronique [6-7], le domaine optoélectronique [8-11], le domaine chimique [12-13]. L'application de thiazoles était nécessaire pour obtenir de nouveaux matériaux. Outre leur grande importance dans la chimie médicinale, les dérivés des thiazoles ont également été étudiés pour leurs propriétés optiques non linéaires [14,15]. Dans le cadre de nos travaux au sein du laboratoire « LTPS », sur le développement de molécules hétérocycliques organiques [16,20], nous allons combiner une molécule thiazolique à une autre molécule hétérocyclique, qui est la Rhodanine.

Le cycle rhodanine (2-thioxothiazolidine – 4 – 1) offre plusieurs possibilités en chimie médicinale [21]. Il est devenu un groupe nécessaire de molécules hétérocycliques dans la découverte de médicaments [22], ses dérivés présentent un large éventail de caractéristiques biologiques comme des activités antivirales, antibactériennes, anticonvulsivants, antidiabétiques [23,25]. En outre, la rhodanine est connue pour son efficacité dans le développement de cellules solaires sensibilisées, comme un composé organique avec un avantage de coefficients d'extinction élevés [26]. Afin de poursuivre les recherches récentes sur le développement des composés organiques hétérocycliques, et comprendre leurs propriétés physico-chimiques, il est nécessaire d'étudier la structure d'un matériau à l'échelle microscopique, généralement, les progrès technologiques des nouveaux matériaux fonctionnels s'appuient essentiellement sur la compréhension de la relation structure-propriété en raison de son rôle important dans la spécification de la fonctionnalité des matériaux élaborés. Parmi les techniques expérimentales les plus largement utilisées pour comprendre cette importante relation, on peut citer la méthode de la diffraction des rayons X et les mesures spectroscopiques. Ces analyses physicochimiques sont souvent complétées par le calcul computationnel, une technique qui est devenue fondamentale dans l'approche moderne de la recherche scientifique des nouveaux matériaux fonctionnels. [27-28]

De plus, les matériaux synthétiques peuvent avoir la même formule brute mais des appellations différentes. Alors, il est indispensable de faire recours à des analyses physicochimiques afin d'identifier leur stéréochimie moléculaire responsable de ces différences qui résultent dans leurs propres propriétés. Les techniques d'analyse physicochimiques se basent essentiellement sur le phénomène d'interaction rayonnement-matière. Ce phénomène a été expliqué d'une part par les équations de Maxwell et d'autre part par la théorie quantique. Dans cette étude on s'intéresse surtout aux résultats issus de ce phénomène lorsque le rayonnement électromagnétique est diffracté ou absorbé par un matériau organique.

Pour obtenir la répartition de la densité de charge expérimentale le long des liaisons chimiques dans le, il est essentiel de procéder à l'enregistrement de bonne qualité de spectre de diffractions des rayons X en explorant un maximum de taches de diffraction de la sphère d'Ewald. Il est également important de réduire au minimum les imprécisions en apportant les corrections adéquates lors de l'enregistrement des intensités diffractées. Ces corrections systématiques telles que l'absorption, l'extinction améliorent sensiblement la mesure des données de la diffraction. Il est noté au passage qu'une erreur de l'ordre de 2% dans l'enregistrement du spectre ne peut donner une étude de densité de charge satisfaisante et rendrait même un tel spectre inutilisable malgré une très bonne résolution structurale opérée [29-33].

De nos jours, des études par diffraction des rayons X à basse température permettent de reproduire des densités de charge en excellent accord avec celles obtenues à partir de calculs théoriques [34]. Par ailleurs, l'étude de la densité électronique nécessite la connaissance, avec la meilleure précision possible, des coordonnées de positions et de vibration des atomes [35]. Il est actuellement bien établi qu'à partir de mesures très précises d'intensités diffractées, il est possible de visualiser avec une très bonne précision la densité électronique de valence pour les molécules de tailles moyennes. La précision de ces mesures dépend des conditions expérimentales et de la minimisation de l'influence des phénomènes tels que l'absorption [36-39] et l'extinction [40-41].

En outre, la détermination de la densité électronique révèle la déformation du nuage électronique des atomes due aux liaisons covalentes et aux interactions intermoléculaires [42]. A partir d'un spectre de diffraction X correctement enregistré et traité, il est possible d'accéder aux moments moléculaires par diverses méthodes. La densité électronique donne accès à plusieurs propriétés chimiques et physiques. Les grandeurs obtenues sont : les charges nettes atomiques, le moment dipolaire.

Cette thèse de doctorat se situe dans le cadre de l'étude cristallographique des deux composés organiques (E)-3-(2-Ethoxyphenyl)-5-(3-(2-methoxyphenyl)-4-methylthiazol-2(3H)-ylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one (abrégé EMTh2) et 2-thioxo-3N-(2-methoxyphenyl)-5-[4-methyl-3N-(2-methoxyphenyl)thiazol-2(3H)-ylidene]thiazolidin-4-one (abrégé MMTh2). Nous rapportons dans cette thèse la résolution et l'affinement de la structure. Ensuite, en deuxième étape, nous présentons l'étude de la densité électronique précise. Enfin, la dernière étape est consacrée à l'évaluation des propriétés électrostatiques à partir de la distribution de charges.

Ce travail a été réalisé en utilisant les données de diffraction des rayons X enregistrées à basse température (100K) pour les deux composés d'une part, et la modélisation moléculaire en se basant sur les calculs théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour établir la configuration, la stéréochimie et la conformation stable des deux molécules d'autre part. L'optimisation des géométries a permis de faire une étude complète sur la structure et les fréquences de vibration. Les résultats du calcul théorique obtenus seront comparés aux résultats expérimentaux. Les techniques spectroscopiques, la diffraction des rayons X (DRX) et les calculs théoriques ont permis de mieux déterminer la structure cristalline des deux composés.

Pour étudier la déformation du nuage électronique des atomes due aux liaisons chimiques et aux interactions intermoléculaires, de nouveaux modèles de distribution de charges permettant de prendre en compte la déformation du nuage électronique ont été proposés. Parmi ces derniers, le modèle atomique de Hansen & Coppens [43] donne une représentation analytique en termes de multipôles de la densité de charges expérimentales. Disposer d'un tel modèle permet d'analyser la distribution de charges et d'estimer les propriétés dérivées: charges atomiques nettes, potentiel électrostatique, Laplacien de la densité électronique.

Dans le cadre de cette étude, le premier chapitre présente en deux parties un rappel sur les formalismes mathématiques utilisés, la première partie sur les principes cristallographiques et la deuxième partie sur les outils de modélisation moléculaire

Pour le deuxième chapitre, intitulé « Analyse structurale », il comprend trois grands sous-titres : le premier va exposer l'analyse spectroscopique d'EMTh2 passant par la spectroscopie infra-rouge, la résonance magnétique nucléaire et puis la spectroscopie UV-visible. Concernant le deuxième va dévoiler la géométrie des deux composés par les deux méthodes : la géométrie expérimentale (DRX) et la géométrie optimisée (DFT). Le troisième présente l'empilement moléculaire et l'analyse de la surface de Hirshfeld, cette dernière analyse permettra de déterminer

toutes les interactions électrostatiques pour mieux étudier la distribution de la densité électronique et les propriétés qui en découlent.

Dans le troisième chapitre, une analyse détaillée de la densité électronique a été effectuée pour les différents fragments de la molécule afin de décrire les répartitions électroniques avec des cartes graphiques sur le long des liaisons de la molécule. Ensuite, l'analyse topologique de la densité électronique nous a permis de localiser des points critiques de liaisons à partir des cartes du Laplacien.

Alors que dans le quatrième chapitre, nous décrivons les propriétés électroniques des deux molécules obtenues à partir des données de diffraction X et par calcul théorique comme : les charges nettes atomique, les charges atomiques MPA et NPA, ensuite le moment dipolaire, les indices globaux de réactivités, les orbitales moléculaires frontières (FMO), Gap optique, descripteurs de réactivité globale, et aussi le potentiel électrostatique moléculaire, et les orbitales naturelles de liaison (NBO).

Pour le cinquième chapitre, nous allons développer la relation entre la structure et l'activité du composé en choisissant les paramètres d'optique non linéaire (NLO) comme activité, Ensuite nous expliquerons le sens de transfert de charge, on calculant le transfert de charge par électrophilicité (ECT), Afin d'étudier le comportement de la molécule via les bases d'ADN, qui est donneur d'électron (nucléophile) ou accepteur (électrophile) ?

A la fin de cette thèse, on évoquera les principaux résultats obtenus et leur apport significatif sur ce vaste thème de recherche suivi des perspectives que ce travail laisse envisager.

### Bibliographie :

- [1] K. Toubal, A. Djafri, A. Chouaih, A. Talbi, Synthesis and Structural Determination of Novel 5-Arylidene-3-*N*(2-alkyloxyaryl)-2-thioxothiazolidin-4-ones. *Molecules*, 17, 3501-3509. (2012). <https://doi.org/10.3390/molecules17033501>
- [2] S. Saeed, N. Rashid, M. Ali, R. Hussain, Synthesis, characterization and antibacterial activity of nickel (II) and copper (II) complexes of *N*-(alkyl(aryl)carbamothioyl)-4-nitrobenzamide. *Eur. J. Chem.*, 1(3), 200-205. (2010). doi:10.5155/eurjchem.1.3.200-205.120
- [3] T.V Shokol, N.V Gorbulenko, A.V. Turov, Synthesis of 6-alkyl-4-[5-dialkylaminomethyl-4-(4-methyl-1,3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-3-yl]-1,3-benzenediols. *Chem Heterocycl Comp* 49, 325–330 (2013). doi.org/10.1007/s10593-013-1250-0
- [4] H.M. Kasralikar, S.C. Jadhavar, S.V. Goswami, N.S. Kaminwar, S.R. Bhusare, Design, synthesis and molecular docking of pyrazolo [3,4d] thiazole hybrids as potential anti-HIV-1 NNRT inhibitors, *Bioorganic Chemistry*, Volume 86, , 437-444,ISSN 0045-2068, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.02.006>.
- [5] E. Whiting, M. R. Rajee, J. Chauhan, P. T. Wilder, D. V. Eker, S. J. Hughes, N. G. Bowen, G. E.A. Vickers, I. C. Fenimore, S. Fletcher, Discovery of Mcl-1 inhibitors based on a thiazolidine-2,4-dione scaffold, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 28 523–528. (2018). doi: 10.1016/j.bmcl.2017.11.023
- [6] M. Tang, S. Wu, W. Xing, H. Shen, L. Xiang, Y. Liang, W. Xu, D. Zhu, Diketopyrrolopyrrole based small molecular semiconductors containing thiazole units for solution-processed n-channel thin-film transistors, *Dyes and Pigments*, Volume 163, 707-714, ISSN 0143-7208(2019). doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.12.059.
- [7] H. N. Hong, H. J. Kim, A. Kim, S. Choi, Y. U. Kim, M.J. Cho, D. H. Choi, Tunable intrinsic semiconducting properties of diketopyrrolopyrrole-based copolymers with electron donating thiophene and electron accepting thiazole moieties, *Synthetic Metals*. 236 1–7. (2018).
- [8] N-Y. Chau, P-Y. Ho, C-L. Ho, D. Ma, W-Y. Wong, Color-tunable thiazole-based iridium (III) complexes: Synthesis, characterization and their OLED applications, *Journal of Organometallic Chemistry*. 829 92-100. (2017). doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.018.
- [9] : Y-X Hu, X. Xia, W-Z. He, Z-J. Tang, Y-L. Lv, X. Li, D-Y Zhang, Recent developments in benzothiazole-based iridium(III) complexes for application in OLEDs as electrophosphorescent emitters, *Organic Electronics*. 66 126-135. (2019) doi.org/10.1016/j.orgel.2018.12.029.

- [10] K. Avhad, M. Jadhav, D. Patil, T. H. Chowdhury, A. Islam, I. Bedja, N. Sekar, Rhodanine-3-acetic acid containing D- $\pi$ -A push-pull chromophores: Effect of methoxy group on the performance of dye-sensitized solar cells, *Organic Electronics*. 65, 386-393, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.11.041>
- [11] M. Fan, L. Duan, Y. Zhou, S. Wen, F. Li, D. Liu, M. Sun, R. Yang, Rhodanine side-chained thiophene and indacenodithiophene copolymer for solar cell applications, *Materials Today Energy*. 5 287-292. (2017).
- [12] S. Soylemez, H. Z. Kaya, Y. A. Udum, L. Toppare, A Multipurpose Conjugated Polymer: Electrochromic Device and Biosensor Construction for Glucose Detection, *Organic Electronics*. 65 327-333. (2019).
- [13] A. Helal, S. H. Kim, H-S. Kim, Thiazole sulfonamide based ratiometric fluorescent chemosensor with a large spectral shift for zinc sensing, *Tetrahedron*. 66 (2010) 9925-9932.
- [14] V. Smokal, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, A. Kolendo, and B. Sahraoui, *Opt. Mater.*, 31, 554 (2009).
- [15] V. Smokal, A. Kolendo, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, and B. Sahraoui, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 485, 1011 (2008).
- [16]:N.E.L. Belkafouf, F. T. Baara, A. Altomare, R. Rizzi, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, PXRD structural determination, Hirshfeld surface analysis and DFT/TD-DFT investigation of 3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino) thiazolidin-4-one, *Journal of Molecular Structure*. 1189 8-20. (2019)
- [17]: Y. Megrouss, F. Triki Baara, N. Boukabcha, A. Chouaih, A. Hatzidimitriou, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, X-Ray Structure Determination and Related Physical Properties of Thiazolidinone Derivative by DFT Quantum Chemical Method *Acta Chim. Slov.* 66. (2019).
- [18] N. Boukabcha, A. Feddag, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, Molecular structure, multipolar charge density study and nonlinear optical properties of 4-methyl-N-[(5-nitrothiophen-2-yl)methylidene] aniline, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 20, Iss. 3-4, pp. 140-148 (2018).
- [19]: A Djafri, A Chouaih, J.C Daran, Ay. Djafri, F. Hamzaoui, Crystal and molecular structure of (2Z,5Z) -3-(2-methoxyphenyl) -2-[(2-methoxyphenyl)imino]-5-(4 nitrobenzylidene) thiazolidin-4-one. *Acta crystallographica Section E: Crystallographic communications*, , 73 (4), pp.511-514. (2017).
- [20]: N. Khelloul, K. Toubal, N. Benhalima, R. Rahmani, A. Chouaih, Ayada Djafri and Fodil Hamzaoui. Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analysis and Computational Studies of

Thiazolidin-4-one derivative: (Z)-5-(4-Chlorobenzylidene) -3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one, *Acta Chim. Slov.* (2016).

[21]: M. Krátký, S. Bősze, Z. Baranyai, J. Stolaříková, J. Vinšová, Synthesis and biological evolution of hydrazones derived from 4-(trifluoromethyl)benzohydrazide. *Bioorg. Med. Chem.* (2017). DOI: 10.1016/j.bmcl.2017.10.050

[22]: T. Tomasic, L.P. Masic, Rhodanine as a privileged scaffold in drug discovery, *Current Medicinal Chemistry*, 16, 1596-1629. (2009). doi: 10.2174/092986709788186200

[23]: Y. Momose, K. Meguro, H. Ikeda, C. Hatanaka, S. Oi, T. Sohda, Studies on antidiabetic agents. X. Synthesis and biological activities of pioglitazone and related compound. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 39, 1440–1445. (1991)

[24]: H. Jung, J. Lee, K. Chung, J. Hong, J. Choi, S. Kim, E. Roh, K. Shin, K. Lee, Novel Rhodanine Derivative, 5-[4-(4-Fluorophenoxy) phenyl]methylene-3-{4-[3-(4-methylpiperazin-1-yl) propoxy]phenyl}-2-thioxo-4-thiazolidinone dihydrochloride, Induces Apoptosis via Mitochondria Dysfunction and Endoplasmic Reticulum Stress in Human Colon Cancer Cells *Molecules*, 23, 2895. (2018). doi.org/10.3390/molecules23112895.

[25] C. Tintori, G. Iovenitti, E. R. Ceresola, R. Ferrarese, C. Zamperini, A. Brai, G. Poli, E. Dreassi, V. Cagno, D. Lembo, F. Canducci, M. Botta, Rhodanine derivatives as potent anti-HIV and anti-HSV microbicides. *PLoS ONE* 13(6): e0198478, (2018). doi.org/10.1371/journal.pone.0198478.

[26] T. Marinado, D. P. Hagberg, M. Hedlund, T. Edvinsson, E. M. J. Johansson, G. Boschloo, H. Rensmo, T. Brinck, L. Sun, A. Hagfeldt. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11. (2009). doi.org/10.1039/B812154

[27] A. Koleżyński, M. Król, *Molecular Spectroscopy-Experiment and Theory From Molecules to Functional Materials*, Springer, New York, 2019.

[28] T. Onishi, *Quantum Computational Chemistry Modelling and Calculation for Functional Materials*, Springer, New York, (2018).

[29] W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Cryst*, 10, 180-182, (1957).

[30] P. Coppens, *Crystallographic Computing*, ed. F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber, Munksgaard, Copenhagen, 255–270, (1970).

[31] C. G. Darwin, *Phil. Mag.*, 27, 315 -333, (1914).

[32] P. Coppens, P. J. Becker, *Acta Cryst*, A31, 417-425, (1975).

[33] P. Silva, M. Parveen, Z. Khanam, A. Ali, M.R. Silva, *Acta Cryst*, E66, 988-992, (2010).

[34] N. Dadda, *Composés Hybrides : Synthèse, Structure, Topologie et Densité Electronique des Liaisons Hydrogène*, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2013).

- [35] N. Boubegra, Etude de la distribution de charge dans un composé organique à propriétés optiques non linéaires, le Di-Méthyle Amino Cyano Biphényle (DMACB), Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem, (2014).
- [36] S.G. Raj, G. R. Kumar, R. Mohan, R. Jayavel, B. Varghese, *Physica Status Solidi (B) Basic Research* 244 (2), pp. 558-568, (2007).
- [37] S. Aruna, M. Vimalan, P.C. Thomas, K. Thamizharasan, K. Ambujam, J. Madhavan, P. Sagayaraj, *Crystal Research and Technology* 42 (2), pp. 180-185, (2007)
- [38] S.G. Raj, G.R. Kumar, T. Raghavalu, P. Kumar, R. Mohan, R. Jayavel, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 65 (5), pp. 1021-1024, (2006).
- [39] T. Dammak, N. Fourati, Y. Abid, H. Boughzala, A. Mlayah, C. Minot, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 66 (4-5), pp. 1097-1101, (2007).
- [40] E. de Matos Gomes, V.H. Rodrigues, M.M.R. Costa, M.S. Belsley, P.J.M. Cardoso, C.F. Gonçalves, F. Proença, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (8), pp. 2521-2528, (2006).
- [41] M.K. Marchewka, S. Debrus, A. Pietraszko, A.J. Barnes, H. Ratajczak, *Journal of Molecular Structure* 656 (1-3), pp. 265-273, (2003).
- [42] R.I. Bahoussi, Etude structurale, thermique et vibrationnelle d'un nouveau composé organique, le C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2017).
- [43] N. K Hansen, P.Coppens, *Acta Cryst.* A34, 909–921, (1978).



# **Chapitre I**

**Formalisme  
mathématique : Principes  
cristallographiques et outils  
de modélisation  
moléculaire**

## Partie I : principes cristallographiques :

### I.1 Intensité diffractée :

Contrairement aux solides amorphes, aux liquides et aux gaz dont le comportement vis à vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continu, les cristaux ont la propriété, lorsqu'ils sont irradiés par les rayons X, de provoquer un phénomène discontinu en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées. Ce phénomène de diffraction est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans le cristal.

Sous l'action du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente, les électrons des atomes sont mis en vibration et réémettent un rayonnement de même longueur d'onde dans l'espace environnant. Les nœuds du réseau cristallin constituent ainsi des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent pour donner des pics de diffraction dans des directions bien déterminées.

Si l'on appelle  $\vec{k}$  et  $\vec{k}_0$ , les vecteurs unitaires portés respectivement par les directions des faisceaux diffusé et incident, on démontre que l'intensité diffusée par un cristal de petites dimensions dans la direction  $\vec{k}$  s'écrit [1] :

$$I(\vec{x}) = I_0 \cdot a_0^2 \cdot LP \cdot |F(\vec{x})|^2 \cdot |G(\vec{x})|^2 \quad \text{Équation I.1}$$

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

$$\vec{x} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda} \quad \text{Équation I.2}$$

$$|\vec{x}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Équation I.3}$$

Les grandeurs  $I_0$ ,  $a_0$ , et LP représentent respectivement l'intensité de l'onde incidente, la longueur de diffusion de l'électron et le facteur de Lorentz-Polarisation.

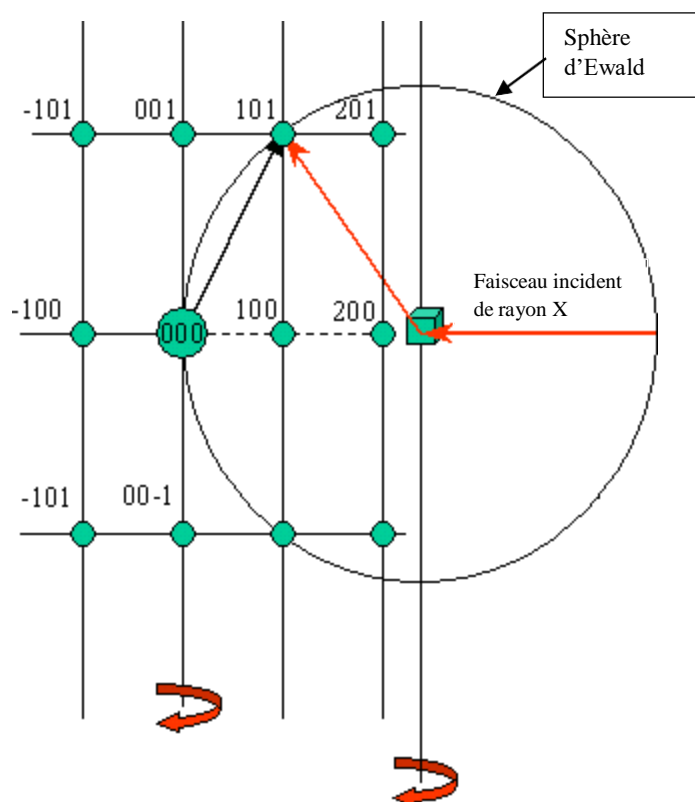
## I.2 Corrections apportées aux intensités collectées :

Les intensités mesurées sont affectées d'un certain nombre d'erreurs. Les unes sont liées à la géométrie de diffraction (l'angle de Bragg), elles conduisent à deux types de corrections. La correction de polarisation et la correction de Lorentz, les autres sont liées aux propriétés physiques et à la nature de l'échantillon tel que la correction d'absorption et la correction d'extinction.

### I.2.1 Correction de Lorentz :

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

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



**Figure. I.1** Correction de Lorentz pour un cristal en rotation autour d'un axe normal au plan défini par les faisceaux de RX incident et diffusé.

Le facteur de Lorentz [2] est une correction angulaire appliquée à toute réflexion hkl pour tenir compte des différences entre les vitesses  $V_n$  avec lesquelles les nœuds hkl traversent la sphère d'Ewald son expression générale est :

$$L = \frac{1}{\sin \theta} \quad \text{Équation I.4}$$

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

### I.2.2 LA CORRECTION DE LA POLARISATION:

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques et sont ainsi dispersés avec une amplitude proportionnelle au sinus de l'angle entre la direction du vecteur électrique du rayonnement incident et la direction de la diffusion. Le rayonnement d'un tube à rayons X est non polarisé, mais peut être considéré comme constitué de deux composants, l'un avec le vecteur électrique normal au plan de diffusion, et l'autre avec le vecteur électrique se trouvant dans ce plan. L'angle entre le composant normal et le vecteur de diffusion est  $\pi/2$ .

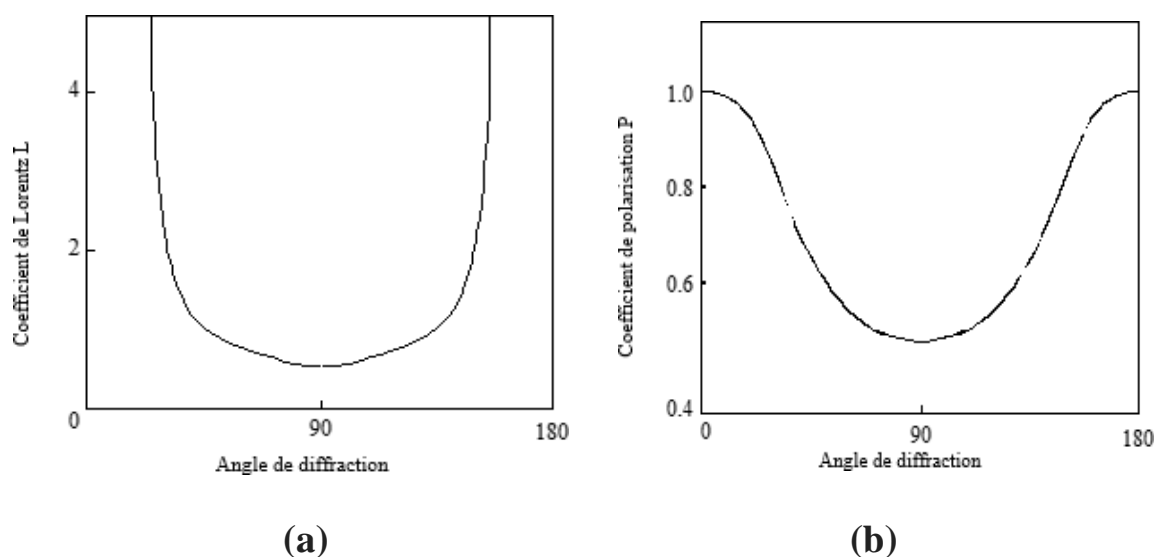
L'angle de l'autre composante est  $(\pi/2) - 2\theta$  L'intensité est proportionnelle au carré de l'amplitude, de sorte que le facteur de polarisation est :

$$\{\sin^2(\pi/2) + \sin^2[(\pi/2) - 2\theta]\}/2 = (1 + \cos^2 2\theta)/2. \quad \text{Équation I.5}$$

Si le rayonnement a été «monochromatisé» par réflexion à partir d'un cristal, il sera partiellement polarisé, et les deux parties du faisceau seront d'intensité inégale. L'intensité de la réflexion dépend alors des relations angulaires entre l'original, le réfléchi, et les faisceaux dispersés, mais dans les arrangements les plus communs tous les trois sont coplanaires. Le facteur de polarisation devient alors :  $(1 + A \cos^2 2\theta) / (1 + A)$ .

Où  $A = \cos^2 2\theta_M$  and  $\theta_M$  est l'angle de Bragg du cristal monochromateur. [3]

En pratique la correction de polarisation est toujours associée à la correction de Lorentz. On parle couramment de la correction de « Lorentz-Polarisation » désignée par LP.



**Figure I.2** (a) : Variation du coefficient de Lorentz en fonction de l'angle de diffraction, (b): Variation du coefficient de polarisation en fonction de l'angle de diffraction

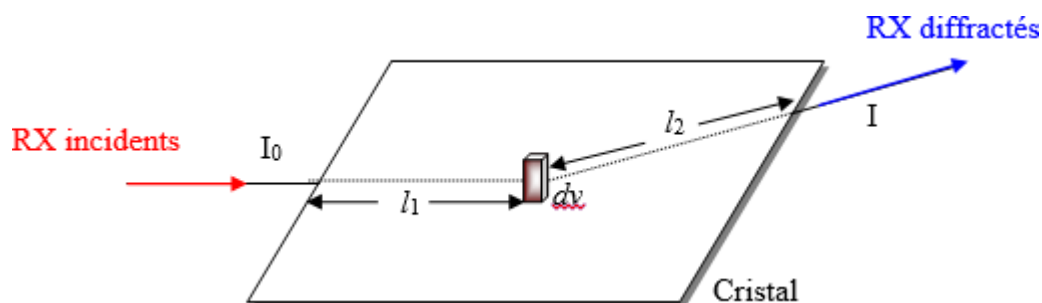
### I.2.3 Corrections d'absorption

Selon la loi de Beer - Lambert, l'absorption diminue l'intensité d'un faisceau de rayons X traversant un matériau donné. La quantité absorbée dépend du matériau et de la longueur du chemin traversé par le rayonnement.

L'intensité des rayons X diffractés est donnée par :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad \text{Équation I.6}$$

Cette relation est appliquée pour n'importe quel point dans le cristal. Ici x est la longueur du chemin totale et  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire.



**Figure I.3** : Trajet des rayons X dans le cristal

La figure I.3 montre une fraction de l'intensité incidente, qui subit la diffraction. Elle est absorbée le long de son trajet dans le cristal.

Le facteur de transmission  $T$  est lié à l'absorption des faisceaux de rayons X incidents et diffractés par le cristal.

Le chemin traversé par le faisceau dépend de la position de l'élément de volume  $dv$  dans le cristal ; si  $l_1$  est le trajet effectué par le faisceau incident entre le point d'entrée dans le cristal et l'élément de volume  $dv$ , et  $l_2$  le trajet effectué par le faisceau réfléchi entre  $dv$  et la sortie du cristal comme le montre la figure 5, le facteur de transmission s'écrira :

$$T(\mu) = \frac{1}{V} \int \exp(-\mu(l_1 + l_2)) dv \quad \text{Equation I.7}$$

Où l'intégration est sur le volume du cristal entier  $V$ .

Deux méthodes de calculs du facteur de transmission  $T$  sont actuellement employées pour des échantillons de formes quelconques.

- **Méthode analytique** : (De Meulenaer et Tompa – 1965) [4] basée sur la décomposition de l'échantillon en polyèdres ; si  $T^i(\mu)$  est une expression analytique associée à chaque polyèdre, le facteur de transmission  $T(\mu)$  de l'échantillon sera alors :

$$T(\mu) = \sum_i T^i(\mu) \quad \text{Équation I.8}$$

- **Méthode numérique** : (Busing et Levy–1957) [5, 6] basée sur la méthode d'intégration de Gauss. La sommation porte sur une grille de point  $G$  non équidistants et dont l'espacement est plus faible au voisinage des faces et des coins du cristal, ce qui est favorable car les trajets varient beaucoup dans ces zones. A chaque point  $G$  est associé un poids  $W_G$  lié au volume élémentaire qu'il présente. Le facteur de transmission est donc défini par l'expression suivante :

$$T(\mu) = \frac{\sum_G W_G \cdot \exp[-\mu(l_1 + l_2)]}{\sum_G W_G} \quad \text{Équation I.9}$$

Coppens (1970) [7] a effectué une comparaison entre les deux méthodes sur différents cristaux et a montré que la méthode numérique donnait des résultats satisfaisants pour des dimensions de grilles de Gauss acceptables.

Le coefficient d'absorption linéaire pour le cristal peut être calculé à partir des coefficients d'absorption massique  $\mu_m$  des atomes présents dans la maille. Aucune connaissance structurale n'est exigée, sauf les valeurs des coefficients d'absorption massique des éléments qu'on peut trouver dans les tables internationales de cristallographie des rayons X. [8]

A partir des valeurs de  $\mu_m$  pour une longueur d'onde donnée,  $\mu$  peut être calculée par l'équation suivante :

$$\mu = \rho \sum_i g_i \mu_m^i \quad \text{Équation I.10}$$

Où  $g_i$  est la fraction massique de l'élément  $i$  présent dans la maille,  $\mu_m^i$  est son coefficient d'absorption massique, et  $\rho$  est la densité du cristal. Rappelons que  $\mu_m^i$  est une fonction du nombre atomique de l'élément et la longueur d'onde de la radiation utilisée.  $\mu_m^i$  est plus petit pour des nombres atomiques inférieurs et pour des longueurs d'onde plus courtes. Ceci explique pourquoi les corrections d'absorption deviennent plus importantes pour les cristaux composés d'éléments lourds. [9] La correction d'absorption consiste à diviser par le facteur  $T$  l'intensité mesurée.

#### I.2.4 Correction d'extinction

L'extinction est un phénomène qui contribue beaucoup à l'évaluation quantitative de la densité de charge. Son effet peut être décrit comme un affaiblissement des réflexions fortes. Il est dû à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son trajet à travers le cristal.

Soit la géométrie expérimentale de diffraction donnée par la figure I.5 dans laquelle  $\vec{u}_i$  et  $\vec{u}_d$  sont des vecteurs unitaires suivant les faisceaux incident et diffracté. Soient  $\vec{l}_i^0$  et  $\vec{l}_d^0$  les vecteurs correspondants quand la condition de Bragg est vérifiée. Les vecteurs unitaires  $\vec{\tau}_1$  et  $\vec{\tau}_2$  sont dans le plan de diffraction et sont perpendiculaires à  $\vec{u}_i^0$  et  $\vec{u}_d^0$ . Enfin  $\vec{\tau}_3$  est un vecteur perpendiculaire au plan de diffraction.

Soient  $\vec{H}$  et  $\vec{S}$ , respectivement, le vecteur de diffraction et le vecteur réciproque associé à une réflexion donnée. La condition de Bragg  $\vec{S} = \vec{H}$  suppose que le nœud du réseau réciproque soit sur la sphère d'Ewald, si nous remplaçons cette condition par une condition moins stricte  $\vec{S} = \vec{H} + \frac{\vec{\epsilon}}{\lambda}$ , qui signifie que le point du réseau réciproque est situé au voisinage de la sphère d'Ewald [10], alors l'expression du facteur d'interférence dans le cas d'un cristal parfait fini devient :

$$G(\vec{S}) = \sum e^{-2\pi i (\vec{H} \cdot \vec{\varepsilon}) / \lambda} = G(\vec{\varepsilon}) \quad \text{Équation I.11}$$

Le vecteur  $\vec{\varepsilon}$  décrit la surface du détecteur et la rotation du cristal

$$\vec{\varepsilon} = \varepsilon_1 \vec{\tau}_1 + \varepsilon_2 \vec{\tau}_2 + \varepsilon_3 \vec{\tau}_3 \quad \text{Équation I.12}$$

$\vec{\tau}_2$  et  $\vec{\tau}_3$  décrivent la surface du détecteur et  $d\varepsilon_1$  décrit la rotation du cristal sur lui-même autour de  $\vec{\tau}_3$ .

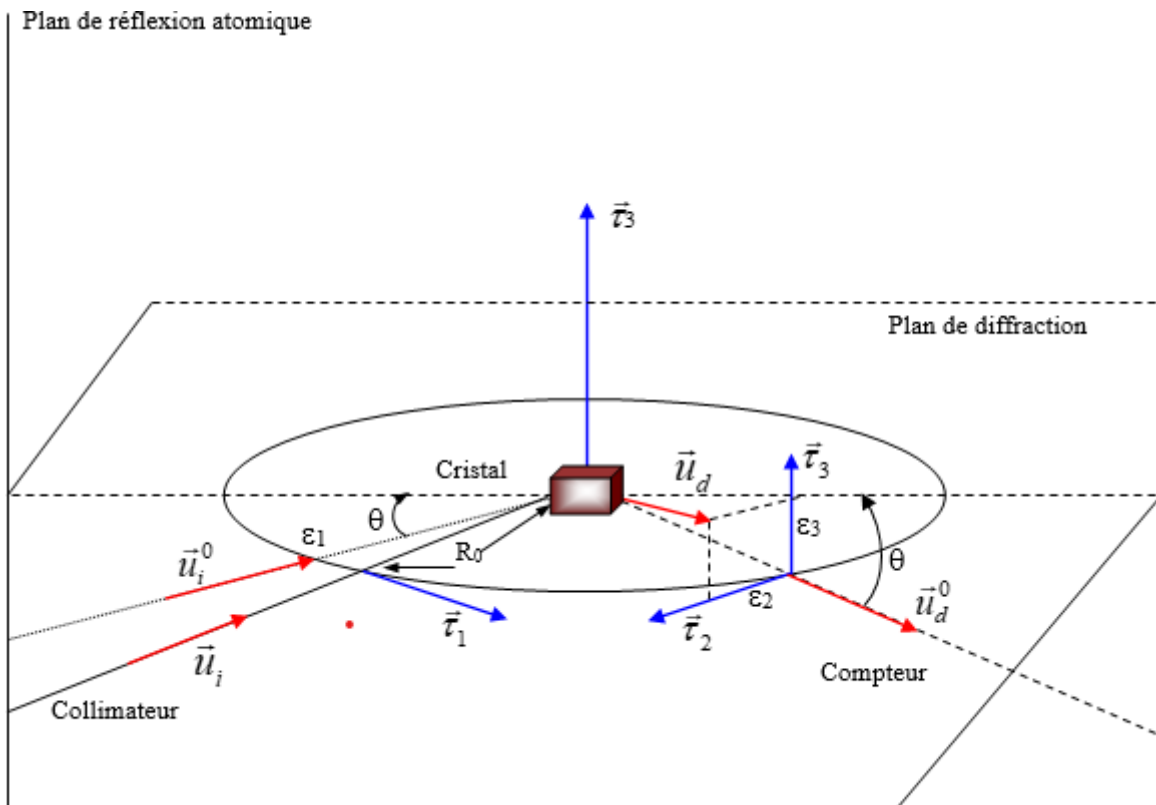


Figure I.4 : Géométrie de diffraction (Becker 1980)

L'intensité diffractée est alors égale à :

$$I(\vec{S}) = I_0 \left| \frac{a}{R} \right|^2 LP |F(\vec{H})|^2 |G(\vec{\varepsilon})|^2 = I(\vec{\varepsilon}) \quad \text{Équation I.13}$$

$R$  étant la distance entre le cristal et le détecteur.



L'intégration de  $I(\vec{\varepsilon})$  suivant la surface du détecteur donne :

$$I(\varepsilon_1) = \int I(\vec{\varepsilon}) d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 = I_0 V \sigma(\varepsilon_1) \quad \text{Équation I.14}$$

Dans cette expression,  $\sigma(\varepsilon_1)$  est le pouvoir réflecteur par unité d'intensité et de volume du cristal. Enfin l'intégration suivant  $\varepsilon_1$ , en effectuant une rotation du cristal sur lui-même autour de  $\vec{\tau}_3$ , donne l'intensité totale :

$$I = \int I(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = I_0 V \int \sigma(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = I_0 V Q \quad \text{Équation I.15}$$

$Q$  est le pouvoir réflecteur total [11] du cristal par unité d'intensité et de volume du cristal.

Si les phénomènes d'extinction sont considérés, l'intensité observée  $I_{obs}$  (calculée par l'intégrale précédente) est liée à l'intensité réelle  $I_r$  par :

$$I_{obs} = Y \cdot I_r$$

où  $Y$  est le coefficient d'extinction.

Le concept du cristal mosaïque introduit une distinction entre deux types d'extinction : l'extinction primaire et l'extinction secondaire.

#### 1.2.4.1 Extinction primaire

Le phénomène d'extinction primaire est associé au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires n'excèdent pas quelques secondes d'arc. Pour un tel cristal, la théorie cinématique est remplacée par la théorie dynamique introduite par C. G. Darwin [12] et P. P. Ewald [13].

Dans la théorie cinématique, seules interfèrent les ondes diffusées par les différents points du cristal. Alors que, dans la théorie dynamique, un état interférentiel s'installe entre les ondes incidentes et les ondes diffusées qui constituent un système couplé. La théorie dynamique tend vers la théorie cinématique pour des volumes du cristal  $v$  tendant vers zéro. Nous pouvons définir une longueur d'extinction  $\Lambda$  à partir du volume  $V$  de la maille, du facteur de polarisation  $K$ , du facteur de structure  $F$ , du rayon classique de l'électron  $a$ , de la longueur d'onde  $\lambda$ , par la relation :

$$\Lambda = \frac{V}{K \cdot F \cdot a \cdot \lambda} \quad \text{Équation I.16}$$

Soit  $t$  l'épaisseur du cristal parfait, si  $t \gg \Lambda$ , la théorie dynamique s'applique, donc seule une épaisseur  $\Lambda$  du cristal parfait participe à la diffraction.

Le coefficient d'extinction primaire est donné par  $Y_p = \frac{I_c}{I_d}$  où  $I_d$  est l'intensité intégrée fournie par la théorie dynamique et  $I_c$  celle fournie par la théorie cinématique. Ce coefficient  $Y_p$  est en général très voisin de 1 et affecte principalement les facteurs de structure de module élevé et à bas  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ .

#### 1.2.4.2 Extinction secondaire

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

L'extinction secondaire ne peut être décrite qu'en considérant le cristal comme mosaïque, c'est dire formé de blocs parfaits, de dimension  $t$ , présentant de petites désorientations les uns par rapport aux autres.

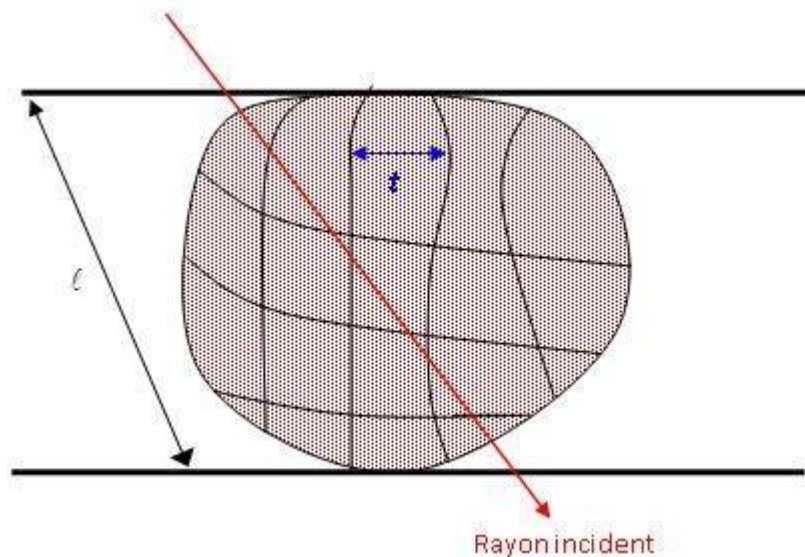


Figure I.5 : Rayon incident dans un cristal

Cette désorientation peut être décrite par une distribution  $\omega(\varepsilon_1)$  des écarts à l'angle d'incidence  $\varepsilon_1$ . Le pouvoir réflecteur  $\sigma(\varepsilon_1)$  doit alors être remplacé par une moyenne  $\bar{\sigma}(\varepsilon_1)$ , produit de convolution de  $\sigma(\varepsilon_1)$  et  $\omega(\varepsilon_1)$  :

$$\bar{\sigma}(\varepsilon_1) = \int \sigma(\varepsilon_1 + \eta) \cdot \omega(\eta) \cdot d\eta = \sigma(\varepsilon_1) * \omega(\eta) \quad \text{Équation I.17}$$

Cette dernière expression peut prendre deux formes possibles : une forme lorentzienne ou une forme gaussienne :

**Forme Gaussienne :**

La distribution  $\omega(\varepsilon_1)$  est donnée par une forme Gaussienne, soit :

$$W_g = g \sqrt{2} e^{-2\pi g^2 \delta^2} \quad \text{Équation I.18}$$

On représente également  $\sigma(\varepsilon_1)$  par une forme gaussienne :

$$\sigma_G(\varepsilon_1) = Q \alpha_0 e^{-\pi \alpha_0^2 \varepsilon_1^2} \quad \text{Équation I.19}$$

Dans ce cas  $\bar{\sigma}(\varepsilon_1)$  est donnée par le produit de convolution des distributions précédentes, soit :

$$\bar{\sigma}(\varepsilon_1) = Q \alpha_G e^{-\pi \alpha_G^2 \varepsilon_1^2} \quad \text{Équation I.20}$$

$$\text{Avec } \langle \alpha \rangle = t \frac{\sin 2\theta}{\lambda} \quad \text{et } \alpha_G = \frac{\langle \alpha \rangle}{\sqrt{1 + \frac{\langle \alpha \rangle^2}{2g^2}}} \quad \text{Equation I.21}$$

**Forme lorentzienne :**

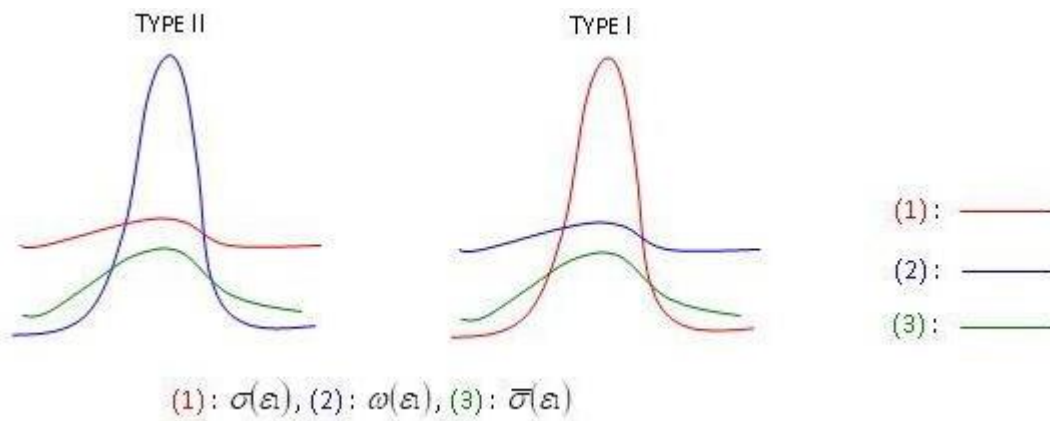
Les distributions  $\omega(\varepsilon_1)$  et  $\sigma(\varepsilon_1)$  sont données par deux formes Lorentziennes, soit :

$$\omega_L(\varepsilon_1) = \frac{2g}{1 + 4\pi^2 \varepsilon_1^2 g^2} \quad \text{et } \sigma_L(\varepsilon_1) = \frac{\frac{4}{3} Q \langle \alpha \rangle}{1 + \left(\frac{4}{3} \pi \langle \alpha \rangle \varepsilon_1\right)^2} \quad \text{Equation I.22}$$

Le produit de convolution de ces deux dernières distributions conduit à :

$$\bar{\sigma}_L(\varepsilon_1) = \frac{\frac{4}{3} Q \alpha_L}{1 + \left(\frac{4}{3} \pi \alpha_L \varepsilon_1\right)^2} \quad \text{avec } \alpha_L = \frac{\langle \alpha \rangle}{1 + \frac{2\langle \alpha \rangle}{3g}} \quad \text{Equation I.23}$$

Nous pouvons distinguer deux types de cristaux correspondant aux deux causes d'extinction secondaire qui contribuent à l'élargissement de la raie : soit d'une façon exagérée, la Distribution  $\sigma(\epsilon_1)$  l'emporte sur  $\omega(\epsilon_1)$  et par conséquent  $\sigma(\epsilon_1)$  se réduit à  $\sigma(\epsilon_1)$  il s'agit du « type II », soit c'est l'inverse qui se produit et dans ce cas  $\sigma(\epsilon_1)$  se réduit à  $\omega(\epsilon_1)$  « type I ». Le schéma suivant illustre ces dernières explicitations :



**Figure I.6 :** Les deux causes d'extinction secondaire qui contribuent à l'élargissement de la raie

Dans les cristaux du type I l'extinction est dominée par la largeur de la mosaïque, par contre dans les cristaux du type II le phénomène d'extinction est dominé par la dimension moyenne  $t$ , des domaines parfaits.

La plupart des cristaux étudiés récemment sont de type I (Dunstetter) [14]. En raison de la complexité du phénomène d'extinction, Zachariasen [15-16] a introduit des approximations dans le calcul de l'extinction secondaire. Il a supposé en particulier que la distribution  $W(\eta)$  est isotrope, ainsi, il a obtenu l'expression du facteur d'extinction secondaire  $Y_s$  :

$$Y_s = \frac{1}{(1 + 2X_{G,L})^{\frac{1}{2}}}, \text{ avec } X_{G,L} = \frac{2}{3} Q \alpha_{G,L} \langle \square \rangle \quad \text{Equation I.24}$$

$\langle \square \rangle$  est le trajet moyen dans le cristal.

Pour le traitement de certains cristaux, une étude plus générale, en considérant une distribution anisotrope a été développée par Coppens et Hamilton [17].

### I.3 Facteur de diffusion atomique :

Dans l'étude de diffraction des rayons X, on peut considérer en première approximation, que la matière est constituée d'atomes indépendantes avec la négligence de l'influence des liaisons chimiques dans la répartition électronique (approximation des pseudo atomes rigides) qui présente une grande facilité d'utilisation lors du traitement des résultats expérimentales, en particulier au cours des affinements des structures par la méthode des moindres carrés. Le pseudo-atome est alors défini comme étant composé d'un noyau et de son nuage électronique.

La somme des amplitudes diffusées par tous les électrons d'un atome constitue l'amplitude diffusée par cet atome. On l'appelle *facteur de diffusion atomique*. Ce facteur dépend de la nature chimique des atomes, de l'angle de diffraction  $2\theta$  et de la longueur d'onde des rayons X. Pour chaque pseudo-atome, la distribution électronique associée suit sans déformation le mouvement du noyau et elle est donnée, en un point  $\mathbf{r}$ , pour une position donnée des noyaux du système diffusant par :

$$\rho(\vec{r}; \vec{R}) = \sum_{k,l} \rho_k(\mathbf{r} - \vec{R}_k) \quad \text{Équation I.25}$$

Où  $\vec{R}$  représente l'ensemble des coordonnées instantanées des noyaux et  $\vec{R}_{kl}$  est le vecteur de position du noyau k dans la maille l. Nous définissons alors, Le facteur de diffusion relatif au pseudo atome k par :

$$f_k(\vec{H}) = \int \rho_k(\vec{r}_k) e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_k} d\mathbf{v} \quad \text{Équation I.26}$$

Avec :  $\vec{r}_k = \mathbf{r} - \vec{R}_{kl}$

### I.4 Facteur de structure :

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

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

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

$$f_a = \sum f_e(Q) = \sum \rho(r)_j e^{iQr} d(v)r \quad \text{Équation I.27}$$

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

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

$$F_{hkl} = \sum N_j f_j \exp\left(-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right) \cdot \exp(i2\pi(hx_j + Ky_j + lz_j)) \quad \text{Équation I.28}$$

Avec :

$N_j$  : nombre d'atomes dans le réseau.

$f_j$  : facteur de diffusion de l'atome  $j$ .

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

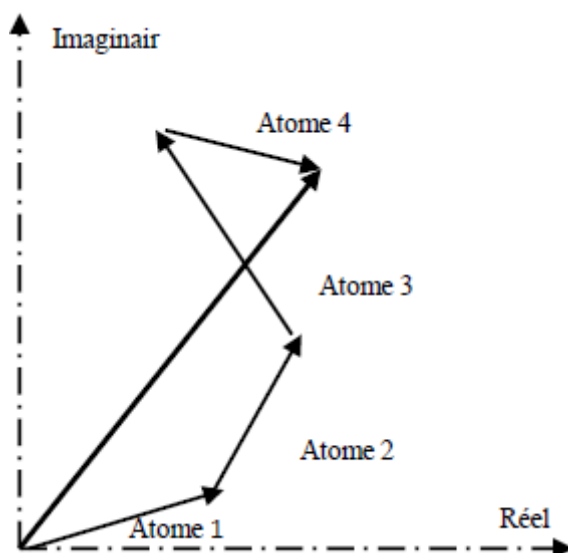
$B_j$  = facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome  $j$

$\exp(i2\pi(hx_j + Ky_j + lz_j))$  : Phase des ondes diffusées avec :

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

Par définition, l'intensité diffractée n'est autre que  $I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$  .il s'agit donc de passer de  $I_{hkl}$  obtenue par l'expérience aux coordonnées atomiques  $x_j, y_j, z_j$  dans la maille. En réalité seul le module de structure est accessible à l'expérience la phase de  $F_{hkl}$  reste inconnue ce qui rend la résolution difficile c'est le problème de l'indétermination de phase.

Le facteur de structure  $F_{hkl}$  peut être exprimé comme étant la somme vectorielle des facteurs de diffusion atomique  $f_j$  associés à chaque atome de la maille cristalline [18].



**FigureI.7** : Représentation du facteur de structure dans le plan complexe - somme des contributions de chacun des atomes.

### I.5 Résolution structurale :

Pour déterminer la structure d'un cristal, il faut rechercher de la densité électronique en tout point de la maille. Cependant, la densité électronique en tout point de coordonnées  $(x, y, z)$  peut se calculer à partir de synthèses de Fourier. En effet, la densité électronique du cristal est une fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier et les coefficients du développement sont les facteurs de structure: [19]

$$\rho(hkl) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)] \quad \text{Équation I.29}$$

$$\rho(hkl) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[\varphi(hkl) - i2\pi(hx + ky + lz)]$$

Le facteur de structure d'un plan (hkl) est une grandeur complexe alors :

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

$$F(hkl) = \sum_k f_k \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)]$$

$$A(hkl) = \sum_k f_k \cos 2\pi (hx + ky + lz)$$

$$B(hkl) = \sum_k f_k \sin 2\pi (hx + ky + lz)$$

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

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

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

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

$$\Rightarrow |F|^2 = A^2 + B^2 \text{ et } \operatorname{tg} \varphi = \frac{B}{A} \varphi \text{ est la phase du facteur de structure F.}$$

De nombreuses informations sont perdues au moment de l'enregistrement, qui ne décrit qu'une partie du facteur de structure. En effet, les facteurs de structure sont des nombres complexes représentés par un module et par une phase. Or les intensités observées ne fournissent aucune information sur les phases !

Après réduction des données on dispose des intensités expérimentales  $I_{hkl}$  et des facteurs de structure observés  $F_0(hkl)$ . Cependant les informations sur les facteurs de structure ne sont que partielles. En effet, la mesure des intensités  $I(hkl)$  ne peut fournir que la valeur absolue  $|F|$  du facteur de structure :

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2$$

Et  $F = |F| \exp i\Phi$  car  $F \cdot F^* = |F| \cdot \exp i\Phi \cdot |F| \exp -i\Phi = |F|^2$  quel que soit  $\Phi$



Or la connaissance des phases est indispensable au calcul des synthèses de Fourier.

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

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

Pour tester la plausibilité de l'hypothèse de départ, vérifier s'il y a convergence et déterminer la limite de celle-ci, on utilise un coefficient qui mesure l'erreur relative moyenne sur l'ensemble des facteurs de structure appelé facteur de reliabilité :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i ||F_{0i} - k|F_{0i}||}{\sum_{i=1}^N \omega_i |F_{0i}|} \quad \text{Équation I.30}$$

Où  $\omega_i$  est la pondération affectée à la réflexion  $i$ . En général cette pondération est inversement proportionnelle à l'erreur commise sur l'estimation de l'intensité de la réflexion  $i$ . Ce facteur exprime l'écart entre les facteurs de structure observés et calculés à partir des paramètres affinés.

Il a donc fallu élaborer des méthodes estimant un certain nombre de phases et calculer un modèle de structure approché de l'expérience, et que l'on affinait par itérations successives. Avant l'avènement de toutes ces techniques, la détermination des structures et les études se limitaient pratiquement aux composés minéraux très simples et était impossible pour les cristallographes de travailler sur des molécules organiques.

Jusqu'à que Hauptman [20] a découvert les méthodes directes pour le calcul approximatif des phases appliquées aux molécules organiques, biologiques ou de clusters quand tous les atomes ont un pouvoir diffusant semblable. Dans le cas d'une structure centrosymétrique la phase est de 0 ou  $\pi$ , par contre pour les structures non centrosymétrique la phase des facteurs de structure peut prendre une valeur comprise entre 0 et  $2\pi$  et son estimation reste approximative. [21]

Ces méthodes directes s'appuient essentiellement sur deux arguments : d'une part, les atomes vus aux rayons X dans les conditions habituelles de mesure sont des entités de densité électronique positive distinctes les unes des autres, d'autre part, le nombre de facteurs de structure issus de l'expérience est largement supérieur au nombre de paramètres à déterminer. Elaborées conjointement avec les travaux d'autres chercheurs tels que David Sayre et Isabella Karle [22, 23], les méthodes directes ont été introduites dans des programmes de résolution de structures [24]. Elles ont ainsi permis la détermination des structures de plusieurs milliers de molécules.

Les méthodes directes, en amélioration constante [25, 26], permettent à la cristallographie d'être un outil majeur et de plus en plus précis pour les recherches menées en chimie, en physique et en biologie.

### I.6 Affinement structural :

Les méthodes mentionnées précédemment mènent à des hypothèses de structure plus ou moins proche de la réalité que l'on désire modifier pour rendre optimum l'accord entre les intensités mesurées et les intensités calculées. L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode des moindres carrés la position atomique trouvée grossièrement par l'hypothèse de départ. Il faut en particulier vérifier que toutes les distances interatomiques et les angles entre les liaisons ont des valeurs plausibles et conformes aux données de la stéréochimie. De même les ellipsoïdes d'agitation thermique doivent avoir des volumes compatibles avec ceux des atomes voisins. Son évolution est vérifiée par les facteurs de reliabilité  $R_1$ ,  $\omega R_2$  ainsi que l'estimation du facteur de goodness of fit (GooF).

#### I.6.1 Stratégie de l'affinement :

L'affinement de la structure se fait par la méthode des moindres carrés qui est utilisée pour ajuster un modèle sur un ensemble d'observations. Dans notre cas, nous faisons face à un système à  $p$  inconnues et  $n$  équations avec  $n$  supérieur à  $p$ . selon le principe de Legendre, la solution la plus adéquate est celle qui minimise la somme des carrés des erreurs à savoir :

$$s = \sum_i \omega_i ||F_{0i} - k|F_{ci}||^2 \quad \text{Équation I.31}$$

Où  $\omega_i$  est le poids affecté à la réflexion  $i$ ,  $F_{0i}$  et  $F_{ci}$  sont le facteur de structure observé et calculé respectivement.  $k$  étant le facteur permettant la mise des facteurs de structure observé et calculé à la même échelle.

Il est possible, pour donner la précision à l'affinement structural de prendre comme pondération le rapport  $\frac{1}{\sigma^2(F)}$

Où  $\sigma(F)$  est l'erreur commise sur la valeur  $|F|$ . On note alors que plus  $\sigma(F)$  sera petite et plus le rapport  $\frac{1}{\sigma^2(F)}$  sera grand, donc plus on donne d'importance dans l'affinement à la réflexion considérée.

En pratique, lorsqu'on a mesuré n facteurs de structure  $F_i$  qui sont en fonction des p paramètres ( $x_j, y_j, z_j, \dots$ ) chaque mesure i ayant une erreur  $e_i$  alors le facteur de structure s'écrit comme une combinaison linéaire des p paramètres. On forme le système d'équations suivant :

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

D'après le principe des moindres carrés, les meilleurs valeurs du x, y, z, ... Sont celles qui minimisent la somme des carrés des erreurs :

$$\sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (a_i x + b_i y + c_i z + \dots - F_i)^2 \quad \text{Équation I.31}$$

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

$$\frac{\sigma \sum_{i=1}^N e_i^2}{\sigma x} = \frac{\sigma \sum_{i=1}^N e_i^2}{\sigma y} = \frac{\sigma \sum_{i=1}^N e_i^2}{\sigma z} \quad \text{Équation I.32}$$

On développe  $\sigma \sum_{i=1}^N e_i^2$

$$\sigma \sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (a_i^2 x^2 + 2a_i b_i x y + 2a_i c_i x z + \dots - 2a_i F_i x + \dots) \quad \text{Équation I.33}$$

Par conséquent :

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

De la même façon pour y, z, .....

On obtient  $p$  équations linéaires à  $p$  inconnues dont la résolution conduit aux paramètres recherchés. Cette méthode ne peut pas être appliquée directement au facteur de structure puisque  $F_{hkl}$  n'est pas une fonction linéaire des coordonnées  $x_j, y_j, z_j$  des atomes. Par contre  $F_{hkl}$  peut être développé en série de Taylor.

Pour chacune des variables on obtient une relation linéaire entre  $F_{hkl}$  et les écarts  $\Delta x, \Delta y, \Delta z$  entre les positions calculées et les positions réelles. [27]

## Partie II : outils de la modélisation moléculaire

### II.1 Introduction :

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons, les noyaux ou les molécules [28]. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires.

Les propriétés physiques d'un système solide, illustrées par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante :  $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$  (Le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps,  $H\Psi = E\Psi$ . Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron et imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec un nombre considérable d'équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible à résoudre cette équation, le recours à des approximations s'impose, tel que l'approximation de Born-Oppenheimer qu'est à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière, l'approximation orbitale. Ensuite, il y a eu la méthode Hartree-Fock, cette approximation est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes ab initio (basées sur la fonction d'onde).

Cependant à l'heure actuelle la méthode Hartree-Fock et ses dérivées (post HF, la méthode Perturbative Møller-Plesset) sont, pour la majeure partie d'entre-elles, trop lourdes pour être applicables à des systèmes dont le nombre d'atomes est grand. Il s'est ainsi parallèlement développé à ces techniques un modèle alternatif qui a atteint le statut de théorie à la fin des années 60. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est actuellement la seule permettant l'étude de systèmes chimiques de grande taille avec la prise en compte des effets de la corrélation électronique de manière satisfaisante. La réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportent un important nombre d'électrons.

## II.2 Equation de Schrödinger :

### Formulation générale :

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde  $\Psi$  du système. La fonction d'onde d'un système composé de  $N$  atomes et  $2n$  électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante [29]:

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{équation I.34}$$

Où  $E$  est l'énergie du système et  $H$  est l'opérateur correspondant : l'hamiltonien du système.  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système,  $E$  est l'énergie totale. Les valeurs propres de  $H$  sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées.

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Toutefois, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable en fonction de la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut en effet pas être résolue de manière exacte pour les systèmes moléculaires, et l'on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

Pour un système traité comme étant composé de charges ponctuelles ( $2n$  électrons et  $N$  noyaux), sans traitement relativiste, l'hamiltonien pour un système à couches fermées est donné par :

$$H = - \sum_{K=1}^{2n} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_K^2 - \sum_{K=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{KA}} + \sum_{K=1}^{2n} \sum_{l>K}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Équation I.35}$$

$H =$  énergie cinétique des électrons ( $T$ ) + énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux ( $V_{ne}$ ) + énergie de répulsion électrostatique entre les électrons ( $V_{ee}$ ) + énergie cinétique des noyaux ( $T_n$ ) + énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux ( $V_{nn}$ ).

$\hbar$  est la constante de Planck  $h$  divisée par  $2\pi$ ,  $m_e$  est la masse de l'électron,  $e$  est la charge de l'électron,  $M_A$  est la masse du noyau  $A$ ,  $r_{kA}$  est la distance entre l'électron  $k$  et le noyau  $A$ ,  $R_{AB}$  est la distance entre les noyaux de l'atome  $A$  et de l'atome  $B$  dont les charges nucléaires sont respectivement  $Z_A$  et  $Z_B$ .  $\nabla_K^2$  est le laplacien du  $k$ ème électron défini de la manière suivante :

$$\nabla_K^2 = \frac{\delta^2}{\delta x_K^2} + \frac{\delta^2}{\delta y_K^2} + \frac{\delta^2}{\delta z_K^2} \quad \text{Équation I.36}$$

Ce hamiltonien ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des champs extérieurs au système, ou entre les électrons et les spins nucléaires ; il est indépendant du temps. On constate que l'équation de Schrödinger, basée sur ce hamiltonien, est difficilement applicable à des molécules polyatomiques ; on doit donc introduire des approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale pour la résoudre

## II.3 Les approximations fondamentales :

### II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (équation I.34) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\Psi$ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [30]. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser:

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r) \cdot \Phi(R) \quad \text{Equation I.38}$$

Où  $\Psi(r, R)$  est la fonction d'onde totale à  $n$  électrons et  $N$  noyaux;  $\Psi_R(r)$  est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions  $R$  de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre;  $\Phi(R)$  est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux dans le champ moyen des électrons;  $r$  et  $R$  symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement.

En écrivant l'hamiltonien  $H$  sous la forme :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{K=1}^n \nabla_K^2 + V(r, R) \quad \text{Equation I.39}$$

où  $V(r, R)$  est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on fait apparaître un opérateur électronique  $H_e(r; R)$  de la forme :

$$H_e(r, R) = -\frac{1}{2} \sum_{K=1}^n \nabla_K^2 + V(r, R) \quad \text{Equation I.40}$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace l'équation I.40 dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_e(r, R) \Psi_e(r, R) = \varepsilon(R) \Psi_e(r, R) \quad \text{Equation I.41}$$

La fonction d'onde  $\Psi_e(r)$  est une fonction propre de l'opérateur électronique  $H_e$  avec la valeur propre  $\varepsilon(R)$ , pour des positions  $R$  des noyaux figées. En résolvant l'équation I.41 pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de  $R$  :

$$U(R) = \varepsilon(R) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Equation I.42}$$

Qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions  $R$  des noyaux immobiles.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation I.41 :

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \Phi(R) = E_N \Phi(R) \quad \text{Equation I.43}$$

$U(R)$  joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'ensemble des conformations  $R$  des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée « surface de Born-Oppenheimer (BO) ». Il s'agira d'une fonction à  $3N-6$  variables ( $3N-5$  pour les molécules linaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule.

Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination d' $U(R)$  et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO et, par conséquent, d'élaborer des chemins réactionnels. Elle donne aussi accès aux constantes de force des molécules et donc aux fréquences de vibrations, de même que peuvent être calculées des propriétés telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, etc.

Pour la résolution de la partie électronique, en considérant que le comportement des électrons n'est pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux que l'on suppose comme étant figés dans leur position instantanée, l'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules :

$$H = -\sum_{K=1}^N \frac{1}{2} \nabla_K^2 - \sum_{K=1}^N \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{KA}} + \sum_{K=1}^N \sum_{l>K}^{2n} \frac{1}{r_{Kl}} \quad \text{Equation I.44}$$



On remarque cependant que le dernier terme  $\sum_{K-1}^{2n} \sum_{l>K}^{2n} \frac{1}{r_{Kl}}$  est un opérateur biélectronique alors que les deux premiers sont monoélectroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction  $\Psi_e$ .

### II.3.2 Approximation orbitale :

La fonction d'onde la plus simple qui respecte le principe de Pauli peut s'écrire sous la forme d'un déterminant, appelé déterminant de Slater [31]. Ce déterminant pondéré par un facteur de normalisation est construit à partir d'un ensemble de fonctions monoélectroniques, ou spin orbitales  $\chi$ , définies comme le produit d'une fonction spatiale, ou orbitale moléculaire (OM)  $\Psi$ , par une fonction de spin  $\alpha$  ou  $\beta$ :

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(X_1) & \Phi_2(X_1) & \dots & \Phi_{2n}(X_1) \\ \Phi_1(X_2) & \Phi_2(X_2) & \dots & \Phi_{2n}(X_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(X_{2n}) & \Phi_2(X_{2n}) & \dots & \Phi_{2n}(X_{2n}) \end{vmatrix} \quad \text{Equation I.45}$$

Les variables  $X_i$  représentent ici les coordonnées d'espace et de spin.  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  est le facteur de normalisation, les spins orbitales  $\Phi_i(X_j)$  sont orthonormées ;  $2n$  étant le nombre d'électrons. On constate que la forme déterminantale de la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons puisque l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant.

Les spins orbitales  $\Phi_i$  doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant **équation I.45** s'annule.

Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleurs spins orbitaux conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel ; ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

### II.4 Méthode de Hartree-Fock :

La méthode Hartree-Fock [32- 33] permet de résoudre approximativement l'équation de Schrödinger, en assimilant les intégrales bi électroniques en une intégrale d'interaction coulombienne (notée J) et une intégrale d'échange (notée K). On définit ainsi le nouvel opérateur F (opérateur de Fock) :

$$F \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

Equation I.46

$$F = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{J}{ij} - K_{ij}$$

Les formes des intégrales sont connues, donc l'équation peut être résolue. Cependant, la fonction d'onde dépend directement des paramètres J et K, qui dépendent aussi de la fonction d'onde directement. Ainsi, une résolution linéaire de l'équation est à exclure. La méthode utilisée est donc celle du self-consistent field (champ auto-cohérent), qui consiste en la résolution de l'équation à partir d'un jeu d'orbitales de départ, appelée basis set. Ce jeu de départ permet de calculer une première fois les paramètres J et K, qui sont réutilisés pour recalculer les orbitales, et ainsi de suite jusqu'à convergence des divers paramètres (énergie, RMSd...).

Ce jeu d'orbitales de départ peut être plus ou moins développé selon nos attentes. Plus la base est grande, plus le calcul sera précis, et par conséquent plus long. Les orbitales sont soit représentées par des orbitales de type Slater (STO), soit par des fonctions gaussiennes ( $e^{-\alpha r^2}$ ) représentant de manière différente les orbitales de coeur et les orbitales de valence.

Cette approximation et la méthode du champ auto-cohérent permettent au protocole Hartree-Fock de résoudre de manière rapide l'équation de Schrödinger. Cependant, les approximations faites précédemment font que l'énergie calculée sera toujours supérieure à l'énergie des solutions exactes (la différence est appelée énergie de corrélation).

D'un point de vue physique, la position d'un électron à un temps donné n'est en réalité pas indépendante des autres. On dit alors que les électrons sont corrélés, et ceci peut induire une différence très importante entre l'énergie HF et l'énergie exacte d'un système. Certaines méthodes ab initio, appelées post-Hartree-Fock, permettent une meilleure estimation de l'énergie, et donc de se rapprocher au maximum de l'énergie des solutions exactes, mais sont plus coûteuses en temps de calcul et utilisent beaucoup plus de ressources informatiques (Interaction de Configuration, méthode Perturbative Møller-Plesset, coupled-cluster...).

## II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité :

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais Density Functionnal Theory a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF. Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.

### II.5.1 Concept de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde  $\Psi$ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique ( $\rho$ ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable  $\rho$  définie dans l'espace physique  $R^3$  qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à  $3N$  variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à  $N$  corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique ( $\rho$ ).

### II.5.2 La Densité Electronique :

Nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle [35], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ( $\rho$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées ( $x, y, z$ ) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases}$$

$\rho(r)$  représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire  $dt$  défini par  $r$ .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable.

Finalement, on peut remarquer que  $\rho(r)$  semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que  $\Psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exemple de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes :

**Théorème 1** : Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe  $V$  ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point  $\rho(r)$ .

**Théorème 2** : L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle  $E[\rho]$ .

Ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental non dégénéré. Sans tenir compte du spin, la fonctionnelle énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r)V(r)dr \quad \text{Equation I.47}$$

Où le potentiel externe  $V$  est le potentiel créé par les noyaux,  $T[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie cinétique et  $V_{ee}[\rho]$  la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent l'existence de la fonctionnelle  $E[\rho]$  mais n'en donnent pas une forme analytique.

Le problème se ramène à la recherche d'une expression approchée. La contribution cinétique  $T_0$  d'un système d'électrons sans interaction et la contribution coulombienne d'un système classique interviennent dans l'expression de la fonctionnelle  $E[\rho]$  :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r)V(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad \text{Equation I.48}$$

La fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  est une fonctionnelle d'échange-corrélation qui intègre les effets d'échange et de corrélation, et également les contributions cinétiques liées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad \text{Equation I.49}$$

L'application du principe variationnel avec le multiplicateur de Lagrange  $\lambda$  donne :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(r)} + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \lambda \quad \text{Équation I.50}$$

La méthode de Kohn et Sham [34] va permettre de résoudre cette équation. L'équation régissant un système d'électrons sans interaction dans un potentiel externe  $V^*(r)$  est la suivante :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(r)} + V^*(r) = \lambda \quad \text{Équation I.51}$$

En comparant les deux équations précédentes :

$$V^*(r) = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \text{Équation I.52}$$

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est écrite de la manière suivante :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V^*(r)\right)\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \quad \text{Équation I.53}$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(r)|^2$$

L'équation **I.53** est résolue en remplaçant le système d'électrons en interaction par un système fictif d'électrons sans interaction évoluant dans un potentiel externe effectif  $V^*(r)$ .

Les équations auto-cohérentes obtenues ont une forme qui rappelle celles de Hartree-Fock.

Elles en diffèrent cependant par le fait qu'elles font intervenir la densité électronique totale du système dans les termes d'interaction entre électrons. Les  $\phi_i$  (orbitales de Kohn–Sham) et les  $\varepsilon_i$  contribuent à déterminer la densité  $\rho(r)$ .

Il est nécessaire de connaître l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[r]$  pour effectuer des calculs DFT. Cette énergie peut être décomposée comme suit en faisant apparaître des termes d'énergie d'échange et d'énergie de corrélation :  $E_{xc}[\rho] = E_x^{HF}[\rho] + E_c[\rho]$

Les différents types de fonctionnelles sont connus dans la littérature et de nouveaux développements sont en cours.

Les principales fonctionnelles de la DFT reposent sur les approximations suivantes:

- **LDA** (Local Density Approximation).
- **GGA** (Generalized Gradient Approximation).

### II.5.3 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est celle de la densité locale (LDA) [35]. L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$E_{xc}^{LDA} = E_x^{gazuniforme} + E_c^{locale}$$

L'énergie d'échange est celle d'un gaz uniforme d'électrons proposée par Dirac [36] et l'énergie d'échange est une fonction de  $\rho^{1/3}$ .

L'énergie de corrélation ne dépend que de la densité locale. La fonctionnelle de corrélation la plus connue est la fonctionnelle VWN (Vosko, Wilk et Nusair) [37].

La fonctionnelle LDA donne de bons résultats pour les géométries, toutefois les distances des liaisons impliquées dans des liaisons hydrogènes sont généralement trop courtes. Il se peut que, dans certains cas, que la fonctionnelle LDA donne un état de transition comme un minimum. De plus, au contraire de la méthode Hartree-Fock, la LDA surestime les énergies de liaison, par contre, les fréquences de vibrations sont généralement assez bonnes [38].

### II.5.4 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans l'approximation du gradient généralisé, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est une fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad \text{Équation I.54}$$

La fonctionnelle la plus connue pour l'échange est celle de Becke : Be88 [39]. Pour la corrélation, deux fonctionnelles très utilisées sont la fonctionnelle LYP [40] de Lee, Yang et Parr et la fonctionnelle PW91 [41] de Perdew et Wang.

La fonctionnelle GGA permet d'obtenir des géométries et des énergies de liaison plus correctes que la fonctionnelle LDA mais elle n'améliore pas le calcul des fréquences de vibration par rapport à la fonctionnelle LDA. En revanche, les barrières des surfaces d'énergie potentielle sont souvent sous-estimées [42].

### II.5.5 Les fonctionnels hybrides :

La contribution de l'échange est nettement plus grande que celle de la corrélation. Il est donc important d'avoir une expression des plus précises pour l'échange. Dans ce cas, l'énergie d'échange est calculée avec un pourcentage de l'énergie Hartree-Fock (qui calcule de manière exacte la contribution d'échange), tandis que l'énergie de corrélation est calculée par DFT.

La fonctionnelle hybride la plus populaire est, B3LYP, [43] qui utilise la fonctionnelle d'échange  $E_x^{B88}$  Becke apparue en 1988 et la fonctionnelle de corrélation  $E_c^{LYP}$  de Lee, Yang et Parr

utilisées toutes les deux comme corrections du gradient de la fonctionnelle d'échange et de corrélation LDA. Dans cette fonctionnelle B3LYP le nombre de paramètres impliqués est mentionné, B3LYP signifie Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr, et est décrite comme :

$$E_x^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_0 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x (E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c (E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad \text{Équation I.55}$$

Avec :  $a_0 = 0.20$      $a_x = 0.72$      $a_c = 0.81$

$a_0, a_x, a_c$  sont des coefficients optimisés pour adhérer à des données expérimentales de systèmes standards servant de tests.

Bien que de nombreuses fonctionnelles sont actuellement disponibles et peuvent fournir des résultats très précis, comme la fonctionnelle PBE0 (PBE1PBE) [44] proposée par Adamo et Barone. Cette fonctionnelle ne contient aucun paramètre ajustable, elle a été testée sur un jeu de molécules de référence ainsi que pour des molécules faisant intervenir des métaux.

$$E_{xc}^{PBE} = E_{xc}^{GGA} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad \text{Équation I.56}$$

$E_x^{PBE}$  C'est l'échange de la fonctionnelle PBE développé par Perdew, Burke et Ernzerhof [45].

$$E_x^{PBE} = \frac{bx^2}{1+ax^2} \quad \text{Équation I.57}$$

Et :  $a = 0.00449$        $b = 0.00336$

$$x = \frac{\nabla \rho}{\rho^{4/3}}$$

B3LYP et PBE0 sont actuellement les fonctionnelles les plus employées en théorie DFT.

Les méthodes DFT ne sont pas considérées comme des méthodes ab initio pures, car la plupart des fonctionnelles contiennent des paramètres empiriques ; cependant on rencontre aussi des fonctionnelles purement théoriques [44, 46, 47].



**Bibliographie :**

- [1] R. Diamond, S. Ramasesban et K. Venkatesan, *Computing in Crystallography*, p. 3, 01-3,24 Indian Academy of Science, Bangalore, India (1980).  
<https://doi.org/10.1107/s0021889880013003>
- [2] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, *Acta Crystallographica Section A*, A49, 373-374 (1993).  
<https://doi.org/10.1107/S0108767392012285>
- [3] H. Lipson, J.I. Langford, H. Hu, Trigonometric intensity factors. *International Tables for Crystallography*, 596-598(2006). doi : 10.1107/97809553602060000601.
- [4] J. De menlenar, H. Tompa, The absorption correction in crystal structure analysis, *Acta Cryst.*, 19, 1014, (1965). <https://doi.org/10.1107/S0365110X65004802>.
- [5] W.R. Busing, H.A. Levy, « High-speed computation of the absorption diffraction measurements », *Acta Cryst.* 10, 180-182. (1957).  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X57000584>
- [6] P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich, Calculation of absorption corrections for camera and diffractometer data, *Acta Cryst.*, 18, 1035, (1965).  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X65002487>
- [7] P. Coppens, *Crystallographic Computing*, ed. F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber, Munksgaard, Copenhagen, (1970).
- [8] *International tables of crystallography*, vol. III, second edition, Ed. A. J. C. Wilson, E. Prince, Kluwer Academic Publishers. (1999).
- [9] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, , *Fundamentals of crystallography*. IUCr Texts on Crystallography No.2, *Fundamentals of Crystallography*, IUCr. (1992). <https://doi.org/10.1107/S0108767392012285>
- [10] L. Azaroff, R. Kaplow, N. Weiss, A. J. C. Welson, R. Young, *X-ray diffraction* (Mc Graw – Hill). (1974). <https://doi.org/10.1107/S0567739475001933>
- [11] P. J. Becker, P. Coppens, Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. III. Non-spherical crystals and anisotropy of extinction, *Acta Cryst.*, A31, 417-425, (1975). <https://doi.org/10.1107/S0567739475000976>
- [12] C. G. Darwin, LI. The dynamical motions of charged particles, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 39 (6), 233, (1922).  
<https://doi.org/10.1080/14786440508636066>.
-

- [13] P. P. Ewald, Introduction to the dynamical theory of X-ray diffraction, *Ann. Phys.*, 54, 519, (1917). <https://doi.org/10.1107/S0567739469000155>
- [14] F. Dunstetter, Thèse soutenue à l'université Pierre et Marie Curie, Paris-VI, (1981).
- [15] W. H. Zachariasen, The secondary extinction correction, *Acta Cryst.*, 16, 1139. (1963). <https://doi.org/10.1107/S0365110X63002991>
- [16] W. H. Zachariasen, A general theory of X-ray diffraction in crystals, *Acta Cryst.*, 23, 558(1967). <https://doi.org/10.1107/S0365110X67003202>.
- [17] P. Coppens, W. C. Hamilton, Anisotropic extinction corrections in the Zachariasen approximation, *Acta Cryst.*, A26, 71 (1970). <https://doi.org/10.1107/S0567739470000086>
- [18] M. M. Woolfson, An introduction to X ray crystallography, Cambridge University Press, London, (1970). <https://doi.org/10.1002/crat.19720070516>
- [19] J. J. Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Dunod, Paris. (2000)
- [20] J. Karle, H. Hauptman. The phases and magnitudes of the structure factors. *Acta Cryst.*; 3 : 181-187. (1950). doi: 10.1107/S0365110X5000044650
- [21] M. Souhassou, C. Lecomte, R. H. Blessing, A. Aubry, M. M. Rohmer, R. Wiest, M. Benard, M. Marraud. Electron distributions in peptides and related molecules. 1. An experimental and theoretical study of N-acetyl-L-tryptophan methylamide. *Acta CrystB* 47:253-266, (1991). doi: 10.1107/S0108768190010771
- [22] D. Sayre. The squaring method: a new method for phase determination. *Acta Cryst* 5: 60-65, (1952). doi: 10.1107/S0365110X52000137
- [23] J. Karle, I. L. Karle. The symbolic addition procedure for phase determination for centrosymmetric and non-centrosymmetric crystals. *Acta Cryst.*; 21: 849-859, (1966). doi: 10.1107/S0365110X66004079
- [24] G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson. On the application of phase relationships to complex structures II. Getting a good start. *Acta Cryst.*; B26 : 274-285, (1970). <https://doi.org/10.1107/S056774087000225X>
- [25] H. Hauptman, M. Fisher, H. Hancock, D. Norton. Phase determination for the Estriol structure. *Acta Cryst.* B25: 811-814. (1969). <https://doi.org/10.1107/S0567740869003086>
- [26] R. Peschar, H. Schenk. Optimal symbolic phase determination. *Acta Cryst.*; A43: 751-763. (1987). doi: 10.1107/S0108767387098568
- [27] W. Clegg. *Crystal Structure Determination*, , OCP. (1998).
- [28] L. de Broglie, Recherches sur la théorie des Quanta, *Ann. Physique* 3, 22 (1925). <https://doi.org/10.1051/anphys/192510030022>
-

- [29] E. Schrödinger, La quantification comme problème aux valeurs propres, *E. Ann. Phys.* 79, 361. (1926). <https://doi.org/10.1002/andp.19263861802>
- [30] D. Born, R. Oppenheimer, Sur la théorie quantique des molécules, *J.R. Ann. Phys. Rev.*, 84, 457. (1927). <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- [31] J. C. Slater, The Theory of Complex Spectra, *Phys.Rev.*, 24, 1293-1322. (1929). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.1293>
- [32] D.R Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I.Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(01): p. 89-110. (1928). <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>
- [33] V ,Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2): p. 126-148. (1930). <http://dx.doi.org/10.1007/BF01340294>
- [34] W. Heisenberg, Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik, *Z. Physik* 43, 172 (1927). doi: 10.1007/978-3-642-61659-4\_30
- [35] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Inhomogeneous Electron Gas Rev. B* 136, 864 (1964). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [36] W. Kohn, L.J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140: A1133–A1138. (1965). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [37] P.A.M. Dirac Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Proc. Cambridge Philos. Soc*; 26, 376-385. (1930). <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>
- [38] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Can. J. Phys.*; 58 :1200-1211. (1980). <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- [39] H. Chermette. Density functional theory: A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev.*699: 178-180. (1998). Doi: 10.1016/S0010-8545(98)00179-9.
- [40] AD. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Phys. Rev. A.* 38 :3098-3100. (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [41] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.*; 37: 785-789. (1988). doi:10.1103/PhysRevB.37.785.

- [42] J.P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the in homogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*.33: 8822-8824. (1986). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>.
- [43] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*; 98: 5648-5652. (1993). doi: 10.1063/1.464913
- [44] C. Adamo, V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* 110 :6158-6169. (1999). <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- [45] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Errata: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 78: 1396-1396. (1997). doi: 10.1103/PhysRevLett.78.1396.
- [46] C. Adamo, V. Barone. Toward reliable adiabatic connection models free from adjustable parameters. *Chem. Phys. Lett.* 274: 242-250. (1997). doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00651-9.
- [47] C. Adamo, V. Barone. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models. *J. Chem. Phys.* 108 : 664-675. (1998). <https://doi.org/10.1063/1.475428>.



**Chapitre II**

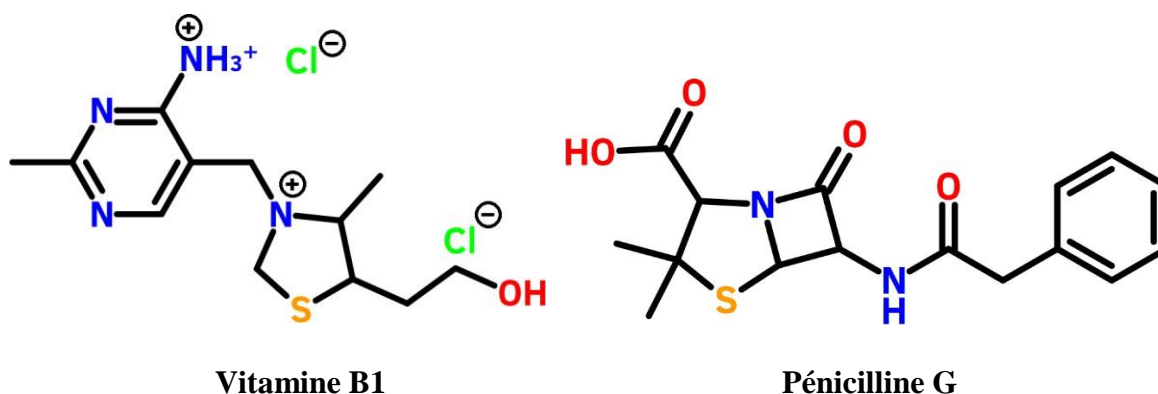
**Analyse structurale**

**Introduction :**

Le but de ce chapitre est de donner un aperçu sur les thiazolidinones et leurs géométries. En générale, une structure est décrite par les différentes positions des atomes qui la constituent. Il est possible de calculer à partir des positions atomiques les distances interatomiques, les angles de valence et les angles de torsion d'un composé. Dans ce qui suit nous présentons la description des structures des composés : (E)-3-(2-Ethoxyphenyl) -5-(3-(2methoxyphenyl) -4 methylthiazol-2(3H) -ylidene) -2-thioxothiazolidin-4-one (EMTh2) et 2-thioxo- 3N-(2-methoxyphenyl) 5 [4-methyl -3N-(2-methoxyphenyl) thiazol-2(3H)-ylidene] thiazolidin-4-one (MMTh2). Les paramètres géométriques obtenus théoriquement sont comparés à ceux de l'expérimentation.

**Les thiazolidinones : structure et applications**

Parmi les hétérocycles les plus étudiés de nos jours, grâce à la présence des hétéroatomes N, O et S, on trouve les thiazoles et leurs dérivés. C'est un cycle aromatique à cinq chaînons, on retrouve ce cycle dans plusieurs produits naturels tel que la vitamine B1 (Thiamine), la pénicilline et d'autre médicaments.



**Figure II.1 :** exemples de quelques thiazoles d'origine naturelle

Suite aux travaux effectués dans notre laboratoire de recherche LTPS (Laboratoire de Technologie et Propriétés du solide) sur les thiazoles et leurs dérivées, nous nous sommes intéressés aux thiazolidinones pour leurs plusieurs applications notamment leurs propriétés d'optiques non linaires [1-3].

**Structure :**

Les thiazolidinones d'après l'IUPAC [4] sont des cycles a cinq membres comportant deux hétéroatomes, un atome de soufre en position 1, et un atome d'azote en position 3, un groupement carbonyle en position 4, et différents groupements chimiques peuvent se présenter comme substituant dans les positions 2, 3 et 5 comme montré dans la figure II.2.

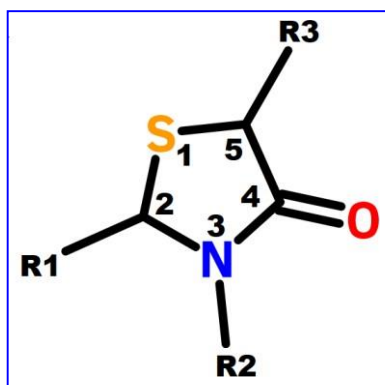


Figure II.2 : le noyau thiazolidinone

### Applications :

Grace à ces sites de substitution, le noyau thiazolidinone possède plusieurs dérivés de structures semblables, ce qui conduit à différentes activités.

Nous allons citer dans ce qui suit les activités les plus importantes des thiazolidinone.

#### Activité optique non linéaire

Récemment, les chercheurs ont donné une attention particulière aux matériaux optiques non linéaires organiques (ONL) pour leur application potentielle en technologie optoélectronique. Ces matériaux présentent une grande réponse non linéaire, un temps de commutation extrêmement rapide et des voies d'optimisation commodes par le génie moléculaire par rapport aux matériaux inorganiques. Les dérivés des 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.[5-7]

#### Activité photovoltaïque

Durant les dernières années, les matériaux photovoltaïques organiques (OPV) eux aussi ont attiré l'attention car ils semblent être des alternatives peu coûteuses par rapport aux dispositifs photovoltaïques semi-conducteurs conventionnels. Par contre, ils ont encore du chemin à parcourir en termes d'efficacité et de durée de vie. Les composés organiques comportant le motif thiazolidinone et ses dérivés ont montré une activité photovoltaïque importante. [8-9]

#### Activités biologiques

Les dérivés des thiazolidinones, introduisent une classe de composés d'une grande importance scientifique pour leurs propriétés chimiques, et leurs activités pharmacologiques polyvalentes et intéressantes telles que : antimicrobiennes,[10,11] antioxydants,[12,13] antifongiques, [14] Antihyperglycémique, [15] antibactériennes. [16] Ils sont très utilisés dans la synthèse de

molécules à application thérapeutique depuis la découverte du MKT-077, [17,18] et ils sont considérés comme des inhibiteurs puissants contre les cellules cancéreuses. [19-21] Les thiazolidinones suscitent l'intérêt des chercheurs et ouvrent de nouveaux horizons dans la lutte contre des maladies tels que l'allergie, le cancer et le paludisme. [22-24]

## 2.1. Analyse spectroscopique

- Introduction :

La spectroscopie est l'étude de la façon dont les radiations électromagnétique interagissent avec la matière. On utilise la spectroscopie pour déterminer la structure et les groupes fonctionnels des composés organiques. Dans cette partie nous allons aborder les spectroscopies IR, RMN et UV/Vis.

- Spectroscopie infrarouge :

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique. La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est divisée en trois parties : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  (0,7-2,5 m en longueurs d'onde) ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5-25 m) et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10  $\text{cm}^{-1}$  (25-1000 m). Le passage électronique entre les niveaux vibrationnels revient à deux processus simultanés :

- L'interaction du champ électrique du rayonnement incident avec les électrons du matériau considéré, ce qui provoque la variation du moment dipolaire électrique et donc des vibrations atomiques.
- L'absorption de l'énergie lumineuse incidente d'une valeur semblable à celle de l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels, cela est effectué selon la loi de Planck.

$$\Delta E = h\nu = E(v_i) - E(v_j) \quad \text{Equation II.1}$$

Avec  $h$ , la constante de Planck,  $\nu$ , la fréquence de la radiation incidente et  $E(v_i)$ ,  $E(v_j)$ , les énergies des niveaux vibrationnels de la molécule considérée.

La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie, très



sélective, est couramment utilisée pour l'identification des composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intramoléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière [25].

En spectroscopie infrarouge, la structure d'un matériau est représentée par des oscillateurs harmoniques. Les liaisons chimiques jouent le rôle des ressorts qui maintiennent les atomes ensemble. Dans ce cas, la fréquence de vibration (en fonction de la constante de raideur du ressort  $k$  et de la masse réduite  $\mu$ ) est donnée par la loi de Hooke :

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Équation II.2}$$

D'après la relation précédente, les fréquences vibrationnelles dépendent de la force de la liaison chimique et de la nature du groupe atomique. Ce qui veut dire que chaque fréquence vibrationnelle correspond à une liaison chimique spécifique. Par conséquent, l'absorption d'une fréquence de rayonnement incident correspond à une fréquence propre d'une liaison chimique qui l'a fait vibrer, produisant ainsi un spectre d'absorption infrarouge spécifique à l'échantillon analysé. [26]

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier marque JASCO FT/IR 4210, GT332.4 avec des pastilles de bromure de potassium (KBr) pour générer le spectre d'absorption. Le PED a été calculé à l'aide du programme VEDA 4 [27].

### Analyse spectroscopique infra-rouge du composé EMTh2 :

Le composé EMTh2 comporte 144 modes de vibrations actifs, Les fréquences de vibration théorique, la distribution d'énergie potentielle (PED) et les fréquences de vibration expérimentales sont rassemblées dans le **tableau II.1**.

En remarque généralement que les valeurs des fréquences de vibration calculées sont plus élevées comparées aux valeurs expérimentales correspondantes. Pour éviter ça en utilise le facteur d'échelles 0,9608 pour la fonctionnelle hybride B3LYP [28]. Ce facteur est utilisé pour rendre les valeurs des nombres d'ondes théoriques proches à celles expérimentales.

Le tableau suivant regroupe les fréquences vibrationnelles expérimentales et théoriques calculées par la DFT pour le composé EMTh2

**Tableau II.1** : Comparaison entre les fréquences infrarouge expérimentales et calculées par la méthode DFT/B3LYP de la molécule EMTh2.

Mode	Exp.	B3LYP/631G(d,p)	Identification des vibrations
------	------	-----------------	-------------------------------

	FT-IR	Unscaled	scaled	Int	B3LYP/6-31G(d,p) PED ( $\geq(10)\%$ )
144	3109	3276	3148	2.6	$\nu_{\text{CH}} \text{ R2 (99)}$
143		3230	3104	6.0	$\nu_{\text{CH}} \text{ R1 (88)}$
142		3226	3100	10.0	$\nu_{\text{CH}} \text{ R4 (89)}$
141		3219	3093	9.3	$\nu_{\text{CH}} \text{ R1 (79)}$
140		3216	3090	15.1	$\nu_{\text{CH}} \text{ R4 (92)}$
139		3204	3079	7.4	$\nu_{\text{CH}} \text{ R1 (88)}$
138		3203	3078	17.8	$\nu_{\text{CH}} \text{ R4 (98)}$
137		3194	3069	2.6	$\nu_{\text{CH}} \text{ R1 (87)}$
136	3030	3186	3061	5.6	$\nu_{\text{CH}} \text{ R4 (92)}$
135		3162	3038	12.9	$\nu_{\text{CH}_3} \text{ (100)}$
134		3148	3025	12.6	$\nu_{\text{CH}_3} \text{ (100)}$
133		3142	3019	18.2	$\nu_{\text{CH}_3} \text{ (97) (CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$
132		3133	3010	27.0	$\nu_{\text{CH}_3} \text{ (97) (CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$
131	2970.37	3109	2987	8.1	$\nu_{\text{CH}_3} \text{ (100)}$
130	2951.08	3097	2976	26.1	$\nu_{\text{CH}_3} \text{ (98)}$
129		3058	2938	15.3	$\nu_{\text{CH}_3} \text{ (98)}$
128		3052	2932	26.0	$\nu_{\text{CH}} \text{ (98) (CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$
127		3050	2931	27.2	$\nu_{\text{CH}_3} \text{ (100)}$
126	2881.65	3028	2909	50.7	$\nu_{\text{CH}_3} \text{ (99)}$
125	2829.57	3011	2893	41.0	$\nu_{\text{CH}} \text{ (99) (CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$
124	1703.14	1740	1672	173.8	$\nu_{\text{C=O}} \text{ (78)}$
123		1681	1616	9.3	$\nu_{\text{CC}} \text{ R2 (81)}$
122		1659	1594	43.0	$\nu_{\text{CC}} \text{ R1 (63)}$
121		1655	1591	32.4	$\nu_{\text{CC}} \text{ R1 (59)}$
120		1642	1578	3.3	$\nu_{\text{CC}} \text{ R4 (59) + } \delta_{\text{CCC}} \text{ (14)}$
119		1638	1573	6.4	$\nu_{\text{CC}} \text{ R1 (52) + } \delta_{\text{CCC}} \text{ (11)}$
118		1567	1505	1101.3	$\nu_{\text{CC}} \text{ R2(70)}$
117		1552	1491	86.9	$\delta_{\text{HCC}} \text{ (27) + } \delta_{\text{HCH}} \text{ (24)}$
116		1545	1485	112.0	$\delta_{\text{HCC}} \text{ (32)}$
115		1532	1473	41.8	$\delta_{\text{HCH}} \text{ (63)}$
114		1516	1457	32.9	$\delta_{\text{HCH}} \text{ (63) + } \tau_{\text{HCOC}} \text{ (20)}$
113		1515	1456	21.7	$\delta_{\text{HCH}} \text{ (47) + } \tau_{\text{HCCO}} \text{ (15)}$
112		1506	1447	4.5	$\delta_{\text{HCH}} \text{ (69) + } \tau_{\text{HCOC}} \text{ (18)}$
111		1504	1445	10.2	$\delta_{\text{HCH}} \text{ (76) + } \tau_{\text{HCOC}} \text{ (23)}$
110		1501	1442	3.1	$\delta_{\text{HCH}} \text{ (66) + } \tau_{\text{HCCN}} \text{ (21)}$
109		1499	1441	5.5	$\delta_{\text{HCH}} \text{ (76) + } \tau_{\text{HCOC}} \text{ (23)}$
108		1498	1439	27.1	$\nu_{\text{CC}} \text{ R4 (31) + } \delta_{\text{HCC}} \text{ (49)}$
107		1489	1431	14.1	$\delta_{\text{HCH}} \text{ (69) + } \tau_{\text{HCCN}} \text{ (17)}$
106		1479	1421	27.1	$\delta_{\text{HCH}} \text{ (74)}$
105		1439	1383	37.8	$\delta_{\text{HCH}} \text{ (40) + } \tau_{\text{HCOC}} \text{ (21)}$
104		1430	1374	7.1	$\delta_{\text{HCH}} \text{ (93)}$
103		1408	1353	8.1	$\delta_{\text{HCH}} \text{ (47) + } \tau_{\text{HCOC}} \text{ (28)}$
102	1240.22	1393	1338	135.9	$\nu_{\text{C-N}} \text{ (55)}$
101	1222.86	1377	1323	74.6	$\nu_{\text{C-N}} \text{ (46)}$
100		1354	1301	40.1	$\nu_{\text{CC}} \text{ R4(71)}$
99		1350	1297	46.2	$\nu_{\text{CC}} \text{ R4(77)}$
98		1327	1275	9.1	$\nu_{\text{CC}} \text{ (16) + } \nu_{\text{C-N}} \text{ (25)}$
97		1319	1267	99.5	$\nu_{\text{CC}} \text{ (38) + } \delta_{\text{HCC}} \text{ (27) + } \delta_{\text{HCH}} \text{ (10)}$

Tableau II.1 (suite)

Mode	Exp.	B3LYP/631G(d,p)			Identification des vibrations B3LYP/6-31G(d,p) PED ( $\geq(10)\%$ )
	FT-IR	Unscaled	scaled	Int	

96		1318	1267	133.7	$\nu_{C-O}(24) + \delta_{HCC}(49)$
95		1307	1256	0.1	$\delta_{HCO}(63) + \tau_{HCOC}(17)$
94		1295	1245	195.6	$\nu_{CC}(13) + \nu_{C-O}(15) + \nu_{C-N}(20) + \delta_{HCC}(23)$
93		1290	1239	108.5	$\nu_{CC}(16) + \delta_{HCC}(25)$
92		1272	1222	628.1	$\nu_{C-N}(38)$
91		1246	1197	67.1	$\nu_{C-C}(24)$
90		1215	1167	23.7	$\delta_{HCH}(11) + \tau_{HCOC}(37)$
89		1206	1159	32.4	$\delta_{HCS}(16) + \tau_{HCOC}(26)$
88		1193	1147	10.2	$\delta_{HCC}(62)$
87		1191	1144	12.7	$\delta_{HCC}(72)$
86		1188	1141	3.5	$\delta_{HCO}(33) + \tau_{HCOC}(55)$
85		1177	1132	30.6	$\delta_{HCH}(23) + \tau_{HCOC}(76)$
84		1166	1120	5.1	$\nu_{CC}(10) + \delta_{HCS}(33)$
83	1149.57	1156	1111	55.4	$\nu_{CC}(21) + \delta_{HCC}(15) + \tau_{HCCO}(14)$
82		1140	1096	12.1	$\nu_{CC}(13) + \tau_{HCCO}(22)$
81		1139	1095	17.7	$\nu_{CC}(16)$
80		1198	1152	57.9	$\nu_{C-N}(10) + \delta_{CCC}(15)$
79		1077	1035	30.5	$\nu_{CC}(46) + \delta_{HCC}(20)$
78		1073	1031	47.7	$\nu_{C-O}(68)$
77		1070	1028	3.1	$\delta_{HCH}(22) + \tau_{HCCN}(65)$
76		1070	1028	3.5	$\nu_{CC}(48) + \delta_{HCC}(10)$
75		1059	1017	33.7	$\nu_{CC}(66)$
74	1031.91	1038	997	7.8	$\nu_{C-N}(52) + \tau_{HCCN}(10)$
73		1026	985	1.1	$\nu_{C-N}(17) + \delta_{HCH}(13) + \tau_{HCCN}(44)$
72	1020.34	1018	978	6.4	$\nu_{CC}(10) + \delta_{CCC}(14)$
71		987	948	0.1	$\tau_{HCCC}(63) + \tau_{CCCC}(10)$
70		975	936	0.1	$\tau_{HCCC}(82)$
69		952	914	1.8	$\tau_{HCCC}(74)$
68		946	909	14.7	$\nu_{CC}(43) + \delta_{CCC}(10) + \tau_{HCCO}(21)$
67		940	903	0.8	$\tau_{HCCC}(79)$
66		889	854	23.1	$\delta_{CCO}(23)$
65		872	837	16.3	$\tau_{HCCC}(26)$
64		863	829	10.1	$\tau_{HCCC}(41)$
63		857	823	45.1	$\tau_{HCCC}(26)$
62		838	805	11.0	$\tau_{HCOC}(44)$
61		830	797	13.7	$\tau_{HCCC}(15) + \tau_{HCOC}(17)$
60		829	796	7.3	$\nu_{C-S}(49) + \delta_{SCC}(22)$
59		806	774	6.7	$\delta_{CCC}(13)$
58		801	769	8.6	$\nu_{CC}(10) + \delta_{CCC}(22)$
57		770	739	32.4	$\tau_{HCCC}(84)$
56		762	732	26.0	$\tau_{HCCC}(73)$
55	754.16	751	721	30.5	$\gamma_{OCCC}(25) + \tau_{CCCC}(13)$
54		743	714	3.4	$\gamma_{ONCC}(70)$
53		739	710	5.4	$\gamma_{OCCC}(24) + \tau_{CCCC}(10)$
52	721.37	724	696	30.5	$\tau_{HCSC}(79)$
51	702.16	706	679	11.0	$\gamma_{OCCC}(21)$
50		658	632	10.5	$\delta_{CCC}(11) + \delta_{CCC}(19)$
49		628	603	2.1	$\delta_{CCN}(13) + \gamma_{CCNC}(51)$
48		622	599	28.9	$\delta_{CCC}(23)$

Tableau II.1 (suite)

Mode	Exp.	B3LYP/631G(d,p)			Identification des vibrations B3LYP/6-31G(d,p) PED ( $\geq 10\%$ )
	FT-IR	Unscaled	scaled	Int	

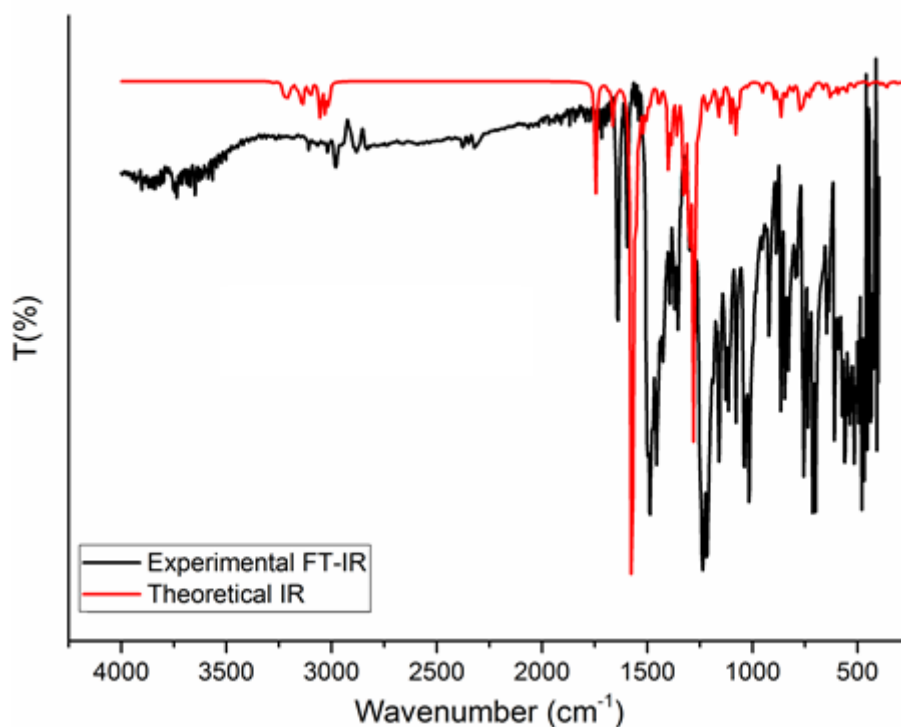
47		604	580	19.3	$\delta_{CCC}(21) + \delta_{COC}(28)$
46		585	562	2.5	$\delta_{NCC}(19) + \gamma_{SNSC}(38)$
45		584	561	13.1	$\delta_{OCC}(17)$
44		571	548	8.9	$\delta_{OCC}(10) + \delta_{COC}(17) + \tau_{CCCC}(13)$
43	565.14	562	540	3.1	$\nu_{C-N}(10) + \delta_{CNC}(17) + \tau_{CCCC}(13)$
42		552	530	5.3	$\delta_{CNC}(13) + \tau_{CCCC}(21) + \gamma_{OCCC}(10)$
41		546	524	13.1	$\nu_{CC}(13) + \nu_{C-S}(22) + \delta_{SCC}(27)$
40		541	519	1.4	$\gamma_{CCNC}(46)\delta_{CNC}(11) + \gamma_{OCCC}(37)$
39	522.70	521	500	1.1	$\delta_{CCC}(19) + \delta_{CCN}(16)$
38		509	489	1.4	$\delta_{NCC}(13) + \delta_{COC}(11) + \gamma_{SNSC}(34)$
37		509	489	10.3	$\delta_{CNC}(12) + \tau_{CCCC}(38)$
36	480.27	483	464	1.7	$\delta_{CCN}(44)$
35	460.78	438	421	7.0	$\delta_{NCC}(10) + \delta_{COC}(11)$
34		422	406	1.4	$\delta_{CCC}(40)$
33		383	368	4.5	$\delta_{CCO}(43)$
32		363	348	4.8	$\delta_{CCN}(21) + \delta_{COC}(14) + \tau_{CCNC}(13)$
31		353	339	7.9	$\delta_{COC}(11) + \tau_{CCNC}(47)$
30		341	328	0.7	$\tau_{HCCO}(45)$
29		331	318	0.9	$\tau_{CCCC}(12)$
28		323	310	0.1	$\delta_{CCC}(17) + \tau_{CCCN}(11) + \tau_{CCCC}(24)$
27		302	290	3.2	$\delta_{SCS}(18)$
26		286	275	2.0	$\gamma_{COC}(11) + \tau_{CCNC}(47)$
25		264	253	3.3	$\tau_{HCCO}(45)$
24		260	249	2.8	$\tau_{HCCO}(40)$
23		255	245	1.3	$\tau_{HCOC}(29) + \gamma_{CCNC}(12)$
22		248	238	0.8	$\tau_{HCCN}(11) + \gamma_{CCCN}(10) + \gamma_{CCNC}(22)$
21		242	233	3.6	$\tau_{HCCN}(115) + \gamma_{CCCN}(11) + \gamma_{CCNC}(25)$
20		218	209	1.8	$\nu_{C-N}(12)$
19		199	191	1.0	$\delta_{CNC}(12)$
18		191	183	0.5	$\tau_{HCCN}(31) + \gamma_{CCNC}(17) + \gamma_{CCCN}(10)$
17		180	173	1.4	$\delta_{SCS}(18) + \tau_{CCCC}(27)$
16		175	169	0.5	$\delta_{COC}(55)$
15		161	155	0.8	$\tau_{CCCC}(30)$
14		121	116	0.4	$\delta_{CCC}(29) + \tau_{COCC}(10)$
13		118	113	0.1	$\delta_{COC}(10) + \gamma_{CCCN}(48)$
12		109	105	2.3	$\tau_{SCNC}(34)$
11		108	104	0.7	$\delta_{CCC}(10) + \tau_{COCC}(42)$
10		97	93	4.0	$\tau_{COCC}(67)$
9		72	70	0.2	$\tau_{SCNC}(19) + \gamma_{CCCN}(32)$
8		68	65	0.7	$\delta_{NCC}(10) + \gamma_{CCCN}(33)$
7		64	61	1.0	$\tau_{CCOC}(38) + \tau_{COCC}(16)$
6		60	57	0.7	$\delta_{CNC}(26) + \tau_{CCCN}(19) + \tau_{CCCC}(18)$
5		47	45	1.1	$\delta_{CCC}(22) + \delta_{CNC}(15) + \tau_{CCCN}(16) + \tau_{CCCC}(18)$
4		29	28	0.2	$\tau_{CCNC}(62)$
3		22	22	0.7	$\tau_{CCNC}(64)$
2		14	13	0.8	$\tau_{CCNC}(72)$
1		10	9	0.5	$\tau_{CCNC}(78)$

v: Stretching,  $\delta$ : Bending,  $\tau$ : Torsion,  $\gamma$ : Out-of-plane R1 : le cycle méthoxyphényl, R2 : cycle thiazole, R3 : cycle rhodanine, R4 : cycle éthoxyphényl

Les modes d'élongation C-H dans les composés aromatiques montrent des bandes d'absorption dans la région 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  [28-29]. Par conséquent, pour l'EMTh2, les modes de vibrations

C-H dans l'anneau benzénique ont été observés à 3109 et 3030  $\text{cm}^{-1}$  et calculés entre 3148 et 3062  $\text{cm}^{-1}$ . En outre, les modes d'élongations CH 2 et CH 3 apparaissent à 2970, 2951, 2882, 2830, 2882  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que les modes théoriques ont été calculés à 3025, 3019, 3011, 2988, 2976, 2984, 2933, 2931, 2910 et 2894  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement. D'autre part, la vibration de la liaison C-C dans les cycles aromatiques apparaît habituellement dans la gamme 1625-1280  $\text{cm}^{-1}$  [30]. Dans ce travail, les vibrations d'élongation C-C ont été enregistrées à 1468 et 1431  $\text{cm}^{-1}$  et calculées à 1615, 1594, 1590, 1578, 1573 et 1506  $\text{cm}^{-1}$ . Pour la liaison C-N, les vibrations d'élongations correspondantes sont généralement observées dans la région 1400–1200  $\text{cm}^{-1}$ . Pour l'EMTh2, les vibrations d'élongation C-N sont observées à 1240 et 1223  $\text{cm}^{-1}$ , et calculées à 1339 et 1323  $\text{cm}^{-1}$ . En outre, la vibration d'élongation expérimentale C = O est enregistrée à 1703  $\text{cm}^{-1}$  et la valeur théorique correspondante est calculée à 1672  $\text{cm}^{-1}$ . En général, les modes de vibration caractéristiques de l'EMTh2 correspondent très bien aux résultats de la littérature [31, 32].

La figure suivante représente la superposition des deux spectres IR (observé et calculé).



**Figure II.3 :** spectres théorique et expérimental du composé EMTh2.

**Analyse spectroscopique infra-rouge de la molécule MMTh2 :**

Le tableau suivant représente les fréquences de vibration observées expérimentalement et celles calculées par la DFT pour le matériau MMTh2

**Tableau II.2 :** Comparaison entre les fréquences infrarouge expérimentales et calculées par la méthode DFT/B3LYP pour le composé MMTh2.

Mode	Exp.	B3LYP/631G(d,p)			Identification des vibrations B3LYP/6-31G(d,p) PED ( $\geq(10)\%$ )
	FT-IR	Unscaled	scaled	Int	
132		3276.83	3149.03	2.73	$\nu_s$ C11H (99)
131	3105.43	3229.96	3103.99	5.76	$\nu_s$ CH (87) R2 + $\nu_s$ CH (11) R2
130		3221.44	3095.80	2.69	$\nu_s$ CH (91) R1
129		3219.62	3094.05	9.65	$\nu_s$ CH (17) R2 + $\nu_s$ CH (73) R2
128		3219.26	3093.71	5.87	$\nu_s$ CH (91) R1
127	3078.94	3204.60	3079.62	7.4	$\nu_s$ CH (95) R2
126		33194.62	3070.03	2.38	$\nu_{as}$ CH (82) R2 + $\nu_s$ CH (12) R2
125	3058.36	3182.22	3058.11	21.76	$\nu_s$ CH (17) R1 + $\nu_s$ CH (77) R1
124		3181.03	3056.97	17.21	$\nu_s$ CH (79) R1 + $\nu_{as}$ CH (17) R1
123	3030.36	3163.42	3040.05	12.61	$\nu_s$ CH3 (90) + $\nu_{as}$ CH3 (10)
122	3028.06	3148.69	3025.89	12.37	$\nu_s$ CH3 (81) + $\nu_{as}$ CH3 (17)
121	3012.42	3125.25	3003.36	15.18	$\nu_s$ CH3 (96)
120	2990.57	3109.25	2987.99	8.18	$\nu_{as}$ CH3 (97)
119		3098.64	2977.79	25.93	$\nu_{as}$ CH3 (97)
118		3098.07	2977.24	19.46	$\nu_{as}$ CH3 (95)
117		3050.94	2931.95	26.67	$\nu_s$ CH3 (16) + $\nu_s$ CH3 (83)
116	2920.54	3037.79	2919.32	37.87	$\nu_s$ CH3 (97)
115		3028.46	2910.35	49.51	$\nu_s$ CH3 (10) + $\nu_s$ CH3 (89)
114	1642.65	1736.27	1668.55	178.4	$\nu_s$ O1C7 (80)
113		1679.96	1614.44	9.54	$\nu_s$ C11C12 (79)
112	1601.42	1668.10	1603.04	1.83	$\delta$ HCC(15) R1
111	1586.04	1655.16	1590.61	35.73	$\nu_s$ CC(38) R2 + $\nu_{as}$ CC(15) R2 + $\delta$ HCC (13) R2
110		1636.13	1573.56	6.52	$\nu_{as}$ CC (49) R2 + $\delta$ CCC (12) R2
109		1565.31	1572.32	1.09	$\nu_s$ CC(55) R1 + $\delta$ CCC (12) R1
108	1502.12	1565.64	1504.26	917.6	$\nu_s$ C9C10 (57)
107		1545.20	1495.93	301.8	$\delta$ HCC(44) R1 + $\delta$ CCC(18) R1
106	1480.83	1515.53	1495.94	132.4	$\delta$ HCC (31) R2 + $\delta$ CCC (14) R2
105	1456.70	1507.14	1484.94	46.44	$\delta$ HCH (66)
104		1506.28	1456.42	6.05	$\delta$ HCH (68)
103		1504.79	1448.36	5.82	$\delta$ HCH (69)
102		1501.80	1447.53	8.09	$\delta$ HCH (52)
101	1444.56	1500.77	1446.10	4.69	$\delta$ HCH (71) + $\tau$ HCCC (21) R1
100		1490.43	1443.23	3.39	$\delta$ HCH (68) + $\tau$ H11C11C12N2 (20)
99		1479.57	1442.24	13.66	$\delta$ HCH (71)
98		1451.33	1432.30	26.62	$\delta$ HCH (78)
97		1432.69	1421.87	3.15	$\nu_{as}$ CC (39) R1 + $\delta$ HCC (31) R1
96		1426.29	1394.73	6.69	$\delta$ HCH (94)
95	1353.87	1385.23	1376.81	0.25	$\delta$ HCH (91)
94		1377.34	1370.66	161.4	$\delta$ HCH (91)
93	1312.77	1350.18	1331.21	80.17	$\nu_{cc}$ (16) + $\delta$ HCC (25)
92	1304.22	1347.63	1323.62	41.51	$\nu_s$ N1C1 (58)
91		1339.53	1297.52	12.17	$\nu_{as}$ N2C14 (49)
90	1252.22	1326.11	1295.07	19.39	$\nu_s$ CC (12) R2 + $\nu_s$ CC(62) R2
89		1318.84	1287.33	13.65	$\nu_s$ CC (11) R1 + $\nu_s$ CC (62) R1
88		1288.79	1274.39	113.1	$\delta$ HCC(71) R1
87	1235.12	1269.42	1267.40	78.21	$\nu_s$ N2C10 (41)
86	1222.29	1250.89	1238.53	569.8	$\nu_{as}$ CC(44) R2 + $\delta$ HCC (12) R2 + $\delta$ HCH (10)

**Tableau II.2 (suite)**

Mode	Exp.	B3LYP/631G(d,p)			Identification des vibrations B3LYP/6-31G(d,p) PED ( $\geq(10)\%$ )
	FT-IR	Unscaled	scaled	Int	
85		1236.45	1219.91	193.6	$v_{as}$ CC (10) R2 + $v_s$ CC(17) R2 + $\delta$ HCC(33) R2 + $v$ OC(30) R2
84	1179.64	1215.12	1202.10	5.09	$v_{as}$ N1C8 (61) + $v$ S1C8 (16)
83	1169.50	1208.15	1188.23	28.80	$v_{as}$ C7C9 (36)
82		1204.78	1167.73	22.46	$v_{as}$ C4C21 (55) + $\delta$ HCC(14) R1
81		1193.12	1161.03	10.82	$v$ C12C13 (30)
80	1139.57	1177.76	1157.79	10.83	$\delta$ H11C11C12 (21) + $\delta$ HCH (11) + $\tau$ HC20O2C19 (10)
79		1165.43	1146.59	0.56	$v_{as}$ CC (12) R1 + $\delta$ HC13C12 (49)
78	1115.79	1142.33	1131.83	5.63	$\delta$ HCC(75) R2
77		1139.77	1119.98	5.72	$\delta$ HCH (25) + $\tau$ HC20O2C19 (54)
76	1089.23	1106.67	1097.78	21.73	$v_{as}$ N2C10 (10) + $\delta$ H11C11S3 (36)
75		1076.25	1095.32	89.08	$v_s$ CC (28) R1 + $\delta$ HCC (55) R1
74	1044.03	1071.27	1063.51	20.36	$v_{as}$ C12C13 (14) + $v_s$ N2C10 (11) + $\delta$ HC11C12 (16) + $\delta$ HCH (11)
73	1030.98	1065.18	1034.28	3.59	$v_{as}$ C12C13 (14) + $v_s$ N2C10 (11) + $\delta$ HC11C12 (16) + $\delta$ HCH (11)
72		1059.35	1029.49	12.87	$v_s$ CC (13) R2 + $v_s$ CC(26) R2 + $\delta$ HCC (22) R2
71	1015.09	1042.26	1023.64	33.45	$\delta$ HCH (22) + $\tau$ HC13C12N2 (14) + $\tau$ HC13C12N2 (47) + $\gamma$ C11N2C12C13 (10)
70		1032.11	1018.03	1.84	$\delta$ HCH (20) + $\tau$ HCCC(62) R1
69	988.55	1024.34	1001.61	5.85	$v_s$ CC(57) R2 + $\delta$ C19O2C20 (12)
68		1018.75	991.86	0.24	$v_{CC}$ (43) + $\delta_{CCC}$ (10) + $\tau_{HCCO}$ (21)
67	978.92	1011.72	984.39	6.05	$\delta$ HC13C12 (10) + $\delta$ C7C9C10 (36)
66	971.30	987.75	979.02	0.17	$v_s$ N1C7 (20) + $\delta$ C11C12C13 (23) + $\tau$ HC11C12N2 (20)
65	948.27	961.89	972.26	0.035	$v_{as}$ N1C1 (29) + $\tau$ HC11C12N2 (28)
64	933.90	955.50	949.23	0.54	$v_{as}$ C12C13 (23) + $\delta$ C11C12C13 (20)
63	919.05	953.20	924.38	2.54	$\delta$ HCH (19) + $\tau$ HCCC(55) R1
62	914.35	891.44	918.23	1	$\tau$ HCCC R2 (69) + $\tau$ CCCC(23) R2
61	850.26	873.49	916.02	15.53	$\tau$ HCCC(74) R1 + $\tau$ CCCC(16) R1
60	837.28	860.40	856.67	15.16	$\tau$ HCCC (63) R1 + $\tau$ CCCC(18) R1
59	830.76	852.37	839.42	42.45	$\tau$ HCCC(81) R2
58	818.46	839.36	826.84	15.13	$\delta$ C9C7O1 (35)
57	806.65	830.36	819.13	0.87	$\delta$ CCC(14) R2 + $\tau$ HCCC(37) R2
56	797.24	830.34	806.62	6.51	$\delta$ CCC (13) R2 + $\tau$ HCCC(45) R2
55	787.83	819.34	797.96	5.76	$v_s$ CC(25) R1 + $v_{as}$ S2C8 (13) + $\tau$ HCCC(22) R1
54	775.40	800.00	787.38	12.71	$\tau$ HCCC (93) R1
53	749.58	781.95	768.8	36.99	$v_s$ S3C11 (47) + $\delta$ S3C10C9 (20)
52	733.22	770.21	751.45	29.97	$v_s$ CC(12) R1 + $\delta$ CCC(10) R1 + $\tau$ HCCC(37) R1
51	715.16	744.24	740.17	27.25	$v_s$ CC(30) R2 + $\delta$ C19O2C20 (24)
50		740.54	715.21	1.43	$v_{as}$ S2C8 (21) + $\delta$ CCC(22) R1
49	698.55	726.50	711.66	19.86	$\tau$ HCCC(79) R2
48	692.13	724.21	698.17	26.18	$\tau$ HCCC(11) R2 + $\tau$ CCCC (53) R2
47	676.88	704.20	695.96	7.34	$\tau$ HC11S3C10 (13) + $\gamma$ O1N1C7C9 (67)
46	637.27	656.20	676.74	0.56	$\tau$ HC11S3C10 (39) + $\tau$ CCCC (10) R1
45		646.41	630.61	1.31	$\tau$ HC11S3C10 (38)
44	614.49	629.23	621.20	3.39	$\delta$ C11C12C13 (10) + $\tau$ CCCC(23) R1
43	566.50	586.87	604.69	4.15	$\delta$ CCC(64) R1 + $\delta$ CCC (13) R1
42	551.32	571.62	563.98	13.78	$\delta$ CCC(36) R2 + $\delta$ CCC(10) R2
41		569.71	549.33	1.10	$\delta$ C11C12N2 (10) + $\tau$ C11C12N2C10 (40)
40	543.31	566.98	547.49	8.81	$\delta$ O2C19C14 (17)
39	535.28	553.52	544.87	21.62	$\tau$ HCCC(10) R2 + $\tau$ CCCC(13) R2
38	529.96	546.47	531.93	21.34	$\gamma$ S1N1S2C8 (35)

Tableau II.2 (suite)



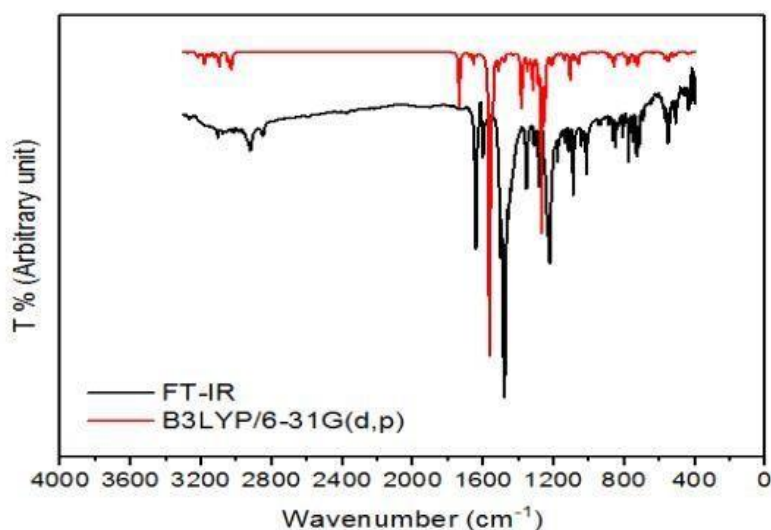
37	521.24	539.95	525.16	0.67	vs S2C9 (16)+ $\gamma$ N1C8S1S2 (10)
36	508.57	521.62	518.89	0.56	$\delta$ C1N1C7 (30)
35	497.92	520.45	501.28	11.58	vs S3C11 (23)+ $\delta$ S3C11C12 (25)
34		508.51	500.15	9.16	$\tau$ N2C12C11S3 (39)+ $\gamma$ S1N1S2C8 (11)
33	423.47	440.77	488.68	6.51	$\gamma$ CCCC(56) R1
32	415.14	428.16	423.58	2.28	$\tau$ HCCC (10) R2+ $\tau$ CCCC (37) R2
31	410.68	423.23	411.46	1.45	$\delta$ N1C8S2 (41)
30	404.01	419.93	406.72	0.43	$\delta$ N1C1C2 (24)+ $\delta$ CCC (10) R1+ $\gamma$ S1N1S2C8 (10)
29		366.18	403.55	4.40	$\delta$ C11C12C13 (25) + $\tau$ CCCC (11) R2
28		361.37	351.9	2.38	$\tau$ HCCC(13) R1+ $\tau$ CCCC (60) R1
27		351.81	347.28	4.46	$\gamma$ C21C5C3C4 (11)
26		325.71	338.09	1.47	$\delta$ C7C9C10 (16)+ $\delta$ C10N2C12 (12)
25		323.54	313.01	0.51	$\delta$ C21C4C5 (36)
24		311.08	310.92	6.14	$\delta$ C13C12C11 (12)+ $\delta$ C21C4C5 (12)+ $\tau$ CCCC(19) R2
23		287.15	298.95	3.97	$\delta$ S1C8S2 (15)
22		263.30	275.95	6.09	$\delta$ C20O2C19 (13)+ $\gamma$ C10C12C14N2 (30)
21		253.30	253.03	2.19	$\delta$ C13C12C11 (13)
20		247.21	243.42	0.64	$\tau$ H20AC20O2C19 (12)
19		242.10	237.57	2.95	$\tau$ H13C13C12N2 (11)+ $\tau$ H20C20O2C19 (22)
18		219.77	232.66	2.14	$\tau$ H13AC13C12N2 (28)
17		197.68	211.2	1.95	$\nu_s$ C1N1 (14)+ $\delta$ C10N2C12 (14)
16		192.11	189.97	0.61	$\delta$ C13C12C11 (11)
15		174.05	184.62	1.92	$\delta$ S1C8S2 (23)+ $\gamma$ C21C5C3C(17)
14		157.59	167.26	0.66	$\tau$ CCCC(10) R2+ $\tau$ CCCC(21) R2
13		145.56	151.44	1.14	$\delta_{COC}$ (10) + $\gamma$ CCCN(48)
12		114.94	139.88	0.41	$\gamma$ C1C7C8N1 (17)
11		109.66	110.46	2.15	$\tau$ C20O2C19C14 (60)
10		98.96	105.38	2.97	$\gamma$ C1C7C8N1 (52)
9		90.00	95.10	0.33	$\delta$ C14N2C10 (27)+ $\tau$ CCCC(40) R1
8		68.84	86.49	0.03	$\delta$ C7C9C10 (11)+ $\delta$ C6C1N1 (27)+ $\tau$ C16C15C14N2 (22)
7		58.07	66.15	0.78	$\tau$ H21AC21C4C3 (22)+ $\tau$ C2C1N1C7 (52)
6		42.31	55.80	0.94	$\delta$ C7C9C10 (11)+ $\delta$ C6C1N1 (27)+ $\tau$ C16C15C14N2 (22)
5		34.25	40.66	0.69	$\tau$ H21AC21C4C3 (22)+ $\tau$ C2C1N1C7 (52)
4		31.85	32.91	0.28	$\tau$ H21BC21C5C6(59)+ $\tau$ C7C9C10N2(16)
3		25.70	30.61	1.67	$\tau$ H21C21C4C3(14)+ $\tau$ C2C1N1C7(14)+ $\tau$ C2C1N1C8 (26)+ $\gamma$ C1C7C8N1(11)
2		19.49	24.7	0.18	$\tau$ C10C9C7N1 (54)+ $\gamma$ C10C12C14N2 (10)
1		11.26	18.73	0.66	$\tau$ C3C2N1C8 (14)+ $\tau$ C1N1C7C9(55)

v: Stretching,  $\delta$ : Bending,  $\tau$ : Torsion,  $\gamma$ : Out-of-plane R1 : le cycle méthoxyphényl + le cycle thiazole, R2 : le cycle méthoxyphényl + cycle rhodanine.



Selon le tableau précédent, pour la molécule MMTh2, les modes vibrationnels C–H du cycle benzénique ont été observés à 3105 et 3012  $\text{cm}^{-1}$  et calculés entre 3103 et 3063  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, les modes d'élongation de CH<sub>3</sub> apparaissent à 2990, 2920  $\text{cm}^{-1}$ , et les modes théoriques ont été calculés à 2987, 2919  $\text{cm}^{-1}$ . D'autre part, les vibrations des liaisons C–C dans les cycles aromatiques apparaissent généralement dans la gamme 1625–1280  $\text{cm}^{-1}$ . Dans ce travail, les élongations C–C ont été enregistrées à 1444 et 1252  $\text{cm}^{-1}$  et calculés à 1421, 1295, 1287  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les liaisons C–N, les fréquences d'élongation correspondantes sont couramment observées dans l'intervalle de 1400 à 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Concernant MMTh2, la fréquence d'élongation C–N est observée à 1304 et 1235  $\text{cm}^{-1}$  et calculés à 1323, 1297 et 1267  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, le mode d'élongation C=O expérimental est enregistré à 1642  $\text{cm}^{-1}$  et la valeur théorique correspondante est calculée comme 1668  $\text{cm}^{-1}$ . En général, les modes vibrationnels caractéristiques d'MMTh2 concordent très bien avec les résultats précédents.

La figure ci-dessus montre une superposition des spectres IR expérimental et théorique de la molécule MMTh2.



**Figure II.4 :** Spectres IR théorique et expérimental du composé MMTh2.

- **Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire :**

La résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique en relation avec les transitions induites des niveaux d'énergie du magnétisme nucléaire, qui nous permet de détecter les noyaux atomiques, et qui permet d'identifier dans quel type d'environnement ces noyaux se trouvent au sein d'une structure moléculaire analysée. Les noyaux qui ont un nombre quantique de spin de  $\frac{1}{2}$  donnent généralement les meilleurs spectres. Dans ce qui suit nous nous

intéressons aux noyaux des atomes d'hydrogène  $^1\text{H}$  et ceux des atomes du carbone  $^{13}\text{C}$ . Ce type de noyaux atomiques est considéré comme des aimants microscopiques caractérisant par une grandeur quantique nommée le spin nucléaire.

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ magnétique intense et irradié conjointement par un rayonnement électromagnétique (radiofréquence), ces noyaux atomiques permettent d'absorber l'énergie de cette radiation puis la relâcher lors de la relaxation. Le signal radiofréquence récupéré lors de cette relaxation sera traité mathématiquement en utilisant la transformée de Fourier afin d'obtenir un spectre de résonance magnétique nucléaire à partir de lequel on peut déterminer la stéréochimie d'une structure moléculaire considérée. [33] Pour les calculs, on a utilisé la méthode GIAO (gauge-independent atomic orbital) [34], avec le niveau de calcul DFT/B3LYP/ 6-31G (d, p). Le même type du calcul a été réalisé pour déterminer les signaux de résonance de la structure moléculaire du TMS. Cette structure moléculaire est utilisée aussi dans le calcul comme une référence interne afin d'obtenir les signaux de résonance de la structure moléculaire optimisée.

### Analyse spectroscopique magnétique du composé EMTh2 :

Pour la molécule EMTh2 les résultats de l'analyse RMN (théoriques et expérimentaux) sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau II.3 :** Déplacements chimiques d'EMTh2 obtenus par RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$

Atomes	RMN $^1\text{H}$		Atomes	RMN $^{13}\text{C}$	
	exp	theo		exp	theo
H6	6.34	5.69	C1	103.62	91.12
H7A	1.91	1.75	C2	156.45	158.88
H7B	1.91	1.52	C3	189.43	193.35
H7C	1.91	1.59	C4	154.62	150.71
H10	7.05	7.43	C5	129.97	130.87
H11	7.05	7.19	C6	103.62	104.22
H12	7.05	7.67	C7	13.85	14.98
H13	7.05	6.93	C8	121.59	121.88
H14A	3.86	4.04	C9	156.45	152.96
H14B	3.86	3.72	C10	112.79	107.17
H14C	3.86	3.73	C11	128.14	127.82
H17	7.74	6.69	C12	113.44	116.00
H18	7.74	7.35	C13	128.14	128.24
H19	7.47	7.69	C14	56.14	53.60
H20	7.74	7.09	C15	125.37	127.27
H21A	4.05	3.89	C16	123.33	123.73
H21B	4.05	3.82	C17	156.45	150.71
H22A	1.27	1.36	C18	112.79	106.59
H22B	1.27	1.44	C19	125.37	125.00
H22C	1.27	0.93	C20	113.65	114.96
			C21	64.64	62.49
			C22	14.73	15.90

**Spectroscopie RMN du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) :**

Le EMTh2 contient 20 atomes d'hydrogènes, quatre sont liés à l'anneau rhodanine, huit sont associés aux deux cycles aromatiques, cinq sont liés au fragment éthylique et trois au fragment méthylique. Comme l'indique le tableau II.3, les déplacements chimiques isotropes de  $^1\text{H}$  sont calculés dans l'intervalle 0,93 - 7,69 ppm et observés dans l'intervalle 1,27 - 7,74 ppm. Habituellement, les valeurs de 6,00 à 8,00 ppm sont considérées comme la référence pour les changements chimiques des protons aromatiques dans les molécules organiques [35]. Pour EMTh2, les déplacements chimiques isotropes calculés des protons aromatiques (H3, H4, H5, H6 et H16, H17, H18, H19) apparaissent dans l'intervalle de 6,69 à 7,43 ppm, et les valeurs expérimentales se situent dans l'intervalle de 7,05 à 7,74 ppm. Cette différence par rapport aux valeurs de la littérature peut s'expliquer par le fait que les valeurs de déplacement chimique d'EMTh2 sont affectées par l'environnement électronique des protons. La valeur 3,86 ppm (3,72 à 4,04 ppm avec DFT) correspond aux protons de méthyle. Pour les protons du groupe éthyloxy, les déplacements chimiques de CH 2 sont maintenus à 4,05 ppm et calculés entre 3,82 et 3,89 ppm.

**Spectroscopie RMN du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ) :**

Pour les résultats de la RMN  $^{13}\text{C}$ , comme l'indique le tableau II.3, tous les atomes de carbone ont des déplacements chimiques expérimentaux et théoriques supérieurs à 100 ppm, à l'exception des atomes C7, C14, C21 et C22. Les déplacements chimiques des carbones des cycles aromatiques sont généralement supérieurs à 100 ppm [36]. Les déplacements chimiques des atomes C7 et C22 sont maintenus à 13,85 et 14,73 ppm, respectivement, et leurs valeurs théoriques correspondantes sont de 14,98 et 15,90 ppm. Le déplacement chimique de C2 de carbonyle (C = O) apparaît à 156,45 ppm et la valeur théorique correspondante est obtenue à 158,88 ppm. Comme on le sait déjà, pour le groupe carbonyle dans les molécules organiques, les décalages chimiques du  $^{13}\text{C}$  varient de 150 à 220 ppm [37]. De plus, les signaux à 56,14 et 64,64 ppm (53,60 et 62,49 ppm avec DFT) sont attribués pour les carbones C14 et C21 des anneaux phényles. En général, d'après les résultats ci-dessus, les données expérimentales et théoriques des  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de la RMN montrent un bon accord.

**Analyse spectroscopique magnétique de la molécule MMTh2 :**

Les résultats de l'analyse RMN (théoriques et expérimentals) de la molécule MMTh2 sont listées dans le tableau suivant :

**Tableau II.4 :** Déplacements chimiques de MMTh2 trouvés par RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ 

Atomes	RMN $^1\text{H}$		Atomes	RMN $^{13}\text{C}$	
	Exp	Theo		Exp	Theo
H3	7.10	7.17	C1	138.45	131.140
H4	7.30	7.28	C2	128.8	124.097
H5	7.25	7.25	C3	123.46	123.813
H6	7.39	7.30	C4	138.65	133.330
H7A	1.89	1.58	C5	123.47	123.506
H7B	1.89	1.59	C6	129.88	125.193
H7C	1.89	1.57	C7	188.39	192.408
H8A	7.52	7.44	C8	13.59	14.900
H8B	7.52	7.21	C9	82.58	90.108
H8C	7.52	7.70	C10	150.02	151.123
H10	6.86	5.77	C11	83.89	104.900
H16	7.22	7.21	C12	134.27	130.806
H17	7.74	7.35	C13	156.72	158.198
H18	7.47	7.69	C14	121.91	121.579
H19	7.74	7.09	C15	134.01	127.870
H21A	1.27	1.37	C16	113.90	115.653
H21B	1.27	1.38	C17	131.45	127.624
H21C	1.27	1.36	C18	104.89	107.045
			C21	156.15	152.706

**Spectroscopie RMN du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) :**

Le matériau MMTh2 contient 18 atomes d'hydrogène, 4 attachés au cycle rhodanine, 8 attachés aux deux cycles aromatiques et 3 atomes d'hydrogène pour chaque méthoxyphényl. Comme le montre le tableau II.4, les déplacements chimiques isotopes  $^1\text{H}$  sont calculés entre 1,27 et 7,74 ppm et observés entre 1,36 et 7,77 ppm. Des valeurs comprises entre 6,00 et 8,00 ppm sont couramment utilisées comme lignes directrices pour la transformation chimique des protons aromatiques en molécules organiques. Pour MMTh2, les déplacements chimiques isotopes calculés des protons aromatiques (H3, H4, H5, H6 et H16, H17, H18, H19) vont de 7,09 à 7,69 ppm et les valeurs expérimentales sont de 7,10 à 7,74 ppm. Cette différence par rapport à la valeur de la littérature peut s'expliquer par le fait que la valeur du déplacement chimique de l'MMTh2 est affectée par l'environnement électronique du proton. Les valeurs de 1,37 et 1,58 ppm (1,27 à 1,89 ppm pour DFT) correspond au proton méthyle.

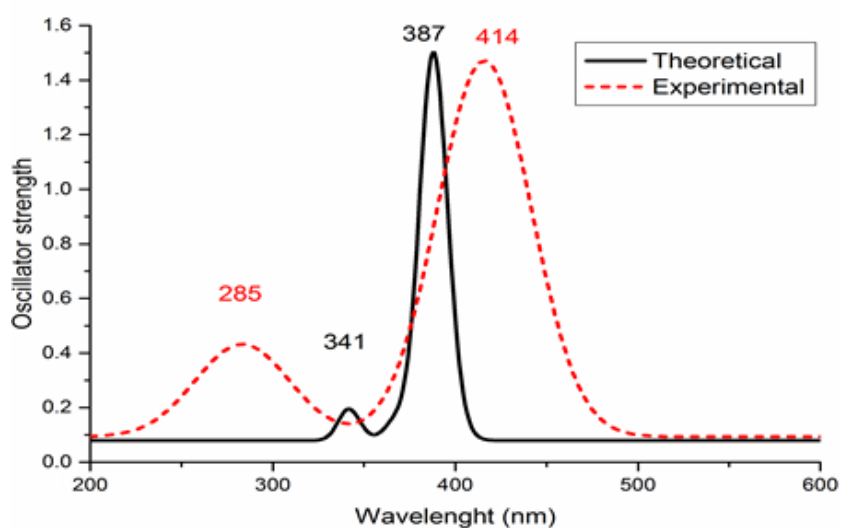
**Spectroscopie RMN du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ) :**

Dans les résultats de RMN  $^{13}\text{C}$ , tous les atomes de carbone ont des déplacements chimiques expérimentaux et théoriques supérieurs à 100 ppm, à l'exception des atomes C8, C9, et C11, comme indiqué dans le tableau II.4. Les déplacements chimiques du carbone du cycle aromatique sont généralement supérieurs à 100 ppm. Le déplacement chimique pour l'atome C8 est maintenu à 13,59 ppm, avec une valeur théorique correspondante de 14,90 ppm. Un déplacement chimique pour la fonction carbonyle C13 (C=O) apparaît à 156.72ppm et la valeur théorique correspondante est donnée à 158.198ppm. Comme déjà connu, le déplacement chimique  $^{13}\text{C}$  des groupes carbonyle dans les molécules organiques varie de 150 à 220 ppm. En général, les résultats ci-dessus des données expérimentales et théoriques RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des montrent un bon accord.

- **Spectroscopie UV-visible :**

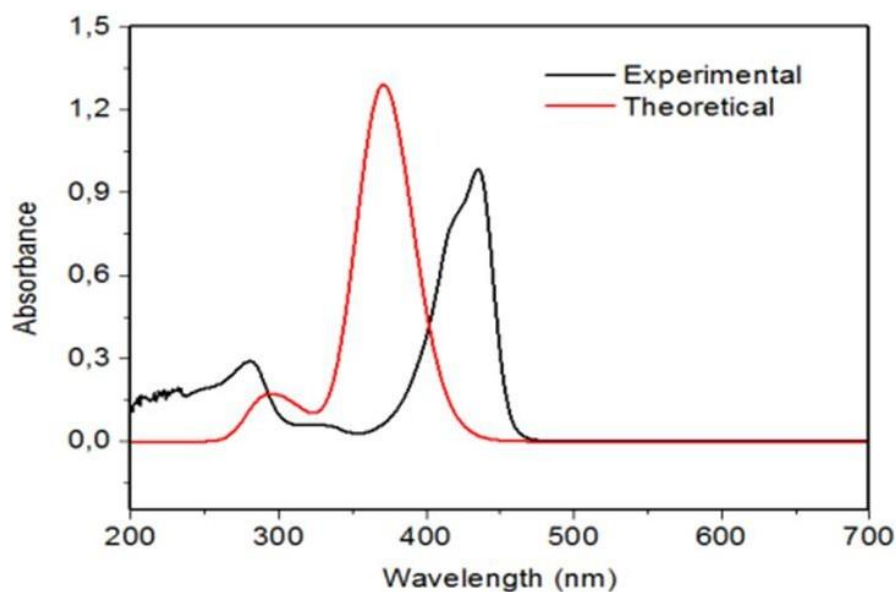
La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder à des renseignements sur la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon, et déterminer sa structure électronique en apportant des informations sur la délocalisation des électrons. En fait, plus la structure moléculaire présente une délocalisation électronique importante, plus la longueur d'onde d'absorption maximale se décale vers les longueurs d'onde plus grandes dans le spectre UV-Visible moléculaire. Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm. [38].

Concernant le composé EMTh2, son spectre UV-visible expérimental a été enregistré à une température ambiante, dissolu dans le chloroforme comme solvant, en utilisant un spectrophotomètre de marque Optizen Pop. Du côté théorique, le spectre correspondant a été obtenu grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) [39-40] à l'aide du niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p). La superposition des spectres (expérimental et théorique) est représentée dans la figure ci-dessus.



**Figure II.4 :** superposition des spectres UV-visible (théorique et expérimental) pour la molécule EMTh2.

Le spectre UV-visible expérimental de la molécule EMTh2 montre deux pics, un à 341 nm et l'autre à 387 nm. En parallèle, le spectre théorique comporte lui aussi deux maxima : le premier à 285 nm, et le deuxième à 414 nm.



**Figure II.5 :** superposition des spectres UV-visible (théorique et expérimental) pour la molécule MMTh2.

Pour la molécule MMTh2, Le spectre expérimental UV-Vis a deux maxima d'absorption, une à 281,77 nm et une autre à 434,37 nm, ces deux bandes d'absorption attribuées à 292,95 et 370,84 nm observés dans le spectre UV-Vis théorique.

L'intensité de la seconde bande d'absorption est supérieure à la première bande d'absorption.

### Les différentes transitions électroniques [41] :

#### *Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$*

La grande stabilité des liaisons des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux orbitaux frontières correspondants. Cette transition d'un électron d'une OM liante dans une OM antiliante  $\sigma^*$  demande beaucoup d'énergie ; elle est intense et située dans le lointain UV, vers 130 nm.

#### *Transition $n \rightarrow \pi^*$*

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante  $n$  à une OM antiliante  $\pi^*$ . Ce type de transition est rencontré, dans le cas des molécules comportent un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 280 nm.

#### *Transition $n \rightarrow \sigma^*$*

Le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet  $n$ ) des atomes O, N, S, X à un niveau  $\sigma^*$  est observé pour les alcools vers 180 nm, pour les amines vers 220 nm, pour les éthers vers 190 nm ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition d'intensité moyenne, se situe à l'extrême limite du proche UV.

#### *Transition $\pi \rightarrow \pi^*$*

Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée, conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm dont la position dépend de la présence de substituants hétéroatomiques.

Le tableau II.5 regroupe les différentes transitions électroniques permises pour la molécule EMTh2.

**Tableau II.5 :** transitions électroniques permises obtenues par la méthode TD-DFT avec la base B3LYP/6-31G(d,p) (contribution 10 %) de la molécule EMTh2.

Transitions électroniques	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$E_{\text{ex}}$ (ev)	$f$	MO Contributions
S0→S1	387.67	3.198	0.4909	HOMO → LUMO (94%)
S0→S2	368.59	3.363	0.0283	HOMO-1 → LUMO (84%)
S0→S3	341.38	3.631	0.0397	HOMO → LUMO+1 (97.14%)
S0→S4	314.46	3.942	0.0036	HOMO-1 → LUMO (89%)
S0→S5	308.67	4.016	0.353	HOMO → LUMO+2 (91%)
S0→S6	296.56	4.180	0.012	HOMO → LUMO+3 (91%)
S0→S7	287.57	4.311	0.013	HOMO-3 → LUMO (94%)
S0→S8	276.34	4.486	0.025	HOMO-4 → LUMO (14%) HOMO → LUMO+4 (80%)
S0→S9	273.18	4.538	0.0028	HOMO → LUMO+4 (50%) HOMO-1 → LUMO+1 (20%)
S0→S10	268.86	4.611	0.0003	HOMO-7 → LUMO (11%) HOMO-6 → LUMO (22%) HOMO-1 → LUMO+1 (39%) HOMO-1 → LUMO+2 (18%)

Le tableau ci-dessous regroupe les différentes transitions électroniques permises obtenues par la TD-DFT en utilisant la base B3LYP/6-31G(d,p) pour la molécule MMTh2.

**Tableau II.6 :** transitions électroniques permises obtenues par la méthode TD-DFT avec la base B3LYP/6-31G(d,p) (contribution 10 %) du composé MMTh2

Transitions électroniques	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$E_{\text{ex}}$ (ev)	$f$	MO Contributions
S0→S1	389.89	3.1800	0.0149	HOMO → LUMO+1 (91%)
S0→S2	388.23	3.1935	0.0003	HOMO-1 → LUMO (91.58%)
S0→S3	367.99	3.3692	0.4403	HOMO → LUMO (90.77%)



## 2.2. Structure cristalline et géométrie optimisée

### -2 Détermination de structure d'une molécule par diffraction X :

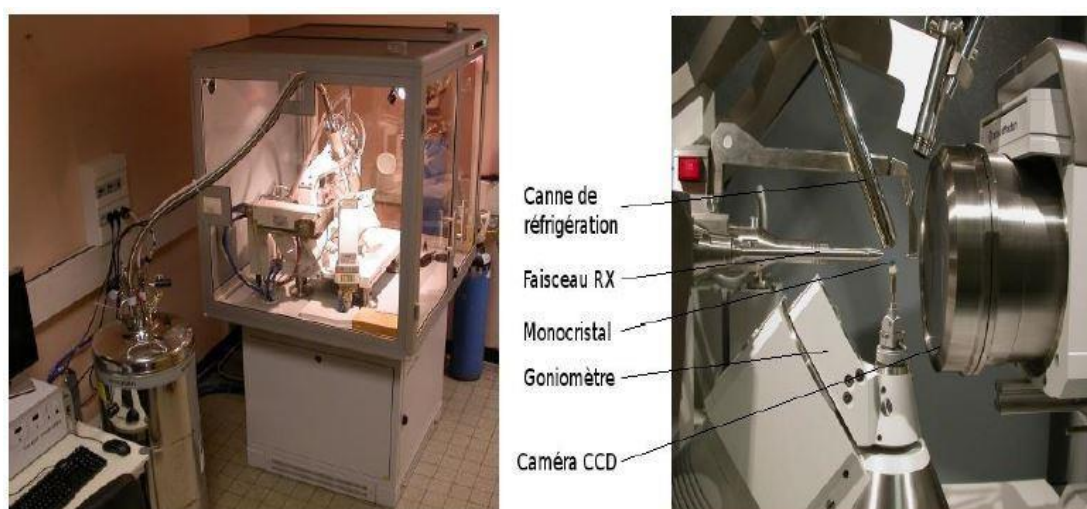
#### Enregistrement des données

La diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal est la technique de référence en cristallographie structurale. La connaissance de la structure moléculaire et cristalline est capitale pour tout ce qui concerne les relations structure-activité, et ces informations essentielles sont souvent impossibles à obtenir avec d'autres méthodes.

Cette technique repose sur l'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal soumis à un rayonnement X et les informations obtenues permettent de déterminer la structure tridimensionnelle des molécules à la résolution atomique.

Pour les molécules EMTh2 ( $C_{22}H_{20}N_2O_3S_3$ ) et MMTh2 ( $C_{21}H_{18}N_2O_3S_3$ ) synthétisées auparavant au niveau du Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) à l'Université d'Oran 1, ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

Pour avoir une analyse par diffraction des rayons X, il y a des conditions expérimentales à respecter : la collecte des intensités diffractées a été effectuée à basse température (110K) pour le composé EMTh2, et température ambiante (293K) pour le composé MMTh2. Un diffractomètre Nonius Kappa CCD a été utilisé plus un détecteur bidimensionnel (CCD) sur un monocristal de dimension ( $0.58 \times 0.21 \times 0.2$  mm) pour EMTh2, et ( $0.22 \times 0.22 \times 0.07$ ) pour MMTh2. La longueur d'onde utilisée est celle du molybdène  $\lambda_{MoK\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$  et le monochromateur utilisé est le graphite.



**Figure II.5 :** Vue d'ensemble sur le dispositif expérimental d'un diffractomètre Nonius Kappa CCD

**Détermination de nombre de molécules par maille (Z) pour la molécule EMTh2 :**

Pour calculer le nombre Z, nous utiliserons la formule suivante :

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}} = \frac{\rho.V.N}{M} \quad \text{Equation II.3}$$

V : Volume de la maille.

N : Nombre d'Avogadro.

$\rho$  : Masse volumique.

M : Masse de la molécule.

Le volume de la maille est calculé par l'expression suivante :

$$V = a \cdot b \cdot c (\sin \beta) \quad \text{Equation II.4}$$

Les paramètres de maille de la molécule EMTh2 sont regroupés dans le tableau suivant :

a (Å)	11.1100
b (Å)	13.0597
c (Å)	15.2343
$\alpha = \gamma$ (°)	90
$\beta$ (°)	103.48
V (Å <sup>3</sup> )	2149.50
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.41
M (g/mol)	456.592

**Tableau II.7 : paramètres de maille de la molécule EMTh2**

Suivant l'expression précédente, on trouve que  $Z = 4$  ce que signifie que la maille comporte 4 molécules.

**Détermination de nombre de molécules par maille (Z) pour la molécule MMTh2 :**

Le tableau suivant regroupe les paramètres de maille de la molécule MMTh2 :

a (Å)	10.618
b (Å)	13.180
c (Å)	15.101
$\alpha = \gamma$ (°)	90
$\beta$ (°)	97.766
V (Å <sup>3</sup> )	2093.9
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.404
M (g/mol)	442.56

**Tableau II.8 : paramètres de maille de la molécule MMTh2**

De la même manière, on calcule le nombre  $Z$  qui égale 4 molécules par maille.

**Groupe d'espace pour la molécule EMTh2 :**

La vérification systématique des réflexions mesurées nous dévoile la présence des conditions de réflexions suivantes :

$h\ 0\ l : l = 2n$ , plan de glissement « c »

$0\ k\ 0 : k = 2n$ , axe hélicoïdal  $2_1$

On déduit donc que :

Groupe spatial est le  $P2_1/c$ .

Système cristallin : monoclinique.

Groupe ponctuelle :  $2/m$ .

Pour cela nous avons 4 positions équivalentes correspondantes au groupe  $P2_1/c$  [42]:

- 1-  $x, y, z$
- 2-  $-x, y+1/2, -z+1/2$
- 3-  $-x, -y, -z$
- 4-  $x, -y-1/2, z-1/2$

Les détails cristallographiques concernant la maille élémentaire de la molécule EMTh2 et les conditions requises pour la collecte des informations sont réunies dans le tableau suivant :

**Tableau II.8 :** données cristallographiques de la molécule EMTh2.

<i>Détails cristallographiques</i>		<i>Collecte des données</i>	
Formule chimique	C22H20N2O3S3	Diffractomètre	Kappa CCD Nonius
Masse molaire (g/mol)	456.592	Type de radiation	MoK $\alpha$
Système cristallin	Monoclinique	Longueur d'onde (Å)	0,71073
Groupe d'espace	$P2_1/c$	F(000)	271
Température (K)	110	Nombre de réflexions mesurées	10392
a (Å)	11.1100	Nombre de réflexions indépendantes	4372
b (Å)	13.0597	Nombre de réflexions utilisées	3477
c (Å)	15.2343	h	-14<h<14
$\beta$ (°)	103.480	k	-14<k<17
Volume (Å <sup>3</sup> )	2149.50	l	-18<l<19
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.41	$\theta_{min}$	2.95
Coefficient d'absorption ( $\mu$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0.372	$\theta_{max}$	28.26
Z	4		
Dimensions du cristal (mm)	0.58 × 0.21 × 0.2		
couleur	jaune		

**Groupe d'espace de la molécule MMTh2 :**

De la même manière, les conditions de réflexions pour le composé MMTh2 sont :

$h\ 0\ l : l = 2n$ .                       $0\ k\ 0 : k = 2n$ .

Alors :

Groupe spatial est le P21/c.

Système cristallin : monoclinique.

Groupe ponctuelle : 2/m.

Les positions générales sont :

'x, y, z', '-x, y+1/2, -z+1/2', '-x, -y, -z', 'x, -y-1/2, z-1/2'

Les informations cristallographiques concernant la maille élémentaire de la molécule MMTH2 et les conditions requises pour la collecte des données sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau II.8** : données cristallographiques de la molécule MMTh2.

<i>Détails cristallographiques</i>	
Formule chimique	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Masse molaire (g/mol)	442.56
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c
Température (K)	293
a (Å)	10.618
b (Å)	13.180
c (Å)	15.101
β (°)	103.480
Volume (Å <sup>3</sup> )	2093.9
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.404
Z	4
Dimensions du cristal (mm)	0.225 × 0.225 × 0.075
couleur	jaune
<i>Collecte des données</i>	
Diffractomètre	Kappa CCD Nonius
Type de radiation	MoKα
Longueur d'onde (Å)	0,71073
F(000)	920
Nombre de réflexions mesurées	49016
Nombre de réflexions indépendantes	4801
Nombre de réflexions utilisées	3491
h	-13<h<13
k	-17<k<17
l	-19<l<19
θ <sub>min</sub>	2.06
θ <sub>max</sub>	27.50

**Résolution et affinement structurale :**

La résolution structurale est utilisée afin de présenter un modèle cristallographique proche de la structure, pour l'effectuer on fait appel au programme SHELXS [43] qu'on trouve implanté

dans le programme WinGX [44]. Le modèle obtenu sera affiné grâce au programme SHELXL [45] afin d'obtenir les meilleurs paramètres de position et de déplacement et de déterminer les paramètres d'agitation thermique pour des atomes non hydrogènes de la molécule.

Pour obtenir cet affinement on doit passer par quatre étapes :

- 1- Affinement des atomes non hydrogènes ;
- 2- Localisation des atomes d'hydrogènes ;
- 3- Affinement de la structure complète ;
- 4- Obtenir la géométrie de la molécule.

La figure suivante représente un diagramme montrant comment le programme SHELXL est exécuté.

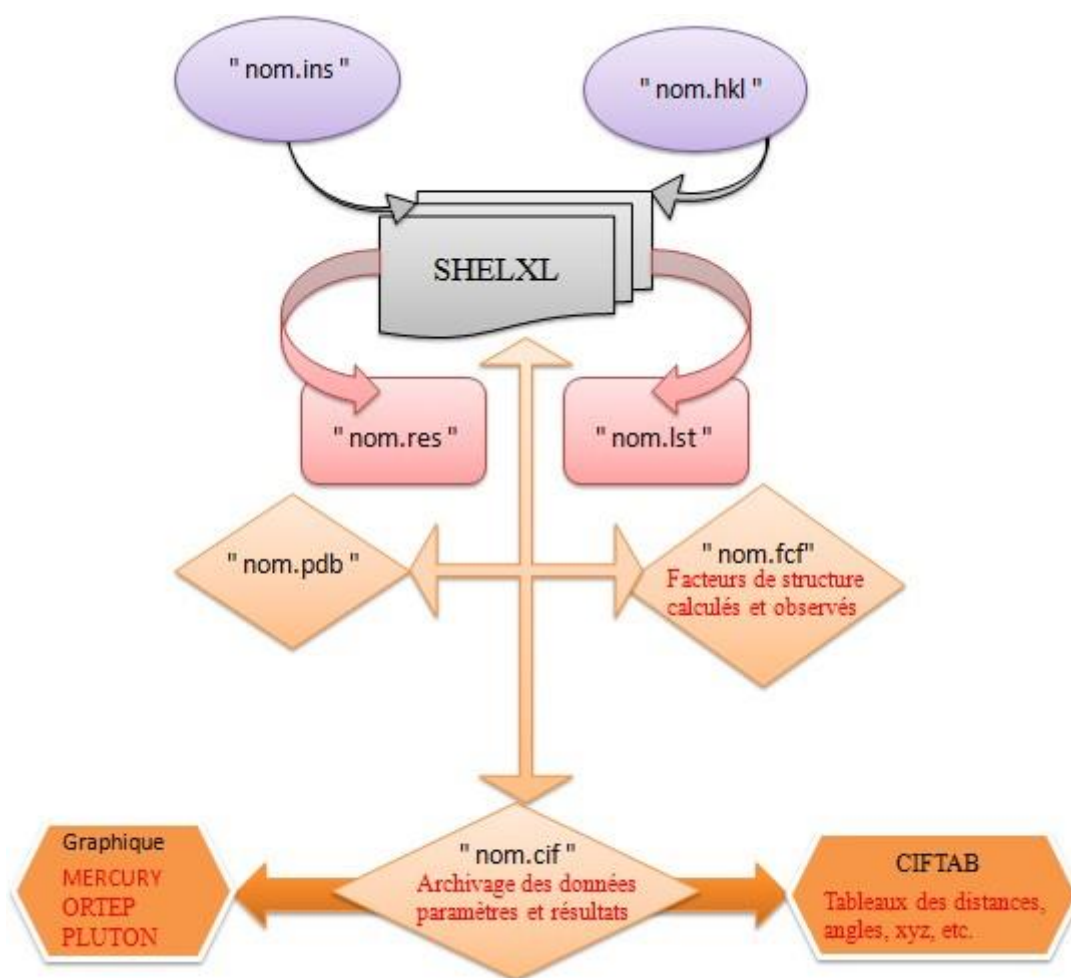


Figure II.5 : diagramme d'exécution du programme SHELXL.

On retrouve le fichier Nom.ins qui ressemble a celui de SHELXS mais avec la présence de certaines nouvelle comondes comme :

**L.S** : Pour définir le nombre des cycles d'affinement.

**BOND** : Pour le calcul des distances interatomiques et les angles des liaisons.

**FMAP 2** : Pour le calcul de la synthèse de la densité électronique différence.

**PLAN n** : Pour faire ressortir les n premiers pics intenses de la synthèse de fourrier différence.

**OMIT** : Permet d'éliminer des réflexions données de faible intensité.

**ACTA** : Pour créer les fichiers Nom.fcf et Nom.cif.

Pour nos deux molécules l'affinement est réalisé en utilisant 10391 réflexions observées pour l'EMTh2 et 49016 pour le MMTh2 à l'aide du programme SHELXL.

L'affinement des positions atomiques de tous les atomes non hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermiques isotropes nous donne des facteurs de fiabilité pondéré  $\omega R2 = 0.1236$  et non pondéré  $R1 = 0.0598$  et  $\omega R2 = 0.1038$ ,  $R1 = 0.0671$  pour les composés EMTh2 et MMTh2 respectivement. L'affinement des paramètres d'agitation thermique anisotropes de ces atomes réduit les valeurs de  $\omega R2$  à 0.1131 et de  $R1$  à 0.0434 pour EMTh2 et  $\omega R2 = 0.0911$  et  $R1 = 0.0406$  pour MMTh2.

Les atomes d'hydrogène sont placés à des positions idéales calculées à l'aide des paramètres d'agitation thermique isotrope. Ils ont été positionnés par des séries de Fourier-différences.

A l'issue de cette étape, nous connaissons de manière approximative les coordonnées de tous les atomes de la molécule dans la maille élémentaire. L'objectif visé de l'affinement structural est de trouver les meilleures positions des atomes, et la description consiste à donner les coordonnées fractionnaires des atomes, leurs distances, leurs angles de valence et de torsion.

On remarque, tout au long de ce procédé, la décroissance de la valeur du facteur de fiabilité  $R1$ .

Les figures suivantes représentent les structures finales après l'affinement des composés étudiés.

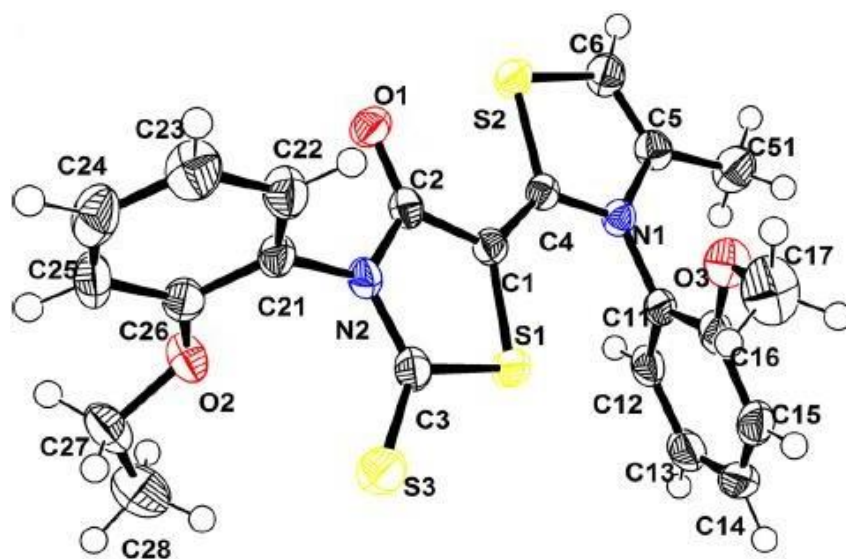


Figure II.8 : Structure obtenue après l'affinement structural de la molécule EMTh2.

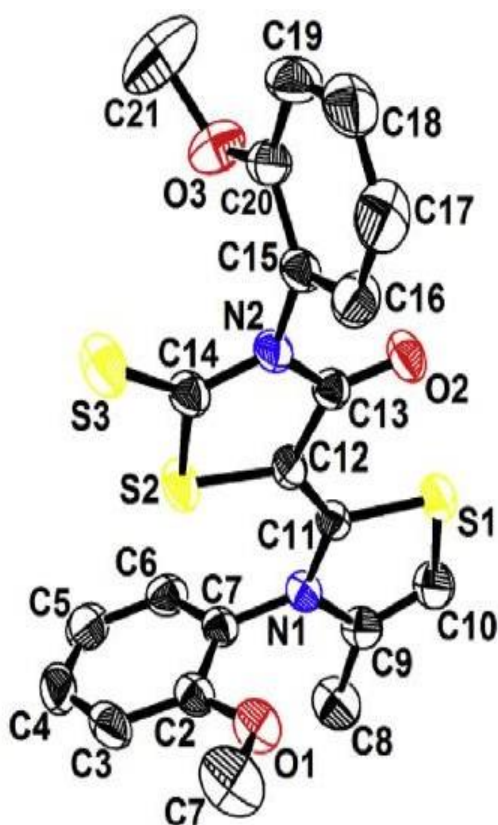


Figure II.9 : Structure obtenue après l'affinement structural de la molécule MMTh2.



Les tableaux suivants regroupent les nouvelles positions atomiques obtenus après l'affinement structural pour les deux composés étudiés.

**Tableau II.11** : Positions atomiques obtenues après l'affinement structural du composé EMTh2.

Atome	X	Y	Z	Uiso*/Ueq
S1	0.59819(6)	0.26984(5)	0.57658(4)	0.02496(17)
C1	0.5395(2)	0.15110(18)	0.60149(15)	0.0190(5)
C2	0.6165(2)	0.10794(19)	0.68063(16)	0.0194(5)
O1	0.60388(16)	0.02484(13)	0.71580(12)	0.0253(4)
N1	0.71354(18)	0.17626(16)	0.71835(13)	0.0202(4)
C3	0.7174(2)	0.26609(19)	0.67304(17)	0.0226(5)
S2	0.81805(7)	0.36030(5)	0.70319(5)	0.03228(19)
C15	0.8002(2)	0.15581(19)	0.80222(16)	0.0224(5)
C16	0.9218(2)	0.12959(19)	0.80128(17)	0.0236(5)
O3	0.94870(16)	0.12347(15)	0.71903(12)	0.0285(4)
C21	1.0767(2)	0.1330(2)	0.7169(2)	0.0348(7)
H21A	1.1218	0.07160	0.7408	0.042
H21B	1.1138	0.1910	0.7530	0.042
C22	1.0814(3)	0.1482(3)	0.6206(2)	0.0513(9)
H22A	1.0522	0.0875	0.5867	0.077
H22B	1.1651	0.1618	0.6172	0.077
H22C	1.0298	0.2051	0.5959	0.077
C17	1.0057(2)	0.1126(2)	0.88360(19)	0.0315(6)
H17	1.0867	0.0935	0.8848	0.038
C18	0.9682(3)	0.1241(2)	0.96328(19)	0.0352(7)
H18	1.0248	0.1131	1.0179	0.042
C19	0.8489(3)	0.1517(2)	0.96346(18)	0.0347(7)
H19	0.8253	0.1599	1.0178	0.042
C20	0.7638(2)	0.1671(2)	0.88212(18)	0.0288(6)
H20	0.6826	0.1850	0.8815	0.035
C4	0.4319(2)	0.10201(18)	0.55638(15)	0.0182(5)
S3	0.38512(6)	-0.01504(5)	0.59146(4)	0.02397(17)
C6	0.2546(2)	-0.0155(2)	0.50194(18)	0.0278(6)
C5	0.2466(2)	0.06831(19)	0.45101(17)	0.0233(5)
H5	0.2909	0.0333	0.411	0.028
N2	0.34842(18)	0.13403(15)	0.48074(13)	0.0194(4)
C8	0.3606(2)	0.22921(19)	0.43665(16)	0.0210(5)
C9	0.3360(2)	0.3206(2)	0.47700(17)	0.0237(5)
O2	0.29970(17)	0.30995(14)	0.55525(12)	0.0281(4)
C14	0.2997(3)	0.3993(2)	0.6098(2)	0.423(8)
H14A	0.3814	0.4281	0.6253	0.063
H14B	0.2745	0.3810	0.6638	0.063
C10	0.3511(2)	0.4125(2)	0.4347(2)	0.0316(6)
H10	0.3376	0.4744	0.4611	0.038
C11	0.3861(2)	0.4118(2)	0.3535(2)	0.0355(7)
H11	0.3958	0.4736	0.3257	0.043
C12	0.4069(2)	0.3207(2)	0.31261(19)	0.033(7)
H12	0.4289	0.3217	0.2573	0.040
C13	0.3949(2)	0.2288(2)	0.35440(7)	0.0255(6)
H13	0.4095	0.1673	0.3279	0.031
C7	0.1470(3)	0.0985(2)	0.3710(2)	0.0353(7)
H7A	0.1674	0.1633	0.3484	0.053
H7B	0.697	0.1042	0.3886	0.053
H7C	0.1399	0.0475	0.3248	0.053

**Tableau II.12** : les nouvelles positions atomiques obtenues après l'affinement structural du composé MMTh2.

Atome	X	Y	Z	Uiso*/Ueq
S1	0.88185(5)	0.48362(4)	0.10321(4)	0.04118(14)
S3	1.31503(6)	0.86280(5)	0.19158(8)	0.05703(19)
N1	0.84067(15)	0.63281(12)	-0.00367(10)	0.0312(3)
O1	1.10733(15)	0.52357(11)	0.21097(9)	0.0436(4)
N2	1.21402(15)	0.67737(12)	0.21004(10)	0.0331(4)
O2	0.78043(16)	0.80408(11)	0.07595(10)	0.0468(4)
O3	1.45376(16)	0.62811(13)	0.18827(11)	0.0559(4)
C11	1.11708(18)	0.60757(15)	0.17684(12)	0.0315(4)
C1	0.85191(18)	0.72856(15)	-0.04757(12)	0.0326(4)
C2	0.82304(19)	0.81759(15)	-0.00420(13)	0.0362(4)
C10	1.03655(18)	0.65081(14)	0.10373(12)	0.0291(4)
C9	0.92747(18)	0.60092(14)	0.06552(12)	0.0291(4)
C12	1.2156(2)	0.76785(16)	0.16633(13)	0.0378(5)
C7	0.7377(2)	0.56663(15)	-0.02708(14)	0.0383(5)
C18	1.4294(2)	0.63207(15)	0.27452(15)	0.0403(5)
C18	1.4294(2)	0.63207(15)	0.27452(15)	0.0403(5)
C8	0.7480(2)	0.48348(16)	0.02359(16)	0.0461(5)
H8	0.6893	0.4307	0.0169	0.0551
C13	1.30543(19)	0.65604(15)	0.28679(13)	0.035(4)
C3	0.28402(2)	0.91020(17)	-0.04547(17)	0.0502(6)
H3	0.8239	0.9707	-0.0174	0.060
C6	0.8909(2)	0.73129(18)	-0.13152(14)	0.0428(5)
H6	0.9076	0.6714	-0.1603	0.051
C19	0.6348(2)	0.5958(2)	-0.10059(17)	0.0576(7)
H19A	0.5658	0.5484	-0.1027	0.086
H19B	0.6679	0.5951	-0.1567	0.086
H19C	0.6047	0.6627	-0.0895	0.086
C5	0.9047(2)	0.8237(2)	-0.17203(17)	0.0573(7)
H5	0.9296	0.8263	-0.2287	0.069
C4	0.8818(2)	0.9116(2)	-0.12857(19)	0.0588(7)
H4	0.8943	0.9736	-0.1554	0.071
C16	1.4829(3)	0.6229(2)	0.43328(18)	0.0640(8)
H16	1.5432	0.6113	0.4829	0.077
C17	1.5178(2)	0.61495(19)	0.34925(18)	0.0564(7)
H17	1.6010	0.5980	0.3425	0.068
C14	1.2713(2)	0.66402	0.37105(15)	0.0497(6)
H14	1.1882	0.6805	0.3784	0.060
C15	1.3615(3)	0.6474(2)	0.44531(16)	0.0639(7)
H15	1.3393	0.6530	0.5026	0.077
C20	0.7767(3)	0.8908(2)	0.13277(18)	0.0732(9)
H20A	0.8585	0.9232	0.1409	0.110
H20B	0.7553	0.8697	0.1897	0.110
H20C	0.7139	0.9378	0.1057	0.110
C21	1.5823(3)	0.6396(3)	0.1742(3)	0.1036(13)
H21A	1.6172	0.6992	0.2048	0.155
H21B	1.5866	0.6463	0.1114	0.155
H21C	1.6300	0.5812	0.1969	0.155

**Modélisation moléculaire :****Introduction :**

La modélisation moléculaire est un ensemble de techniques utilisées pour simuler le comportement des molécules. Ces techniques sont utilisées non seulement pour reconstituer la structure 2D ou 3D des molécules à partir de données expérimentales telles que les données cristallographiques par diffraction des rayons X, mais aussi représenter les propriétés physico-chimique et les réactions chimiques au sein d'un système moléculaire. Bien choisir la méthode de calcul est une clef très importante afin d'avoir des résultats proches de l'expérimental. Concernant notre étude, nous avons choisis la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP,

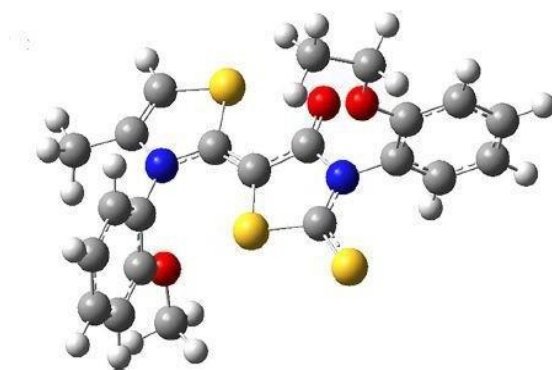
À l'aide de la base 6-31G (d, p), on décrivant une orbitale atomique en combinant six fonctions gaussiennes pour les électrons de cœur, trois fonctions gaussiennes pour les électrons de valence et une fonction gaussienne finale pour les électrons de valence les plus loin du noyau (externe). Les lettres d et p indiquent l'utilisation d'orbitales polarisées. Cette méthode de calcul est généralement très applicable aux molécules organiques, et elle peut prédire l'optimisation géométrique des angles de liaison et des longueurs de liaison avec une grande précision [46-47]. Nous avons effectué les calculs à l'aide du logiciel GAUSSIAN09 [48] et visualiser les résultats avec son interface graphique GAUSS VIEW version 5.0.8. [49].

**- Détermination de la structure de la molécule  $C_{22}H_{20}N_2O_3S_3$  par modélisation moléculaire :**

Après l'optimisation de la molécule EMTh2 à l'aide de la fonctionnelle hybride B3LYP et la base de calcul 6-31G (d, p), nous avons obtenu la conformation la plus stable avec une énergie

$$E \text{ (a.u.)} = -2380.1426 \text{ Hartree.}$$

La figure suivante montre la structure du composé EMTh2 obtenu par modélisation moléculaire.

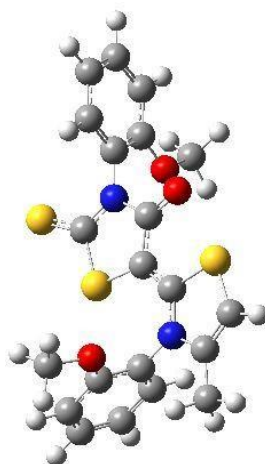


**Figure II.8** : structure optimisée de la molécule EMTh2 par DFT/B3LYP/ 6-31G (d,p).

- **Détermination de structure de la molécule  $C_{21}H_{18}N_2O_3S_3$  par modélisation moléculaire :**

Pour la molécule MMTh2, nous avons suivi la même procédure, nous avons effectué un calcul d'optimisation par la DFT, avec à la méthode B3LYP et la base de calcul 6-31G (d,p). L'énergie résultante  $E$  (a.u) = -2340.820 Hartree.

La figure suivante montre la conformation optimisée de la molécule MMTh2.



**Figure II.11** : structure optimisée de la molécule MMTh2 par DFT/B3LYP/ 6-31G (d,p).

Parmi les résultats obtenus de l'optimisation de nos molécules étudiées, on va faire la comparaison entre les paramètres géométriques calculés théoriquement et ceux obtenus expérimentalement.

## - Longueurs des liaisons :

Le tableau suivant regroupe les valeurs des longueurs des liaisons calculé théoriquement et les valeurs obtenu expérimentalement pour la molécule EMTh2.

**Tableau II.13** : Longueurs des liaisons de la molécule EMTh2.

Distances	Valeurs (Å)	
	Expérimentales (diffraction X)	Théoriques (DFT)
S1 C3	1.735(2)	1.76913
S1 C1	1.758(2)	1.77882
C1 C4	1.389(3)	1.37955
C1 C2	1.422(3)	1.44150
C2 O1	1.233(3)	1.2286
C2 N1	1.414(3)	1.42311
N1 C3	1.367(3)	1.37376
N1 C15	1.434(3)	1.43354
C3 S2	1.654(3)	1.65573
C15 C20	1.377(4)	1.38854
C15 C16	1.397(4)	1.40770
C16 O3	1.357(3)	1.35722
C16 C17	1.395(4)	1.39928
O3 C21	1.436(3)	1.42842
C21 C22	1.493(4)	1.51774
C17 C18	1.380(4)	1.39687
C18 C19	1.374(4)	1.39258
C19 C20	1.387(4)	1.39575
C4 N2	1.366(3)	1.38131
C4 S3	1.738(2)	1.77015
S3 C6	1.743(3)	1.75902
C6 C5	1.333(4)	1.34457
C5 N2	1.408(3)	1.41088
C5 C7	1.496(3)	1.49529
N2 C8	1.434(3)	1.43527
C8 C13	1.392(3)	1.39363
C8 C9	1.398(4)	1.41118
C9 O2	1.352(3)	1.35685
C9 C10	1.391(4)	1.39960
O2 C14	1.433(3)	1.42435
C10 C11	1.380(4)	1.39629
C11 C12	1.387(5)	1.39348
C12 C13	1.380(4)	1.39482

Le tableau suivant rassemble les valeurs des paramètres géométriques de la molécule MMTh2.

**Tableau II.14** : Longueurs des liaisons de la molécule MMTh2.

Distances	Valeurs (Å)	
	Expérimentales (diffraction X)	Théoriques (DFT)
S1 C3	1.735(2)	1.76913
S1 C1	1.758(2)	1.77882
C1 C4	1.389(3)	1.37955
C1 C2	1.422(3)	1.44150
C2 O1	1.233(3)	1.2286
C2 N1	1.414(3)	1.42311
N1 C3	1.367(3)	1.37376
N1 C15	1.434(3)	1.43354
C3 S2	1.654(3)	1.65573
C15 C20	1.377(4)	1.38854
C15 C16	1.397(4)	1.40770
C16 O3	1.357(3)	1.35722
C16 C17	1.395(4)	1.39928
O3 C21	1.436(3)	1.42842
C17 C18	1.380(4)	1.39687
C18 C19	1.374(4)	1.39258
C19 C20	1.387(4)	1.39575
C4 N2	1.366(3)	1.38131
C4 S3	1.738(2)	1.77015
S3 C6	1.743(3)	1.75902
C6 C5	1.333(4)	1.34457
C5 N2	1.408(3)	1.41088
C5 C7	1.496(3)	1.49529
N2 C8	1.434(3)	1.43527
C8 C13	1.392(3)	1.39363
C8 C9	1.398(4)	1.41118
C9 O2	1.352(3)	1.35685
C9 C10	1.391(4)	1.39960
O2 C14	1.433(3)	1.42435
C10 C11	1.380(4)	1.39629
C11 C12	1.387(5)	1.39348
C12 C13	1.380(4)	1.39482

Les tableaux suivants montrent les valeurs expérimentales et celles théoriques des angles de valence des composés EMTh2 et MMTh2.

**Tableau II.15 :** Angles de valence de la molécule EMTh2.

Angle	Valeurs (°)		Angle	Valeurs (°)	
	expérimentale	théorique		expérimentale	théorique
C3 S1 C1	92.34(12)	92.252	C15 C20 C19	119.6(2)	120.262
C4 C1 C2	121.0(2)	120.004	N2 C4 C1	127.8(2)	128.295
C4 C1 S1	128.34(18)	129.528	N2 C4 S3	109.61(17)	109.640
C2 C1 S1	110.64(17)	110.457	C1 C4 S3	122.57(18)	122.065
O1 C2 N1	122.1(2)	122.702	C4 S3 C6	90.94(12)	90.190
O1 C2 C1	127.6(2)	126.976	C5 C6 S3	112.5(2)	113.063
N1 C2 C1	110.2(2)	110.318	C6 C5 N2	111.9(2)	112.201
C3 N1 C2	116.6(2)	117.313	C6 C5 C7	128.9(2)	127.731
C3 N1 C15	121.1(2)	122.649	N2 C5 C7	119.2(2)	120.068
C2 N1 C15	122.3(2)	119.894	C4 N2 C5	114.9(2)	114.875
N1 C3 S2	126.67(18)	127.863	C4 N2 C8	122.73(19)	123.267
N1 C3 S1	110.13(18)	109.642	C5 N2 C8	122.3(2)	121.812
S2 C3 S1	123.20(15)	122.495	C13 C8 C9	121.4(2)	120.409
C20 C15 C16	121.3(2)	120.742	C13 C8 N2	119.6(2)	119.352
C20 C15 N1	119.5(2)	120.420	C9 C8 N2	119.0(2)	120.229
C16 C15 N1	119.1(2)	118.827	O2 C9 C10	126.2(2)	125.028
O3 C16 C17	125.2(2)	125.101	O2 C9 C8	115.4(2)	115.988
O3 C16 C15	116.5(2)	116.014	C10 C9 C8	118.4(2)	118.982
C17 C16 C15	118.4(2)	120.262	C9 O2 C14	117.9(2)	118.475
C16 O3 C21	116.7(2)	118.896	C11 C10 C9	119.9(3)	119.915
O3 C21 C22	107.2(2)	107.373	C10 C11 C12	121.4(3)	121.092
C18 C17 C16	119.9(2)	119.880	C13 C12 C11	119.6(3)	119.189
C19 C18 C17	121.3(2)	121.012	C12 C13 C8	119.2(3)	120.407
C18 C19 C20	119.6(3)	119.216			

Tableau II.16 : Angles de valences de la molécule MMTh2.

Angle	Valeurs (°)		Angle	Valeurs (°)	
	expérimentale	théorique		expérimentale	théorique
C3 S1 C1	92.34(12)	92.252	C15 C20 C19	119.6(2)	120.262
C4 C1 C2	121.0(2)	120.004	N2 C4 C1	127.8(2)	128.295
C4 C1 S1	128.34(18)	129.528	N2 C4 S3	109.61(17)	109.640
C2 C1 S1	110.64(17)	110.457	C1 C4 S3	122.57(18)	122.065
O1 C2 N1	122.1(2)	122.702	C4 S3 C6	90.94(12)	90.190
O1 C2 C1	127.6(2)	126.976	C5 C6 S3	112.5(2)	113.063
N1 C2 C1	110.2(2)	110.318	C6 C5 N2	111.9(2)	112.201
C3 N1 C2	116.6(2)	117.313	C6 C5 C7	128.9(2)	127.731
C3 N1 C15	121.1(2)	122.649	N2 C5 C7	119.2(2)	120.068
C2 N1 C15	122.3(2)	119.894	C4 N2 C5	114.9(2)	114.875
N1 C3 S2	126.67(18)	127.863	C4 N2 C8	122.73(19)	123.267
N1 C3 S1	110.13(18)	109.642	C5 N2 C8	122.3(2)	121.812
S2 C3 S1	123.20(15)	122.495	C13 C8 C9	121.4(2)	120.409
C20 C15 C16	121.3(2)	120.742	C13 C8 N2	119.6(2)	119.352
C20 C15 N1	119.5(2)	120.420	C9 C8 N2	119.0(2)	120.229
C16 C15 N1	119.1(2)	118.827	O2 C9 C10	126.2(2)	125.028
O3 C16 C17	125.2(2)	125.101	O2 C9 C8	115.4(2)	115.988
O3 C16 C15	116.5(2)	116.014	C10 C9 C8	118.4(2)	118.982
C17 C16 C15	118.4(2)	120.262	C9 O2 C14	117.9(2)	118.475
C16 O3 C21	116.7(2)	118.896	C11 C10 C9	119.9(3)	119.915
O3 C21 C22	107.2(2)	107.373	C10 C11 C12	121.4(3)	121.092
C18 C17 C16	119.9(2)	119.880	C13 C12 C11	119.6(3)	119.189
C19 C18 C17	121.3(2)	121.012	C12 C13 C8	119.2(3)	120.407
C18 C19 C20	119.6(3)	119.216			



Les tableaux suivants rassemblent les résultats expérimentaux et les résultats calculés des angles de torsion des molécules EMMTh2 et MMTh2.

**Tableau II.17: Angles de torsion (théorique et expérimental) de la molécule EMTh2.**

atomes	expérimental	théorique
C3 S1 C1 C4	174.5(2)	178.542
C3 S1 C1 C2	-3.33(19)	-0.206
C4 C1 C2 O1	3.7(4)	1.337
S1 C1 C2 O1	-178.4(2)	-179.778
C4 C1 C2 N1	-174.8(2)	-177.95
S1 C1 C2 N1	3.2(2)	0.934
O1 C2 N1 C3	-179.9(2)	179.177
C1 C2 N1 C3	-1.4(3)	-1.500
O1 C2 N1 C15	-3.1(4)	3.421
C1 C2 N1 C15	175.4(2)	-177.255
C2 N1 C3 S2	178.35(19)	-178.890
C15 N1 C3 S2	1.5(3)	-3.261
C2 N1 C3 S1	-1.1(3)	1.328
C15 N1 C3 S1	-177.95(18)	176.95
C1 S1 C3 N1	2.51(19)	-0.600
C1 S1 C3 S2	-176.95(17)	179.604
C3 N1 C15 C20	101.6(3)	93.280
C2 N1 C15 C20	-75.0(3)	-91.200
C3 N1 C15 C16	-75.3(3)	-87.925
C2 N1 C15 C16	108.1(3)	87.595
C20 C15 C16 O3	-178.0(2)	179.329
N1 C15 C16 O3	-1.2(3)	0.538
C20 C15 C16 C17	1.5(4)	-0.618
N1 C15 C16 C17	178.3(2)	-179.409
C17 C16 O3 C21	-21.0(4)	-2.072
C15 C16 O3 C21	158.5(2)	177.984
C16 O3 C21 C22	-167.2(2)	-179.399
O3 C16 C17 C18	178.0(3)	-179.567

C15 C16 C17 C18	-1.5(4)	0.375
C16 C17 C18 C19	0.4(4)	0.012
C17 C18 C19 C20	0.7(5)	-0.167
C16 C15 C20 C19	-0.4(4)	0.470
N1 C15 C20 C19	-177.2(2)	179.242
C18 C19 C20 C15	-0.7(4)	-0.074
C2 C1 C4 N2	179.2(2)	179.815
S1 C1 C4 N2	1.7(4)	1.169
C2 C1 C4 S3	-1.0(3)	-0.196
S1 C1 C4 S3	-178.63(14)	-178.841
N2 C4 S3 C6	0.12(18)	-1.281
C1 C4 S3 C6	-179.6(2)	178.727
C4 S3 C6 C5	-1.4(2)	0.367
S3 C6 C5 N2	2.3(3)	0.647
S3 C6 C5 C7	-177.3(2)	-179.180
C1 C4 N2 C5	-179.1(2)	-178.071

Tableau II.18 : Angles de torsion (théorique et expérimental) de la molécule MMTh2

atomes	expérimental	théorique
C3 S1 C1 C4	174.5(2)	178.542
C3 S1 C1 C2	-3.33(19)	-0.206
C4 C1 C2 O1	3.7(4)	1.337
S1 C1 C2 O1	-178.4(2)	-179.778
C4 C1 C2 N1	-174.8(2)	-177.95
S1 C1 C2 N1	3.2(2)	0.934
O1 C2 N1 C3	-179.9(2)	179.177
C1 C2 N1 C3	-1.4(3)	-1.500
O1 C2 N1 C15	-3.1(4)	3.421
C1 C2 N1 C15	175.4(2)	-177.255
C2 N1 C3 S2	178.35(19)	-178.890
C15 N1 C3 S2	1.5(3)	-3.261
C2 N1 C3 S1	-1.1(3)	1.328

C15 N1 C3 S1	-177.95(18)	176.95
C1 S1 C3 N1	2.51(19)	-0.600
C1 S1 C3 S2	-176.95(17)	179.604
C3 N1 C15 C20	101.6(3)	93.280
C2 N1 C15 C20	-75.0(3)	-91.200
C3 N1 C15 C16	-75.3(3)	-87.925
C2 N1 C15 C16	108.1(3)	87.595
C20 C15 C16 O3	-178.0(2)	179.329
N1 C15 C16 O3	-1.2(3)	0.538
C20 C15 C16 C17	1.5(4)	-0.618
N1 C15 C16 C17	178.3(2)	-179.409
C17 C16 O3 C21	-21.0(4)	-2.072
C15 C16 O3 C21	158.5(2)	177.984
C16 O3 C21 C22	-167.2(2)	-179.399
O3 C16 C17 C18	178.0(3)	-179.567
C15 C16 C17 C18	-1.5(4)	0.375
C16 C17 C18 C19	0.4(4)	0.012
C17 C18 C19 C20	0.7(5)	-0.167
C16 C15 C20 C19	-0.4(4)	0.470
N1 C15 C20 C19	-177.2(2)	179.242
C18 C19 C20 C15	-0.7(4)	-0.074
C2 C1 C4 N2	179.2(2)	179.815
S1 C1 C4 N2	1.7(4)	1.169
C2 C1 C4 S3	-1.0(3)	-0.196
S1 C1 C4 S3	-178.63(14)	-178.841
N2 C4 S3 C6	0.12(18)	-1.281
C1 C4 S3 C6	-179.6(2)	178.727
C4 S3 C6 C5	-1.4(2)	0.367
S3 C6 C5 N2	2.3(3)	0.647
S3 C6 C5 C7	-177.3(2)	-179.180
C1 C4 N2 C5	-179.1(2)	-178.071

### 2.3. Liaisons hydrogènes et analyse de la surface Hirshfeld

- Liaison hydrogène :

La liaison hydrogène assure la stabilité des composés moléculaires. C'est une liaison chimique non covalente de type dipôle-dipôle entre deux molécules ou entre deux groupements d'une molécule.

Elle est définie essentiellement comme l'interaction entre deux molécules :

- Une molécule qui possède un atome donneur d'électrons (O, N).
- Une molécule qui possède un atome H accepteur d'électrons (OH, NH<sub>2</sub>).

La liaison consiste à transférer partiellement un électron célibataire sur le groupement H.

Les liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires ou intermoléculaires, aussi la liaison hydrogène est plus forte lorsque le donneur est plus électronégatif.

Elle est définie par trois variables :

- La distance donneur-hydrogène : A-H.
- La distance hydrogène-accepteur : H...D.
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur : A-H...D.

#### Les liaisons hydrogène au sein du composé EMTH2 :

Pour le cristal EMTh<sub>2</sub>, les liaisons hydrogène de type C-H...O et C-H... sont regroupées dans le tableau II.10.

**Tableau II.19 : liaisons hydrogènes du cristal EMTH2.**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C21 – H21A...S2	0.97	2.92	3.856 (8)	161.8
C22 – H22B...O2	0.96	2.74	3.530 (8)	139.5
C19 – H19...S2	0.93	2.85	3.750 (11)	161.3
C5 – H5A...O1	0.98	2.59	3.559 (8)	167.6
C13 – H13...O1	0.93	2.59	3.482 (8)	160.4
C7 – H7C...O3	0.96	2.46	3.277 (8)	141.7

**Les liaisons hydrogènes au sein de la molécule MMTh2 :**

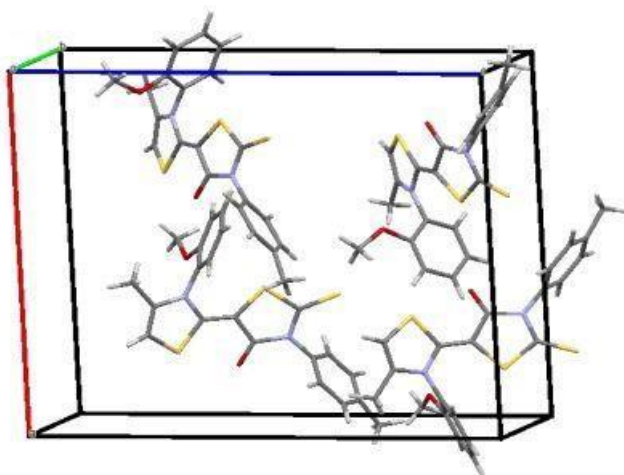
Le tableau suivant rassemble les liaisons hydrogène de type C-H...O et C-H...S pour la molécule MMTh2.

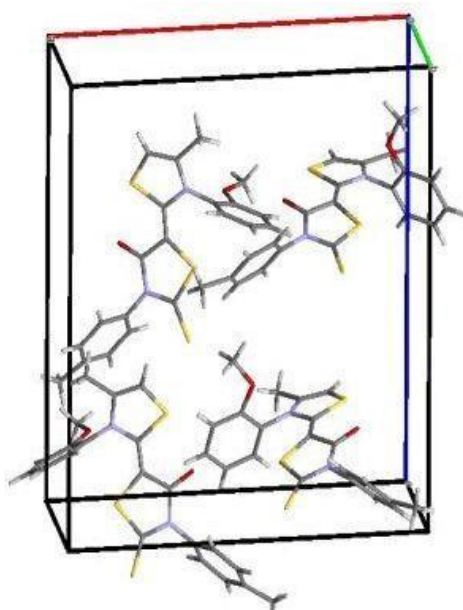
**Tableau II.20 : liaisons hydrogènes du cristal EMTh2.**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C8 – H8C...O3	0.96	2.64	3.318(3)	127.6
C7 – H7B...O2	0.96	2.68	3.530 (8)	139.5
C6 – H6...O2	0.93	2.85	3.750 (11)	161.3
C17 – H17C...S3	0.96	2.46	3.277 (8)	141.7

**- Empilement moléculaire cristallin :**

L'empilement moléculaire dans un cristal est assuré par les liaisons hydrogènes, pour les deux molécules EMTh2 et MMTh2 la maille élémentaire est composée de quatre motifs qui se répètent dans les trois dimensions. Les figures suivantes montrent l'empilement moléculaire dans les deux molécules.

**Figure II. :** Empilement moléculaire de la molécule EMTh2



**Figure II. :** Empilement moléculaire de la molécule MMTh2

#### Analyse de la surface d'Hirshfeld :

Il est communément connu que l'analyse de surface d'Hirshfeld (HS) représente une approche unique pour comprendre les différentes interactions intermoléculaires dans la structure cristalline. Aussi, elle est considérée comme un outil nécessaire pour comprendre la construction d'un cristal.

Basé sur la distribution de densité électronique, la HS moléculaire est la somme des densités électronique d'atomes sphériques [50]. En revanche, le tracé des empreintes dérivées du HS contribue à une collecte d'informations quantitatives concernant chaque interaction intermoléculaire dans l'ensemble du cristal.

L'analyse de la surface d'Hirshfeld a été réalisé grâce au logiciel Crystal Explorer [51], en utilisant la distance normalisée par rapport aux rayons de Van Der Waals des atomes  $d_{norm}$ , défini comme suit :

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}} \quad \text{Équation II.4}$$

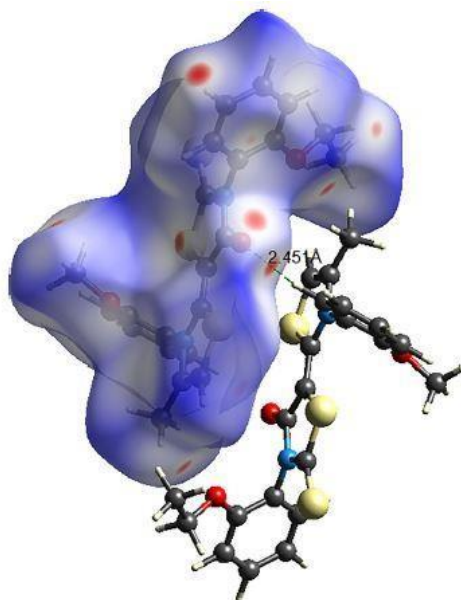
Ou :

$d_e$  : La distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'extérieur à cette surface.

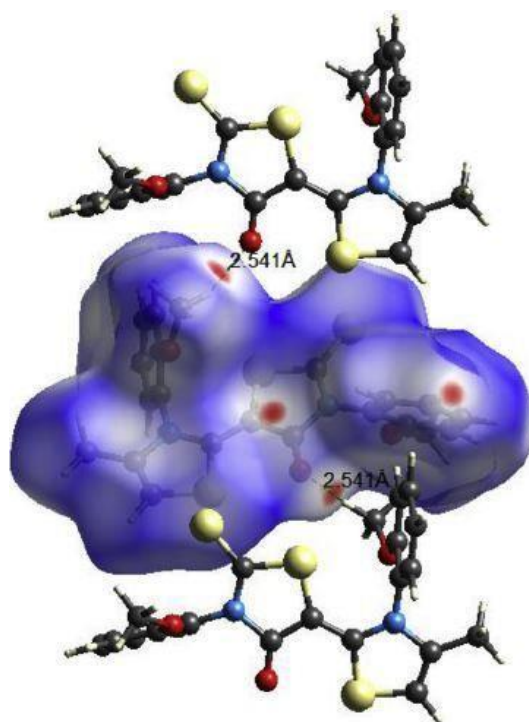
$d_i$  : la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'intérieur de la surface.

$r^{vdw}$  : le rayon de Van Der Waals des atomes.

Les figures suivantes représentent les SH tridimensionnelles des deux molécules étudiées.



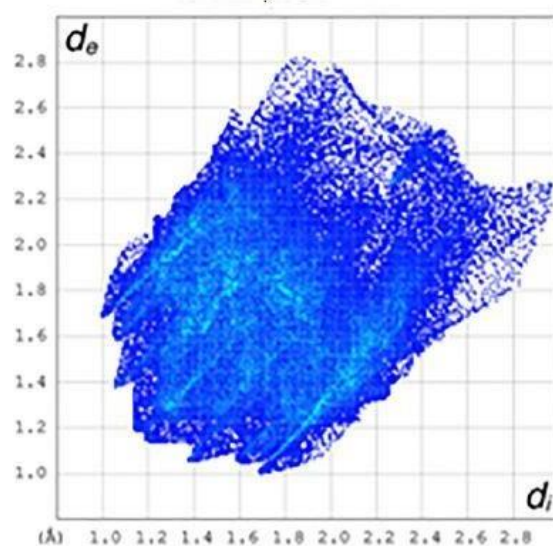
**Figure II.14** : Surface d'Hirshfeld de la molécule EMTh2.



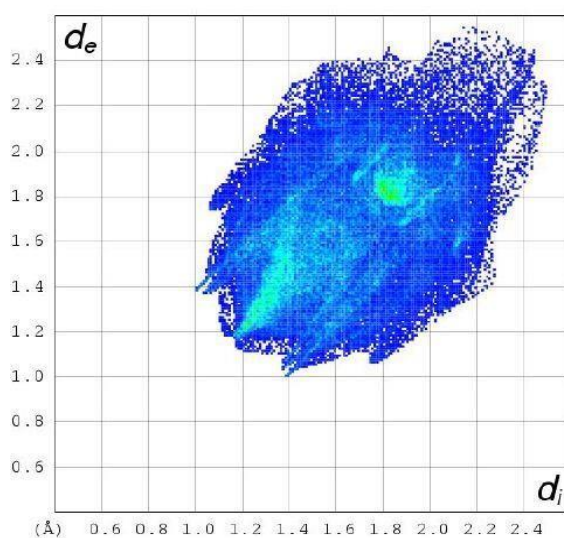
**Figure II.15** : Surface d'Hirshfeld de la molécule MMTh2.

On remarque la présence de points rouges sur les cartes qui représentent les contacts les plus proches, plus proche que la somme des rayons de Van Der Waals, tandis que la couleur blanche désigne les distances intermoléculaires à proximité de Van Der Waals séparation, et la couleur bleue indique un contact plus long [53-54].

L’empreinte en 2 dimensions qui donne  $d_e$  en fonction de  $d_i$  pour les deux molécules étudiées sont montrées dans les figures qui suivent :



**Figure II.16 :** Empreinte 2D de la surface Hirshfeld de la molécule EMTh2.



**Figure II.17 :** Empreinte 2D de la surface Hirshfeld de la molécule MMTh2.

De ces figures, on conclut que les interactions de type H...H sont les plus importants car, elles contribuent avec un pourcentage de 42 % pour le composé EMTh2 et 38.8 % pour le composé MMTh2.



**Bibliographie :**

- [1] S. Saeed, N. Rachid, P.G. Jones, R. Hussain, M.H. Bhatti, Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure and antifungal activity of thiourea derivatives containing a thiazole moiety, *Cent. Eur. J. Chem.* 8, 550–558, (2010). doi: 10.2478/s11532-010-0014-2 .
- [2] T.V. Shokol, N.V. Gorbulyenko, A.V. Turov, V.P. Khilya, Synthesis of 6-alkyl-4-[5-dialkylaminomethyl-4-(4-methyl-1,3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-3-yl]-1,3-benzenediols, *Chem. Heterocycl. Compd.* 49, 325–330, (2013). doi: 10.1007/s10593-013-1250-0.
- [3] V. Smokal, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, A. Kolendo, B. Sahraoui, Non-linear optical properties of thiazolidinone derivatives, *Opt. Mater.* 31, 554–557 (2009). doi: 10.1016/j.optmat.2007.10.019.
- [4] V. Smokal, A. Kolendo, O. Krupka, B. Derkowska, R. Czaplicki, B. Sahraoui, New methacrylic oxazolone and thiazolidinone containing polymers for nonlinear optical applications, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 485, 1011–1018, (2008). doi: 10.1080/15421400801926172 .
- [5] V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo, B. Derkowska, R. Czaplicki, B. Sahraoui, Synthesis , Polymerization Ability , Nonlinear Optical Properties of Methacrylic Monomers and Polymers With Benzylidene Moiety. 1(3):131-135. (2007). doi.org/10.23939/chcht01.03.131
- [6] K. Toubal, N. Boukabcha, Ö. Tamer, N. Benhalima, S. Altürk, D. Avcı, A. Chouaih, Y. Atalay, A. Djafri, F. Hamzaoui, Spectroscopic (FT-IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR) characterization and density functional theory calculations for (Z)-5-(4-nitrobenzylidene)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO), *Journal of Molecular Structure*, 1147:(2017), 569-581.
- [7] V. Smokal, A. Kolendo, O. Krupka. *Molecular Crystals and Liquid Crystals New Methacrylic Oxazolone and Thiazolidinone Containing Polymers for Nonlinear Optical Applications.* *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 485:263-270. (2012). doi: 10.1080/15421400801926172.
- [8] A. Lakhdar Toumi, A. Khelil, J. C. Bernède, Y. Mouchaal, A. Djaafri K. Toubal, L. Hellal, L. Cattin, Optimum Compromise Between Optical Absorption and Electrical Property of the Planar Multi-Heterojunction Organic Solar Cells Based With New Thiazol Derivative, the (2-Thioxo-3-N-(2-Methoxyphenyl) Thiazolidin-4-One), As Electron Donor. *Surf Rev Lett.* 22(2):1550025\_1-8. (2015). doi:10.1142/S0218625X15500250.
- [9] 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. *Eur Phys J Appl Phys.* 50(3):30403. (2010). doi:10.1051/epjap/2010062.

[10] A. Barakat, H. Najjar, A. Al Majid, S. Soliman,, Y. Mabkhot, , M. Al-agamy, H. Ghabbour, H.K. Fun, Synthesis, molecular structure investigations and antimicrobial activity of 2-thioxothiazolidin-4-one derivatives. *J Mol Struct.* 1081:519-529. (2015). doi:10.1016/j.molstruc.2014.10.038.

[11] T.J. Shah, V.A. Desai. Synthesis of some novel fluorinated 4-thiazolidinones containing amide linkages and their antimicrobial screening. *Arkivoc.* 2007:218-228. (2007).

[12] M. Cacić, M. Molnar, B. Sarkanj, E. Has-Schön, V. Rajković. Synthesis and antioxidant activity of some new coumarinyl-1,3-thiazolidine-4-ones. *Molecules.* 15(10):6795-6809. (2010). doi:10.3390/molecules15106795.

[13] M.H Shih, F.Y, Ke. Syntheses and evaluation of antioxidant activity of sydnonyl substituted thiazolidinone and thiazoline derivatives. *Bioorganic Med Chem.* 12(17):4633-4643. (2004). doi:10.1016/j.bmc.2004.06.033.

[14] A. Kunzler, P.D. Neuenfeldt, A.M. das Neves, C.M. Pereira, G.H. Marques, P.S. Nascente, M.H. Fernandes, S.O. Hübner, W. Cunico Synthesis, antifungal and cytotoxic activities of 2-aryl-3-((piperidin-1-yl)ethyl)thiazolidinones. *Eur J Med Chem.;* 64:74-80.(2013). doi:10.1016/j.ejmech.2013.03.030.

[15] M. R. Bhosle, J. R. Mali , S. Pal, A.K. Srivastava, R.A. Mane, Synthesis and antihyperglycemic evaluation of new 2- hydrazolyl-4-thiazolidinone-5- carboxylic acids having pyrazolyl pharmacophores. *Bioorg. Med. Chem. Lett.;*24:2651-2654. (2014). doi: 10.1016/j.bmcl.2014.04.064

[16] S. Jain, A. Kumar, M. Kumar, N. Jain. Synthesis and antibacterial studies of 2-aryl-3-alkanamido-4H-thiazolidin-4-one derivatives. *Arab. J. Chem.* 2016;9 :S290-S295. doi:10.1016/j.arabjc.2011.04.009.

[17] K. Koya, Y. Li, H. Wang, T. Ukai, N. Tatsuta, M. Kawakami, Shishido, L. B Chen. MKT-077, a Novel Rhodacyanine Dye in Clinical Trials, Exhibits Anticarcinoma Activity in Preclinical Studies Based on Selective Mitochondrial Accumulation. *CANCER RESEARCH.* ;56:538-543. 95, (1996). PMID: 8564968.

- [18] J. Senkiv, N. Finiuk, D. Kaminsky, D. Havrylyuk, M. Wojtyra, I. Kril, A. Gzella, R. Stoika, R. Lesyk. 5-Ene-4-thiazolidinones induce apoptosis in mammalian leukemia cells. *Eur J Med Chem.*;117:33-46. (2016). doi:10.1016/j.ejmech.2016.03.089.
- [19] Z. Beharry, M. Zemskova, S. Mahajan, F. Zhang, J. Ma, Z. Xia, M. Lilly, C. D. Smith, A. S. Kraft. Novel benzylidene-thiazolidine-2,4-diones inhibit Pim protein kinase activity and induce cell cycle arrest in leukemia and prostate cancer cells. *Mol Cancer Ther.* 8(6):1473-1483. (2009). doi:1535-7163.MCT-08-1037
- [20] R.K Rawal, R. Tripathi, S.B Katti, C. Pannecouque, E. De Clercq. Design, synthesis, and evaluation of 2-aryl-3-heteroaryl-1,13-thiazolidin-4-ones as anti-HIV agents. *Bioorg Med Chem.*;15(4):1725-1731. (2007). doi:10.1016/j.bmc.2006.12.003.
- [21] K.D Hargrave, F.K Hess, J.T Oliver. N-(4-Substituted-thiazolyl) oxamic acid derivatives, new series of potent, orally active antiallergy agents. *J. Med. Chem.* 1983;26(8):1158-1163. doi: 10.1021/jm00362a014
- [22] D. Havrylyuk, L. Mosula, B. Zimenkovsky, O. Vasylenko, A. Gzella, R. Lesyk. Synthesis and anticancer activity evaluation of 4-thiazolidinones containing benzothiazole moiety. *Eur J Med Chem.* 2010;45(11):5012-5021. doi:10.1016/j.ejmech.2010.08.008.
- [23] D. Kaushik, D. Paliwal, A. Kumar. 2D QSAR and Molecular docking studies of chloroquinethiazolidinone derivatives as potential pfLDH inhibitors of *Plasmodium falciparum*. *Int. J. Pharmacol. Pharm. Sci.* 2015 ;2(5) :42-53. doi: 10.1.1.736.3692.
- [24] L. Servant, G. Le Bourdon, T. Buffeteau, Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en œuvre, Groupe de spectroscopie moléculaire, Institut des sciences moléculaires, Université Bordeaux 1. (2011).
- [25] B. H. Stuart, infrared spectroscopy: fundamentals and applications, John Wiley and Sons, New York, 2004.
- [26] M.H. Jamroz, Vibrational Energy Distribution Analysis, VEDA 4 Computer Program, Poland, 2004.
- [27] National Institute of Standards and Technology, Vibrational Frequency Scaling Factors on the Web, <http://srdata.nist.gov/cccbdb/vsf.asp>.

- [28] : A. Haque, M.F. Hsieh, S.I. Hassan, M.S.H. Faizi, A. Saha, N. Dege, J.A. Rather, M.S. Khan, Synthesis, characterization, and pharmacological studies of ferrocene-1H-1,2,3-triazole hybrids, *J. Mol. Struct.* 1146 536–545, (2017). doi: 10.1016/j.molstruc.2017.06.027 .
- [29] :R.M. Silverstein , F.X. Webster , *Spectrometric Identification of Organic Com- pounds*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York, (1998) .
- [30] : N.B. Colthup , L.H. Daly , E. Wiberley , *Introduction to Infrared and Raman Spec- troscopy*, Academic Press, New York, (1964) .
- [31] : Ö. Tamer, N. Dege, D. Avcı, Y. Atalay, İ.Ö. İlhan, M. Çadır, Synthesis, structural and spectroscopic evaluations and nonlinear optical properties of 3, 5-bis(4- methoxyphenyl)-4, 5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioic O-acid, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 137 1387–1396, (2015). doi: 10.1016/j.saa.2014. 08.111.
- [32] K. Užarevi, M. Rub, V. Stilinovi, B. Kaitner, M. Cindri, Keto-enol tau- tomerism in asymmetric Schiffbases derived from p -phenylenediamine, *J. Mol. Struct.* 984 232–239, (2010). doi: 10.1016/j.molstruc.2010.09.034 .
- [33] M. Odabasoglu, Ç. Albayrak, B. Kosar, O. Büyükgüngör, Synthesis, spectroscopic characterizations and quantum chemical computational studies of ( Z )-4-[( E )-p- tolyldiazenyl]-6-[(2-hydroxyphenylamino)methylene]-2- methoxycyclohexa-2,4-dienone, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spec- trosc.* 92 357–364, (2012). doi:10.1016/j.saa.2012.02.101 .
- [34] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Cambridge, (2002).
- [35] K. Wolinski, J.F. Hinton, P. Pulay, Efficient implementation of the gauge- independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations, *J. Am. Chem. Soc.* 112 8251–8260, (1990). doi: 10.1021/ja0 0179a0 05.
- [36] K. Pihlaja , E. Kleinpeter , *Carbon-13 NMR Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis*, Wiley-VCH, Michigan, (1994).
- [37] R.M. Silverstein, G.C. Bassler , T.C. Morrill , *Spectrometric Identification of Or- ganic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, (1981) .
- [38] S. Demir, A.O. Sarioglu, S. Güler, N. Dege, M. Sönmez, Synthesis, crystal structure analysis, spectral IR, NMR UV-vis investigations, NBO and NLO of 2-benzoyl-N-(4-

chlorophenyl)-3-oxo-3-phenylpropanamide with use of X-ray diffractions studies along with DFT calculations, *J. Mol. Struct.* 1118 (2016) 316–324. doi: 10.1016/j.molstruc.2016.04.042 .

[39] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes*, Dunod, Paris, (2004).

[40] F. Furche, D. Rappoport, Density Functional Methods for Excited States" Equilibrium Structure and Electronic Spectra, in M. Olivucci (Eds.), *Computational Photochemistry Theoretical and Computational Chemistry Vol. 16*, Elsevier, Amsterdam, (2005).

[41] M. A.L. Marques, N. T. Maitra, F.M. S. Nogueira, E. K.U. Gross, A. Rubio, *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2012). doi:10.1007/978-3- 642-23518-4.

[42] F. B. Tamboura, *Spectroscopie Ultraviolette et visible, PC3513: Chimie analytique et spectroscopie*, Université Alioune DIOP de Bambey, (2014).

[43] A.J.C. Wilson, E. Prince. *International tables of crystallography*, vol. III, second edition, Kluwer Academic Publishers (1999).

[44] L.J. Farrugia, WinGX and ORTEP for Windows—An update, *J. Appl. Cryst.* 45 849–854, (2012). doi: 10.1107/S0021889812029111.

[45] G.M. Sheldrick, A. Short history of SHELX, *Acta Crystallogr. A* 64 112–122, (2008). doi: 10.1107/S0108767307043930.

[46] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. A* 71 3–8, (2015). doi: 10.1107/S2053229614024218.

[47] M. J. Frisch, G. W. Trucks, J. R. Cheesman; Elsevier Science, 679, (1996).

[48] W. Koch, A. Holthausen, *Chemist's Guide Density Functional theory*, Wiley-Vch, , 119. (2000).

[49] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C.

Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

[50] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 5., Semichem Inc., Shawnee Mission KS, (2009).

[28] R. Wan, L.-H. Yin, F. Han, B. Wang, J.-T. Wang, 2-(2,4-Dichlorophenyl)-3-[5-(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1,3-thiazolidin-4-one, *Acta Cryst. E* 64, o795, (2008). doi: 10.1107/S1600536808008465 .

[51] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* 11 19–32, (2009). doi: 10.1039/B818330A .

[52] A.D. Becke, Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 5648–5652, (1993). doi: 10.1063/1.464913 .

[53] P. Geerlings, F. De Proft, Conceptual DFT–The chemical relevance of higher response functions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 3028–3042, (2008). doi: 10.1039/B717671F .

[54] P.W. Ayers, J.S.M. Anderson, L.J. Bartolotti, Perturbative perspectives on the chemical reaction prediction problem, *Int. J. Quantum Chem.* 101 520–534, (2005). doi:10.1002/qua.20307.

## **Chapitre III**

# **Distribution de la densité électronique**

• Analyse thermique :

Introduction :

En fait, les atomes du cristal ne sont pas fixes, c'est-à-dire qu'il y a déplacement thermique. Sous l'influence de la température, les atomes vibrent autour d'une position d'équilibre, de sorte que l'amplitude de ces mouvements dépendra de la température expérimentale et de la nature des interactions dans le milieu cristallin.

Le déplacement thermique réduit l'amplitude du facteur structurel, autrement dit l'intensité de diffraction, de sorte que ces paramètres thermiques doivent être pris en compte.

Facteur d'agitation thermique :

De manière générale, l'impact de la température conduit les atomes du cristal à vibrer continuellement dans les trois directions. On appelle ce phénomène « agitation thermique », l'agitation isotrope est l'approximation la plus simple du mouvement thermique, l'atome j ayant une agitation thermique identique dans les 3 directions de l'espace ( $u_1^2 = u_2^2 = u_3^2$ ), on dit que le tenseur  $u_{ij}$  est isotrope et s'écrit de la manière suivante :

$$U_{ij} = u_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

On peut dire que l'atome j possède un déplacement quadratique moyen isotrope, ce qui veut dire une agitation thermique identique dans les trois directions. Le facteur de température s'écrit :

$$T_j = \langle \exp[-2\pi i \cdot U_j \cdot H^2] \rangle = \exp[-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2] \tag{Équation III.1}$$

Dans le cas contraire, ou les atomes ont des directions préférentiels, la magnitude de l'agitation thermique diffère de direction à une autre, donc le mouvement est anisotrope.

De cette manière la densité électronique de chaque atome est répartie dans un ellipsoïde, les caractéristiques et l'orientation de chaque ellipsoïde dépend du réseau et de l'atome.

En général, l'effet de l'agitation thermique est égal à la distribution des électrons de l'atome sur un volume supérieure à celui de l'atome au repos. Alors, le facteur de diffusion de l'atome va décroître encore plus rapidement avec l'angle de diffraction  $\theta$ . Le facteur de structure s'écrit :

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \cdot T_j \tag{Équation III.2}$$

$T_j$  : facteur de température qui s'écrit :

$$T_j = \langle \exp(-\frac{1}{2} (2\pi(U_j H)^2)) \rangle \tag{Équation III.3}$$



Si  $U_1, U_2, U_3$  sont les composantes de  $U_j$  dans le réseau direct, alors le terme en exponentiel est écrit :

$$\vec{H} \cdot \vec{U}_j = H_1 \cdot U_1 + H_2 \cdot U_2 + U_3 \cdot H_3 \quad \text{Équation III.4}$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle (h \cdot U_1 + k \cdot U_2 + l \cdot U_3)^2 \rangle \quad \text{Équation III.5}$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle (h^2 \cdot U_1^2 + k^2 \cdot U_2^2 + l^2 \cdot U_3^2 + 2hkU_1 U_2 + 2hlU_1 U_3 + 2klU_2 U_3) \rangle \quad \text{Équation III.6}$$

Ou encore, en forme de matrice :

$$U_{ij} = u_{ij} = \begin{pmatrix} U_1^2 & U_1 U_2 & U_1 U_3 \\ U_2 U_1 & U_2^2 & U_2 U_3 \\ U_3 U_1 & U_3 U_2 & U_3^2 \end{pmatrix}$$

On conclut que : dans le cas de l'agitation isotrope on parle d'une sphère, en cas contraire (agitation anisotrope) il s'agit d'un ellipsoïde.

**Paramètres d'agitation thermique (ADPs) :**

Les tableaux suivant représentent les paramètres d'agitation thermique anisotropes ( $U_{ij}$ ) des atomes non hydrogène des molécules EMTh2 et MMTh2 respectivement d'une manière qu'on a six paramètres de vibration anisotrope, trois de ces paramètres indiquent l'orientation des axes principaux de l'ellipsoïde par rapport aux axes de la maille élémentaire, la direction du mouvement maximal est représenté par l'un de ces principaux axes, les deux autres sont perpendiculaires à celui-ci et entre eux. Les trois autres paramètres définissent la corrélation entre les trois déplacements sur les axes principaux définis précédemment [1].

Notons que l'expression agitation thermique déterminée remplace l'ensemble des modes de vibrations dans un cristal qui était le nuage de densité électronique lié à chaque atome.

Tableau III.1 : Paramètres thermiques anisotropes des atomes non hydrogène de la molécule EMTh2.

Atomes	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
S1	0.02461	0.02633	0.02473	-0.00542	-0.00905	0.00788
S2	0.03636	0.02642	0.03479	-0.00808	-0.01379	0.00281
S3	0.02545	0.02042	0.02674	-0.00166	-0.00382	0.00334
N1	0.01732	0.02328	0.01977	0.00055	-0.00411	0.00072
N2	0.02002	0.01923	0.01947	-0.00021	-0.00428	0.00025
O1	0.02819	0.02443	0.02416	-0.00258	-0.00481	0.00582
O2	0.03235	0.02589	0.02652	0.00259	0.00067	-0.00651
O3	0.01946	0.03663	0.02954	0.00211	-0.00138	-0.00204
C1	0.01810	0.02210	0.01757	0.00144	0.00049	0.00208
C2	0.01670	0.02268	0.01952	0.00337	-0.00035	-0.00147
C3	0.01919	0.02551	0.02225	-0.00215	0.00214	0.00100
C4	0.01872	0.01863	0.01759	0.00281	0.00135	-0.00047
C5	0.02185	0.02214	0.02692	-0.00135	-0.0442	-0.00493
C6	0.02697	0.02171	0.03424	-0.00235	-0.00862	-0.00213
C7	0.03661	0.03035	0.03803	-0.00583	-0.01855	0.00213
C8	0.01812	0.02217	0.02286	-0.00117	-0.00724	0.00282
C9	0.01915	0.02517	0.02673	0.00048	-0.00851	-0.00060
C10	0.02674	0.02310	0.04475	-0.00036	-0.01318	0.00372
C11	0.02482	0.03526	0.04724	-0.00822	-0.00995	0.01935
C12	0.02159	0.04715	0.03172	-0.00107	-0.00165	0.01395
C13	0.01994	0.03405	0.02250	0.00240	-0.00268	-0.00392
C14	0.04699	0.03963	0.04431	0.00639	-0.00334	-0.02113
C15	0.02208	0.02343	0.02129	-0.00047	-0.00581	0.00289
C16	0.02426	0.02081	0.02620	-0.00066	-0.00355	-0.00046
C17	0.02596	0.03195	0.03612	0.00473	-0.01302	-0.00016
C18	0.04179	0.03739	0.02638	0.00181	-0.1427	0.00131
C19	0.03990	0.04361	0.02165	0.00018	-0.00330	-0.00255
C20	0.02642	0.03472	0.02583	0.00323	-0.00269	0.00091
C21	0.01905	0.03698	0.04999	-0.00103	-0.00084	-0.00566
C22	0.03100	0.06178	0.06210	-0.00267	0.01137	0.00650

**Tableau III.2** : Paramètres thermiques anisotropes des atomes non hydrogène de la molécule MMTh2.

Atomes	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
N1	0.01722	0.02338	0.01956	0.00032	-0.00479	0.00047
N2	0.02001	0.01932	0.01961	-0.00013	-0.00418	0.00032
S1	0.02453	0.02687	0.02421	-0.00514	-0.00929	0.00796
S2	0.03647	0.02647	0.03426	-0.00871	-0.01341	0.00253
S3	0.02574	0.02075	0.02663	-0.00163	-0.00374	0.00312
O1	0.02299	0.02663	0.02986	-0.00268	-0.00421	0.00584
O2	0.03455	0.02479	0.02322	0.00249	0.00038	-0.00641
O3	0.01947	0.03697	0.02963	0.00251	-0.00190	-0.00194
C1	0.01841	0.02274	0.01763	0.00175	0.00147	0.00190
C2	0.01250	0.02269	0.01965	0.00336	-0.00075	-0.00117
C3	0.01597	0.02895	0.02186	-0.00269	0.00278	0.00096
C4	0.01847	0.01874	0.01778	0.00279	0.00146	-0.00077
C5	0.02185	0.02214	0.02692	-0.00135	-0.0442	-0.00487
C6	0.02697	0.02171	0.03424	-0.00235	-0.00862	-0.00226
C7	0.03661	0.03035	0.03803	-0.00583	-0.01855	0.00224
C8	0.01842	0.02217	0.02286	-0.00117	-0.00724	0.00271
C9	0.01885	0.02517	0.02673	0.00048	-0.00875	-0.00051
C10	0.02564	0.02310	0.04475	-0.00036	-0.01348	0.00348
C11	0.02482	0.03526	0.04724	-0.00822	-0.01014	0.01941
C12	0.02409	0.04715	0.03172	-0.00107	-0.00164	0.01201
C13	0.01994	0.03405	0.02250	0.00240	-0.00231	-0.00382
C14	0.04699	0.03963	0.04431	0.00639	-0.00375	-0.02128
C15	0.02208	0.02343	0.02129	-0.00047	-0.00557	0.00253
C16	0.02426	0.02081	0.02620	-0.00066	-0.00386	-0.00051
C17	0.02596	0.03195	0.03612	0.00473	-0.01312	-0.00021
C18	0.04179	0.03739	0.02638	0.00181	-0.01487	0.00141
C19	0.03990	0.04361	0.02165	0.00018	-0.00341	-0.00236
C20	0.02642	0.03472	0.02583	0.00323	-0.00237	0.00087
C21	0.01905	0.03698	0.04999	-0.00103	-0.00064	-0.00571

**Déplacements quadratiques moyens (MSDA) :**

Le déplacement quadratique moyen d'un atome (MSDA : Mean Square Displacement of Atoms), est expliqué par les fonctions de densité probablement des déplacements atomiques. Suivant le modèle de liaison de bloc rigide, les amplitudes de déplacement moyen sont illustrées par une paire d'atomes différents des hydrogènes qui ont caractérisé le paramètre de déplacement de différence,  $\Delta_{AB}$  évalué le long du vecteur, entre deux atomes. Prenant comme exemple, la molécule (A—B), elle est dite rigide si les amplitudes moyennes de vibration des deux atomes A et B sont égaux le long de la liaison, d'un autre terme :  $\Delta_{AB} = 0$ .

$$\Delta_{AB} = |Z_A^2 - Z_B^2|$$

$Z_A^2$  et  $Z_B^2$  représentent respectivement les amplitudes moyennes des déplacements des atomes A et B dans la même direction que la liaison A—B.

Notons que les amplitudes moyennes de vibration le long de la liaison ne sont pas proprement égales. Hirshfeld [2] propose que pour les atomes lourds (supérieur au carbone), la différence d'amplitudes  $\Delta_{AB}$  doit être inférieure à  $10 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ . Si cette condition est respectée pour l'ensemble des liaisons de la molécule, on peut dire que la déconvolution entre la distribution électronique et les facteurs d'agitation thermique est excellente. Dans les tableaux suivants sont listées les valeurs des déplacements quadratiques moyens (MSDA) des atomes appartenant aux composés EMTh2 et MMTh2 respectivement.

Il faut dire que, pour déterminer que la structure est bien affinée et basée sur des données de bonne qualité, les différences résultantes entre les déplacements quadratiques moyens projetés sur l'axe de la liaison doivent être inférieures à  $10 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ . On remarque que la valeur moyenne de  $\Delta_{AB} \leq 10 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ . Ce résultat montre que nos molécules forment bien un groupe rigide. Alors le modèle de Hirshfeld est bien vérifié pour les fragments de nos molécules.

**Tableau III.3** Différences entre les déplacements quadratiques moyens ( $10^{-4}$  MSDA) de toutes les paires d'atomes de la molécule EMTH2

ATOM	C7	C13	C12	C11	C10	C14	O2	C9	C8	N2	C5	C6	S3	C4	C20	C19	C18	C17	C22	C21	O3	C16	C15	S2	C3	N1	O1	C2	C1		
POSN	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
S1																									31					8	
C1														0																23	
C2																															
O1																															
N1																								3		22					
C3																															
S2																															
C15															11																
C16																															
O3																															
C21																															
C22																															
C17																															
C18																															
C19																															
C20																															
C4																															
S3																															
C6																															
C5																															
N2																															
C8																															
C9																															
O2																															
C14																															
C10																															
C11																															
C12																															
C13																															

**Tableau III.4** Différences entre les déplacements quadratiques moyens ( $10^{-4}$  MSDA) de toutes les paires d'atomes de la molécule MMTH2

ATOM->	C7	C13	C12	C11	C10	C14	O2	C9	C8	N2	C5	C6	S3	C4	C20	C19	C18	C17	C21	O3	C16	C15	S2	C3	N1	O1	C2	C1
POSN->	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
S1																									33			
C1														0												-41		7
C2																									-27			
O1																												
N1																								5		23		
C3																												
S2																												
C15															12													
C16																												
O3																												
C21																												
C17																												
C18																												
C19																												
C20																												
C4																												
S3																												
C6																												
C5																												
N2																												
C8																												
C9																												
O2																												
C14																												
C10																												
C11																												
C12																												
C13																												

**Modèle de bloc rigide :**

Pour les molécules et les fragments rigides, on peut décomposer le tenseur U en :

$T_{ij} = \langle t_i, t_j \rangle$  Pour la Translation

$L_{ij} = \langle \lambda_i, \lambda_j \rangle$  Pour la Libration

$S_{ij} = \langle \lambda_i, t_j \rangle$  Pour la corrélation entre Translation et Libration

Les tenseurs T et L sont symétriques et ont 6 composantes indépendantes et décrivent respectivement les mouvements de translation et libration de la molécule. Ces tenseurs à eux seuls ne suffisent pas pour décrire le mouvement thermique d'une molécule dans l'approximation des molécules rigides. Alors, il nous faut introduire le tenseur S, qui lui, représente le couplage libration-translation.

Si l'amplitude de libration est faible, le mouvement se fera le long du vecteur  $\vec{U} = \frac{\vec{AB} \wedge \vec{AC}}{|\vec{AB} \wedge \vec{AC}|}$  passant par le point C.

Pour avoir le module de l'amplitude de libration, on calcule le produit de la racine carrée du déplacement quadratique moyen U par la distance D du point C à l'axe de libration.

$$\vec{D} = \frac{\vec{AB} \wedge \vec{AC}}{|\vec{AB}|}$$

Le tenseur d'agitation thermique de l'atome C qui appartient au segment R, est écrit de la manière suivante :

$$U_{ij} = T_{ij} + G_{ijkl}L_{kl} + H_{ijkl}S_{kl} + D^2\Omega^2n_in_j \quad \text{Équation III.7}$$

$$\text{Où } DL_{ij}D^T = G_{ijkl} \text{ et } D^TS_{ij} + DS^{*T} = H_{ijkl}S_{kl} \quad \text{Équation III.8}$$

D'autres termes  $D^2\Omega^2n_in_j$  qui correspondent au mouvement de libration sont ajoutés au déplacement moléculaire T, L et S.

Nous avons réalisé une analyse thermique pour nos deux composés étudiés à l'aide du programme THMA14 [3] pour obtenir les tenseur TLS. On les obtient grâce à un affinement par la méthode des moindres carrés, la sélection du groupe rigide est l'élément principal de la méthode TLS.

Pour la molécule EMTh2, on suggère deux axes de libration autour des liaisons C15-N1 et C8-N2. Ces composantes des tenseurs TLS sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau III.5** : Composantes des tenseur TLS pour la molécule EMTh2.

T (Å <sup>2</sup> )		
0.00136	-0.00013	0.00097
	0.00062	-0.0002
		0.00126
L (rad <sup>2</sup> )		
0.01986	0.00039	-0.0010
	0.02067	0.00026
		0.01947
S (Å. rad)		
0.00609	0.01034	-0.00523
-0.00842	-0.00090	0.00408
0.00684	0.00689	-0.00519



Pour le composé MMTh2, les deux axes de libration suggérer sont autour des liaisons C15-N2 et C7-N1. Les composantes des tenseurs TLS sont listées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.6 :** Différences entre les déplacements quadratiques moyens ( $10^{-4}$  MSDA) de toutes les paires d'atomes de la molécule.

T ( $\text{\AA}^2$ )		
0.00129	-0.00016	0.00095
	0.00071	-0.0011
		0.00119
L ( $\text{rad}^2$ )		
0.00129	-0.00016	0.00095
	0.00071	-0.0011
		0.00119
S ( $\text{\AA} \cdot \text{rad}$ )		
0.00614	0.01109	-0.00536
-0.00853	-0.00090	0.00406
0.00686	0.00694	-0.00523

### Affinement multipolaire :

Suite aux travaux menés au niveau de notre laboratoire (LTPS) sur les analyses de la densité électronique pour des petites molécules organique [4-7], nous allons dans cette partie exposer la méthode de l'affinement multipolaire et ces modèles qu'on utilise pour étudier la densité électronique et aussi l'analyse topologique de la densité de charge dans les différents plans de nos molécules.

### Model multipolaire de Stewart [8] :

Dans une liaison chimique, au niveau des couches intérieures (cœur), la densité électronique n'est pas affectée par l'environnement atomique, on considère donc que pour chaque atome le cœur est stable et que la déformation ne touche que les électrons de valence. Le facteur de diffusion s'écrit sous la forme suivante :

$$f_j(\mathbf{s}) = f_j^c(\mathbf{s}) + f_j^v(\mathbf{s}) \quad \text{Équation III.9}$$

Pour le modèle de Stewart, la densité électronique est mise sous la forme suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{l=0}^L \left[ \sum_{m=0}^l \frac{C^e}{jlm} B^e(\mathbf{r} - \vec{r}_j) + \sum_{m=0}^l \frac{C^0}{jlm} B^0(\mathbf{r} - \vec{r}_j) \right] \quad \text{Equation III.10}$$



Ou  $\vec{r}_j$  décrit la position du noyau j,  $C_{jlm}^e$   $C_{jlm}^0$  sont les coefficients de population électronique des fonctions de bases  $B_{jlm}^e$   $B_{jlm}^0$  respectivement définis par :

$$B_{jlm}^e = \frac{1}{4\pi} R_{jl}(\vec{r}_j) P_{lm}(\cos \theta_j) \sin(m\varphi_j) \quad \text{Equation III.11}$$

$$B_{jlm}^0 = \frac{1}{4\pi} R_{jl}(\vec{r}_j) P_{lm}(\cos \theta_j) \cos(m\varphi_j) \quad \text{Équation III.12}$$

$R_{jl}$  : la fonction radiale d'ordre l définie par Slater

$P_{lm}$  : la fonction de Legendre associée.

D'après les formules précédentes, le facteur de diffusion d'un atome j est écrit :

$$f_j(\mathbf{s}) = f_j^c(\mathbf{s}) + f_j^v(\mathbf{s}) \quad \text{Équation III.13}$$

$$f_j^v(\mathbf{s}) = \sum_{l=0}^{\infty} [\sum_{m=0}^l C_{jlm}^e f_{jlm}^e(\mathbf{s}) + \sum_{m=0}^l C_{jlm}^0 f_{jlm}^0(\mathbf{s})] \quad \text{Équation III.14}$$

$$f_j^c(\mathbf{s}) = 2 \int_0^{\infty} R_j^c(r) J_0(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) r^2 dr \quad \text{Équation III.15}$$

Nous définirons les repères des fonctions de base pour tous les atomes selon les axes cristallographiques.

### Modèle multipolaire de Hansen – Coppens [9] :

Généralement, ce modèle est plus efficace, il rend compte de l'asphéricité des électrons de valence et se rapproche donc de la réalité, puisque les environnements atomiques impliqués dans les cristaux ne sont pas sphériques. Il a été largement utilisé pour décrire les distributions expérimentales de la densité électronique.

Comme dans le modèle multipolaire de Stewart, la densité électronique est décrite comme une contribution des électrons du cœur d'une part et des électrons de valence d'autre part. Cette dernière est liée au développement des harmoniques sphériques Compatible avec la symétrie des positions occupées par chaque atome. La densité électronique du pseudo atome k est donnée par le développement suivant :

$$\rho_k(\vec{r}) = P_k^c \rho_k^c(\vec{r}) + P_k^v \rho_k^v(k' \vec{r}) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} k''_{kl} R_{kl}(k'' \vec{r}) P_{klm} Y_{klm} \left(\frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}\right) \quad \text{Équation III.16}$$

$R_{kl}(\varpi)$  est la fonction radiale définie par  $R_{kl}(\varpi) = N_l r^{nl} e^{-\xi r}$  ou  $N_l = \frac{\xi^{n_l+3}}{(n_l+2)!}$  Est le facteur de normalisation.

Le facteur de diffusion de l'atome  $j$  est écrit sous la forme suivante :

$$f_j(s) = f_j^c(s) + f_j^v(s) + \sum_{l,m} \frac{P_{l,m}}{K_j^l} Y_{l,m}(\frac{s}{|s|}) \quad \text{Équation III.17}$$

Avec :  $f_{jl}^v(s) = 2\pi j^l \int_0^\infty R_{jl}(\varpi) J_l(2\pi s \varpi) r^2 dr$

Où  $J_l$  désigne la fonction de Bessel sphérique d'ordre  $l$ .

**Distribution de la densité électronique :**

**1- Densité de déformation expérimentale :**

Le calcul de la densité électronique de déformation expérimentale se réalise à partir des données structurales obtenus après l'affinement sphérique, d'une manière que ces données permettent également de calculer les facteurs de structure des atomes selon le modèle sphérique.

La densité électronique de déformation est écrite :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{obs}(\vec{r}) - \rho_{sph}(\vec{r}) \quad \text{Équation III.18}$$

Où :

$\rho_{obs}$  : densité électronique observée.

$\rho_{sph}$  : densité du cristal qui est défini comme une superposition de la densité électronique des atomes supposés sphériques et neutres ( $r$ )

$\Delta\rho$  : L'interaction entre les électrons de valence des atomes engagés dans les différentes liaisons chimiques.

Elle est écrite aussi en fonction des facteurs de structures :

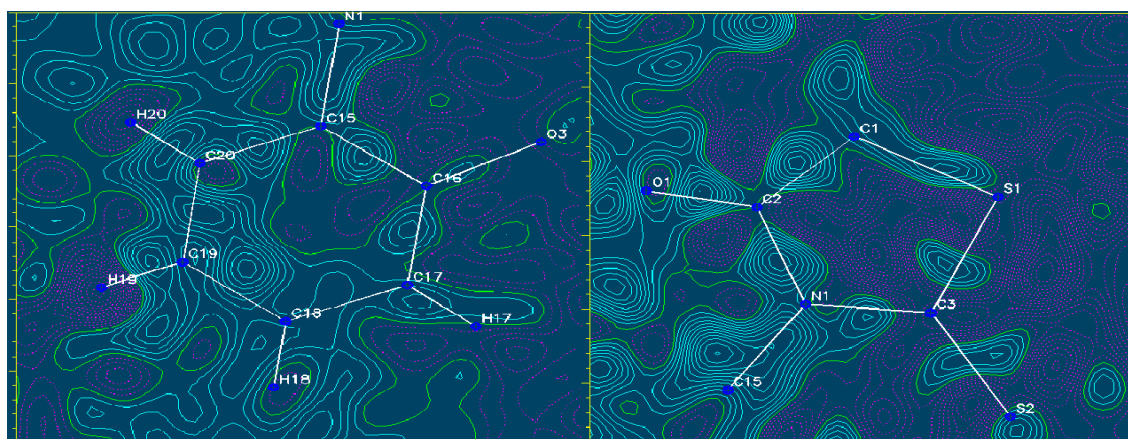
$$\Delta\rho_{exp}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_H \{ F_{obs}(\vec{H}) | e^{i\varphi_{sph}} - F_{sph}(\vec{H}) | e^{i\varphi_{sph}} \} \quad \text{Équation III.19}$$

On suppose que  $\varphi_{obs} = \varphi_{sph}$  (puisque  $\varphi_{obs}$  est indéterminé), on obtient :

$$\Delta\rho_{exp}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_H \{ F_{obs}(\vec{H}) | - F_{sph}(\vec{H}) | \} e^{i\varphi_{sph}} e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad \text{Équation III.20}$$

Il faut dire que l'exactitude sur  $\Delta\rho_{exp}(\vec{r})$  découle de l'hypothèse de l'égalité  $\varphi_{obs} = \varphi_{sph}$ . c'est ce qu'on appelle le problème de phase [9]. Pour les structures centrosymétriques, la situation est plus favorable où les phases  $\varphi_{obs}$  et  $\varphi_{sph}$  prennent nécessairement les valeurs 0 ou  $\pi$ . Par contre, dans le cas contraire, la phase peut prendre toutes valeurs comprises entre 0 et  $2\pi$  où son

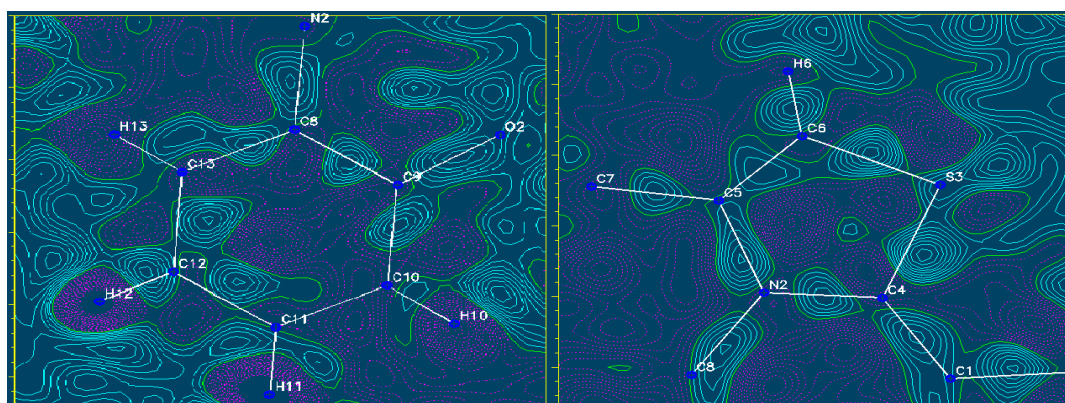
estimation est très délicate. Les figures suivantes représentent des cartes de densité de déformation expérimentales pour les composés EMTh2 et MMTh2 respectivement.



(A) Cycle benzénique

(B) Fragment rhodanine

**Figure III.1** Cartes de déformation expérimentale dans les différents plans de la molécule EMTh2



(A) Cycle benzénique

(B) Fragment rhodanine

**Figure III.2** Cartes de déformation expérimentale dans les différents plans du composé MMTh2

### Densité de déformation dynamique :

Une représentation plus précise de la densité électronique de l'atome nécessite un modèle qui tient compte de l'asphéricité des électrons de valence, puisque l'environnement des atomes à l'intérieur du cristal est non sphérique. Le modèle le plus adéquat est celui de Hansen-Coppens [9]. Cette grandeur est illustrée par une série différentielle entre les facteurs de structure calculés par le modèle multipolaire et les facteurs de structure du modèle des atomes sphériques :

$$\Delta\rho_{dyn}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_H \left( F_{obs}(\vec{H}) - F_{mul}(\vec{H}) \right) e^{i\varphi_{mul}} e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad \text{Équation III.21}$$

$|F_{mul}(\vec{H})|$  : Module du facteur de structure, par le modèle multipolaire.

$\varphi_{mul}$  : Phase du facteur de structure, par le modèle multipolaire.

Cette densité est calculée à partir des paramètres structuraux obtenus par l'affinement multipolaire de telle sorte que ce modèle introduit la convolution de la densité électronique avec l'agitation thermique. Aussi, l'équation précédente nous permet de filtrer le bruit de fond correspondant aux différentes lacunes expérimentales, et donc de décrire plus correctement la distribution de charge autour des différents atomes. Les renseignements obtenus à partir des cartes dynamiques sont un premier test de conformité du modèle utilisé pour la description de la densité électronique de la molécule. On utilisant le programme MOPRO [10-11], nous avons obtenu des cartes de densité électronique. Selon plusieurs plans pour mieux visualiser la distribution de densité pour toutes les cartes, le pas de contour est de  $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . La couleur rouge représente Les densités électroniques négatives, d'autre part la couleur bleue représente les densités électroniques positives.

La figure suivante représente des cartes de densité présent pour la molécule EMTh2.

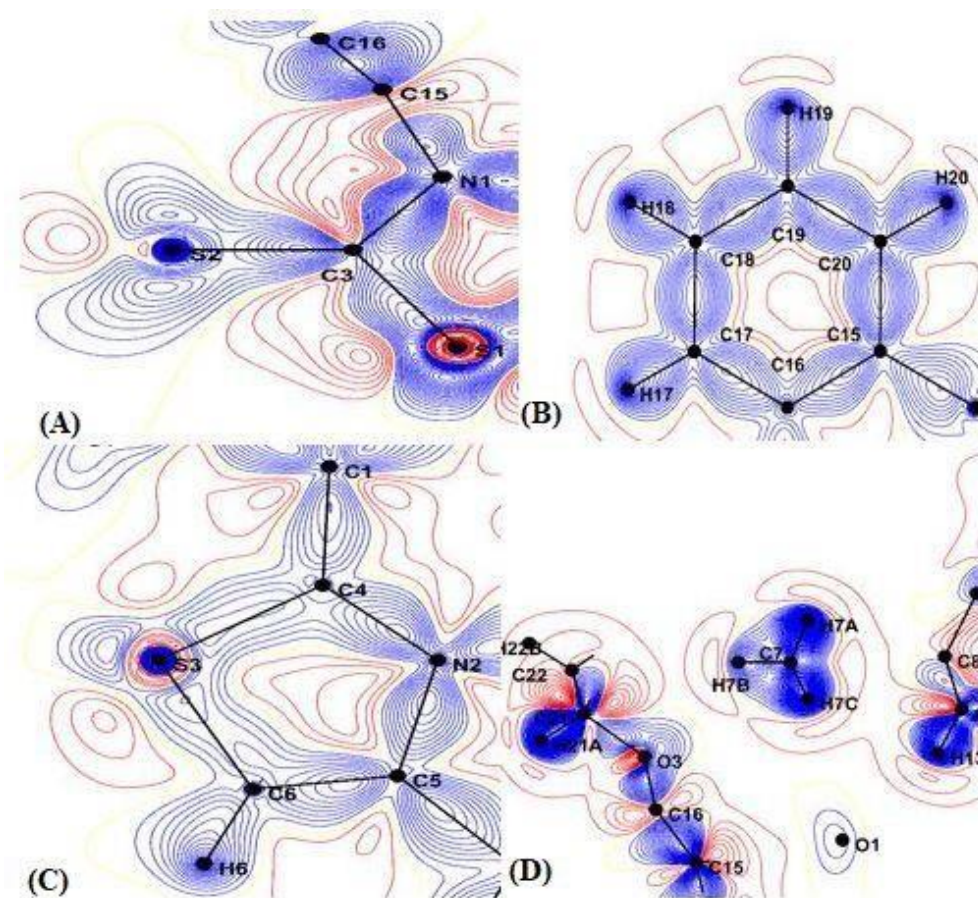


Figure III.3. Cartes de densité dynamique de la molécule EMTh2



- La carte (A) : le plan couvrant les liaisons C3=S2 et C3-S1 De l'anneau rhodanine.
- La carte (B) : le cycle benzénique avec les carbones C15, C16, C17, C18, C19, C20.
- La carte (C) : l'anneau thiazolique avec les atomes S3, C4, C5, C6 et N2
- La carte (D) : le groupement méthoxyphényl
- Selon les cartes ci-dessus, on remarque que les pics de densité électronique sont centrés et bien localisés sur les liaisons et son absence sur les sites atomiques.
- La bonne résolution des pics des doublets libres de l'oxygène et d'azote.

La figure suivante montre des cartes de densités du composé MMTh2.

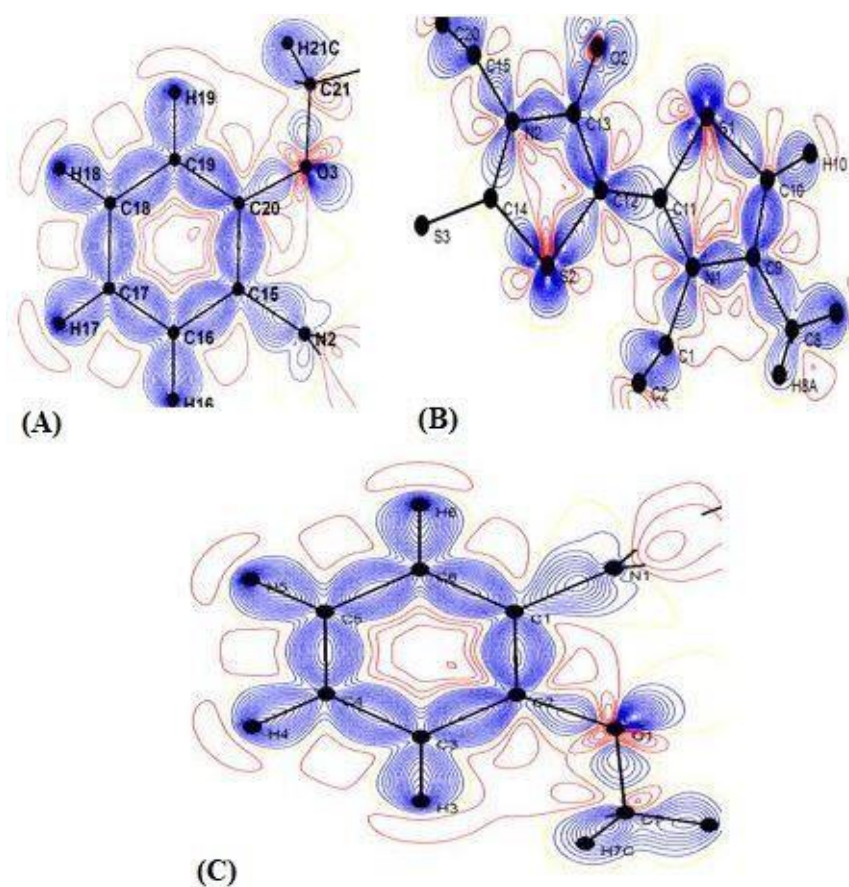


Figure III.4. Cartes de densité des molécules MMTh2.

- La carte (A) : le plan contenant le cycle benzénique avec les atomes de carbones : C15, C16, C17, C18, C19, C20.
- La carte (B) : les deux anneaux rhodanine et thiazole.
- La carte (C) : le groupement méthoxy phényle.
- A partir de ces cartes, on remarque toujours que les densités électroniques sont bien centrées et localisées sur les liaisons.
- Les doublets libres des atomes d'azote et d'oxygène sont bien résolus.

Grace à une bonne collecte des données qui conduisent à la résolution de la structure d'une bonne manière les cartes de déformation sont de bonnes qualités

**Densité électronique résiduelle :**

Les cartes de densité résiduelle résultent d'une série différence entre les facteurs de structure observés et ceux calculés par le modèle multipolaire. Ces cartes sont des critères de validité du choix du modèle.

$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \rho_{obs}(\vec{r}) - \rho_{mul}(\vec{r}) \quad \text{Équation III.22}$$

La densité électronique résiduelle est exprimée en fonction du facteur de structure comme suit :

$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} [F_{obs}(\vec{H}) - F_{mul}(\vec{H})] e^{i\varphi_{mul}} e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad \text{Équation III.23}$$

$F_{obs}$  : module des facteurs de structure observés

$F_{mul}$ : module des facteurs de structure calculés à partir du modèle multipolaire.

$V$  : volume de la maille cristalline.

Il faut savoir que, les pics résultant dans ce cas sont de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale et les cartes sont considérées comme un bon indice de validité du modèle choisi. Aussi, l'absence presque totale des pics de densité montre bien à quel point le modèle utilisé est efficace pour décrire la densité de distribution de charges dans ce cristal. Ces cartes témoignent également de l'efficacité du formalisme de traitement du spectre brute de diffraction et de l'exactitude des corrections apportées.

**Topologie de la densité électronique :**

Les grandeurs fondamentales (matrice Hessienne) :

En plus de la présentation de la densité électronique qui permet de déterminer la qualité des données et du modèle affiné, la théorie quantique de Bader (AIM theory, 1990 [12]) permet une analyse topologique de la densité électronique. Celle-ci donne une description quantitative des atomes, des liaisons, des interactions non-liantes, de la structure électronique et de la réactivité chimique. L'analyse topologique se base sur le calcul de dérivées successives de la densité électronique dans l'espace réel décrit par la base ( $e_i, 1 < i < 3$ ) et les points  $r$ .

$$\nabla\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^3 \frac{\delta\rho}{\delta x_i} \vec{e}_i = 0 \quad \text{Équation III.24}$$

On cherche ici les points où le gradient de la densité électronique s'annule, qui sont dénommés « points critiques » (CP pour « critical points »). Pour les analyser, il faut calculer la matrice Hessienne de  $\rho(r)$  en ces points critiques selon trois directions principales :

$$H_{ij} = \frac{\delta^2\rho(\vec{r})}{\delta x_i \delta x_j}, i \leq j = 1, 2, 3 \quad \text{Équation III.25}$$

Ses valeurs propres sont notées comme suit  $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$  avec comme convention  $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ . On caractérise la densité électronique aux points critiques par le couple de valeurs  $(\omega, \sigma)$ , où  $\omega$  est le rang de la matrice Hessienne (nombre de valeurs propres non nulles) et  $\sigma$  la signature (somme algébrique des signes des valeurs propres). Pour les structures moléculaires stables, tous les points critiques sont de rang 3. Dans ce cas, on trouve quatre types différents selon les valeurs de  $\sigma$  qui se résume comme suit :

- a) Points critiques (3, -3) : les trois valeurs propres de la matrice Hessienne sont négatives, indiquant un maximum local de la densité électronique. Ces points critiques se placent sur les positions des noyaux atomiques.
- b) Points critiques (3, +3) : les trois valeurs propres de la matrice Hessienne sont positives, indiquant un minimum local de la densité électronique et sont dénommés « Point Critiques de Cycle ».
- c) Points critiques (3, -1) : Deux valeurs propre sont négatives et une valeur propre positive ( $\lambda_1 < \lambda_2 < 0 < \lambda_3$ ). Ils représentent des points du type selle et ils se placent à l'intersection entre les chemins de liaison entre les atomes et leurs surfaces interatomiques. Ces points critiques se placent par exemple sur une liaison entre deux atomes ils sont dénommés points critiques de liaison (BCP « Bond Critical Point »).
- d) Points critiques (3, +1) : Une valeur propre est négative et deux valeurs propres sont positives ( $\lambda_1 < 0 < \lambda_2 < \lambda_3$ ). Ces points critiques se placent à l'intérieur des anneaux formés par la fermeture d'une succession de chemins de liaison. La densité électronique est minimale dans le plan défini par deux des axes principaux, qui correspondent aux deux valeurs propres indiquant des courbures positives, et maximale selon la troisième direction principale, on peut les dénommer « Point Critiques de Cage ».

Pour une distribution électronique, le nombre de points critiques qui sont présents dans un cristal doit vérifier la relation de Poincaré-Hopf ci-dessus :

$$n(3,-3) - n(3,-1) + n(3,+1) - n(3,+3) = 1$$

**Laplacien de la densité électronique :**

Selon ce qui est dit précédemment, les matrices Hessienne conçus à des points critiques sont alors diagonalisables ce qui en résulte trois valeurs propres  $\lambda_1, \lambda_2$  et  $\lambda_3$  citées au paravent. Leur somme est le Laplacien de la densité électronique.

$$\Delta\rho(r) = \sum_{i=1}^3 \lambda_i \tag{Équation III.26}$$

$$\Delta\rho(r) = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \tag{Équation III.27}$$



De plus, le Laplacien de la densité au point critique est une fonction qui décrit la distribution locale de densité électronique. Pour cela, cette grandeur est liée au point critique à la densité d'énergie cinétique  $G(r)$  et le potentiel  $V(r)$  par le théorème local de Viriel [13] tel que :

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad \text{Équation III.28}$$

Maintenant, selon la valeur et le signe du Laplacien au un point critique, nous pouvons déterminer si la densité est localement concentrée  $\Delta(r) < 0$  ou même diluée  $\Delta\rho(r) > 0$  et alors on peut décrire les différents types d'interactions. Il faut savoir, que le premier cas caractérise une interaction covalente à couche ouverte et le deuxième cas caractérise une interaction électrostatique à couches fermées (liaisons ioniques, hydrogène ou de type Van der Waals).

### Ellipticité de la densité électronique

L'ellipticité de la densité électronique est formulée de la manière suivante :

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_2} \quad \text{Équation III.29}$$

Elle est considérée comme un indicateur important du type de liaison chimique : soit  $\sigma$  ou  $\pi$ , et en outre, elle donne une mesure sur le caractère de la liaison sur le long de la direction  $\lambda_1$  comparée à  $\lambda_2$ .

La figure ci-dessous montre un type de liaison C-C ( $\sigma$ ) appartenant à la molécule Ethane. Multiples études ce sont intéressé aux différentes liaisons (ellipticité faible ou élevée discuté par Bader 1990 [12]). Les résultats obtenues pour les molécules EMTh2 et MMTh2 sont regroupés dans les tableaux III.6 et III.7, respectivement.

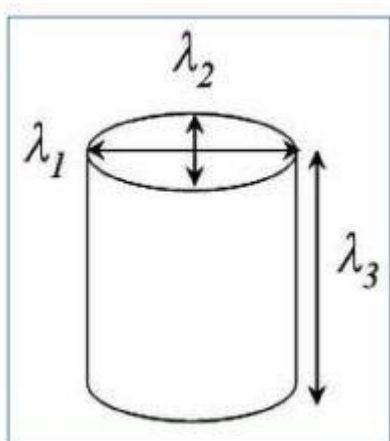


Figure III.5 : Représentation des courbures d'une liaison chimique

## Topologie des liaisons covalentes :

## Molécule EMTh2 :

Le programme VMOPRO [14] nous a aidés à réaliser l'analyse topologique de la densité électronique totale et à localiser les points critiques des liaisons (BCP). La figure ci-dessous représente le Laplacien de la densité électronique dans différents plans du composé EMTh2.

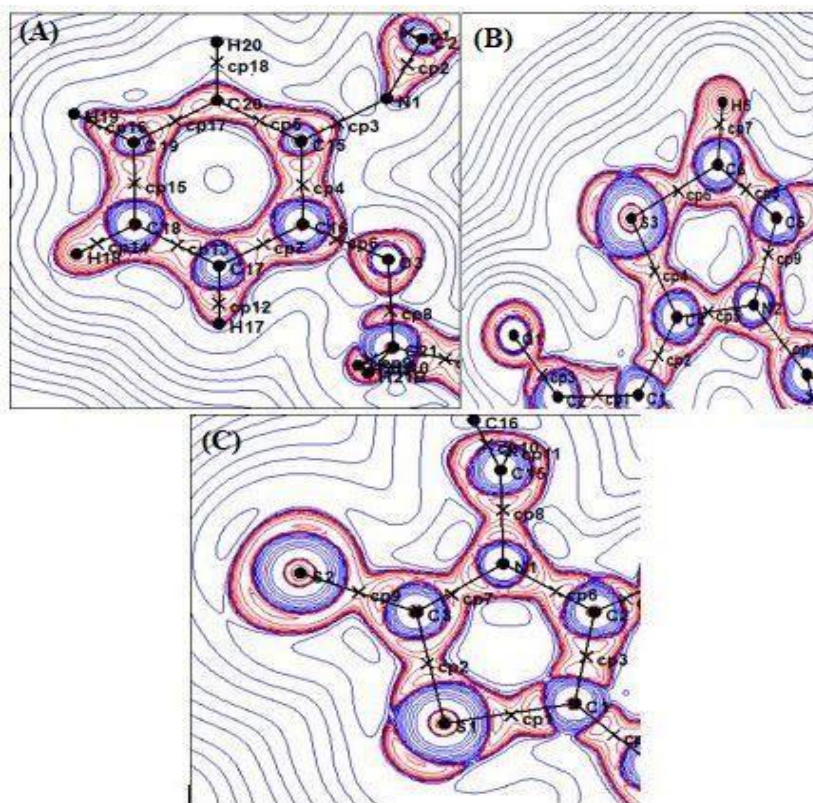


Figure III.6 Laplacien expérimental de la molécule EMTh2.

Principalement, le rôle du Laplacien est de renseigner sur les zones de concentration ou déplétion électronique d'une manière qu'une valeur de Laplacien négative indique une concentration locale d'électrons tandis qu'une valeur positive correspond à une déplétion locale d'électrons. Il faut dire que la liaison est considérée forte, si la valeur de la densité électronique est élevée et celle du Laplacien est négative [15]. Effectivement, la densité électronique au point critique décroît clairement avec la longueur de la liaison.

Le tableau suivant regroupe les valeurs des grandeurs topologiques sur les points critiques (CPs), ces valeurs nous permettent de réaliser une analyse exacte de toutes les interactions covalentes existantes.

**Tableau III.7** Caractéristiques topologiques de ED aux points critiques (3,-1) dans la molécule EMTh2.

Liaisons	d (Å)	r <sub>1</sub> (Å)	r <sub>2</sub> (Å)	ρ (e/Å <sup>3</sup> )	∇ <sup>2</sup> ρ(e/Å <sup>5</sup> )	λ <sub>1</sub> (e/Å <sup>5</sup> )	λ <sub>2</sub> (e/Å <sup>5</sup> )	λ <sub>3</sub> (e/Å <sup>5</sup> )	ε
S1-C1	1.7586	0.9017	0.8582	1.3552	-4.55	-8.08	-6.34	9.87	0.27
C1-C2	1.4201	0.7338	0.6268	1.8899	-14.20	-14.15	-11.66	11.61	0.21
C1-C4	1.3871	0.7067	0.6805	1.8319	-11.30	-13.28	-9.45	11.43	0.41
C2-O1	1.2371	0.4580	0.7793	2.6039	-25.11	-22.38	-20.04	17.32	0.12
C4-S3	1.7352	0.8136	0.9222	1.3507	-3.68	-7.17	-5.99	9.48	0.20
C4-N2	1.3651	0.5504	0.8147	2.0939	-14.30	-13.99	-12.75	12.43	0.10
S3-C6	1.7369	0.9313	0.8060	1.2872	-2.72	-6.73	-5.70	9.71	0.18
C6-H6	0.9800	0.6354	0.3463	1.8468	-14.82	-15.57	-15.56	16.31	0.00
C6-C5	1.3307	0.6276	0.7038	2.0331	-14.52	-13.47	-11.09	10.03	0.21
C5-N2	1.4031	0.5768	0.8267	1.9937	-15.74	-15.30	-12.75	12.30	0.20
N2-C8	1.4371	0.8245	0.6126	1.8756	-12.08	-13.36	-12.65	13.93	0.06
C8-C9	1.3966	0.7294	0.6673	1.8874	-13.01	-13.53	-10.50	11.03	0.29
C8-C13	1.3922	0.6892	0.7030	2.1150	-18.35	-16.15	-12.92	10.72	0.25

d : distance entre deux molécules.

r<sub>1</sub> et r<sub>2</sub> : les distances entre les points critiques et les atomes

ρ : la densité électronique totale

∇<sup>2</sup>ρ : le Laplacien.

λ<sub>1</sub>, λ<sub>2</sub>, λ<sub>3</sub> : les valeurs propres de la matrice Hessienne.

ε : L'ellipticité.

En observant le tableau ci-dessus, on remarque que les valeurs du Laplacien sont toutes négatives sur les points critiques (3, -1) des liaisons, ceci est expliqué par une concentration locale de la densité électronique en soulignant une interaction à couches partagées qui est illustré par une mise en commun d'électrons appartenant aux deux atomes en interaction. On remarque aussi que la liaison C6-C5 appartenant au cycle thiazolique a une valeur de densité supérieure à 2 e.Å<sup>-3</sup>, d'une autre part les autres liaisons C-C ont des valeurs inférieures à 2 e.Å<sup>-3</sup>.

Aussi il y a la liaison double de C2=O1 avec une densité qui vaut 2.60 e.Å<sup>-3</sup> et un Laplacien de -25.11e.Å<sup>-5</sup>.

Molécule MMTh2 :

La figure ci-dessous représente les cartes de Laplacien de la densité électronique dans différents plans du composé MMTh2.

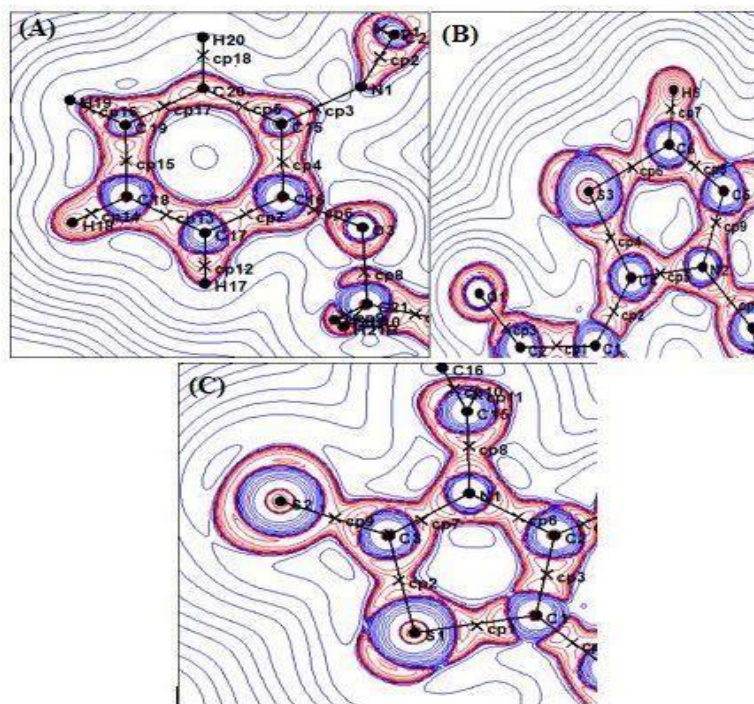


Figure III.7 Laplacien expérimental de la molécule MMTh2

Les valeurs des grandeurs topologiques sur les points critiques (CPS) de la molécule MMTh2 sont listées sur le tableau suivant :

Tableau III.8 Caractéristiques topologiques de ED aux points critiques (3,-1) dans la molécule MMTh2.

Liaisons	d (Å)	r <sub>1</sub> (Å)	r <sub>2</sub> (Å)	ρ (e/Å <sup>3</sup> )	∇ 2ρ(e/Å <sup>5</sup> )	λ <sub>1</sub> (e/Å <sup>5</sup> )	λ <sub>2</sub> (e/Å <sup>5</sup> )	λ <sub>3</sub> (e/Å <sup>5</sup> )	ε
S1-C1	1.7586	0.9017	0.8582	1.3552	-4.55	-8.08	-6.34	9.87	0.27
C1-C2	1.4201	0.7338	0.6268	1.8899	-14.20	-14.15	-11.66	11.61	0.21
C1-C4	1.3871	0.7067	0.6805	1.8319	-11.30	-13.28	-9.45	11.43	0.41
C13-O2	1.2371	0.4580	0.7793	2.5939	-24.36	-22.38	-20.04	17.32	0.12
C4-S3	1.7352	0.8136	0.9222	1.3507	-3.68	-7.17	-5.99	9.48	0.20
C4-N2	1.3651	0.5504	0.8147	2.0939	-14.30	-13.99	-12.75	12.43	0.10
S3-C6	1.7369	0.9313	0.8060	1.2872	-2.72	-6.73	-5.70	9.71	0.18
C6-H6	0.9800	0.6354	0.3463	1.8468	-14.82	-15.57	-15.56	16.31	0.00
C10-C9	1.3307	0.6276	0.7038	2.0412	-14.62	-13.47	-11.09	10.03	0.21
C5-N2	1.4031	0.5768	0.8267	1.9937	-15.74	-15.30	-12.75	12.30	0.20
N2-C8	1.4371	0.8245	0.6126	1.8756	-12.08	-13.36	-12.65	13.93	0.06
C8-C9	1.3966	0.7294	0.6673	1.8874	-13.01	-13.53	-10.50	11.03	0.29

C8-C13	1.3922	0.6892	0.7030	2.1150	-18.35	-16.15	-12.92	10.72	0.25
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	-------	------

A partir du tableau précédent, on peut observer que les valeurs du Laplacien sont toutes négatives sur les points critiques (3, -1) des liaisons, ceci est dû à une concentration locale de la densité électronique en ressortissant une interaction à couches partagées qui est illustré par une mise en commun d'électrons appartenant aux deux atomes en interaction. Il est à remarquer que la liaison C10-C9 appartenant au cycle thiazolique a une valeur de densité supérieure à  $2 \text{ e.Å}^{-3}$ , d'une autre part les autres liaisons C-C ont des valeurs inférieures à  $2 \text{ e.Å}^{-3}$ .

Aussi il y a la liaison double de C13=O2 avec une densité qui vaut  $2.59 \text{ e.Å}^{-3}$  et un Laplacien de  $-24.36 \text{ e.Å}^{-5}$ .

## Bibliographie :

- [1] R. X. Fischer, E. Tillmanns, The equivalent isotropic displacement factor *Acta Cryst.*C44, 775-776, (1988). <https://doi.org/10.1107/S0108270187012745>.
- [2] F.L. Hirshfeld, Can X-ray data distinguish bonding effects from vibrational smearing? *Acta Cryst.* A32, 239-244, (1976). <https://doi.org/10.1107/S0567739476000533>
- [2] K. N. Trueblood "Programm THMA14", Department of chemistry and biochemistry, University of California, Los Angeles, (1990).
- [3] N. Boubegra, A. Chouaih, M. Drissi, F. Hamzaoui, Structural and electron charge density studies of a nonlinear optical compound 4,4 di-methyl amino cyano biphenyl, *Chin. Phys. B*, (2014), 23-1. doi :10.1088/1674-1056/23/1/016103
- [4] M. Drissi, A. Chouaih, Y.Megrouss, F. Hamzaoui, Electron Charge Density Distribution from X-Ray Diffraction Study of the 4-Methoxybenzenecarbothioamide Compound, *Journal of Crystallography*, ID 326457, Volume 1-7,( 2013). <https://doi.org/10.1155/2013/326457>
- [5] N. Boubegra, Y. Megrouss, N. Boukabcha, A. Chouaih, F. Hamzaoui, the electrostatic properties of 1,2-dimethyl-3-nitrobenzene compound: ab initio calculation and x-ray charge density analysis *Rasayan.chem* ,V 9,N 4,751 - 761, (2016).
- [6] M. Drissi, N. Benhlima, Y. Megrouss, R. Rahmani, A. Chouiah, F. Hamzaoui, Theoretical and Experimental Electrostatic Potential around the m-Nitrophenol Molecule, *Molecule*, 20, 4042-4054, (2015). <https://doi.org/10.3390/molecules20034042>
- [7] Y. Megrouss, N. Benhalima, R. Bahoussi, N. Boukabcha, A. Chouaih, F. Hamzaoui, Determination of electrostatic parameters of a coumarin derivative compound C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> by x-ray and density functional theory, *Chin.Phys B*, V24, N10, 106103, (2015). <https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/10/106103>.
- [8] R. F. Stewart, Electron population analysis with rigid pseudoatom, *Acta Cryst.* A32, 565 – 574 (1976). <https://doi.org/10.1107/S056773947600123X>.
- [9] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte, C. Jelsch, Refinement of proteins at subatomic resolution with MOPRO *J.Appl. Cryst.*, 34, 214-223, (2001). <https://doi.org/10.1107/S0021889801001753>.
- [10] F. Hamzaoui, Etude par diffraction des rayons-x et calcul semi-empirique des grandeurs électrostatiques moléculaires du composé 3-méthyl-4-nitropyridine N-oxjde (POM), Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille-France, (1995).
- [11] V. Schomaker, K.N Trueblood, On the rigid-body motion of molecules in crystals, *Acta Cryst.*, B24, 63-76,(1968). <https://doi.org/10.1107/S0567740868001718>
- [12] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, Oxford: Clarendon Press, (1990).



[13] V. Luana, A. Costales, P. Mori-Sanchez, A. M. Pendas, Topological Analysis of the Electron Density Illustrating the Stabilizing Interactions in Some Basic Solid-state Systems Phys. Rev. B 55, 4285–4297, (1997).

[14] P. L. A. Popelier, L. Joubert, D. S. Kosov. Convergence of the Electrostatic Interaction Based on Topological Atoms Journal of Physical Chemistry A, 105, 8254–8261, (2001).  
<https://doi.org/10.1021/jp011511q>.

[15] N. Dadda, Composés Hybrides : Synthèse, Structure, Topologie et Densité Electronique des Liaisons Hydrogène, thèse de doctorat, Constantine 1, (2013).



**Chapitre IV**

**Propriétés  
électroniques  
moléculaires**



**IV-1 Introduction :**

Dans ce qui suit, nous allons nous focaliser sur les propriétés moléculaires des deux composés EMTh2 et MMTh2 en commençant par les charges nettes atomiques, puis les charges atomiques MPA et NPA, ensuite, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire, les indices locaux et globaux de réactivités, les orbitales moléculaire frontières (FMO) et les orbitales naturelles de liaison (NBO). Ce parcours nous permettra de suivre la distribution de charge dans la molécule et l'identification des sites électrophiles et nucléophiles qui nous permettra d'étudier le transfert de charge dans la molécule. Aussi on va comparer les valeurs obtenus expérimentalement à ceux calculées avec la méthode DFT B3LYP, base 6-31G (d,p).

**IV.2 Charges nettes atomiques :**

Le modèle multipolaire de Hansen et Coppens pour la détermination de la densité électronique est très utiles pour avoir des informations importantes sur les propriétés physiques de la molécule étudiée [1]. Parmi ces propriétés, les charges nettes atomiques qu'on a calculées à partir de la population de valence et les coefficients multipolaires à l'aide de l'équation suivante :

$$q = N - P_v \quad \text{Equation IV.1}$$

N : le nombre d'électron de valence de l'atome neutre et isolé.

$P_v$  : coefficient de population de valence de l'atome.

Les charges nettes de la molécule EMTh2 sont regroupées dans le tableau ci-dessus.

Tableau IV.1 : charges nettes du composé EMTh2 avec le modèle multipolaire.

Atomes	P <sub>v</sub>	q	Atomes	P <sub>v</sub>	q
S1	6.1076	-0.1076	C4	4.0832	-0.0832
C1	4.0950	-0.0950	S3	6.1076	-0.1076
C2	3.9906	0.0094	C6	4.0533	-0.0533
O1	6.0468	-0.0468	H6	0.9254	0.0746
N1	5.1996	-0.1996	C5	3.9746	0,0254
C3	3.9816	0,0184	N2	5.1996	-0.1996
S2	6.2287	-0.2287	C8	3.9746	0,0254
C15	3.9746	0,0254	C9	3.8807	0,1193
C16	3.8807	0,1193	O2	6.2266	-0.2266
O3	6.2266	-0.2266	C14	3.6893	0,3107
C21	3.8786	0,1214	H14A	0.9776	0,0224
H21A	0.9776	0,0224	H14B	0.0646	0,9354
H21B	0.9776	0,0224	H14C	0.9776	0,0224
C22	3.9996	0,0004	C10	4.0416	-0.0416
H22A	0.9486	0,0513	H10	0.0364	0,9636
H22B	0.9486	0,0513	C11	4.0416	-0.0416
H22C	0.9486	0,0513	H11	0.0416	0,9584
C17	4.0416	-0,0416	C12	4.0416	-0.0416
H17	0.9076	0,0924	H12	0.9076	0,0924
C18	4.0416	-0,0416	C13	4.0416	-0.0416
H18	0.9076	0,0923	H13	0.9076	0,0924
C19	4.0416	-0,0416	C7	3.9996	0,0004
H19	0.9007	0,0993	H7A	0.9486	0,0514
C20	4.0416	-0,0416	H7B	0.9486	0,0514
H20	0.9076	0,0924	H7C	0.9486	0,0514

Suivant les résultats obtenus, on remarque que les atomes d'azote, le soufre et l'oxygène portent tous des charges négatives, ce qui prouve leur nature électronégative. Les atomes d'hydrogène portent tous des signes positifs.

Pour les atomes de carbones, on remarque la présence des deux signes (positif et négatif), cela est dû à la nature de l'atome à qui il est lié et son électronégativité.

Concernant les charges nette de la molécule MMTh2 on les retrouve regrouper dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 : charges nettes de la molécule MMTh2 avec le modèle multipolaire.

Atomes	P <sub>v</sub>	q	Atomes	P <sub>v</sub>	q
S1	6.10564	-0.10564	S2	5.98764	0.01236
C1	3.97264	0.02736	C6	4.03964	-0.03964
C2	3.92464	0.07536	H6	0.90564	0.09436
O1	6.22464	-0.22464	C5	4.03964	-0.03964
N1	5.19764	-0.19764	H5	0.90564	0.09436
C3	4.03964	-0.03964	N2	5.19764	-0.19764
H3	0.90564	0.09436	C8	3.99764	0,00236
S3	6.10564	-0.10564	H8A	0.94664	0.05336
C15	3.97264	0,02736	H8B	0.94664	0.05336
C16	4.03964	-0.03964	H8C	0.94664	0.05336
H16	0.90564	0.09436	C9	3.97264	0,02736
O3	6.22464	-0.22464	O2	6.24264	-0.24264
C21	3.87664	0,12336	C14	3.98764	0,01236
H21A	0.97564	0,02436	C10	4.03964	-0.03964
H21B	0.97564	0,02436	H10	0.92764	0,07236
H21C	0.97564	0,02436	C11	3.98764	-0.01236
C17	4.03964	-0,03964	C12	4.00864	-0.00864
H17	0.90564	0,09436	C13	3.98864	0.01136
C18	4.03964	-0,03964	C7	3.87664	0,12336
H18	0.90564	0,09436	H7A	0.97564	0,02436
C19	4.03964	-0,03964	H7B	0.97564	0,02436
H19	0.90564	0,09436	H7C	0.97564	0,02436
C20	3.92464	0.07536			
C4	4.03964	-0.03964			
H4	0.90564	0.09436			

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté que les atomes d'azote, le soufre et l'oxygène ont tous des charges négatives, à l'exception de l'atome S2 qui a une charge positive (0,01236). Cela confirme leur nature électro-négative. Les atomes d'hydrogène ont tous des charges positives.

Pour les atomes de carbone on remarque la présence de deux signes (positif et négatif), cela est dû à la nature de l'atome auquel il est lié et à son électro-négativité.

#### IV-3 Charges atomiques MPA et NPA :

Sachant que la distribution de charge dans une molécule est nécessaire pour déduire la réactivité chimique, l'interaction et le potentiel électrostatique moléculaire [2-3], pour avoir cette information l'analyse de population la plus utilisée est l'analyse de population de MULLIKEN (MPA) [4-5]. Elle a longtemps joué un rôle primordial dans l'application du calcul de la chimie

quantique [6]. En outre, l'analyse de la population naturelle (NPA) qui est estimée la méthode la plus fiable pour sa prise en compte de la densité électronique et l'effet de polarisation [7-8]. Les deux méthodes (MPA et NPA) accordent des résultats liés entre eux, et utilisées pour prédire les sites nucléophile et électrophile jouent un rôle dans les interactions intermoléculaires comme les liaisons hydrogène au sein des matériaux organiques.

Pour la molécule EMTh2 les valeurs des charges nettes atomiques obtenues par les deux méthodes (MPA et NPA) sont regroupées dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3.** Charges nettes atomiques d'EMTh2 par les deux analyses de populations (MPA et NPA).

Atomes	MPA	NPA	Atomes	MPA	NPA
C1	-0.281	-0.430	O2	-0.523	-0.515
C2	0.631	0.657	O3	-0.529	-0.527
C3	-0.005	-0.139	S1	0.271	0.415
C4	0.107	0.076	S2	-0.228	-0.116
C5	0.377	0.169	S3	0.333	0.486
C6	-0.393	-0.476	H6	0.128	0.267
C7	-0.373	-0.717	H7A	0.139	0.257
C8	0.096	0.067	H7B	0.125	0.258
C9	0.405	0.336	H7C	0.133	0.255
C10	-0.140	-0.312	H10	0.101	0.249
C11	-0.076	-0.201	H11	0.101	0.248
C12	-0.097	-0.256	H12	0.099	0.250
C13	-0.058	-0.209	H13	0.111	0.258
C14	-0.089	-0.329	H14A	0.130	0.217
C15	0.188	0.105	H14B	0.137	0.239
C16	0.408	0.348	H14C	0.115	0.206
C17	-0.144	-0.316	H17	0.089	0.242
C18	-0.080	-0.211	H18	0.085	0.240
C19	-0.105	-0.262	H19	0.084	0.242
C20	-0.050	-0.197	H20	0.098	0.251
C21	0.059	-0.110	H21A	0.103	0.211
C22	-0.340	-0.706	H21B	0.107	0.214
N1	-0.542	-0.454	H22A	0.125	0.242
N2	-0.554	-0.403	H22B	0.104	0.238
O1	-0.519	-0.607	H22C	0.131	0.245



Aussi en remarque que tous les atomes d'hydrogène portent une charge positive, tandis que les atomes de carbone liés à eux ont une charge négative.

Les charges atomiques calculées à partir des deux analyses de population révèlent un respect du processus d'égalisation d'électronégativité, ce qu'explique le phénomène de la tendance de réactivité chimique, ceci est dû à la distribution de la densité électronique au niveau de la structure moléculaire. Suivant les résultats des deux analyses la valeur positive la plus élevée appartient à l'atome C2 du cycle rhodanine, cette charge est expliquée notamment par l'électronégativité de l'atome O1 et l'atome N1 reliés à lui. Ensuite, il y a les atomes de soufres classés parmi les atomes à charges positives importante dans la structure de EMTh2 (pour S1 et S3), mais aussi entre les charges négatives (pour S2), suivons leur position dans la structure. La distribution de charge atomique calculée par NPA montre que la valeur la plus élevée de charge atomique négative (sauf pour les atomes de carbone liés aux atomes d'hydrogène) revient aux atomes d'oxygène : O1 (-0.60748), O3 (-0.52715), O2 (-0.51554), ensuite, il y a les atomes d'azote : N1 (-0.45459), N2 (-0.40307), puis l'atome de soufre S2 (-0.11671). Contrairement au NPA, la MPA précise que les atomes d'azote : N2 (-0,554244) et N1 (-0,542803) fournissent la charge atomique la plus négative dans la structure moléculaire étudiée, suivis des atomes d'oxygène : O3 (-0.5529374), O2 (-0.523156), O1 (-0.519366) et l'atome de soufre : S2 (-0.228559). Les atomes O1 et S1 ont été considérés comme des accepteurs dans les interactions intermoléculaires de type hydrogène déterminées par diffraction des rayons X. Dans ce cas, la NPA est plus crédible que la MPA en termes de tendance des réactions chimiques.

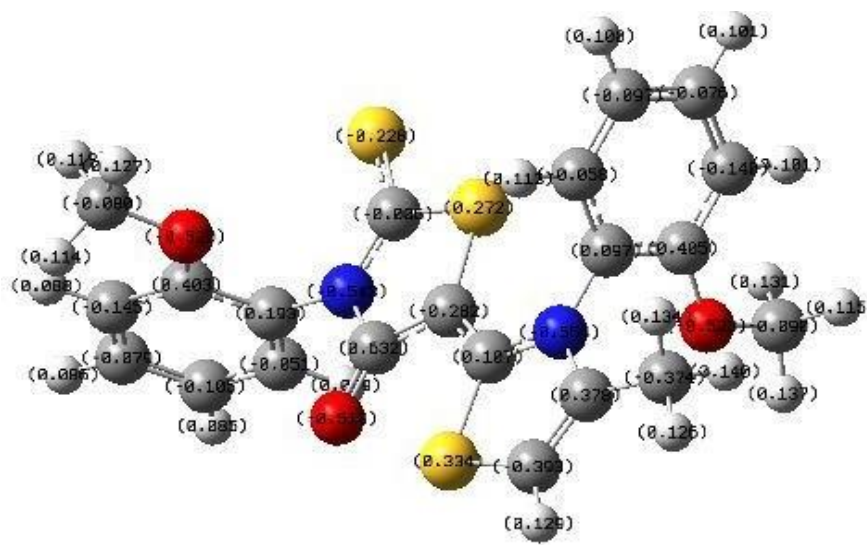
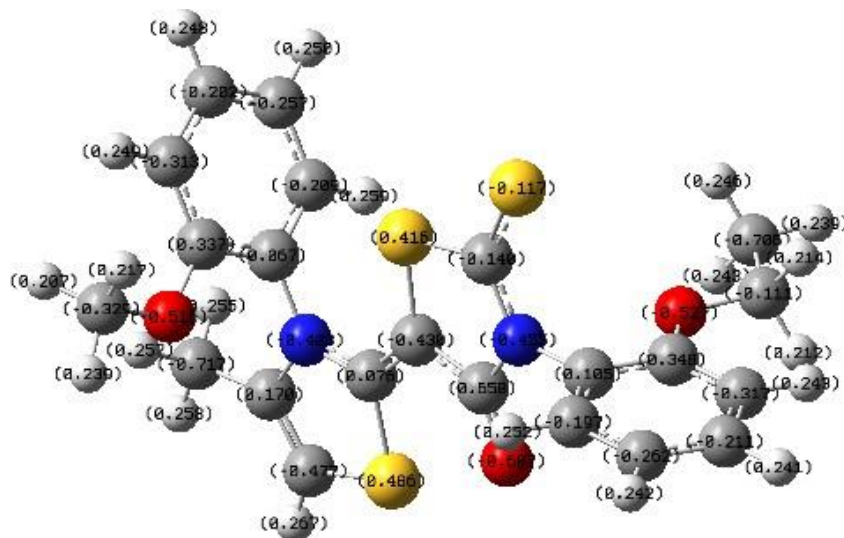


Figure IV.3. Distribution des charges atomiques par la MPA de la molécule MMTh2.



**Figure IV.4.** Distribution des charges atomiques par la NPA de la molécule MMTh2.

Les figures IV.3 et IV.4 respectivement représentent la distribution des charges atomiques de la structure moléculaire du composé MMTh2 par MPA et NPA. Concernant cette molécule, les deux analyses de population (MPA et NPA) ont montré une cohérence entre les valeurs de charge atomique nette sauf C4, C5, C7, C8, C11, C13, C16 et C20 qui n'ont pas les mêmes charges (charge négative selon une analyse, alors que sa charge est positive selon l'autre). Idem pour S1 MPA : 0.334 et NPA : -0.527. Notez également que tous les atomes d'hydrogène portent une charge positive, tandis que les carbones qui leur sont liés portent une charge négative. Les charges atomiques calculées à partir de deux analyses de population, montrent le respect de l'équilibre d'électronégativité, qui s'explique par le phénomène de propension à la réaction chimique, qui est due à la distribution de la densité électronique au niveau de la structure moléculaire. D'après les résultats des deux analyses, la valeur positive la plus élevée appartient à l'atome C13 du cycle rhodanine, ce qui s'explique notamment par l'électronégativité de l'atome O2 et de l'atome N2 qui lui est associé. Ensuite, il y a les atomes de soufre classés entre les atomes avec une charge positive significative dans la structure du MMTh2 (pour S1 et S2), ainsi qu'entre les charges négatives (pour S3), suivez leur position dans la structure. La distribution de charge atomique calculée par NPA montre que la valeur la plus élevée de la charge atomique négative (sauf pour l'atome de carbone lié à l'atome d'hydrogène) appartient à l'atome d'azote : N1 (-0,706), puis les atomes d'oxygène O3 (-0,618), O2 (-0,607), puis l'atome d'azote : N2 (-0,454), et l'atome d'oxygène O1 (-0,403), puis atome de soufre S3 (-0,116).



Contrairement à la NPA, la MPA a déterminé que les atomes d'azote : N1 (-0,554) et N2 (-0,543) fournissent la charge atomique la plus négative dans la structure moléculaire étudiée, suivis des atomes d'oxygène : O1 (-0,523), O3 (-0,520), O2 (-0,519) et l'atome de soufre : S3 (-0,228). Les atomes O1 et S1 sont tous deux considérés comme des accepteurs dans les interactions intermoléculaires de type hydrogène telles que déterminées par diffraction des rayons X. Dans ce cas, le NPA est plus fiable que le MPA en termes de tendance des réactions chimiques.

L'étude de la population électronique de la molécule MMTh2 a révélé les valeurs classées dans le tableau suivant :

**Tableau IV.4.** Charges nettes atomiques de la molécule MMTh2 par les deux analyses de populations (MPA et NPA).

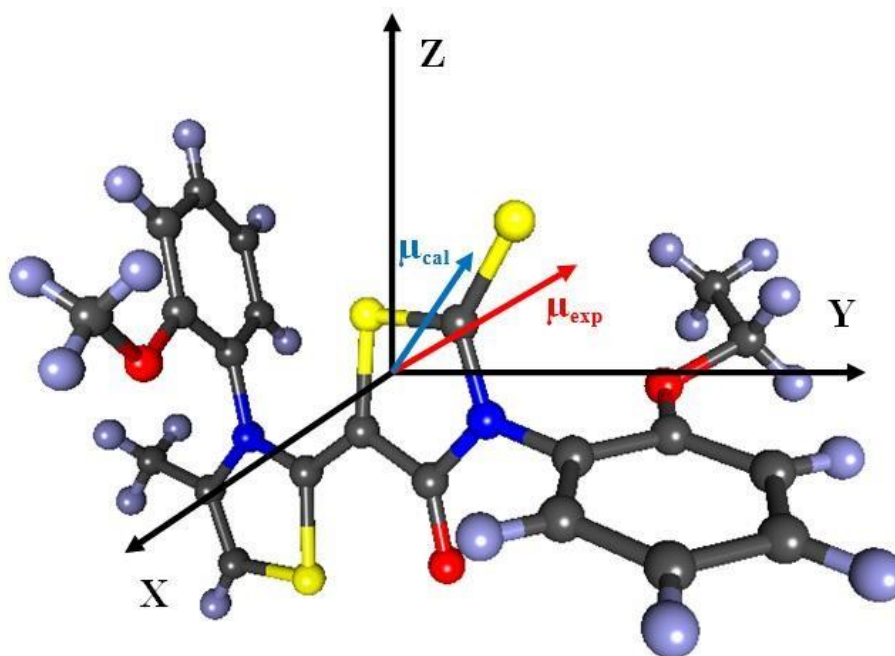
Atomes	MPA	NPA	Atomes	MPA	NPA
C1	-0.090	-0.430	O3	-0.520	-0.618
C2	0.405	0.657	S1	0.334	-0.527
C3	-0.140	-0.139	S2	0.272	0.415
C4	-0.076	0.076	S3	-0.228	-0.116
C5	-0.097	0.169	H1A	0.115	0.486
C6	-0.058	-0.476	H1B	0.137	0.267
C7	0.097	-0.717	H1C	0.131	0.257
C8	-0.0374	0.067	H3	0.101	0.258
C9	0.378	0.336	H4	0.101	0.255
C10	-0.393	-0.312	H5	0.100	0.249
C11	0.107	-0.201	H6	0.112	0.248
C12	-0.282	-0.256	H8A	0.126	0.250
C13	0.632	-0.209	H8B	0.134	0.258
C14	-0.006	-0.329	H8C	0.140	0.217
C15	0.193	0.105	H10	0.129	0.239
C16	-0.051	0.348	H16	0.099	0.206
C17	-0.105	-0.316	H17	0.085	0.242
C18	-0.079	-0.211	H18	0.086	0.240
C19	-0.145	-0.262	H19	0.088	0.242
C20	0.403	-0.197	H21A	0.118	0.251
C21	-0.080	-0.110	H21B	0.127	0.211
N1	-0.554	-0.706	H21C	0.114	0.214
N2	-0.543	-0.454			
O1	-0.523	-0.403			
O2	-0.519	-0.607			



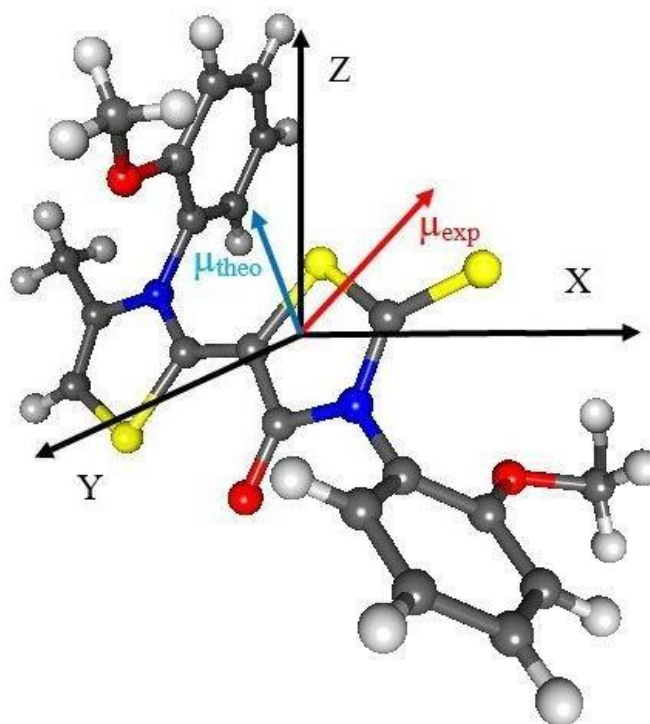
## IV.4 Moment dipolaire :

Un moment dipolaire se produit dans tout système dans lequel il y a une distribution de charge, il peut donc se produire dans les liaisons ioniques ainsi que dans les liaisons covalentes, il résulte de la différence d'électronégativité entre deux atomes chimiquement liés. [9] Il est représenté comme un vecteur à trois dimensions. Donc, il fonctionne comme un indicateur de mouvement de charge au sein de la molécule. Les centres de charges négatifs et positifs dans la molécule décide de l'orientation du vecteur moment dipolaire.

Les figures IV.5 et IV.6 montrent l'orientation du moment dipolaire de la molécule EMTh2 et MMTh2 respectivement : calculé avec la fonctionnelle B3LYP/6-31G (d, p), et obtenu expérimentalement.



**Figure IV.5.** Orientation du moment dipolaire calculé par la B3LYP 6-31G (d,p), et mesuré expérimentalement du composé EMTh2.



**Figure IV.6.** Orientation du moment dipolaire calculé par la B3LYP 6-31G (d,p), et mesuré expérimentalement du composé MMTh2.

L'origine est choisie au centre de masse de la molécule. La valeur du moment dipolaire totale est calculée selon l'équation suivante :

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$$

Les tableaux suivants comparent entre les résultats calculés et les résultats obtenus expérimentalement.

**Tableau IV.3** Valeurs du moment dipolaire calculé par B3LYP/6-31G (d,p) et obtenu expérimentalement pour le composé EMTh2.

Moment dipolaire	Expérimental	Théorique
$\mu_x$	1.60	-6.72
$\mu_y$	7.61	1.43
$\mu_z$	-1.05	1.31
$\mu$	7.85	7

Le calcul du moment dipolaire par la fonctionnelle B3LYP a abouti sur la valeur 7 D, comparant cette valeur avec celle obtenue expérimentalement avec le programme Mopro qui vaut 7.85D en remarque que les résultats des deux méthodes sont en bon accord.

**Tableau IV.4** Valeurs du moment dipolaire calculé par B3LYP/6-31G (d,p) et obtenu expérimentalement pour la molécule MMTh2.

Moment dipolaire	Expérimental	Théorique
$\mu_x$	11.15	-6.64
$\mu_y$	9.09	1.37
$\mu_z$	1.77	0.93
$\mu$	7.85	6.84

La détermination du moment dipolaire avec la fonctionnelle B3LYP a donné la valeur 6.84 D. Cette valeur a été comparée à la valeur de 7,85 D obtenue expérimentalement par le programme Mopro et on remarque un accord entre les résultats des deux méthodes.

La raison d'utiliser le moment dipolaire comme propriété est d'étudier les interactions intermoléculaires. Plus le moment dipolaire est important, plus l'interaction intermoléculaire est forte.

#### IV.5 Orbitales moléculaires frontières (FMO) :

En 1952, le futur lauréat du prix Nobel K. Fukui [10] a révélé l'existence d'une relation entre la densité électronique des orbitales moléculaires frontières et la réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques. Ce qu'a abouti à la formulation d'une théorie de la réactivité, l'étendant progressivement à des composés très variés et développant ainsi le concept d'orbitale frontière. C'était en 1970, que Fukui commença à s'intéresser au déroulement des réactions chimiques, il visualise le rôle des orbitales frontières en décrivant les diagrammes de leur transformation. D'après Fukui, lorsqu'on étudie une réaction chimique à contrôle frontalier, seules deux orbitales moléculaires présentent un réel intérêt : la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO). Les orbitales frontières sont désignées par :

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Ces deux orbitales, qualifiées de "frontières", jouent le même rôle que les orbitales de valence chimique. Ainsi la HOMO qui renferme les électrons de plus haute énergie, donc les plus faciles à céder, est en rapport avec le caractère donneur d'électrons de la molécule ; la LUMO au contraire renseigne sur le caractère accepteur d'électrons de la molécule. Comme une réaction chimique n'est rien d'autre qu'un échange d'électrons entre les réactifs, on conçoit l'importance de l'hypothèse de Fukui, qui permet d'avoir un aperçu de la réactivité moléculaire. L'approximation des orbitales frontières a permis d'interpréter les règles de Woodward-Hoffmann [11] établies en 1965. Ces règles sont une extension de la description quantique de la liaison au déroulement des réactions chimiques.

L'importance des orbitales moléculaires se voit clairement dans leur capacité à prédire la nature et le type des structures moléculaires, ce qui nous permis d'analyser plusieurs propriétés physicochimiques des nouveaux composés, tel l'activité biologique, le caractère photovoltaïque et même chimique. On se focalisant plus sur les composés thiazoliques, on trouve aussi le transfert de charge moléculaire dans les cellules solaires organiques [12], les transitions électroniques dans les capteurs chimiques [13] et la fluorescence dans l'imagerie cellulaire biologique [14]. Ainsi que, l'écart énergétique entre les orbitales moléculaires Frontières (HOMO et LUMO) peut déterminer la stabilité cinétique, la réactivité chimique, la polarisabilité optique et la dureté chimique d'une structure moléculaire... [15].

Concernant la molécule EMTh2, elle dispose de 119 orbitales occupées, l'énergie de la plus hautement occupée est :  $E_{HOMO} = -4.759$ , la plus basse vacante  $E_{LUMO} = -1.133$  la différence entre ces deux niveaux d'énergie appeler gap énergétique est 3.7eV. Il y a aussi les niveaux d'énergie HOMO-1 est de -5,358 eV et LUMO+1 est -0,874 eV, l'écart énergétique entre ces deux niveaux est 4.48 eV.

La figure suivante représente les orbitales moléculaire du composé EMTh2, où la couleur rouge indique la phase négative, et la phase positive est illustrée par la couleur verte.

De la figure IV.7, on remarque que les orbitales moléculaire HOMO et LUMO sont localisés au centre de la molécule (rhodanine et le cycle thiazole), tandis que l'orbitale LUMO+1 est concentré sur la partie rhodanine et méthoxyphényl, par rapport à l'orbitale HOMO-1 qui est plus dense sur la partie éthoxyphényl. Le même résultat est constaté par la direction du moment dipolaire.

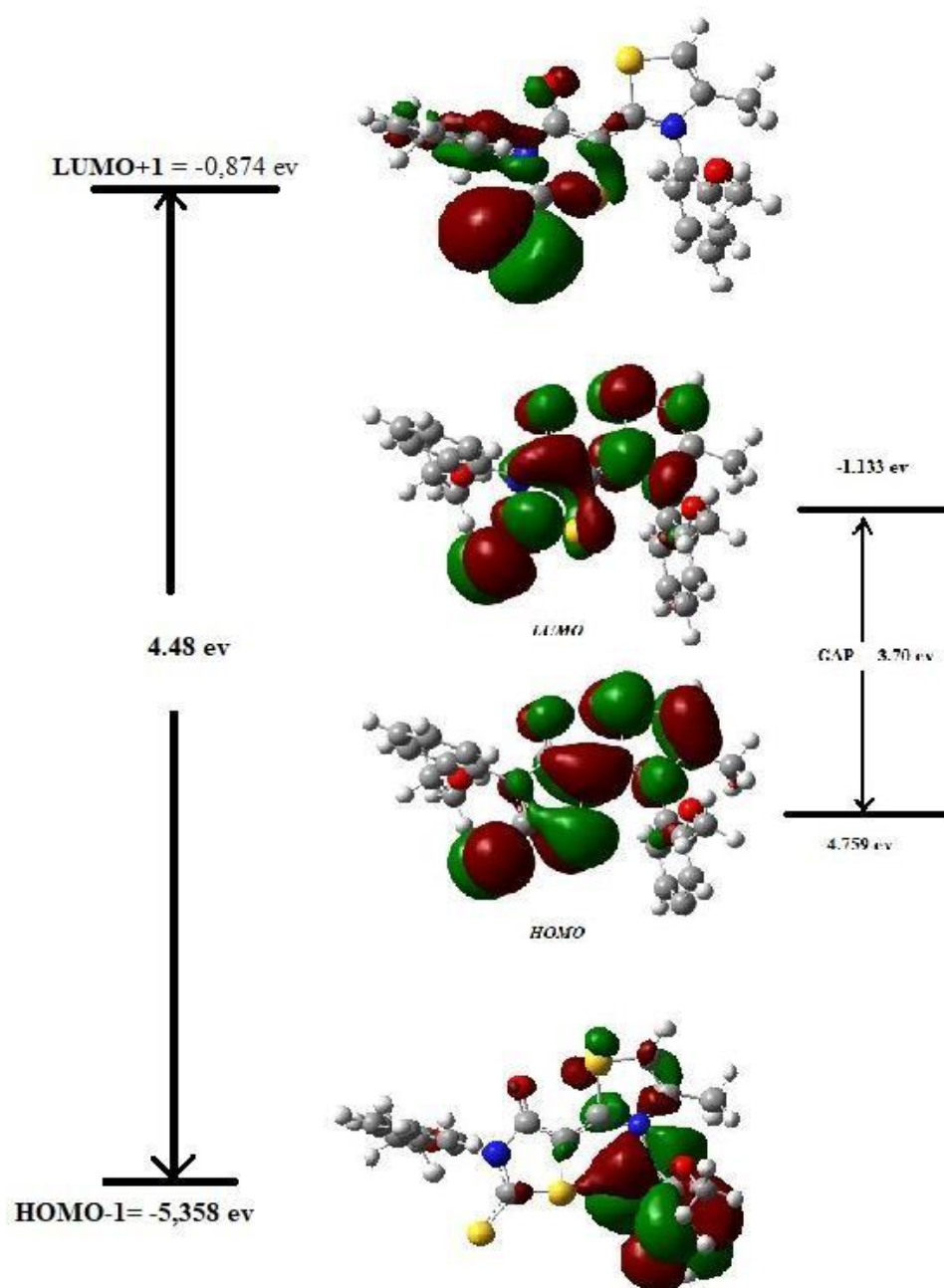
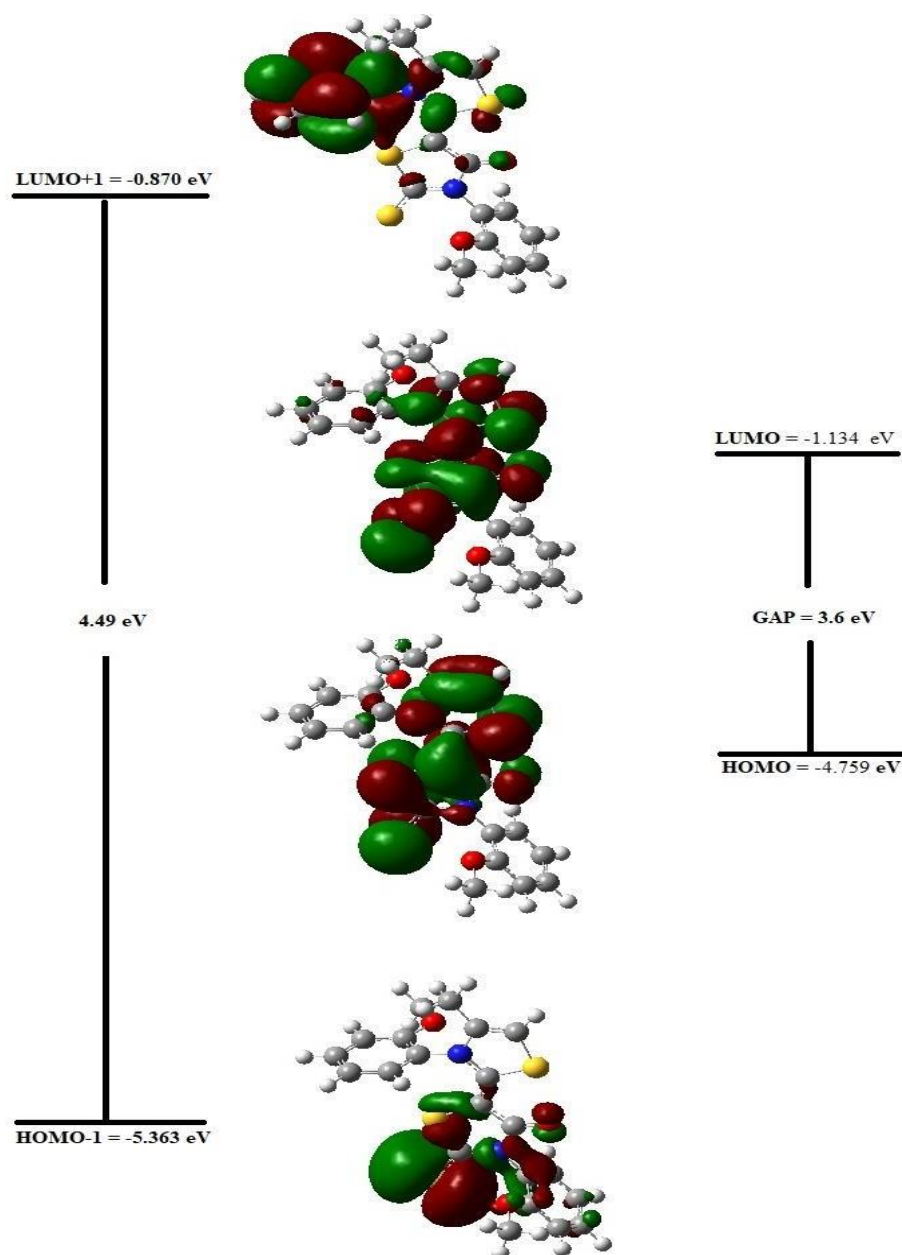


Figure IV.7 : les orbitales moléculaire HOMO, LUMO de la molécule EMTh2.

D'une autre part la molécule MMTh2 a 115 orbitales occupées, avec les énergies :

$E_{\text{HOMO}} = -4.759 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{LUMO}} = -1.134 \text{ eV}$  et un gap énergétique qui vaut  $3.6 \text{ eV}$ . Il y a aussi les niveaux d'énergie HOMO<sup>-1</sup> est de  $-5.363 \text{ eV}$  et LUMO<sup>+1</sup> est  $-0.870 \text{ eV}$ , l'écart énergétique entre ces deux niveaux est  $4.49 \text{ eV}$ .

La figure suivante montre les orbitales moléculaires de la molécule MMTh2, où le rouge représente la phase négative, et la phase positive est illustrée par la couleur verte.



**Figure IV.8** Orbitales moléculaires HOMO, LUMO de la molécule MMTh2

Comme le montre la **figure IV.8**, les orbitales moléculaires HOMO et LUMO ont pris place au centre de la molécule c'est-à-dire la partie rhodanine et le cycle thiazole. Ensuite, on remarque que les orbitales LUMO+1 et HOMO-1 sont localisées sur les régions méthoxyphényl.

### IV.6. Indices globaux de réactivité :

En plus de la DFT de base présentée dans le chapitre I, une autre branche s'est déployée et vue le jour dès les années 80<sup>e</sup> ayant pour objectif de placer des concepts souvent mal définis caractérisant la réactivité chimique dans un cadre théorique spécifique. C'est le modèle de « DFT conceptuelle », comme l'a appelé R. G. Parr [16]. Ce modèle a été jugé le plus rentable et semble toujours le plus prometteur [17]. Il représente pour le moment une vraie source de concepts chimiques comme le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté, la mollesse, l'électrophilicité, ... etc.

#### IV.6.1 Potentiel chimique ( $\mu$ ) et l'électronégativité ( $\chi$ ) :

Le principe variationnel est le fondement de la DFT. Effectivement, l'énergie d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. Pour avoir la densité optimale on minimise l'énergie  $E$ .

Selon la méthode de variation, cette contrainte est introduite par la méthode du multiplicateur de Lagrange menant à la condition variationnel suivante :

$$\delta[E - \mu\rho] = 0 \quad \text{Equation IV.3}$$

Où  $\mu$  est le multiplicateur de Lagrange.

$$V(r) + \frac{\partial E_{HK}}{\partial \rho} = \mu \quad \text{Équation IV.4}$$

$V(r)$  est le potentiel externe (dû aux noyaux) et  $F_{HK}$  est la fonctionnelle de Hohenberg et Khon contenant les opérateurs de l'énergie cinétique des électrons et des répulsions inter électroniques [18].

D'après Parr [19], le multiplicateur de Lagrange peut être défini comme le potentiel chimique électronique  $\mu$ .

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_V = -\chi \quad \text{Équation IV.5}$$

Où  $\chi$  est l'électronégativité. Elle peut être définie [20] comme étant la moyenne du potentiel d'ionisation IP et de l'affinité électronique EA, et peut servir pour prédire des réactivités chimiques [21]. C'est une mesure utile de la tendance d'une espèce à attirer des électrons.

**IV.6.2 Potentiel d'ionisation (IP) :**

C'est l'énergie requise pour extraire un électron d'un système.

A savoir, l'énergie nécessaire au passage de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons) : (M + I → M+).

$$IP = E(N - 1) - E(N) \quad \text{Equation IV.6}$$

**IV.6.3 Affinité électronique (EA):**

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron.

A savoir, la hausse d'énergie accompagnant la transition d'un système neutre à un anion (M → M+ A)

$$EA = E(N) - E(N + 1) \quad \text{Equation IV.7}$$

**IV.6.4 La dureté chimique et la mollesse globale :**

La dureté  $\eta$  comme étant la dérivée seconde de l'énergie E d'une molécule par rapport au nombre d'électrons N, à un potentiel externe fixe, ce qui peut être expliqué comme la résistance du potentiel chimique  $\mu$  aux changements de nombre d'électrons N.

La dureté seconde de l'énergie par rapport au nombre d'électrons a été identifié par Parr et Pearson en 1983 comme suit :

$$\eta = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V(r)} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V(r)} \quad \text{Equation IV.8}$$

La mollesse globale S d'un système est formulée comme l'inverse de la dureté fois deux, et traduit une mesure de la polarisabilité de la molécule :

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad \text{Equation IV.9}$$

**IV.6.5 Indice d'électrophilicité :**

L'indice d'électrophilicité  $\omega$  est relié au potentiel chimique  $\mu$  par la formule suivante [23]

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad \text{Equation IV.10}$$

Cet indice exprime le gain d'une charge électronique supplémentaire par un électrophile.



Une autre méthode est utilisée pour calculer le potentiel d'ionisation IP et l'affinité électronique EA selon l'approximation de Koopmans en utilisant les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO :

$$IP = -E_{\text{HOMO}}$$

$$EA = -E_{\text{LUMO}}$$

A partir de ces deux grandeurs on obtient :

$$\chi = \frac{1}{2}(IP + EA)$$

$$\mu = -\frac{1}{2}(IP + EA)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(IP - EA)$$

$$S = \frac{1}{2\eta}$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

Les tableaux suivants regroupent les indices cités précédemment calculés selon l'approximation de Koopmans, et suivant la méthode de l'optimisation de l'état neutre et l'état ionisé pour les deux molécules EMTh2 et MMTh2 respectivement.

**Tableau IV.4** Indices globaux de réactivité de la molécule EMTh2 calculés selon l'approximation de Koopmans et en optimisant l'état neutre et l'état ionisé.

Paramètres (eV)	$\chi$	$\mu$	$\eta$	S	$\omega$
Approximation de Koopmans	2,946	- 2,946	1,813	0,275	2,393
Etat neutre et ionisé	3.130	-3.130	2.836	0.176	1.727

**Tableau IV.6** Indices globaux de réactivité de la molécule MMTh2 calculés selon l'approximation de Koopmans et en optimisant l'état neutre et l'état ionisé.

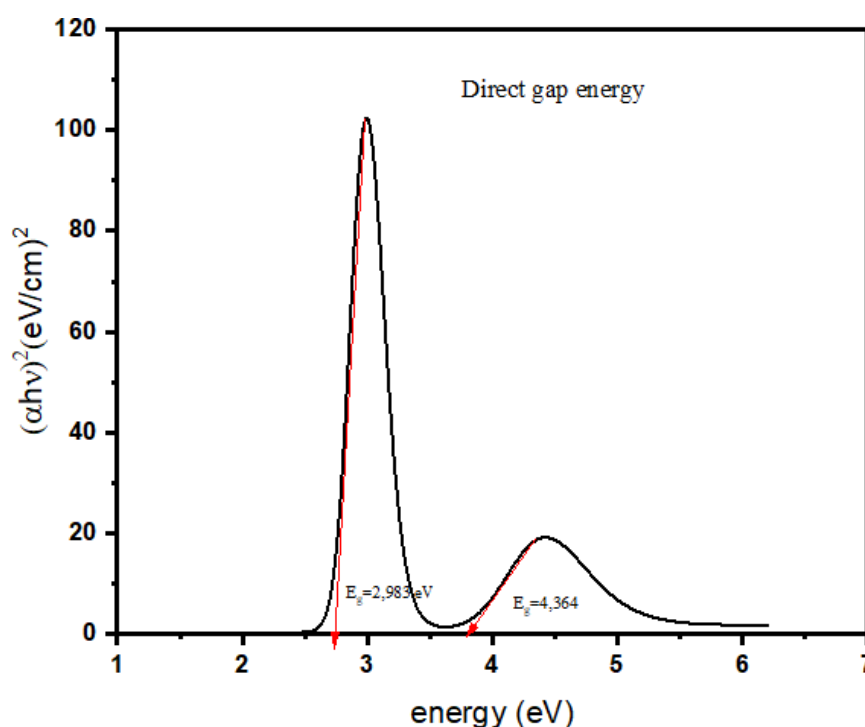
Paramètres (eV)	$\chi$	$\mu$	$\eta$	S	$\omega$
Approximation de Koopmans	2,946	- 2,946	1,812	0,275	2,394
Etat neutre et ionisé	3,058	-3,058	3,015	0,165	0,555

## IV.7 Gap optique :

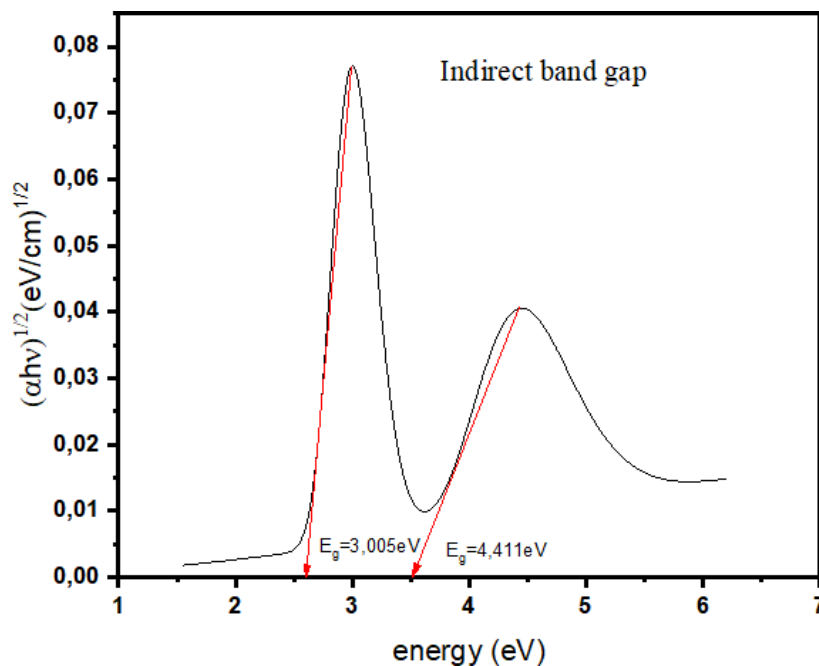
Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux électrons situés dans deux bandes :

- La bande de valence (BV) est la dernière bande totalement ou partiellement remplie. Ce qui veut dire, les bandes situées en-dessous sont toutes occupées (par des électrons).
- La bande de conduction (BC) est la bande d'énergie située juste au-dessus de la bande de valence. Elle est totalement vide ou partiellement remplie. C'est dans la bande de conduction que se trouvent les électrons les moins liés au noyau et donc susceptibles de devenir des électrons libres.

L'impact de l'interaction rayonnement- matière provoque des transitions électroniques, ces transitions peuvent être transférées de manière directe ou indirecte. Le type de transfert de charge est déterminé par la méthode de Tauc. Les figures IV.9 et IV.10 représentent les diagrammes de Tauc pour les transitions directes et indirectes du matériau EMTh2 respectivement.



**Figure IV.9** Diagramme de Tauc des transitions directes caractérisant le composé EMTh2.



**Figure IV.10** Diagramme de Tauc des transitions indirectes caractérisant le composé EMTh2

Des études précédentes [24] ont présenté une méthode simple qui utilise des spectres d'absorption et interprète leurs contours pour déterminer l'écart de la bande et son caractère. Plus des études sur les semi-conducteurs amorphes [25], ensemble ils ont montré que la force d'absorption optique dépend de la différence entre l'énergie du photon et l'écart entre les bandes comme indiqué dans l'équation :

$$a(\alpha hv)^{1/n} = A(hv - E_g) \quad \text{Equation IV.11}$$

Ou :

$h$  est la constante de Plank.

$\nu$  est la fréquence du rayonnement photon.

$\alpha$  est le coefficient d'absorption.

$E_g$  est l'énergie du gap.

$A$  est une constante de proportionnalité

Les valeurs de l'exposant déterminent la nature des transitions électronique qu'elles soient autorisées ou interdites et qu'elles soient directes ou indirectes :

Pour les transitions autorisées et directes  $n = 1/2$

Pour les transitions interdites et directes  $n = 3/2$

Pour les transitions autorisées et indirectes  $n = 2$

Pour les transitions interdites et indirectes  $n = 3$

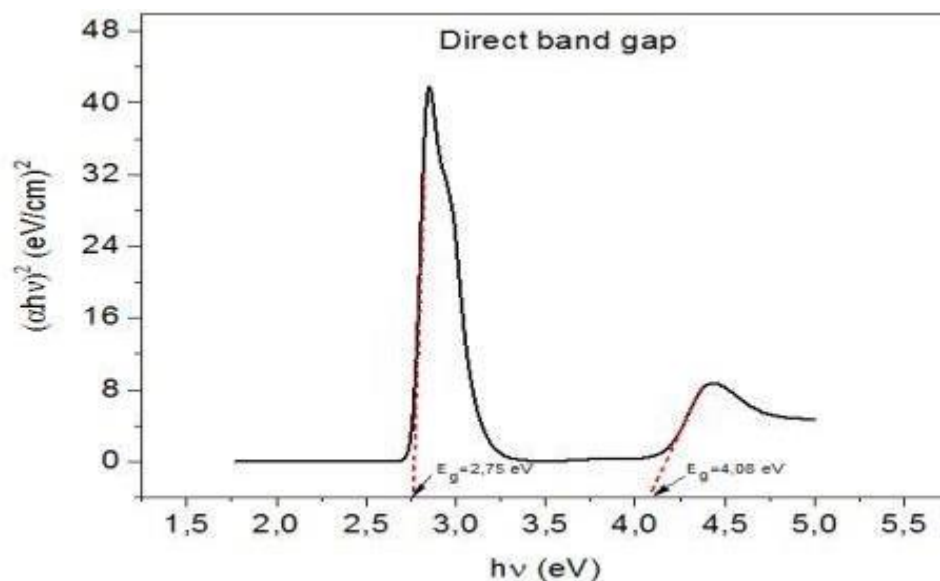
En générale, les transitions autorisées dominent les processus d'absorption de base, donnant  $n=1/2$  ou  $n=2$ , pour les transitions directes et indirectes, respectivement.

Ainsi, la procédure de base pour une analyse Tauc est d'acquérir des données d'absorbance optique pour un échantillon qui couvre une gamme d'énergies allant de au-dessous du gap jusqu'au-dessus. Alors, dessiner la courbe  $(\alpha h\nu)$  en fonction de l'énergie permet de décider lequel des exposant donne le tracé le plus linéaire. Enfin, avec cet exposant, la ligne est extrapolée vers le bas pour croiser l'axe X, qui sera la valeur du gap (comme peut être interpréter à partir de l'équation 1). Parmi les quatre choix d'exposants énumérés, on constate habituellement que : les exposants  $1/2$  et  $2$  sont les plus fréquemment utilisés (étant associés aux transitions autorisées) [27].

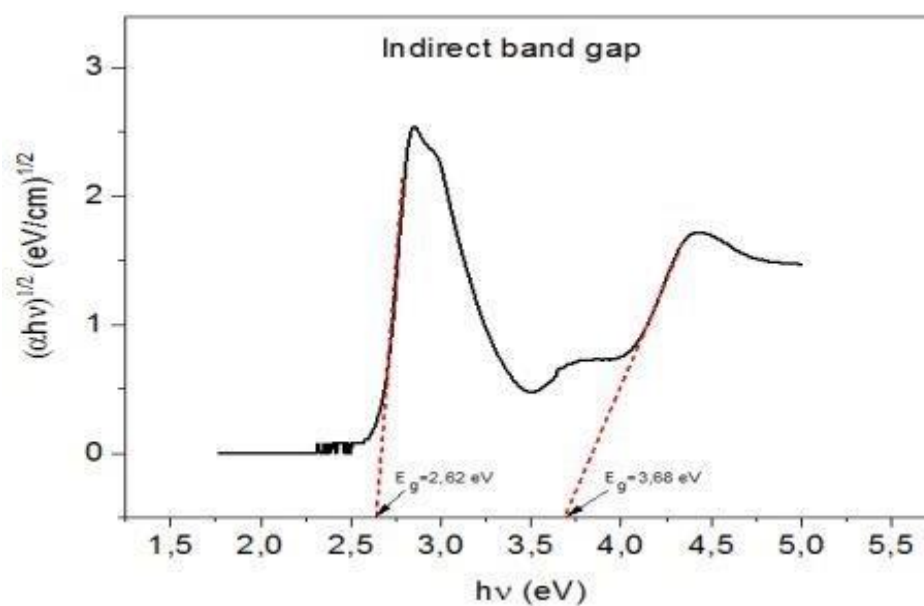
Les deux diagrammes de Tauc représentent l'énergie de la lumière absorbée ( $h\nu$ ) en fonction de la grandeur  $(\alpha h\nu)^2$  dans le cas des transitions indirectes, et  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  dans le cas des transitions directes.

L'extrapolation des parties linéaires des courbes des transitions électroniques montre deux valeurs du gap optique dans chaque diagramme de Tauc. Pour les transitions directes, la première valeur est située à 2.98 eV et la seconde valeur est située à 4.36 eV. Pour les transitions indirectes, on trouve la première valeur à 3.00 eV et la seconde valeur à 4.41 eV. Donc, le composé EMTh2 est caractérisé par des transitions indirectes transférées entre les orbitales moléculaires liantes et antiliantes suivant les deux gaps optiques indirectes 3.00 eV et 4.41 eV. Ce qui veut dire que le composé EMTh2 absorbe le rayonnement visible dans le domaine de longueur d'onde de 453.51nm à 665.55nm du spectre électromagnétique.

Les figures **IV.11** et **IV.12** correspondent aux diagrammes de Tauc pour les transitions directes et indirectes du composé MMTh2 respectivement.



**Figure IV.1** Diagramme de Tauc des transitions directes caractérisant le matériau MMTh2.



**Figure IV.12** Diagramme de Tauc des transitions indirectes caractérisant le matériau MMTh2

Le calcul des parties linéaires des courbes de transition électronique montre deux valeurs de gap optique dans chaque diagramme de Tauc. Pour la transition directe, la première est à 2,75 eV et la seconde à 4,08 eV. Pour la transition indirecte, nous trouvons que la première valeur est de 2,62 eV et la seconde de 3,68 eV. Par conséquent, le composé MMTh2 est caractérisé

par des transitions transmises indirectement entre les orbitales moléculaires de liaison et anti-liaison ascendant le long de deux fentes optiques indirectes 2,62 eV et 3,68 eV. Cela signifie que le composé MMTh2 absorbe le rayonnement visible dans la région de longueur d'onde de 336.95 à 473.28 nm du spectre électromagnétique.

#### IV.8 Indices locaux de réactivité :

Si les études de réactivité moléculaire sont basées sur des indices globaux, dérivés des propriétés électroniques, alors les études de sélectivité doivent être basées sur des indices locaux. Le premier indice local de réactivité correspond à la dérivée première de l'énergie par rapport au potentiel externe c'est « la densité électronique ». La densité électronique est tout simplement le meilleur descripteur en ce qui concerne les interactions purement électrostatiques [28]. En revanche, dans le cas d'une liaison covalente avec transfert de charge entre deux réactants, le meilleur indicateur est probablement la fonction de Fukui.

##### IV.8.1 Fonctions de Fukui :

La fonction de Fukui [29] représente la dérivée mixte de l'énergie dans l'ensemble canonique par rapport au potentiel externe et au nombre d'électrons, c'est un descripteur local de réactivité puisqu'elle est fonction d'une position de l'espace ( $r \rightarrow$ ) :

$$f(\vec{r}) = \frac{\partial^2 E}{\partial N \partial v(\vec{r})} \quad \text{Équation IV.12}$$

On peut la définir aussi comme la dérivée de la densité électronique par rapport au nombre d'électrons, ou, en utilisant les relations de Maxwell, comme la variation du potentiel chimique par rapport au potentiel externe :

$$f(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = \left( \frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right)_N$$

L'évaluation de la fonction de Fukui en un point donné ( $r \rightarrow$ ) donne ainsi la réponse d'un système à un changement de nombre d'électrons.

Pour une molécule, à cause de la discontinuité des dérivées par rapport au nombre d'électrons, il faut reconnaître la réponse lors d'un gain d'électrons ou d'une perte d'électrons. En résultat, on définit deux fonctions de Fukui :

- La fonction de Fukui électrophile  $f^+(r \rightarrow)$  qui réfère à un gain d'électrons (la variation  $\partial N$  est positive) et qui représente une attaque nucléophile en un point  $r \rightarrow$  :

$$f^+(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})}^+$$

La fonction de Fukui nucléophile  $f^-(r)$  qui représente une perte d'électrons (la variation  $\partial N$  est négative) et qui correspond à une attaque électrophile en un point  $r$  :

$$f^-(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})}^-$$

Ces deux fonctions permettent de déterminer les sites les plus aptes à gagner des électrons (sites électrophiles) et ceux qui sont les plus aptes à perdre des électrons (sites nucléophiles).

Pour une évaluation numérique, plusieurs approches sont disponibles dans la littérature [30-32]. Dans l'approche de Kohn-Sham, on a exactement :

$$f^+(\vec{r}) = |\phi_{LUMO}^{KS}(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^n \frac{\phi_i^{KS}(\vec{r})}{\partial N} \quad \text{Equation IV.13}$$

$$f^-(\vec{r}) = |\phi_{HOMO}^{KS}(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^n \frac{\phi_i^{KS}(\vec{r})}{\partial N} \quad \text{Équation IV.14}$$

Suivant l'approximation de Koopmans, on va négliger la relaxation des orbitales non frontières :

$$f^+(\vec{r}) = |\phi_{LUMO}^{KS}(\vec{r})|^2 = \rho_{LUMO}(\vec{r})$$

$$f^-(\vec{r}) = |\phi_{HOMO}^{KS}(\vec{r})|^2 = \rho_{HOMO}(\vec{r})$$

Où il représente les densités électroniques des orbitales LUMO (de plus basse énergie non occupée) et HOMO (de plus haute énergie occupée).

Dans l'approche par différences finies, les fonctions de Fukui sont évaluées selon :

$$f^+(\vec{r}) = \rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r}) \quad \text{Attaque nucléophile.}$$

$$f^-(\vec{r}) = \rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r}) \quad \text{Attaque électrophile.}$$

$$f^0(\vec{r}) = \frac{1}{2} (\rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r})) \quad \text{Attaque des radicaux.}$$

Ces dernières font appel aux densités électroniques du système à  $N$ ,  $N + 1$  et  $N - 1$  électrons à géométrie fixe.

L'évaluation des valeurs de  $f(\vec{r})$  est complètement compliqué. Yang et Mortier [33] ont donné un simple procédé pour calculer  $f_k$  (fonction condensé de Fukui), basé sur l'analyse de population de Mulliken (MPA) et l'approximation de différence finis. Pour un système à N électrons, les valeurs de  $f_k$  sont donné par :

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \text{ Attaque nucléophile.}$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \text{ Attaque électrophile.}$$

$$f_k^0 = q_k(N + 1) - q_k(N - 1) \text{ Attaque radicalaire.}$$

Ou :

$q_k(N)$  : Population électronique de l'atome k dans la molécule neutre.

$q_k(N - 1)$  : Population électronique de l'atome k dans la molécule cationique.

$q_k(N + 1)$  : Population électronique de l'atome k dans la molécule anionique.

Parr et Yang [34-37] ont montré pour les réactions contrôlées par les frontières, qu'une grande valeur de l'indice de Fukui signifie une grande réactivité du site.

Il existe d'autres paramètres descriptifs permettent de déterminer les sites réactifs dans une structure moléculaire. Ces paramètres s'appellent les indices locaux d'électrophilicité. Ils sont calculés en multipliant les indices de Fukui ( $f_k^+$  et  $f_k^-$ ) par l'indice global d'électrophilicité ( $\omega$ )

[38] :

$$\omega_k^+ = \omega f_k^+ \text{ Attaque nucléophile.}$$

$$\omega_k^- = \omega f_k^- \text{ Attaque électrophile.}$$

En prenons en considération la difficulté de la sélectivité des sites réactifs moléculaires par les indices de Fukui ainsi que les indices d'électrophilicité, des études pertinentes ont été proposées pour d'autres descripteurs locaux de réactivité qui permettent de faire la distinction entre l'attaque électrophile et l'attaque nucléophile de manière plus facile. Ces descripteurs sont le paramètre descripteur dual [39] et le paramètre descripteur de philicité [40]. Ces dernières années, la majorité des études de comportement réactif des composés organiques sont réalisées par ces deux indices locaux de réactivité [41-42].



IV.8.2 Descripteurs duals :

Le descripteur dual  $\Delta f(r)$  est défini comme la différence entre les fonctions de Fukui nucléophile  $f^+(\vec{r})$  et électrophile  $f^-(\vec{r})$  [43].

$$\Delta f(r) = (f^+(r) - f^-(r))$$

Le signe de  $\Delta f(r)$  décrit les zones électrophile et nucléophile dans une molécule. Il peut donc prendre des valeurs positives et négatives. Un site avec une valeur positive du descripteur dual correspond à un site où  $f^+(\vec{r}) > f^-(\vec{r})$ , un site plus apte à recevoir de la densité électronique qu'à en céder, ou encore plus électrophile que nucléophile. A l'inverse, un site avec une valeur négative du descripteur dual doit correspondre à un site plus apte à céder de la densité électronique qu'à en recevoir, plus nucléophile qu'électrophile.

Si la valeur du descripteur dual est en un point nul, alors en ce point la valeur de la fonction de Fukui électrophile est égale à la valeur de la fonction nucléophile. Ce point réagira d'une manière équivalente à une attaque électrophile et à une attaque nucléophile.

Cependant, pour classer les sites réactifs dans un ordre successif, de préférence il faut utiliser les valeurs de descripteur de philicité, leurs amplitudes qui sont plus élevés par rapport à celles de descripteur dual ou ces valeurs sont inclus dans l'intervalle [-1,1]. [44, 47].

D'autres descripteurs duals de réactivité ont également été proposés :

Le descripteur de mollesse locale dual  $\Delta s_k$  défini comme la différence entre les mollesses locales condensées  $s_k^+$  et  $s_k^-$

$$\Delta s_k = S(f_k^+ - f_k^-) = (s_k^+ - s_k^-)$$

Le descripteur de philicité dual  $\Delta \omega_k$  proposé par J. Padmanabhan et al, défini comme la différence entre les pouvoirs électrophile locaux  $\omega_k^+$  et  $\omega_k^-$ .

$$\Delta \omega_k = \omega(f_k^+ - f_k^-) = (\omega_k^+ - \omega_k^-)$$

Le signe des deux paramètres locaux de réactivité ( $\Delta \omega_k$  et  $\Delta f$ ) est très important pour estimer le type des sites réactifs :

Si ( $\Delta f$  et  $\Delta \omega > 0$ ), le site réactif a un caractère électrophile donc il est favorisé par une attaque nucléophile.

• Si ( $\Delta f$  et  $\Delta\omega < 0$ ), le site réactif a un caractère nucléophile donc il est favorisé par une attaque électrophile.

Le tableau regroupe les indices locaux de réactivité calculés pour le composé EMTh2.

**Tableau IV.7 :** Indices locaux de réactivité de la molécule EMTh2.

Atomes	$f_k^-$	$f_k^+$	$f_k^0$	$\Delta f_k$	$w_k^-$	$w_k^+$	$\Delta w_k$
C1	0.2007	0.0073	0.104	-0.1934	0.2403	0.0088	-0.2315
C2	0.0136	0.0792	0.0464	0.0656	0.0163	0.0948	0.0785
C3	0.0028	0.2403	0.1216	0.2376	0.0033	0.2877	0.2844
C4	0.0164	0.2007	0.1085	0.1843	0.0196	0.2402	0.2206
C5	0.0374	0.0007	0.019	-0.0367	0.0447	0.0008	-0.0439
C6	0.0724	0.028	0.0502	-0.0443	0.0866	0.0336	-0.053
C7	0.0003	0.0004	0.0004	0.0001	0.0004	0.0005	0.0001
C8	0.0005	0.0035	0.002	0.003	0.0006	0.0042	0.0036
C9	0.0067	0.0096	0.0081	0.0029	0.008	0.0114	0.0034
C10	0.0012	0.004	0.0026	0.0028	0.0014	0.0048	0.0034
C11	0.0002	0.003	0.0016	0.0028	0.0002	0.0036	0.0034
C12	0.0016	0.0011	0.0013	-0.0005	0.0019	0.0013	-0.0006
C13	0.0055	0.0064	0.006	0.0009	0.0066	0.0076	0.001
C14	0.000	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001
C15	0.0001	0.0031	0.0016	0.0030	0.0001	0.0037	0.0036
C16	0.0009	0.0005	0.0007	-0.0004	0.0011	0.0006	-0.0005
C17	0.0005	0.0003	0.0004	-0.0002	0.0007	0.0004	-0.0003
C18	0.000	0.0001	0.0001	0.0001	0.000	0.0001	0.0001
C19	0.0004	0.0003	0.0004	-0.0002	0.0005	0.0003	-0.0002
C20	0.0006	0.0008	0.0007	0.0002	0.0007	0.0009	0.0002
C21	0.000	0.0001	0.000	0.0001	0.000	0.0001	0.0001
C22	0.000	0.0001	0.0001	0.0001	0.000	0.0001	0.0001
N1	0.009	0.0146	0.0118	0.0056	0.0108	0.0175	0.0067
N2	0.0982	0.0582	0.0782	-0.04	0.1175	0.0696	-0.0479
O1	0.0479	0.0807	0.0643	0.0328	0.0574	0.0966	0.0392

Tableau IV.7 (suite)

Atomes	$f_k^-$	$f_k^+$	$f_k^0$	$\Delta f_k$	$w_k^-$	$w_k^+$	$\Delta w_k$
O2	0.0004	0.001	0.0007	-0.0006	0.0005	0.0012	0.0007
O3	0.000	0.0001	0.0001	0.0001	0.000	0.0002	0.0002
S1	0.173	0.0271	0.1001	-0.146	0.2071	0.0324	-0.1747
S2	0.16	0.1439	0.152	-0.0161	0.1915	0.1722	-0.0193
S3	0.1373	0.0826	0.11	-0.0547	0.1643	0.0989	-0.0654
H6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H7A	0.0054	0.0002	0.0028	-0.0052	0.0064	0.0002	-0.0062
H7B	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H7C	0.0056	0.0003	0.003	-0.0053	0.0067	0.0003	-0.0064
H10	0.0005	0.0004	0.0005	0.000	0.0006	0.0005	-0.0004
H11	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H12	0.0003	0.0003	0.0003	0.000	0.0004	0.0004	0.000
H13	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0001	0.0001	0.000
H14A	0.000	0.0001	0.000	0.000	0.000	0.0001	0.0001
H14B	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H14C	0.000	0.0001	0.0001	0.0001	0.000	0.0001	0.0001
H17	0.000	0.0002	0.0001	0.0001	0.000	0.0002	0.0002
H18	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H19	0.000	0.0001	0.0001	0.0001	0.000	0.0001	0.0001
H20	0.000	0.0001	0.000	0.0001	0.000	0.0001	0.0001
H21A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H21B	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H22A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H22B	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H22C	0.000	0.0001	0.000	0.0001	0.000	0.0001	0.0001

Suivant les conditions posées ultérieurement les sites nucléophiles sont les atomes C1, C5, C6, C12, C16, C17, C19, N2, S1, S2, S3, H7A, H7C, et les sites électrophiles sont sur les atomes

C2, C3, C4, C7, C8, C9, C10, C11, C13, C14, C18, C20, C21, C22, N1, O1, O3, H14C, H17, H19, H20, H22C.

Le tableau suivant représente les indices locaux de réactivité calculés pour la molécule MMTh2 :

**Tableau IV.8 :** Indices locaux de réactivité du composé MMTh2.

Atomes	$f_k^-$	$f_k^+$	$f_k^0$	$\Delta f_k$	$w_k^-$	$w_k^+$	$\Delta w_k$
C1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000
H21A	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H21B	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H21C	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S1	0.0005	0.0047	0.0026	0.0042	0.0008	0.0076	-0.0002
S2	0.0478	0.0959	0.0718	0.0481	0.0764	0.1533	0.0029
S3	0.8269	0.2297	0.5283	-0.5972	1.3222	0.3673	0.1350
N1	0.0003	0.0038	0.0021	0.0035	0.0005	0.0061	-0.0002
O1	0.0010	0.0020	0.0015	0.0011	0.0015	0.0033	0.0001
N2	0.0669	0.1370	0.1019	0.0702	0.1069	0.2191	0.0040
O2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0000
O3	0.0002	0.0000	0.0001	-0.0002	0.0003	0.0001	0.0000
C2	0.0031	0.0003	0.0017	-0.0028	0.0050	0.0005	0.0005
C15	0.0003	0.0001	0.0002	-0.0003	0.0005	0.0001	0.0001
C20	0.0001	0.0003	0.0002	0.0002	0.0001	0.0005	0.0000
C9	0.0152	0.0055	0.0104	-0.0097	0.0243	0.0089	0.0024
C14	0.0052	0.0047	0.0049	-0.0005	0.0083	0.0075	0.0007
C11	0.0266	0.5067	0.2666	0.4801	0.0425	0.8102	-0.0250
C12	0.0001	0.0005	0.0003	0.0003	0.0002	0.0007	0.0000
C3	0.0011	0.0031	0.0021	0.0019	0.0018	0.0049	0.0000
H3	0.0002	0.0011	0.0007	0.0009	0.0004	0.0018	0.0000
C13	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000
C16	0.0027	0.0004	0.0015	-0.0023	0.0043	0.0006	0.0005
H16	0.0000	0.0002	0.0001	0.0001	0.0000	0.0002	0.0000
C17	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H17	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0000
C8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H8A	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000
H8B	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0002	0.0000
H8C	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000
C18	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H18	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0002	0.0000
C19	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H19	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H4	0.0002	0.0000	0.0001	-0.0002	0.0003	0.0000	0.0000

C6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H6	0.0002	0.0002	0.0002	-0.0001	0.0004	0.0003	0.0000
C5	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0002	0.0000

Tableau IV.8 (suite)

H5	0.0009	0.0026	0.0017	0.0017	0.0014	0.0042	0.0000
C10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000
H10	0.0001	0.0004	0.0003	0.0002	0.0002	0.0006	0.0000
C7	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0002	0.0000
H7A	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H7B	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H7C	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Sous les conditions précédentes en remarque que les sites nucléophiles sont les atomes : S1, N1 et C11. Pour les sites électrophile on retrouve les atomes : S2, S3, O1, N2, C2, C15, C9, C14, C16.

#### IV.9 potentiel électrostatique :

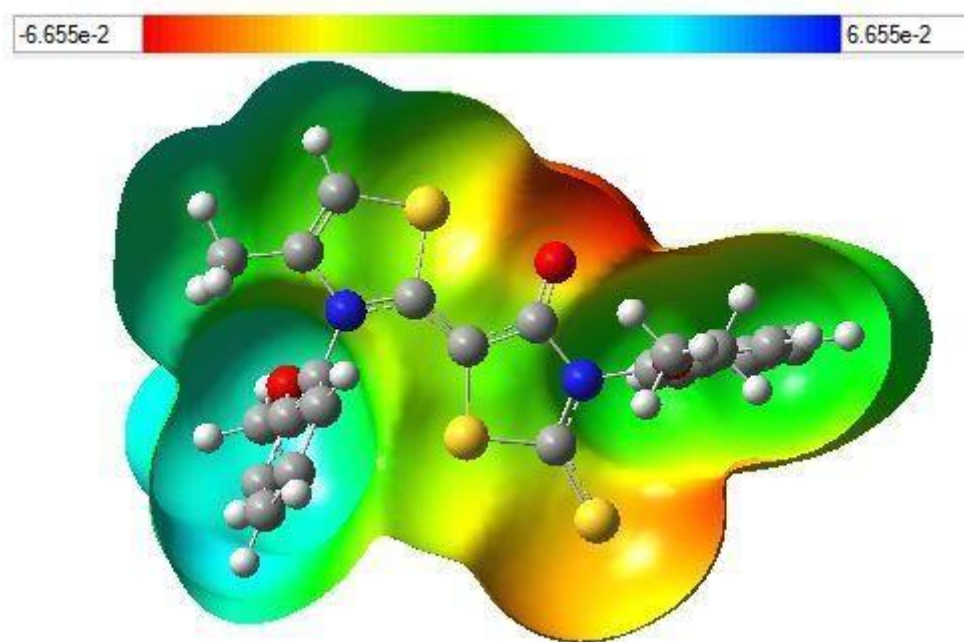
Les propriétés physiques d'un système cristallin sont définies généralement par la distribution des charges. Parmi ces propriétés on trouve le potentiel électrostatique

Afin d'étudier les interactions intermoléculaires dans un système moléculaire, le potentiel électrostatique est important [48]. À partir de la distribution de charge continue obtenue à un point défini par  $r$ , l'équation du potentiel est :

$$V(r) = \sum_{A} \frac{Z_A}{R_A - r} - \int \frac{\rho(r^F)}{(r^F - r)} d^3r' \quad \text{Équation IV.14}$$

Où :  $Z_A$  est la charge du noyau A situé à une distance  $R_A$ ,  $(r')$  est la fonction de densité électronique de la molécule [49]. A l'aide de la géométrie optimisée par la fonctionnelle B3LYP, base 6-31G (d,p), nous avons obtenus le potentiel électrostatique de nos molécules. Concernant la structure moléculaire du composé EMTh2, les valeurs du potentiel électrostatique ont été représentées par des couleurs situées entre deux limites extrêmes, une

limite inférieure ( $-6.655 \cdot 10^{-2}$ ) et une limite supérieure ( $6.655 \cdot 10^{-2}$ ). La figure IV.13 représente la distribution du potentiel électrostatique de la molécule EMTh2.

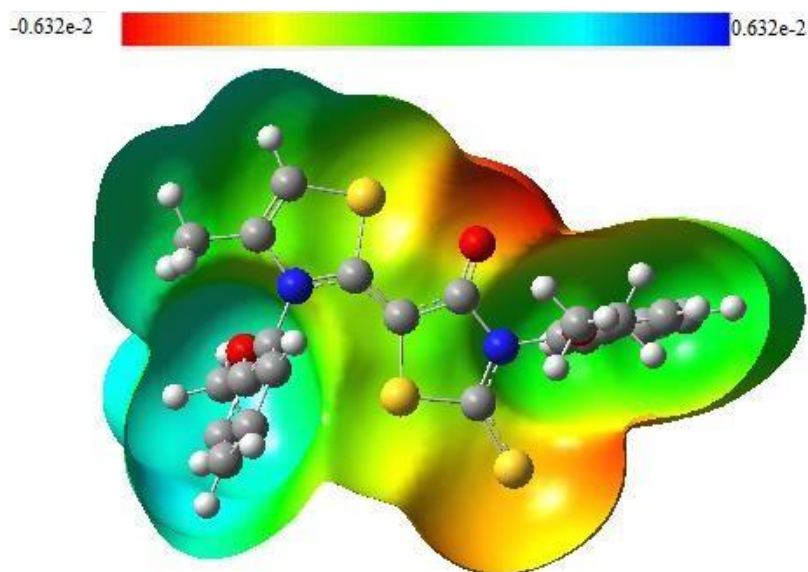


**Figure IV.13** Potentiel électrostatique de la molécule EMTh2

Après l'analyse de la carte du potentiel électrostatique du composé EMTh2 on constate :

- Les zones moléculaires négatives sont caractérisées par les couleurs rouge et jaune, elles couvrent principalement l'espace autour de l'atome d'oxygène O1 et l'atome de soufre S2 respectivement. Ces zones représentent les valeurs les plus faibles du potentiel électrostatique, là où la densité électronique est majoritaire. De cela, on déduit que ces régions ont une réactivité électrophile.
- Les zones moléculaires positives sont caractérisées par la couleur bleue, elles se situent principalement sur les atomes d'hydrogène attachés aux cycles benzéniques et aux groupements méthyle et éthyle. Ces zones représentent les valeurs les plus fortes du potentiel électrostatique, là où la densité électronique est minoritaire. De cela, on déduit que ces régions ont une réactivité nucléophile.
- La couleur verte dans la structure moléculaire d'EMTh2 exprime la région neutre du potentiel électrostatique.

En ce qui concerne le potentiel électronique du composé MMTh2, les densités négative et positive se situent entre  $-0.632 \times 10^{-2}$  et  $+0.632 \times 10^{-2}$  u.a. La figure IV.14 représente le potentiel électronique de la molécule MMTh2.



**Figure IV.14** Potentiel électrostatique du composé MMTh2

Selon la carte du potentiel électrostatique, on remarque la présence de trois régions :

La première région en bleu représente la zone moléculaire positive, elle est située sur les atomes d'hydrogènes liés aux groupements méthyle et aux cycles benzéniques. Cette région caractérise les valeurs les plus fortes du potentiel électrostatique. Par conséquent cette région a une réactivité nucléophile.

Pour la deuxième région représentée en vert, c'est la région neutre du potentiel électrostatique. La troisième région de couleur rouge représente les parties de la molécule où le potentiel électrostatique est positif. Cette région se situe principalement sur les atomes les plus électro-négatifs S et O.

#### IV.10 Orbitales naturelles de liaison (NBO) :

Le principe de la méthode NBO est basé sur le découpage de la densité électronique d'une molécule afin de décrire sa structure électronique à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis. La densité est décrite sur et entre les atomes avec :

- Doublets d'électrons de cœur (CR).
- Doublets non liant dans la couche de valence (LP).

· Doublets de liaison résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons situés dans des orbitales hybrides (BD).

L'information sur laquelle se fait la partition est contenue dans la fonction d'onde moléculaire et par conséquent des écarts à l'idéalité de la structure de Lewis [50-51] sont attendus et devront pouvoir être décrits par la méthode NBO.

En effet, la diagonalisation de la matrice densité d'ordre conduit à l'obtention des orbitales naturelles qui sont les fonctions propres de cette matrice. Les valeurs propres représentent donc les occupations fractionnaires des orbitales naturelles. Cette approche permet de calculer correctement les diverses propriétés monoélectroniques [52].

C'était Weinhold et son équipe qui a proposé l'analyse NBO [53-54]. Sa procédure se déroule en trois étapes :

La première consiste à diagonaliser la matrice densité d'ordre un en blocs monocentriques atomiques sans diagonaliser la matrice dans son entier (orbitales atomiques naturelles NAO) [55, 56].

La seconde étape de l'analyse NBO (Natural Bond Orbitals) [57-59] consiste à orthogonaliser les orbitales NAO.

La dernière étape est une recherche d'orbitales naturelles hybrides, processus qui diagonalise des blocs bicentriques ou tricentriques d'orbitales naturelles orthogonalisées. Cette analyse est cohérente en général avec les structures de Lewis, car la troisième étape commence par sélectionner les blocs monocentriques avec une occupation  $\geq 1,90$ , ce qui correspond aux orbitales monocentriques de cœur ou de valences (paires libres et liaisons). Les autres orbitales sont ensuite orthogonalisées par blocs bicentriques.

L'analyse perturbative au second-ordre qui est basée sur les interactions "donneur-accepteur" est réalisée entre les NBO vacantes et occupées, son principe est de mesurer le transfert d'énergie résultant de la combinaison d'une NBO vacante ( $j$  avec une énergie  $\epsilon_j$ ) et une NBO occupée ( $i$  avec une énergie  $\epsilon_i$ ) toute en prenant en considération l'élément hors-diagonal de la matrice de Fock  $F(i,j)$  ainsi l'occupation  $q_i$  de la NBO  $i$ .

Dans le but de décrire la structure électronique et de comprendre le phénomène de délocalisation électronique de la molécule étudiée, nous avons procédé à une analyse NBO, aussi pour avoir un aperçu sur la force de transfert de charge intermoléculaire (ICT) dans le composé EMTh2.



Les calculs NBO ont été utilisés pour calculer les énergies de stabilisation  $E_2$  en utilisant la formule suivante :

$$E_2 = \Delta E_{ij} = q \frac{(F_{ij})^2}{s_i - s_j} \quad \text{Équation IV.13}$$

Si la valeur de  $E_2$  est élevée cela désigne une forte délocalisation électronique du donneur NBO vers l'accepteur NBO [60-61], c'est-à-dire que la tendance à donner des électrons des donneurs d'électrons aux accepteurs d'électrons est plus grande et plus grande est la conjugaison du système entier. Pour la molécule EMTh2, le calcul des énergies de stabilisation a été effectué à l'aide de la théorie de perturbation du second ordre en utilisant le programme NBO 3.1 [62] implémenté dans le programme Gaussian 09 au niveau de calcul B3LYP/6-31G(d, p). Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus. Dans ce tableau, nous avons choisi les interactions ICT les plus importantes qui ont des énergies de stabilisation supérieures à 10 kcal/mol.

Selon les valeurs reportées dans le tableau IV-6, on constate que la délocalisation de la charge dans le composé EMTh2 est due aux interactions donneur-accepteur entre les orbitales  $\pi$  (C-C) et les orbitales anti-liants  $\pi^*$  (C-C) avec des valeurs d'énergie oscillant entre 14.07 et 24.65 Kcal/mol. Aussi, on trouve les interactions entre les doublets libres des atomes d'oxygène, de soufre et d'azote et les orbitales anti-liants (C-C), (C-S), (C-N). Ces interactions contribuent de façon significative à la stabilisation du système avec des valeurs d'énergie très importantes. On retrouve parmi ces interactions  $n(\text{N2}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C4})$  avec une énergie importante de 50.59 Kcal/mol. On remarque aussi que les valeurs les plus élevées d'énergie appartient aux interactions entre les orbitales anti-liants  $\pi^*(\text{C8-C13}) \rightarrow \pi^*(\text{C11-C12})$  et  $\pi^*(\text{C9-C10}) \pi^* \rightarrow (\text{C11-C12})$  avec 243.49 et 229.11 Kcal/mol respectivement.

Ces interactions intramoléculaires prouvent la conjugaison de la molécule étudiée et provoquent un transfert de charge intramoléculaire (ICT) d'où vient sa stabilité.

**Tableau IV.6** Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule EMTh2 optimisée au niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

Type	Donneur (i)	Occupation	Accepteur (j)	occupation	E (2) (kcal mol <sup>-1</sup> )	E(j)-E(i) (a.u.)	F(i,j) (a.u.)
$\sigma - \sigma^*$	C15 - C16	1.733	C15 - C16	0.026	19.10	1.18	0.143
			C15 - C20	0.016	23.70	1.19	0.160
$\sigma - \sigma^*$	C15 - C20	1.767	C15 - C16	0.026	24.46	1.22	0.163
			C15 - C20	0.016	14.07	1.22	0.124
			N1 - C15	0.443	268.95	1.59	0.617
$\sigma - \pi^*$	N1 - C15	1.607	C2 - O1	0.383	48.87	0.28	0.104
$\pi - \pi^*$	C1 - C4	1.808	C2 - O1	0.383	26.47	0.30	0.084
$\pi - \pi^*$	N1 - C15	1.607	C3 - S2	0.482	71.16	0.20	0.108
$\pi - \pi^*$	C15 - C16	1.733	N1 - C15	0.443	329.05	1.55	0.667
$\pi - \pi^*$	C15 - C20	1.707	C16 - C17	0.384	21.95	0.28	0.072
			C18 - C19	0.336	16.35	0.29	0.062
$\pi - \pi^*$	C16 - C17	1.652	C8 - C20	0.351	17.03	0.29	0.063
			C18 - C19	0.336	22.73	0.29	0.073
$\pi - \pi^*$	C18 - C19	1.680	C15 - C20	0.351	22.94	0.28	0.072
			C16 - C17	0.384	17.07	0.27	0.062
$\pi - \pi^*$	C8 - C13	1.715	C9 - C10	0.038	21.34	0.29	0.072
			C11 - C12	0.327	15.29	0.30	0.061
$\pi - \pi^*$	C9 - C10	1.647	C8 - C13	0.373	17.05	0.28	0.062
			C11 - C12	0.327	22.19	0.30	0.073
$\pi - \pi^*$	C11 - C12	1.663	C8 - C13	0.373	24.65	0.27	0.073
			C9 - C10	0.384	17.73	0.27	0.062
$n - \pi^*$	LP S1	1.737	C1 - C4	0.474	18.22	0.24	0.062
			C3 - S2	0.482	34.93	0.18	0.075
$n - \pi^*$	LP O3	1.835	C16-C17	0.384	32.43	0.34	0.099
$n - \pi^*$	LP S3	1.691	C1 - C4	0.474	26.32	0.24	0.075
			C6 - C5	0.240	18.09	0.27	0.063
$n - \pi^*$	LP N2	1.622	C1 - C4	0.474	50.59	0.27	0.0106
			C6 - C5	0.240	33.89	0.29	0.092
$n - \pi^*$	LP O2	1.833	C9 - C10	0.384	32.44	0.34	0.099
$n - \sigma^*$	LP S2	1.861	S1 - C3	0.077	12.32	0.37	0.061
			N1 - C3	0.081	12.70	0.61	0.080
$n - \sigma^*$	LP O1	1.824	C1 - C2	0.062	16.66	0.73	0.101
			C2 - N1	0.105	30.61	0.64	0.127
$\pi^* - \pi^*$	C1 - C4	1.808	C2 - O1	0.383	142.12	0.02	0.078
$\pi^* - \pi^*$	C8 - C13	1.715	C11 - C12	0.327	243.49	0.01	0.083
$\pi^* - \pi^*$	C9 - C10	1.647	C11 - C12	0.327	229.11	0.01	0.080

E(2) : Energie de stabilisation.

E(j)-E(i) : Différence d'énergie entre donneur (i) et accepteur (j) des orbitales NBO.

F(i,j) : Elément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO (i) et (j).

LP : Doublets non-liants de type Lewis.

Passant maintenant au composé MMTh2, de la même façon, nous avons procédé à une analyse NBO et nous avons retrouvé les résultats regroupés dans le tableau IV.10 (seules les interactions ICT les plus importantes avec des énergies de stabilisation supérieures à 10 kcal/mol sont prises en considération).

Suivant les résultats présentés dans le tableau précédent, on retrouve que la valeur d'énergie la plus élevée qui vaut 328.76 Kcal/mol revient à l'interaction entre les orbitales liants et les orbitales anti-liants  $\sigma$  (C20 – C15)  $\rightarrow$   $\pi^*$ (N2 - C15). On remarque aussi les interactions donneur-accepteur entre les orbitales  $\pi$  (C-C) et les orbitales anti-liants  $\pi^*$  (C-C) avec des valeurs d'énergie comprises entre 15.29 et 24.65 Kcal/mol. En plus la présence des interactions entre les doublets libres des atomes d'azote, de soufre et d'oxygène et les orbitales anti-liants (C-C), (C-S), (C-N). Ces interactions aident d'une manière significative la stabilisation du système avec des valeurs d'énergie très importantes. On prend comme exemple  $n$  S1  $\rightarrow$   $\pi^*$ (C12 - C11),  $n$  S2  $\rightarrow$   $\pi^*$ (S3 - C14),  $n$  N1  $\rightarrow$   $\pi^*$ (C12 - C11),  $n$  O2  $\rightarrow$   $\pi^*$ (N2 - C13),  $n$  O3  $\rightarrow$   $\sigma^*$  (C20 - C19), avec les valeurs d'énergie respectivement : 26.34, 35.00, 50.68, 30.63, 32.40 Kcal/mol.

Ces interactions intramoléculaires attestent de la conjugaison de la molécule MMTh2, conduisant à un transfert de charge intramoléculaire (ICT), dont découle sa stabilité.

**Tableau IV.10** Analyse NBO de la molécule MMTh2 optimisée au niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

Type	Donneur (i)	Occupation	Accepteur (j)	occupation	E (2)/kcal mol <sup>-1</sup>	E(j)- E(i)/a.u.	F(i,j)/a.u.
$\pi - \pi^*$	N2 - C15	1.733	S3 - C14	0.026	70.97	0.20	0.108
			O9 - C13	0.016	48.8	0.28	0.104
$\pi - \pi^*$	C7 - C6	1.767	C2 - C3	0.026	21.3	0.29	0.072
			C5 - C4	0.016	15.29	0.30	0.061
$\pi - \pi^*$	C2 - C3	1.607	C7 - C6	0.383	17.0	0.28	0.062
			C5 - C4	0.383	22.18	0.30	0.073
$\pi - \pi^*$	C12 - C11	1.607	O2 - C13	0.482	26.51	0.30	0.084
$\sigma - \pi^*$	C20 - C15	1.733	N2 - C15	0.443	328.76	1.55	0.668
$\sigma - \sigma^*$	C20 - C15	1.733	C20 - C15	0.384	19.17	1.18	0.143
			C15 - C16	0.336	23.87	1.19	0.161
$\pi - \pi^*$	C19 - C20	1.652	C15 - C16	0.351	16.94	0.29	0.063
			C18 - C17	0.336	22.61	0.29	0.073
$\sigma - \pi^*$	C15 - C16	1.680	N2 - C15	0.351	269.51	1.59	0.618
$\sigma - \sigma^*$	C15 - C16	1.680	C20 - C15	0.384	24.60	1.22	0.163
			C15 - C16	0.038	14.24	1.23	0.125
$\pi - \pi^*$	C15 - C16	1.680	C20 - C19	0.327	22.01	0.28	0.072
			C18 - C17	0.373	16.47	0.29	0.062
$\pi - \pi^*$	C5 - C6	1.655	C7 - C6	0.327	24.65	0.27	0.073
$\pi - \pi^*$	C5 - C4	1.663	C2 - C3	0.373	17.75	0.27	0.062
$\pi - \pi^*$	C18 - C17	1.690	C20 - C19	0.384	17.11	0.27	0.073
			C15 - C16	0.474	22.85	0.28	0.062
$n - \pi^*$	LP S1	1.835	C12 - C11	0.482	26.34	0.24	0.062
			C9 - C110	0.384	18.10	0.27	0.072
$n - \pi^*$	LP S2	1.691	S3 - C14	0.474	35.00	0.18	0.075
			C12 - C11	0.240	18.21	0.24	0.063
$n - \pi^*$	LP S3	1.622	S2 - C14	0.474	12.34	0.37	0.075
			N2 - C14	0.240	12.71	0.61	0.062
$n - \pi^*$	LP N1	1.833	C12 - C11	0.384	50.68	0.27	0.061
			C9 - C10	0.077	33.90	0.29	0.08
$n - \sigma^*$	LP O2	1.820	N2 - C13	0.081	30.63	0.64	0.106
			C13 - C12	0.062	16.65	0.73	0.127
$n - \pi^*$	LP O1	1.670	C2 - C3	0.105	32.40	0.34	0.101
$n - \sigma^*$	LP O3	1.652	C20 - C19	0.383	32.20	0.34	0.099
$\pi^* - \pi^*$	C7 - C6	1.715	C5 - C4	0.327	243.46	0.01	0.099
$\pi^* - \pi^*$	C2 - C3	1.630	C5 - C4	0.327	227.71	0.02	0.083
$\pi^* - \pi^*$	C12 - C11	1.680	O2 - C13	0.432	142.53		0.080

#### IV.11 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés moléculaires des molécules EMTh2 et MMTh2 en commençant par les charges nettes atomiques, on se basant sur le programme Mopro, puis on a effectué le calcul des charges atomiques MPA et NPA, ensuite, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire, les indices locaux et globaux de réactivités, les orbitales moléculaires frontières (FMO) et les orbitales naturelles de liaison (NBO). Le but de ce parcours était de suivre la distribution de charge dans les molécules et l'identification des sites électrophiles et nucléophiles, pour ensuite étudier le transfert de charge dans la molécule. Les résultats trouvés par la DFT sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement.

## Bibliographie

- [1] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte, C. Jelsch, Refinement of proteins at subatomic resolution with MOPRO, *J. Appl. Cryst.*, 34, 214-223, (2001). <https://doi.org/10.1107/S0021889801001753>
- [2] P.C. Mishra, J.S. Murray, K.D. Sen (Eds.), *Theoretical and Computational Chemistry Book Series*, vol. 3, Elsevier, Amsterdam, (1996).
- [3] A. Volkov, C. Gatti, Y. Abramov, P. Coppens, evaluation of net atomic charges and atomic and molecular electrostatic moment through topological analysis of the experimental charge density, *Acta Cryst.*, A56 252-258. (2000). <https://doi.org/10.1107/S0108767300001628>
- [4] R.S. Mulliken, J. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies *Chem. Phys.* 23 1833. (1955). <https://doi.org/10.1063/1.1740589>
- [5] H. Tanak, Y. Köysal, M. Yavuz, O. Büyükgüngör, K. Sancak, Experimental and DFT computational studies on 5-benzyl-4-(3,4-dimethoxyphenethyl)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-one, *J Mol Mod.* 16(3) 447-57. (2009). <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-009-0559-1>
- [6] M.N. Arshad, A.M. Asiri, K.A. Alamry, T. Mahmood, M.A. Gilani, K. Ayub, A.S. Biriniji, Synthesis, crystal structure, spectroscopic and density functional theory (DFT) study of N-[3-anthracen-9-yl-1-(4-bromo-phenyl)-allylidene]-N-benzenesulfonohydrazine, *Spectrochim. Acta, Part A*, volume 142 364-374. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.101>
- [7] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, Natural population analysis, *J. Chem. Phys.* 83 735. (1985). <https://doi.org/10.1063/1.449486>
- [8] H. Tanak, A. Açar, M. Yavuz, Experimental and DFT computational studies on 5-benzyl-4-(3,4-dimethoxyphenethyl)-2H-1, 2,4-triazol-3(4H)-one, *Journal of Molecular Modeling.* 16(3) 577-587. (2009). <https://doi.org/10.1007/s00894-009-0559-1>
- [9] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 84th ed., CRC Press, 2004.
- [10] K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg New York, (1975).
- [11] R. Hoffmann et R. B. Woodward, Orbital Symmetries and Orientational Effects in a Sigmatropic Reaction, *J. Chem. Am. Soc.*, 87, 395-397; 4389, (1965). doi : 10.1021/JA00947A034
- [12] S. Holliday, R.S. Ashraf, C.B. Nielsen, M. Kirkus, J.A. Röhr, C-H. Tan, E. Collado-Fregoso, A-C Knall, J.R. Durrant, J. Nelson, I. McCulloch, A Rhodanine Flanked Nonfullerene

Acceptor for Solution-Processed Organic Photovoltaics, *Journal Of The American Chemical Society*. 137 898-904. (2015). <https://doi.org/10.1021/ja5110602>

[13] A. Helal, M.H Rashid, C-H. Choi, H-S. Kim, New regioisomeric naphthol-substituted thiazole based ratiometric fluorescence sensor for Zn<sup>2+</sup> with a remarkable red shift in emission spectra, *Tetrahedron*. 68 (2012) 647-653. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.tet.2011.10.106>

[14] D. Gao, A. Li, L. Guan, X. Zhang, L.Y. Wang, Solvent-dependent ratiometric fluorescent merocyanine dyes: Spectral properties, interaction with BSA as well as biological applications, *Dyes And Pigments*. 129 163-173. (2016) <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.dyepig.2016.02.020>

[15] B. Kosar, C. Albayrak, Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of (E)-4-methoxy-2-[(p tolylimino) methyl] phenol, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 78 160–167 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.09.016>

[16] R. G. Parr, W. Yang, « Density-functional theory of the electronic-structure of molecules », *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46, 701-728, (1995). <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.46.100195.003413>

[17] P. Geerlings, F. Proft, W. Langenaeker, Conceptual Density Functional Theory *Chem. Rev.*, 103, 1793. (2003). <https://doi.org/10.1021/cr990029p>

[18] R.G. Parr, W. Yang, density theory for atoms and molecules, Oxford University press: oxford (1989). <https://doi.org/10.1002/qua.560470107>

[19] R. S. Mulliken, A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities *J. Chem. Phys.* 1934, 2, 782. <https://doi.org/10.1063/1.1749394>

[21] W. Yang, R.G. Parr, Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1985, 82, 6723. <https://doi.org/10.1073/pnas.82.20.6723>

[22] R. G. Parr, L V .Szentpaly , S Liu Electrophilicity Index, , *J. Am.Chem. Soc.* 121, 1922-1924. (1999). <https://doi.org/10.1021/ja983494x>

[23] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi*,. 15 : p. 627-637. (1966). <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>

[24] E.A. Davis, N.F. Mott, Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, 22 : p. 903. (1970). <https://doi.org/10.1080/14786437008221061>.

- [25] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. 2nd ed. Clarendon Press (Oxford and New York). (1979). <https://doi.org/10.1002/crat.19720070420>.
- [26] S. Umrao, P. Sharma, A. Bansal, R. Sinha, R. K. Singh, A. Srivastava, Multi-layered graphene quantum dots derived photodegradation mechanism of methylene blue, *RSC Advances*. 5 51790–51798. (2015). <https://doi.org/10.1039/C5RA07310C>
- [27] J. B. Coulter, D. Birnie, assessing the limits of accuracy for the tauc method for optical band gap determination, Rutgers University, Department of Materials Science and Engineering New Brunswick, New Jersey, 08854-8065. (2018). <https://dx.doi.org/10.1002/9781119323303.ch1>.
- [28] G. Klopman, A Semiempirical Treatment of molecular Structures. II. Molecular Terms and Application to diatomic Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4550. (1964). <https://doi.org/10.1021/ja01075a008>.
- [29] R. R. Contreras, P. Fuentealba, M. Galván, P. Pérez. A direct evaluation of regional Fukui functions in molecules, *Chem. Phys. Lett.* 304, 405–413. (1999). [https://doi:10.1016/S0009-2614\(99\)00325-5](https://doi:10.1016/S0009-2614(99)00325-5)
- [30] W. Yang, W. J. Mortier. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 5708–5711. (1986). <https://doi.org/10.1021/ja00279a008>
- [31] P. Bultinck, D. Clarisse, P. W. Ayers, R. Carbo-Dorca. The Fukui matrix : a simple approach to the analysis of the Fukui function and its positive character, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 6110–6115. (2011). <https://doi.org/10.1039/C0CP02268C>
- [32] J. Melin, P. W. Ayers, J. V. Ortiz. Removing Electrons Can Increase the Electron Density: A Computational Study of Negative Fukui Functions *J. Phys. Chem. A* 111, 10017–10019. (2007). <https://doi.org/10.1021/jp075573d>
- [33] W. Yang, W. Mortier, The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 5708, (1986). <https://doi.org/10.1021/ja00279a008>.
- [34] W. Yang, R.G. Parr, R. Pucci, Electron density, Kohn–Sham frontier orbitals, and Fukui functions, *J. Chem. Phys.* 81, 2862. (1984). <https://doi.org/10.1063/1.447964>
- [35] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Local softness and chemical reactivity in the molecules CO, SCN<sup>-</sup> and H<sub>2</sub>CO, *J. Mol. Struc. (Theochem)*, 163, 305. (1988). [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(88\)80397-X](https://doi.org/10.1016/0166-1280(88)80397-X).



- [36] R.G. Parr, W. Yang, Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4049. (1984). <https://doi.org/10.1021/ja00326a036>
- [37] W. Yang, R.G. Parr, Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 82, 6723. (1985). <https://doi.org/10.1073/pnas.82.20.6723>.
- [38] P. K. Chattaraj, B. Maiti, U. Sarkar, Philicity: A Unified Treatment of Chemical Reactivity and Selectivity, *Journal of Physical Chemistry A*, 107 4973- 4975. (2003) <https://doi.org/10.1021/jp034707u>.
- [39] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbe, New Dual Descriptor for Chemical Reactivity, *Journal of Physical Chemistry A*. 109 205-212. (2005). <https://doi:10.1021/jp046577a>.
- [40] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, M. Elango, V. Subramanian, B. S. Krishnamoorthy, S. Gutierrez-Oliva, A. Toro-Labbe, D. R. Roy, P. K. Chattaraj, Multiphilic Descriptor for Chemical Reactivity and Selectivity, *Journal of Physical Chemistry A*. 111 9130-9138. (2007). <https://doi.org/10.1021/jp0718909>
- [41] V. Arjunan, S. Thirunarayanan, S. Mohan, Energy profile, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and FT-NMR) and DFT studies of 4-bromoisophthalic acid, *Journal of Molecular Structure*. 1157 132-148. (2018). doi:10.1016/j.molstruc.2017.12.032
- [42] G. Durgadevi, V. Arjunan, S. Thirunarayanan, M.K. Marchewka, S. Mohan, Structure, electronic, spectroscopic and reactivity investigations of pharmacologically active compound 1-acetyl-3-indolecarboxaldehyde – an experimental and theoretical approach, *Journal of Molecular Structure*. 1164 57-69. (2018). doi:10.1016/j.molstruc.2018.03.045
- [43] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, Theoretical support for using the  $\Delta f(r)$  descriptor, *Chem. Phy. Lett*, in press. (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2006.05.003>
- [44] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, M. Elango, V. Subramanian, B. S. Krishnamoorthy, S. Gutierrez-Oliva, A. Toro-Labbe, D. R. Roy, P. K. Chattaraj, Multiphilic Descriptor for Chemical Reactivity and Selectivity, *Journal of Physical Chemistry A*. 111 9130-9138. (2007) <https://doi.org/10.1021/jp0718909>.
- [45] V. Arjunan, S. Thirunarayanan, S. Mohan, Energy profile, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and FT-NMR) and DFT studies of 4-bromoisophthalic acid, *Journal of Molecular Structure*. 1157 132-148. (2018). doi:10.1016/j.molstruc.2017.12.032
- [46] G. Durgadevi, V. Arjunan, S. Thirunarayanan, M.K. Marchewka, S. Mohan, Structure, electronic, spectroscopic and reactivity investigations of pharmacologically active compound



1-acetyl-3-indolecarboxaldehyde – an experimental and theoretical approach, *Journal of Molecular Structure*. 1164 57-69. (2018) <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.045>

[47] J. Martinez, V. Cruz, J. Ramos, S. Gutierrez-Oliva, J. Martinez-Salazar, A. Toro-Labbe, On the Nature of the Active Site in bis (imino) Pyridyl Iron, a Catalyst for Olefin Polymerization, *Journal of Physical Chemistry C*. 112 5023-5028. (2008) <https://doi.org/10.1021/jp7106439>.

[48] : M. Drissi, A. Chouaih, Y. Megrouss, F. Hamzaoui, Electron Charge Density Distribution from X-Ray Diffraction Study of the 4-Methoxybenzenecarbothioamide Compound, *Journal of Crystallography*, 7, (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/326457>.

[49] P. Politzer, P. Lane, A computational study of some nitrofluoromethanes *Struct. Chem.*, 1, 159–164. (1990). <https://doi.org/10.1007/BF00674257>.

[50] G. N. Lewis, the atom and the molecule. *J. Am. Chem. Soc.* 38 762. (1916) <https://doi.org/10.1021/ja02261a002>.

[51] G. N. Lewis, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, New York, The Chemical Catalog Co, (1923). <https://doi.org/10.1002/jctb.5000430107>

[52] A. Marzouk, Étude de la réduction de N<sub>2</sub>O par le mono et dimère de titane à l'échelle moléculaire: Étude combinée expérimentale par la technique d'isolation en matrice de néon – FTIR et la chimie quantique. Thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, (2014).

[53] F. Weinhold, “Natural bond orbital methods”, in P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark et al.(eds.), *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 3, Chichester, John Wiley & Sons, pp. 1792–1811. , (1998)

[54] F. Weinhold, C. R. Landis, “Valency and Bonding, A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective”, Cambridge University Press, New York, (2005).

[55] P.O. Lowdin, Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction *Phys. Rev.* 97, 1474. (1955) <https://doi.org/10.1103/PhysRev.97.1474>

[56] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, Natural population analysis *J. Chem. Phys.* 83, 735. (1985). <https://doi.org/10.1063/1.449486>.

[57] J. P. Foster, F. Weinhold, Natural hybrid orbitals *J. Am. Chem. Soc.* 102, 7211. (1980) <https://doi.org/10.1021/ja00544a007>

[58] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison 2001 ; F. Weinhold, NBO 5.0 Program Manual: Natural Bond Orbital Analysis Programs, Madison, WI, Theoretical Chemistry Institute, 2001

[59] The NBO Website URL is <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.

[60] Weinhold F, Landis CR. Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals. 2012, John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, USA.

[61] Y.B. Shankar Rao, M.V.S Prasad, Sri. N Udaya, V. Veeraiiah, Vibrational (FT-IR, FT-Raman) and UV–Visible spectroscopic studies, HOMO–LUMO, NBO, NLO and MEP analysis of Benzyl (imino (1H-pyrazol-1-yl) methyl) carbamate using DFT calculations. Journal of Molecular Structure ; 1108:567-582. 2016

doi:10.1016/j.molstruc.2015.12.008

[62] : E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold. NBO 3.1 Program Manual, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, W

## **Chapitre V**

# **Relation structure - activité**

**V.1. Introduction :**

Dans la nature, on observe, généralement, que l'interaction lumière-matière ne dépend pas de l'intensité de l'illumination. Donc, les ondes lumineuses sont alors de faible intensité et n'interfèrent pas entre elles lorsqu'elles pénètrent et se propagent dans un milieu. On appelle ça le domaine de l'optique linéaire.

Dans ce cas, l'interaction d'un champ électrique externe  $\xi$  avec un matériau se traduit par une polarisation induite  $p$  :

$$p = \chi \xi \quad \text{Equation V.1}$$

Où  $\chi$  est la susceptibilité électrique de ce milieu.

Il est à noter, que cette linéarité n'est valable que dans le cas des excitations par des champs dont l'intensité est inférieure à celui qui est présent à l'intérieur.

Contrairement au premier cas, lorsque la lumière devient plus intense, les propriétés optiques commencent à dépendre de l'intensité et d'autres caractéristiques de l'illumination. C'est le domaine de l'optique non linéaire (ONL).

Ce large domaine décrit l'étude des phénomènes qui se produisent comme une conséquence de la modification des propriétés optiques d'un système matériel en présence de lumière. Essentiellement, la lumière laser ne soit suffisamment intense pour modifier les propriétés optiques d'un matériau. En fait, l'apparition du domaine optique non linéaire a commencé avec la découverte de la génération de second harmonique par Franken et ses collaborateurs en 1961, peu après la démonstration du premier laser de travail par Maiman en 1960.

Ce groupe (Franken et al.), a mis en évidence ce phénomène en générant à travers un cristal de quartz la seconde harmonique à environ 347,2 nm d'un laser à rubis pulsé d'une longueur d'onde de 694,3 nm [1,2].

L'optique non-linéaire offre de nouveaux et séduisants moyens pour l'étude fondamentale des propriétés physiques et chimiques des matériaux à l'état cristallin, cette technique joue un rôle important dans de nombreux domaines d'applications telles qu'en médecine, en optoélectronique, en stockage des données, en télécommunications, ... Ces applications requièrent des matériaux contenant des molécules de forte polarisabilité induisant ainsi une réponse optique non linéaire suite à leurs interactions avec la lumière. Surtout que Les matériaux organiques sont réputés pour avoir des réponses non linéaires, rapides, importantes.

Cette propriété, ils la doivent à l'existence, d'électrons «  $\pi$  » délocalisés liant les groupes donneur et accepteur, qui amplifient la polarisabilité asymétrique [3].

Dans cette partie du chapitre, nous allons effectuer l'analyse des propriétés optiques non linéaires de la molécule EMTh2, pour le calcul en utilisera la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide de la méthode B3LYP et la base 6-31G (d,p). Ensuite, on effectue l'analyse pour la molécule MMTh2, en utilisant la méthode B3LYP et la base de calcul 6-311G (d,p).

## V.2 Propriétés optiques non linéaires :

### V.2.1 Polarisation :

Pour la polarisation microscopique, le champ électrique extérieur  $E$  réagit sur le nuage électronique de chaque atome d'une manière a créé un moment dipolaire induit, ce dernier se superpose au dipôle permanent tel que :

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot E + \frac{1}{2} \beta E^2 + \frac{1}{6} \gamma E^3 + \dots \quad \text{Équation V.2}$$

Où  $\alpha$  est le tenseur de polarisabilité.  $Q$  et  $\gamma$  sont l'hyperpolarisabilité du premier et du deuxième ordre respectivement.

Généralement, pour une molécule avec une redistribution de charge dans un champ électrique non uniforme,  $\alpha$  n'est pas une grandeur scalaire mais une matrice 3 x 3 diagonalisable. La valeur moyenne  $a$  de la polarisabilité statique s'écrit comme suit :

$$\alpha = \frac{1}{3} Tr(\alpha) = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ij} \quad \text{Équation V.3}$$

La polarisabilité et le moment dipolaire électrique sont dites microscopiques mais peuvent être appliqués à l'échelle macroscopique. Dans le cas de matière constituée de  $N$  atomes ou molécules par unité de volume, le moment dipolaire macroscopique est nommé polarisation, et il est défini par :

$$p = Np = \chi_e \epsilon_0 E \quad \text{Equation V.4}$$

### V.2.2 Calcul des propriétés optiques non linéaires :

Le secteur de l'optique non linéaire (ONL) qui est définit comme étant l'interaction entre la lumière de forte intensité et la matière, joue un rôle important dans de nombreux domaines d'applications [4,5] telles qu'en médecine, en optoélectronique, en stockage des données, en télécommunications et le traitement de signal optique [6,7].

Les molécules organiques conjuguées qui contiennent un groupe accepteur d'électrons et un groupe donneurs sont caractérisées par leur non linéarité optique.

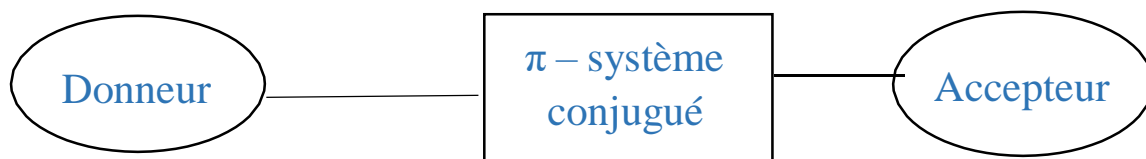


Figure V.1 : schéma classique des molécules à système conjugué

Notamment, l'effet ONL résulte de l'interaction d'un milieu et du champ L'électromagnétique générant de nouveaux champs qui modifient la phase, la fréquence et l'amplitude ou d'autres propriétés de propagation du champ incident, la réponse optique non linéaire d'un système isolé.

Un champ électrique  $E_i(m)$  peut être présenté comme une expansion en série de Taylor du moment dipolaire total  $\mu_{tot}$  induit par le champ :

$$\mu_{tot} = \mu_0 + \alpha_{ij}E_j + Q_{ijk}E_jE_k + \dots \quad \text{Équation V.5}$$

$\alpha$ : la polarisabilité linéaire.

$\mu_0$ : le moment dipolaire permanent et

$\beta_{ijk}$ : les premiers composants d'hyperpolarisabilités.

Dans cette partie de notre travail nous allons calculer les tenseurs de polarisabilité et de hyperpolarisabilités, cette dernière qui est une matrice 3x3x3 selon la symétrie Kleinman [8], les 27 composants de la matrice 3D peuvent être réduits à 10 éléments. Le calcul théorique fournit les 10 composantes de cette matrice  $\beta_{xxx}$ ,  $\beta_{xxy}$ ,  $\beta_{xyy}$ ,  $\beta_{yyy}$ ,  $\beta_{xxz}$ ,  $\beta_{xyz}$ ,  $\beta_{yyz}$ ,  $\beta_{xzz}$ ,  $\beta_{yzz}$ ,  $\beta_{zzz}$  respectivement. Pour les calculer, on utilise l'équation suivante :

$$\beta_i = \beta_i + \frac{1}{3} \sum_{i \neq j} \beta_{jij} + \beta_{jji} \quad \text{Équation V.6}$$

Si on utilise x, y, z l'amplitude du tenseur d'hyperpolarisabilité de premier ordre ( $\beta_{tot}$ ) se calcul par :

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation V.7}$$

Au final, l'amplitude de  $\beta$  s'écrit de la manière suivante :

$$\beta_{tot} = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{\frac{1}{2}}$$

Concernant la polarisabilité  $\alpha$  de ces molécules ( $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{xz}$ ,  $\alpha_{yz}$ ,  $\alpha_{zz}$ ) a été calculée selon la formule suivante :

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad \text{Équation V.8}$$

Les valeurs des tenseurs de polarisabilité et de hyperpolarisabilités se trouvent dans le fichier de sortie Gaussian. Ces tenseurs sont écrits en unités atomiques (u.a) et ils ont été convertis en unités électrostatiques de la manière suivante :

$$(\alpha : 1\text{u.a.}=0,1482 \times 10^{-24} \text{ esu} ; \beta : 1\text{u.a.}=8,6393 \times 10^{-33} \text{ esu}).$$

Les valeurs de polarisabilité ( $\alpha$ ) et les valeurs d'hyperpolarisabilité ( $\beta$ ) sont calculées théoriquement par le logiciel Gaussian 09[9], et regroupées dans le tableau V.1.

Le potentielle d'une molécule à être utilisée comme composé optique non linéaire peut être prédit de façon peu coûteuse par des calculs fondés sur la DFT. Théoriquement, l'hyperpolarisabilité du premier ordre ( $\beta$ ) est la base de l'ONL.

L'urée est utilisée comme prototype pour études comparatives des propriétés optique non linéaire. Les systèmes moléculaires avec hyperpolarisabilité de premier ordre ( $\beta$ ) élevée sont associés à des propriétés ONL élevés.

Dans l'étude des propriétés ONL des systèmes moléculaires. L'hyperpolarisabilité du premier ordre de l'urée calculée par H. Tanak et al. [10] est considéré comme une référence. On remarque que la valeur de l'hyperpolarisabilité de la molécule EMTh2 est de 10 fois la valeur de l'hyperpolarisabilité de l'urée ( $0,373 \cdot 10^{-30}$  esu).

Pour conclure, on peut dire que notre composé peut être considéré comme un candidat potentiel pour le développement de matériaux ONL.

**Tableau V.1** : Valeurs de  $\alpha$ ,  $\beta$  du premier ordre de la molécule EMTh2 obtenus au niveau DFT/B3LYP/ 6-31G (d,p).

Paramètres	Valeurs B3LYP/ 6-31G (d,p)
$\alpha_{xx}$	401.0219
$\alpha_{xy}$	-23.4172
$\alpha_{yy}$	312.5057
$\alpha_{xz}$	-23.4133
$\alpha_{yz}$	-6.5727
$\alpha_{zz}$	260.4286
$\alpha$ (a.u)	324.6520
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	4,81
$\beta_{xxx}$	708.4294
$\beta_{xyy}$	-107.2962
$\beta_{xzz}$	-316.4173
$\beta_{yyy}$	217.3793
$\beta_{yzz}$	-139.2444
$\beta_{yxx}$	37.3986
$\beta_{zzz}$	47.7171
$\beta_{zxx}$	106.7148
$\beta_{zyy}$	-76.7359
$\beta_{xyz}$	-19.7910367
$\beta$ (a.u)	50224.60
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	4.33

Concernant le composé MMTH2 les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  sont regroupés dans le tableau V.2.

Comparant les résultats obtenus pour le composé MMTh2 avec ceux de l'urée, la valeur de l'hyperpolarisabilité  $\beta$  est 10 fois supérieure de celle de l'urée.

Par conséquent, on peut considérer la molécule MMTh2 apte au développement de matériaux à propriétés optiques non linéaires.



**Tableau V.2 :** Valeurs de  $\alpha$ ,  $\beta$  du premier ordre de la molécule MMTh2 obtenus au niveau DFT/B3LYP/6-311G (d,p).

Paramètres	Valeurs
$\alpha_{xx}$	411.809
$\alpha_{xy}$	-25.912
$\alpha_{yy}$	322.916
$\alpha_{xz}$	-18.918
$\alpha_{yz}$	-6.304
$\alpha_{zz}$	250.291
$\alpha$ (a.u)	328.339
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	4.87
$\beta_{xxx}$	769.376
$\beta_{xyy}$	-244.323
$\beta_{xzz}$	63.240
$\beta_{yyy}$	164.609
$\beta_{yzz}$	-77.517
$\beta_{yxx}$	-198.282
$\beta_{zzz}$	13.169
$\beta_{zxx}$	-123.317
$\beta_{zyy}$	45.088
$\beta_{xyz}$	27.043
$\beta$ (a.u)	602.233
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	5.20

### V.3 Méthode de transfert de charge par électrophilicité (ECT) avec les bases d'ADN :

#### V.3.1 Introduction :

Parmi les méthodes utilisées pour prédire la direction de transfert de charge, et identifier les sites électrophiles (accepteurs d'électron) et les sites nucléophiles (donneurs d'électron) dans un système, la méthode de transfert de charge par électrophilicité représente un moyen très efficace.

Plusieurs études récentes ont montré l'impact de cette méthode utilisée avec les bases d'ADN (Cytosine, Thymine, Adénine et Guanine) sur des systèmes moléculaire afin d'étudier leur comportement vers les bases d'ADN qui est accepteur et qui est donneur d'électrons dans cet environnement. [11,13].

Pour cela, dans cette partie du travail nous allons analyser le transfert de charge par électrophilicité de la molécule EMTh2 avec les bases d'ADN [14].

### V.3.2 Analyse de transfert de charge par électrophilicité :

Associé à la définition de l'électrophilicité globale, il y a une relation supplémentaire et utile qui tient compte de la charge électronique maximale  $N_{\max}$  que l'électrophile peut accepter de l'environnement. Ici, l'environnement est représenté par des effets externes provenant de l'interaction avec une des bases de l'ADN (Cytosine, Thymine, Adénine et Guanine) [15].

$N_{\max}$  a été défini comme :

$$\Delta N_{\max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad \text{Équation V.9}$$

L'électrophilicité du système peut être écrite en fonction de  $\Delta N_{\max}$  de la manière suivante :

$$m = \mu^2/2\eta = (-\mu/2)(-\mu/\eta) = \chi\Delta N_{\max}/2 \quad \text{Équation V.10}$$

Où  $\chi$  est l'électrophilicité du système, alors :

$$\Delta N_{\max} = 2m/\chi = 2m/X$$

Où  $X = 1/\chi$

Si l'on considère que deux systèmes A et B s'approchent chacun de l'autre, le transfert de charge entre eux peut être écrit en fonction de l'électrophilicité :

$$\text{ECT} = (\Delta N_{\max})_A - (\Delta N_{\max})_B = 2[m_A X_A - m_B X_B] \quad \text{Equation V.11}$$

Pour cela, on a deux cas :

- I-  $\text{ECT} > 0$ , les charges s'écoulent de B vers A (A prend le rôle d'accepteur d'électron).
- II-  $\text{ECT} < 0$ , les charges s'écoulent de A vers B (A prend le rôle de donneur d'électron).

Le potentiel chimique électronique de la molécule donne la direction pour laquelle le transfert de charge peut se produire. En considérant ceci, un électrophile est un accepteur d'électron et son énergie doit être réduite pour accepter la charge électronique et son potentiel chimique électronique doit être négatif [16]. Autrement, lorsque deux molécules réagissent ensemble, les espèces ayant la valeur inférieure d'électrophilicité agissent comme des nucléophiles.

Pour calculer ECT, il faut d'abord calculer le potentiel d'ionisation (IP), et l'affinité électronique (EA) en utilisant la méthode de calcul des énergies de l'état neutre, anionique et cationique associées au système moléculaire à N électrons [17], selon les formules suivantes :

$$IP = [E(N-1) - E(N)] \quad \text{Equation V.12}$$

$$EA = [E(N) - E(N+1)] \quad \text{Equation V.13}$$

Le potentiel chimique électronique de la molécule décide quelle direction pour le transfert de charge, considérant qu'un électrophile est un accepteur d'électrons son énergie doit être réduite pour accepter la charge électronique, donc son potentiel chimique électronique doit être négatif, quand deux molécules réagissent ensemble, les espèces avec une valeur plus faible de l'indice d'électrophilicité agissent comme un nucléophile. Les valeurs de l'indice d'électrophilicité montrent que les bases d'ADN : l'adénine, la cytosine, la thymine et la guanine sont bon nucléophile, ainsi ils peuvent attaquer le composé étudié. ECT représente la différence entre les valeurs  $\Delta N_{max}$  des deux molécules en réaction. Prenons deux molécules A pour le composé étudié et B pour l'adénine, la cytosine, la thymine et la guanine successivement.

L'équation suivante est utilisée pour le calcul d'ECT :

$$ECT = (\Delta N_{max})_A - (\Delta N_{max})_B \quad \text{Equation V.14}$$

Où  $(\Delta N_{max})_A = \mu_A / \eta_A$  and  $(\Delta N_{max})_B = \mu_B / \eta_B$ .

On calcule  $\mu$  et  $\eta$  en utilisant le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique calculer selon la méthode de calcul des énergies de l'état neutre, anionique et cationique.

Les valeurs obtenues des ECT, IP, EA,  $\mu$ ,  $\eta$  et  $\Delta N_{max}$  pour la molécule EMTh2 sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau V.3 :** Valeurs calculées d'ECT, IP, EA,  $\mu$ ,  $\eta$  et  $\Delta N_{\max}$  pour EMTh2 et les bases d'ADN avec la DFT

Le composé et les bases d'ADN	IP ev	EA ev	$\mu$ ev	$\eta$ ev	$\Delta N_{\max}$
EMTh2	6.326	0.06528	-3.130	2.836	-1.103
Adénine ECT= -0.355	7.746	- 1.116	-3.315	4.431	-0.748
Cytosine ECT= 1.462	3.159	1.387	-2.273	0.886	-2.565
Guanine ECT= -0.385	7.289	-1.196	-3.046	4.242	-0.718
Thymine ECT= -0.180	8.214	-0.326	-3.944	4.270	-0.923

On a deux cas pour interpréter les résultats précédents :

Si  $ECT > 0$  les charges électroniques se déplacent de B (base d'ADN) vers la molécule A (EMTh2).

Le cas inverse, si  $ECT < 0$  les charges s'écoulent de A (EMTh2) vers B (bases d'ADN).

Selon les valeurs obtenues en dessus on constate que les charges s'écoulent du composé étudié vers les bases d'ADN, sauf pour la cytosine ; les charges sont transférées de la base vers la molécule EMTh2. Pour cela, on peut dire que les bases d'ADN (Adénine, Thymine et Guanine) jouent le rôle d'accepteur d'électron (électrophile), et pour le composé EMTh2 le rôle de donneur d'électron (nucléophile). Suivant les résultats d'ECT on remarque que la molécule étudiée réagit plus avec l'Adénine et la Guanine.

Pour notre deuxième composé MMTh2, les valeurs obtenues des ECT, IP, EA,  $\mu$ ,  $\eta$  et  $\Delta N_{\max}$  sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau V.4 :** Valeurs calculées d'ECT, IP, EA,  $\mu$ ,  $\eta$  et  $\Delta N_{\max}$  pour MMTh2 et les bases d'ADN avec la DFT

Le composé et les bases d'ADN	IP ev	EA ev	$\mu$ ev	$\eta$ ev	$\Delta N_{\max}$
MMTh2	6,073	0,043	-3,058	3,015	-1.014
Adénine ECT= -0,266	7.746	- 1.116	-3.315	4.431	-0.748
Cytosine ECT= 1,551	3.159	1.387	-2.273	0.886	-2.565
Guanine ECT= -0,296	7.289	-1.196	-3.046	4.242	-0.718
Thymine ECT= -0,091	8.214	-0.326	-3.944	4.270	-0.923

Comme précédemment cité, on a deux cas :

Le cas où  $ECT > 0$  cela implique que les charges électroniques se déplacent de B (base d'ADN) vers la molécule A (MMTh2).

Le cas où  $ECT < 0$ , le flux électronique se transfère de A (MMTh2) vers B (base d'ADN).

Selon le tableau V.4, on remarque que les valeurs d'ECT sont inférieures à zéro ce qui implique que les charges électroniques se déplacent de la molécule MMTh2 vers les bases d'ADN. Sauf pour la base Cytosine, c'est le cas contraire, le transfert de charge se fait de la base vers la molécule MMTh2.

Cela veut dire que la molécule MMTh2 agit comme un nucléophile (donneur d'électron), quant aux bases d'ADN (Adénine, Guanine, Thymine) agissent comme un électrophile (accepteur d'électron).

Selon les valeurs d'ECT on peut constater que MMTh2 réagit plus avec l'Adénine et la Guanine.

**Bibliographie :**

- [1] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, (1961), 7, 118. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.118>
- [2] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P. S. Pershan, Interaction between light waves in a nonlinear dielectric, *Phys. Rev.*, 127, 1918(1962). DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.1918>
- [3] D. S. Chemala, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, New York, (1987).
- [4] A. Karakaş , A. Elmali, H. Ünver, H. Kara, Y. Yahsi, Z. Naturforsch. Synthesis, Structure, Spectroscopic Studies And Ab-Initio Calculations On First Hyperpolarizabilities Of N,N'-Bis(2-Hydroxy-1-Naphthylmethylidene)- 1-Methyl-1,2-Diaminoethane-N,N',O,O'-Copper(Ii).B 61, 968, (2006). <https://doi.org/10.1515/znb-2006-0807>
- [5] D.M. Bishop, J.M. Luis, B. Kirtman, Additional compact formulas for vibrational dynamic dipole polarizabilities and hyperpolarizabilities *J. Chem. Phys.* 108, 10013, (1998). <https://doi.org/10.1063/1.476461>
- [6] T.G. Pedersen, K. Pedersen, P.K. Kristensen, J. Rafaelsen, N. Skivesen, Z. Li, S.V. Hoffmann, Theoretical and experimental studies of photoemission from Al quantum wells on Si, *Surf. Sci.* 516, 127, (2002). DOI:10.1016/s0039-6028(02)01973-8
- [7] A. Karakaş, A. Elmali, H. Ünver, I. Svoboda, Nonlinear optical properties of some derivatives of salicylaldimine-based ligands, *J. Mol. Struct.* 702, 103, (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.06.017>.
- [8] D.A. Kleinman, Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media, *Phys. Rev.* 126, 1977, (1962). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.126.1977>.
- [9] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, E.O. Farkas, J.B.

Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Gaussian Inc, Wallingford, CT, 2009.

[10] H. Tanak, Y. Köysal, Ş. Işık, H. Yaman, V. Ahsen, Experimental and Computational Approaches to the Molecular Structure of 3-(2-Mercaptopyridine) phthalonitrile, Korean Chem. Soc, Vol. 32, 2 673, (2011). DOI 10.5012/bkcs.2011.32.2.673

[11] Ö. Ekici, Z. Demircioğlu, C. C. Ersanlı, A. Çukurovalı, Experimental and theoretical approach: Chemical activity, charge transfer of DNA/ECT, thermodynamic, spectroscopic, structural and electronic properties of N-(4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)thiazol-2-yl)acetamide molecule, Journal of Molecular Structure, V 1204, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127513>.

[12] E. Güzel, Z. Demirci oğlu, C. Çiçek, E. Açar, Experimental and theoretical approach: Local and global chemical activity, charge transfer method with DNA bases, spectroscopic, structural and electronic properties of (E)-2-(((4-fluorophenyl)imino)methyl)-4-methoxyphenol, Journal of Molecular Structure, V. 1204, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127451>.

[13] K. Singh, I. Bala, R. Kataria, Crystal structure, Hirshfeld surface and DFT based NBO, NLO, ECT and MEP of benzothiazole based hydrazone, Chemical Physics, V 538, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110873>.

[14] A. Nekrouf, K. Toubal, Y. Megrouss, N.E.H Belkafouf, Ah. Djafri, N. Khelloul, J.C.Daran, Ay. Djafri, A.Chouaih, Synthesis, structural, spectroscopic, intermolecular interactions, kinetic stability, charge transfer method with DNA bases and electronic properties of (E)-3-(2-ethoxyphenyl)-5-(3-(2-methoxyphenyl)-4-methylthiazol-2(3H)-ylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one: Computational and experimental approach, Journal of Molecular Structure, V 1262, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133002>.

[15] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P. K. Chattaraj, Electrophilicity-Based Charge Transfer Descriptor, J. Phys. Chem. A 2007, 111, 7, 1358–1361. <https://doi.org/10.1021/jp0649549>

[16] Z. Demircioğlu, G. Kaştas, Ç. A. Kaştas, R. Frank, Spectroscopic, XRD, Hirshfeld surface and DFT approach (chemical activity, ECT, NBO, FFA, NLO, MEP, NPA& MPA) of (E)-4-bromo-2-[(4-bromophenylimino)methyl]-6-ethoxyphenol, Journal of Molecular Structure, V. 1191, 2019, 129-137, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.03.060>.

[17] R. Oshi, S. Abdalla, M. Springborg, Study of the Influence of Functionalization on the Reorganization Energy of Naphthalene using DFT, Computational and Theoretical Chemistry. 1099 (2017) 209-215. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.comptc.2016.12.002>.



**Conclusion générale  
et perspectives**



### *Conclusion générale*

Au terme de cette étude, nous avons abouti à la détermination des structures de deux nouveaux composés organiques appartenant à la famille des thiazolidinones que nous avons abrégé EMTh2 et MMTh2. Pour cela, nous avons fait appel aux deux méthodes : la diffraction des rayons X sur un monocristal et la chimie quantique à travers les calculs théoriques. L'objectif consiste à déterminer les structures de deux molécules de formule chimique brute  $C_{22}H_{20}O_3N_2S_3$  et  $C_{20}H_{18}O_3N_2S_3$  par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire. Ensuite, nous avons effectué une analyse structurale approfondie et nous avons utilisés ces résultats pour l'étude des propriétés moléculaires, électroniques et optoélectroniques des deux matériaux.

L'expérience de diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique kappa CCD dernière génération. Les données ont été enregistrées à basse température. La résolution structurale a été effectuée à l'aide du programme Shelxs, ce qui nous a permis de positionner les atomes dans la maille. Les méthodes directes ont été utilisées pour résoudre le problème de la phase. Ces positions atomiques ont été améliorées lors de l'affinement structural en utilisant le programme Shelxl.

Les géométries des deux molécules sont décrites par les longueurs des liaisons, les angles de valence ainsi que les angles de torsion. On retrouve ces résultats dans la partie analyse structurale accompagnés des résultats du calcul théorique. La structure expérimentale retrouvée est en bon accord avec celle théorique. Ceci témoigne de la qualité des données enregistrées ainsi que le type des modèles structuraux utilisés.

L'étude des interactions inter- et intramoléculaires a été effectuée par l'analyse de surface d'Hirshfeld (HS). L'empilement cristallin des deux composés étudiés est assuré par des liaisons faibles de type hydrogène qui forment l'architecture tridimensionnelle de cet empilement. Ces liaisons sont de type C-H...O. Ces interactions ont été quantifiées et les contacts les plus importants sont les interactions de type H...H qui contribuent avec un pourcentage de 47,7% pour la molécule EMMth2 et 36.6 % pour le composé MMTh2 à la HS des deux molécules.

Une fois les structures ont été parfaitement décrites, une analyse thermique de la molécule en termes de blocs rigide à l'aide du modèle TLS à partir des valeurs des tenseurs d'agitation thermique a été effectuée pour l'étude de la densité électronique. Cette analyse a montré les avantages de la collecte de données à très basse température. Ceci permettra de diminuer l'agitation thermique des atomes et ainsi avoir la position exacte de l'atome dans la maille.

Dans ce travail, nous avons confirmé que l'agitation thermique des atomes hydrogènes est nettement plus importante que celle des autres atomes, et ceci explique la difficulté de localisation des paramètres de position de ces atomes avec les données des rayons X.

Cette étude se porte en priorité sur la distribution de densité électronique, pour s'assurer de la nature des liaisons chimiques de la molécule étudiée et confirmer d'avantage la structure électronique obtenue, nous avons déterminé la distribution de la densité électronique à travers les molécules en utilisant les données de diffraction des rayons X enregistrées à basse température (100 K) pour le composé EMTh2 et (293 K) pour le composé MMTh2. Cette analyse topologique de la distribution de la densité électronique a permis de caractériser les interactions interatomiques et intermoléculaires ainsi que la détermination des propriétés moléculaires comme le moment dipolaire et le potentiel électrostatique. Cette partie de l'étude a été réalisée à l'aide du modèle multipolaire de Hansen & Coppens du programme Mopro.

Pour mettre en évidence la répartition de la densité électronique sur les atomes et le long des différentes liaisons des molécules, nous avons exploré plusieurs cartes de densité de déformation dynamique. Nous avons montré que l'obtention de ces cartes est soumise à la connaissance avec la plus grande précision possible des paramètres structuraux (paramètres de position et d'agitation thermique).

L'analyse de la densité électronique permettra de passer de l'analyse classique de structure à la détermination des propriétés électrostatiques telles que les charges nettes des atomes, le moment dipolaire moléculaire et le potentiel électrostatique. Ces paramètres forment une importante indication de l'efficacité du transfert de charges dans les matériaux.

Les résultats des propriétés électrostatiques ont été obtenus à partir des données de diffraction X et par calcul théorique au niveau de calcul indiqué auparavant. Ces résultats sont très comparables.

En fin nous avons procédé à une détermination des propriétés optiques non linaires des deux composés, et comme résultats nos deux molécules peuvent être considérés comme des candidats potentiels pour le développement de matériaux ONL vue les valeurs de leurs hyperpolarisabilités ( $\beta$ ) qui sont de  $4,33 \times 10^{-30}$  e.s.u. pour EMTh2 et de  $5,20 \times 10^{-30}$  e.s.u. pour MMTh2.

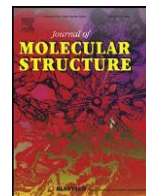
Pour conclure nous avons analysé le transfert de charge par électrophilicité des molécules EMTh2 et MMTh2 avec les bases d'ADN pour prédire la direction de transfert de charge, et identifier les sites électrophiles (accepteurs d'électron) et les sites nucléophiles (donneurs d'électron). Les résultats ont montré que pour la molécule EMTh2 le transfert de charges s'effectue du composé étudié vers les bases d'ADN, sauf pour la cytosine où le transfert s'effectue de la base vers la molécule. Les mêmes aboutissements sont observés pour la molécule MMTh2. Par conséquent, les deux molécules EMTh2 et MMTh2 agissent comme nucléophiles (donneurs d'électron), quant aux bases d'ADN (Adénine, Guanine, Thymine) agissent comme électrophiles (accepteurs d'électron).

Parmi les perspectives de recherche entrouvertes à la suite de cette thèse nous pouvons citer la détermination des propriétés optiques non linéaires par des techniques expérimentales pour s'assurer de l'efficacité de ces matériaux dans le domaine de l'optique non linéaire dans l'optique de viser des applications industrielles.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/molstr](http://www.elsevier.com/locate/molstr)

# Synthesis, structural, spectroscopic, intermolecular interactions, kinetic stability, charge transfer method with DNA bases and electronic properties of (E)-3-(2-ethoxyphenyl)-5-(3-(2-methoxyphenyl)-4-methylthiazol-2(3H)-ylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one: Computational and experimental approach

Asma Nekrouf<sup>a</sup>, Khaled Toubal<sup>b,c</sup>, Youcef Megrouss<sup>a,d</sup>, Nour El Houda Belkafouf<sup>a</sup>, Ahmed Djafri<sup>a,e</sup>, Nawel Khelloul<sup>a,c</sup>, Jean-Claude Daran<sup>f</sup>, Ayada Djafri<sup>b</sup>, Abdelkader Chouaih<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Technology and Solid Properties (LTPS), Abdelhamid Ibn Badis University of Mostaganem, Mostaganem 27000, Algeria

<sup>b</sup> Laboratory of Organic Applied Synthesis (LSOA), Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Oran 1, Ahmed Ben Bella, Oran 31000, Algeria

<sup>c</sup> Faculty of Sciences and Technology, Mustapha Stambouli University of Mascara, B.P.763, Mascara 29000, Algeria

<sup>d</sup> Chemistry Department, Faculty of Exact Sciences and Informatic, Hassiba Benbouali University, Chlef 02000, Algeria

<sup>e</sup> Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques (CRAPC), BP 384, Bou-Ismaïl-RP, Tipaza 42004, Algeria

<sup>f</sup> Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR-CNRS 8241, 205, route de Narbonne, Toulouse 31077, France

## article info

### Article history:

Received 29 January 2022

Revised 15 March 2022

Accepted 31 March 2022

Available online 6 April 2022

### Keywords:

Thiazolidinones  
Hirshfeld surface  
Molecular orbitals  
DFT  
Fukui  
Electrophilicity

## abstract

In the current paper, the new molecule (E)-3-(2-Ethoxyphenyl) -5-(3-(2methoxyphenyl) -4 methylthiazol-2(3H) -ylidene) -2-thioxothiazolidin-4-one (EMTh2) was synthesized and characterized using FT-IR, UV-vis, NMR, and X-ray diffraction experimental techniques. The experimental structure was determined from single-crystal X-ray diffraction data at low temperature (173 K). The compound crystallizes in the monoclinic system and space group P21/c with cell parameters:  $a=11.1100(5)$  Å,  $b=13.0597(6)$  Å,  $c=15.2343(7)$  Å,  $\beta=103.480(5)^\circ$ ,  $Z=4$ .  $R=0.0512$  was the final value for 4372 observed reflections. The two thiazol rings are coplanar, while the ethoxyphenyl and methoxy phenyl rings are essentially perpendicular to these rings with dihedral angle values of  $107.2^\circ$  for C4-N2-C8-C13 and  $101.7^\circ$  for C3-1-C15-C20. All theoretical calculations are performed using DFT with B3LYP functional and 6-31G(d,p) basis set. Both theoretical and experimental molecular structures were investigated and compared to one another. Furthermore, Hirshfeld surface analysis was performed to display surface contours and 2D-fingerprint plots were used to obtain contributions of the most important intermolecular interactions. The theoretical UV-vis spectrum was computed in chloroform as a solvent using the TD-DFT method.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR chemical shifts were calculated using the GIAO approximation and the results were compared to the experimental ones. In addition, natural bond orbital (NBO), global reactivity parameters, MPA and NPA atomic charges, molecular electrostatic potential, Fukui functions were estimated using the same level of theory. The interactions between the investigated molecule and DNA bases (mainly adenine, cytosine, guanine, and thymine) were explored using the electrophilicity-based charge transfer method.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

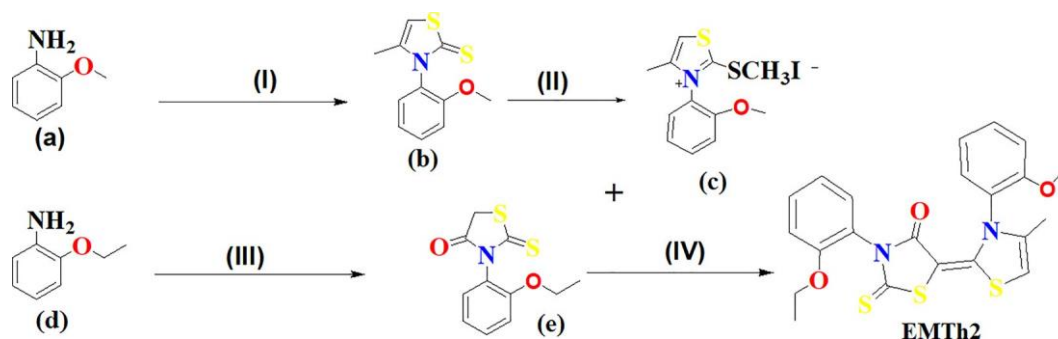
## 1. Introduction

Thiazole represents an extended research field as a five membered ring with N and S atoms. Several studies reveal its interesting biological activities [1–3]. Application of thiazoles was re-

quired in obtaining new materials. Besides their great importance in medicinal chemistry, thiazoles derivatives also have been studied for their nonlinear optical properties [4,5]. In connection with our work on developing organic heterocyclic molecules [6–9], we combine thiazole with another heterocyclic moiety, the rhodanine. As reported in the literature, rhodanine (2-thioxothiazolidin-4-one) offers several possibilities in medicinal chemistry [10]. This heterocycle has become a necessary group of organic compounds in drug discovery [11]. Furthermore, the rhodanine derivatives exhibit a

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [achouaih@gmail.com](mailto:achouaih@gmail.com), [abdelkader.chouaih@univ-mosta.dz](mailto:abdelkader.chouaih@univ-mosta.dz) (A. Chouaih).



**Scheme 1.** Preparation and chemical structure of EMTh2

Reagents and conditions—(I)  $\text{CS}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Chloroacetone; (II)  $\text{CH}_3\text{I}$ ; (III)  $\text{CS}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Chloroacetic acid; (IV)  $\text{Et}_3\text{N}$ , 24 h.

wide range of biological characteristics as anti-viral, anti-bacterial, anti-convulsant, anti-diabetic activities [12–14]. On the other hand, rhodanine is known for its efficiency in developing sensitized solar cells, as an organic compound with a high extinction coefficients advantage [15]. As widely known, in organic frameworks with large delocalized  $\pi$ -systems,  $\pi$ -electrons are more polarizable due to their further enhancement by the incorporation of donor and acceptor substituents at the extremities of the conjugated system [16]. These groups at the opposite ends are strongly responsible for the charge transfer magnitude. Recently, new thioxothiazolidin-4-one derivatives were designed by introducing different substituents in the side chain [17,18]. In this context, thioxothiazolidin-4-one based molecules have been attracting much attention for their potential applications in materials chemistry such as NLO materials [19].

In continuation of our recent research on the development of organic heterocyclic compounds [20–23], this work is devoted to the experimental and theoretical structural analysis of (E)-3-(2-ethoxyphenyl)-5-(3-(2-methoxyphenyl)-4-methylthiazol-2(3H)-ylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one (EMTh2). Similar structures of thioxothiazolidin-4-one derivatives were reported previously [19]. The structure of EMTh2 is closely similar to the published structure by Yahiaoui et al. with 2-ethoxyphenyl substituent instead of 2-methoxyphenyl and the rest of the molecule remains unchanged. The 2-ethoxyphenyl substituent is considered strong compared with 2-methoxyphenyl. This explanation is supported by the value of the dipole moment of EMTh2 which is 2.6 times of Yahiaoui et al. molecule. Inside the molecular structure, Hirshfeld surfaces are examined to understand the contribution of each type of intermolecular interaction. The NBO analysis is performed to clarify intramolecular charge transfer (ICT). In addition, the reactivity and stability of EMTh2 were investigated by computing the global chemical parameters using the HOMO-LUMO energy values. Molecular regioselectivities are also studied by estimating MPA and NPA atomic charges, molecular electrostatic potential, and Fukui functions. Besides investigating the charge transfer, the connections between EMTh2 and DNA bases such as adenine, cytosine, guanine, and thymine were analyzed using the electrophilicity-based charge transfer (ECT) method. In addition, a detailed experimental and theoretical spectroscopic study including FT-IR, ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )-NMR, and UV-vis is performed. All calculations are carried out by using density functional theory (DFT).

## 2. Experimental and computational methods

### 2.1. Synthesis and characterization

*Synthesis of 2-thioxo 3N-(2-ethoxyphenyl)-5-[4'-methyl-3'-N-(2'-methoxyphenyl) thiazol-2'(3'H)-ylidene] thiazolidin-4-one (EMTh2):*

The starting materials, S-methyl-3-N-(2-methoxyphenyl)thiazolium (c) and N-ortho phenetidine, thioxothiazolidine-4-ones (e) were synthesized from appropriate aromatic amines and  $\text{CS}_2$  in ammonia solution followed by ring closure with chloroacetone and chloroacetic acid, respectively. In 150 mL boiling flask, S-methyl-3-N-(2-methoxyphenyl)thiazolium salt (c) is prepared in a high yield of 87% by alkylation from corresponding 3N-(2-methoxyphenyl)thiazol-2-thione and methyl iodide by solvolysis. To 3-N-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidinone (e) (0.01 mol) solution and S-methyl-3-N-(2-methoxyphenyl)thiazolium salt (c) (0.01 mol) was added triethylamine in acetone (20 mL). The solution was stirred for 24 hours. The reaction mixture was cooled and poured on crushed ice. The obtained solid was filtered and washed with acetone to afford 2-thioxo 3N-(2-ethoxyphenyl)-5-[4'-methyl-3'-N-(2'-methoxyphenyl)thiazol-2'(3'H)-ylidene]thiazolidin-4-one (EMTh2) in good yield as shown in Scheme 1.

### 2.2. Physical measurements

All solvents and reagents for synthesis and spectroscopic investigation were commercially available and used as received without further purification. The IR spectrum was recorded on a JASCO 4200 FT-IR spectrometer as a KBr pellet.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were measured in  $\text{CDCl}_3$  with a Bruker AC-DPX-200 (300 MHz) spectrometer at ambient temperature. Chemical shifts are reported per million (ppm) from the internal tetramethylsilane (TMS) (d-value chemical shift). The electronic absorption spectrum was measured at room temperature on a Unicam UV-vis spectrophotometer using chloroform as solvent.

### 2.3. X-ray crystallography

A yellow crystal of prismatic shape and dimensions ( $0.58 \times 0.21 \times 0.2$  mm) was selected to perform an X-ray diffraction study using a Kappa CCD Nonius single crystal diffractometer. X-ray data were measured using monochromatic graphite  $\text{MoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å). The Shelxs-2015 program was used to solve the structure by direct methods [24]. Then, the final structure was refined by Shelxl-2015 [25] implemented in the WinGx program suit [26], using a full matrix least-squares refinement. Non-H atoms were anisotropically refined. The positions of the hydrogens bonded to the C atoms have been calculated. Details of the data collection and structural solution are summarized in Table 1.

### 2.4. DFT calculations

Computational methods are a practical approach to resolve the molecular structure and properties, among them, the density functional theory (DFT) which has proved its efficiency in terms of in-

**Table 1**  
Crystal data and refinement parameters for EMTh2.

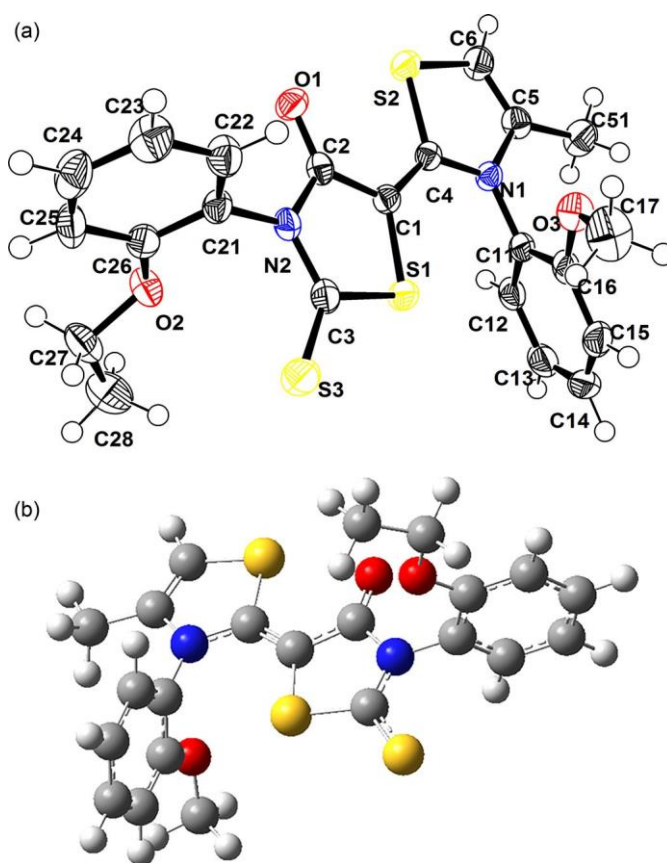
CCDC number	2143835
Chemical formula	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub>
Formula weight	456.592
Wavelength (Å)	Mo K $\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$
Temperature (K)	173
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell parameters	
a, b, c (Å)	11.1100(5), 13.0597(6), 15.2343(7)
$\beta$ (°)	103.480(5)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2149.50(6)
Z	4
Density (mg.m <sup>-3</sup> )	1.41
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.372
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
F <sub>000</sub>	271
Diffractometer	Nonius Kappa CCD
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
$\theta$ range for data collection (°)	2.95 $\leq$ $\theta$ $\leq$ 28.2583
Index ranges	-14 $\leq$ h $\leq$ 14, -14 $\leq$ k $\leq$ 17, -18 $\leq$ l $\leq$ 19
Reflections collected	10391
Independent/observed reflections	4372/3477
R <sub>int</sub>	0.0244
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.036, 0.038
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ e.Å <sup>-3</sup>	0.296 and -0.246

investigating the electronic structures and properties of compounds. In this context, the geometry optimization of EMTh2 in the gas phase was accomplished by the Gaussian 09 program [27] and GaussView 5.0.8 molecular visualization software [28] using B3LYP hybrid functional (Becke's three-parameter hybrid model with the Lee-Yang Parr correlation functional) [29,30] and the 6-31G(d,p) basis set. The atomic coordinates of EMTh2 were extracted from the final X-ray refinement cycle and used as an input structure for the theoretical calculations. The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy values and their difference (HOMO-LUMO) called gap were used to generate global chemical reactivity parameters, such as chemical potential, Electronegativity, electrophilicity index, chemical hardness, and softness [31,32]. The NBO analysis was carried out using the NBO.3.1 program [33] which is implemented in the Gaussian09 software package. Mulliken and natural population analyses were performed with DFT/B3LYP/6-31G (d,p) level of theory to carry out atomic charges. The molecular electrostatic potential and the dipole moment of EMTh2 were calculated to highlight the nucleophilic and electrophilic regions of the molecule which are responsible for the intra- and intermolecular interactions. The vibrational frequencies of the most stable structure were calculated using the B3LYP functional with 6-31G (d,p) basis set and identified by the potential energy distribution (PED). The GIAO method was used to compute <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR isotropic shielding. The calculation of oscillator strengths and electronic excitations was carried out using the time-dependent density functional theory (TD-DFT) method in chloroform solvent. All electronic properties were investigated using results calculated at the same level of theory. Hirshfeld surface maps and the associated 2D fingerprint plots were prepared using CrystalExplorer 21 program [34].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. X-ray crystal structure and optimized geometry

Fig.s 1(a) and 1(b) show the X-ray crystal structure and optimized geometry of EMTh2, respectively. Bond lengths, bond angles, and torsion angles for all non-hydrogen atoms are listed in Tables S1, S2, and S3, respectively. The studied molecule is composed of



**Fig. 1.** 3D structure of EMTh2. (a) Ortep-3 view showing atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 60% probability level. (b) Optimized structure with B3LYP/6-31G (d,p) level.

thiazole and rhodanine moieties, and methoxyphenyl and ethoxyphenyl fragments. The thiazole and rhodanine rings are coplanar, with the C2-C1-C4-N2 dihedral angle being 179° by X-ray diffraction and 179.8° by DFT. The methoxyphenyl and ethoxyphenyl rings are almost perpendicular to the thiazole and rhodanine rings, respectively; the C4-N2-C8- C13 dihedral angle is 107.2° by X-ray diffraction and 88.2° by DFT, while the C3-N1-C15-C20 dihedral angle is 101.7° by X-ray diffraction and 93.3° by DFT. The bond lengths and angles for the rhodanine group are in agreement with previous investigations [35]. The C-N bonds, namely N1-C15, N1-C2, N2-C8, and N2-C5 have values very close to a single C-N bond (1.47 Å) [36]. For the other C-N bonds (C4-N2 and C3-N1), the obtained values are in the standard range which agrees well with the normal C-N (sp<sup>2</sup>-sp<sup>2</sup>) of 1.36 Å. On the other hand, intermediate values between single (1.81 Å) and double (1.61 Å) bonds were obtained for the C-S bonds [37]. The C21-O3 and C14-O2 bond length values are normal for a C-O single bond (1.427 Å). The delocalization in the C16-O3 bond (1.357 Å) instead of the single bond value is due to the p orbital occupied lone pair electrons of the oxygen atom in O-CH<sub>3</sub> and the  $\pi$  orbital in the benzene ring which has p- $\pi$  conjugation [38]. For C2-O1, a double bond character is observed. For the bond angles, the theoretical and experimental average values in the two rings thiazole and rhodanine are around 107°, and in the two benzene cycles are about 120°. In general, the geometrical parameters are in coherence with literature values.

#### 3.2. Hirshfeld surface and reduced density gradient (RDG) analyses

It is commonly known that Hirshfeld surface (HS) analysis represents a unique approach for understanding the different inter-



**Table 2**  
Hydrogen bonding geometry (Å, °) for EMTh2 by X-ray diffraction.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C5-H5A...O1 <sup>i</sup>	0.98	2.59	3.559 (8)	167.6
C7-H7C...O3 <sup>i</sup>	0.96	2.46	3.277 (8)	141.7
C13-H13...O1 <sup>ii</sup>	0.93	2.59	3.482 (8)	160.4
C19-H19...S2	0.93	2.85	3.750 (11)	161.3
C21-H21A...S2	0.97	2.92	3.856 (8)	161.8
C22-H22B...O2 <sup>i</sup>	0.96	2.74	3.530 (8)	139.5

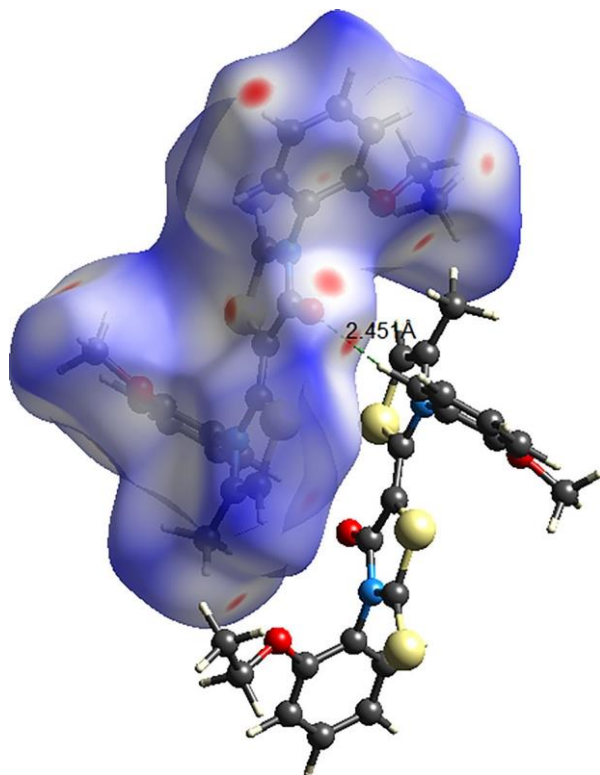
Symmetry codes: (i) -x+2,-y,-z; (ii) -x+2,y-1/2,-z+1/2

molecular interactions in the crystal structure, and is considered a necessary tool in crystal engineering. Based on the electron density distribution, the molecular HS is calculated as the sum of spherical atom electron densities [38]. On the other hand, the HS-derived fingerprint plot contributes to a collection of quantitative information regarding each intermolecular interaction in the crystal packing. The intermolecular hydrogen-bonded interactions obtained from X-ray data for EMTh2 are summarized in Table 2.

The HS analysis is performed using the three-dimensional normalized contact distance ( $d_{norm}$ ) surfaces. The  $d_{norm}$  derived from  $d_e$ ,  $d_i$ , and van der Waals radii of the atoms ( $r_i^{vdw}$  and  $r_e^{vdw}$ ), is defined as:

$$d_{norm} = \frac{d - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}}$$

where  $d_i$  and  $d_e$  are the distances from the internal to the surface and from the point to the nearest nucleus external, respectively. Fig. 2 represents the three-dimensional HS generated from the structure of EMTh2 over  $d_{norm}$  along with C-H...O intermolecular contact, the red color visualizes the closest contact, closer than the sum of the van der Waals radii, the white color designates intermolecular distances nearby the van der Waals separation, while the blue indicates longer contact [39–42]. In this fig-



**Fig. 2.** Overall HS mapped over  $d_{norm}$  C-H...O intermolecular contact for EMTh2.

ure, the  $d_{norm}$  surfaces are mapped from -0.129 to 1.453 Å. As can be seen in Fig. 2, the large circular red spots on the surface represent hydrogen bonding contacts. Pale-red areas correspond to weaker C-H...O and C-H...S interactions. The other color regions are noticed due to the existence of other close contacts like H...H, S...H, O...H, and C...H. The two-dimensional fingerprint (FP) plots for EMTh2 and the contribution of each interaction to the total HS are shown in Fig. 3. As highlighted in Fig. 3, the H...H contacts represent the majority of contacts with 42% of the HS. Including the reciprocal contacts, the other interactions S...H (20.5%), C...H (19.7%), H...O (12.8%), and C...C (1.8%) occupied the remaining surface of the FP plot.

In a molecular system intra and inter non-bonded interactions can be explored using the reduced density gradient (RDG) analysis based on the electron density and its derivatives [43,44]. These interactions and their graphical visualization are obtained as follows:

$$RDG(r) = \frac{1}{1/3} \frac{|\nabla\rho(r)|}{4/3}$$

where  $\rho(r)$  and  $\nabla\rho(r)$  are the electron density and the gradient of  $\rho(r)$  at the point  $r$ , respectively. The graphical representation of  $\rho(r)$  versus  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  provides useful information regarding the strength and nature of the interactions, where  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  is the second eigenvalue of the electron density. To explain the nature of interactions the value and sign of  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  are used. The repulsive, attractive and van der Waals (VDW) interactions correspond to  $\text{sign}(\lambda_2)\rho > 0$ ,  $\text{sign}(\lambda_2)\rho < 0$  and  $\text{sign}(\lambda_2)\rho \approx 0$ , respectively. The 2D scatter plot and the 3D RDG isosurface densities of EMTh2 are shown in Fig. 4. As can be seen in this figure, the red region indicates strong repulsive interactions mainly observed in centers of thiazole and aromatic rings, the blue region means stronger attraction, and the region with green color describes intermediate VDW weak attractive H...H interactions. On the other hand, the steric effect is highlighted by the red color and can be observed in the methoxyphenyl, ethoxyphenyl rings, and the thiazole and rhodanine rings.

### 3.3. Natural bond orbital analysis (NBO)

NBO interpretation is considered a key tool to study inter and intramolecular interactions [45–47]. An accurate Lewis structure of a molecule could be provided from the highest possible percentage of electron density of an orbital, further, it brings helpful ways to explore conjugative interaction and charge transfer in a molecular system [48]. The second-order perturbation energy  $E^{(2)}$  controls how the interaction is strong, the larger value of  $E^{(2)}$  more the interaction is stronger, and therefore the electron transfer from donors to acceptors is important. Inversely, a weak interaction includes a lower value of  $E^{(2)}$ . The second-order energies for acceptor (j) and donor (i) are linked in the following equation:

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i F(i, j)^2 / \epsilon_i - \epsilon_j$$

where  $F(i, j)$  is the corresponding Fock matrix element,  $q_i$  is the donor orbital occupancy, and  $(\epsilon_i, \epsilon_j)$  are the diagonal elements. NBO analysis was performed on the molecule using the DFT/B3LYP/6-31G(d,p) level. As a result, the structure is a type of total Lewis structure for EMTh2 with 97.547% (core, 99.969%; valance Lewis, 96.226%) and total non-Lewis with 2.453% (Rydberg non-Lewis, 0.169%; valance non-Lewis, 2.284%). To elucidate the intramolecular rehybridization and delocalization of electron density within the molecule, the molecular interaction is formed by the orbital overlap between  $\pi$  (C-C) and  $\pi^*$  (C-C) bond orbitals, and  $\sigma$  (C-C) and  $\sigma^*$  (C-C) bond orbitals. This orbital overlap indicates that the intramolecular charge transfer (ICT) stabilizes the system. Table S4 recapitulates the most important interactions between

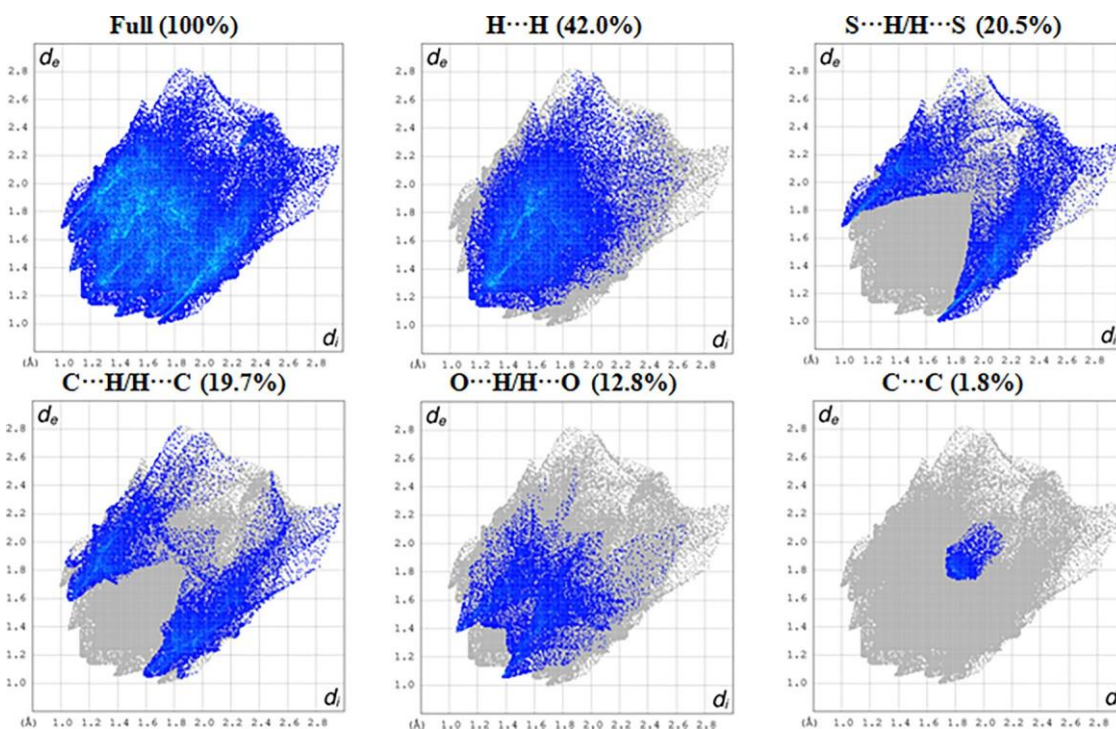


Fig. 3. 2D-fingerprint plots showing the most important contributions.

“filled” (donor) Lewis type NBOs and “empty” (acceptor) non-Lewis NBOs. The resonance interaction energies for the donor-acceptor excitations of the  $\pi$  bonding orbitals to  $\pi^*$  antibonding orbitals for EMTh2 are from 15.29 to 26.47 kcal/mol, and the  $\sigma$  bonding orbitals to  $\sigma^*$  antibonding orbitals are from 14.07 to 24.46 kcal/mol. Moreover, the overlap between lone pair of oxygen, sulfur, and nitrogen atoms and antibonding of (C–C), (C–N), and (C–S) orbitals generate intermolecular interactions with strong stabilization energy reported in  $n(N2) \rightarrow \pi^*(C1-C4)$  of 50.59 kcal/mol. For EMTh2, the main interaction is represented with the strongest stabilization energy of 329.05 kcal/mol. Furthermore, there are other interactions like  $\sigma$  (C15-C20) as a donor to  $\pi^*$  (N1-C15) as acceptor with 268.95 kcal/mol. Other high energy interactions can be found like  $\pi^*(C8-C13)$ ,  $\pi^*(C9-C10)$ , and  $\pi^*(C1-C4)$  to antibonding orbitals  $\pi^*(C11-C12)$ ,  $\pi^*(C11-C12)$ , and  $\pi^*(C2-O1)$  with energy values of 243.49, 229.11, and 142.12 kcal/mol. The results show that the crystal packing is significantly affected by intermolecular interactions.

### 3.4. Kinetic stability

The kinetic stability and chemical hardness-softness of molecules can be determined by calculating the energy gap ( $\Delta E$ ) between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) [49,50]. Otherwise, the energies of HOMO and LUMO have a crucial influence on many chemical reactions [51]. The hardness and softness of a molecule are controlled by its  $\Delta E$ . Usually, a large value of  $\Delta E$  means high kinetic stability and a low value denotes a high chemical reactivity [52]. In the present work, the HOMO and LUMO energies are estimated with B3LYP/6–31G(d,p). The energy levels of HOMO and LUMO orbitals and their density distributions for EMTh2 are shown in Fig. 5. As can be seen from this figure, the red and green colors are relative to the positive and negative densities, respectively. The regions of HOMO and LUMO are distributed over all atoms of thiazole and rhodanine moieties.

Table 3

Calculated energy values of EMTh2 by B3LYP/6-31G(d,p) method.

Parameters	Energies (eV)
Ionization potential ( <i>I</i> )	4.759
Electron affinity ( <i>A</i> )	1.133
Electronegativity ( $\chi$ )	2.946
Chemical potential ( $\mu$ )	−2.946
Chemical hardness ( $\eta$ )	1.813
Chemical softness ( <i>s</i> )	0.275
Electrophilicity index ( $\omega$ )	2.393

The  $\Delta E$  value of 3.7 eV demonstrates that the charge transfer can occur within the title molecule.

On the other hand, various global reactivity descriptors can be determined by using the HOMO-LUMO energy values of the molecule [53–55]. In this context, the ionization potential ( $I = -E_{\text{HOMO}}$ ), electron affinity ( $A = -E_{\text{LUMO}}$ ), electronegativity ( $\chi = 1/2(I+A)$ ), chemical potential ( $\mu = -1/2(I+A)$ ), global hardness ( $\eta = 1/2(I-A)$ ) and softness ( $S = 1/2\eta$ ), and electrophilicity index ( $\omega = \mu^2/2\eta$ ) are used to further describe the reactivity of EMTh2 [56–59]. Using the above equations, the global reactivity parameters were calculated at B3LYP/6-31G(d,p) level and the results are summarized in Table 3. From these results and in addition to the above-mentioned value of  $\Delta E$ , chemical hardness (1.813 eV) and chemical softness (0.275 eV) indicate that the molecule is kinetically stable.

### 3.5. MPA and NPA atomic charges

The knowledge of charge distribution in a molecule is recommended to understand its chemical reactivity and molecular electrostatic potential [60,61]. To have that information the most used investigation is Mulliken population analysis (MPA) which has an essential role in the application of quantum chemical calculation [62–64]. Besides, in computational organic chemistry, natural population analysis (NPA) is well known as a more reliable procedure for its consideration of the electron density and po-



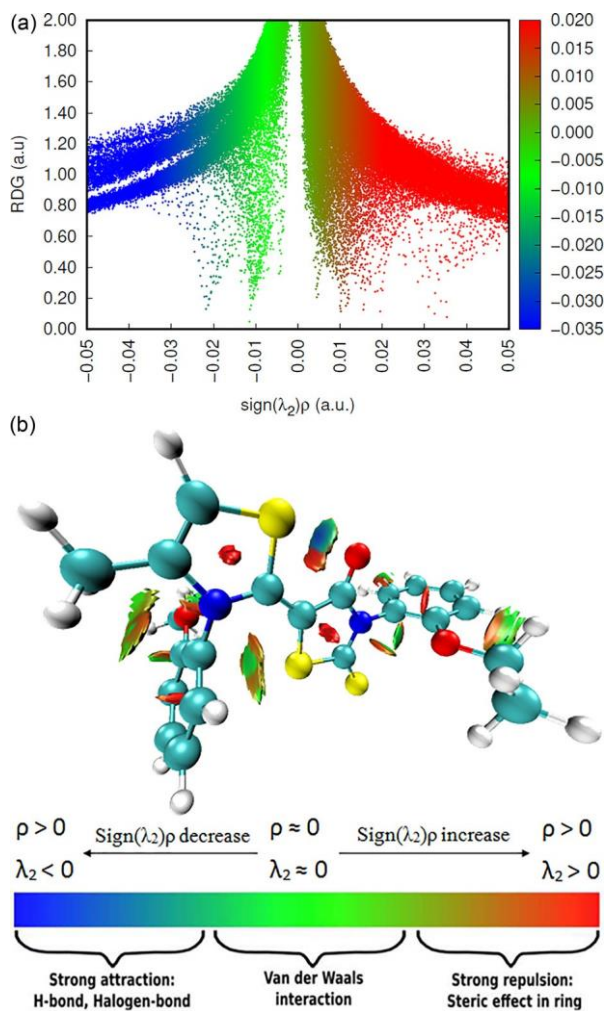


Fig. 4. 2D scatter and isosurface density plots illustrating the nonbonded interactions of EMTh2.

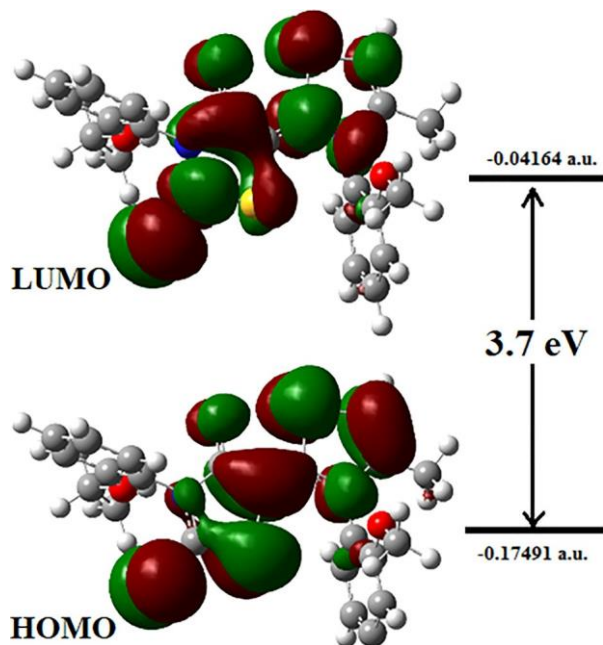


Fig. 5. HOMO-LUMO plot of EMTh2.

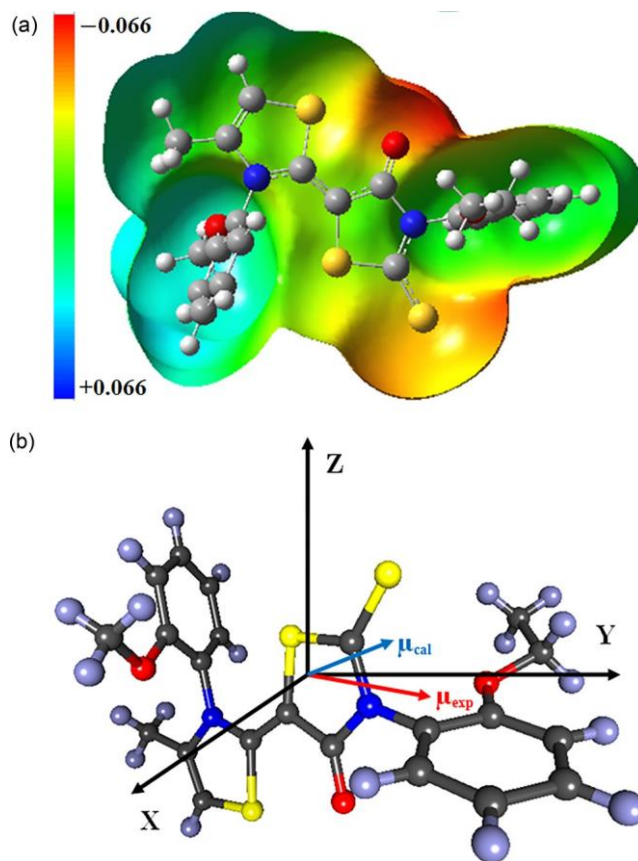


Fig. 6. (a) MEP map, and (b) Molecular dipole moment orientation for EMTh2.

larization effect [65,66]. Both MPA and NPA methods give mutually related results. By using the B3LYP/6-31G(d,p) level of theory, the Mulliken and NBO atomic charges are calculated and reported in Table S5. As expected, it is observed that the main negative charges are located on N and O atoms. However, positive charges for both methods are on the side of the hydrogen atoms. Globally, the NBO charges have relatively large values compared to Mulliken charges. Consequently, these results help us to interpret and predict hydrogen bonds and their corresponding intermolecular interactions.

### 3.6. Molecular electrostatic potential (MEP) and dipole moment

It is well known that molecular electrostatic potential (MEP) is very important for the study of intermolecular interactions. The determination of MEP by experimental and theoretical methods has been extensively studied [67]. At a point 'r' which represents atomic position relative to a common origin, the MEP is obtained by the following equation:

$$\Phi_{r^r} = \int \frac{\rho_{total} r^r}{|r - r^r|} dr$$

where  $\rho_{total}$  represents the nuclear and electronic charge.

The MEP distribution around the molecule was calculated by using B3LYP/6-31G(d,p) level and the corresponding 3D map is displayed in Fig. 6(a), where blue color refers to a positive potential (electrophile attack), the red color for negative potential (nucleophile attack), yellow represents moderate attraction (relatively negative potential) and green indicates the neutral electrostatic potential region. Besides, Fig. 6(a) confirms the nature of the intramolecular charge transfer as determined by the orientation of the molecular dipole moment. For EMTh2, the MEP map exhibits

diverse values of electrostatic potential in which negative regions are related to O, N, and S atoms and the hydrogen atoms attract the maximum positive regions. As result, we can conclude that the most favored regions for nucleophilic attack are around electronegative atoms and for an electrophilic attack hydrogen atoms are preferred sites. These electrostatic regions can determine the orientation of the dipole moment within the molecule. The values of the dipole moment determined from the calculated and X-ray diffraction atomic coordinates are 7.00 and 7.85 Debye, respectively. Fig. 6(b) represents the direction and size of the dipole moment vector which depends essentially on the position of the substituent. As can be observed, the vector is directed from the rhodanine ring to the ethoxyphenyl moiety.

### 3.7. Fukui function (FF) analysis

In terms of chemical descriptors, the Fukui indices are widely used to describe nucleophilic/electrophilic molecular reactivity [68]. These functions have been represented as the derivative of the electron density by respecting the change in the number of electrons and keeping the positions of the nuclei unchanged [69]. The Fukui functions,  $f_k^+(r)$  represents nucleophilic attack ( $r$ ),  $f_k^-(r)$  for the electrophilic attack, and  $f_k^0(r)$  is the free radical attack, are computed by using the following equations:

$$f_k^+(r) = q_k(r) \cdot (N + 1) - q_k(r) \cdot (N)$$

$$f_k^-(r) = q_k(r) \cdot (N) - q_k(r) \cdot (N - 1)$$

$$f_k^0(r) = \frac{1}{2}[q_k(r) \cdot (N + 1) - q_k(r) \cdot (N - 1)]$$

In these equations,  $q_k$  is the atomic charge (evaluated from NPA) at the  $k$ th atomic site in the neutral (N), anionic (N+1) or cationic (N-1) chemical species.

A dual descriptor  $\Delta f_k(r)$  is represented by the difference between the nucleophilic and electrophilic FF defined by [70]:

$$\Delta f_k(r) = f_k^+(r) - f_k^-(r)$$

Furthermore, the global electrophilicity indices ( $\omega$ ) and Fukui indices ( $f_k^+$ ,  $f_k^-$ ) are linked according to the following equations:

$$\omega_k^+ = \omega f_k^+ \text{ nucleophilic attack,}$$

$$\omega_k^- = \omega f_k^- \text{ electrophilic attack}$$

When  $\Delta f$  and  $\Delta \omega$  are positive, the reactive site has an electrophilic character and if  $\Delta f$  and  $\Delta \omega$  are negative, the reactive site has a nucleophilic character. Table S6 reports the calculated values by using B3LYP/6-31G(d,p) level. Considering the above conditions, the nucleophilic sites are on C1, C5, C6, C12, C16, C17, C19, N2, S1, S2, S3, H7A, H7C atoms, and the electrophilic sites are on C2, C3, C4, C7, C8, C9, C10, C11, C13, C14, C18, C20, C21, C22, N1, O1, O3, H14C, H17, H19, H20, H22C atoms.

### 3.8. Electrophilicity-based charge transfer (ECT) method with DNA bases

To investigate molecules and DNA bases behavior which are electron donor (nucleophilic) or electron acceptor (electrophilic), the electrophilicity-based charge transfer (ECT) method is required. Furthermore, the ECT is evaluated to explain what direction the charge transfer takes place. In this context, two cases can be investigated, when  $ECT > 0$  the charges move from the DNA base to the functional group, and when  $ECT < 0$  the charges move from functional group to DNA base.  $EA$  and  $IP$  which are the electron

**Table 4**  
Calculated values of  $\mu$ ,  $\eta$ ,  $\Delta N_{max}$  and ECT for EMTh2.

Molecules	IP (eV)	EA (eV)	$\mu$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\Delta N_{max}$
EMTh2	6.326	0.065	-3.130	2.836	-1.103
Adenine	7.746	-1.116	-3.315	4.431	-0.748
ECT= -0.355					
Cytosine	3.159	1.387	-2.273	0.886	-2.565
ECT= 1.462					
Guanine	7.289	-1.196	-3.046	4.242	-0.718
ECT= -0.385					
Thymine	8.214	-0.326	-3.944	4.270	-0.923
ECT= -0.180					

affinity and ionization potential, respectively, were calculated from the energy of neutral (N), anionic ( $N^-$ ), and cationic ( $N^+$ ) species and they are given as follows:

$$IP = [E(N - 1) - E(N)]$$

$$EA = [E(N) - E(N + 1)]$$

The electronic chemical potential of the molecule gives the direction for which the charge transfer can occur. By considering this, an electrophile is an electron acceptor and its energy must be reduced to accept the electronic charge and its electronic chemical potential must be negative [71]. Otherwise, when two molecules react together, species with the lower value of electrophilicity index act as a nucleophile. In this work, the electrophilicity index values reveal that the adenine, cytosine, guanine, and thymine from DNA basis are efficient nucleophiles. The difference between  $\Delta N_{max}$  values of the two molecules in reaction represents the ECT.

To carry out the present study, two molecules A and B are considered. Molecule A represents EMTh2 while B represents one of the DNA bases (adenine, cytosine, thymine, or guanine). The following equation was used to calculate ECT:

$$ECT = (\Delta N_{max})_A - (\Delta N_{max})_B$$

where  $(\Delta N_{max})_A = \mu_A / \eta_A$  and  $(\Delta N_{max})_B = \mu_B / \eta_B$ .

As a result of the calculations, two cases can be considered:  $ECT < 0$  moving of charge from A to B and  $ECT > 0$  moving of charge from B to A. The calculated ECT values and related parameters for EMTh2 are summarized in Table 4 along with DNA bases. The ECT values were computed as -0.355, 1.462, -0.385 and -0.180 for the adenine, cytosine, guanine, and thymine, respectively. From the above results, the adenine and guanine DNA bases are the most efficient reagents with the investigated molecule compared to the other two bases, cytosine, and thymine. In addition, the ECT values indicate that the charges flow from EMTh2 to the DNA bases except for the cytosine base. Thereby, DNA bases (adenine, guanine, and thymine) are considered as electrophilic (electron acceptor) site and the title molecule as nucleophilic (electron donor) site.

### 3.9. Spectroscopic details

#### 3.9.1. IR spectroscopy

To recognize the functional groups in molecules, IR spectroscopy is strongly recommended as the most efficient tool. This technique is also known to get vibrational modes. EMTh2 was analyzed by FTIR and vibrational frequencies of the most stable structure were calculated using B3LYP functional with 6-31G (d,p) basis set. The calculated wavenumbers with their relative intensities and assignments are summarized in Table S7 conjointly with the experimental ones. As seen in Table S7, the normal modes are described in detail according to the potential energy distribution (PED). Fig. 7 represents a superposition of the FTIR and simulated IR spectra.

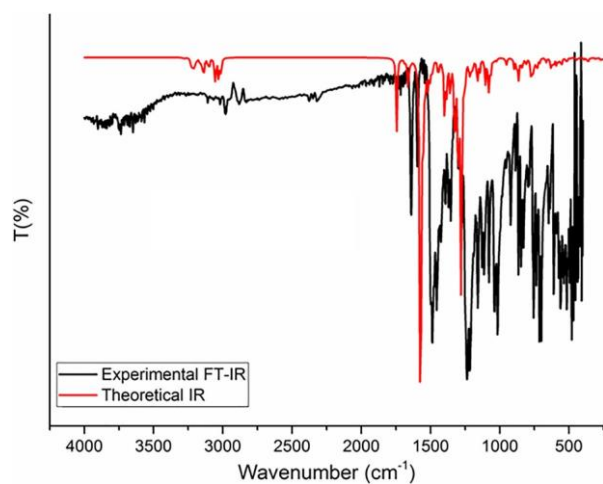


Fig. 7. Experimental and theoretical IR spectra for EMTh2.

The C-H stretching modes in aromatic compounds show absorption bands in the region 3100–3000  $\text{cm}^{-1}$  [72–74]. Accordingly, for EMTh2, the C-H vibration modes in the benzene ring were observed at 3109 and 3030  $\text{cm}^{-1}$  and calculated between 3148 and 3062  $\text{cm}^{-1}$ . Moreover,  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  stretching and deformation modes appear at 2970, 2951, 2882, 2830, 2882  $\text{cm}^{-1}$  while the theoretical ones were calculated at 3025, 3019, 3011, 2988, 2976, 2984, 2933, 2931, 2910 and 2894  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. On the other hand, the C-C bond vibration in aromatic rings habitually appears in the range 1625–1280  $\text{cm}^{-1}$  [75]. In this work, the C-C stretching vibrations were recorded at 1468, and 1431  $\text{cm}^{-1}$  and calculated at 1615, 1594, 1590, 1578, 1573, and 1506  $\text{cm}^{-1}$ . For the C-N bond, the corresponding stretching vibrations are usually observed in the region 1400–1200  $\text{cm}^{-1}$ . For EMTh2, the C-N stretching vibrations are observed at 1240 and 1223  $\text{cm}^{-1}$ , and calculated at 1339 and 1323  $\text{cm}^{-1}$ . Furthermore, the C=O experimental stretching vibration is recorded at 1703  $\text{cm}^{-1}$  and the corresponding theoretical value is computed as 1672  $\text{cm}^{-1}$ . In general, the characteristic vibrational modes of EMTh2 match very well with the literature results [762,77].

### 3.92. ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ )-NMR spectroscopy

Besides IR spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR) is considered a basic technique for characterizing organic materials. The ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) NMR isotropic chemical shifts for EMTh2, are calculated by using the GIAO (gauge-independent atomic orbital) method [78] at DFT/B3LYP/6-31G (d, p) level of theory with respect to the TMS values [79]. The experimental results together with the theoretical ones are reported in Table 5. EMTh2 contains 20 hydrogen atoms, four are linked to the rhodanine ring, eight are associated with the two aromatic rings, five are connected to the ethyl fragment, and three to the methyl fragment. As detailed in Table 5, the  $^1\text{H}$  isotropic chemical shifts are calculated in the range 0.93–7.69 ppm and observed in the range 1.27–7.74 ppm. Usually, values from 6.00 to 8.00 ppm are considered as the reference for chemical shifts of aromatic protons in organic molecules [80]. For EMTh2, the computed isotropic chemical shifts of aromatic protons (H10, H11, H12, H13 and H17, H18, H19, H20) appear in the range 6.69–7.43 ppm, and the experimental values are in the range 7.05–7.74 ppm. This difference from literature values can be explained by the fact that chemical shift values of EMTh2 are affected by the electronic environment of protons. The value 3.86 ppm (3.72–4.04 ppm with DFT) corresponds to the methyl's protons. For the protons of the ethoxy group, the chemical shifts of  $\text{CH}_2$  are observed at 4.05 ppm and calculated in the range 3.82–3.89 ppm, and

Table 5  
Experimental and calculated  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  isotropic chemical shifts (ppm) for EMTh2.

Atoms	$^1\text{H}$ -NMR		Atoms	$^{13}\text{C}$ -NMR	
	Exp.	Theo.		Exp.	Theo.
H6	6.34	5.69	C1	103.62	91.12
H7A	1.91	1.75	C2	156.45	158.88
H7B	1.91	1.52	C3	189.43	193.35
H7C	1.91	1.59	C4	154.62	150.71
H10	7.05	7.43	C5	129.97	130.87
H11	7.05	7.19	C6	103.62	104.22
H12	7.05	7.67	C7	13.85	14.98
H13	7.05	6.93	C8	121.59	121.88
H14A	3.86	4.04	C9	156.45	152.96
H14B	3.86	3.72	C10	112.79	107.17
H14C	3.86	3.73	C11	128.14	127.82
H17	7.74	6.69	C12	113.44	116.00
H18	7.74	7.35	C13	128.14	128.24
H19	7.74	7.69	C14	56.14	53.60
H20	7.74	7.09	C15	125.37	127.27
H21A	4.05	3.89	C16	123.33	123.73
H21B	4.05	3.82	C17	156.45	150.71
H22A	1.27	1.36	C18	112.79	106.59
H22B	1.27	1.44	C19	125.37	125.00
H22C	1.27	0.93	C20	113.65	114.96
			C21	64.64	62.49
			C22	14.73	15.90

those of  $\text{CH}_3$  are observed at 1.27 ppm and calculated from 0.93 to 1.44 ppm. Finally, the protons of the rhodanine fragment (H7A, H7B and H7C) appear at 1.91 ppm and are calculated in the range of 1.52–1.75 ppm, while the proton H6 is observed at 6.34 ppm and calculated at 5.69 ppm.

For the  $^{13}\text{C}$ -NMR results, as reported in Table 5, all carbon atoms have experimental and theoretical chemical shifts above 100 ppm excepting C7, C14, C21 and C22 atoms. The literature chemical shifts of aromatic carbons are usually greater than 100 ppm [81]. The chemical shifts of the C7 and C22 atoms are observed at 13.85 and 14.73 ppm, respectively, and their corresponding theoretical values are 14.98 and 15.90 ppm. The chemical shift of C2 of carbonyl (C = O) appears at 156.45 ppm and the corresponding theoretical value is obtained at 158.88 ppm. As it is already known, for the carbonyl group in organic molecules, the  $^{13}\text{C}$  chemical shifts vary from 150 to 220 ppm [82]. Furthermore, the signals at 56.14 and 64.64 ppm (53.60 and 62.49 ppm with DFT) are assigned for C14 and C21 carbons of phenyl rings. In general, from the above results, experimental and theoretical  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data show a good agreement.

### 3.93. UV-vis spectroscopy

The theoretical UV-vis spectrum of EMTh2 was calculated in chloroform solvent using the TD-DFT method with 6-31G(d,p) basis set and the PCM model [83]. The corresponding experimental UV-vis spectrum was recorded from 200 to 600 nm at ambient temperature. The experimental and calculated UV-visible absorption spectra are shown in Fig. 8. The calculations of electronic excitation ( $E_{\text{ex}}$ ), vertical excitation energies, transition wavelength ( $\lambda$ ), oscillator strength ( $f$ ), and contributions of electronic transitions were carried out using the TD-DFT method, and the results are collected in Table 6. As can be seen from Fig. 8, there are two peaks observed at 285 nm in the ultraviolet region and 414 nm in the visible region. The corresponding calculated absorption peaks in chloroform solvent have been found at  $\lambda = 341$  nm, and  $\lambda = 387$  nm, with oscillators strengths  $f = 0.040$  and 0.491, respectively.

The maximum absorption bands are assigned to  $n \rightarrow \pi^*$  (341 nm) and  $\pi \rightarrow \pi^*$  (387 nm) transitions. Both theoretical and experimental results are in reasonable agreement and confirm the good optical activity of EMTh2.



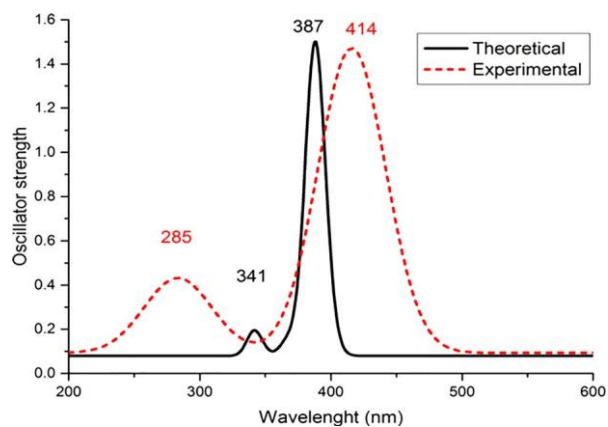


Fig. 8. UV-vis experimental and theoretical spectra in chloroform solvent.

Table 6

Electronic absorption data obtained by TD-DFT/B3LYP method with 6-31G(d,p) basis set (contributions  $\geq 10\%$ ).

Electronic transitions	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$E_{\text{ex}}$ (eV)	$f$	MO Contributions
S0→S1	387.67	3.198	0.491	HOMO → LUMO (94%)
S0→S2	368.59	3.363	0.028	HOMO-1 → LUMO (84%)
S0→S3	341.38	3.631	0.040	HOMO → LUMO+1 (97.14%)
S0→S4	314.46	3.942	0.004	HOMO-1 → LUMO (89%)
S0→S5	308.67	4.016	0.353	HOMO → LUMO+2 (91%)
S0→S6	296.56	4.180	0.012	HOMO → LUMO+3 (91%)
S0→S7	287.57	4.311	0.013	HOMO-3 → LUMO (94%)
S0→S8	276.34	4.486	0.025	HOMO-4 → LUMO (14%) HOMO → LUMO+4 (80%)
S0→S9	273.18	4.538	0.003	HOMO → LUMO+4 (50%) HOMO-1 → LUMO+1 (20%)
S0→S10	268.86	4.611	0.001	HOMO-7 → LUMO (11%) HOMO-6 → LUMO (22%) HOMO-1 → LUMO+1 (39%) HOMO-1 → LUMO+2 (18%)

#### 4. Conclusion

In this work, a novel thiazolidin-4-one derivative (E)-3-(2-ethoxyphenyl) -5-(3-(2-methoxyphenyl) -4 methylthiazol-2(3H) -ylidene) -2-thioxothiazolidin-4-one (EMTh2) was synthesized and characterized by using single-crystal X-ray diffraction and spectroscopic techniques FT-IR, (1H,13C) NMR, and UV-vis. EMTh2 crystallizes in the space group  $P2_1/c$  of the monoclinic system. The computational part of the current work was carried out using the DFT method with the B3LYP functional and 6-31G(d,p) basis set. The experimental and theoretical geometrical parameters, especially the bond lengths, are in good agreement. The dihedral angles show that the structure of EMTh2 is not planar. In the crystal packing, molecules were linked into 3D architecture by C—H $\cdots$ O and C—H $\cdots$ S intermolecular interactions. The majority of interactions are H $\cdots$ H contacts with 42% determined by using the HS analysis and 2D fingerprint plots. The non-bonded interactions were also explored using the RDG analysis. The results indicated strong repulsive interactions observed in the centers of thiazole and aromatic rings. The NBO calculation for EMTh2 allowed displaying hyperconjugation interactions and stabilization energies in which the main interaction is represented with the strongest stabilization energy of 329.05 kcal/mol. The charge transfer within the molecule was confirmed by the energy gap ( $\Delta E$ ) value of 3.7 eV indicating also the kinetic stability of EMTh2. The global reactivity descriptors like chemical hardness (1.813 eV) and the chemical softness (0.275 eV) indicated that the molecule is kinetically stable. Form the MPA and NPA atomic charges, and MEP distribution, the negative regions of EMTh2 are located around O, N, and S atoms while

the positive regions were on hydrogen atoms. These electrostatic regions were confirmed by the value and direction of the dipole moment (7.0 D). From the evaluation of the Fukui indices, the sites with nucleophilic character are mainly on S atoms and the electrophilic sites are on hydrogen atoms. Furthermore, the behavior of DNA bases towards the title molecule was investigated and the ECT values were computed as -0.355, 1.462, -0.385 and -0.180 for the adenine, cytosine, guanine, and thymine, respectively. These results demonstrated that electron transfer occurred from DNA bases to EMTh2 and indicated that EMTh2 can interact further with cytosine. According to UV-vis absorption results, the maximum bands are assigned to  $n \rightarrow \pi^*$  (341 nm) and  $\pi \rightarrow \pi^*$  (387 nm) transitions. Finally, the remaining theoretical spectroscopic results for EMTh2 are consistent with those of the experiment.

#### Author Contributions Section

Authors 1 and 4: Conceptualization, Methodology, Investigation  
Authors 2, 5 and 8: Synthesis and Characterization using FT-IR, UV-vis

Author 3 and 7: X-ray Data Processing and Structure Determination

Authors 6 and 9: Writing- Reviewing and Editing

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

This work was supported by the ministry of higher education and scientific research, the Directorate General for Scientific Research and Technological Development (DG-RSDT), and the Abdelhamid Ibn Badis University of Mostaganem.

#### Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.molstruc.2022.133002.

#### References

- [1] K. Toubal, A. Djafri, A. Chouaih, A. Talbi, Synthesis and structural determination of novel 5-arylidene-3-N-(2-alkoxyarylyl)-2- thioxothiazolidin- 4 -ones, *Molecules* 17 (2012) 3501–3509, doi:10.3390/molecules17033501.
- [2] S. Saeed, N. Rachid, P.G. Jones, R. Hussain, M.H. Bhatti, Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure and antifungal activity of thiourea derivatives containing a thiazole moiety, *Cent. Eur. J. Chem.* 8 (2010) 550–558, doi:10.2478/s11532-010-0014-2.
- [3] T.V. Shokol, N.V. Gorbuleiko, A.V. Turov, V.P. Khilya, Synthesis of 6- alkyl-4-[5-dialkylaminomethyl-4-(4-methyl-1,3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-3-yl]-1,3-benzenediols, *Chem. Heterocycl. Compd.* 49 (2013) 325–330, doi:10.1007/s10593-013-1250-0.
- [4] V. Smokal, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, A. Kolendo, B. Sahraoui, Non-linear optical properties of thiazolidinone derivatives, *Opt. Mater.* 31 (2009) 554–557 10.1016/j.optmat.2007.10.019.
- [5] V. Smokal, A. Kolendo, O. Krupka, B. Derkowska, R. Czaplicki, B. Sahraoui, New methacrylic oxazolone and thiazolidinone containing polymers for nonlinear optical applications, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 485 (2008) 1011–1018, doi:10.1080/15421400801926172.
- [6] Y. Megrouss, F. Triki-Baara, N. Boukabcha, A. Chouaih, A. Hatzidimitriou, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, X-ray structure determination and related physical properties of thiazolidinone derivative by DFT quantum chemical method, *Acta Chim. Slov.* 66 (2019) 490–500 10.17344/acs.2019.5066.
- [7] N. Boukabcha, A. Feddag, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, Molecular structure, multipolar charge density study and nonlinear optical properties of 4-methyl-N-[(5-nitrothiophen-2-ylmethylidene)] aniline, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 20 (2018) 140–148.
- [8] A. Djafri, A. Chouaih, J.C. Daran, A. Djafri, F. Hamzaoui, Crystal and molecular structure of (2Z,5Z)-3-(2- methoxyphenyl)-2-[(2-methoxyphenyl)imino]-5-(4- nitrobenzylidene)thiazolidin-4-one, *Acta Crystallogr. E* 73 (2017) 511–514 10.1107/S2056989017003218.

- [9] N. Khelloul, K. Toubal, N. Benhalima, R. Rahmani, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and computational studies of thiazolidin-4-one derivative—(Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one, *Acta Chim. Slov.* 63 (2016) 619–626 [10.17344/acsi.2016.2362](https://doi.org/10.17344/acsi.2016.2362).
- [10] M. Krátký, J. Vinšová, J. Stolaříková, Antimicrobial activity of rhodanine-3-acetic acid derivatives, *J. Bioorg. Med. Chem.* 25 (6) (2017) 1839–1845, doi:[10.1016/j.bmc.2017.01.045](https://doi.org/10.1016/j.bmc.2017.01.045).
- [11] T. Tomic, L.P. Masic, Rhodanine as a privileged scaffold in drug discovery, *Curr. Med. Chem.* 16 (2009) 1596–1629, doi:[10.2174/092986709788186200](https://doi.org/10.2174/092986709788186200).
- [12] Y. Momose, K. Meguro, H. Ikeda, C. Hatanaka, S. Oi, T. Sohma, Studies on anti-diabetic agents. X. Synthesis and biological activities of pioglitazone and related compounds, *Chem. Pharm. Bull.* 39 (1991) 1440–1445, doi:[10.1248/cpb.39.1440](https://doi.org/10.1248/cpb.39.1440).
- [13] H.-U. Jung, J.-H. Lee, K.-S. Chung, J.Y. Hong, J.-H. Choi, S.-D. Kim, E.J. Roh, K.J. Shin, K.-T. Lee, Novel Rhodanine Derivative, 5-[4-(4-Fluorophenoxy)phenyl]methylene-3-[4-[3-(4-methylpiperazin-1-yl)propoxy]phenyl]-2-thioxo-4-thiazolidinone dihydrochloride, Induces Apoptosis via Mitochondria Dysfunction and Endoplasmic Reticulum Stress in Human Colon Cancer Cells, *Molecules* 23 (2018) 2895–1–2895:14, doi:[10.3390/molecules23112895](https://doi.org/10.3390/molecules23112895).
- [14] C. Tintori, G. Iovenitti, E.R. Ceresola, R. Ferrarese, C. Zamperini, A. Brai, G. Poli, E. Dreassi, V. Cagno, D. Lembo, F. Canducci, M. Botta, Rhodanine derivatives as potent anti-HIV and anti-HSV microbicides, *PLoS One* 13 (6) (2018) e0198478 1–19, doi:[10.1371/journal.pone.0198478](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0198478).
- [15] T. Marinado, D.P. Hagberg, M. Hedlund, T. Edvinsson, E.M.J. Johansson, G. Boschloo, Y. Rensmo, T. Brinck, L. Sun, A. Hagfeldt, Rhodaninedyes for dye-sensitized solar cells: Spectroscopy, energy levels and photovoltaic performance, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 133–141, doi:[10.1039/B812154K](https://doi.org/10.1039/B812154K).
- [16] N. Boukabcha, A. Djafri, Y. Megrouss, Ö. Tamer, D. Avci, M. Tuna, N. Dege, A. Chouaih, Y. Atalay, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of (Z)-N'-(2,4-dinitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide, *J. Mol. Struct.* 1194 (2019) 112–123, doi:[10.1016/j.molstruc.2019.05.074](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.074).
- [17] X. Liang, H. Fu, P. Xiao, H. Fang, X. Hou, Design, synthesis and biological evaluation of imidazolidine-2,4-dione and 2-thioxothiazolidin-4-one derivatives as lymphoid-specific tyrosine phosphatase inhibitors, *Bioorg. Chem.* 103 (2020) 104124, doi:[10.1016/j.bioorg.2020.104124](https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.104124).
- [18] A. Barakat, S.M. Soliman, A.M. Al-Majid, M. Ali, M. Shahidul-Islam, Y.A.M.M. Elshaher, H.A. Ghabbour, New spiro-oxindole constructed with pyrrolidine/thioxothiazolidin-4-one derivatives—Regioselective synthesis, X-ray crystal structures, Hirshfeld surface analysis, DFT, docking and antimicrobial studies, *J. Mol. Struct.* 1152 (2018) 101–114, doi:[10.1016/j.molstruc.2017.09.086](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.086).
- [19] S. Yahiaoui, A. Moliterni, N. Corriero, C. Cuocci, K. Toubal, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, 2-thioxo-3N-(2-methoxyphenyl)-5-[4'-methyl-3''N-(2'-methoxyphenyl)thiazol-2'(3''H)-ylidene]thiazolidin-4-one—Synthesis, characterization, X-ray single crystal structure investigation and quantum chemical calculations, *J. Mol. Struct.* 1177 (2019) 186–192, doi:[10.1016/j.molstruc.2018.09.052](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.09.052).
- [20] N.E.H. Belkafouf, F. Triki Baara, A. Altomare, R. Rizzi, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, PXRD structural determination, Hirshfeld surface analysis and DFT/TD-DFT investigation of 3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino)thiazolidin-4-one, *J. Mol. Struct.* 1189 (2019) 8–20, doi:[10.1016/j.molstruc.2019.04.028](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.028).
- [21] R. Rahmani, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, A.M. Krallafa, Molecular structure, FT-IR, NMR (<sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H), UV-Vis spectroscopy and DFT calculations on (2Z, 5Z)-3-N(4-methoxy phenyl)-2-N'(4-methoxy phenyl imino)-5-((E)-3-(2-nitrophenyl)allylidene)thiazolidin-4-one, *S. Afr. J. Chem. S. Afr. T.* 72 (2019) 176–188, doi:[10.17159/0379-4350/2019/v72a23](https://doi.org/10.17159/0379-4350/2019/v72a23).
- [22] A. Djafri, F. Perveen, N. Benhalima, N. Khelloul, R. Rahmani, A. Djafri, A. Chouaih, M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, Experimental spectral characterization, Hirshfeld surface analysis, DFT/TD-DFT calculations and docking studies of (2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidene)-3-N(2-methoxyphenyl)-2-N'(2-methoxyphenylimino)thiazolidin-4-one, *Heliyon* 6 (2020) 15 e057542:1–e057542, doi:[10.1016/j.heliyon.2020.e05754](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05754).
- [23] O. Kourat, A. Djafri, N. Benhalima, Y. Megrouss, N.E.H. Belkafouf, R. Rahmani, J.C. Daran, A. Djafri, A. Chouaih, Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, spectral characterization, reduced density gradient and nonlinear optical investigation on (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy)acetohydrazide monohydrate—A combined experimental and DFT approach, *J. Mol. Struct.* 1222 (2020) 128952, doi:[10.1016/j.molstruc.2020.128952](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128952).
- [24] G.M. Sheldrick, A. Short history of SHELX, *Acta Crystallogr. A* 64 (2008) 112–122, doi:[10.1107/S0108767307043930](https://doi.org/10.1107/S0108767307043930).
- [25] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. A* 71 (2015) 3–8, doi:[10.1107/S2053229614024218](https://doi.org/10.1107/S2053229614024218).
- [26] L.J. Farrugia, WinGX and ORTEP for Windows—An update, *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 849–854, doi:[10.1107/S0021889812029111](https://doi.org/10.1107/S0021889812029111).
- [27] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, 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. Mo-
- rokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [28] E. Frisch, H.P. Hratchian, R.D. Dennington II, T.A. Keith, J. Millam, B. Nielsen, A.J. Holder, J. Hircovics, Gaussian, Inc, GaussView Version 5.0.8, 2009.
- [29] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789, doi:[10.1103/PhysRevB.37.785](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785).
- [30] A.D. Becke, Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652, doi:[10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913).
- [31] P. Geerlings, F. De Proft, Conceptual DFT—The chemical relevance of higher response functions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3028–3042, doi:[10.1039/B717671F](https://doi.org/10.1039/B717671F).
- [32] P.W. Ayers, J.S.M. Anderson, L.J. Bartolotti, Perturbative perspectives on the chemical reaction prediction problem, *Int. J. Quantum Chem.* 101 (2005) 520–534, doi:[10.1002/qua.20307](https://doi.org/10.1002/qua.20307).
- [33] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*, University of Wisconsin, Madison, 1998.
- [34] P.R. Spackman, M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, CrystalExplorer—A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals, *J. Appl. Cryst.* 54 (2021) 1006–1011, doi:[10.1107/S1600576721002910](https://doi.org/10.1107/S1600576721002910).
- [35] N. Benhalima, K. Toubal, A. Chouaih, G. Chita, S. Maggi, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis and molecular structure investigation by DFT and X-ray diffraction of ARNO, *J. Chem. Crystallogr.* 41 (2011) 1729–1736, doi:[10.1007/s10870-011-0165-9](https://doi.org/10.1007/s10870-011-0165-9).
- [36] N.B. Bhagavan, *Medical Biochemistry*, 4th ed., Academic Press, London, 2002.
- [37] N.B. Arslan, N. Özdemir, O. Dayan, N. Dege, M. Koparir, P. Koparir, H. Muğlu, Direct and solvent-assisted thione-thiol tautomerism in 5-(thiophen-2-yl)-1, 3, 4-oxadiazole-2(3H)-thione—Experimental and molecular modeling study, *Chem. Phys.* 439 (2014) 1–11, doi:[10.1016/j.chemphys.2014.05.006](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.05.006).
- [38] R. Wan, L.-H. Yin, F. Han, B. Wang, J.-T. Wang, 2-(2,4-Dichlorophenyl)-3-[5-(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1,3-thiazolidin-4-one, *Acta Cryst. E64* (2008) o795, doi:[10.1107/S1600536808008465](https://doi.org/10.1107/S1600536808008465).
- [39] M.A. Spackman, P.G. Byrom, A novel definition of a molecule in a crystal, *Chem. Phys. Lett.* 267 (3) (1997) 215–220, doi:[10.1016/S0009-2614\(97\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00100-0).
- [40] D.M. Al-thamili, A.I. Almansour, N. Arumugam, S. Kansiz, N. Dege, S.M. Soliman, M. Azam, R.S. Kumar, Highly functionalized N -1-(2-pyridinylmethyl)-3,5-bis[(E)-arylmethylidene]tetrahydro-4(1H)-pyridinones—Synthesis, characterization, crystal structure and DFT studies, *J. Mol. Struct.* 1222 (2020) 128940, doi:[10.1016/j.molstruc.2020.128940](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128940).
- [41] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* 11 (2009) 19–32, doi:[10.1039/B818330A](https://doi.org/10.1039/B818330A).
- [42] M.A. Spackman, J.J. McKinnon, Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals, *CrystEngComm* 4 (2002) 378–392, doi:[10.1039/B203191B](https://doi.org/10.1039/B203191B).
- [43] G. Saleh, C. Gatti, L.Lo Presti, Non-covalent interaction via the reduced density gradient-independent atom model vs experimental multipolar electron densities, *Comput. Theor. Chem.* 998 (2012) 148–163, doi:[10.1016/j.comptc.2012.07.014](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.07.014).
- [44] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A.J. Cohen, W. Yang, Revealing noncovalent interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6498–6506, doi:[10.1021/ja100936w](https://doi.org/10.1021/ja100936w).
- [45] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, P. Karafiloglou, C.R. Landis, F. Weinhold, *NBO 7.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, 2018.
- [46] D. Avci, S. Altürk, F. Sönmez, Ö. Tamer, A. Başoğlu, Y. Atalay, B. Zengin Kurt, D. Öztürk, N. Dege, A new dinuclear copper (II) complex of 2, 5-Furandicarboxylic acid with 4 (5)-Methylimidazole as a high potential  $\alpha$ -glucosidase inhibitor—Synthesis, Crystal structure, Cytotoxicity study, and TD/DFT calculations, *Appl. Organomet. Chem.* 33 (3) (2019) e4725, doi:[10.1002/aoc.4725](https://doi.org/10.1002/aoc.4725).
- [47] H. Tanak, Y. Köysal, Y. Ünver, M. Yavuz, Ş. Işık, K. Sancak, Experimental and DFT studies of ethyl N'-3-(1H-imidazol-1-yl)propylcarbamoyl benzohydrazonate monohydrate, *Struct. Chem.* 20 (2009) 409–416, doi:[10.1007/s11224-009-9425-0](https://doi.org/10.1007/s11224-009-9425-0).
- [48] M.R. Albayati, S. Kansiz, N. Dege, S. Kaya, R. Marzouki, H. Lgaz, R. Salghi, I.H. Ali, M.M. Alghamdi, I.-M. Chung, Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and DFT calculations of 2-[(2, 3-dimethylphenyl) amino]-N'-[(E)-thiophen-2-ylmethylidene]benzohydrazide, *J. Mol. Struct.* 1205 (2020) 127654, doi:[10.1016/j.molstruc.2019.127654](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127654).
- [49] G. Zhang, C.B. Musgrave, Comparison of DFT methods for molecular orbital eigenvalue calculations, *J. Phys. Chem. A* 111 (8) (2007) 1554–1561, doi:[10.1021/jp061633o](https://doi.org/10.1021/jp061633o).
- [50] V. Choudhary, A. Bhatt, D. Dash, N. Sharma, DFT calculations on molecular structures, HOMO–LUMO study, reactivity descriptors and spectral analyses of newly synthesized diorganotin (IV) 2-chloridophenylacetohydroxamate complexes, *J. Comput. Chem.* 40 (27) (2019) 2354–2363, doi:[10.1002/jcc.26012](https://doi.org/10.1002/jcc.26012).
- [51] J. Aihara, S. Oe, M. Yoshida, E. Ōsawa, Further test of the isolated pentagon rule—Thermodynamic and kinetic stabilities of C84 fullerene isomers, *J. Comput. Chem.* 17 (12) (1996) 1387–1394, doi:[10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199609\)17:12<1387::AID-JCC1>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199609)17:12<1387::AID-JCC1>3.0.CO;2-G).
- [52] Z. Demircioğlu, G. Kaştaş, Ç. Al. Kaştaş, R. Frank, XRD Spectroscopic, Hirshfeld surface and DFT approach (chemical activity, ECT, NBO, FFA, NLO, MEP, NPA& MPA) of (E)-4-bromo-2-[(4-bromo phenylimino) methyl]-6-ethoxyphenol, *J. Mol. Struct.* 1191 (2019) 129–137, doi:[10.1016/j.molstruc.2019.03.060](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.03.060).

- [53] A. Zulfikaroglu, H. Bati, N. Dege, A theoretical and experimental study on isonitrosoacetophenone nicotinoil hydrazone—Crystal structure, spectroscopic properties, NBO, NPA and NLMO analyses and the investigation of interaction with some transition metals, *J. Mol. Struct.* 1162 (2018) 125–139, doi:10.1016/j.molstruc.2018.02.079.
- [54] P. Politzer, F. Abu-Awwad, A comparative analysis of Hartree-Fock and Kohn-Sham orbital energies, *Theor. Chem. Acc.* 99 (1998) 83–87, doi:10.1007/s002140050307.
- [55] R.S. Mulliken, A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 782–793, doi:10.1063/1.1749394.
- [56] A.R. Guerroudj, N. Boukabcha, A. Benmohammed, N. Dege, N.E.H. Belkafouf, N. Khelloul, A. Djafri, A. Chouaih, Synthesis, crystal structure, vibrational spectral investigation, intermolecular interactions, chemical reactivity, NLO properties and molecular docking analysis on (E)-N-(4-nitrobenzylidene)-3-chlorobenzeneamine—A combined experimental and theoretical study, *J. Mol. Struct.* 1240 (2021) 130589, doi:10.1016/j.molstruc.2021.130589.
- [57] D. Avci, Y. Atalay, Effet of defferent GIAO and CSGT models and basis sets on 2-aryl-1,3,4-oxadiazole derivatives, *Struct. Chem.* 20 (2009) 185–201, doi:10.1007/s11224-008-9400-1.
- [58] D. Avci, Second and third-order nonlinear optical properties and molecular parameters of azo chromophores—Semiempirical analysis, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 82 (2011) 37–43, doi:10.1016/j.saa.2011.06.037.
- [59] S. Altürk, D. Avci, Ö. Tamer, Y. Atalay, Comparison of different hybrid DFT methods on structural, spectroscopic, electronic and NLO parameters for a potential NLO material, *Comp. Theor. Chem.* 1100 (2017) 34–45, doi:10.1016/j.comptc.2016.12.007.
- [60] G. Demirtaş, N. Dege, H. İçbudak, Ö. Yurdakul, O. Büyükgüngör, Experimental and DFT Studies on Poly [di- $\mu$ -3-acesulfamato-O, O: O<sup>f</sup> ; O<sup>f</sup> : O, O-di- $\mu$ -acesulfamato-O, O; N-di- $\mu$ -aqua-dicalcium (II)] Complex, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 22 (2012) 671–679, doi:10.1007/s10904-012-9679-7.
- [61] A. Volkov, C. Gatti, Y. Abramov, P. Coppens, Evaluation of net atomic charges and atomic and molecular electrostatic moments through topological analysis of experimental charge densities, *Acta Crystallogr. A56* (2000) 252–258, doi:10.1107/S0108767300001628.
- [62] R.S. Mulliken, Electronic population analysis on LCAO—MO molecular wave functions, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833–1840, doi:10.1063/1.1740588.
- [63] H. Tanak, Y. Köysal, M. Yavuz, O. Büyükgüngör, K. Sancak, Experimental and DFT computational studies on 5-benzyl-4-(3,4-dimethoxyphenethyl)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-one, *J. Mol. Model.* 16 (3) (2009) 447–457, doi:10.1007/s00894-009-0559-1.
- [64] M.N. Arshad, A.M. Asiri, K.A. Alamry, T. Mahmood, M.A. Gilani, K. Ayub, A.S. Birinji, Synthesis, crystal structure, spectroscopic and density functional theory (DFT) study of N-[3-anthracen-9-yl-1-(4-bromo-phenyl)-allylidene]-N-benzenesulfonohydrazine, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 142 (2015) 364–374, doi:10.1016/j.saa.2015.01.101.
- [65] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, Natural population analysis, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735, doi:10.1063/1.449486.
- [66] H. Tanak, A. Ağar, M. Yavuz, Experimental and quantum chemical calculational studies on 2-[(4-Fluorophenylimino)methyl]-3,5-dimethoxyphenol, *J. Mol. Model.* 16 (3) (2010) 577–587, doi:10.1007/s00894-009-0574-2.
- [67] M. Drissi, N. Benhalima, Y. Megrouss, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, Theoretical and experimental electrostatic potential around the m-nitrophenol molecule, *Molecules* 20 (2015) 4042–4054, doi:10.3390/molecules20034042.
- [68] P. Bultinck, D. Clarisse, P.W. Ayers, R. Carbo-Dorca, The Fukui matrix—A simple approach to the analysis of the Fukui function and its positive character, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 6110–6115, doi:10.1039/C0CP02268C.
- [69] P.W. Ayers, R.G. Parr, Variational principles for describing chemical reactions: The Fukui function and chemical hardness revisited, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2010–2018, doi:10.1021/ja9924039.
- [70] C. Morell, P. Ayers, A. Grand, S. Gutierrez-Oliva, A. Toro-Labbe, Rationalization of Diels–Alder reactions through the use of the dual reactivity descriptor  $\Delta f(r)$ , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 7239–7246, doi:10.1039/B810343G.
- [71] Z. Demircioğlu, C.C. Ersanlı, G. Kaya Kantar, S. Sağmaz, Spectroscopic, Hirshfeld surface, X-ray diffraction methodologies and local & global chemical activity calculations of 5-(2-methoxy-4-(prop-1-en-1-yl) phenoxy) pyrazine-2,3-dicarbonitrile, *J. Mol. Struct.* 1181 (2019) 25–37, doi:10.1016/j.molstruc.2018.12.072.
- [72] A. Haque, M.F. Hsieh, S.I. Hassan, M.S.H. Faizi, A. Saha, N. Dege, J.A. Rather, M.S. Khan, Synthesis, characterization, and pharmacological studies of ferrocene-1H-1,2,3-triazole hybrids, *J. Mol. Struct.* 1146 (2017) 536–545, doi:10.1016/j.molstruc.2017.06.027.
- [73] R.M. Silverstein, F.X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [74] N.B. Colthup, L.H. Daly, E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964.
- [75] Ö. Tamer, N. Dege, D. Avci, Y. Atalay, İ.Ö. İlhan, M. Çadır, Synthesis, structural and spectroscopic evaluations and nonlinear optical properties of 3, 5-bis (4-methoxyphenyl)-4, 5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioic O-acid, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 137 (2015) 1387–1396, doi:10.1016/j.saa.2014.08.111.
- [76] K. Užarevič, M. Rubčić, V. Stilinović, B. Kaitner, M. Cindrić, Keto-enol tautomerism in asymmetric Schiff bases derived from *p*-phenylenediamine, *J. Mol. Struct.* 984 (2010) 232–239, doi:10.1016/j.molstruc.2010.09.034.
- [77] M. Odaşoğlu, Ç. Albayrak, B. Koşar, O. Büyükgüngör, Synthesis, spectroscopic characterizations and quantum chemical computational studies of (Z)-4-[(E)-*p*-tolylidiazonyl]-6-[(2-hydroxyphenylamino)methylene]-2-methoxycyclohexa-2,4-dienone, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 92 (2012) 357–364, doi:10.1016/j.saa.2012.02.101.
- [78] K. Wolinski, J.F. Hinton, P. Pulay, Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8251–8260, doi:10.1021/ja00179a005.
- [79] H.O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 1988.
- [80] K. Pihlaja, E. Kleinpeter, *Carbon-13 NMR Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis*, Wiley-VCH, Michigan, 1994.
- [81] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [82] S. Demir, A.O. Sarioğlu, S. Güler, N. Dege, M. Sönmez, Synthesis, crystal structure analysis, spectral IR, NMR UV-vis investigations, NBO and NLO of 2-benzoyl-N-(4-chlorophenyl)-3-oxo-3-phenylpropanamide with use of X-ray diffractions studies along with DFT calculations, *J. Mol. Struct.* 1118 (2016) 316–324, doi:10.1016/j.molstruc.2016.04.042.
- [83] M.A.L. Marques, N.T. Maitra, F.M.S. Nogueira, E.K.U. Gross, A. Rubio, *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin, 2012.