



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



• N° D'ORDRE : D.....GP/2024

THÈSE

Présenté pour obtenir le

DIPLÔME DE DOCTORAT 3^{ème} cycle

En Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Par :

M^{lle}. BENYAHLOU Zohra Douaa

Analyse spectroscopique et structurale de dérivés de thiazolidinones à propriétés optiques non linéaires.

Soutenue le : **04 / 05 / 2024**

Devant le jury composé de :

M^r. MAROUF Reda	Président	Professeur	Université de Mostaganem
M^r. BENKOUIDER Ali Mustapha	Examinateur	Professeur	Université de Mascara
M^r. SAIDJ Merzouk	Examinateur	MCA	Université de Mostaganem
M^r. TERMOUL Mourad	Examinateur	MCA	Université de Mostaganem
M^r. YAHIAOUI Salem	Directeur de thèse	MCA	Ecole de Mostaganem
M^r. CHOUAIIH Abdelkader	Co-directeur de thèse	Professeur	Université de Mostaganem
M^r. ZANOUN Abdelouahab	Invité	Professeur	ENP d'Oran-MA

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2023/2024

Remerciements

En arrivant au terme de ce travail, je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers Allah pour m'avoir accordé le courage, la persévérance et la patience nécessaires à la réalisation de cette thèse.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui ont contribué, chacune à leur manière, à la réussite de ce projet. Leur soutien, leur disponibilité et leur engagement ont été d'une aide inestimable tout au long de ce parcours. Je tiens particulièrement à exprimer ma reconnaissance envers les personnes suivantes, qui ont joué un rôle majeur dans l'élaboration de cette thèse.

*Ce projet de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides (LTPS) du Département de Génie des Procédés, de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. Je tiens à exprimer ma gratitude envers le directeur du laboratoire, **Mr. BOUADJEMI Bouabdellah**, pour son soutien tout au long de cette étude.*

*Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse, le Docteur **YAHIAOUI Salem**, Maître de Conférences Classe "A" à l'École Supérieure des Enseignants de Mostaganem, pour son encadrement attentif et ses conseils précieux tout au long de cette aventure. Son expertise, sa disponibilité et son soutien indéfectible ont été d'une aide inestimable pour la réussite de ce travail.*

*Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur **CHOUAIIH Abdelkader**, Professeur à l'Université de Mostaganem et Chef de l'équipe de cristallographie, ainsi que Co-encadrant de ma thèse. Son soutien constant et son accompagnement bienveillant tout au long de cette démarche ont été d'une valeur inestimable.*

*Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au Professeur **MAROUF Reda**, qui a accepté de présider le jury de ma soutenance. Je suis reconnaissante de son engagement et de sa contribution à cet événement important de ma carrière académique. J'apprécie grandement l'opportunité de bénéficier de ses conseils et de son expertise.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers le Professeur **BENKOUIDER Ali Mustapha** pour avoir accepté d'examiner attentivement ma thèse et pour sa contribution inestimable à son évaluation.*

*Mes sincères remerciements vont à Monsieur **SAIDJ Merzouk** pour avoir accepté de consacrer son temps et son expertise à l'évaluation minutieuse de ce travail de thèse.*

*Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur **TERMOUL Mourad** pour avoir accepté d'examiner attentivement ma thèse et pour son implication active dans son évaluation.*

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers nos collaborateurs du Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) de l'Université d'Oran 1 pour leur précieuse contribution à la synthèse du matériau organique utilisé dans cette thèse.

*Enfin, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à tous les membres du laboratoire LTPS, en particulier aux Docteurs **BOUKABCHA Nourdine**, **SAIDJ Merzouk**, **DJAFRI Ahmed**, **RAHMANI Rachida**, et au Professeur **KHELLOUL Nawel**, pour leur soutien inestimable et leur contribution essentielle à la réussite de ce travail. Leur partage de connaissances et d'expériences a été d'une importance capitale. Je souhaite également adresser mes remerciements chaleureux à la technicienne du laboratoire, notre collègue doctorante **HAMMOU Kheira**, pour sa présence depuis le début de mon parcours en doctorat. Son soutien moral et son partage culturel ont été constants et précieux tout au long de cette aventure académique.*

Dédicace

Au nom d'Allah, le Tout Le tout puissant, le Très Miséricordieux

Je dédie se travail à :

A mes parents ,

Voici le jour où tant de parents attendent avec impatience, le jour où je vous dis avec un grand sourire Merci infiniment, Merci du fond du cœur c'est grâce à vous que je suis là maintenant entrain de savourer le gout de la réussite, je me vois chanceuse d'avoir eu des parents comme vous.

*À toi mon très cher père **LAKHDER**, que malheureusement le destin nous a séparé (Allah yarhmek). A toi qui étais et qui restera ma brave idole et mon exemple dans cette vie. Tu étais un père unique, une vraie source d'énergie positive et de joie. La personne qui m'a doté de sa bonté, son grand cœur et sa gentillesse.*

*À toi ma très chère mère **NACERA**, ma copine et ma sœur. Tu es mon rayon de soleil, ma raison de vivre. La personne qui m'a toujours soutenue dans le pire comme dans le meilleur. La personne qui me donne toujours de l'espoir et du pouvoir pour avancer de l'avant. Merci d'avoir cru en moi. Tu es une forte femme avec une forte personnalité que j'admire. Que Dieu, le tout puissant, te préserve et t'accorde santé, longue vie et Bonheur.*

A mes chers frères,

*À mon cher grand frère **NOUR EL YAKINE**, ainsi qu'à sa merveilleuse épouse **DOUAA**, et à mes adorables nièce **DHIKRA** et neveu **NOUR EL YAKINE Junior**, je dédie ces mots empreints de gratitude. À mon deuxième frère bien-aimé **MOHAMED ABDESSAMED**, à sa femme **ASMAA**, et à mon cher neveu **RAYAN**, je vous adresse également ces mots remplis de reconnaissance. Enfin, à mon jeune frère **NASRALLAH AMINE**, je souhaite exprimer ma sincère gratitude. Votre soutien indéfectible, vos encouragements constants et votre inébranlable volonté de me voir réussir ont été des sources inestimables de motivation. Vos conseils avisés et vos encouragements ont été une boussole tout au long de mon parcours professionnel. Que Dieu vous bénisse et vous accorde le meilleur pour vous et vos précieux enfants.*

À **ZOHRA**, bien plus qu'une cousine au cœur d'or, tu es ma sœur, mon amie. Je te remercie infiniment pour ta volonté de toujours chercher le meilleur pour moi et pour ta présence précieuse dans ma vie. Je te souhaite tout le bonheur du monde.

A ma famille

À toutes mes **TANTES** et mes **ONCLES**, je dédie humblement cette thèse. Votre amour, votre soutien et vos encouragements ont toujours été une source d'inspiration pour moi. Merci pour votre présence constante dans ma vie et pour vos précieux conseils tout au long de mon parcours. Que cette modeste réalisation vous soit dédiée avec gratitude et affection.

Introduction générale	1
Références de l'introduction générale	5
Chapitre I : Littérature des thiazoles et leurs dérivés	9
I.1 Thiazole	10
I.1.1 Définition et propriétés des thiazoles.....	10
I.1.2 Synthèse des thiazoles.....	12
I.1.3 En quoi la synthèse du thiazole diffère-t-elle de celle des autres composés hétérocycliques ?	12
I.1.4 Domaine d'application des thiazoles	13
I.1.5 Dérivés thiazoliques.....	22
I.2 Thiazolidinone	23
I.2.1 Synthèse	24
I.2.2 Domaines d'application	25
I.2.3 Quelles sont les propriétés optiques non linéaires spécifiques des dérivés de la thiazolidinone ?	26
I.3 Présentation du composé étudié	26
I.3.1 Synthèse	26
Références du chapitre I	28
Chapitre II: Techniques de caractérisation expérimentale	37
II.1 Technique d'analyse spectroscopique	38
II.1.1 Spectroscopie vibrationnelle infra-rouge.....	38
II.1.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN.....	39
II.1.3 Spectroscopie Ultraviolet-visible	41
II.2 Diffraction des rayons X (DRX)	42
II.2.1 Production des rayons X.....	43
II.2.2 Interaction des rayons X avec la matière	43
II.2.3 Facteur de structure	45
II.2.4 Intensité intégrée	47
II.2.5 Corrections apportées aux intensités mesurées.....	48
II.2.6 Stockage et analyse des données.....	52
II.2.7 Principe de résolution et d'affinement de structure	61
II.2.8 Principaux résultats de l'analyse DRX.....	66
Références du chapitre II	67
Chapitre III: Méthodes de chimie quantique	70
III.1 Fondement de la mécanique quantique	70
III.2 Equation de Schrödinger.....	71

III.3	Approximations et méthodes de calcul.....	73
III.3.1	Approximation de Born-Oppenheimer.....	73
III.3.2	Approximation orbitale.....	74
III.4	Méthode de Hartree-Fock.....	77
III.5	Approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan.....	79
III.6	Les fonctions de base.....	82
III.7	Théorie de la fonctionnelle densité.....	83
III.7.1	L'approximation de la densité locale (LDA).....	85
III.7.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	86
III.7.3	Les fonctionnelles hybrides.....	86
III.8	Les orbitales Naturelles de liaison (NBO).....	87
Références du chapitre III.....		89
Chapitre IV : Analyse structurale et spectroscopique du composé $C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$.....		92
IV.1	Détermination de la structure à l'aide de la diffraction des rayons X.....	92
IV.1.1	Résolution de la structure moléculaire.....	92
IV.1.2	Affinement de la structure.....	95
IV.2	Analyse Structurale du composé $C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$	101
IV.2.1	Discussion des résultats.....	106
IV.2.2	Etude de la corrélation des résultats obtenue.....	107
IV.2.3	Empilement moléculaire cristallin.....	109
IV.3	Analyse spectroscopique du composé $C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$	110
IV.3.1	Spectroscopie infrarouge (IR).....	110
IV.3.2	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	116
IV.4	Conclusion.....	119
Références du chapitre IV.....		120
Chapitre V : Propriétés structurales et électroniques.....		123
V.1	Interactions intermoléculaires.....	123
V.1.1	Liaison hydrogène.....	124
V.1.2	Analyse de la surface de Hirshfeld.....	126
V.1.3	Analyse du NCI-RDG.....	130
V.1.4	Énergie du réseau.....	132
V.2	Propriétés électroniques moléculaires.....	135
V.2.1	Orbitales moléculaires frontières et descripteurs de réactivité chimique globale.....	135

Sommaire

V.2.2	Spectroscopie UV-Visible	139
V.2.3	Détermination du gap optique par la méthode de Tauc.....	141
V.2.4	Potentiel électrostatique moléculaire.....	144
V.2.5	Potentiel électrostatique total.....	145
V.2.6	Charges de Mulliken et Orbitales naturelles de liaisons (NBO).....	146
Références du chapitre V.....		152
Chapitre VI : Application du composé $C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$.....		160
VI.1	Effets optiques non linéaires	160
VI.1.1	L'électromagnétisme dans le milieu matériel	161
VI.1.2	La polarisation.....	161
VI.1.3	Rappel sur l'émission spontanée et l'émission stimulé.....	162
VI.1.4	Différence entre optique linéaire et l'optique non-linéaire	162
VI.1.5	Début de l'optique non linéaire.....	164
VI.1.6	Les propriétés d'une source lumière conventionnelle	165
VI.1.7	Composants de l'optique non linéaire	166
VI.1.8	Propriétés recherchées pour les matériaux ONL.....	167
VI.1.9	Etude de l'ONL pour le composé 2-EPT _h	168
VI.1.10	Optique non linéaire pour un dimer	175
VI.1.11	Moment dipolaire expérimental	177
VI.2	Etude de l'activité biologique en utilisant le docking moléculaire	178
VI.2.1	Les étapes du docking moléculaire	179
VI.2.2	Application de l'amarrage moléculaire et la visualisation des résultats de la molécule 2-EPT _h	182
VI.2.3	Évaluation de la qualité et étude de la compatibilité de la molécule 2-EPT _h avec les médicaments	186
Références du chapitre VI.....		190
Conclusion générale et perspective		195

Liste des figures

Chapitre I : Littérature des thiazoles et leurs dérivés

Figure I. 1. Structure du thiazole.....	10
Figure I. 2. Structure résonnante du thiazole.....	11
Figure I. 3. Synthèse de Hantzsch.....	12
Figure I. 4. Synthèse des thiazoles et brève description des applications biologiques des dérivés thiazoliques.....	13
Figure I. 5. Polymères et molécules photovoltaïques organiques à base de thiazole (Tz) ou d'hétérocycles dérivés.....	15
Figure I. 6. Structure d'un dérivé du thiazole avec activité antimicrobienne.....	16
Figure I. 7. Composé avec motif de thiazole et d'imidazole.....	17
Figure I. 8. Structure d'un dérivé du thiazole avec activité antibactérienne.....	17
Figure I. 9. Structure d'un dérivé du thiazole avec activité antidiabétique.....	18
Figure I. 10. Structure d'un nouvel hybride thiazole-hydrazine à base de styryle.....	18
Figure I. 11. Structure d'une molécule organique synthétisé pour une activité anticonvulsive.....	19
Figure I. 12. Structure d'une molécule testée pour l'activité antitumorale.....	19
Figure I. 13. Structure d'une molécule dérivée de thiazole 2,4-disubstitués.....	20
Figure I. 14. Structure d'un nouveau dérivé d'éthyl 2-substitués-aminothiazole-4-carboxylate.....	20
Figure I. 15. Structure d'un nouveau dérivé d'hydrazine de thiazole.....	21
Figure I. 16. Structure d'un composé thiazole utilisé pour évaluer l'activité antioxydante.....	21
Figure I. 17. Différentes structures de dérivés de thiazole.....	23
Figure I. 18. Structure du thiazolidine et du thiazolidinone.....	24
Figure I. 19. Mécanisme de la réaction chimique pour le composé (Z) 4, 4' bis [-3-N-éthyl-2-N'-(phénylimino) thiazolidine-4-one] méthane.....	27

Chapitre II: Techniques de caractérisation expérimentale

Figure II. 1. Production des rayons X.....	43
Figure II. 2. Diffraction du rayon X.....	44
Figure II. 3. Somme des contributions de chacun des atomes dans la formation du facteur de structure.....	46
Figure II. 4. Phénomène d'absorption.....	49
Figure II. 5. Extinction primaire.....	51
Figure II. 6. Extinction secondaire.....	51
Figure II. 7. Principe du diffractomètre à quatre cercles illustrés par la construction kappa [37].	56

Liste des figures

Figure II. 8. Dispositif de diffraction des rayons X [38].....	57
Figure II. 9. Rotations différentes pour placer un vecteur en position de réflexion	58
Figure II. 10. Trièdre attaché au cristal	58
Figure II. 11. Programmes utilisés pour traiter les données conformément au formalisme de Blessing [39]	60

Chapitre IV : Analyse structurale et spectroscopique du composé $C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$

Figure IV. 1. L'ensemble des pics de densité recueillis par l'analyse de diffraction des rayons X.....	95
Figure IV. 2. Structure après la résolution de la molécule titre.....	95
Figure IV. 3. Structures expérimentales et théoriques du 2-EPT _h	102
Figure IV. 4. Graphiques de corrélation des longueurs de liaisons calculées (B3LYP et CAM-B3LYP) et expérimentales du composé titre.....	108
Figure IV. 5. Graphiques de corrélation des angles de valences calculées (B3LYP et CAM-B3LYP) et expérimentales du composé titre.....	108
Figure IV. 6. Graphiques de corrélation des angles de torsion calculées (B3LYP et CAM-B3LYP) et expérimentales du composé titre.....	108
Figure IV. 7. Empilement moléculaire dans une maille du composé 2-EPT _h	109
Figure IV. 8. Empilement cristallin illustrant les interactions intermoléculaires formé par des liaisons d'hydrogène.....	110
Figure IV. 9. Spectres FT-IR théoriques et expérimentaux du 2-EPT _h	111

Chapitre V : Propriétés structurales et électroniques

Figure V. 1. Représentation des interactions intermoléculaires du composé 2-EPT _h	125
Figure V. 2. Représentation d_{norm} de la surface de hirshfeld.	127
Figure V. 3. Analyse de la surface de Hirshfeld du composé du titre avec d_i , d_e , d_{norm} , la courbure et l'indice de forme.....	129
Figure V. 4. Vue de la surface tridimensionnelle de Hirshfeld du composé en question, tracée sur d_{norm}	129
Figure V. 5. Tracés d'empreintes 2D du composé titre montrant la contribution individuelle de chaque interaction à la surface totale de Hirshfeld.....	130
Figure V. 6. Tracés du gradient de densité réduite en fonction de la densité électronique multipliée par le signe de la deuxième valeur propre du Hessien et de la dispersion 2D montrant des interactions faibles et fortes dans le composé du titre.....	132
Figure V. 7. Cadres énergétiques calculés pour le 2-EPT _h : (a) énergie de Coulomb, (b) énergie de dispersion, (c) énergie totale, et (d) diagrammes d'énergie totale.	134
Figure V. 8. Paires de molécules sélectionnées avec leurs énergies d'interaction.	135
Figure V. 9. Surfaces orbitales moléculaires pour le 2-EPT _h	136

Liste des figures

Figure V. 10. Spectres d'absorption UV-Visible expérimentaux et calculés du 2-EPT _h en phase gazeuse.....	140
Figure V. 11. Spectre DOS du 2-EPT _h basé sur le niveau B3LYP/6-311G(d,p).....	140
Figure V. 12. Détermination de la band interdite direct du composé 2-EPT _h en utilisant le diagramme de Tauc.....	143
Figure V. 13. Détermination de la band interdite indirect du composé 2-EPT _h en utilisant le diagramme de Tauc.....	143
Figure V. 14. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) pour le composé 2-EPT _h	145
Figure V. 15. La densité électronique créée par le dimère 2-EPT _h -X;-Y;-Z+2 sur l'isosurface 0,01 eÅ ⁻³ produit un potentiel électrostatique expérimental. Le PES présente sa valeur négative la plus extrême (rouge) à -0,108 eÅ ⁻¹ et sa valeur positive la plus extrême (bleu) à 0,172 eÅ ⁻¹	146
 <i>Chapitre VI : Application du composé C₂₃H₂₄N₄O₂S₂</i>	
Figure VI. 1. Représentation de l'émission spontanée et de l'émission stimulée [8].....	162
Figure VI. 2. L'optique linéaire et l'optique non linéaire.....	163
Figure VI. 3. Représentation de la conversion de fréquence.	164
Figure VI. 4. Interaction lumière-matière.....	165
Figure VI. 5. Orientation du moment dipolaire moléculaire pour le composé du titre.	171
Figure VI. 6. Mode de liaison détaillé en 3D du 2-EPT _h , de l'Oprozomib et du Marizomib dans le protéasome [PDB ID : 3MG0] : (a) Meilleure position du Marizomib dans le site actif catalytique de la protéine cible, (b) Meilleure position de l'Oprozomib dans le site actif catalytique de la protéine cible, et (c) Meilleure position du 2-EPT _h dans le site actif catalytique de la cible.	181
Figure VI. 7. Diagramme d'interaction récepteur-ligand en 2D entre les ligands (a) Marizomib, (b) Oprozomib et (c) 2-EPT _h avec la protéine du protéasome (3MG0).....	182
Figure VI. 8. Le modèle EGG-BOILED pour 2-EPT _h	185

Liste des tableaux

Chapitre IV : Analyse structurale et spectroscopique du composé $C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$

Tableau IV. 1. Détails cristallographiques et expérimentaux pour le 2-EPT _h	94
Tableau IV. 2. Les coordonnées fractionnelles des atomes ainsi que leur facteur de température isotrope correspondant.....	98
Tableau IV. 3. Le facteur de température isotrope des atomes d'hydrogène.....	99
Tableau IV. 4. Les paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å) des atomes de la molécule titre.....	100
Tableau IV. 5. Paramètres géométriques expérimentaux et optimisés de 2-EPT _h	103
Tableau IV. 6. Nombre d'ondes vibratoires obtenues pour le composé 2-EPT _h avec le jeu de base B3LYP/6-311G(d,p).....	112
Tableau IV. 7. Données expérimentales et calculées de RMN 1H et 13C (ppm).....	116

Chapitre V : Propriétés structurales et électroniques

Tableau V. 1. Liaisons hydrogène potentielles observées.....	125
Tableau V. 2. Contributions coulombiennes, de polarisation, de dispersion et de répulsion aux énergies totales du réseau pour la molécule de 2-EPT _h calculées à l'aide du logiciel CLP....	133
Tableau V. 3. Energies d'interaction PIXEL (Kcal/mol) entre les paires moléculaires liées par des opérations de symétrie et la cartographie d'interaction codée en couleur du cristal.	134
Tableau V. 4. Descripteurs de réactivité globale calculés (eV) pour le 2-EPT _h	139
Tableau V. 5. Longueur d'onde, énergie, contributions MO ($\geq 10\%$) obtenues à partir de l'étude du spectre UV-Visible de la molécule titre.	141
Tableau V. 6. Les charges de Mulliken du composé 2-EPT _h	147
Tableau V. 7. Théorie des perturbations du second ordre pour la matrice de Fock de la molécule en question.	150

Chapitre VI : Application du composé $C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$

Tableau VI. 1. Propriétés ONL calculées pour le 2-EPT _h avec les fonctionnelles B3LYP et CAM-B3LYP dans différents environnements (gaz et solvant).....	172
Tableau VI. 2. Propriétés ONL calculées pour le dimer du composé 2-EPT _h avec la fonctionnelle B3LYP dans différents environnements (gaz et ethanol).....	177
Tableau VI. 3. Prédiction PASS pour le spectre d'activité du 2-EPT _h , avec $P_a > P_i$ et $P_a > 0,800$	180
Tableau VI. 4. Score de liaison (kcal/mol) et constante d'inhibition (μM) pour le composé 2-EPT _h en comparaison avec les deux médicaments Oprozomib et Marizomib responsables de l'inhibition du protéasome.....	184
Tableau VI. 5. Types de distances et localisation des interactions intermoléculaires formées à partir des résidus de la 2-EPT _h et de la protéine saccharomyces cerevisiae proteasome component (PDB ID : 3MG0).....	185
Tableau VI. 6. Mesures d'évaluation de la qualité pour les trois composés étudiés, y compris la constante inhibitrice basée sur l'affinité de liaison (K_i), la qualité de l'ajustement (FQ),	

| Liste des tableaux

l'efficacité du ligand (LE), l'échelle LE_scale et la lipophilicité dépendante de là LE (LELP).	186
Tableau VI. 7. Paramètres physico-chimiques du 2-EPT _h	187

Liste de abréviations

2-EPTh	(Z)4,4'-bis[-3-N-éthyl-2-N'-(phénylimino) thiazolidin-4-one] méthane
B3LYP	Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr
CCD	Charges Coupled Device
DRX	Diffraction des Rayons X
IR	Infrarouge
RMN	Raisonance magnétique nucléaire
DFT	Density Functional Theory
LDA	Local Density Approximation
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
GTO	Gaussian Type Orbital
FMO	Frontier Molecular Orbital
MEP	Molecular Electrostatic Potential
GGA	Generalized Gradient Approximation
STO	Slater Type Orbital
SCF	Self Consistent Field
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
HF	Hartree Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
ICT	Intramolecular Charge Transfer
PED	Potential Energy Distribution
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
RDG	Reduced Density Gradient
NBO	Natural Bond Orbitals
ONL	Optique Nonlinéaire

Introduction générale

Introduction générale

L'optique non linéaire est un domaine fascinant et prometteur au sein de la science des matériaux et de la photonique qui a évolué au cours des dernières décennies. Il s'est imposé comme un secteur révolutionnaire dépassant les limites de la compréhension optique conventionnelle pour entrer dans un domaine empreint d'un potentiel extraordinaire. L'investigation des phénomènes optiques non linéaires révèle de nombreuses applications potentielles bénéfiques aux technologies de pointe, comme : des capteurs spectroscopiques et électrochimiques, des applications médicales, des commutateurs moléculaires, des matériaux luminescents, la technologie laser, le stockage de données, la microfabrication et l'imagerie, la modulation du signal optique, et les télécommunications [1, 2].

L'optique est une branche de la physique qui explore la relation entre la matière et la lumière [3]. L'optique linéaire (OPL) s'intéresse aux ondes lumineuses d'intensité modérée, tandis que l'optique non linéaire (ONL) étudie les changements dans les propriétés optiques d'une substance à mesure que l'intensité lumineuse augmente [4,5]. En ONL, l'interaction des ondes lumineuses au sein du matériau actif induit des phénomènes non linéaires [6]. La non-linéarité est attribuée à ces phénomènes en raison de la distribution modifiée de la charge causée par le champ appliqué. Historiquement, l'ONL a émergé en 1961 avec la découverte du premier laser en 1960 et la révélation de la génération de second harmonique (GSH). Franken et ses collègues ont produit indépendamment le second harmonique d'un laser pulsé à rubis de 694,3 nm de diamètre [7, 8].

La communauté scientifique a découvert que de nombreuses molécules organiques conjuguées présentent de fortes réponses ONL telles que la génération de second harmonique (SHG) [9]. Ces matériaux organiques offrent plusieurs avantages par rapport aux cristaux non linéaires inorganiques traditionnels, tels qu'un temps de réponse rapide, de faibles constantes diélectriques, des seuils de dommage élevés et une conception facile grâce aux techniques synthétiques chimiques contemporaines [10–16].

Les matériaux ONL ont attiré l'attention en raison de leur potentiel d'utilisation dans les dispositifs optoélectroniques [17]. Ces matériaux comprennent des composés hétérocycliques avec des anneaux pentagonaux, des atomes d'azote, de soufre et d'oxygène. Les dérivés de thiazole, en particulier les molécules de thiazolidinone, sont significatifs en raison de leurs propriétés optiques linéaires et non linéaires remarquables résultant des effets push-pull, qui se produisent lorsque des groupes donneurs d'électrons et des groupes accepteurs d'électrons sont situés de part et d'autre d'un système π -conjugué. Les chimistes et les physiciens s'intéressent à ces composés de thiazolidinone [18–23].

Les thiazolidinones sont un type d'hétérocycle avec des applications diverses. Ils ont des activités biologiques remarquables en raison de leur petite taille et de leur capacité puissante à se lier aux récepteurs. Des agents pharmaceutiques contenant des thiazolidinones existent à diverses fins telles que des agents antimicrobiens [24], anti-inflammatoires [25], antituberculeux [26], antidiabétiques [27], antiamoebiques [28], anti-HIV-1 [29] et anticonvulsivants [30]. De plus, les thiazolidinones présentent des phénomènes push-pull [31] et ont une utilité dans les systèmes photovoltaïques [32] et les dispositifs optoélectroniques [33].

Notre laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS), se concentre sur les relations entre la structure et l'activité ainsi que sur la caractérisation physico-chimique de matériaux récemment synthétisés, notamment des thiazoles et leurs nombreux dérivés avec leurs grandes importances. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi ce sujet de thèse.

L'objectif principal de notre étude est de déterminer la structure d'un nouveau dérivé de la thiazolidinone (Z)4,4'-bis[-3-N-éthyl-2-N'-(phénylimino) thiazolidin-4-one] methane (2-EPT_h), et de vérifier l'existence d'une corrélation appropriée entre cette structure et son activité. Avant de procéder, il est nécessaire de déterminer la géométrie de notre molécule par une comparaison entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques. Une étude approfondie nous aidera à comprendre la relation entre la structure moléculaire du composé et ses propriétés optiques non linéaires ainsi que son application dans le domaine biologique.

Tous les calculs théoriques de ce travail ont été effectués dans notre laboratoire (LTPS) à l'aide du logiciel Gaussian 09 [34] et du programme GaussView 6 [35] tout en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonction hybride Becke-Yang à trois paramètres (B3LYP) [36] et la fonction CAM-B3LYP à l'ensemble de base 6-311G (d,p). Comme on le sait, les approches informatiques peuvent constituer un outil important pour améliorer la capacité et l'efficacité du processus d'élucidation. Parmi ces approches, la méthode DFT a fourni un excellent compromis entre l'efficacité expérimentale et computationnelle de la géométrie moléculaire. Le travail réalisé dans cette thèse est réparti sur six chapitres complémentaires.

Le premier chapitre de cette thèse propose une revue de la littérature sur les composés organiques, en particulier les hétérocycles, en se concentrant sur l'étude de la famille des thiazoles, de ses dérivés et leurs implications dans le développement de nouveaux matériaux avec diverses applications. Le chapitre se termine par l'introduction de notre nouveau composé organique étudié dans cette thèse ainsi que les étapes de sa synthèse.

Le deuxième chapitre, expose les principes fondamentaux de chaque technique employée dans la caractérisation de notre molécule. La première partie du chapitre se concentre sur l'analyse spectroscopique, incluant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) pour l'identification des groupements fonctionnels, la spectroscopie UV-visible pour la vérification de la conjugaison des liaisons chimiques au niveau de la structure moléculaire, et la RMN du proton (^1H) et du carbone treize (^{13}C) pour confirmer la stéréochimie moléculaire. La seconde partie du chapitre détaille l'analyse de la diffraction des rayons X sur monocristal. Cette analyse est d'une importance cruciale et de résultat précis dans la détermination structurale du composé titre, en expliquera le fonctionnement de chaque composant de l'appareil de diffraction et on abordera aussi les démarches à suivre pour exploiter les résultats obtenus.

Le troisième chapitre explore le domaine captivant des techniques de chimie quantique, mettant l'accent sur les concepts fondamentaux, les avantages, les inconvénients et les applications spécifiques des différentes méthodes de calcul utilisées en chimie quantique, en particulier la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) employée tout au long des calculs théoriques de cette thèse.

Le quatrième chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, la structure cristalline du composé est étudiée par DRX. Les informations géométriques obtenues de l'expérience sont affinées et comparées avec les calculs théoriques DFT. La deuxième partie du chapitre se concentre sur une analyse comparative des données spectroscopiques (RMN (^{13}C , ^1H), ainsi que l'infrarouge (IR)) théoriques et expérimentales de la molécule.

Le cinquième chapitre, la première partie examine à la fois les interactions intermoléculaires et intramoléculaires, les liaisons et la stabilité en utilisant diverses méthodes telles que l'analyse des liaisons hydrogène, l'analyse de la surface de Hirshfeld, l'analyse NCI-RDG et l'étude de l'énergie du réseau. La deuxième partie du chapitre explore les propriétés électroniques, y compris les orbitales moléculaires frontières (HOMO-LUMO), les descripteurs de réactivité chimique globale (GCRD), les différentes charges de Mulliken, les Orbitales Naturelles de Liaison (NBO), le potentiel électrostatique moléculaire (MEP), ainsi que la spectroscopie UV-Visible et la bande interdite optique.

Le sixième chapitre vise à relier les caractéristiques et les propriétés obtenues du composé à des applications appropriées. On commence par examiner les caractéristiques NLO du dérivé de

Introduction générale

thiazolidinone. Ensuite, le composé est évalué dans le domaine biologique en tant que médicament inhibiteur.

Les chimistes expérimentateurs peuvent utiliser les résultats de cette étude pour confirmer des caractéristiques expérimentales spécifiques liées à l'optique non linéaire et à l'activité biologique. De plus, ils peuvent acquérir de nouvelles connaissances sur des caractéristiques non linéaires et biologiques rarement accessibles aux chimistes ou aux physiciens dans la pratique.

La dernière partie de la thèse présente une série de conclusions issues de cette étude, ainsi que diverses perspectives.

Références de l'introduction générale

- [1] L.-O. Cinteza, M. Marinescu, Synthesis and nonlinear studies on selected organic compounds in nanostructured thin films, in: *Advanced Surface Engineering Research*, IntechOpen London, 2018: pp. 1–23.
- [2] S. Achelle, C. Baudequin, N. Plé, Luminescent materials incorporating pyrazine or quinoxaline moieties, *Dyes and Pigments* 98 (2013) 575–600.
- [3] J. Krupczak, Using Functional Analysis as a Framework for Understanding Technology, in: *2010 Annual Conference & Exposition*, 2010: p. 15.1324. 1-15.1324. 17.
- [4] A. Wokaun, GH Wagniere: *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1993. ISBN 1-56081-757-7, 195 Seiten, Preis: DM 88,-, Wiley Online Library, 1995.
- [5] P. Günter, *Nonlinear optical effects and materials*, Springer, 2012.
- [6] Y.Q. An, *Spectroscopic studies of optical second-harmonic generation from silicon (001) surfaces*, University of Colorado at Boulder, 2003.
- [7] P.F.A.H.C. Peters, G. Weinreich, Generation of optical harmonics, *Phys. Rev. Lett* 7 (1961) 118–119.
- [8] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P.S. Pershan, Interactions between light waves in a nonlinear dielectric, *Physical Review* 127 (1962) 1918.
- [9] W. Nie, *Optical nonlinearity: phenomena, applications, and materials*, *Advanced Materials* 5 (1993) 520–545.
- [10] M.-L. Mircea, A.-M. Manea, F. Kajzar, I. Rau, Tuning NLO susceptibility in functionalized DNA, *Advanced Optical Materials* 4 (2016) 271–275.
- [11] Z. Li, T.R. Ensley, H. Hu, Y. Zhang, S.-H. Jang, S.R. Marder, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, A.K.-Y. Jen, Conjugated Polycyanines: A New Class of Materials with Large Third-Order Optical Nonlinearities, *Advanced Optical Materials* 3 (2015) 900–906.
- [12] T. Chervy, J. Xu, Y. Duan, C. Wang, L. Mager, M. Frerejean, J.A. Munninghoff, P. Tinnemans, J.A. Hutchison, C. Genet, High-efficiency second-harmonic generation from hybrid light-matter states, *Nano Letters* 16 (2016) 7352–7356.

Références de l'introduction générale

- [13] Y. Duan, C. Ju, G. Yang, E. Fron, E. Coutino-Gonzalez, S. Semin, C. Fan, R.S. Balok, J. Cremers, P. Tinnemans, Aggregation induced enhancement of linear and nonlinear optical emission from a hexaphenylene derivative, *Advanced Functional Materials* 26 (2016) 8968–8977.
- [14] J. Xu, S. Semin, D. Niedzialek, P.H.J. Kouwer, E. Fron, E. Coutino, M. Savoini, Y. Li, J. Hofkens, H. Uji-I, D. Beljonne, T. Rasing, A.E. Rowan, Self-Assembled Organic Microfibers for Nonlinear Optics, *Advanced Materials* 25 (2013) 2084–2089. <https://doi.org/10.1002/adma.201204237>.
- [15] L. Xu, H. Zhu, G. Long, J. Zhao, D. Li, R. Ganguly, Y. Li, Q.-H. Xu, Q. Zhang, 4-Diphenylamino-phenyl substituted pyrazine: nonlinear optical switching by protonation, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 9191–9196. <https://doi.org/10.1039/C5TC01657F>.
- [16] X. Liang, Q. Zhang, Recent progress on intramolecular charge-transfer compounds as photoelectric active materials, *Science China Materials* 60 (2017) 1093–1101. <https://doi.org/10.1007/s40843-016-5170-2>.
- [17] T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, Surface Relief Gratings in Host-Guest Supramolecular Materials, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1675–1678. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200011\)12:22<1675::AID-ADMA1675>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200011)12:22<1675::AID-ADMA1675>3.0.CO;2-Z).
- [18] A.A.A. Darwish, A.M. Aboaraia, A.V. Soldatov, I.S. Yahia, Deposition of Rhodamine B dye on flexible substrates for flexible organic electronic and optoelectronic: Optical spectroscopy by Kramers-Kronig analysis, *Optical Materials* 95 (2019) 109219. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109219>.
- [19] C.A. Echeverry-Gonzalez, A. Ortiz, B. Insuasty, Rhodamine-based light-harvesting sensitizers: a rational comparison between 2-(1,1-dicyanomethylene)rhodamine and rhodamine-3-acetic acid, *New J. Chem.* 43 (2019) 8781–8787. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00939F>.
- [20] A. Rahdar, S. Salmani, D. Sahoo, Effect of the reverse micelle and oil content in reverse micelle on nonlinear optical properties of Rhodamine B, *Journal of Molecular Structure* 1191 (2019) 237–243. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.083>.
- [21] R.Sh. Alnayli, Z.S. Shanon, A.S. Hadi, Study the Linear and Nonlinear Optical Properties for Laser Dye Rhodamine B, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1234 (2019) 012022. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1234/1/012022>.
- [22] A.A. Ahmed, L.R. Domingo, Structure, Reactivity, Nonlinear Optical Properties and Vibrational Study of 5-Thioxo-1,4-thiazaolidin-3-one and 5-thioxo-1,4,2-thiazasilolidin-3-one

Références de l'introduction générale

(Silicon vs. Carbon). A DFT Study, *Silicon* 11 (2019) 2135–2147. <https://doi.org/10.1007/s12633-018-0036-5>.

[23] J. Zhou, W. Yang, Y. Yin, S. Chen, B. Yan, J. Mu, X. Qi, Nonlinear temperature calibration equation for Rhodamine B in different solutions for wide-temperature-range applications, *Appl. Opt.*, AO 58 (2019) 1514–1518. <https://doi.org/10.1364/AO.58.001514>.

[24] M. Haroun, C. Tratat, A. Kolokotroni, A. Petrou, A. Geronikaki, M. Ivanov, M. Kostic, M. Sokovic, A. Carazo, P. Mladěnka, N. Sreeharsha, K.N. Venugopala, A.B. Nair, H.S. Elsewedy, 5-Benzyliden-2-(5-methylthiazol-2-ylimino)thiazolidin-4-ones as Antimicrobial Agents. Design, Synthesis, Biological Evaluation and Molecular Docking Studies, *Antibiotics* 10 (2021) 309. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10030309>.

[25] S.S. Abd El-Karim, H.S. Mohamed, M.F. Abdelhameed, A. El-Galil E. Amr, A.A. Almehezia, E.S. Nossier, Design, synthesis and molecular docking of new pyrazole-thiazolidinones as potent anti-inflammatory and analgesic agents with TNF- α inhibitory activity, *Bioorganic Chemistry* 111 (2021) 104827. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2021.104827>.

[26] N. Trotsko, Antitubercular properties of thiazolidin-4-ones – A review, *European Journal of Medicinal Chemistry* 215 (2021) 113266. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2021.113266>.

[27] A.D. Patel, T.Y. Pasha, P. Lunagariya, U. Shah, T. Bhambharoliya, R.K.P. Tripathi, A Library of Thiazolidin-4-one Derivatives as Protein Tyrosine Phosphatase 1B (PTP1B) Inhibitors: An Attempt To Discover Novel Antidiabetic Agents, *ChemMedChem* 15 (2020) 1229–1242. <https://doi.org/10.1002/cmdc.202000055>.

[28] M.F. Ansari, S.M. Siddiqui, K. Ahmad, F. Avecilla, S. Dharavath, S. Gourinath, A. Azam, Synthesis, antiamoebic and molecular docking studies of furan-thiazolidinone hybrids, *European Journal of Medicinal Chemistry* 124 (2016) 393–406. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.08.053>.

[29] M.L. Barreca, A. Chimirri, L. De Luca, A.-M. Monforte, P. Monforte, A. Rao, M. Zappalà, J. Balzarini, E. De Clercq, C. Pannecouque, M. Witvrouw, Discovery of 2,3-diaryl-1,3-thiazolidin-4-ones as potent anti-HIV-1 agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 11 (2001) 1793–1796. [https://doi.org/10.1016/S0960-894X\(01\)00304-3](https://doi.org/10.1016/S0960-894X(01)00304-3).

[30] M. Mishchenko, S. Shtrygol, D. Kaminsky, R. Lesyk, Thiazole-Bearing 4-Thiazolidinones as New Anticonvulsant Agents, *Sci. Pharm.* 88 (2020) 16. <https://doi.org/10.3390/scipharm88010016>.

Références de l'introduction générale

- [31] G. Knoepfle, Molecular crystals and polymers for nonlinear optics, *Opt. Eng* 34 (1995) 1951. <https://doi.org/10.1117/12.200613>.
- [32] A. Lakhdar Toumi, A. Khelil, K. Tobel, M. Makha, L.A. Hernández, Y. Mouchaal, L. Cattin, M.A. del Valle, F.R. Diaz, J.C. Bernède, On the exciton blocking layer at the interface organic/cathode in planar multiheterojunction organic solar cells, *Solid-State Electronics* 104 (2015) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2014.11.006>.
- [33] A. Mishra, P. Bäuerle, Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 2020–2067. <https://doi.org/10.1002/anie.201102326>.
- [34] 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, 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. n.d.
- [35] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView; Semichem Inc, Shawnee Mission, KS (2009).
- [36] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction, *The Journal of Chemical Physics* 96 (1992) 2155–2160. <https://doi.org/10.1063/1.462066>.

Chapitre I :

Littérature des

thiazoles et leurs

dérivés

Introduction

Les hétérocycles, regroupant des composés constitués d'au moins un atome autre que le carbone, tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre, jouent un rôle crucial dans la découverte de médicaments et sont répandus dans les produits pharmaceutiques, les produits naturels, les colorants et divers composés organiques [1,2]. Les hétérocycles azotés, en particulier, peuvent exister sous des formes aromatiques, saturées ou insaturées [3]. Ces composés trouvent de nombreuses applications dans divers domaines, notamment l'électronique, la biologie, l'optique, la pharmacologie et les sciences des matériaux [4].

La capacité des hétérocycles à subir des réactions de substitution au sein d'une structure tridimensionnelle définie est avantageuse pour le développement de médicaments [5]. Ils présentent diverses activités et peuvent produire différents effets sur différents types de maladies. La taille de leurs cycles influence considérablement les propriétés, la réactivité et la stabilité de ces composés. En général, les hétérocycles jouent un rôle essentiel tant dans des contextes biologiques qu'industriels, et leur présence est largement reconnue dans diverses molécules chimiques intrigantes.

En électronique, les composés hétérocycliques servent de constituants dans les semi-conducteurs organiques, offrant un potentiel révolutionnaire dans le domaine de l'électronique flexible et portable [6–8]. En biologie, les hétérocycles sont des composants essentiels, agissant comme des unités fondamentales pour de nombreuses substances naturelles et médicaments, contribuant ainsi aux progrès dans le domaine médical [9–12]. Parallèlement, en sciences des matériaux, les composés hétérocycliques sont appréciés pour leurs caractéristiques distinctes, telles qu'une stabilité thermique exceptionnelle et une conductivité, les rendant particulièrement bénéfiques dans la création de nouveaux matériaux pour diverses applications [13,14]. De plus, les hétérocycles jouent un rôle important dans des domaines tels que l'optique non linéaire, exploitant leur structure spécifique pour des propriétés optiques avancées dans le traitement du signal et la génération de fréquences. Dans le domaine de la photovoltaïque, les hétérocycles sont également utilisés pour concevoir des matériaux photoactifs, facilitant ainsi la conversion efficace de l'énergie solaire en électricité [15–17]. Cette diversité d'applications souligne l'importance fondamentale des hétérocycles dans des domaines variés de la science et de l'industrie.

Dans ce premier chapitre, un intérêt particulier est porté sur le thiazole. Nous présentons quelques généralités sur les thiazoles et citons certains de leurs principaux dérivés. Parmi ces dérivés du thiazole, nous abordons spécifiquement les thiazolidinones, en raison de leur intérêt

Chapitre I : Littérature des thiazoles et leurs dérivés

particulier. Ces composés ont démontré des propriétés et des applications uniques, justifiant ainsi une exploration approfondie. En tant que sous-groupe des hétérocycles, les thiazoles présentent également des caractéristiques distinctes qui les rendent précieux dans la recherche et l'industrie. Cette expansion de notre compréhension des thiazoles contribue à la connaissance générale des hétérocycles et de leurs applications diversifiées.

I.1 Thiazole

I.1.1 Définition et propriétés des thiazoles

I.1.1.1 Définition

Le thiazole, également appelé 1,3-thiazole, est un liquide inflammable jaune clair à pâle avec une odeur semblable à la pyridine avec une formule moléculaire C_3H_3NS . Le motif thiazole a été d'abord décrit par Hantzsch et Weber en 1887 [18]. Il est un anneau à cinq parties avec trois parties de carbone et deux parties d'azote et de soufre. Voici le schéma de numérotation utilisé pour nommer les dérivés du thiazole [19].

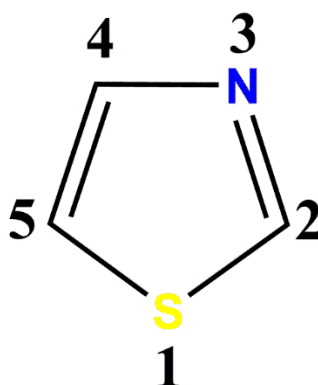


Figure I. 1. Structure du thiazole.

I.1.1.2 Propriétés physiques

Les thiazoles ont des propriétés physiques particulières qui déterminent leur comportement dans divers environnements. Ces propriétés physiques sont attribuées à leur structure en anneau à cinq chaînons. La polarité provoquée par la présence d'azote et de soufre a un impact sur la solubilité et la stabilité thermique. La compréhension de l'interaction des thiazoles avec leur environnement est facilitée par une analyse approfondie de ces caractéristiques.

I.1.1.3 Propriétés réactives et comportement chimique

Le thiazole génère un composé hétérocyclique stable en utilisant un groupe donneur d'électrons (-S-) conjointement avec un groupe accepteur d'électrons (C=N). Les thiazoles et leurs analogues, tels que l'oxazole, constituent une catégorie significative d'hétérocycles censés posséder une multitude de propriétés biologiques. L'isothiazole, un composé azolé, est isomère du

Chapitre I : Littérature des thiazoles et leurs dérivés

thiazole en raison de la présence d'atomes identiques (azote et soufre) disposés dans une configuration distincte. Le thiazole est soluble dans l'éther et l'alcool, mais sa solubilité dans l'eau est seulement modérée. Avec un point d'ébullition compris entre 116 et 118 degrés Celsius, c'est un liquide transparent d'une teinte jaune pâle. Selon la règle de Hückel, le thiazole est un noyau hétérocyclique avec six électrons délocalisés provenant de la paire d'électrons sur l'atome de soufre [20,21].

Les dérivés thiazoliques sont des composés modèles privilégiés pour la recherche chimique en raison de leur structure aromatique et plane, qui montre une délocalisation électronique plus importante que l'oxazole. En observant les déplacements chimiques des protons compris entre 7,27 et 8,77 ppm en spectroscopie RMN du proton, il a été possible de confirmer les caractéristiques aromatiques du noyau thiazolé. Une investigation structurale approfondie peut être nécessaire pour rendre compte de la réactivité contrainte du noyau thiazolé résultant de l'ajout de divers substituants aux positions C-2, C-4 et C-5. À titre d'illustration, l'incorporation d'un substituant donneur d'électrons (groupe méthyle) dans le noyau thiazolé a considérablement altéré sa nucléophilicité et sa basicité, indépendamment de son emplacement sur le noyau [22,23].

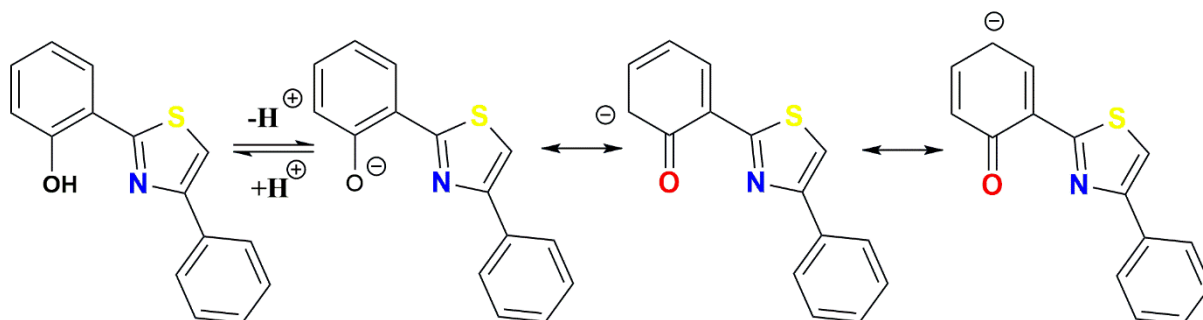


Figure I. 2. Structure résonnante du thiazole.

Cependant, l'introduction d'un groupe attracteur d'électrons puissant, comme un groupe nitro, entraîne une diminution de la basicité et de la nucléophilicité de la molécule. En tant que substances bioactives, les blocs de construction polyvalents du thiazole donnent naissance à une structure moléculaire particulière. De nombreuses études ont établi que le noyau thiazolé est présent dans la grande majorité des substances naturelles et synthétiques avec des propriétés biologiques diverses. Un exemple en est la vitamine B1, plus couramment appelée thiamine, qui facilite la synthèse de l'acétylcholine et offre ainsi un soutien intrinsèque au système nerveux. Des propriétés amphiphiles ont également été attribuées à la présence de composants hydrophobes (lipophiles) et hydrophiles (lipophobes) dans les dérivés thiazoliques [24].

Chapitre I : Littérature des thiazoles et leurs dérivés

Cette caractéristique améliore sa capacité à pénétrer facilement la membrane cellulaire bactérienne, facilitant ainsi son effet inhibiteur. En pénétrant les membranes cellulaires de bactéries Gram-négatives et Gram-positives avec des sections hydrophiles et lipophiles, certains composés peuvent inhiber leur croissance. Cette pénétration induit l'apoptose, la perturbation de la physiologie cellulaire et la fuite de matériau cytoplasmique [25].

I.1.2 Synthèse des thiazoles

Il existe une variété de méthodes différentes pour synthétiser les thiazoles. La synthèse du thiazole de Hantzsch, qui implique l'interaction d' α -halocétones ou d' α -halogénaldéhydes avec le thioamide, est une méthode courante [26]. Les réactions de cyclisation des dérivés du thiosemicarbazide sont une méthode alternative [27]. De plus, la synthèse électrochimique peut être utilisée pour produire des thiazoles en utilisant la 2,5-thiazoline comme matière première et le bromure et la tétrachlorohydroquinone comme catalyseurs [28]. La cyclisation par condensation d'acides aminés contenant du thiazole et l'utilisation de MnO_2 comme agent de substitution sont d'autres méthodes [29]. De nouvelles techniques de synthèse des dérivés du thiazole ont également été découvertes dans des recherches récentes [30]. En général, il y a plusieurs techniques connues ainsi que de nouvelles méthodes pour synthétiser les thiazoles, offrant une variété de méthodes pour leur fabrication.

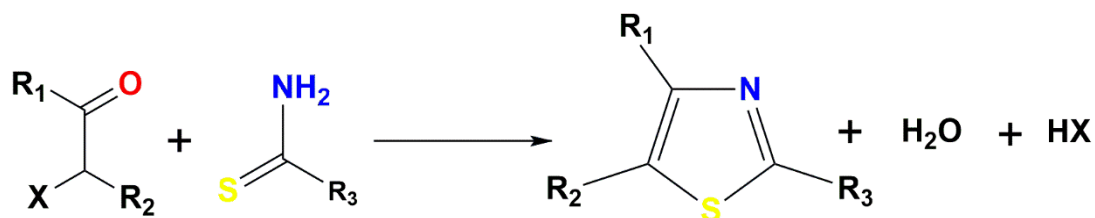


Figure I. 3. Synthèse de Hantzsch.

I.1.3 En quoi la synthèse du thiazole diffère-t-elle de celle des autres composés hétérocycliques ?

Les composés thiazoliques ont suscité un intérêt considérable ces derniers temps en raison de leurs activités biologiques polyvalentes, notamment leurs propriétés anticonvulsives, antibactériennes et antifongiques. En outre, les composés thiazoliques sont utilisés comme agents anti-inflammatoires. Par conséquent, la synthèse des composés thiazoliques présente des activités biologiques distinctes et des applications potentielles qui les distinguent des autres composés hétérocycliques.

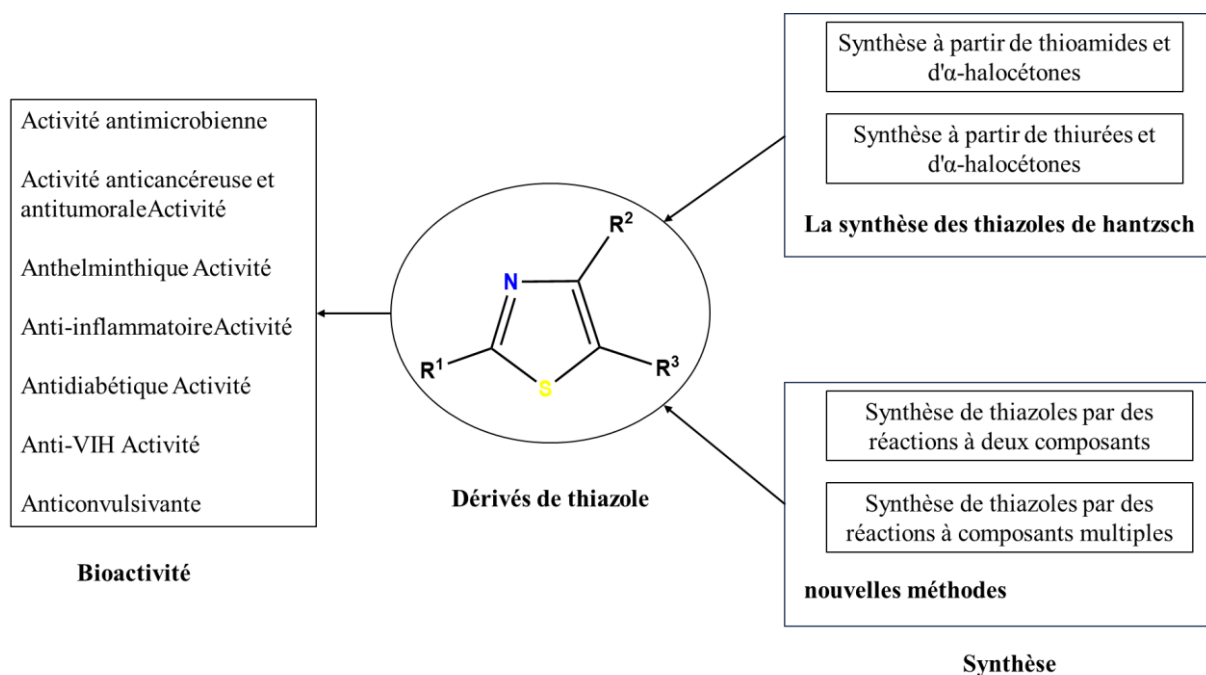


Figure I. 4. Synthèse des thiazoles et brève description des applications biologiques des dérivés thiazoliques.

I.1.4 Domaine d'application des thiazoles

Le thiazole et ses dérivés ont diverses applications dans différents domaines, notamment en chimie médicinale, dans le développement de médicaments et en synthèse organique. On les trouve largement dans les produits naturels et ils possèdent un large spectre de bioactivités, certains étant des médicaments bien connus sur le marché. Les dérivés du thiazole ont également trouvé des applications dans les matériaux organiques, les cosmétiques et en tant que médicaments approuvés cliniquement.

I.1.4.1 Application comme colorants et pigments

Les thiazoles trouvent leur utilité dans diverses applications industrielles, notamment en tant que sensibilisants photographiques, agents industriels et agrochimiques [31]. Dans l'industrie textile, les colorants azoïques à base de thiazole sont employés en raison de leurs propriétés de coloration [32]. Des colorants organiques dérivés du thiazolo [5,4-d] thiazole ont été conçus et produits spécifiquement pour des applications industrielles, tels que les sensibilisants dans les cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC) [33]. Ces colorants présentent une absorption élevée dans la région visible du spectre lumineux et sont utilisés pour la fabrication de couches minces transparentes et opaques dans les DSSC [34]. Des photosensibilisateurs basés sur le thiazolo [5,4-d] thiazole ont également été élaborés pour les DSSC semi-transparentes destinés à être intégrés dans les serres, offrant une amélioration de l'absorption lumineuse dans la partie verte

Chapitre I : Littérature des thiazoles et leurs dérivés

du spectre visible [35]. Ces colorants conservent une bonne transparence dans les zones bleue et rouge, les rendant ainsi adaptés à des applications industrielles dans le domaine du photovoltaïque intégré aux serres.

I.1.4.2 Application photovoltaïque

Les matériaux à base de thiazole révèlent un potentiel considérable pour leur utilisation dans le domaine des applications photovoltaïques. Grâce à leur rigidité, planéité élevée, déficit en électrons et aux interactions améliorées tant intra que intermoléculaires, le thiazole et ses dérivés, notamment les hétérocycles fusionnés, sont largement employés dans la conception de matériaux photovoltaïques, en particulier dans le développement de polymères conjugués [36]. L'intégration d'unités thiazole dans les donneurs de polymères conduit à une réduction significative des niveaux des orbitales moléculaires occupées les plus élevées (HOMO), induisant ainsi une amélioration de la tension en circuit ouvert (Voc) et de l'efficacité de conversion d'énergie (PCE) au sein des cellules solaires organiques (OSC) [37]. Des motifs alternés de thiazolothiazole, benzothiadiazole et thiophène ont été intégrés dans des polymères conjugués, aboutissant à des OSC présentant une efficacité de conversion de puissance d'environ 5,0 % dans des conditions ambiantes [38]. Les thiazolo [5,4-d] thiazoles (TzTZ) ont été examinés pour leur fonction de densité d'états et leur position en bordure de bande, ce qui les rend particulièrement prometteurs pour les applications photovoltaïques organiques [39]. Des dérivés du thiazole [5,4-d] thiazole à extension π ont également été exploités dans divers contextes, notamment dans le domaine des cellules solaires [40]. La **Figure I.5**, montre quelques exemples sur des Polymères et molécules photovoltaïques organiques à base de thiazole (Tz) ou d'hétérocycles dérivés (TzTz : thiazolo[5,4-d]thiazole , BBTz : benzo[1,2-d:4,5-d']bis(thiazole), BTz : benzo[d]thiazole).

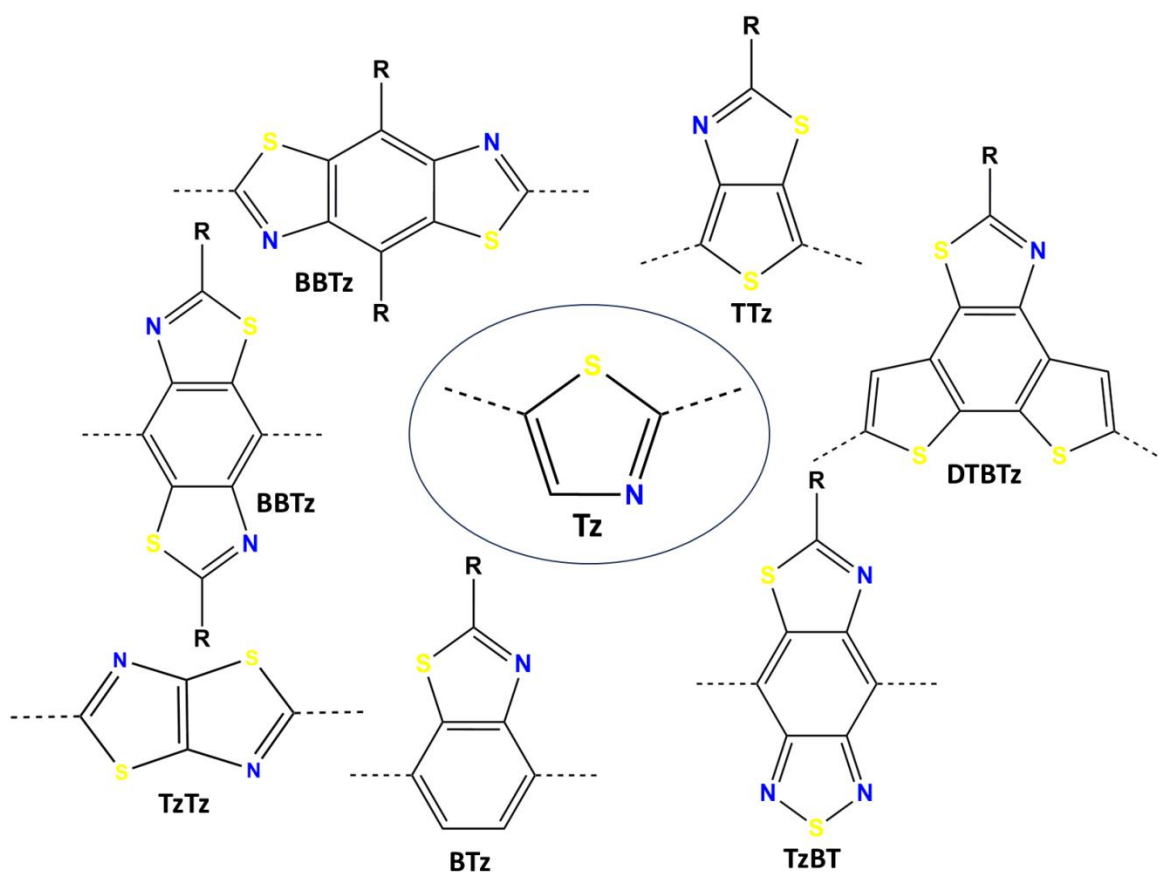


Figure I. 5. Polymères et molécules photovoltaïques organiques à base de thiazole (Tz) ou d'hétérocycles dérivés.

I.1.4.3 Application comme inhibiteurs de corrosions

Les applications des dérivés du thiazole en tant qu'inhibiteurs de corrosion ont fait l'objet d'études approfondies. Une recherche portant sur l'impact de certains dérivés du thiazole sur la corrosion du zinc dans une solution de HCl a révélé une augmentation de l'efficacité de protection avec la concentration croissante de ces dérivés [41]. Une autre étude a examiné la synthèse et la capacité d'inhibition de la corrosion de trois thiazoles sur des surfaces en cuivre, démontrant une efficacité d'inhibition d'environ 90 %, illustrant ainsi leur rôle probant en tant qu'inhibiteurs de corrosion [42]. Par ailleurs, les performances d'inhibition de la corrosion ont été évaluées sur de l'acier doux en solution HCl pour deux dérivés du thiazole, à savoir les thiazolidine-2,4-diones et la 2-aminothiazolidin-4-one. Ces composés ont présenté des rendements significatifs de 98,0 % et 99,7 % à des concentrations optimales, démontrant ainsi un effet inhibiteur notable [43]. Certains dérivés spécifiques du thiazole, tels que le 2-amino [4-p-bromophényl] thiazole et le 2-amino [4-p-hydroxyphényl] thiazole, ont également prouvé leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion

Chapitre I : Littérature des thiazoles et leurs dérivés

pour l'aluminium métallique [44]. Dans l'ensemble, les dérivés du thiazole ont clairement démontré leur potentiel en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans une variété d'applications.

I.1.4.4 Application biologique et médicale

Plus de 18 médicaments approuvés par la FDA contiennent la structure moléculaire du thiazole. Lorsqu'aucune autre option n'est disponible, ce dérivé du thiazole s'est révélé efficace contre diverses bactéries Gram-négatives résistantes à plusieurs médicaments, y compris *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*). Il est utilisé pour traiter les infections urinaires compliquées. Alpelisib, commercialisé sous le nom de marque Pigray, est un autre médicament à base de thiazole qui a été de nouveau autorisé en 2019 pour le traitement de certains types de cancer du sein. Le cancer du sein est l'une des maladies graves les plus répandues dans le monde et la deuxième cause de décès par cancer, principalement dans les pays en développement [45].

I.1.4.4.1 Activité antimicrobienne

Cris O. et al. ont synthétisé une nouvelle série de thiazoles substitués par des thiényles dichlorés en positions 2 et 5, et ont déterminé leurs valeurs de concentration minimale inhibitrice (CMI) contre des souches bactériennes et fongiques, notamment *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium marneffeii* et *Trichophyton mentagrophytes*. Une activité antibactérienne accrue a été observée pour les composés présentant des valeurs de CMI entre 6,25 et 12,5 µg/mL [46].

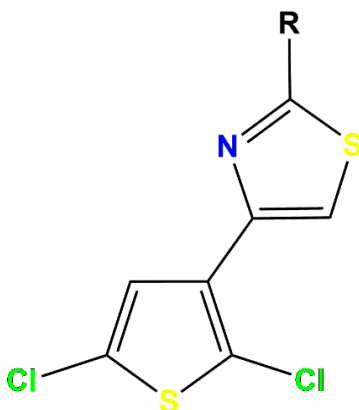


Figure I. 6. Structure d'un dérivé du thiazole avec activité antimicrobienne .

Qureshi A. et al. ont synthétisé des composés contenant des motifs thiazole et imidazole, puis les ont soumis à un criblage pour évaluer leurs propriétés antimicrobiennes. L'activité antimicrobienne des nouveaux composés a été évaluée par la méthode de la plaque à cupules. Les composés synthétisés ont montré une bonne activité antimicrobienne par rapport à la norme utilisée [47].

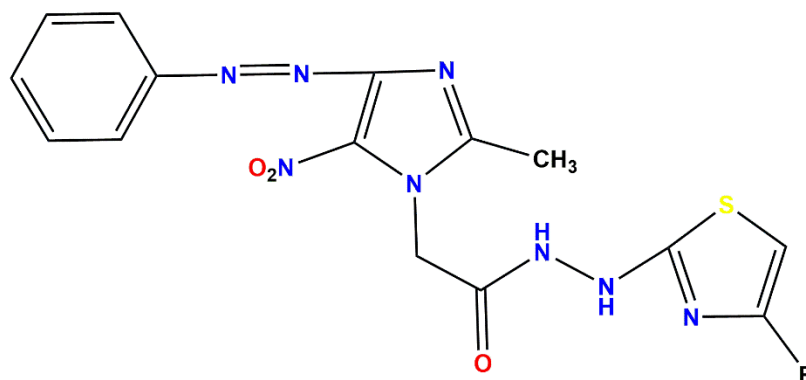


Figure I. 7. Composé avec motif de thiazole et d'imidazole.

I.1.4.4.2 Activité antibactérienne

Mohanty P. et al. ont créé une variété de dérivés thiazolés 2-(3-pyridyl)4,5-disubstitués qui ont été testés pour leur capacité à agir contre différents micro-organismes. Les composés ont démontré une forte activité antibactérienne par rapport aux médicaments de référence [48].

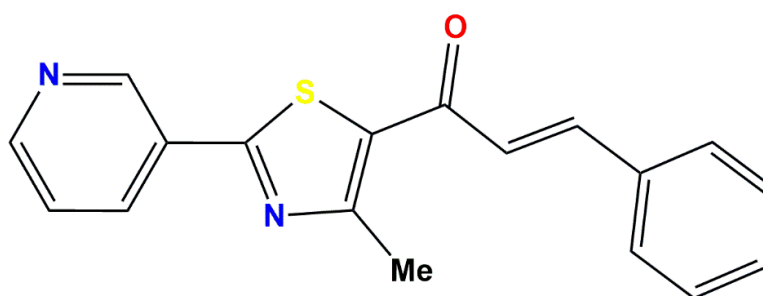


Figure I. 8. Structure d'un dérivé du thiazole avec activité antibactérienne.

I.1.4.4.3 Activité antidiabétique

Bhagdev K. et son équipe ont synthétisé et testé divers dérivés substitués de benzothiazole pour leur activité antihyperglycémique. Ils ont constaté que la fraction éthoxybenzothiazole dans le 2-(benzo[d]thiazol-2-ylméthylthio)-6éthoxybenzothiazole jouait un rôle crucial dans l'amélioration du transport du glucose et l'activation de l'AMPK dans les myotubes L6. À des concentrations pharmacologiquement applicables, ce composé a significativement augmenté le taux d'absorption du glucose dans les myotubes L6. De plus, lorsqu'il a été testé sur des souris diabétiques KKAY, le 2-(benzo[d]thiazol-2-ylméthylthio)-6éthoxybenzo[d]thiazole a permis de réduire les niveaux de glucose sanguin [49].

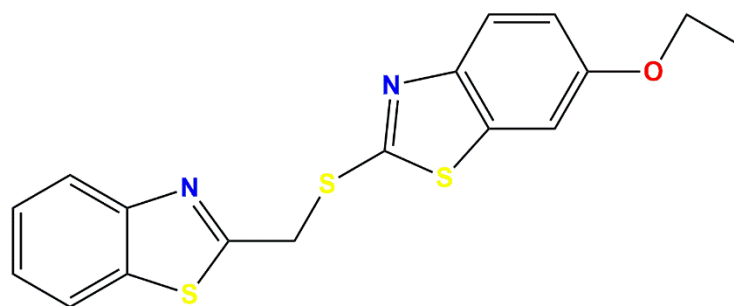


Figure I. 9. Structure d'un dérivé du thiazole avec activité antidiabétique.

I.1.4.4.4 Activité antituberculeuse

Scarim C. et al. ont synthétisé un nouvel hybride thiazole-hydrazine à base de styryle, qui a été testé pour son activité anti-TB contre cinq souches cliniques résistantes de *Mtb*, notamment INHR1 (Y155), INH-R2 (ATCC35822), RIF-R1 (S522L), RIF-R2 (ATCC35828), et FQ-R1 (souche résistante aux fluoroquinolones-D94 N). Les valeurs de CMI pour l'activité anti-*Mtb* variaient de 3,2 μM (INH-R1) à 1,5 μM (INH-R2), de 2,2 μM (RIF-R1) à 6,3 μM (RIF-R2), et de 21,0 μM (FQ-R1) [50].

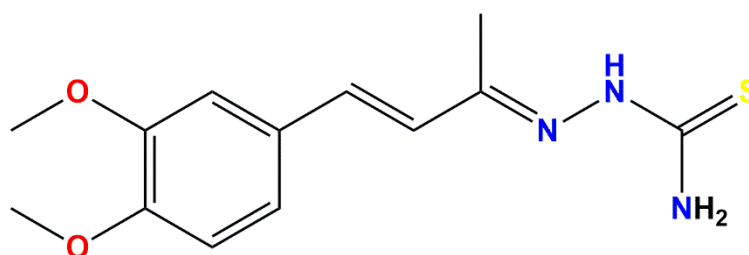


Figure I. 10. Structure d'un nouvel hybride thiazole-hydrazine à base de styryle.

I.1.4.4.5 Activité anticonvulsivante

Siddiqui N. et al. ont synthétisé des dérivés de 3-[4-(phényle substitué)1,3-thiazol-2-ylamino]-4-(phényle substitué)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-thiones et les ont testés pour leur efficacité anticonvulsivante in vivo en utilisant le test MES et le test scPTZ. Les composés ont montré une forte efficacité anticonvulsivante, avec des valeurs de DE50 de 23,9 mg/kg dans le test MES et de 178,6 mg/kg dans le test scPTZ [51].

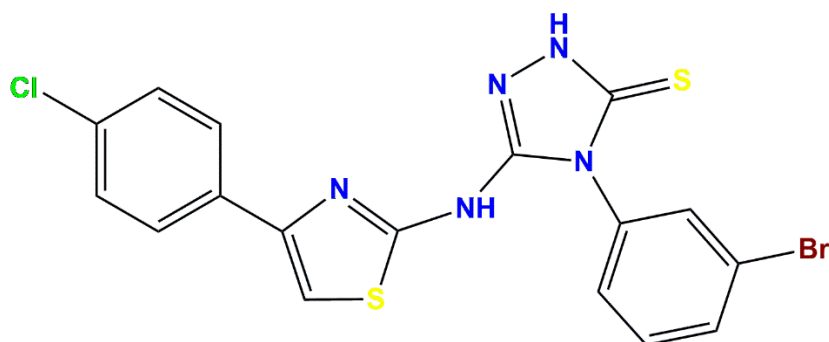


Figure I. 11. Structure d'une molécule organique synthétisé pour une activité anticonvulsive.

I.1.4.4.6 Activité anticancéreuse

Kolageri S. et al. ont décrit la synthèse de dérivés fluorés de benzothiazole 2-aryl et leur évaluation pour l'activité antitumorale contre les lignées cellulaires cancéreuses MDA-MB-468 (glande mammaire/tissus mammaires issus d'un site métastatique) et MCF-7 (adénocarcinome mammaire humain). Les dérivés de benzothiazole 4-(5-fluoro-1,3-benzothiazol-2-yl)phénol et 3-(5-fluoro-1,3-benzothiazol-2-yl)phénol) avec des substituants hydroxyle aux troisième et quatrième positions se sont révélés plus efficaces que ceux contenant des substituants alcoxy, méthyl sulfonyl et éthyl sur le benzothiazole [52,53].

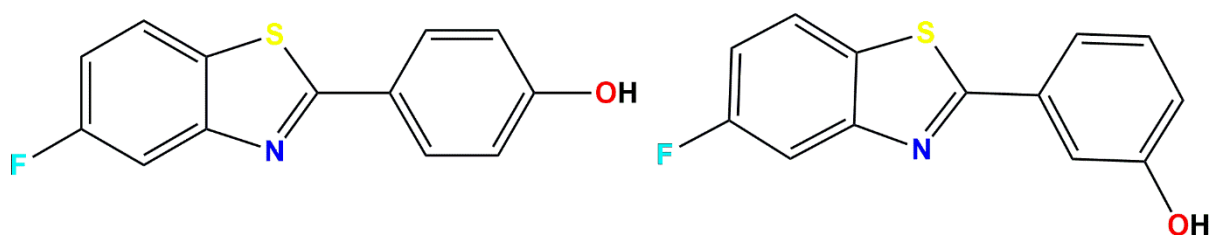


Figure I. 12. Structure d'une molécule testée pour l'activité antitumorale.

I.1.4.4.7 Activité anti-inflammatoire

Krishnan G. et al. ont développé et synthétisé une série de dérivés de thiazole 2,4-disubstitués, qui ont été testés pour leur activité anti-inflammatoire in vitro à l'aide de la méthode de dénaturation de l'albumine et comparés au médicament standard, le diclofénac sodique [54].

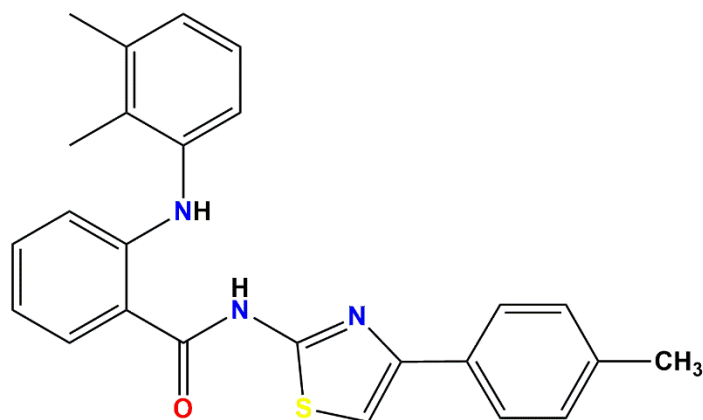


Figure I. 13. Structure d'une molécule dérivée de thiazole 2,4-disubstitués.

I.1.4.4.8 Activité anti-tumorale

Alizadeh R. et al. ont synthétisé et testé de nouveaux dérivés d'éthyl 2-substitués-aminothiazole-4-carboxylate pour leur efficacité anticancéreuse contre 60 lignées cellulaires tumorales humaines. Le composé a démontré une forte activité contre la ligne cellulaire de leucémie RPMI8226 (GI50 = 0,08 M) et une action à large spectre contre un groupe de 60 cellules humaines distinctes avec une valeur de GI50 (MG-MID) de 38,3 M [55].

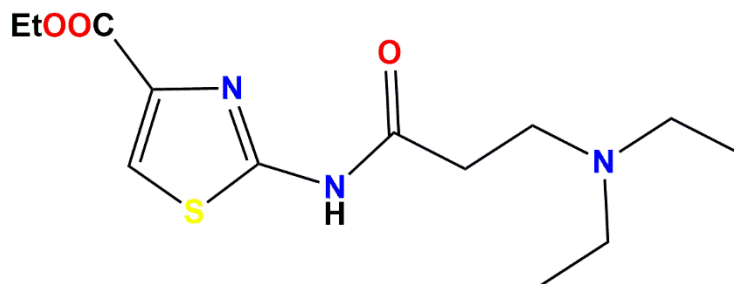


Figure I. 14. Structure d'un nouveau dérivé d'éthyl 2-substitués-aminothiazole-4-carboxylate.

I.1.4.4.9 Activité antipaludique

Rao Vallu V. et al. ont rapporté une nouvelle synthèse de nouveaux dérivés d'hydrazine de thiazole et leur criblage pour l'activité antipaludique. L'activité antipaludique a été réalisée contre Plasmodium falciparum, l'une des espèces les plus responsables du paludisme. Le produit chimique a démontré une action antipaludique puissante. L'activité antipaludique des composés a révélé qu'ils étaient modérément actifs mais moins puissants que la quinine standard [56].

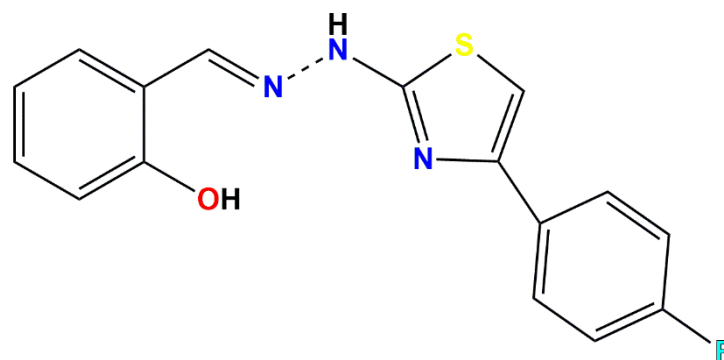


Figure I. 15. Structure d'un nouveau dérivé d'hydrazine de thiazole.

I.1.4.4.10 Activité antioxydante

Naminath H. et al. ont synthétisé une nouvelle série de composés de thiazole et ont évalué leurs activités antioxydantes. Comparée à l'acide ascorbique conventionnel, la molécule a démontré une efficacité significativement supérieure contre l'hémolyse des érythrocytes (0,85 %) [57].

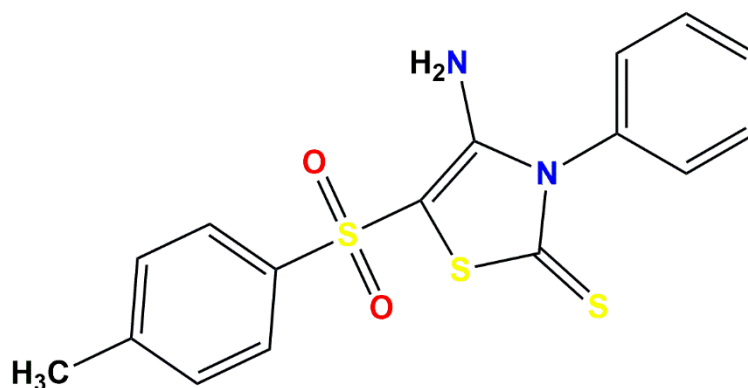


Figure I. 16. Structure d'un composé thiazole utilisé pour évaluer l'activité antioxydante.

I.1.4.5 Application en Optoélectronique

Les thiazoles ont des applications prometteuses en optique non linéaire, en particulier dans les domaines de la photonique et de la technologie laser. Les propriétés optiques non linéaires, telles que la détermination de son indice de réfraction non linéaire et de son coefficient d'absorption non linéaire, ont été examinées dans une étude qui s'est concentrée sur la synthèse et la caractérisation du composé benzènesulfonamide-thiazole 5 [58]. De plus, l'utilisation de spectroscopie pour évaluer les propriétés optiques non linéaires de quatre nouveaux dérivés de thiazoline a permis de synthétiser et de caractériser ces produits ; ces résultats suggèrent des applications potentielles pour les dispositifs optoélectroniques de nouvelle génération [59]. En raison de leur large utilisation, notamment dans les capteurs optiques et en tant que ligands, les

Chapitre I : Littérature des thiazoles et leurs dérivés

thiazoles ont fait l'objet d'études approfondies [60]. Les composés dérivés du thiazole peuvent être utilisés pour créer des matériaux optiques non linéaires, des commutateurs moléculaires et des diodes électroluminescentes [61]. Un composé thiazolothiazole a été spécialement préparé et dérivé pour être utilisé dans des applications optiques non linéaires, mettant l'accent sur le transfert de charge intramoléculaire [62]. Par conséquent, il est évident que les composés thiazolés peuvent être utilisés dans des applications optiques, en particulier dans la technologie laser.

I.1.5 Dérivés thiazoliques

Les dérivés thiazoliques peuvent être classés en familles en fonction des substitutions et des modifications spécifiques apportées à l'anneau thiazolique. Voici quelques exemples typiques de familles de dérivés thiazoliques :

- **Thiazoles substitués** : Ces dérivés remplacent les atomes d'hydrogène ou de carbone du cycle thiazole par d'autres groupes fonctionnels ou atomes.
- **Thiazolines** : Elles sont créées par l'hydrogénation des thiazoles, ce qui entraîne une liaison unique entre les atomes de carbone des positions 2 et 3.
- **Thiazolidines** : Elles sont obtenues en réduisant la double liaison entre les atomes de carbone situés aux positions 2 et 3 de l'anneau thiazole.
- **Thiazolones** résultent de l'oxydation des thiazoles, formant une double liaison entre les atomes de carbone en positions 2 et 3, l'oxygène remplaçant l'azote.
- **Thiazolidinones** : Elles sont formées par réduction des thiazolones, ce qui entraîne la formation d'une liaison simple entre les atomes de carbone des positions 2 et 3.
- **Thiazolo[4,5-d]thiazoles** : Ces composés résultent de la fusion de deux anneaux thiazoles adjacents.
- **Thiazolo[5,4-d]thiazoles** sont un autre type d'anneau thiazole fusionné avec un arrangement différent.
- **Thiazolo[3,2-a]pyridines** : Ces composés hybrides sont formés en fusionnant l'anneau thiazole avec une structure pyridine.

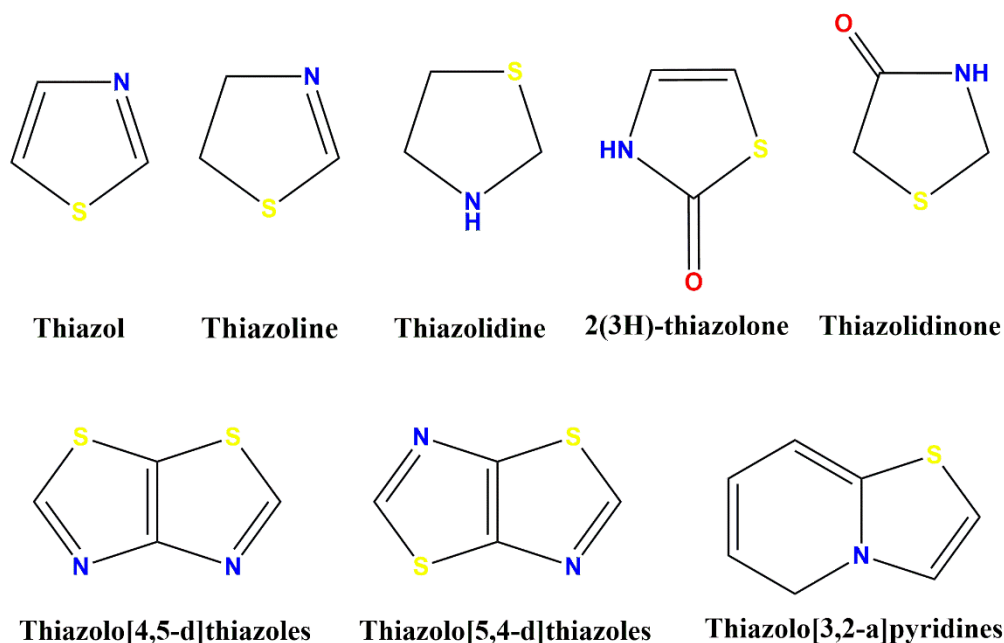


Figure I. 17. Différentes structures de dérivés de thiazole.

Les propriétés physicochimiques et les activités biologiques de ces familles de dérivés thiazoliques varient considérablement et dépendent de la nature des substitutions et des modifications apportées à la structure thiazolique de base.

I.2 Thiazolidinone

La thiazolidine est un composé organique hétérocyclique particulier. Son cycle saturé à cinq chaînons comprend un groupe thioéther en position 1 et un groupe amine en position 3 [63]. La thiazolidinone, son dérivé, fait partie de la famille de composés hétérocycliques avec un cycle à cinq chaînons contenant de l'azote et du soufre [64]. Les thiazolidinones se distinguent en raison de leurs activités biologiques fascinantes [65]. En fonction de la position du groupe carbonyle, divers isomères de thiazolidinones existent, y compris les 2-thiazolidinones, les 4-thiazolidinones et les 5-thiazolidinones. Les 4-thiazolidinones et leurs dérivés sont les molécules les plus étudiées et les plus importantes de cette famille de composés [66].

Les propriétés biologiques des thiazolidinones incluent des propriétés antifongiques, antivirales, antidépressives, anticancéreuses, antibactériennes, antidiabétiques, anti-inflammatoires et antioxydantes. Ils ont été utilisés dans la conception de médicaments et dans la découverte de nouveaux composés biologiquement actifs par hybridation moléculaire, combinant la thiazolidinone avec d'autres fractions pharmacophoriques en raison de leur polyvalence. Les composés contenant de la thiazolidinone ont montré une activité anti-VIH importante, ce qui suggère qu'ils peuvent être développés en tant que thérapies anti-VIH efficaces. En substance, bien

Chapitre I : Littérature des thiazoles et leurs dérivés

que la thiazolidine soit un composé spécifique, la thiazolidinone fait partie d'une famille de composés dérivés de la thiazolidine, qui ont un large éventail d'activités biologiques et ont divers isomères [67–69].

Selon l'IUPAC [70], la structure de base des thiazolidinones est un cycle à cinq chaînons contenant deux hétéroatomes : un atome de soufre en position 1 et un atome d'azote en position 3 (contient en fait l'anneau thiazolidine de base). Un groupement carbonyle se trouve à la position 4, tandis que divers groupements chimiques peuvent se substituer aux positions 2, 3 et 5 (Figure I.17).

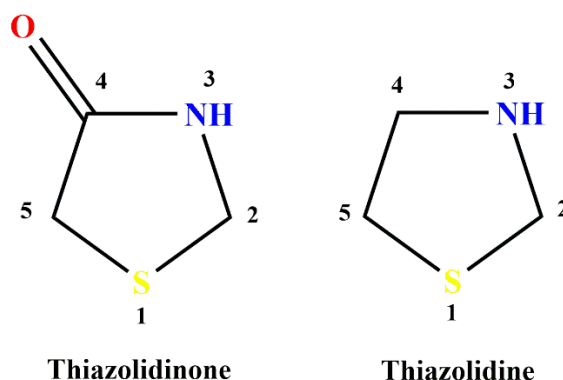


Figure I. 18. Structure du thiazolidine et du thiazolidinone.

I.2.1 Synthèse

Les thiazolidinones et leurs dérivés peuvent être synthétisés par différentes techniques. L'une d'entre elles consiste à faire réagir simultanément le thiosémicarbazide, le maléimide et l'acide de Meldrum dans un seul récipient, ce qui permet d'améliorer l'efficacité et de réduire le temps de réaction [71]. Une autre approche consiste à utiliser un liquide ionique, en particulier l'hydrogénosulfate de N-méthyl-2-pyrrolidonium [NMP][HSO₄], pour promouvoir la voie de la cyclocondensation-cyclisation, qui conduit à la production de dérivés de la 4-thiazolidinone lorsqu'on les fait réagir avec des anilines, des aldéhydes et de l'acide mercaptoacétique [72].

En outre, les dérivés de la thiazolidine-2,4-dione peuvent être produits par la réaction de Knoevenagel, qui consiste à faire réagir le 4-nitrobenzaldéhyde avec la thiazolidine-2,4-dione [73]. Une méthode de synthèse en trois étapes a également été documentée pour la production de (E)-2-((E)-(4-nitrobenzylidène)hydrazono)-3-phényl-4-thiazolidinone) [74]. Ces méthodes offrent une série de voies de synthèse des thiazolidinones et de leurs dérivés, qui peuvent être étudiés pour leurs propriétés structurales et biologiques.

Chapitre I : Littérature des thiazoles et leurs dérivés

I.2.2 Domaines d'application

Les thiazolidinones et leurs dérivés sont des composés très polyvalents avec de nombreuses applications dans divers domaines, y compris les secteurs biologique, médical, optique, optoélectronique, photovoltaïque et électrochimique. Parmi ces applications, on peut citer :

I.2.2.1 Applications biologiques

Les dérivés de thiazolidine possèdent diverses propriétés thérapeutiques et pharmaceutiques, telles que les effets antioxydants, antibactériens, anticancéreux et antitrypanosomiques. Ils sont couramment utilisés dans la formulation de médicaments pour traiter des conditions telles que le diabète, le cancer et les infections [75–77].

I.2.2.2 Applications médicales

Les molécules à base de thiazolidinone sont prometteuses dans le traitement de diverses affections médicinales, ce qui les rend des cibles idéales dans la conception de composés semblables à des médicaments [78–81].

I.2.2.3 Applications optiques

Les dérivés de thiazolidinone possèdent des propriétés optiques uniques qui les rendent utiles dans le développement de dispositifs optoélectroniques, y compris des cellules solaires et des diodes émettant de la lumière (LEDs) [82].

I.2.2.4 Applications optoélectroniques

Les dispositifs opto-électronicaux, tels que les diodes organiques émettant la lumière (OLED) et les cellules photovoltaïques organique (OPV), sont développés à l'aide de matériaux à base de thiazolidinone en raison de leurs caractéristiques optoélectroniques uniques [82].

I.2.2.5 Applications photovoltaïques

Les dérivés de la thiazolidinone aident à créer des cellules solaires et des piles solaires organiques sensibles à la coloration, entre autres applications, en raison de leurs caractéristiques photovoltaïques distinctes [82].

I.2.2.6 Applications électrochimiques

En raison de leurs propriétés électrochimiques distinctes, des matériaux à base de thiazolidinone sont utilisés pour développer des dispositifs électrochimiques tels que des supercondensateurs et des batteries lithium-ion [83,84].

En résumé, les thiazolidinones et leurs dérivés ont un vaste potentiel dans divers domaines de la recherche et de la technologie, ce qui les rend extrêmement polyvalents et précieux.

I.2.3 Quelles sont les propriétés optiques non linéaires spécifiques des dérivés de la thiazolidinone ?

Les dérivés de la thiazolidinone présentent des propriétés optiques non linéaires prometteuses, ce qui en fait des candidats intéressants pour diverses applications optoélectroniques telles que les mécanismes de commutation optique, les systèmes de communication optique et les dispositifs de stockage de données optiques [85]. Leurs propriétés optiques non linéaires du troisième ordre ont été étudiées à l'aide de techniques de mélange à quatre ondes dégénérées (DFWM) [86], indiquant de fortes caractéristiques optiques non linéaires qui pourraient avoir de nombreuses applications optoélectroniques. Les dérivés de la thiazolidinone ont également montré des propriétés de commutation optique, ce qui en fait une option viable pour les dispositifs de communication optique et le stockage de données. En outre, la recherche a montré que les dérivés de thiazolidinone présentent des caractéristiques photophysiques et photochimiques avantageuses, qui sont essentielles pour leur mise en œuvre dans des dispositifs optiques non linéaires [87]. Dans l'ensemble, les propriétés optiques non linéaires uniques des dérivés de la thiazolidinone soulignent leur potentiel d'utilisation dans diverses applications optoélectroniques au-delà de celles mentionnées.

I.3 Présentation du composé étudié

Comme indiqué précédemment, les thiazoles et leurs dérivés, en particulier la thiazolidinone, sont des composés intrigants à étudier, à faire progresser et à exploiter. Par conséquent, notre recherche porte sur la valorisation et la caractérisation d'un composé nouvellement synthétisé connu sous le nom de (Z)4,4'-bis[-3-N-éthyl-2-N'-(phénylimino)thiazolidin-4-one] méthane. Ce composé est synthétisé en collaboration avec le Laboratoire de Synthèse Organique Appliqué (LSOA) de l'Université d'Oran 1. Ce composé est très prometteur dans divers domaines d'application, y compris la science des matériaux et les produits pharmaceutiques. L'objectif de notre étude est de comprendre les propriétés et les caractéristiques de ce composé.

I.3.1 Synthèse

Le processus de synthèse du composé suivant (Z) 4, 4' bis[-3-N-éthyl-2-N'-(phénylimino)thiazolidine-4-one] méthane (2-EPT_h) a été effectué selon les voies chimiques décrites dans la **Figure .I.19** et suivant les étapes ci-dessous :

Chapitre I : Littérature des thiazoles et leurs dérivés

1^{ère} étape : Le matériau de départ, 1,1'-(méthylène bis(4,1-phénylène)) bis(3-éthyl thiourea) (2), a été synthétisé en réagissant au thiocyanate d'éthyle (0,02 mol) avec l'amine 4-(4-amino benzyl) benzen (1) (0,01 mol). Cette réaction a été effectuée dans un milieu acide pendant 12 heures afin d'accélérer la réaction d'hydrogénisation.

2^{ème} étape : Dans cette étape, nous débutons en ajoutant 40 ml d'éthanol pour dissoudre le produit de la première réaction, soit la 1,1'-(méthylène bis(4,1-phénylène)) bis(3-éthyl thiourea) (2) (0,01 mol). Ensuite, les composants (II), à savoir l'acétate d'éthylbromo (0,015 mol) et l'acétate de sodium, sont introduits et également dissous dans de l'éthanol. Par la suite, le mélange est soumis à un reflux de 8 heures dans un ballon à bouillir de 100 ml, le temps de reflux débutant après la première vaporisation. La progression de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince.

3^{ème} étape : Le solide blanc résultant a été filtré, séché et recristallisé à partir d'éthanol pour obtenir 4,4' bis [-3-N-éthyl-2-N'-(phénylimino) thiazolidine-4-one] de méthane (3) à un rendement élevé de 92%.

La recristallisation à cette étape revêt une importance cruciale pour obtenir notre échantillon final sous forme de cristaux. Nous introduisons un solvant dans le produit final, en veillant à choisir un solvant qui n'entraîne pas la précipitation de notre produit, dans notre cas, l'éthanol. Ensuite, le mélange est placé dans le réfrigérateur pour abaisser la température sans agitation, car une absence d'agitation favorise la formation de cristaux de meilleure qualité. Après cette période, le mélange est retiré du réfrigérateur, et le liquide résiduel, susceptible de dissoudre les réactifs tout en n'entraînant pas la précipitation de notre produit final, est soigneusement éliminé.

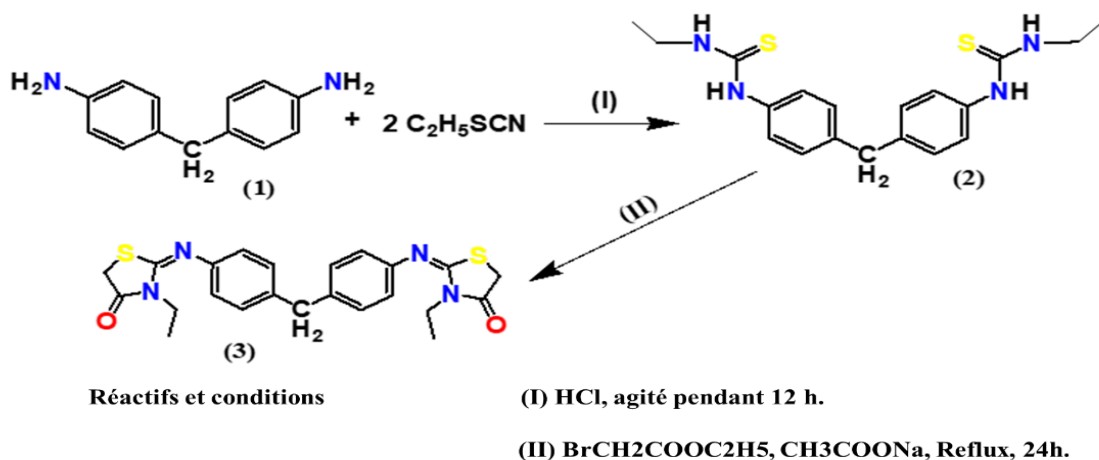


Figure I. 19. Mécanisme de la réaction chimique pour le composé (Z) 4, 4' bis [-3-N-éthyl-2-N'-(phénylimino) thiazolidine-4-one] méthane.

Références du chapitre I

- [1] F. Wang, Y. Yao, H. Zhu, Y. Zhang, Nitrogen-containing Heterocycle: A Privileged Scaffold for Marketed Drugs, *Current Topics in Medicinal Chemistry* 21 (n.d.) 439–441.
- [2] Zabiulla, F.H. Al-Ostoot, A.M. S, M. Al-Ghorbani, S.A. Khanum, Recent investigation on heterocycles with one nitrogen [piperidine, pyridine and quinoline], two nitrogen [1,3,4-thiadiazole and pyrazole] and three nitrogen [1,2,4-triazole]: a review, *J IRAN CHEM SOC* 19 (2022) 23–54. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02293-x>.
- [3] K. Namba, M. Suzuki, A. MERA, Heterocycle-containing amino acid compound and salt thereof, complex, composition, fertilizer and plant growth regulator, US20210253522A1, 2021. <https://patents.google.com/patent/US20210253522A1/en> (accessed January 7, 2024).
- [4] K. Ohmoto, M. Kato, T. Matsushita, S. Katsumata, J. Manako, Tricyclic heterocycle compound, US7872133B2, 2011. <https://patents.google.com/patent/US7872133B2/en> (accessed January 7, 2024).
- [5] H. Zhai, F. Wu, Z. Wu, Heterocycle compounds and uses thereof, WO2017096100A1, 2017. <https://patents.google.com/patent/WO2017096100A1/en> (accessed January 7, 2024).
- [6] F. Yen, C.-M. TENG, Heterocyclic compound for organic electronic device and using the same, US20180247770A1, 2018. <https://patents.google.com/patent/US20180247770A1/en> (accessed January 8, 2024).
- [7] S. Aslam, N. Sbei, S. Rani, M. Saad, A. Fatima, N. Ahmed, Heterocyclic Electrochemistry: Renewable Electricity in the Construction of Heterocycles, *ACS Omega* 8 (2023) 6175–6217. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07378>.
- [8] J. Englehart, S. Meyer, D. Joosten, C. EICKHOFF, Heterocyclic compound for use in electronic devices, US20210363159A1, 2021. <https://patents.google.com/patent/US20210363159A1/en> (accessed January 8, 2024).
- [9] B. Yu, X. Yang, Why are heterocycles so special in medicinal chemistry?, *Chem Biol Drug Des* 100 (2022) 763–764. <https://doi.org/10.1111/cbdd.14166>.
- [10] N. Kaur, Chapter 3 - Synthesis of heterocycles from cyanide, oxime, and azo compounds using Raney nickel, in: N. Kaur (Ed.), *Raney Nickel-Assisted Synthesis of Heterocycles*, Elsevier, 2022: pp. 81–118. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99492-7.00003-2>.
- [11] J. Baranwal, S. Kushwaha, S. Singh, A. Jyoti, A Review on the Synthesis and Pharmacological Activity of Heterocyclic Compounds, *Current Physical Chemistry* 13 (n.d.) 2–19.
- [12] Heterocycles in Chemical Biology: II. Vitamins, (2023). <https://doi.org/10.1039/BK9781839169502-00306>.

Références du chapitre I

- [13] H.-H. Zong, C. Yao, C.Q. Sun, J.-G. Zhang, L. Zhang, Structure and Stability of Aromatic Nitrogen Heterocycles Used in the Field of Energetic Materials, *Molecules* 25 (2020) 3232. <https://doi.org/10.3390/molecules25143232>.
- [14] Y. Murai, M. Hashimoto, Heteroaromatic Diazirines Are Essential Building Blocks for Material and Medicinal Chemistry, *Molecules* 28 (2023) 1408. <https://doi.org/10.3390/molecules28031408>.
- [15] J. Liu, J. Ren, S. Zhang, J. Hou, Effects on the photovoltaic properties of copolymers with five-membered chalcogen- π -heterocycle bridges, *Polym. Chem.* 11 (2020) 5019–5028. <https://doi.org/10.1039/D0PY00752H>.
- [16] Z.-C. Yin, M. Li, C. Niu, W.-F. Wang, W.-R. Liu, Q.-W. Zhang, G.-W. Wang, Simultaneous Ring Contraction and Expansion Reaction: Electrosynthesis of Heterocycle-Fused Fullerooids and Photovoltaic Application, *Angewandte Chemie International Edition* 62 (2023) e202304321. <https://doi.org/10.1002/anie.202304321>.
- [17] M. Ji, C. Dong, Q. Guo, M. Du, Q. Guo, X. Sun, E. Wang, E. Zhou, Recent Advances in Organic Photovoltaic Materials Based on Thiazole-Containing Heterocycles, *Macromolecular Rapid Communications* 44 (2023) 2300102. <https://doi.org/10.1002/marc.202300102>.
- [18] A. Hantzsch, J.H. Weber, Ueber Verbindungen des Thiazols (Pyridins der Thiophenreihe), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 20 (1887) 3118–3132. <https://doi.org/10.1002/cber.188702002200>.
- [19] A.Y. Hemaida, G.S. Hassan, A.R. Maarouf, J. Joubert, A.A. El-Emam, Synthesis and Biological Evaluation of Thiazole-Based Derivatives as Potential Acetylcholinesterase Inhibitors, *ACS Omega* 6 (2021) 19202–19211. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02549>.
- [20] A. Petrou, M. Fesatidou, A. Geronikaki, Thiazole Ring—A Biologically Active Scaffold, *Molecules* 26 (2021) 3166. <https://doi.org/10.3390/molecules26113166>.
- [21] P.A.T. de Moraes Gomes, M. de Oliveira Barbosa, E. Farias Santiago, M.V. de Oliveira Cardoso, N.T. Capistrano Costa, M.Z. Hernandez, D.R.M. Moreira, A.C. da Silva, T.A.R. dos Santos, V.R.A. Pereira, F.A. Brayner dos Santosd, G.A. do Nascimento Pereira, R.S. Ferreira, A.C.L. Leite, New 1,3-thiazole derivatives and their biological and ultrastructural effects on *Trypanosoma cruzi*, *European Journal of Medicinal Chemistry* 121 (2016) 387–398. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.05.050>.
- [22] N. Jain, B. Singh, An Overview of Biological and Synthetic Aspects of Thiazole Derivatives in Heterocyclic Chemistry, 3 (2016).

Références du chapitre I

- [23] H. Kaur, H. Kaur, A. Chawla, U.S. Baghel, R.K. Dhawan, A REVIEW: SYNTHESIS SCHEMES OF ANTIMICROBIAL AND ANTICANCER THIAZOLE DERIVATIVES, 5 (2014).
- [24] C. Priya, M. Priya, A. Elias, A REVIEW ON SUBSTITUTED THIAZOLE DERIVATIVES AND ITS PHARMACOLOGICAL ACTIVITIES, in: 2018. <https://www.semanticscholar.org/paper/A-REVIEW-ON-SUBSTITUTED-THIAZOLE-DERIVATIVES-AND-Priya-Priya/4d2bd4d430e313339e42dc0516ba2db62792340b> (accessed January 9, 2024).
- [25] N. Kushwaha, S. Kushwaha, R. Awani, Biological Activities of Thiadiazole Derivatives: A Review, *International Journal of ChemTech Research* 4 (2012).
- [26] S. Sharma, Thiazoles: A Retrospective Study on Synthesis, Structure-activity Relationship and Therapeutic Significance, *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research* 56 (2022) 646–666. <https://doi.org/10.5530/ijper.56.3.113>.
- [27] H.S. Lalithamba, K. Uma, T.S. Gowthami, G. Nagendra, Synthesis of Terminal Thiazoles from N-Protected Amino Acids and a Study of Their Antibacterial Activities, *Organic Preparations and Procedures International* 52 (2020) 181–191. <https://doi.org/10.1080/00304948.2020.1721959>.
- [28] Y. Li, C.-C. Sun, C.-C. Zeng, Electrochemical synthesis of thiazoles from 2,5-dihydrothiazolines mediated by bromide/tetrachlorohydroquinone dual redox catalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 861 (2020) 113941. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113941>.
- [29] D.X. Duc, N.T. Chung, Recent Development in the Synthesis of Thiazoles, *Current Organic Synthesis* 19 (n.d.) 702–730.
- [30] M. Khan, M.A. Munawar, Synthetic Methodologies Toward Thiazolothiazoles (Microreview), *Chem Heterocycl Comp* 56 (2020) 167–169. <https://doi.org/10.1007/s10593-020-02640-5>.
- [31] S.A. Ibrahim, H.F. Rizk, S.A. Ibrahim, H.F. Rizk, Synthesis and Biological Evaluation of Thiazole Derivatives, in: *Azoles - Synthesis, Properties, Applications and Perspectives*, IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93037>.
- [32] A.K. Eltyshev, T.H. Dzhumaniyazov, P.O. Suntsova, A.S. Minin, V.A. Pozdina, W. Dehaen, E. Benassi, N.P. Belskaya, 3-Aryl-2-(thiazol-2-yl)acrylonitriles assembled with aryl/hetaryl rings: Design of the optical properties and application prospects, *Dyes and Pigments* 184 (2021) 108836. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108836>.

Références du chapitre I

- [33] Z.A. Siddiqui, B. Chaudhary, S. Tewari, N. Sekar, S. More, Advances in the Thiazole Backbone—Classification, Synthesis, Properties, and Applications of Azo Dyes, in: *Textile Dyes and Pigments*, John Wiley & Sons, Ltd, 2022: pp. 225–248. <https://doi.org/10.1002/9781119905332.ch12>.
- [34] A. Dessi, M. Calamante, A. Mordini, M. Peruzzini, A. Sinicropi, R. Basosi, F.F. de Biani, M. Taddei, D. Colonna, A.D. Carlo, G. Reginato, L. Zani, Organic dyes with intense light absorption especially suitable for application in thin-layer dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.* 50 (2014) 13952–13955. <https://doi.org/10.1039/C4CC06160H>.
- [35] A. Dessi, M. Calamante, A. Sinicropi, M.L. Parisi, L. Vesce, P. Mariani, B. Taheri, M. Ciocca, A.D. Carlo, L. Zani, A. Mordini, G. Reginato, Thiazolo[5,4-d]thiazole-based organic sensitizers with improved spectral properties for application in greenhouse-integrated dye-sensitized solar cells, *Sustainable Energy Fuels* 4 (2020) 2309–2321. <https://doi.org/10.1039/D0SE00124D>.
- [36] M. Ji, C. Dong, Q. Guo, M. Du, Q. Guo, X. Sun, E. Wang, E. Zhou, Recent Advances in Organic Photovoltaic Materials Based on Thiazole-Containing Heterocycles, *Macromolecular Rapid Communications* 44 (2023) 2300102. <https://doi.org/10.1002/marc.202300102>.
- [37] Y. Xu, H. Yao, T. Zhang, L. Ma, J. Hou, A Thiazole-Based Polymer Donor for Efficient Organic Solar Cells, *Trans. Tianjin Univ.* 28 (2022) 398–405. <https://doi.org/10.1007/s12209-022-00319-w>.
- [38] S.L. Nikitenko, P.I. Proshin, I.E. Kuznetsov, S.V. Karpov, D.V. Anokhin, D.A. Ivanov, P.A. Troshin, A.V. Akkuratov, Thiazolothiazole-containing conjugated polymers for indoor organic photovoltaic cells, *Solar Energy* 232 (2022) 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.12.053>.
- [39] T. Váry, Z. Tokárová, V. Nádaždy, Energy resolved electrochemical impedance spectroscopy of furan-substituted thiazolo [5,4-d]thiazoles, *AIP Conference Proceedings* 2411 (2021) 040012. <https://doi.org/10.1063/5.0067189>.
- [40] A.F.R. Cerqueira, M.G.P.M.S. Neves, A. Jorge Parola, A.C. Tomé, Pyridin-2-ylthiazolothiazoles – Synthesis and photophysical properties, *Results in Chemistry* 3 (2021) 100246. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100246>.
- [41] A.S. Fouda, E. Abdel-Latif, H.M. Helal, A. El-Hossiany, Synthesis and Characterization of Some Novel Thiazole Derivatives and Their Applications as Corrosion Inhibitors for Zinc in 1 M Hydrochloric Acid Solution, *Russ J Electrochem* 57 (2021) 159–171. <https://doi.org/10.1134/S1023193521020105>.

Références du chapitre I

- [42] R. Farahati, A. Ghaffarinejad, S.M. Mousavi-Khoshdel, J. Rezania, H. Behzadi, A. Shockravi, Synthesis and potential applications of some thiazoles as corrosion inhibitor of copper in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies, *Progress in Organic Coatings* 132 (2019) 417–428. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.005>.
- [43] K.A. Alamry, R. Aslam, A. Khan, M.A. Hussein, N.Y. Tashkandi, Evaluation of corrosion inhibition performance of thiazolidine-2,4-diones and its amino derivative: Gravimetric, electrochemical, spectroscopic, and surface morphological studies, *Process Safety and Environmental Protection* 159 (2022) 178–197. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.12.061>.
- [44] K. Alaoui, N. Dkhireche, M. Ebn Touhami, Y. El Kacimi, K. Alaoui, N. Dkhireche, M. Ebn Touhami, Y. El Kacimi, Review of Application of Imidazole and Imidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors of Metals, <https://Services.Igi-Global.Com/Resolvedoi/Resolve.aspx?Doi=10.4018/978-1-7998-2775-7.Ch005> (1AD). <https://www.igi-global.com/gateway/chapter/www.igi-global.com/gateway/chapter/260771> (accessed January 10, 2024).
- [45] F. Lemilemu, M. Bitew, T.B. Demissie, R. Eswaramoorthy, M. Endale, Synthesis, antibacterial and antioxidant activities of Thiazole-based Schiff base derivatives: a combined experimental and computational study, *BMC Chemistry* 15 (2021) 67. <https://doi.org/10.1186/s13065-021-00791-w>.
- [46] A.-M. Borcea, I. Ionuț, O. Crișan, O. Oniga, An Overview of the Synthesis and Antimicrobial, Antiprotozoal, and Antitumor Activity of Thiazole and Bisthiazole Derivatives, *Molecules* 26 (2021) 624. <https://doi.org/10.3390/molecules26030624>.
- [47] A. Qureshi, A. Pradhan, Short Review on Thiazole Derivative, *Journal of Drug Delivery and Therapeutics* 9 (2019) 842–847. <https://doi.org/10.22270/jddt.v9i4-A.3701>.
- [48] M. Patitapaban, Behera Sunita, B. Rubi, S. Lipsa, M. Priyaranjan, B. Aruna Kumar, J. Bigyan Ranjan Jali, Antibacterial Activity of Thiazole and its Derivatives: A Review, *Biointerface Res Appl Chem* 12 (2021) 2171–2195. <https://doi.org/10.33263/BRIAC122.21712195>.
- [49] K. Bhagdev, S. Sarkar, Benzothiazole: As An Antidiabetic Agent, *Annals of the Romanian Society for Cell Biology* (2021) 20269–20285.
- [50] C.B. Scarim, F.R. Pavan, Thiazole, triazole, thio- and semicarbazone derivatives - Promising moieties for drug development for the treatment of tuberculosis, *European Journal of Medicinal Chemistry Reports* 1 (2021) 100002. <https://doi.org/10.1016/j.ejmcr.2021.100002>.
- [51] N. Siddiqui, M. Arshad, W. Ahsan, M. Alam, Thiazoles: A Valuable Insight into the Recent Advances and Biological Activities, 1 (2008).

Références du chapitre I

- [52] R. Yadav, D. Meena, K. Singh, R. Tyagi, Y. Yadav, R. Sagar, Recent advances in the synthesis of new benzothiazole based anti-tubercular compounds, *RSC Adv* 13 (n.d.) 21890–21925. <https://doi.org/10.1039/d3ra03862a>.
- [53] V.R. Paithankar, P.R. Dighe, N.V. Shinde, An Overview of Thiazole Derivatives and Its Biological Activities, *Int J Pharm Sci Rev Res* 82 (2023). <https://doi.org/10.47583/ijpsrr.2023.v82i01.007>.
- [54] P. . Gobala Krishnan, K. . Gnana Prakash, K. . B. Chandra Sekhar, SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ANTIINFLAMMATORY ACTIVITY OF CERTAIN NOVEL 2, 4- DISUBSTITUTED 1,3-THIAZOLE DERIVATIVES, *RJC* 12 (2019) 366–371. <https://doi.org/10.31788/RJC.2019.1215069>.
- [55] S.R. Alizadeh, S.M. Hashemi, Development and therapeutic potential of 2-aminothiazole derivatives in anticancer drug discovery, *Med Chem Res* 30 (2021) 771–806. <https://doi.org/10.1007/s00044-020-02686-2>.
- [56] V.R. Paithankar, P.R. Dighe, N.V. Shinde, An Overview of Thiazole Derivatives and Its Biological Activities, *Int J Pharm Sci Rev Res* 82 (2023). <https://doi.org/10.47583/ijpsrr.2023.v82i01.007>.
- [57] N. Th, S.S. Nair, Dr.A. Kumar, Dr.V. B, Dr.D. P A, A Review on Synthesis and Biological Activity of Thiazole and its Derivatives, *IJPSRR* 70 (2021). <https://doi.org/10.47583/ijpsrr.2021.v70i01.029>.
- [58] H.H. Al-Hujaj, Q.M.A. Hassan, F.A. Almashal, H.A. Sultan, A.M. Dhumad, A.M. Jassem, C.A. Emshary, Benzenesulfonamide-thiazole system bearing an azide group: Synthesis and evaluation of its optical nonlinear responses, *Optik* 265 (2022) 169477. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169477>.
- [59] M. Haroon, M. Khalid, Z. Shafiq, M.U. Khan, M.R.S.A. Janjua, High-throughput calculations and experimental insights towards the development of potent thiazoline based functional materials, *Materials Today Communications* 27 (2021) 102485. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102485>.
- [60] N.O. Mahmoodi, F. Ghanbari Pirbasti, Overview on the recently developed thiazolyl heterocycles as useful therapeutic agents, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 191 (2016) 811–843. <https://doi.org/10.1080/10426507.2015.1119143>.
- [61] L.M.T. Frija, A.J.L. Pombeiro, M.N. Kopylovich, Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles, *Coordination Chemistry Reviews* 308 (2016) 32–55. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.10.003>.

Références du chapitre I

- [62] P. Zahradník, P. Magdolen, P. Zahradník, Thiazolo[4,5-d]thiazole—a new domain for potential optoelectronic application, *Tetrahedron Letters* 51 (2010) 5819–5821. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.08.110>.
- [63] F.M. Aqlan, A.S. Al-Bogami, N.F. Alqahtani, M.Y. Wani, S.A. Khan, Thiazolidinone: A structural motif of great synthetic and biological importance, *Journal of Molecular Structure* 1250 (2022) 131771. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131771>.
- [64] A. Adem, S.S.A. Neyadi, I.M. Abdou, A.A. Salem, N. Amir, Pyrimidine-thiazolidinone derivatives, US10689374B1, 2020. <https://patents.google.com/patent/US10689374B1/en> (accessed January 14, 2024).
- [65] S. Kaur Manjal, R. Kaur, R. Bhatia, K. Kumar, V. Singh, R. Shankar, R. Kaur, R.K. Rawal, Synthetic and medicinal perspective of thiazolidinones: A review, *Bioorganic Chemistry* 75 (2017) 406–423. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2017.10.014>.
- [66] P. Mounika, M.N.L. Aishwarya, P. Sikdar, S. Prathima, M.N. Babu, A Review on Thiazolidinedione, *Asian Jour. Pharmac. Res.* 7 (2017) 124. <https://doi.org/10.5958/2231-5691.2017.00021.1>.
- [67] F.M.A. Abid, N.S. Salim, R.A. Wahab, S.E. Hashim, M. Sankaranarayanan, A. Bhat, J. Jamalis, An Overview of the Anti-HIV Potential of Thiazolidinone Derivatives, *Anti-Infective Agents* 21 (2023) 40–59. <https://doi.org/10.2174/2211352521666230718094413>.
- [68] P. Seboletswe, N. Cele, P. Singh, Thiazolidinone-Heterocycle Frameworks: A Concise Review of Their Pharmacological Significance, *ChemMedChem* 18 (2023) e202200618. <https://doi.org/10.1002/cmdc.202200618>.
- [69] S. Ramkumar, R. Ramarajan, Design, synthesis, spectral characterization, multiple-biological activities, docking and in silico ADMET studies of thiazolidinones, *Results in Chemistry* 5 (2023) 100861. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100861>.
- [70] A guide to IUPAC nomenclature of organic compounds: recommendations 1993, Reprinted, Blackwell Science, Oxford, 1998. <http://www.gbv.de/dms/bowker/toc/9780632034888.pdf> (accessed January 14, 2024).
- [71] J.K. Salim, Q.M.A. Hassan, A.M. Jassem, H.A. Sultan, A.M. Dhumad, C.A. Emshary, An efficient ultrasound-assisted CH₃COONa catalyzed synthesis of thiazolidinone molecule: Theoretical and nonlinear optical evaluations of thiazolidinone-Schiff base derivative, *Optical Materials* 133 (2022) 112917. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112917>.
- [72] B. Ansari, H. Khan, M.S. Jan, K.F. Alsharif, K.J. Alzahrani, U. Rashid, A.S. Pirzada, Synthesis, Characterization, and Pharmacokinetic Studies of Thiazolidine-2,4-Dione

Références du chapitre I

- Derivatives, *Journal of Chemistry* 2023 (2023) e9462176. <https://doi.org/10.1155/2023/9462176>.
- [73] N. Sadou, N. Boufroua, S. Poulain-Martini, E. Dunach, S. Achouche-Bouzroua, Synthesis of novel 4-thiazolidinone derivatives via one-pot three-component reaction of maleimide, thiosemicarbazide, and Meldrum's acid, *Synthetic Communications* 52 (2022) 2019–2028. <https://doi.org/10.1080/00397911.2022.2125323>.
- [74] V.U. Mane, S.M. Chavan, W.A. Beg, D.V. Mane, [NMP][HSO₄]-MEDIATED ENVIRONMENTALLY BENIGN SYNTHESIS OF 4-THIAZOLIDINONE DERIVATIVES, *Journal of Advanced Scientific Research* 13 (2022) 08–14. <https://doi.org/10.55218/JASR.202213202>.
- [75] N. Sahiba, A. Sethiya, J. Soni, D.K. Agarwal, S. Agarwal, Saturated Five-Membered Thiazolidines and Their Derivatives: From Synthesis to Biological Applications, *Top Curr Chem (Cham)* 378 (2020) 34. <https://doi.org/10.1007/s41061-020-0298-4>.
- [76] B.A. Bunin, 3 - LINKERS FOR SOLID-PHASE SYNTHESIS, in: B.A. Bunin (Ed.), *The Combinatorial Index*, Academic Press, San Diego, 2012: pp. 9–76. <https://doi.org/10.1016/B978-012141340-8/50004-X>.
- [77] J. Marco-Contelles, E. Pérez-Mayoral, P. Ballesteros, 11.05 - Bicyclic 5-5 Systems with One Bridgehead (Ring Junction) Nitrogen Atom: Three Extra Heteroatoms 2:1, in: A.R. Katritzky, C.A. Ramsden, E.F.V. Scriven, R.J.K. Taylor (Eds.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Elsevier, Oxford, 2008: pp. 199–305. <https://doi.org/10.1016/B978-008044992-0.01005-1>.
- [78] V.I. Potkin, A.V. Kletskov, F.I. Zubkov, 4.05 - Isothiazoles, in: D.S. Black, J. Cossy, C.V. Stevens (Eds.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry IV*, Elsevier, Oxford, 2022: pp. 482–529. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818655-8.00127-X>.
- [79] B.M. Sahoo, B.K. Banik, A.K. Mahato, C.N. Shanthi, B.C. Mohantad, 23 - Microwave-assisted synthesis of antitubercular agents: A novel approach, in: B.K. Banik (Ed.), *Green Approaches in Medicinal Chemistry for Sustainable Drug Design*, Elsevier, 2020: pp. 779–818. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817592-7.00024-1>.
- [80] M. Modrić, M. Božičević, I. Faraho, M. Bosnar, I. Škorić, Design, synthesis and biological evaluation of new 1,3-thiazole derivatives as potential anti-inflammatory agents, *Journal of Molecular Structure* 1239 (2021) 130526. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130526>.
- [81] P. Seboletswe, N. Cele, P. Singh, Thiazolidinone-Heterocycle Frameworks: A Concise Review of Their Pharmacological Significance, *ChemMedChem* 18 (2023) e202200618. <https://doi.org/10.1002/cmdc.202200618>.

Références du chapitre I

- [82] S. Cascioferro, B. Parrino, D. Carbone, D. Schillaci, E. Giovannetti, G. Cirrincione, P. Diana, Thiazoles, Their Benzofused Systems, and Thiazolidinone Derivatives: Versatile and Promising Tools to Combat Antibiotic Resistance, *J. Med. Chem.* 63 (2020) 7923–7956. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.9b01245>.
- [83] R. Farahati, A. Ghaffarinejad, S.M. Mousavi-Khoshdel, J. Rezania, H. Behzadi, A. Shockravi, Synthesis and potential applications of some thiazoles as corrosion inhibitor of copper in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies, *Progress in Organic Coatings* 132 (2019) 417–428. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.005>.
- [84] A.S. Fouda, E. Abdel-Latif, H.M. Helal, A. El-Hossiany, Synthesis and Characterization of Some Novel Thiazole Derivatives and Their Applications as Corrosion Inhibitors for Zinc in 1 M Hydrochloric Acid Solution, *Russ J Electrochem* 57 (2021) 159–171. <https://doi.org/10.1134/S1023193521020105>.
- [85] V. Smokal, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, A. Kolendo, B. Sahraoui, Nonlinear optical properties of thiazolidinone derivatives, *Optical Materials* 31 (2009) 554–557. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.10.019>.
- [86] V. Smokal, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, A. Kolendo, B. Sahraoui, Nonlinear optical properties of thiazolidinone derivatives, in: *Optical Materials*, Elsevier, 2009: pp. 554–557. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.10.019>.
- [87] P.O. Suntsova, A.A. Gagarin, V.V. Chernenok, P.A. Slepukhin, N.P. Belskaya, Synthesis and photophysical properties of new derivatives 4-oxothiazolidin-5-ylidenes, *AIP Conference Proceedings* 2390 (2022) 020079. <https://doi.org/10.1063/5.0068954>.

Chapitre II: Techniques de caractérisation expérimentale

Introduction

Dans ce chapitre, nous vous présenterons l'identification spectrométrique des matériaux, qui est une technique d'analyse spectrale largement utilisée pour la caractérisation des nouveaux matériaux fonctionnels. Cette méthode s'appuie sur des méthodes d'analyse physicochimiques parmi lesquelles la spectroscopie vibrationnelle infrarouge, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectroscopie UV-visible, ainsi que l'analyse par diffraction des rayons X. Ces techniques sont très efficaces pour étudier les détails structurels et composites du matériau.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) et l'infrarouge (IR) sont complémentaires. La RMN permet de connaître les positions des atomes. En outre l'infrarouge permet d'identifier les groupes fonctionnels formant le matériau. Même si au cours des dernières décennies la RMN a fait d'énormes progrès, en particulier à l'aide des techniques pulsées à transformée de Fourier, l'infrarouge reste parfois le seul moyen de lever les ambiguïtés pouvant subsister quant à la structure d'une molécule. La spectroscopie UV-Visible moléculaire est une technique d'analyse utilisée pour l'identification de la nature d'un matériau considéré et pour la détermination de sa structure électronique en apportant des informations sur la délocalisation des électrons dans les structures moléculaires.

Une puissante analyse pour la détermination d'une structure cristalline est l'analyse par la diffraction des rayons X qui offre la possibilité de déterminer les structures tridimensionnelles complètes et qui reste une technique très efficace qui peut donner l'arrangement des atomes dans un cristal.

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour : investigation des architectures tridimensionnelle des matériaux, détermination des paramètres cristallins (a , b , c , α , β , γ), le groupe d'espace, la disposition des atomes constituant le cristal les uns par rapport aux autres.

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

II.1 Technique d'analyse spectroscopique

Introduction

Parmi les méthodes mises à la disposition des chercheurs pour l'analyse structurale, la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectroscopie infra-rouge (IR). Ces techniques jouent des rôles complémentaires : la RMN permet de connaître l'enchaînement des atomes, l'infrarouge les groupes fonctionnels présents dans les molécules.

Même si au cours des dernières décennies la RMN a fait d'énormes progrès, en particulier à l'aide des techniques pulsées à transformée de Fourier, l'infrarouge fournit des informations inaccessibles par d'autres techniques et reste parfois le seul moyen de lever les ambiguïtés pouvant subsister quant à la structure d'une molécule.

Ces techniques sont devenues aujourd'hui des outils indispensables dans le milieu de la recherche et sont de plus en plus utilisées dans le domaine de l'industrie, notamment pour l'identification et la caractérisation des molécules dans le cadre du contrôle qualité [1].

II.1.1 Spectroscopie vibrationnelle infra-rouge

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. Il s'agit d'une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou pour tester la pureté d'une substance. Les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée sont responsables de bandes d'absorption caractéristiques [2].

Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que peut présenter le spectre de l'échantillon à identifier. Cette opération peut, dans certains cas, être fastidieuse car le nombre de spectres de référence disponibles dans la littérature est extrêmement important. Fort heureusement, la généralisation des bibliothèques de spectres informatisés facilite considérablement ce travail d'identification [2].

II.1.1.1 Principe de la spectroscopie infrarouge

Le domaine de l'infrarouge utilisé sur les spectres habituels se situe entre 800 nm et jusqu'à 1 mm ce qui correspond à des énergies situées autour de $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Une telle énergie reste insuffisante pour provoquer des transitions électroniques comme en UV-Visible. Cette énergie va agir plutôt sur la vibration et la rotation des molécules [3].

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Il existe différents types de vibrations [4] :

- Les vibrations d'élongation, appelées aussi vibration de valence ou "stretching", ce mode peut être symétrique ou asymétrique. Il concerne la vibration de la molécule le long de l'axe des liaisons. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique.
 - i. Vibration symétrique (v_s):** c'est une vibration avec conservation de la symétrie moléculaire.
 - ii. Vibration asymétrique (v_{as}):** c'est une vibration avec une perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule ce qui exige plus d'énergie.

$v_{as} > v_s$

- Les vibrations de déformation : en plus de la vibration d'élongation, l'angle des liaisons peut varier : il y a flexion ou déformation. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées ou hors du plan.

Les vibrations de déformations sont d'intensité plus faible que celle d'élongation. Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins [1].

II.1.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN

La spectroscopie RMN est une technique qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est basée sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN).

II.1.2.1 Condition de la spectroscopie RMN

La RMN s'applique aux éléments possédant un nombre de spin nucléaire non nul. Un nucléide quelconque A_ZX a un nombre de spin I non nul si les nombres Z (nombre de protons) et A (nombre de masse) ne sont pas tous les deux pairs.

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

II.1.2.2 Intérêt de l'analyse par spectroscopie RMN

La spectroscopie par RMN constitue l'un des plus puissants instruments de détermination de la structure des espèces organiques aussi bien qu'inorganiques. Cette technique s'est également montrée utile dans la détermination quantitative des espèces absorbantes.

II.1.2.3 Le principe de la RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. En l'absence de champ magnétique externe, les moments de spin des noyaux d'un échantillon sont distribués uniformément (ils pointent dans n'importe quelle direction). Alors le moment magnétique total d'un échantillon est donc nul. Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique B_0 de fréquence ν_0 , le spin nucléaire peut s'aligner soit dans la même direction soit dans la direction opposée au champ. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes, et l'application d'un champ magnétique facilite la levée de dégénérescence des spins nucléaires. Un noyau atomique dont le spin est aligné avec le champ aura une moindre énergie que lorsque son spin est aligné dans la direction opposée du champ.

L'action de la perturbation de cet équilibre c'est à dire excitation des spins, provoque des transitions entre les niveaux d'énergie. Pour cela une impulsion RF (champ B_1 intense, perpendiculaire à B_0 et de fréquence ν_1) est appliquée pendant un temps très court. Cette impulsion RF doit respecter la condition de résonance c'est à dire $\nu_1 = \nu_0$.

L'absorption de la radiation pousse le spin nucléaire à se réaligner ou à retourner dans la direction de la plus haute énergie. Après avoir absorbé l'énergie, les noyaux atomiques réémettront une radiation RF et retourneront à leur état initial de moindre niveau d'énergie.

L'énergie d'une transition de RMN dépend de la force de champ magnétique ainsi que d'un facteur de proportionnalité s'appliquant à chaque noyau appelé rapport gyromagnétique. L'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule a tendance à légèrement perturber le champ magnétique local exercé sur ce noyau et à affecter son énergie de transition exacte. Cette dépendance de l'énergie de transition vis-à-vis de la position d'un atome particulier dans une molécule rend la RMN extrêmement utile pour la détermination de la structure des molécules [5–7].

II.1.3 Spectroscopie Ultra-violet-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique qui utilise l'absorption de la lumière ou la réflectivité pour observer et quantifier l'énergie dans la région spectrale UV-Vis (200-800 nm). Il est largement appliqué dans divers domaines, y compris la chimie, la biochimie et la science des matériaux, il analyse la structure et les propriétés électroniques des molécules et des matières. Cette méthode fournit des informations précieuses sur la concentration et la présence des chromophores responsables de l'absorption de longueurs d'onde spécifiques de la lumière. L'étude de l'absorption de la lumière ou de la réflexion permet aux scientifiques d'obtenir des informations sur la pureté, la composition chimique et la stabilité des échantillons, établissant la spectroscopie UV-visible comme un outil indispensable dans la recherche et l'analyse.

Les molécules contenant des électrons dans des liaisons σ ou π et des paires d'électrons (n) non liées à des atomes tels que H, C, N et O peuvent absorber l'énergie dans la lumière ultraviolette ou visible, excitant ces électrons vers des orbitales moléculaires à énergie plus élevée. Cette absorption d'énergie entraîne la transition des électrons de l'état souterrain à celui d'excitation. L'énergie absorbée correspond à la différence en énergie entre les états de terre et d'excitation, un paramètre mesurable par spectroscopie UV-visible. L'analyse du spectre d'absorption fournit des informations précieuses sur la structure électronique et les propriétés chimiques de la molécule [8,9].

La simulation des spectres UV-Vis à l'aide de méthodes de calcul chimiques a récemment gagné en popularité, car les approches modernes donnent des résultats comparables aux données expérimentales. La méthode "Time-Dependent Density Functional Theory" (TD-DFT), en particulier, produit des résultats très précis. Cette approche informatique combine les principes de la théorie fonctionnelle de la densité et de la perturbation dépendante du temps pour prédire avec précision les spectres UV-Vis. TD-DFT calcule les énergies de transition et les intensités en résolvant l'équation de Schrödinger pour l'état de fond et les états d'excitation de la molécule, ce qui est crucial pour comprendre les propriétés d'absorption et de réflexion des molécules [10].

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

II.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Introduction

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations structurales sur des matériaux moléculaires via la détermination de leur distribution électronique. Elle peut être utilisée pour différents types d'études : les minéraux et sels inorganique, les molécules organique, organométalliques, protéines dont la taille peut aller de quelques atomes à plusieurs milliers. Comme toute méthode expérimentale, la diffraction des rayons X repose sur des propriétés physiques de la matière ce qui induit des conditions requises et par là même des limites d'applications.

La diffraction des rayons X par un monocristal est un phénomène d'interaction particule matière. L'échantillon est en effet exposé à un faisceau de rayons X qui va interagir avec la distribution électronique du matériau.

Les rayons X peuvent, comme toute onde électromagnétique, interagir avec la matière selon deux phénomènes : la diffusion et l'absorption. Le phénomène de diffusion est la clé des expériences des rayons X. Dans les expériences des diffractions X, la diffusion est essentiellement élastique. La diffraction des rayons X repose également sur le fait que les échantillons utilisés sont des cristaux en trois dimensions et présentent, par définition, une périodicité spatiale. Cette périodicité de l'échantillon affecte le schéma de diffraction et impose des directions préférentielles de diffusion.

La diffraction des rayons X par les cristaux est une technique d'analyse importante pouvant servir à indiquer les positions relatives des atomes dans un solide. Les techniques utilisant la diffraction des rayons X sont universellement utilisées pour identifier la nature chimique et la structure des composés cristallisés. Ces techniques permettant aussi de distinguer les produits cristallisés des produits amorphes (verres...) lesquels ne donnent pas de diffraction de rayons X. L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique [11].

II.2.1 Production des rayons X

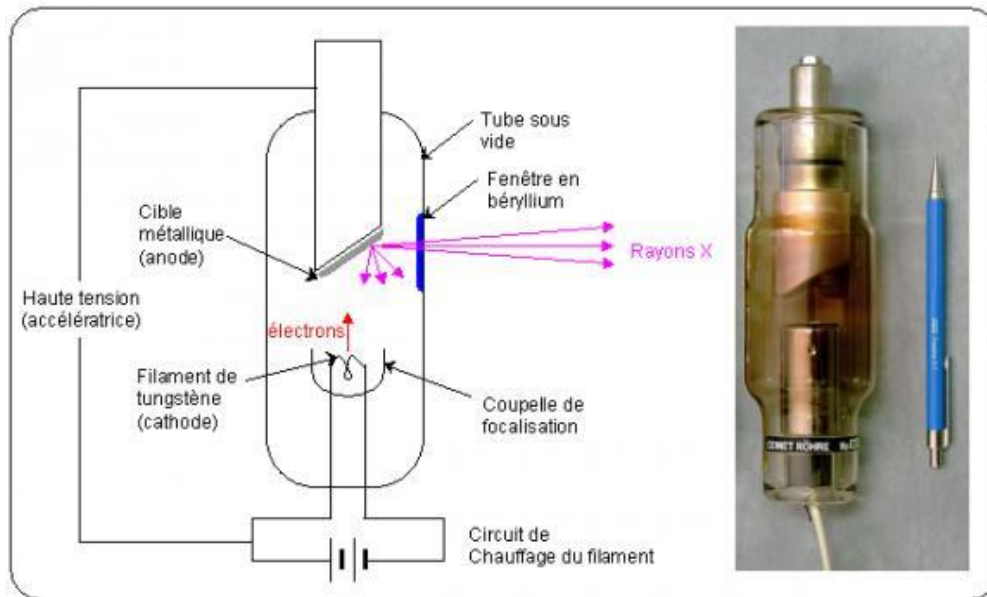


Figure II. 1. Production des rayons X

La production des rayons X se fait généralement par l'arrachement des électrons à un filament de tungstène chauffé électriquement et qui sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (tension de 50 kV) pour bombarder une anode (ou anticathode).

Les deux métaux couramment utilisés comme anode pour produire des rayons X sont le cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ et le molybdène $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$. Une autre source de rayonnement X est le synchrotron. En effet toute particule chargée en mouvement émet un rayonnement électromagnétique continu (le rayonnement synchrotron) couvrant une large gamme de fréquence de l'ultraviolet lointain au rayon X. L'intensité du rayonnement synchrotron dépasse largement celle des autres sources. Cette dernière technique permet de mettre en évidence des détails très fins et de caractériser des cristaux aux dimensions très faibles (de l'ordre de la dizaine de micromètre) [12].

II.2.2 Interaction des rayons X avec la matière

Un cristal est un agencement d'atomes d'ions ou de molécules avec un motif qui se répète périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Angström du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X, variant de 0,5 à 2 Å. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques vont réagir avec les électrons des atomes de la matière.

On peut distinguer deux types d'interaction des rayons X avec la matière (monocristaux)

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

II.2.2.1 Interaction inélastique

Au cours de l'interaction, la longueur d'onde du photon X est modifiée par transfert de tout ou partie de son énergie à la matière (absorption, effet Compton). Dans l'absorption, les photons incidents cèdent la totalité de leur énergie aux atomes. Dans l'effet Compton les photons incidents sont déviés de leur trajectoire initiale avec perte d'une partie de leur énergie.

II.2.2.2 Interaction élastique

Les photons sont déviés de leur trajectoire initiale sans modification de leur énergie. La conservation de la longueur d'onde dans le phénomène de diffusion (diffusion Thomson) est à l'origine de l'existence de phénomène de diffraction. Les ondes diffusées peuvent interférer entre elles, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions privilégiées [13].

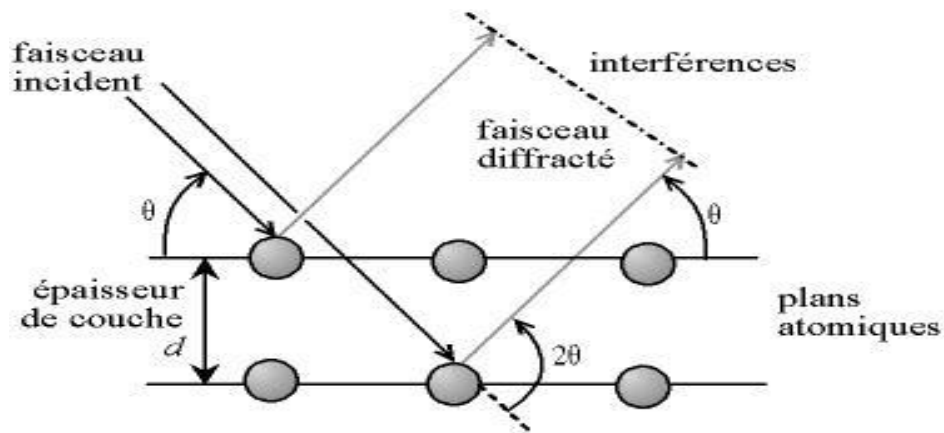


Figure II. 2. Diffraction du rayon X

Afin d'expliquer le principe de la diffraction des rayons X par un monocristal, l'on se limitera à la diffraction élastique ou Thomson.

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 dans la direction \vec{k} s'écrit :

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

Relation dans laquelle x est le vecteur de diffusion :

$$\vec{x} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda}, \quad |\vec{x}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

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

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

$F(\vec{x})$ et $G(\vec{x})$ sont respectivement le facteur de structure et la fonction d'interférence. Cette dernière prend une valeur non nulle à l'intérieur d'un domaine centré sur un nœud du réseau réciproque tel que $\vec{x} = \vec{H}$ est un vecteur du réseau réciproque. $G(\vec{x})$ prend alors sa valeur maximale égale à N (N étant le nombre total de mailles dans le cristal) [14,15].

$$I_{Bragg} = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot N^2 |F(\vec{H})|^2 \quad (\text{éq II. 2})$$

II.2.3 Facteur de structure

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 :

$$f_a = \sum f_e(Q) = \sum \rho(r)_j e^{iQr} dv(r) \quad (\text{éq II. 3})$$

Ce facteur de diffusion atomique est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour la valeur nulle de 2θ , 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 :

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

$$F_{hkl} = \sum N_j f_j \exp\left(-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right) \cdot \exp\left(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right) \quad (\text{éq II. 4})$$

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

$\exp\left(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right)$ = 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 $I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$. Alors, on doit obtenir les coordonnées atomiques x_j, y_j, z_j dans la maille à partir de I_{hkl} obtenue par l'expérience. En réalité seul le module de structure est accessible à l'expérience tandis que 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 [16].

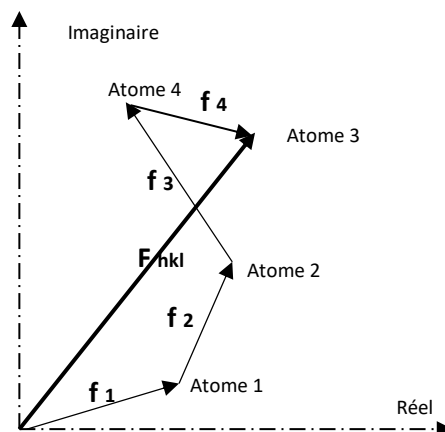


Figure II. 3. Somme des contributions de chacun des atomes dans la formation du facteur de structure.

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

II.2.4 Intensité intégrée

Les mesures expérimentales déterminent l'intensité intégrée I en fonction de l'angle de Bragg θ . Après soustraction du fond continu, on peut mesurer pour chaque pic de diffraction l'intensité intégrée I_{hkl} , c'est-à-dire l'aire sous la courbe $I(\theta)$. Cette intensité intégrée permet de remonter au carré du module du facteur de structure, F_{hkl} , en prenant en compte un certain nombre de facteurs de proportionnalité.

La formule qui relie l'intensité intégrée d'un pic de diffraction au facteur de structure dans une expérience de diffraction des rayons X s'écrit:

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \lambda^3 r_0^2 \frac{V}{V_c^2} \frac{1}{\omega} [L] \times [P] \times [A] \times [T] \times [E] |F_{hkl}|^2 \quad (\text{éq II. 5})$$

Où: I_0 est l'intensité du faisceau incident.

λ Sa longueur d'onde.

r_0 le rayon classique de l'électron.

V_c le volume de la maille élémentaire.

V le volume de l'échantillon diffractant.

ω la vitesse de balayage angulaire (rotation du cristal autour de l'axe ω).

[P] le facteur de polarisation.

[A] est un facteur qui tient compte des effets d'absorption.

[E] tient compte des effets d'extinction.

[T] est le facteur de Debye-Waller, qui provient du fait que les atomes vibrent autour de leur position moyenne.

Dans le cas d'un solide monoatomique et en supposant que les vibrations des atomes soient isotropes :

$$T = e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (\text{éq II. 6})$$

Avec $B = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle$, $\langle U^2 \rangle$ étant le déplacement quadratique moyen des atomes à la température considérée.

[L] est un facteur géométrique, appelé facteur de Lorentz, qui dépend de la façon dont l'intensité intégrée a été mesurée.

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

La formule (II-5), avec les facteurs [A] et [E] pris égaux à l'unité, est valable pour un cristal de petite taille ou pour un cristal mosaïque constitué de cristallites légèrement désorientées [17].

II.2.5 Corrections apportées aux intensités mesurées

Un certain nombre de facteurs concourent à altérer les intensités mesurées au cours d'une expérimentation de diffraction des rayons X sur monocristal. Il s'agit des phénomènes propres à la méthode de mesure (correction de Lorentz et polarisation), des phénomènes liés à la nature du matériau analysé (absorption, extinction) ou au dispositif expérimental (divergence du faisceau). C'est pourquoi, les intensités collectées doivent être corrigées pour obtenir les données les plus précises possibles. Les corrections de Lorentz, de polarisation et d'absorption sont faites au cours de l'intégration alors que la correction d'extinction est faite au cours de l'affinement.

Les corrections apportées sont :

- La correction de Lorentz, L, qui est relative à la géométrie du mode de collection des données.
- La correction de polarisation, P, qui permet de tenir compte du fait qu'un faisceau de rayons X non polarisé peut le devenir partiellement par réflexion.
- La correction d'absorption est aussi fréquemment appliquée aux données, particulièrement pour les structures inorganiques.
- D'autres corrections peuvent être aussi faites comme la correction de température et la correction d'extinction qui sont liées à des propriétés physiques et à la nature du cristal.

II.2.5.1 Correction de Lorentz-Polarisation

La correction de Lorentz est une correction géométrique qui tient compte de la durée pendant laquelle un cristal en mouvement reste dans la position de diffraction pour tout faisceau diffusé particulier. Étant donné que différents points de réseau réciproque correspondent à différents ensembles de plans de diffraction avec différentes géométries par rapport à l'instrument, le facteur de Lorentz dépend à la fois de l'angle de Bragg et de la géométrie de diffraction, noté L définit par la formule suivante :

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta)} \quad (\text{éq II. 7})$$

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques et sont donc diffusés 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 n'est

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

pas polarisé, mais on peut considérer qu'il est constitué de deux composantes, l'une dont le vecteur électrique est normal au plan de diffusion, l'autre dont le vecteur électrique est situé dans ce plan. L'angle entre la composante normale et le vecteur de diffusion est de $\pi/2$. L'angle pour l'autre composante est de $(\pi/2)-2\theta$. L'intensité est proportionnelle au carré de l'amplitude [18].

Si le rayonnement a été " monochromatisé " par réflexion sur 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 le faisceau original, le faisceau réfléchi et le faisceau diffusé, mais dans les dispositions les plus courantes, les trois sont coplanaires. Le facteur de polarisation devient alors :

$$P = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (\text{éq II. 8})$$

Ou θ est l'angle de Bragg de la réflexion considérée.

L'angle 2θ variant entre 0 et $\pm 2\pi$ et par conséquent le facteur de polarisabilité P varie entre $\frac{1}{2}$ et 1 .

Comme les deux corrections dépendent des conditions expérimentales mais pas du modèle structural, elles sont normalement calculées ensemble pour une géométrie expérimentale donnée et appliquées comme un seul facteur de correction, L_p . La forme du facteur de Lorentz dépend de la géométrie de la diffraction. Pour un cas courant, lorsque le faisceau original de rayons X, le faisceau monochromatisé et le faisceau diffusé sont tous coplanaires.

II.2.5.2 Correction d'absorption

Quand un faisceau de rayons X traversant un matériau donné, une partie de ce rayonnement est absorbée et se traduit par une diminution de son intensité.

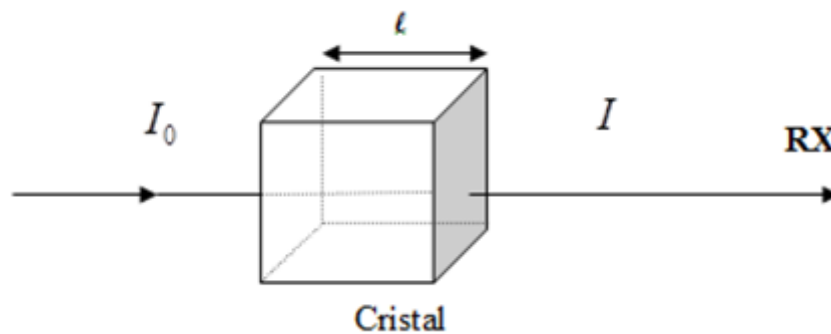


Figure II. 4. Phénomène d'absorption

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

L'intensité diffusée est donnée par la formule de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot l} \quad (\text{éq II. 9})$$

Où :

I₀: Intensité incidente,

I: Intensité transmise après la traversée d'une épaisseur L,

μ: Coefficient d'absorption

- La correction d'absorption revient à ramener tous les trajets x de rayonnement à l'intérieur de la matière à la même longueur.
- Les corrections de Lorentz-polarisation et d'extinction de tâches ont été appliquées à l'ensemble des réflexions. Par contre, la correction d'absorption a été négligée.

De nombreuses méthodes ont été élaborées afin de résoudre ce problème. Trois méthodes de correction d'absorption sont généralement utilisées [19]. A savoir :

- a- Corrections numériques** : les corrections d'absorption numérique nécessitent des informations précises sur la forme du cristal en indexant les faces d'un cristal. Les corrections d'absorption analytiques sont effectuées en divisant mathématiquement l'échantillon en très petits morceaux et en calculant la transmittance pour chaque morceau du cristal pour chaque réflexion mesurée [20].
- b- Corrections semi-empiriques** : les méthodes semi-empiriques modernes sont basées sur la mesure de réflexions équivalentes et fonctionnent bien lorsqu'il y a une grande multiplicité d'observations. En comparant les intensités des mesures redondantes, une surface d'absorption pour l'échantillon est calculée : Psi-Scans [21], CAMEL-JOCKEY [22] et Multiscan [23].
- c- Corrections affinées** : les cristaux sont broyés ou coupés pour être approximativement sphériques afin de minimiser les effets d'absorption inégale. : DIFABS [24], XABS2 [25] et SHELXA [26].

II.2.5.3 Correction d'extinction

La théorie cinématique n'est pas toujours respectée au cours de la diffraction des rayons X et le phénomène d'extinction doit être pris en compte dans le calcul des intensités des rayons X diffractés. L'extinction est un phénomène expérimental qui entraîne l'affaiblissement des

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

réflexions fortes causé par une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le cristal. Elle peut être présentée par deux type : une extinction primaire et une extinction secondaire [27].

II.2.5.3.1 Extinction primaire

Lorsque le cristal est idéalement parfait, le faisceau diffracté par un plan peut être à nouveau diffracté par un autre plan de la même famille. Il en résulte la possibilité d'interférences destructives entre le faisceau initial et le faisceau doublement diffracté. Ce phénomène appelé extinction primaire correspond à la théorie dynamique. L'intensité diffractée par un cristal idéalement parfait sera donc toujours plus faible que celle obtenue pour un même volume de cristal idéalement imparfait.

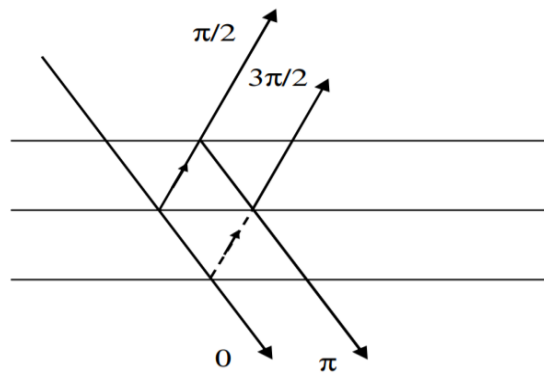


Figure II. 5. Extinction primaire

II.2.5.3.2 Extinction secondaire

En pratique, la théorie cinématique s'applique assez bien à des cristaux dont la taille est très supérieure à la longueur d'extinction. Ceci est dû à la mosaïque des cristaux idéalement imparfaits (juxtaposition de petits cristallites parfaits légèrement désorientés les uns par rapport aux autres et distribués autour d'une orientation moyenne).

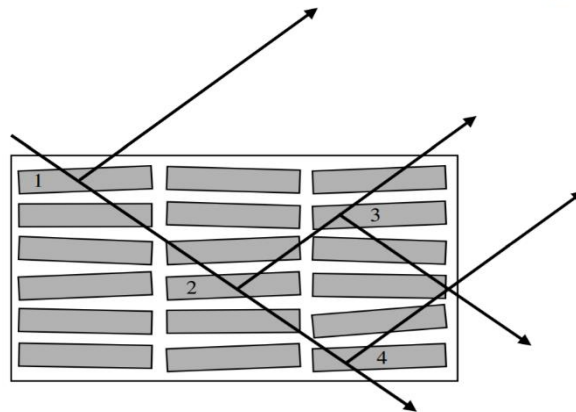


Figure II. 6. Extinction secondaire

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

Les cristallites 1, 2, 3 et 4 ont rigoureusement la même orientation. Si le pouvoir réflecteur de la famille de plans en position de diffraction est élevé, le faisceau arrivant en 2 est affaibli par rapport au faisceau incident. Le faisceau diffracté à nouveau en 3 va se retrouver dans la direction du faisceau incident avec lequel il interférera de manière destructive.

De ce fait, l'intensité corrigée de l'extinction peut être exprimé comme suit :

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I_{\text{mesurée}}}{Y} \quad (\text{éq II. 9})$$

Où Y représente le coefficient d'extinction

II.2.6 Stockage et analyse des données

Le processus d'enregistrement et de traitement des données de diffraction des rayons X comporte plusieurs étapes. Tout d'abord, un détecteur de rayons X acquiert les données de diffraction pendant que l'échantillon tourne [28]. Ces données sont ensuite utilisées pour générer une image 2D qui représente les données de diffraction des rayons X pour une position de rotation spécifique de l'échantillon [29]. Les données de diffraction des rayons X sont ensuite séparées de l'arrière-plan dans l'image 2D générée [30]. Ensuite, les données de diffraction des rayons X distinguées sont cartographiées dans un espace réciproque 3D unique. Enfin, l'espace réciproque 3D, ainsi que les données de diffraction des rayons X cartographiées, sont visualisés sur un écran d'affichage [31].

II.2.6.1 Choix du monocristal

Un cristal unique destiné à l'analyse XRD doit remplir plusieurs conditions. L'une des conditions importantes est d'avoir une forme régulière et définie, en particulier pour les composés contenant des éléments lourds et des coefficients d'absorption des rayons X élevés [32]. En outre, le cristal doit être de haute qualité pour obtenir des données de structure et des densités électroniques précises et fiables [33]. Ainsi que, le cristal doit présenter un minimum de défauts et d'impuretés pour garantir la précision de la mesure des diagrammes de diffraction et de l'interprétation des données DRX. En outre, il est essentiel que le cristal ait une taille suffisamment grande pour permettre une pénétration suffisante des rayons X et la collecte d'un échantillon représentatif. Enfin, le cristal doit présenter une bonne stabilité thermique afin d'éviter tout changement structurel ou dommage au cours du processus d'analyse DRX. Dans l'ensemble, le respect de ces conditions garantit que l'analyse DRX peut fournir des informations précieuses sur l'arrangement atomique et les propriétés du matériau étudié.

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

Pour les composés cultivés dans une atmosphère d'hydrogène, l'orientation cristalline peut être déterminée en utilisant le balayage DRX 2θ [34]. Dans la recherche à haute pression et à haute température, des expériences de DRX sur un seul cristal sont menées à l'aide de cellules à enclumes de diamant chauffées au laser, ce qui nécessite une sélection et une préparation minutieuses des cristaux [35]. L'analyse non destructive de petits cristaux uniques multi-éléments peut être réalisée à l'aide de techniques de spectrométrie à rayons X telles que la micro-XRF, l'ED-EPMA et la XPS [36].

II.2.6.2 Équipement d'enregistrement des données expérimentales

Un diffractomètre à quatre cercles automatiques Nonius Kappa CCD (Charge Coupled Device, Charge Transferring Device) est utilisée pour l'étude de DRX d'un monocristal. Ce matériel est composé par : Un dispositif composé d'un goniomètre à quatre cercles a été utilisé pour mener une étude sur le monocristal par DRX. -un appareil capable de détecter le rayonnement. Un appareil informatique pour superviser le goniomètre et collecter des données. Un appareil cryogénique qui maintient la température des échantillons à une température spécifiée.

- Un dispositif composé d'un goniomètre à quatre cercles a été utilisé pour mener une étude sur le monocristal par DRX.
- Un appareil capable de générer des rayons X
- Un appareil capable de détecter le rayonnement.
- Un appareil informatique pour superviser le goniomètre et collecter des données.
- Un appareil cryogénique qui maintient la température des échantillons à une température spécifiée.

a- Origine des rayons X

Le rayonnement synchrotron est fréquemment utilisé dans les expériences de diffraction à haute résolution de monocristaux en raison de sa longueur d'onde réglable et de sa puissance intense. Il émet un faisceau de rayons X collimaté et scintillant. Cela permet un examen plus précis et plus complet de la structure cristalline. En outre, le large spectre d'énergies de rayons X fourni par le rayonnement synchrotron permet d'étudier une vaste gamme de substances. De plus, la collecte rapide de données rendue possible par l'intensité élevée du faisceau raccourcit la durée de l'expérience dans son ensemble et augmente le rendement dans le domaine de la cristallographie.

b- Monochromateur

Le monochromateur est un outil essentiel pour la diffraction d'un seul cristal. Il se compose d'un monochromateur à double cristal, souvent fabriqué à partir de cristaux tels que le silicium. Le monochromateur est utilisé pour générer des faisceaux de rayons X monochromatiques et à haute résolution d'une longueur d'onde particulière. En manipulant l'orientation et l'angle des deux cristaux, les scientifiques peuvent calibrer avec précision la longueur d'onde du faisceau de rayons X en fonction des exigences de leurs expériences. Le faisceau de rayons X est ainsi extrêmement monochromatique, ce qui permet un examen précis et complet de la structure cristalline.

c- Porte-échantillon

Le porte-échantillon est une tête de goniomètre avancée utilisée dans la diffraction monocristalline pour assurer le positionnement et la rotation précis du cristal. Des capillaires, qui sont de fines fibres de verre, sont généralement utilisés pour monter le cristal afin de réduire les interférences du faisceau de rayons X. Grâce à la tête du goniomètre, les scientifiques peuvent modifier avec précision l'orientation et l'angle du cristal, ce qui permet d'obtenir la figure de diffraction voulue. La collecte de données sous différents angles est une procédure cruciale pour les chercheurs afin de déterminer la structure tridimensionnelle du cristal, tout en faisant tourner le cristal. En suspendant le cristal dans une fine fibre de verre ou un capillaire, le faisceau de rayons X n'est pas obstrué et une analyse précise est facilitée.

d- Détecteur

Les détecteurs de surface, tels que les dispositifs à couplage de charge (CCD) ou les détecteurs à matrice de pixels, sont couramment utilisés dans les expériences modernes de diffraction d'un seul cristal. Ces détecteurs permettent de mesurer simultanément les intensités diffractées sous plusieurs angles, ce qui permet d'obtenir un ensemble de données plus important, adapté à l'analyse des cristaux. Cela permet d'obtenir une compréhension plus précise et plus complète de la configuration du cristal, notamment de ses positions atomiques, de ses schémas de liaison et de sa symétrie. En outre, l'utilisation de détecteurs de surface réduit le temps nécessaire à la collecte des données, ce qui permet d'étudier des cristaux plus importants et plus complexes dans un délai raisonnable. Dans l'ensemble, les progrès de la technologie des détecteurs ont considérablement amélioré la précision et l'efficacité des études de diffraction sur un seul cristal, ce qui a conduit à des développements notables dans le domaine de la cristallographie.

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

e- Collimateur

Les collimateurs, également appelés collimateurs de Soller, sont utilisés pour réduire le bruit de fond et focaliser le faisceau de rayons X, garantissant ainsi la production d'une figure de diffraction propre. Les collimateurs de Soller sont constitués de plusieurs fentes parallèles qui bloquent la trajectoire des rayons X diffusés, ne laissant passer que le faisceau primaire. En éliminant le bruit de fond indésirable, le rapport signal/bruit de la figure de diffraction est amélioré. Les cristallographes peuvent obtenir des données plus exactes et plus précises en utilisant les collimateurs de Soller, ce qui facilite une analyse structurale plus précise et une compréhension plus approfondie des structures cristallines.

f- Goniomètre

Le goniomètre kappa est un appareil polyvalent qui élimine la nécessité de manipuler physiquement les cristaux lors d'expériences de diffraction sur un seul cristal, car l'instrument permet des rotations selon trois axes orthogonaux. Il permet d'effectuer des mesures à différentes pressions, températures et même en présence de champs magnétiques, tout en recueillant des données à partir de différentes orientations des cristaux, ce qui permet d'obtenir des résultats plus précis et plus fiables. L'efficacité et l'adaptabilité des recherches s'en trouvent considérablement améliorées, ce qui permet aux scientifiques d'examiner plus facilement les moindres détails de la structure cristalline.

g- Système d'enregistrement des données

Un logiciel spécialisé gère l'ensemble de l'expérience, y compris le goniomètre, la source de rayons X et le détecteur. Il régule la durée d'exposition, permet un contrôle et une synchronisation précis et garantit une collecte de données exacte. Le logiciel permet la visualisation en temps réel des figures de diffraction, le suivi scientifique et l'analyse automatisée des données. Dans l'ensemble, il améliore l'efficacité et la fiabilité de la procédure d'enregistrement des données pour l'acquisition en temps voulu de résultats supérieurs.

h- Blindage

Pour protéger les chercheurs des rayons X nocifs générés par le rayonnement synchrotron, on utilise des matériaux de blindage tels que le plomb et le carbure de bore. Ces matériaux ont des numéros atomiques élevés et sont efficaces pour réduire l'intensité des faisceaux de rayons X. Le plomb est couramment utilisé en raison de son abondance et de ses excellentes propriétés d'atténuation des rayons X, tandis que le carbure de bore convient au blindage contre des types spécifiques de rayonnements émis au cours des expériences. Grâce aux blindages en plomb et en

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

carbure de bore, les chercheurs peuvent travailler en toute confiance à proximité de faisceaux de rayons X intenses tout en garantissant leur sécurité.

i- Contrôle de la température

Les systèmes cryogéniques, tels que les cryostats à hélium ou à azote, sont utilisés pour réguler la température des échantillons monocristallins pour les études de diffraction. Le refroidissement du cristal améliore la qualité des données et permet d'étudier le comportement des matériaux à des températures extrêmement basses en réduisant les vibrations thermiques. Les cryostats à hélium peuvent atteindre des températures très basses, tandis que les cryostats à azote sont utilisés pour des températures supérieures à 77 kelvins. La régulation précise de la température permet aux scientifiques d'examiner la composition et les caractéristiques des substances, améliorant ainsi notre compréhension de leur fonctionnement.

j- Analyse des données

L'analyse des données : Après la saisie des données, une analyse complète est effectuée sur les images de diffraction à l'aide d'un logiciel d'affinement de la structure. Des programmes tels que SHELX ou CRYSTALS donnent un aperçu de la structure cristalline en affinant le modèle atomique pour l'adapter aux données expérimentales.

Les figures suivantes englobent les principaux équipement d'enregistrement des données expérimentales de l'analyse de la diffraction des rayons X .

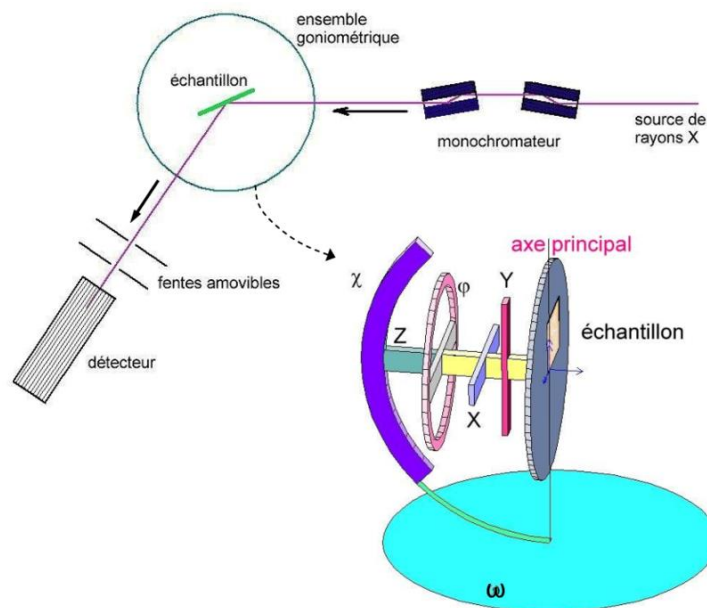


Figure II. 7. Principe du diffractomètre à quatre cercles illustrés par la construction kappa [37].

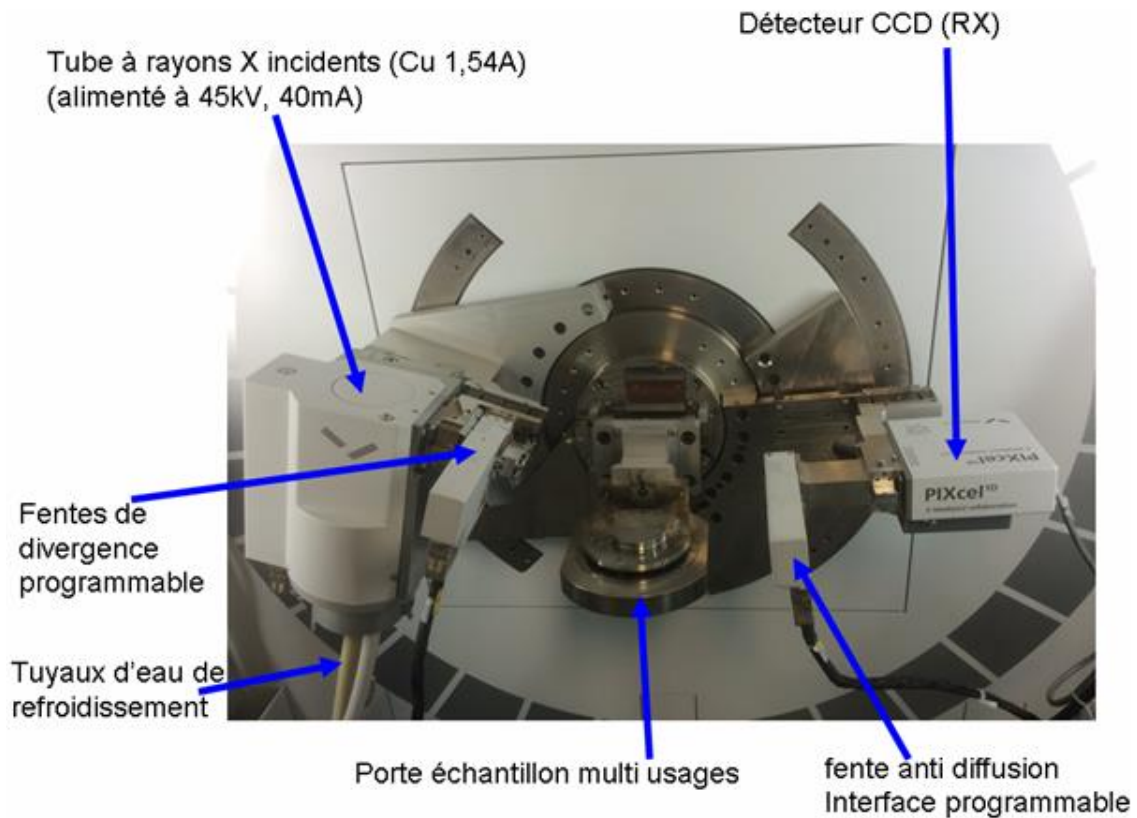


Figure II. 8. Dispositif de diffraction des rayons X [38].

II.2.6.3 Matrice d'orientation

Un balayage "Peak-Hunting" permet l'exploration d'une section d'espace définie par l'utilisateur par les données des limites angulaires ω , χ et φ une fois le cristal monté sur la tête goniométrique et centré par rapport au faisceau incident.

Considérons un vecteur de diffusion dans toute position identifiée \vec{M}_1 . Ce vecteur est déplacé de \vec{M}_1 à \vec{M}_2 par la rotation ϕ . Il se trouve alors perpendiculaire au faisceau incident dans le plan χ . Ce vecteur est transféré dans le plan d'incidence par la rotation χ de \vec{M}_2 en \vec{M}_3 . Il reste à faire tourner \vec{M}_3 de l'angle ω afin que son extrémité soit placée sur la sphère d'Ewald, soit dans la position de réflexion \vec{M}_4 . Le faisceau diffracté peut être identifié en tournant 2θ avec le même axe que ω .

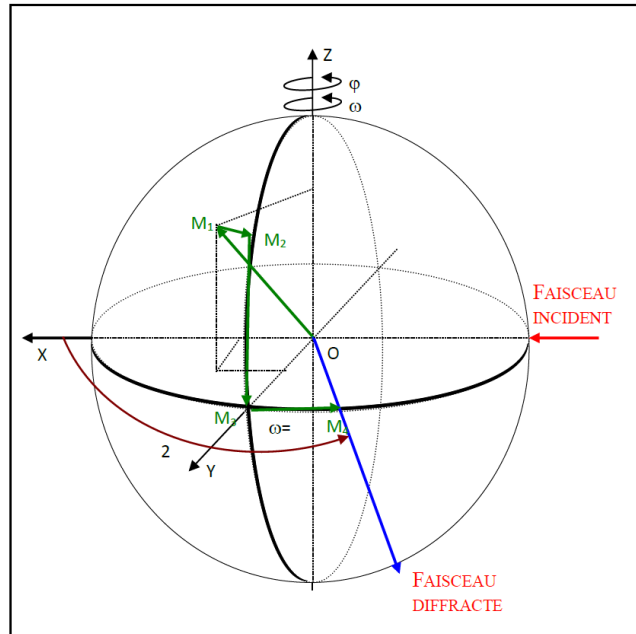


Figure II. 9. Rotations différentes pour placer un vecteur en position de réflexion

En utilisant la **Figure II.9**, on peut représenter un système d'axes X, Y et Z de la manière suivante : \vec{X} suit le faisceau incident, \vec{Z} est vertical au faisceau incident et \vec{Y} est tel que le trièdre X Y Z soit direct. Alors on peut avoir les coordonnées de $\vec{M}_4 = 2 \sin \theta_{bragg} = ha^* + kb^* + lc^*$ (considérons λ comme unité).

L'ordinateur mesure X Y Z pour un nombre limité de réflexions (généralement 25) et construit le réseau réciproque du cristal à partir de là. La matrice d'orientation du cristal est déterminée à partir de ces réflexions. Il choisit les trois nœuds linéairement indépendants et les plus proches de l'origine pour a^* , b^* et c^* .

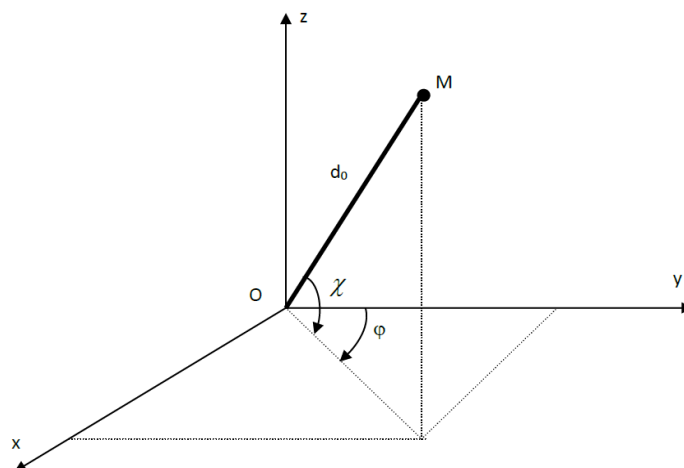


Figure II. 10. Trièdre attaché au cristal

Un vecteur de base du réseau réciproque correspondant a les coordonnées suivantes :

$$\vec{a} \begin{cases} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{cases} \quad \vec{b} \begin{cases} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{cases} \quad \vec{c} \begin{cases} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{cases}$$

Les coordonnées d'un vecteur d^* sont généralement écrites :

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = UB \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

$$UB = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix} \text{ est la matrice d'orientation}$$

Les indices de Miller des diverses réflexions peuvent être définis avec une connaissance des angles ω , χ et φ ainsi que de la matrice UB.

Dans la mesure où les pics de diffraction sont enregistrés par balayage autour des positions données par la matrice UB, la précision est cruciale. Les cristaux utilisés sont testés par l'examen des pics (profil et largeur des raies) et l'affinement de la maille, ce qui permet de rejeter ceux dont la qualité est mauvaise.

II.2.6.4 Les intensités sont indexées et intégrées

Un enregistrement de haute qualité du spectre de diffraction X est nécessaire pour obtenir un cristal parfait qui répond à toutes les exigences de diffraction. Les taches de diffraction, correspondant aux plans en position de diffraction, sont enregistrées sur chaque image. Pour commencer, il faut relier les indices de Miller à chaque pic (h k l). Cela est accompli en déterminant les paramètres de la maille et leurs orientations par rapport au repère du goniomètre (matrice d'orientation). La matrice d'orientation est affinée sur toutes les images une fois que tous les pics ont été indexés. En choisissant un profil de raie autour des positions prédites des réflexions, l'intensité diffractée et l'incertitude de chaque réflexion sont déterminées. Ensuite, le fond continu de l'intensité doit être retiré. Les données brutes qui ont été obtenues de cette manière sont assez complexes. Par conséquent, avant de pouvoir affiner les paramètres structuraux, il est nécessaire de les intégrer et de les corriger.

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

R. H. Blessing utilise le formalisme décrit pour traiter les données brutes de l'enregistrement. Les étapes successives sont présentées dans la **Figure II.11** [39] ci-dessous :

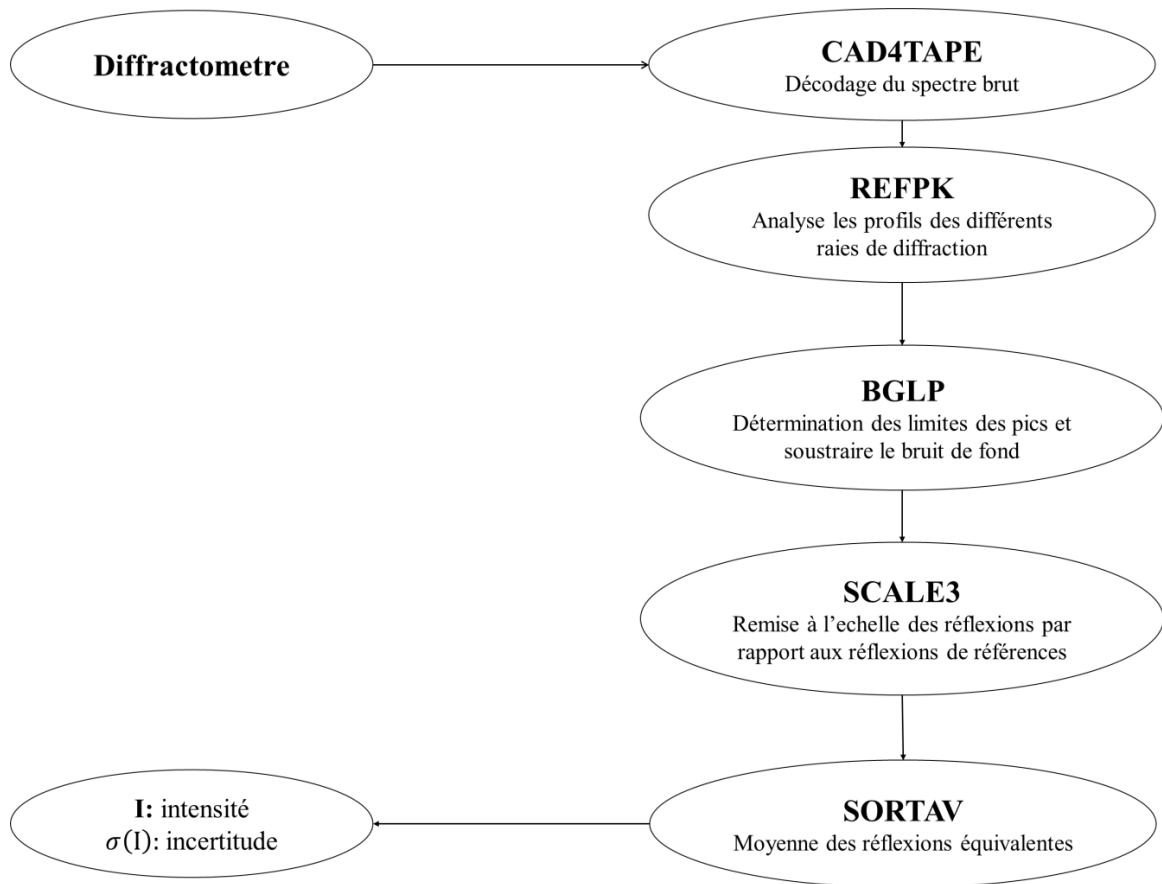


Figure II. 11. Programmes utilisés pour traiter les données conformément au formalisme de Blessing [39] .

II.2.6.5 Réduire les données

Après l'intégration et les corrections décrites ci-dessus, les réflexions enregistrées plusieurs fois au cours de la mesure (redondantes) et les réflexions équivalentes sont moyennées en utilisant l'équation suivante [40] :

$$\langle I \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N w_i I_i}{\sum_{i=1}^N w_i} \quad (\text{éq II. 10})$$

Un ensemble de données contenant uniquement les réflexions indépendantes est obtenu en considérant N le nombre de réflexions équivalentes d'intensité w_i et I_i en tant que pondération. Enfin, la qualité de la mesure et les corrections apportées aux intensités sont reflétées par le facteur d'accord interne :

$$R_{int} \langle I \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N |I_i - \langle I \rangle|}{\sum_{i=1}^N I_i} \quad (\text{éq II. 11})$$

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

Le facteur d'accord interne R_{int} inférieur à 10 % est utilisé pour évaluer la qualité des mesures et du traitement. Les programmes informatiques produisent un fichier contenant les indices (hkl) , les valeurs de F_0^2 (facteur de structure observé) et leurs écart-types $\sigma(F_0^2)$ pour l'extraction automatique du module des facteurs de structure F des intensités de diffraction I .

II.2.7 Principe de résolution et d'affinement de structure

II.2.7.1 Résolution de la structure

L'analyse de la distribution de la densité d'électrons à chaque endroit du réseau est nécessaire pour déterminer la structure d'un cristal. Les synthèses de Fourier peuvent être utilisées pour calculer cette densité à certaines coordonnées (x, y, z) . En tant que variable tridimensionnelle périodique, la densité électronique du cristal est représentée par une série de Fourier, dont les coefficients sont les facteurs de structure :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (\text{éq II. 12})$$

Le facteur de structure associé à un plan cristallin (hkl) est une quantité complexe :

$$F_{hkl} = A + iB \quad (\text{éq II. 13})$$

$$F_{hkl} = \sum_k f_k e^{[2\pi i(hx_k+ky_k+lz_k)]} \quad \rightarrow \quad F = |F|e^{(i\varphi)} \quad (\text{éq II. 14})$$

$$A_{hkl} = \sum_k f_k \cos[2\pi(hx_k+ky_k+lz_k)] \quad \rightarrow \quad F = |F|\cos\varphi \quad (\text{éq II. 15})$$

$$B_{hkl} = \sum_k f_k \sin[2\pi(hx_k+ky_k+lz_k)] \quad \rightarrow \quad B = |F|\sin\varphi \quad (\text{éq II. 16})$$

Le nombre complexe F peut également être exprimé de la manière suivante :

$$[F]^2 = A^2 + B^2 \quad \text{et} \quad \tan \varphi = \frac{B}{A}$$

La phase du facteur de structure F est l'angle φ .

La détermination de la structure cristalline est principalement entravée par la nécessité de récupérer la phase associée à chaque facteur de structure. Il est impossible de reconstruire directement la distribution de densité électronique à partir des données de diffraction des rayons X sans avoir connaissance de la phase. Les maxima de cette distribution électronique correspondent aux positions des différents atomes dans la structure cristalline.

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

Diverses méthodes ont été développées pour résoudre ce problème et déterminer les phases nécessaires. Le choix de la méthode dépend largement des éléments constitutifs des molécules à résoudre. Les méthodes directes sont privilégiées dans le cas des structures organiques caractérisées par des facteurs de diffusion atomique similaires. En revanche, les méthodes de Patterson sont plus appropriées lorsque les différences de facteurs de diffusion atomique sont significatives, notamment pour les éléments lourds présents dans les structures inorganiques.

II.2.7.1.1. Méthodes de patterson (Méthode de l'atome lourd)

En cristallographie aux rayons X, l'objectif est de déterminer avec précision la position des atomes au sein d'un cristal. Certains de ces atomes, qualifiés d'« atomes lourds », possèdent un numéro atomique plus élevé. La méthode de Patterson se révèle particulièrement utile pour localiser ces atomes lourds. Cette méthode implique une transformation mathématique qui génère une carte de densité électronique en se basant sur les amplitudes au carré, $F^2(hkl)$, où chaque point de la carte représente un vecteur reliant une paire d'atomes (A et B) dans le cristal. De plus, l'intensité du pic de cette carte est centrée sur le vecteur reliant les positions des atomes A et B, proportionnellement au produit des numéros atomiques ($Z_A * Z_B$).

La méthode de Patterson se distingue notamment par sa capacité à résoudre le problème de la phase. Ainsi, l'identification et la caractérisation des pics d'intensité, associées à la connaissance du numéro atomique de l'atome lourd, permettent de déterminer précisément la position de cet atome dans la structure cristalline. Grâce à un processus itératif, il devient possible de déduire les positions atomiques d'autres éléments du cristal.

II.2.7.1.1 Méthodes directes

Un moyen essentiel pour l'approximation des phases des facteurs de structure en cristallographie aux rayons X est l'utilisation des méthodes directes. Ces techniques utilisent des calculs statistiques et probabilistes pour extraire les informations de la phase. Cela est nécessaire pour reconstruire les cartes de densité électronique, qui permettent de localiser les positions atomiques dans un cristal. Plusieurs hypothèses fondamentales sous-tendent cette approche. :

- Positivité de la densité électronique dans l'espace.
- L'indépendance des atomes et l'étroite relation entre la densité électronique et la position des atomes.
- Les étapes qui sont inhérentes aux amplitudes des facteurs structurels. Cela indique que les amplitudes des facteurs structurels contiennent les informations de phase.

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

Les méthodes directes utilisent généralement les grandeurs U et E liées directement aux facteurs de structure par:

$$U(hkl) = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j} \quad (\text{éq II. 17})$$

$$|E(hkl)|^2 = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j^2} \quad (\text{éq II. 18})$$

Le facteur de structure unitaire $U(hkl)$, le facteur de structure normalisé $E(hkl)$, le nombre d'atomes par maille n , le facteur de diffusion f_j de l'atome j .

La localisation d'atomes lourds ou relativement lourds est possible avec les deux méthodes de résolution, les méthodes directes et la méthode de Patterson. Le positionnement des atomes restants est fourni par la synthèse de Fourier différence itérative, qui peut être calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [|F_{obs}| - |F_{cal}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}] \quad (\text{éq II. 19})$$

La densité électronique calculée par ρ_{cal} est basée sur les positions de résolution et les facteurs de structure calculés F_{cal} . La densité électronique de ρ_{obs} est calculée à partir des facteurs de structure observés F_{obs} .

II.2.7.2 Affinement de la structure

La méthode des moindres carrés est utilisée dans le processus systématique d'affinement pour améliorer de manière itérative les positions atomiques approximatives initialement supposées. Sur la base des informations stéréochimiques, elle implique des essais approfondis pour s'assurer que toutes les distances interatomiques et tous les angles de liaison se situent dans les intervalles attendus. Les volumes des ellipsoïdes d'agitation thermique doivent également correspondre aux tailles des atomes voisins. Des paramètres tels que R_1 , ωR_2 et l'estimation GooF sont utilisés pour évaluer la progression de cet affinement.

II.2.7.2.1 Méthode des moindres carrés

La méthode des moindres carrés, qui permet d'adapter un modèle à un ensemble d'observations, est utilisée pour réaliser l'affinement structural. Ainsi, cette technique mathématique vise à déterminer le modèle le plus adapté à un ensemble de points de données. L'objectif est de réduire la somme des carrés des différences entre les valeurs prédites par le modèle

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

et les points de données observés. En d'autres termes, son objectif est de trouver un modèle qui provoque l'erreur totale la plus faible lors de la prédiction des données.

Pour réduire la fonction de fiabilité R, les méthodes d'affinement nécessitent la variation de certains paramètres de chaque atome (coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique):

$$R = \sum_s \omega_s (|F_s^{abs}| - K|F_s^{calc}|)^2 = \sum_s \omega_s \Delta F_s^2 \quad (\text{éq II. 20})$$

Le poids qui a été assigné à la réflexion est ω_s . Les facteurs observés et calculés ont un facteur d'échelle de S et k.

$$R = R(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n) \quad (\text{éq II. 21})$$

Lorsqu'on atteint le minimum de R, les dérivées $\frac{\partial R}{\partial x_i}$ sont toutes nulles et :

$$\sum_s \omega_s \Delta F_s \frac{\partial R}{\partial x_i} = 0 \Rightarrow \sum_s \omega_s \Delta F_s \frac{\partial |K F_s^{calc}|}{\partial x_i} = 0 \quad (\text{éq II. 22})$$

On peut trouver des valeurs approximatives pour les paramètres x'_i en déterminant la structure brute. Nous devons déterminer que $\Delta x_i = x_i - x'_i$ est l'ensemble des meilleures Pour les valeurs d'origine, nous avons :

$$\frac{\partial R}{\partial x_i} = \sum_s \omega_s \Delta F_s \frac{\partial |K F_s^{calc}|}{\partial x_i} \neq 0 \quad (\text{éq II. 23})$$

En premier lieu, vous pouvez écrire :

$$\Delta \left(\frac{\partial R}{\partial x_i} \right) = \sum_i \left| \frac{\partial}{\partial x_i} \left(- \sum_s \omega_s \Delta F_s \frac{\partial |K F_s^{calc}|}{\partial x_i} \right) \right| \Delta x_i = 0 \quad (\text{éq II. 24})$$

Les solutions du système d'équations linéaires N sont les meilleures x_i .

$$a_{ij} = \sum_s \omega_s \Delta F_s \frac{\partial |K F_s^{calc}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |K F_s^{calc}|}{\partial u_j}; y_i = \sum_s \omega_s \frac{\partial |K F_s^{calc}|}{\partial u_j} \quad (\text{éq II. 25})$$

Les équations standard du système sont : $a_{ij} \cdot \Delta x_i = y_i$. La résolution de ce système nécessite la réorientation de la matrice symétrique :

$$\Delta x_i = (\alpha_{ij})^{-1} y_i \quad (\text{éq II. 26})$$

On peut noter que chaque élément de la matrice a_{ij} est la somme d'un produit de dérivées partielles avec des signes aléatoires, ce qui simplifie le problème.

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

II.2.7.2.2 Facteur de fiabilité

La méthode des moindres carrés est utilisée pour effectuer l'affinement en ajustant les carrés des facteurs $F(hkl)$. Il est possible de calculer la précision des paramètres atomiques proposés en comparant les valeurs de $F(hkl)$ calculées et observées. Pour cela, on utilise le facteur de fiabilité R (pondéré) et le facteur de fiabilité R_ω (non pondéré). Un meilleur ajustement entre les données expérimentales et les paramètres atomiques proposés est indiqué par une valeur de ce R inférieur.

$$R = \sqrt{\frac{\sum(|F_{obs}|^2 - |F_{calc}|^2)^2}{\sum(|F_{obs}|^2)}} \quad (\text{éq II. 27})$$

$$R_\omega = \sqrt{\frac{\sum \omega(|F_{obs}|^2 - |F_{calc}|^2)^2}{\sum \omega(|F_{obs}|^2)}} \quad (\text{éq II. 28})$$

Le facteur de structure observé est appelé F_{obs} , tandis que le facteur de structure calculé est appelé F_{calc} . Le facteur de pondération ω est lié à la mesure F_{obs} du facteur de structure fourni par :

$$\omega = \frac{1}{[\sigma^2(F_{hkl}^2) + (a\rho)^2 + b\rho]} \quad (\text{éq II. 29})$$

Où les constantes a et b sont présentes.

$$\rho = \frac{2F_{hkl}^2 + \text{Max}(F_{obs,0})}{3} \quad (\text{éq II. 30})$$

Les valeurs de R_1 et ωR_2 tendent vers zéro à mesure que la concordance entre les F_{calc} et F_{obs} augmente.

II.2.7.2.3 L'estimation du facteur de variance de Goodness (GooF)

Le facteur GooF (Goodness of Fit), qui complète le facteur R en donnant des indications supplémentaires sur la qualité d'un modèle atomique affiné, est une autre méthode utilisée par le programme LSFM (least-Squares-Full-Matrix) pour fournir des informations sur l'écart entre le modèle calculé et la structure réelle lorsqu'il s'agit de déterminer si le raffinement est significatif.

La définition du facteur GooF (S) est la suivante :

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum \omega(|F_{obs}|^2 - |F_{calc}|^2)^2}{n - p}} \quad (\text{éq II. 31})$$

Chapitre II : Techniques de caractérisation expérimentale

N et p : les nombres de réflexions qui ont été affinées.

Un facteur GooF proche de 1 indique un excellent ajustement, ce qui indique que l'échantillon décrit avec précision l'arrangement atomique du cristal et que l'affinement a été réussi.

II.2.7.2.4 Synthèse de Fourier

En raison du pouvoir de diffusion limité des atomes d'hydrogène, les coordonnées des atomes d'hydrogène sont déterminées théoriquement par rayons X ou par synthèse de Fourier. L'avantage de cette synthèse différence de Fourier est qu'une carte des différences permet de mettre en évidence les divergences du modèle de structure proposé par rapport à la réalité, telles que les atomes manquants, malgré des phases légèrement erronées. Les coefficients de Fourier sont définis comme suit :

$$\Delta F = F_{obs} - F_{calc} \quad (\text{éq II. 32})$$

Où : Les facteurs de structure calculés et observés sont F_{calc} et F_{obs} .

Les phases de F_{calc} obtenues grâce aux affinements doivent être utilisées dans le calcul de la synthèse des différences. Après avoir été appliquées aux deux F_{obs} et F_{calc} , les coefficients de Fourier sont définis comme :

$$\Delta F = (|F_{obs}| - |F_{calc}| e^{i\varphi_{calc}}) \quad (\text{éq II. 33})$$

La phase de calcul du facteur de structure est appelée φ_{calc} .

L'expression de la fonction de synthèse différence est la suivante :

$$\Delta\rho = \rho_{obs} - \rho_{calc} = \rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \Delta F_{hkl} e^{[-2\pi i(hx+ky+lz)]} \quad (\text{éq II. 34})$$

II.2.8 Principaux résultats de l'analyse DRX

Le diagramme DRX fournit d'abord l'identité du matériau et sa phase. D'autres paramètres liés à la structure du matériau peuvent être déduits en connaissant les positions des pics, leurs intensités, les d_{hkl} et les h, k, comme :

- Paramètres de maille.
- Taille moyenne et orientation préférentielle des grains.
- Forme géométrique des grains.
- Facteur d'absorption et facteur de structure.
- Intensité des contraintes.

Référence du chapitre II

- [1] I. Taleb, Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, appliquée au sérum pour le diagnostic de carcinome hépatocellulaire chez les patients atteints de cirrhose., These de doctorat, Reims, 2013. <https://www.theses.fr/2013REIMP201> (accessed January 20, 2024).
- [2] S. Cortes, INFRARED SPECTROSCOPY (IR), (2003).
- [3] K.B. Beć, J. Grabska, C.W. Huck, Chapter One - Physical principles of infrared spectroscopy, in: D. Cozzolino (Ed.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, 2022: pp. 1–43. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2020.08.001>.
- [4] S. Khalid, Infrared Spectroscopy, in: *Practical Guide to Materials Characterization*, John Wiley & Sons, Ltd, 2022: pp. 183–197. <https://doi.org/10.1002/9783527838820.ch8>.
- [5] S. Szymański, P. Bernatowicz, Principles of NMR Spectroscopy, in: S. Szymański, P. Bernatowicz (Eds.), *Classical and Quantum Molecular Dynamics in NMR Spectra*, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 7–83. https://doi.org/10.1007/978-3-319-90781-9_2.
- [6] K. Tashiro, NMR Method, in: K. Tashiro (Ed.), *Structural Science of Crystalline Polymers: Basic Concepts and Practices*, Springer Nature, Singapore, 2022: pp. 733–767. https://doi.org/10.1007/978-981-15-9562-2_7.
- [7] D.-Q. Sandrine, Cours de Résonance Magnétique Nucléaire. Chimie Organique, École Normale Supérieure de Lyon, n.d. <https://www.electronique-mixte.fr/wp-content/uploads/2018/07/Formation-Traitement-du-signal-cours-1.pdf>.
- [8] C. Vogt, C.S. Wondergem, B.M. Weckhuysen, Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy, in: I.E. Wachs, M.A. Bañares (Eds.), *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization*, Springer International Publishing, Cham, 2023: pp. 237–264. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_11.
- [9] N. Azad, Chapter 4. UV–visible spectroscopy, in: *Chapter 4. UV–Visible Spectroscopy*, De Gruyter, 2023: pp. 59–80. <https://doi.org/10.1515/9783110794816-004>.
- [10] İ. Muz, M. Kurban, M. Dalkilic, DFT and TD-DFT studies of new pentacene-based organic molecules as a donor material for bulk-heterojunction solar cells, *J Comput Electron* 19 (2020) 895–904. <https://doi.org/10.1007/s10825-020-01493-7>.
- [11] R.H. Blessing, Data Reduction and Error Analysis for Accurate Single Crystal Diffraction Intensities, *Crystallography Reviews* 1 (1987) 3–58. <https://doi.org/10.1080/08893118708081678>.
- [12] M. Jean-Luc, *Caractérisation expérimentale des matériaux : II : Analyse par rayons X, électrons et neutrons*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1998.
- [13] P. Jean, *DIFFRACTION DES RAYONNEMENTS. Introduction aux concepts et méthodes - Jean Protas*, n.d. <https://www.decitre.fr/livres/diffraction-des-rayonnements-9782100041442.html> (accessed January 20, 2024).
- [14] B. Barbrel, *La diffusion Thomson X comme diagnostic pour les plasmas denses et tièdes*, (2009).

Référence du chapitre II

- [15] C. Fabre, ATOMES ET LUMIERE INTERACTION MATIERE RAYONNEMENT version 2011, (2011). <https://hal-sfo.ccsd.cnrs.fr/sfo-00355926> (accessed January 20, 2024).
- [16] C. Giacovazzo, Fundamentals of Crystallography - Google Livres, 2e edition (Ed. C. Giacovazzo), Oxford University press: Oxford, 2002. (accessed January 20, 2024).
- [17] J.-L. Martin, A. George, Caractérisation expérimentale des matériaux, PPUR presses polytechniques, 1998.
- [18] L.V. Azároff, Polarization correction for crystal-monochromatized X-radiation, Acta Cryst 8 (1955) 701–704. <https://doi.org/10.1107/S0365110X55002156>.
- [19] P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich, Calculation of absorption corrections for camera and diffractometer data, Acta Cryst 18 (1965) 1035–1038. <https://doi.org/10.1107/S0365110X65002487>.
- [20] G.T. DeTitta, ABSORB: An absorption correction program for crystals enclosed in capillaries with trapped mother liquor, J Appl Cryst 18 (1985) 75–79. <https://doi.org/10.1107/S0021889885009864>.
- [21] A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews, A semi-empirical method of absorption correction, Acta Cryst A 24 (1968) 351–359. <https://doi.org/10.1107/S0567739468000707>.
- [22] H.D. Flack, An experimental absorption–extinction correction technique, Acta Cryst A 33 (1977) 890–898. <https://doi.org/10.1107/S0567739477002198>.
- [23] R.H. Blessing, Outlier Treatment in Data Merging, J Appl Cryst 30 (1997) 421–426. <https://doi.org/10.1107/S0021889896014628>.
- [24] N. Walker, D. Stuart, An empirical method for correcting diffractometer data for absorption effects, Acta Cryst A 39 (1983) 158–166. <https://doi.org/10.1107/S0108767383000252>.
- [25] S. Parkin, B. Moezzi, H. Hope, XABS2: an empirical absorption correction program, J Appl Cryst 28 (1995) 53–56. <https://doi.org/10.1107/S0021889894009428>.
- [26] G.M. Sheldrick, A short history of *SHELX*, Acta Crystallogr A Found Crystallogr 64 (2008) 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
- [27] V. Pecharsky, P. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural characterization of Materials Springer ScienceIBusiness Media, New York (2005).
- [28] G.D. Martin, X-ray Scattering Data Processing and Analysis, Los Alamos National Laboratory (LANL), Los Alamos, NM (United States), 2023.
- [29] V. Oriol, R. Jordi, XRD Data Visualization, Processing and Analysis with d1Dplot and d2Dplot Software Packages, MDPI 62 (2020) 9. <https://doi.org/10.3390/proceedings2020062009>.
- [30] E.P. Office, European publication server, (n.d.). <https://data.epo.org/publication-server/document?iDocId=6071995&iFormat=0> (accessed January 22, 2024).
- [31] P. Guccione, M. Lopresti, M. Milanesio, R. Caliandro, Multivariate Analysis Applications in X-ray Diffraction, Crystals 11 (2021) 12. <https://doi.org/10.3390/cryst11010012>.

Référence du chapitre II

- [32] T. Weigel, C. Funke, M. Zschornak, T. Behm, H. Stöcker, T. Leisegang, D.C. Meyer, X-ray diffraction using focused-ion-beam-prepared single crystals, *J Appl Cryst* 53 (2020) 614–622. <https://doi.org/10.1107/S1600576720003143>.
- [33] G. Yang, G. Wang, W. Xiang, M. Khizar, Y. Guan, Y. Sun, D. Mei, C. Jiang, B. Gray, XRD analysis of high purity germanium single crystals grown by Czochralsk method, 2012 (2012) A24.004.
- [34] E. Bykova, Single-crystal X-ray diffraction at extreme conditions in mineral physics and material sciences, Universitaet Bayreuth (Germany), 2015.
- [35] E. Malicka, R. Sitko, B. Zawisza, J. Heimann, D. Kajewski, A. Kita, Nondestructive analysis of single crystals of selenide spinels by X-ray spectrometry techniques, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399 (2011) 3285–3292.
- [36] C. Tsuboi, F. Kimura, T. Tanaka, T. Kimura, Single-Crystal X-ray diffraction analysis of microcrystalline powders using magnetically oriented microcrystal suspensions, *Crystal Growth & Design* 16 (2016) 2810–2813.
- [37] J. Moreno, Study of growth and properties of Aluminium Nitride grown on silicon substrate by molecular beam epitaxy : application to bulk acoustic wave resonators and prospects regarding integrated heterostructures on silicon, (2009).
- [38] La diffraction des rayons X | Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, (n.d.). <https://www.lise.upmc.fr/diffractionx> (accessed January 23, 2024).
- [39] R.H. Blessing, Data reduction and error analysis for accurate single crystal diffraction intensities, *Crystallography Reviews* 1 (1987) 3–58.
- [40] A.B. Voufack, Modélisation multi-technique de la densité électronique, Université de Lorraine, 2018.

Chapitre III :
Méthodes de chimie
quantique

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

Introduction

La chimie quantique est un domaine passionnant et fondamental de la chimie qui étudie les propriétés des atomes et des molécules à l'échelle atomique et subatomique. Elle est basée sur les idées de la théorie révolutionnaire connue sous le nom de mécanique quantique, qui a été développée au début du XXe siècle et qui décrit comment les particules subatomiques interagissent et se comportent.

Les chimistes utilisent l'arsenal théorique de la chimie quantique pour explorer le monde microscopique de la matière. Ces méthodes permettent aux chercheurs de prédire et de comprendre de nombreuses propriétés moléculaires, y compris les structures électroniques, l'énergie, les liaisons chimiques et les réactions chimiques [1,2].

Ce chapitre explorera l'univers captivant des techniques de chimie quantique. Pour mieux comprendre les concepts fondamentaux sous-jacents à ces méthodes, nous commencerons par une brève présentation des principes fondamentaux de la mécanique quantique. Ensuite, nous mettrons l'accent sur les avantages, les inconvénients et les applications particulières des différentes méthodes de calcul utilisées en chimie quantique. Est-ce que vous êtes prêt à entrer dans ce domaine captivant où la physique et la chimie travaillent ensemble afin de découvrir les mystères de l'infiniment petit ? Par conséquent, entrez dans le monde de la chimie quantique !

III.1 Fondement de la mécanique quantique

La mécanique quantique est un domaine fondamental de la physique qui étudie à l'échelle microscopique le comportement des particules subatomiques et des systèmes. C'est une méthode qui y'a été imposé par une expérience au début du XXe siècle dans le but d'améliorer notre compréhension des phénomènes observés au niveau des atomes, des molécules et des particules élémentaires.

La mécanique quantique s'applique aux objets de petite taille comme les électrons, les protons, les photons et les atomes, contrairement à la physique classique, qui décrit le comportement des objets à grande échelle. Les fondements de cette discipline comprennent [3–5]

- Le concept de dualité onde-particule a été introduit dans la mécanique quantique. Cela signifie que les particules subatomiques peuvent se comporter à la fois comme des ondes et comme des particules matérielles. Cela indique que les particules peuvent avoir des comportements à la fois corpusculaires et ondulatoires, ce qui a un impact significatif sur leur comportement et leurs interactions.

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

- L'équation de Schrödinger est l'équation clé de la mécanique quantique [6]. Elle explique comment les systèmes quantiques évoluent dans le temps et permet de calculer la fonction d'onde, qui représente l'état quantique d'une particule ou d'un système. L'équation de Schrödinger est essentielle pour prédire le comportement des systèmes moléculaires et des particules subatomiques.
- État quantique et fonction d'onde : L'état quantique d'un système quantique est représenté par une fonction mathématique connue sous le nom de fonction d'onde. La fonction d'onde contient des informations sur la position, l'énergie et le moment cinétique du système.
- Le principe de superposition est un concept clé de la mécanique quantique. Selon ce principe, un système quantique peut exister simultanément dans plusieurs états à la fois jusqu'à ce qu'une mesure soit effectuée. Lorsqu'une mesure est prise, le système "s'effondre" dans l'un des états possibles.
- Selon le principe d'indéterminabilité d'Heisenberg, il est impossible de mesurer simultanément la position et la quantité de mouvement (impulsion) d'une particule avec une précision infinie. La précision de ces mesures est limitée.

De nombreux domaines, tels que la physique atomique, la chimie quantique, l'électronique quantique, l'informatique quantique et la théorie des particules élémentaires, sont profondément influencés par la mécanique quantique. Elle a révolutionné notre compréhension de la matière et du comportement de la lumière, et ses applications pratiques sont devenues essentielles dans de nombreux domaines de la technologie contemporaine [7].

III.2 Equation de Schrödinger

L'un des principaux piliers de la chimie quantique est l'équation de Schrödinger. Elle est essentielle à la description et à la compréhension du comportement des particules subatomiques et des systèmes atomiques et moléculaires. L'équation de Schrödinger est utilisée en chimie quantique pour calculer la fonction d'onde électronique d'un système moléculaire, ce qui permet de déterminer ses propriétés électroniques et moléculaires.

En 1926, Schrödinger, un physicien autrichien, a suggéré une équation pour déterminer la fonction d'onde d'un système. La fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$ décrit l'évolution des particules dans le système de N au cours du temps t, avec leurs positions représentées par $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) \quad (\text{éq III. 1})$$

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

Qui est connue sous le nom d'équation de Schrödinger [8], qui est dépendante du temps et où H est le coefficient hamiltonien du système. C'est une équation différentielle de deuxième ordre extrêmement difficile à résoudre en général. En mécanique classique, elle représente l'équivalent de l'équation de Newton en mécanique quantique $\vec{F} = m\vec{a}$ et permet de déterminer l'évolution dans le temps d'un système particulier.

Les forces qui créent un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps pour un atome ou une molécule isolée (pas de champs externes variables en fonction du temps, pas de forces gravitationnelles faibles et négligeables, pas d'interaction entre les électrons et les spins nucléaires). Les solutions $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$ peuvent être écrites ainsi :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{éq III. 2})$$

En résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps, l'énergie E est associée à la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{éq III. 3})$$

Résolution qui n'est autre que l'équation aux valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien H. Les états stationnaires du système liés aux énergies E_i sont définis comme les fonctions Ψ_i , solutions de l'équation (éq III.3). L'état fondamental du système est connu sous le nom d'état $\Psi_{(0)}$ associé à l'énergie la plus basse E_0 . Selon l'équation de Schrodinger, si un système contient N noyaux et n électrons qui ne sont pas liés au temps, l'énergie est E et l'hamiltonien du système est H.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 + V(\vec{r}, t) \quad (\text{éq III. 4})$$

$$\hat{H} = T_n + T_e + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{éq III. 5})$$

$$V = V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{éq III. 6})$$

$$\hat{H} = T_e + V_{en} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (\text{éq III. 7})$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (\text{éq III. 8})$$

[1]

[2]

[3]

[4]

[5]

D'où :

- \hbar : La constante de Planck réduite ($\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)
- ∇_k^2 : L'opérateur Laplacien, $\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

- $V(\vec{r}, \vec{R})$: Le potentiel d'interactions électrostatiques où \vec{r} représente la position des électrons et \vec{R} la position des noyaux.
- m_e : La masse de l'électron.
- e : La charge de l'électron.
- M_A : La masse du noyau A.
- r_{kA} : La distance séparant le $K^{\text{ième}}$ électron du $A^{\text{ième}}$ noyau.
- r_{kl} : La distance séparant le $K^{\text{ième}}$ électron du $L^{\text{ième}}$ électron.
- R_{AB} : La distance séparant les noyaux A et B avec leurs charges qui sont respectivement Z_A et Z_B .
- ϵ_0 : La constante de permittivité du vide, avec $4\pi\epsilon_0 = 1.11265 \cdot 10^{-10} J^{-1} C^2 m^{-1}$.

Les cinq termes de l'équation sont :

- T_e [1] : énergie cinétique des électrons.
- V_{en} [2] : énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux.
- V_{ee} [3] : énergie de répulsion électrostatique entre électrons.
- T_n [4] : énergie cinétique des noyaux.
- V_{nn} [5] : énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

III.3 Approximations et méthodes de calcul

En chimie quantique, résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes réels est souvent extrêmement difficile en raison de la complexité mathématique de cette équation. Par conséquent, diverses approximations sont utilisées pour rendre les méthodes de chimie quantique plus réalisables sur le plan computationnel et simplifier les calculs.

III.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

En chimie quantique, l'approximation des noyaux fixes, également appelée approximation Born-Oppenheimer, est une méthode importante qui simplifie le calcul des énergies électroniques des molécules en supposant que les noyaux atomiques sont fixes par rapport aux électrons [9]. La grande différence de masse entre les noyaux (qui ont une masse beaucoup plus grande) et les électrons (qui ont une masse beaucoup plus petite) sert de base à cette approximation.

L'idée fondamentale de l'approximation des noyaux fixes est que les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux, ce qui signifie qu'ils s'adaptent immédiatement à la configuration spatiale des noyaux. Ainsi, lors du calcul des énergies électroniques, les mouvements des noyaux sont ignorés, ce qui simplifie considérablement l'équation de Schrödinger. Alors, pour cette

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

approximation de BO, la solution de l'équation de Schrödinger qui est la fonction d'onde peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_R(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{R}) \quad (\text{éq III. 9})$$

Ou $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ représente la fonction d'onde totale avec n électrons et N noyaux. Tandis que, $\Psi_R(\vec{r})$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés et qui ne dépend pas de leurs mouvements ; $\Phi(\vec{R})$ est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux dans le champ moyen des électrons ; r et R se sont les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement.

L'équation de Schrödinger devient :

$$\hat{H}^e \Psi_R(\vec{r}) = E_R^e \Psi_R(\vec{r}) \quad (\text{éq III. 10})$$

Avec cette approximation l'hamiltonien de l'équation de Schrödinger devient un hamiltonien électronique :

$$\hat{H}^e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{éq III. 11})$$

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{1}{r_{kl}} \quad (\text{éq III. 12})$$

Tandis que l'énergie de Born-Oppenheimer est la somme de l'énergie électronique et du terme d'interaction noyaux-noyaux qui est traité comme une constante. (Le terme d'énergie cinétique des noyaux disparaît totalement)

$$E_R^e = E_R + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{éq III. 13})$$

Le terme $\sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{1}{r_{kl}}$ c'est un opérateur de l'interaction électron-électron biélectronique ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction. Pour résoudre ce problème nous appliquons l'approximation orbitale.

III.3.2 Approximation orbitale

L'approximation orbitale, également appelée approximation des orbitales moléculaires (MO), est une approche fondamentale en chimie quantique pour simplifier la description des propriétés électroniques des molécules. Elle repose sur l'idée de représenter les fonctions d'onde

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

électroniques dans une molécule en utilisant une combinaison linéaire d'orbitales atomiques des atomes constitutifs. Cette méthode permet de résoudre de manière plus gérable l'équation de Schrödinger électronique, tout en capturant les aspects essentiels de la structure électronique.

La fonction d'onde électronique Ψ_e est une fonction qui dépend des coordonnées de tous les électrons du système, et nous la nommerons désormais Ψ . Ψ est une fonction à $2n$ variables, communément appelée $\Psi(1,2,\dots,2n)$, si $2n$ est le nombre d'électrons ($2n$ est choisi ici par commodité).

L'approximation orbitale, introduite par Hartree [10], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1,2,\dots,2n)$ en un produit de $2n$ fonctions monoélectroniques, de sorte que :

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \prod_{i=1}^{2n} \phi_i(i) \quad (\text{éq III. 14})$$

Avec, l'indice i désigne l'orbital i

L'hamiltonien du système s'écrit sous la forme de la somme des hamiltonien nanoélectronique :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n h_i \quad (\text{éq III. 15})$$

$$\hat{h}_i \phi_i(i) = \epsilon_i \phi_i(i) \quad (\text{éq III. 16})$$

L'énergie totale est la somme des énergies de chaque électron :

$$E = \sum_{i=1}^n n_i \epsilon_i \quad (\text{éq III. 17})$$

Ou, ϵ_i énergie de l'électron décrit par l'OM ϕ_i et n_i représente l'occupation de l'OM.

Cette approximation est aussi appelée approximation des électrons indépendant, puisque chaque électron peut être décrit par une fonction d'onde monoélectronique qui lui est propre. Donc chaque électron peut être traité indépendamment des autres électrons du système c-à-d, que l'électron i n'interagit pas avec le $n-1$ autre électron. Il ressent leur influence mais avec un potentiel moyen généré par les autres électrons.

Le spin n'est pas décrit par la fonction d'onde car son terme est absent de l'hamiltonien électronique. Ainsi, la coordonnée de spin s doit être introduite, et elle prendra les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$ pour décrire complètement la distribution des électrons. En mécanique classique, le spin n'a pas d'équivalent car il est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique.

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

$\alpha(s)$ sera la fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+) z et $\beta(s)$ sera la fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (-) z.

Ainsi, la fonction d'onde électronique est composée d'une partie orbitale, d'une partie spatiale et d'une partie spin. La fonction est appelée une spin-orbitale et elle est écrite :

$$\phi(r, s) = \chi(r)\varpi(s) \quad (\text{éq III. 18})$$

Notons que r est la coordonnée d'espace et s et la coordonnée de spin.

La fonction d'onde polyélectronique Ψ la plus simple pour un système à 2n électrons sera donc le produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \dots \phi_{2n}(2n) \quad (\text{éq III. 19})$$

Cependant, l'équation susmentionnée ne peut pas encore être utilisée pour définir un système polyélectronique car elle ne prend pas en compte ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli [10]. Cela a démontré que la fonction d'onde totale du système pour les fermions (particules à demi-spin) doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons on a, par exemple :

$$\Psi(1,2, \dots, i, \dots, K, \dots, 2n) = -\Psi(1,2, \dots, i, \dots, K, \dots, 2n) \quad (\text{éq III. 20})$$

Le principe d'exclusion de Pauli et l'indiscernabilité des électrons imposent à une telle fonction de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale. Cependant, dans la formulation de la fonction d'onde de Hartree, cela n'est pas le cas car l'électron i occupe précisément la spin-orbitale i.

Hartree et Fock ont généralisé cette idée en démontrant que si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales, le principe d'exclusion de Pauli est respecté [11,12]; on obtient alors le "déterminant de Slater". Sachant que, dans les calculs théoriques en chimie, on est souvent amené à remplacer les fonctions hydrogénoïdes par des fonctions plus simples : orbitales de Slater tel que, ces orbitaux représentent correctement le comportement d'électrons dans les régions les plus touché par la liaison chimique (les couches de valences).

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(X_1) & \phi_2(X_2) & \dots & \phi_{2n}(X_{2n}) \\ \phi_1(X_2) & \phi_2(X_2) & \dots & \phi_{2n}(X_{2n}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(X_{2n}) & \phi_2(X_{2n}) & \dots & \phi_{2n}(X_{2n}) \end{vmatrix} \quad (\text{éq III. 21})$$

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

Notons que :

- $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ est le facteur de normalisation.
- X_i représentent les coordonnées d'espace et de spin.
- $\phi_i(X_i)$ les spins orbitaux sont orthonormés.
- $2n$ représentent le nombre d'électrons.

La forme déterminante de la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons car l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui change le signe du déterminant. D'autre part, les spin-orbitales ϕ_i doivent être distinctes les unes des autres car sinon, le déterminant (éq III. 21) s'annule.

Ensuite, le défi consiste à trouver les spin-orbitales les plus efficaces pour fournir au système l'énergie la moins élevée possible, conformément au principe variationnel. Pour atteindre cet objectif, la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock est utilisée.

III.4 Méthode de Hartree-Fock

En utilisant la méthode des variations, on peut déterminer l'énergie effective électronique à partir de l'Hamiltonien électronique fourni par l'équation (éq III.12) et de la forme de la fonction d'onde équation (éq III.15). La méthode variationnelle vise à obtenir la meilleure fonction d'onde en réduisant l'énergie électronique effective par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. Cette notion a permis à Fock et Slater de créer les équations de Hartree-Fock de manière indépendante et simultanée [13]. Le système d'équations de Hartree-Fock se simplifiera sous la forme suivante (éq III.22) si on se limite à des systèmes à couches fermées (« closed shells »), c'est-à-dire sans électrons célibataires. Ce système ne prendra en compte que les orbitales spatiales Φ . Le spin est utilisé uniquement lors du remplissage des orbitales ou il y'a la mise en place de deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité "aufbau").

$$F_i(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (\text{éq III. 22})$$

Sachant que, ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock donné par l'équation (éq III.23) suivante :

$$F_i = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (\text{éq III. 23})$$

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

Le terme $h(1)$ utilisé dans l'équation (éq III.23) représente l'opérateur pour un électron. Il fait référence au mouvement de l'électron ainsi qu'aux interactions électron-noyaux. L'expression de $h(1)$ est :

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (\text{éq III. 24})$$

Le terme J_j qui fait référence à l'opérateur Coulombien et qui correspond à l'intégrale de Coulomb possédant l'équation suivante :

$$J_j = \int \phi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) d\tau_{12} \quad (\text{éq III. 25})$$

Le terme K_j est un opérateur d'échange et qui correspond à l'intégrale d'échange suivante :

$$K_j = \int \phi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_{12} \quad (\text{éq III. 26})$$

Alors que l'intégrale d'échange K_j résulte de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde, l'intégrale de Coulomb J_j possède un analogue classique. Les interactions entre les électrons sont décrites par les intégrales de Coulomb et d'échange.

La somme de toutes les orbitales occupées donne l'énergie électronique totale, qui est écrite dans l'hypothèse des couches fermées.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{éq III. 27})$$

Où

$$I_j = \int \phi_j(1) \left(-\frac{1}{2}\nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right) \phi_j(1) d\tau_{12} \quad (\text{éq III. 28})$$

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_{12} \quad (\text{éq III. 29})$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(2) \phi_j(1) d\tau_{12} \quad (\text{éq III. 30})$$

Ainsi, les équations de Hartree-Fock sont constituées d'un ensemble d'équations intégral-différentielles combinées et ne peuvent être résolues qu'à l'aide d'une méthode itérative. Le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} soient définies en fonction des orbitales ϕ_i et ϕ_j montre le couplage. Cela signifie que nous devons connaître les résultats des orbitales ϕ_j pour trouver $F_i(1)$ dans l'équation (éq III.23).

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

Les itérations sont répétées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire, ce qui est connu par la méthode de champ auto cohérent (SCF = Self Consistent Field) [14]. Ces équations peuvent être interprétées comme des équations de Schrödinger pour les électrons évoluant dans le champ des noyaux et les autres électrons du système. Les valeurs propres de ces équations sont les énergies monoélectroniques ε_i associées à leurs fonctions propres et les orbitales de spin.

Le problème ici c'est que les ϕ_i (OM) sont des fonctions quelconques et n'ont donc pas une expression mathématique simple comme les OA des hydrogénoïdes.

III.5 Approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan

Nous avons découvert que la résolution d'un ensemble d'équations différentielles non linéaires permet d'obtenir les orbitales moléculaires idéaux. Si l'on souhaite obtenir des orbitales spin-moléculaires analytiques, il est nécessaire de résoudre les équations de Hartree-Fock de manière approchée en utilisant des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques pour les orbitales moléculaires.

La solution la plus simple et la plus utilisée consiste à développer chaque OM ϕ_i comme une Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (initiale de l'expression anglaise : linear contribution of atomic orbitals : LCAO) des différents atomes constituant la molécule. L'approximation LCAO suggérée par Mulliken [15] consiste à créer un jeu limité d'orbitales (OA) noté χ_μ qui servira de base pour le développement des orbitales moléculaires ϕ_i (ici, on ne considère que la partie spatiale des spin-orbitales).

En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall et indépendamment Roothaan ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et, par conséquent, résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [16]. Les équations de Hartree-Fock-Roothaan sont les nouvelles équations obtenues dans cette approximation.

On va considérer qu'une base de développement de n orbitales moléculaires $\phi_i(r)$ d'un système à couches fermées comportant $2n$ électrons est servi par un ensemble de m orbitales atomiques χ_m . Alors, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales monoélectroniques atomiques. Ceci est exprimé par l'équation suivante :

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (\text{éq III. 31})$$

Les coefficients $C_{\mu i}$ représentent les poids des orbitales moléculaires exprimées en termes de fonctions de base. Idéalement, cette expansion devrait être infinie. Cependant, en pratique, il est clairement impossible de construire une base d'orbitales χ infinie. Les Orbitales Atomiques (OA) sont localisées sur les atomes (d'où leur nom) et leur symbole indique l'atome auquel elles sont associées. Il est important de noter que malgré le terme "orbitales atomiques", celles-ci ne correspondent pas toujours aux orbitales auto-cohérentes de l'atome isolé. Grâce à cette approche, les orbitales i sont réparties sur toute la molécule, c'est pourquoi on les appelle "orbitales moléculaires". La terminologie couramment utilisée pour décrire les orbitales moléculaires (OM) obtenues en optimisant les coefficients des fonctions de base atomiques qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) est LCAO-MO. De plus, les orbitales moléculaires doivent satisfaire aux conditions de normalisation et d'orthogonalité mutuelle, formulées comme suit :

$$N_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m C_{\mu i} C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (\text{éq III. 32})$$

Où δ_{ij} est le symbole de Kronecker qui est une fonction utilisée en algèbre linéaire, en théorie des matrices. $S_{\mu\nu}$ est communément appelée intégrale de recouvrement des orbitales χ_{μ} et χ_{ν} s'écrit comme suit :

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) dV_1 \quad (\text{éq III. 33})$$

Après avoir effectué ce changement dans les équations de Hartree-Fock, on arrive aux équations de Hartree-Fock-Roothan où le principe variationnel est appliqué à nouveau : l'énergie totale ε est diminuée par rapport aux coefficients de développement, ce qui donne les équations :

$$\sum_{\nu} [F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] C_{\mu i} = 0 \quad (\text{éq III. 34})$$

Les coefficients des orbitales moléculaires noté $i = 1, 2, \dots, m$ et les coefficients des orbitales atomiques noté $\mu = 1, 2, \dots, m$. On aura :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad (\text{éq III. 35})$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) h(1) \chi_{\nu}(1) dV_1 \quad (\text{éq III. 36})$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\rho} P_{\lambda\rho} \left[\iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\rho}(2) - \frac{1}{2} \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\lambda}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\nu}(2) \chi_{\rho}(2) \right] dV_1 dV_2$$

$$(\text{éq III. 37})$$

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

Et

$$P_{\lambda\rho} = 2 \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i} C_{\rho i} \quad (\text{éq III. 38})$$

L'équation (éq III.38) représente la matrice de densité. Connu aussi par matrice de population pour ce système à couches fermées. La sélection de la base composée d'orbitales atomiques χ_{μ} est cruciale car elle affecte la précision des résultats et le temps de calcul nécessaire pour les obtenir. Ce système d'équations construit par m équations à $m+1$ inconnues (les coefficients $C_{\mu i}$ et ε_i relatifs) est appelé équation Séculaire du système et écrit de la manière suivante :

$$\begin{aligned} (F_{11} - \varepsilon_i S_{11})c_{1i} + (F_{12} - \varepsilon_i S_{12})c_{2i} + \dots + (F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m})c_{mi} &= 0 \\ (F_{21} - \varepsilon_i S_{21})c_{1i} + (F_{22} - \varepsilon_i S_{22})c_{2i} + \dots + (F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m})c_{mi} &= 0 \\ (F_{31} - \varepsilon_i S_{31})c_{1i} + (F_{32} - \varepsilon_i S_{32})c_{2i} + \dots + (F_{3m} - \varepsilon_i S_{3m})c_{mi} &= 0 \\ \dots & \\ (F_{m1} - \varepsilon_i S_{m1})c_{1i} + (F_{m2} - \varepsilon_i S_{m2})c_{2i} + \dots + (F_{mm} - \varepsilon_i S_{mm})c_{mi} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{éq III. 39})$$

Pour que ce système admette des solutions, il faut que son déterminant soit nul. Pour cela on commence tout d'abords par développer ce déterminant (éq III.40). Par la suite, trouver les racines (ε_i) qui l'annulent. Alors, chaque racine trouvée sera injectée une par une dans les dernières équations de Hartree-Fock- Roothaan dans le but d'obtenir les coefficients $C_{\mu i}$.

$$\begin{bmatrix} F_{11} - \varepsilon_i S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_i S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i S_{mm} \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{éq III. 40})$$

Étant donné que les éléments de la matrice $F_{\mu\nu}$ sont quadratiques dans les $C_{\mu i}$, le système n'est linéaire qu'en apparence. Cependant, pour le résoudre, on suppose qu'il est linéaire et qu'il travaille de manière auto-cohérente. Il est également noté que contrairement aux équations intégral-différentielles de Hartree-Fock, le système d'équations [17] est un système d'équations algébriques qui peut également s'écrire sous la forme matricielle ci-dessous :

$$FC = SCE \quad (\text{éq III. 41})$$

Ces équations deviennent par une transformation orthogonale :

$$F^t C^t = C^t E^t \quad (\text{éq III. 42})$$

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

Ce qui n'est rien d'autre qu'une équation avec des valeurs et des vecteurs propres qui peut être facilement résolue par les ordinateurs. La matrice carrée des coefficients de développement est C , tandis que le vecteur d'énergie des orbitales est E .

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \dots & C_{mm} \end{bmatrix} \quad (\text{éq III. 43})$$

- Les orbitales atomiques sont représentées par des lignes.
- Les orbitales moléculaires sont représentées par des colonnes.

Il est possible de résoudre les équations de Roothaan de manière itérative à plusieurs niveaux :

- Soit en utilisant des méthodes numériques appropriées pour calculer l'ensemble $H_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}$ et $G_{\mu\nu}$. On a dans ce cas une méthode appelée *ab initio*.
- Soit en négligeant un certain nombre d'intégrales et en utilisant des données expérimentales pour paramétrer les intégrales restantes. Ce type de techniques est appelé *semi-empirique*.

III.6 Les fonctions de base

Les méthodes *ab initio* permettent d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger sans données expérimentales ni paramètres de lissage. Cependant, l'introduction d'un ensemble de fonctions de base est une des approximations inhérentes à ces méthodes.

Selon l'approximation LCAO, l'équation (éq III.31) définit les orbitales moléculaires Hartree-Fock comme des combinaisons linéaires de fonctions monoélectroniques prédéfinies. Le compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs a conduit au choix de ces fonctions.

Les types de fonctions de base, également appelées orbitales atomiques, les plus couramment utilisés dans le calcul de la structure électronique sont les suivants :

- Les orbitales de type Slater, également appelés STO (en anglais) [18].
- Les orbitales de type Gaussienne, également appelés GTO en anglais [19].

Les orbitales de type Slater, qui ont des coordonnées sphériques, ont la forme suivante :

$$\Psi_{nlm} = N_n r^{n^*-1} \exp(-\zeta r) Y_M(\theta, \phi) \quad (\text{éq III. 44})$$

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

Où on a le facteur de normalisation N_n tandis que l'exponentielle orbitale (exposant de Slater) est ζ . Les harmoniques sphériques $Y_M(\theta, \phi)$ sont présentes.

Les fonctions de types Slater (STOs) [18] ont une forme analytique simple, mais elles ne sont pas largement utilisées dans les programmes moléculaires ab initio. Cela est dû à la difficulté du calcul des intégrales moléculaires basées sur STO.

Les fonctions gaussiennes (GTO) proposées par Boys sont utilisées par les programmes ab initio de chimie quantique (Gaussian par exemple) [19].

$$g(a, \vec{r}) = cX^n y^l z^m \exp(-ar^2) \quad (\text{éq III. 45})$$

La taille de la fonction est déterminée par la constante α dans cette équation. Le type de l'orbitale atomique est défini par la somme $(n+l+m)$.

Par conséquent, les bases connues sous le nom de Pople [20,21] sont de type Split Valence et sont définies comme suit :

- Les bases DZ (pour la valence) ont n-ijG.
- Les bases TZ (pour la valence) ont n-ijkG.

La qualité des résultats sera améliorée en ajoutant des fonctions de polarisation, qui décrivent la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

III.7 Théorie de la fonctionnelle densité

Cette théorie utilise une approche assez différente du type Hartee-Fock (SCF) pour calculer la structure électronique des molécules et des solides. En considérant la densité électronique $\rho(r)$ comme variable de base, la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) définit un système. Cela ramène le problème à n électrons dans l'espace de dimension 3, plutôt que dans l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde Ψ . La densité d'un système à n électrons avec une fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ est écrite comme suit :

$$\rho(r) = \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_1, r_2, \dots, r_n \quad (\text{éq III. 46})$$

Où la norme de ρ est n .

Deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [22] servent de base aux méthodes de DFT. Le premier théorème démontre l'existence d'une seule densité ρ liée à un potentiel externe, tandis que le deuxième théorème affirme que le principe variationnel peut être appliqué à la densité ρ .

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

Théorème 1 : La densité électronique totale en chaque point $\rho(\mathbf{r})$ est la seule variable qui détermine l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe V généré par les noyaux. **Théorème 2 :** Le minimum de l'énergie fonctionnelle $E[\rho]$ est l'énergie de l'état fondamental:

$$E = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{éq III. 47})$$

Ces théorèmes ne sont applicables qu'à l'état fondamental inchangé. La forme d'écriture de l'énergie fonctionnelle sans tenir compte du spin est la suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{éq III. 48})$$

Le potentiel externe V est le potentiel généré par les noyaux, tandis que $V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique et $T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique. Bien que les théorèmes de Hohenberg et Kohn indiquent l'existence de la fonctionnelle $E[\rho]$, ils ne lui donnent pas une forme analytique.

Le problème est de trouver une expression approchée. L'expression de la fonctionnelle $E[\rho]$ est influencée par la contribution cinétique T_0 d'un système d'électrons sans interaction et par la contribution coulombienne d'un système classique :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (\text{éq III. 49})$$

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

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (\text{éq III. 50})$$

Le principe variationnel combiné au multiplicateur de Lagrange λ donne :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \lambda \quad (\text{éq III. 51})$$

Cette équation sera résolue grâce à l'approche de Kohn et Sham [23]. La formule suivante régle un système d'électrons sans interaction avec un potentiel externe $V^*(\mathbf{r})$:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V^*(\mathbf{r}) = \lambda \quad (\text{éq III. 52})$$

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

Après avoir comparé les deux équations précédentes :

$$V^*(r) = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{éq III. 53})$$

La solution de l'équation (éq III.52) est connue et correspond à la densité calculée avec les orbitales définies par l'équation suivante :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V^*(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{éq III. 54})$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{éq III. 55})$$

En remplaçant le système d'électrons en interaction par un système fictif d'électrons sans interaction qui évolue dans un potentiel externe effectif $V^*(r)$, l'équation (éq III.51) est résolue. La forme des équations auto-cohérentes obtenues ressemble à celle des équations de Hartree-Fock. Cependant, elles diffèrent par le fait qu'elles impliquent la densité électronique totale du système en termes d'interactions entre électrons. La densité $\rho(r)$ est influencée par les Φ_i (orbitales de Kohn-Sham) et les ε_i .

Pour effectuer des calculs DFT, il est nécessaire de connaître l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. En présentant les termes d'énergie d'échange et d'énergie de corrélation, cette énergie peut être décomposée comme suit :

$$E_{xc}[\rho] = E_x^{HF}[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{éq III. 56})$$

Les différents types de fonctionnelles sont documentés dans la littérature, mais de nouveaux développements sont en cours. Les approximations suivantes sont les principales fonctionnelles de la DFT : **LDA** (Local Density Approximation) et **GGA** (Generalized Gradient Approximation).

III.7.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

En ce qui concerne ces fonctionnelles, la contribution énergétique ne dépend que de la densité locale à cet endroit :

$$E_{xc}^{LDA} = E_x^{gazuniforme} + E_x^{locale} \quad (\text{éq III. 57})$$

L'énergie d'échange est une fonction de $\rho^{1/3}$ et est similaire à l'énergie d'un gaz uniforme d'électrons proposé par Dirac [24]. La densité locale est le seul facteur influençant l'énergie de

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

corrélation. La fonctionnelle VWN est la fonctionnelle de corrélation la plus connue (Vosko, Wilk et Nusair) [25].

Les géométries sont bien traitées par la fonctionnelle LDA, mais les distances des liaisons impliquées dans les liaisons hydrogènes sont généralement trop courtes. Dans certaines circonstances, la fonctionnelle LDA peut fournir un état de transition minimum. De plus, les fréquences de vibrations sont généralement assez bonnes, mais la LDA surestime les énergies de liaison, contrairement à la méthode Hartree-Fock [26].

III.7.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Les fonctionnelles de l'approximation du gradient généralisé (GGA) dépendent à la fois de la densité et du gradient de la densité.

La fonction d'échange la plus répandue est celle de Becke : Be88 [27]. La fonctionnelle LYP [28] de Lee, Yang et Parr et la fonctionnelle PW91 [29] de Perdew et Wang sont deux fonctionnelles très utilisées pour la corrélation.

Les géométries et les énergies de liaison de la fonctionnalité GGA sont plus précises que celles de la fonctionnalité LDA, mais le calcul des fréquences de vibration de la fonctionnalité GGA est inférieur à celui de la fonctionnalité LDA. Cependant, les barrières de surface d'énergie potentielle sont fréquemment sous-estimées [26].

III.7.3 Les fonctionnelles hybrides

Il est nécessaire de prendre en compte l'échange précis (Hartree-Fock) E_X^{HF} dans les cas où ρ est très inhomogène. C'est l'idée des fonctionnelles hybrides, où des fonctionnelles d'échange et de corrélation de GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie HF sont combinées pour atteindre un degré de précision. La fonctionnelle hybride la plus populaire, B3LYP [30], utilise la fonctionnelle d'échange E_X^{B88} Becke, qui est apparue en 1988, et la fonctionnelle de corrélation E_C^{LYP} de Lee, Yang et Parr, qui sont toutes deux utilisées comme corrections du gradient de la fonctionnelle d'échange et de corrélation LDA. Le nombre de paramètres impliqués dans cette fonctionnelle B3LYP est mentionné, B3LYP signifie les paramètres Becke 3-Lee-Yang-Parr, et la description est comme suit :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (\text{éq III. 58})$$

Avec : $a_0 = 0,20$; $a_X = 0,72$; $a_C = 0,81$

Chapitre III : Méthodes de chimie quantique

Les coefficients a_0 , a_x et a_c sont optimisés pour s'adapter aux données expérimentales des systèmes standards utilisés pour les tests.

Bien que de nombreuses fonctionnelles, telles que la fonctionnelle PBE0 (PBE1PBE) proposée par Adamo et Barone [31], soient actuellement disponibles et peuvent fournir des résultats très précis. Cette fonctionnalité n'a pas de paramètres ajustables et a été testée sur un ensemble de molécules de référence et des molécules impliquant des métaux.

$$E_{XC}^{PBE} = E_{XC}^{GGA} + \frac{1}{2}(E_X^{HF} - E_X^{PBE}) \quad (\text{éq III. 59})$$

Perdew, Burke et Ernzerhof [32] ont développé E_X^{PBE} qui représente l'échange de la fonctionnelle PBE

$$E_X^{PBE} = \frac{bx^2}{1+ax^2} \quad (\text{éq III. 60})$$

Avec : $a=0,00449$ et $b=0,00336$

$$X = \frac{\nabla\rho}{\rho^{4/3}} \quad (\text{éq III. 61})$$

En théorie DFT, B3LYP et PBE0 sont actuellement les fonctionnelles les plus utilisées.

Alors que la majorité des fonctionnelles impliquent des paramètres empiriques, les méthodes DFT ne sont pas considérées comme des méthodes ab initio pures. Cependant, il y a aussi des fonctionnelles purement théoriques [31,33,34].

III.8 Les orbitales Naturelles de liaison (NBO)

L'objectif original de la NBO est de décrire la structure électronique d'une molécule en découpant la densité électronique d'un système moléculaire à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis. En conséquence de la mise en commun de deux atomes de deux électrons dans des orbitales hybrides, la densité est décrite sur et entre les atomes avec des doublets non liants (LP), des doublets de cœur (CR) et des doublets de liaison (BD). En effet, les orbitales naturelles, qui sont les fonctions propres de la matrice densité d'ordre un, sont obtenues par la diagonalisation de cette matrice. Ainsi, les occupations fractionnaires des orbitales naturelles sont représentées par les valeurs propres. Cette méthode permet un calcul précis des différentes propriétés monoélectroniques [35].

Weinhold [36] a proposé une analyse NBO en trois étapes en utilisant cette méthode. La première étape consiste à diagonaliser la matrice densité d'ordre un en blocs atomiques monocentriques sans diagonaliser la matrice dans son entier (orbitales atomiques naturelles NAO). Orthogonaliser les orbitales NAO est la seconde étape du processus NBO. La recherche d'orbitales naturelles hybrides est la dernière étape. C'est un processus qui diagonalise des blocs d'orbitales naturelles orthogonalisées bicentriques ou tricentriques. En raison du fait que la troisième étape commence par la sélection de blocs monocentriques ayant une occupation supérieure à 1,90, ce qui correspond aux orbitales monocentriques de cœur ou de valences (paires libres et liaisons), cette analyse est généralement cohérente avec les structures de Lewis. Les blocs bicentriques orthogonalisent ensuite les autres orbitales.

Une analyse perturbatrice des interactions “donneur-accepteur”, appelée “analyse perturbatrice au second-ordre” est effectuée entre les NBO occupées et vacantes. Elle mesure le transfert d'énergie engendré par la combinaison d'une NBO occupée (i d'énergie \mathcal{E}_i) et d'une NBO vacante (j d'énergie \mathcal{E}_j) en prenant en compte l'élément hors-diagonal de la matrice de Fock $F(i, j)$ ainsi que l'occupation q_i de la NBO i :

$$E_2 = \Delta E_{ij} = q_i \frac{(F(i, j))^2}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j} \quad (\text{éq III. 62})$$

Références du chapitre III

- [1] Méthodes de la chimie quantique, Techniques de l'Ingénieur. (n.d.). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/fondamentaux-en-chimie-42106210/methodes-de-la-chimie-quantique-af6050/> (accessed October 8, 2023).
- [2] P. Hiberty, N.T. Anh, Introduction à la chimie quantique, Editions Ecole Polytechnique, 2008.
- [3] G. Ludwig, Foundations of Quantum Mechanics I, Springer Science & Business Media, 2012.
- [4] T. Norsen, Foundations of Quantum Mechanics, Springer International Publishing, Cham, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-65867-4>.
- [5] E. Adlam, Foundations of Quantum Mechanics, 1st ed., Cambridge University Press, 2021. <https://doi.org/10.1017/9781108885515>.
- [6] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, Ann. Phys. 384 (1926) 361–376. <https://doi.org/10.1002/andp.19263840404>.
- [7] L. Eisenbud, The Conceptual Foundations of Quantum Mechanics, American Mathematical Soc., 2007.
- [8] Équation de Schrödinger dans le cas d'une molécule, Techniques de l'Ingénieur. (n.d.). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-physique-chimie-tiafp/archive-1/methodes-de-la-chimie-quantique-af6050/equation-de-schrodinger-dans-le-cas-d-une-molecule-af6050niv10002.html> (accessed October 8, 2023).
- [9] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. 389 (1927) 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [10] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, Math. Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89–110. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- [11] J.C. Slater, Cohesion in Monovalent Metals, Phys. Rev. 35 (1930) 509–529. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.509>.
- [12] J.C. Slater, Statistical Exchange-Correlation in the Self-Consistent Field, in: P.-O. Löwdin (Ed.), Advances in Quantum Chemistry, Academic Press, 1972: pp. 1–92. [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60541-9](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60541-9).
- [13] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, Z. Physik. 61 (1930) 126–148. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.

Références du chapitre III

- [14] J.C. Slater, J.C. Phillips, Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids, *Physics Today*. 27 (1974) 49–50. <https://doi.org/10.1063/1.3129035>.
- [15] R.S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I, *The Journal of Chemical Physics*. 23 (1955) 1833–1840. <https://doi.org/10.1063/1.1740588>.
- [16] C.C.J. Roothaan, New Developments in Molecular Orbital Theory, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>.
- [17] Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system, *Proc. R. Soc. Lond. A*. 200 (1950) 542–554. <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036>.
- [18] J.C. Slater, Atomic Shielding Constants, *Phys. Rev.* 36 (1930) 57–64. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57>.
- [19] Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system, *Proc. R. Soc. Lond. A*. 200 (1950) 542–554. <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036>.
- [20] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules, *The Journal of Chemical Physics*. 54 (1971) 724–728. <https://doi.org/10.1063/1.1674902>.
- [21] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *The Journal of Chemical Physics*. 56 (1972) 2257–2261. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>.
- [22] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [23] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [24] P. a. M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 26 (1930) 376–385. <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>.
- [25] 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 (1980) 1200–1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>.

Références du chapitre III

- [26] H. Chermette, Density functional theory: A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry, *Coordination Chemistry Reviews*. 178–180 (1998) 699–721. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00179-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00179-9).
- [27] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A*. 38 (1988) 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [28] 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. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [29] J.P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*. 33 (1986) 8822–8824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>.
- [30] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction, *The Journal of Chemical Physics*. 96 (1992) 2155–2160. <https://doi.org/10.1063/1.462066>.
- [31] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *The Journal of Chemical Physics*. 110 (1999) 6158–6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- [32] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [33] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable adiabatic connection models free from adjustable parameters, *Chemical Physics Letters*. 274 (1997) 242–250. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00651-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00651-9).
- [34] C. Adamo, V. Barone, Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models, *The Journal of Chemical Physics*. 108 (1998) 664–675. <https://doi.org/10.1063/1.475428>.
- [35] A.M.M. Elmaalaoui, Étude de la réduction de N₂O 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, phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. <https://theses.hal.science/tel-00945661> (accessed October 17, 2023).
- [36] R. Naaman, Z. Vager, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Springer Science & Business Media, 2012.

Chapitre IV :

**Analyse structurale et
spectroscopique du
composé $C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$**

Introduction

Des études comparatives entre les résultats expérimentaux et le calcul théorique de la DFT sont présentées dans ce chapitre. Il sera divisé en trois parties. La première étape consiste à déterminer la structure de notre composé (Z)4,4'-bis[-3-N-ethyl-2-N'-(phenylimino)thiazolidine-4-one] méthane à l'aide de la diffraction des rayons X. Dans la deuxième section, nous examinerons les résultats de la DRX et les résultats théoriques pour les distances interatomiques, les angles de valence et les angles de dièdre. De plus, nous aborderons l'empilement moléculaire du composé. Le troisième chapitre se concentrera sur l'analyse spectroscopique de la molécule titre en examinant sa résonance magnétique nucléaire (RMN) du carbone treize (¹³C) et du proton (¹H), ainsi que l'infrarouge (IR).

IV.1 Détermination de la structure à l'aide de la diffraction des rayons X

IV.1.1 Résolution de la structure moléculaire

IV.1.1.1 Calcul du nombre de molécules par maille (Z)

La formule suivante peut être utilisée pour déterminer le nombre de molécules par maille (Z):

$$Z = \text{masse de la maille} / \text{masse de la molécule}$$

$$Z = \rho \cdot V \cdot N / M \quad (\text{éq IV. 1})$$

Tel que :

ρ : Masse volumique.

V : Volume de la maille.

N : Nombre d'Avogadro.

M : Masse moléculaire.

Voici les paramètres de maille de la molécule étudiée :

$$a = 7,1131 \text{ \AA} \quad b = 12,6805 \text{ \AA} \quad c = 13,3187 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 106,691^\circ \quad \beta = 90,161^\circ \quad \gamma = 96,314^\circ$$

La formule suivante permet de calculer le volume de la maille triclinique :

$$V = a \cdot b \cdot c \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad (\text{éq IV. 2})$$

Le volume de la maille de notre composé est donc identifié : $V = 1143,0 \text{ \AA}^3$

En outre, nous avons :

- La molécule 2-EPT_h a une masse volumique de : 1,374 g/cm³.
- La molécule en question a la formule chimique $C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$ et sa masse molaire est de 487,52 g/mol.

Nous avons découvert que $Z = 2$ en utilisant la formule (éq IV. 1). Cela signifie que chaque maille contient deux molécules.

IV.1.1.2 Détermination du groupe d'espace

Il est possible de déterminer le groupe d'espace en examinant manuellement le fichier 2-EPT_h.hkl ou directement en utilisant le logiciel WingX.:

- Condition de diffraction HKL : aucune condition.
- Le groupe d'espace est : P – 1
- Le système cristallin est : Triclinique.
- Le groupe ponctuel est : $\bar{1}$
- La probabilité que la structure soit centrosymétrique est de : 96,8 %
- Les positions équivalentes pour ce groupe d'espace sont [1] :
 1. x, y, z
 2. $-x, -y, -z$

Le **Tableau VI.1**, regroupe les données cristallographiques de la maille élémentaire de la molécule 2-EPT_h et les conditions d'enregistrement des données.

Tableau IV. 1. Détails cristallographiques et expérimentaux pour le 2-EPTh.

Enregistrement des données	
Diffractomètre	Bruker-Nonius KappaCCD
Type de radiation	MoK α
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Nombre de réflexions mesurées	15748
Nombre de réflexions indépendantes	5262
Nombre de réflexions utilisées	4201
Réflexions (h,k,l)	$-9 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 17$
θ_{min} (°)	1,6
θ_{max} (°)	27,6
Données cristallographiques	
Formule chimique	$C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$
Masse molaire (g/mol)	452,58
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P – 1
Température (K)	296 (2)
<i>a</i> (Å)	7,1131 (16)
<i>b</i> (Å)	12,6805 (4)
<i>c</i> (Å)	13.3187 (5)
α (°)	106,691 (17)
β (°)	90,161 (19)
γ (°)	96.314 (18)
Volume Å ³	1143,0 (6)
Densité (g/cm ³)	1,315
Z	2
Coefficient d'absorption (μ)(mm ⁻¹)	0,26
Dimensions du cristal (mm)	0,28 × 0,18 × 0,15
Couleur	Incolore

IV.1.1.3 Procédure de la résolution structurale

Le programme SHELXS [2], qui est implémenté dans l'interface WingX [3], est utilisé pour résoudre structurellement la molécule étudiée. Le lancement de cette procédure nécessite deux fichiers, appelés fichier d'entrée. Un fichier contenant les réflexions mesurées et un autre fichier contenant les données cristallographiques de la molécule avec les instructions correspondantes. Ces deux fichiers ont été créés à partir d'une analyse de diffraction des rayons X.

Les divers pics de densité résultant de la diffraction des rayons X sur notre molécule ont été déterminés grâce à l'application du logiciel SHELXS. Les positions les plus prononcées de ces pics correspondent aux emplacements spécifiques des différents atomes constituant la molécule étudiée. La **Figure IV.1**, illustre l'ensemble des pics de densité recueillis par l'analyse

de diffraction des rayons X. Ces données ont été obtenues en utilisant le programme Mercury [4], avant la suppression des pics parasites..

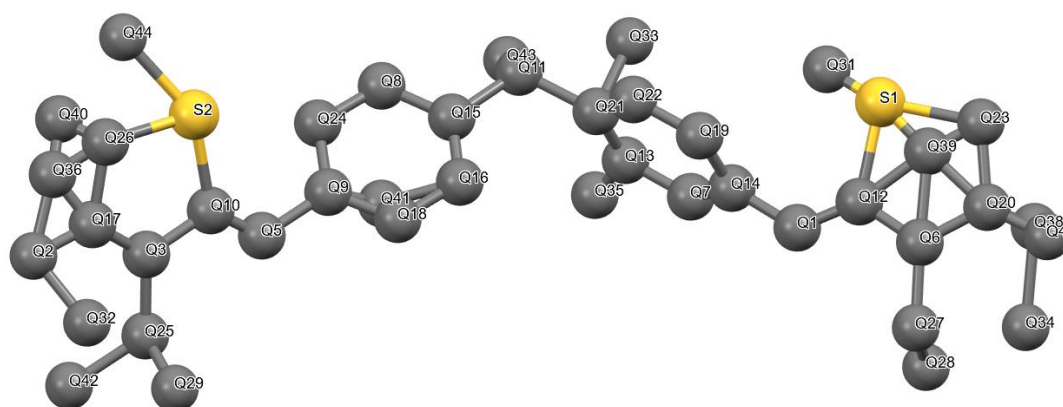


Figure IV. 1. L'ensemble des pics de densité recueillis par l'analyse de diffraction des rayons X.

Subséquentement, les positions des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote ont été déduites par une inspection minutieuse. L'identification de l'atome de soufre a été automatisée par le programme en raison de sa densité électronique significative et de sa classification en tant qu'atome lourd par rapport aux autres éléments présents. La **Figure IV.2**, présente le squelette moléculaire résultant de la suppression des pics superflus et de l'identification des pics constitutifs de notre molécule.

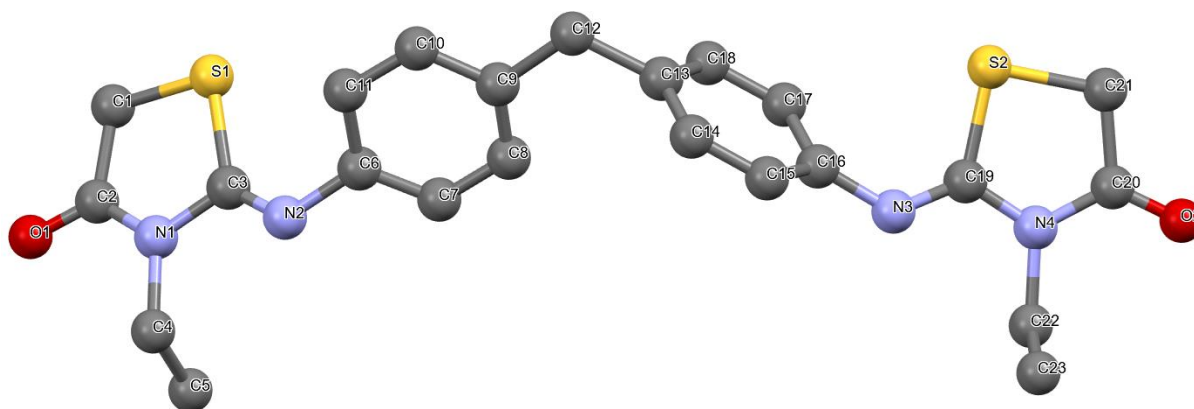


Figure IV. 2. Structure après la résolution de la molécule titre.

IV.1.2 Affinement de la structure

Les positions des atomes de la molécule obtenues lors de la résolution de structure peuvent être améliorées grâce à l'affinement de la structure. Il est réalisé en utilisant la méthode des moindres carrés. En modifiant les paramètres structuraux, cette méthode permet de réduire la quantité donnée par l'équation (éq IV.3).

$$\sum w \left| |F_{o_i}| - |F_{c_i}| \right|^2 \quad (\text{éq IV. 3})$$

F_o est le facteur de structure observé dans cette équation, F_c est le facteur de structure calculé et w est la pondération. Les réflexions les plus importantes peuvent être mises en évidence grâce à ce dernier paramètre.

La formule générale suivante donne le facteur de structure :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-2\pi^2 \left[\begin{array}{l} \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \\ 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl \end{array} \right]\right) \quad (\text{éq IV. 4})$$

Cette formule est une équation à 9 variables. Chaque atome N possède 9 caractéristiques. Ainsi, nous avons besoin de 9N équations pour résoudre ce problème. Les paramètres suivants doivent être affinés individuellement et progressivement :

- Facteur d'échelle
- Positions atomiques
- Paramètres d'agitation thermique

Le programme SHELXL a été utilisé pour affiner la structure [5]. Il est nécessaire de créer deux fichiers pour utiliser ce programme : un fichier contenant les intensités des réflexions et leurs indices de Miller correspondants (nommé fichier.hkl) et un autre fichier contenant les coordonnées des atomes obtenues lors de la résolution structurale et les instructions d'affinement (nommé fichier.ins).

Le facteur de reliabilité (R), qui est défini dans la section II.2.7.2.2 du chapitre II, a suivi l'évolution de l'affinement :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i ||F_{o_i}| - k|F_{c_i}|}{\sum_{i=1}^N \omega_i |F_{o_i}|} \quad (\text{éq IV. 5})$$

- ➔ La première étape de l'affinement consiste à fixer les positions atomiques pour ramener les facteurs d'échelle observés et calculés à la même échelle. La valeur de R obtenue après l'affinement est d'environ 15,53%.
- ➔ Dans la deuxième étape, les positions atomiques x_j , y_j et z_j des atomes de la molécule sont affinées. Ainsi, le nombre de variable N_v devient $3N$. Par conséquent, $N_v = 93$ car $N = 31$ (23 atomes de carbone, 2 atomes d'oxygène, 4 atomes d'azote et 2 atomes

de soufre). La valeur de R a été réduite à 10,43 % grâce à l'affinement des paramètres positionnels des différents atomes. Les positions atomiques ont connu une amélioration significative pendant cette étape d'affinement. Les positions des atomes obtenus seront fixées afin d'affiner les autres paramètres.

- L'étape suivante consiste à affiner la structure en prenant en compte une agitation thermique isotrope pour tous les atomes. Nous avons introduit dans cette étape un facteur de température spécifique à chaque type d'atome. Le nombre de paramètres à affiner à ce stade d'affinement est de $N_v = 124$ (trois coordonnées x , y , z et la composante du facteur de température pour $4N$ atomes). La valeur de R diminue à dix pour cent à la fin de cette étape. De plus, une augmentation du nombre de variables affinales et une diminution de la valeur de R ont été observées.
- L'affinement anisotrope est la phase qui suit directement l'affinement isotrope. L'ajout de six réglages d'agitation thermique à chacun des atomes de la molécule étudiée permet de procéder à cet affinement. Le nombre de variables s'élève à $9N$ en plus des positions atomiques (trois coordonnées x , y , z et six paramètres d'agitation thermique). Cela nous a donné une valeur R réduite de 6,29 %.
- Nous avons localisé les atomes hydrogènes dans leurs positions théoriques en tenant compte de l'hybridation de l'atome porteur des hydrogènes pour clôturer cette procédure d'affinement de structure. Comme nous l'avons mentionné précédemment, il est difficile d'obtenir les positions des atomes d'hydrogène par diffraction des rayons X, car ils ont peu d'électrons. En conséquence, ces atomes sont fixés dans leurs positions théoriques avec des distances $C-H = 0,96 \text{ \AA}$ pour les hydrogènes des groupements méthyle et $C-H = 0,93 \text{ \AA}$ pour les hydrogènes des cycles aromatiques et allylidènes. Les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène ont été définis comme $U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(X)$, avec X étant l'atome porteur de l'atome d'hydrogène.
- La convergence du facteur R à la valeur finale $R = 4,75 \text{ %}$ marque la fin du processus d'affinement.

Tous les résultats de cette procédure d'affinement sont présentés ci-dessous dans les Tableaux IV.2, IV.3 et IV.4. Par conséquent, la structure finale du composé 2-EPT_H avec les atomes d'hydrogène représentés par des sphères de diamètre arbitraire est illustrée dans la **Figure IV.3**.

La structure obtenue a été déposée sous le code CCDC 2063915 au Centre de données cristallographiques de Cambridge (Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)).

Tableau IV. 2. Les coordonnées fractionnelles des atomes ainsi que leur facteur de température isotrope correspondant.

Atomes	X	Y	Z	U_{iso}
S2	0,04210(7)	0,20182(4)	1,07573(5)	0,02254(16)
S1	1,22439(8)	0,38682(6)	0,45319(5)	0,03169(18)
N3	0,4057(2)	0,14938(14)	1,07707(15)	0,0193(4)
O1	1,6975(2)	0,29588(13)	0,33756(13)	0,0278(4)
N1	1,5369(2)	0,30968(15)	0,48714(14)	0,0204(4)
O2	-0,0836(2)	-0,02789(13)	1,21042(14)	0,0306(4)
N2	1,3360(2)	0,32762(15)	0,62511(15)	0,0224(4)
N4	0,1703(2)	0,04499(14)	1,13768(15)	0,0203(4)
C15	0,6115(3)	0,31553(17)	1,08143(16)	0,0182(4)
C10	0,9647(3)	0,49872(17)	0,75525(16)	0,0195(4)
C6	1,1723(3)	0,36144(18)	0,67940(16)	0,0196(4)
C3	1,3688(3)	0,33847(17)	0,53553(17)	0,0206(4)
C12	0,7130(3)	0,47290(18)	0,88033(19)	0,0240(5)
C19	0,2324(3)	0,12993(16)	1,09466(16)	0,0174(4)
C14	0,6862(3)	0,39441(17)	1,03417(17)	0,0190(4)
C16	0,4673(3)	0,23412(16)	1,03022(16)	0,0168(4)
C9	0,8710(3)	0,43062(17)	0,80911(16)	0,0181(4)
C8	0,9298(3)	0,32653(18)	0,79537(17)	0,0210(4)
C2	1,5588(3)	0,31854(17)	0,38837(17)	0,0221(5)
C7	1,0788(3)	0,29242(18)	0,73208(18)	0,0217(4)
C17	0,4024(3)	0,23170(18)	0,93119(17)	0,0210(4)
C20	-0,0146(3)	0,03819(17)	1,16682(17)	0,0217(5)
C13	0,6239(3)	0,39208(17)	0,93494(17)	0,0189(4)
C18	0,4805(3)	0,30984(18)	0,88436(17)	0,0214(4)
C21	-0,1197(3)	0,12331(19)	1,13940(19)	0,0256(5)
C11	1,1125(3)	0,46555(18)	0,69174(17)	0,0218(4)
C4	1,6856(3)	0,2725(2)	0,54096(18)	0,0259(5)
C1	1,3916(3)	0,3616(2)	0,35011(18)	0,0286(5)
C22	0,3005(3)	-0,02970(18)	1,15732(19)	0,0256(5)
C23	0,4014(4)	0,0156(2)	1,2630(2)	0,0379(6)
C5	1,6612(5)	0,1488(3)	0,5220(3)	0,0573(9)

Tableau IV. 3. Le facteur de température isotrope des atomes d'hydrogène.

Atomes	X	Y	Z	U_{iso}
H15	0,6577	0,316995	1,147274	0,022
H10	0,926539	0,568257	0,762316	0,023
H12A	0,762855	0,54067	0,932945	0,029
H12B	0,615667	0,491089	0,839049	0,029
H14	0,779715	0,449788	1,069791	0,023
H8	0,867733	0,278859	0,829368	0,025
H7	1,116577	0,222764	0,724816	0,026
H17	0,306396	0,177604	0,896281	0,025
H18	0,436457	0,307386	0,817824	0,026
H21A	-0,165422	0,172198	1,202386	0,031
H21B	-0,227549	0,087185	1,092745	0,031
H11	1,172897	0,512818	0,656818	0,026
H4A	1,683653	0,308657	0,615718	0,031
H4B	1,807961	0,294693	0,516698	0,031
H1A	1,333577	0,307472	0,287642	0,034
H1B	1,432156	0,429634	0,332849	0,034
H22A	0,393395	-0,041608	1,103186	0,031
H22B	0,22991	-0,100854	1,153156	0,031
H23A	0,484711	-0,035663	1,272421	0,057
H23B	0,473647	0,085374	1,266972	0,057
H23C	0,310209	0,026145	1,316927	0,057
H5A	1,761078	0,12821	0,558454	0,086
H5B	1,541283	0,126656	0,547138	0,086
H5C	1,665547	0,112697	0,448152	0,086

Tableau IV. 4. Les paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å) des atomes de la molécule titre.

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
S2	0,0184(3)	0,0223(3)	0,0289(3)	0,0095(2)	0,0046(2)	0,0049(2)
S1	0,0269(3)	0,0505(4)	0,0241(3)	0,0180(3)	0,0041(2)	0,0124(3)
N3	0,0177(8)	0,0182(8)	0,0241(9)	0,0094(7)	0,0020(7)	0,0017(6)
O1	0,0329(9)	0,0278(8)	0,0237(8)	0,0084(7)	0,0111(7)	0,0044(7)
N1	0,0178(8)	0,0253(9)	0,0193(9)	0,0086(7)	0,0026(7)	0,0011(7)
O2	0,0300(9)	0,0287(9)	0,0324(9)	0,0120(7)	0,0052(7)	-0,0080(7)
N2	0,0190(9)	0,0300(10)	0,0207(9)	0,0118(8)	0,0033(7)	0,0010(7)
N4	0,0208(9)	0,0152(8)	0,0251(10)	0,0073(7)	0,0040(7)	-0,0008(7)
C15	0,0162(9)	0,0215(10)	0,0174(10)	0,0059(8)	0,0017(8)	0,0036(8)
C10	0,0230(10)	0,0173(10)	0,0186(10)	0,0069(8)	0,0000(8)	-0,0008(8)
C6	0,0165(9)	0,0267(11)	0,0165(10)	0,0085(8)	0,0004(8)	0,0005(8)
C3	0,0188(10)	0,0234(11)	0,0203(11)	0,0087(9)	0,0005(8)	-0,0016(8)
C12	0,0255(11)	0,0224(11)	0,0289(12)	0,0141(9)	0,0083(9)	0,0054(8)
C19	0,0197(10)	0,0142(9)	0,0174(10)	0,0033(8)	0,0027(8)	0,0010(7)
C14	0,0154(9)	0,0193(10)	0,0213(11)	0,0053(8)	0,0011(8)	-0,0007(7)
C16	0,0140(9)	0,0172(10)	0,0212(10)	0,0079(8)	0,0048(8)	0,0037(7)
C9	0,0160(9)	0,0218(10)	0,0169(10)	0,0076(8)	-0,0009(8)	-0,0010(8)
C8	0,0192(10)	0,0232(11)	0,0252(11)	0,0150(9)	0,0049(8)	0,0009(8)
C2	0,0275(11)	0,0191(10)	0,0186(10)	0,0057(8)	0,0026(9)	-0,0025(8)
C7	0,0201(10)	0,0247(11)	0,0239(11)	0,0126(9)	0,0034(8)	0,0035(8)
C17	0,0167(9)	0,0222(10)	0,0233(11)	0,0065(9)	-0,0016(8)	-0,0010(8)
C20	0,0233(10)	0,0184(10)	0,0194(10)	0,0016(8)	0,0025(8)	-0,0047(8)
C13	0,0171(9)	0,0198(10)	0,0225(11)	0,0093(8)	0,0068(8)	0,0043(8)
C18	0,0189(10)	0,0279(11)	0,0198(10)	0,0101(9)	0,0010(8)	0,0042(8)
C21	0,0199(10)	0,0276(12)	0,0280(12)	0,0063(9)	0,0073(9)	0,0010(8)
C11	0,0243(10)	0,0232(11)	0,0187(10)	0,0102(8)	0,0004(8)	-0,0050(8)
C4	0,0203(10)	0,0358(13)	0,0228(11)	0,0099(10)	-0,0003(9)	0,0042(9)
C1	0,0340(12)	0,0353(13)	0,0184(11)	0,0106(10)	0,0020(9)	0,0042(10)
C22	0,0266(11)	0,0187(10)	0,0348(13)	0,0130(9)	0,0039(10)	0,0028(8)
C23	0,0396(14)	0,0432(15)	0,0367(15)	0,0186(12)	-0,0012(12)	0,0095(12)
C5	0,072(2)	0,0409(17)	0,064(2)	0,0213(16)	-0,0271(18)	0,0099(15)

IV.2 Analyse Structurale du composé $C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$

Après avoir réalisé la détermination structurale par diffraction des rayons X et obtenu la structure de notre composé, nous allons maintenant procéder à la détermination structurale par la méthode de la chimie quantique. Nous utiliserons les méthodes B3LYP et CAM-B3LYP avec le même ensemble de base 6-311G (d,p). Pour ce faire, nous avons effectué l'optimisation moléculaire à l'aide des programmes Gaussian [6] pour lancer les calculs et GaussView [7] pour visualiser les résultats.

L'optimisation moléculaire constitue une étape cruciale d'une importance considérable, devant être entreprise dès le commencement de toute étude théorique des paramètres physico-chimiques, quelle que soit la nature de la molécule envisagée. Le résultat de l'optimisation de la molécule indique la position optimale de chaque atome. Cette convergence de l'optimisation géométrique aboutit à une configuration dans laquelle l'énergie totale est minimale. Dans notre cas nous avons obtenu une structure optimisée avec une énergie égale à -2057,1546 u.a (B3LYP) et -2056.4878 u.a (CAM-B3LYP). La configuration obtenue est considérée comme la plus stable par rapport aux autres arrangements possibles des atomes.

La structure des rayons X avec les ellipsoïdes thermiques des différents atomes et la structure optimisée pour le composé titre sont données dans la **Figure IV.3**. La géométrie moléculaire est définie par la présence de deux fragments (A et B) et de quatre cycles : deux cycles thiazolidinone et deux cycles phénylimino.

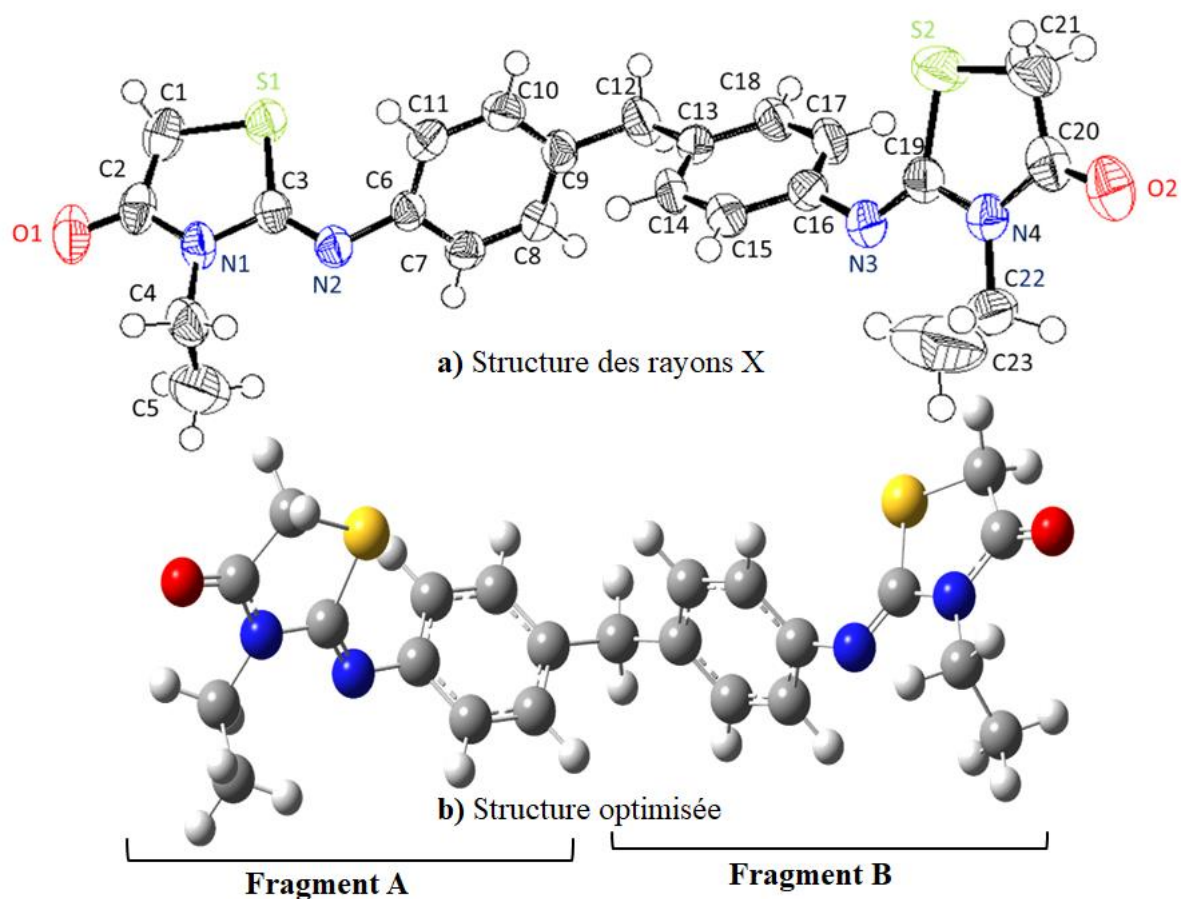


Figure IV. 3. Structures expérimentales et théoriques du 2-EPT.

Les longueurs de liaison, les angles de liaison et les angles de torsion sont déterminés pour tous les atomes expérimentalement par diffraction des rayons X et théoriquement par les méthodes B3LYP et CAM-B3LYP avec le même ensemble de base 6-311G (d,p) et sont énumérés dans le **Tableau IV.5**.

Tableau IV. 5. Paramètres géométriques expérimentaux et optimisés de 2-EPT.

Paramètres	Rayon-X	DFT/6-311G (d. p)	
		B3LYP	CAM-B3LYP
Distances (Å)			
C19–S2	1,77(18)	1,81	1,79
C21–S2	1,81(19)	1,83	1,81
C3–S1	1,78(19)	1,80	1,79
C1–S1	1,81(2)	1,83	1,81
C19–N3	1,26(2)	1,26	1,26
C16–N3	1,42(2)	1,41	1,41
C2–O1	1,21(2)	1,21	1,20
C2–N1	1,36(2)	1,38	1,37
C3–N1	1,40(2)	1,39	1,39
C4–N1	1,47(2)	1,47	1,46
C20–O2	1,21(2)	1,21	1,20
C3–N2	1,26(2)	1,26	1,26
C6–N2	1,41(2)	1,41	1,41
C20–N4	1,37(2)	1,38	1,37
C19–N4	1,39(2)	1,39	1,39
C22–N4	1,47(2)	1,47	1,46
C15–C14	1,39(2)	1,39	1,38
C15–C16	1,39(2)	1,40	1,39
C10–C11	1,38(3)	1,39	1,38
C10–C9	1,39(2)	1,39	1,39
C6–C7	1,39(2)	1,40	1,39
C6–C11	1,39(3)	1,40	1,40
C12–C13	1,51(2)	1,52	1,51
C12–C9	1,51(2)	1,52	1,51
C14–C13	1,39(2)	1,40	1,39
C16–C17	1,39(2)	1,40	1,39
C9–C8	1,39(3)	1,40	1,39
C8–C7	1,39(2)	1,39	1,39
C2–C1	1,51(3)	1,52	1,52
C17–C18	1,39(2)	1,39	1,39
C20–C21	1,51(3)	1,52	1,52
C13–C18	1,39(3)	1,40	1,39
C4–C5	1,50(3)	1,52	1,52
C22–C23	1,51(3)	1,52	1,52
Angles de liaison (°)			
C19–S2–C21	92,1(8)	91,6	91,8
C3–S1–C1	92,1(9)	91,6	91,8
C19–N3–C16	120,7(15)	122,7	121,5
C2–N1–C3	117,5(15)	118,0	117,8
C2–N1–C4	121,3(15)	120,7	120,9
C3–N1–C4	121,3(15)	121,3	121,2
C3–N2–C6	122,4(16)	122,5	121,5
C20–N4–C19	117,2(15)	118,1	117,8
C20–N4–C22	121,5(15)	120,7	120,9
C19–N4–C22	121,2(14)	121,2	121,2

Tableau IV.5. (Suite)

Paramètres	Rayon-X	DFT/6-311G (d. p)	
		B3LYP	CAM-B3LYP
Angles de liaison (°)			
C14–C15–C16	120,1(16)	120,5	120,4
C11–C10–C9	121,4(17)	121,3	121,2
C7–C6–C11	118,6(16)	118,7	118,9
C7–C6–N2	118,0(16)	119,3	119,6
C11–C6–N2	123,0(16)	121,8	121,4
N2–C3–N1	120,8(17)	121,9	121,9
N2–C3–S1	128,8(15)	127,5	127,4
N1–C3–S1	110,4(13)	110,6	110,7
C13–C12–C9	114,2(15)	114,8	114,7
N3–C19–N4	120,9(16)	121,9	121,9
N3–C19–S2	128,5(14)	127,6	127,3
N4–C19–S2	110,6(12)	110,6	110,7
C15–C14–C13	121,1(15)	121,3	121,2
C17–C16–C15	119,3(16)	118,7	118,9
C17–C16–N3	121,9(15)	122,1	121,6
C15–C16–N3	118,5(16)	119,1	119,4
C8–C9–C10	117,7(16)	117,9	117,9
C8–C9–C12	123,2(15)	121,2	121,2
C10–C9–C12	119,2(16)	120,9	120,8
C7–C8–C9	121,4(16)	121,4	121,3
O1–C2–N1	123,9(18)	124,6	124,5
O1–C2–C1	123,7(17)	123,8	123,9
N1–C2–C1	112,3(16)	111,6	111,6
C8–C7–C6	120,5(17)	120,3	120,2
C18–C17–C16	119,9(16)	120,2	120,1
O2–C20–N4	123,7(18)	124,6	124,5
O2–C20–C21	124,4(17)	123,8	123,9
N4–C20–C21	111,9(15)	111,7	111,6
C14–C13–C18	118,3(16)	117,9	118,0
C14–C13–C12	121,4(16)	121,0	120,9
C18–C13–C12	120,3(17)	121,1	121,1
C17–C18–C13	121,3(17)	121,6	121,4
C20–C21–S2	107,8(12)	108,1	108,1
C10–C11–C6	120,5(16)	120,4	120,3
N1–C4–C5	112,4(17)	112,6	112,3
C2–C1–S1	107,8(13)	108,1	108,1
N4–C22–C23	112,4(16)	112,6	112,3
Angles de torsion (°)			
C3–N2–C6–C7	137,9(19)	119,1	114,2
C3–N2–C6–C11	-49,0(3)	-65,1	-69,4
C6–N2–C3–N1	176,4(15)	177,3	178,0
C6–N2–C3–S1	-4,3(3)	-3,8	-2,8
C2–N1–C3–N2	177,0(17)	177,6	177,7
C4–N1–C3–N2	-3,7(3)	-0,9	-0,2
C2–N1–C3–S1	-2,4(19)	-1,4	-1,6

Tableau IV.5. (Suite)

Paramètres	Rayon-X	DFT/6-311G (d. p)	
		B3LYP	CAM-B3LYP
Angles de torsion (°)			
C4–N1–C3–S1	176,9(13)	-179,9	-179,5
C1–S1–C3–N2	-177,1(19)	-177,7	-178,1
C1–S1–C3–N1	2,3(13)	1,3	1,1
C16–N3–C19–N4	178,2 (15)	177,2	178,1
C16–N3–C19–S2	-4,1(3)	-3,8	-2,7
C20–N4–C19–N3	172,0(16)	177,7	177,6
C22–N4–C19–N3	-4,2(3)	-0,9	-0,3
C20–N4–C19–S2	-6,1(19)	-1,4	-1,7
C22–N4–C19–S2	177,7(13)	179,9	-179,6
C21–S2–C19–N3	-172,6(18)	-177,8	-177,9
C21–S2–C19–N4	5,3(14)	1,2	1,3
C16–C15–C14–C13	-1,9(3)	-1,2	-1,0
C14–C15–C16–C17	1,1(2)	1,6	1,2
C14–C15–C16–N3	174,9(15)	177,7	178,1
C19–N3–C16–C17	-60,6(2)	-63,3	-68,8
C19–N3–C16–C15	125,7(18)	120,8	114,5
C11–C10–C9–C8	-1,0(3)	0,8	0,6
C11–C10–C9–C12	178,3(16)	-179,0	-179,0
C13–C12–C9–C8	-0,2(3)	121,4	124,1
C13–C12–C9–C10	-179,5(16)	-58,9	-56,2
C10–C9–C8–C7	1,2(3)	0,3	-0,2
C12–C9–C8–C7	-178,2(17)	-178,0	179,5
C3–N1–C2–O1	-179,7(16)	-179,3	-178,8
C4–N1–C2–O1	0,9(3)	-0,7	-0,9
C3–N1–C2–C1	1,1(2)	179,4	179,2
C4–N1–C2–C1	-178,3(15)	179,36	179,17
C9–C8–C7–C6	-0,6(3)	-1,0	-0,8
C11–C6–C7–C8	-0,3(3)	1,6	1,3
N2–C6–C7–C8	173,1(16)	177,5	177,8
C15–C16–C17–C18	0,1(3)	-0,9	-0,8
N3–C16–C17–C18	-173,6(16)	-176,9	-177,5
C19–N4–C20–O2	-175,8(17)	-179,4	-178,9
C22–N4–C20–O2	0,4(3)	-0,7	-0,9
C19–N4–C20–C21	3,5(2)	0,8	1,2
C22–N4–C20–C21	179,6(16)	179,4	179,1
C15–C14–C13–C18	1,5(3)	0,3	0,3
C15–C14–C13–C12	-175,9(16)	-178,0	-178,1
C9–C12–C13–C14	93,2(2)	-54,9	-52,2
C9–C12–C13–C18	-84,2(2)	126,8	129,5
C16–C17–C18–C13	-0,4(3)	-0,01	0,1
C14–C13–C18–C17	-0,4(3)	0,4	0,2
C12–C13–C18–C17	177,1(16)	178,6	178,5
O2–C20–C21–S2	-180,0 (15)	-179,7	180,0
N4–C20–C21–S2	0,7(19)	0,2	-0,1
C19–S2–C21–C20	-3,4(14)	-0,8	-0,7

Tableau IV.5. (Suite)

Paramètres	Rayon-X	DFT/6-311G (d. p)	
		B3LYP	CAM-B3LYP
Angles de torsion (°)			
C9–C10–C11–C6	0,2(3)	-0,2	-0,1
C7–C6–C11–C10	0,4(3)	-0,9	-0,9
N2–C6–C11–C10	-172,5(16)	-176,8	-177,3
C2–N1–C4–C5	-91,2(2)	-92,1	-92,1
C3–N1–C4–C5	89,5(2)	86,3	85,7
O1–C2–C1–S1	-178,5(15)	-179,7	179,8
N1–C2–C1–S1	0,7(19)	0,2	-0,3
C3–S1–C1–C2	-1,7(14)	-0,8	-0,4
C20–N4–C22–C23	-89,2(2)	-91,9	-91,9
C19–N4–C22–C23	86,8(2)	86,7	86,0

IV.2.1 Discussion des résultats

L'étude comparative entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux explique l'influence de l'environnement moléculaire sur les paramètres géométriques. D'après le **Tableau IV.5**, nous constatons que la longueur moyenne des liaisons C–C entre les liaisons simples et doubles pour les deux anneaux aromatiques est de 1,39 Å. Ce résultat est atteint dans les deux cas : expérimentalement et théoriquement avec les fonctionnelles B3LYP et CAM-B3LYP. De plus, la valeur correspondante est comparable à celle mentionnée dans les écrits (1,40 Å) [8]. Les longueurs de liaison de C2–O1 et C20–O2 sont de 1,21 Å d'après la diffraction des rayons X et de 1,20 Å d'après les calculs théoriques (B3LYP et CAM-B3LYP). Ces deux résultats sont légèrement inférieurs à la valeur citée dans la littérature (1,22 Å) pour la longueur de la liaison C=O [9]. Pour la longueur de la liaison C=N, la valeur standard est de 1,30 Å [10], cette valeur est supérieure aux valeurs théoriques pour C19–N3 et C3–N2 (1,26 Å en B3LYP), (1,25 Å en CAM-B3LYP) et à la valeur expérimentale correspondante de 1,26 Å.

La moyenne des angles de valence des noyaux aromatiques obtenue par le calcul théorique et par diffraction des rayons X est presque identique à celle de la littérature (120°) [11].

En outre, la planéité de la molécule a été vérifiée à l'aide des angles de torsion. Par exemple, les angles de torsion C9–C12–C13–C18 et C9–C12–C13–C14 sont respectivement de -84,2° et 93,2°. Il en résulte que les deux fragments (A et B) sont perpendiculaires et donc non planaires [12].

D'après les résultats obtenus, on constate qu'il existe une symétrie au sein du composé titre autour de l'atome C12, cette symétrie coupe le composé en deux fragments identiques (A et B), adoptant les mêmes propriétés. Ces deux fragments sont illustrés dans la **Figure IV.3**. Il convient de noter que la plupart des paramètres optimisés ont des valeurs légèrement supérieures aux valeurs expérimentales correspondantes. Les petites différences peuvent être dues au fait que les calculs théoriques impliquent une molécule isolée en phase gazeuse alors que les résultats expérimentaux se réfèrent à la molécule à l'état solide dans un cristal, ce qui indique la présence des interactions intermoléculaires entre les molécules constituant le cristal.

IV.2.2 Etude de la corrélation des résultats obtenue

Le graphique de dispersion ou de corrélation est un outil de contrôle et d'aide à la décision pour vérifier l'existence de corrélation ou d'une relation entre variables de nature quantitative. C'est pourquoi on a étudié les graphiques de corrélation entre les distances interatomiques, les angles de liaison et les angles de torsion calculés et expérimentaux. Les résultats sont présentés dans les **Figures IV.4, 5 et 6**, respectivement.

D'après graphes on remarque que les valeurs de corrélation R^2 sont proche de 1 indiquant une corrélation presque parfaite. Cela signifie, d'une part que les deux variables expérimentaux et théorique évoluent ensemble à une vitesse fixe. Dans ce cas on dit que la relation est linéaire ; reportés dans un nuage de points ou tous les points des données peuvent être reliés par une ligne droite. Donc, Ces résultats démontrent que les paramètres calculés et expérimentaux présentent une grande concordance.

D'autre part, on constate que les deux méthodes du calculs théorique B3LYP et CAM-B3LYP ont donnés des résultats sur les paramètres géométriques trop proche.

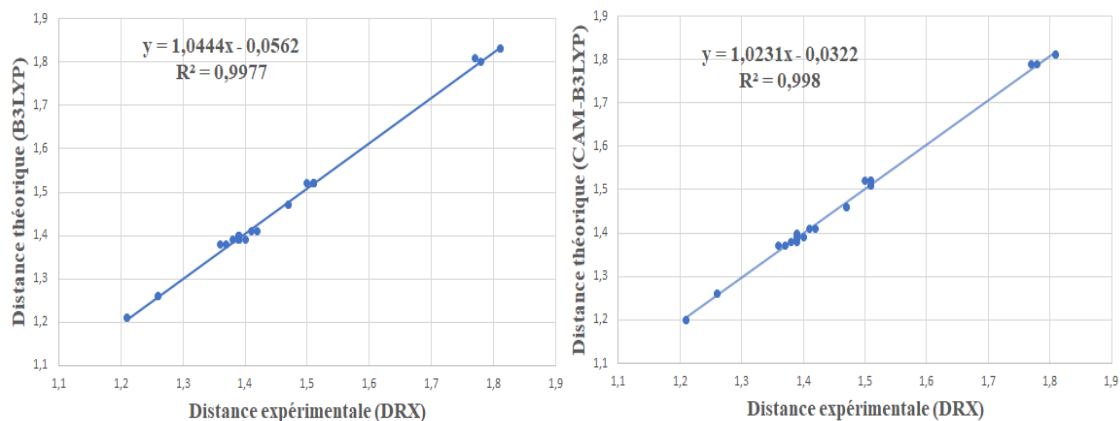


Figure IV. 4. Graphiques de corrélation des longueurs de liaisons calculées (B3LYP et CAM-B3LYP) et expérimentales du composé titre.

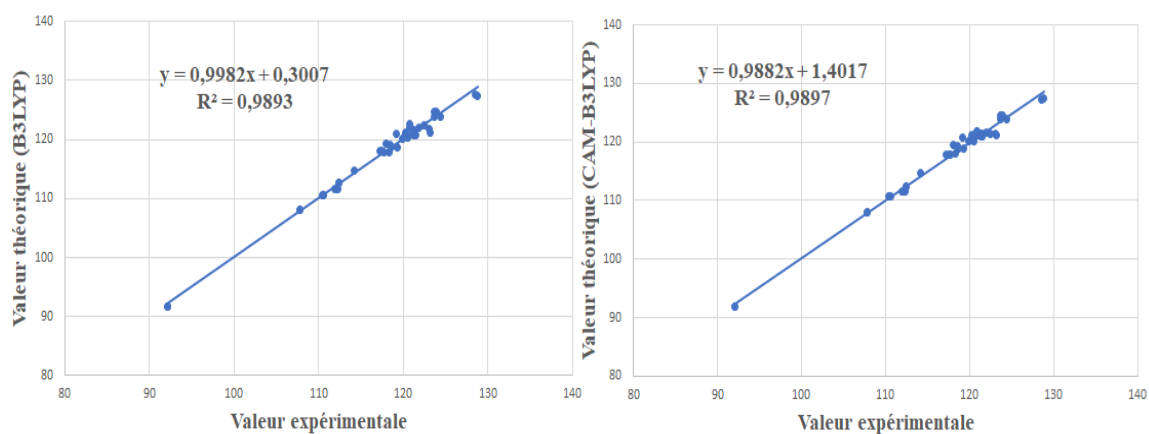


Figure IV. 5. Graphiques de corrélation des angles de valences calculées (B3LYP et CAM-B3LYP) et expérimentales du composé titre.

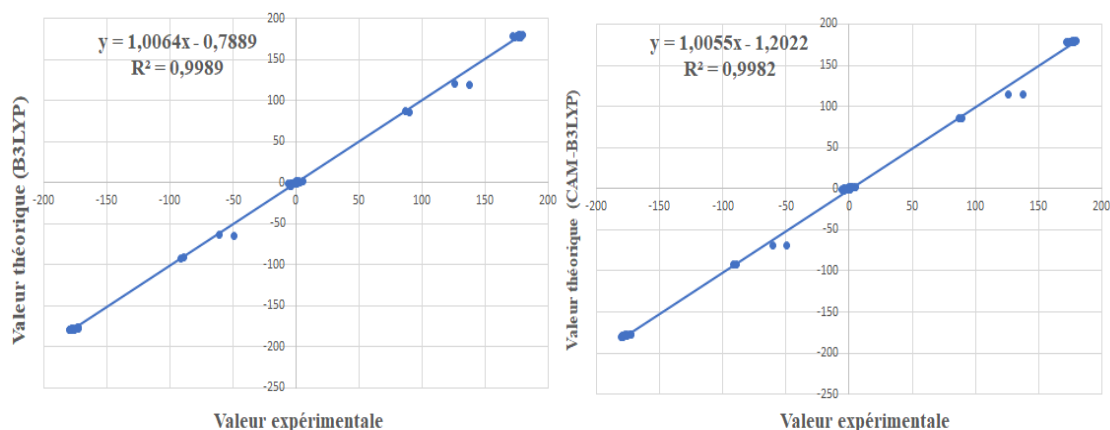


Figure IV. 6. Graphiques de corrélation des angles de torsion calculées (B3LYP et CAM-B3LYP) et expérimentales du composé titre.

IV.2.3 Empilement moléculaire cristallin

L'empilement moléculaire de la molécule 2-EPT_h a été obtenue en utilisant le programme Mercury [4]. Le résultat est illustré dans les deux figures : **Figure IV.7** et **Figure IV.8**. D'où, on observe la présence des interactions intermoléculaire formé par des liaisons hydrogène entre l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène liée à un carbone (C–H...O). La présence de ces interactions assure l'empilement moléculaire cristallin. D'après la représentation de la **Figure IV.7**, on constate que chaque la maille du cristal est constituée de deux (02) molécules qui sont dans des positions symétrique l'une par rapport à l'autre. Ce résultat confirme que notre groupe d'espace est bien P-1.

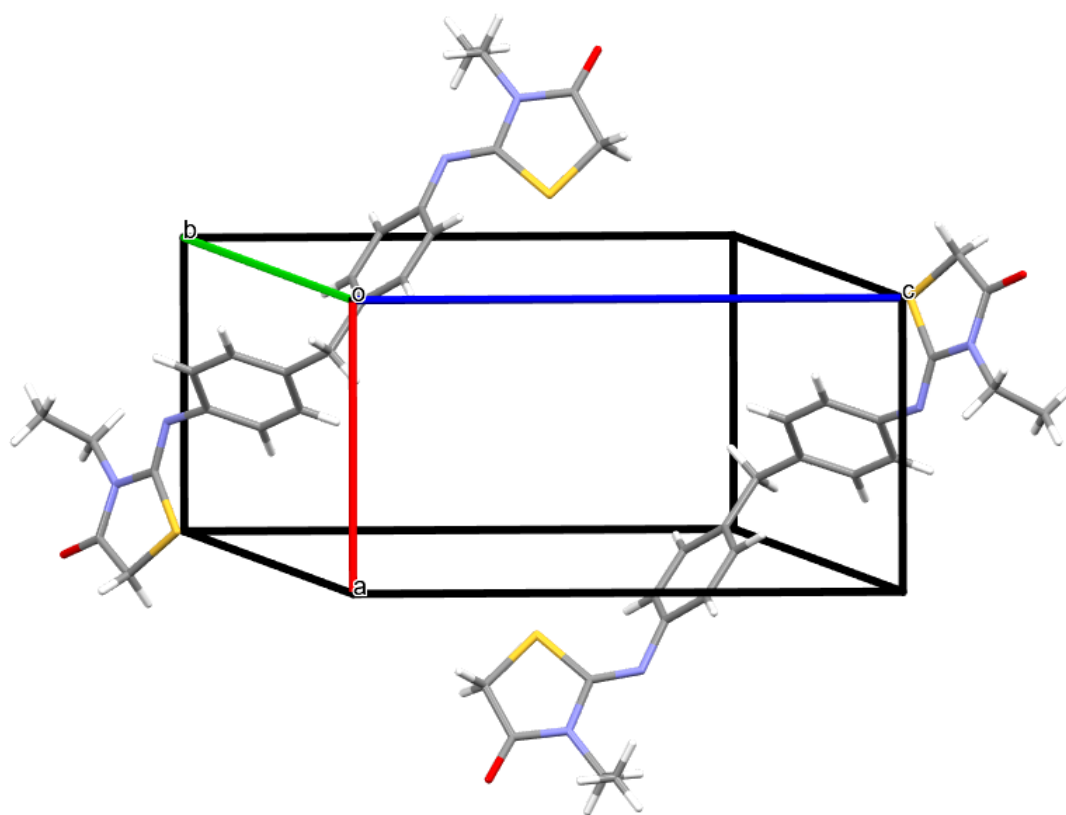


Figure IV. 7.Empilement moléculaire dans une maille du composé 2–EPT_h.

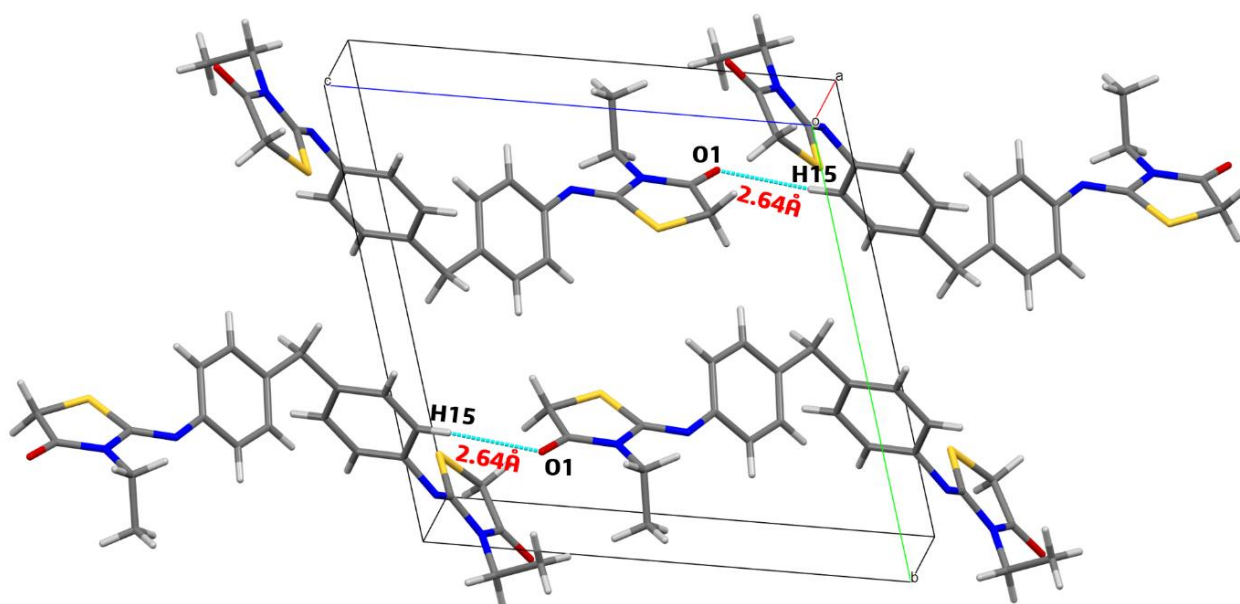


Figure IV. 8. Empilement cristallin illustrant les interactions intermoléculaires formé par des liaisons d'hydrogène.

IV.3 Analyse spectroscopique du composé $C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$

Introduction

La molécule (Z)4,4'-bis[-3-N-ethyl-2-N'-(phenylimino) thiazolidine-4-one] methane a été caractérisée théoriquement par différentes méthodes de caractérisation spectroscopique : l'infrarouge (IR) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) du carbone treize (^{13}C) et du proton (1H). Cette partie de l'étude est très importante car même avec des spectres expérimentaux en place, l'approche théorique aide à compléter et à enrichir l'analyse en validant et en vérifiant les observations faites à partir des données expérimentales. Notamment, ce type de calcul théorique contribue à l'affinement de l'interprétation des spectres expérimentaux tout en attribuant de manière précise les transitions nucléaires pour la RMN et les bandes à des vibrations moléculaires spécifiques pour l'IR.

IV.3.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

L'analyse théorique de la spectroscopie infrarouge (IR) pour le composé 2-EPTh est basée sur le calcul DFT utilisant la méthode B3LYP avec un ensemble de base 6-311G (d,p). Les deux programmes Gaussian et GaussView ont été utilisés pour effectuer les calculs. La stabilité de la géométrie optimisée a été confirmée par les calculs des nombres d'ondes, qui ont donné des valeurs positives pour tous les nombres d'ondes obtenus [13].

Les assignations vibrationnelles ont été effectuées sur la base du calcul de la distribution d'énergie potentielle (PED) à l'aide du programme VEDA 4 [14]. Un facteur d'échelle de 0,973 a été utilisé pour l'analyse vibratoire afin de rapprocher les valeurs des nombres d'ondes théoriques à celles de l'expérimentales, car les fréquences vibratoires harmoniques calculées par DFT sont généralement plus grandes que celles observées expérimentalement [15].

Le **Tableau IV.6**, résume les résultats obtenus à partir des fréquences calculées (avec ou sans échelle) et de l'étude expérimentale. La **Figure IV.9**, montre la superposition du spectre infrarouge théorique et expérimental.

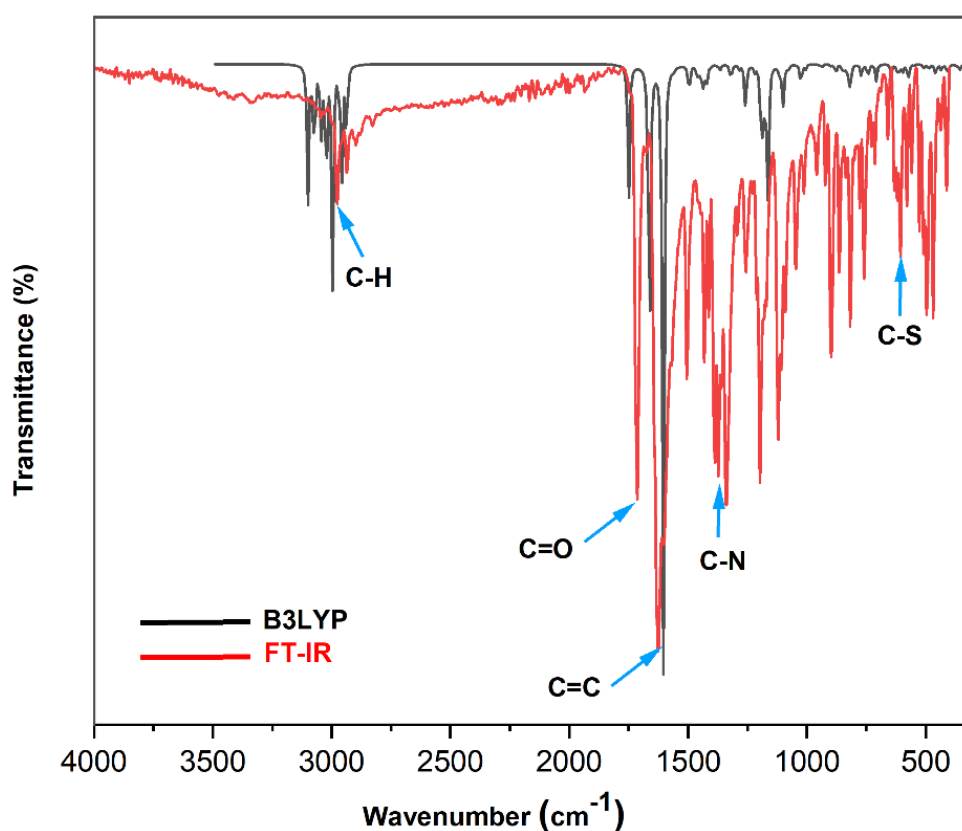


Figure IV. 9. Spectres FT–IR théoriques et expérimentaux du 2–EPT.

Tableau IV. 6. Nombre d'ondes vibratoires obtenues pour le composé 2–EPT avec le jeu de base B3LYP/6–311G(d,p).

No.	Expérimentale	B3LYP /6-311G(d, p)		Intensité relative	Affectations avec PED>10
		Sans échelle	échelonné		
159		3187	3101	6,1545	νCH (91) ring2
158		3186	3100	3,9085	νCH (86) ring3
157		3184	3098	13,2819	νCH _{asy} (26) ring3+ νCH (72) ring3
156	3099	3184	3098	11,3649	νCH (83) ring2
155		3164	3079	11,9849	νCH (84) ring2+ νCH _{asy} (16) ring2
154		3162	3077	12,5306	νCH _{asy} (15) ring3+ νCH (85) ring3
153	3072	3156	3071	16,6225	νCH (91) ring3
152		3155	3070	17,9358	νCH (91) ring2
151		3138	3053	8,2794	νCH (52) + νCH _{asy} (34)
150		3138	3053	11,4681	νCH (53) + νCH _{asy} (34)
149		3127	3043	0,3111	νCH _{asy} (48) ring4+ νCH (52) ring4
148		3127	3043	0,3250	νCH _{asy} (48) ring1+ νCH (51) ring1
147		3113	3029	13,9748	νCH _{asy} (28) + νCH (60)
146		3112	3028	14,6031	νCH _{asy} (26) + νCH (60)
145		3104	3020	27,8952	νCH _{asy} (44) + νCH (44)
144		3104	3020	25,7705	νCH _{asy} (54) + νCH (45)
143		3079	2996	8,1400	νCH (83)
142		3079	2996	9,0465	νCH (83)
141		3079	2996	10,8271	νCH _{asy} (91)ring4
140		3078	2995	10,2335	νCH _{asy} (91)ring1
139	2976	3050	2967	12,1660	νCH _{asy} (45) + νCH (55)
138	2957	3038	2956	28,2130	νCH (81)
137		3038	2956	12,5644	νCH _{asy} (81)
136		3018	2937	33,9520	νCH (100)
135		1798	1750	157,8920	νCO (76) ring4
134	1721	1798	1749	228,1375	νCO (76) ring1
133		1709	1663	698,5503	νNC (73) ring1,4
132		1704	1658	1642,3830	νNC _{asy} (33) ring1,4+ νNC (40) ring1,4
131	1627	1649	1604	67,8827	νCC (27) ring2,3
130		1645	1601	130,1189	νCC (14) ring2,3+ νCC _{asy} (13) ring2,3
129		1605	1562	6,0289	νCC (27) ring2,3 + νCC _{asy} (24) ring2,3
128		1600	1556	4,8051	νCC _{asy} (26) ring2,3 + νCC (27) ring2,3
127	1504	1538	1496	19,3032	σHCC (10) ring2,3
126		1535	1494	123,2732	σHCC _{asy} (10) ring2,3
125		1505	1464	4,3744	σHCH _{asy} (19) + σHCH (53) + τHCCN _{asy} (12)
124		1505	1464	3,5297	σHCH _{asy} (19) + σHCH (53) + τHCCN _{asy} (12)
123		1496	1456	9,7339	σHCH (45) + σHCH _{asy} (30) + τHCCN (15)
122		1496	1455	9,9027	σHCH (46) + σHCH _{asy} (30) + τHCCN (15)
121		1483	1443	6,7666	σHCH (83)
120		1475	1435	29,1285	σHCH (76)
119	1433	1473	1433	32,5960	σHCH (78)
118		1462	1423	9,2362	σHCH (89) ring4
117		1461	1422	10,6276	σHCH (89) ring1
116		1445	1406	4,3113	
115		1443	1404	1,3089	νCH (12) ring2,3 + νCH _{asy} (11) ring2,3
114		1418	1380	18,5507	σHCH _{asy} (40) + τHCNC (19)
113		1418	1379	25,8946	σHCH _{asy} (39) + τHCNC (19)
112	1366	1404	1366	121,4341	νNC (18) ring1 + σHCC (28) ring1 + τHCNC _{asy} (10) ring1
111	1366	1404	1366	97,8276	νNC (18) ring4 + σHCC (28) ring4
110		1400	1362	7,8266	σHCH (34) + τHCNC _{asy} (11) + τHCNC (26)
109		1399	1362	7,4289	σHCC (10) + σHCH (22) + τHCNC _{asy} (11) + τHCNC (29)
108		1358	1321	261,5059	
107		1357	1320	74,2608	
106		1355	1319	129,6315	τHCCC (18)
105	1341	1347	1310	6,0895	σHCC _{asy} (10) ring2,3 + σHCC (16) ring2,3
104		1320	1284	5,6824	σHCC (11) ring2,3

103		1314	1279	0,3959	vCC (32) ring2,3
102		1295	1260	14,8942	
101		1293	1258	10,7246	vNC (12) ring1,2 + σHCC _{asy} (15) ring1,2
100	1256	1291	1256	4,9916	σHCC _{asy} (10) ring3,4
99		1253	1219	28,7453	τHCSC _{asy} (38) ring4 + τHCSC(44) ring4
98		1253	1219	22,6406	τHCSC _{asy} (37) ring1 + τHCSC(44) ring1
97		1225	1192	50,8818	
96	1198	1224	1191	75,1240	vCC _{asy} (14) + vCC (13)
95		1222	1189	120,4968	vCC (10)
94		1209	1176	4,3971	vCC (29)
93		1199	1167	0,3385	σHCC (37) + τHCCC (32)
92		1195	1163	7,8548	σHCC (26) + σHCC _{asy} (10)
91		1194	1162	44,8450	σHCC (38)
90	1121	1149	1118	1,6225	σHCS (50) ring4+ τHCSC _{asy} (27) ring4
89		1148	1117	1,7506	σHCS (50) ring1 + τHCSC _{asy} (27) ring1
88		1132	1102	61,9604	vCC _{asy} (10) + τHCCN _{asy} (10)
87		1132	1101	33,4449	
86		1131	1101	159,6881	vCC _{asy} (13) + τHCCN _{asy} (13)
85		1125	1095	5,4200	σHCC _{asy} (12)
84		1109	1079	11,0773	vCC (15) + σHCH (11) + τHCCN _{asy} (15) ring1+ τHCCN (29) ring1
83		1109	1079	13,3549	vCC (15) + σHCH (11) + τHCCN _{asy} (15) ring4+ τHCCN (29) ring4
82	1046	1053	1025	13,6932	vCC (41) + vNC _{asy} (26) ring4
81		1052	1024	16,1113	vCC (42) + vNC _{asy} (26) ring1
80	1010	1033	1005	11,8067	σCCC _{asy} (68) + σCCC (17)
79		1033	1005	5,1864	σHCC (10) + σCCC (60) + σCCC _{asy} (14)
78		974	948	0,0277	τHCCC _{asy} (38) ring2 + τHCCC (32) ring2 + τCCCC _{asy} (13) ring2
77		971	945	0,0276	τHCCC _{asy} (26) ring3 + τHCCC (32) ring3
76		964	938	2,2140	vCC (11) + vCC _{asy} (14)
75		964	937	5,6375	vCC (16) + vCC _{asy} (23)
74		962	936	1,0108	vCC (11) + τHCCC (11)
73		959	933	0,5013	τHCCC (20) + τHCCC _{asy} (15) + τCCCC _{asy} (18)
72		930	905	6,5453	σHCC _{asy} (15) + τHCCC (17)
71	900	922	897	7,5401	σHCS _{asy} (47) ring4 + τHCSC _{asy} (19) ring4 + γOCNC (13) ring4
70		921	896	7,0690	σHCS _{asy} (47) ring1 + τHCSC _{asy} (19) ring1+ γOCNC (13) ring1
69		904	879	30,6618	
68		902	877	57,1019	
67		871	847	17,1754	
66		855	832	1,0435	vCC (21)
65		846	823	16,4776	τHCCC (14)
64		840	817	3,3810	τHCCC _{asy} (16) + τHCCC (50)
63		838	816	1,6191	τHCCC (52) + τHCCC _{asy} (10)
62		835	812	18,1034	τHCCC (31)
61	777	803	781	3,8724	vCC _{asy} (10)
60		793	772	16,3101	
59		790	768	1,2821	σCCN (14)
58		789	768	3,9519	σCCN (10)
57	759	766	745	11,0596	σCCN (13)
56		761	741	34,2569	σCCN _{asy} (11)
55		735	715	2,6040	τCCCC _{asy} (25)
54		727	708	2,0252	
53		663	645	6,7273	σCCC _{asy} (20) + σCCC (16) + σNCC (10)
52		662	644	3,6755	σCCC (14) + σCCC _{asy} (22) + σNCC (10)
51		638	621	15,3173	
50		631	614	9,2231	
49		628	611	8,4586	σCNC _{asy} (11)

48	624	607	5,3074	ν SC (81) ring1 + σ CNC (15)
47	614	597	13,7904	γ SNNC (47)
46	611	595	7,7056	γ SNNC _{asy} (21) + γ SNNC (27)
45	595	579	1,4728	
44	587	571	2,2818	γ OCNC (47)
43	586	570	6,0019	γ OCNC (26) + γ OCNC _{asy} (16)
42	564	549	3,6833	ν NC (10)
41	526	508	15,2145	γ NCCC _{asy} (13) + γ CCCC _{asy} (16)
40	510	496	14,0502	σ NCC _{asy} (15) + τ NCNC (10) + γ NCCC _{asy} (10)
39	502	488	20,1447	ν SC _{asy} (16) + σ SCN (13) + σ CCN (11)
38	496	482	17,5002	ν SC _{asy} (25) + σ NCN (11)
37	473	460	11,7877	σ SCN (11) + σ OCC _{asy} (13)
36	467	454	9,6357	σ SCN _{asy} (12) + σ OCC (17) + σ CNC (11)
35	446	434	3,8024	σ NCC (20) + τ NCNC (10)
34	434	423	10,5093	σ NCC (13) + γ CCCC (12)
33	419	407	1,2539	γ CCCC (41)
32	416	405	1,1053	γ CCCC (42)

Cycle1(C21 C20 N4 C19 S2) , Cycle 2(C16 C15 C14 C13 C18 C17) , Cycle 3(C6 C7 C8 C9 C10 C11) , Cycle 4(C1 C2 N1 C3 S1),

γ : Flexion hors plan (OUT), β : Flexion dans le plan (BEND), ν : Étirements (elongation) (STRE), τ : torsion (TORS), σ : flexion (BEND), ρ : bascule.

IV.3.1.1 Discussion des résultats

a. Vibrations C–H

Dans les composés aromatiques, les pics dus aux vibrations d'étirement C–H apparaissent dans la gamme spectrale 3100–3000 cm⁻¹ [16]. Dans la présente étude, ce pic est calculé dans la région de fréquence de 3098 cm⁻¹ et 3071 cm⁻¹. Comme ils sont également détectés dans le spectre IR, respectivement à 3099 cm⁻¹ et 3072 cm⁻¹. Les bandes de flexion C–H dans le plan des molécules aromatiques se trouvent dans la gamme spectrale 1300–1000 cm⁻¹ [17]. Les liaisons H–C–C symétriques et asymétriques des vibrations de flexion dans le plan, combinées à d'autres bandes de vibration, sont observées expérimentalement à 1341 cm⁻¹ et 1256 cm⁻¹ pour les deux anneaux aromatiques. Les pics correspondants dans le spectre théorique sont calculés à 1310 cm⁻¹ et 1256 cm⁻¹.

b. Vibrations C–C

L'apparition des vibrations d'étirement C=C des anneaux aromatiques se situe généralement dans la plage spectrale de 1650–1200 cm⁻¹ [18,19]. D'après les spectres expérimentaux de FT–IR, les vibrations d'étirement C=C se situent à 1627 cm⁻¹ avec une large bande, ce qui est comparable aux résultats théoriques à 1604 cm⁻¹ pour les deux anneaux aromatiques du 2–EPh. La bande observée dans l'IR à 1198 cm⁻¹ appartient à la vibration d'étirement C–C symétrique et d'autre part à la vibration d'étirement C–C asymétrique. Les modes de flexion C–C–C symétrique et asymétrique des anneaux aromatiques sont observés à 1010 cm⁻¹ et la bande calculée correspondante est assignée à 1005 cm⁻¹. Pour l'anneau thiazole, nous avons observé la vibration d'étirement C–C à 1046 cm⁻¹ qui est comparable aux données

théoriques à 1024 cm^{-1} et 1025 cm^{-1} . La bande de vibration calculée à 508 cm^{-1} est attribuée à la flexion asymétrique hors du plan C–C–C–C, ce qui est comparable aux données expérimentales à 526 cm^{-1} .

c. Vibration C=O

La vibration d'étirement de la liaison du groupe carbonyle apparaît en général dans la gamme spectrale $1850\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ [20]. La liaison $\pi\text{--}\pi$ entre le carbone et l'oxygène est responsable de la formation d'une double liaison entre eux. La répartition des électrons dans cette liaison n'est pas égale car ces atomes ont des électronégativités différentes. Les électrons non appariés de l'oxygène sont responsables du caractère polaire du groupe carbonyle. Pour notre composé, les vibrations d'étirement C=O sont observées à 1721 cm^{-1} dans le spectre FT–IR. Ce pic d'étirement est également calculé à 1750 cm^{-1} et 1749 cm^{-1} .

d. Vibrations C–N

Il est difficile de reconnaître les vibrations C–N dans un spectre FT–IR, car dans cette région $1382\text{--}1266\text{ cm}^{-1}$ il est possible d'avoir un mélange de plusieurs bandes [21]. Dans la présente étude, le mode d'étirement calculé trouvé à 1366 cm^{-1} est attribué à la bande d'étirement C–N pour les deux anneaux de la thiazolidinone. Cette valeur est en accord avec les valeurs FT–IR observées à 1366 cm^{-1} . Un étirement asymétrique de la vibration C–N apparaît dans le spectre expérimental IR à 1046 cm^{-1} qui correspond aux valeurs théoriques à 1024 cm^{-1} et 1025 cm^{-1} . Une vibration de flexion de C–C–N apparaît à 759 cm^{-1} dans le spectre du composé dirigé, ce qui coïncide avec les 745 cm^{-1} des calculs théoriques [22].

e. Vibrations C–S

Il n'est pas facile d'identifier la vibration d'étirement C–S dans divers composés, car cette vibration a une intensité variable et peut être trouvée dans la large région de $1035\text{--}245\text{ cm}^{-1}$ dans les molécules aliphatiques et aromatiques [23]. Le nombre d'ondes théorique a été calculé à 607 cm^{-1} , ce qui correspond aux vibrations d'étirement C–S avec une distribution d'énergie potentielle de 81 %.

f. Vibrations des groupes CH₂, CH₃

Dans la littérature, les différents modes de vibrations C–H pour les groupes CH₂ et CH₃ présentent de multiples bandes d'absorption entre $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ [24]. Un mode d'étirement C–H asymétrique et un mode d'étirement C–H symétrique de CH₂ sont trouvés à 2976 cm^{-1} dans les spectres FT–IR qui sont comparables à la valeur théorique de 2967 cm^{-1} . Même pour

la vibration d'étirement du groupe CH₃, la valeur observée (2956 cm⁻¹) correspond à la valeur théorique (2957 cm⁻¹).

Les résultats démontrent une concordance remarquable entre les données expérimentales et théoriques, mettant en évidence une cohérence substantielle avec les assignations présentes dans la littérature [17,25].

IV.3.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La structure du 2-EPT_h a été confirmée par une étude théorique et expérimentale des spectres RMN ¹H et RMN ¹³C car, la spectroscopie RMN est l'un des outils les plus puissants pour déterminer la structure des espèces organiques et inorganiques.

Le déplacement chimique revêt une grande importance en spectroscopie RMN [26]. Dans notre étude le déplacement chimique est situé par rapport à une fréquence de référence qui est le tétra méthyl-silane (TMS). Pour cela, ces deux spectres RMN ¹H et RMN ¹³C ont été établi après le calcul effectué sur l'optimisation de sa géométrie en utilisant le même niveau de calcul B3LYP/6-311G(d, p) avec les approches GIAO (Gauge Including Atomic Orbital), CSGT (Continuous Set of Gauge Transformations) et IGAIM (Individual Gages for Atoms in Molecule) de la modélisation théorique du composé 2-EPT_h [27,28]. Les déplacements chimiques expérimentaux et théoriques sont indiqués dans le **Tableau IV.7**.

Tableau IV. 7. Données expérimentales et calculées de RMN ¹H et ¹³C (ppm).

Atomes	B3LYP 6-311 G (d,p)			Expérimentale
	GIAO	IGAIM	CSGT	
¹³ C				
C20	177,070	170,501	170,473	171,544
C2	176,974	170,491	170,463	171,544
C19	162,137	157,439	157,410	153,811
C3	162,273	157,741	157,712	153,811
C16	156,507	150,945	150,928	146,022
C6	156,572	151,082	151,066	146,022
C13	148,918	144,489	144,470	137,387
C9	148,696	144,243	144,224	137,387
C14	139,346	135,515	135,506	129,742
C10	138,848	135,281	135,272	129,742
C8	138,416	134,637	134,630	129,742
C18	137,313	133,695	133,688	129,742
C18	137,313	133,695	133,688	129,742
C7	129,743	126,034	126,030	121,035
C17	125,510	121,408	121,401	121,035
C15	131,409	127,787	127,781	109,987

Tableau IV.7. (Suite)

Atomes	B3LYP 6-311 G (d,p)			Expérimentale
	GIAO	IGAIM	CSGT	
C11	127,090	123,250	123,243	109,987
C4	45,770	45,018	45,005	40,824
C22	45,737	45,045	45,031	40,824
C12	49,572	47,610	47,602	38,289
C21	42,250	38,310	38,306	32,764
C1	42,321	38,402	38,397	32,764
C23	16,265	16,627	16,622	12,521
C5	16,256	16,610	16,606	12,521
¹ H				
H8	8,185	6,983	6,984	6,892
H10	7,837	6,897	6,894	6,892
H18	8,060	6,868	6,869	6,892
H7	7,725	6,464	6,465	6,892
H17	7,548	6,336	6,335	6,892
H11	7,508	6,404	6,403	6,892
H15	7,665	6,474	6,474	6,892
H14	7,890	6,919	6,916	6,892
H12A	4,539	3,551	3,549	5,289
H12B	4,557	3,572	3,571	5,289
H4B	4,511	3,682	3,677	3,783
H4A	4,415	3,748	3,743	3,783
H22B	4,489	3,669	3,664	3,783
H22A	4,402	3,743	3,738	3,783
H21B	4,173	2,721	2,723	2,038
H1B	4,162	2,719	2,721	2,038
H21A	4,148	2,717	2,719	2,038
H1A	4,148	2,725	2,727	2,038
H5B	2,256	1,892	1,889	1,269
H23C	1,777	1,485	1,484	1,269
H5C	1,815	1,501	1,499	1,269
H23A	1,526	1,047	1,046	1,269
H5A	1,565	1,069	1,068	1,269
H23B	2,179	1,846	1,843	1,269

IV.3.2.1 Discussion des résultats

Les résultats obtenus montrent que le déplacement chimique des atomes est presque identique aux deux fragments (A et B) de la molécule étudiée, ce qui est dû à la présence d'une symétrie au niveau de l'atome C12. On sait que les déplacements chimiques de la RMN ¹³C pour l'atome aromatique C donnent des signaux dans des zones du spectre qui se chevauchent, avec des valeurs comprises entre 100 et 170 ppm. Dans ce travail, les valeurs de déplacement chimique du carbone aromatique ont été observées entre 109,987 et 146,022 ppm alors que les

valeurs du calcul théorique sont de 127,090 à 156,507 ppm, de 123,250 à 150,945 ppm et de 123,243 à 150,928 ppm pour le GIAO, l'IGAIM et le CSGT respectivement.

L'électronégativité plus élevée des atomes d'azote (N) et d'oxygène (O) peut polariser la distribution des électrons dans leurs liaisons avec les atomes du carbone adjacents. Cette polarisation de la distribution électronique peut réduire les valeurs de déplacement chimique pour les atomes de carbone voisin. Par exemple, l'atome de carbone C19, qui est entouré d'atomes N4 et N3, présente un déplacement chimique expérimental élevé de 153,811 ppm. Les calculs théoriques effectués à l'aide des méthodes GIAO, IGAIM et CSGT prévoient des valeurs de 162,137, 157,439 et 157,410 ppm, respectivement. Cela suggère que la présence d'atomes N voisins influence effectivement le déplacement chimique du carbone.

La plus grande valeur de déplacement chimique dans cette molécule a été observée à 171,544 ppm pour le carbone C20 qui est lié aux atomes O2 et N4, tandis que le calcul de GIAO, IGAIM et CSGT a été donné à 177,070, 170,501 et 170,473 ppm respectivement. Cela montre que l'oxygène a une grande influence sur le déplacement chimique. Ces résultats sont presque identiques à ceux du deuxième fragment (B).

Dans le spectre RMN 1H du composé titre, on observe les résonances caractéristiques des protons de la molécule. Le signal RMN 1H pour le proton CH2 du groupe benzyle (H12A et H12B) a été trouvé à 5,289 ppm et calculé dans la plage de 4,539, 4,557 ppm, 3,551, 3,572 ppm et 3,549, 3,571 ppm pour GIAO, IGAIM et CSGT respectivement. Les pics des protons aromatiques du groupe phényle ont été identifiés expérimentalement à 6,892 ppm et calculés dans la région de 8,185–7,890 ppm, 6,983–6,919 ppm et 6,984–6,916 ppm pour GIAO, IGAIM et CSGT respectivement. Le déplacement chimique des protons méthyle ($-CH_3$) du groupe benzyle a été déterminé dans la région de 1,269 ppm.

Enfin, nous concluons qu'en RMN du solide, les valeurs de déplacement chimique dépendent fortement de la structure cristalline de l'échantillon et de sa symétrie. Le diagramme de division des pics dans le spectre complexe s'est avéré cohérent avec la structure [29,30]. Il est également ajouté que les approches IGAIM et CSGT sont des extensions et des améliorations de la GIAO et peuvent fournir des résultats plus précis pour des systèmes moléculaires et solides complexes. C'est pourquoi les résultats obtenus par IGAIM et CSGT peuvent être plus proches des données expérimentales que ceux obtenus par l'approximation

GIAO, en particulier pour les systèmes chimiques qui présentent des interactions dipolaires complexes ou des environnements moléculaires compliqués.

IV.4 Conclusion

L'étude comparative entre les résultats de la géométrie moléculaire obtenus par le calcul théorique, réalisé à l'aide du programme Gaussian en utilisant les méthodes B3LYP et CAM-B3LYP avec le même ensemble de base 6-311G (d,p), et les données expérimentales de la diffraction des rayons X a révélé la fiabilité de la simulation employée dans cette étude. Par conséquent, il est pertinent d'affirmer que la méthode théorique choisie est appropriée pour ce type de composé lors de l'étude de sa géométrie. Les informations délivrées par l'analyse spectroscopique, tant théorique qu'expérimentale, sur les vibrations et les propriétés spectroscopiques de la molécule permettent de caractériser les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels présents. De surcroît, la structure prédite par la spectroscopie infrarouge ainsi que la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 a été confirmée par l'étude de diffraction des rayons X.

Ce chapitre met également en évidence la capacité et l'importance des calculs théoriques dans la précise prédiction des structures moléculaires.

Références du chapitre IV

- [1] E. Prince, ed., International tables for crystallography. C: Mathematical, physical and chemical tables / ed. by E. Prince, 3. ed, Kluwer Academic, Dordrecht, 2004.
- [2] G.M. Sheldrick, A short history of *SHELX*, Acta Crystallogr. A 64 (2008) 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
- [3] L.J. Farrugia, *WinGX* suite for small-molecule single-crystal crystallography, J. Appl. Crystallogr. 32 (1999) 837–838. <https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>.
- [4] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, Mercury: visualization and analysis of crystal structures, J. Appl. Crystallogr. 39 (2006) 453–457. <https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>.
- [5] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. 71 (2015) 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- [6] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, Gaussian 09, revision B. 01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009 Search PubMed;(b) NM O’Boyle, AL Tenderholt and KM Langner, J Comput Chem 29 (2008) 839.
- [7] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView; Semichem Inc, Shawnee Mission KS (2009).
- [8] A. Cabana, J. Bachand, J. Giguère, The ν_4 Vibration–Rotation Bands of C_6H_6 and C_6D_6 : The Analysis of the Bands and the Determination of the Bond Lengths, Can. J. Phys. 52 (1974) 1949–1955. <https://doi.org/10.1139/p74-256>.
- [9] W. Gordy, Dependence of Bond Order and of Bond Energy Upon Bond Length, J. Chem. Phys. 15 (1947) 305–310. <https://doi.org/10.1063/1.1746501>.
- [10] A. G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, R. Taylor, Appendix A: Typical Interatomic Distances in Organic Compounds and Organometallic Compounds and Coordination Complexes of the d- and f-block metals, in: Struct. Correl., John Wiley & Sons, Ltd, 1994: pp. 752–858. <https://doi.org/10.1002/9783527616091.app1>.
- [11] E.G. Cox, Crystal Structure of Benzene, Rev. Mod. Phys. 30 (1958) 159–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.30.159>.
- [12] T.J. Katz, Nancy. Acton, Synthesis of prismane, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 2738–2739. <https://doi.org/10.1021/ja00789a084>.
- [13] K. Toubal, N. Boukabcha, Ö. Tamer, N. Benhalima, S. Altürk, D. Avcı, A. Chouaih, Y. Atalay, A. Djafri, F. Hamzaoui, Spectroscopic (FT-IR, 1H and ^{13}C NMR) characterization and density functional theory calculations for (Z)-5-(4-nitrobenzyliden)-3-N(2-

- ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO), *J. Mol. Struct.* 1147 (2017) 569–581. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.102>.
- [14] J.E. Rode, J.C. Dobrowolski, M.H. Jamróz, M.A. Borowiak, Theoretical IR spectra of the diketene molecule, its isomers and their mono- and disulphur analogues, *J. Mol. Struct.* 565–566 (2001) 433–438. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00933-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00933-9).
- [15] S.P. Vijaya Chamundeeswari, E.R.J. Jebaseelan Samuel, N. Sundaraganesan, Theoretical and experimental studies on 2-(2-methyl-5-nitro-1-imidazolyl)ethanol, *Eur. J. Chem.* 2 (2011) 136–145. <https://doi.org/10.5155/eurjchem.2.2.136-145.169>.
- [16] A. Eşme, S.G. Sağdıncı, Molecular structures, spectroscopic (FT-IR, NMR, UV) studies, NBO analysis and NLO properties for tautomeric forms of 1,3-dimethyl-5-(phenylazo)-6-aminouracil by density functional method, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 188 (2018) 443–455. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.07.034>.
- [17] V. Arjunan, T. Rani, S. Mohan, Spectroscopic and quantum chemical electronic structure investigations of 2-(trifluoromethyl)aniline and 3-(trifluoromethyl)aniline, *J. Mol. Struct.* 994 (2011) 179–193. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.03.015>.
- [18] P.S. Kalsi, *Spectroscopy of Organic Compounds*, New Age International, 2007.
- [19] S. Krimm, *The infrared spectra of complex molecules*, Vol. 1 (3rd ed.), L. J. Bellamy, Halsted Press, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975, 433 pp. \$24.00, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 14 (1976) 121–121. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.130140217>.
- [20] P.K. Murthy, G. Krishnaswamy, S. Armaković, S.J. Armaković, P.A. Suchetan, N.R. Desai, V. Suneetha, R. SreenivasaRao, G. Bhargavi, D.B. Aruna Kumar, Structural and spectroscopic characterization, reactivity study and charge transfer analysis of the newly synthesized 2-(6-hydroxy-1-benzofuran-3-yl) acetic acid, *J. Mol. Struct.* 1162 (2018) 81–95. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.081>.
- [21] H. Dammak, A. Yangui, S. Triki, Y. Abid, H. Feki, Structural characterization, vibrational, optical properties and DFT investigation of a new luminescent organic–inorganic material: (C₆H₁₄N)₃Bi₂I₉, *J. Lumin.* 161 (2015) 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.010>.
- [22] A.R. Kumar, S. Selvaraj, K.S. Jayaprakash, S. Gunasekaran, S. Kumaresan, J. Devanathan, K.A. Selvam, L. Ramadass, M. Mani, P. Rajkumar, Multi-spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, ¹H NMR and ¹³C NMR) investigations on syringaldehyde, *J. Mol. Struct.* 1229 (2021) 129490. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129490>.

- [23] S. Muthu, T. Rajamani, M. Karabacak, A.M. Asiri, Vibrational and UV spectra, first order hyperpolarizability, NBO and HOMO-LUMO analysis of 4-chloro-N-(2-methyl-2,3-dihydroindol-1-yl)-3-sulfamoyl-benzamide, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 122 (2014) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.10.115>.
- [24] N. Dege, N. Şenyüz, H. Batı, N. Günay, D. Avcı, Ö. Tamer, Y. Atalay, The synthesis, characterization and theoretical study on nicotinic acid [1-(2,3-dihydroxyphenyl)methylidene]hydrazide, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 120 (2014) 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.10.030>.
- [25] V. Krishnakumar, N. Prabavathi, Analysis of vibrational spectra of 1-chloro-2,4-dinitrobenzene based on density functional theory calculations, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 72 (2009) 738–742. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.11.013>.
- [26] S. Selvaraj, P. Rajkumar, M. Kesavan, K. Mohanraj, S. Gunasekaran, S. Kumaresan, A combined experimental and theoretical study on 4-hydroxy carbazole by FT-IR, FT-Raman, NMR, UV–visible and quantum chemical investigations, *Chem. Data Collect.* 17–18 (2018) 302–311. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2018.10.003>.
- [27] T.A. Keith, R.F.W. Bader, Calculation of magnetic response properties using a continuous set of gauge transformations, *Chem. Phys. Lett.* 210 (1993) 223–231. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)89127-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)89127-4).
- [28] R. Ditchfield, Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 5688–5691. <https://doi.org/10.1063/1.1677088>.
- [29] T.A. Keith, R.F.W. Bader, Topological analysis of magnetically induced molecular current distributions, *J. Chem. Phys.* 99 (1998) 3669. <https://doi.org/10.1063/1.466165>.
- [30] Ö. Tamer, D. Avcı, Y. Atalay, The effects of electronegative substituent atoms on structural, vibrational, electronic and NLO properties of some 4-nitrostilbene derivatives, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 136 (2015) 644–650. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.078>.

Chapitre V :

**Propriétés structurales
et électroniques**

Introduction

Après avoir pu déterminer expérimentalement et théoriquement la structure cristalline de cette molécule nouvellement synthétisée, il est préférable de compléter son identification tout en étudiant ses différentes propriétés dans le but de prédire de futures applications appropriées à ce composé. C'est pourquoi nous avons élaboré ce chapitre qui sera divisé en deux parties.

La première partie consistera à étudier en détail tous les types d'interactions intermoléculaires et intramoléculaires présentes dans cette molécule, ainsi qu'à examiner les liaisons et leurs énergies responsables de la stabilité de cette molécule. Tout cela sera obtenu en combinant les résultats de l'analyse de la liaison hydrogène, de l'analyse de la surface de Hirshfeld, de l'analyse NCI-RDG, et enfin de l'étude de l'énergie du réseau.

Dans la seconde partie du chapitre, nous procéderons à l'étude des différentes propriétés électroniques, telles que les orbitales moléculaires frontières (HOMO-LUMO), les descripteurs de réactivité chimique globale (GCRD), les différentes charges de Mulliken et les Orbitales naturelles de liaisons (NBO), le potentiel électrostatique théorique et expérimentale, ainsi que la spectroscopie UV-Visible et la bande interdite optique.

V.1 Interactions intermoléculaires

Les interactions intramoléculaires ou intermoléculaires contribuent à la stabilité de la structure moléculaire. Donc les étudier est une étape importante, Pour cela nous avons effectué une étude complémentaire sur 4 paramètres (les liaisons hydrogène, l'analyse de la surface de Hirshfeld, le gradient de densité réduite et l'énergie du réseau) pour notre molécule 2-EPT_h.

Les liaisons hydrogène sont des interactions non-covalentes entre les molécules qui sont importantes dans de nombreux processus biologiques et chimiques. L'analyse de la surface de Hirshfeld est une méthode utilisée pour étudier la densité électronique des molécules et pour identifier les interactions intermoléculaires, y compris les liaisons hydrogène [1]. Le gradient de la densité réduite (RDG) est un descripteur utilisé pour étudier les interactions non-covalentes, y compris les liaisons hydrogène [2,3]. L'analyse RDG-NCI permet de visualiser les zones de densité électronique où les interactions non-covalentes se produisent. L'énergie du réseau est une mesure de la force des interactions intermoléculaires, y compris les liaisons hydrogène, dans un cristal [4]. En utilisant ces méthodes, il est possible d'étudier les liaisons hydrogène et d'identifier les interactions intermoléculaires dans les composés chimiques.

Chapitre V : Propriétés structurales et électroniques

V.1.1 Liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une liaison chimique non covalente, un cas particulier de liaison non covalente, la liaison hydrogène, est d'une grande importance en chimie et biochimie, de type **dipôle-dipôle** entre 2 molécules ou entre 2 groupements d'une molécule.

Nature de la liaison, elle consiste essentiellement dans l'interaction entre deux molécules :

- 1 molécule possédant un atome donneur d'électrons
- 1 molécule possédant un atome H accepteur d'électrons

La liaison résulte d'un transfert partiel d'un e- célibataire sur le groupement H.

Les liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires ou intermoléculaires [5]. Et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit, Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes. Quand D et A sont identiques les liaisons hydrogène sont dites homonucléaires et quand D et A sont différents elles sont dites hétéronucléaires.

Le **Tableau V.1**, regroupe les différentes variables qui définissent les liaisons d'hydrogène présentes dans notre composé 2-EPT_h, On a :

- La distance entre l'atome donneur et l'atome d'hydrogène : D-H.
- La distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur : D-A.
- La distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur : D-H...A.
- l'angle formé par l'atome donneur, l'hydrogène et l'atome accepteur : D-H...A.

L'angle D-H...A tend à être plus étendu (approchant les 180°) lorsque l'interaction H...A est plus intense, tandis que l'angle D-H...A tend à être plus aigu (proche de 90°) lorsque l'interaction H...A est plus faible [6]. L'électronégativité du donneur augmente avec la puissance d'une liaison hydrogène.

Tableau V. 1. Liaisons hydrogène potentielles observées.

D-H...A	D-H (Å)	H-A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Symétrie
C23-H23B...O1 ⁽ⁱ⁾	0,96	2,86	3,791(3)	164,4	x-1,+y,+z+1
C15-H15...O1 ⁽ⁱ⁾	0,93	2,64	3,545(2)	164,8	x-1,+y,+z+1
C7-H7...O2 ⁽ⁱⁱ⁾	0,93	2,83	3,653(3)	148,1	-x+1,-y,-z
C22-H22A...N3 ⁽ⁱⁱ⁾	0,97	2,87	3,800(3)	160,7	-x+1,-y,-z
C17-H17...O2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0,93	2,43	3,358(2)	173,1	-x,-y,-z
C21-H21B...N3 ^(iv)	0,97	2,83	3,547(3)	131,3	x-1,+y,+z
C18-H18...N2 ^(iv)	0,93	2,75	3,675(3)	172,2	x-1,+y,+z
C21-H21A...O1 ^(v)	0,97	2,32	3,283(3)	172,2	x-2,+y,+z+1

Les résultats ont été obtenue par la technique de diffraction des rayons X. ils indiquent que les atomes de carbone (C23, C15, C7, C22, C17, C21, C18) agissent comme des donneurs, tandis que les atomes d'azote (N3, N2) et d'oxygène (O1, O2) agissent comme des accepteurs. L'existence de régions négatives et positives est à l'origine des interactions de liaison hydrogène observées, à savoir C23-H23B...O1, C15-H15...O1, C7-H7...O2, C17-H17...O2, C21-H21A...O1, C22-H22A...N3, C21-H21B...N3, and C18-H18...N2. Les liaisons hydrogène formées entre molécules voisines représentent de fortes interactions intermoléculaires. Ils ne se forment généralement qu'entre des molécules qui contiennent au moins un atome très électronégatif (comme dans notre cas les atomes d'azote et d'oxygène) lié de manière covalente à un atome d'hydrogène. La présence de ces interactions (**Figure V.1**) à un rôle particulièrement important car elles contribuent à l'association des molécules en formant un composé dont la structure est parfaitement adaptée à des fonctions biologiques spécifiques.

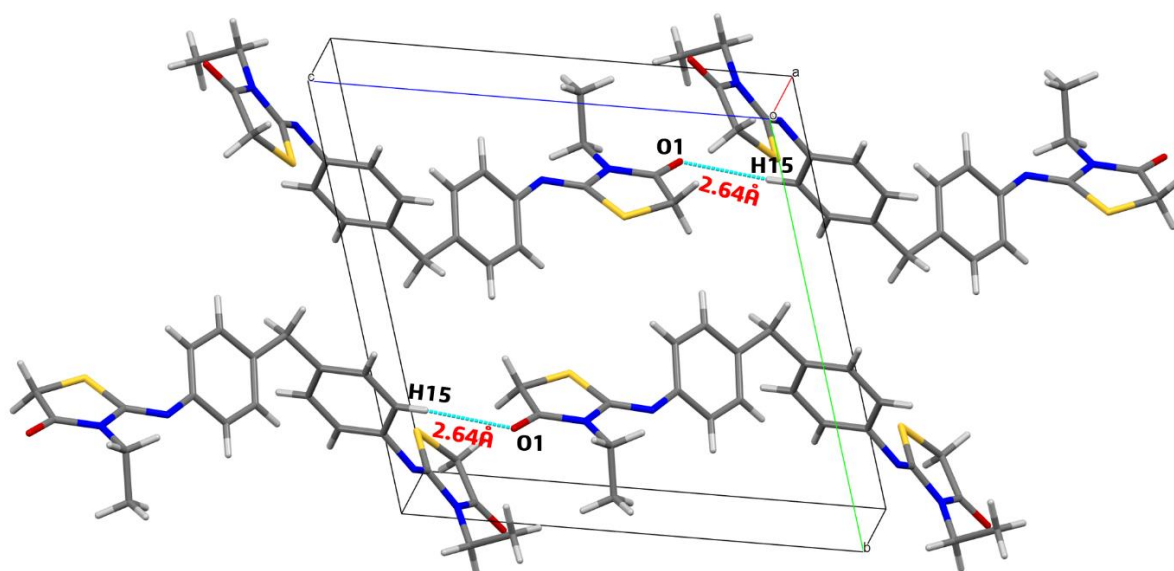


Figure V. 1. Représentation des interactions intermoléculaires du composé 2-EPTH.

V.1.2 Analyse de la surface de Hirshfeld

L'analyse de la surface de Hirshfeld consiste à étudier comment les densités électroniques des atomes contribuent à la densité électronique totale dans l'espace autour d'une molécule ou d'un cristal. Cela aide à comprendre les interactions entre atomes et à quantifier ces interactions [7,8].

Dans un cristal, la surface de Hirshfeld d'une molécule (appelée "promolécule") est créée en divisant l'espace entre les atomes de cette molécule et ceux du reste du cristal (appelé "procrystal") en fonction de la distribution électronique de ces atomes. Cette région est définie en comparant la somme de la densité électronique moyennée des noyaux atomiques de la promolécule à la somme de la densité électronique moyennée des atomes du procrystal [9,10]. En notant $\rho(r)$ comme la densité électronique moyennée d'un noyau.

V.1.2.1 Propriétés des surfaces

La surface de Hirshfeld est un outil utile pour comprendre les interactions intermoléculaires dans les cristaux. Elle comporte deux distances : extérieure (d_e) et intérieure (d_i). La plage de d_e et d_i varie en fonction des atomes et du type d'interaction intermoléculaire [11,12]. La distance de contact normalisée (d_{norm}) est une mesure de la distance entre la surface de Hirshfeld et les points environnants, ce qui permet de comprendre comment la densité électronique change en fonction de la distance autour des atomes d'une molécule. L'équation (éq V.1) suivante est utilisée pour calculer la distance normalisée [13] :

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}} \quad (\text{éq V. 1})$$

Où r_i^{vdw} et r_e^{vdw} sont les rayons de van der Waals des atomes appropriés à l'intérieur et à l'extérieur de la surface, respectivement.

La courbure et l'indice de forme sont des concepts utilisés dans l'analyse de surface de Hirshfeld pour caractériser la géométrie et la courbure de la surface autour d'un point spécifique. La courbure fournit des informations sur la façon dont la densité électronique varie dans le voisinage d'un atome et peut donner des aperçus sur la nature des interactions et l'arrangement des atomes dans une molécule ou un cristal [14, 15]. Une échelle de couleurs va du bleu au rouge en passant par le blanc, avec trois zones colorées : les zones bleues indiquent des distances supérieures aux rayons de van der Waals, les zones blanches indiquent une proximité étroite et les zones rouges indiquent des superpositions (Figure V.2).

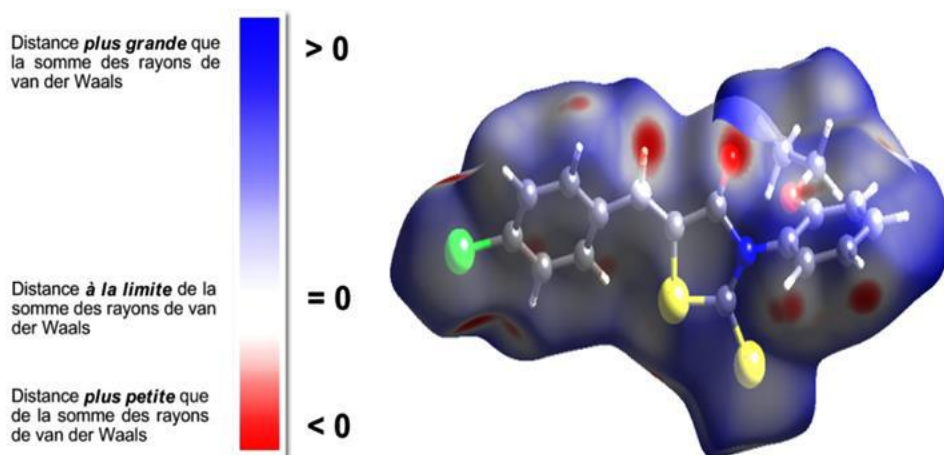


Figure V. 2. Représentation d_{norm} de la surface de Hirshfeld.

V.1.2.2 Empreintes 2D des surfaces d'Hirshfeld

Les surfaces de Hirshfeld 2D sont une méthode d'analyse alternative pour examiner la structure des cristaux moléculaires [16]. Elles représentent graphiquement les couples de valeurs (d_i , d_e) qui révèlent les interactions et leur fréquence dans le cristal. Chaque point de cette surface correspond à une paire de distances d_i et d_e , associée à une teinte indiquant la densité du point [17,18]. Les points sont généralement bleus, mais ils peuvent varier du bleu au rouge en passant par le vert selon la densité des points dans certaines régions. Les contacts où les valeurs de d_i et d_e sont proches des rayons de Van der Waals sont notés. Les contacts étroits sont indiqués lorsque la somme des distances est inférieure ou égale à la somme des rayons de Van der Waals (éq V.2), apparaissant sous forme de lames pointant vers l'origine du graphique.

$$d_e + d_i \leq r_e^{vdw} + r_i^{vdw} \quad (\text{éq V. 2})$$

V.1.2.3 Résultat d'application de l'analyse d'Hirshfeld sur la molécule titre

Le calcul de la surface de Hirshfeld et de son empreinte bidimensionnelle autour de la molécule titre est effectué à l'aide du programme Crystal Explorer [19]. Les résultats de l'analyse de surface de Hirshfeld fournissent plusieurs figures dont les informations sont complémentaires et qui sont décryptées à l'aide de codes de couleur (rouge, blanc et bleu) [20].

Pour le 2-EPTH, sa surface de Hirshfeld cartographiée sur d_{norm} avec une échelle de couleur entre -0,18 (bleu) et 1,4 (rouge) est présentée dans la **Figure V.3**. L'apparition de la couleur rouge autour d'un certain atome correspond à des contacts réunis par des liaisons hydrogène intermoléculaires. La **Figure V.3**, montre qu'il existe un contact mutuel des liaisons hydrogène entre H23B...O1 / O1...H23B, H15...O1 / O1...H15, H21A...O1 / O1...H21A, H17...O2 / O2...H17,

H7...O2 / O2...H7. Cette interaction intermoléculaire réciproque a lieu entre l'atome d'oxygène du cycle thiazolidinone et l'atome d'hydrogène du cycle aromatique.

La **Figure V.3**, montre également la distribution de la surface de Hirshfeld du 2-EPT_h en fonction de d_i , d_e , de l'indice de forme et de la courbure. Ces surfaces de Hirshfeld montrent que les molécules sont reliées par des interactions d'empilement. C'est ce que l'on peut observer dans les triangles rouges et bleus voisins (surlignés en rouge) sur la surface de l'indice de forme. Les triangles bleus sont des régions convexes dues à la présence des atomes de carbone de l'anneau aromatique à l'intérieur de la surface, tandis que les triangles rouges sont des régions concaves. Sur la base de la corrélation entre l'indice de forme et la courbure, il est simple d'explorer l'existence d'un empilement probable des liaisons π - π des cycles aromatiques [21].

Les tracés d'empreintes digitales en 2D [22, 23] présentés dans la **Figure V.5**, ont été dessinés en utilisant la vue étendue de 1,0 à 2,8 Å avec les échelles de distance d_i et d_e affichées sur les axes du graphique. Ces tracés révèlent le type de contact intermoléculaire entre les atomes à l'intérieur et à l'extérieur de la molécule. En outre, ils nous permettent de connaître le pourcentage de contribution de chaque type de contact à la surface totale de Hirshfeld [24]. Le graphique de la **Figure V.5.a** met en évidence tous les types de liaisons intermoléculaires présents dans ce composé avec un pourcentage de contribution totale convergeant vers 100%. L'interaction H...H représente la principale contribution à la surface de Hirshfeld avec un pourcentage de 49,1% (**Figure V.5.b**). Cette interaction se manifeste par des points dispersés au milieu du tracé de l'empreinte 2D, où un pic central est observé à ($d_e + d_i = 2.1$ Å). Le deuxième contributeur est le contact C...H/H...C, qui représente 19,6 % de la surface totale de Hirshfeld. D'après la **Figure V.5.c**, les interactions entre H...C/C...H apparaissent sous la forme de deux ailes symétriques épaisses à l'intérieur des côtés supérieur et inférieur du motif de l'empreinte digitale, avec une distance $d_e + d_i$ d'environ 2,64 Å. Les contacts O...H/H...O, qui contribuent à hauteur de 13,2 %, sont représentés par deux aiguilles symétriques et pointues (**Figure V.5.d**). Ces deux points indiquent des interactions de contacts étroits, car cette liaison a une distance d'environ $d_i + d_e \sim 2,15$ Å (**Figure V.4**), ce qui est plus court que les rayons de van der Waals ($d_e + d_i > 2,75$ Å). Ce contact est principalement dû à la liaison hydrogène C-H...O, qui apparaît sous forme de taches rouges dans les figures 3 et 5. La **Figure V.5.e**, montre deux sillons latéraux larges et symétriques indiquant la présence des contacts S...H/H...S avec un pourcentage de contribution de 9,8 % et une distance de 2,95 Å. Pour les contacts N...H/H...N, ils apparaissent avec une faible contribution de 5,4% et une distance égale à 2,6 Å (**Figure V.5.f**).

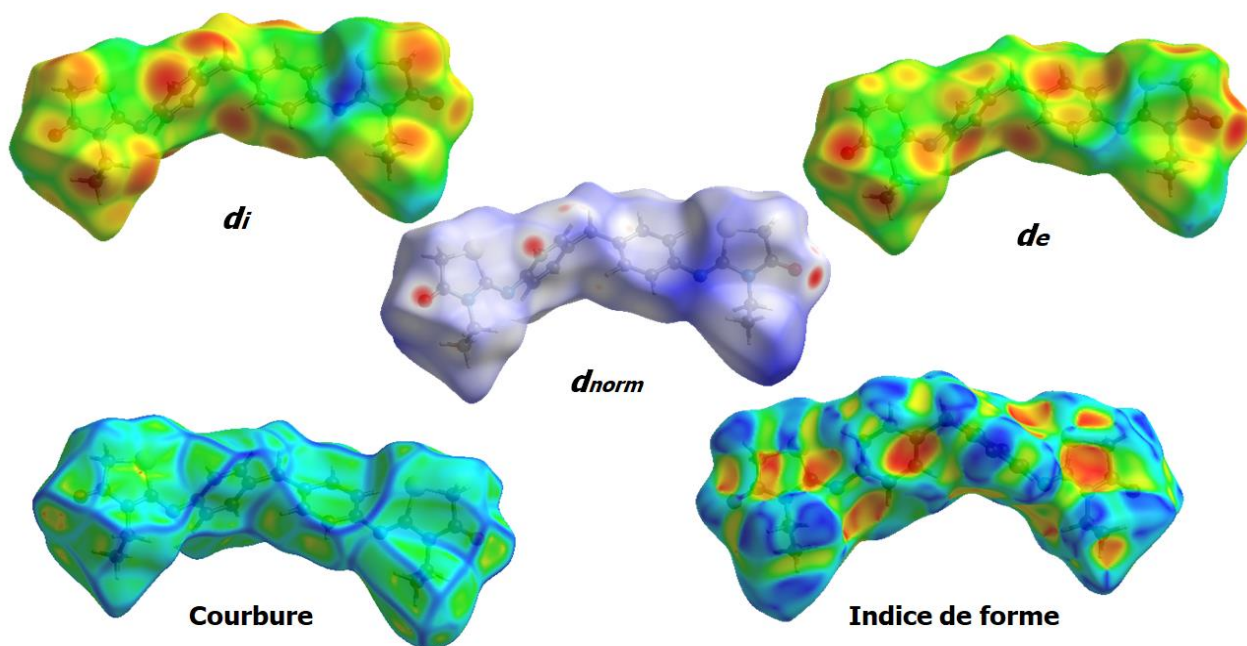


Figure V. 3. Analyse de la surface de Hirshfeld du composé du titre avec d_i , d_e , d_{norm} , la courbure et l'indice de forme.

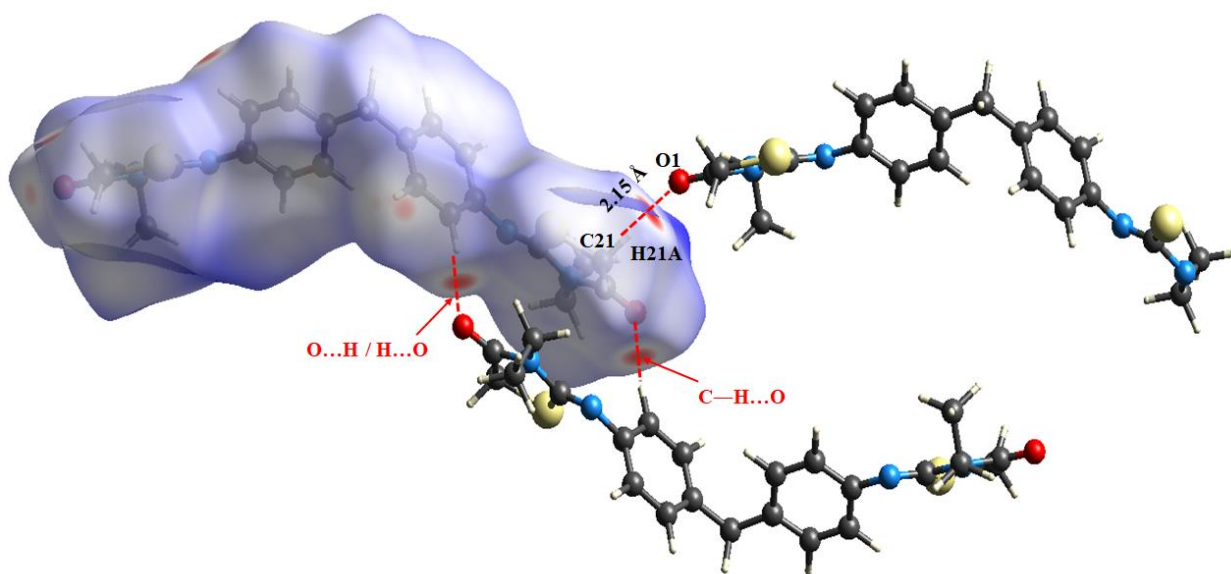


Figure V. 4. Vue de la surface tridimensionnelle de Hirshfeld du composé en question, tracée sur d_{norm} .

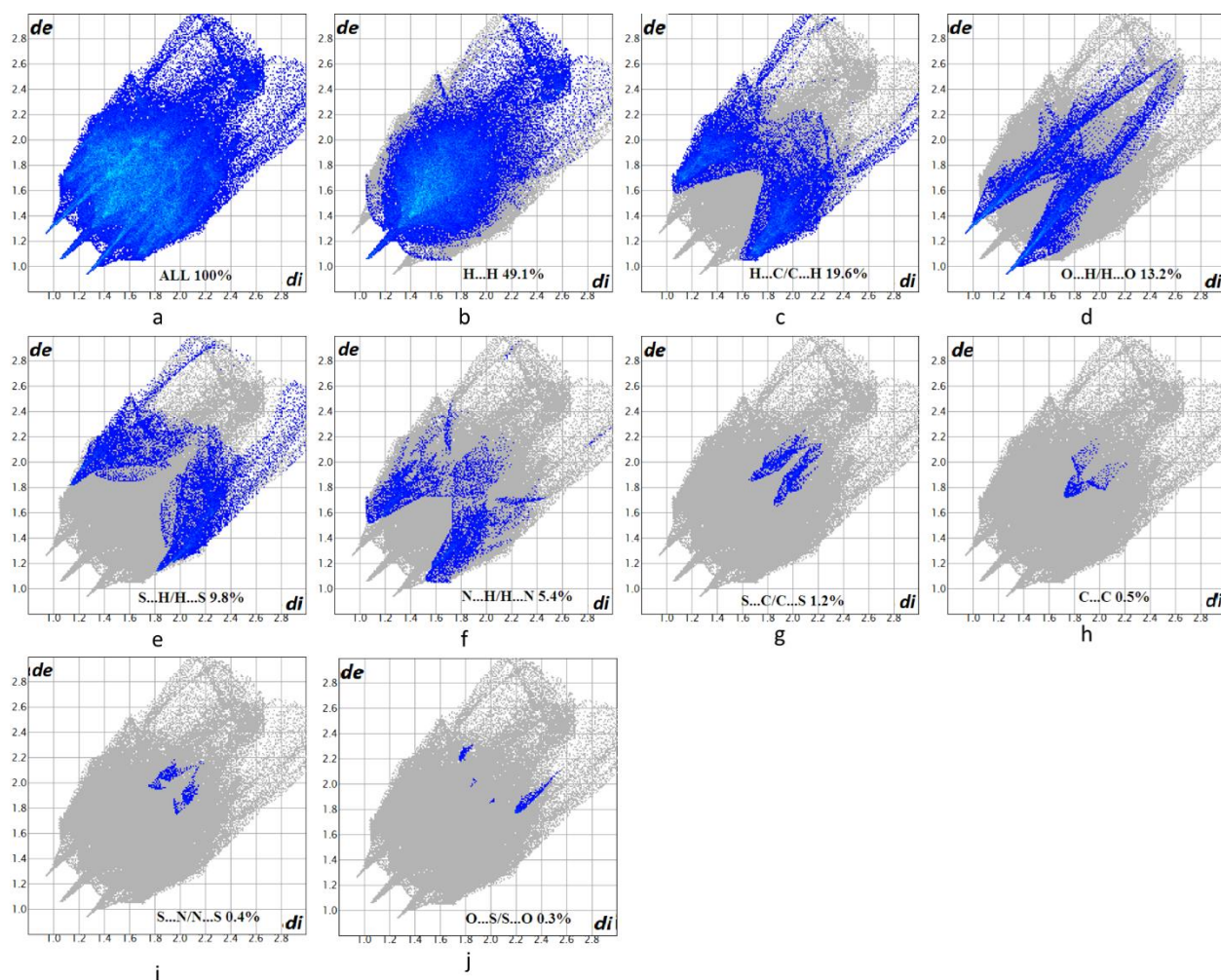


Figure V. 5. Tracés d'empreintes 2D du composé titre montrant la contribution individuelle de chaque interaction à la surface totale de Hirshfeld.

V.1.3 Analyse du NCI-RDG

Le RDG-NCI est un descripteur qui permet de visualiser les zones de densité électronique où les interactions non-covalentes entre les molécules se produisent [25]. Les interactions non-covalentes sont des interactions qui ne sont pas basées sur la liaison covalente entre les atomes, mais plutôt sur des forces intermoléculaires telles que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène et les collisions stériques [26–28]. L'NCI est un indice de visualisation basé sur la densité et ses dérivés en utilisant les résultats du RDG à des densités faibles. Johnson et al [29] ont développé l'approche RDG qui est une quantité élémentaire sans dimension fournie par la densité électronique et sa dérivée première, définie par l'équation (éq V.3) suivante [30] :

$$RDG(r) = \frac{1|\nabla\rho(r)|}{2(3\pi r^2)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}(r)} \quad (\text{éq V. 3})$$

Chapitre V : Propriétés structurales et électroniques

Les diagrammes de dispersion RDG colorés et les isosurfaces 3D correspondants ont été obtenus et affichés à l'aide des programmes Multiwfn [31] et VMD [32], respectivement. La **Figure V.6**, montre les tracés du gradient de densité réduite en 2D et les isosurfaces en 3D. Les analyses NCI ont été effectuées avec une valeur d'isosurface de 0,5 et la plage de l'isosurface RDG est comprise entre -0,035 et 0,02 u.a.

Les interactions révélées par NCI correspondent aux interactions favorables et défavorables. Pour les différencier, on utilise le signe du deuxième vecteur propre de la matrice hessienne multipliée par la densité. Cette valeur caractérise la force de l'interaction en utilisant la densité, et sa courbure en fonction du signe du deuxième vecteur propre [33,34].

Comme on peut le voir sur la **Figure V.6**, les graphiques de dispersion RDG montrent la présence de trois régions en fonction des valeurs du signe $(\lambda_2)\rho$. Ces régions sont identifiées par des couleurs différentes, comme le signe $(\lambda_2)\rho > 0$ identifie une forte interaction répulsive (effet stérique) représentée par la couleur rouge. La région bleue présente de fortes interactions attractives dues à des liaisons hydrogène et correspond au signe $(\lambda_2)\rho < 0$. Enfin, nous avons la 3e région en vert avec un signe $(\lambda_2)\rho$ proche de zéro pour une interaction de van der Waals (interaction faible) [35]. D'après le diagramme de dispersion 2D et les densités d'isosurface 3D de RDG pour le composé de titre, nous remarquons l'absence de points bleus, ce qui indique qu'il n'y a pas d'interaction de liaison hydrogène forte dans le composé. Les interactions répulsives de la région colorée en rouge ont été observées avec une forte densité dans les anneaux aromatiques et thiazoliques (effet stérique). De plus, on observe que les interactions de van der Waals se situent entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène (O–H) et correspondent aux interactions faibles non covalentes, c'est-à-dire les forces dipôle-dipôle ou les forces de dispersion de London. Les résultats obtenus par l'analyse RDG confirment ceux obtenus par l'analyse HS pour identifier les régions d'interaction dans l'empaquetage moléculaire de notre composé.

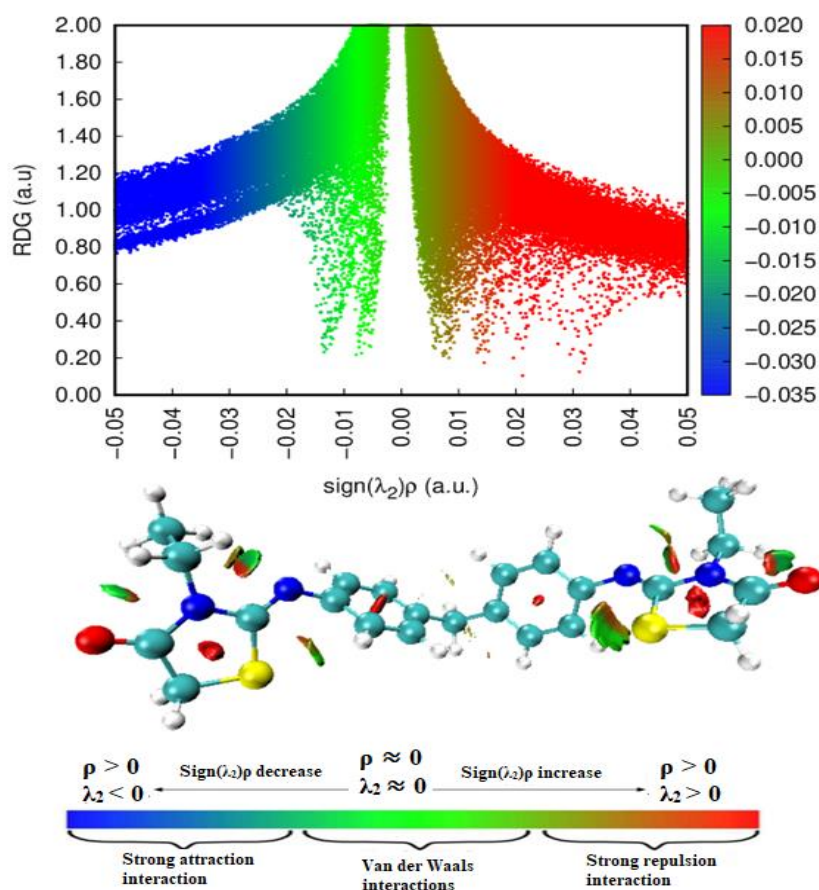


Figure V. 6. Tracés du gradient de densité réduite en fonction de la densité électronique multipliée par le signe de la deuxième valeur propre du Hessien et de la dispersion 2D montrant des interactions faibles et fortes dans le composé du titre.

V.1.4 Énergie du réseau

La notion de "l'énergie du réseau" est généralement utilisée pour décrire l'énergie libérée lors de la formation d'un cristal ionique à partir d'ions gazeux. Les molécules organiques peuvent avoir des énergies de liaison, qui mesurent l'énergie nécessaire pour briser une liaison chimique dans le réseau. Cette énergie dépend de la nature des atomes impliqués dans la liaison, de la longueur de la liaison et de l'environnement chimique de la molécule.

L'étude de l'énergie de réseau est particulièrement importante pour comprendre la stabilité d'une molécule dans un cristal solide. La stabilité du réseau dépend de ses interactions intermoléculaires, telles que les interactions de dispersion, les interactions de Coulomb et les interactions de répulsion. Ces interactions sont influencées par les propriétés chimiques et géométriques de la molécule, ainsi que par l'environnement cristallin.

Chapitre V : Propriétés structurales et électroniques

L'énergie de réseau totale de la molécule titre a été calculée à l'aide de CLP-PIXEL [36], qui est une approche théorique de l'évaluation des énergies potentielles intermoléculaires. Ces énergies peuvent être subdivisées en un terme de polarisation de Coulomb, un terme de dispersion (London) et un terme de répulsion (en fonction du chevauchement de la densité électronique, de l'exclusion de Pauli), communément appelé CLP. Le **Tableau V.2**, montre les résultats des calculs de l'énergie de réseau (kcal/mol) effectués avec le programme CLP. Les résultats correspondants indiquent que la stabilisation du réseau du composé provient de l'énergie de dispersion avec une contribution maximale (-223.6 kcal/mol).

L'utilisation du programme PIXELC [37] soutient les résultats obtenus sur les distances et les possibilités d'interaction intermoléculaire par l'analyse de la surface de Hirshfeld ainsi que les résultats obtenus par diffraction des rayons X. De plus, PIXELC révèle la force de l'interaction intermoléculaire en termes d'énergie [38]. Les différentes paires moléculaires de 2-EPTH impliquées dans les interactions intermoléculaires, telles qu'elles ont été obtenues à partir des données de la structure cristalline, ainsi que leurs énergies d'interaction totales respectives avec les contributions individuelles de coulomb, de polarisation, de dispersion, de répulsion, de distance centroïde-centroïde et les points équivalents correspondants sont répertoriés dans le **Tableau V.3**. Comme montre la **Figure V.7**, les cadres énergétiques sont établis en utilisant les nouvelles fonctionnalités du programme CrystalExplorer 17 [19], ce qui permet d'obtenir les mêmes résultats de calcul énergétique que le programme PIXELC. La stabilité maximale pour l'empilement des cristaux est assurée par les liaisons réciproques entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène avec une valeur énergétique de -54,4 et -50,7 kcal/mol. En outre, la **Figure V.8** représente certaines interactions intermoléculaires avec leurs valeurs d'énergie de liaison.

Tableau V. 2. Contributions coulombiennes, de polarisation, de dispersion et de répulsion aux énergies totales du réseau pour la molécule de 2-EPTH calculées à l'aide du logiciel CLP.

Compound	E_{coul}	E_{Pol}	E_{Disp}	E_{Rep}	E_{Tot}
2-EPTH	-45.6	-62.1	-223.6	109.3	-222

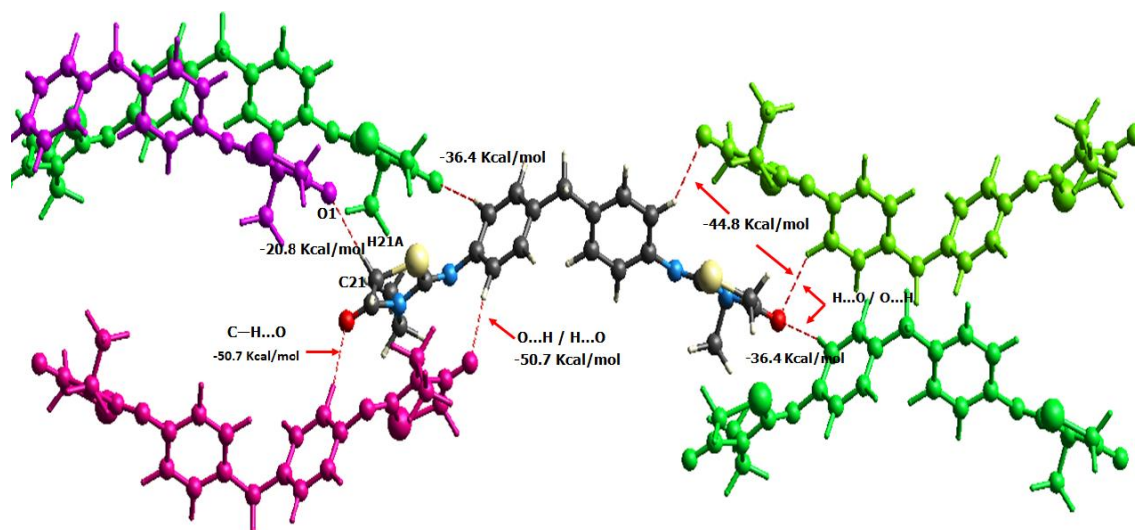


Figure V. 8. Paires de molécules sélectionnées avec leurs énergies d'interaction.

V.2 Propriétés électroniques moléculaires

V.2.1 Orbitales moléculaires frontières et descripteurs de réactivité chimique globale

La méthode la plus courante et la plus fondamentale pour transférer de l'énergie à l'intérieur d'un système consiste à promouvoir un électron ayant l'énergie la plus basse possible, ce qui est représenté par les orbitales moléculaires frontières (FMOs). Ces paramètres sont extrêmement importants en termes de stabilité chimique et de réactivité des composés organiques [39]. En outre, les informations critiques sur la densité électronique fournies par les différences d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO peuvent être utilisées pour définir la réactivité chimique, la polarisation optique et la dureté chimique des systèmes étudiés. Ils peuvent être utilisés afin d'identifier la région de la molécule qui participe le plus activement à un transfert d'énergie [40].

V.2.1.1 Orbitales moléculaires frontières

L'étude théorique des énergies HOMO-LUMO est très importante car elle nous permet de vérifier plusieurs propriétés ; ces paramètres jouent un rôle crucial dans la stabilité chimique de la molécule [41]. Elles sont appelées orbitales moléculaires frontières (FMO) car l'HOMO est l'orbitale moléculaire la plus occupée, elle représente la capacité à donner un électron, et la LUMO est l'orbitale moléculaire la moins occupée, elle représente la capacité à obtenir un électron [42]. Le mécanisme le plus fréquent et le plus important de transfert d'énergie au sein d'un système est la promotion d'un électron avec une énergie minimale, représentée par l'écart d'énergie. En outre, la partie de la molécule la plus activement impliquée dans un événement de transfert d'énergie peut être déterminée grâce aux informations importantes sur la densité électronique fournies par les différences d'énergie entre ces orbitales.

Chapitre V : Propriétés structurales et électroniques

Dans la présente étude, les énergies HOMO et LUMO sont calculées à l'aide de la méthode B3LYP avec l'ensemble de base 6-311G (d, p). On a effectué le calcul de l'HOMO et de l'état qui la précède représenté par HOMO-1 ainsi que LUMO et l'état qui le succède qui est le LUMO+1. Les résultats obtenus sont illustrés dans la **Figure V.9**. D'après cette figure, on peut apercevoir que la plupart des électrons de la structure HOMO sont situés dans le système aromatique. La transition de HOMO à LUMO implique la migration des électrons vers les anneaux de thiazolidinone. En présence d'un système aromatique important, en particulier, de petits écarts HOMO-LUMO conduisent à un électron π mobile, car il est facile pour l'électron de passer à un niveau d'énergie supérieur proche en termes d'énergie.

Le 2-EPT_h possède 119 orbitales moléculaires occupées, avec une énergie HOMO de -5,979 eV et une énergie LUMO de -0,966 eV. La différence d'énergie entre ces orbitales chimiques est de 5,013 eV. Ainsi, l'énergie du niveau HOMO-1 est de -6,234 eV, et l'énergie du niveau LUMO+1 est de -0,925 eV. La différence d'énergie entre ces deux orbitales moléculaires est de 5,309 eV.

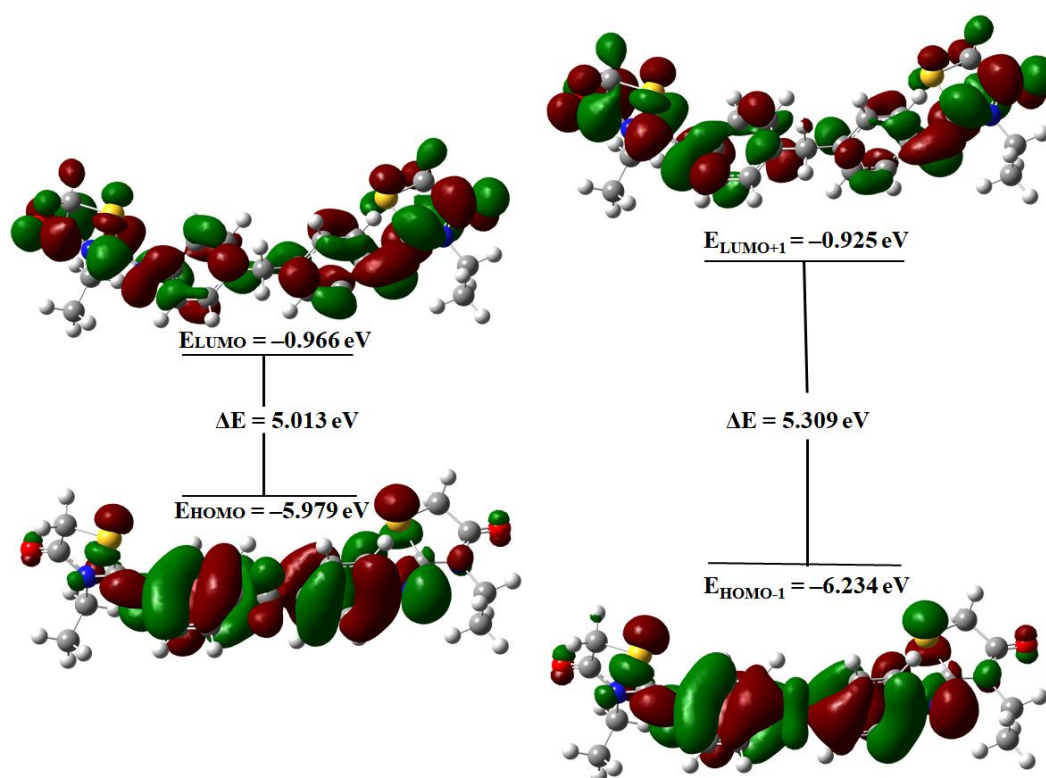


Figure V. 9. Surfaces orbitales moléculaires pour le 2-EPT_h.

V.2.1.2 Descripteurs de réactivité chimique globale

Les paramètres qui permettent de décrire la réactivité d'une molécule dans son ensemble sont appelés descripteurs de réactivité chimique globale. Avant même que la réaction ne se produise, ces descripteurs sont utilisés pour comprendre les propriétés chimiques des molécules. Le potentiel chimique, l'électronégativité, la dureté chimique, l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation sont les descripteurs de réactivité globaux les plus couramment utilisés. Pour comprendre la réactivité des molécules et les réactions chimiques, les descripteurs de réactivité globaux sont cruciaux [43,44].

Afin d'étudier et de savoir la réactivité ou la stabilité d'une molécule, il faut comprendre la relation et l'influence de chaque descripteur de réactivité chimique avec le comportement de la molécule. Pour cela nous avons résumer la relation entre eux dans les points suivants [45–49] :

Potentiel d'ionisation I_p : La quantité d'énergie nécessaire pour extraire un électron d'un atome ou d'une molécule. Les molécules avec un potentiel d'ionisation faible sont généralement plus réactives que les molécules avec un potentiel d'ionisation élevé.

Affinité électronique E_A : L'énergie libérée pendant qu'une molécule ou un atome reçoit un électron. Les molécules ayant une affinité électronique faible sont moins réactives que les molécules ayant une affinité électronique élevée.

Électronégativité χ : L'aptitude d'un atome à capter des électrons vers lui dans une liaison chimique. Les molécules avec une faible électronégativité sont généralement moins réactives que les molécules avec une électronégativité élevée.

Potentiel chimique P : La capacité de la molécule à interagir avec d'autres molécules. Les molécules avec un potentiel chimique élevé réagissent plus facilement que les molécules avec un potentiel chimique faible.

Dureté chimique η : La capacité d'une molécule à résister à la déformation. Les molécules à dureté chimique élevée sont généralement plus stables et moins réactives que les molécules à dureté chimique faible.

Mollesse chimique S : La capacité de déformation d'une molécule. Les molécules avec une mollesse chimique élevée sont plus déformables et réactives que les molécules avec une mollesse chimique faible.

Chapitre V : Propriétés structurales et électroniques

Indice d'électrophilicité ω : L'habileté d'une molécule à admettre des électrons. Les molécules avec un indice d'électrophilicité élevé sont plus réactives car elles acceptent plus facilement les électrons.

Hyper-dureté Γ : La résistance moléculaire aux déformations extrêmes. Les molécules ayant une hyper-dureté élevée sont généralement moins réactives à la déformation extrême.

Afin de comprendre la réactivité chimique et la stabilité de notre molécule 2-EPT_h, les propriétés électroniques sont calculées en tant que descripteurs de la réactivité chimique globale. Ces paramètres sont calculés à partir du potentiel d'ionisation I_p et de l'affinité électronique E_A , qui sont liés à la valeur de l'HOMO et du LUMO [50], le composé étudié est chimiquement stable en raison de sa valeur de gap élevée (5,012 eV). Les paramètres de réactivité globale de ces études ont été calculés à l'aide de la fonction B3LYP par l'ensemble de base 6-311G (d, p) en utilisant les équations suivantes [51,52] :

$$I_p = -E_{\text{HOMO}} \quad (\text{éq V.4}) \quad E_A = -E_{\text{LUMO}} \quad (\text{éq V.5})$$

$$\chi = -\frac{1}{2}(E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}) \quad (\text{éq V.6}) \quad P = \frac{1}{2}(E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}) \quad (\text{éq V.7})$$

$$\eta = \frac{1}{2}(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) \quad (\text{éq V.8}) \quad S = \frac{1}{\eta} \quad (\text{éq V.9})$$

$$\omega = \frac{P^2}{2\eta} \quad (\text{éq V.10}) \quad \Gamma = E_{\text{LUMO}} - 2E_{\text{HOMO}} + E_{\text{HOMO}-1} \quad (\text{éq V.11})$$

Les résultats du calcul sont rassemblés dans le **Tableau V.4**. Le potentiel d'ionisation de cette molécule est estimé à une valeur élevée (5,98 eV), ce qui indique une grande stabilité et une inertie chimique. En outre, la valeur positive (0,97 eV) de l'affinité électronique montre que le composé a la capacité de former des anions. On a trouvé une valeur négative du potentiel chimique (-3,48 eV) qui indique qu'il est plus difficile pour le composé de perdre un électron mais plus facile d'en gagner un, ce résultat peut être associé à l'électronégativité moléculaire (3,48 eV). En outre, le résultat du calcul a fourni les valeurs d'électrophilie, de dureté chimique et de la mollesse chimique : 2,41 eV, 2,51 eV, 0,40 eV respectivement [53]. La stabilité de la molécule est encore renforcée par sa valeur de potentiel chimique, qui reste constante, et une valeur d'hyperdureté (4,76 eV) qui est positive [54]. Ils constituent un concept utile pour comprendre le comportement des systèmes chimiques. Il a été constaté que le 2-EPT_h est une molécule dure qui présente une grande lacune énergétique.

Tableau V. 4. Descripteurs de réactivité globale calculés (eV) pour le 2-EPTh.

Parameters	B3LYP/6-311G(d, p)
E_{HOMO} (eV)	-5.98
E_{LUMO} (eV)	-0.97
$E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ (eV)	5.01
I_p (eV)	5.98
E_A (eV)	0.97
χ (eV)	3.48
P (eV)	-3.48
η (eV)	2.51
S (eV)	0.40
ω (eV)	2.41
Γ (eV)	4.76

V.2.2 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible concerne les interactions entre le rayonnement électromagnétique dans la région ultraviolet-visible et la matière. Plus précisément, elle est liée à l'excitation des électrons externes des atomes, qui sont impliqués dans la formation des molécules et sont donc souvent appelés "spectroscopie électronique" [55,56]. Pour le composé 2-EPTh, les transitions électroniques ont été étudiées à partir de la structure optimisée obtenue par le niveau B3LYP/6-311G(d,p) en utilisant la méthode TD-DFT. Les résultats indiquant les énergies d'excitation verticale, la force d'oscillation (f), la longueur d'onde de transition et les contributions sont regroupés dans le **Tableau V.5**. En outre, la **Figure V.10**, illustre les spectres d'absorption UV-Visible expérimentaux et théoriques. Les spectres électroniques du composé en question présentent des bandes d'absorption entre 200 et 375 nm. Le spectre expérimental présente deux pics apparaissant à 244 et 315 nm, dans la région ultraviolette. Les pics d'absorption calculés correspondants ont été trouvés en premier, à $\lambda = 263$ nm, ce qui correspond aux contributions d'excitation électronique d'HOMO et HOMO-1 à LUMO+2 (48 %) et LUMO+1 (19 %), respectivement avec une force d'oscillation de 0,0213. Le deuxième pic a été calculé à $\lambda = 285$ nm. Cette valeur représente l'absorbance maximale pour le premier état excité avec une énergie d'excitation de 4,3467 eV. Dans cet état, les transitions électroniques sont HOMO→LUMO (75 %) et HOMO-1→LUMO+1 (19 %) avec une force d'oscillation de 0,3547. La transition simulée à 281 nm est une combinaison d'HOMO→LUMO+1 (67%) et HOMO-1→LUMO (21%) avec une force d'oscillation de 0,0688.

La combinaison des calculs TD-DFT et des données expérimentales permet de conclure que les bandes d'absorption à 285 et 315 nm sont attribuées à des transitions π - π^* et celles à 263 et 244 nm sont associées à des transitions n - π^* [57,58]. La **Figure V.11**, montre la densité totale de la courbe d'état (DOS) pour le 2-EPTh, obtenue à partir du programme GaussSum 3.0 [59]. Le

Chapitre V : Propriétés structurales et électroniques

composé titre a une $E_g=5,012\text{eV}$ supérieure à $3,1\text{ eV}$ et l'absorbance maximale est inférieure à 400 nm ; ceci implique que l'absorption des longueurs d'onde visibles sera impossible et que le composé titre sera donc transparent et incolore.

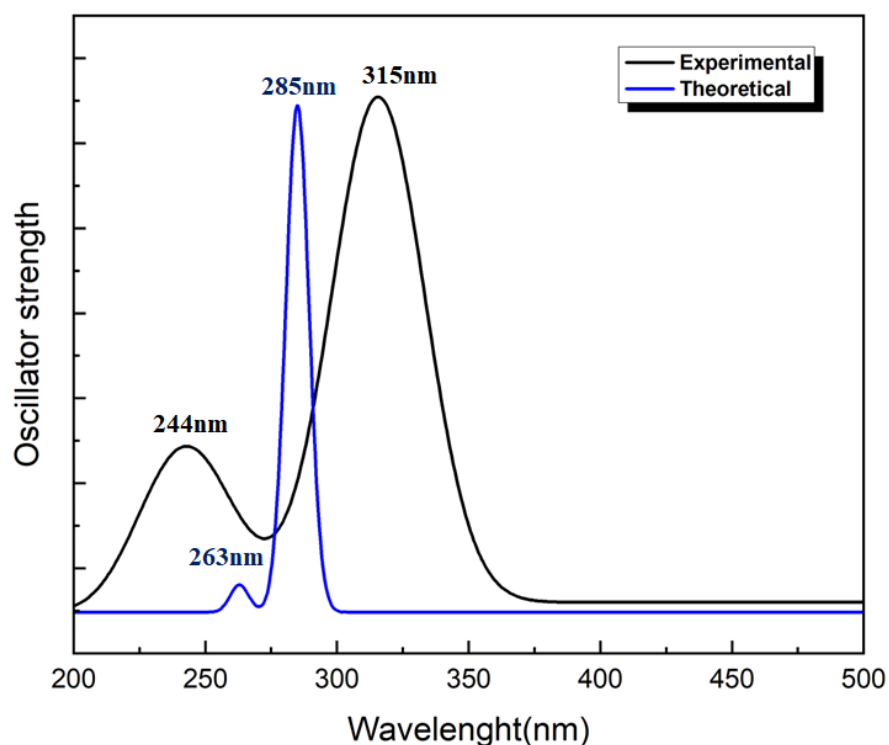


Figure V. 10. Spectres d'absorption UV-Visible expérimentaux et calculés du 2-EPTth en phase gazeuse.

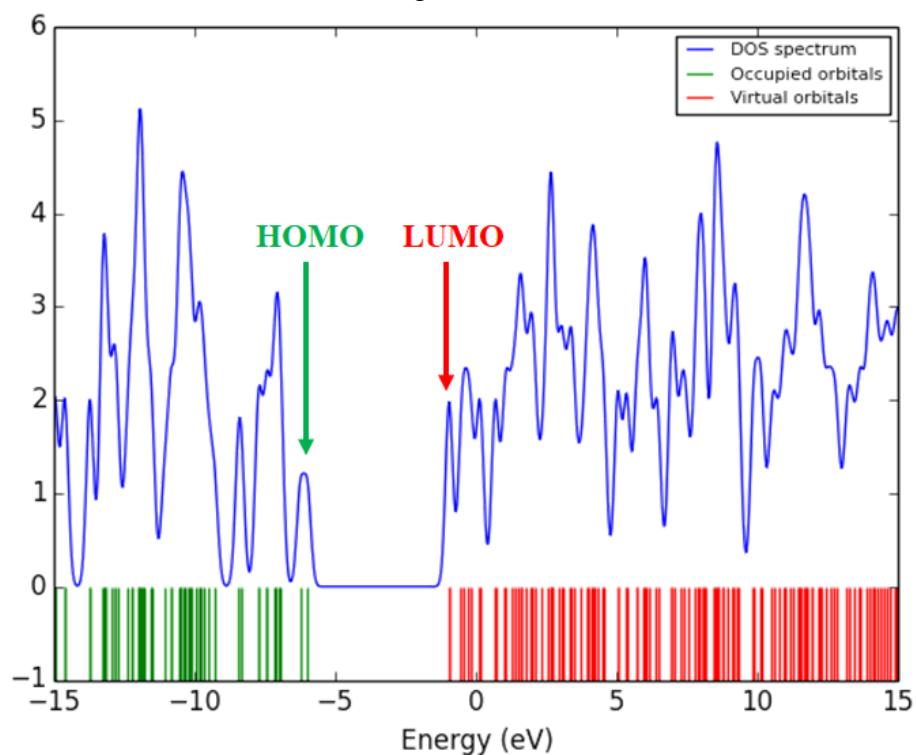


Figure V. 11. Spectre DOS du 2-EPTth basé sur le niveau B3LYP/6-311G(d,p).

Chapitre V : Propriétés structurales et électroniques

Tableau V. 5. Longueur d'onde, énergie, contributions MO ($\geq 10\%$) obtenues à partir de l'étude du spectre UV-Visible de la molécule titre.

No	Énergie (cm ⁻¹)	Force.Osc	Longueur d'onde λ (nm)	MO Contributions
1	35058,74352	0,3547	285	HOMO→LUMO (75%) H-1→L+1 (19%)
2	35612,85024	0,0688	281	HOMO→L+1 (67%) H-1→LUMO (21%)
3	38069,632	0,0213	263	HOMO→L+2 (48%) H-1→L+1 (19%)

V.2.3 Détermination du gap optique par la méthode de Tauc

La bande interdite est un paramètre crucial pour comprendre les propriétés optoélectroniques des composés organiques [60]. Elle est utilisée dans la conception et l'optimisation des dispositifs électroniques organiques, tels que les cellules solaires organiques et les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [61,62]. La bande interdite, qui est liée aux propriétés optoélectroniques du composé, telles que ses spectres d'absorption et d'émission, détermine l'énergie nécessaire pour exciter un électron du dernier niveau le plus occupé au premier niveau non occupé.

Les techniques telles que la spectroscopie UV-Vis et la méthode Tauc peuvent être utilisées pour déterminer expérimentalement la bande interdite des composés organiques. La méthode Tauc détermine l'énergie de la bande interdite en traçant le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons et en extrapolant la partie linéaire de la courbe sur l'axe des x [63,64].

L'équation générale de la méthode du graphe de Tauc est donnée par la formule de l'équation (éq V.12) suivante [65] :

$$(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - E_g) \quad (\text{éq V. 12})$$

Ici, α est le coefficient d'absorption, " $h\nu$ " est l'énergie du photon incident, " K " est une constante indépendante de l'énergie, " E_g " est l'énergie de la bande interdite et " n " est la nature de la transition. n peut prendre l'une des deux valeurs suivantes :

- 1- $n=2$ (transition directe autorisée)
- 2- $n=1/2$ (transition indirecte autorisée)

Chapitre V : Propriétés structurales et électroniques

Dans la méthode du diagramme de Tauc, l'énergie " $h\nu$ " est représentée sur l'axe des x et $(\alpha h\nu)^n$ sur l'axe des y. Ensuite, en extrapolant la partie linéaire de la courbe, nous traçons une ligne où $\alpha=0$. Le point où elle touche l'axe des x est l'énergie de la bande interdite optique du matériau. Pour une énergie de bande interdite directe ou $n=2$ l'équation de Tauc peut être écrite comme suit :

$$(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_g) \quad (\text{éq V. 13})$$

Si la courbe $(\alpha h\nu)$ en fonction de " $h\nu$ " ne présente pas de partie linéaire, nous vérifierons l'énergie de la bande interdite indirecte. Pour l'énergie de bande interdite indirecte, $n=1/2$, et l'équation de Tauc peut être écrite comme suit :

$$(\alpha h\nu)^{(1/2)} = K(h\nu - E_g) \quad (\text{éq V. 14})$$

Résultat d'application de la méthode de Tauc sur le composé 2-EPTTh

L'application de cette méthode sur notre composé organique pour $n=2$ (gap directe) et $n=1/2$ (gap indirecte), nous a procuré comme résultat les deux graphes illustrer par la **Figure V.12** et la **Figure V.13**. Comme on peut le remarquer d'après c'est deux figures, l'apparition de deux parties linéaires pour chaque courbe. Alors, l'extrapolation des parties linéaires dans les deux courbes de Tauc indique pour :

- La courbe représentant les transitions directes une valeur de gap optique de 3,63 eV et une deuxième valeur de 4,47 eV.
- La courbe représentant les transitions indirectes une valeur de gap optique égale à 3,41 eV et une deuxième valeur de 4,21 eV.

D'après ces résultats, on conclut que notre composé possède deux gaps optiques de type indirect [66,67]. Ceci veut dire que les transitions électroniques présent sont transférées de manière indirecte lorsque le composé absorbe des rayonnements à une longueur d'onde égale à 294.54 nm et 363.63 nm du spectre ultraviolet (UV) avec une énergie égale à 4,21 eV et 3,41 eV respectivement.

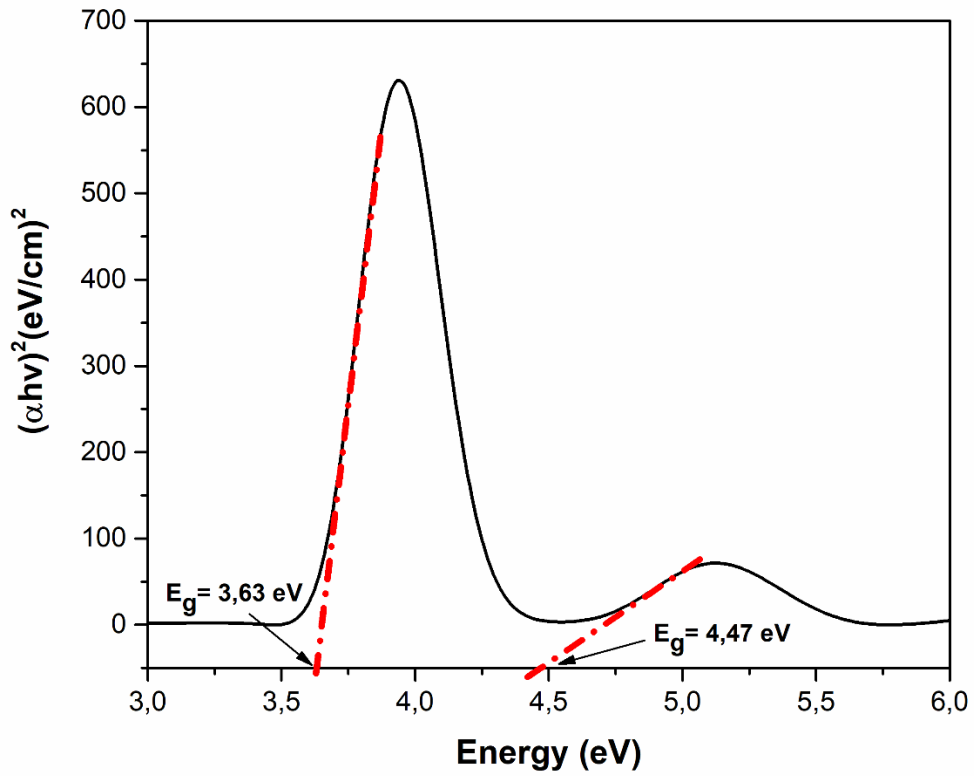


Figure V. 12. Détermination de la band interdite direct du composé 2-EPT en utilisant le diagramme de Tauc.

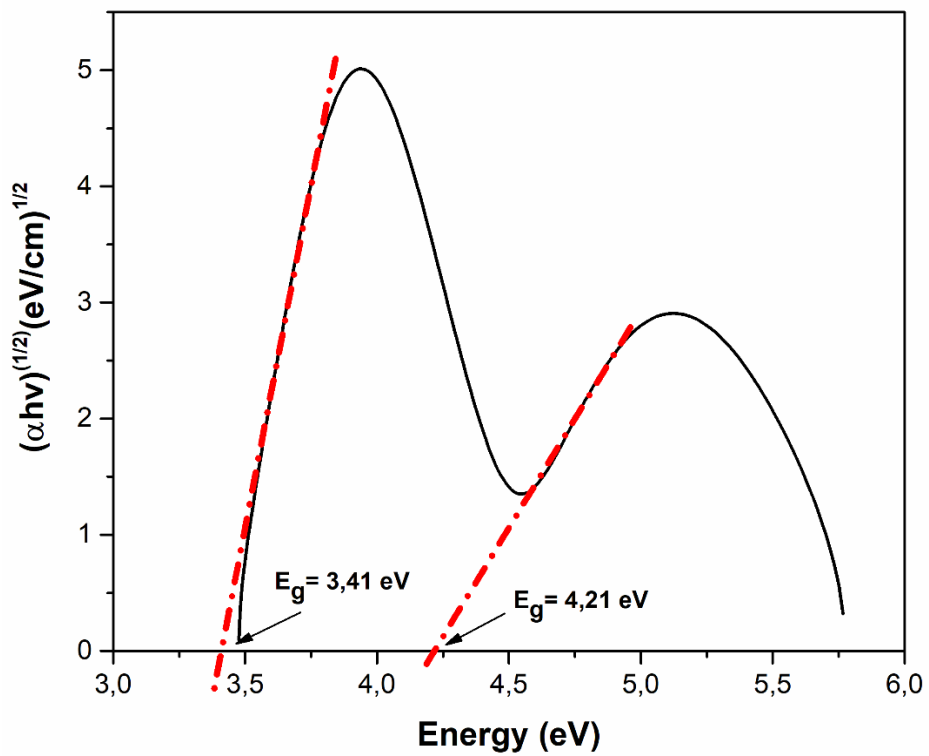


Figure V. 13. Détermination de la band interdite indirect du composé 2-EPT en utilisant le diagramme de Tauc.

V.2.4 Potentiel électrostatique moléculaire

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est associé à la densité électronique. La MEP est généralement présentée dans l'espace autour de la molécule par la distribution des charges. Le potentiel électrostatique moléculaire est un descripteur très utile pour déterminer les sites des réactions électrophiles indiquées par les régions négatives (rouge et jaune) du MEP et les réactions nucléophiles sont représentées par les régions positives (bleu). Elle peut également déterminer les interactions de liaison hydrogène [68].

Le MEP montre clairement la relation entre les propriétés physicochimiques de la molécule et sa structure [69,70]. Parmi eux, le moment dipolaire moléculaire peut être calculé. L'orientation du moment dipolaire moléculaire MEP peut être exprimée à l'aide de l'équation (V.15) suivante :

$$V(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \quad (\text{éq V. 15})$$

La sommation (\sum) s'applique à tous les noyaux, Z_A est la charge du noyau A, situé à \vec{R}_A , $\rho(\vec{r}')$ est la fonction de densité électronique de la molécule et r' est la variable d'intégration fictive. Le potentiel électrostatique est une observable physique, qui peut être déterminée expérimentalement à l'aide de méthodes de diffraction [71,72] et informatiquement, le programme Gaussian calcule le potentiel aux points situés sur la taille de la molécule sur la surface d'isodensité $\rho(\vec{r}')$ et attribue ensuite des couleurs à ces points en fonction du potentiel.

La surface de potentiel électrostatique a été tracée pour le composé titre au niveau B3LYP/6-311G(d,p), le résultat est présenté dans la **Figure V.14**. Le codage couleur de $-5,247 \cdot 10^{-2}$ à $5,247 \cdot 10^{-2}$ unité atomique indiqué est automatiquement choisi pour représenter le potentiel électrostatique le plus négatif puis le plus positif sur cette surface de densité électronique constante. En conséquence, le tracé de la MEP augmente de la manière suivante : Rouge < Orange < Jaune < Vert < Bleu [73]. Ces sites donnent des informations sur la région à partir de laquelle le composé peut avoir des interactions intermoléculaires.

Nous observons sur la **Figure V.14**, que la couleur principalement bleuâtre est localisée sur les atomes d'hydrogène des groupes méthyles et de l'anneau thiazole, puis la teinte rougeâtre apparaît aux deux extrémités des molécules près des atomes d'oxygène (O). Ces deux résultats sont logiques : les atomes d'oxygène ont tendance à être très électronégatifs et à absorber les charges électriques, de sorte qu'ils auront des potentiels électrostatiques négatifs près d'eux. Les atomes

Chapitre V : Propriétés structurales et électroniques

d'hydrogène ont tendance à donner une charge électrique aux atomes auxquels ils sont liés, de sorte qu'ils sont pauvres en électrons et ont un potentiel électrostatique positif à proximité.

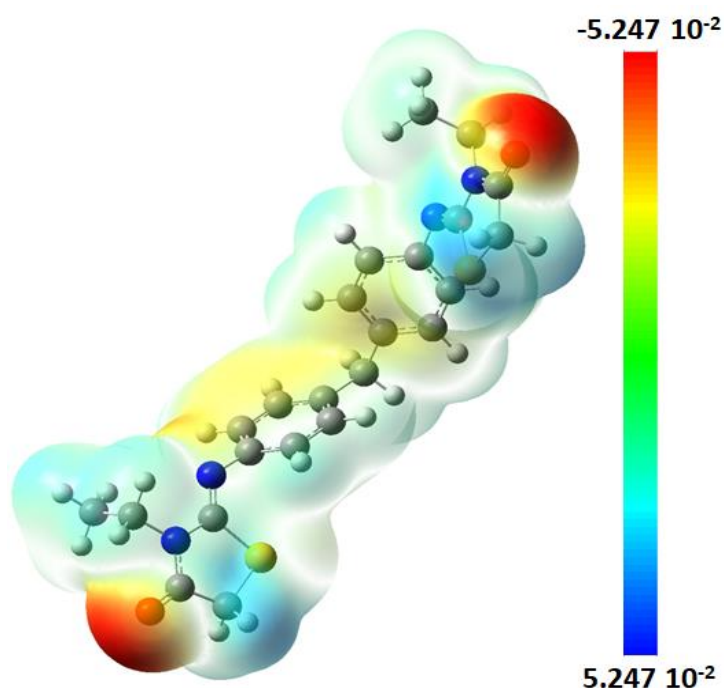


Figure V. 14. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) pour le composé 2-EPTH.

V.2.5 Potentiel électrostatique total

Le programme MoPro Viewer permet de calculer les paramètres électrostatiques sur la base de la description de la densité de charge obtenue à partir de la géométrie améliorée du système étudié. Cette propriété est un outil crucial pour prédire les sites nucléophiles et électrophiles et comprendre les interactions intermoléculaires. Le potentiel électrostatique (ESP) produit par le dimère 2-EPTH a été calculé, et la surface de densité électronique de $0,01 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ a été colorée à l'aide d'un schéma de couleurs graduées basé sur la valeur de l'ESP, comme le montre la **Figure V.15**. Les cartes DFT-MEP et les cartes expérimentales mentionnées précédemment sont généralement satisfaites car les zones de potentiel positif et négatif présentent une grande similitude [74]. L'ESP présente une valeur négative maximale (rouge) de $-0,108 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$ et une valeur positive maximale (bleu) de $0,172 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$. Par conséquent, peut-être en raison de la polarisation créée à l'intérieur du cristal, les potentiels expérimentaux ont dépassé ceux estimés par la DFT. Le calcul du potentiel électrostatique de la surface moléculaire en trois dimensions met également l'accent sur les points de liaison spécifiques du dimère 2-EPTH. Comme le montre la **Figure V.15**, les améliorations les plus récentes du logiciel cristallographique MoPro sont utilisées pour étudier les interactions des groupes chimiques du cristal en calculant l'énergie électrostatique.

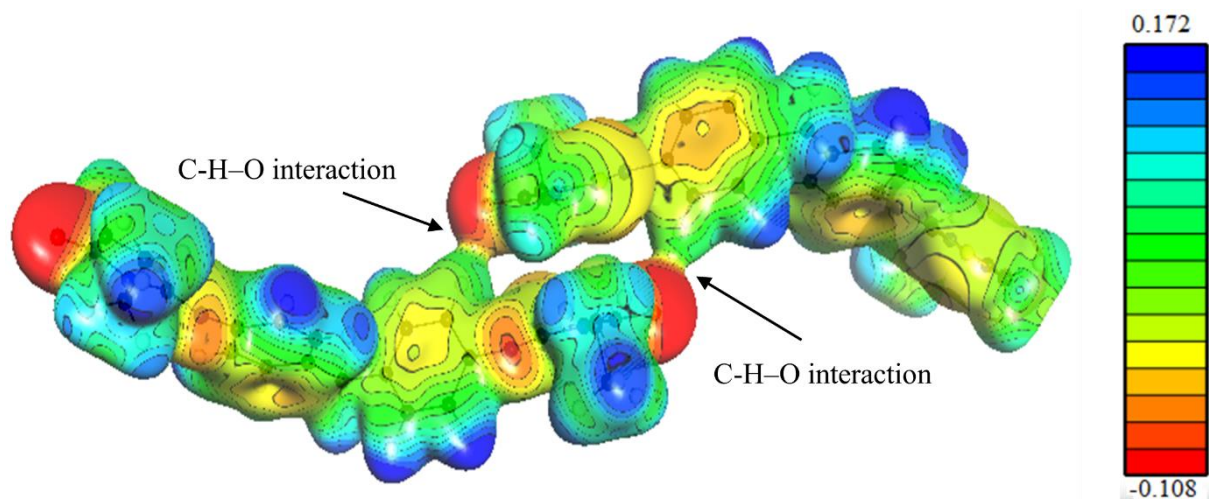


Figure V. 15. La densité électronique créée par le dimère 2-EPTd -X;-Y;-Z+2 sur l'isosurface $0,01 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ produit un potentiel électrostatique expérimental. Le PES présente sa valeur négative la plus extrême (rouge) à $-0,108 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$ et sa valeur positive la plus extrême (bleu) à $0,172 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$.

V.2.6 Charges de Mulliken et Orbitales naturelles de liaisons (NBO)

Deux méthodes pour analyser les charges dans les systèmes moléculaires sont la distribution des charges de Mulliken et les orbitales de liaison naturelles (NBO). Malgré les avantages et les inconvénients de chaque méthode, les charges NBO sont généralement considérées comme plus fiables car elles utilisent la densité électronique plutôt que les orbitales atomiques utilisés par les charges Mulliken.

V.2.6.1 Charges de Mulliken

En chimie quantique, la charge de Mulliken est un moyen d'attribuer une distribution de charge électronique à chaque atome d'une molécule. Les résultats des calculs électroniques, tels que ceux effectués avec des logiciels comme Gaussian, sont souvent interprétés à l'aide de cette technique [75].

La théorie des orbitales moléculaires sert de fondement à la charge de Mulliken. Il repose sur l'idée que les électrons d'une molécule sont partagés entre les atomes plutôt que sur un atome spécifique. Ainsi, la charge de Mulliken est une approximation qui tente de déterminer la répartition des électrons entre les atomes [76]. La charge de Mulliken d'un atome dans une molécule peut être calculée en soustrayant la population d'électrons située sur les autres atomes de la population d'électrons totale de l'atome [77]. Cette opération peut être formulée mathématiquement comme suit [78,79] :

$$Q_i = Z_i - \sum_j P_{ij} \quad (\text{éq V. 16})$$

Chapitre V : Propriétés structurales et électroniques

Sachant que :

- Q_i est la charge de Mulliken de l'atome i .
- Z_i est le nombre atomique de l'atome i .
- P_{ij} représente la population d'électrons sur l'atome j provenant de l'atome i .

Discussion des résultats

Le **Tableau V.6**, résume le résultat obtenu du calcul de la charge de Mulliken. La première des choses à remarquer de ces résultats, c'est qu'il y'a une symétrie dans la distribution des charges, de sorte qu'on y trouve les mêmes valeurs avec les mêmes signes pour les atomes du fragment A avec ceux du fragment B. D'après le **Tableau V.6**, tous les atomes d'hydrogènes possèdent des charges partielles positives. Tandis que les atomes de carbone se divisent en deux : ceux qui portent des charges partielles négatives liées avec une liaison par les atomes d'hydrogènes et ceux qui portent une charge partielle positive liée principalement par l'un des hétéroatomes présents (l'oxygène O et l'azote N). Cette diversité de signes obtenue pour les atomes de carbone peut s'expliquer par la différence de l'électronégativité ; dans le cas des liaisons (C–O) et (C–N), ces hétéroatomes sont plus électronégatifs que le carbone, ce qui leur donne la possibilité d'attirer les électrons de la liaison vers eux et par conséquent, les atomes de carbone perdent partiellement leurs électrons. En revanche, on a un phénomène inverse pour les liaisons (C–H), car l'hydrogène est moins électronégatif que le carbone.

L'analyse de la charge atomique de Mulliken montre ainsi que l'atome d'azote porte la charge la plus électronégative et la charge la moins électronégative est portée par certains atomes de carbones, tandis que d'autres atomes de carbone C porte la charge positive maximale. Les résultats obtenus de cette étude expliquent la polarisabilité de la molécule ainsi que la répartition des couleurs autour des atomes qui y'a été obtenue précédemment dans l'analyse du potentiel électrostatique moléculaire.

Tableau V. 6. Les charges de Mulliken du composé 2-EPT_h.

Atomes	B3LYP	Atomes	B3LYP
S	0,151961	H	0,104869
S	0,151292	C	0,385423
N	-0,357295	C	-0,105898
O	-0,337078	C	-0,048874
N	-0,39113	H	0,093843
O	-0,33715	C	-0,404797
N	-0,357751	H	0,184634
N	-0,391168	H	0,183353
C	-0,038545	C	-0,054436

Tableau V. 7. (Suite)

Atomes	B3LYP	Atomes	B3LYP
H	0,090269	H	0,104576
C	-0,077788	C	-0,096178
H	0,083549	H	0,139528
C	0,004792	H	0,138362
C	0,23494	C	-0,404842
C	-0,13135	H	0,184775
H	0,121982	H	0,183168
H	0,12241	C	-0,096171
C	0,234547	H	0,139681
C	-0,079292	H	0,138365
H	0,083411	C	-0,288568
C	0,004471	H	0,112711
C	-0,108412	H	0,122599
C	-0,050334	H	0,118314
H	0,091886	C	-0,288585
C	0,385475	H	0,11272
C	-0,039497	H	0,122934
H	0,091575	H	0,11838
C	-0,055656		

V.2.6.2 Orbitales naturelles de liaison (NBO)

Les charges NBO, également appelées charges orbitales de liaison naturelle, sont des charges de population calculées à partir des fonctions d'ondes moléculaires et des orbitales de liaison naturelle obtenus à partir d'un calcul de chimie quantique. Ces charges attribuent une distribution de charge électronique à chaque atome d'une molécule. Le fondement théorique des orbitales moléculaires est la base des charges NBO. Les orbitales de liaison naturelles, qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, sont essentielles pour la description des liaisons chimiques dans une molécule, tel qu'une orbital atomique possède un seul centre tandis d'une orbitale moléculaire en a deux centres.

Il y'a une différence entre les charges formelles par rapport aux charges NBO : Le calcul des charges formelles est souvent plus simple en attribuant des électrons de manière plus ou moins équitable dans une liaison. En raison de leur prise en compte des contributions réelles des orbitales moléculaires à la liaison, les charges NBO sont plus complexes.

Cependant on a réalisé cette analyse de l'NBO dans le but de décrire la structure électronique et de comprendre la délocalisation électronique présente dans notre molécule titre. En plus, ça nous permet de voir la force de transfert de charge intermoléculaire (ICT) de notre composé 2-EPT_h. Il est aussi possible d'utiliser les calculs NBO pour estimer les énergies de stabilisation $E(2)$ tout en utilisant la formule indiquée par l'équation (éq V.17) suivante :

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \frac{(F(i,j))^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (\text{éq V. 17})$$

Les calculs ont été effectués à l'aide de la théorie de perturbation du second ordre en utilisant le programme NBO 3.1 [80] présent dans le logiciel Gaussian 9 avec le niveau de calcul B3LYP/6-311G(d,p).

Discussion des résultats

Le **Tableau V.7** regroupe les résultats obtenus du calcul dont on a choisi les transferts de charge les plus importantes qui ont des énergies de stabilisation supérieures à 8 Kcal/mol, car plus la valeur de l'énergie $E(2)$ augmente plus les transitions sont importantes. Ce qui indique généralement la délocalisation ou la transition des orbitales π [81, 82].

Dans le **Tableau V.7**, on a les orbitales naturelles de liaisons de type donneur et accepteur avec leurs numéros d'orbitale correspondant ainsi que leurs types et les atomes formants ces orbitales. On a aussi les valeurs obtenues par $E(j)-E(i)$ indiquant la différence de énergies des deux orbitales (donneur/ accepteur). $F(i,j)$ représente la standard déviation dans la mesure de la différence d'énergies entre les deux orbitales. (ED/e) indique l'occupation de l'orbital c.-à-d le nombre d'électron présent dans l'orbital.

Étant donné que notre composé étudié contient deux cycles aromatiques, nous observons la présence de liaisons doubles conjuguées. Ceci est confirmé et expliqué par l'apparition d'interactions entre tous les orbitales moléculaires qui constituent les deux cycles de types liantes $\pi(C-C)$ agissant comme donneur et les orbitales anti-liantes $\pi^*(C-C)$, qui agissent en tant qu'accepteurs avec des valeurs d'énergie variant entre 18,22 et 20,92 Kcal/mol. La présence des hétéroatomes (l'azote N, le soufre S et l'oxygène O) connus pour avoir des doublets libres a engendré l'apparition des transitions électroniques de type $n \rightarrow \pi^*$. Les énergies entre les doublets libres notés n des atomes donneurs (d'azotes : N1, N2, N3 et N4, de soufre : S1 et S2 et l'oxygène : O1 et O2) et les orbitales anti-liantes accepteurs (S1 - C18), (C9 - C21), (O4 - C25), (N7 - C14), (O6 - C30), (C13 - C37), (N3 - C18), (N7-C14) varient entre 11,40 et 55,05 Kcal/mol. Ces énergies sont plus élevées et plus importantes que les énergies obtenues avec les interactions donneur-accepteur de type $\pi \rightarrow \pi^*$. D'après les valeurs du **Tableau V.7**, on note que les interactions les plus importantes sont indiquées par une très forte énergie de stabilisation de 284,39 Kcal/mol. Elles sont produites entre l'orbitale anti-liant $\pi^*(C13 - C37)$ comme donneur et l'orbitale anti-liant $\pi^*(C11-C22)$ agissant comme accepteur. Donc tous les résultats obtenus confirment la conjugaison de la molécule étudiée ce qui entraînent un transfert de charge intramoléculaire.

Chapitre V : Propriétés structurales et électroniques

Tableau V. 8. Théorie des perturbations du second ordre pour la matrice de Fock de la molécule en question.

Donor	N.Or bitales	Type	ED/e	Acceptor	N.Or bitales	Type	ED/e	E(2) Kcal/m ol	E(j)-E(i) a.u	F(i,j) a.u
C9 - C21	24	π	1,64945	C19 - C31	698	π^*	0,35515	20,74	0,29	0,070
				C28 - C32			0,32495	18,88	0,29	0,066
C11 - C22	27	π	1,66664	C13 - C37	681	π^*	0,37689	20,22	0,28	0,068
				C23 - C26			693	0,30979	20,01	0,29
C13 - C37	31	π	1,66018	C11 - C22	677	π^*	0,34843	20,34	0,30	0,069
				C23 - C26			693	0,30979	18,22	0,29
C19 - C31	38	π	1,65858	C9 - C21	674	π^*	0,37640	20,69	0,28	0,068
				C28 - C32			698	0,32495	20,71	0,28
C23 - C26	43	π	1,68804	C11 - C22	677	π^*	0,34843	19,67	0,29	0,068
				C13 - C37			681	0,37689	20,92	0,28
C28 - C32	48	π	1,68593	C9 - C21	674	π^*	0,37640	20,84	0,28	0,070
				C19 - C31			688	0,35515	19,49	0,29
LP(2) S1	109	n	1,83185	N3 - C18	656	π^*	0,29922	23,66	0,27	0,074
LP(2) S2	111	n	1,83227	N7 - C14	667	π^*	0,29951	23,64	0,27	0,074
LP(1) N3	112	n	1,81222	S1 - C18	651	σ^*	0,10128	24,12	0,48	0,098
				C9 - C21			674	π^*	0,37640	11,40
LP(2) O4	114	n	1,84548	N5 - C25	661	σ^*	0,08908	26,14	0,69	0,122
				C25 - C42			694	0,07254	21,90	0,61
LP(1) N5	115	n	1,61402	O4 - C25	659	π^*	0,25990	54,97	0,28	0,114
				N7 - C14			667	0,29951	43,42	0,29
LP(2) O6	117	n	1,84547	N8 - C30	669	σ^*	0,08907	26,13	0,69	0,122
				C30 - C34			699	0,07254	21,90	0,61
LP(1) N7	118	n	1,81224	S2 - C14	653	σ^*	0,10145	24,15	0,48	0,098
				C13 - C37			681	π^*	0,37689	11,81
LP(1) N8	119	n	1,61409	N3 - C18	656	π^*	0,29922	43,36	0,29	0,102
				O6 - C30			664	0,26004	55,05	0,28
N 3 - C18	656	π^*	0,29922	C9 - C21	674	π^*	0,37640	26,22	0,02	0,036
N7 - C14	667	π^*	0,29951	C13 - C37	681	π^*	0,37689	23,69	0,02	0,033
C13 - C37	681	π^*	0,37689	C11 - C22	677	π^*	0,34843	284,39	0,01	0,081

Conclusion

Grâce à cette étude approfondie de la molécule récemment créée, il a été possible de déterminer sa structure cristalline à l'aide de techniques expérimentales et théoriques. L'analyse approfondie de ses propriétés, en plus de cette identification, a établi les bases pour envisager des applications futures (**Chapitre VI**) prometteuses pour ce composé.

La combinaison d'analyse effectuée dans la première partie du chapitre entre les densités d'isosurface RDG, la surface de Hirshfeld et les analyses d'empreintes digitales a fourni un aperçu quantitatif des interactions intermoléculaires dans la structure moléculaire et les contacts étroits tels que O...H, N...H, et H...H ont une signature claire dans les tracés d'empreintes digitales. Les deux études ont révélé que la structure du 2-EPT_h est stabilisée par diverses interactions intermoléculaires telles que C-H...O et C-H...N, et ont également révélé la présence d'une faible interaction π - π dans le conditionnement moléculaire qui apporte une stabilité supplémentaire à la molécule. De plus, le calcul de l'énergie d'interaction des paires moléculaires a permis de déterminer la force de chaque interaction et a confirmé le rôle des interactions faibles dans la stabilité de la structure moléculaire.

Dans la seconde partie ou une exploration approfondie des propriétés électroniques a été mise en point. Nous avons analysé les caractéristiques électriques de la molécule et identifié toutes les interactions de transfert de charge fonctionnelles avec l'ensemble de base 6-311G (d,p). Une carte du potentiel électrostatique moléculaire de la molécule, dérivée théoriquement et expérimentalement, démontre que les atomes d'hydrogène représentent des régions probables positives et les atomes d'oxygène des régions probables hostiles. Ces résultats confirment l'existence d'interactions intermoléculaires. La valeur de l'écart énergétique détectée peut être utilisée pour déduire la réactivité chimique et la stabilité cinétique du composé étudié, ainsi que pour identifier toute interaction de transfert de charge susceptible de se produire au sein de la molécule. Enfin, d'après les résultats de l'analyse UV-Visible, on déduit que le composé peut absorber la lumière entre 200 et 375 nm.

Références du chapitre V

- [1] H. Chebbi, A. Boumakhla, M.F. Zid, A. Guesmi, Structure cristalline et analyses thermique et de surface Hirshfeld du diperchlorate de 4-aza-niumyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-ium, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 73 (2017) 1453–1457. <https://doi.org/10.1107/S2056989017012695>.
- [2] M. Damous, H. Merazig, Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes à base de cuivre et base de schiff., Thesis, Université Frères Mentouri - Constantine 1, 2018. <http://depot.umc.edu.dz/handle/123456789/8181> (accessed September 8, 2023).
- [3] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, Revealing Noncovalent Interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6498–6506. <https://doi.org/10.1021/ja100936w>.
- [4] A. Cador, Vers une sélection guidée des descripteurs de réactivité, phdthesis, Normandie Université, 2022. <https://theses.hal.science/tel-03899835> (accessed September 8, 2023).
- [5] E.G. Cox, Crystal Structure of Benzene, *Rev. Mod. Phys.* 30 (1958) 159–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.30.159>.
- [6] H.A. Kurtz, J.J.P. Stewart, K.M. Dieter, Calculation of the nonlinear optical properties of molecules, *J. Comput. Chem.* 11 (1990) 82–87. <https://doi.org/10.1002/jcc.540110110>.
- [7] S. Hussain Dar, N. Hasan, M. Rana, A. Fatima, S. Noorul Sabah Andrabi, S. Ahmedi, N. Manzoor, S. Javed, Rahisuddin, Synthesis and spectral studies of Ni(II) complexes involving functionalized dithiocarbamates and triphenylphosphine: X-ray crystal structure, thermal stability, Hirshfeld surface analysis, DFT and biological evaluation, *Inorganica Chim. Acta* 545 (2023) 121271. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121271>.
- [8] Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and inter-action energy and DFT studies of (S)-10-propargyl-pyrrolo-[2,1-c][1,4]benzodiazepine-5,11-dione - PMC, (n.d.). <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7133028/> (accessed September 8, 2023).
- [9] M.A. Spackman, P.G. Byrom, A novel definition of a molecule in a crystal, *Chem. Phys. Lett.* 267 (1997) 215–220. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00100-0).
- [10] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* 11 (2009) 19–32. <https://doi.org/10.1039/B818330A>.
- [11] J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals, *Acta Crystallogr. B* 60 (2004) 627–668. <https://doi.org/10.1107/S0108768104020300>.
- [12] J.J. McKinnon, F.P.A. Fabbiani, M.A. Spackman, Comparison of Polymorphic Molecular Crystal Structures through Hirshfeld Surface Analysis, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 755–769. <https://doi.org/10.1021/cg060773k>.

Références du chapitre V

- [13] Surface Properties | CrystalExplorer, (n.d.). <https://crystalexplorer.net/docs/manual/isosurfaces/properties/> (accessed September 8, 2023).
- [14] Y. Bhola, B. Socha, S. Pandya, R. Dubey, M. Patel, Molecular structure, DFT studies, Hirshfeld surface analysis, energy frameworks, and molecular docking studies of novel (E)-1-(4-chlorophenyl)-5-methyl-N'-((3-methyl-5-phenoxy-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)methylene)-1H-1, 2, 3-triazole-4-carbohydrazide, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 692 (2019) 83–93. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1721946>.
- [15] I. Feddaoui, M.S.M. Abdelbaky, S. García-Granda, K. Essalah, C. Ben Nasr, M.L. Mrad, Synthesis, crystal structure, vibrational spectroscopy, DFT, optical study and thermal analysis of a new stannate(IV) complex based on 2-ethyl-6-methylanilinium (C₉H₁₄N)₂[SnCl₆], *J. Mol. Struct.* 1186 (2019) 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.03.009>.
- [16] A. Parkin, G. Barr, W. Dong, C.J. Gilmore, D. Jayatilaka, J.J. McKinnon, M.A. Spackman, C.C. Wilson, Comparing entire crystal structures: structural genetic fingerprinting, *CrystEngComm* 9 (2007) 648–652. <https://doi.org/10.1039/B704177B>.
- [17] M.A. Spackman, J.J. McKinnon, Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals, *CrystEngComm* 4 (2002) 378–392.
- [18] F. Raymond, Étude de l'association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes C₆₀ et C₇₀ avec des dérivés triptycényles fonctionnalisés, (2011). <https://papyrus.bib.umontreal.ca/xmlui/handle/1866/4950> (accessed September 8, 2023).
- [19] 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. Crystallogr.* 54 (2021) 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>.
- [20] 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. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128952>.
- [21] K.S. Etsè, G. Zaragoza, K.D. Etsè, Easy preparation of novel 3,3-dimethyl-3,4-dihydro-2H-1,2,4-benzothiadiazine 1,1-dioxide: Molecular structure, Hirshfeld surface, NCI analyses and

Références du chapitre V

- molecular docking on AMPA receptors, *J. Mol. Struct.* 1238 (2021) 130435. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130435>.
- [22] 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. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.09.052>.
- [23] S.K. Seth, Structural elucidation and contribution of intermolecular interactions in O-hydroxy acyl aromatics: Insights from X-ray and Hirshfeld surface analysis, *J. Mol. Struct.* 1064 (2014) 70–75. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.068>.
- [24] 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). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05754>.
- [25] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, Revealing Noncovalent Interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6498–6506. <https://doi.org/10.1021/ja100936w>.
- [26] NCI, (n.d.). <https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/contrera/index-nci.html>
- [27] 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. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.07.014>.
- [28] G. Saleh, C. Gatti, L. Lo Presti, J. Contreras-García, Revealing Non-covalent Interactions in Molecular Crystals through Their Experimental Electron Densities, *Chem. - Eur. J.* 18 (2012) 15523–15536. <https://doi.org/10.1002/chem.201201290>.
- [29] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, Revealing Noncovalent Interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6498–6506. <https://doi.org/10.1021/ja100936w>.
- [30] B. Silvi, A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions, *Nature* 371 (1994) 683–686. <https://doi.org/10.1038/371683a0>.
- [31] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.* 33 (2012) 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.
- [32] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD: Visual molecular dynamics, *J. Mol. Graph.* 14 (1996) 33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5).

Références du chapitre V

- [33] T. Leduc, Vers un potentiel multipolaire quantitatif et transférable aux macromolécules biologiques : une étude méthodologique des effets de la polarisabilité, phdthesis, Université de Lorraine, 2019. <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02528924> (accessed September 8, 2023).
- [34] R. Laplaza, F. Peccati, R. A. Boto, C. Quan, A. Carbone, J. Piquemal, Y. Maday, J. Contreras-García, NCIPLOT and the analysis of noncovalent interactions using the reduced density gradient, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 11 (2021) e1497. <https://doi.org/10.1002/wcms.1497>.
- [35] S. Merzouk, A. Djafri, R. Rahmani, N.E.H. Belkafouf, B. Nourdine, A. Djafri, A. Chouaih, Molecular Structure, Experimental and Theoretical Vibrational Spectroscopy, (HOMO-LUMO, NBO) Investigation, (RDG, AIM) Analysis, (MEP, NLO) Study and Molecular Docking of Ethyl-2-{{4-Ethyl-5-(Quinolin-8-yloxyMethyl)-4H-1,2,4-Triazol-3-yl} Sulfanyl} Acetate, *Polycycl. Aromat. Compd.* (2022) 1–25. <https://doi.org/10.1080/10406638.2022.2039238>.
- [36] A. Gavezzotti, Equilibrium structure and dynamics of organic crystals by Monte Carlo simulation: critical assessment of force fields and comparison with static packing analysis, *New J. Chem.* 37 (2013) 2110–2119. <https://doi.org/10.1039/C3NJ00181D>.
- [37] A. Gavezzotti, Calculation of lattice energies of organic crystals: the PIXEL integration method in comparison with more traditional methods, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 220 (2005) 499–510. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.499.65063>.
- [38] S.M. Tailor, K.D. Patel, U.H. Patel, Lattice Energy Calculation and Molecular Docking Studies of 2-((4-([Acetylamino]sulfonyl)phenyl)amino)carbonyl)benzoic acid, (2016) 6.
- [39] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions* 1976, Willey Sons Lond. (1982).
- [40] K. Fukui, Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions, *Science* 218 (1982) 747–754. <https://doi.org/10.1126/science.218.4574.747>.
- [41] B. Pramodh, N.K. Lokanath, S. Naveen, P. Naresh, S. Ganguly, J. Panda, Molecular structure, Hirshfeld surface analysis, theoretical investigations and nonlinear optical properties of a novel crystalline chalcone derivative: (E)-1-(5-bromothiophen-2-yl)-3-(p-tolyl)prop-2-en-1-one, *J. Mol. Struct.* 1161 (2018) 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.01.078>.
- [42] H. Pir, N. Günay, D. Avcı, Y. Atalay, Molecular structure, vibrational spectra, NLO and NBO analysis of bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 96 (2012) 916–924. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.07.044>.
- [43] A. Ghomri, CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE A L'AIDE DE LA DFT CONCEPTUELLE. APPLICATIONS A LA CHIMIE HÉTÉROCYCLIQUE, Thesis, 2012. <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/2021>

Références du chapitre V

- [44] A. Midoune, A. Messaoudi, DFT/TD-DFT computational study of the tetrathiafulvalene-1,3-benzothiazole molecule to highlight its structural, electronic, vibrational and non-linear optical properties, *Comptes Rendus Chim.* 23 (2020) 143–158. <https://doi.org/10.5802/crchim.12>.
- [45] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, H. Chermette, Is hyper-hardness more chemically relevant than expected?, *J. Mol. Model.* 19 (2013). <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1778->
- [46] A. Veved, G.W. Ejuh, N. Djongyang, Study of the chemical softness, chemical hardness, chemical stability and interaction energy of the piezoelectric composite: $\left(\text{CH}_2 - \text{CF}_2 - \right)_3 / \text{nHfO}_2$, *Polym. Bull.* 78 (2021) 4977–4986. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03346-6>.
- [47] M.M. Talmaciu, E. Bodoki, R. Oprean, Global chemical reactivity parameters for several chiral beta-blockers from Density Functional Theory Viewpoint, *Med. Pharm. Rep.* 89 (2016) 513–518. <https://doi.org/10.15386/cjmed-610>.
- [48] N. Islam, D.C. Ghosh, On the Electrophilic Character of Molecules Through Its Relation with Electronegativity and Chemical Hardness, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 2160–2175. <https://doi.org/10.3390/ijms13022160>.
- [49] Global Descriptive Tools — ChemTools 0.0 documentation, (n.d.). https://chemtools.org/sci_doc_globaltool.html (accessed September 14, 2023).
- [50] Y. Megrouss, F.T. 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. <https://doi.org/10.17344/acsi.2019.5066>.
- [51] 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. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.028>.
- [52] H.P. Gümüş, Ö. Tamer, D. Avcı, Y. Atalay, Quantum chemical calculations on the geometrical, conformational, spectroscopic and nonlinear optical parameters of 5-(2-Chloroethyl)-2,4-dichloro-6-methylpyrimidine, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 129 (2014) 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.031>.
- [53] S. Yahiaoui, Y. Megrouss, N. Boukabcha, N. El Houda Belkafouf, N. Khelloul, R. Rahmani, N. Boubegra, A. Chouaih, Structural characterization, molecular docking assessment, drug-likeness study and DFT investigation of 2-(2-(1,2-dibromo-2-[3-(4-chloro-phenyl)-

Références du chapitre V

- [1,2,4]oxadiazol-5-yl]-2-fluoro-ethyl]-phenyl)-methyl 3-methoxy-acrylic ester, *J. Indian Chem. Soc.* 99 (2022) 100745. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100745>.
- [54] R. Rahmani, F. Perveen, N. Benhalima, A. Djafri, N. Khelloul, A. Chouaih, A. Djafri, M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, FTIR, NMR and UV–Visible Spectral Investigations, Theoretical Calculations, Topological Analysis, Chemical Stability, and Molecular Docking Study on Novel Bioactive Compound: The 5-(5-Nitro Furan-2-Ylmethylen), 3-N-(2-Methoxy Phenyl),2-N'-(2-Methoxyphenyl) Imino Thiazolidin-4-One, *Polycycl. Aromat. Compd.* 0 (2022) 1–22. <https://doi.org/10.1080/10406638.2022.2094971>.
- [55] M. Picollo, M. Aceto, T. Vitorino, UV-Vis spectroscopy, *Phys. Sci. Rev.* 4 (2019). <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>.
- [56] K. Thirunavukkarasu, P. Rajkumar, S. Selvaraj, S. Gunasekaran, S. Kumaresan, Electronic structure, vibrational (FT-IR and FT-Raman), UV–Vis and NMR analysis of 5-(4-(2-(5-ethylpyridin-2-yl) ethoxy) benzyl) thiazolidine-2,4-dione by quantum chemical method, *Chem. Data Collect.* 17–18 (2018) 263–275. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2018.09.006>.
- [57] R. Rahmani, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, A.M. Krallafa, Molecular Structure, FT-IR, NMR (¹³C/¹H), 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, *South Afr. J. Chem.* 72 (2019) 176–188. <https://doi.org/10.17159/0379-4350/2019/v72a23>.
- [58] A.D. Kourat, 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). <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2020.128952>.
- [59] H. Dammak, A. Yangui, S. Triki, Y. Abid, H. Feki, Structural characterization, vibrational, optical properties and DFT investigation of a new luminescent organic–inorganic material: (C₆H₁₄N)₃Bi₂I₉, *J. Lumin.* 161 (2015) 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.010>.
- [60] J.C.S. Costa, R.J.S. Taveira, C.F.R.A.C. Lima, A. Mendes, L.M.N.B.F. Santos, Optical band gaps of organic semiconductor materials, *Opt. Mater.* 58 (2016) 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.03.041>.
- [61] J. Tauc, A. Mentsh, States in the gap, *J. Non-Cryst. Solids* 8–10 (1972) 569–585. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9).

Références du chapitre V

- [62] F. Göde, S. Ünlü, Synthesis and characterization of CdS window layers for PbS thin film solar cells, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 90 (2019) 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.10.011>.
- [63] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.
- [64] M.E. Sánchez-Vergara, J.C. Alonso-Huitron, A. Rodriguez-Gómez, J.N. Reider-Burstin, Determination of the Optical GAP in Thin Films of Amorphous Dilithium Phthalocyanine Using the Tauc and Cody Models, *Molecules* 17 (2012) 10000–10013. <https://doi.org/10.3390/molecules170910000>.
- [65] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.
- [66] P. Kumar, C. Joshi, N. Labhsetwar, R. Boukherroub, S.L. Jain, A novel Ru/TiO₂ hybrid nanocomposite catalyzed photoreduction of CO₂ to methanol under visible light, *Nanoscale* 7 (2015) 15258–15267. <https://doi.org/10.1039/C5NR03712C>.
- [67] D. Arthi, E. Ilango, M. Mercina, D. Jayaraman, V. Joseph, Growth and structural analysis of an organic NLO compound: l-lysiniun picrate, *J. Mol. Struct.* 1127 (2017) 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.030>.
- [68] N. Okulik, A. Jubert, Theoretical Analysis of the Reactive Sites of Non-steroidal Anti-inflammatory Drugs, *Internet Electron. J. Mol. Des. Internet Electron J Mol Des* 4 (2005) 17–30.
- [69] J.S. Murray, K. Sen, *Molecular Electrostatic Potentials: Concepts and Applications*, Elsevier, 1996.
- [70] P. Devi, S. Fatma, S. Shukla, R. Kumar, V. Singh, A. Bishnoi, Synthesis, spectroscopic investigation, molecular docking and DFT studies of novel (2Z,4Z)-2,4-bis(4-chlorobenzylidene)-5-oxo-1-phenylpyrrolidine-3-carboxylic acid (BCOPCA), *Heliyon* 4 (2018) e01009. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01009>.
- [71] N.B. Youcef Megrouss, N.B. Youcef Megrouss, Determination of electrostatic parameters of a coumarin derivative compound C₁₇H₁₃NO₃ by x-ray and density functional theory, *Chin. Phys. B* 24 (2015) 106103–106103. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/10/106103>.
- [72] A. Chouaih, N. Boubegra, M. Drissi, F. Hamzaoui, Structural and electron charge density studies of a nonlinear optical compound 4, 4 di-methyl amino cyano biphenyl, (2013). <http://e-biblio.univ-mosta.dz/handle/123456789/11835> (accessed March 5, 2022).

Références du chapitre V

- [73] G.L. Hofacker, Peter Politzer und Donald G. Truhlar: Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials, Plenum Press, New York und London 1981. 472 Seiten, Preis: \$ 55.-, Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem. 86 (1982) 872–873. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820860925>.
- [74] N. Muzet, B. Guillot, C. Jelsch, E. Howard, C. Lecomte, Electrostatic complementarity in an aldose reductase complex from ultra-high-resolution crystallography and first-principles calculations, Proc. Natl. Acad. Sci. 100 (2003) 8742–8747. <https://doi.org/10.1073/pnas.1432955100>.
- [75] Méthodes de la chimie quantique, Tech. Ing. (n.d.). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/fondamentaux-en-chimie-42106210/methodes-de-la-chimie-quantique-af6050/> (accessed September 26, 2023).
- [76] La théorie des Orbitales Moléculaires, (n.d.). <http://marie-dominique.oger.pagesperso-orange.fr/These%20OM.htm> (accessed September 26, 2023).
- [77] Outils du raisonnement en chimie organique - Gérard Dupuis -, (n.d.). <https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/outils.htm> (accessed September 26, 2023).
- [78] R.S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1833–1840. <https://doi.org/10.1063/1.1740588>.
- [79] S.C. North, K.R. Jorgensen, J. Pricetolstoy, A.K. Wilson, Population analysis and the effects of Gaussian basis set quality and quantum mechanical approach: main group through heavy element species, Front. Chem. 11 (2023) 1152500. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1152500>.
- [80] NBO 3.0 Program Manual, (n.d.). <http://www.ccl.net/cca/software/MS-WIN95-NT/mopac6/nbo.htm>.
- [81] F. Weinhold, Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals, John Wiley & Sons, 2012.
- [82] Y.B. Shankar Rao, M.V.S. Prasad, N. Udaya Sri, V. Veeraiah, 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, J. Mol. Struct. 1108 (2016) 567–582. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.12.008>.

Chapitre VI :
Application du
composé C₂₃H₂₄N₄O₂S₂

Introduction

En tant que matériaux polyvalents et adaptatifs, le potentiel des molécules organiques ouvre la possibilité à un large éventail d'applications dans différents domaines scientifiques et technologiques. Dans ce chapitre, nous étudierons les possibilités offertes par notre composé titre 2-EPT_h dans deux domaines distincts mais hautement prometteurs : la biologie et l'optique non linéaire. Chaque domaine offre des opportunités fascinantes pour exploiter ces composés chimiques innovants.

Dans la première partie, nous aborderons les progrès et les applications de l'optique non linéaire, soulignant ses avantages exceptionnels qui en font un candidat idéal pour les technologies optiques avancées.

Nous examinerons ensuite les différentes façons dont ces mêmes molécules organiques peuvent être utilisées avec succès dans la biologie, ce qui ouvrira de nouvelles perspectives pour la recherche biomédicale et les applications thérapeutiques. Ensemble, ces deux parties mettent en évidence le potentiel novateur et la polyvalence du composé organique 2-EPT_h, en lui offrant un aperçu des possibilités futures qu'il promet d'apporter dans ces deux domaines de recherche qui sont en constante évolution.

VI.1 Effets optiques non linéaires

L'optique est une partie de l'électromagnétisme (correspond aux oscillations du champ électrique et du champ magnétique).

Pour notre cas, on s'intéressera seulement au « champ électrique », car nos matériaux n'ont pas de propriétés magnétiques. Donc, on considérera qu'une onde lumineuse correspond à l'oscillation d'un champ électrique en fonction du temps et aussi en fonction de l'espace, puisqu'on aura affaire à une onde progressive.

L'intervalle de l'optique : c'est la zone qui va aller de l'ultraviolet (UV) jusqu'à l'infrarouge lointain. (Ultra-violet, visible et IR) ~ (10 nm à 100 μ m) [1].

$$\lambda = c \cdot T = \frac{c}{\vartheta} \quad (\text{éq VI. 1})$$

Sachant que :

C : Vitesse de la lumière. T : Période. λ : Longueur d'onde. ϑ : Fréquence.

VI.1.1 L'électromagnétisme dans le milieu matériel

Maxwell a unifié ces phénomènes, résultant en plusieurs équations de Maxwell dans lesquelles n'intervient pas le champ électrique, mais plutôt le vecteur de déplacement électrique $\vec{D}(\vec{r}, t)$. Ci-dessous les équations de Maxwell [2,3]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (\text{éq VI. 2})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{éq VI. 3})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{éq VI. 4})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = -\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{éq VI. 5})$$

Quelque définition des grandeurs qui interviennent dans les équations de Maxwell :

Champ électrique : $\vec{E}(\vec{r}, t)$

Déplacement électrique : $\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t)$

Polarisation induite : $\vec{P}(\vec{r}, t)$

Champ magnétique : $\vec{H}(\vec{r}, t)$

Induction magnétique : $\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t)$ (dans notre cas on ne va pas s'intéresser au matériaux magnétique).

VI.1.2 La polarisation

La polarisation représente la densité volumique de dipôles induits dans notre matériau. Ce qui suscite notre intérêt, c'est la polarisation induite $\vec{P}(\vec{r}, t)$. La détermination de cette polarisation dans les matériaux est cruciale pour caractériser leur réponse. Lorsque nous cherchons à calculer la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu matériel, il est évident que nous devons résoudre les équations de Maxwell. Cependant, nous devons également déterminer l'expression de la polarisation induite, donc du dipôle induit, en fonction du champ électrique [4]. L'équation correspondante s'inscrit dans une réponse linéaire :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (\text{éq VI. 6})$$

χ : c'est la constante de proportionnalité \equiv la susceptibilité linéaire du matériau.

Donc l'optique linéaire consiste à supposer que la polarisation induite est proportionnelle aux champs électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$.

VI.1.3 Rappel sur l'émission spontanée et l'émission stimulée

Deux processus décrivent comment les atomes émettent des photons : l'émission spontanée et l'émission stimulée (**Figure VI.1**) [5–8].

Le phénomène d'émission spontanée se produit lorsqu'un électron, placé dans un état excité, demeure en moyenne pendant 10^{-8} secondes dans cet état avant de retomber spontanément à son niveau d'énergie initial. Le photon absorbé et émis a la même énergie, mais une phase et une direction différentes.

Quant à l'émission stimulée, nous partons une fois de plus d'un électron à l'état excité. Par interaction avec un photon incident, cet électron est stimulé à retomber à son état fondamental, émettant un photon de fréquence identique et donc d'énergie identique à celui qui a provoqué cette émission. Ces photons, comme nous l'avons noté, ont la même phase et le même sens.

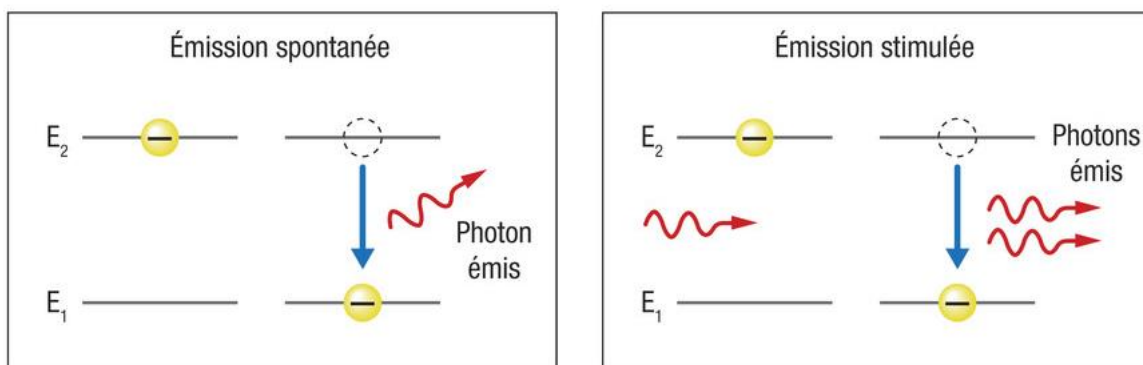


Figure VI. 1. Représentation de l'émission spontanée et de l'émission stimulée [8].

VI.1.4 Différence entre optique linéaire et l'optique non-linéaire

L'optique linéaire et l'optique non linéaire sont deux branches de l'optique qui se comportent différemment lorsqu'elles interagissent avec la lumière. La **Figure VI.2**, résume la différence entre les deux phénomènes.

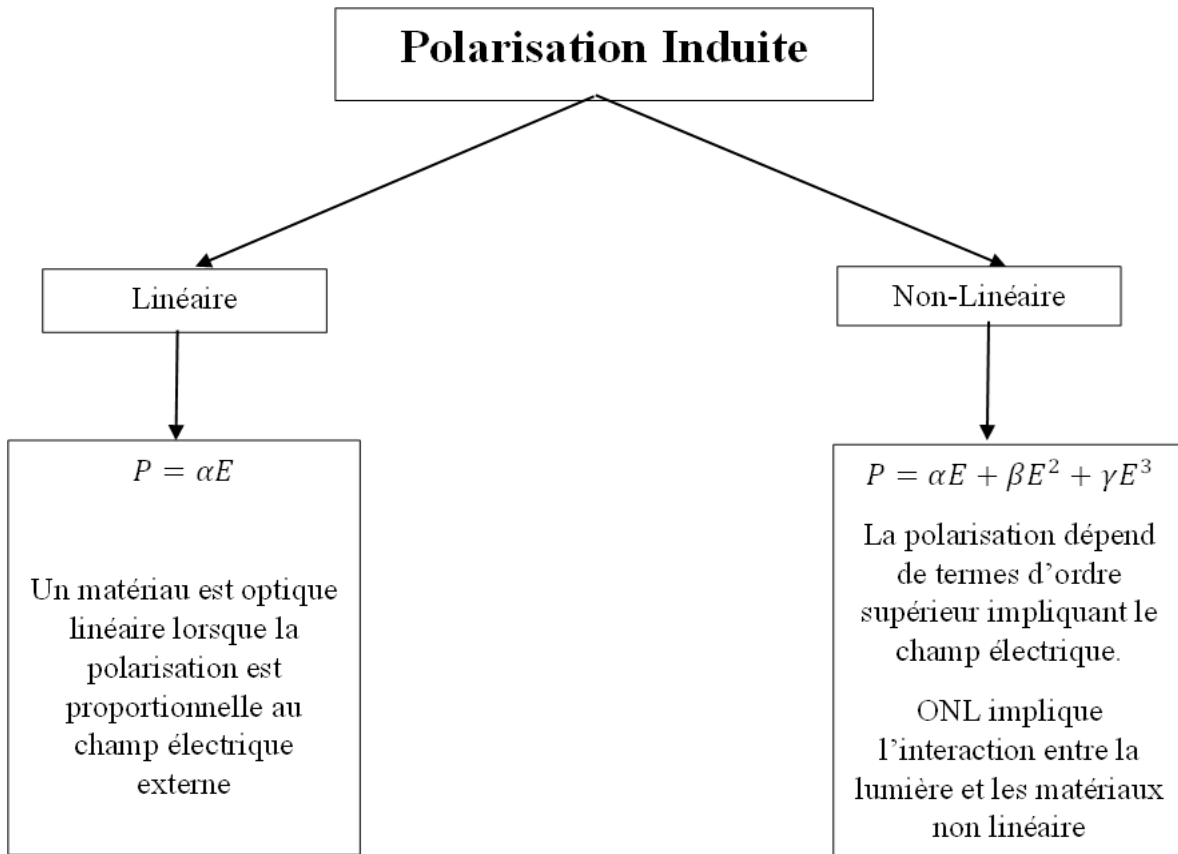


Figure VI. 2.L'optique linéaire et l'optique non linéaire.

Deux cas se présentent lorsqu'on applique un champ électrique externe \vec{E} : La réponse d'un matériau optique linéaire sera similaire à celle du champ d'entrée E, mais avec une variation d'amplitude. En revanche, pour un matériau optique non linéaire, il y aura une augmentation du terme de polarisabilité ($P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3$). De plus, la fréquence va doubler, ce qui entraînera la génération de la deuxième harmonique. Cette génération induira un changement dans l'expression de E, avec plusieurs effets se produisant simultanément comme l'indique l'équation suivante (éq VI.7) :

$$E^2(t) = \underbrace{E_1^2 \cos(k_1x - \omega_1t) + E_2^2 \cos^2(k_2x - \omega_2t)}_{\text{(1)}} + \underbrace{2E_1E_2 \cos(k_1x - \omega_1t) \cos(k_2x - \omega_2t)}_{\text{(2)}} \quad (\text{éq VI. 7})$$

Le premier terme (1) fait référence uniquement à la génération de la deuxième harmonique. Le deuxième terme (2) produit un champ avec des fréquences ajoutées et un autre champ avec des fréquences soustraites.

Ainsi, dans l'optique non linéaire, tous ces effets mentionnés par le premier et le deuxième terme sont présents simultanément.

Remarque :

- Les fréquences ajoutées dans le domaine quantique représentent la réponse spontanée, tandis que les fréquences soustraites représentent la réponse stimulée.

VI.1.5 Début de l'optique non linéaire

Au début de l'optique non linéaire, on utilisait principalement des lasers à colorant, mais cette approche était assez limitée en raison de la disponibilité restreinte des colorants connus. Un exemple courant est le laser Nd:YAG, dont la fréquence fondamentale est de 1064 nm. On l'appelle fréquence fondamentale car chaque fois que nous parlons de la fréquence directement émise par la cavité laser (voir **Figure VI.3**), elle est associée à la longueur d'onde fondamentale, qui est directement liée au milieu actif et à ses propriétés.

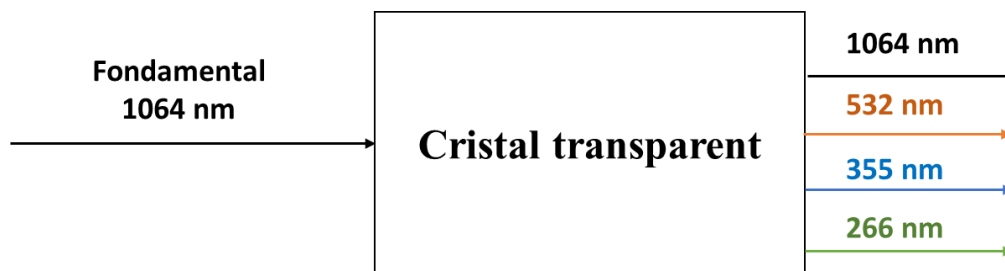


Figure VI. 3. Représentation de la conversion de fréquence.

À partir de la **Figure VI.3**, lorsque la lumière intense traverse un matériau, on obtient souvent différentes longueurs d'onde, parfois même au-delà des valeurs mentionnées. Les longueurs d'onde obtenues ne sont pas arbitraires, mais il existe une relation étroite entre la longueur d'onde initiale et celle obtenue. Ce type de conversion de fréquence est réalisé grâce à l'optique non linéaire (phénomène optique non linéaire (ONL)).

Dans l'histoire de l'optique non linéaire, la première conversion de fréquence par un matériau optique non linéaire a été réalisée en utilisant un laser à rubis sur un cristal ONL. La fréquence fondamentale de ce laser rubis était de 694,3 nm et a été convertie en 347,15 nm. La question qui se pose maintenant est la suivante : quels sont les avantages de ce type de conversion de fréquence ?

→ L'avantage réside dans le fait que les propriétés d'un laser sont préservées lors de cette conversion. Cela signifie que la lumière émise par ce milieu optique non linéaire est cohérente,

directive et conserve une intensité élevée, ce qui en fait une véritable lumière laser. Ainsi, que la sortie soit une harmonique ou une autre longueur d'onde, elle se comportera comme un laser.

Remarque :

Bien que on ne dispose pas d'un milieu actif capable de fournir directement la longueur d'onde laser souhaitée en sortie, il est possible d'utiliser un autre laser et d'utiliser ce matériau optique non linéaire pour convertir la fréquence et obtenir un résultat similaire à celui d'un laser fonctionnant à une autre fréquence.

Qu'est-ce que l'optique non linéaire ?

→ Pour répondre à cette question, examinons d'abord les propriétés d'une source lumineuse conventionnelle, car cette optique non linéaire est liée à l'intensité de la lumière incidente ainsi qu'au type particulier de matériau que nous considérons.

VI.1.6 Les propriétés d'une source lumière conventionnelle

- Ils ne sont pas monochromatiques
- Ils ne sont pas cohérents
- Possède une faible intensité (10^{-10} V/cm)

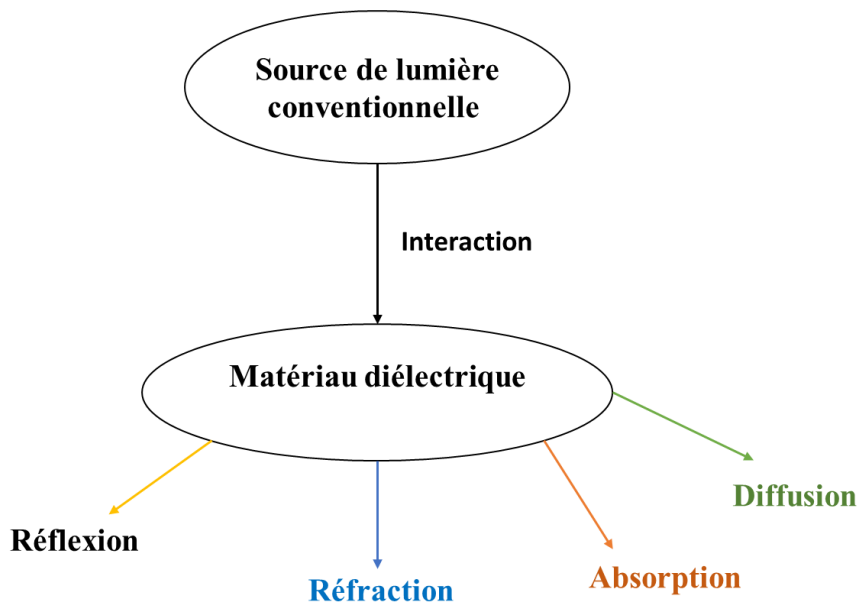


Figure VI. 4.Interaction lumière-matière.

Lorsqu'on applique une lumière conventionnelle à un matériau diélectrique, cette lumière, malgré sa faible intensité, peut conférer différentes propriétés au matériau (**Figure VI.4**), mais elle ne peut guère altérer les propriétés microscopiques ou macroscopiques du

Chapitre VI : Application du composé $C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$

matériau. La question qui se pose alors est : pourquoi cette lumière conventionnelle ne peut-elle pas modifier de manière significative les propriétés macroscopiques ou microscopiques ?

→ Cela s'explique par le fait que la source de lumière conventionnelle devrait avoir une intensité au moins comparable à l'intensité du champ électrique dans le matériau. Quel est donc l'ordre de grandeur du champ électrique typique dans la matière ?

→ C'est généralement environ 10^9 v/cm. Par conséquent, si je veux modifier une propriété macroscopique ou microscopique de la matière elle-même, je dois être capable de transmettre suffisamment de champ électrique pour perturber la position d'équilibre des électrons dans le matériau. La solution réside donc dans l'utilisation d'un champ électrique très élevé, comparable à environ 10^9 v/cm. Maintenant, revenons au laser : quelle est l'intensité typique d'un laser ?

→ Pour un laser pulsé, l'intensité du faisceau laser peut-être bien supérieure à 10^{12} w/cm². Ainsi, je peux obtenir une amplitude de champ électrique comparable à celle requise pour le matériau ONL (10^9 v/cm). Avec le laser, nous sommes donc en mesure de perturber les positions d'équilibre des particules subatomiques au sein du matériau ONL (essentiellement les électrons), et c'est la clé pour obtenir des réponses qui sont des fonctions non linéaires de l'intensité du rayonnement d'entrée.

VI.1.7 Composants de l'optique non linéaire

Dans le contexte de l'optique non linéaire, plusieurs propriétés clés sont essentielles pour comprendre le comportement des matériaux sous une lumière intense. Ces propriétés comprennent le moment dipolaire, la polarisabilité, la première hyperpolarisabilité et la seconde hyperpolarisabilité.

VI.1.7.1 Moment dipolaire

Le moment dipolaire est une mesure de la séparation des charges électriques positives et négatives dans un système. Dans le contexte de l'optique non linéaire, il s'agit d'une propriété fondamentale qui influence la réponse d'un matériau à un champ électrique. Elle est définie comme le produit de la charge et du déplacement entre les charges positives et négatives. Cette propriété joue un rôle crucial dans la compréhension du comportement des molécules et des matériaux dans un champ électrique.

VI.1.7.2 Polarisabilité

La polarisabilité est une mesure de la capacité d'un système à former un moment dipolaire électrique en réponse à un champ électrique. Dans le contexte de l'optique non linéaire, il s'agit d'une propriété fondamentale qui caractérise la réponse optique d'un matériau à un champ électrique externe. C'est un facteur clé dans la détermination de l'indice de réfraction d'un matériau et de sa réponse à un champ électrique [9–11].

VI.1.7.3 Première hyperpolarisabilité

La première hyperpolarisabilité est une mesure de l'efficacité d'un matériau à générer une réponse optique non linéaire à un champ électrique. Elle quantifie la mesure dans laquelle la polarisation du matériau dépend du carré du champ électrique. En d'autres termes, il décrit la capacité du matériau à produire une deuxième harmonique en réponse à un champ électrique. Il s'agit d'une propriété optique non linéaire de second ordre et d'un paramètre important dans l'étude des matériaux optiques non linéaires.

VI.1.7.4 Deuxième hyperpolarisabilité

La seconde hyperpolarisabilité est une mesure de l'efficacité d'un matériau à générer une réponse optique non linéaire à un champ électrique. Elle quantifie la mesure dans laquelle la polarisation du matériau dépend du cube du champ électrique. En d'autres termes, elle décrit la capacité du matériau à produire une réponse optique non linéaire du troisième ordre à un champ électrique. Il s'agit d'une propriété optique non linéaire du troisième ordre et d'un paramètre important dans l'étude des matériaux optiques non linéaires.

VI.1.8 Propriétés recherchées pour les matériaux ONL

Les propriétés des matériaux nécessaires sont les suivantes :

1. Des coefficients ONL élevés pour des taux de conversion élevés.
2. Un large domaine de transparence pour les longueurs d'onde pertinentes, dans l'UV.
3. Un seuil de dommage optique élevé pour leur utilisation dans des lasers de puissance.
4. Une biréfringence moyenne ou très faible.
5. Un angle de sortie faible pour éviter la divergence du faisceau lumineux produit.
6. Pour élargir le champ des conditions de fonctionnement, utilisez des bandes passantes, angulaires, spectrales et de température.
7. Une excellente stabilité chimique et mécanique.
8. La simplicité de la croissance, afin d'encourager la production industrielle.
9. Un faible coût pour une utilisation fréquente.

VI.1.9 Etude de l'ONL pour le composé 2-EPT_h

L'objectif de cette étude est d'améliorer notre compréhension de l'origine microscopique du comportement non linéaire du 2-EPT_h. Dans le but d'évaluer son potentiel en tant que matériau optique non linéaire (ONL) dans des états statiques et dynamiques, nous avons examiné les propriétés optiques du composé organique concerné, y compris l'hyperpolarisabilité de second ordre (γ), l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β), la polarisabilité isotrope (α) et le moment dipolaire électrique (μ).

La seconde hyperpolarisabilité (γ) est une propriété optique non linéaire du troisième ordre qui peut être calculée à l'aide de calculs de chimie quantique. L'équation détaillée pour son calcul implique l'énergie du système dans un champ électrique et les composantes du champ appliqué. L'équation permettant de calculer l'ampleur de la seconde hyperpolarisabilité est décrite ci-dessous par l'équation (éq. VI.13).

La première hyperpolarisabilité est un tenseur de troisième rang qui peut être représenté par une matrice 3×3×3. En raison de la symétrie de Kleinman, les 27 constituants de la matrice 3D peuvent être réduits à 10 constituants [12]. Le fichier de sortie du travail sur la fréquence de Gaussian 09 peut fournir les 10 constituants de cette matrice comme suit β_{xxx} , β_{xxy} , β_{xyy} , β_{yyy} , β_{xxz} , β_{xyz} , β_{yyz} , β_{xzz} , β_{yzz} , β_{zzz} respectivement, ce fichier de sortie peut également fournir (α_{xx} , α_{xy} , α_{yy} , α_{xz} , α_{yz} , α_{zz}) pour la polarisabilité α_{tot} . De nombreux types d'hyperpolarisation ont été cités dans la littérature, désignés par les termes suivants β_{vec} (β vector), $\beta_{||}$ (β parallel), β_{tot} (β total) [13]. β_{vec} est la composante dans la direction du moment dipolaire. Mais les chimistes théoriques s'intéressent à $\beta_{||}$ qui est la composante parallèle à la direction de transfert de charge de l'état fondamental et l'autre est l'hyperpolarisabilité totale β_{tot} . Les résultats obtenus par le calcul théorique de l'hyperpolarisabilité et de la polarisabilité sont exprimés en unités atomiques (a.u.) de telle sorte que pour α : 1 a.u. = $0,1482 \times 10^{-24}$ esu et pour β : 1 a.u. = $8,63922 \times 10^{-33}$ esu.

La polarisabilité moyenne (α_{tot}), l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β_{tot}) et l'hyperpolarisabilité de second ordre (γ) peuvent être calculées à l'aide des équations suivantes :

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (\text{éq VI.8})$$

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (\text{éq VI.9})$$

Où

Chapitre VI : Application du composé C₂₃H₂₄N₄O₂S₂

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (\text{éq VI.10})$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx} \quad (\text{éq VI.11})$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} \quad (\text{éq VI.12})$$

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (\text{éq VI.13})$$

Le moment dipolaire est une propriété fondamentale d'un composé et peut donner un aperçu des interactions intermoléculaires concernant l'interaction dipôle-dipôle non liée. Le moment dipolaire total peut être estimé à partir de l'équation suivante :

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (\text{éq VI.14})$$

En utilisant les deux fonctions B3LYP et CAM-B3LYP avec la même base 6-311G(d,p), tous les calculs des propriétés optiques non linéaires de notre composé ont été effectués à une fréquence égale à 532 nm. Dans ces calculs, nous avons voulu voir comment l'environnement affecte le comportement de notre molécule pour la réponse non linéaire. C'est pourquoi nous avons réalisé des calculs à l'état gazeux et en présence de différents solvants :

- Un solvant polaire protique : Ethanol.
- Un solvant polaire aprotique : Acétonitrile.
- Un solvant apolaire : Methylcyclohexane.

Le **Tableau VI.1**, regroupe tous les résultats obtenus des calculs statiques et dynamiques des caractéristiques optiques non linéaires de 2-EPT_h en fonction de la fréquence ($\lambda=532$ nm) (μ en (D), α en (esu), β en (esu) et γ en (esu)). En plus on a l'énergie obtenue après le calcul de l'optimisation de la molécule dans chaque milieu avec les deux bases.

Discussion des résultats

a Energie

En utilisant le calcul avec la base B3LYP, on peut voir dans le **Tableau VI.1**, que la structure la plus stable est obtenue dans les deux milieux polaire protique et polaire aprotique, car il y a une différence infinitésimale dans le troisième chiffre après la virgule entre l'énergie des deux milieux. En utilisant la base CAM-B3LYP pour le calcul, les mêmes résultats ont été observés, avec la structure la plus stable enregistrée dans un milieu polaire. Cependant, en comparant les deux bases, il est évident que le B3LYP offre une stabilité structurelle supérieure

à celle du CAM-B3LYP. Par conséquent, la structure la plus stable est obtenue avec la base B3LYP dans un milieu polaire avec une valeur de E égale à -2057,172183 Hartree.

b Etat statique

A partir du **Tableau VI.1**, on remarque que la valeur du moment dipolaire la plus élevée est obtenue avec la fonctionnelle B3LYP en présence d'un solvant qui est le solvant polaire protique 'Ethanol' avec une valeur de 2,75 D (**Figure VI.5**) ceci peut être expliqué par le fait que le milieu polaire protique a tendance à avoir des moments dipolaires plus élevés en raison de la présence d'atomes d'hydrogène liés à des atomes électronégatifs. De plus, le solvant polaire protique augmente la polarité de la liaison Carbon-halogène. La valeur obtenue est inférieure au moment dipolaire de la référence p-Nitroaniline (pNA 6,20 D) [14].

La polarisabilité a augmenté en présence de solvants, qu'ils soient polaires ou apolaires, par rapport aux valeurs obtenues dans le milieu gazeux pour les deux fonctionnelles B3LYP et CAM-B3LYP. Il est à noter que le solvant apolaire a peu d'effet sur la polarisation des composés dissous en raison de l'absence d'interactions polaires. La plus grande valeur de la polarisabilité ($\alpha = 6,55 \times 10^{-23} \text{ esu}$) a été obtenue en présence d'acétonitrile et en utilisant la fonctionnelle B3LYP. Malgré la faible valeur du moment dipolaire obtenue précédemment, cela n'a pas empêché notre molécule de présenter une polarisation presque quatre (04) fois supérieure à celle obtenue pour le pNA ($\alpha = 1,7 \times 10^{-23} \text{ esu}$) [14].

L'utilisation du solvant polaire protique "Éthanol" a donné de meilleurs résultats pour la première hyperpolarisabilité calculée, que ce soit avec la fonctionnelle B3LYP ou CAM-B3LYP, par rapport aux autres milieux. Plus précisément, la plus grande valeur a été enregistrée avec la fonctionnelle B3LYP ($\beta = 12,53 \times 10^{-30} \text{ esu}$). Ainsi, le calcul de l'hyperpolarisabilité de premier ordre à l'état statique indique fortement que le composé répond bien à l'optique non linéaire. Cette valeur est six (06) fois plus élevée que celle de la rhodamine B ($\beta = 2,22 \times 10^{-30} \text{ esu}$) [15], qui est la molécule de référence pour la réponse optique non linéaire dans les milieux biologiques. Elle est également trente-quatre (34) fois supérieure à l'hyperpolarisabilité de premier ordre de l'urée ($\beta = 0,37 \times 10^{-30} \text{ esu}$) [16], qui est également utilisée comme molécule modèle pour étudier les caractéristiques de l'optique non linéaire des systèmes moléculaires, et supérieure à celle du pNA ($\beta = 9,2 \times 10^{-30} \text{ esu}$) [14].

L'utilisation de solvant pour le calcul de la deuxième hyperpolarisabilité a conduit à des résultats améliorés par rapport à ceux obtenus dans le milieu gazeux, notamment avec des

performances plus élevées et plus prometteuses pour les calculs réalisés avec la fonctionnelle B3LYP par rapport à ceux obtenus avec la fonctionnelle CAM-B3LYP. Il est à noter que la meilleure valeur est obtenue lorsque la molécule se trouve dans un milieu polaire, où l'hyperpolarisabilité est deux (02) fois supérieure à celle obtenue dans le milieu gazeux. En effet, le milieu polaire peut influencer l'hyperpolarisabilité des molécules en modifiant leur distribution électronique. Il convient également de noter que l'hyperpolarisabilité de second ordre à l'état statique obtenue dans le solvant "Acétonitrile" ($\gamma = 127,90 \times 10^{-36} \text{ esu}$) est huit (08) fois plus élevée que celle de la référence pNA ($\gamma = 15,5 \times 10^{-36} \text{ esu}$).

c Etat dynamique

Dans l'état dynamique, notre molécule répond mieux au domaine optique non linéaire que dans l'état statique. Par conséquent, la valeur de l'hyperpolarisabilité du second ordre dans un milieu gazeux a doublé dans l'état dynamique ($\gamma = 124,66 \times 10^{-36} \text{ esu}$) par rapport à l'état stationnaire ($\gamma = 65,31 \times 10^{-36} \text{ esu}$). Nous avons également observé des résultats similaires à ceux obtenus à l'état statique, comme :

- Par rapport aux résultats obtenus dans l'état gazeux, la présence de solvant, qu'il soit polaire ou apolaire, a amélioré les résultats du moment dipolaire, de la polarisabilité, de la première hyperpolarisabilité et de la deuxième hyperpolarisabilité.
- Le milieu polaire a montré être plus avantageux et prometteur que le milieu apolaire.

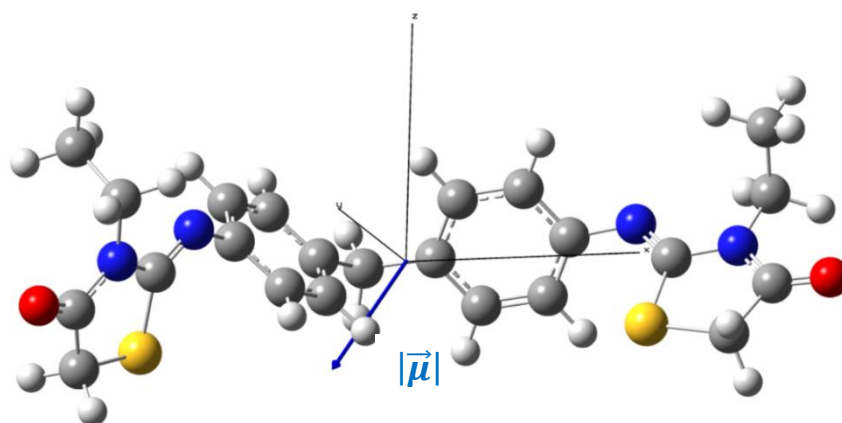


Figure VI. 5. Orientation du moment dipolaire moléculaire pour le composé du titre.

Tableau VI. 1. Propriétés ONL calculées pour le 2-EPT_h avec les fonctionnelles B3LYP et CAM-B3LYP dans différents environnements (gaz et solvant).

Paramètres	B3LYP				CAM-B3LYP				
	Gaz	Acetonitrile	Ethanol	Methylcyclohexane	Gaz	Acetonitrile	Ethanol	Methylcyclohexane	
Moment dipolaire	μ_x	-1,25	0,89	0,30	0,38	0,40	1,11	1,19	0,68
	μ_y	1,30	-1,19	-2,71	-2,09	-2,00	-1,31	-1,23	-1,16
	μ_z	0,12	-0,46	-0,34	-0,13	-0,13	-0,47	0,32	-0,66
	μ (D)	1,81	1,56	2,75	2,12	2,05	1,78	1,74	1,50
Polarisabilité Statique	α_{xx}	213,43	466,68	288,43	237,64	208,36	440,16	387,39	428,69
	α_{yy}	481,32	399,11	574,45	522,51	462,16	385,29	391,19	304,97
	α_{zz}	278,45	460,38	368,65	309,58	270,57	431,62	472,03	349,63
	α (0,0) (u.a)	324,40	442,06	410,51	356,58	313,70	419,02	416,87	361,10
	$\alpha \times 10^{-23}$ (0,0) (esu)	4,81	6,55	6,08	5,28	4,65	6,21	6,18	5,35
Polarisabilité	α_{xx}	222,62	438,92	245,26	249,49	216,40	407,17	347,85	465,67
	α_{yy}	540,96	341,07	588,62	593,09	510,57	327,71	344,24	320,35
	α_{zz}	292,37	423,83	318,03	326,13	282,16	393,39	440,68	371,83
	α (- ω ; ω) (u.a)	351,98	401,28	383,97	389,57	336,37	376,09	377,59	385,95
	$\alpha \times 10^{-23}$ (- ω ; ω) (esu)	5,22	5,95	5,69	5,77	4,99	5,57	5,60	5,72

Chapitre VI : Application du composé C₂₃H₂₄N₄O₂S₂

Tableau VI.1. Suite du tableau précédent.

Paramètres	B3LYP				CAM-B3LYP				
	Gaz	Acetonitrile	Ethanol	Methylcyclohexane	Gaz	Acetonitrile	Ethanol	Methylcyclohexane	
1 ^{er} Hyperpolarisabilité Statique	β_{yxx}	5,58	353,79	60,79	18,99	35,45	434,81	-365,03	160,31
	β_{xyy}	-323,88	-332,70	-592,87	-426,53	-206,58	-401,87	-448,75	-223,06
	β_{yyy}	161,46	220,08	104,83	177,89	194,56	172,60	-538,35	36,57
	β_{zxx}	50,82	734,27	109,05	69,54	38,65	494,65	123,89	523,45
	β_{yxz}	210,46	-413,03	325,08	257,16	158,73	-186,25	22,51	-251,69
	β_{zyy}	513,27	-157,37	1036,74	690,55	500,98	-272,01	36,20	-105,45
	β_{xzz}	-12,77	788,31	84,57	12,63	12,98	720,07	925,69	439,08
	β_{yzz}	-191,99	-860,81	-195,88	-208,76	-181,68	-548,38	603,88	-301,75
	β_{zzz}	151,20	634,46	236,43	187,02	118,80	803,63	832,09	336,03
	β (0;0,0) (u.a)	787,09	1245,14	1450,70	1025,13	683,48	1034,84	1039,45	761,30
$\beta \times 10^{-30}$ (0;0,0) (esu)	6,80	10,76	12,53	8,86	5,90	8,94	8,98	6,58	
1 ^{er} Hyperpolarisabilité Dynamique	β_{xxx}	5,25	-470,71	43,41	18,32	20,19	-475,91	-397,24	-262,56
	β_{yxx}	-12,72	290,74	38,58	1,51	42,71	420,58	-380,10	194,55
	β_{xyy}	-562,77	-271,04	-829,44	-756,87	-315,51	-362,71	-442,24	-275,47
	β_{yyy}	133,82	213,63	50,23	177,42	240,21	184,50	-539,21	46,57
	β_{zxx}	64,52	812,97	91,45	79,62	46,91	510,26	195,69	700,93
	β_{yxz}	310,68	-534,48	395,22	386,37	217,75	-230,49	81,58	-347,32
	β_{zyy}	575,01	-137,88	914,27	774,41	581,85	-268,02	-4,10	-129,99
	β_{xzz}	-30,21	847,81	70,89	2,36	8,94	726,26	927,48	562,83
	β_{yzz}	-196,21	-912,69	-167,99	-213,52	-205,44	-519,10	583,35	-401,65
	β_{zzz}	171,68	637,14	183,61	219,77	142,46	840,06	898,72	416,06
β (- ω ; ω ,0) (u.a)	1000,40	1289,05	1382,38	1302,40	481,44	1022,30	1036,14	965,35	
$\beta \times 10^{-30}$ (- ω ; ω ,0) (esu)	8,64	11,14	11,94	11,25	4,16	8,83	8,95	8,34	

Chapitre VI : Application du composé C₂₃H₂₄N₄O₂S₂

Tableau VI.1. Suite du tableau précédent.

Paramètres	B3LYP				CAM-B3LYP				
	Gaz	Acetonitrile	Ethanol	Méthylcyclohexane	Gaz	Acetonitrile	Ethanol	Méthylcyclohexane	
2 ^{ème} Hyperpolarisabilité Statique	V _{yyyy}	207,02	54,85	374,89	276,09	128,05	39,02	39,12	18,69
	V _{zzzz}	22,14	143,50	49,90	30,20	16,59	79,51	111,69	38,65
	V _{xyyy}	13,02	52,31	31,11	19,08	8,47	27,46	29,88	18,94
	V _{xxzz}	3,94	65,80	10,52	5,68	3,05	35,89	24,54	27,77
	V _{yyzz}	28,72	26,30	47,17	36,23	18,70	16,21	20,02	7,64
	V × 10⁻³⁶ (0;0,0,0) (esu)	65,31	127,90	123,73	87,39	41,96	70,51	70,10	50,92
2 ^{ème} Hyperpolarisabilité Dynamique	V _{xxxx}	7,82	246,20	17,07	11,63	5,69	92,83	55,43	139,29
	V _{yyyy}	412,00	58,61	646,73	562,57	212,34	36,27	41,71	23,93
	V _{zzzz}	30,54	196,78	45,87	40,59	20,86	88,92	133,39	54,82
	V _{xyyy}	24,44	81,82	46,29	36,94	13,56	33,51	35,32	29,24
	V _{xxzz}	5,26	114,61	11,39	7,80	3,85	47,61	29,52	43,83
	V _{yyzz}	56,77	32,36	75,26	72,39	31,10	16,14	24,19	10,47
	V × 10⁻³⁶ (- ω;ω,0,0) (esu)	124,66	191,83	195,11	169,81	67,19	82,51	81,72	77,02
Energie	-2057,154608	-2057,172183	-2057,171277	-2057,161232	-2056,121408	-2056,506277	-2056,505849	-2056,49489	

VI.1.10 Optique non linéaire pour un dimer

Notre objectif est de comprendre les propriétés optiques non linéaires du cristal constituer par notre molécule 2-EPT_h. Alors pour cela l'étude du dimer peut-être plus appropriée car elle capture mieux les interactions moléculaires présentes dans le cristal réel. Étudier le dimer peut fournir des informations plus pertinentes sur la manière dont les différentes interactions affectent les propriétés du matériau cristallin.

Basé sur les résultats obtenus précédemment sur ONL dans différents environnements, nous étudierons maintenant l'optique non linéaire dans seulement le milieu gazeux et le milieu polaire (Ethanol). Pour ce faire, nous avons d'abord optimisé le dimère de la molécule 2-EPT_h et confirmé que nous avons obtenu la position la plus stable en utilisant la méthode B3LYP et la base 6-311G(d,p). Ensuite, des calculs d'énergie ont été réalisés, en spécifiant les paramètres optiques non linéaires obtenus en présence d'une fréquence d'onde de 532nm dans le gaz et en présence du solvant polaire (éthanol). Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau .VI.2.**

Les résultats révèlent une amélioration remarquable de l'hyperpolarisabilité du second ordre, tant au niveau statique que dynamique, dans les deux états, que ce soit en milieu gazeux ou en présence d'un solvant polaire. En effet, la formation du dimère moléculaire se distingue par des valeurs d'hyperpolarisabilité γ statique significativement plus élevées ($181,64 \times 10^{-36}$ esu dans le gaz et $291,46 \times 10^{-36}$ esu dans l'éthanol), presque trois fois supérieures à celles obtenues pour le monomère, dans les deux environnements (gaz et solvant polaire). De plus, comparées à la référence pNA citée précédemment, ces valeurs connaissent une augmentation d'environ 12 fois dans le gaz et près de 19 fois en présence du solvant. En ce qui concerne l'hyperpolarisabilité dynamique, le dimère présente des valeurs significativement accrues dans l'état gazeux ($362,30 \times 10^{-36}$ esu), soit près de trois fois supérieures à celles du monomère. Dans un milieu polaire, une amélioration d'environ quatre fois par rapport aux résultats précédemment obtenus pour le monomère.

En formant un dimère, les molécules organiques peuvent interagir les unes avec les autres de manière différente par rapport à leur comportement en monomère. Ces interactions intermoléculaires peuvent affecter les propriétés électroniques et optiques de la molécule, entraînant ainsi des changements dans les valeurs des propriétés optiques non linéaires obtenues précédemment.

Les résultats obtenus dans toutes les études de paramètres optiques non linéaires réalisées précédemment dans le cadre de cette thèse indiquent une tendance vers l'annulation du moment dipolaire, ce phénomène s'expliquant par la présence de symétrie dans notre molécule. De plus, nous observons également de faibles valeurs d'hyperpolarisabilité de premier ordre, sans amélioration notable en modifiant les paramètres d'étude. Cette observation est attribuable à la symétrie moléculaire, qui influe sur les résultats de l'optique non linéaire en déterminant quelles transitions électroniques sont autorisées, ainsi que la réaction des électrons à l'interaction avec la lumière. Cette influence affecte les coefficients de polarisabilité et les propriétés optiques de la molécule, en particulier l'hyperpolarisabilité de premier ordre. Cette influence est expliquée par le fait que dans un système centrosymétrique, tout potentiel expérimenté en position " r " doit avoir un équivalent en position " $-r$ " par rapport au centre. Par conséquent, dans un système centrosymétrique, si le champ oscillant incident en position " r " varie de plus " E " à moins " E ", il doit également varier de plus " E " à moins " E " en " $-r$ ", selon sa définition. Cependant, la polarisabilité dans un système de second ordre est proportionnelle à " E^2 ", ce qui signifie qu'elle ne change pas de signe. Par conséquent, le phénomène optique du premier ordre ne se produit que dans les systèmes non centrosymétriques.

La présence du solvant, plus précisément des solvants polaires, a amélioré les propriétés optiques non linéaires de notre molécule. Les interactions entre les molécules de solvant et celles du matériau peuvent modifier les propriétés électroniques et structurales du matériau, conduisant ainsi à une augmentation de l'efficacité des processus optiques non linéaires.

Dans notre étude réalisée avec différents paramètres, des valeurs élevées de γ ont été obtenues. Ces valeurs élevées de γ (gamma) indiquent une réponse optique encore plus forte que les valeurs de β , puisque γ est lié à des effets optiques d'ordre supérieur.

Chapitre VI : Application du composé C₂₃H₂₄N₄O₂S₂

Tableau VI.2. Propriétés ONL calculées pour le dimer du composé 2-EPT_h avec la fonctionnelle B3LYP dans différents environnements (gaz et ethanol).

Dimer - B3LYP/6-311G(d,p)						
		Gaz	Ethanol			
		Gaz	Ethanol	Gaz	Ethanol	
Moment dipolaire	μ_x	0,52	0,69	β_{xxx}	-90,96 -4,33	
	μ_y	-0,33	-0,29	β_{yxx}	-48,98 -40,25	
	μ_z	0,43	0,59	β_{xyy}	-293,99 -492,76	
	μ (D)	0,76	0,95	β_{yyy}	-204,04 -288,40	
Polarisabilité Statique	α_{xx}	809,97	972,38	β_{zxx}	112,51 207,00	
	α_{yy}	579,85	795,50	β_{yxz}	239,57 263,95	
	α_{zz}	728,08	905,48	β_{zyy}	-90,82 -312,19	
	α (0,0) (u.a)	705,96	891,12	β_{xzz}	142,31 296,64	
	$\alpha \times 10^{-23}$ (0,0) (esu)	10,46	13,21	β_{yzz}	409,06 540,92	
Polarisabilité Dynamique	α_{xx}	898,46	945,93	β_{zzz}	137,45 455,61	
	α_{yy}	606,79	671,19	β (- ω ; ω ,0) (u.a)	326,17 434,39	
	α_{zz}	791,76	869,97	$\beta \times 10^{-30}$ (- ω ; ω ,0) (esu)	2,82 3,75	
	α (- ω ; ω) (u.a)	765,67	829,03	2 ^{ème} Hyperpolarisabilité Statique	γ_{xxxx}	6,03 421,29
	$\alpha \times 10^{-23}$ (- ω ; ω) (esu)	11,35	12,29		γ_{yyyy}	207,02 125,08
1 ^{ère} Hyperpolarisabilité Statique	β_{xxx}	1,44	97,35		γ_{zzzz}	22,14 212,67
	β_{yxx}	-43,33	-79,91		γ_{xxyy}	13,02 75,95
	β_{xyy}	-238,33	-566,28		γ_{xxzz}	3,94 223,34
	β_{yyy}	-159,25	-258,32	γ_{yyzz}	28,72 49,82	
	β_{zxx}	160,23	278,47	$\gamma \times 10^{-36}$ (0;0,0,0) (esu)	181,64 291,46	
	β_{yxz}	187,67	239,12	2 ^{ème} Hyperpolarisabilité Dynamique	γ_{xxxx}	610,80 741,11
	β_{zyy}	-69,21	-283,61		γ_{yyyy}	60,16 112,96
	β_{xzz}	183,19	379,95		γ_{zzzz}	260,83 355,37
	β_{yzz}	315,93	488,53		γ_{xxyy}	78,26 118,03
	β_{zzz}	164,77	478,49		γ_{xxzz}	324,03 406,58
β (0;0,0) (u.a)	284,89	504,53	γ_{yyzz}	37,56 53,28		
$\beta \times 10^{-30}$ (0;0,0) (esu)	2,46	4,36	$\gamma \times 10^{-36}$ (- ω ; ω ,0,0) (esu)	362,30 473,04		

VI.1.11 Moment dipolaire expérimental

Les données expérimentales de diffraction, analysées à l'aide du modèle multipolaire de Hansen-Coppens, ont donné un moment dipolaire total de 4,66 D. La formule permettant de déterminer les moments dipolaires moléculaires repose sur les charges atomiques nettes et les dipôles atomiques en tant que composants fondamentaux, l'origine étant placée au centre de la masse.

$$\mu_{total} = \sum_i \mu_i + \sum r_l q_i \quad (\text{éq VI. 15})$$

La mesure expérimentale du moment dipolaire total a révélé une magnitude beaucoup plus grande que celle calculée par computation théorique. En raison de la polarisation induite, les moments dipolaires expérimentaux dans les cristaux, qui ont été obtenus grâce à des raffinements multipolaires des données de diffraction des rayons X, ont été souvent observés comme étant supérieurs aux moments dipolaires estimés ab initio pour les molécules isolées en phase gazeuse. Les résultats concordent avec des recherches antérieures [17], qui montrent que les méthodes de raffinement telles que les modèles kappa, multipolaire et d'atome virtuel ont un impact significatif sur le moment dipolaire. De plus, la magnitude calculée et l'alignement du moment dipolaire peuvent être considérablement affectés par même un ajustement mineur dans la manipulation des atomes d'hydrogène. Bien qu'il puisse améliorer les résidus, le processus de raffinement pourrait entraîner un nombre excessif de paramètres dans le modèle multipolaire, ce qui conduit souvent à de moins bons moments dipolaires. Cependant, il y avait des similitudes entre les caractéristiques topologiques telles que la position, la densité et le Laplacien au point critique.

VI.2 Etude de l'activité biologique en utilisant le docking moléculaire

Le docking moléculaire est une technique computationnelle essentielle qui joue un rôle crucial dans la découverte moderne de médicaments et la biologie structurale. Dans ce chapitre, nous plongeons dans les principes, les méthodologies et les applications du docking moléculaire. En simulant l'interaction entre de petites molécules (ligands) et des biomolécules cibles (récepteurs), le docking moléculaire aide à comprendre leurs modes de liaison et à prédire leur affinité. Cet outil prédictif a révolutionné le processus de conception de médicaments, permettant aux chercheurs d'identifier des composés potentiellement actifs et d'optimiser leurs interactions de liaison [18,19].

À travers ce chapitre, nous explorerons les concepts fondamentaux sous-jacents au docking moléculaire, les divers algorithmes utilisés et son importance étendue dans diverses disciplines scientifiques tout en appliquant sur notre molécule titre.

L'utilisation du docking moléculaire nous a permis de réaliser une étude comparative de l'inhibition du protéasome entre notre ligand 2-EPT_h et les deux composés Morizomib et Oprozomib qui sont en cours d'évaluation.

VI.2.1 Les étapes du docking moléculaire

Afin de valoriser notre molécule, nous avons réalisé une étude sur ses activités biologiques. La réalisation de ce travail passe d'abord par l'étude de la base de prédiction des spectres d'activité des substances (PASS) et ensuite par la préparation du ligand (molécule) et de la cible (protéine) enfin, on termine par l'étude de l'ancrage moléculaire et la visualisation des résultats [20–22].

VI.2.1.1 Prédiction de l'activité biologique

Le programme en ligne PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) [23] est un outil puissant utilisé dans le domaine de la chimio-informatique pour prédire l'activité biologique potentielle des composés chimiques. Son objectif principal est de prédire si un composé particulier présente une activité biologique spécifique, telle que l'activité pharmacologique, toxicologique ou biologique.

PASS fonctionne en utilisant une approche statistique fondée sur des méthodes de prédiction et d'apprentissage automatique. Il utilise une base de données considérable de composés chimiques ayant des activités biologiques connues et utilise ces informations pour établir des relations entre les structures chimiques et les activités biologiques.

Pour effectuer une prédiction d'activité, vous entrez la structure chimique du composé d'intérêt dans l'interface du programme en ligne PASS. Le programme analyse ensuite la structure chimique et recherche des similitudes avec des composés de sa base de données ayant des activités biologiques connues. Sur la base de ces similitudes, il génère des prédictions quant à l'activité potentielle du composé pour une variété de cibles biologiques.

Dans notre étude, nous avons effectué la prédiction de l'activité adéquate pour notre molécule 2-EPT_h. Le spectre d'activité prédit est représenté par l'activité probable (Pa) et l'inactivité probable (Pi), et les résultats sont donnés dans le **Tableau VI.2**, pour Pa > Pi et Pa ≥ (0,80). Les résultats de l'analyse PASS suggèrent que le composé du titre peut avoir un effet inhibiteur potentiel sur l'ATPase du protéasome. Le choix de l'activité et de la protéine dans cette étude est motivé par son Pa élevé (Pa=0.80).

Tableau VI. 3. Prédiction PASS pour le spectre d'activité du 2-EPT_h, avec Pa > Pi et Pa > 0,800.

Pa	Pi	Activité
0.800	0.005	Proteasome ATPase inhibitor
0.796	0.008	Muramoyltetrapeptide carboxypeptidase inhibitor
0.731	0.009	Electron-transferring-flavoprotein dehydrogenase inhibitor
0.728	0.017	Fusarinine-C ornithinesterase inhibitor
0.688	0.015	Cl--transporting ATPase inhibitor
0.673	0.004	PfA-M1 aminopeptidase inhibitor
0.684	0.023	Ribulose-phosphate 3-epimerase inhibitor
0.668	0.019	Phosphatidylcholine-retinol O-acyltransferase inhibitor
0.657	0.024	Glutathione thiolesterase inhibitor

VI.2.1.2 Choix de la protéine

L'une des ressources les plus utilisées et les plus importantes dans le domaine de la biologie structurale est la base de données de protéines RCSB (Research Collaboratory for Structural Bioinformatics) [24]. Une vaste collection de structures tridimensionnelles de protéines, de complexes protéiques et d'autres biomolécules déterminées par des techniques telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN), la cristallographie aux rayons X, et la cryo-microscopie électronique (cryo-ME) est fournie dans cette base de données avec un accès libre et ouvert.

Cette base de données a permis d'identifier la structure cristalline de la protéine responsable de l'activité prédite qui est l'ATPase du protéasome de *Saccharomyces cerevisiae* sous un code (PDB ID:3MG0) [25,26]. Les cellules ont besoin de synthétiser et de dégrader des protéines de façon constante. Le maintien d'un niveau équilibré de protéines dans la cellule nécessite un système soigneusement contrôlé et beaucoup d'énergie. Le protéasome est l'élément central de la principale voie de dégradation des protéines cellulaires. Le protéasome est composé de deux sous-unités principales. La première est la particule centrale (20S CP), au sein de laquelle se trouvent trois types de protéases à thréonine. Le second est le complexe de régulation (19S RP), qui a une multitude d'activités, notamment la reconnaissance des protéines marquées pour la dégradation et le transfert de la protéine dans le 20S CP pour qu'elle soit dégradée [27]. Au cours des quatre dernières décennies, la fonction critique du protéasome dans de nombreux processus physiologiques a été révélée, et l'activité du protéasome a été liée à

diverses maladies humaines. Le protéasome empêche l'accumulation de protéines mal repliées, contrôle le cycle cellulaire et régule la réponse immunitaire, pour ne citer que quelques rôles importants de cette "machine" macromoléculaire [28].

En tant que cible thérapeutique, les inhibiteurs du protéasome ont été approuvés pour le traitement du myélome multiple (MM) et du lymphome à cellules du manteau. Les inhibiteurs du protéasome constituent l'une des classes d'agents les plus importantes apparues pour le traitement du MM au cours des deux dernières décennies, et forment désormais l'un des piliers du traitement tout au long de l'évolution de la maladie, avec les médicaments immunomodulateurs. Trois agents de cette classe ont déjà été approuvés par Food and Drug Administration des États-Unis pour une utilisation à différents stades de l'algorithme de traitement : le bortézomib, premier composé de la classe, le carfilzomib, agent de deuxième génération, et l'ixazomib, premier inhibiteur du protéasome administré par voie orale ; d'autres inhibiteurs du protéasome font l'objet d'études cliniques, notamment le marizomib et l'oprozomib [29].

VI.2.1.3 Préparation du ligand et de la cible

Les structures du marizomib et de l'oprozomib ont été téléchargées à partir de la bibliothèque en ligne PubChem (National Library of Medicine) [30,31]. Ensuite, elles ont été préparées pour l'ancrage en combinaison avec notre molécule. Elles ont subi un processus d'optimisation visant à affiner leur géométrie et à maximiser les interactions favorables avec la protéine, grâce à des calculs théoriques réalisés avec la méthode DFT et la base B3LYP/6-311 G (d, p). Avec ces résultats, nous pouvons affirmer que les trois ligands (notre molécule 2-EPT_h, le marizomib et l'oprozomib) sont préparés.

Après avoir obtenu la structure cristalline de la protéine à partir de la base de données des protéines RCSB sous le code PDB ID: 3MG0 [25,26], nous avons utilisé le logiciel accelrys discovery studio (version 4.1) [32] pour éliminer les molécules d'eau présentes dans la protéine, afin d'éviter des interactions avec le ligand. Nous avons également ajouté les liaisons hydrogène pour faciliter la formation des liaisons avec les ligands.

Avec ça notre cible et nos ligands sont préparés et enregistrés. On rajoute maintenant les informations sur le site actif de la protéine.

VI.2.1.4 Détermination du site actif

Le site actif est la région spécifique de la protéine qui interagit avec d'autres molécules, telles que les ligands ou les substrats. C'est pourquoi, le site actif d'une protéine joue un rôle essentiel dans le processus du docking moléculaire. Dans le contexte du docking moléculaire, l'intérêt du site actif réside dans les points suivants :

- a. **Reconnaissance Moléculaire** : Le site actif est conçu pour reconnaître et se lier spécifiquement à des molécules cibles, comme des ligands. Pour prédire l'affinité de liaison et le type d'interaction entre la cible et le ligand, il est crucial de comprendre comment le ligand interagit avec le site actif de la cible.
- b. **Prédiction d'Affinité** : Pour que le docking moléculaire prédit l'affinité de liaison entre le ligand et la protéine, en doit identifier le site actif et étudier les interactions ligand-protéine qui s'y produisent. Cela est particulièrement important pour la découverte de médicaments, car une forte affinité peut indiquer l'efficacité potentielle du ligand en tant que médicament.
- c. **Conception de Médicaments** : Les chercheurs peuvent concevoir des ligands qui modulent spécifiquement l'activité de la protéine, en ciblant le site actif d'une protéine associée à une maladie. Le docking moléculaire permet de sélectionner les ligands candidats qui ont une capacité de se lier efficacement au site actif et peuvent donc agir comme agents thérapeutiques.

VI.2.2 Application de l'amarrage moléculaire et la visualisation des résultats de la molécule 2-EPT_h

Dans notre étude, les trois molécules ont été ancrées sur le même site catalytique de la cible. Nous avons été en mesure de déterminer le site actif présent dans la protéine en utilisant soit le programme Discovery Studio, soit Autodock Tools [32,33]. Par conséquent, le site catalytique de la cible est délimité par une maille de dimensions connues : un volume de $90 \times 126 \times 90 \text{ \AA}^3$ et un centre x, y, z : 31, -150 et 32, respectivement.

Après avoir préparé le ligand et la protéine, ainsi qu'avoir déterminé le site actif. Le mécanisme du docking moléculaire effectué par le programme Autodock Vina [19] nécessite une série d'étapes complexes visant à prédire comment le ligand interagit avec la protéine cible, en tenant compte de l'énergie de liaison et des interactions intermoléculaires.

Chapitre VI : Application du composé C₂₃H₂₄N₄O₂S₂

Les résultats de l'amarrage moléculaire ont été obtenus avec le programme AutoDock Vina et analysés par le logiciel accelrys discovery studio (version 4.1) [19,32]. Pour chaque ligand, les interactions avec la protéine 3MG0 (protéasome) sont illustrées dans la **Figure VI.6** et la **Figure VI.7**, où les liaisons hydrogène formées entre l'acide aminé de la protéine et le ligand désigné sont indiquées par la ligne verte [34,35].

Le **Tableau VI.3**, résume les résultats obtenus à partir des énergies de liaison et des constantes d'inhibition correspondant aux trois ligands étudiés. L'énergie de liaison pour le composé 2-EPT_h est estimée à -9,0 Kcal/mol, ce qui représente l'énergie la plus faible par rapport aux deux ligands Oprozomib et Marizomib (-7,5 kcal/mol et -7,3 Kcal/mol respectivement).

En pharmacologie et en chimie médicale, la constante d'inhibition, également nommé K_i (constante d'inhibition), est un paramètre crucial. Elle est importante pour la conception de médicaments. Elle évalue la capacité d'un ligand (molécule) à inhiber ou bloquer l'activité d'une enzyme, d'une protéine ou d'une cible biologique particulière. Plus précisément, la constante d'inhibition indique la concentration de ligand nécessaire pour réduire l'activité de la cible de moitié (50%). Alors, les ligands ayant une constante d'inhibition plus faible ont une plus grande affinité pour la cible et sont susceptibles d'être plus efficaces pour moduler l'activité biologique. Cela favorise le développement de ligands avec une activité pharmacologique accrue.

La constante d'inhibition (K_i) a été calculée à l'aide de la relation suivante :

$$K_i = e^{(\Delta G/RT)} \quad (\text{éq VI.16})$$

où ΔG , R et T sont respectivement l'énergie d'ancrage, la constante des gaz (1.9872036×10^{-3} kcal/mol) et la température ambiante (298,15 K) [36].

Les résultats obtenus à partir de l'énergie de liaison et de la constante d'inhibition (K_i) indiquent que le complexe formé entre notre ligand 2-EPT_h et la protéine cible 3MG0 présente de meilleures interactions de liaison (**Tableau VI.4**) par rapport aux deux inhibiteurs du protéasome (Oprozomib et Marizomib) qui font l'objet d'études cliniques. La constante d'inhibition du complexe 2-EPT_h-3MG0 a été déterminée à 0,25 μ M, ce qui signifie que le complexe peut être utilisé dans des investigations in-vitro et in-vivo dans le but de développer un médicament pour le traitement du myélome multiple [37].

Chapitre VI : Application du composé $C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$

Tableau VI. 4. Score de liaison (kcal/mol) et constante d'inhibition (μM) pour le composé 2-EPT_h en comparaison avec les deux médicaments Oprozomib et Marizomib responsables de l'inhibition du protéasome.

Composés	Score de liaison (kcal/mol)	Constante d'inhibition (μM)
2-EPT _h	-9.0	0.25
Oprozomib	-7.5	3.18
Marizomib	-7.3	4.46

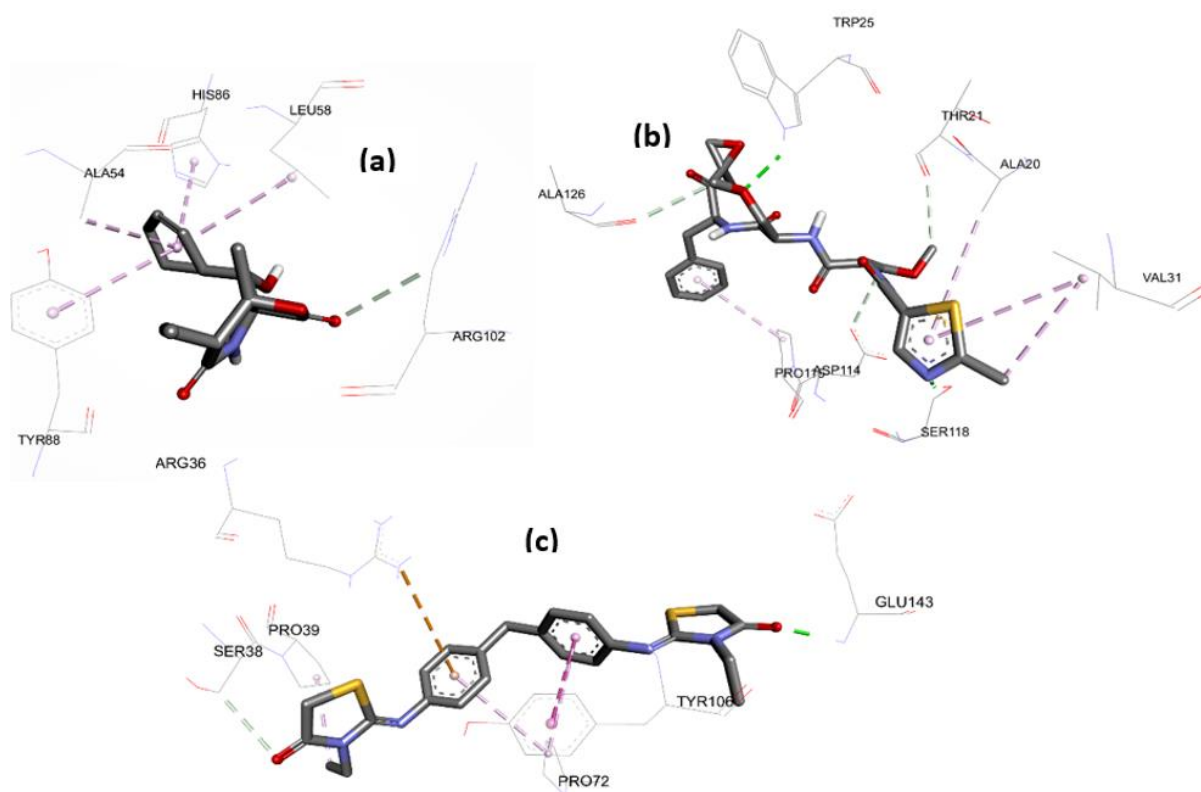


Figure VI. 6. Mode de liaison détaillé en 3D du 2-EPT_h, de l'Oprozomib et du Marizomib dans le protéasome [PDB ID : 3MG0] : (a) Meilleure position du Marizomib dans le site actif catalytique de la protéine cible, (b) Meilleure position de l'Oprozomib dans le site actif catalytique de la protéine cible, et (c) Meilleure position du 2-EPT_h dans le site actif catalytique de la cible.

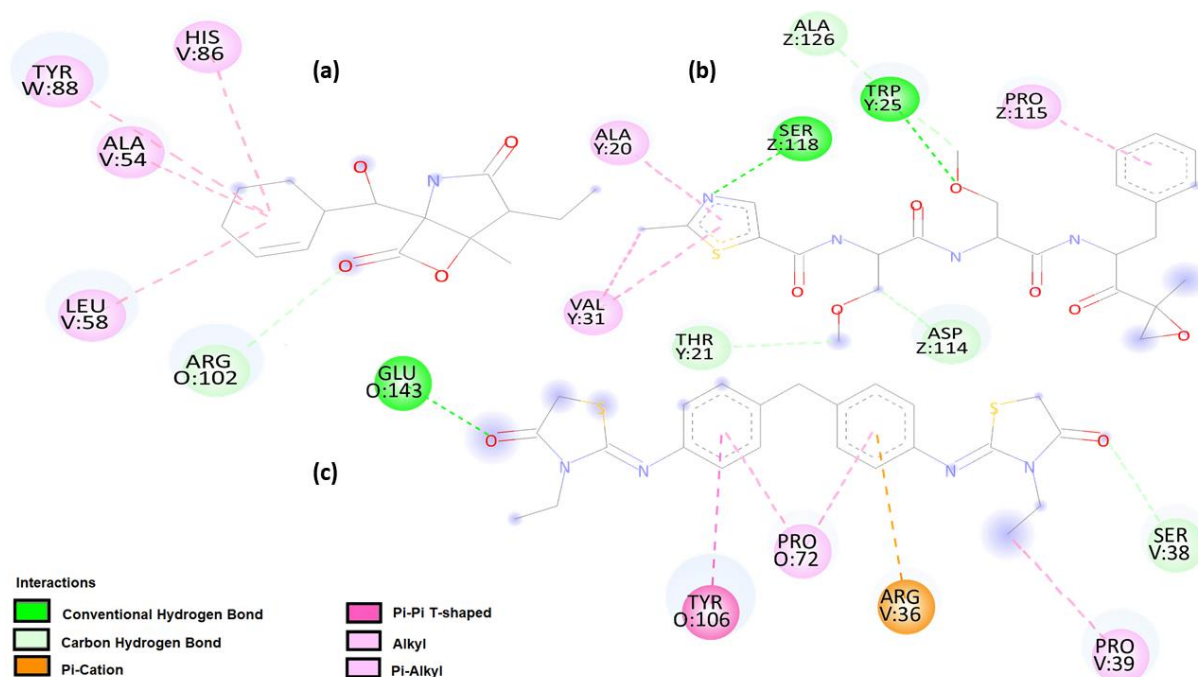


Figure VI. 7. Diagramme d'interaction récepteur-ligand en 2D entre les ligands (a) Marizomib, (b) Oprozomib et (c) 2-EPTH avec la protéine du protéasome (3MG0).

Tableau VI. 5. Types de distances et localisation des interactions intermoléculaires formées à partir des résidus de la 2-EPTH et de la protéine *saccharomyces cerevisiae* proteasome component (PDB ID : 3MG0).

Protéines	Résidus	Composé	Atome/groupe de composés	Catégorie	Types	Distance (Å)
Saccharomyces cerevisiae protéasome (PDB ID: 3MG0)	SER38	(Z)-4,4'-bis[3-N-ethyl-2-N'-(phenylimino)thiazolidine-4-one] methane	O1 atome	Liaison hydrogène	Liaison carbone-hydrogène	3.53215
	GLU143		O2 atome	Liaison hydrogène	Liaison hydrogène conventionnelle	1.95215
	ARG36		Cycle C ₆ H ₄ N ₂	Électrostatique	π -Cation	4.98591
	PRO39		C5 atome	Hydrophobe	Alkyle	4.02822
	PRO72		Cycle C ₆ H ₄ N ₂	Hydrophobe	π - Alkyle	4.84221
	PRO72		Cycle C ₆ H ₄ N ₃	Hydrophobe	π - Alkyle	4.77281
	TYR106		Cycle C ₆ H ₄ N ₃	Hydrophobe	π - π En forme de T	4.98869

VI.2.3 Évaluation de la qualité et étude de la compatibilité de la molécule 2-EPT_h avec les médicaments

Afin de valoriser l'activité biologique prédite précédemment et d'évaluer l'efficacité des molécules proposées en tant que médicament inhibiteur du protéasome pour lutter contre le cancer, différents paramètres ont été calculés en utilisant l'énergie de liaison et la constante d'inhibition obtenues à partir de l'étude de l'ancrage moléculaire réalisée dans Auto-Dock Vina. La première équation calcule l'efficacité du ligand (LE), de sorte que si LE est inférieur à 0,350, cela indique qu'il s'agit d'une molécule de type plomb. La deuxième équation donne le LE_Scaled, qui est une comparaison indépendante de la taille du ligand. Une faible valeur (inférieure à 0,4) de LE_Scaled suggère effectivement que les molécules proposées pourraient être des inhibiteurs potentiels de la katG. La troisième équation a été utilisée pour calculer la qualité de l'ajustement (FQ), qui est le rapport entre LE et LE_Scale. La valeur FQ proche de 1 explique une bonne liaison avec le récepteur. Un dernier paramètre important est la lipophilie qui dépend de l'efficacité de la lipophilie du ligand (LELP) où elle doit être supérieure à 3. Une valeur élevée de LELP indique clairement que les molécules ont une affinité optimisée pour la lipophilie [38]. D'après le **Tableau VI.5**, qui résume les résultats du calcul obtenu pour le 2-EPT_h, l'Oprozomib et le Marizomib des paramètres précédents, la molécule nouvellement synthétisée (2-EPT_h) présente une activité inhibitrice prometteuse contre le myélome multiple par rapport aux deux autres médicaments qui font l'objet d'une étude clinique.

$$LE = \frac{-\Delta G}{NHA} \quad (\text{éq VI.17})$$

$$LE_{scale} = 0.873 \times e^{-0.026 \times NHA} - 0.064 \quad (\text{éq VI.18})$$

$$FQ = \frac{LE}{LE_{scale}} \quad (\text{éq VI.19})$$

$$LELP = \frac{\log p}{LE} \quad (\text{éq VI.20})$$

Tableau VI. 6. Mesures d'évaluation de la qualité pour les trois composés étudiés, y compris la constante inhibitrice basée sur l'affinité de liaison (Ki), la qualité de l'ajustement (FQ), l'efficacité du ligand (LE), l'échelle LE_scale et la lipophilicité dépendante de là LE (LELP).

SI. No	Molécule	NHA	Logp	Ki (µM)	LE (kcal/mol/atome lourd)	LE_Scale	FQ	LELP
1	2-EPT _h	31	4.17	0.25	0.29	0.33	0.89	14.37
2	Oprozomib	37	1.46	3.18	0.20	0.27	0.74	7.30
3	Marizomib	21	1.69	4.46	0.36	0.44	0.82	4.69

Chapitre VI : Application du composé C₂₃H₂₄N₄O₂S₂

Après avoir prouvé l'efficacité et l'activité pharmacologique de notre molécule, nous avons étudié sa capacité à être un médicament administré par voie orale chez l'homme en nous basant sur la règle des cinq de Lipinski [39]. Cette règle est utilisée dans la conception des médicaments pour présélectionner les molécules présentant de bonnes propriétés d'absorption, de distribution, de métabolisme et d'excrétion (ADME) qu'un médicament doit avoir dans l'organisme. Ces cinq règles peuvent être résumées comme suit : Le LogP doit être inférieur à 5, le nombre de donneurs de liaisons hydrogène doit être inférieur à 5, le nombre d'accepteurs de liaisons hydrogène doit être inférieur à 10, le poids moléculaire ne doit pas dépasser 500 Da, et le nombre de liaisons rotatoires doit être inférieur à 10, afin d'avoir une bonne biodisponibilité orale [26]. Ces caractéristiques peuvent être obtenues en utilisant le calculateur de propriétés moléculaires en ligne - Molinspiration [40] ou Swiss ADME [41]. D'après le **Tableau VI.6**, qui résume les résultats obtenus pour notre molécule, et en comparant avec les conditions de Lipinski, nous avons conclu que la molécule étudiée satisfaisait à la règle de Lipinski. Par conséquent, cette molécule pourrait être un excellent candidat médicament oral.

Tableau VI. 7. Paramètres physico-chimiques du 2-EPT_h.

Descripteur	TPSA(Å ²) _a	MLogP ^b	NHD ^c	NHA ^d	NRB ^e	MW (g/mol) ^f	Violation de Lipinski
Ligand	115.94	4.17	0	4	6	452.59	0
Préféréré	<500	<5	≤5	≤10	≤10	<500	≤1

^a Surface polaire topologique, ^b lipophilie calculée, ^c Nombre de donneurs de liaisons hydrogène, ^d Nombre d'accepteurs de liaisons hydrogène, ^e Nombre d'obligations rotatives, ^f Poids moléculaire.

La surface polaire (PSA) est un descripteur moléculaire largement utilisé dans l'étude des propriétés de transport des médicaments, telles que l'absorption intestinale (IHA) [42] et la pénétration de la barrière hémato-encéphalique (blood-brain barrier (BHE)) [43]. Il s'agit de la somme des contributions à la surface moléculaire (généralement van der Waals) des atomes polaires tels que l'oxygène, l'azote et les hydrogènes qui leur sont attachés. Pour notre composé, l'absorption intestinale humaine (IHA) et la barrière hémato-encéphalique (blood-brain barrier (BHE)) ont été explorées à l'aide du modèle BOILED-Egg prédit par le serveur ADME suisse en corrélant le TPSA avec le Log P calculé selon la méthode Wildman-Crippen (W Log P) [44]. Dans le modèle BOILED-Egg, une molécule présente dans la région blanche (albumine) peut être considérée comme indiquant une forte pénétration de l'IHA. Inversement, une molécule a une forte pénétration dans la BHE si elle appartient à la région jaune (jaune d'œuf). Les régions blanches et jaunes du modèle BOILED-Egg ne s'excluent pas mutuellement. Notre molécule de 2-EPT_h a été trouvée dans la zone de l'albumine (**Figure VI.8**), ce qui suggère une bonne

Chapitre VI : Application du composé $C_{23}H_{24}N_4O_2S_2$

absorption intestinale (IHA) pour la molécule titre et qu'elle ne peut pas pénétrer la barrière hémato-encéphalique. Un autre paramètre que le modèle BOILED-Egg peut prédire est la perméabilité de la glycoprotéine (PGP) dont nous avons la prédiction des substrats (PGP+) et des non-substrats (PGP-). Les cercles bleus (PGP+) correspondent aux molécules qui devraient être éliminées du SNC par la P-glycoprotéine. Les cercles rouges (PGP-) représentent les molécules dont on prédit qu'elles ne le sont pas. Par conséquent, le modèle illustré dans la **Figure VI.8**, montre que notre molécule appartient à la catégorie PGP-, c'est-à-dire que le 2-EPT_h ne peut pas être évacué du système nerveux central par la P-glycoprotéine.

Les analyses ci-dessus des paramètres pharmacocinétiques et physicochimiques expliquent de manière significative que la molécule proposée a un potentiel suffisant pour présenter des caractéristiques similaires à celles d'un médicament [45].

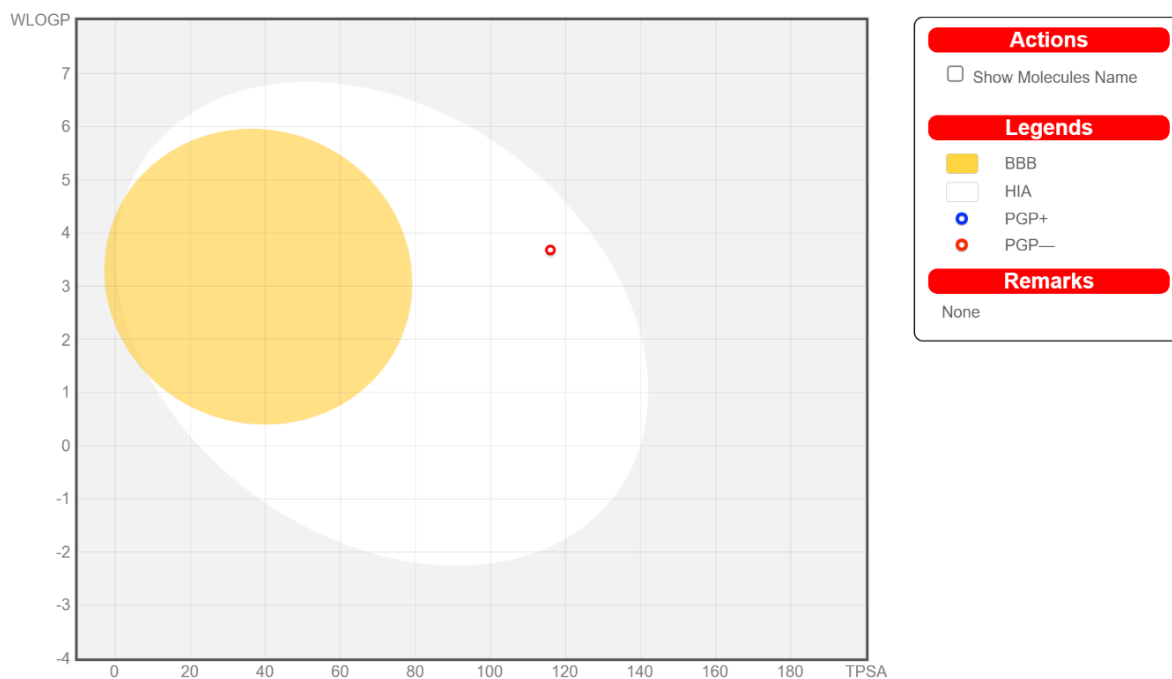


Figure VI. 8.Le modèle EGG-BOILED pour 2-EPT_h.

Conclusion

Ce chapitre a démontré que notre molécule organique possède un potentiel polyvalent dans diverses applications. En effet, des résultats prometteurs ont été obtenus dans le domaine de l'optique non linéaire, grâce aux calculs de première et deuxième hyperpolarisabilité effectués dans différents milieux, dépassant les performances de certains matériaux de référence. Les résultats obtenus avec la fonction B3LYP confirment la fiabilité de notre choix de fonctionnelle pour ces calculs. De plus, par rapport aux deux autres médicaments en étude clinique, la molécule nouvellement synthésies (2-EPT_h) présente une activité inhibitrice prometteuse contre le myélome multiple. L'évaluation des paramètres pharmacocinétiques et physicochimiques met en évidence de manière notable que la molécule envisagée possède un potentiel adéquat pour présenter des propriétés comparables à celles d'un médicament. Il a aussi été démontré que notre molécule pouvait être utiliser comme un médicament a voie orale. Donc son interaction précise avec les composants biologiques dans le domaine de la biologie offre des perspectives fascinantes pour des applications biomédicales innovantes.

Références du chapitre VI

- [1] P.-H. Matthew J, S. Robert T, F. Thomas J, D. Michael W., *Optique non-linéaire*, Natl. High Magn. Field Lab. 1800 East Paul Dirac Dr Fla. State Univ. Tallahass. Fla. 32310 (2018).
- [2] P. Godard, *Optique électromagnétique non-linéaire polyharmonique : théorie et modélisation numérique*, (n.d.).
- [3] J.-L. Joly, G. Metivier, J. Rauch, *OPTIQUE GE´OME´TRIQUE NON LINE´AIRE ET EQUATIONS DE MAXWELL-BLOCH*, (n.d.).
- [4] N. Moroney, L. Del Bino, S. Zhang, M.T.M. Woodley, L. Hill, T. Wildi, V.J. Wittwer, T. Südmeyer, G.-L. Oppo, M.R. Vanner, A Kerr polarization controller, *Nat. Commun.* 13 (2022) 398.
- [5] Lesson Explainer: Spontaneous and Stimulated Emission | Nagwa, (n.d.). <https://www.nagwa.com/en/explainers/378138614013/> (accessed February 7, 2024).
- [6] A.V. Durrant, Some basic properties of stimulated and spontaneous emission: A semiclassical approach, *Am. J. Phys.* 44 (1976) 630–635.
- [7] 7.1: Absorption, Spontaneous Emission, Stimulated Emission, *Eng. Libr.* (2020). [https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Electrical_Engineering/Electro-Optics/Direct_Energy_\(Mitofsky\)/07%3A_Lamps%2C_LEDs%2C_and_Lasers/7.01%3A_A_Absorption%2C_Spontaneous_Emission%2C_Stimulated_Emission](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Electrical_Engineering/Electro-Optics/Direct_Energy_(Mitofsky)/07%3A_Lamps%2C_LEDs%2C_and_Lasers/7.01%3A_A_Absorption%2C_Spontaneous_Emission%2C_Stimulated_Emission) (accessed February 7, 2024).
- [8] Matthew Parry-Hill, Robert T. Sutter, Thomas J. Fellers and Michael W. Davidson, *Spontaneous and Stimulated Processes - Java Tutorial | Olympus LS*, (n.d.). <https://www.olympus-lifescience.com/en/microscope-resource/primer/java/lasers/electroncycle/> (accessed February 7, 2024).
- [9] C. Valverde, R. Medeiros, L.R. Franco, F.A. Osório, M.A. Castro, T.L. Fonseca, Theoretical investigation on the linear and nonlinear optical properties of DAPSH crystal, *Sci. Rep.* 13 (2023) 8616.
- [10] G. Le Breton, O. Bonhomme, E. Benichou, C. Loison, First hyperpolarizability of water in the bulk phase: long-range electrostatic effects included via the second hyperpolarizability, (2022).
- [11] B. Raaghul, M.R. Kannan, T. Vijayakumar, First Order Hyper polarizability and Intramolecular Charge Transfer of N-Ethyl-N-(2-Hydroxyethyl)-4-(4-Nitrophenylazo) Aniline for Photonic Applications, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing, 2022: p. 012035.

Références du chapitre VI

- [12] D.A. Kleinman, Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media, *Phys. Rev.* 126 (1962) 1977–1979. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.126.1977>.
- [13] D.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects, *ACS Publ.* (2002). <https://doi.org/10.1021/cr00025a007>.
- [14] L.T. Cheng, W. Tam, S.H. Stevenson, G.R. Meredith, G. Rikken, S.R. Marder, Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 10631–10643. <https://doi.org/10.1021/j100179a026>.
- [15] R.Sh. Alnayli, Z.S. Shanon, A.S. Hadi, Study the Linear and Nonlinear Optical Properties for Laser Dye Rhodamine B, *J. Phys. Conf. Ser.* 1234 (2019) 012022. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1234/1/012022>.
- [16] K.S. Kumar, N. Haridharan, S. Ranjith, A. Nataraj, Studies on the DFT calculations and molecular docking of versatile molecular sensor 1-(6-Aminopyridin-2-yl) -3-(4-nitrophenyl) urea, *Chem. Phys. Impact* 6 (2023) 100139. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2022.100139>.
- [17] A. Poulain-Paul, A. Nassour, C. Jelsch, B. Guillot, M. Kubicki, C. Lecomte, A critical analysis of dipole-moment calculations as obtained from experimental and theoretical structure factors, *Acta Crystallogr. A* 68 (2012) 715–728. <https://doi.org/10.1107/S0108767312034010>.
- [18] K.K. Chaudhary, N. Mishra, A Review on Molecular Docking: Novel Tool for Drug Discovery, *JSM Chem.* (2016). <https://www.jscimedcentral.com/article/A-Review-on-Molecular-Docking%3A-A-Novel-Tool-for-Drug-Discovery> (accessed September 12, 2023).
- [19] O. Trott, A.J. Olson, AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading, *J. Comput. Chem.* (2009) NA-NA. <https://doi.org/10.1002/jcc.21334>.
- [20] X.-Y. Meng, H.-X. Zhang, M. Mezei, M. Cui, Molecular Docking: A powerful approach for structure-based drug discovery, *Curr. Comput. Aided Drug Des.* 7 (2011) 146–157.
- [21] Molecular Docking Server - Ligand Protein Docking & Molecular Modeling, (n.d.). <https://www.dockingserver.com/web/features> (accessed September 12, 2023).

Références du chapitre VI

- [22] Docking (molecular), Wikipedia (2023). [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Docking_\(molecular\)&oldid=1163595725](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Docking_(molecular)&oldid=1163595725) (accessed September 12, 2023).
- [23] A. Lagunin, A. Stepanchikova, D. Filimonov, V. Poroikov, PASS: prediction of activity spectra for biologically active substances, *Bioinformatics* 16 (2000) 747–748. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/16.8.747>.
- [24] R.P.D. Bank, RCSB PDB: Homepage, (n.d.). <https://www.rcsb.org/> (accessed October 3, 2022).
- [25] H. Berman, K. Henrick, H. Nakamura, Announcing the worldwide Protein Data Bank, *Nat. Struct. Mol. Biol.* 10 (2003) 980–980. <https://doi.org/10.1038/nsb1203-980>.
- [26] C. Blackburn, K.M. Gigstad, P. Hales, K. Garcia, M. Jones, F.J. Bruzzese, C. Barrett, J.X. Liu, T.A. Soucy, D.S. Sappal, N. Bump, E.J. Olhava, P. Fleming, L.R. Dick, C. Tsu, M.D. Sintchak, J.L. Blank, Characterization of a new series of non-covalent proteasome inhibitors with exquisite potency and selectivity for the 20S β 5-subunit, *Biochem. J.* 430 (2010) 461–476. <https://doi.org/10.1042/BJ20100383>.
- [27] C.S. Muli, W. Tian, D.J. Trader, Small-Molecule Inhibitors of the Proteasome's Regulatory Particle, *ChemBioChem* 20 (2019) 1739–1753. <https://doi.org/10.1002/cbic.201900017>.
- [28] D.J. Sherman, J. Li, Proteasome Inhibitors: Harnessing Proteostasis to Combat Disease, *Molecules* 25 (2020) 671. <https://doi.org/10.3390/molecules25030671>.
- [29] S. Gandolfi, J.P. Laubach, T. Hideshima, D. Chauhan, K.C. Anderson, P.G. Richardson, The proteasome and proteasome inhibitors in multiple myeloma, *Cancer Metastasis Rev.* 36 (2017) 561–584. <https://doi.org/10.1007/s10555-017-9707-8>.
- [30] PubChem, Marizomib, (n.d.). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11347535> (accessed June 21, 2022).
- [31] PubChem, Oprozomib, (n.d.). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/25067547> (accessed June 21, 2022).
- [32] Life Sciences and Material Sciences | BIOVIA – Dassault Systèmes, (n.d.). <https://www.3ds.com/products-services/biovia/> (accessed June 6, 2022).
- [33] G.M. Morris, R. Huey, W. Lindstrom, M.F. Sanner, R.K. Belew, D.S. Goodsell, A.J. Olson, AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility, *J. Comput. Chem.* 30 (2009) 2785–2791. <https://doi.org/10.1002/jcc.21256>.

Références du chapitre VI

- [34] M.H.M. Belhachemi, A. Benmohammed, H. Saiah, N. Boukabcha, M. Saidj, N. Dege, A. Djafri, A. Chouaih, Synthesis, structural determination, molecular docking and biological activity of 1-(4-fluorobenzyl)-5-bromolindolin-2,3-dione, *J. Mol. Struct.* 1265 (2022) 133342. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133342>.
- [35] Z.D. Benyahlou, F.T. Baara, S. Yahiaoui, Y. Megrouss, N. Boukabcha, A. Djafri, A. Chouaih, A. Hatzidimitriou, Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface, energy framework, NCI-RDG, theoretical calculations and molecular docking of (Z)4,4'-bis[-3-N-ethyl-2-N'-(phenylimino) thiazolidin-4-one] methane, *J. Mol. Struct.* (2022) 134781. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134781>.
- [36] C. Yung-Chi, W.H. Prusoff, Relationship between the inhibition constant (KI) and the concentration of inhibitor which causes 50 per cent inhibition (I50) of an enzymatic reaction, *Biochem. Pharmacol.* 22 (1973) 3099–3108. [https://doi.org/10.1016/0006-2952\(73\)90196-2](https://doi.org/10.1016/0006-2952(73)90196-2).
- [37] J. Park, J. Cho, E.J. Song, Ubiquitin–proteasome system (UPS) as a target for anticancer treatment, *Arch. Pharm. Res.* 43 (2020) 1144–1161. <https://doi.org/10.1007/s12272-020-01281-8>.
- [38] C.S. Jangam, S. Bhowmick, R.D. Chorge, L.D. Bharatrao, P.C. Patil, R.V. Chikhale, N.A. AlFaris, J. zaidan ALTamimi, S.M. Wabaidur, M.A. Islam, Pharmacoinformatics-based identification of anti-bacterial catalase-peroxidase enzyme inhibitors, *Comput. Biol. Chem.* 83 (2019) 107136. <https://doi.org/10.1016/j.compbiolchem.2019.107136>.
- [39] C.A. Lipinski, F. Lombardo, B.W. Dominy, P.J. Feeney, Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings I PII of original article: S0169-409X(96)00423-1. The article was originally published in *Advanced Drug Delivery Reviews* 23 (1997) 3–25.1, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 46 (2001) 3–26. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(00\)00129-0](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(00)00129-0).
- [40] Molinspiration Cheminformatics, (n.d.). <https://www.molinspiration.com/> (accessed June 22, 2022).
- [41] SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules | *Scientific Reports*, (n.d.). <https://www.nature.com/articles/srep42717> (accessed June 22, 2022).
- [42] S. Li, H. He, L.J. Parthiban, H. Yin, A.T.M. Serajuddin, IV-IVC considerations in the development of immediate-release oral dosage form, *J. Pharm. Sci.* 94 (2005) 1396–1417. <https://doi.org/10.1002/jps.20378>.

Références du chapitre VI

- [43] N. Strazielle, J.-F. Ghersi-Egea, Factors affecting delivery of antiviral drugs to the brain, *Rev. Med. Virol.* 15 (2005) 105–133. <https://doi.org/10.1002/rmv.454>.
- [44] A. Daina, O. Michielin, V. Zoete, SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules, *Sci. Rep.* 7 (2017) 42717. <https://doi.org/10.1038/srep42717>.
- [45] A. Daina, V. Zoete, A BOILED-Egg To Predict Gastrointestinal Absorption and Brain Penetration of Small Molecules, *ChemMedChem* 11 (2016) 1117–1121. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201600182>.

Conclusion générale et perspectives

La présente étude se concentre tout d'abord sur la synthèse d'un nouveau composé hétérocyclique organique. Le (Z) 4,4'-bis[-3-N-éthyl-2-N'-(phénylimino) thiazolidin-4-one] méthane (2-EPTH) a été synthétisé pour la première fois et sa caractérisation structurale a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur un seul cristal. Les données cristallographiques ont révélé que le composé cristallise dans le groupe spatial P-1 du système triclinique avec deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique. D'après les valeurs des angles dièdres, la structure s'est avérée nettement non plane. Pour étayer et rationaliser les résultats expérimentaux, des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués en utilisant les fonctionnelles B3LYP et CAM-B3LYP avec le jeu de base 6-311G (d, p). Les résultats de la géométrie optimisée sont presque identiques aux résultats expérimentaux. Cette comparaison a révélé la fiabilité de la méthode utilisée dans cette étude.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) ^1H et ^{13}C , les fréquences vibratoires (IR) et la spectroscopie ultraviolette-visible (UV-vis) ont été utilisées pour approfondir l'étude du composé méthane (Z)4,4'-bis[-3-N-éthyl-2-N'-(phénylimino) thiazolidin-4-one]. Ces résultats expérimentaux concordent avec ceux de la modélisation moléculaire et confirment la synthèse et l'analyse structurale de la molécule en question. De plus, la molécule peut absorber la lumière dans la plage de longueurs d'onde de 200 à 375 nm, selon les résultats de la spectroscopie UV-vis.

Les études de densité d'isosurface RDG, la surface de Hirshfeld et les analyses d'empreintes digitales (2D) ont fourni un aperçu quantitatif des interactions intermoléculaires dans la structure moléculaire et les contacts de proximité. Ils ont révélé que $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ (19,6%) et $\text{H}\cdots\text{H}$ (49,1%) sont les principaux contributeurs aux interactions intermoléculaires, qui stabilisent la structure cristalline 2-EPTH. Ils ont également signalé la présence d'une faible interaction π - π dans la structure moléculaire, qui confère à une stabilité supplémentaire à la molécule. De plus, le calcul de l'énergie de réseau a permis de déterminer la force de chaque interaction et de confirmer le rôle des interactions faibles dans la stabilité de la structure moléculaire.

L'analyse des caractéristiques électriques de la molécule a permis l'estimation et l'identification de toutes les interactions de transfert de charge fonctionnelles avec l'ensemble de base 6-311G (d,p). Une carte du potentiel électrostatique moléculaire de la molécule, dérivée théoriquement et expérimentalement, démontre que les atomes d'hydrogène représentent des

Conclusion générale et perspectives

régions probables positives et les atomes d'oxygène des régions probables hostiles. Ces résultats confirment l'existence d'interactions intermoléculaires. La valeur de l'écart énergétique détectée peut être utilisée pour déduire la réactivité chimique et la stabilité cinétique du composé étudié, ainsi que pour identifier toute interaction de transfert de charge susceptible de se produire au sein de la molécule. En outre, les spectres DOS illustrent la composition des orbitales moléculaires et leur contribution à la liaison chimique.

En conclusion, notre molécule organique présente un potentiel polyvalent dans diverses applications, notamment dans le domaine de l'optique non linéaire, grâce à ses performances supérieures à celles de certains matériaux de référence. De plus, nous avons observé une amélioration significative des résultats des paramètres de l'optique non linéaire lors de l'utilisation d'un solvant protique. Les résultats théoriques et expérimentaux convergent vers la fiabilité de notre approche méthodologique. De plus, l'évaluation pharmacocinétique et physicochimique a démontré le potentiel de la molécule à présenter des propriétés similaires à celles d'un médicament, ouvrant la voie à des applications innovantes dans le domaine biomédical, notamment en tant que médicament oral. Cette étude approfondie a jeté les bases pour des applications futures prometteuses de ce composé, tant sur le plan théorique qu'expérimental.

Selon les résultats de cette étude sur le composé 2-EPT_h, il est évident que cette structure offre un potentiel d'applications variées. Parmi les perspectives à envisager, nous prévoyons les points suivants :

- Confirmer et renforcer les résultats obtenus sur l'optique non linéaire, plus précisément dans un milieu polaire, en effectuant une analyse expérimentale approfondie.
- Utiliser les calculs de chimie quantique pour prédire les activités d'inhibition de la corrosion.
- Étudier l'effet de la polymérisation sur notre molécule en ajoutant d'autres cycles similaires.
- Ajouter des substituants comme des accepteurs de transfert d'électrons afin d'améliorer le gap de notre structure et envisager une application dans le domaine de la photovoltaïque.

Abstract

This study focuses on a newly synthesized organic heterocyclic compound, (Z) 4,4'-bis[3-N-ethyl-2-N'-(phenylimino) thiazolidin-4-one] methane (2-EPT_h). The compound's structure was characterized using single-crystal X-ray diffraction (XRD), revealing that it crystallizes in the P-1 space group of the triclinic system. The structure is composed of two independent molecules arranged in an asymmetric unit, which forms a substantially non-planar structure. To further understand the structure, density functional theory (DFT) calculations were executed using the B3LYP and CAM-B3LYP functionals with a basis set of 6-311G (d, p). The spectroscopic studies, including ¹H, ¹³C NMR, FTIR, and UV-Vis, were also conducted to characterize the molecule. According to the UV-vis analysis, the compound can absorb light between 200 and 375 nanometers in wavelength. Additionally, 2D fingerprint plots and Hirshfeld surface analysis were conducted to validate the intermolecular interactions that stabilize the crystalline structure, primarily facilitated by H...H (49.1%) and H...C/C...H (19.6%). The repulsive and attractive van der Waals forces between molecules were investigated through RDG analysis to assess their strength and weaknesses. The charge distribution study was conducted to simulate the molecular electrostatic potential of 2-EPT_h to identify favorable sites for electrophilic and nucleophilic reactions. The global chemical reactivity and frontier orbital energy gap were also investigated to understand the chemical potential, global hardness, electronegativity, index of electrophilicity, and global softness of 2-EPT_h. XRD data were used to determine the dipole moment and electrostatic potential. Finally, the study concluded that 2-EPT_h is suitable as a candidate for NLO applications, as demonstrated by its electric dipole moment, polarizability, first-order hyperpolarizability, and second-order hyperpolarizability in both static and dynamic dependent-frequency states and different environments. Also, molecular docking investigation holds potential for the development of a novel oral pharmaceutical application by elucidating the relationship between the compound's structure and activity.

Résumé

Cette étude porte sur un composé hétérocyclique organique récemment synthétisé, le (Z) 4,4'-bis[-3-N-éthyl-2-N'-(phénylimino) thiazolidin-4-one] méthane (2-EPT_h). La structure du composé a été caractérisée à l'aide de la diffraction des rayons X (XRD) sur un seul cristal, révélant qu'il cristallise dans le groupe spatial P-1 du système triclinique. La structure est composée de deux molécules indépendantes disposées en une unité asymétrique, qui forme une structure substantiellement non plane. Pour mieux comprendre la structure, des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués en utilisant les fonctionnelles B3LYP et CAM-B3LYP avec un jeu de base 6-311G (d, p). Les études spectroscopiques, y compris les RMN ¹H, ¹³C, FTIR et UV-Vis, ont également été menées pour caractériser la molécule. D'après l'analyse UV-vis, le composé peut absorber la lumière entre 200 et 375 nanomètres de longueur d'onde. En outre, des tracés d'empreintes 2D et une analyse de la surface de Hirshfeld ont été réalisés pour valider les interactions intermoléculaires qui stabilisent la structure cristalline, principalement facilitées par H...H (49,1%) et H...C/C...H (19,6 %). Les forces de van der Waals répulsives et attractives entre les molécules ont été étudiées par l'analyse RDG afin d'évaluer leur force et leurs faiblesses. L'étude de la distribution des charges a été menée pour simuler le potentiel électrostatique moléculaire du 2-EPT_h afin d'identifier les sites favorables aux réactions électrophiles et nucléophiles. La réactivité chimique globale et l'écart énergétique des orbitales frontières ont également été étudiés pour comprendre le potentiel chimique, la dureté globale, l'électronégativité, l'indice d'électrophilie et la douceur globale du 2-EPT_h. Les données XRD ont été utilisées pour déterminer le moment dipolaire et le potentiel électrostatique. Enfin, l'étude a conclu que le 2-EPT_h est un candidat approprié pour les applications NLO, comme le montrent son moment dipolaire électrique, sa polarisabilité, son hyperpolarisabilité du premier ordre et son hyperpolarisabilité du second ordre dans des états statiques et dynamiques dépendant de la fréquence et dans différents environnements. En outre, l'étude d'ancrage moléculaire présente un potentiel pour le développement d'une nouvelle application pharmaceutique orale en élucidant la relation entre la structure et l'activité du composé.

المخلص

تركز هذه الدراسة على مركب عضوي غير متجانس حلقي تم تصنيعه مؤخرًا وهو 4,4'-bis[3-N-éthyl-(Z) 2-N'-(phénylimino) thiazolidin-4-one] méthane (2-EPTH) وتم توصيف هيكله بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD) على بلورة واحدة، حيث كشفت البيانات المستخلصة أن المركب يتبلور في المجموعة الفضائية P-1 للنظام الثلاثي الزاوي. تتكون البنية الهيكلية للمركب من جزئين مستقلين تم ترتيبهما في وحدة غير تناظرية، تشكل هيكلًا غير مستوي بشكل كبير. ولفهم بنية المركب بشكل أفضل، تم إجراء حسابات نظرية كثافة الدالة (DFT) باستخدام الدوال B3LYP و CAM-B3LYP بواسطة مجموعة قواعد 6-311G (d, p). كما أجريت الدراسات الطيفية، بما في ذلك NMR و FTIR، والأشعة فوق البنفسجية-UV-Vis، لتحديد خصائص الجزيء. ووفقاً لتحليل الأشعة فوق البنفسجية، يمكن للمركب أن يمتص ضوءاً يتراوح بين 200 و 375 نانومتراً. وبالإضافة إلى ذلك، أُجري تحليل لأبعاد البصمتين وسطح هيرشفيلد للتحقق من صحة التأثيرات المتبادلة داخل الجزيئات التي تُثبت البناء البلوري، والتي تستند في المقام الأول كل من (49,1%) H...H و (19,6%) H...C/C...H. وقد تم التحقق في قوى فان دير والاس التناظرية والتجاذبية بين الجزيئات من خلال تحليل RDG لتقييم قوتها ونقاط ضعفها. وأجريت دراسة توزيع الشحنات لمحاكاة القدرة الكهروستاتيكية الجزيئية في 2-EPTH لتحديد المواقع المناسبة للتفاعلات النيوكلوφιالية و الالكتروفيالية. وجرى أيضاً دراسة الحركية الكيميائية والفجوة في الطاقة المدارية الحدودية لفهم المكونات الكيميائية، والقساوة، والكهروسلبية، ومؤشر الكهربية، والليونة لـ 2-EPTH. كما استُخدمت بيانات XRD لتحديد العزم القطبي والكمون الإلكتروني. وأخيراً، خلصت الدراسة إلى أن 2-EPTH مرشح قوي لتطبيقات NLO، على ما يتضح من قيمة عزمه الكهربائي، وإمكانية الاستقطاب، وقابلية الاستقطاب من الدرجة الأولى، وإمكانية الاستقطاب الفائق من الدرجة الثانية في كل من حالات التردد الثابتة والديناميكية المعتمدة على التردد والوساط المختلفة. بالإضافة إلى ذلك، توضح دراسة الالتحام الجزيئي على إمكانية تطوير تطبيق صيدلاني فموي جديد من خلال توضيح العلاقة بين بنية المركب ونشاطه.

Publication internationale

1. **Zohra Douaa BENYAHLOU**, Fayssal TRIKI BAARA, Salem YAHIAOUI, Youcef MEGROUSS, Nourdine BOUKABCHA, Ayada DJAFRI, Abdelkader CHOUAIIH, Antonis HATZIDIMITRIOU. Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface, energy framework, NCI-RDG, theoretical calculations and molecular docking of (Z)4,4'-bis[-3-N-ethyl-2-N'-(phenylimino) thiazolidin-4-one] methane. Journal of Molecular Structure 1277 (2023) 134781. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134781>
2. Nadia Benhalima, Friha Khelfaoui, Fatima Yahia Cherif, **Zohra Douaa Benyahlou**, Nour El houda Daho, Nourdine Boukabcha, Oumria Kourat, Abdelkader Chouaih, Bendouma Doumi, and Adlane Sayede. Investigation of NLO properties and molecular docking of 3, 5-dinitrobenzoic acid with some benzamide derivatives. International journal of computational Materials Science and Engineering (2023). <https://doi.org/10.1142/S2047684123500215>
3. Nourdine Boukabcha, Abdelmadjid Benmohammed, Mohammed Hadj Mortada Belhachemi, Meriem Goudjil, Salem Yahiaoui, Youcef Megrouss, Ahmed Djafri, Nawel Khelloul, **Zohra Douaa Benyehlou**, Ayada Djafri, Abdelkader Chouaih, Synthesis, Spectral investigation, TD-DFT study, Hirshfeld surface analysis, NCI-RDG, HOMO-LUMO, chemical reactivity and NLO properties of 1-(4-fluorobenzyl)-5-bromolindolin-2,3-dione Journal of Molecular Structure 1285 (2023) 135492. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135492>
4. Boudjenane, FZ, **Zohra Douaa Benyehlou**, Mohammed Hadj Mortada Belhachemi, Nourdine Boukabcha., Tamer, O., Salem, Yahiaoui., Atalay, Youcef., Tarcan, E. et Abdelkader Chouaih., (2023). Une étude théorique sur la surface de Hirshfeld, les spectres IR., UV-Vis, RMN 1H et 13C, les propriétés optiques non linéaires et l'amarrage moléculaire in silico d'un composé organométallique : Dibromobis(1-proline)zinc(II). Chimie computationnelle et théorique, 114345. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114345>.

Différentes communications

1. **Benyahlou, Z. D.**, Yahiaoui, S., Belhachemi, M. H. M. & Chouaih, A. Crystal structure, Hirshfeld surface, energy framework, NCI-RDG, theoretical calculations and molecular docking of (Z)4,4'-bis[-3-N-ethyl-2-N'-(phenylimino) thiazolidin-4-one] methane. the Hot Topics in Contemporary Crystallography 5 workshop, **HTCC5-2023, 16-21 April, Dubrovnik, Croatia.**
2. **Benyahlou Z D.**, Yahiaoui S., Belhachemi M H M., Hammou K., Ould Rabeh A, Chouaih A. X-ray single crystal structure investigation, quantum chemical calculations and nonlinear optical properties of the 2-thioxo- 3n-(2- methoxyphenyl) -5[4'-methyl - 3'n -(2' -methoxyphenyl) thiazol-2'(3'h)-ylidene] thiazolidin-4-one. Premier Séminaire National sur les Matériaux pour l'Environnement et Développement Durable (Webinaire) (*MEDD'23-2023*). **Relizane, Algeria, Mai 09-10, 2023.**
3. **Benyahlou Z D.**, Yahiaoui S., Belhachemi M H M., Hammou K., Budjenane F Z, Chouaih A. Electronic structure and comprehensive study of an organic molecule on nonlinear optical properties by DFT method. 1st International Conference on Scientific and Academic Research (ICSAR-2022). **Konya, Turkey, December 10-13, 2022.**
4. **Benyahlou Z D.** Experimental and Theoretical Structural Determination, Intermolecular Charge Transfer, MEP And Nonlinear Optics Application For An Organic Molecule. 4st International Eurasian Conference on Science, engineering and Technology (EurasianSciEnTech-2022). Ankara, Turkey, December 14-16, 2022.
5. **Benyahlou Z D.**, Yahiaoui S., Belhachemi M H M., Hammou K., Budjenane F Z, Chouaih A. Structure Optimization, Intermolecular Charge Transfer, MEP And Nonlinear Optics Application For An Organic Molecule. 1st International Conference on Applied Chemistry and Renewable Energies (ACREIC-2022). **Tebessa, Algeria, November 26-28, 2022.**
6. **Benyahlou Z D.**, Yahiaoui S., Belhachemi M H M. Theoretical study of the biological activity for a novel 1,2,4-oxadiazole derivative using molecular docking. International Congress of Innovations in Chemistry for Therapeutic Aims (ICTA2022). **Oum Bouaghi, Algeria, October 23-24, 2022.**
7. **Benyahlou ZD.**, Yahiaoui S., Chouaih A., Belhachemi M H M. Experimental and theoretical structural determination and intermolecular charge transfer for a novel 1,2,4-

Production scientifique

oxadiazole derivative. National conference (Algerian Symposium) on Renewable Energy and Materials ASREM2022. **Medea, Algeria, March 16-17, 2022.**

Différents ateliers

1. Attestation de Formation avec Dahlias Institute, on **MOLECULAR DYNAMICS FOR BEGINNERS**, du **08-09 December, 2023**.
2. Certificate of Participation in the Hot Topics in Contemporary Crystallography 5 workshop, **HTCC5-2023, 16-21 April, Dubrovnik, Croatia.**
3. Certificate of Participation in Workshop on Computational Chemistry Of Materials:Molecule, Solids Nanoparticules And Biological Activity **August 15-21, 2022 .**
4. Certificate of Participation in the scientific Workshop on **COMSOL MultiPhysics August 23, 2022.**
5. Certificate of Participation at the seminar-training on **MOLECULAR DOCKING February 17-19, 2022.**
6. Certificate of Participation in **LATEX COURSE July 25, 2022 to August 03, 2022.**