



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



N° d'ordre : M2/GPM/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

Simulation et modélisation d'un nouveau composé organique à propriétés moléculaires

Présenté par

1-HAMMOU Kheira

2- SADOUKI Rayane

Soutenu le ...28.... / 06...../ 2021 devant le jury composé de :

Presidente :	BENDENIA Souhila	Pr	U .Mostaganem
Examinatrice :	TERKHI Sabria	MCA	U .Mostaganem
Examinatrice:	MEKIBES Zohra	MAA	U .Mostaganem
Invitée:	SLAMANI Samira	MAB	U .Mostaganem
Encadreur :	BOUKABCHA Nourdine	MCA	U .Chlef

Année Universitaire 2020/2021

REMERCIEMENTS

En premier lieu, on tient à remercier le Dieu ALLAH qui nous a donné la force à achever ce projet.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Technologie et Propriétés du solide (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn Badais de Mostaganem, équipe de cristallographie du département de génie des procédés, c'est pourquoi nous tenons à exprimer nos remerciements à Monsieur le Professeur **CHOUAIIH Abdelkader**, directeur du laboratoire pour son accueil au sein du LTPS.

Grand merci pour notre encadreur Monsieur **BOUKABCHA Nourdine, MCA** de l'Université Hassiba Benbouali de Chlef du département de chimie, pour sa disponibilité, sa grande patience, son aide pour découvrir le monde de cristallographie.

Nous tenons à remercier Madame **BENDENIA Souhila**, professeur à l'Université de Mostaganem, qui nous a honoré en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Nous tenons à adresser nos vifs remerciements et l'expression de notre profond respect à Madame **TERKHI Sabria** Maître de conférences classe 'A' à l'Université Abdelhamid Ibn Badais de Mostaganem pour l'honneur qu' elle nous a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier profondément Madame **MEKIBES Zohra** maître assistante classe 'A' à l'Université Abdelhamid Ibn Badais de Mostaganem d'avoir acceptée d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier profondément Madame **SLAMANI Samira** maître assistante classe 'B' à l'Université Abdelhamid Ibn Badais de Mostaganem d'avoir acceptée d'examiner ce travail.

C'est avec beaucoup de plaisir que nous exprimons notre sympathie à nos collègues du laboratoire et tout particulièrement à l'équipe de Cristallographie qui ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

Enfin, nous remercions nos parents pour leurs encouragements, leurs prières pour notre succès durant toutes ces longues années d'études. Aussi, nos amies et tous ceux qui ont participés de près ou de loin pour l'élaboration de ce travail, trouvent ici l'expression de nos profondes reconnaissances.

A tout, pour tout, merci.

DEDICACES

Je dédie mon travail

A mes très chers parents

A ma petite famille

A mes frères et à mes sœurs

À tous ceux que j'aime

A tous ceux qui me sont chers

K.HAMMOU

DEDICACES

Je dédie mon humble travail

A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A mon frère et ma sœur en leur souhaitant d'avoir la volonté et la force morale d'affronter notre difficile univers.

A YOUNES Oumelkhier et HAMMOU kheira pour leurs disponibilités et surtout à leurs judicieux conseils. Je vous en remercie. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler à vos côtés.

A Mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec eux j'ai partagé les meilleurs moments de ma vie.

A tous les jeunes algériens en leur demandant de toujours croire en leurs avenir

R. SADOUKI

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I	théorie de détermination de structure par la diffraction et modélisation moléculaire
I	Introduction 5
I.1	Théorie de la modélisation moléculaire 5
I.1.2	Equation de Schrödinger 6
I.1.3	Les approximations fondamentales 7
I.1.3.1	Approximation de Born-Oppenheimer 7
I.1.3.2	L'approximation orbitale 8
I.1.3.3	Approximation de Hartree-Fock 8
I.1.3.4	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) 8
I.1.3.5	Principales méthodes de la DFT 9
I.2	Théorie de la diffraction des rayons X 10
I.2.1	Détermination de la structure par diffraction X 10
I.2.2	Intensité diffractée 11
I.2.3	Loi de Bragg 12
I.2.4	Le facteur de structure 14
I.2.5	Facteur de température 15
I.3	Logiciels utilisés 16
I.3.1	La visualisation des molécules 17
I.3.2	GaussView 18
I.3.3	Gaussian 09 18
I.3.4	Types des bases 19
I.4	Conclusion 20
	Références
Chapitre II	Généralité sur les thiazoles
II.1	Introduction 23
II.2	Les Thiazole 23
II.2.1	Structure des thiazoles 24
II.3	Préparation de dérivés thiazoliques 25
II.3.1	Synthèse de Hantzsch 25
II.3.2	Réaction de Dodson, King et Lavacek 26
II.3.3	Réaction de Mane 27
II.3.4	Synthèse de Gouvêa 27
II.4	Domaines d'application 28
II.4.1	Activité biologique 28
II.4.2	Activité photovoltaïque 28
II.4.3	Activité optique non linéaire 29
II.5	Conclusion 30
	Références
Chapitre III	Résultats et Discussions
III.1	Introduction 33
III.2	Détermination de la structure 33
III.2.1	Logiciel WINGX 33
III.2.2	Résolution structurale de la molécule NVTPA 34
III.2.2.1	Possibilités du programme SHELX 34
III.2.2.2	Description des commandes du programme SHELXS 34
III.3	Détermination du motif Z dans la molécule 37
III.4	Détermination du groupe d'espace 37

III.5	Données cristallographique et condition expérimentales	38
III.6	Affinement structural de la molécule NVTPA	38
III.7	Modélisation moléculaire	41
III.8	Etude de la géométrie de la molécule NVTPA	42
III.9	Géométrie de la molécule NVTPA	43
III.9.1	Longueur de liaison	43
III. 9.2	Angles de valence	44
III.9.3	Angle de torsion	45
III.10	Liaisons hydrogènes	47
III.10.1	Nature de la liaison	47
III.10.2	Les différents types de liaison hydrogène	48
III.11	Empilement moléculaire	49
III.12	Conclusion	50
	Références	
Chapitre IV	Propriété moléculaire	
IV.1	Introduction	53
IV.2	Charge de Mulliken	53
IV.3	Moment dipolaire	56
IV.4	Orbitales frontières HOMO-LUMO	57
IV.5	Potentiel électrostatique	60
IV.6	Conclusion	61
Conclusion générale		64

Liste des figures

Figure I .1	Organigramme de la structure moléculaire	6
Figure I .2	Voies de la résolution de l'équation de Schrödinger	7
Figure I .3	Dispositif expérimental d'un diffractomètre	10
Figure I.4	Image obtenue lors d'une exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X	11
Figure I .5	Schéma descriptif de la loi de Bragg	13
Figure I .6	Représentation de la sphère d'Ewald lors du processus de diffraction des rayons X	14
Figure I .7	Cycle de l'étude d'une molécule par modélisation moléculaire	19
Figure II .1	La structure du thiazole et ses principaux dérivés	23
Figure II.2	Structure de la vitamine B1 (Thiamine)	23
Figure II.3	Molécules dotées de propriétés thérapeutiques (anti VIH et Anti tuberculose)	24
Figure II .4	Structure du thiazole	24
Figure II.5	Structure des isomères du cycle thiazoline	25
Figure II.6	La synthèse de Hantzsch	26
Figure II.7	La synthèse de Dodson, King et Lavacek	26
Figure II.8	La synthèse Mane	27
Figure II.9	La synthèse de Gouvêa	27
Figure II.10	Anti-inflammatoire	28
Figure II.11	Anti- Anticancéreuse	28
Figure II.12	Cellule hétéroionction	29
Figure II.13	Couche tampon	29
Figure II.14	La formule de dérive de rhodanines	29
Figure III.1	Schéma d'exécution du programme SHELXS	36
Figure III.2.	Schéma d'exécution du programme SHELXL	39
Figure.III.3.	Structure obtenue après l'affinement structural avec les labels des atomes	40
Figure III.4	Structure optimale de la molécule NVTPA obtenue avec la méthode B3LYP/6-311G(d,p)	42
Figure III.5	Elongation entre deux atomes	.43
Figure III.6	Représentation des angles de valence	.44
Figure III.7	Déformation des angles de valence	44

Figure III.8	Schéma descriptif d'un angle de torsion	.46
Figure III.9	Les trois paramètres géométriques	48
Figure III.10	Empilement moléculaire (crystalpacking) de la molécule NVTPA	50
Figure IV.1	Variance atomique des charges de Mulliken	56
Figure IV.2	Orientation du moment dipolaire de la molécule NVTPA	57
Figure IV.3	Distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO de la molécule NVTPA	59
Figure IV.4	Potentiel électrostatique de la molécule calculé par la fonctionnelle B3LYP/6- 311G (d,p)	61

Liste du tableau

Tableau I.1	Une infinité de structure cristallines	16
Tableau I.1	Quelques jeux de bases utilisés dans Gaussian	.20
Tableau II.2	Données générale du thaizoles.	25
Tableau III.1	Paramètres cristallographiques des conditions expérimentaux	38
Tableau III.2	Paramètre positionnelle des atomes hydrogènes de la molécule	40
Tableau III.3	Paramètre d'agitation thermique anisotrope de la molécule	41
Tableau III.4	Longueurs de liaisons(Å) de la molécule NVTPA	43
Tableau III.5	Angles de valence(Å) de la molécule NVTPA obtenu	45
Tableau III.6	Angles de valence (Å) de la molécule NVTPA .	46
Tableau.III.7	Liaisons hydrogènes	48
Tableau IV.1	Les charges de Mulliken de la molécule NVTPA optimisée aux niveaux de calcul B3LYP/6-311G (d,p)	55
Tableau IV.2	valeur du moment dipolaire de 3 axe (x,y,z)	57
Tableau IV.3	Energies des HOMO-LUMO de la molécule NVTPA	58

L'abréviation

DFT : La théorie de la Fonctionnelle de la Densité

DRX : Diffraction des rayons X

HF : Hartree_Fock

B3LYP: Becke3-paramètres Lee-Yang-Parr

LSDA : Local densité approximation spin

LDA : Local densité approximation

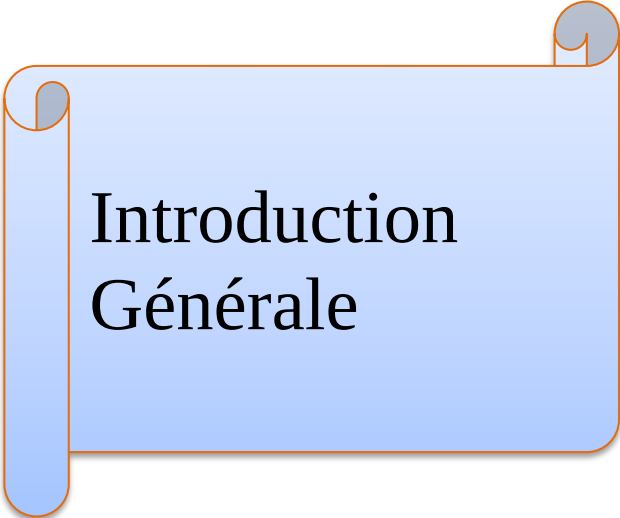
GGA : Approximation du gradient généralisé

VIH : Virus de l'immunodéficience humaine

Homo : Highest occupied moléculaire orbital

Lumo : Lowest Unoccupied Moléculaire orbital

MEB : Molecular Population Analysis



Introduction Générale

Introduction générale

Ces dernières années les composés hétérocycliques contenant un noyau thiazolique ont été largement investis dans plusieurs travaux de recherche [1-2]. Il sont des matériaux organiques qui ont marqué un large domaine d'activité et d'application [3]. Ceux-ci peuvent être utilisés comme des transistors dans le domaine électronique, ou des cellules photovoltaïques [4] dans le domaine optoélectronique, comme des inhibiteurs enzymatiques dans le domaine biologique [5], comme des produits toxiques dans le domaine chimique [6]. Cette diversité de la potentialité d'applications de ce type de matériaux revient essentiellement à leurs propriétés intrinsèques ou extrinsèques liées à leur composition chimique [7].

Un grand nombre de ces explorations synthétiques et biologiques ont ensuite été analysées dans des études détaillées de relations quantitatives structure-activité afin de corréliser les caractéristiques structurales et physico-chimiques. Dans ce contexte, les médicaments ou les molécules biologiquement actives peuvent être considérés comme des cadres structuraux composés de groupes fonctionnels stratégiquement positionnés qui interagissent efficacement avec les molécules. Les dérivés thiazoliques sont des molécules à transfert de charges qui trouvent leurs applications dans différents domaines [3].

De nos jours la cristallographie est devenue une science indispensable à la compréhension de nombreux phénomènes aussi bien physiques, chimiques, pharmaceutique, géologiques et biologiques. Les avantages que présente la cristallographie sont des résultats très précis. Ces derniers peuvent être à la base des schémas d'interaction de la matière considérée avec son environnement extérieur.

Si certaines structures cristallines sont relativement complexes et présentent des difficultés dans leurs résolutions structurales, en exigeant des outils mathématiques très élaborés ou en présentant des difficultés dans leurs synthèses, prévoir leurs propriétés physico-chimiques et d'exploiter les résultats qui en découlent reste possible en faisant recours aux calculs théoriques. A savoir que, le choix de cette alternative a été dicté par la réussite de ces calculs notamment ceux utilisant la chimie quantique et autre la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui peut fournir un certains nombres de propriétés spectroscopiques. La modélisation moléculaire consiste en la construction des modèles tridimensionnels à partir des données. Elle trouve sa raison d'être d'une part dans les limitations expérimentales des méthodes de détermination de structure de molécules et d'autre part dans l'incapacité actuelle de prédire la structure 3D à partir de la seule information des formules [8].

Rappelons que dans un cristal, les atomes sont rangés de manière ordonnée dans les trois directions de l'espace en respectant une symétrie bien définie. Pour avoir des informations sur la nature des

interactions magnétiques à l'échelle moléculaire, on a recourt à des méthodes de diffraction des rayons X, de diffraction magnétique des rayons X ou des neutrons. Les principes de ces méthodes sont basés, dans chaque cas, sur une interaction élastique entre le rayonnement incident et les électrons appariés (pour la diffraction des rayons X) ou célibataires (diffraction magnétique des rayons X ou de neutrons) du cristal étudié. Il vient que ces outils de cristallographie peuvent être des moyens auxquels il faut recourir si on tient à aller au-delà des informations qu'offrent les courbes de la susceptibilité magnétique et du moment magnétique sur la nature des interactions au sein du matériau aux propriétés ferromagnétiques. Pour ces raisons, les méthodes expérimentales telles que la diffraction de rayons X (DRX) et la diffraction de neutrons sont d'une grande utilité pour explorer la répartition des densités des électrons appariés et non appariés [9,10].

Ces techniques expérimentales peuvent être prévues préalablement par des calculs théoriques en utilisant les méthodes de la chimie quantique. Ce type de calcul est donc un gain de temps, Dans le cadre de cette mémoire, nous avons utilisé le logiciel Gaussian 09 comme un outil de la modélisation moléculaire. Nous avons réalisé des optimisations des géométries moléculaires en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP et la base de calcul 6-311G (d, p). Puis la comparaison des résultats obtenus avec ceux trouvés expérimentalement par la diffraction des rayons X.

Dans ce travail on s'intéresser à l'étude par modélisation moléculaire de la relation structure-activité d'un nouveau composé organique appartenant à la famille des thiazole en l'occurrence le, **(N-{4-Acetyl-5-[2-(2-nitro-phenyl)-vinyl]-[1,3,4]thiadiazolidin-2-yl}-Nphenylacetamide)**, connu sous l'acronyme **NVTPA**, sa formule chimique est $C_{20}H_{17}N_4O_4S_1$.

Ce mémoire est structuré en quatre principaux chapitres :

Dans Le premier chapitre nous présentons les différentes méthodes utilisées en chimie quantique au cours de ce travail. Une attention particulière est accordée à la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité, est réservé aussi sue les méthodes expérimentale (DRX), et le logicielle utilisée.

Le deuxième chapitre donne une étude bibliographique contenant des généralités sur le thiazole et un aperçu sur quelques dérivés du thiazole et leur activité.

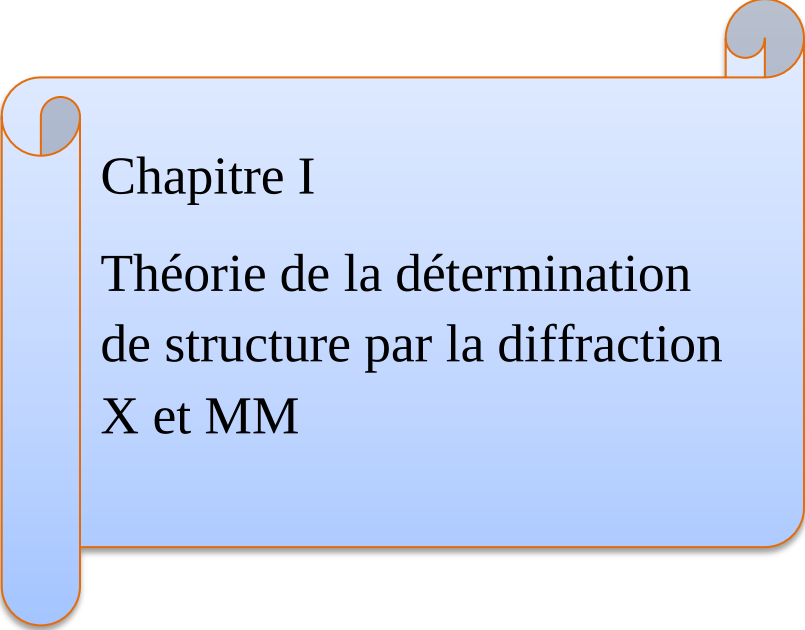
Dans le troisième chapitre, nous avant vu la détermination de la structure NVTPA par deux techniques : la technique de diffraction des rayons X et par modélisation moléculaire ou bien le calcule théorique, ainsi une analyse structurale détaillé..

Le dernier chapitre nous présentons différente propriété moléculaire tels que les charges atomiques de Mulliken, moment dipolaire, les orbitales moléculaires frontières et le potentiel électrostatique.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

Références

- [1] Hassan MF, Rauf A. Synthesis and study on the binding of thiazol-2(3H)-ylidine derivative with human serum albumin using spectroscopic and molecular docking methods. *Luminescence. The journal of biological and chemical Luminescence*, **2016**;4:1-10, DOI 10.1002/bio.3227.
- [2] R. RAHMANI. thèse de doctorat, université de Mostaganem, **2017**.
- [3] Yenamandra S. Prabhakar · V. Raja Solomon · Manish K. Gupta · S. B. Katti, Medicinal and Process Chemistry Division, Central Drug Research Institute, Lucknow-226 001, India, **(2006)** DOI 10.1007/7081_021.
- [4] H. N. Hong, H. J. Kim, A. Kim, S. Choi, Y. U. Kim, M.J. Cho, D. H. Choi, Tunable intrinsic semiconducting properties of diketopyrrolopyrrole-based copolymers with electron donating thiophene and electron accepting thiazole moieties, *Synthetic Metals*. 236 **(2018)**.
- [5] E. Whiting, M. R. Raje, J. Chauhan, P. T. Wilder, D. V. Eker, S. J. Hughes, N. G. Bowen, G. E.A. Vickers, I.C. Fenimore, S. Fletcher, Discovery of Mcl-1 inhibitors based on a thiazolidine-2,4-dione scaffold, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 28 **(2018)** 523.
- [6] A. HELAL, S. H. Kim, H-S. Kim, Thiazole sulfonamide based ratiometric fluorescent chemosensor with a large spectral shift for zinc sensing, *Tetrahedron*. 66 **(2010)** 9925-9932.
- [7] N.H BELKAFOUF, thèse de doctorat, Génie des procédés, Spécialité : Technologie, structure et propriétés des solides, université de Mostaganem
- [8] F.Z.FADEL, thèse magister, **Spécialité : Biotechnologie Option : cytochimie**, structure modélisation et simulation des macromolécules à intérêt agronomique et médical, université Oran, **2014**.
- [9] D. M. Khazins, B. L. Becker, Y. Diawara, R. D. Durst, B. B. He, S. A. Medved, V. Sedov, & T. A. Thorson, A parallel-Plate Resistive-Anode Gaseous Detector for X-ray Imaging, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 51, No. 3, 943-947, **2004**.
- [10] A.B.VOUFACK, thèse doctorat, Spécialité Physique, université de lorraine, **2018**.



Chapitre I

Théorie de la détermination
de structure par la diffraction
X et MM

I. Introduction

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

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

I.1 Théorie de la modélisation moléculaire

Grace au développement informatique de ces dernières années et à l'essor du calcul parallèle intensif en particulier, la modélisation moléculaire est devenue un véritable enjeu. En effet les systèmes moléculaires qui sont amenés à être étudiés tendent à devenir de plus en plus complexes.

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

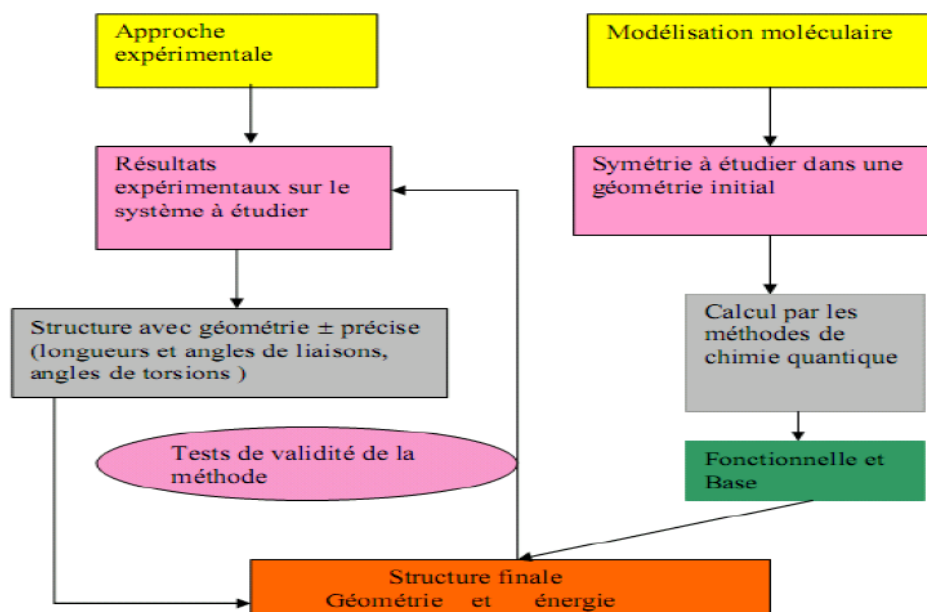


Figure I.1. Organigramme de la structure moléculaire

I.1.2 Equation de Schrödinger

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

$$\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi \quad \text{I.1}$$

Où

H : représente l'opérateur Hamiltonien non relativiste.

E : l'énergie totale.

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

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

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

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

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

M_A : la masse du noyau A.

r : la distance séparant les électrons.

R : la distance séparant les noyaux.

Z : charges des noyaux.

∇^2 : est le Laplacien.

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

ϵ_0 : est la constante de permittivité du vide.

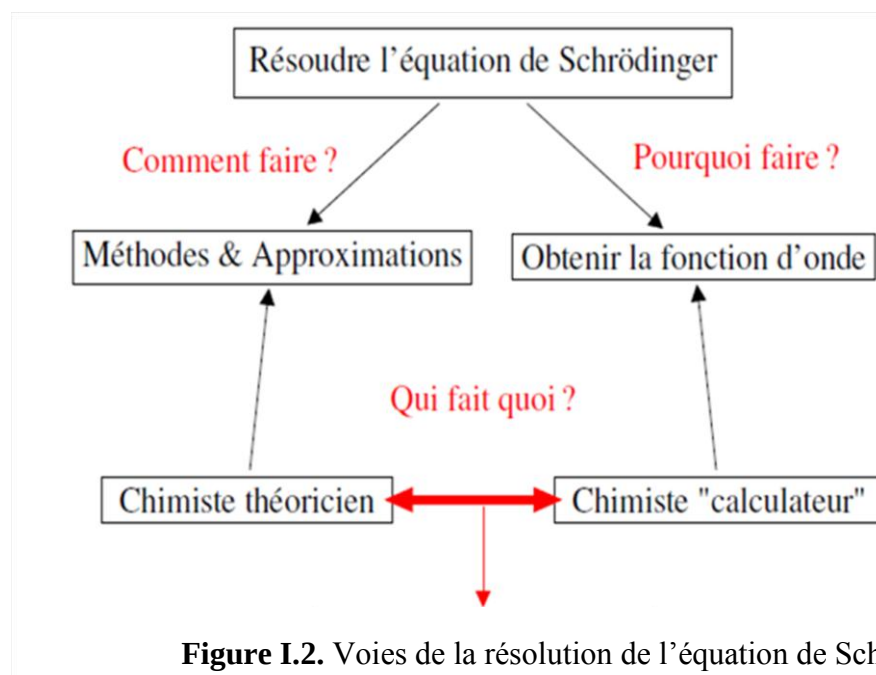


Figure I.2. Voies de la résolution de l'équation de Schrödinger

I.1.3 Les approximations fondamentales

I.1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

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

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

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

I.1.3.2 L'approximation orbitale

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

I.1.3.3 Approximation de Hartree-Fock

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

$$\Psi(1, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \phi_1\alpha(1)\phi_1\beta(1) \dots \phi_n\alpha(1)\phi_n\beta(1) \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \phi_1\alpha(n)\phi_1\beta(n) \dots \phi_n\alpha(n)\phi_n\beta(n) \end{bmatrix} \quad \text{I.4}$$

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

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

I.1.3.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

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

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

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

I.1.3.5 Principales méthodes de la DFT

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

Ces fonctionnelles apparaissent comme étant les plus fiables du moment.

➤ **Les fonctionnels hybrides**

De nos jours la classe de fonctionnelles la plus utilisée par chimistes est ce qu'on appelle les fonctionnels hybrides, La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham.

La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF; c'est la fonctionnelles « half and half » [11,12]. La fonctionnel hybride actuellement la plus utilisée est celle sous l'acronyme B3LYP [12,13]. Pour la partie échange, elle contient les fonctionnelles d'échange locale, d'échange de Becke et d'échange HF. Pour la partie corrélation elle utilise les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr. L'énergie totale d'échange corrélation de B3LYP peut être représentée par l'équation suivante [14].

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

Les valeurs suivantes pour les trois paramètres $a = 0.20$, $b = 0.72$, et $c = 0.81$ ont été déterminées par optimisation des énergies d'atomisation, énergies d'ionisation, affinités électroniques ou protoniques d'un ensemble de molécules tests. Ces paramètres peuvent également être considérés comme des paramètres variationnels.

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

I.2 Théorie de la diffraction des rayons X

I.2.1 Détermination de la structure par diffraction X

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen. En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ».

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à analyser l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau.



Figure I.3. Dispositif expérimental d'un diffractomètre.

Les ondes électromagnétiques utilisées lors des expériences de diffraction des rayons X par un monocristal, ont de courtes longueurs d'onde ($\sim 0.1 - 2.0 \text{ \AA}$). Comme l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la radiation utilisée est comparable à la taille d'un atome ainsi qu'aux distances interatomiques, la diffraction des rayons X permet de déterminer la structure d'un cristal [15], les rayons X (sur poudre) est une méthode d'analyse physico-chimique qualitative et quantitative. Cette technique permet de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un échantillon mais aussi de remonter à la structure du système analysé (paramètres de maille, positions atomique, ...).

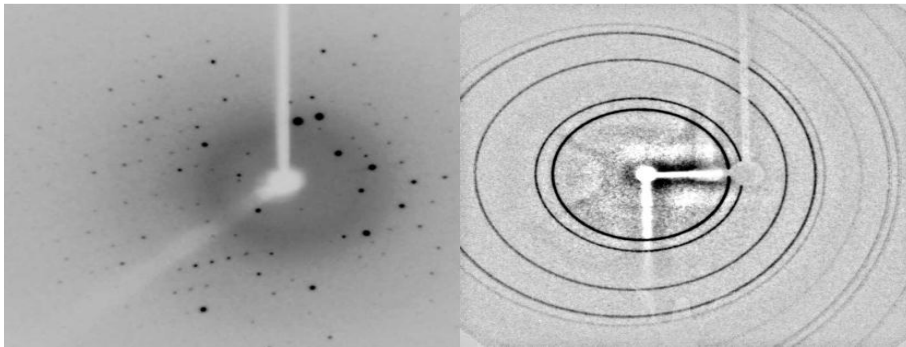


Figure I.4. Image obtenue lors d'une exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X.

I.2.2 Intensité diffractée

L'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière provoque une vibration des électrons des atomes. Cette vibration, qui est due au champ électrique associé au faisceau incident, est caractérisée par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde. Les nœuds du réseau cristallin constituent des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions bien déterminées.

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 :

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \lambda^3 r_0^2 \frac{V}{V_c} \frac{1}{\omega} [L] \times [P] \times [A] \times [T] \times [E] |F_{hkl}|^2 \quad \text{I.7}$$

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),

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

[**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.

Au niveau expérimental les mesures de ces intensités sont affectées de plusieurs erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction (polarisation et Lorentz), et les autres sont liées à la nature du cristal.

Pour comparer les intensités diffractées aux intensités calculées, il faut appliquer des corrections aux intensités mesurées.

- **Correction de Lorentz-polarisation** : Le facteur de Lorentz, dans le cas où le cristal tourne d'un angle 2θ . Les nœuds du réseau réciproque rencontrent la sphère d'Ewald avec des vitesses différentes.

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad \text{I.8}$$

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

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad \text{I.9}$$

- **Correction d'extinction** : L'extinction est un phénomène purement expérimental a pour effet d'affaiblir les réflexions fortes dues à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le cristal.

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I_{\text{mesurée}}}{Y} \quad \text{I.10}$$

Où :

Y : représente le coefficient d'extinction.

I.2.3 Loi de Bragg

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.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad \text{I.11}$$

Avec :

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

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

n : ordre de diffraction (nombre entier),

λ : longueur d'onde des rayons X,

Grâce à la mesure de toutes les intensités diffractées par un monocristal, il est possible de trouver la forme et la symétrie de la maille (groupe d'espace) ainsi que la position des atomes dans la maille. Une fois la position des atomes trouvée, il est facile de trouver les distances et les angles entre atomes. La symétrie de la maille nous informera sur les positions relatives des différents complexes présents dans la maille. Les interactions intra et intermoléculaires nous permettront une meilleure compréhension des propriétés macroscopiques du matériau [16].

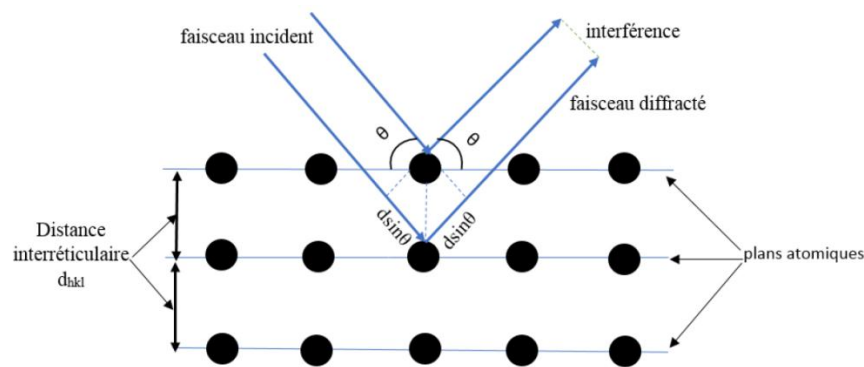


Figure I.5. Schéma descriptif de la loi de Bragg

Equations de Max von Laue connues comme :

$$\vec{a} \cdot \vec{H} = h, \vec{b} \cdot \vec{H} = k, \vec{c} \cdot \vec{H} = l \quad \text{I.12}$$

Dans laquelle h , k et l sont les indices de Miller qui représentent les coordonnées du vecteur de diffusion $\vec{H}$ dans l'espace réciproque dont les vecteurs de base sont $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ et $\vec{c}^*$. Ils remplissent les conditions $\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$ et $\vec{a} \cdot \vec{b}^* = \dots = \vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0$.

Les paramètres $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$, sont les vecteurs du réseau cristallin. Les indices de Miller définissent également les plans du réseau cristallin. Chaque plan est caractérisé par trois coordonnées fractionnaires $\frac{1}{h}$, $\frac{1}{k}$ et $\frac{1}{l}$ correspondant à leur intersection avec les axes de la maille élémentaire.

Un moyen simple de déterminer les conditions de diffraction est de considérer les conditions géométriques d'interférence constructives à partir des plans (hkl). Ces conditions sont pleinement

satisfaites par la loi de Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$ illustrée par la **Figure I.5**. Dans cette loi $d_{(hkl)}$ est la distance entre deux plans du réseau de la même famille tandis que λ est la longueur d'onde du faisceau des rayons X [17]. La relation entre λ et θ satisfait nécessairement les conditions de diffraction telles qu'on peut le voir sur la construction de la sphère d'Ewald donnée en **Figure I.6**.

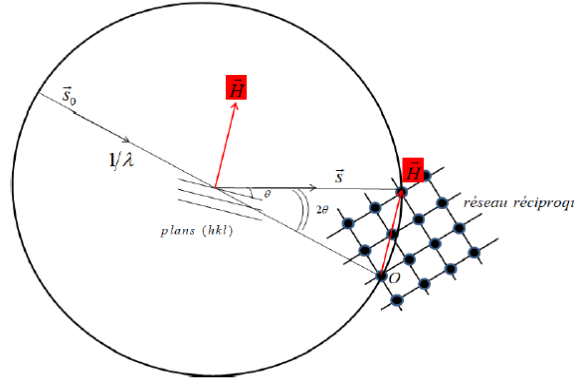


Figure I.6. Représentation de la sphère d'Ewald lors du processus de diffraction des rayons X

Sur cette sphère de rayon $\frac{1}{\lambda}$ le point O représente l'origine du réseau réciproque. Le vecteur unitaire $\vec{s}_0$ indique la direction du faisceau incident sur une rangée de plan (hkl) de l'échantillon irradié et le vecteur unitaire $\vec{s}$ indique celle du faisceau diffracté par ce dernier. Lorsque l'extrémité du vecteur de diffusion $\vec{H} = \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda}$ intercepte un nœud du réseau réciproque situé sur la sphère d'Ewald, un signal de diffraction apparaît à la surface du détecteur. Différents points du réseau réciproque sont emmenés dans les conditions de diffraction soit en faisant tourner le cristal, soit en maintenant la géométrie du système fixe tout en utilisant un large spectre de différentes longueurs d'ondes. Cette dernière méthode est celle de Laue.

I.2.4 Le facteur de structure

Facteur de structure, intensité diffractée Dans le calcul de l'amplitude diffractée par un cristal, le terme $M(h)$, transformée de Fourier du contenu atomique de la maille est le facteur de structure F_{hkl} . Il s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum_{j \in \text{cell}} f_j \exp(2i\pi(hx_j + lz_j)) \quad \text{I.13}$$

Où :

f_j : facteur de diffusion de l'atome j de coordonnées (x_j, y_j, z_j) . Pour les rayons X, f_j est le facteur de forme de l'atome, transformée de Fourier de sa densité électronique. Du fait de l'étendue du

nuage électronique dans l'espace direct, le facteur de forme va décroître rapidement en fonction de l'angle de Bragg de la réflexion (**hkl**).

Avec :

$\mathbf{g}_j = f_j \cdot T_j$ et $\mathbf{T}_j = \exp\left\{\frac{B_j(\sin^2\theta)}{\lambda^2}\right\}$ terme de Debye-Waller dans le cas de vibrations harmoniques isotropes. $B_j = 8\pi^2 (U_j^2)$ et (U_j^2) est le déplacement quadratique moyen de l'atome **j** [18].

I.2.5 Facteur de température

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

On l'appelle facteur de diffusion atomique. Ce facteur dépend de la nature chimique des atomes, de l'angle de diffraction **2θ** et de la longueur d'onde des rayons **X**.

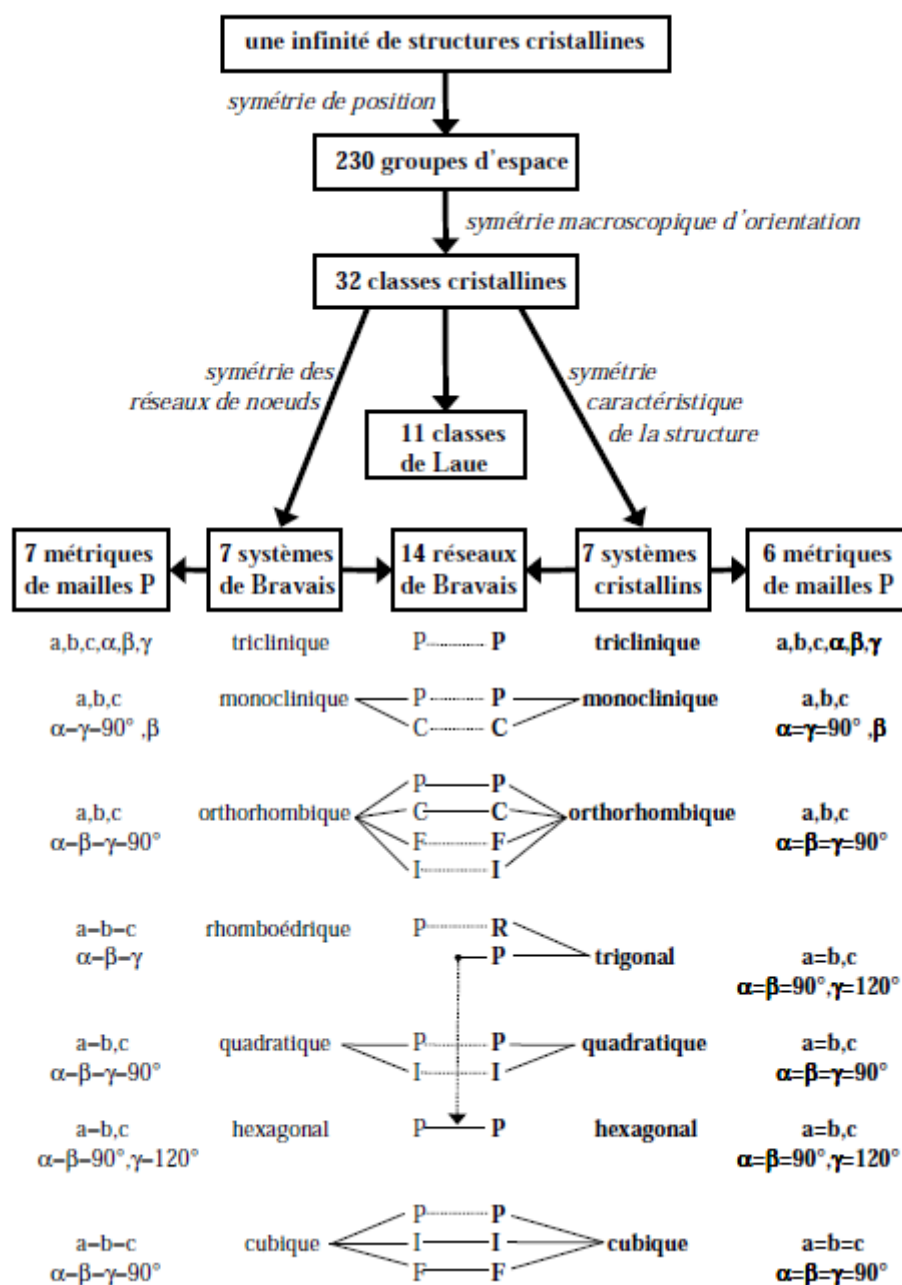
Pour chaque pseudo-atome, la distribution électronique associée suit sans déformation le mouvement du noyau et elle est donnée, en un point $\vec{r}$, pour une position donnée des noyaux du système diffusant par :

$$\rho(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{k,l} \rho_k(\vec{r} - \vec{R}_{kl}) \quad \text{I.14}$$

Où

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

Schéma I.1 une infinité de structure cristallines.



I.3 Logiciels utilisé

Gaussian basé sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian vous permet de pronostiquer les énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'anticiper leurs propriétés chimiques. Molécules et réactions peuvent être étudiées dans une gamme étendue de conditions non seulement pour des espèces stables ou des composés complexes mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition. Dans le monde scientifique, le programme Gaussian a permis de faire entrer la chimie quantique dans les

laboratoires de chimie, de biochimie, de biotechnologie, de physique et de pharmacologie [19]. De son histoire, ce logiciel est basé sur le travail de John Pople qui consistait à développer des simplifications dans l'équation de Schrödinger dans le but de la rendre aisément applicable à l'étude des molécules aussi bien simples que complexes.

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

En 1992, la théorie de Walter Kohn a été intégrée. Différentes approches de la chimie quantique ont été rajoutées depuis, 1992 à ce programme, notamment celle des fonctions de densité électronique de Walter Kohn [20].

Ce programme Gaussian09 a révolutionné les méthodes de travail : il a permis aux chercheurs de prévoir et de visualiser par le calcul et avec des images virtuelles l'évolution d'une réaction chimique sans passer par l'expérience [21].

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

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

I.3.1 La visualisation des molécules

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

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

Les progrès accomplis en informatique depuis une vingtaine d'années permettent à tout chimiste de visualiser des molécules en s'aidant d'un micro-ordinateur grâce à des programmes dont certains appartiennent au domaine public ou sont libres d'utilisation. Loin de se limiter à une simple représentation statique, ces programmes permettent de déplacer la molécule en trois

dimensions et d'afficher les principaux paramètres moléculaires : distances interatomiques, angles entre les liaisons, rayons de Van der Waals etc.

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

I.3.2 GaussView

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

I.3.3 Gaussian 09

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

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

Par ailleurs, **Gaussian** vous permet de modéliser :

- la réactivité et des spectres de grosses molécules (plus particulièrement avec la méthode ONIOM)
- les propriétés magnétiques (déplacement chimiques, constantes de couplage RMN, ...)

- des rotations optiques de molécules chirales, les énergies grâce aux méthodes simples Hartree-Fock et Coupled Cluster. D'autre part **Gaussian** vous ouvre aussi la possibilité d'affiner vos analyses grâce à des méthodes de haute-précision telles que G3 et CBS-QB3.
- les spectres de vibrations (Raman pré et non résonantes), les couplages vibration/rotation [22].

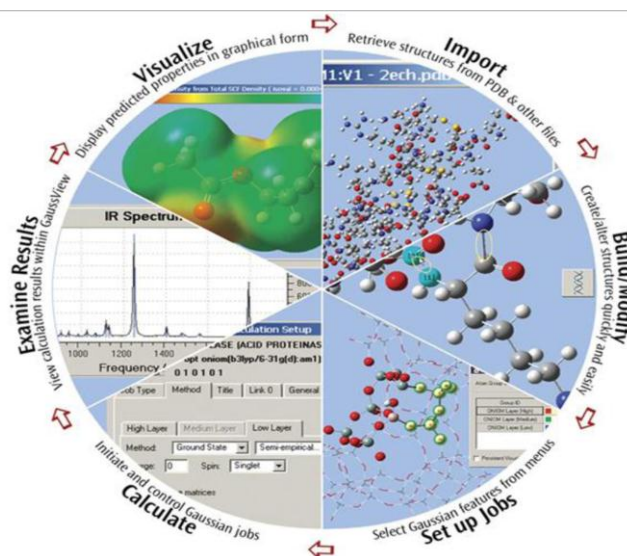


Figure I.7. Cycle de l'étude d'une molécule par modélisation moléculaire.

I.3.4 Types de bases

Il existe bon nombre de bases de Gaussiennes possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et collaborateurs (Hehre et al. 1980). La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de coeur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de Gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six Gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 Gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

La base 6-31G(d) ou 6-311G(d P) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions **d** a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, jeu de fonctions **p** a été ajouté aux hydrogènes (H) [23].

Tableau I.2. Quelques jeux de bases utilisés dans Gaussian.

Basis set	Appliqué sur	Fonctions de Polarisation	Fonctions de Diffusion
STO-3G	H-Xe	*	+
3-21G	H-Xe	* or **	
6-21G	H-Cl	(d)	
4-31G	H-Ne	(d) or (d,p)	
6-31G	H-Kr	(3df, 3pd)	++
6-311G	H-Kr	(3df, 3pd)	++
D95	H-Cl	(3df, 3pd)	++
D95V	□	(d) or (d,p)	++
SHC	H-Ne	*	
CEP-4G	H-Cl	*	
CEP-31G	H-Rn	*	
CEP-121G	H-Rn	*	
LanL2MB	H-Rn		
LanL2DZ	H-Ba,La-Bi		
SDD	H, Li-Ba,La-Bi All but Fr and Ra		

I.4 Conclusion

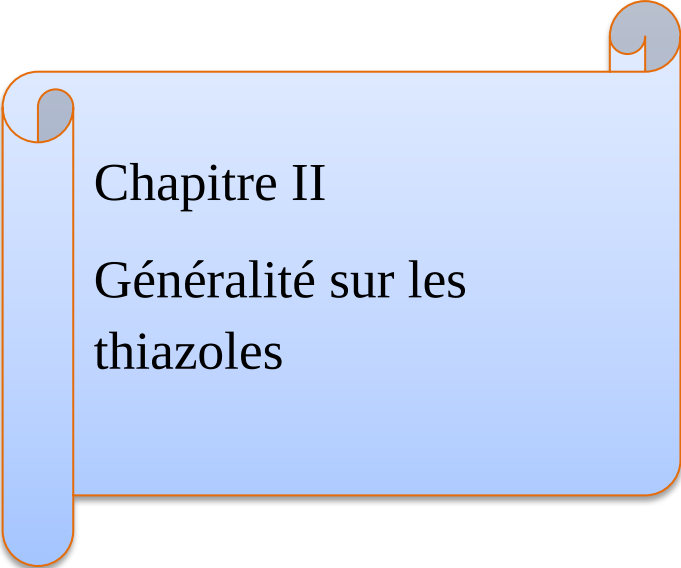
Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons,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

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

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

Références

- [1] N. Bohr. *Phil. Mag.* I, 26:1, **1913**.
- [2] N. Bohr. *Phil. Mag.* I, 26:857, **1913**.
- [3] A. BAHNES, Mémoire de Magister en Physique, Universitaire d'Oran, **2014**.
- [4] J. Debord, **2004**. Introduction à la modélisation moléculaire, 37-41.
- [5] E. Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig*, 79, pp.361, 489, 734, **1926**.
- [6] Born, M.; Oppenheimer, R.; *Ann. Physik*; **1927**; 84; 457.
- [7] THIBAUT. Delahay. Thèse de doctorat en optique et milieux dilués. Université de Reims Champagne-Ardenne : U.F.R. Sciences exactes et naturelles, **2014**, 37.
- [8] A. DJAFRI. Thèse doctorat, université de Mostaganem, **2018**.
- [9] W. Z. Pauli; *Ann. Physik*, **1925**, 31, 765.
- [10] Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev.*; **1965**; 140-1133.
- [11] Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*; **1964**; 136-864.
- [12] Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*; **1993**; 98; 1372.
- [13] Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*; **1993**; 98; 5648.
- [14] H. MADDI. Mémoire de magister, Université de Constantine, **2014**.
- [15] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.
- [16] V. ARISTE BOLIVARD, thèse de doctorat, université de Lorraine. Paris, **2018**.
- [17] J. L. Martin, A. George, Traité des matériaux. Caractérisation expérimentale des matériaux II, presses polytechniques et universitaires romandes, **1998**.
- [18] S. Catherine, Laboratoire de Chimie, École Normale Supérieure de Lyon, **2009**.
- [19] P. Bordet, Collection SFN 9 1-17 C_ EDP Sciences, Les Ulis, DOI: 10.1051/sfn:2008002, Institut Néel, CNRS-UJF, BP. 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France (**2008**).
- [20] A. BOUKAOU, mémoire de magister, université Constantine, **2005**.
- [21] Hohenberg P, Kohn W (1964) Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* 136: 864-871
- [22] S. KELLOU, mémoire de magister, université Constantine, **2009**.
- [23] F. Z. FADEL, mémoire de magister, université, **+2014**.



Chapitre II

Généralité sur les thiazoles

II.1 Introduction

Le noyau thiazolique se retrouve dans de nombreux produits naturels, ainsi que dans divers produits pharmaceutiques. Par exemple, certains dérivés de l'acide 4-arylthiazole-5-ylacétique ont été montrés avoir une forte activité anti-inflammatoire. D'autre part, les 4,5,6,7-tétrahydrothiazolo[4,5-b]pyridines comportant le motif amonithiazole ont aussi montré une activité antioxydante [1].

Thiazole est un composé présent à l'état naturel aussi dans l'huile de sésame et le poulet [2].

Les thiazoles ont été utilisés pour créer de nouveaux motifs de reconnaissance pour l'interaction avec les ions métalliques divalents et trivalents dans les sidérophores ou les antibiotiques [2]. La **figure II.1** montre la structure du cycle thiazole et ses principaux dérivés.

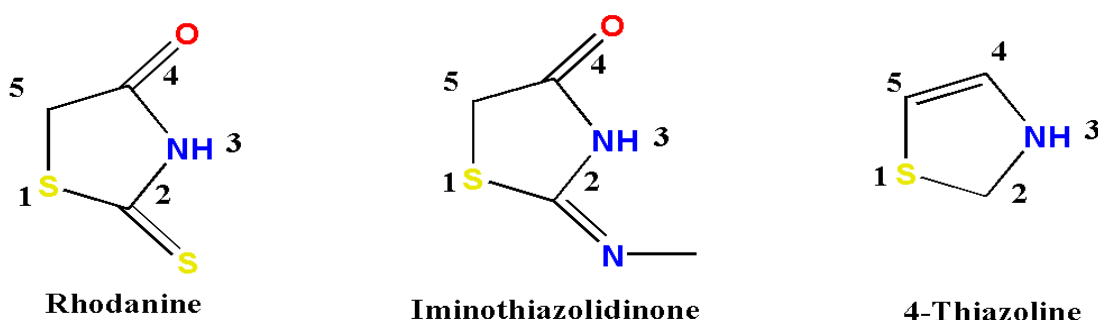
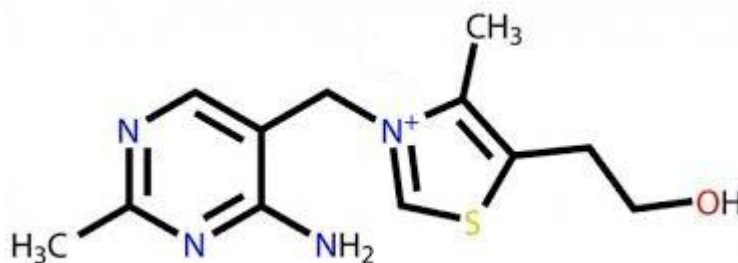


Figure II.1. La structure du thiazole et ses principaux dérivés.

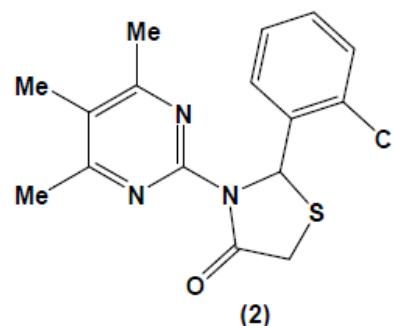
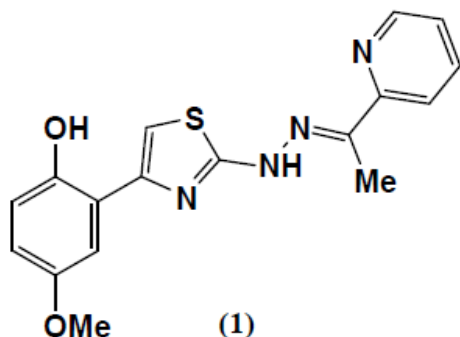
II.2 Les Thiazole

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



FigureII.2. Structure de la vitamine B1 (Thiamine).

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



Anti tuberculose

Anti VIH

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

II.2.1 Structure des thiazoles

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

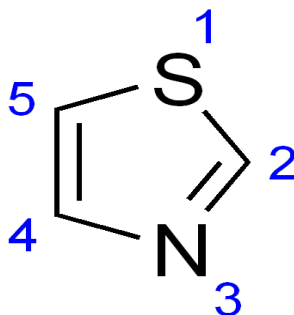


Figure II.4. Structure du thiazole.

Tableau II.1. Données générale de cycle thiazolique.

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

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

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

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

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

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

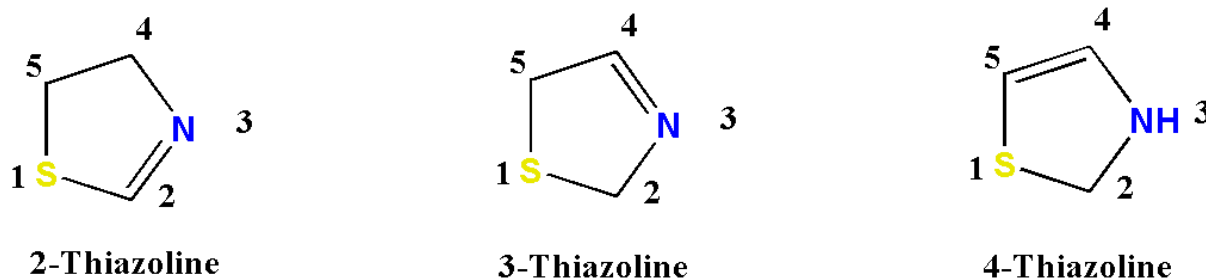


Figure II.5. Structure des isomères du cycle thiazoline.

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

II.3. Préparation de dérivés thiazoliques

II.3.1 Synthèse de Hantzsch

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

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

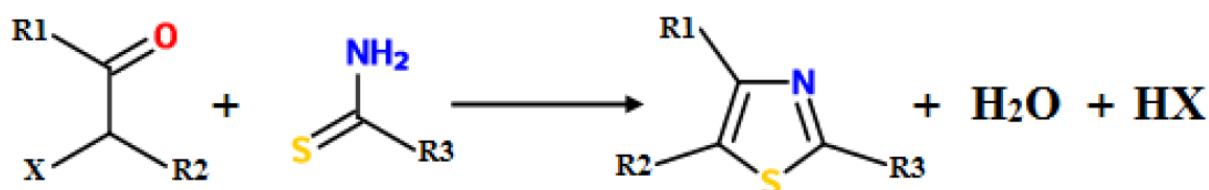


Figure.II.6. la synthèse de Hantzsch.

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

II.3.2. Réaction de Dodson, King et Lavacek

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

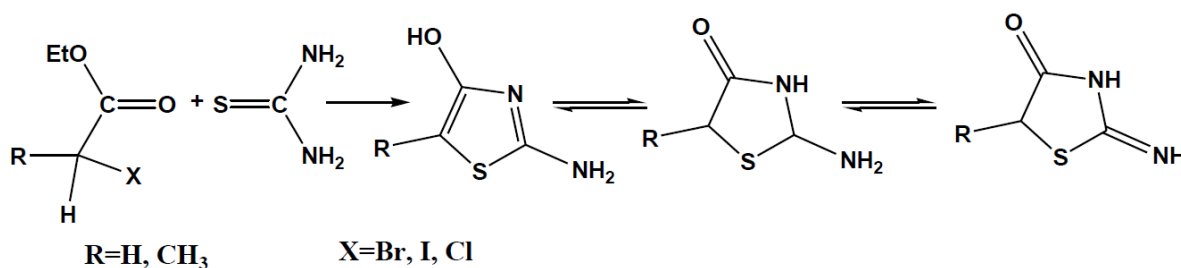


Figure.II.7. la synthèse de Dodson, King et Lavacek.

II.3.3 Réaction de Mane

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

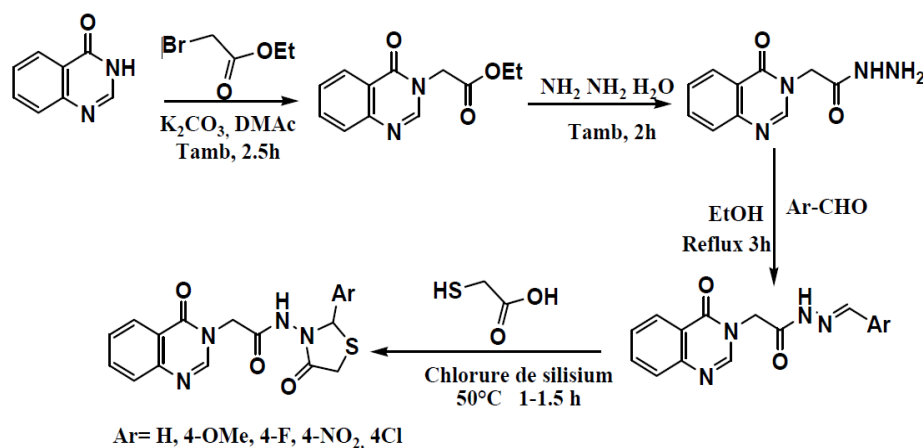


Figure.II.8. la synthèse Mane.

II.4.4 Synthèse de Gouvêa

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

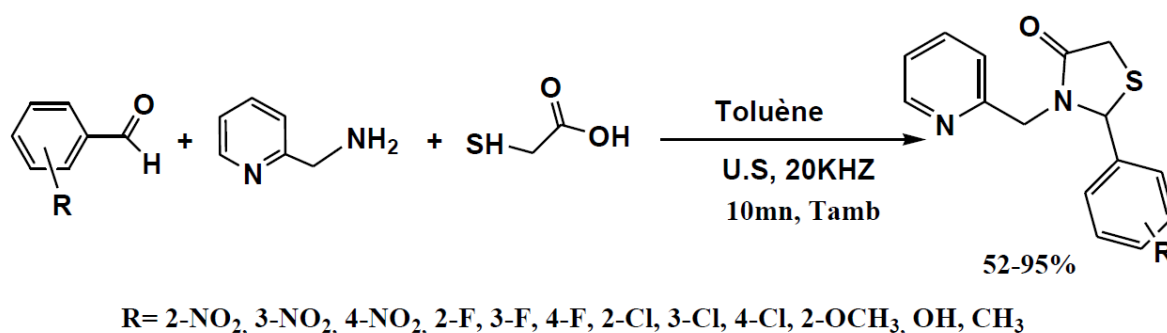


Figure.II.9. la synthèse de Gouvêa.

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

II.4 Domaines d'application

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

II.4.1 Activité biologique

• Hétérocycle thiazoline

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

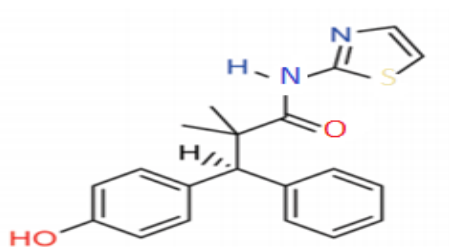


Figure.II.10. Anti-inflammatoire [10].

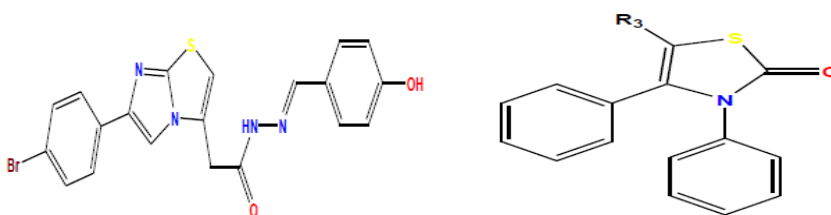


Figure.II.11. Anti- Anticancéreuse [11].

II.4.2 Activité photovoltaïque

• Hétérocycle thiazolidinone

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

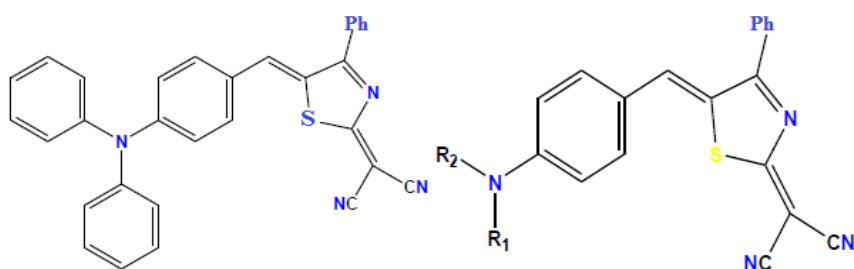


Figure.II.12. Cellule hétérojonction [12].

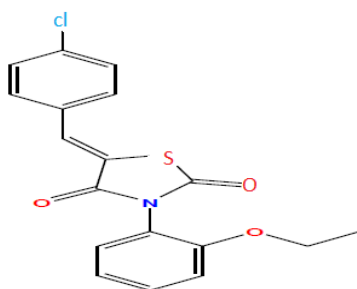


Figure.II.13. Couche tampon [13]

II.4.3 Activité optique non linéaire

Thiazolidinone sont ainsi prometteurs dans le domaine de l'optique non linéaire en raison de leurs applications dans le traitement du signal optique et le stockage d'informations [14].

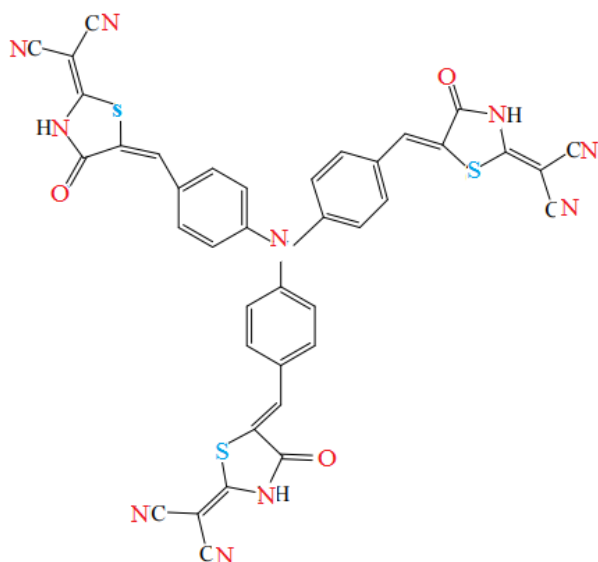


Figure.II.14. la formule de dérive de rhodanines [15].

II.5 Conclusion

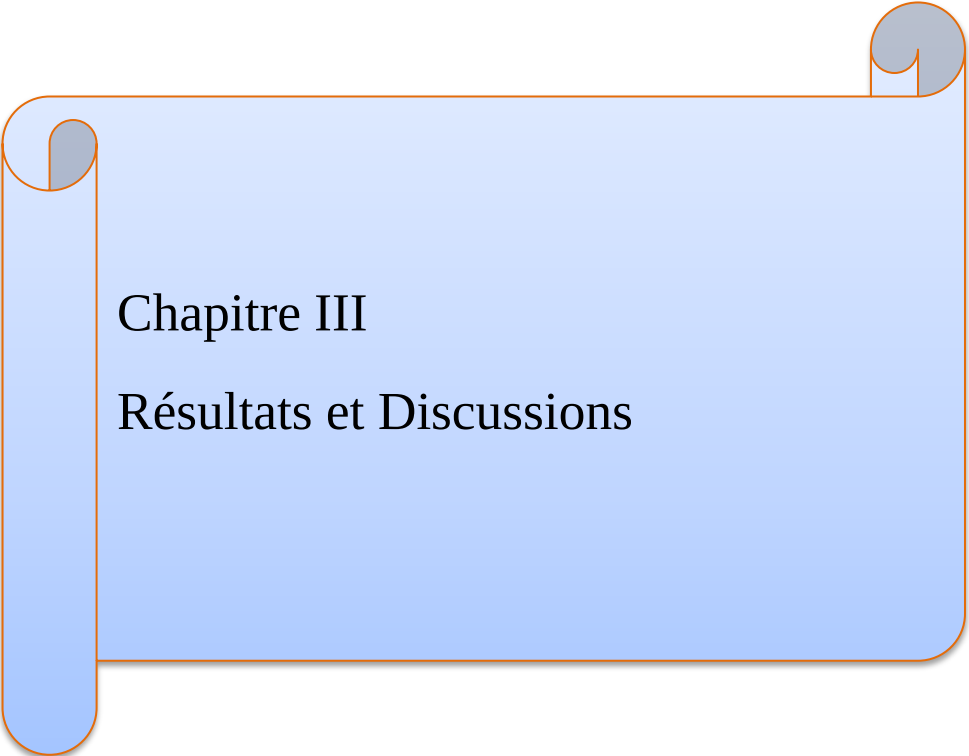
Dans cette recherche bibliographique, nous avons mentionné les différentes familles des de la thiazolidinone, leurs dérivés et leurs applications et différentes méthodes pour la synthèse des dérivés.

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

Références

- [1] Zhanjie. X, Thèse de doctorat, l'université de lorraine, **2014**.
- [2] M. K. Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved. Reproduction of any materials from the site is strictly forbidden without permission. Sigma-Aldrich Products are sold exclusively through Sigma-Aldrich, Inc. Copyright Consent, Site Use Terms, Privacy, **2021**.
- [3] R. RAHMANI, Thèse de doctorat, université de Mostaganem, **2017**.
- [4] A. DJAFRI, Thèse de doctorat, université de Mostaganem, **2018**.
- [5] A. Hantzsch; *Ann.* **1888**, 31. 249.
- [6] V. Trauman; *Ann.Chem.*, **1888**, 29, 3.
- [7] R. M. Dodson, L. C. King, *J. Amer. Chem. Soc.*; **1945**, 69, 2242.
- [8] L. C. King, R. H. Lavacek, *J. Amer. Chem. Soc.*; **1950**, 72, 3722.
- [9] J. R. Mali, U.R. Pratap, P. D. Netankar, R. A. Mane; *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50 5025–5027.
- [10] D. P. Gouvêa, V. D. O. Bareo, J. Bosenbecker, B. B. Drawanz, P.D. Neuenfeldt, G.M. Siqueira, W. Cunico; *Ultrasonics Sonochemistry*, **2012**, 19, 1127.
- [11] Yang B V., Weinstein DS, Doweyko LM, et al. Dimethyl-diphenyl-propanamide derivatives as nonsteroidal dissociated glucocorticoid receptor agonists. *J Med Chem.* **2010**; 53(23):8241-8251. doi:10.1021/jm100957a.
- [12] Z. Y. Liu, Y. M. Wang, Z.R Li, J. D Jiang, D. W Boykin. Synthesis and anticancer activity of novel 3,4-diarylthiazol-2(3H)-ones (imines). *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 19 (**2009**) 5661-5664.
- [13] K. W Chen, C-W Huang, S-Y Lin, Y-H Liu, T. Chatterjee, W-Y Hung, S-W Liu, K-T. Wonga, Merocyanines for vacuum-deposited small-molecule organic solar cells, *Organic Electronics* 26 (**2015**) 319–326.

- [14] A.S. Yapi, L. Toumi, Y. Lare, G.M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Djafri, M. Morsli, A. Khelil, M.A. Del Valle, J-C. Bernède, on the influence of the exciton-blocking layer on the organic multilayer cells properties, The European Physical Journal Applied Physics. 50 **(2010)** 30403–30411.
- [15] K. TOUBL, Thèse de doctorat, université d’Oran, **2016**.



Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Plusieurs méthodes et logiciels ont prouvé leur efficacité pour réussir dans les différentes étapes du processus de résolution structurale à partir des données de la diffraction X par les monocristaux.

Généralement, la résolution d'une structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X se fait soit : par la méthode de Patterson ou par la méthode directe (résolution des problèmes de phase des réflexions). Ceci conduit à un model partiel ou complait qui sera affiné et complété en utilisant la méthode de moindres carrés. Au cours des affinements on doit minimiser le facteur de reliabilité R définies par :

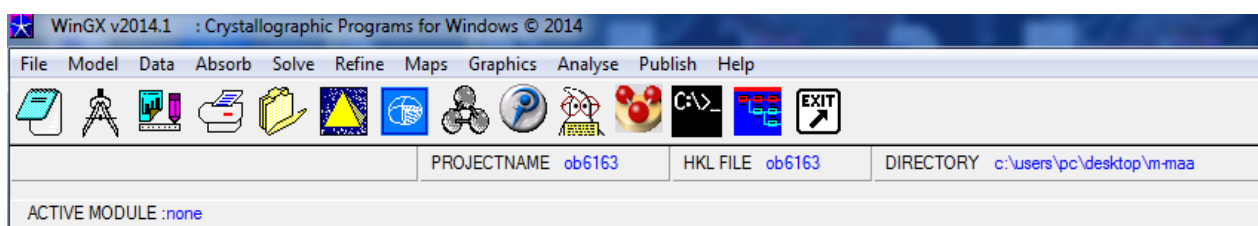
$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad \text{III.1}$$

III.2 Détermination de la structure

III.2.1 Logiciel WINGX

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

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



File : éditeur de texte et de fichier.

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

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

Absorb : logiciels de correction d'absorption.

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

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

Maps : calcul de la synthèse de Fourier.

Graphics : logiciels de dessin.

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

Publish : crée le fichier **xxxx.cif** nécessaire pour la publication dans Acta Cryst.

Help : aide des logiciels.

III.2.2 Resolution structurale de la molecule NVTPA

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

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

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

III.2.2.1 Possibilités du programme SHELX

SHELX comporte un ensemble de programme qui permettant:

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

III.2.2.2 Description des commandes du programme SHELXS

SHELX-97 comprend les cinq programmes exécutables suivants:

SHELXS: Pour la résolution structurale par la fonction de Patterson et par les Méthodes directes.

SHELXL: Pour l'affinement des structures (SHELXH pour l'affinement des trop Larges structures).

CIFTAB: Pour l'affichages des résultats dans le format CIF.

SHELXA: Pour la correction d'absorption.

SHELXPRO: Programme d'interface pour les protéines.

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

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

b-Le fichier name.ins C'est un fichier d'instructions dans lequel sont respectées les conditions suivantes:

- Toutes les instructions dans débutent avec un mot de quatre caractères (ou moins).
- Les chiffres et toute autre information suivant un format libre.
- L'instruction désirée peut être écrite en majuscule ou en minuscule.
- Des interlignes peuvent être ajoutés pour améliorer la lisibilité.
- Tous les caractères après '!' Ou '=' dans une ligne d'instruction sont ignorés. Les instructions TITL, CELL, ZERR, LATT, SYMM, SFAC et UNIT doivent être données dans cet ordre; et toutes les instructions complémentaires doivent être insérées entre UNIT et la dernière instruction, qui est toujours HKLF [5].

La résolution de la structure par le programme SHELXS-97 qui à nous conduisons à connaître de manière approchée la position des atomes de la maille élémentaire et obtenir les coordonnées de tous les atomes de la molécule, sauf les atomes hydrogènes n'ont pas été générés. L'objectif de l'affinement de la structure est pour rechercher les meilleures positions des atomes et sa description consiste à donner les coordonnées atomiques fractionnaires [6].

C-Instructions générales du fichier "nom.ins"

TITL : Titre attribué à la structure étudiée.

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

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

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

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

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

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

L.S : Nombre de cycles d'affinement (Least-squares).

OMIT : Supprimer les mauvaises réflexions.

ANIS : Introduction du caractère anisotrope.

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

HKLF : Lire les paramètres h, k, l, Fo, σ (Fo) avec σ (Fo) est l'erreur commise sur Fo.

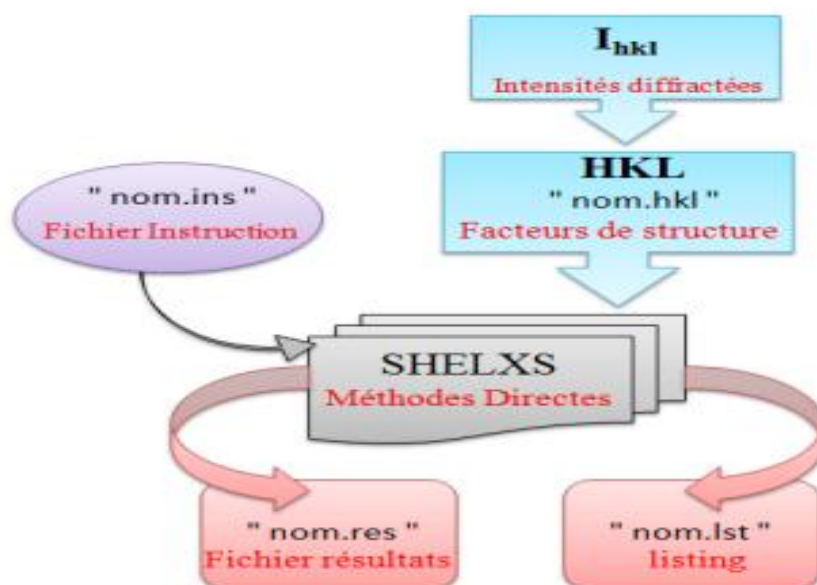


Figure III.1 Schéma d'exécution du programme SHELXS.

III.3 Détermination du motif Z dans la molécule

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

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

M: Masse moléculaire;

V: Volume de la maille;

N: Nombre d'Avogadro;

ρ : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par :

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

Avec :



$$a = 20.7903 \text{ (12) \AA}, b = 7.6802 \text{ \AA} \text{ et } c = 25.5284 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.00^\circ, \beta = 94.664^\circ \text{ et } \gamma = 90.00^\circ$$

$$\text{Soit } V = 4062.72 \text{ (17) \AA}^3$$

La masse moléculaire du composé étant :

$$M = 409.44 \text{ g/mole} \text{ On trouve: } Z = 8$$

III.4 Détermination du groupe d'espace

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

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

Le groupe d'espace étant alors **I2/a**.

Les opérations de symétrie donnent la représentation suivante :

Groupe d'espace : I 2/a

Système cristallin : Monoclinique

Groupe ponctuel : 2/m.

III.5 Données cristallographique et condition expérimentales

Le composé étudié est nommé (N-{4-Acetyl-5-[2-(2-nitro-phenyl)-vinyl]-[1,3,4]thiadiazolidin-2-yl}-N-phenyl-acetamide) dont la formule chimique est $C_{20}H_{17}N_4O_4S$, sa masse volumique étant de 1.339 g/cm^3 il se cristallise à température 293 K (2).

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

Tableau III.1. Paramètres cristallographiques des conditions expérimentaux.

Paramètre de la molécule	
Formule chimique	$C_{20}H_{17}N_4O_4S$
Masse moléculaire (g/mole)	409.44
Température	293 (2)
Paramètres de la maille	
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	I 2/a
a	20.7903 (12) Å
b	7.6802 (3) Å
c	25.5284 (15) Å
α	90°
β	94.664° (5)
γ	90°
V	4062.72 (17) Å ³
Z	8
Données d'enregistrement	
μ	0.193
F(000)	1704.0
Θ range for data correction	1.60°-27.15°
h,k,l	$-23 \leq h \leq 23, -9 \leq k \leq 9, -32 \leq l \leq 32$
Nombre de mesuré, indépendante et observé [$I > 2s(I)$] de reflections	17177, 4478, 2689
R_{int}	0.0522
$(\text{Sin } \theta/\lambda)_{\text{max}}$	0.6421
$R[F^2 > 2s(F^2)], wR(F^2), S$	0.0419, 0.01292, 0.580
Nombre de réflexions mesurées	44478
Nombre de paramètres	264
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	0.236, -0.0227
Densité (g/cm^3)	1.339 g/cm^3
Longueur d'onde	0.71073

III.6 Affinement structurale de la molécule NVTPA

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

Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x,y,z, paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou anisotropes (U_{aniso}) et occupation statique des sites cristallographiques) ont

été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure, à l'aide du programme SHELXL-97 [7] implanté dans le logiciel WINGX.

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

Affinement des atomes non hydrogènes ;

Recherche des atomes d'hydrogènes ;

Affinement de la structure complète ;

Géométrie de la molécule.

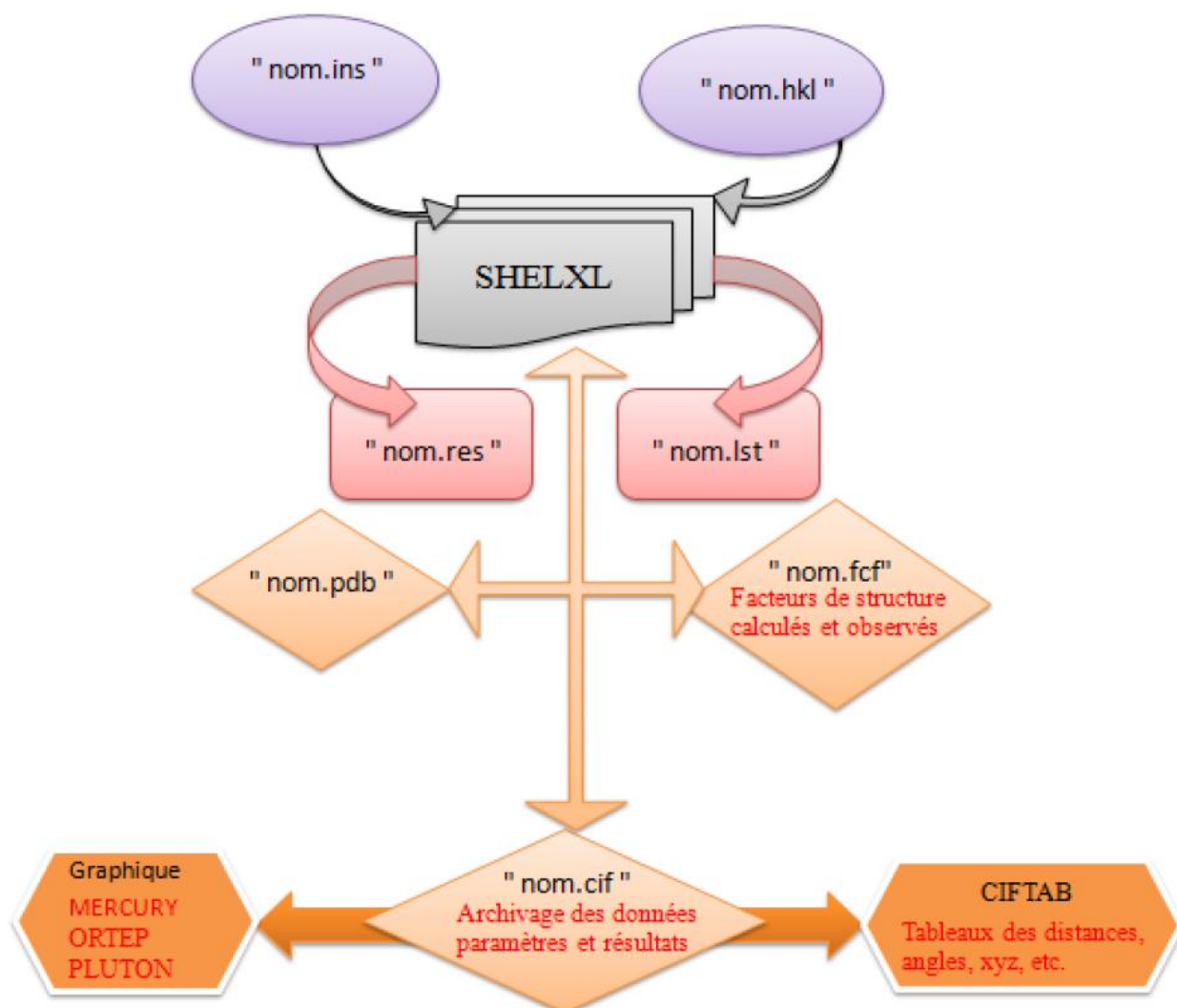


Figure III.2. Schéma d'exécution du programme SHELXL.

La diffraction des Rayon X apporte des indications sur la dynamique des molécules dans les cristaux. En parallèle les déplacements atomiques observés et décrits par les ellipsoïdes de vibration sont les résultantes des vibrations internes et externes de ces molécules [8].

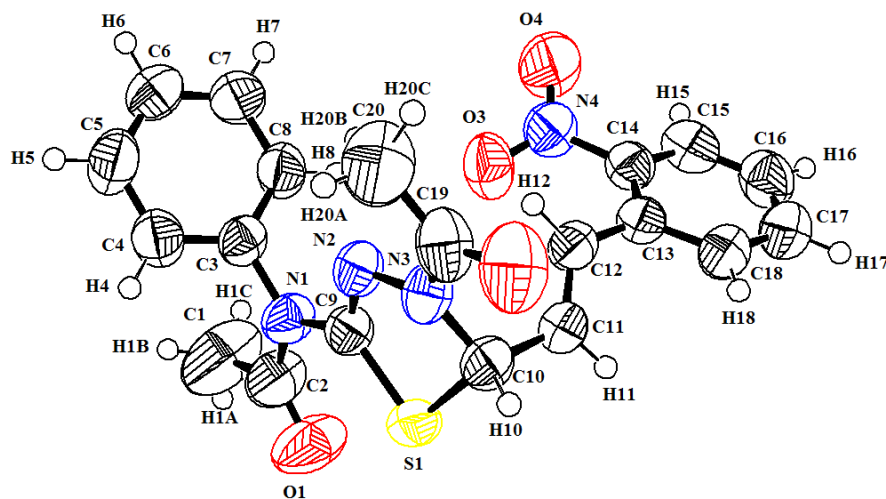


Figure.III.3. Structure obtenue après l'affinement structural avec les labels des atomes.

Les nouvelles positions atomiques obtenues à la fin de l'affinement sont regroupées dans le **tableau III.2**.

tableau III.2 Parametre positionnele des atomes hydrogenes de la molécule

Atome	x	y	z	U
H(12)	0.60821	0.10360	0.32603	0.06236
H(11)	0.58424	0.30480	0.23808	0.06403
H(10)	0.48553	0.36141	0.27386	0.06647
H(15)	0.81996	-0.05755	0.28373	0.07999
H(4)	0.54860	0.62910	0.51023	0.07973
H(8)	0.68115	0.32873	0.45002	0.07831
H(18)	0.62321	0.06127	0.19378	0.07715
H(6)	0.64348	0.26952	0.59992	0.08220
H(16)	0.80550	-0.09985	0.19389	0.08934
H(7)	0.69913	0.18898	0.53002	0.08517
H(5)	0.56888	0.48947	0.59090	0.09266
H(17)	0.70644	-0.04629	0.15024	0.08964
H(20A)	0.50465	0.06851	0.42350	0.14677
H(20B)	0.45777	-0.07168	0.39707	0.14677
H(20C)	0.43014	0.10364	0.41729	0.14677
H(1A)	0.64470	0.84191	0.48888	0.19495
H(1B)	0.68377	0.93676	0.44730	0.19495

Tableau III.3 Parametre d'agitation thermique anisotrope de la molécule.

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
S(1)	0.0729(4)	0.0533(3)	0.0519(3)	0.0086(3)	-0.0099(3)	0.0023(2)
N(2)	0.052(1)	0.058(1)	0.046(1)	-0.007(1)	0.000(1)	-0.005(1)
O(3)	0.080(1)	0.091(1)	0.071(1)	0.006(1)	-0.003(1)	-0.026(1)
N(3)	0.051(1)	0.064(1)	0.047(1)	-0.008(1)	-0.002(1)	-0.009(1)
N(1)	0.067(1)	0.054(1)	0.048(1)	-0.009(1)	-0.007(1)	0.000(1)
O(2)	0.085(1)	0.101(2)	0.087(1)	-0.030(1)	-0.003(1)	-0.032(1)
N(4)	0.061(1)	0.071(1)	0.065(1)	0.000(1)	-0.009(1)	-0.006(1)
C(12)	0.056(1)	0.054(1)	0.045(1)	-0.002(1)	0.003(1)	0.003(1)
O(1)	0.187(3)	0.064(1)	0.077(1)	-0.035(1)	-0.027(1)	0.015(1)
O(4)	0.107(2)	0.123(2)	0.082(1)	0.036(1)	-0.029(1)	-0.009(1)
C(13)	0.057(1)	0.046(1)	0.051(1)	-0.001(1)	0.004(1)	0.001(1)
C(11)	0.060(1)	0.056(1)	0.043(1)	0.002(1)	0.001(1)	-0.001(1)
C(9)	0.052(1)	0.051(1)	0.047(1)	0.001(1)	-0.002(1)	-0.004(1)
C(14)	0.059(1)	0.049(1)	0.057(1)	-0.003(1)	0.003(1)	-0.001(1)
C(3)	0.054(1)	0.054(1)	0.045(1)	-0.005(1)	-0.003(1)	-0.004(1)
C(10)	0.054(1)	0.062(1)	0.048(1)	0.004(1)	-0.008(1)	-0.004(1)
C(15)	0.055(1)	0.060(1)	0.085(2)	0.000(1)	0.009(1)	0.001(1)
C(4)	0.066(1)	0.073(2)	0.060(1)	0.012(1)	0.000(1)	-0.009(1)
C(8)	0.067(1)	0.076(2)	0.052(1)	0.013(1)	0.002(1)	-0.006(1)
C(19)	0.058(1)	0.072(1)	0.069(1)	-0.014(1)	0.008(1)	-0.020(1)
C(18)	0.071(2)	0.069(1)	0.052(1)	0.006(1)	0.004(1)	0.000(1)
C(6)	0.072(2)	0.079(2)	0.053(1)	-0.003(1)	-0.004(1)	0.006(1)
C(16)	0.078(2)	0.071(2)	0.078(2)	0.005(1)	0.027(1)	-0.003(1)
C(7)	0.077(2)	0.074(2)	0.059(1)	0.015(1)	-0.008(1)	0.001(1)
C(5)	0.074(2)	0.105(2)	0.054(1)	0.009(2)	0.014(1)	-0.003(1)
C(2)	0.112(2)	0.061(1)	0.064(2)	-0.023(2)	-0.008(1)	0.000(1)
C(17)	0.090(2)	0.079(2)	0.057(1)	0.008(1)	0.015(1)	0.000(1)
C(20)	0.117(3)	0.084(2)	0.096(2)	-0.044(2)	0.029(2)	-0.012(2)
C(1)	0.191(4)	0.107(3)	0.086(2)	-0.082(3)	-0.031(2)	0.003(2)

III.7 Modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire est une technique permettant, non seulement de représenter les propriétés et les réactions chimiques mais aussi de manipuler les modèles des structures en deux ou trois dimensions.

Les principaux objectifs de la modélisation moléculaire sont :

- Visualisation infographique et dessin des molécules à partir des données structurales.
- Obtention d'informations sur les mouvements des molécules et sur leurs énergies.
- Détermination des géométries moléculaires.
- Reproduction et prédiction qualitative des propriétés des molécules et des

macromolécules.

- Corrélation entre les propriétés et les structures.

Le travail que nous avons réalisé dans cette partie concerne l'étude théorique des propriétés structurales d'un nouveau composé organique de la famille des thiazolidinones, il s'agit du composé NVTPA. Les calculs étant effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Nous avons fait des calculs d'optimisation de géométrie des molécules étudiées. Ces calculs sont de différents degré de précision, il s'agit de calculs la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-311G(d,p) à l'aide du programme SHELXS.

III.8 Etude de la géométrie de la molécule NVTPA

Les paramètres géométriques et les paramètres cristallographiques de la structure la plus stable de cette molécule déterminés théoriquement à l'aide de fonctionnelle B3LYP obtenus par diffraction des rayons X sont reportés dans les tableaux ci-dessous.

La numérotation des différents atomes de la molécule NVTPA (N-{4-Acetyl-5-[2-(2-nitro-phenyl)-vinyl]-[1, 3,4] thiadiazolidin-2-yl]-N-phenyl-acetamide) est donnée dans la Figure III.4 comme suite :

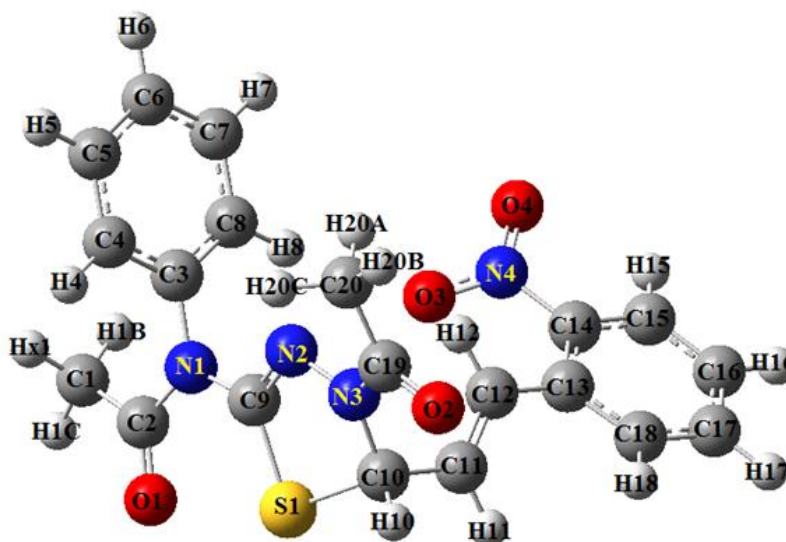


Figure III.4. Structure optimale de la molécule NVTPA obtenue avec la méthode B3LYP/6-311G(d,p).

III.9 géométrie de la molécule NVTPA

Les résultats des coordonnées des positions atomiques x_i , y_i , z_i à partir de la résolution de la structure, la disposition des atomes les uns par rapport aux autres est la plus intéressante dans le domaine cristallographique.

Les paramètres géométriques tels que les distances, les angles de valence et les angles de torsion de la molécule étudiée sont regroupés dans les tableaux III.4, III.5 et III.6, respectivement.

III.9.1 Longueur de liaison

La molécule est constituée de particules mobiles et une liaison chimique doit être vue comme un assemblage dynamique. Tout comme les électrons liés à un atome sont animés d'un mouvement autour du noyau, deux atomes liés ne restent pas à distance fixe : la longueur de la liaison chimique varie dans des proportions non négligeables. Dans une vision mécanique et classique, on peut l'assimiler à un ressort dont la longueur oscille au cours du temps. On dit qu'elle est animée d'un mouvement de vibration.

Pour comprendre cet aspect dynamique, on peut adopter un point de vue classique dans lequel on assimile les deux atomes à un ressort.

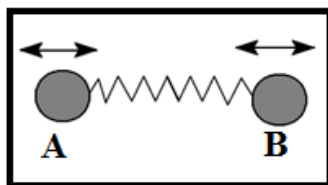


Figure III.5 Elongation entre deux atomes.

Tableau III.4. Longueurs de liaisons(Å) de la molécule NVTPA.

Angle de liaison					
Distance (Å)	DRX	DFT/6-311G(D,P)	Distance (Å)	DRX	DFT/6-311G(D,P)
S(1)–C(9)	1.752(3)	1.788	N(2)–N(3)	1.399(3)	1.386
N(2)–C(9)	1.282(3)	1.283	O(3)–N(4)	1.213(3)	1.228
N(3)–C(10)	1.456(3)	1.458	N(3)–C(19)	1.352(4)	1.383
N(1)–C(9)	1.410(3)	1.399	N(1)–C(3)	1.446(3)	1.449
N(1)–C(2)	1.377(4)	1.399	O(2)–C(19)	1.223(4)	1.218
N(4)–O(4)	1.219(4)	1.223	N(4)–C(14)	1.463(4)	1.477
C(12)–C(11)	1.321(4)	1.335	C(12)–C(13)	1.465(4)	1.472
C(13)–C(14)	1.398(4)	1.409	O(1)–C(2)	1.207(4)	1.215
C(14)–C(15)	1.381(4)	1.393	C(13)–C(18)	1.402(4)	1.405
C(3)–C(8)	1.367(4)	1.393	C(11)–C(10)	1.488(4)	1.502
C(19)–C(20)	1.494(5)	1.512	C(3)–C(4)	1.377(4)	1.392
C(18)–C(17)	1.374(4)	1.405	C(15)–C(16)	1.373(5)	1.387
C(6)–C(7)	1.364(4)	1.394	C(4)–C(5)	1.395(4)	1.393
C(2)–C(1)	1.499(6)	1.512	C(8)–C(7)	1.381(4)	1.393

La longueurs des liaisons entre les atomes (C-C) (O-C) et (N-C) dépasse pas 1,50(Å),il y a un déferance de 0.01(Å) par rapport a l'analyer par DRX. les longueurs de liaison (S-C) = 1.725(Å), il y a un déferance de 0.03(Å) parpourt a l'analyer par DRX, les longueurs entre les liaisons (N-N) et (O-N) dépasse pas 1.40(Å), il y a un déferance de 0.01(Å) parpourt a l'analyer par DRX.

III.9.2 Angles de valence

L'angle valenciel caractérisant l'orientation mutuelle de deux liaisons covalentes (A-B, A-C) est l'angle déterminé par les droites passant le noyau de l'atome central (A) et ceux des deux atomes voisins (B,C).

Les angles et longueurs de liaison peuvent être déduits de l'analyse des spectres de diffraction des rayons X.

le produit scalaire entre deux vecteurs $\overrightarrow{AB}$ et $\overrightarrow{AC}$ est donnée par :

$$\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} = AB \cdot AC \cos \gamma$$

$$\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} = a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C$$

Avec :

$\Delta x_B, \Delta y_B, \Delta z_B$ Sont les coordonnées de AB, $\Delta x_C, \Delta y_C, \Delta z_C$ sont les coordonnées de AC.

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

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C}{AB \cdot AC}$$

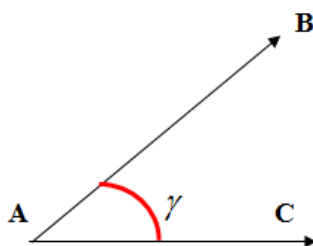


Figure III.6. Représentation des angles de valence.

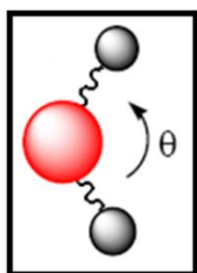


Figure III.7. Déformation des angles de valence.

Tableau III.5. Angles de valence(Å) de la molécule **NVTPA** obtenu.

angles de valence(°)					
Distance (Å)	DRX	DFT/6-311G(D,P)	Distance (Å)	DRX	DFT/6-311G(D,P)
N(3)–N(2)–C(9)	108.7(2)	110.9	N(2)–N(3)–C(10)	115.8(2)	121.9
N(2)–N(3)–C(19)	121.4(2)	121.9	C(10)–N(3)–C(19)	122.4(2)	121.7
C(9)–N(1)–C(3)	116.9(2)	117.4	C(9)–N(1)–C(2)	121.1(2)	120.8
C(3)–N(1)–C(2)	122.0(2)	121.8	O(3)–N(4)–O(4)	122.4(3)	124.3
O(3)–N(4)–C(14)	119.5(3)	117.8	O(4)–N(4)–C(14)	118.0(3)	117.9
C(13)–C(12)–C(11)	123.0(2)	124.1	C(12)–C(13)–C(14)	124.5(2)	124.1
C(12)–C(13)–C(18)	120.2(3)	120.2	C(14)–C(13)–C(18)	115.3(3)	115.9
S(1)–C(9)–N(1)	122.9(2)	122.5	C(12)–C(11)–C(10)	125.7(2)	124.3
N(4)–C(14)–C(13)	120.2(2)	121.2	S(1)–C(9)–N(2)	118.9(2)	122.5
C(13)–C(14)–C(15)	123.2(3)	122.7	N(2)–C(9)–N(1)	118.2(2)	120.2
N(1)–C(3)–C(8)	120.0(2)	119.9	N(4)–C(14)–C(15)	116.6(3)	116.1
N(3)–C(10)–C(11)	113.9(2)	114.4	N(1)–C(3)–C(4)	119.4(3)	119.4
C(4)–C(3)–C(8)	120.6(3)	120.8	C(14)–C(15)–C(16)	119.2(3)	119.6
C(3)–C(4)–C(5)	119.1(3)	119.6	O(2)–C(19)–C(20)	123.3(3)	124.0
C(3)–C(8)–C(7)	119.4(3)	119.2	C(13)–C(18)–C(17)	121.7(3)	122.0
N(3)–C(19)–O(2)	119.2(3)	120.1	N(3)–C(19)–C(20)	117.5(3)	115.9
C(7)–C(6)–C(5)	120.0(3)	120.0	C(8)–C(7)–C(6)	120.7(3)	119.2
C(15)–C(16)–C(17)	119.6(3)	119.3	C(4)–C(5)–C(6)	120.2(3)	120.1
N(1)–C(2)–O(1)	121.2(3)	121.0	N(1)–C(2)–C(1)	117.5(3)	116.9
O(1)–C(2)–C(1)	121.4(3)	122.2	C(18)–C(17)–C(16)	120.9(3)	120.4

Le **tableau III.5** représente les valeurs des angles de valence et leurs erreurs. On observe que, les angles formés par les différents atomes de carbones du cycle Car-Car-Car varient autour de la valeur moyenne de 120°.une déférence ou un écart de 1.7° est trouvé par rapport aux résultats expérimentaux (DRX) sur les angles de liaison et de 0.66° de l'angle par rapport aux résultats de calcul théorique de la base 6-311G(d p).

III.9.3 Angle de torsion

Les angles de torsion, encore appelés angles dièdres. Une distance de liaison est déterminée par 2 atomes, un angle de liaison par 3 atomes (intersection de 2 liaisons), et un angle dièdre par 4 atomes (intersection de 3 liaisons). Deux droites séquents définissant un plan, trois liaisons consécutives définissent deux plans dont l'angle d'intersection constitue un ange dièdre. L'angle a mesure la rotation des atomes A et D autour de la liaison BC. L'angle est fermé ($\alpha = 0^\circ$) quand A et D sont éclipsés. L'angle est ouvert dès qu'a prend une valeur non nulle, positive ou

négative. Le plus grand décalage des atomes A et D correspond à l'ouverture maximum de l'angle $\alpha = 180^\circ$.

$$\cos \varphi = \frac{(\overline{AB} \cdot \overline{BC})(\overline{BC} \cdot \overline{CD})}{AB(BC)^2 \cdot CD \sin \theta \cdot \sin \theta'}$$

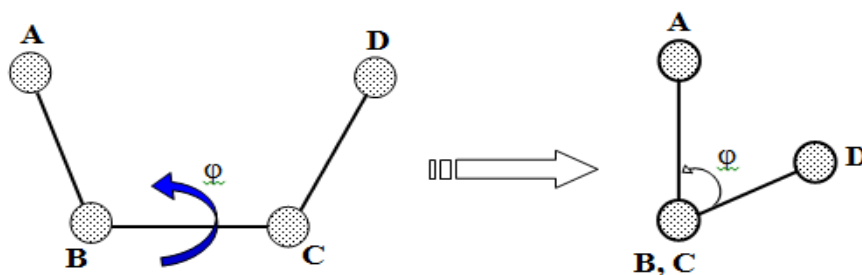


Figure III.8. Schéma descriptif d'un angle de torsion.

Tableau III.6. Angles de valence ($^\circ$) de la molécule NVTFA .

Angle de torsion		
Distance ($^\circ$)	DRX	DFT/6-311G(d,p)
N(3)–N(2)–C(9)–S(1)	0.5	1.7
N(3)–N(2)–C(9)–N(1)	-179.9	-177.0
C(9)–N(2)–N(3)–C(10)	19.3	17.1
C(9)–N(2)–N(3)–C(19)	-168.1	-159.2
N(2)–N(3)–C(10)–C(11)	90.8	93.7
N(2)–N(3)–C(19)–O(2)	-177.7	177.7
N(2)–N(3)–C(19)–C(20)	2.6	-2.3
C(1)–N(3)–C(19)–O(2)	-5.6	1.6
C(19)–N(3)–C(10)–C(11)	-81.7	-89.9
C(10)–N(3)–C(19)–C(20)	174.7	-178.4
C(3)–N(1)–C(9)–S(1)	-178.2	-171.9
C(3)–N(1)–C(9)–N(2)	2.2	6.7
C(9)–N(1)–C(3)–C(4)	-104.7	-98.6
C(9)–N(1)–C(3)–C(8)	75.4	81.3
C(2)–N(1)–C(9)–S(1)	2.1	8.9
C(2)–N(1)–C(9)–N(2)	-177.6	-172.5
C(9)–N(1)–C(2)–O(1)	4.8	5.4
C(9)–N(1)–C(2)–C(1)	-174.3	-174.1
C(3)–N(1)–C(2)–O(1)	-174.9	-173.8
C(2)–N(1)–C(3)–C(4)	75.0	80.7
C(2)–N(1)–C(3)–C(8)	-104.9	-99.5
C(3)–N(1)–C(2)–C(1)	6.0	6.7
O(3)–N(4)–C(14)–C(13)	-30.4	-23.2

Suite tableau III.6		
O(3)–N(4)–C(14)–C(15)	148.8	154.7
O(4)–N(4)–C(14)–C(13)	150.6	158.0
O(4)–N(4)–C(14)–C(15)	-30.2	-24.1
C(11)–C(12)–C(13)–C(14)	139.7	141.9
C(13)–C(12)–C(11)–C(10)	-176.1	-179.2
C(11)–C(12)–C(13)–C(18)	-40.5	-41.4
C(12)–C(13)–C(14)–N(4)	0.7	-5.6
C(12)–C(13)–C(14)–C(15)	-178.5	176.8
C(12)–C(13)–C(18)–C(17)	178.6	-178.1
C(18)–C(13)–C(14)–N(4)	-179.0	177.6
C(18)–C(13)–C(14)–C(15)	1.8	-0.2
C(14)–C(13)–C(18)–C(17)	-1.7	-1.1
C(12)–C(11)–C(10)–N(3)	-9.4	-13.8
N(4)–C(14)–C(15)–C(16)	-179.4	-176.8
C(13)–C(14)–C(15)–C(16)	-0.2	1.1
N(1)–C(3)–C(4)–C(5)	-179.0	-178.7
N(1)–C(3)–C(8)–C(7)	179.6	179.0
C(4)–C(3)–C(8)–C(7)	-0.3	-1.1
C(8)–C(3)–C(4)–C(5)	0.9	1.3
C(14)–C(15)–C(16)–C(17)	-1.6	-0.8
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	-0.9	-0.6
C(3)–C(8)–C(7)–C(6)	-0.3	0.2
C(13)–C(18)–C(17)–C(16)	0.0	1.4
C(7)–C(6)–C(5)–C(4)	0.4	-0.3
C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	0.2	0.4
C(15)–C(16)–C(17)–C(18)	1.7	-0.4

III.10 Liaisons hydrogènes

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.

III.10.1 Nature de la liaison : Elle consiste essentiellement dans l'interaction entre deux molécules :

- 1 molécule possédant un atome donneur d'électrons (O, N, F)
- 1 molécule possédant un atome H accepteur d'électrons (OH, NH₂)

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

Les liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires ou intermoléculaires [9]. 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 hétéro nucléaires.

III.10.2 Les différents types de liaison hydrogène

La distance entre les deux atomes électronégatifs est en rapport inverse avec le type de liaison. Cette dernière est faible et tend vers l'interaction de Van der Waals quand la distance est grande. La plus courte liaison hydrogène tend vers la liaison covalente [10].

Les liaisons hydrogènes peuvent être classées dans trois catégories différentes:

❖ Liaisons hydrogènes fortes

Elles sont formées quand il y a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur.

❖ Liaisons hydrogènes modérées

Elles sont formées entre un donneur et un accepteur généralement neutres. Ce sont des liaisons les plus connues en chimie et dans la nature. On les considère comme des liaisons hydrogènes normales.

❖ Liaisons hydrogènes faibles

Elles sont formées quand l'atome d'hydrogène est lié par covalence à un atome légèrement plus électro-négatif, elles peuvent aussi se former lorsque l'atome accepteur possède des électrons π . L'énergie des liaisons hydrogènes faibles est comparable à celle de l'interaction Van der Waals.



Figure. III.9. Les trois paramètres géométriques.

Tableau.III.7. Liaisons hydrogènes.

Liaisons	D-H-A	D-H	D-A	H-A	Equivalent positions
C ₈ -H ₈ ...O ₃	162.58	0.93	3.42	2.52	x,y,z
C ₂₀ -H _{20A} ...N ₂	102.99	0.96	2.78	2.40	x,y,z
C ₁₂ -H ₁₂ ...O ₁	139.16	0.93	3.24	2.48	x,+y-1,+z
C ₁₅ -H ₁₅ ...O ₂	160.91	0.93	3.52	2.63	x+1/2,-y,+z
C ₁ -H _{1B} ...O ₃	152.67	0.96	3.70	2.82	x,+y+1,+z
C ₁ -H _{1B} ...O ₄	121.85	0.96	3.52	2.91	x,+y+1,+z

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

Plus l'interaction H•••A est forte plus l'angle D-H•••A est grand (proche de 180°) et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit (proche de 90°) [11]. La force d'une liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif.

L'ensemble des liaisons hydrogène est responsable de l'empilement moléculaire.

III.11 Empilement moléculaire

Chaque composé chimique est constitué d'un groupe d'atomes. À l'état solide, chaque molécule s'associe à ses voisines pour créer un empilement géométrique de telle façon que toute autre structure ou empilement demanderait un surcroît d'énergie pour obtenir l'édifice solide (à l'équilibre). En d'autres termes, l'édifice solide atteint est celui de moindre énergie.

Ces empilements moléculaires sont tout à fait en accord avec la suggestion de la multiplicité de chaque maille cristalline (nombre de molécule proposé au début de la détermination structurale) et avec le choix des éléments de symétrie (les éléments de symétrie sélectionnés lors de l'étape de la détermination du groupe d'espace). Pour cela les arrangements périodiques correspondants au composé permettent de confirmer la construction de nouveau cristal moléculaire organique.

La figure III.10. illustre l'empilement moléculaire de molécule (N-{4-Acetyl-5-[2-(2-nitro-phenyl)-vinyl]-[1, 3,4] thiadiazolidin-2-yl}-N-phenyl-acetamide), organiques analysés a été assuré par des liaisons intermoléculaires de type hydrogène créées entre les groupements moléculaires qui présentent une certaine différence d'électronégativité. La cohésion des systèmes cristallins étudiés a renforcé par ce type de liaisons chimiques, dans la maille.

Cette représentation montre qu'il y a huit molécules par maille élémentaire ($Z=8$) qui est en accord avec le type du groupe d'espace ($I2/a$) et le système centrosymétrique.

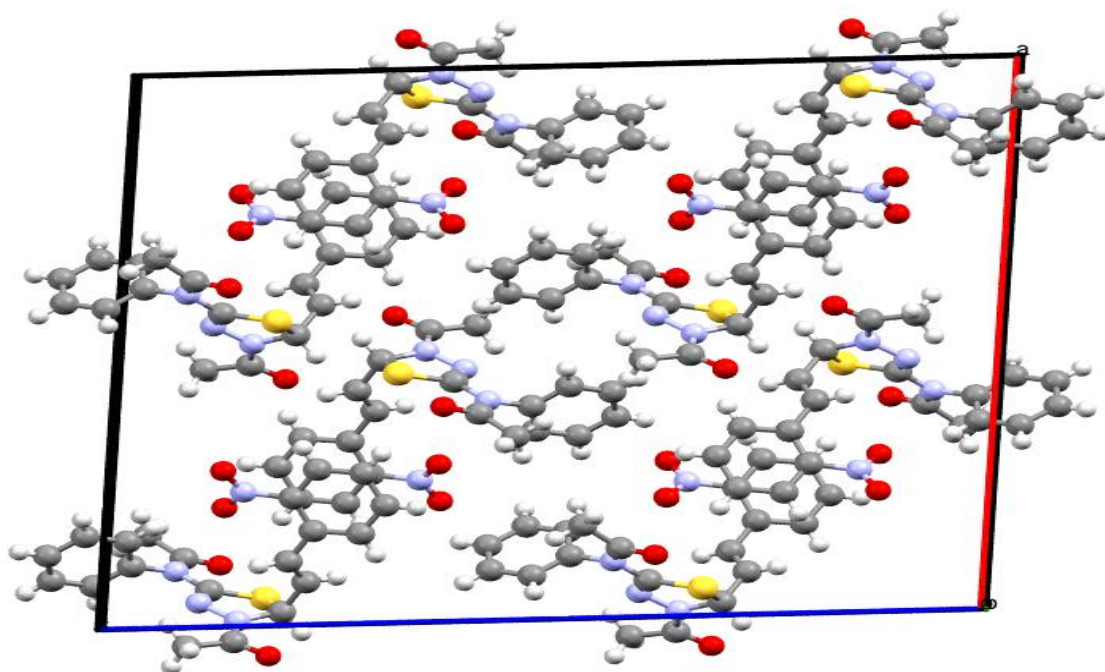


Figure III.10. Empilement moléculaire (Crystalpacking) de la molécule NVTPA.

III.12 Conclusion

Notre structure cristalline N-{4-Acetyl-5-[2-(2-nitro-phenyl)-vinyl]-[1,3,4]thiadiazolidin-2-yl}-N-phenyl-acetamide a été résolue à la température ambiante (293 K). La structure montre un monomère de formule $C_{20}H_{17}N_4O_4S$ qui cristallise dans le groupe d'espace $\frac{I2}{a}$, du système monoclinique avec les paramètres

$$a = 20.7903 \text{ \AA}, b = 7.6820 \text{ \AA} \text{ et } c = 25.5284 \text{ \AA} \quad \alpha = 90.00^\circ, \beta = 94.664^\circ \text{ et } \gamma = 90.00^\circ$$

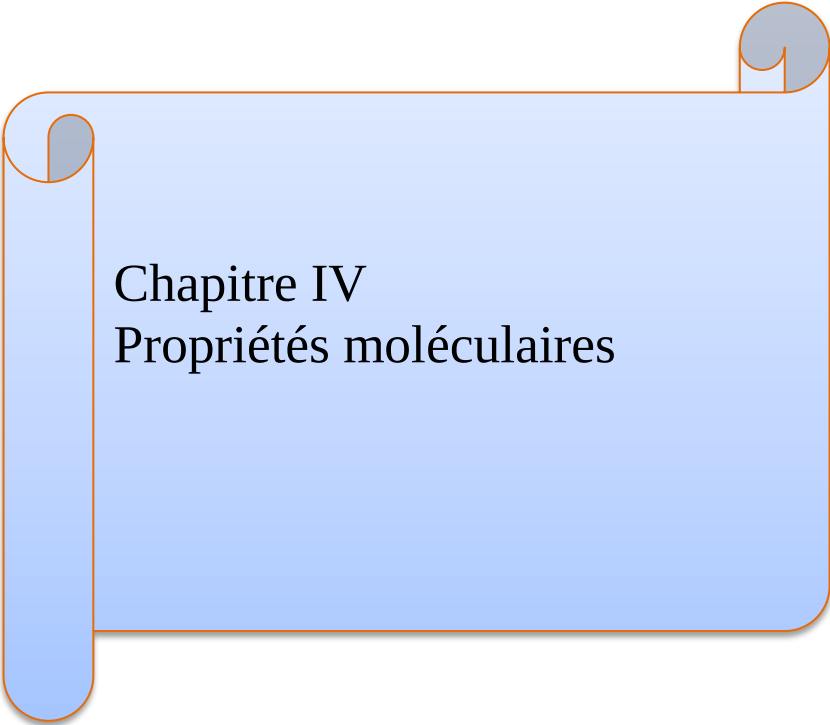
$$V = 4062.72 \text{ \AA}^3 \text{ Z}=8.$$

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

- Le mode d'enchaînement des atomes tel qu'il est décrit par la formule de structure.
- Les caractères stéréochimiques (conformation et configuration).
- Les valeurs des paramètres géométriques, longueurs de liaison et angle de valences. Ces valeurs renseignent sur la nature des liaisons chimiques dans la molécule et, par conséquent, sur sa structure électronique.

Références

- [1] L. J. Farrugia. WINGX version 1.64. 036, J. Appl. Cryst. 32, **(1999)**, 832-838.
- [2] G. S. Pawley. J. Appl. Cryst., 14, 357 **(1981)**.
- [3] B. SOUHILA, thèse de Magistère en Chimie, université mentouri constantine, **2012**.
- [4] SHELXL-97-Program for Crystal Structure Refinement (Release 97-2) G.M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, **1998**.
- [5] Ch. TRIFA, Synthèse, thèse de Magistère en chimie option : cristallographie, université mentouri constantine, **2005**.
- [6] N. khelloule , thèse de doctorat , université Mostaganem, **2017**.
- [7] Sheldrick, G. M., SHELXL-97, a program for crystal structure refinement; university of Gottingen, Germany, (2015).
- [8] R. bahoussi, thèse de doctorat, université Mostaganem , **2017**.
- [9] George, Jeffrey, **(1997)**. An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press, Inc
- [10] H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart and K. M. Dieter J. Comp. Chem., Vol. 11, No 1- 82-87, **1987**.
- [11] Y.MEGROUSS, Génie des procédés spécialité : sciences des matériaux, université de Mostaganem, **2017**.



Chapitre IV

Propriétés moléculaires

IV.1 Introduction

Les recherches de nouveaux composés organiques (chimiques ou biochimiques) sont aujourd'hui souvent associées à une étude par modélisation moléculaire.

La modélisation moléculaire peut être définie comme une application de l'informatique pour créer, manipuler, calculer et prédire les structures moléculaires et les propriétés associées [1].

Une analyse sous forme quantitative est donnée ici en termes de décomposition de la population électronique en "populations atomiques brutes" partielles et totales [2].

Dans cette partie du travail, nous allons étudier les propriétés moléculaires du composé $C_{20}H_{17}N_4O_4S_1$ telles que : les charges de Mulliken, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire, les Orbitales moléculaires frontières. Cette étude permettra de visualiser la distribution de charges dans ce type de molécules et de déduire les sites électrophiles et nucléophiles ce qui conduit à faire l'étude du transfert de charge dans cette molécule. Cette étude permettra aussi de comparer la valeur et l'orientation du moment dipolaire obtenue en utilisant la méthode DFT/B3LYP avec la base 6-311G (d, p) et l'expérimental.

IV.2 Charge de Mulliken

En 1910, Robert Andrews Millikan (1868-1953) publie les résultats d'une expérience qui démontre la quantification de la charge électrique ainsi que la valeur élémentaire de la charge qu'il a ainsi obtenue. Cela lui vaut d'ailleurs le Prix Nobel de 1923.

À l'origine, son expérience consiste à pulvériser de fines gouttes d'huile électrisées dans un champ électrique uniforme généré par deux plaques métalliques maintenues à des potentiels différents. Les gouttelettes se retrouvent alors soumises à des forces bien connues dont la gravité, la force visqueuse de l'air qui a vite fait de stabiliser la vitesse ainsi que la force électrique qu'on peut varier en changeant la différence de potentiel. Connaissant la force gravitationnelle et la grandeur du champ électrique, il suffit d'utiliser un petit microscope pour observer et mesurer la vitesse des gouttelettes d'huile pour être capable ensuite de déduire la charge qu'elles portent. Plusieurs essais permettent alors de démontrer que les valeurs trouvées se répartissent sur des plateaux de valeurs multiples d'une valeur commune, la charge électrique élémentaire [3].

Dans l'application du calcul de chimie quantique des systèmes moléculaires le calcul des charges atomiques de Mulliken joue un rôle important en raison de l'effet des charges atomiques sur les propriétés moléculaires telles que le moment dipolaire et la structure électronique et plusieurs d'autres propriétés des systèmes moléculaires [4]. Les charges atomiques ont aussi été utilisées pour décrire les surfaces de potentiel électrostatique moléculaire (MEP).

La distribution des charges sur les atomes propose la formation des paires donneur et accepteur impliquant le transfert de charge dans la molécule. Les valeurs de la charge atomique ont été obtenues par l'analyse de la population de Mulliken [5]. Les charges atomiques de Mulliken du **NVTPA** obtenues par les fonctionnelles B3LYP avec la base de calcul 6-311G (d, p) sont regroupées dans le Tableau **IV.1**.

Selon les résultats obtenus, tous les atomes d'oxygène et les atomes d'azote ont des charges négatives Sauf pour l'atome d'azote N₄, où l'atome N₃ porte la charge la plus électronégative (-0.413483), et l'atome N₁ la charge la moins électronégative (-0.202534). Pour les atomes d'hydrogène, l'atome H₃ (0.184997) a une charge plus importante par rapport aux autres atomes. L'atome d'azote N₄ du groupe nitro à une charge atomique positive (0.150985) ceci peut être expliqué par l'électronégativité des atomes d'oxygènes O₃ et O₄ liés à cet atome. Tandis que les trois atomes N₃ (-0.413483) N₂ (-0.307953) et N₁ (-0.202534) ont des charges négatives ce qui imposent des charges négatives très faibles à tous les atomes de carbone liés à ces trois atomes très électronégatifs. Les deux carbones C₉ (-0.010749) C₁₀ (-0.002216), à une charge négative, cette charge est imposée par la charge positive de l'atome de soufre (0.212983). Tous les atomes d'hydrogène ont des charges positives nettes de sorte que tous les atomes de carbone liés à ces atomes présentent des charges négatives.

L'analyse de la charge atomique de Mulliken montre ainsi que la charge la moins électronégative est portée par l'atome C₁₀, tandis que l'atome de carbone C₁₆ porte la charge positive maximale et l'atome H₅ la charge positive minimale.

Tableau IV.1. Les charges de Mulliken de la molécule **NVTPA** optimisée aux niveaux de calcul B3LYP/6-311G (d, p)

Atomes	B3LYP/6-311G(d,p)	Atomes	B3LYP/6-311G(d,p)
O1	-0.265751	C15	-0.111363
O2	-0.363782	C16	0.355277
O3	-0.342525	C17	-0.063498
O4	-0.259171	C18	-0.304279
N1	-0.202534	C19	-0.318986
N2	-0.307953	C20	-0.318986
N3	-0.413483	H1	0.129737
N4	0.150985	H2	0.113771
S	0.212983	H3	0.184997
C1	-0.032443	H4	0.135222
C2	-0.002542	H5	0.096817
C3	-0.043130	H6	0.122369
C4	0.242961	H7	0.114349
C5	0.108917	H8	0.101151
C6	-0.020371	H9	0.109377
C7	-0.214142	H10	0.107781
C8	-0.038788	H11	0.101775
C9	-0.010749	H12	0.109988
C10	-0.002216	H13	0.133897
C11	0.339070	H14	0.129262
C12	-0.070488	H15	0.129283
C13	-0.074875	H16	0.137903
C14	-0.094847	H17	0.143322

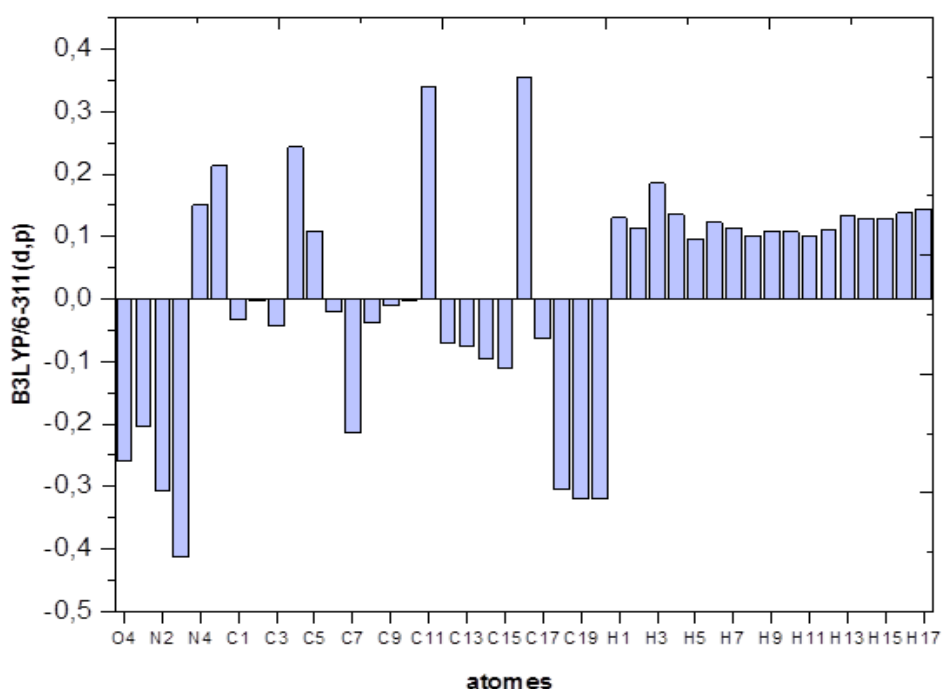


Fig. IV.1 Variance atomique des charges de Mulliken.

IV.3 Moment dipolaire

La notion de moment dipolaire en physique et en chimie repose sur l'existence de dipôles électrostatiques. Il s'agit d'une répartition hétéroclite de charges électriques telles que le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Le dipôle le plus simple est donc un couple de deux charges, de signes opposés, séparées par une distance non nulle. Donc le moment dipolaire est une mesure de la distribution de la charge moléculaire [6]. Il est donné en tant que vecteur en trois dimensions. Par conséquent, il peut être utilisé comme indicateur de mouvement de charge à travers la molécule. La direction du vecteur moment dipolaire dans une molécule dépend des centres de charges positives et négatives.

Le moment dipolaire est exprimé en coulomb mètre (C.m) mais on l'exprime souvent aussi en debye (D). Le facteur de conversion est alors : $1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C.m}$. Ordinairement utilisée dans le monde des atomes et des molécules, la notion de moment dipolaire intervient pour décrire l'origine du rayonnement de ces systèmes ainsi que les forces de Van der Waals. La valeur du moment dipolaire totale est calculée selon l'équation :

$$\mu(\text{D}) = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad \text{IV.1}$$

La **figure IV.2** montre l'orientation du moment dipolaire de la molécule $C_{20}H_{17}N_4O_4S$ calculé avec le niveau de calcul B3LYP/6-311G (d, p). L'origine est choisie au centre de masse de la molécule. Nous remarquons que le moment dipolaire est orienté de la région du groupement nitro, et groupement carbonyle vers la région du cycle thiazolique. Ce résultat confirme les résultats obtenus précédemment par les charges de Mulliken et le potentiel électrostatique. La valeur du moment dipolaire calculée par la fonctionnelle B3LYP de notre molécule est de l'ordre de 2.8736 D. Les résultats du calcul théorique donne dans le tableau suivant résume les valeurs du moment dipolaire.

Tableau IV.2. Le moment dipolaire de NVTPA

B3LYP/6-311G (d, p)	
μ_x	0.6739
μ_y	-2.7736
μ_z	-0.3331
$\ \vec{\mu}\ $ (D)	2.8736

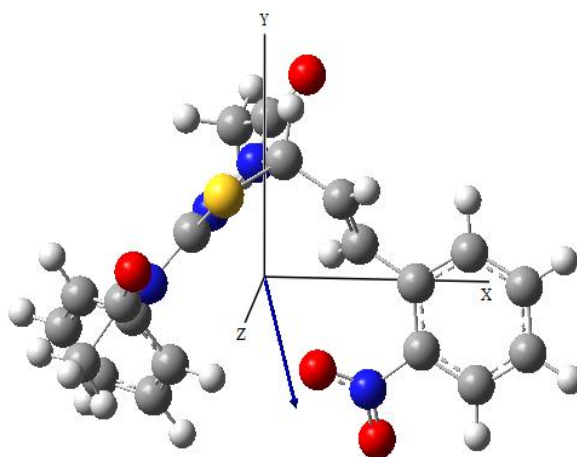


Figure.IV.2. Orientation du moment dipolaire de la molécule NVTPA.

IV.4 Orbitales frontières HOMO-LUMO

L'élément de base de la chimie quantique est l'orbitale atomique (OA) ou l'orbitale moléculaire (OM). L'orbitale est une fonction décrivant l'état d'un électron dans un environnement donné. Elle a été introduite par une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger. Une deuxième approximation consiste à l'exprimer sous la forme d'une

combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions centrées sur les noyaux (la base, généralement constituée de gaussiennes) [7].

Les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO sont des paramètres très importants pour la chimie quantique. L'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) c'est une orbitale moléculaire non occupée par les électrons et qui a la plus basse énergie et elle représente la capacité de capter un électron. L'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO c'est une orbitale moléculaire occupée par les électrons et qui a la plus haute énergie et elle représente la capacité de donner un électron.

Les orbitales moléculaire et leurs propriété telles que l'énergie sont très utilise pour les scientifique [8]. L'énergie d'un électron dans un orbital est approximativement égale à l'opposé de son énergie d'ionisation. En particulier, l'énergie de l'orbitale moléculaire d'énergie la plus élevée (HO ou HOMO) donne approximativement l'énergie de première ionisation et caractérise le pouvoir donneur d'électron, donc la nucléophilie. Les orbitales vacantes n'ont pas de signification physique immédiate, mais l'énergie de l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (LUMO) est empiriquement corrélée à l'opposé de l'affinité électronique et constitue un critère relatif d'électrophile. Ceci confère une importance particulière aux orbitales frontalières HOMO. Une molécule avec un petit gap est plus polarisable et elle est généralement associée à une réactivité chimique élevée et une faible stabilité cinétique [9,10].

Les orbitales frontières HOMO et LUMO du **NVTPA** sont représentés dans la **figure IV.3**. Les énergies de la HOMO, la LUMO et du gap calculées à l'aide de fonctionnelle B3LYP avec la base 6-311G (d,p) sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.3 Energies des HOMO-LUMO de la molécule **NVTPA**.

paramètre	DFT/6-311G (d,p)
E_{HOMO}	-5,9483
E_{LUMO}	-2,8064
$E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ (eV)	3,1419
$E_{\text{HOMO}-1}$	-6,9483
$E_{\text{LUMO}+1}$	-1,5075
$E_{\text{HOMO}-1}-E_{\text{LUMO}+1}$ (eV)	8,4716

A partir de la structure optimisée avec la fonctionnelle B3LYP, l'énergie obtenue pour les orbitales HOMO et LUMO, -5,9483eV -2,8064eV respectivement. La valeur du gap énergétique obtenue est donc égale à **3,1419 eV**. La faible valeur du gap énergétique obtenue facilitera le déplacement des électrons et par conséquent la molécule est plus polarisable et elle est généralement associée à une réactivité chimique élevée.

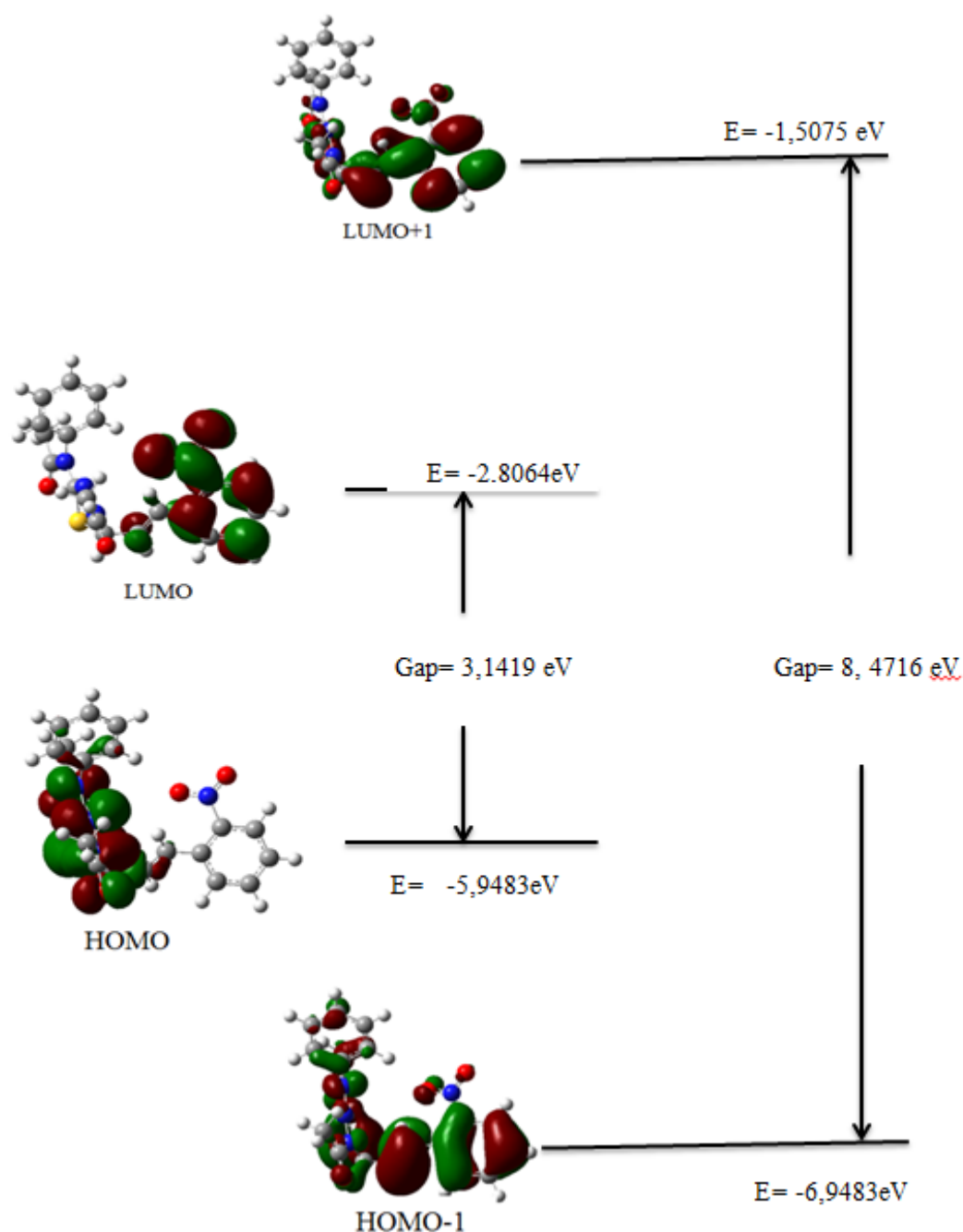


Figure.IV.3. Représentation des orbitales HOMO et LUMO de la molécule C₂₀H₁₇N₄O₄S

IV.5 Potentiel Electrostatique

La visualisation de la distribution de charge dans une molécule est de cartographier le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour de l'électrostatique moléculaire (MEP) à trois dimensions [11]. La distribution des charges positives ou négatives dans les molécules peut être comprise à partir du calcul du potentiel électrostatique moléculaire [12]. Le potentiel électrostatique est important dans l'étude des interactions intermoléculaires des systèmes moléculaires et plus largement utilisés.

Les noyaux et les électrons dans une molécule produisent dans l'espace un potentiel électrostatique $V(r)$, sa valeur en tout point r est donnée par équation IV.2 :

$$V(r) = \sum \frac{Z_A}{R_A - r} - \int \frac{\rho(r)}{(r-r)} d^3r \quad \text{IV.2}$$

Z_A est la charge du noyau A situé à une distance R_A .

$\rho(r')$ est la fonction de densité électronique de la molécule.

A partir de la distribution de la densité électronique expérimentale, on peut déterminer le potentiel électrostatique d'un atome, d'une molécule ou d'un groupement moléculaire dans le cristal. Le potentiel électrostatique est une mesure du changement dans l'énergie quand une charge ponctuelle est déplacée de l'infini à une position dans le domaine de la distribution de charge. Si la valeur du potentiel électrostatique est négative, une charge ponctuelle $+q$ est attirée vers la région de la distribution de charge. Si la valeur de potentiel électrostatique est positive, cela signifie que la charge ponctuelle $+q$ va déstabiliser la région la distribution de charge proche [13]. Les sites négatifs sont représenté par la couleur rouge par contre les sites positifs par la couleur bleu. Donc le potentiel électrostatique représente les sites positifs négatifs et neutres d'une molécule donnée en termes de graduation de couleur [14].

Les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Pour notre molécule ces valeurs sont comprises entre -5.851u.a et $+5.851\text{u.a}$.

D'après les **figures IV.4** la carte 3D (MEB) de notre molécule montre que les sites potentiels négatifs sont situés sur les atomes d'oxygène. Les sites potentiels positifs sont localisés autour des atomes d'hydrogène, on peut dire que les atomes d'oxygène du groupement nitro (O_3 et

O₄) et l'atome d'oxygène du groupe carbonyle (C=O), représentent la région négative maximale, ce qui favorise l'attaque électrophile dans ces sites. Les atomes d'hydrogène indiquent la région positive maximale rendant le site favorable pour une attaque nucléophile, et la couleur verte représente les régions de potentiel électrostatique neutre.

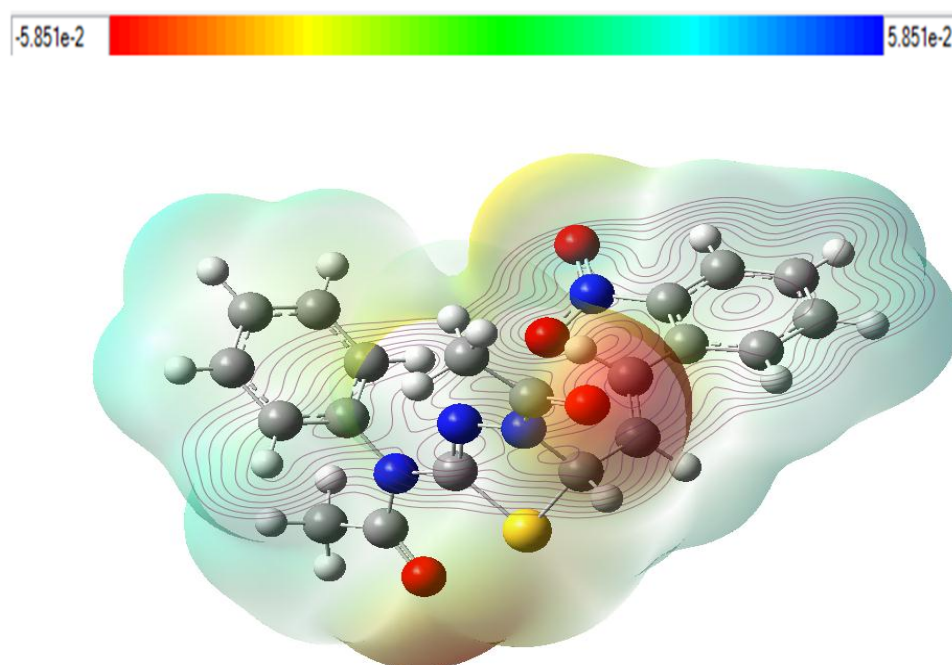


Figure.IV.4. Potentiel électrostatique de la molécule calculé par la fonctionnelle B3LYP/6- 311G (d,p).

Conclusion

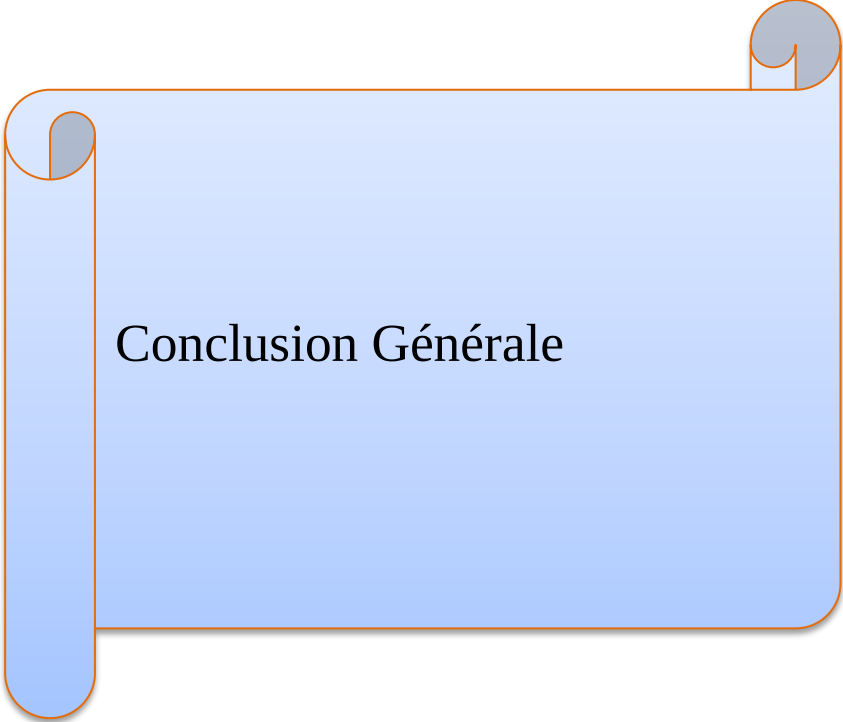
Dans cette partie du travail nous avons étudiés les propriétés physiques et chimiques de la Molécule C₂₀H₁₇N₄O₄S, telle que la charges de Mulliken, du potentiel électrostatique moléculaire, du moment dipolaire et des énergies des orbitales HOMO et LUMO.

Les charges de Mulliken montrent la distribution des charges pour chaque atome, tous les atomes d'oxygène ont des charges négatives et tous les atomes d'hydrogène ont des charges positives. La carte de potentiel électrostatique moléculaire montre que les sites potentiels négatifs sont situés sur les atomes électronégatifs et les sites potentiels positifs sont localisés autour des atomes d'hydrogène. La valeur importante du moment dipolaire ($\|\mu\| = 2.8736$ D) suggère que la molécule est fortement polaire ce qui donne un transfert de charge important.

La valeur du gap énergétique par la méthode DFT qui est égale à **3,1419eV**. Cette valeur du gap montre que la molécule étudiée peut avoir des propriétés optiques non linéaires.

Références

- [1] C.J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, England, **2004**.
- [2] R. S. MULLIKEN, **electronic population analysis on lcao-mo molecular wave functions**, *J. chem. phys.* 23, 1833 (**1955**); doi: 10.1063/1.1740588,**1955**.
- [3] M. Gagnon, Université de Saint-Boniface **2012**.
- [4] C. T. Zeyrek, G. Alpaslan , H. Alyar , M. Yıldız , N. Dilek , H. Unver ; *J. Molecular Str.*, **2015**, 1088, 14–27.
- [5] R. S. MULLIKEN, Electronic Population Analysis on ICA-MO Molecular Wave Functions, *J. chem. phys.* 23, 1833 (**1955**); doi: 10.1063/1.1740588,**1955**.
- [6] R. Rahmani, N. Boukabcha, A. Chouaih, F. Hamzaoui, S. Goumri-Said, On the molecular structure, vibrational spectra, HOMO-LUMO, molecular electrostatic potential, UV-Vis, first order hyperpolarizability, and thermodynamic investigations of 3-(4-chlorophenyl)-1-(1-ryridine-3-yl) prop- 2-en-1-one by quantum chemistry calculations, *J. Mol. Struct.* 1155 (**2018**) 484–495.
- [7] A.Djafri, F. Perveen , Na. Benhalima , N.Khelloul , R. Rahmani ,A.Djafri, A.Chouaih, M.Benali 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.
- [8] Y.MAGROSS, thèse doctorate, Génie des procédés Spécialité : sciences des matériaux, université de Mostaganem, **2017**.
- [9] David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics (84th ed.). 2004, CRC Press.
- [10] P.Chaquin, F. Fuster, F. Volatron, Apprendre la chimie avec les orbitales OrbiMol, Universités de Sorbonne, **2019**.
- [12] N.BOUKABCHA, Thèse doctorate ,Génie des procédés Spécialité : sciences des matériaux, université de mostaganem, **2017**.
- [13] B. J. Powell, T. Baruah, N. Bernstein, K. Brake, R. H. McKenzie, P. Meredith, M. R. Pederson; *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 8608.
- [14] A.DJZFRI. Thèse doctorate, Spécialité: Chimie, université de Mostaganem **2018**.



Conclusion Générale

Conclusion générale

L'étude présentée dans ce mémoire est de déterminer la structure de la molécule d'un composé organique appartenant à la famille des thiazolidine (N-{4-Acetyl-5-[2-nitro-phenyl]-vinyl}-[1,3,4]thiadiazalidin-2-yl}-N phenylacetamide). Cette étude a été menée en faisant appel à l'ensemble des techniques expérimentales de caractérisation qui ont été à leur tour confrontées aux résultats des calculs théoriques avec la méthode DFT utilisant le programme GAUSSIAN 09.

Au cours de ce travail et dans un premier temps, nous avons étudié la modélisation moléculaire de NVTPA par application des données expérimentales de diffraction du rayon X. Par ailleurs, les calculs théoriques ont été réalisés avec la méthode DFT et la base de calcul 6-311G (d,p) pour déterminer les propriétés structurales de la molécule $C_{20}H_{17}N_4O_4S_1$. Durant ce travail, les paramètres géométriques tels que les distances, les angles de valence et les angles dièdres de la molécule ont été étudiées. A ce stade, les résultats obtenus par la méthode DFT avec la fonctionnel B3LYP sont confrontés aux paramètres géométriques expérimentaux.

A la fin de ce travail, on a déterminé des propriétés physico-chimiques moléculaires du composé étudié telles que : les charges atomiques de Mulliken, le moment dipolaire, les orbitales moléculaires frontières qui expliquent les interactions et le transfert de charge qui ont lieu au sein de la molécule, et aussi même on a déterminé le gap énergétique et le potentiel électrostatique. Ce dernier, nous a permis de déduire les sites électrophiles et les sites nucléophiles directement liés à la fonctionnalité du composé étudié.

Résumé

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude comparative entre les paramètres structuraux obtenus théoriquement par la modélisation moléculaire et ceux obtenus expérimentalement par la diffraction des rayons X du composé (N-{4-Acetyl-5[2-(2-nitro-phenyl-vinyl)]-[1, 3,4] thiadiazolidin-2-yl}-N-phenyl-acetamide). La molécule étudiée appartient à la famille des thiazoles acronyme NVTPA, de formule chimique $C_{20}H_{17}N_4O_4S$. Après l'étude expérimentale, nous avons entamé une étude théorique en utilisant le programme Gaussian. Les calculs théoriques ont été réalisés à l'aide de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnel B3LYP en utilisant la base de calcul 6-311G (d, p). Le gap énergétique est calculé théoriquement à partir de la différence entre la valeur d'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et celle de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO). Les calculs des charges atomiques de Millikan et le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) ont été réalisés afin de connaître les sites électrophiles et nucléophiles de notre molécule.

Abstract

In this work, we carried out a comparative study between the structural parameters theoretically obtained by molecular modeling and those obtained experimentally by X-ray diffraction of the compound (N-{4-Acetyl-5[2-(2-nitro-phenyl-vinyl)]-[1,3,4] thiadiazolidin-2-yl}-N-phenyl-acetamide) with formula $C_{20}H_{17}N_4O_4S$. After the experimental study, we started a theoretical study using the Gaussian program. Theoretical calculations were performed with the help of density functional theory (DFT) with B3LYP functional using the 6-311G (d, p) basis set. The energy gap is calculated theoretically from the values of the molecular frontiers orbitals by calculating the difference between the energy value of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and that of the lowest vacant molecular orbital (LUMO). The calculations of the atomic charges of Millikan and the molecular electrostatic potential (MEP) were realised in order to know the electrophilic and nucleophilic sites, thus the charge transfer within the molecule.

الملخص

في هذا العمل، أجرينا دراسة مقارنة بين البنية البلورية التي تم الحصول عليها نظريًا عن طريق النمذجة الجزيئية وتلك التي تم الحصول عليها تجريبيًا عن طريق انعراج الأشعة السينية للمركب

(N-{4-Acetyl-5[2-(2-nitro-phenyl-vinyl)]-[1, 3,4] thiadiazolidin-2-yl}-N-phenyl-acetamide)

ينتمي الجزيء المدروس إلى عائلة ثيازول. ذو الصيغة الجزيئية $C_{20}H_{17}N_4O_4S$. بعد الدراسة التجريبية، بدأنا الدراسة النظرية باستخدام برنامج Gaussian تم إجراء الحسابات النظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع الوظيفة B3LYP باستخدام قاعدة الحساب 6-311G (d, p). تم حساب فجوة الطاقة نظريًا من قيم المدارات الجزيئية الحدودية عن طريق حساب الفرق بين قيمة الطاقة لأعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) وقيمة المدار الجزيئي الأدنى الشاغر (LUMO). تم إجراء حسابات الشحنات الذرية لـ Mulliken، والجهد الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP) من أجل معرفة المواقع الكهربية والنووية وكذلك نقل الشحنة في الجزيء.