



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE
L'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° D'ORDRE : D.../2018

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT EN-SCIENCES
SPECIALITE: CHIMIE

Par

DJAFRI AHMED

***SYNTHESE, ETUDE STRUCTURALE ET PROPRIETES
PHYSICO-CHIMIQUES ASSOCIEES DE QUELQUES
COMPOSES HETEROCYCLIQUES***

Soutenu le : 22 / 10 / 2018 devant la commission d'examen :

Président :	Amine HARRANE	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	Salima SAIDI-BESBES	Professeur	Université d'Oran 1
Examineur :	Abdelouahab ZANOUN	Professeur	Ecole Nationale Polytechnique d'Oran
Encadreur :	Abdelkader CHOUAIIH	Professeur	Université de Mostaganem
Co-Encadreur :	Ayada DJAFRI	Professeur	Université d'Oran 1

REMERCIEMENTS

Cette thèse de Doctorat a été réalisée au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS), de l'Université de Mostaganem, sous la direction de Monsieur le professeur **Abdelkader CHOVAIH**, en collaboration avec le laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) de l'université d'Oran 1, sous la direction de Madame le Professeur **Salima SAIDI-BESBES** et avec le centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (CRAPC) Bou-Ismaïl –Tipaza, sous la direction de Monsieur le docteur **Khaledoun BACHARI**.

J'exprime tout particulièrement ma gratitude à Monsieur le Professeur **Abdelkader CHOVAIH** pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer cette thèse sous sa direction et aussi pour sa grande disponibilité, son soutien, ses qualités scientifiques et humaines, son encouragement et ces précieux conseils durant ces années de recherche.

Je remercie infiniment madame **Ayada DJAFRI** Professeur de l'université d'Oran 1, qui m'a accueilli au sein de son équipe, et m'a permis de réaliser la partie synthèse de ma thèse dans les meilleures conditions. Son expérience scientifique, son souci de rigueur et ses encouragements sont autant d'éléments qui ont permis l'avancée de mon travail.

Je tiens à remercier Monsieur **Amine HARRANE**, Professeur de l'Université de Mostaganem, qui m'a honoré en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame **Salima Saidi-Besbes**, Professeur à l'université d'Oran 1 qui m'a fait l'honneur en acceptant de juger mon travail.

Un grand remerciement à Monsieur **Abdelouhab ZANOUN**, Professeur à l'ENP-Oran et le directeur du centre universitaire d'EL-bayadh pour avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du Laboratoire (LTPS). Je remercie plus spécialement les membres de l'Equipe de cristallographie (Nourdine, Youcef, Salem, Slimen ainsi Rachida, Nawel, Rawia, Hafida, Asma, Nour Elhouda et Kheira) pour la richesse de nos échanges et pour leurs soutien constant.

Mes remerciements les plus sincères vont également à Madame M. DRISSI, N. BENHALIMA et O.Kourat.

Je remercie aussi tous mes anciens et actuels collègues de laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA), surtout : Abdelmadjid, Khaled, Abdou, Faicel et Soufiane.

Mes remerciements s'adressent également à Abdelghani et à tous mes collègues du (PIAPC) Mostaganem Fethi, Sara, Fatima Zohra ainsi toute l'équipe du centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (CRAPC) Bou-Ismaïl -Tipaza, surtout madame N. TAIBI et monsieur O. TALHI.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes Parents, mon Frère, mes Sœurs qui m'ont toujours poussé à aller de l'avant et qui savent toujours me remonter le moral.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin pour réaliser ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale	1	
CHAPITRE I		
I.1	Introduction	6
I.2	Préparation de dérivés thiazoliques	6
I.2.1	Synthèse de Hantzsch	6
I.2.2	Synthèse des thiazolidinones impliquant l'acide α -mercaptoacétique et ses dérivés	9
I.2.3	Synthèse à partir de thiosemicarbazides	16
I.2.4	Synthèse à partir des énaminolactones	18
I.2.5	Synthèse de Gursoy	19
I.2.6	Synthèse de thiazolidinones à partir de thiosemicarbazones	19
I.2.7	Synthèse à partir de dithiocarbamate	20
I.2.8	Synthèse de quelques 4-iminothiazolines par micro-onde	21
I.2.9	Utilisation ultrason	23
I.2.10	Synthèse par les thiocyanates	24
I.3	Réactivités des thiazolidinones	25
I.3.1	Réaction d'oxydation	25
I.3.2	Réaction de la <i>N</i> -alkylation	26
I.3.3	Réaction de condensation avec les aldéhydes aromatiques	26
I.3.4	Synthèse de Sortino	27
I.3.5	Réaction de Bhout	27
I.3.6	Utilisation d'un support ionique (SILLP)	27
I.3.7	Synthèse de 4-(imidazolylimino) thiazolidinones	28
I.4	Conclusion	29
	Références	30
CHAPITRE II		
II.1	Introduction	34
II.2	Les méthodes expérimentales	34
II.2.1	Spectroscopie infrarouge	34
II.2.2	Spectroscopie UV-Visible	36
II.2.3	Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	36
II.2.4	Analyse par diffraction des rayons X	38
II.3	Méthodes de calcul de chimie quantique	46
II.3.1	Introduction	46
II.3.2	Equation de Schrödinger	47
II.3.3	Approximation de Born-Oppenheimer	47
II.3.4	Méthode de Hartree-Fock	48
II.3.5	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	49
II.3.5.1	Théorème de Hohenberg et Kohn	50
II.3.5.2	Approche de Kohn et Sham	51
II.3.5.3	Fonctionnelle d'échange et de corrélation	53
II.3.5.4	Approximation de la densité locale LDA	53
II.3.5.5	Introduction du terme de spin (LSDA)	54
II.3.5.6	Approximation du gradient généralisé (GGA)	54
II.3.5.7	Fonctionnelle d'échange B88	55
II.3.5.8	Fonctionnelles hybrides	55
II.4	Conclusion	56
	Références	57
CHAPITRE III		
III.1	Introduction	58
III.2	Synthèse de thiourées	58
III.3	Synthèse des dérivés des thiazolidinones	60
III.4	Synthèse des dérivés de 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones	63

III.4.1	Mode opératoire	63
III.4.2	Résultats	64
III.4.3	Discussion des résultats	72
III.4.4	Géométrie des 5-arylidène-2-iminothiazolidin-4-ones	72
III.4.5	Analyse par DRX	73
III.4.6	Mécanisme réactionnel	74
III.5	Conclusion	76
	Références	77
CHAPITRE IV		
IV.1	Introduction	78
IV.2	Partie expérimentale	78
IV.3	Analyse par diffraction des rayons X	79
IV.3.1	Collecte des intensités	79
IV.3.2	Détermination du nombre de molécules Z dans la maille	80
IV.3.3	Détermination du groupe d'espace	80
IV.3.3	Résolution et Affinement	82
IV.3.3.1	Stratégie de la résolution structurale de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$	82
IV.3.3.2	Stratégie de l'affinement structurale de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$	84
IV.4	Modélisation moléculaire	91
IV.4.1	Introduction	91
IV.5	Conclusion	93
	Références	94
CHAPITRE V		
V.1	Analyse structurale du composé $C_{24}H_{19}N_3O_5S$	95
V.1.1	Introduction	95
V.1.2	Longueur de liaison	96
V.1.3	Angle de valence	98
V.1.4	Angle de torsion	99
V.1.5	Discussion des résultats	101
V.1.6	Superposition	103
V.1.7	Liaison hydrogène	103
V.1.8	Empilement moléculaire cristallin	104
V.2	Analyse vibrationnel du composé $C_{24}H_{19}N_3O_5S$	105
V.2.1	Introduction	105
V.2.2	Spectroscopie infrarouge	105
V.2.3	Spectroscopie UV-visible	112
V.2.4	Spectroscopie résonance magnétique nucléaire (RMN)	113
V.3	Conclusion	117
	Références	118
CHAPITRE VI		
VI.1	Introduction	120
VI.2	Charges de Mulliken	120
VI.3	Potentiel électrostatique	122
VI.4	Moment dipolaire	124
VI.5	Orbitales moléculaires frontières (FMO)	125
VI.6	Gap optique	127
VI.7	Orbitales naturelles de liaison (NBO)	128
VI.8	Conclusion	130
	Références	132
	Conclusion générale	133
	Perspectives	136

Liste des figures

Figure 01	Les différentes structures thiazoliques
Figure I.1	Molécules dotées de propriétés thérapeutiques (anti VIH et Anti tuberculose)
Figure I.2	Représentation ORTEP du dérivé du composé 2-arylimino-3-aryl-thiazolidin-4-one
Figure I.3	Représentation ORTEP du composé 2-aryl-3-[5-deoxy-1,2-isopropylidène xylofuranose-5-yl] thiazolidin-4one
Figure I.4	Représentation ORTEP du composé 2-isopropyl-3-(4-nitrobenzyl) thiazolidin-4-one
Figure I.5	Représentation ORTEP du composé 5-(4-(méthylthio)benzylidène)-3-éthyl-2-(p-tolylimino)thiazolidin-4-one
Figure II.1	Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie infrarouge
Figure II.2	Principe de Spectroscopie UV-Visible
Figure II.3	Principe de fonctionnement d'un spectromètre RMN
Figure II.4	Tube de Coolidge
Figure II.5	Transitions électroniques responsables de la production des rayons X
Figure II.6	Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d
Figure II.7	facteur de structure en fonction des facteurs de diffusion atomique
Figure II.8	Evolution du facteur de diffusion en fonction de $\sin \theta / \lambda$
Figure III.1	Représentation ORTEP de la structure de composé (4a)
Figure III.2	Représentation ORTEP de la structure de composé (4c)
Figure III.3	Représentation ORTEP de la structure de composé (4l)
Figure IV.1	(2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphenyl)-2-N'-(2-méthoxyphenyl imino) thiazolidin-4-one
Figure IV.2	Le composé synthétisé ainsi le cristal de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$
Figure IV.3	Dispositif expérimental d'un diffractomètre Nonius Kappa CCD
Figure IV.4	Présentation du groupe d'espace P21 /c
Figure IV.5	Schéma d'exécution du programme SHELXS
Figure IV.6	Structure de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$ après résolution (sans atomes d'hydrogène)
Figure IV.7	Schéma d'exécution du programme SHELXL

Figure IV.8	Structure obtenue après l'affinement structural avec les numéros atomiques
Figure IV.9	Structure optimale de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$ obtenue avec la méthode B3LYP/6-31G (d, p)
Figure IV.10	Structure optimale de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$ obtenue avec la méthode HF
Figure V.1	La molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$ avec la numérotation des atomes
Figure V.2	Représentation de la liaison interatomique
Figure V.3	Déformation des angles de valence
Figure V.4	Schéma descriptif d'un angle de torsion
Figure V.5	Superposition entre les deux structures obtenus par DRX (bleu) et l'optimisé(Noire) par la méthode HF et la DFT avec la base 6-31G (d,p)
Figure V.6	Liaison C-H...O dans l'empilement
Figure V.7	Empilement de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$ dans la maille cristalline
Figure V.8	Le spectre infrarouge : expérimental (bleu) et théorique (rouge) de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$
Figure V.9	Spectre UV-Visible expérimentale et théorique de composé $C_{24}H_{19}N_3O_5S$ calculé par la méthode de calcul TD-B3LYP et la base 6-31G (d, p)
Figure V.10	Spectre RMN H^1 expérimental de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$
Figure V.11	Spectre RMN C^{13} expérimental de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$
Figure V.12	Spectre RMN H^1 calculé avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p) de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$
Figure V.13	Spectre RMN C^{13} calculé avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p) de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$
Figure VI.1	Potentiel électrostatique de la molécule calculé par la fonctionnelle B3LYP/ 6-31G(d,p)
Figure VI.2	Le potentiel électrostatique de déformation (expérimental)
Figure VI.3	Orientation du moment dipolaire de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$ calculé par la fonctionnelle B3LYP/6-31G(d,p)
Figure VI.4	Orientation du moment dipolaire expérimental de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$
Figure VI.5	Représentation des orbitales HOMO et LUMO de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$ Calculé par B3LYP/6-31G(d,p)
Figure VI.6	Le spectre UV-Visible expérimental et l'estimation de gap optique

Liste des tableaux

Tableau III.1	Les caractéristiques physiques des thiourées
Tableau III.2	Les caractéristiques physiques des iminothiazolidinones
Tableau III.3	Les caractéristiques physiques des aryliènes iminothiazolidinones
Tableau III.4	La configuration syn(Z) et anti(E) des imines et le méthine.
Tableau IV.1	Données cristallographiques et conditions d'enregistrement
Tableau IV.2	Les coordonnées fractionnelles des atomes (x, y, z) avec leurs facteurs de température isotrope équivalent (Uiso).
Tableau IV.3	Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å) des différents atomes de la molécule C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₅ S
Tableau IV.4	Energies minimales obtenues par méthode DFT et HF avec la base 6-31G(d,p)
Tableau V.1	Longueurs de liaisons (Å) calculées par la HF, DFT et les résultats de la diffraction des rayons X
Tableau V.2	Angles de valence (°) calculées par la HF, DFT et les résultats de la diffraction des rayons X
Tableau V.3	regroupe les angles de torsion (°) obtenus par diffraction des rayons X et par calculs théoriques
Tableau V.4	liaisons hydrogène du composé C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₅ S obtenues par DRX
Tableau V.5	Fréquences de vibration expérimentales et théoriques obtenues en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G (d,p).
Table VI.1	Les charges de Mulliken de la molécule C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₅ S optimisée au niveau de calcul B3LYP/6-31G (d,p)
Tableau VI.2	les valeurs du moment dipolaire
Tableau VI.3	Analyse d'orbitale naturelle de liaison (NBO) du composé C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₅ S

Liste des abréviations

DCC	Dicyclohexylcarbodiimide
DMF	Diméthylformamide
THF	Tétrahydrofurane
VIH	Virus de l'immunodéficience humaine
DMAP	4-diméthylamino pyridine
[bmim][PF6]	Hexafluorophosphate de 1-butyl-3- méthylimidazolium
SILLP	Support ionique
M.S	Spectrométrie de masse
M.O	Micro Onde
U.S	Ultrason
B3LYP	Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr
CCD	Charges Coupled Device
DRX	Diffraction des Rayons X
FMO	Frontier Molecular Orbital
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Type Orbital
HF	Hartree Fock
DFT	Density functional theory
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
IR	Infrarouge
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
UV	Ultraviolet
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
NBO	Natural Bond Orbitals
ONL	Optique Non Linéaire
PED	Potential Energy Distribution
TD-DFT	Time-dependent density functional theory
TMS	Tétraméthylsilane

The background features three large, overlapping blue circles in shades of light blue, medium blue, and dark blue. These circles are connected by thin, light blue lines that form a network-like structure. The circles are positioned in the top-left, top-right, and bottom-right areas of the page.

*INTRODUCTION
GENERALE*

Introduction générale

Les dérivées des thiazolidinones contenant un ou plusieurs cycles thiazoliques sont des composés organiques hétérocycliques à forte délocalisation électronique. Ces matériaux occupent une place importante dans plusieurs domaines de recherche scientifique. Depuis sa découverte en 1887 par Hantzsch, le cycle thiazolique occupe une place importante dans la chimie des hétérocycles. [1] Le noyau thiazole peut être considéré comme une structure privilégiée autour de laquelle se greffent d'autres groupements fonctionnels. [2-7] Ces derniers ont montrés une large gamme d'activités pharmaceutiques (antivirales, antibactériennes, antifongiques et anticancéreuses). [8,9]

Ces dernières années, les thiazolidinones à effet push-pull ont été étudiés pour leurs propriétés optiques non-linéaires et leurs applications dans les cellules photovoltaïques. [10-13] La figure 1 représente les dérivées thiazoliques synthétisés généralement par la cyclisation de Hantzsch.

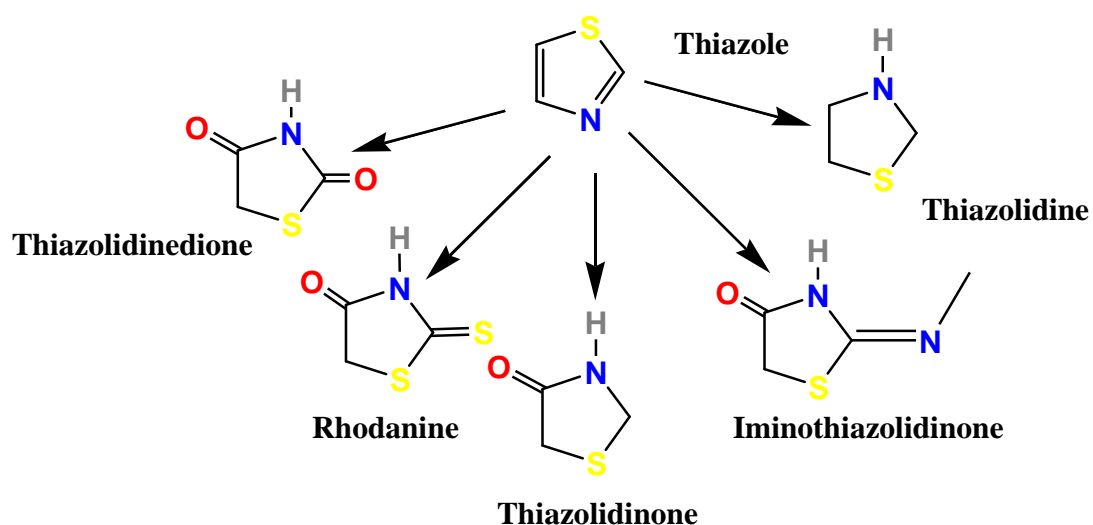


Figure 1 : Les différentes structures thiazoliques.

Le présent travail est consacré à la synthèse d'une série des aryliènes iminothiazolidinones à transfert de charges. Par la suite, une étude structurale détaillée de l'un de ces composés organiques hétérocycliques de formule chimique $C_{24}H_{19}N_3O_5S$ a été effectuée en utilisant des méthodes expérimentales et théoriques. Cette étude a permis de remonter aux propriétés physico-chimiques associées.

Les composés organiques synthétisés sont caractérisés par les différentes méthodes expérimentales comme : la spectroscopie infrarouge (FT-IR), UV-visible, la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du carbone et la diffraction des rayons X sur un monocristal.

Récemment et avec le progrès technique et méthodologique de la diffraction des rayons X sur les monocristaux, plusieurs travaux de recherche portant sur la détermination de la structure tridimensionnelle absolue de nouveaux composés ont été réalisés dans notre laboratoire. [14-21] Cette technique a permis de positionner avec une grande précision les atomes constituant les molécules dans la maille cristalline. La structure cristalline du composé $C_{24}H_{19}N_3O_5S$ a été obtenue à partir de l'exploitation d'un spectre de diffraction des rayons X d'un monocristal.

La détermination de la structure tridimensionnelle peut être réalisée à l'aide des méthodes de chimie théorique. Cette dernière est formée de plusieurs méthodes qui peuvent notamment être classées en méthodes quantiques et mécanique moléculaire. Les premières tiennent compte de la structure électronique des systèmes étudiés et reposent sur l'équation de Schrödinger. Les deuxièmes ne dépendent pas de cette dernière équation et sont souvent paramétrisées par rapport à des données expérimentales. Dans les méthodes de chimie quantique, deux voies ont été développées. La première est formée de la méthode *ab initio* Hartree Fock (HF) tandis que la seconde repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Alors que les techniques *ab initio* sont basées sur une inconnue de type fonction d'onde, la DFT utilise la densité électronique du système étudié. Cette optimisation géométrique a permis de faire une étude complète sur l'influence du choix de la méthode et la base sur les résultats de calcul théorique. Les calculs théoriques obtenus à partir de la chimie quantique seront comparés aux résultats expérimentaux.

Le manuscrit est structuré en six chapitres principaux :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur la synthèse et la réactivité des thiazoles ainsi que leurs domaines d'applications.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthodologie de détermination de la géométrie des molécules organiques par les différentes techniques expérimentales. Parmi les techniques de caractérisation utilisées on peut citer: la spectroscopie infrarouge (FT-IR), la spectroscopie UV-Visible et la résonance magnétique nucléaire (RMN). Une description détaillée est donnée pour

la détermination de la structure tridimensionnelle à partir d'une analyse par la diffraction des rayons X sur un monocristal. Nous présentons l'ensemble des étapes relatives à cette technique en commençant par l'enregistrement du spectre brut jusqu'au traitement des données mesurées.

Le troisième chapitre comporte la synthèse d'une série des arylidènes iminothiazolidinones à partir de l'aniline substitué et nous citons les caractéristiques physiques des molécules ainsi que leurs caractérisations expérimentales par la spectroscopie IR et RMN (H^1 , C^{13}).

Dans le quatrième chapitre nous avons élucidés la structure du composé (2Z, 5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphenyl)-2-N'-(2 méthoxyphenyl imino) thiazolidin-4-one à partir des données de la diffraction des rayons X. Nous avons aussi entamé des calculs théoriques réalisés par la méthode Hartree Fock (HF) ainsi que la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP et en utilisant la base de calcul 6-31G (d,p).

Dans le cinquième chapitre nous avons réalisé une analyse structurale détaillée sur la molécule étudiée. Cette étude a pour but de déduire les paramètres géométriques et les différentes interactions intermoléculaires. Nous avons aussi mené une étude spectroscopique par spectroscopie IR, UV-Visible et RMN afin de comparer les résultats expérimentaux avec ceux du calcul théorique.

Le dernier chapitre rassemble les propriétés moléculaires obtenues par calcul théorique tels que les charges de Mulliken, le potentiel électrostatique moléculaire, le moment dipolaire, les orbitales moléculaires frontières ainsi que le gap énergétique et optique et les orbitales naturelles de liaisons. L'ensemble de ces propriétés permettra de mettre en évidence le transfert de charge au sein de la molécule.

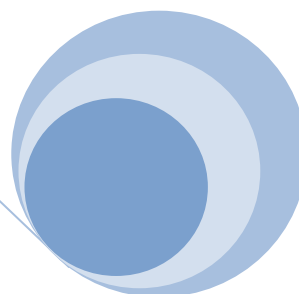
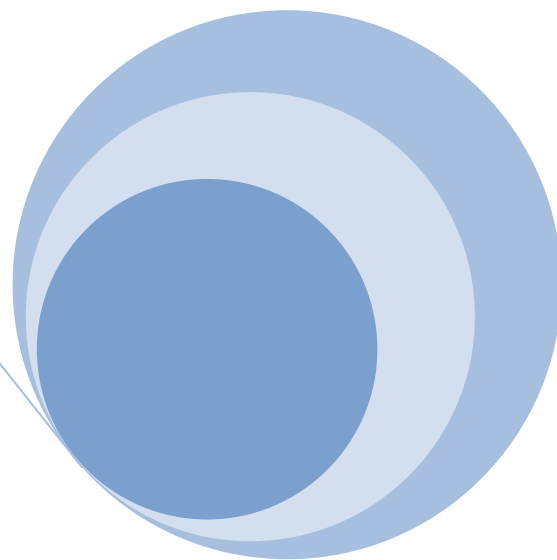
A la fin de ce travail, une conclusion générale a été donnée en résumant les principaux résultats obtenus. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données.

Références bibliographiques

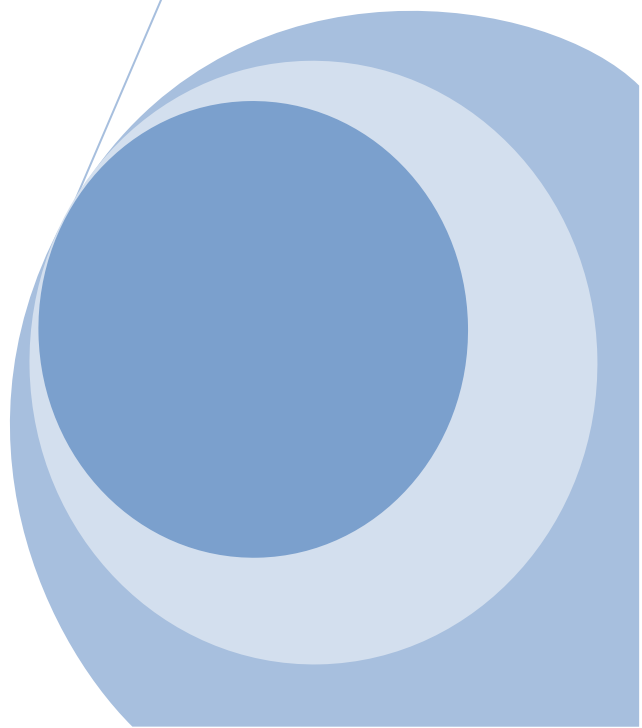
- [1] A. Hantzsch, J. H. Weber; *Ber. Der Deut. Chem. Gesells.*, **1887**, 20(2), 3118-3132.
- [2] T. Srivastava, A.K. Gaikwad, W.H, S.Sinha, and Setu B. Katti ; *Arkivoc*, **2005**, (ii), 120-130.
- [3] S. R. Pattan, R. L. Hullolikar, N. S. Dighe, B. N. Ingalagi, M. B. Hole, V.M. Gaware, P.A. Chavan ; *J. Pharm. Sci. & Res.*, **2009**, Vol.1(4), 96-102.
- [4] V. Tiwari, J. Meshram, P.Ali ; *SAR and Biological activity Der Pharma Chemica*, **2010**, 2(3), 187-195
- [5] N. C. Desai, A.H. Makwana, K. M. Rajpara; *Journal of Saudi Chemical Society*, **2016**, 20(1), 334-341.
- [6] A. Berisha, F. I. Podvorica, V. Mehmeti; *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **2015**,34(2), 287-294.
- [7] M. F. Hassan, A. Rauf; *Luminescence*, **2016**, 4, 1-10.
- [8] A.Verma, S.K. Saraf; *Eur. J. Med. Chem.*, **2008**, 43, 897–905.
- [9] Y. S. Prabhakar, V. R.Solomon, M. K. Gupta, S. B. Katti; *Top. Heterocycl. Chem.*, **2006**, 4, 161–249.
- [10] V. Smokal, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, A. Kolendo, B. Sahraoui; *Opt. Mater.*, **2009**, 31, 554–557.
- [11] A. S. Yapi, A. L. Toumi, Y. Lare, G. M. Soto, L. Cattin,; K. Toubal, A. Djafri, M. Morsli, A. Khelil, M. A. Del Valle; *Eur. Phys. J.Appl. Phys.*, **2010**, 50, 30403:1–30403:8
- [12] Y. Mouchaal, A. L. Toumi, A.S. Yapi, Y. Lare, G.M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Reguig, A. Khelil, A. Djafri, M. Morsli, M.A. Del Valle, J. C. Bernède; *EPJ. Web of Conferences*, **2012**.
- [13] A. L. Toumi, A. Khelil, J. C. Bernède, Y. Mouchaal, A. Djafri, K. Toubal, N. Hellal, L. Cattin; *Surface Review and Letters*, **2015**, 22 (2), 1-8.
- [14] A. Chouaih, Etude par diffraction des rayons X des propriétés structurales de molécules d'intérêt industriel, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2006**.
- [15] N. Benhalima, Modélisation de la structure d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2013**.

- [16] Y. Yahiaoui, Analyse structurale et thermique du composé $C_{12}H_{18}ONFBr_2$, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2014**.
- [17] M. Boulakoud, Etude structurale des composés organiques à transfert de charges: Approche expérimentale et modélisation moléculaire, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2016**.
- [18] R. Rahmani, Analyse par diffraction X et calcul théorique des propriétés structurales des composés organiques à transfert de charges, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2017**.
- [19] R. I. Bahoussi, Etude structurale, vibrationnelle et thermique d'un nouveau composé organique, le $C_{18}H_{20}O_3N_4S$, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2017**.
- [20] N. Khelloul, Etude structurale et vibrationnelle du composé thiazolique $C_{18}H_{14}O_2S_2NCl$, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2017**.
- [21] N. Boukabcha, Etude des propriétés structurales des composés organiques poly-substitués, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2017**.

CHAPITRE I



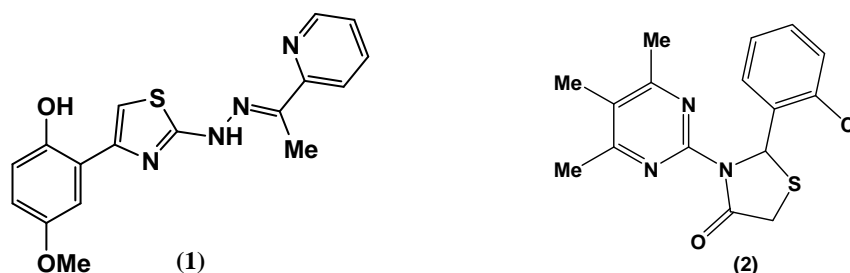
*RAPPEL
BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA
SYNTHÈSE ET REACTIVITÉ
DES THIAZOLES*



I.1-Introduction

Les structures chimiques contenant le noyau thiazole attirent l'attention des chimistes depuis longtemps. Les recherches bibliographiques les plus récentes révèlent un intérêt grandissant pour les dérivés thiazoliques du fait de leurs applications dans les divers domaines comme dans la biologie et l'industrie pharmaceutique dont quelques exemples sont donnés ci-dessous (**Fig. I.1**). [1,2]

Ces dernières années le noyau thiazole et ses dérivés sont également utilisés dans la préparation des matériaux supraconducteurs. [3]



Anti tuberculose

Anti VIH

Figure I.1 : Molécules dotées de propriétés thérapeutiques (anti VIH et Anti tuberculose)

Dans ce chapitre, nous citerons quelques méthodes de synthèses des dérivés thiazoliques, ainsi que leurs réactivités.

I.2- Préparation de dérivés thiazoliques

I.2.1- Synthèse de Hantzsch

La cyclisation de **Hantzsch** est l'une des plus anciennes méthodes pour la préparation des hétérocycles thiazoliques.

La synthèse de **Hantzsch** est la voie d'accès la plus directe pour l'élaboration de nombreux thiazoles et leurs dérivés [4]; elle repose sur la condensation d'un composé portant deux hétéroatomes géminés avec des dérivés carbonylés α halogénés. [5-9]

Cette voie a été utilisée par **Traumann** [10] pour la synthèse des iminothiazolidinones à partir des thiourées afin d'obtenir des meilleurs rendements.

I.2.1.1- Synthèse à partir des thiourées et les composés α halogénocarbonylés

a) Synthèse à partir des thiourées dissymétriques

Un groupe de chercheurs a essayé de vérifier la possibilité de cyclisation des thiourées dissymétriques avec l' α -bromo-propynyle [11]. Ils ont trouvé que la réaction se produite mieux dans un solvant dipolaire aprotique qui est le diméthylformamide.

L' α -bromo-propynyle réagit avec les sels de lithium ou de sodium des thiourées qui peuvent être générés par un traitement des thiourées avec l'hydrure de lithium ou de sodium dans le DMF. Après l'alkylation complète des thiourées, les S-(2-propynyl)isothiourées ont été isolé comme des intermédiaires réactionnels. Ces derniers en présence d'une autre quantité d'hydrure de lithium ou de sodium donnent les 2-imino-4-méthyl- 1,3-thiazolines substitués selon le schéma suivant:

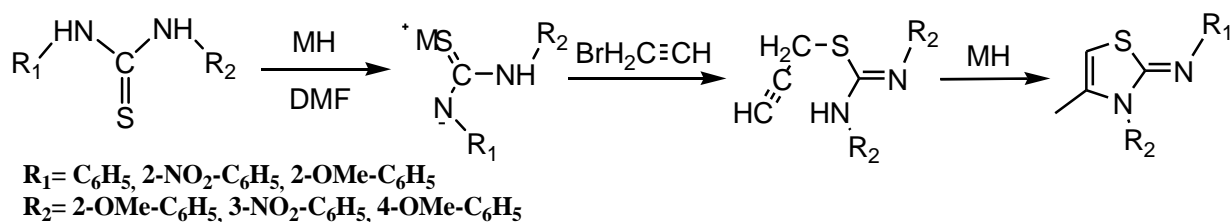


Schéma I.1

b) Réaction de Dodson, King et Lavacek

Une nouvelle méthode de synthèse des 2-aminothiazoles à partir de la thiourée et des cétones à été développée par Dodson [12] et elle à été améliorée par King et Lavacek. [13] 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.

Cette méthode simple donne le 2-aminothiazole avec un bon rendement (50% à 70%). D'autres réactifs peuvent remplacer l'iode, tels-que : le chlore, le brome, le chlorure de sulfonyle, l'acide chlorosulfonique ou le mono-chlorure de sulfure [14].

Les acides carboxyliques ou leurs esters α -halogénés réagissent avec la thiourée pour donner un équilibre de 2-amino-4-hydroxythiazole et le 2-amino-4-thiazolidinone celons la réaction suivante. (Schéma I.2)

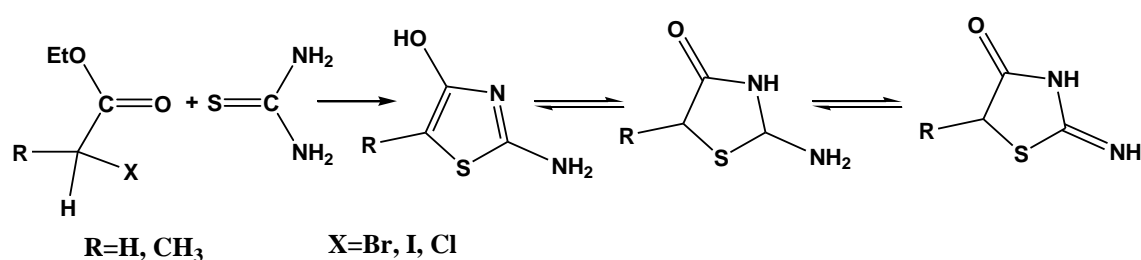


Schéma I.2

I.2.1.2- Réaction de l'isothiocyanate avec les amines primaires

La réaction de l'isothiocyanate d'aryle ou d'alkyle (1) avec une amine primaire donne les dérivés de la thiourées correspondant (2). Le traitement direct des thiourées avec un acide

haloacétique conduit à la formation de deux isomères de 2-imino-thiazolidin-4-ones (3) et (4).

[15]

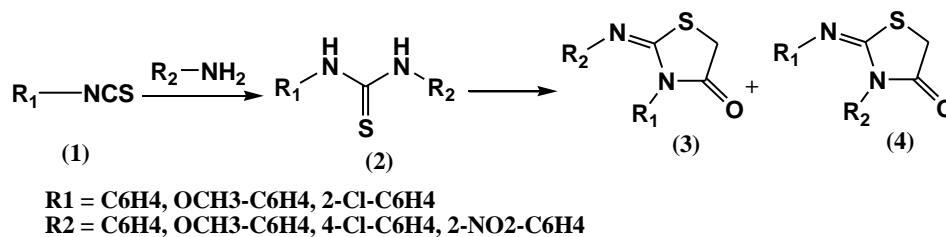


Schéma I.3

I.2.1.3- Réaction de l'isothiocyanate avec le α chloro amide

La réaction de couplage entre les dérivés α-chloro amide (2) avec l'isothiocyanate en présence d'une base, produit les dérivés d'iminothiazolidinone (3). [16]

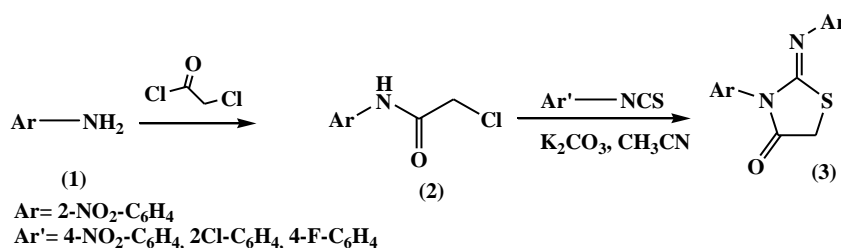


Schéma I.4

I.2.1.4- Synthèse de dérivés de thiazolidin-4-ones en milieu basique

Saeed et son équipe ont rapporté la synthèse de quelques 2-arylimino-3-aryl-thiazolidin-4-ones (Fig. I.2) par la condensation de 1-aryl-3-aryl thiourée et le dichloro acétone dans le dioxane, conduit à la formation d'un cycle à cinq chaînons.

Les structures des composés synthétisés ont été confirmées par spectroscopie IR, RMN, analyses élémentaire et par DRX. Cette dernière analyse montre la géométrie Z autour de la liaison imino. [17]

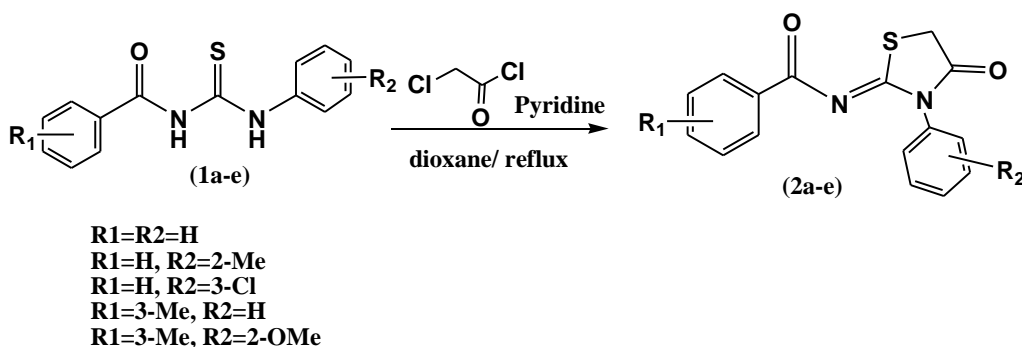


Schéma I.5

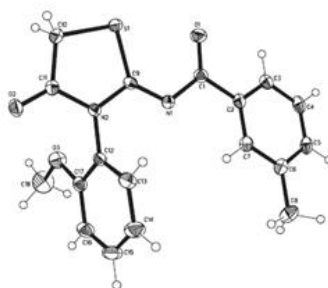


Figure I.2 : Représentation ORTEP du dérivé du composé 2-arylimino-3-aryl-thiazolidin-4-one

I.2.2- Synthèse des thiazolidinones impliquant l'acide α -mercaptoacétique et ses dérivés

I.2.2.1- Réaction avec les imines

Ce sont des réactions de condensation impliquant l'acide α -mercaptoacétique ou son ester et une amine formant les 4-thiazolidinones. [18, 19]

Plusieurs méthodes pour la synthèse de 4-thiazolidinones sont largement rapportées dans la littérature. La principale voie synthétique de 1,3-thiazolidin-4-ones implique trois réactifs qui sont ; une amine, Un composé carbonylé et l'acide mercaptoacétique.

La synthèse commence par une condensation de l'amine sur le carbonyle de l'aldéhyde pour former une imine suivie par une cyclisation intramoléculaire par une attaque nucléophile de soufre de l'acide et élimination d'une molécule d'eau. (Schéma I.6) [20-22]

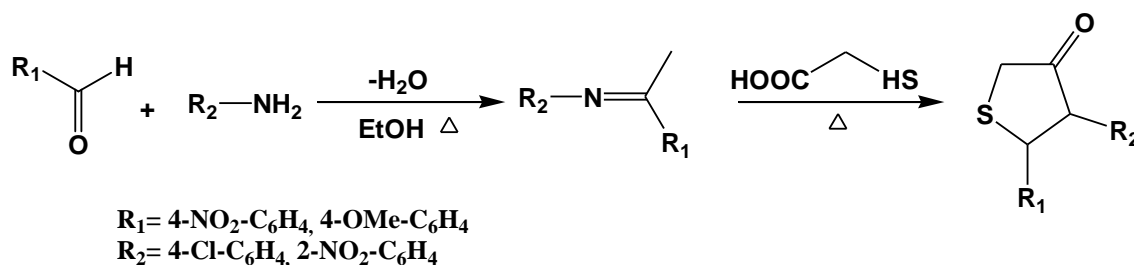


Schéma I.6

I.2.2.2- Utilisation de chlorure de silice

a) Synthèse de 4-thiazolidinones à partir de quinazolinylyl azométhines

Une nouvelle série de 4-thiazolidinones (2) est obtenue lors d'un traitement de différentes quinazolinylyl azométhines (1) par l'acide mercaptoacétique dans un milieu non solvato et en présence de chlorure de silice, qui a été utilisé comme catalyseur hétérogène pour accélérer la cyclisation intramoléculaire. [23]

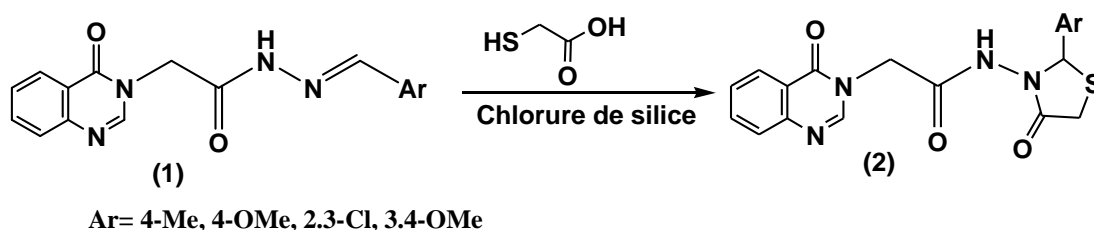


Schéma I.7

b) Réaction de Mane

Dans des travaux récents, MANE [24] et son équipe ont décrit une voie efficace pour obtenir les 4-thiazolidinones substituées par une réaction de cyclo-condensation sans solvant de l'acide mercaptoacétique avec le quinazolinyl azométhine substitué en utilisant du chlorure de silice comme catalyseur. La réaction est rapide, relativement économique et non polluante pour l'environnement. Les quinazolinyl azométhines ont été obtenus en plusieurs étapes à partir de quinazolinone.

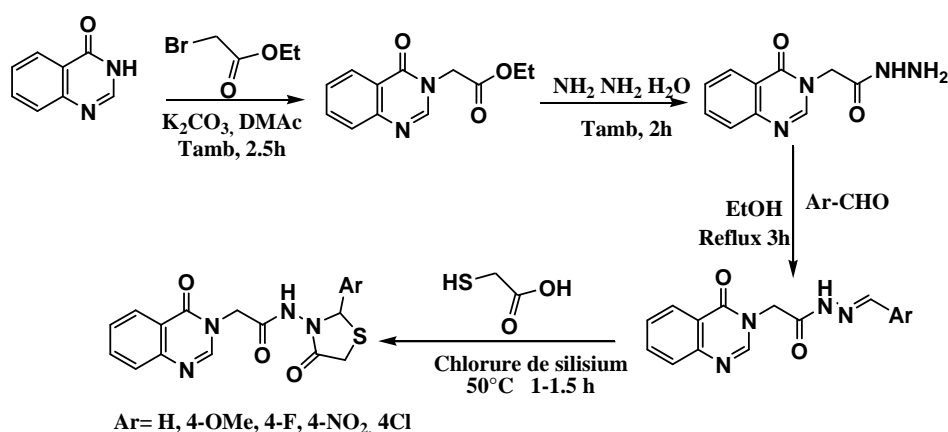


Schéma I.8

I.2.2.3- Utilisation de la DCC

a) Synthèse de 4-oxo-thiazolidines

Un protocole amélioré a été rapporté où la DCC est employé comme agent déshydratant pour accélérer la cyclisation intramoléculaire et obtenir des rendements améliorés. [25,26]

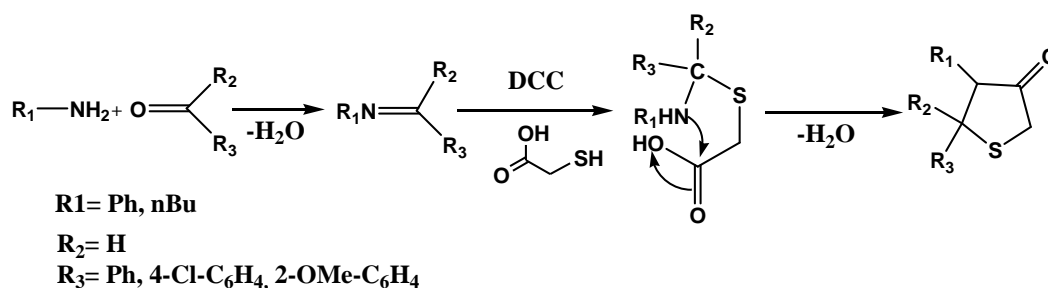


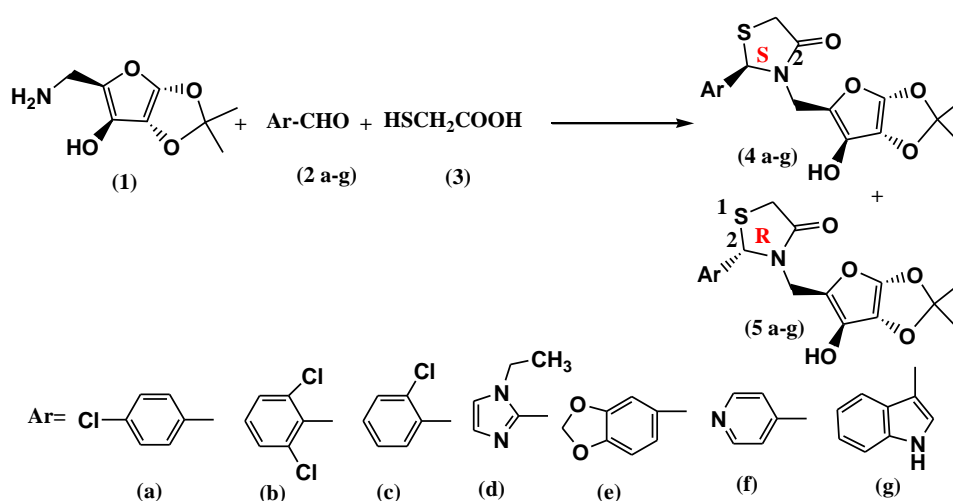
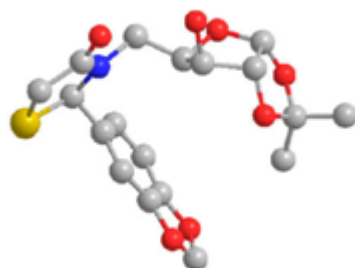
Schéma I.9

b) Synthèse de Zhang

Dans des travaux récents, **Zhang** et son équipe [27] ont décrit la synthèse de certains nouveaux 2-aryl-3-[5-deoxy-1,2-*O*-isopropylidène- α -D-xylofuranose-5-C-yl] thiazolidin-4-ones par la condensation de trois composants : une amine (1), un aldéhyde aromatique (2) et l'acide mercaptoacétique (3) en présence de la DCC et la DMAP à température ambiante. Deux diastéréoisomères (4) et (5) ont été obtenus avec des rendements de 25% et 70%.

Les structures des nouveaux composés ont été déterminées par spectroscopie RMN et par spectrométrie de masse (M.S). La configuration de nouvel carbone chiral créé (C2) dans la thiazolidine-4-one (5d) a été attribuée par diffraction des rayons X. (**Fig. I.3**).

Les produits synthétisés ont été évalués par leur inhibition des glycosidases (α -glucosidase, β -glucosidase et α -amylase), dont certains composés ont présenté une activité antitumorale.

**Schéma I.10****Figure I.3 :** Représentation ORTEP du composé 2-aryl-3-[5-deoxy-1,2-isopropylidène xylofuranose-5-yl] thiazolidin-4-one

c) Synthèse de Chen

Une nouvelle série de thiazolidin-4-ones portant un substituant hydrophobe en position 5 sur la 4,6-diméthyl pyrimidine a été synthétisée. Les produits ont synthétisés avec de bon rendement de 60% à 85% par utilisation d'un protocole de monocouche assisté par micro-ondes avec l'utilisation de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) entant qu'un catalyseur.

Les résultats de l'essai in vitro ont montré que certains composés pourraient inhiber efficacement l'activité de VIH. [28]

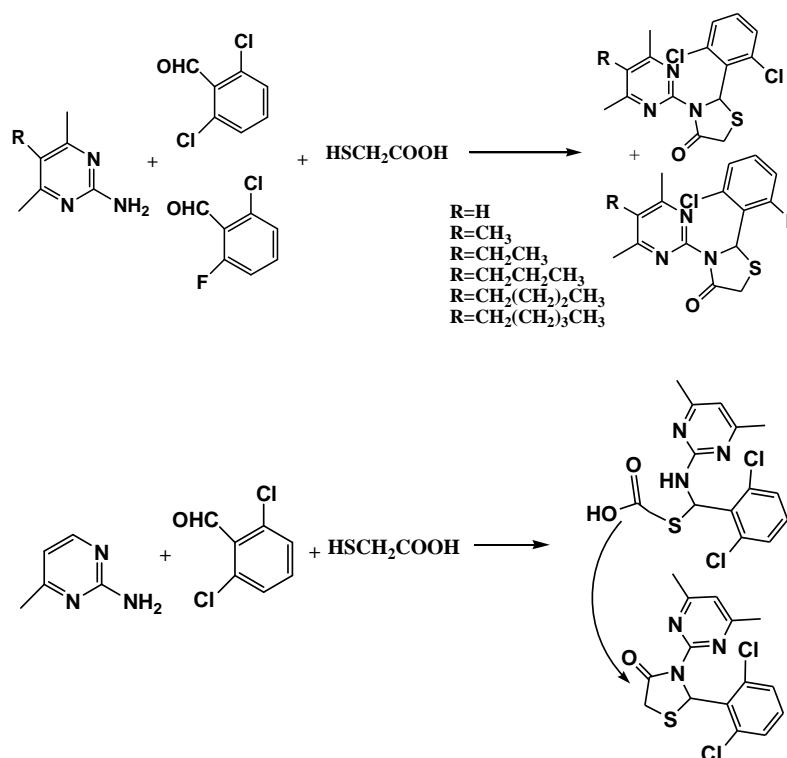


Schéma I.11

d) Synthèse de Turgut

Turgut et coll. ont préparé les 4-thiazolidinones par la réaction de condensation de trois composants (one-pot) : une amine aromatique, un aldéhyde et l'acide mercaptoacétique [29] dans le dicyclohexylcarbodiimide (DCC).

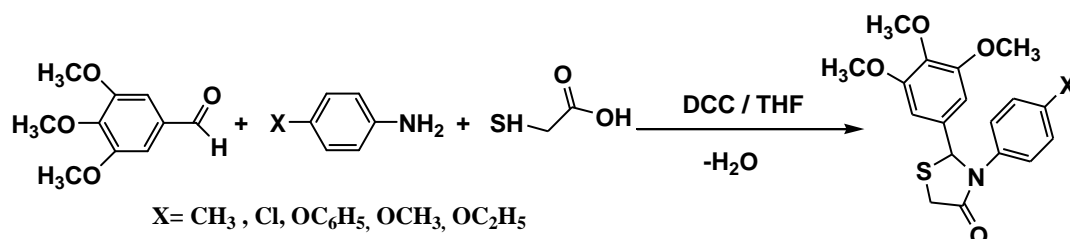


Schéma I.12

e) Synthèse de Cunico

Une nouvelle voie de synthèse du 2-isopropyl-3-benzyl-1,3-thiazolidin-4-ones et 2-phényl-3-isobutyl-1,3-thiazolidin-4-ones en utilisant un rapport molaire 1:1:3 de valine, d'arènealdehyde et l'acide mercaptoacétique a été rapportée par **Cunico** et coll. [30] Ils ont suggéré que l'insertion d'un groupe attracteur fort comme le groupe nitro (NO₂) sur le benzaldéhyde favorise la synthèse de l'hétérocycle (1) avec un bon rendement, alors que les groupements donneurs tels-que : le groupe méthoxy et fluoro produisent la thiazolidinone de type (2).

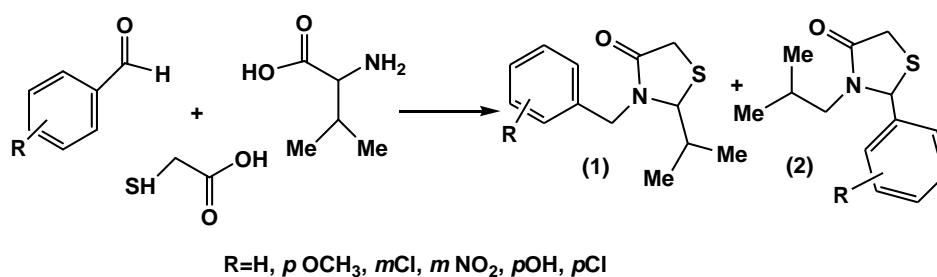


Schéma 1.13

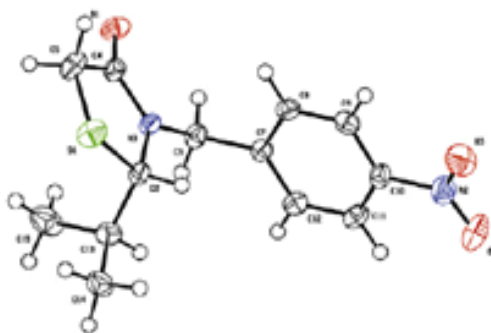


Figure I.4 : Représentation ORTEP du composé 2-isopropyl-3-(4-nitrobenzyl) thiazolidin-4-one

I.2.2.4- Synthèse à partir des bases de Schiff

a) Synthèse de quelques aryloxy-4-thiazolidinones

Les nouvelles aryloxy-4-thiazolidinones substituées ont été préparées à partir de bases de Schiff correspondantes et l'acide thioglycolique dans le benzène en utilisant un appareil Dien-Stark. Ces composés synthétisés ont été caractérisés et étudiés pour leurs activités antimicrobiennes. [31]

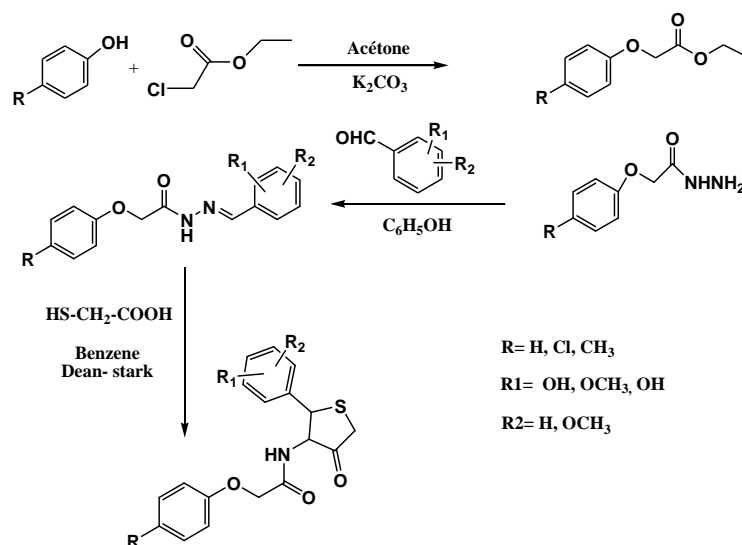


Schéma I.14

b) Synthèse de Moawad

Moawad et coll. ont rapporté que la réaction de base de Schiff (2) avec l'acide mercaptoacétique dans le benzène anhydre fournit la thiazolidinone (3).

La base de Schiff (2) a été obtenue par la condensation de l'ester 3,4-xylène sulfonate de *p*-hydroxy benzaldéhyde (1) avec de l'acide *p*-aminobenzoïque. [32]

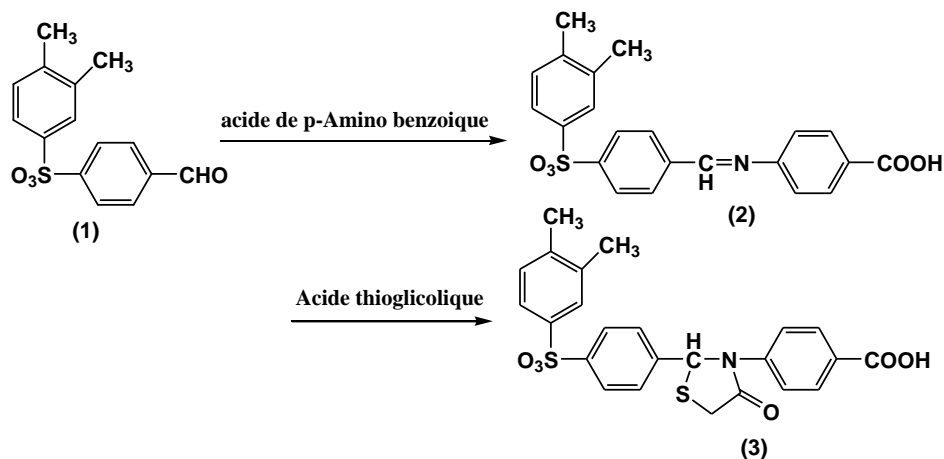


Schéma I.15

I.2.2.5- Utilisation des solvants ioniques ([bmim][PF6])

X. Zhang et coll. [33] ont synthétisé de nouveaux 4-thiazolidinones dans des conditions douces et sans solvants toxiques, en utilisant le hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium ([bmim][PF6]) comme solvant. La réaction consiste à faire réagir les aldéhydes aromatiques, les amines et l'acide thioacétique dans le solvant ionique [bmim][PF6]. Le mélange de la réaction est chauffé sous reflux à 80 °C pendant 5 heures. A la fin de la

réaction les produits désirés sont obtenus par extraction avec l'acétate d'éthyle et le solvant ionique est récupéré pour l'utiliser dans d'autres réactions. (Schéma I.16)

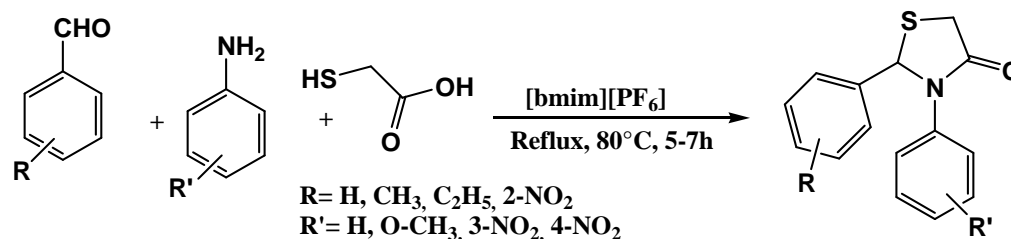


Schéma I.16

I.2.2.6- Utilisation de la montmorellonite (KSF)

Arya et coll. ont préparé le spiro [indol-thiazolidines] (3) par la réaction de condensation entre l'indole-2,3-dione (1), l'amine (2) et le marcaptoacétique en utilisant de la montmorellonite KSF comme support solide. Par l'utilisation de micro onde (M.O) et en 4-5 min le rendement de la réaction est de 85% à 90%. [34]

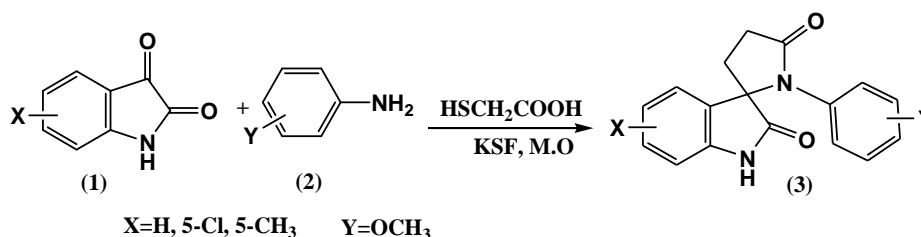


Schéma I.17

I.2.2.7- Utilisation de la zéolithe

Parmi les solides acides rapportés, les zéolites ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs disponibilités, acidités, stabilité thermique, meilleure sélectivité et de leurs traitements faciles après la réaction.

La Zéolite 5A° est un catalyseur non polluant à l'environnement, elle peut être recyclée et utilisée plusieurs fois dans des réactions de synthèse organique.

Par la technique de MORE [35], la Phényl-thiazolidine-4-one a été synthétisée à partir de N-aryl-2-(2-chloroquinoléine-3-yl)-3-chloroquinoléine-3-yl-azométhine et l'acide thioglycolique.

Les réactions ont été irradiées par micro-ondes. Les molécules de thiazolidinones produites ont été caractérisées et ciblées pour rechercher l'activité antibactérienne contre Certains souches de bactéries. [36]

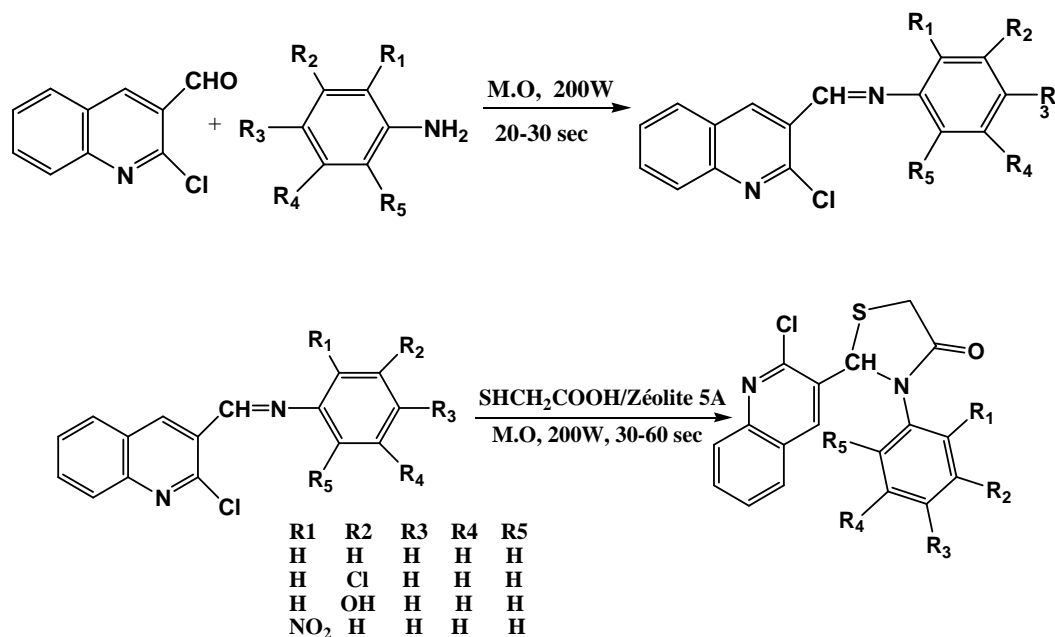


Schéma I.18

I.2.2.8- Utilisation des enzymes biologiques (*saccharomyces cerevisiae*)

Pratap et coll. [37] ont rapporté une autre méthode de synthèse de 2,3-diaryl-4-thiazolidinones dans lequel *saccharomyces cerevisiae* (levure) contenant de l'enzyme lipase a été utilisée pour accélérer la formation d'imines ainsi que la cyclo-condensation avec les aldéhydes aromatiques.

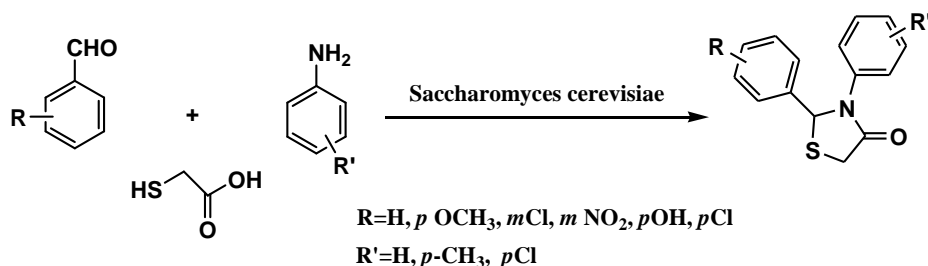


Schéma I.19

I.2.3- Synthèse à partir de thiosemicarbazides

I.2.3.1- Synthèse de 4-oxo-thiazolidines

La synthèse de la thiazolidinone se fait en deux étapes : la première consiste à faire réagir un aldéhyde avec le thiosemicarbazide pour donner le thiosemicarbazone et la deuxième étape est une addition de thia-michael de thiosemicarbazone à l'anhydride maléique dans le PhMe et le DMF au reflux pour donner la 4-thiazolidinone. [38]

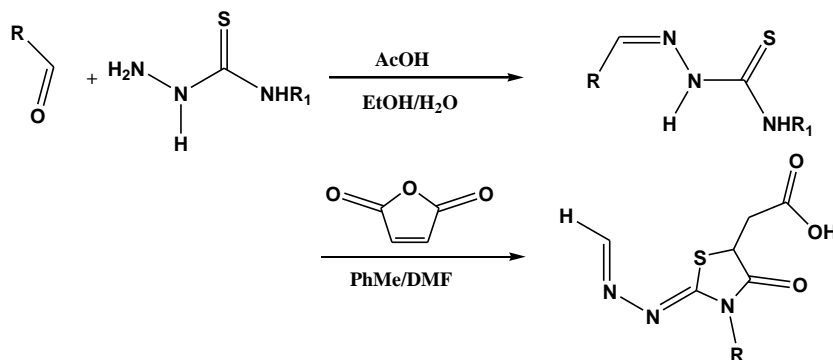


Schéma I.20

I.2.3.2- Synthèse de Cacic

Cacic et coll. [39] ont rapporté la cyclisation de thiosemicarbazide (1) avec le chlorure de chloroacétyle dans le chloroforme, pour aboutir aux dérivés de 4-thiazolidinones (2).

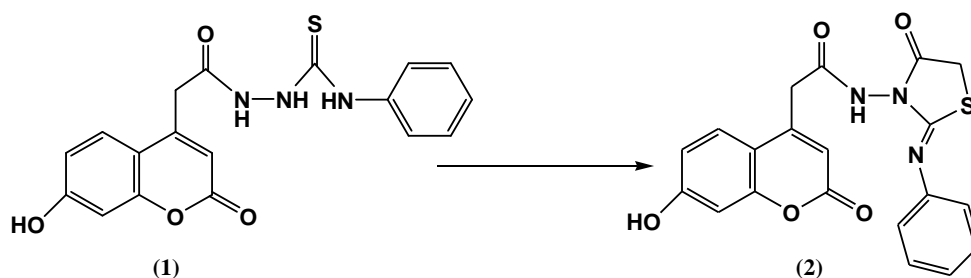


Schéma I.21

I.2.3.3- Synthèse de Mehta

Mehta et coll. ont rapporté une procédure rapide et facile pour la synthèse de la pyridothiazolidinone (4) à partir de la dihydropyridine (1). L'oxydation du composé (1) avec un mélange ($\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$) ont produit les dérivés de 2,6-diméthylpyridine (2), qui ont ensuite été condensés avec le Thiosemicarbazide dans l'éthanol pour produire à l'intermédiaire 2,2-[4-(4-substituéphynély)-2,6diméthylpyridine-3,5diyl]dicarbonyldihydrazine carbothiomides (3). Finalement le composé (3) a fourni le composé (4) en faisant réagir avec le ClCH_2COOH et CH_3COONa . Toutes les réactions ont été réalisées par chauffage classique et aussi par micro-ondes. Les composés synthétisés ont été étudié pour leurs activités antimicrobiennes. [40]

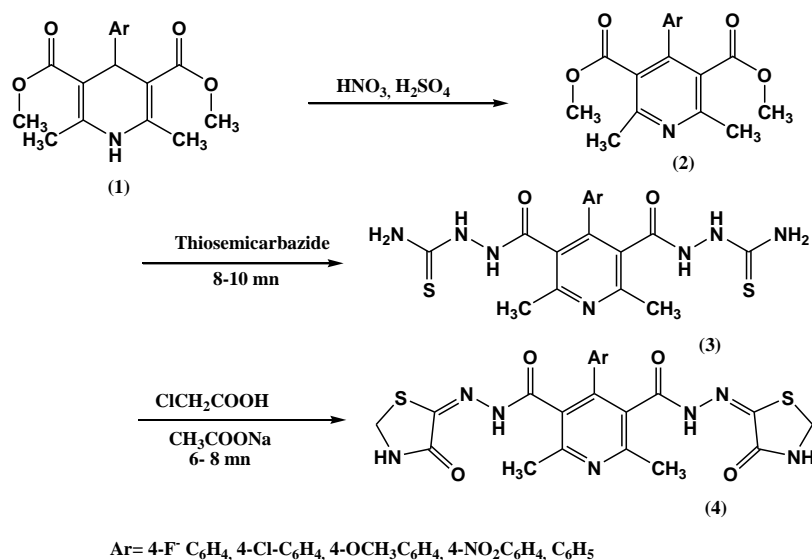


Schéma I.22

I.2.4- Synthèse à partir des énaminolactones

Les énaminolactones 3 et 4, précurseurs de 4-thiazolidinones, ont été préparées par condensation de l'acide tétronique (1) et le 4-hydroxy 6-méthylpyrone (2) avec les dérivés de thiosemicarbazide dans l'éthanol. Les 4-thiazolidinones 5, 6 ont été obtenues en faisant réagir les composés 3 ou 4 avec le 2-bromo propionate d'éthyle en présence d'acétate de sodium anhydre. De même, les produits 7 ont été synthétisés par Action du 2-bromoacétate de benzyle sur les composés 3. (Schéma I.23) [41]

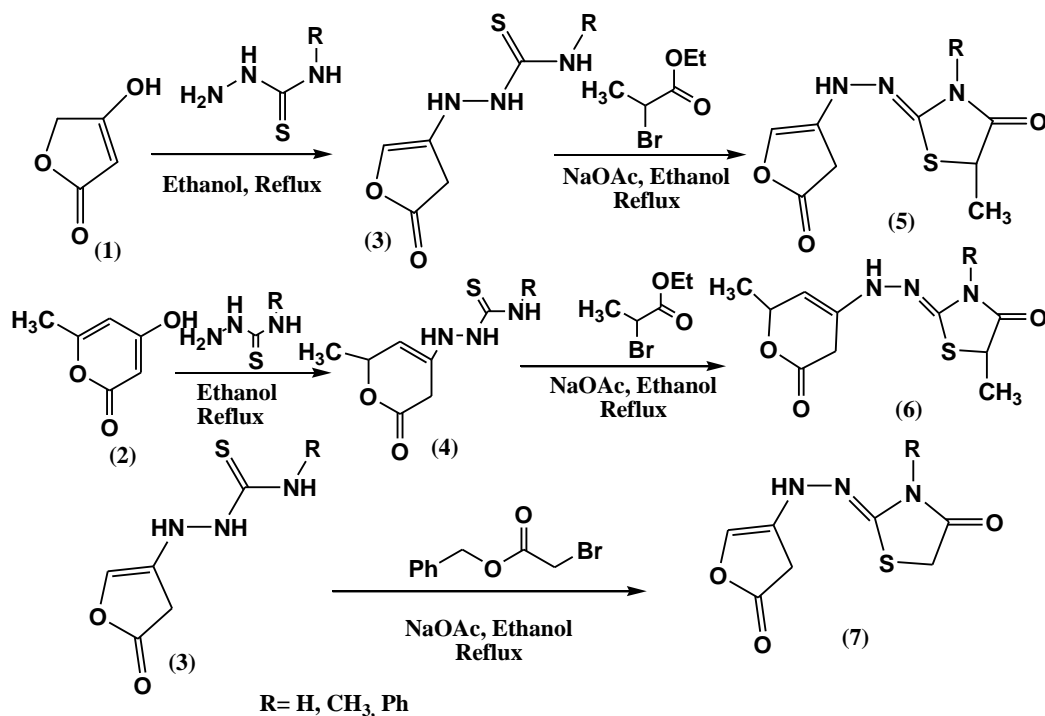


Schéma I.23

I.2.5- Synthèse de Gursoy

Gursoy et coll. [42] ont préparé deux nouveaux composés (1) et (2) à partir du fragment quinazoline.

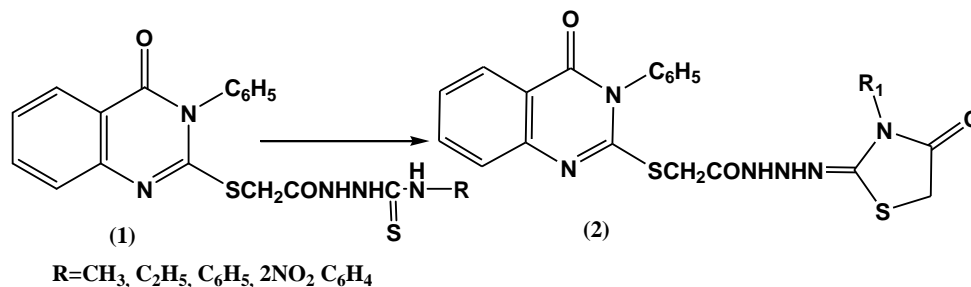


Schéma I.24

I.2.6- Synthèse de thiazolidinones à partir de thiosemicarbazones

I.2.6.1- Synthèse de Kafafy

5-acétyl (ou 5-benzoyl)-8-hydroxyquinoléine thiosemi-carbazones-4-substitué ont été préparés par la condensation de 5-acétyl (ou 5-benzoyl)-8-hydroxyquinoléine avec les 3-thiosemicarbazides 4-substitués.

La réaction de cyclisation de Thiosemicarbazones avec le bromoacétate d'éthyle forme de thiazolidinone en présence d'acétate de sodium anhydre.

Les composés préparés ont été évalués pour leurs activités antibactériennes et antifongiques. [43]

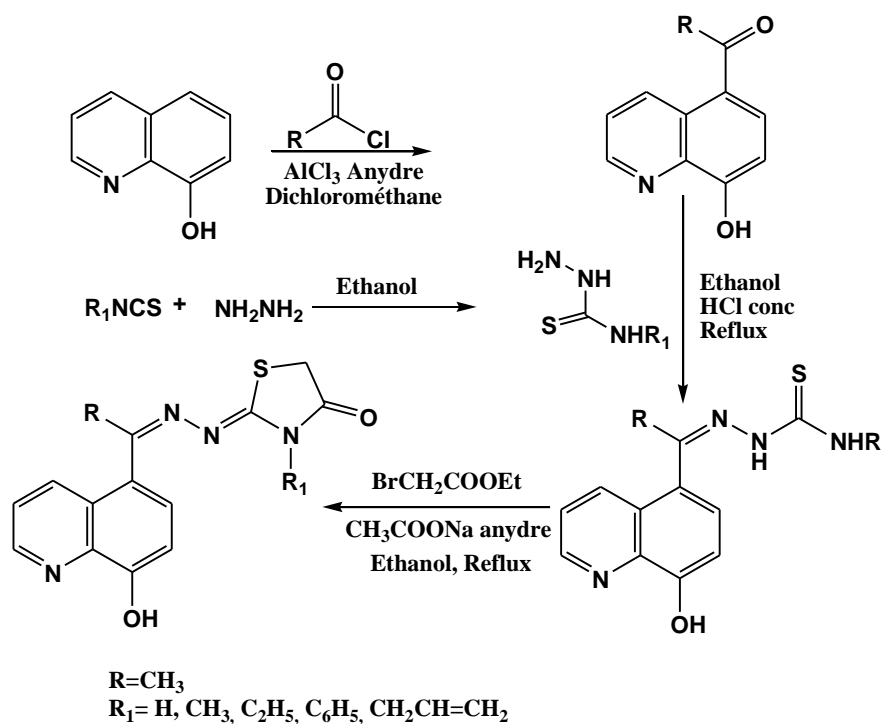


Schéma I.25

I.2.6.2- Synthèse de Abbadly

Abbadly et coll. ont décrit la réaction de condensation de 4-acétylthiosemicarbazone-4-acétyl diphenyl sulfone (1) et 4-acétylthiosemicarbazone-4-acétyldiphénylsulphide (2) avec le chloroacétate d'éthyle en présence d'acétate de sodium pour donner le 4-(4-thiazolidinone-2-acétylazino)-4-acétyldiphényle sulfone (3) et le 4-(4-thiazolidinone-2-acétylazino)-4 acétyl diphényl sulphide (4). [44]

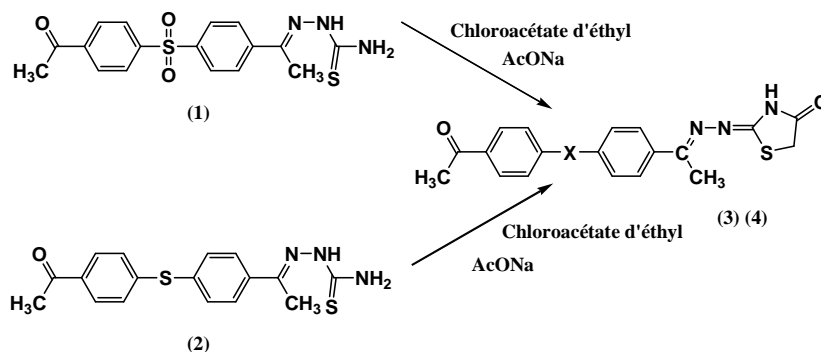


Schéma I.26

I.2.6.3- Synthèse de Terioglu

Terioglu et coll. ont fait la synthèse de 5-nitro-3-[(5-méthyl-4-thiazolidinone-2-ylidène)hydrazono]-1H-2-indolinones (2) par la cyclisation de 5-nitro-1H-indole-2,3-dione-3-thiosemicarbazone (1) avec le bromoacétate d'éthyle ou le 2-bromopropionate d'éthyle. [45]

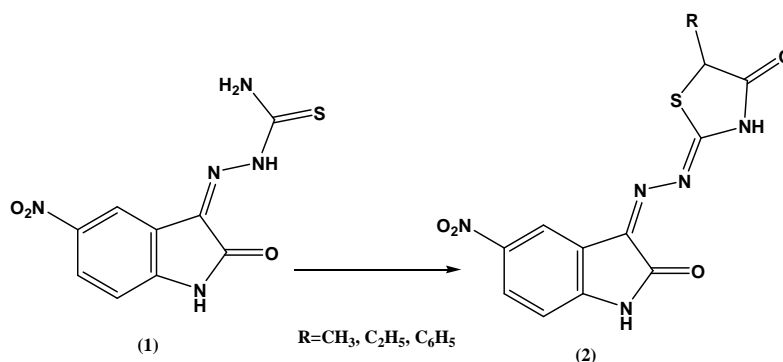


Schéma I.27

I.2.7- Synthèse à partir de dithiocarbamate

Plusieurs méthodes de synthèse ont été décrites dans la littérature ; la réaction one pot, réactions de chaînes [46] et méthodes de synthèses par micro-ondes. Le dithiocarbamate formé par la réaction d'amine primaire avec le disulfure de carbone en présence d'une base réagit avec

les acides halo-alcanoïques en présence de NaHCO_3 pour donner le 2-thiono-4-Thiazolidinones.

[47] (schéma I.28)

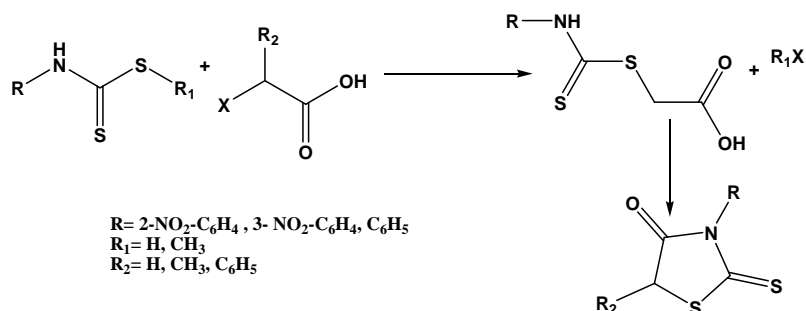


Schéma I.28

I.2.8- Synthèse de quelques 4-iminothiazolines par micro-onde

I.2.8.1-Synthèse de Hamelin

Des thiazolines (2,3-dihydrothiazoles) ont été préparées sous irradiation par micro-ondes. **Hamelin** et ses collègues [48] ont décrit la synthèse sans solvant de diverses 4-iminothiazolines par condensation des thiourées disymétriques et le α -chloro-cétone. (Schéma I.29)

Les expériences ont été réalisées dans des tubes de quartz à 80 °C dans un réacteur à micro-ondes possédant un capteur IR pour contrôler la température.

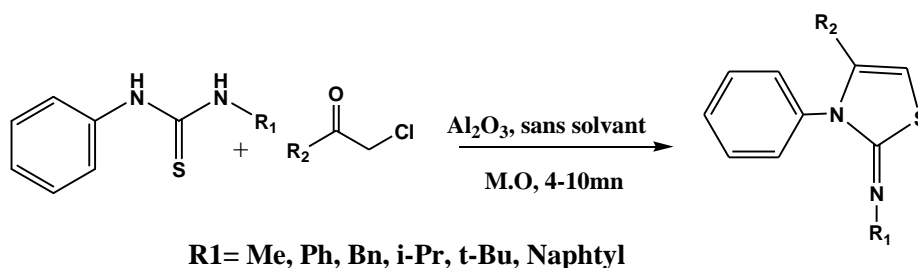


Schéma I.29

I.2.8.2- Synthèse de Kasmi-Mir

Kasmi-Mir et coll. [49] ont rapporté une synthèse rapide et simple sans solvant de 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones (3) par condensation des thiourées (1) avec l'acide chloroacétique et les aldéhydes aromatiques (2) sous irradiation par micro-ondes.

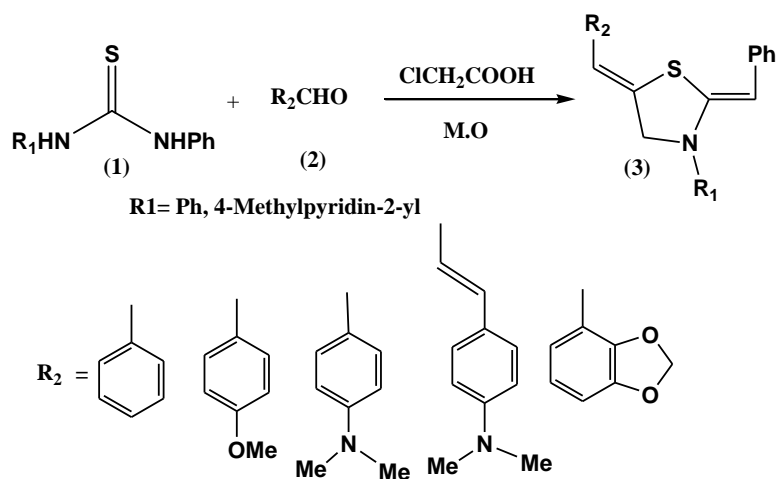


Schéma I.30

I.2.8.3- Synthèse de Sriram

Sriram et coll. [50] ont reproduit la synthèse des 2,3-diaryl-1,3-thiazolidin-4-ones (3) en faisant réagir le benzaldéhyde substitué (2) avec une quantité équimolaire d'une amine aromatique substituée (1) en présence d'un excès d'acide mercaptoacétique dans le toluène sous irradiation par micro-ondes. Par le chauffage classique le rendement est de 30% à 70% dans 48h, par contre la réaction par micro-ondes est très facile, dans 6 à 8 min on obtient un rendement de 64% à 82%.

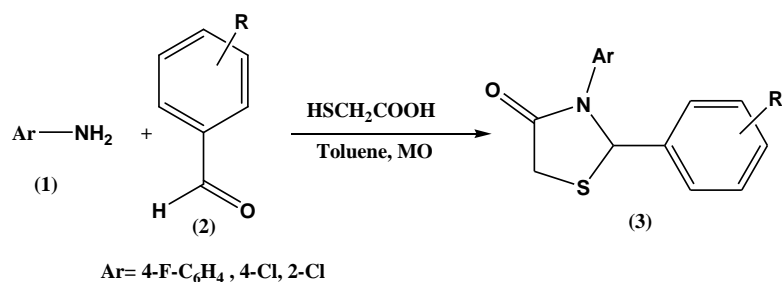


Schéma I.31

I.2.8.4- Synthèse de Bolognese

Bolognese et coll. [51] ont préparé une série de dérivés de 1,3-thiazolidin-4-one par la réaction entre le benzylidène-anilines et l'acide mercaptoacétique dans le benzène sous irradiation par micro-onde pendant 10 min. Après la purification, les dérivés de 1,3-thiazolidin-4-ones sont obtenus avec un bon rendement de 65% à 90%.

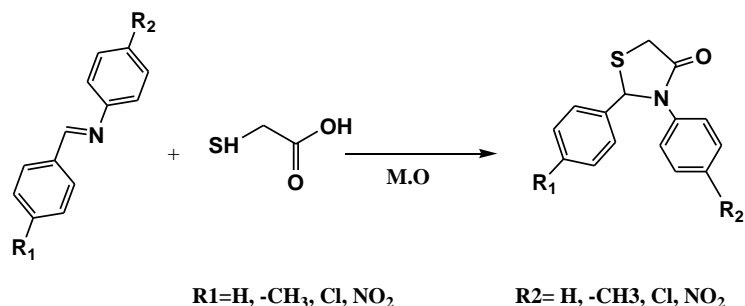


Schéma I.32

I.2.9- Utilisation ultrason

I.2.9.1- synthèse de Maruti

Récemment, **Maruti** et coll. [52] ont synthétisé le 5-(benzylidène substitué)-3-phényl-2-phénylimino-1,3 Thiazolidine-4-ones (4) par cyclisation de 1,3-diphényl thiourée (1) avec le α -halogéno-acide et les aldéhydes aromatique substitués (3) en présence d'acétate de sodium dans l'éthanol absolu.

La réaction se fait en une seule étape pendant 10 à 15 minutes sous irradiation par ultrasons.

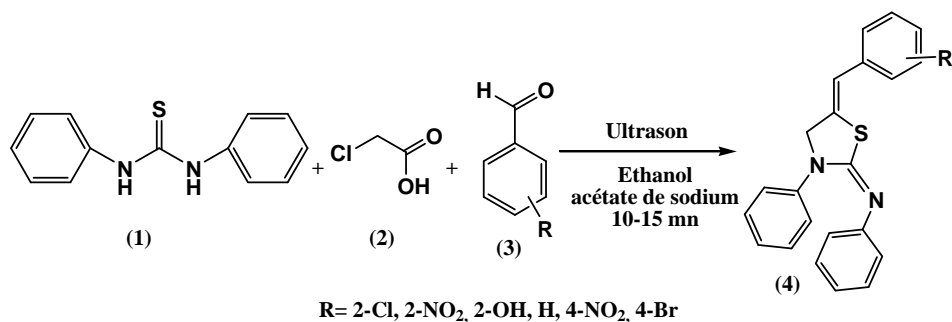


Schéma I.33

I.2.9.2- Synthèse de Gouvêa

Une autre méthode a été décrite par **Gouvêa** et coll. [53] pour la synthèse des 4-thiazolidinones en utilisant des ultrasons. 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. Le mélange est traité sous irradiation ultrasonore pendant 10 mn et les produits finaux sont obtenus avec un bon rendement (52%-95%).

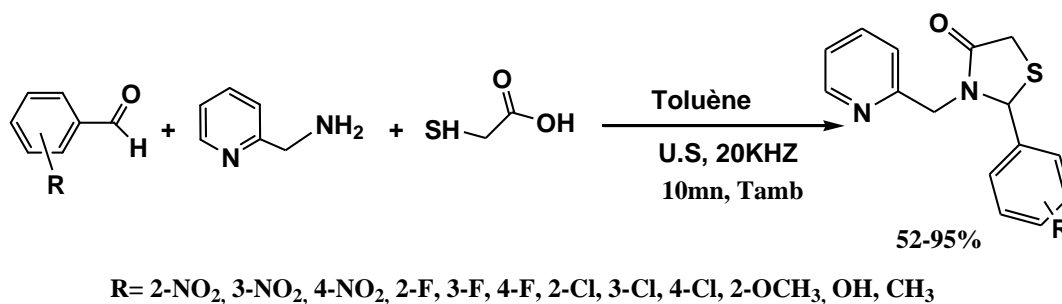


Schéma I.34

I.2.10- Synthèse par les thiocyanates

I.2.10.1-Réaction avec le thiocyanate de potassium

Anthonsen et coll. [54] ont rapporté la synthèse de 2-imino-3-(4-arylthiazol-2-yl)thiazolidin-4-ones (3) à partir de l'intermédiaire 2-amino-4-arylthiazoles (1) qui a été mis à réagir avec du chlorure de chloroacétyle pour produire les 2-chloro-acétamido-4-arylthiazoles correspondants (2). Ce dernier a été traité avec le thiocyanate de potassium dans l'acétone et au reflux pour produire le composé (3).

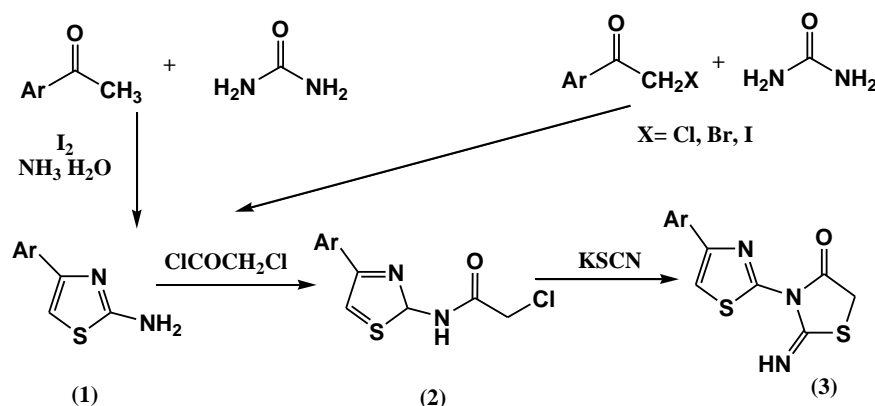


Schéma I.35

I.2.10.2- Utilisation de thiocyanate d'ammonium

La synthèse de nouveaux composés (schéma I.36) a été effectuée par la réaction de condensation de l'amine appropriée avec le dichloro-acétone dans le benzène sous reflux pendant 3 h. La cyclisation a été effectuée par chauffage classique en présence de thiocyanate d'ammonium dans l'éthanol pour aboutir à la 2-(1,3-thiazol-2-ylimino)-1,3-thiazolidin-4-one avec un bon rendement. [55,56]

Tous les composés synthétisés ont été évalués pour leurs activités antimicrobiennes et anti-inflammatoires. [57]

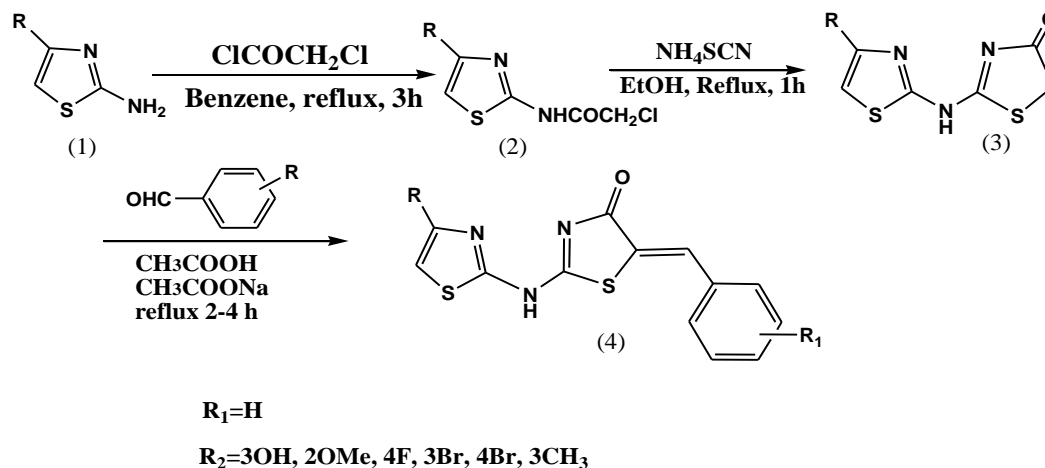


Schéma I.36

I.3- Réactivités des thiazolidinones

Parmi les réactions qui se déroulent sur les différentes positions du cycle 4-thiazolidinone nous citons : les réactions d'oxydation au niveau du soufre (position 1) [58], les réactions de *N*-alkylation [59] et les réactions de condensation avec les aldéhydes [60] et les cétones (position 5).

I.3.1- Réaction d'oxydation

Les réactions d'oxydation au niveau de l'atome du soufre de la thiazolidinone sont effectuées à l'aide de permanganate de potassium ($KMnO_4$) dans l'acide acétique aqueux à $5^\circ C$, pour former le 1,1-dioxo-4-thiazolidinone [58], où en utilisant l'acide *m*-chloro-perbenzoïque (MCPBA) dans le chloroforme comme agent d'oxydation. [61]

Srivastava et coll. [62] ont réalisé la synthèse et l'oxydation de la 4-octyl-1-thia-4-azaspiro [4.5] decan-3-one (1) au niveau de l'atome de soufre. L'oxydation du composé (1) avec l'oxone a donné le sulfoxyde (2) et le sulfone (3). La réaction a été réalisée sous agitation magnétique entre -5 et $-10^\circ C$ dans un mélange méthanol/eau (1/1), après une heure de réaction le produit (2) a été isolé. La réaction est poursuivie à température ambiante pendant deux heures supplémentaires ce qui a permis l'obtention du produit (3). (Schéma I.37)

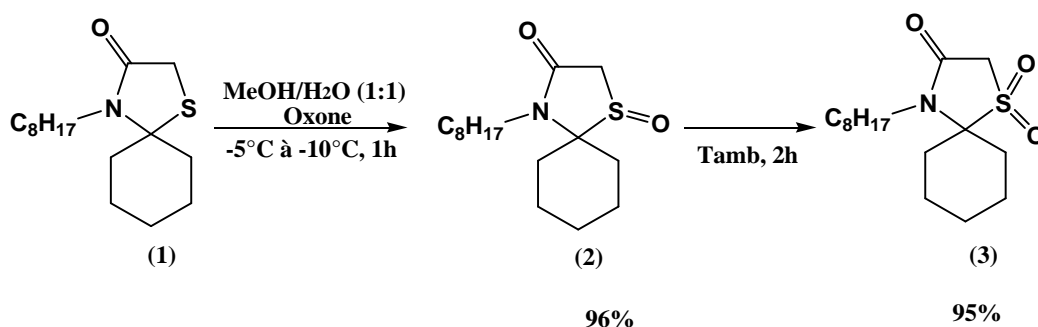


Schéma I.37

I.3.2- Réaction de la *N*-alkylation

Les 4-thiazolidinones substituées en position 2 par des groupements alkyles ou hydroxyalkyl peuvent subir des réactions d'alkylation au niveau de l'azote N-3 non substitué. [61] Dans ces réactions d'alkylation des quantités équivalentes de base généralement l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de sodium et de 4-thiazolidinones sont dissous dans le DMF anhydre ou l'éthanol, facilitant ainsi la formation de l'ion amide à travers l'arrachement d'un hydrogène de N-3 suivie d'une attaque d'un halogéno-alkyle.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la *N*-alkylation des 4-thiazolidinones ; celle qui est développée par **Bhandar** et coll. [63] est la plus utilisée. Elle consiste à faire dissoudre une quantité équivalente de 4-thiazolidinones (**1a-g**) et d'épichlorhydrine (**2**) dans l'éthanol à 65-75°C, puis une solution de NaOH à 10 % est ajoutée sous agitation magnétique. La réaction est laissée à la même température sous reflux pendant 5 heures. (Schéma I.38)

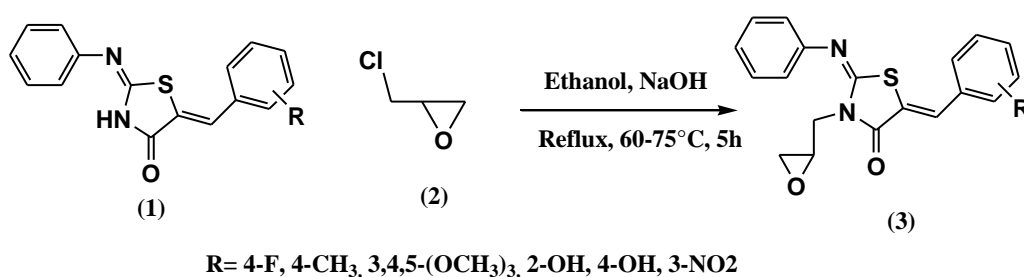


Schéma I.38

I.3.3- Réaction de condensation avec les aldéhydes aromatiques

En raison du caractère acide du méthylène de la position 5, la 4-thiazolidinone possède une réactivité avec des électrophiles tels-que : les aldéhydes ou les cétones suivant la réaction du type Knoevenagel [64], dans laquelle il y a une formation d'un énolate intermédiaire stabilisé par l'effet électro-attracteur du groupe carbonyle adjacent au groupe méthylène et à la présence du groupe électro-attracteur en position 2 du cycle 4-thiazolidinone. [65]

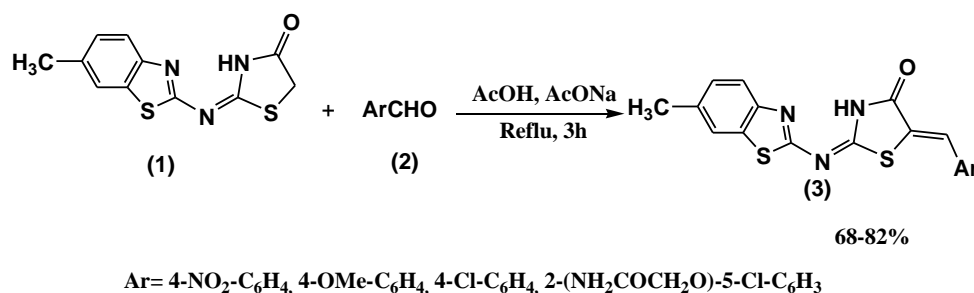


Schéma I.39

Les 5-arylidène-4-thiazolidinones, obtenues par condensation de 4-thiazolidinones et de benzaldéhydes substitués conduisent théoriquement à deux configurations diastéréoisomères *E* et *Z*.

I.3.4- Synthèse de Sortino

Plus récemment, **Sortino** et coll. [66] ont rapporté la synthèse des dérivés (*Z*)-5-arylidène-rhodanines par les réactions de condensations. Ces réactions sont réalisées sous irradiation par un four micro-onde domestique (600w, 3min) sans solvant. (**Schéma I.40**)

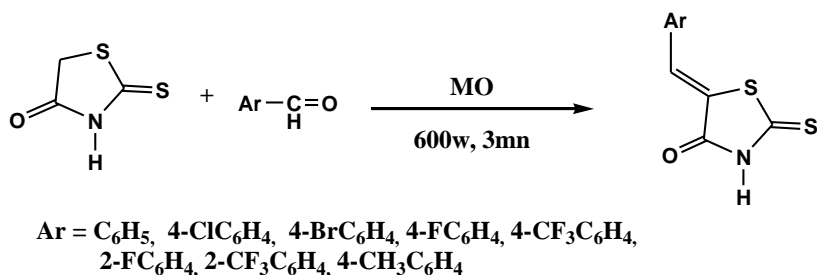


Schéma I.40

I.3.5- Réaction de Bhout

Un groupe de chercheurs [67] a préparé une série de 2-arylimino-3-aryl-5-[5'-(3,4-dichlorophenyl)-2'-furylidene]-4-thiazolidinones par la condensation de 5-(3,4-dichlorophenyl)-2-furaldehyde et le 2-arylimino-3-aryl-5H-4-thiazolidinones dans l'acide acétique. Les produits obtenus sont testés pour leurs activités antimicrobiennes contre plusieurs bactéries.

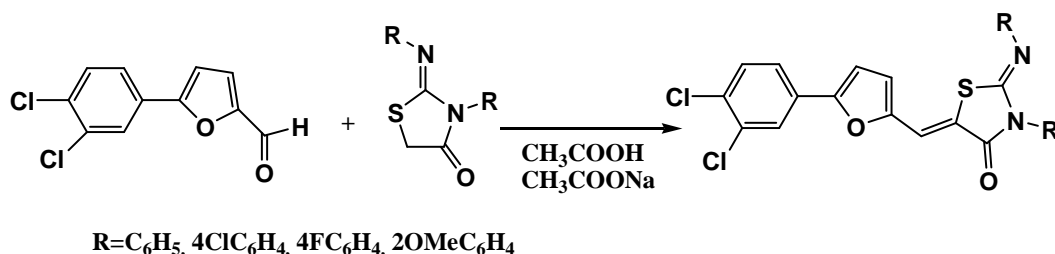


Schéma I.41

I.3.6- Utilisation d'un support ionique (SILLP)

Un protocole facile et pratique a été développé pour la synthèse de 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones en utilisant un catalyseur solide basique immobilisé sur un support ionique (SILLP). Les rendements des réactions sont élevés (80%-95%). L'analyse par rayons X du composé représentatif établi la configuration *Z* du produit sur l'axe chiral. [68]

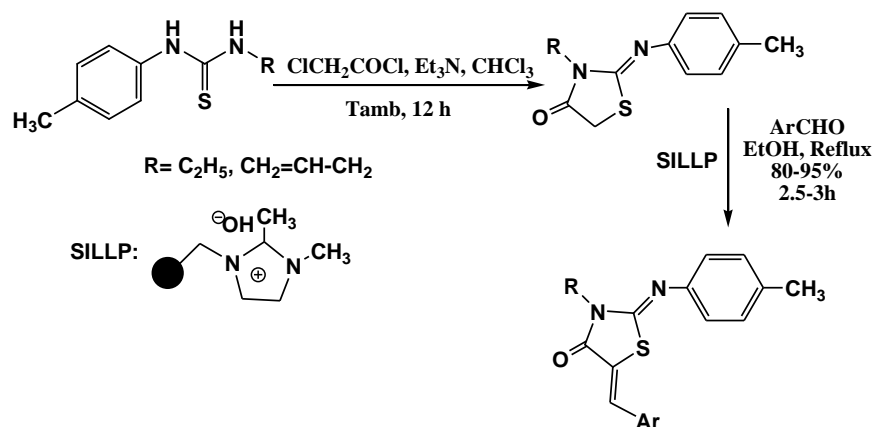


Schéma I.42

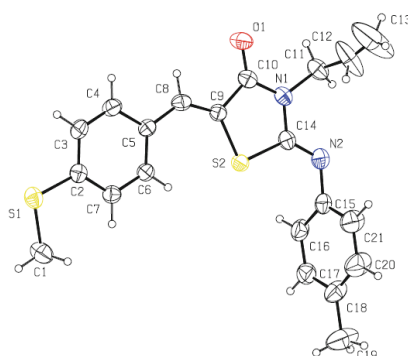


Figure I.5 : Représentation ORTEP du composé 5-(4-(méthylthio)benzylidène)-3-éthyl-2-(p-tolylimino)thiazolidin-4-one

I.3.7- Synthèse de 4-(imidazolylimino) thiazolidinones

Eltsov et coll. ont rapporté une réaction de cyclisation en une étape (Schéma I.43) dans lequel le 5-phényl thiouréido-3H-imidazole-4-carboxylate d'éthyle réagit avec l'acide bromoacétique pour donner le (Imidazolylimino) thiazolidin-4-ones. La réaction de cyclisation se fait par l'atome d'azote le plus nucléophile dans les dérivés de l'acide 5-thiouréido-3H-imidazole-4-carboxylique pour avoir la thiazolidinone souhaitée. [69]

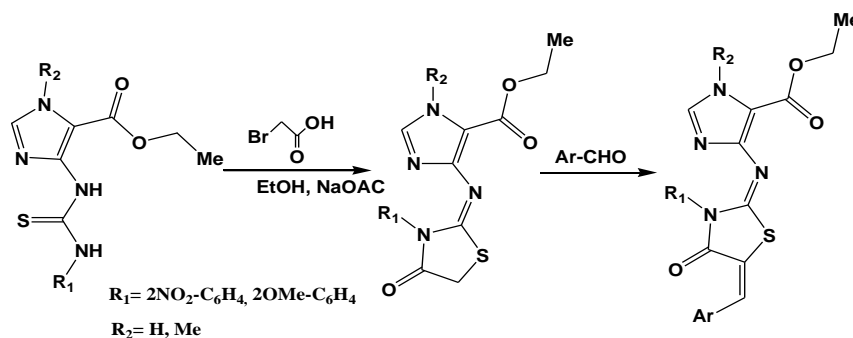


Schéma I.43

I.4- Conclusion

Dans cette recherche bibliographique, nous avons évoqué les différentes voies pour la synthèse des dérivés de la thiazolidinone.

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

Généralement les réactifs les plus utilisés pour la synthèse des dérivés de thiazolidinones sont l'acide mercaptoacétique, l'acide thiolactique, le chlorure de chloroacétyle, le thiocyanate de potassium, le chloro-acétate d'éthyle et le thiocyanate d'ammonium. En outre, les arylidènes thiazolidinones sont préparées généralement par condensation de thiazolidinone avec les carbonyles tels que les aldéhydes et les cétones.

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

Références

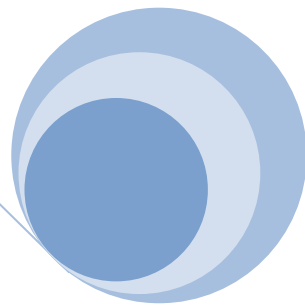
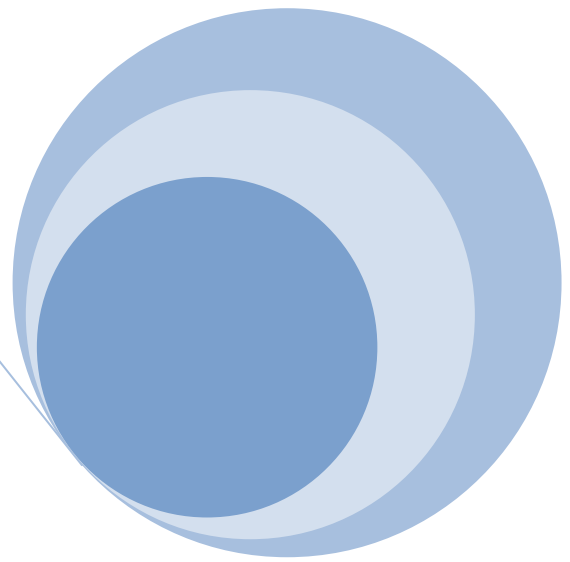
- [1] G.T.Zitouni, Z.A. Kaplancikli, A. Ozdemir; *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**, 45, 2085.
- [2] H. Chen, Z. Guo, Q. Yin, X. Duan, Y. Gu, X. Li; *Front. Chem. Sci. Eng.*, **2011**, 5, 231.
- [3] L. Delhaes, R. Clerac; *R.Adv.Mater.*, **1997**, 9, 1052.
- [4] A. Hantzsch; *Ann.* **1888**, 31. 249.
- [5] C. Baudrion, thèse de doctorat Université d'Aix-Marseille-France, **1991**.
- [6] A. Babadjamian, thèse de doctorat Université de Provence, Marseille-France, **1972**.
- [7] S. Gabriel, *Ber.* ; **1910**, 43, 134.
- [8] A. Djafri, thèse de doctorat d'état Université d'Es-Sénia-Oran, **1988**.
- [9] C. Roussel, A. Djafri; *New journal of chemistry*, **1986**, 10(7), 399.
- [10] V. Trauman; *Ann.Chem.*, **1888**, 29, 3.
- [11] F.Ramirez, M.Erne and A.Burger ; *J.Org.Chem.*, **1946**, 617
- [12] R.M. Dodson, L. C. King , *J.Amer .Chem .Soc.*, **1945**, 69, 2242.
- [13] L.C. King, R. H. Lavacek, *J .Amer .Chem.Soc.*, **1950**, 72 ,3722.
- [14] L.H. Conover, D. S. Tarbell, *J.Amer .Chem.Soc.*, **1950**, 72,5221
- [15] M. H. Bolli, S. Abele, C. Binkert, R. Bravo, S. Buchmann, D. Bur, J. Gatfield, P. Hess, C. Kohl, C. Mangold, B. Mathys, M. Menyhart, C. Meuller, O. Nayler, M. Scherz, G. Schmidt, V. Sippel, B. Steiner, D. Strasser, A. Treiber, T. Weller ; *J. Med. Chem.*, **2010**, 53, 4198.
- [16] F. M. Moghaddam, L. J. Hojabri ; *J. Heterocycl. Chem.*, **2007**, 44, 35.
- [17] A. Saeed, N. Abbasa, U. Flörkeb ; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2007**, Vol. 18, No. 3, 559-565.
- [18] W. Cunico, C. R. B. Gomes, M. Ferreira, L. R. Capri, M. Soares, S. M. S. V. Wardell ; *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 6217.
- [19] A. Bolognese, G. Correale, M. Manfra, A. Lavecchia, E. Novellino, V. Barone ; *Org. Biomol. Chem.*, **2004**, 2, 2809.
- [20] R. Markovic, M. Stodanovic ; *Heterocycles*, **2005**, 56, 2635.
- [21] R. B. Pawar, V. V. Mulwad ; *Chem Heterocycl. Compd.*, **2004**, 40, 219.
- [22] N. Ocal, F. Aydogan, C. Yolacan, Z. Turgut ; *J. Heterocycl. Chem.*, **2003**, 40, 721.
- [23] Hrushikesh Pujari, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, **2008**, Vol 49, 1990, 1-116.
- [24] J. R. Mali, U.R. Pratap, P. D. Netankar, R. A. Mane ; *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50 5025–5027
- [25] T. Srivastava, W. Haq, S. B. Katti; *Tetrahedron*, **2002**, 58, 7619.
- [26] R. K. Rawal, T. Srivastava, W. Haq, S. B. Katti; *J. Chem. Res.*, **2004**, 368.

- [27] H. Chen, L. Jiao, Z. Guo, X. Li, C. Ba, J. Zhang; *Carbohydrate Research*, **2008**, 343, 3015–3020.
- [28] H. Chen, J. Bai, L. Jiao, Z. Guo, Q. Yin, X. Li ; *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2009**, 17, 3980–3986.
- [29] Z. Turgut, C. Yolacan, F. Aydogan, E. Bagdatli, N. Ocal ; *Molecules*, **2007**, 12, 2151-2159.
- [30] W. Cunico, C. R. B. Gomes, M. Ferreira, L. R. Capri, M. Soares, S. M. S. V. Wardell; *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 6217-6220.
- [31] P. R. Kumar, M. S. Yadav, M. M. K. Kumar, T. S. Rao; *E-journal of chemistry*, **2006**, 3, 44-48.
- [32] Moawad EB, *Med J Islamic World Acad Sci.*, **1989**, 24, 237-240.
- [33] X. Zhang, X. Li, D. Li, G. Qua, J. Wang, P.M. Loiseau, X. Fan; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2009**, 19, 6280.
- [34] K. Arya, P. Sarawgi, D. Anshu, 9th international Electronic Conferences on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-9), Suisse, **2005**.
- [35] R. P. A. Parvez, M. Jyotsna; *Journal of coordination chemistry*, **2009**.
- [36] V. Tiwari, J. Meshram, P. Ali ; *Der Pharma Chemica*, **2010**, 2(3), 187-195.
- [37] U. R. Pratap, D. V. Jawale, M. R. Bhosle, R. A. Mane ; *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 1689.
- [38] (a) R. Tenorio, C. Carvalho, C. Pessanha, J. de Lima, A. de Faria, A. Alves, E. J. de Melob, A. Goes ; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2005**, 15, 2575-2578. (b) T. Aquino, A. Liesen, R. Silva, V. Lima, C. Carvalho, A. Faria, J. M. de Araujo, J. G. Lima, A. J. Alves, E. J. T. deMelob, A. J. S. Goes; *Bioorg. Med. Chem.*, **2008**, 16, 446-456.
- [39] M. Cacic, M. Trkovnik, F. Cacic, E Has-Schon ; *Molecules*, **2006**, 11, 134-147.
- [40] S. Mehta, N. Swarnkar, R. Vyas, J. Vardia, B. P. Punjabi; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2008**, 183, 105-114.
- [41] S. Bouzroua, Y. Bentarzi, R. Kaoua, B. Nedjar-Kolli, S. Poulain-Martini, E. Dunach; *Org. Commun.*, **2010**, 3(1), 8-14.
- [42] A. Gürsoy, N. Karali; *Farmaco*, **1995**, 50, 857-866.
- [43] S. G. Abdel-Moty, M. H. Abdel-Rahman, H. A. Elsherief, A. N. Kafafy ; *Bull. Pharm. Sci.*, **2005**, 28(1), 79-93.
- [44] M.A. Abbady, S.H. Abdet-Hafez, M.M. Kandeel, M.I. Abdel-Monem ; *Molecules*, **2003**, 5, 622-641.
- [45] N. Terioglu, N. Karaly, A. Gursoy, C. Pannecoque, P. Leysen; *ARKIVOC*, **2006**, 109-118.
- [46] S.P. Singh, S.S. Parmar, K. Raman, V.I. Stenberg; *Chem Rev*, **1981**, 81, 175-203.

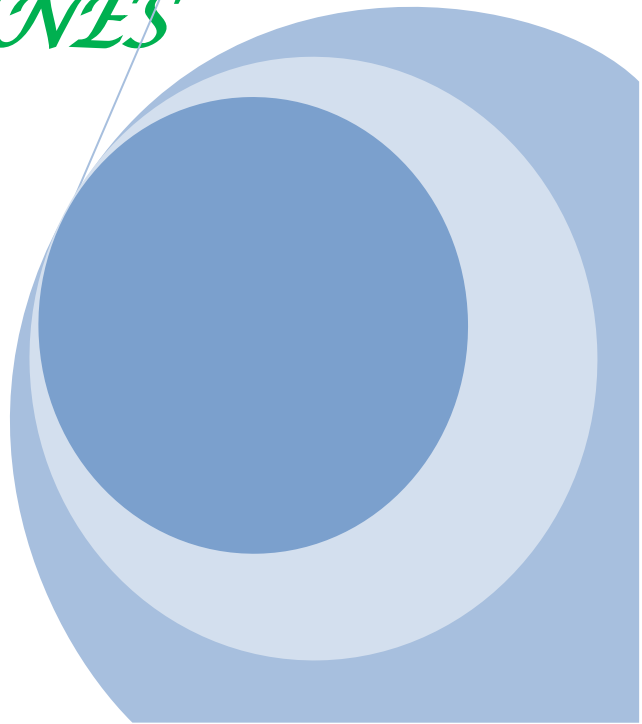
- [47] W. Cunico et al. ; *Tetrahedron letters* **2007**, 48, 6217-6220.
- [48] S. Kasmi, J. Hamelin, H. Benhaoua ; *Tetrahedron Lett*, **1998**, 39, 8093
- [49] S. Kasmi-Mir, A. Djafri, L. Paquin, J. Hamelin, M. Rahmouni; *Molecules*, **2006**, 11, 597-602.
- [50] D. Sriram, P. Yogeewari, T.G. Kumar; *J Pharm Pharm. Sci.*, **2005**, 8, 426-429.
- [51] A. Bolognese, G. Correale, M. Manfra, A. Lavecchia, E. Novellino, V. Barone ; *Org. Biomol. Chem.*, **2004**, 2, 2809.
- [52] S. K. Maruti, B. P. Pravina; *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, **2017**, 51, 251-254.
- [53] 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.
- [54] H.L. Liu, Z. Lieberzeit, T. Anthonsen; *Molecules*, **2000**, 5, 1055-1061.
- [55] P. Vicini, A. Geronikaki, A. Kitka, M. Incerti,; F. Zani ; *Bioorg. Med. Chem.*, **2006**, 14, 3859.
- [56] P. Vicini, A. Geronikaki, M. Incerti, F. Zani, J. Dearden, M. Hewitt ; *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, 16, 3714.
- [57] I. Apostolidis , K. Liaras , A. Geronikaki, D. Hadjipavlou-Litina, A. Gavalas, M. Sokovic, J. Glamoclija , A. C iric ; *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2013**, 21, 532–539.
- [58] M. R. Johnson, M. J. Fazio, D. L. Ward, L. R. Sousa ; *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 494
- [59] J. C. Graciet, V. Niddam, M. Gamberoni, C. Trabaud, J. Dessolin, M. Medou, N. Mourier, F. Zoulim, L. C. Bore, L. Hantz, M. Camplo, J. C. Chermann, J. L. Kraus ; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1996**, 6, 1775.
- [60] Pitta, I.R. *Bull. Chim. Les pharmaciens*, **2002**, 141 , 428.
- [61] S. I. Nishimoto, H. Hatta, H. Ueshima, T. L. Kagiya ; *J. Med. Chem.*, **1992**, 35, 2712.
- [62] T. Srivastava, A. K. Gaikwad, W. Haq, S. Sinha, S. B. Katti, *Arkivoc*, **2005**, 2, 120.
- [63] S. V. Bhandari, K. G. Bothara, A. A. Patil, T. S. Chitre,; A. P. Sarkate, S. T. Gore, S. C. Dangre, C.V. Khachane; *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, 17, 390.
- [64] R. Ottana, R. Maccari, M. L. Barreca, L. Bruno, A. Un Rotondo. Rossi, G. Chiricosta, R. Di Paola, S. L. S. Cuzzocrea, M. G. Vigorita; *Bioorg. Med. Chem.*, **2005**, 13 , 4243
- [65] D. Havrylyuk, L. Mosula, B. Zimenkovsky, O. Vasylenko, A. Gzella, R. Lesyk; *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**, 45, 5012.
- [66] M. Sortino, P. Delgado, S. Juarez, J. Quiroga, R. Abonia, B. Insuasty, Noguerras; L. Rodero, F. M. Garibotto, R. D. Enrizand, S. A. Zacchino; *Bioorg. Med. Chim.*, **2007**, 15, 484-494.

- [67] D. P. Bhoot, R.C. Khunt, V. K. Shankhvara, H. H. Parekh; *jsciences.ut.ac.ir*, **2006**, 17(4), 323-325.
- [68] M. S. Jourshari, M. Mamaghani, K. Tabatabaeian, F. Shirini ; *J. IRAN CHEM. SOC.*, **2012**, 9, 75–80
- [69] O. S. Eltsov, V. S. Mokrushin, N. P. Belskaya, N. M. Kozlova; *Rus. Chem. Bull.,Int. Edn.*, **2003**, 52, 461.

CHAPITRE II



*METHODES
DE DÉTERMINATION
DES STRUCTURES
CRISTALLINES*



II.1-Introduction

La détermination d'une structure cristalline repose sur deux méthodes : l'analyse expérimentale par les différents appareillages et l'étude théorique par modélisation moléculaire grâce au développement de l'outil informatique.

Les deux techniques d'analyses ; résonance magnétique nucléaire (RMN) et infrarouge (IR) sont complémentaires. La RMN permet de connaître les positions des atomes et l'infrarouge permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans les molécules. Même si au cours des dernières décennies la RMN a fait d'énormes progrès, en particulier à l'aide des techniques pulsées à transformée de Fourier, l'infrarouge reste parfois le seul moyen de lever les ambiguïtés pouvant subsister quant à la structure d'une molécule.

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

Parmi les méthodes de calcul théorique les plus utilisées, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode de Hartree-Fock (HF).

Dans ce chapitre, nous allons présentés les deux méthodes (expérimentale et théorique) utilisées pour la réalisation de ce travail.

II.2-Les méthodes expérimentales

II.2.1- Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [1]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe » sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [2]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [3].

Lors de cette analyse, l'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Le champ électrique

induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} :

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\text{m})} \quad (\text{éq II.1})$$

Le spectre d'absorption infrarouge présenté dans cette thèse a été réalisé dans l'intervalle de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier marque JASCO FT/IR 4210 en utilisant des pastilles de bromure de potassium (KBr).

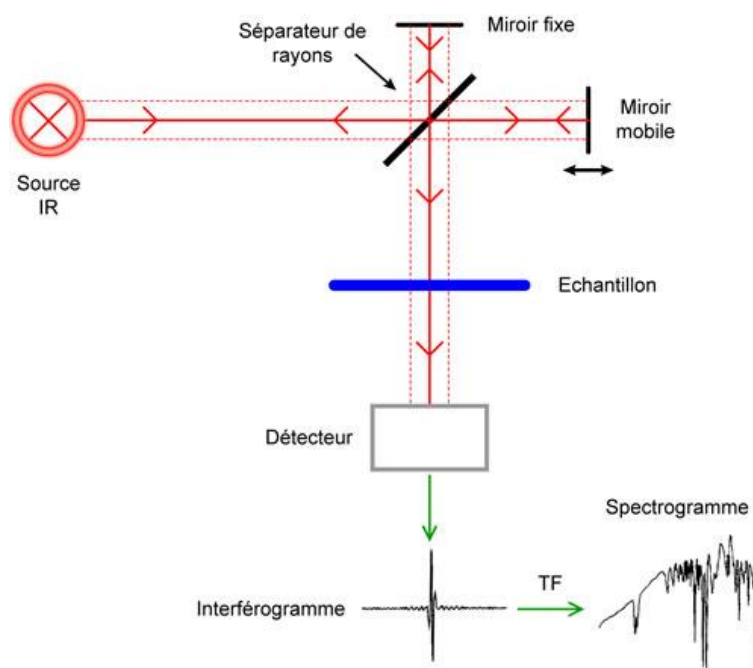


Figure II.1: Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie infrarouge.

II.2.2- Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et dans le visible est une méthode très commune dans le laboratoire. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le domaine utile de longueur d'onde UV-visible s'étend entre 800 à 10 nm.

Ce type de spectroscopie est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées et pour mesurer l'étendue de leur conjugaison.

Le spectrophotomètre UV-Visible permet de mesurer l'absorbance d'une solution homogène à une longueur d'onde donnée ou sur une région spectrale donnée.

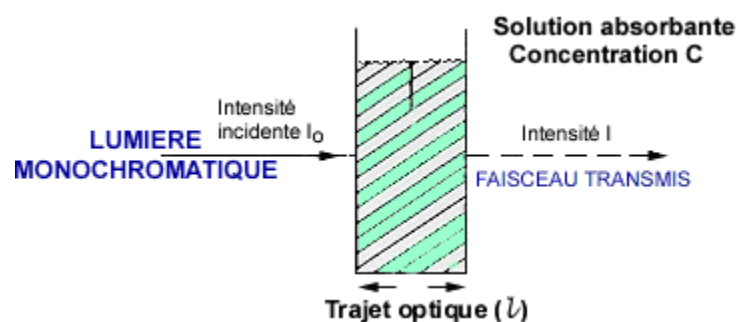


Figure II.2: Principe de Spectroscopie UV-Visible

Lors de l'absorption du quantum d'énergie, il y a des transitions électroniques depuis l'orbitale moléculaire liante vers l'orbitale moléculaire anti-liante non remplie. On obtient ainsi un spectre électronique.

La bande d'absorption, observée dans le domaine de l'UV-visible, est caractérisée par sa position en longueur d'onde λ_{\max} (nm) et par son intensité liée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{\max} .

II.2.3- Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques tels que : le noyau de l'atome d'hydrogène ^1H et l'atome de carbone ^{13}C . Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation identifiée sous le nom de spin nucléaire (ils sont assimilables à des petits aimants et de ce fait peuvent présenter un moment magnétique nucléaire). Sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le noyau atomique (son moment magnétique nucléaire) peut prendre différentes

orientations. A ces différentes orientations, correspondent différents niveaux d'énergie : l'un de basse énergie, si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur et l'autre d'énergie plus élevée si le sens est contraire.

La différence d'énergie ΔE entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence ν avec $\Delta E = h\nu$. [4] Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau.

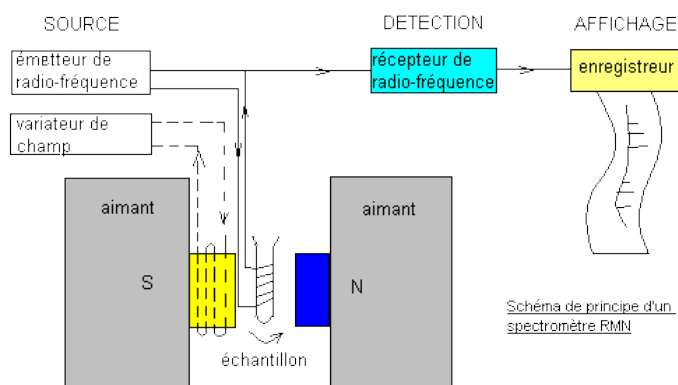


Figure II.3: Principe de fonctionnement d'un spectromètre RMN

Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du proton. D'où l'existence d'un champ magnétique interne.

- Ce champ peut s'ajouter au champ extérieur : c'est le phénomène de déblindage
- Ce champ peut s'opposer au champ extérieur : c'est le phénomène de blindage ou d'écran.

Plus le blindage est intense, plus il y a déplacement des pics d'absorption vers la droite du spectre et l'inverse dans le cas de déblindage. L'intensité de blindage ou de déblindage dépend donc de l'environnement du proton, de la structure chimique du composé et en particulier à la présence d'électrons π ou d'électrons libres.

Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton on doit utiliser une référence. On utilise le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane -TMS- $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ que l'on introduit en petite quantité (1 à 2 %) dans l'échantillon. Cet étalon interne présente de nombreux avantages :

- Les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal.
- Il est utilisable en faible quantité car son absorption est intense.

- Sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son pic d'absorption est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement.
- Il présente une grande inertie chimique et ne risque pas de réagir avec l'échantillon.
- Il est très volatil ($T_{eb} = 20^{\circ}\text{C}$) et s'évapore facilement de l'échantillon.
- Ce pic constitue l'origine de l'échelle de mesure.

II.2.4- Analyse par diffraction des rayons X

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström.

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 ».

II.2.4.1- Interaction des rayons X avec la matière

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



Figure II.4: Tube de Coolidge

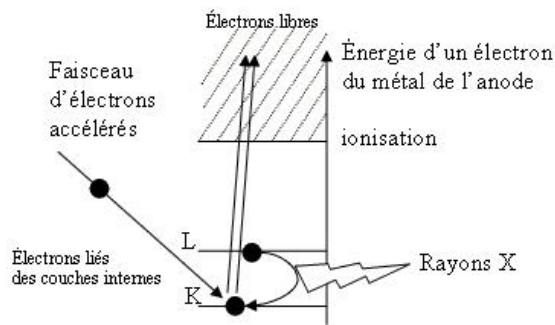


Figure II.5: Transitions électroniques responsables de la production des rayons X

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

II.2.4.2- 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.

Le schéma suivant représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres de ces éléments espacés par une distance d .

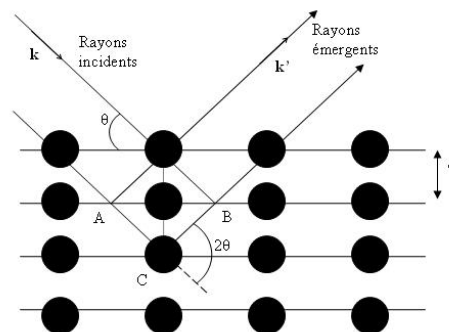


Figure II.6: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

Lorsqu'on envoie un faisceau de rayons X sur un cristal, les plans d'atomes ou plans réticulaires vont réfléchir les rayons avec formation d'interférences liées à la différence de marche des rayons X diffractés par deux plans voisins.

Chaque fois que la différence de marche est égale à un multiple de longueur d'onde, on observe une interférence constructive c'est la loi de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{éq II.2})$$

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.

II.2.4.3- Facteur de structure

Le facteur de structure dépend de la nature chimique des atomes présents dans la maille. Il est défini comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées chacune par son déphasage dépendant directement de la position de l'atome j dans la maille, soit :

$$F = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\varphi_j) \quad (\text{éq II.3})$$

N : Le nombre d'atome par maille ;

f_j : Le facteur de diffusion de l'atome j ;

φ_j : Le déphasage entre les différents atomes de la maille formulé par :

$$\varphi_j = 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) \quad (\text{éq II.4})$$

Où x_j , y_j et z_j sont les coordonnées de l'atome j .

Le facteur de structure s'écrit donc :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(i2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)) \quad (\text{éq II.5})$$

Cette somme des contributions de chaque atome peut se représenter dans le plan complexe par des vecteurs (**Fig. II.7**).

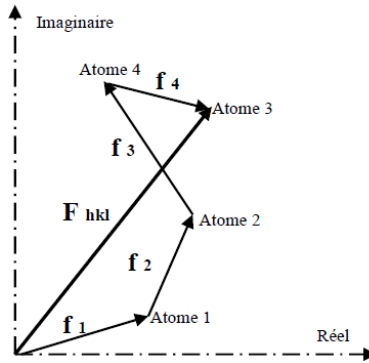


Figure II.7: facteur de structure en fonction des facteurs de diffusion atomique

Lorsqu'un cristal entre en condition de diffraction sur les plans (hkl), l'intensité diffractée I_{hkl} devient non-nulle et elle est égale au module au carré du facteur de structure :

$$I_{hkl} = |F_{hkl}^2| \quad (\text{éq II.6})$$

II.2.4.4-Facteur de diffusion atomique

Le facteur de diffusion d'un atome j est la somme des amplitudes de diffusion de tous les électrons qui le constituent. Ce facteur dépend de la nature chimique des atomes et de l'angle de diffraction θ .

Le facteur de diffusion atomique f_j est donné par les tables internationales de cristallographie en fonction de $\sin \theta / \lambda$. Où λ est la longueur d'onde des rayons X.

La figure II.8 montre l'évolution du facteur de diffusion atomique en fonction de $\sin \theta / \lambda$.

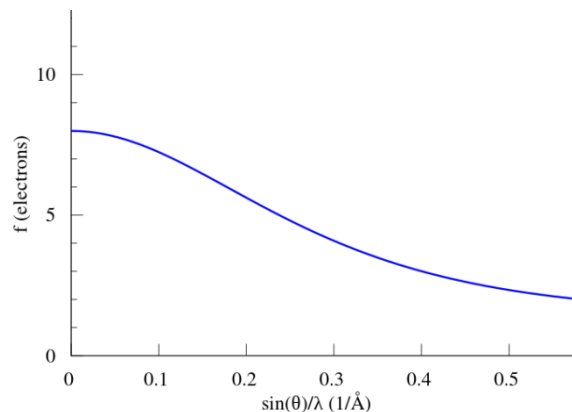


Figure II.8: Evolution du facteur de diffusion en fonction de $\sin \theta / \lambda$

II.2.4.5- Notions théoriques sur la résolution et l'affinement de la structure

a) Théorie de la résolution structurale

L'expérience de diffraction des rayons X nous donne des réflexions dont l'amplitude ($I_{hkl} = |F_{hkl}^2|$) est en relation avec la fonction densité électronique par l'expression [5] :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (\text{éq II.7})$$

Où v est le volume de la maille élémentaire.

Le facteur de structure F_{hkl} est une grandeur complexe. Si l'on désigne par φ_{hkl} la phase du facteur de structure, la densité électronique s'écrira :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{[\varphi_{hkl} - 2\pi i(hx+ky+lz)]} \quad (\text{éq II.8})$$

L'expérience fournit seulement un nombre fini de modules de facteurs de structure.

Nous n'avons aucune information directe sur les phases correspondantes à ces facteurs. Par conséquent, sous la forme de l'équation précédente la densité électronique ne peut être calculée à partir des seules observations expérimentales et le problème, en principe insoluble, formulé en ces termes est connu sous le nom du *problème de la phase*.

Le problème de la phase provient du fait que cette information manquante est nécessaire et doit être obtenue par un moyen ou un autre. Les méthodes de calcul de phase sont largement employées et sont automatisées à un point tel que la plupart des programmes fonctionnent en "technique de boîte noire". Les données brutes entrent d'un côté et la structure en partie résolue apparaît de l'autre [6,7].

Généralement dans le cas des monocristaux organiques les méthodes principales pour déterminer le modèle structurale sont les méthodes directes.

➤ Les méthodes directes

Les méthodes directes sont généralement utilisées pour obtenir une bonne approximation des phases de facteurs de structure. Elles sont également appelées les méthodes mathématiques, car elles sont basées sur les calculs de statistique et de probabilités pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et de déduire les positions atomiques. Elles sont basées sur des hypothèses très simples :

- La densité électronique est positive partout dans l'espace.
- les atomes sont des objets séparés. La densité électronique est fortement « piquée » à leur position.
- les amplitudes des facteurs de structures contiennent des informations sur leurs phases.

Les méthodes directes font le plus souvent usage des grandeurs U et E liées directement aux facteurs de structures par :

$$U(hkl) = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j} \quad (\text{éq II.9})$$

$$|E(hkl)|^2 = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j^2} \quad (\text{éq II.10})$$

U : appelé le facteur de structure unitaire

E : appelé le facteur de structure normalisé.

n : nombre d'atomes par maille

f_j : facteur de diffusion de l'atome j .

Les méthodes directes permettent de localiser les atomes. La synthèse de Fourier appelée différence itérative donne les positions des atomes restants et est calculée par a relation suivante :

$$\rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l [|F_{obs}| - |F_{cal}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}] \quad (\text{éq II.11})$$

ρ_{cal} exprime la densité électronique calculée à partir des positions déterminées lors de la résolution, c'est-à-dire à partir des facteurs de structure calculés F_{cal} .

ρ_{obs} : est la densité électronique calculée à partir des facteurs de structure observés F_{obs} .

b) Affinement de structure

Toutes les méthodes signalées précédemment conduisent à des hypothèses de structure plus ou moins proche de la réalité que l'on désire modifier pour rendre optimum l'accord entre les intensités mesurées et les intensités calculées. L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode des moindres carrés la position atomique trouvée grossièrement par l'hypothèse de départ. Il faut en particulier vérifier que toutes les distances interatomiques et les angles entre les liaisons ont des valeurs plausibles et conformes aux données de la stéréochimie. De même les ellipsoïdes d'agitation thermique doivent avoir des volumes compatibles avec ceux des atomes voisins. Son évolution est vérifiée par les facteurs de reliabilité R_1 , ωR_2 ainsi que l'estimation du facteur de goodness of fit ($Goof$).

➤ Méthode des Moindres Carrés

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

$$s = \sum_i \omega_i [|F_{obs}|_i - K|F_{cal}|_i]^2 \quad (\text{éq II.12})$$

Où ω_i est le poids affecté à la réflexion i , $F_{obs\ i}$ et $F_{cal\ i}$ sont le facteur de structure observé et calculé respectivement. K étant le facteur permettant la mise des facteurs de structure observé et calculé à la même échelle. Il est possible, pour donner la précision à l'affinement structural de prendre comme pondération le rapport $\frac{1}{\sigma^2(F)}$.

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

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

$$F_1 + e_1 = a_1.x + b_1.y + c_1.z + \dots$$

⋮

$$F_i + e_i = a_i.x + b_i.y + c_i.z + \dots$$

⋮

$$F_n + e_n = a_n.x + b_n.y + c_n.z + \dots$$

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

$$\sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (a_i x + b_i y + c_i z + \dots - F_i)^2 \quad (\text{éq II.13})$$

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

$$\frac{\partial}{\partial x} \sum_1^N e_i^2 = \frac{\partial}{\partial y} \sum_1^N e_i^2 = \frac{\partial}{\partial z} \sum_1^N e_i^2 = \dots = 0 \quad (\text{éq II.14})$$

Développons : $\sum_1^N e_i^2$

$$\sum_1^N e_i^2 = \sum_1^N (a_i^2 x^2 + 2a_i b_i xy + 2a_i c_i xz + \dots - 2a_i F_i x + \dots) \quad (\text{éq II.15})$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \sum_1^N e_i^2 &= \sum_1^N (2a_i^2 x^2 + 2a_i b_i y + 2a_i c_i z + \dots - 2a_i F_i + \dots) = 0 \\ &= \left(\sum_1^N a_i^2 \right) \cdot x + \left(\sum_1^N a_i \cdot b_i \right) \cdot y + \left(\sum_1^N a_i \cdot c_i \right) \cdot z \\ &= \sum_1^N a_i \cdot F_i \quad (\text{éq II.16}) \end{aligned}$$

De la même façon pour y, z,

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

Pour chacune des variables on obtient une relation linéaire entre F_{hkl} et les écarts $\Delta x, \Delta y, \Delta z$, entre les positions calculées et les positions réelles. [8]

➤ Facteurs de fiabilité

L'affinement est réalisé par la méthode des moindres carrés qui ajuste les carrés des facteurs F_{hkl} . Pour caractériser la confiance que l'on peut accorder à une hypothèse structurale, on utilise les facteurs de fiabilité R (non pondéré) et R_w (pondéré) défini par :

$$R = \left\{ \frac{\sum (|F_{obs}|^2 - |F_{cal}|^2)^2}{\sum |F_{obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{éq II.17})$$

F_{obs} : Facteur de structure observé. F_{cal} : Facteur de structure calculé.

$$R_w = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{obs}|^2 - |F_{cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{éq II.18})$$

ω : est le facteur de pondération attaché à la mesure F_{obs} du facteur de structure donné par :

$$\omega = \frac{1}{[\sigma^2 (F_{obs}^2) + (a\rho)^2 + b\rho]} \quad (\text{éq II.19})$$

a et b sont des constantes

Où

$$\rho = \frac{2F_{cal}^2 + \text{Max}(F_{obs,0})}{3} \quad (\text{éq II.20})$$

Plus la concordance entre les F_{obs} et les F_{cal} est meilleure plus les valeurs de $R1$ et $\omega R2$ tendent vers zéro.

➤ **L'estimation du facteur de variance de Goodness (GooF)**

Afin de déterminer si l'affinement est significatif et de tester la pondération utilisée, le programme LSFM (least-Squares-Full-Matrix) se sert d'un autre moyen dans le même ordre d'idée que le facteur R, pour renseigner sur l'écart existant entre le modèle calculé et la structure réelle, qui est le facteur GooF (Goodness of fit) défini par :

$$S = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{obs}|^2 - |F_{cal}|^2)}{n-p} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{éq II.21})$$

n : nombre de réflexions dans l'affinement ; p : nombre de paramètres dans l'affinement

Quand S tend vers 1 nous avons un bon affinement.

II.3-Méthodes de calcul de chimie quantique

II.3.1-Introduction

Différentes approches sont envisagées dans le cadre des outils de modélisation moléculaire. Si celles de la mécanique classique, économiques en termes de temps et de calcul, permettent de traiter des systèmes moléculaires de grande taille, les méthodes quantiques (ab initio, semi-empiriques ou théorie de la fonctionnelle de la densité) sont utilisées pour calculer les propriétés électroniques des systèmes. C'est pour cette raison que ces approches ont été employées dans le cadre de cette étude. Les méthodes de chimie quantique, présentées par la suite, reposent toutes sur la résolution l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

La résolution de cette équation, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés telles que les énergies moléculaires, les propriétés thermochimiques, les charges atomiques, les spectres IR et Raman ... etc.

II.3.2-L'équation de Schrödinger

D'après la mécanique quantique, l'énergie et de nombreuses propriétés d'un état stable d'un système atomique peuvent être obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger [9]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{éq II.22})$$

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).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k \nabla_k^2 - \sum_k \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k \neq l}^n \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{AB}} \quad (\text{éq II.23})$$

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

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

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

ϵ_0 : est la constante de permittivité du vide.

La résolution exacte de l'équation **II.22** n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

II.3.3-Approximation de Born-Oppenheimer

L'une des premières approximations que l'on peut effectuer afin de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système moléculaire complexe est l'approximation de Born-Oppenheimer [10]. Elle est fondée sur le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus importante que celle des électrons. 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 :

$$H^e = -\frac{1}{2}\sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_k^n \sum_{k \neq l} \frac{1}{r_{kl}} \quad (\text{éq II.24})$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend des coordonnées nucléaires, dans le sens où pour un différent choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

II.3.4- Méthode de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock [11,12] est une approximation de champ moyen à particules indépendantes appelée principe du champ auto-cohérent. Chaque électron est représenté par un spin-orbitale. Les électrons étant des fermions, leurs fonctions d'onde doit respecter le principe d'Antisymétrie. Tenant compte que les électrons sont indiscernables de la fonction d'onde qui s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [13].

$$\Psi(1, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \phi_1 a(1) \phi_1 \beta(1) & \cdots & \phi_n a(1) \phi_n \beta(1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1 a(n) \phi_1 \beta(n) & \cdots & \phi_n a(n) \phi_n \beta(n) \end{bmatrix} \quad (\text{éq II.25})$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: 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 [14].

Les équations de HF ne sont pas toujours faciles à résoudre. Aussi exprime-t-on les orbitales moléculaires OM comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions mono électroniques (χ_μ), d'où le qualificatif de cette approximation : LCAO « Linear Combination of Atomic Orbitals ». À partir de l'équation des orbitales moléculaires :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (\text{éq II.26})$$

Il s'agira de déterminer les coefficients $C_{\mu i}$. Le déterminant de Slater, solution de l'équation à N électrons, est construit à partir des $N/2$ orbitales de plus basses énergies.

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint RHF (*Restricted Hartree-Fock*) et l'approche Hartree-Fock non restreint UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*) [15-16].

Le premier formalisme qui concerne les systèmes à couches dites "fermées" contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale.

Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites « ouvertes » et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin α et β . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul, car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées. Il faut également remarquer que dans le cadre de la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des noyaux et des autres électrons. Il n'y a donc pas d'interaction instantanée électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter de remédier à ce problème de manque de corrélation. La résolution de l'équation de Hartree-Fock se fait par une procédure itérative dite : procédure du champ auto-cohérent ou SCF «Self Consistent Field » [17]. La minimisation de l'énergie est effectuée par la méthode SCF, tout en respectant la contrainte d'ortho normalité des orbitales.

La méthode Hartree-Fock présente l'inconvénient majeur de ne pas tenir compte de la corrélation électronique qui existe entre le mouvement des électrons.

Il s'est ainsi parallèlement développé à ces techniques un modèle alternatif qui a atteint le statut de théorie à la fin des années 60. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est actuellement la seule permettant l'étude de systèmes chimiques de grande taille avec la prise en compte des effets de la corrélation électronique de manière satisfaisante.

II.3.5- Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

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. L'intérêt de cette approche réside dans le fait que la densité des électrons est une observable physique et est une fonction des trois variables (x, y, z) quelque soit le nombre de particules dans le système donc elle reste indépendante de la taille du système. 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.

L'objectif de la DFT est de trouver une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction dépendante d'une fonction) permettant de relier la densité et l'énergie.

Une expression relativement simple de l'énergie totale et indépendante de la fonction d'onde peut être obtenue en fonction de la matrice densité réduite à une particule $[\gamma_1(\vec{r}_1, \vec{r}'_1)]$ et sa partie diagonale, $\rho_1(\vec{r}_1)$ la « densité » classique] et du terme diagonal de la matrice à 2 particules $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$:

$$E = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \gamma_1(\vec{r}_1, \vec{r}'_1) \right]_{\vec{r}'_1 = \vec{r}_1} d\vec{r}_1 - \sum_A \int \frac{Z_A}{r_{1A}} \rho_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \int \int \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{éq II.27})$$

Les premières bases de la DFT déterminant la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique ont été établies en 1964 par Hohenberg et Kohn [18] ensuite par Kohn et Sham [19].

II.3.5.1- Théorème de Hohenberg et Kohn

La formulation de Hohenberg et Kohn a pour objet de simplifier l'expression de l'énergie et de faire de la méthode DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Hohenberg et Kohn montre très simplement que la densité $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système dans son état fondamental. La densité électronique fixe également le nombre d'électrons n du système via la condition :

$$n = \int \rho(r) dr \quad (\text{éq II.28})$$

Où $\rho(r)$ est la densité électronique et r les coordonnées des électrons. Elle est définie par :

$$\rho(r) = \int |\Psi(r)|^2 dr \quad (\text{éq II.29})$$

Avec Ψ la fonction d'onde électronique solution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H\Psi = [T + V_{Ne} + V_{ee}] \Psi = E\Psi \quad (\text{éq II.30})$$

Dans la pratique, le terme d'attraction électron-noyau V_{Ne} est souvent remplacé par un potentiel extérieur V_{ext} regroupant en plus de V_{Ne} , les différentes perturbations externes (champs électriques, ...etc.).

La densité électronique totale peut être donnée en fonction des densités de spin ρ_α et ρ_β :

$$\rho(r) = \rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r) \quad (\text{éq II.31})$$

L'énergie électronique est donc une fonctionnelle de la densité et elle est notée :

$$E[\rho] \text{ où } \rho = (\rho(\alpha), \rho(\beta)) \quad (\text{éq II.32})$$

Cette énergie, exprimée en terme de fonctionnelle de la densité, se décompose en trois parties:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (\text{éq II.33})$$

où :

- $T[\rho]$ est l'énergie cinétique.
- $E_{Ne}[\rho]$ est l'énergie provenant de l'interaction électron-noyau.
- $E_{ee}[\rho]$ est celle provenant de l'interaction électron-électron. Elle peut aussi se décomposer en deux termes : un terme de Coulomb $J[\rho]$ et un terme d'échange $K[\rho]$.

L'interaction électron-noyau $E_{Ne}[\rho]$ et le terme d'interaction de Coulomb $J[\rho]$ sont données par les expressions suivantes :

$$E_{Ne}[\rho] = \sum_a \int \frac{Z_a \rho(r)}{|R_a - r|} d^3r \quad (\text{éq II.34})$$

Et

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (\text{éq II.35})$$

L'énergie $E_{Ne}[\rho]$ est obtenue à partir du potentiel $V_{Ne}(r)$:

$$E_{Ne}[\rho] = \int \rho(r) V_{Ne}(r) d^3r \quad (\text{éq II.36})$$

Une autre formulation a été ensuite établie par Kohn et Sham pour déterminer les autres termes de l'expression de $E[\rho]$.

II.3.5.2- Approche de Kohn et Sham

La théorie de la fonctionnelle de la densité doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [19] en 1965. L'idée c'était de considérer un gaz de n électrons sans interaction définis par leurs orbitales $\phi_i(r)$. La densité électronique est donnée par la relation :

$$\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{éq II.37})$$

L'énergie cinétique de Kohn et Sham $T_S[\rho]$, dans le système d'électrons sans interactions, a pour expression :

$$T_S[\rho] = \sum_i^N \langle \phi_i | \frac{\rho^2}{2} | \phi_i \rangle \quad (\text{éq II.38})$$

Ce qui nous donne le système d'équations de Schrödinger pour les électrons sans interaction qui se présente sous la forme :

$$\left[\frac{\rho^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{éq II.39})$$

Où $V_{eff}(r)$ est le champ moyen crée par le gaz d'électrons et subi par un électron quelconque.

L'énergie totale de ce système est donc :

$$E_S[\rho] = T_S[\rho] + E_{SNe}[\rho] \quad (\text{éq II.40})$$

En réalité, les électrons vont interagir ensemble et l'énergie $E_S[\rho]$ n'est pas l'énergie totale.

De façon similaire à la méthode de Hartree-Fock, cette énergie correspond à 99% de l'énergie du gaz d'électrons indépendants, mais il faut inclure un terme d'interaction entre les électrons (de la même façon que la méthode de Hartree-Fock n'incluse pas la corrélation électronique).

Pour faire intervenir l'interaction des électrons dans l'équation de l'énergie, il faut réécrire en fonction de $T_S[\rho]$ et $J_S[\rho]$:

$$E[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + T_S[\rho] + E_{Ne}[\rho] + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) + J[\rho] \quad (\text{éq II.41})$$

C'est-à-dire :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{éq II.42})$$

Où $E_{XC}[\rho]$ est l'énergie contenant toute la corrélation des électrons en interaction :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (\text{éq II.43})$$

$T[\rho]-T_S[\rho]$: représente la corrélation cinétique (la différence entre l'énergie cinétique exacte des électrons corrélés avec l'énergie cinétique exacte d'un système d'électrons n'interagissant pas).

$E_{ee}[\rho]-J[\rho]$: représente un terme d'échange qu'une énergie de corrélation.

Avec : $V_{XC}(r) = \frac{dE_{XC}[\rho]}{d\rho(r)}$ le potentiel d'échange-corrélation.

Alors le système d'équations à résoudre peut s'écrire sous la forme :

$$\left[\frac{\rho^2}{2} + V_{Ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r' + V_{XC}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{éq II.44})$$

Enfin, nous pouvons définir l'hamiltonien de Kohn-Sham, h_{KS} :

$$h_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (\text{éq II.45})$$

La combinaison de cette équation avec la relation de la densité électronique (équation I.56), nous donne le système d'équations Kohn-Sham. Cette dernière équation sera minimisée à l'aide du principe variationnel.

On constate qu'il y a une similarité dans le traitement de Kohn-Sham et Hartree-Fock. La différence entre ces deux méthodes provient du terme V_{xc} qui devrait permettre à la DFT d'avoir l'énergie exacte et donc toute la corrélation. Ce qui n'est pas le cas dans la méthode HF, l'interaction des configurations n'est pas décrite. Par contre, la méthode de Kohn-Sham ne peut pas être évaluée analytiquement en raison de la difficulté de l'évaluation de ses intégrales.

II.3.5.3- Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le problème d'évaluation des méthodes de Kohn-Sham réside dans la détermination du terme d'échange et de corrélation valable pour tous les systèmes [20], donc la précision de la méthode DFT dépend de l'approximation faite sur ce terme. De nombreuses approximations ont vu le jour, décrivant plus ou moins bien ce terme d'échange et de corrélation et les plus populaires sont l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) [21] et l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA) [22].

II.3.5.4- Approximation de la densité locale LDA

Les réussites de la théorie de la fonctionnelle de la densité reposent sur le fait que l'énergie d'échange-corrélation peut être corrigée en utilisant la fonctionnelle exacte pour un gaz homogène d'électrons, la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho(r))d_r \quad (\text{éq II.46})$$

Le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de la densité $\rho(r)$. De plus $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_X(\rho(r)) + \varepsilon_C(\rho(r)) \quad (\text{éq II.47})$$

L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons symbolisée par S car elle a été repris par Slater est connue exactement :

$$\varepsilon_X(\rho(r)) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3\rho(r)}{\pi}\right)^{1/3} \quad (\text{éq II.48})$$

Pour l'énergie de corrélation $\varepsilon_X \rho(r)$ aucune forme analytique exacte n'est connue.

II.3.5.5- Introduction du terme de spin (LSDA)

La LSDA (Local Spin Density 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, l'énergie sera alors :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho \downarrow(r), \rho \downarrow(r)) \rho(r) d^3r \quad (\text{éq II.49})$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA. Cependant, elle aussi surévalue les énergies de liaisons et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants [23].

II.3.5.6- Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une augmentation de la précision de la méthode LDA passe alors par l'utilisation d'un gaz d'électron non uniforme. Dans ce cadre, la fonctionnelle décrivant l'échange-corrélation ne dépend plus uniquement de la densité électronique mais aussi des dérivées de la densité. Dans le cadre des méthodes GGA, la dérivée première de la densité est introduite comme une variable dans la fonctionnelle décrivant l'échange-corrélation. L'extension des méthodes GGA est alors de permettre que ce terme dépend de dérivées de la densité électronique de plus haut ordre.

On écrit en général sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA} = \int (\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}))) d\vec{r} \quad (\text{éq II.50})$$

L'autre grand défaut de l'approximation LDA se situe dans la partie d'échange. Une formulation améliorée fut alors proposée :

$$E_X = E_X^{LDA} - \int F(S(\vec{r})) \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{éq II.51})$$

$$S(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})} \quad (\text{éq II.52})$$

Nous pouvons ainsi citer les fonctions de Becke (B88) [24], celles de Perdew (PW86) [25] et celles de Handy et Cohen (OPTX) [26].

II.3.5.7- Fonctionnelle d'échange B88

La fonctionnelle d'échange B88 est basée sur une analyse dimensionnelle et sur un comportement asymptotique correct de la densité d'énergie d'échange :

$$F^{B88}(S) = \frac{\beta S^2}{1+6\beta \sin h^{-1}(S)} \quad (\text{éq II.53})$$

Avec $\beta=0.042 \text{ ua}$

β est un paramètre empirique déterminé par une analyse des moindres carrés des énergies d'échange des six atomes de gaz rares (de He à Rn).

La fonctionnelle de Perdew et Wang (PW91) [27] provient d'une modification de cette fonctionnelle pour qu'elle satisfasse à certaines conditions de mise à l'échelle.

❖ PW86

Cette fonctionnelle est basée sur une analyse de l'expansion du gradient du trou d'échange corrélation autour de sa forme LSDA.

$$F^{PW86}(S) = \left[1 + 1.296 \left(\frac{S}{P}\right)^2 + 14 \left(\frac{S}{P}\right)^4 + 0.2 \left(\frac{S}{P}\right)^6 \right]^{1/15} \quad (\text{éq II.54})$$

Avec $P=(24\pi^2)^{1/3}$

La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [28] est une modification de cette fonctionnelle. Il est intéressant de remarquer que ni PW86, ni PBE ne contiennent de paramètres empiriques.

II.3.5.8- Fonctionnelles hybrides

Une troisième classe de fonctionnelles (très utilisées de nos jours) est ce qu'on appelle les fonctionnels hybrides : on ajoute un certain pourcentage de l'énergie d'échange Hartree- Fock à E_X^{GGA} , E_X^{HF} étant calculable de manière exacte et le pourcentage étant empirique. La plus connue d'entre elles est B3LYP [29] (le 3 signifiant trois paramètres) mais on rencontre aussi B3PW91, O3LYP ou encore PBE. L'énergie totale d'échange corrélation de B3LYP peut être représentée par l'équation suivante [30] :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{\text{LSDA}} + aE_{XC} + bE_X^{\text{B88}} + cE_c^{\text{LYP}} + (1-c)E_c^{\text{LSDA}} \quad (\text{éq II.55})$$

Avec $a=0.2$, $b=0.72$ et $c=0.81$.

Les paramètres sont des quantités semi empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis sur un grand nombre de systèmes.

II.4- Conclusion

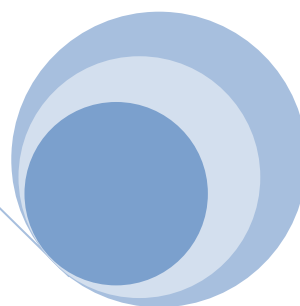
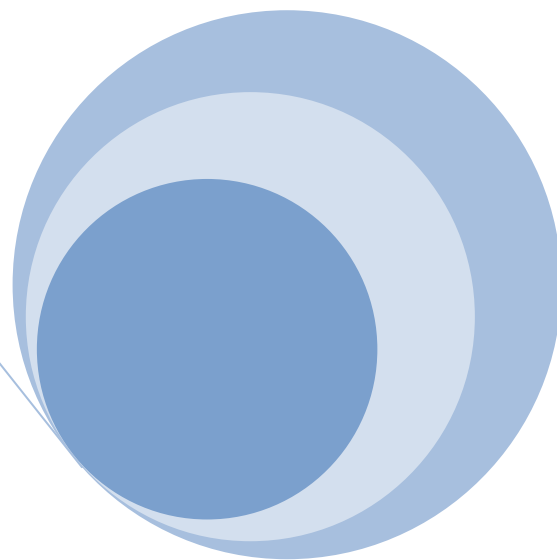
Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases essentielles pour la compréhension des techniques de résolution de structure à partir d'une analyse expérimentale par diffraction des rayons X. Nous avons aussi exploré les bases théoriques des approximations réalisées dans les différentes approches pour la résolution de l'équation de Schrödinger ainsi le calcul des structures électroniques de systèmes de plusieurs particules. En fonction des caractéristiques du système étudié et de la précision requise dans les résultats, ces approximations peuvent s'avérer plus ou moins valables. Pour obtenir des résultats corrects, il est important de choisir les critères de l'ensemble des bases les plus appropriés pour décrire de tel système.

Dans cette partie théorique nous avons concentré sur l'étude des systèmes moléculaires organiques de petites tailles par l'application des données expérimentales de diffraction des rayons X et des logicielles les plus récents dans ce domaine.

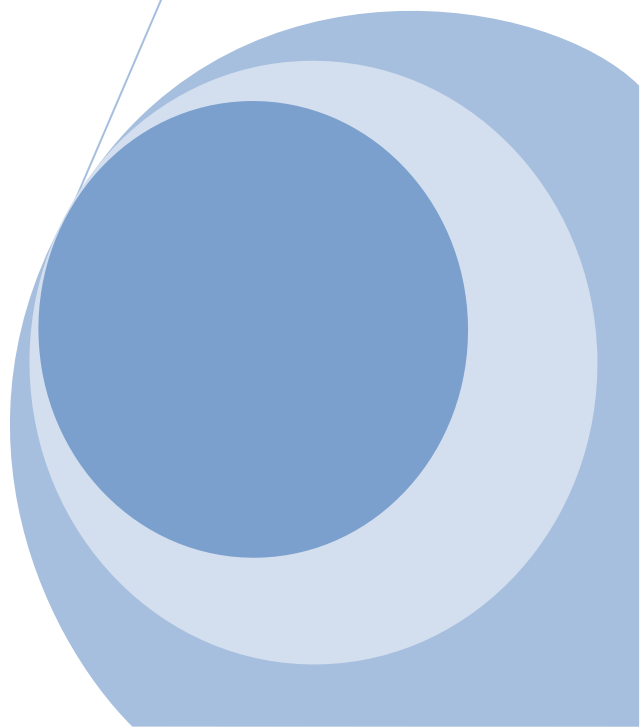
Références

- [1] W. BRÜGEL, An Introduction to Infrared Spectroscopy, *Methuen & Co. Ltd.*, **1962**.
- [2] G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure. In Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. Van Nostrand Company Inc., **1945**.
- [3] R. T. CONLEY, Infrared Spectroscopy, Alin and Bacon Inc., **1966**.
- [4] <http://sciences-physiques.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/RMN.htm>
- [5] W. Pauli. *Phys. Rev.*, **1940**, 58, 719.
- [6] C. Giacovazzo., Academic Press, London, **1980**.
- [7] G.M. Sheldrick, *Acta*, **1990**, A46, 467-473.
- [8] W. Clegg, Oxford Chemistry Primer (OCP), **1998**.
- [9] E. Schrodinger; *Ann. Phys. Leipzig*, **1926**, 76, 361.
- [10] M. Born, J. R. Oppenheimer; *Ann. Phys.*, **1927**, 84, 457.
- [11] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1928**, 24 ,98.
- [12] V. Fock, *Physik.*, **1930**, 61, 126.
- [13] J.C. Slater, *Pysi. Rev.*, **1929**, 36, 57.
- [14] W.Z. Pauli; *Ann.Physik*, **1925**, 31, 765.
- [15] G. Berthier ; *Chem J. Phys.*, **1954**, 51, 363.
- [16] J. A. Pople, R. K. Nesbet ; *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 571.
- [17] A. Hinchcliff, Modeling Molecular Structure, Wiley & Sons, Chester, **1996**.
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn; *Phys. Rev.* **1964**, B136, 864.
- [19] W. Kohn, L. J. Sham; *Phys. Rev.*, **1965**, A140 1133.
- [20] K. Mathivon, thèse de doctorat, université Paris-est, **2013**.
- [21] P. A. M. Dirac; *M. P. of the Cambridge Philosophical Society*, **1930**, 26, 376.
- [22] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *phys Rev.*, **1992**, B 46, 6671.
- [23] D. Berbouche, Etude théorique et modélisation des quelques molécules biologiques actives. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra **2014**.
- [24] A.D. Becke; *Phys. Rev.*, **1988**, A 38, 3098.
- [25] J. P. Perdew, Y.Wang; *Phys. Rev.*, **1986**, B 33, 8800.
- [26] N. C. Handy, A. J. Cohen ; *Mol. Phys.* **2001**, 99, 403.
- [27] J. P. Perdew, Y. Wang ; *Phys. Rev.*, **1992**, B 45, 244.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof ; *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865.
- [29] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F.Chabalowski, M. J. J. Frish; *Phys. Chem.*, **1994**, 98, 11623.
- [30] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.

CHAPITRE III



SYNTHÈSE DES DERIVÉS DES 5-ARYLIDÈNE-2- IMINOTHIAZOLIDINONES

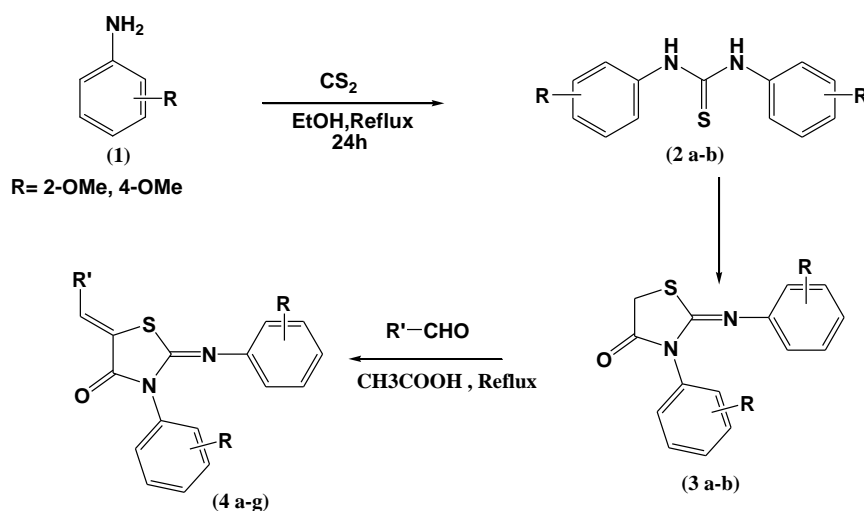


III.1-Introduction

Les 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones ont été synthétisés par la réaction de condensation de 2-imino-4-thiazolidinones avec les aldéhydes aromatiques dans l'acide acétique en présence de la triéthylamine et au reflux pendant 24 heures.

Les 2-imino-4-thiazolidinones à leurs tours ont été obtenus par la réaction de condensation de thiourée symétrique avec le bromoacétate d'éthyle dans l'éthanol selon la synthèse de **Hantzsch**.

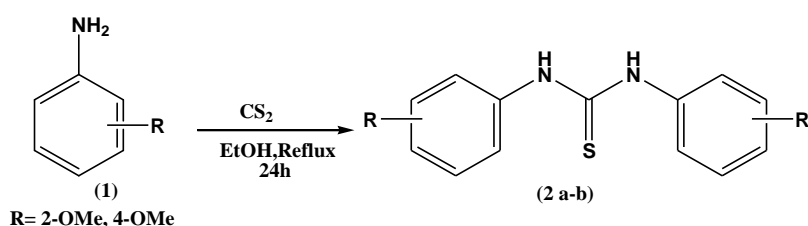
Le schéma général pour l'obtention des arylidènes iminothiazolidinone est le suivant :



III.2-Synthèse de thiourées

Les thiourées et leurs dérivés sont couramment employés dans la recherche et elles possèdent plusieurs applications : dans l'industrie pharmaceutique comme des entités antiviral et antifongique [1], dans l'agriculture comme des fongicides et herbicides [2]. Elles sont également exploitées dans l'industrie du textile [3] et utilisées comme catalyseurs dans diverses réactions chimiques par exemple dans des réactions d'hydrogénation asymétrique [4].

La thiourée N, N'- diaryles substituées est obtenue à partir de la condensation de l'amine aromatique substitué et le disulfure de carbone (CS₂) selon le schéma suivant :



III.2.1-Mode opératoire

Le mode générale adopté pour la synthèse de la thiourée N, N'- diaryles substituée est décrit comme suit :

Dans un bicolle de 100 ml on mélange deux moles d'amine aromatique substitué avec une mole de disulfure de carbone et 10ml d'éthanol absolu. Le mélange est porté au reflux sous agitation magnétique. Le réfrigérant du bicolle est équipé d'un piège d'eau pour le dégagement gazeux de sulfure d'hydrogène. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM).

Les cristaux récupérés sont filtrés, lavés, séchés puis recristallisés dans l'éthanol.

III.2.2-Résultats

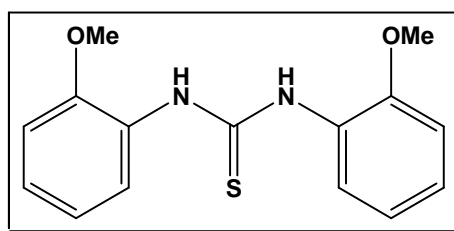
a) Les caractéristiques physiques

Tableau III.1 : Les caractéristiques physiques des thiourées obtenus sont regroupées dans le tableau suivant :

Produits	Nature	Rd (%)	Pf (°C)	Rf (CH ₂ Cl ₂ /AcOEt : 9/1)
2a	Solide blanc	62	132	0,76
2b	Solide blanc	75	212	0.59

b) Données spectroscopiques

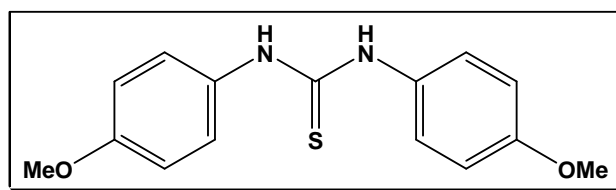
(N, N')-1,3-bis-(2-méthoxyphenyl)thiourée (2a)



IR (KBr, cm⁻¹): 3400 (N-H), 1600 (C=C), 1340 (C-N), 1210 (C=S)

RMN H¹, (CDCl₃, 300 MHz) δ(PPM): 8,2(s, 2H de N-H); 7,1-7,4 (m, 8H, Ar-H); 3,84 (s, 6H OMe).

RMN C¹³, (CDCl₃, 75 MHz) δ(PPM): 179,60 (C=S), 158,80 (C-O-C), 114,40, 125,50; 121,20; 163,30; 125,10 (C-N), 54,20 (OCH₃).

(N, N')-1,3-bis(4-méthoxyphenyl)thiourée (2b)

IR (KBr, cm^{-1}): 3410 (N-H), 1633 (C=C), 1360 (C-N), 1240 (C=S)

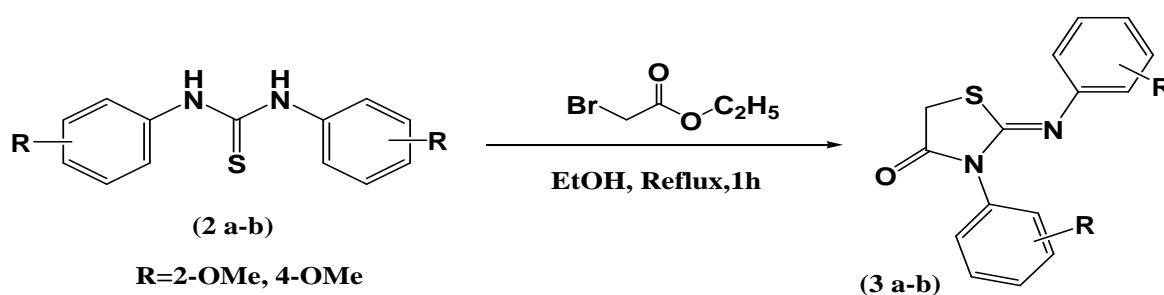
RMN H^1 , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (PPM): 8,25(s, 2H de N-H); 7,02-7,35 (m, 8H, Ar-H); 3,86 (s, 6H OMe).

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 75 MHz) δ (PPM): 179,65(C=S), 158,87(C-O-C), 163,30, 125,10(C-N), 123,20, 121,50; 114,96; 54,29 (O- CH_3).

III.3-Synthèse des dérivés des thiazolidinones

Parmi les nombreuses méthodes de synthèse des dérivés du thiazole la réaction de **Hantzsch** reste en générale la méthode la plus utilisée dans la synthèse des Iminothiazolidinones.

La méthode introduite par **Traumann** et **Popp** consiste à remplacer la thioamide dans la synthèse de **Hantzsch** par des thiourées, elle donne de meilleurs résultats avec la cétone α -halogénée.

**Schéma III.3****III.3.1-Mode opératoire**

Dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant à boule surmonté d'un desséchant (CaCl_2) on introduit un mélange équimolaire de la thiourée N, N'- diaryles substituées et la bromoacétate d'éthyle dans 10 ml d'éthanol. Le mélange est porté au reflux pendant 1h.

Les cristaux obtenus sont purifiés par recristallisation dans l'éthanol.

III.3.2- Résultats

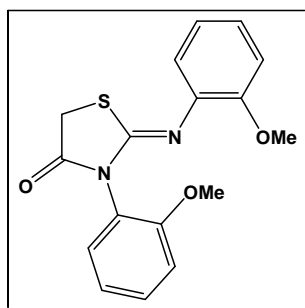
a) Les caractéristiques physiques

Tableau III.2 : Les caractéristiques physiques des iminothiazolidinones obtenus sont regroupées dans le tableau suivant :

Produits	Nature	Rd (%)	Pf (°C)	Rf (CH ₂ Cl ₂ / AcOEt : 9/1)
3a	Solide blanc	74	207	0,83
3b	Solide blanc	57	129	0,61

b) Données spectroscopiques

(Z)-3-*N*-(2-méthoxyphenyl)-2*N'*-(2-méthoxyphenylimino)thiazolidin-4-one (**3a**)

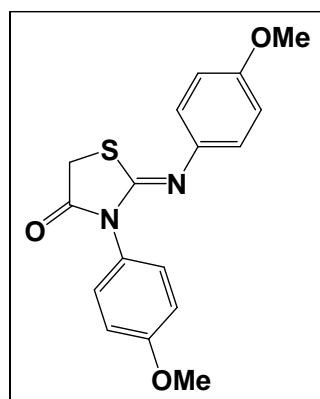


IR (KBr, cm⁻¹): 3064 (C-H), 1723 (C=O), 1639 (C=N), 1600 (C=C), 1378 (C-N), 1111 (C-O-C)

RMN H¹, (CDCl₃, 300 MHz) δ(PPM): 3,77 (s, 3H, OCH₃), 3,88 (s, 3H, OCH₃), 3,96 (s, 2H, CH₂), 6,80-7,45 (m, 8H, Ar-H)

RMN C¹³, (CDCl₃, 75 MHz) δ(PPM): 171,34 (C=O), 154,93 (C=N), 148,00; 140,20; 135,00; 130,85; 129,82; 125,38; 123,49; 121,74; 121,14; 120,88; 112,50; 112,24; 55,90 (O-CH₃), 55,62 (O-CH₃), 33,03 (CH₂).

(Z)-3-*N*-(4-méthoxyphenyl)-2-*N'*-(4-méthoxyphenylimino)thiazolidin-4-one (**3b**)



IR (KBr, cm^{-1}): 3020 (C-H) , 1721 (C=O), 1645 (C=N), 1610 (C=C), 1337 (C-N).

RMN ^1H , (CDCl_3 , 300 MHz) $\delta(\text{PPM})$: 3,78 (s, 3H, OCH_3), 3,83 (s, 3H, OCH_3), 3,95 (s, 2H, CH_2) , 6,86 (s, 4H, Ar-H), 7,03 (d, 2H, $J = 8,91$ Hz, Ar-H), 7,25-7,30 (m, 2H, Ar-H).

RMN ^{13}C , (CDCl_3 , 75 MHz) $\delta(\text{PPM})$: 171,79 (C=O), 159,87 (C=N), 156,71; 155,34; 154,78; 149,62; 149,40; 141,37; 129,20; 127,46; 122,16; 114,89; 114,48; 112,06; 55,60 (O-CH_3), 55,54 (O-CH_3), 32,92 (CH_2).

III.3.3- Discussion des résultats

a) Spectroscopie infrarouge

D'après le spectre **IR**, on remarque une apparition des bandes de vibrations d'élongation à 1639 cm^{-1} et 1645 cm^{-1} qui sont attribuées à la bande de vibration de la fonction imine $\text{C}(2)=\text{N}$. Ce résultat confirme la cyclisation et la disparition de la thiourée. Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature. [5]

b) Spectroscopie RMN

Les résultats des analyses spectroscopiques de la RMN ^1H montrent :

La disparition du signal attribué au groupement N-H de la thiourée et l'apparition du signal de méthylène CH_2 de la position 5 sous forme d'un singulet à 3,95 et 3,96 ppm confirme la cyclisation.

Par la RMN ^{13}C , on enregistre la présence d'un pic à 125,10 ppm qui correspond au carbone du groupement (C-N) de la thiourée et après la réaction, une apparition des pics à 159,87 et 154,93 ppm attribués au groupement imine $\text{C}(2)=\text{N}$ de l'imino-thiazolidinone.

Les carbones C5 du groupement méthylène (CH_2) de la position 5 du cycle résonnent entre 32,5 et 32,9 ppm, tandis que les carbones C4 du groupement carbonyle (C=O) résonnent à 171,34 et 171,79 ppm.

D'après cette étude structurale la configuration Z est proposée pour la stéréochimie du carbone C2 du groupement imine (C=N). Les résultats obtenus sont confrontés à la littérature. [6]

III.4- Synthèse des dérivés de 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones

Les 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones ont été synthétisés par la réaction de condensation de 2-imino-4-thiazolidinones avec les aldéhydes aromatiques dans l'acide acétique selon le schéma suivant :

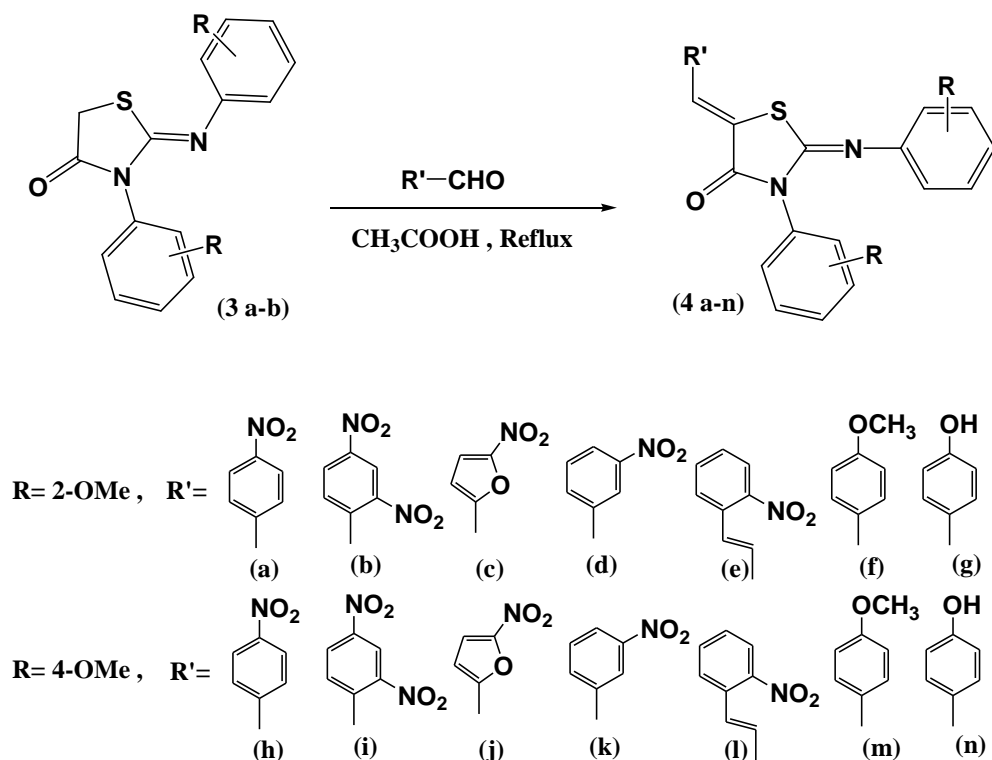


Schéma III.4

III.4.1- Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant surmonté d'un desséchant (CaCl₂) on introduit un mélange équimolaire de l'iminothiazolidinone substituées et les aldéhydes aromatiques substitués dans 10 ml d'acide acétique. Le mélange est porté au reflux pendant 6h. Les cristaux obtenus sont purifiés par recristallisation dans l'éthanol.

III.4.2- Résultats**a) Les caractéristiques physiques**

Tableau III.3 : Les caractéristiques physiques des arylidènes iminothiazolidinones synthétisés sont regroupées dans le tableau suivant :

Produits	Nature	Rd (%)	Pf (°C)	Rf (CH₂Cl₂/ AcOEt : 9/1)
4a	Solide blanc	60	Plus 260	0,61
4b	Solide orange	50	200	0,73
4c	Solide orange	60	224	0,86
4d	Solide blanc	50	200	0,95
4e	Solide orange	70	227	0,80
4f	Solide jaune	64	230	0,94
4g	Solide jaune	40	Plus 260	0,52
4h	Solide blanc	60	Plus 260	0,61
4i	Solide orange	70	92	0,74
4j	Solide orange	60	224	0,86
4k	Solide blanc	50	200	0,95
4l	Solide orange	70	227	0,80
4m	Solide jaune	64	230	0,94
4n	Solide jaune	40	Plus 260	0,52

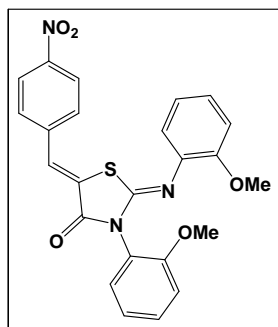
Les résultats obtenus montrent que la méthode proposée nous a permis de préparer une série de 5-arylidène-2-imino-thiazolidin-4-ones **4(a-n)** avec des bons rendements qui varient entre 40 et 70 %.

Nous remarquons, que ces rendements sont influencés par la nature du substituant électrodonneur ou électroattracteur sur le noyau benzénique de l'aldéhyde. En effet, la présence d'un groupement électroattracteur sur le noyau benzénique augmente la réactivité de l'aldéhyde sur les iminothiazolidinones.

b) Données spectroscopiques

Les structures des 5-arylidène-2-imino-thiazolidin-4-ones **4(a-n)** synthétisés auparavant ont été mises en évidence par spectroscopies IR et RMN (¹H, ¹³C).

(2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphényl)-2-N'-(2-méthoxyphénylimino)thiazolidin-4-one (4a)

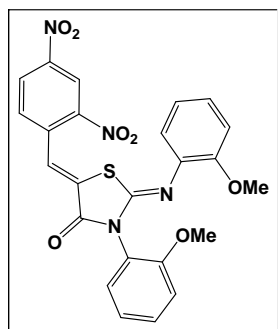


IR (KBr, cm^{-1}): 2941 (C-H), 1723 (C=O), 1516 (C=N), 1023 (C-N), 683 (C-S).

RMN H^1 , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (PPM): 3,72 (s, 3H, O- CH_3), 3,82 (s, 3H, O- CH_3), 6,79-6,90 (m, 3H, Ar-H), 7,01-7,10 (m, 3H, Ar-H), 7,33-7,40 (m, 2H, Ar-H), 7,54 (d, 2H, $J=8.81$ Hz, Ar-H), 7,73 (s, 1H, C=CH), 8,18 (d, 2H, $J=8.81$ Hz, Ar-H).

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 75 MHz) δ (PPM): 55,90(O- CH_3), 55,98 (O- CH_3), 112,24; 112,59; 120,99; 121,21; 121,85; 123,15; 124,17; 126,07; 126,93; 127,44; 129,85; 130,38; 131,12; 137,33; 140,12; 147,46; 150,09; 150,65; 155,02 (C=N), 165,69 (C=O).

(2Z,5Z)-5-(2,4-dinitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphényl)-2-N'-(2-méthoxyphénylimino)thiazolidin-4-one (4b)

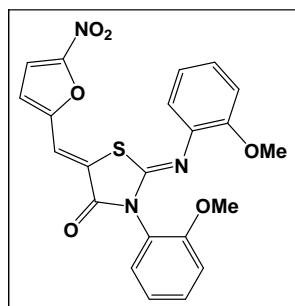


IR (KBr, cm^{-1}): 2944 (C-H), 1729 (C=O), 1653 (C=N), 1110 (C-N), 695 (C-S).

RMN H^1 , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (PPM): 3,79 (s, 3H, O- CH_3), 3,93 (s, 3H, O- CH_3), 6,82 (dd, 1H, Ar-H), 6,91-6,94 (m, 2H, Ar-H), 7,11-7,16 (m, 3H, Ar-H), 7,42-7,50 (m, 2H, Ar-H), 7,88(d, 1H, $J=8.58$ Hz, Ar-H), 8,11(s, 1H, C=CH), 8,47 (dd, 1H, Ar-H), 8,92(d, 1H, $J=2.29$ Hz, Ar-H)

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 75 MHz) δ (PPM): 170,16 (C=O), 164,47(C=N); 154,98; 150,53; 149,31; 148,07; 147,27; 137,15; 135,84; 131,23; 130,89; 129,73; 127,75; 126,18; 123,30; 122,92; 121,71; 121,18; 120,93; 120,88; 112,57; 112,18; 55,98(O- CH_3), 55,87(O- CH_3).

(2Z,5Z)-3-N-(2-méthoxyphényl)-2-N'-(2-méthoxyphénylimino)-5-((5-nitrofurane-2-yl)méthylène)thiazolidin-4-one (4c)

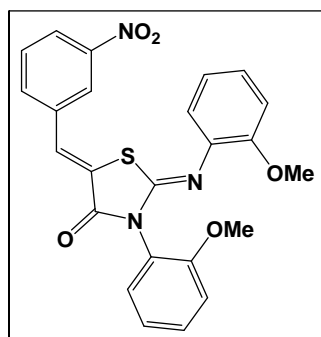


IR (KBr, cm^{-1}): 3046 (C-H), 1710 (C=O), 1652 (C=N), 1610 (C=C), 1110 (C-O-C)

RMN H^1 , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (PPM): 7,56-6,75 (m, 10H), 7,38(d, 1H, C=C-H), 3,89(s, 3H, OCH₃), 3,80(s, 3H, OCH₃)

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 75 MHz) δ (PPM): 190,57 (C=O), 165,16 (C=N), 154,94; 152,20; 150,53; 150,04; 136,80; 131,16; 129,80; 128,34; 126,27; 123,03; 121,77; 121,16; 121,00; 116,04; 114,19; 113,50; 112,53; 112,17; 55,95 (OCH₃), 55,81(OCH₃).

(2Z,5Z)-5-(3-nitrobenzylidène)-3N-(2-méthoxyphényl)-2-N'-(2-méthoxyphénylimino)thiazolidin-4-one (4d)

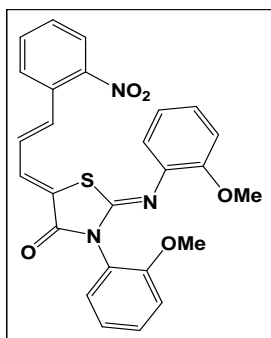


IR (KBr, cm^{-1}): 2965 (C-H), 1725 (C=O), 1650 (C=N), 1110 (C-N), 654 (C-S).

RMN H^1 , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (PPM): 3,71 (s, 3H, O-CH₃), 3,82 (s, 3H, O-CH₃), 6,79-6,89 (m, 3H, Ar-H), 7,01-7,09 (m, 3H, Ar-H), 7,33-7,40 (m, 2H, Ar-H), 7,51 (t, 1H, J=7,97 Hz, Ar-H), 7,70 (d, 1H, J=7,97 Hz, Ar-H), 7,73 (s, 1H, C=CH), 8,10 (dd, 1H, J =8,16 Hz, Ar-H), 8,23 (s, 1H, Ar-H).

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 75 MHz) δ (PPM): 55,89(O-CH₃), 55,98 (O-CH₃), 112,27; 112,59; 121,02; 121,19; 121,84; 123,22; 123,75; 124,57; 125,78; 126,07; 127,58; 129,87; 130,04; 131,09; 134,66; 135,69; 137,25; 148,64; 150,15; 150,65; 155,04 (C=N), 165,74 (C=O).

(2Z,5Z)-3-N-(2-méthoxyphényl)-2-N'-(2-méthoxyphénylimino)-5-((E)-3-(2nitrophényl)allylidène) thiazolidin-4-one (4e)

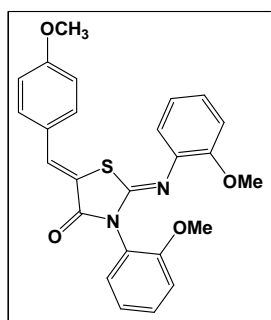


IR (KBr, cm^{-1}): 1714 (C=O), 1639 (C=N), 1518 (C=C), 1112 (C-N), 659(C-S).

RMN H^1 , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (PPM): 3,81 (s, 3H, OCH₃), 3,91 (s, 3H, OCH₃), 6,88-6,97 (m, 3H, Ar-H), 7,09-7,17 (m, 3H, Ar-H), 7,28 (s, 1H, C=C-H), 7,41-7,65 (m, 7H, Ar-H), 8,01(d, 1H, J = 8,15 Hz, CH=CH).

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 75 MHz) δ (PPM): 55,60 (O-CH₃), 55,94 (O-CH₃), 112,23; 112,55; 120,89; 121,13; 122,04; 123,36; 125,04; 125,80; 126,88; 128,01; 128,33; 128,99; 129,35; 129,91; 130,95; 131,55; 133,21; 135,27; 137,94; 147,93; 150,81; 150,92 (CH=C), 155,08 (C=N), 165,37(C=O).

(2Z,5Z)-5-(4-méthoxybenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphényl)-2N'-(2-méthoxyphénylimino) thiazolidin-4-one (4f)

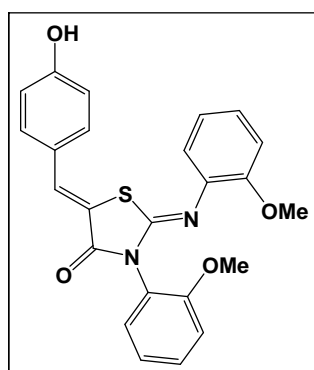


IR (KBr, cm^{-1}): 2965 (C-H), 1710 (C=O), 1644(C=N), 1591 (C=C), 1111 (C-N), 653(C-S).

RMN H^1 , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (PPM): 3,72 (s, 3H, O-CH₃), 3,75 (s, 3H, O-CH₃), 3,86 (s, 3H, O-CH₃), 6,79-6,96 (m, 3H, Ar-H), 7,05-7,17 (m, 3H, Ar-H), 7,36-7,51 (m, 2H, Ar-H), 7,59 (d, 2H, J=8.81 Hz, Ar-H), 7,71 (s, 1H, C=CH), 7,82 (d, 2H, J =8,81 Hz, Ar-H).

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 75 MHz) δ (PPM): 55,65 (O-CH₃), 55,80 (O-CH₃), 55,88 (O-CH₃), 112,31; 112,70; 117,25; 121,09; 121,91; 122,15; 123,05; 124,47; 126,77; 126,83; 127,04; 128,85; 129,38; 130,12; 133,33; 139,12; 142,46; 149,09; 151,65; 154,02; 155,32 (C=N), 164,69 (C=O).

(2Z,5Z)-5-(4-hydroxybenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphényl)-2-N'-(2-méthoxyphénylimino) thiazolidin-4-one (4g)

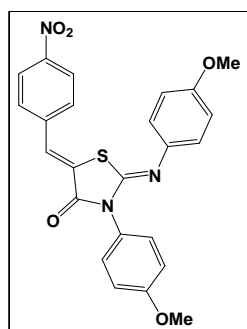


IR (KBr, cm^{-1}): 3373 (O-H), 2941 (C-H), 1704 (C=O), 1583 (C=C), 1109 (C-N), 652(C-S).

RMN H^1 , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (PPM): 3,75 (s, 3H, O- CH_3), 3,86 (s, 3H, O- CH_3), 5,59 (s, 1H, OH), 6,70-7,60 (m, 10H, Ar-H), 7,74 (s, 1H, C=CH), 7,88 (d, 2H, J =8,71 Hz, Ar-H).

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 75 MHz) δ (PPM): 55,86(O- CH_3), 55,98 (O- CH_3), 112,31; 112,70; 120,33; 121,09; 121,91; 122,15;123,05; 124,47; 126,77; 126,83; 127,04; 128,85; 129,38; 130,12; 133,33; 139,12; 142,46; 149,09; 151,65; 154,02; 157,39 (C=N), 165,69 (C=O).

(2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(4-méthoxyphényl)-2-N'-(4-méthoxyphénylimino) thiazolidin-4-one (4h)

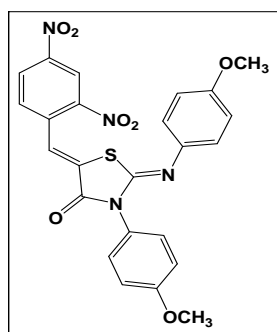


IR (KBr, cm^{-1}): 2965 (C-H), 1706 (C=O), 1642 (C= N), 1108 (C-N), 644 (C-S).

RMN H^1 , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (PPM): 3,82 (s, 3H, O- CH_3), 3,85 (s, 3H, O- CH_3), 6,91(s, 4H, Ar-H), 7,07 (d, 2H, J=8,93 Hz, Ar-H), 7,39 (d, 2H, J=8,92 Hz, Ar-H), 7,62(d, 2H, J =8,70 Hz, Ar-H), 7,82 (s, 1H, C=CH), 8,28 (d, 2H, J =8,75 Hz, Ar-H).

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 75 MHz) δ (PPM): 55,60(O- CH_3), 55,66(O- CH_3), 114,72; 114,92; 122,25; 124,38; 126,51; 127,13; 127,98; 129,15; 130,54; 134,15; 136,21; 138,56; 140,15; 141,24; 147,50; 147,72; 149,85; 150,56; 155,32; 157,41; 160,03 (C=N), 166,18,(C=O).

(2*Z*,5*Z*)-5-(2,4-dinitrobenzylidène)-3-*N*-(4-méthoxyphényl)-2-*N'*-(4-méthoxyphénylimino) thiazolidin-4-one (4i)

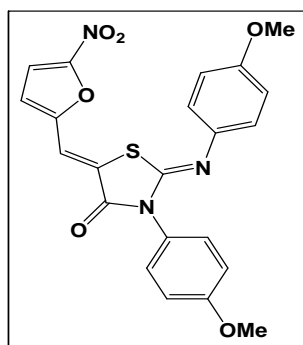


IR (KBr, cm^{-1}): 2937 (C-H), 1721 (C=O), 1509 (C=N), 1107 (C-N), 645 (C-S).

RMN H^1 , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (PPM): 3,80 (s, 3H, OCH_3), 3,87 (s, 3H, OCH_3), 6,87 (s, 4H, Ar-H), 7,03-7,08 (m, 2H, Ar-H), 7,28-7,41 (m, 3H, Ar-H), 7,84 (d, 1H, Ar-H), 8,11 (s, 1H, C=CH), 8,48 (dd, 1H, $J=10,79$ Hz, Ar-H).

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 75 MHz) δ (PPM): 164,90 (C=O), 160,48 (C=N), 159,94; 157,31; 154,71; 149,10; 148,00; 147,39; 140,92; 135,83; 130,90; 130,53; 129,16; 128,93; 127,86; 126,74; 124,06; 124,03; 121,99; 120,95; 114,75; 114,53; 55,53 (O- CH_3), 55,43(O- CH_3).

(2*Z*,5*Z*)-3-*N*-(4-méthoxyphényl)-2-*N'*-(4-méthoxyphénylimino)-5-((5-nitrofuran-2-yl)méthylène) thiazolidin-4-one (4j)

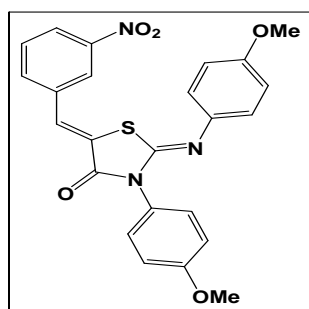


IR (KBr, cm^{-1}): 2996 (C-H), 1703 (C=O), 1633(C=N), 1604 (C=C), 1143 (C-O-C)

RMN H^1 , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (PPM): 7,58 (s, 1H, furane), 7,39-7,40 (m, 2H, Ar-H), 7,37 (s, 1H, C=CH), 7,05-7,07 (m, 2H, Ar-H), 6,97-6,90 (m, 4H, Ar-H), 6,81(d, 1H, Ar-H), 3,87(s, 3H, OCH_3), 3,84(s, 3H, OCH_3).

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 75 MHz) δ (PPM): 190,21 (C=O), 165,44(C=N), 159,86; 157,35; 154,52; 152,05; 150,01; 149,45; 140,59; 128,99; 127,67; 126,94; 122,14; 116,23; 114,72; 114,59; 114,46; 113,43; 112,95; 112,35; 55,52 (O- CH_3), 55,47(O- CH_3).

(2Z,5Z)-5-(3-nitrobenzylidène)-3-N-(4-méthoxyphényl)-2-N'-(4-méthoxyphénylimino) thiazolidin-4-one (4k)

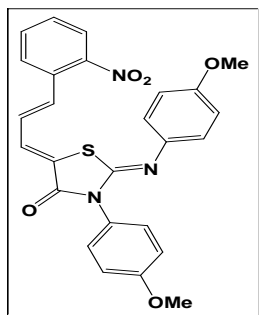


IR (KBr, cm^{-1}): 1715 (C=O), 1612 (C=N), 1102 (C-N), 637 (C-S).

RMN H^1 , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (PPM): 3,82 (s, 3H, O- CH_3), 3,86 (s, 3H, O- CH_3), 6,91 (s, 4H, Ar-H), 7,04-7,07 (d, 2H, $J=8,85$ Hz, Ar-H), 7,36-7,39 (d, 2H, $J=8,82$, Ar-H), 7,61 (s, 1H, C=CH), 7,78-7,83 (m, 2H, Ar-H), 8,22 (d, 1H, $J=7,15$ Hz, Ar-H), 8,33 (s, 1H, Ar-H).

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 75 MHz) δ (PPM): 55,59(O- CH_3), 55,66 (O- CH_3), 114,72; 114,90; 122,24; 124,03; 124,68; 125,38; 127,22; 128,09; 129,18; 130,24; 134,87; 135,74; 141,19; 148,84; 149,81; 157,37; 160,00 (C=N), 166,22 (C=O).

(2Z,5Z)-3-N-(4-méthoxyphényl)-2-N'-(4-méthoxyphénylimino)-5-((E)-3(2nitrophényl) allylidène) thiazolidin-4-one (4l)

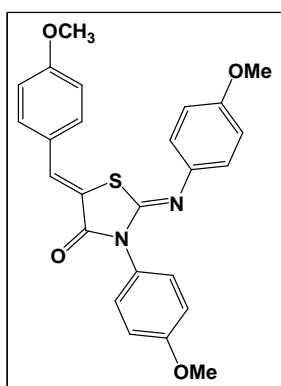


IR (KBr, cm^{-1}): 3423,03, 2951 (C-H), 1712 (C=O), 1640 (C=N), 1509 (C=C), 1030 (C-N), 641(C-S).

RMN H^1 , (CDCl_3 , 200 MHz) δ (PPM): 3,81 (s, 3H, OCH $_3$), 3,85 (s, 3H, OCH $_3$), 6,71 (dd, 1H, $J=15,0$ Hz, $J=11,55$ Hz, CH), 6,90 (s, 4H, Ar-H), 7,04 (d, 2H, $J=8,8$ Hz, Ar-H), 7,35 (d, 2H, $J=8,8$ Hz, Ar-H), 7,43-7,67 (m, 5H, Ar-H), 8,0(d, 1H, $J=8,72$ Hz, CH=CH).

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 50 MHz) δ (PPM): 55,57 (O- CH_3), 55,65 (O- CH_3), 114,57; 114,85; 122,34; 125,22; 126,37; 127,35; 127,99; 128,50; 129,20; 129,57; 129,60; 131,61; 133,36; 135,79; 141,83; 148,13; 150,72; 157,20 (CH=C), 159,90 (C=N), 165,87 (C=O).

(2Z,5Z)-5-(4-méthoxybenzylidène)-3-N-(4-méthoxyphényl)-2-N'-(4-méthoxyphénylimino)thiazolidin-4-one (4m)

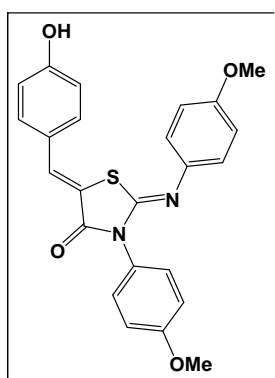


IR (KBr, cm^{-1}): 1726 (C=O), 1665(C=N), 1539 (C=C), 1089 (C-N), 678(C-S).

RMN H^1 , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (PPM): 3,75 (s, 3H, O- CH_3), 3,77 (s, 3H, O- CH_3), 3,88 (s, 3H, O- CH_3), 6,76-6,90 (m, 3H, Ar-H), 7,04-7,19 (m, 3H, Ar-H), 7,35–7,55 (m, 2H, Ar-H), 7,56 (d, 2H, J=8,81 Hz, Ar-H), 7,74 (s, 1H, C=CH), 7,85 (d, 2H, J =8,81 Hz, Ar-H).

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 75 MHz) δ (PPM): 55,55 (O- CH_3), 55,86(O- CH_3), 55,89 (O- CH_3), 112,33; 112,75;116,25; 120,29; 121,93; 122,55;123,35; 124,97; 125,75; 126,03; 126,44; 127,55; 128,38; 129,12; 130,35; 136,12; 140,46; 145,99; 150,66; 153,02; 155,56 (C=N), 164,85 (C=O).

(2Z,5Z)-5-(4-hydroxybenzylidène)-3-N-(4-méthoxyphényl)-2-N'-(4-méthoxyphénylimino)thiazolidin-4-one (4n)



IR (KBr, cm^{-1}): 3413 (O-H),1724 (C=O), 1568 (C=C), 1139 (C-N), 665(C-S).

RMN H^1 , (CDCl_3 , 200 MHz) δ (PPM): 3,77 (s, 3H, O- CH_3), 3,89 (s, 3H, O- CH_3), 5,61 (s, 1H, OH), 6,69-7,66 (m, 10H, Ar-H), 7,76 (s, 1H, C=CH), 7,85 (d, 2H, J =8,71 Hz, Ar-H).

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 50 MHz) δ (PPM): 55,56(O- CH_3), 55,85 (O- CH_3), 112,41; 112,60; 119,38; 120,09; 121,51; 122,25;123,15; 123,47; 125,77; 125,83; 126,14; 127,81; 128,38; 129,12; 130,33; 133,22; 140,46; 147,79; 150,62; 154,82; 157,99 (C=N), 169,19 (C=O).

III.4.3- Discussion des résultats

a) Spectroscopie infrarouge

D'après les valeurs d'infrarouge les bandes de vibration de la fonction imine C(2)=N des 5-arylidènes-2-imino-4-thiazolidinones (**4a-n**) s'étendent entre 1516-1665 cm^{-1} . Les fréquences de vibrations attribuées à la double liaison C=O des composés synthétisés sont comprises entre 1703-1729 cm^{-1} . Les valeurs d'infrarouge des bandes de vibration de la fonction C-S s'étendent entre 637-695 cm^{-1} . Ces valeurs sont en bon accord avec celles des composés analogues donnés dans par la littérature. [7]

b) Spectroscopie RMN

Les résultats des analyses spectroscopiques de la RMN ^1H montrent que la réaction est régiosélective car dans toutes les réactions un seul isomère est obtenu.

Pour tous les composés synthétisés **2a-g** nous avons un signal entre 7 et 8 ppm sous forme d'un singulet qui correspond au proton C-H de la double liaison exo-cyclique C=C-H du carbone C5.

En spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN ^{13}C), on enregistre la présence d'un pic à champ faible entre 152.8 et 160.2 ppm correspondant au carbone du groupement (H-C=N), suivi par les carbones hybridés sp^2 du groupement C(2)=N qui apparaissent entre 163.9 et 170.1 ppm.

Les carbones C5 du groupement méthylène CH_2 du cycle thiazolique résonnent entre 32.92 et 33.03 ppm dans les iminothiazolidinones, ces pics disparaîtront dans la préparation des arylidènes imino-thiazolidinone, se qui confirme la condensation des aldéhydes sur ce carbone.

Dans les imino-thiazolidinones, les carbones C4 du groupement carbonyle (C=O) résonnent dans les champ faible 172.34 et 171.79 ppm tandis que dans les arylidènes imino-thiazolidinones résonnent entre 164 et 166 ppm.

III.4.4- Géométrie des 5-arylidène-2-iminothiazolidin-4-ones

D'après la géométrie de la molécule, la configuration Syn (**Z**) est la configuration la plus stable par rapport à la configuration Anti (**E**), à cause de l'encombrement stérique qui existe entre les deux groupements : imino-aryl et le thiazole-N-aryl et aussi entre l'arylidène et le groupement carbonyle du thiazole.

La configuration syn(**Z**) et anti(**E**) des 5-arylidène-2-iminothiazolidin-4-ones est attribuée sur la base des déplacements chimiques en RMN du proton et du carbone 13 de la fonction imine -C=N- et C-H de méthine.

Tableau III.4 : La configuration syn(Z) et anti(E) des imines et du méthine.

Configuration	Z	E
C=N (ppm)	166.22-151.54	150.99-149.20 ^[6,7]
C-H (ppm)	7-8	Inférieure à 7 ^[8-9]

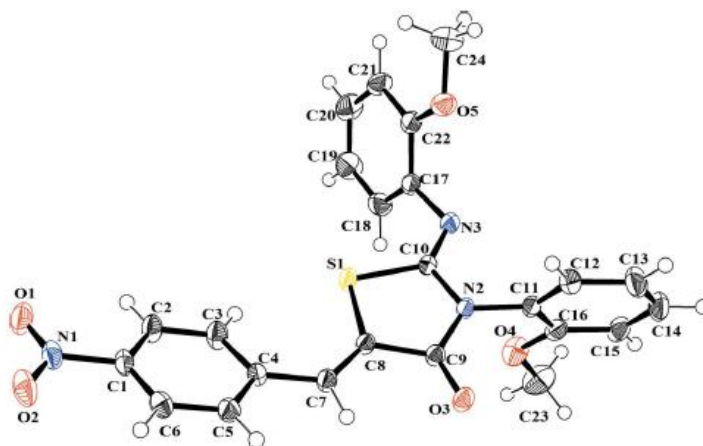
Selon le Tableau III.4, les valeurs de déplacements chimiques (RMN ¹³C) de la fonction imine sont proches de la configuration (Z). **[8,9]**

Pour le fragment arylidène, la RMN ¹H montre que l'hydrogène du méthine (C-H), déblindé par le groupement attracteur C=O, apparaît entre 7 et 8 ppm. Si ce proton subit l'effet du soufre endocyclique le déblindage serait faible par rapport à celui de l'oxygène. **[10-11]**

Ce résultat montre que le proton du méthine occupe le même côté que le carbonyle. À partir de ces résultats et d'après la littérature on conclut que l'isomère obtenu a une géométrie Z. **[12]** Mais il serait très intéressant de déterminer la structure des composés 5-arylidènes 2-imino-4-thiazolidinone par DRX afin de lever toute ambiguïté.

III.4.5- Analyse par DRX

Les structures des composés **(4a)**, **(4c)** et **(4l)** sont caractérisées par diffraction des rayons X, les résultats obtenus confirment la configuration Z autour de la double liaison en position 2 et 5 des 5-arylidènes 2-imino thiazolidinones. (Figure III.1, III.2 et III.3) **[13, 14,15]**

**Figure III.1** : Représentation ORTEP de la structure du composé (4a)

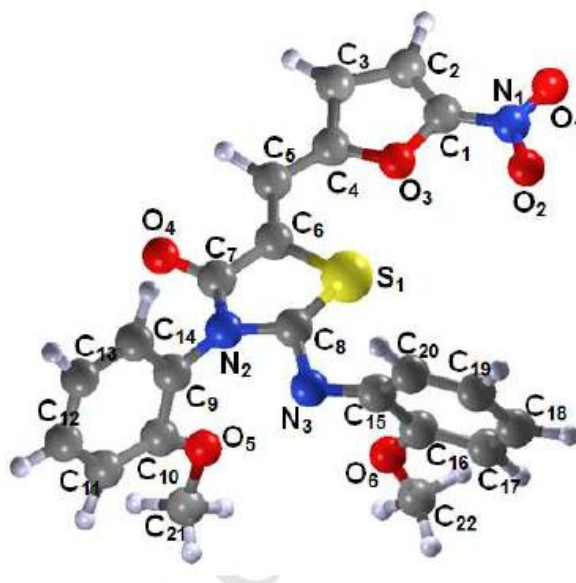


Figure III.2 : Représentation ORTEP de la structure du composé (4c)

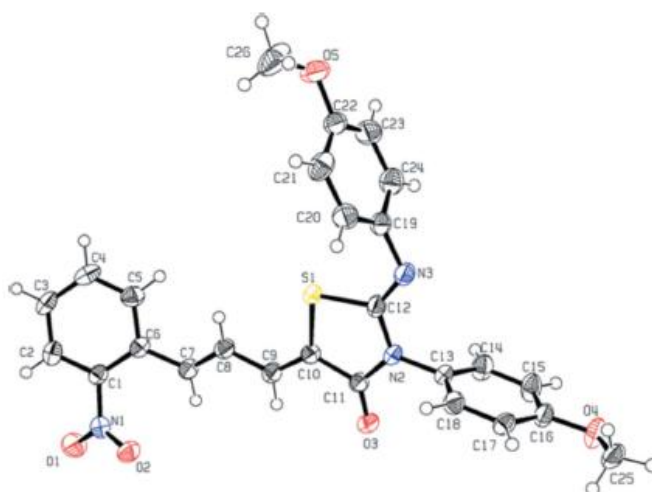


Figure III.3 : Représentation ORTEP de la structure du composé (4l)

III.4.6- Mécanisme réactionnel

Après cette étude spectroscopique on peut proposer le mécanisme réactionnel ci-dessous pour la synthèse des 5-arylidène-2-iminothiazolidin-4-ones. (Schéma III.5)

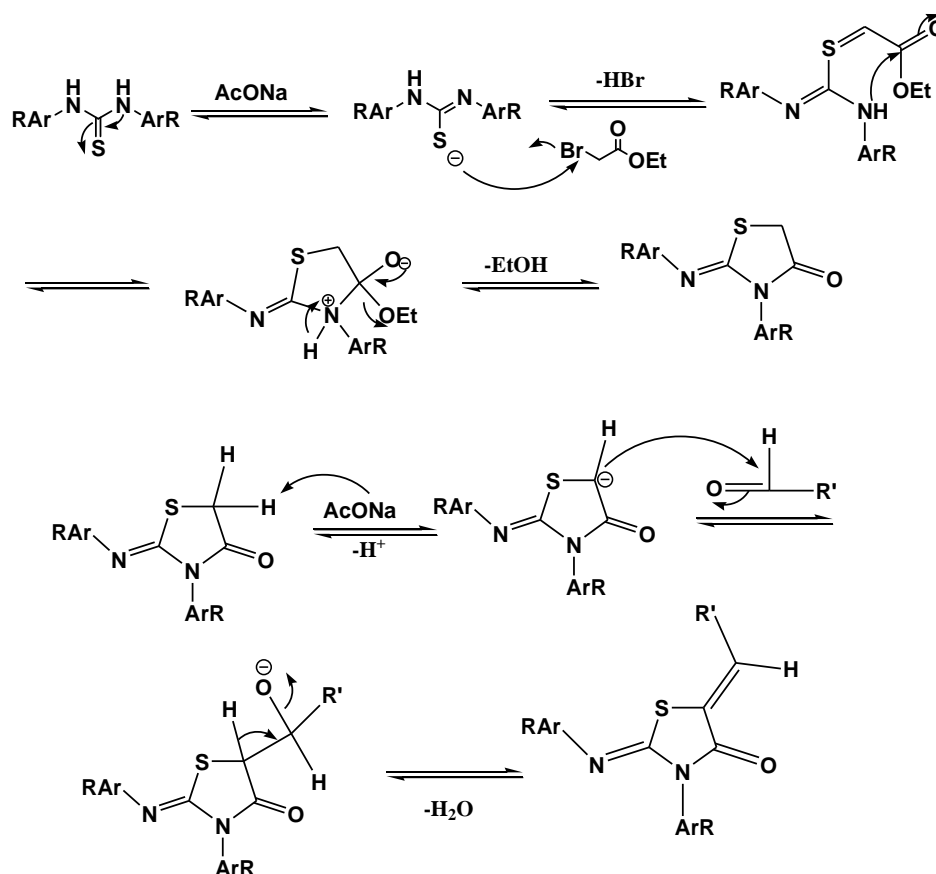


Schéma III.5

➤ Discussion du mécanisme réactionnel

Cette condensation repose sur le pouvoir nucléophile accentué du soufre par rapport à celui de l'azote, le carbone porteur de l'halogène est plus électrophile que celui du carbonyle. Dans un premier temps, l'acétate de sodium conduit à deux intermédiaires ène thiolate générés par la délocalisation de la paire d'ion libre des deux azotes adjacents au thiocarbonyle.

L'obtention des iminothiazolidine-4-ones se fait premièrement par l'attaque de l'atome de soufre sur le carbone lié à l'atome de brome facilement libérable, deuxièmement l'un des azotes provenant de l'amine la plus basique, attaquera le carbone du carbonyle par attaque nucléophile intramoléculaire suivie d'une élimination d'éthanol qui est facilitée par le chauffage.

La présence d'un groupement méthylène activé par une base permet de réaliser la réaction de condensation des iminothiazolidine-4-ones sur les aldéhydes aromatiques pour former les arylidènes iminothiazolidine-4-ones. Cette réaction est sélective car elle permet d'obtenir l'alcène Z.

III.5- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse d'une série de 5-arylidène-2-iminothiazolidinones à partir d'une amine aromatique substituée avec de bons rendements.

Les structures des composés synthétisés sont mises en évidence par spectroscopies IR et RMN (^1H et ^{13}C) et par DRX.

Pour tous les composés synthétisés, la géométrie *Z* est attribuée par spectroscopie RMN (^1H , ^{13}C) et par diffraction des rayons X.

Références

- [1] Y. B. Huang, W.-B. Yi, C. Cai; *Journal of Fluorine Chemistry*, **2010**, 131, 879–882.
- [2] S. S. Abdel-Rehim, K.F. Khaled, N.S. Abd-Elshafi; *Electrochim.Acta*, **2006**, 51, 3269.
- [3] T. K. Venkatachalam, E. Sudbeck, F. M. Uckun ; *J. Mol. Struct.*, **2005**, 751, 41.
- [4] G. wenzet, E. N. Jacobsen ; *J.A.C.S.*, **2002**, 44(124),12964-12965.
- [5] F. B. Triki, Synthèse de 2-iminothiazolidine-4-ones en milieu basique et acide, Thèse de Magister, Université d'Oran 1, **2015**.
- [6] A. Castineiras, I. G. Santos, S. Nogueiras, I.R.Gonzalez, R. R. Riobo; *J. Mol. Struct.*, **2014**, 1, 1070.
- [7] M. Mamaghani, A. Loghmanifar, M. R. Taati ; *Ultrasonics Sonochemistry*, **2010**, doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.05.009
- [8] S. Kasmi, Synthèse des rhodacyamines analogues au MKT-077 et d'iminothiazolidines sous activation micro-ondes, Thèse de doctorat, Université d'Oran, Es-Senia, **2006**.
- [9] G. Attanassi, P. Fillipone, E. Rossi, S. Santteusanio; *Tet Lett*, **2003**, 44.8391.
- [10] R. Ottana, R. Maccari, L. M. Barreca, G. Bruno, A. Rotondo, A. Rossi, G. Chiricosta, R. D. Paola, L. Sautebin, S. Cuzzocrea , M. G. Vigorita; *Bioorganic et medicinal chemistry*, **2005**, 4243-4252
- [11] Y. Momose, K. Meguro, H. Ikeda, C. Hatanaka, S. Oi, T. Sohda; *Chem. Pharm. Bull.* **1991**, 39, 1440-1445
- [12] K. Bourahla, A. Derdour , M. Rahmouni, Carreaux, J. P. Bazureau; *Tetrahedron Letter*, **2007** , 5785-5789.
- [13] A. Djafri, A. Chouaih, J. C. Daran, A. Djafri, F. Hamzaoui; *Acta Cryst.*, **2017**, E73, 511–514
- [14] R. Rahmani, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, R. Rizzi, A. Altomare; *J. Mol. Struct*, **2017**, 1143, 259-264.
- [15] R. Rahmani, A. Djafri, J. C. Daran, A. Djafri, A. Chouaih, F. Hamzaoui ; *Acta Cryst.*, **2016**, E72, 155–157.

CHAPITRE IV

*DETERMINATION DE LA
STRUCTURE DU COMPOSE
C₂₄H₁₉N₃O₅S PAR DRX ET
PAR MODELISATION
MOLECULAIRE*

IV.1- Introduction

La détermination d'une structure tridimensionnelle d'un composé repose principalement sur la détermination des positions des atomes qui constituent cette molécule.

Dans cette partie de thèse, nous détaillerons la stratégie de la détermination de la structure de la molécule étudiée par deux méthodes, la première c'est la diffraction des rayons X qui est une technique d'analyse expérimentale et la deuxième c'est la modélisation moléculaire par calculs théoriques.

Le composé (2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphenyl)-2-N'-(2 méthoxyphenyl imino) thiazolidin-4-one de formule chimique C₂₄H₁₉N₃O₅S (**Fig IV.1**) synthétisé auparavant, a été caractérisé par diffraction des rayons X.

A partir des données d'analyse par diffraction des rayons X haute résolution effectuée sur un monocristal du composé C₂₄H₁₉N₃O₅S à basse température et après la résolution et l'affinement, on a pu obtenir la structure tridimensionnelle expérimentale de notre composé organique. Les distances, les angles, les angles de torsion et d'autres paramètres sont identifiés.

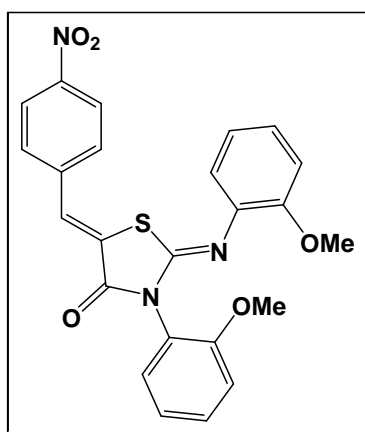


Figure IV.1 : Formule développée du composé C₂₄H₁₉N₃O₅S

IV.2- Partie expérimentale

IV.2.1- Cristallisation

Le composé (2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphenyl)-2-N'-(2 méthoxyphenylimino) thiazolidin-4-one de formule chimique C₂₄H₁₉N₃O₅S, a été synthétisé au niveau du Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) à l'Université d'Oran 1.

Le produit synthétisé est recristallisé dans le chloroforme pour donner des cristaux jaunes. La recristallisation a été réalisée sous une hotte à température ambiante dans environ deux semaines.



Figure IV.2: Le composé cristallin de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S.

IV.3- Analyse par diffraction des rayons X

IV.3.1- Collectes des intensités

L'analyse par diffraction des rayons X nécessite des conditions expérimentales bien précises. L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué à basse température (173K) au moyen d'un diffractomètre Nonius Kappa CCD utilisant un détecteur bi-dimensionnel (CCD) sur un monocristal de dimension (0,58 × 0,21 × 0,2 mm). La longueur d'onde utilisée est celle du molybdène $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ et le monochromateur utilisé est le graphite.

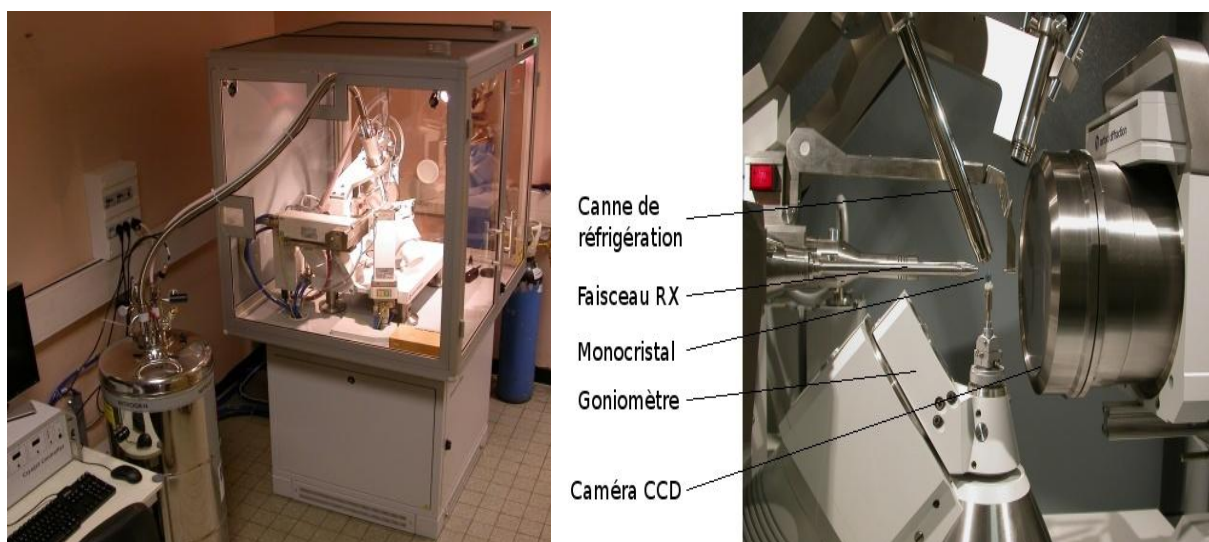


Figure IV.3: Dispositif expérimental d'un diffractomètre Nonius Kappa CCD

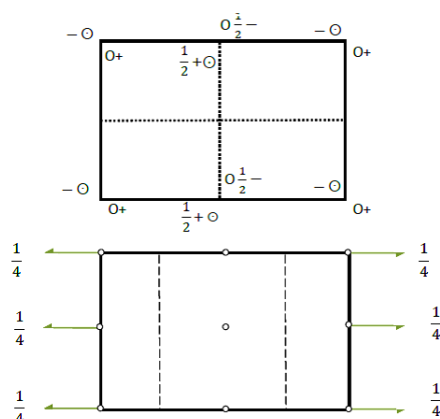


Figure IV.4: Présentation du groupe d'espace P2₁/c

Les caractéristiques cristallographiques de la maille élémentaire de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S et les conditions expérimentales sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Formule chimique	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₅ S
Masse molaire (g/mol)	461,48
Dimensions du cristal (mm)	0,58 × 0,21 × 0,2
Température (K)	173
Système cristallin, Groupe d'espace	Monoclinique, P2 ₁ /c
a (Å)	15,6096(4)
b (Å)	8,8817(2)
c (Å)	15,8973(4)
β (°)	98,601(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Volume (Å ³)	2179,21(9)
Z	4
F(000)	960,0
θ min – θ max	3,0 – 31,1
h,k,l	-22 ≤ h ≤ 22, -12 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 22
Réflexions mesurées/utilisées	29723/5119

IV.3.3- Résolution et Affinement

La résolution et l'affinement de la structure ont été effectués à l'aide de la chaîne de programmes *WinGX* [1]. La structure cristalline du composé étudié a été résolue à l'aide du programme *SHELXS-97* [2] par les méthodes directes. Ceci conduit à un modèle partiel qui sera affiné à l'aide du programme *SHELXL-97* [3].

les 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. Au cours des étapes de l'affinement on doit minimiser le facteur de fiabilité R .

IV.3.3.1- Stratégie de la résolution structurale de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S

a) Programme SHELXS

Le programme SHELXS est un programme de résolution des structures cristallines utilisant les méthodes directes et la méthode de Patterson. Ce programme permet non seulement de résoudre les petites structures dites structures simples mais aussi celles des macromolécules. En ce sens, il permet de localiser les atomes "lourds". En plus, le programme permettra de calculer la densité électronique dans la maille par synthèse de Fourier ainsi que les distances de liaison et les angles de valence entre les pics définis par leurs densités électroniques. Et enfin, le programme nous aidera à définir les positions atomiques sur une carte dite carte de Fourier en leur attribuant des numéros anonymes. La Figure IV.5 représente le schéma d'exécution du programme SHELXS.

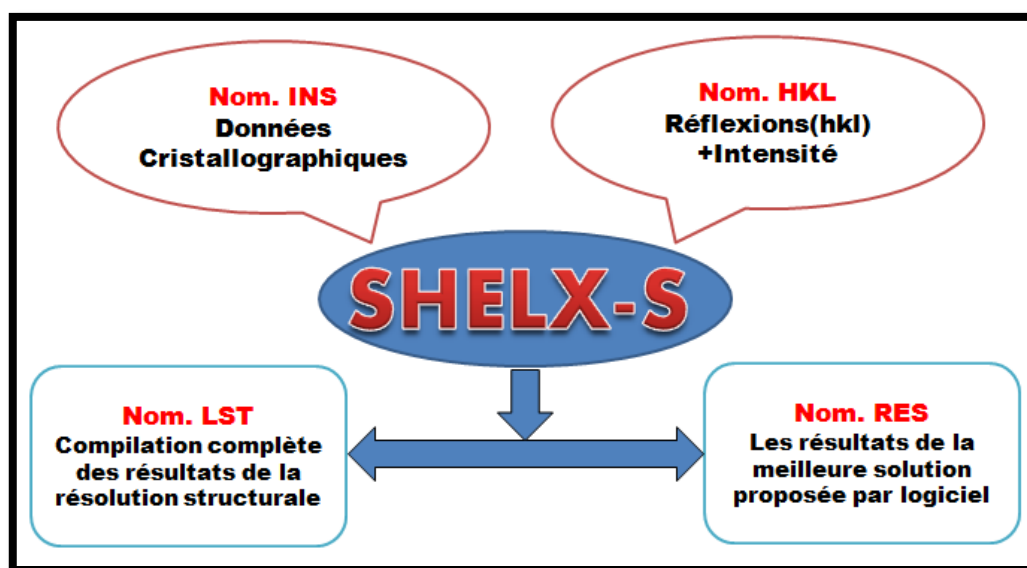


Figure IV.5: Schéma d'exécution du programme SHELXS

Avant de réaliser la résolution structurale de la molécule par le programme *SHELXS-97*, il faut d'abord créer deux fichiers d'instruction : le fichier « nom. hkl » et le fichier « nom.ins ».

❖ **Le fichier des réflexions « nom. hkl »**

C'est un fichier qui contient toutes les réflexions mesurées écrit sous le format [h, k, l, F_{obs}², σ (F_{obs}²)]. La lecture de ce fichier s'effectue par l'instruction HKLF présentée à la fin du fichier (name.ins). Le fichier des réflexions doit être terminé par la ligne : h= k= l= 0, F_{obs}²=0, σ(F_{obs}²)= 0.

En général le fichier (name.hkl) doit contenir toutes les réflexions mesurées sans rejet des absences systématiques ou des réflexions équivalentes.

❖ **Le fichier « nom. ins »**

C'est un fichier d'instructions dans lequel les conditions suivantes sont respectées:

- Toutes les instructions commencent par un mot de quatre caractères (ou moins).
- Les chiffres et toute autre information suivent 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.

- TITL : Titre attribué à la structure étudiée C₂₄H₁₉N₃O₅S.
- CELL : Longueur d'onde (λ) et les paramètres de la maille élémentaire (a, b, c ; α, β, γ).
- ZERR : Nombre de molécules dans la maille et les erreurs affectées à chaque paramètre.
- LATT : Type du réseau (Centro-symétrie (+), non centro-symétrie (-))
- SYMM : Carte de symétrie engendrée par les différents éléments de symétrie du groupe considéré.
- SFAC : Type d'atomes contenus dans la maille. L'ordre de leur introduction est important, le premier atome portera le numéro 1 et le second le numéro 2 et ainsi de suite.
- UNIT : Nombre d'atomes dans la maille ; il faut respecter l'ordre précisé précédemment.
- L.S : Nombre de cycles d'affinement (Least-squares).
- OMIT : Supprimer les mauvaises réflexions
- ANIS : Introduction du caractère anisotrope.

- AFIX : Fixer les positions atomiques (pour générer les hydrogènes).
- HKLF : Lire les paramètres h, k, l, Fo, $\sigma(F_o)$ avec $\sigma(F_o)$ est l'erreur commise sur Fo.

Après le lancement de la résolution, nous avons pu obtenir les positions des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote. L'atome de soufre est identifié dès le départ vu que cet atome est considéré comme un atome lourd par rapport aux autres atomes.

La figure ci-dessous représente Le squelette de la molécule obtenue à l'aide du programme Cameron [4].

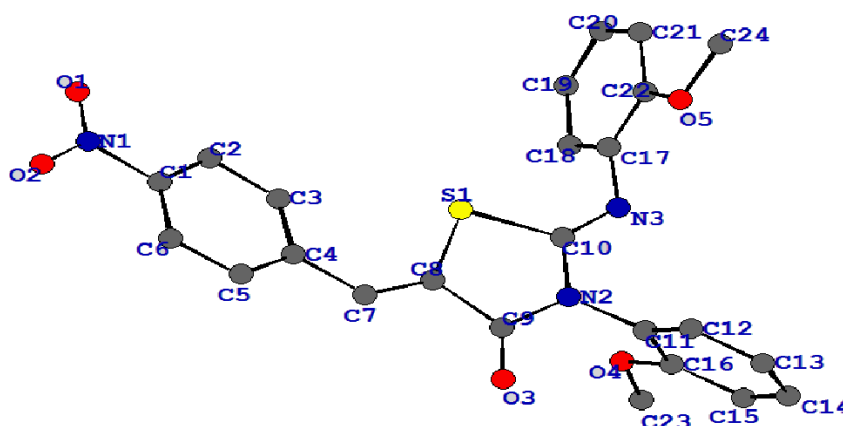


Figure IV.6: Structure de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S après résolution (sans atomes d'hydrogène)

b) Programmes de visualisation de la structure

Les programmes *Ortep-3* [5], *Mercury 3.3.1* [6], *Platon* [7] et *Diamond 4.0 Beta 1* [8] permettent la visualisation de la structure moléculaire et cristalline du composé étudié, ainsi que l'analyse des différentes interactions.

IV.3.3.2-Stratégie de l'affinement structurale de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S

Après avoir effectué la résolution de la structure, les différents paramètres structuraux ont été ensuite affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur $|F^2|$ à l'aide du programme **SHELXL-97**.

a) Programme SHELXL

Le programme SHELXL est un programme d'affinement des positions atomiques détectées par le programme SHELXS. La figure IV.7 représente le schéma d'exécution du programme SHELXL

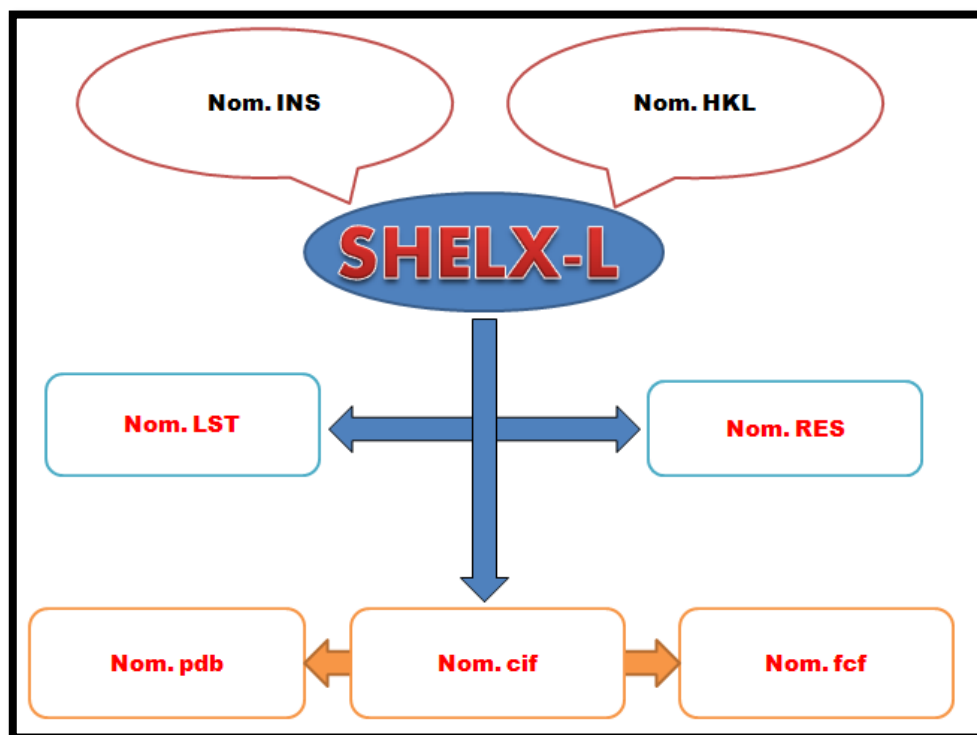


Figure IV.7 : Schéma d'exécution du programme SHELXL

Le fichier Nom.ins de SHELXL est semblable à celui de SHELXS mais comporte d'autres instructions telles que:

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

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

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

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

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

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

Les atomes autres que les hydrogènes ont été affinés de façon anisotrope, alors que les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions idéales calculées avec des paramètres d'agitation thermique isotrope.

A la fin de cette phase on est arrivé à connaître de manière approchée les coordonnées de tous les atomes de la molécule dans la maille élémentaire.

L'affinement de la structure a pour but de rechercher les meilleures positions des atomes et sa description consiste à donner les coordonnées fractionnelles des atomes, leurs distances, les angles de valences et les angles de torsions.

L'ajustement des paramètres du modèle à affiner, est effectué par la méthode des moindres carrés. Le principe est de faire varier les paramètres afin de minimiser la quantité suivante :

$$\sum \omega ||F_{oi} - |F_{ci}||^2 \quad (\text{Eq. IV.3})$$

Le programme utilisé pour l'affinement est le SHELXL-2014. Cet affinement est réalisé en utilisant 5119 réflexions observées. La formule donnant l'expression du facteur de structure est :

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

Cette formule se présente comme une équation à 9N variables. Chacun des N atomes a 9 paramètres. La résolution de ce problème nécessite donc 9N équations. On doit affiner successivement et séparément les paramètres suivants:

- Le facteur d'échelle
- Les positions atomiques
- Les paramètres d'agitation thermique

Les premiers cycles d'affinement sont relatifs au facteur d'échelle. Ceci permet de ramener les facteurs de structure observés et calculés à la même échelle. Les positions atomiques sont fixées par l'instruction « AFIX ».

Après l'affinement, la valeur de R obtenu est de l'ordre de R=11,7%.

Ensuite, nous avons procédé à un affinement sur les positions atomiques x_j , y_j , z_j des atomes de la molécule étudiée. Par conséquent, le nombre de variables devient alors 3N qui égale à 99 (N est le nombre d'atomes dans la molécule). 3N. Dans notre cas $N = 33$ (24 atomes de carbone, 5 atomes d'oxygène, 3 atomes d'azote et 1 atome de soufre).

Au fur et à mesure d'affinement, les positions atomiques se précisent et le facteur de reliabilité R a diminué jusqu'à 7%.

L'affinement des paramètres d'agitation thermique isotropes et anisotropes avec le positionnement des atomes d'hydrogène par des séries de Fourier nous a amené à aboutir une valeur finale du facteur de reliabilité qui égale à 4%. Cependant les atomes d'hydrogène ont été positionnés théoriquement en utilisant l'instruction « HFIX » vu la difficulté de les positionner expérimentalement du fait qu'ils sont très pauvres en électrons. D'autre part, la valeur assez basse du facteur de reliabilité et la stabilité des différents paramètres variables au cours des cycles d'affinement indique la validité de la structure retenue.

Après la résolution et l'affinement, la structure finale du composé étudié est représentée dans la figure IV.8 avec les atomes d'hydrogène.

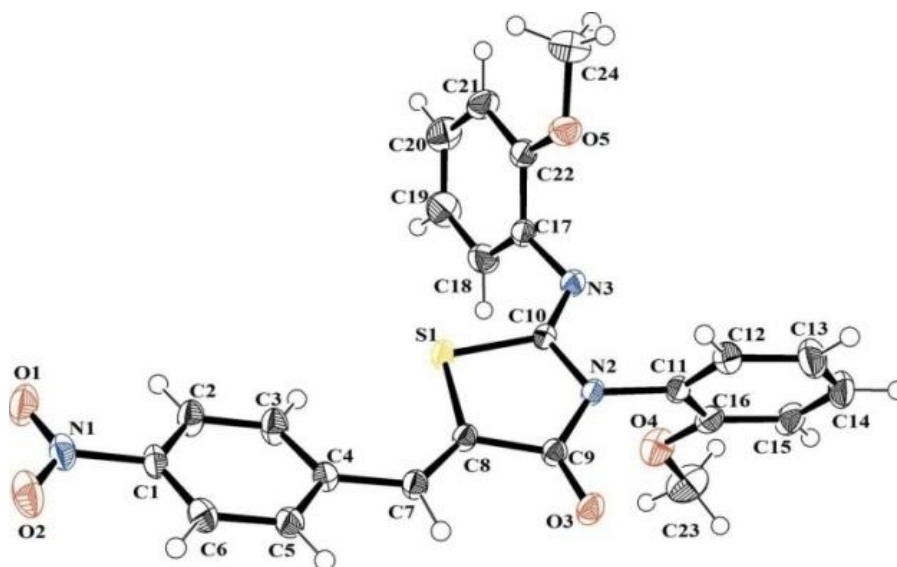


Figure IV.8: Structure obtenue après l'affinement structural avec numérotation des atomes

La structure obtenue a fait l'objet d'une déposition légale au Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) sous le code **CCDC 1534261**.

La structure obtenue par DRX confirme la géométrie Z autour de la liaison C7=C8 et C10=N3 et confirme les résultats d'analyse obtenus par spectroscopies IR et RMN du proton et du carbone 13.

Tableau IV.2: Les coordonnées fractionnelles des atomes (x, y, z) avec leurs facteurs de température isotrope équivalent (Uiso).

Atome	x	y	z	Uiso*/Ueq
S1	0,18342 (2)	0,24406 (4)	0,20047 (2)	0,02336 (9)
O1	-0,09228 (8)	-0,40177 (12)	0,13728 (8)	0,0385 (3)
N1	-0,12541 (8)	-0,30589 (14)	0,08755 (8)	0,0284 (3)
C1	-0,08817 (8)	-0,15360 (15)	0,09366 (8)	0,0233 (3)
C2	-0,01765 (9)	-0,12471 (16)	0,15533 (9)	0,0281 (3)
H2	0,0060	-0,2015	0,1935	0,034*
O2	-0,18878 (8)	-0,32885 (13)	0,03293 (8)	0,0398 (3)
N2	0,21145 (7)	0,51326 (12)	0,14588 (7)	0,0197 (2)
C3	0,01769 (9)	0,01841 (16)	0,16020 (9)	0,0281 (3)
H3	0,0656	0,0402	0,2027	0,034*
O3	0,08023 (6)	0,58248 (11)	0,07287 (7)	0,0285 (2)
N3	0,33242 (7)	0,41049 (12)	0,22794 (7)	0,0243 (2)
C4	-0,01599 (8)	0,13165 (14)	0,10343 (8)	0,0208 (2)
O4	0,23121 (8)	0,72664 (12)	0,26528 (7)	0,0359 (3)
C5	-0,08835 (8)	0,09794 (15)	0,04270 (9)	0,0240 (3)
H5	-0,1128	0,1742	0,0046	0,029*
O5	0,45456 (6)	0,24066 (12)	0,17337 (7)	0,0299 (2)
C6	-0,12451 (9)	-0,04434 (16)	0,03746 (9)	0,0263 (3)
H6	-0,1733	-0,0666	-0,0039	0,032*
C7	0,02086 (8)	0,28231 (14)	0,10052 (8)	0,0215 (2)
H7	-0,0160	0,3543	0,0692	0,026*
C8	0,09867 (8)	0,33479 (14)	0,13522 (8)	0,0196 (2)
C10	0,25405 (8)	0,39911 (13)	0,19484 (8)	0,0186 (2)
C24	0,52583 (11)	0,1648 (2)	0,14553 (11)	0,0417 (4)
H24A	0,5792	0,1890	0,1839	0,063*
H24B	0,5313	0,1974	0,0877	0,063*
H24C	0,5159	0,0559	0,1459	0,063*
C22	0,44054 (8)	0,21301 (15)	0,25472 (9)	0,0248 (3)
C21	0,48700 (9)	0,11030 (17)	0,30961 (10)	0,0320 (3)
H21	0,5336	0,0556	0,2922	0,038*
C20	0,46488 (11)	0,0882 (2)	0,38997 (11)	0,0401 (4)

Tableau IV.2 (Suite)

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
H20	0,4965	0,0174	0,4272	0,048*
C19	0,39771 (11)	0,1670 (2)	0,41689 (11)	0,0400 (4)
H19	0,3829	0,1502	0,4720	0,048*
C17	0,37238 (8)	0,29463 (15)	0,28143 (9)	0,0240 (3)
C9	0,12547 (8)	0,48965 (14)	0,11388 (8)	0,0197 (2)
C16	0,26397 (9)	0,76094 (15)	0,19277 (9)	0,0252 (3)
C23	0,23024 (13)	0,8433 (2)	0,32592 (11)	0,0458 (4)
H23A	0,2899	0,8730	0,3479	0,069*
H23B	0,2016	0,8074	0,3729	0,069*
H23C	0,1986	0,9302	0,2989	0,069*
C15	0,30410 (9)	0,89616 (16)	0,17808 (10)	0,0316 (3)
H15	0,3118	0,9722	0,2206	0,038*
C14	0,33285 (10)	0,91874 (18)	0,10035 (12)	0,0383 (4)
H14	0,3593	1,0118	0,0898	0,046*
C13	0,32383 (10)	0,80902 (19)	0,03814 (11)	0,0374 (3)
H13	0,3438	0,8260	-0,0146	0,045*
C12	0,28481 (9)	0,67286 (16)	0,05420 (9)	0,0278 (3)
H12	0,2790	0,5954	0,0125	0,033*
C11	0,25487 (8)	0,65060 (14)	0,13014 (8)	0,0206 (2)
C18	0,35185 (9)	0,27144 (18)	0,36216 (10)	0,0324 (3)
H18	0,3061	0,3272	0,3805	0,039*

Tableau IV.3: Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å) des différents atomes de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S1	0,02100(15)	0,01858 (15)	0,02879 (17)	-0,00265 (11)	-0,00189 (11)	0,00798 (12)
O1	0,0485 (7)	0,0222 (5)	0,0483 (7)	-0,0063 (5)	0,0185 (5)	0,0037 (5)
N1	0,0334 (6)	0,0233 (6)	0,0326 (6)	-0,0093 (5)	0,0178 (5)	-0,0068 (5)
C1	0,0274 (6)	0,0189 (6)	0,0256 (6)	-0,0076 (5)	0,0106 (5)	-0,0033 (5)
C2	0,0321 (7)	0,0236 (7)	0,0280 (7)	-0,0056 (5)	0,0027 (5)	0,0064 (5)
O2	0,0416 (6)	0,0358 (6)	0,0428 (6)	-0,0193 (5)	0,0092 (5)	-0,0119 (5)
N2	0,0196 (5)	0,0146 (5)	0,0239 (5)	-0,0008 (4)	-0,0003 (4)	0,0028 (4)
C3	0,0294 (7)	0,0260 (7)	0,0262 (6)	-0,0074 (5)	-0,0044 (5)	0,0061 (5)
O3	0,0240 (4)	0,0207 (5)	0,0372 (5)	-0,0010 (4)	-0,0066 (4)	0,0082 (4)
N3	0,0198 (5)	0,0196 (5)	0,0324 (6)	0,0004 (4)	0,0005 (4)	0,0051 (4)
C4	0,0205 (5)	0,0201 (6)	0,0218 (6)	-0,0033 (4)	0,0031 (4)	0,0011 (5)
O4	0,0530 (7)	0,0298 (6)	0,0261 (5)	0,0006 (5)	0,0101 (5)	-0,0058 (4)
C5	0,0210 (6)	0,0232 (6)	0,0268 (6)	-0,0017 (5)	0,0002 (5)	0,0019 (5)
O5	0,0278 (5)	0,0295 (5)	0,0319(5)	0,0047 (4)	0,0031 (4)	0,0023 (4)
C6	0,0230 (6)	0,0275 (7)	0,0276(6)	-0,0062 (5)	0,0014 (5)	-0,0028 (5)
C7	0,0220 (6)	0,0193 (6)	0,0224 (6)	-0,0016 (4)	0,0008 (4)	0,0027 (5)
C8	0,0211 (5)	0,0171 (6)	0,0200 (5)	0,0000 (4)	0,0008 (4)	0,0024 (4)
C10	0,0199 (5)	0,0154 (5)	0,0206 (6)	-0,0003 (4)	0,0030 (4)	0,0011 (4)
C24	0,0321 (8)	0,0496 (10)	0,0443 (9)	0,0073 (7)	0,0087 (7)	-0,0022 (8)
C22	0,0201 (6)	0,0221 (6)	0,0302 (7)	-0,0014 (5)	-0,0026 (5)	0,0013 (5)
C21	0,0251 (6)	0,0283 (7)	0,0399 (8)	0,0060 (5)	-0,0038 (6)	0,0039 (6)
C20	0,0360 (8)	0,0399 (9)	0,0407 (9)	0,0069 (7)	-0,0065 (6)	0,0145 (7)
C19	0,0365 (8)	0,0484 (10)	0,0342 (8)	0,0019 (7)	0,0019 (6)	0,0147 (7)
C17	0,0179 (5)	0,0201 (6)	0,0322 (7)	-0,0014 (4)	-0,0028 (5)	0,0049 (5)
C9	0,0197 (5)	0,0181 (6)	0,0204 (6)	-0,0013 (4)	0,0002 (4)	0,0005 (4)
C16	0,0245 (6)	0,0209 (6)	0,0287 (6)	0,0022 (5)	-0,0003 (5)	-0,0001 (5)
C23	0,0633(11)	0,0397 (9)	0,0350 (9)	0,0094 (8)	0,0090 (8)	-0,0132 (7)
C15	0,0308 (7)	0,0183 (6)	0,0430 (8)	-0,0021 (5)	-0,0029 (6)	-0,0033 (6)
C14	0,0310 (7)	0,0261 (7)	0,0564 (10)	-0,0091 (6)	0,0025 (7)	0,0095 (7)
C13	0,0379 (8)	0,0373 (9)	0,0390 (8)	-0,0073 (7)	0,0125 (6)	0,0106 (7)
C12	0,0289 (6)	0,0266 (7)	0,0291 (7)	-0,0011 (5)	0,0076 (5)	0,0032 (5)
C11	0,0195 (5)	0,0167 (6)	0,0246 (6)	-0,0006 (4)	0,0003 (4)	0,0020 (5)
C18	0,0246 (6)	0,0359 (8)	0,0364 (8)	0,0016 (6)	0,0037 (5)	0,0068 (6)

IV.4- Modélisation moléculaire

IV.4.1- Introduction

La recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques sont aujourd'hui souvent associées à une étude par 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.

La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie d'une molécule et d'évaluer ses propriétés physico-chimiques. La modélisation moléculaire associée à une représentation infographique des stéréochimies permet d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'analyser ainsi des résultats d'une façon plus critique que les expériences classiquement utilisées, mais ces deux approches purement théoriques ou expérimentales sont complémentaires.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour déterminer une structure théoriquement. Le choix de la méthode de calcul est un paramètre très important afin d'obtenir des résultats proches à l'expérimental. Pour notre travail nous avons utilisé deux principales méthodes, la méthode Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP, en utilisant la base de calcul 6-31G (d, p) qui décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes pour les électrons de cœur, trois fonctions gaussiennes pour la description des électrons de valence et une dernière pour décrire les électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe). Les symboles d et p signifient l'utilisation d'orbitales de polarisation. Ces méthodes de calcul sont généralement bien adaptées pour les molécules organiques et elles peuvent conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs des liaisons [9-10]. Tout les calculs ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN09 [11] et son interface graphique GAUSS VIEW version 5.0.8. [12] pour la visualisation.

Les valeurs des énergies minimales obtenus par les deux méthodes DFT/B3LYP et HF avec la base de calcul 6-31G(d,p) sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau IV.4: Énergies minimales obtenues pour la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S

Méthode	B3LYP/6-31G(d, p)	HF /6-31G(d, p)
Énergie (u.a)	- 1864,4703	-1854,9631

La géométrie de notre molécule obtenue par la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d, p) est plus stable que celle obtenue par la méthode HF/6-31G (d, p) car son énergie minimale est la plus basse.

Les deux figures ci-dessous montrent les structures de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S obtenues par les deux méthodes DFT/B3LYP et HF et la base de calcul 6-31G(d, p).

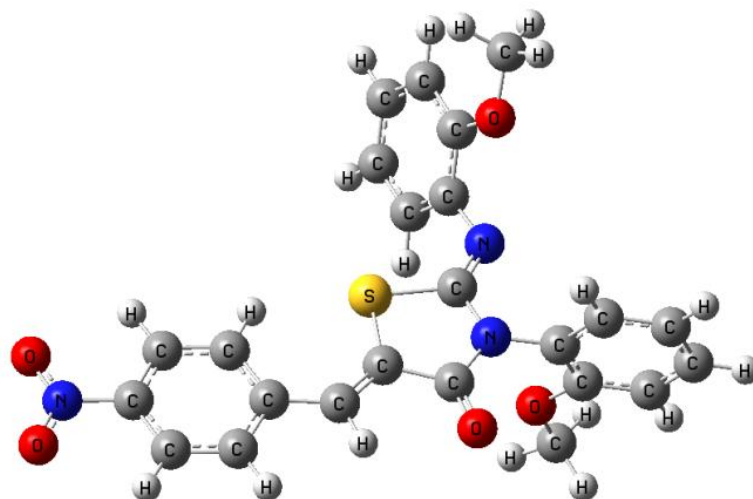


Figure IV.9 : Structure optimale de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S obtenue par la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d, p)

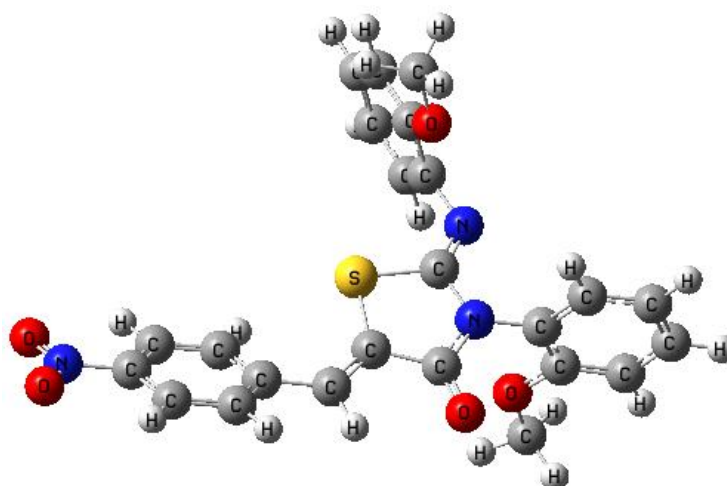


Figure IV.10: Structure optimale de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S obtenue par la méthode HF/6-31G(d, p)

IV.5-Conclusion

Dans cette partie nous avons pu déterminer la structure du composé (2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphényl)-2-N'-(2 méthoxyphényl imino) thiazolidin-4-one par la diffraction des rayons X et par les calculs théoriques réalisés par le logiciel GAUSSIAN 09.

La structure cristalline du composé étudié a été résolue à basse température. La résolution de notre structure par la diffraction des rayons X montre un monomère de formule chimique C₁₈H₁₄N₂O₄S₂ qui cristallise dans le groupe d'espace *P2₁/c* du système monoclinique avec les paramètres de maille: $a = 15.6096 \text{ \AA}$, $b = 8.8817 \text{ \AA}$, $c = 15.8973 \text{ \AA}$, $\beta = 98.601^\circ$ et Z (nombre de motif par maille) = 4.

L'affinement de la structure par le programme SHELXL donne la structure tridimensionnelle de notre molécule avec un facteur de fiabilité $R=0.041$.

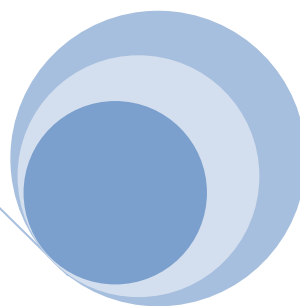
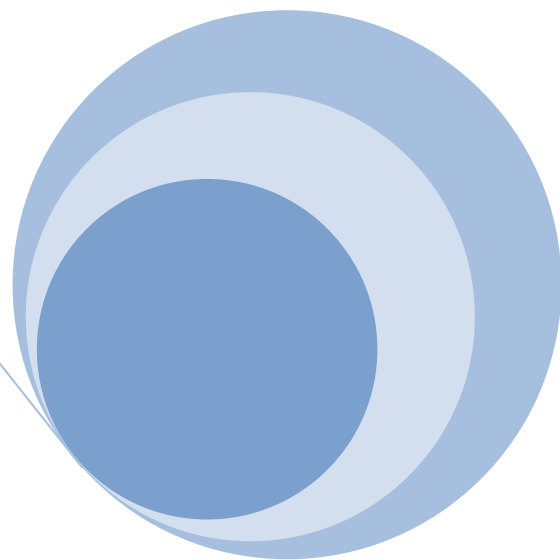
Les résultats de la DRX ont montré aussi que le composé synthétisé "C₂₄H₁₉N₃O₅S" adopte la géométrie *Z* autour des liaisons C = C et C = N.

Les calculs effectués par le programme GAUSSIAN 09 donne des énergies minimales égales à -1864,4703 u.a par la méthode DFT/B3LYP et -1854,9631 u.a par la méthode HF en utilisant la base de calcul 6-31G(d, p). Ce résultat montre que la géométrie obtenue par la méthode DFT est la plus stable.

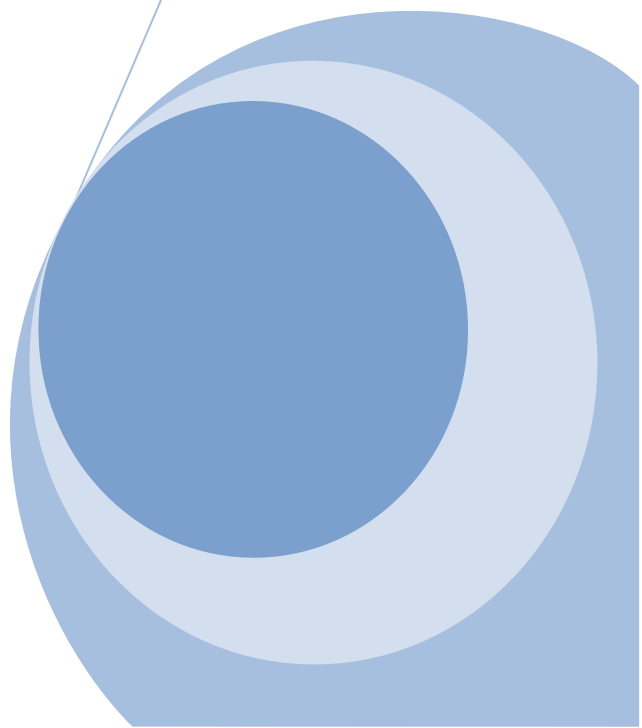
Références

- [1] J. Pannetier, powder diffraction techniques, Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., SpringerVerlag, **1994**, 207.
- [2] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, a program for crystal structure resolution; university of Gottingen, Germany, **1997**.
- [3] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, a program for crystal structure refinement; university of Gottingen, Germany, **1997**.
- [4] D.J. Watkin, C. K. Prout, L. J. Pearce, CAMERON, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England, **1996**.
- [5] L. J. Farrugia; *J. Appl. Cryst.*, **2012**, 45, 849–854.
- [6] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor; *Acta Cryst.*, **2002**, B58, 389-397.
- [7] A. L. Spek ; *Acta Cryst.*, **2009**, D65, 148-155.
- [8] Crystal Impact. *DIAMOND*- Crystal and Molecular Structure Visualization, version 4.0 Beta 1. Crystal, Impact, H.Putz & K.Brandenburg GbR, Bonn, Germany, **2014**.
- [9] M. J. Frisch, G. W. Trucks, J. R. Cheesman; *Elsevier Science*, **1996**, 679.
- [10] W. Koch, A. Holthausen, Chemist's Guide Density Functional theory, *Wiley-Vch*, **2000**, 119.
- [11] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [12] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 5., Semichem Inc., Shawnee Mission KS, **2009**.

CHAPITRE V



*ANALYSE STRUCTURALE
ET VIBRATIONNELLE DU
COMPOSE C₂₄H₁₉N₃O₅S*



V.1-Analyse structurale du composé C₂₄H₁₉N₃O₅S

V.1.1-Introduction

La présente partie de l'analyse inclut la détermination des longueurs de liaison, angles de valence, angles de torsion et d'autres paramètres pour le composé (2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphényl)-2-N'-(2-méthoxyphénylimino) thiazolidin-4-one de la formule chimique C₂₄H₁₉N₃O₅S.

La structure de la molécule étudiée à été déterminé dans un premier lieu par la diffraction des rayons X et puis par les méthodes de chimie quantique en l'occurrence les deux méthodes HF et DFT avec la base 6-31G (d,p) en utilisant le logiciel **GAUSSIAN 09**. Les résultats obtenus expérimentalement et théoriquement permettront de dresser une comparaison des paramètres géométriques.

A la fin de cette première partie de ce chapitre, nous allons présenter l'empilement moléculaire dans la maille élémentaire et les différentes liaisons hydrogènes responsables de cet empilement.

La figure V.1 représente la molécule avec la numérotation des atomes.

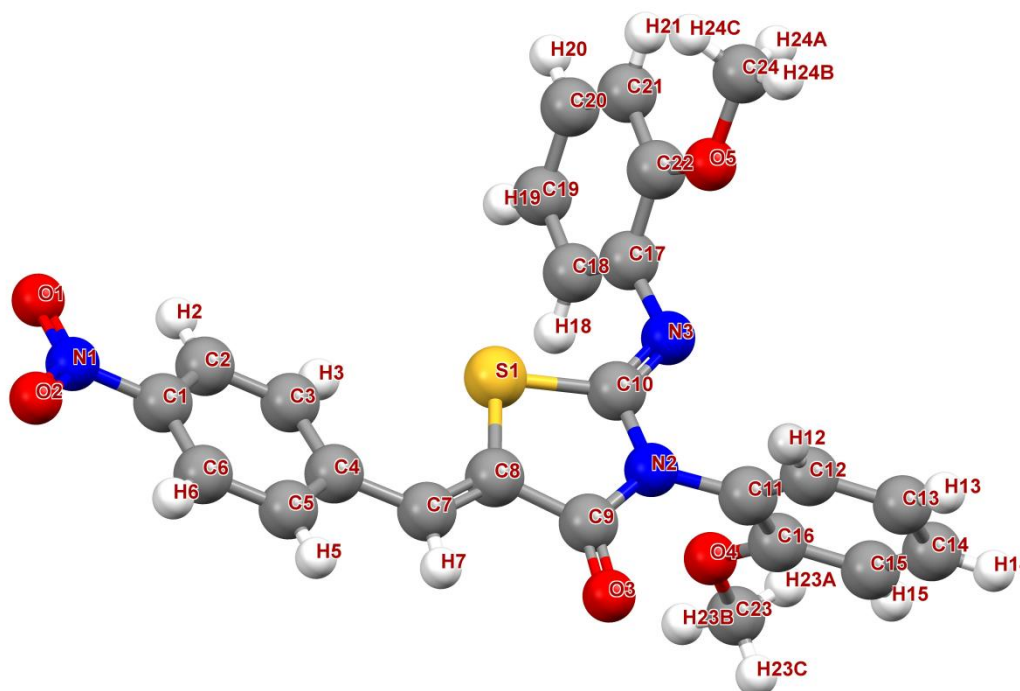


Figure V.1 : La molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S avec la numérotation des atomes

V.1.2-Longueur de liaison

Les liaisons entre les atomes dans une molécule organique ont tendance à s'allonger ou à se contracter (**Fig. V.2**).

Les distances interatomiques obtenues par la DRX avec leurs erreurs et calculées par les méthodes HF et DFT avec la base de calcul 6-31G (d,p) sont regroupées dans le tableau V.1.

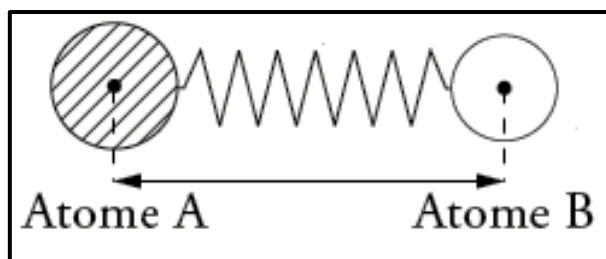


Figure V.2: Représentation de la liaison interatomique

Tableau V.1: Longueurs de liaisons (Å) calculées par les deux méthodes HF et DFT et les résultats de la diffraction des rayons X.

Longueurs de liaisons (Å)	6-31G(d,p)		DRX
	HF	DFT	
S1-C8	1,762	1,762	1,751 (12)
S1-C10	1,785	1,816	1,774 (13)
O1-N1	1,193	1,231	1,222 (18)
O2-N1	1,193	1,231	1,230 (18)
O3-C9	1,189	1,215	1,212 (15)
O4-C16	1,342	1,359	1,363 (18)
O4-C23	1,401	1,42	1,415 (19)
O5-C22	1,349	1,362	1,364 (19)
O5-C24	1,398	1,418	1,425 (19)
N1-C1	1,457	1,468	1,471 (17)
N2-C9	1,373	1,394	1,379 (15)
N2-C10	1,388	1,393	1,385 (16)
N2-C11	1,427	1,434	1,434 (17)
N3-C10	1,241	1,263	1,265 (17)
N3-C17	1,409	1,406	1,419 (16)
C1-C2	1,382	1,394	1,385 (20)
C1-C6	1,381	1,394	1,381 (2)
C2-C3	1,379	1,386	1,382 (19)
C3-C4	1,395	1,413	1,397 (18)
C4-C5	1,394	1,412	1,404 (17)
C5-C6	1,381	1,388	1,378 (19)
C4-C7	1,474	1,455	1,461 (18)
C7-C8	1,325	1,351	1,339 (18)
C8-C9	1,497	1,498	1,490 (17)
C11-C12	1,375	1,388	1,374 (19)
C12-C13	1,387	1,395	1,395 (2)
C13-C14	1,379	1,392	1,381 (3)
C14-C15	1,388	1,397	1,390 (2)
C15-C16	1,385	1,398	1,390 (2)
C16-C11	1,395	1,407	1,390 (19)
C17-C18	1,381	1,398	1,383 (2)
C18-C19	1,388	1,397	1,396 (2)
C19-C20	1,378	1,390	1,381 (3)
C20-C21	1,389	1,399	1,387 (2)
C21-C22	1,384	1,396	1,390 (19)
C22-C17	1,402	1,416	1,405 (2)

V.1.3-Angle de valence

Le mouvement des atomes autour de leurs positions d'équilibre engendre une déformation des angles de valences (**Fig. V.3**). Les valeurs des angles de valences obtenues par diffraction des rayons X et par les calculs théoriques sont représentées dans le tableau V.2.

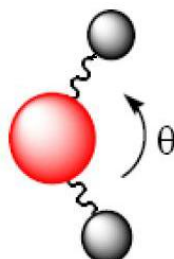


Figure V.3: Déformation des angles de valence.

Tableau V.2: Angles de valence (°) calculées par les deux méthodes HF et DFT et les résultats de la diffraction des rayons X.

Angles de valence (°)	6-31G(d,p)		DRX
	HF	DFT	
S1–C8–C7	130,21	126,83	129,87 (10)
S1–C8–C9	110,23	109,74	110,24 (8)
S1–C10–N2	110,23	110,93	110,39 (8)
S1–C10–N3	126,78	130,23	127,77 (10)
O1–N1–O2	124,71	124,63	123,98 (13)
O1–N1–C1	117,62	117,65	118,22 (12)
O2–N1–C1	117,66	117,70	117,79 (13)
O3–C9–C8	124,65	125,29	126,05 (11)
O3–C9–N2	124,87	124,29	123,56 (12)
O4–C16–C11	116,17	115,95	115,89 (12)
O4–C16–C15	124,83	125,10	124,87 (13)
O5–C22–C17	116,01	115,52	115,51 (12)
O5–C22–C21	124,45	124,80	124,82 (13)
N1–C1–C2	119,02	119,12	118,86 (12)
N1–C1–C6	119,03	119,13	118,98 (12)
N2–C9–C8	110,45	110,40	110,38 (10)
N2–C10–N3	122,97	123,39	121,83 (11)
N2–C11–C12	120,39	120,52	120,53 (12)
N2–C11–C16	118,85	118,69	118,40 (12)
N3–C17–C18	119,97	121,86	121,33 (13)
N3–C17–C22	120,51	118,82	118,51 (13)

Tableau V.2: (suite)

Angles de valence (°)	6-31G(d,p)		DRX
	HF	DFT	
C1–C2–C3	118,52	118,57	118,61 (13)
C1–C6–C5	118,88	119,09	118,59 (12)
C2–C3–C4	121,10	121,61	121,08 (12)
C2–C1–C6	121,93	121,73	122,15 (12)
C3–C4–C5	118,81	117,94	118,35 (12)
C4–C5–C6	120,70	121,03	121,20 (12)
C3–C4–C7	117,81	117,37	124,53 (11)
C5–C4–C7	123,35	124,67	117,09 (11)
C4–C7–C8	129,48	131,56	130,06 (12)
C7–C8–C9	119,51	118,82	119,75 (11)
C8–S1–C10	91,58	91,49	91,85 (6)
C9–N2–C10	117,42	117,38	116,94 (10)
C9–N2–C11	121,03	121,14	121,58 (10)
C10–N2–C11	121,15	121,16	121,47 (10)
C10–N3–C17	121,33	122,06	120,14 (11)
C11–C12–C13	120,36	120,17	120,15 (14)
C12–C13–C14	118,98	119,25	118,74 (15)
C13–C14–C15	121,14	121,03	121,49 (14)
C14–C15–C16	119,76	119,82	119,31 (14)
C15–C16–C11	118,99	118,93	119,24 (14)
C17–C18–C19	121,05	120,98	120,59 (15)
C18–C19–C20	119,35	119,55	119,06 (15)
C19–C20–C21	120,41	120,39	121,33 (14)
C20–C21–C22	120,28	120,28	119,56 (14)
C21–C22–C17	119,53	119,66	119,65 (14)
C22–C17–C18	119,35	119,11	119,81 (12)
C16–O4–C23	119,84	118,27	117,03 (13)
C22–O5–C24	119,76	118,11	116,85 (12)

V.1.4-Angle de torsion

Pour une séquence de quatre atomes, l'angle de torsion est défini comme l'angle de rotation avec lequel un groupement moléculaire tourne autour d'une liaison chimique. D'après la Figure V.4, l'angle dièdre correspond à l'angle entre les liaisons AB et CD, donc à la rotation autour de la liaison BC.

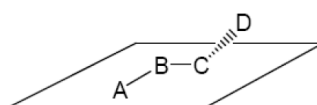
**Figure V.4 :** Schéma descriptif d'un angle de torsion.

Tableau V.3 : les angles de torsion (°) obtenus par diffraction des rayons X et par calcul théorique.

Angles de torsions (°)	6-31G(d,p)		DRX
	HF	DFT	
C1-C2-C3-C4	0,86	-0,08	-1,1 (2)
C2-C3-C4-C5	-1,64	0,21	1,9 (2)
C2-C3-C4-C7	179,48	-179,79	-175,68 (14)
C2-C1-N1-O1	0,23	-0,10	-0,28 (19)
C2-C1-N1-O2	-179,79	179,91	179,21 (13)
C3-C4-C5-C6	1,24	-0,19	-1,50 (2)
C3-C4-C7-C8	-151,59	178,06	15,1 (2)
C3-C2-C1-N1	179,81	179,98	179,52 (13)
C4-C5-C6-C1	-0,10	0,03	0,2 (2)
C4-C7-C8-C9	178,62	179,64	172,15 (13)
C4-C7-C8-S1	1,03	-0,35	-3,1 (2)
C5-C4-C7-C8	29,57	-1,94	-162,52 (14)
C5-C6-C1-C2	-0,70	0,10	0,7 (2)
C5-C6-C1-N1	179,81	-179,96	-179,10 (12)
C6-C1-C2-C3	0,32	-0,07	-0,2 (2)
C6-C5-C4-C7	-179,93	179,81	176,29 (13)
C6-C1-N1-O1	179,73	179,96	179,49 (12)
C6-C1-N1-O2	-0,29	-0,02	-1,02 (19)
C7-C8-C9-N2	-176,31	-178,66	-171,34 (12)
C7-C8-C9-O3	2,80	0,81	7,2 (2)
C7-C8-S1-C10	177,39	179,49	172,35 (14)
C8-C9-N2-C10	-2,70	-1,906	-4,25 (16)
C8-C9-N2-C11	-175,65	-175,63	176,51 (11)
C8-S1-C10-N2	-1,04	0,16	0,99 (10)
C8-S1-C10-N3	178,72	-178,46	-178,10 (13)
C9-C8-S1-C10	-0,37	-1,17	-3,22 (10)
C9-N2-C10-S1	2,41	1,01	1,81 (14)
C9-N2-C10-N3	-177,36	179,70	-179,04 (12)
O3-C9-N2-C10	178,17	178,61	177,11 (12)
O3-C9-N2-C11	5,22	4,88	-2,1 (2)
O3-C9-C8-S1	-179,15	-178,60	-176,67 (12)
N2-C9-C8-S1	1,72	1,91	4,74 (13)
N2-C10-N3-C17	-179,10	177,12	176,67 (12)
N2-C11-C12-C13	179,46	179,16	177,53 (13)
N2-C11-C16-C15	-179,28	-179,27	-178,47 (12)
N2-C11-C16-O4	0,79	0,65	0,78 (17)
C10-N2-C11-C12	88,18	96,25	100,87 (15)
C10-N2-C11-C16	-92,14	-84,61	-80,49 (16)
C10-N3-C17-C18	-101,76	-67,40	-71,67 (18)
C10-N3-C17-C22	82,70	117,72	115,19 (15)
S1-C10-N2-C11	175,35	174,74	-178,95 (9)

Tableau V.3 :(suite)

Angles de torsions (°)	6-31G(d,p)	DRX	Angles de torsions (°)
	HF	DFT	
S1–C10–N3–C17	1,16	-4,41	-4,3 (2)
C11–C12–C13–C14	-0,07	0,05	0,9 (2)
C11–C16–O4–C23	-176,57	-179,92	-172,53 (14)
C11–C16–C15–C14	-0,28	0,14	0,9 (2)
C12–C13–C14–C15	0,16	-0,04	0,1 (3)
C12–C11–C16–O4	-179,54	179,78	179,41 (12)
C12–C11–C16–C15	0,37	-0,14	0,2 (2)
C13–C14–C15–C16	0,02	-0,04	-1,0 (2)
C13–C12–C11–C16	-0,19	0,04	-1,1 (2)
C14–C15–C16–O4	179,62	-179,78	-178,31 (14)
C15–C16–O4–C23	3,50	0,00	6,7 (2)
N3–C17–C18–C19	-176,82	-175,51	-173,49 (14)
N3–C17–C22–C21	176,54	175,74	173,02 (12)
N3–C17–C22–O5	-3,73	-5,17	-8,39 (18)
C17–C18–C19–C20	0,77	0,28	0,7 (3)
C17–C22–C21–C20	-0,28	-0,44	0,6 (2)
C17–C22–O5–C24	-179,60	178,27	177,41 (13)
C18–C19–C20–C21	-0,06	0,02	-0,3 (3)
C18–C17–C22–C21	0,98	0,73	-0,2 (2)
C18–C17–C22–O5	-179,29	179,81	178,35 (12)
C19–C20–C21–C22	-0,17	0,05	-0,4 (3)
C20–C21–C22–O5	-179,98	-179,42	-177,81 (14)
C21–C22–O5–C24	0,10	-2,69	-4,1 (2)

V.1.5-Discussions des résultats

Les valeurs des longueurs de liaisons, des angles de valence et des angles de torsion calculées par les deux méthodes HF et DFT et celles mesurées par la diffraction des rayons X sont regroupées dans les tableaux V.1, V.2 et V.3, respectivement.

La différence maximale entre les valeurs obtenues par diffraction des rayons X et celles obtenues par les calculs théoriques est de 0.036 Å pour les longueurs de liaison, 7.58° pour les angles de valences et 32.49° pour les angles dièdres.

a) Distances interatomiques

➤ Liaisons C-S

Les valeurs obtenues par diffraction X des deux distances C8-S1 et C10-S1 du cycle thiazolique sont 1,751 Å et 1,774 Å respectivement. Les valeurs théoriques correspondantes sont 1,762 Å et 1,816 Å estimées par la méthode DFT et 1,762 Å et 1,785 Å estimées par la méthode

HF. Dans des composés similaires, la distance C-S est de 1,75. Ceci montre que les résultats sont en bon accord.

➤ **Liaison C=O**

D'après les résultats obtenus par la diffraction des rayons X la longueur de la liaison C₉=O₃ est égale à 1,215 Å, les calculs théoriques par les deux méthodes DFT et HF donnent les valeurs 1,215 Å et 1,189 Å respectivement. Ce résultat confirme le caractère double de cette liaison qui est de l'ordre 1,21 Å et montre que la méthode DFT estime bien la distance du groupement carbonyle.

➤ **Liaisons C-N**

Les valeurs des deux liaisons C₁₀-N₃ et C₁₁-N₂ obtenues par diffraction des rayons X sont de l'ordre de 1,265 et 1,434 Å respectivement. Ces valeurs sont très voisines à celles obtenues par calculs théoriques. Les valeurs de ces deux liaisons montrent un caractère simple de la liaison C₁₁-N₂ et un caractère double de la liaison C₁₀-N₃.

➤ **Liaisons C-C**

Dans les cycles aromatiques, la valeur moyenne de la longueur de liaison de type C-C obtenue par la diffraction des rayons X est de l'ordre de 1,38 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par calculs théoriques qui sont de l'ordre de 1,39 Å et aussi avec de la littérature (C_{ar}-C_{ar} = 1,39 Å).

b) Angles de valence

Comme le montre le tableau V.2, la majorité des angles de liaison de type C-C-C, C-N-C et N-C-C sont proches à 120° ce qui montre la délocalisation des électrons π. Certains angles de liaison des cycles benzénique sont inférieurs à 120°, ceci est dû à la présence de différents substituant. [1]

Selon les calculs regroupés dans le tableau V.3, les différences notables pour les angles de valence sont 6,72° pour l'angle C₃-C₄-C₇ et 7,58° pour l'angle C₅-C₄-C₇. Les valeurs des angles restant obtenus par les trois méthodes DRX, HF et DFT sont en excellent accord.

c) Angles dièdres

Les angles dièdres jouent un rôle très important pour s'assurer de la planéité de la molécule. Les valeurs expérimentales des trois angles dièdres C₁₀-N₂-C₁₁-C₁₂, C₁₀-N₃-C₁₇-C₁₈ et C₅-C₄-C₇-C₈ sont respectivement 100,87°, -71,67° et -162,52°. Ceci signifie que les trois cycles benzéniques ne sont pas dans le même plan avec le cycle de thiazole.

Les calculs des angles dièdres réalisés par les méthodes DFT et HF donnent des résultats semblables.

En résumé et comme a été signalé auparavant, les résultats de l'étude expérimentale par diffraction des rayons X se concordent bien avec ceux de l'étude théorique réalisée par les méthodes de calcul HF et DFT avec la base de calcul 6-31G (d,p). Quelques différences ont été observées. Ces différences peuvent être dues au fait que les calculs théoriques ont été réalisés sur une molécule isolée (phase gazeuse) par contre les valeurs expérimentales sont attribuées à la molécule à l'état cristallin (phase solide).

V.1.6-Superposition

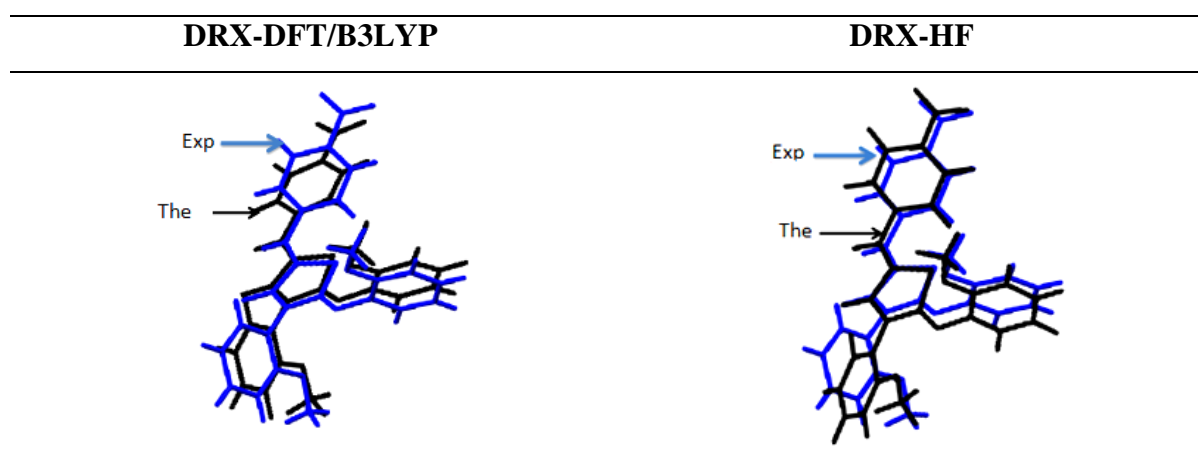


Figure V.5 : Superposition des deux structures obtenues par DRX (Bleu) et optimisée par les méthodes HF et DFT/B3LYP (Noire).

V.1.7-Liaison d'hydrogène:

La liaison d'hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée D-H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur.

Les différentes liaisons hydrogène ont été obtenues à l'aide du programme PARST [2]. La jonction entre les anions et les cations du composé C₂₄H₁₉N₃O₅S est principalement assurée par des liaisons hydrogène faible de type O-H...O.

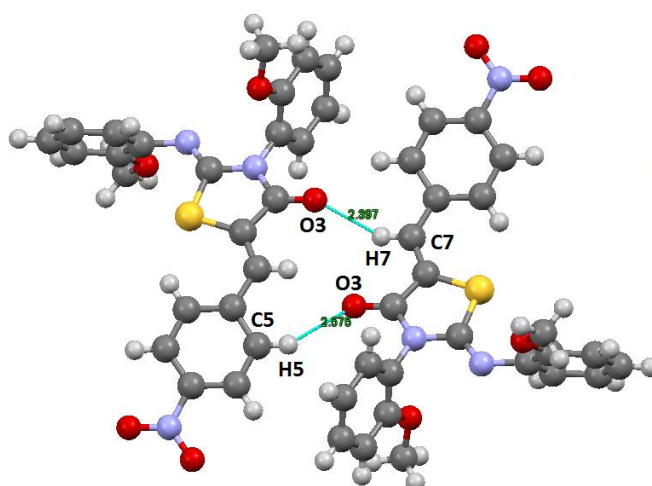
Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes du composé C₂₄H₁₉N₃O₅S sont présentées dans le tableau V.4.

Tableau V.4: liaisons hydrogène du composé C₂₄H₁₉N₃O₅S obtenues par DRX

D – H...A	D – H (Å)	D...A (Å)	H...A (Å)	D – H...A (°)
C3– H3...S1	0,95	3,2594(14)	2,58	128
C3– H3...O1 ⁱ	0,95	3,3320(18)	2,57	138
C5– H5...O3 ⁱⁱ	0,95	3,3938(17)	2,58	145
C7– H7 ...O3 ⁱⁱ	0,95	3,1982(15)	2,40	142
C21– H21...N3 ⁱⁱⁱ	0,95	3,4576(19)	2,52	170
C23– H23...O1 ^{iv}	0,98	3,238(2)	2,55	127

Codes de symétrie : (i) $-x,y+1/2,-z+1/2$; (ii) $-x,-y+1,-z$; (iii) $-x+1,+y-1/2,-z+1/2$; (iv) $-x,y+3/2,-z+1/2$

Quelques liaisons hydrogène possibles dans le composé C₂₄H₁₉N₃O₅S sont représentées dans la figure V.6 par des traits verts discontinus. Ces liaisons sont responsables de l'empilement moléculaire dans la maille élémentaire.

**Figure V.6 :** Liaison C-H...O dans l'empilement

V.1.8-Empilement moléculaire cristallin

La figure V.7 illustre l'empilement moléculaire dans la maille. Cette représentation montre qu'il y a quatre molécules par maille ce qui confirme que notre groupe d'espace est bien P2₁/c. Les deux positions sont symétriques l'une par rapport à l'autre. Ces résultats attestent de la qualité du spectre et l'efficacité des modèles utilisés lors de la résolution et l'affinement de la structure.

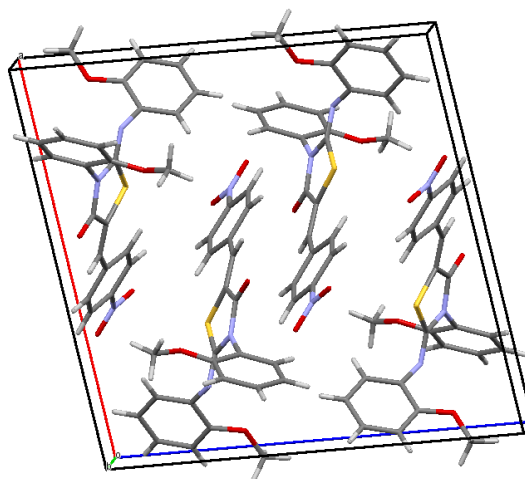


Figure V.7 : Empilement de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S dans la maille cristalline.

D'après les résultats trouvés précédemment, la méthode DFT donne des meilleurs résultats en comparaison avec l'expérimentation, ceci est dû au fait que cette méthode prend en considération la corrélation électronique. Donc tous les calculs des propriétés physiques, chimiques et spectroscopiques associées du composé étudié vont être menés avec la méthode DFT.

V.2-Analyse vibrationnelle du composé C₂₄H₁₉N₃O₅S

V.2.1-Introduction

La molécule (2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphényl)-2-N'-(2 méthoxy phenylimino) thiazolidin-4-one a été caractérisée par les différentes méthodes de caractérisation spectroscopique : infrarouge (IR), UV-visible (UV) et la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone (RMN (¹H, ¹³C)).

Dans cette partie du travail et à l'aide du programme Gaussian09, nous allons effectuer des calculs afin d'obtenir les valeurs des fréquences de vibration, des longueurs d'onde et des déplacements chimiques théoriques de la molécule étudiée. Les résultats obtenus permettront de dresser une comparaison avec les résultats expérimentaux. Les calculs théoriques ont été réalisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la fonctionnelle hybride B3LYP avec la base de calcul 6-31G (d,p).

V.2.2-Spectroscopie infrarouge

Le composé étudié contient 52 atomes donc il a 150 modes de vibrations actifs dans l'absorption infrarouge. Ces vibrations sont réparties en 51 élongations, 50 déformations angulaires et 49 vibrations de torsion.

Les fréquences de vibration théorique, la distribution d'énergie potentielle (PED) et les fréquences de vibration expérimentales sont rassemblées dans le tableau V.5. Le PED a été calculé à l'aide du programme VEDA 4 [3]

Habituellement, les valeurs des fréquences de vibration calculées sont plus élevées par rapports aux valeurs expérimentales correspondantes. Pour cette raison le facteur d'échelles 0,9608 est utilisé pour la fonctionnelle hybride B3LYP [4]. Ce facteur est utilisé pour rendre les valeurs des nombres d'ondes théoriques proches à celles expérimentales. Les spectres infrarouges expérimental et théorique de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S sont donnés dans la figure V.8.

Tableau V.5: Fréquences de vibration expérimentales et théoriques obtenues en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G (d,p).

Mode	Vibrations exp. (cm ⁻¹)	Vibrations théoriques (cm ⁻¹)			Assignements des Vibrations PED (%)
		B3LYP/6-31G (d,p)			
	FT-IR	Unscaled	Scaled	I _{IR}	
1		3247,80	3120,49	1,4	ν_s CH (ring 1) (91)
2		3247,18	3119,89	0,8	ν_s CH (ring 1) (84)
3		3228,83	3102,26	8,5	ν_{as} CH (ring 2) (13) + ν_s CH (ring 2) (73)
4		3226,69	3100,20	4,6	ν_s CH (ring 1) (90)
5		3224,84	3098,43	14,2	ν_s CH (ring 3) (85)
6		3218,70	3092,53	12,0	ν_{as} CH (ring 2) (73) + ν_s CH (ring 2) (18)
7		3210,48	3084,63	16,4	ν_{as} CH (ring 3) (10) + ν_s CH (ring 3) (84)
8		3205,41	3079,76	14,8	ν_s CH (ring 2) (95)
9		3199,52	3074,10	4,5	ν_s CH (ring 1) (97)
10		3197,78	3072,43	16,4	ν_{as} CH (ring 3) (93)
11		3190,04	3064,99	4,2	ν_{as} CH (ring 2) (86)
12	3058,53	3186,80	3061,88	0,2	ν_{as} CH (ring 3) (88)
13		3169,29	3045,05	0,9	ν_s C7H7 (99)
14	3033,46	3156,42	3032,69	15,8	ν_s CH (CH ₃) ₁ (91)
15		3149,97	3026,49	19,4	ν_{as} CH (CH ₃) ₂ (99)
16	2994,57	3090,51	2969,36	29,6	ν_s CH (CH ₃) ₁ (100)
17	2942,29	3077,51	2956,87	38,0	ν_s CH (CH ₃) ₂ (98)
18		3024,43	2905,87	54,4	ν_s CH (CH ₃) ₁ (91)
19	2836,67	3015,59	2897,38	71,4	ν_{as} CH (CH ₃) ₂ (20) + ν_s CH (CH ₃) ₂ (79)
20	1721,84	1809,12	1738,20	87,7	ν_s O3C9 (76)
21	1650,68	1745,36	1676,94	872,0	ν_s O3C9 (10) + ν_{as} N3C10 (76)
22	1606,23	1669,47	1604,03	122,3	ν_{as} C7C8 (53)
23		1659,97	1594,90	49,7	ν_{as} CC (ring2) (62)
24	1587,00	1659,05	1594,02	35,3	ν_s CC (ring1) (57)
25		1644,36	1579,90	22,1	ν_s CC (ring1) (42)
26		1643,73	1579,30	83,8	ν_{as} CC (ring1) (21) + ν_{as} CC (ring2) (20)

Tableau V.5: (suite)

Mode	Vibrations exp. (cm ⁻¹)	Vibrations théoriques (cm ⁻¹)			Assignements des Vibrations
		B3LYP/6-31G (d,p)			
	FT-IR	Unscaled	Scaled	I _{IR}	PED (%)
27		1643,02	1578,61	51,2	ν_s CC (ring2) (34) + ν_{as} CC (ring1) (14)
28	1513,56	1635,42	1571,31	6,3	ν_{as} CC (ring3) (52) + δ CCC (ring 3) (12)
29	1504,17	1604,83	1541,92	120,0	ν_{as} CC (ring 1) (61)
30	1490,62	1550,15	1489,38	109,1	ν_{as} OC (ring 2) (11) + δ HCC(ring 2) (38) + δ CCC(ring 2) (10)
31		1542,35	1481,89	70,6	ν_{as} OC (ring3) (10) + δ HCC (ring3) (29) + δ CCC (ring3) (19)
32	1461,63	1535,06	1474,89	14,7	ν_{as} CC(ring 1) (10) + δ HCC (ring 1) (50)
33		1518,21	1458,70	51,2	δ HCH (CH3) 2 (68) + τ HCOC(methoxy2) (22)
34		1517,08	1457,61	44,0	δ HCH (CH3) 1 (66) + τ HCOC (methoxy1) (19)
35		1506,21	1447,17	12,3	ν_{as} CC(ring2) (22) + δ HCC (ring2) (54)
36		1505,39	1446,38	4,8	δ HCH (CH3) 2 (74) + τ HCOC (methoxy2) (24)
37		1504,80	1445,81	4,8	δ HCH (CH3) 1 (73) + τ HCOC (methoxy1) (24)
38	1436,24	1498,71	1439,96	2,7	ν_{as} CC (ring3) (17) + δ HCH (CH3) 2 (62)
39		1481,27	1423,20	18,9	δ HCC (ring2) (75)
40	1410,93	1478,67	1420,71	27,4	ν_s CC(ring3) (14) + δ HCH(CH3) 2 (67)
41	1376,43	1452,72	1395,77	13,1	ν_s CC(ring1) (48) + δ HCC(ring1) (26)
42		1394,90	1340,22	58,8	ν_s N2C11 (65)
43	1336,47	1387,05	1332,68	208,2	ν_s CC(ring1) (28) + δ H7C7C4 (31)
44	1331,45	1383,73	1329,49	982,9	ν_s ON (nitro) (56)
45		1357,77	1304,55	42,4	ν_s CC (ring2) (65)
46		1356,64	1303,46	22,6	ν_s CC (ring3) (55)
47		1355,94	1302,79	45,8	ν_{as} CC(ring3) (12) + δ HCC(ring1) (22) + δ H7C7C4 (15)
48	1290,96	1329,19	1277,09	23,7	δ HCC (ring1) (49)
49	1280,62	1321,49	1269,69	69,2	ν_{as} N3C17 (43) + δ HCC(ring3) (12)
50		1317,58	1265,93	80,7	ν_{as} OC(methoxy1) (22) + δ HCC(ring2) (34)
51	1255,24	1309,53	1258,20	123,8	ν_{as} CC(ring3) (10) + ν_{OC} (ring3)s (18) + δ HCC(ring3) (39)
52	1240,75	1291,16	1240,55	154,7	ν_{as} OC(ring2) (17) + δ HCC(ring2) (18)
53		1282,51	1232,24	63,1	ν_s OC(ring3) (21) + ν_{as} OC(methoxy2) (11)
54		1251,67	1202,60	45,52	ν_s C4C7 (32)
55	1184,17	1217,90	1170,16	8,4	γ HCC(ring1) (61)
56	1172,11	1214,84	1167,22	23,5	δ HCH(CH3)1 (12) + τ HCOC (methoxy1) (41) + τ HCOC (methoxy2) (10)
57	1160,62	1213,79	1166,21	4,1	δ HCH (15) + τ HCOC (13) + τ HCOC (44)
58		1194,17	1147,36	160,7	ν_s N3C17 (10)
59		1192,13	1145,40	10,3	δ HCC (ring2) (80)
60		1189,68	1143,04	25,8	ν_s CC(ring3) (10) + δ HCC(ring3) (65)
61		1182,28	1135,93	68,8	ν_s N2C11 (31)
62		1179,03	1132,81	0,9	δ HCH(CH3)2 (25) + τ HCOC(methoxy2) (73)
63		1177,79	1131,62	0,6	δ HCH (CH3)1 (25) + τ HCOC(methoxy1) (73)
64	1106,38	1144,46	1099,60	29,9	δ HCC (ring1) (45)

Tableau V.5: (suite)

Mode	Vibrations exp. (cm ⁻¹)	Vibrations théoriques (cm ⁻¹)			Assignements des Vibrations
		B3LYP/6-31G (d,p)			
	FT-IR	Unscaled	Scaled	I _{IR}	PED (%)
65		1139,67	1094,99	101,3	ν_{as} CC (ring3) (10)
66	1051,93	1131,16	1086,82	94,4	ν_{as} CC(ring1) (56) + δ HCC (ring1) (11) + γ HCC(ring1) (12)
67	1042,31	1080,06	1037,72	40,7	ν_s OC (methoxy2) (38) + δ HCC (ring3) (13)
68		1078,19	1035,92	20,9	ν_s CC(ring2) (47) + δ HCC (ring2) (11) + γ CCC(ring2) (10)
69	1022,24	1064,38	1022,66	10,1	ν_s CC (ring2) (59)
70		1063,57	1021,88	36,2	ν_s CC(ring2) (66)
71		1058,52	1017,03	52,4	ν_{as} CC(thiazol) (20) + δ CCC(ring1) (10)
72		1028,72	988,39	0,4	δ HCC(ring1) (14) + δ CCC (ring1) (77)
73		993,10	954,17	0,1	τ H38C3C4C7 (79)
74		981,08	942,62	1,6	τ HCCC (ring1) (59) + τ CCCC(ring1) (11)
75	935,65	979,05	940,67	0,1	τ HCCC (ring2) (70) + τ CCCC(ring2) (10)
76	929,56	966,24	928,36	0,1	τ HCCC (ring3) (65) + τ CCCC(ring3) (27)
77	913,63	943,09	906,12	1,4	τ HCCC(ring2) (10) + τ HCCC (ring2) (76)
78		940,52	903,65	15,1	τ H7C7C4C5 (71)
79		927,18	890,83	10,6	τ HCCC (ring3) (87)
80	871,04	909,27	873,63	2,6	δ C7C8C9 (14)
81	850,83	873,71	839,46	94,6	δ N3C10N2 (12)
82		867,72	833,71	21,2	ν_s N1C1 (24) + δ ONO(nitro) (33)
83		863,02	829,19	17,1	τ HCCC(ring1) (72)
84	826,50	859,91	826,20	2,5	τ HCCC(ring2) (57)
85	817,64	855,40	821,87	2,7	τ HCCC(ring3) (71)
86		838,30	805,44	70,7	δ CCC(ring3) (20)
87		837,58	804,75	1,2	τ HCCC(ring1) (88)
88	770,70	805,23	773,66	0,1	δ CCC(ring2) (10)
89		786,81	755,97	13,1	δ CCC(ring1) (14)
90	749,30	776,69	746,24	13,3	τ HCCC(ring2) (17)
91		762,89	732,98	17,3	τ CCCC(ring1) (59)
92		762,70	732,80	22,8	τ HCCC(ring2) (10) + τ HCCC(ring2) (40) + γ OCCC(ring2) (12)
93	731,49	761,57	731,72	57,7	τ HCCC(ring3) (72)
94		740,41	711,39	4,3	τ HCCC(ring3) (12) + τ CCCC(ring3) (51)
95		734,20	705,42	2,2	γ ONCC(thiazol) (66)
96		723,21	694,86	7,9	-
97	689,56	699,84	672,41	18,2	δ C4C7C8 (10) + τ CCCC(ring2) (41)
98	680,71	698,29	670,92	13,4	ν_{as} SC (thiazol) (12) + δ C4C7C8 (21) + τ CCCC (ring1) (18)
99		664,29	638,25	19,1	δ CCC(ring1) (11) + δ ONO(nitro) (11) + δ CCC (ring2) (12)
100	650,01	645,69	620,38	4,8	δ CCC(ring1) (14) + δ CNC (thiazol) (21)
101		631,12	606,38	0,4	δ CCC(ring1) (37) + δ CNC (thiazol) (12)
102	619,33	613,52	589,47	5,2	δ CCC(ring3) (25) + τ N3C10N2C11 (13)

Tableau V.5: (suite)

Mode	Vibrations exp. (cm ⁻¹)	Vibrations théoriques (cm ⁻¹)			Assignements des Vibrations
		B3LYP/6-31G (d,p)			
	FT-IR	Unscaled	Scaled	I _{IR}	PED (%)
103		608,80	584,94	33,6	δ SCC(thiazol) (13)
104	595,56	600,24	576,71	1,7	τ N3C10N2C11 (25)
105		575,21	552,66	6,4	δ C18C17N3 (10) + δ O5C22C21 (20) + δ COC (methoxy2) (17)
106		571,12	548,73	14,3	δ O4C16C15 (10) + τ HCCC(ring3) (10)
107		565,37	543,21	26,5	δ CCC(ring1) (19)
108	559,03	559,27	537,35	0,2	τ HCCC (ring2) (14) + τ CCCC(ring2) (32) + γ O4C11C15C16 (16)
109		536,59	515,56	5,4	τ CCCC(ring1) (11) + τ C4C7C8C9 (11) + τ CCCC (ring2) (19)
110	530,45	532,98	512,09	0,9	δ C1N1O1 (50) + τ CCCC(ring2) (10)
112		529,92	509,15	2,7	δ C1N1O2(20) + τ CCCC(ring2) (18)
113	516,59	517,86	497,56	1,4	δ CCC(ring3) (26)
114	496,47	498,92	479,36	14,7	ν as SC(thiazol) (21) + δ CCN(thiazol) (15)
115		480,78	461,93	3,8	γ O3C8C9 (13) + γ O4C11C15C16 (15) + γ N2C16C12C11 (10)
116	469,58	460,30	442,26	0,6	τ CCCC(ring3) (50)
117	448,11	446,82	429,30	1,2	τ CCCC(ring1) (54)
118	433,47	418,52	402,11	0,6	τ HCCC (ring1) (11) + τ CCCC(ring1) (62)
119	408,74	416,78	400,44	18,4	ν as NIC1 (24) + δ CCC(ring1) (19)
120		388,76	373,52	0,4	γ C10C11C9N2 (11)
121		346,78	333,19	1,1	δ C9N2C11 (10) + τ CCCC(ring2) (10)
122		345,64	332,09	3,7	δ C22C17N3 (15) + δ C16C11N2 (14) + δ COC (methoxy1) (10) + δ COC(methoxy2) (11)
123		323,65	310,96	0,1	τ CCCC(ring3) (22)
124		312,59	300,34	1,2	τ CCCC(ring1) (40)
125		305,37	293,40	2,5	τ CCCC(ring1) (11)
126		301,06	289,26	1,2	δ C6C1N1 (21) + τ HCOC (methoxy2) (12) + τ CCCC (ring3) (12)
127		280,77	269,76	2,7	δ COC (methoxy1) (10) + τ HCOC (methoxy2) (19)
128		254,54	244,56	0,5	τ HCOC (methoxy1) (36)
129		250,88	241,05	0,4	δ O4C12C13 (14) + δ COC(methoxy1) (12) + τ HCOC(methoxy2) (35)
130		233,17	224,03	2,9	τ HCOC(methoxy1) (22)
131		224,51	215,71	0,9	δ O4C16C15 (10) + δ O5C22C21 (21) + τ HCOC (methoxy1) (11)
132		199,49	191,67	1,9	δ C7C8C9 (10) + δ C6C1N1 (30) + δ C4C7C8 (14)
133		173,68	166,87	0,1	τ CCCC(ring1) (49)
134		170,18	163,51	0,6	ν NC(thiazol)s (15)
135		159,22	152,98	1,3	τ CCCC(ring2) (36)
136		149,24	143,39	1,7	τ CCCC (ring3) (15) + τ C19C18C17N3 (23) + τ CCCC (ring3) (14)
137		97,96	94,12	3,2	τ C24O5C22C17 (12) + γ C10C11C9N2 (28)
138		95,77	92,02	2,0	τ C24O5C18C17 (74)
139		92,97	89,33	2,3	τ C23O4C16C11 (78)

Tableau V.5: (suite)

Mode	Vibrations exp. (cm ⁻¹) FT-IR	Vibrations théoriques (cm ⁻¹) B3LYP/6-31G (d,p)			Assignements des Vibrations PED (%)
		Unscaled	Scaled	I _{IR}	
140		84,87	81,54	20,6	$\delta_{C17N3C10(12)} + \delta_{C5C4C7(28)} + \tau_{C19C18C17N3(11)} + \gamma_{N2C12C16C11(11)}$
141		71,02	68,24	0,1	$\tau_{N3C10N2C11(18)} + \tau_{C4C7C8C9(37)}$
142		67,13	64,50	1,2	$\tau_{CCCC(\text{ring}1)(50)} + \tau_{C5C4C7C8(11)}$
143		64,26	61,74	1,1	$\tau_{C2C1N1O2(71)}$
144		45,95	44,15	0,2	$\delta_{C9N2C11(27)} + \gamma_{N2C16C12C11(34)}$
145		41,15	39,54	0,9	$\gamma_{C10C11C9N2(50)}$
146		32,96	31,67	0,1	$\delta_{C17N3C10(21)} + \delta_{C5C4C7(15)} + \tau_{C19C18C17N3(10)} + \gamma_{C10C11C9N2(10)}$
147		21,96	21,10	0,0	$\tau_{C5C4C7C8(17)} + \tau_{C4C7C8C9(40)}$
148		17,81	17,11	0,2	$\tau_{C5C4C7C8(37)}$
149		13,62	13,09	0,3	$\tau_{C5C4C7C8(63)}$
150		4,88	4,69	0,3	$\tau_{C9N2C11C16(86)}$

ν : Elongation (Stretching), δ : Déformation angulaire (Bending), τ : Torsion, γ : Hors du plan (Out-of-plane), ρ : rotation (rocking).

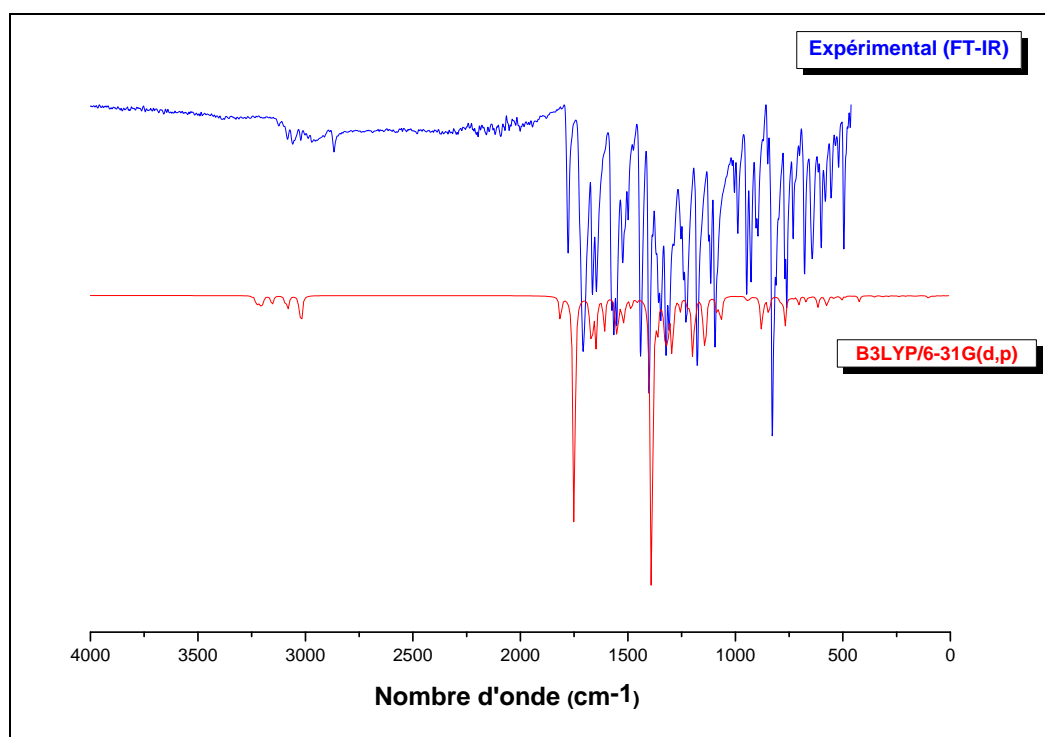
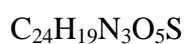


Figure V.8: Le spectre infrarouge : expérimental (bleu) et théorique (rouge) de la molécule



V.2.2.1-Discussion des résultats :**a) Vibrations des cycles benzéniques**

Les modes de vibration d'élongation C-H symétrique et asymétrique dans le benzène poly substitué se situent entre 3000 et 3100 cm⁻¹ [5]. Pour notre molécule, Les vibrations d'élongations C-H aromatiques ont été observées à 3058 cm⁻¹ dans le spectre FT-IR et calculées à 3061 cm⁻¹.

Dans le spectre FT-IR, les vibrations d'élongations carbone-carbone ont été observées à 1587, 1513, 1504 et 1461 cm⁻¹. Ces vibrations ont été estimées à 1594, 1571, 1541 et 1474 cm⁻¹, respectivement, dans le spectre théorique calculé par la méthode DFT/B3LYP.

D'après la littérature, les vibrations de déformation (Bending) CCC dans le plan du cycle aromatique sont comprises entre 1000 et 600 cm⁻¹ [6]. Dans cette étude, les vibrations de déformation de CCC ont été trouvées dans l'intervalle 950-589 cm⁻¹ par la méthode DFT et observé à 619cm⁻¹ dans le spectre IR, par contre les vibrations hors plan de CCC ont été calculées à 1035 cm⁻¹.

b) Vibrations du carbonyle (C=O)

Généralement, la vibration d'élongation du groupement carbonyle apparaît à 1710 cm⁻¹ [7]. Pour notre composé, la vibration d'élongation C=O est indiquée par une bande forte à 1721 cm⁻¹ dans le spectre IR expérimental. Cette vibration est calculée à 1738 cm⁻¹ par la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

c) Vibrations du groupement methoxy (O-Me)

Les vibrations d'élongation asymétriques et symétriques du groupement CH₃ ont été calculées dans l'intervalle 3034-2967 cm⁻¹ et 2917-2904 cm⁻¹ par la méthode B3LYP, respectivement. [8]

Dans la molécule investie, les vibrations d'élongation symétrique C-H du groupement méthoxy (O-CH₃) ont été calculées entre 3032 et 2897 cm⁻¹ et celles asymétriques ont été calculées dans l'intervalle 3026-2897 cm⁻¹ par la méthode DFT. Ces vibrations d'élongation apparaissent à 2836 cm⁻¹ dans le spectre FT-IR.

Dans la littérature, Les vibrations asymétriques et symétriques du groupement methoxy attaché à un cycle aromatique sont comprises entre 1490 cm⁻¹ et 1010 cm⁻¹ [9, 10]. Pour notre composé, les vibrations (O-CH₃)–CAr symétriques ont été observées dans le spectre FT-IR à 1255 et 1042 cm⁻¹ (bandes moyennes) et calculées à 1258 et 1037 cm⁻¹ par la méthode DFT. Cette dernière méthode donne 1489 et 1232 cm⁻¹ pour les vibrations (O-CH₃)–CAr asymétriques. Cette

vibration a été observée à 1277 cm⁻¹ et 1240 cm⁻¹ dans le spectre FT-IR. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature et confirment la présence du group methoxy dans la molécule étudiée.

d) Vibration C-S

Dans la littérature, la vibration d'élongation C-S du cycle thiazole est notée entre 698 et 447 cm⁻¹ [11-13]. L'analyse expérimentale du composé synthétisé par spectroscopie infrarouge montre deux bandes à 496 cm⁻¹ et 680 cm⁻¹ qui sont attribuées à l'élongation C-S asymétrique dans le cycle thiazole. Les valeurs calculées sont plus élevées de 17 cm⁻¹ à 10 cm⁻¹ que les valeurs expérimentales.

e) Vibrations C=N et C-N

La fréquence de vibration d'élongation C=N de la fonction imine est rapportée à 1629 cm⁻¹ [14]. Dans cette étude, cette vibration est observée à 1650 cm⁻¹ dans le spectre FT-IR et elle est estimée à 1676 cm⁻¹ dans le spectre infrarouge théorique calculé par la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d,p). Pour les liaisons C-N simples, les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau V.5.

f) Vibrations du groupe nitro (NO₂)

Les vibrations d'élongation asymétriques du nitrobenzène substitué se produisent par des pics forts dans la région 1570-1485 cm⁻¹ tandis que les vibrations d'élongation symétriques apparaissent dans la région 1370-1320 cm⁻¹ [15,12]. Pour notre molécule, la vibration d'élongation symétrique du groupe nitro (ν_s NO₂) est calculée à 1329 cm⁻¹ par la méthode B3LYP et elle est observée à 1331 cm⁻¹ dans le spectre FT-IR. Les valeurs simulées par la fonctionnelle B3LYP de ces fréquences caractéristiques sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales. Les vibrations calculées à 833 et 638 cm⁻¹ par la méthode DFT sont assignées à la vibration de déformation dans le plan du groupe nitro (N-O-N).

V.2.3-Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique qui mis en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Les molécules, les ions ou les complexes soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais ils peuvent être également à l'état solide.

Le spectre UV-Visible expérimental de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S a été enregistré dans le chloroforme à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre marque Optizen Pop. Le spectre théorique correspondant a été obtenu en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la

densité dépendante du temps (TD-DFT) [16,17] avec le niveau de calcul B3LYP et la base 6-31G (d,p) . La figure V.9 représente les valeurs d'intensité en fonction des valeurs des longueurs d'onde (λ) en nm du spectre UV-Visible expérimental et théorique de la molécule étudiée.

Les calculs montrent que le spectre UV-Vis théorique contient deux pics d'absorption à 495 nm et 388 nm avec des forces d'oscillateurs $f = 0,0445$ et $0,3692$, respectivement. Dans le spectre d'absorption UV-visible expérimental de notre composé, les pics d'absorption ont été observés dans la région de haute énergie à 468 nm et 360 nm. La bande observée à 468 nm confirme la couleur jaune de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S. Nous remarquons que les résultats obtenus expérimentalement et théoriquement avec la TD-B3LYP/6-31G (d,p) sont comparables.

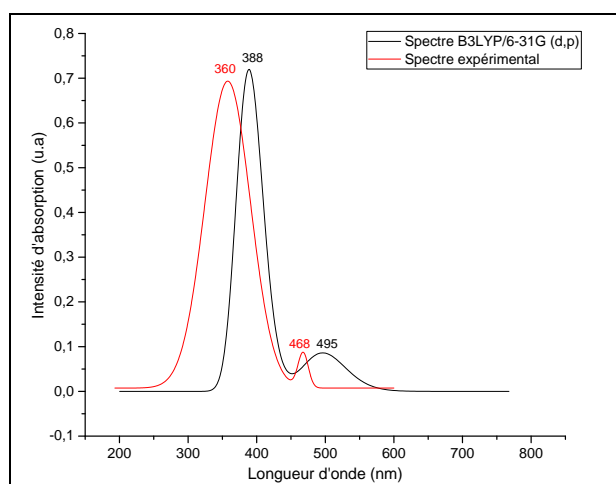


Figure V.9: Spectre UV-Visible expérimental et théorique du composé C₂₄H₁₉N₃O₅S calculé par la TD-B3LYP/6-31G (d, p).

V.2.4-Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Parmi les outils d'analyse disponibles à l'heure actuelle, la résonance magnétique nucléaire (RMN) qui est l'un des plus précieux outils d'analyse spectroscopique. Elle permet aux chimistes d'identifier et de caractériser beaucoup plus facilement qu'auparavant leurs molécules. La molécule synthétisée a été caractérisée par la RMN du proton et carbone treize dans le chloroforme. Les spectres expérimentaux ainsi que les valeurs des déplacements chimiques (en (ppm)) sont illustrés dans les figures V.10 et V.11 et en utilisant le TMS comme référence.

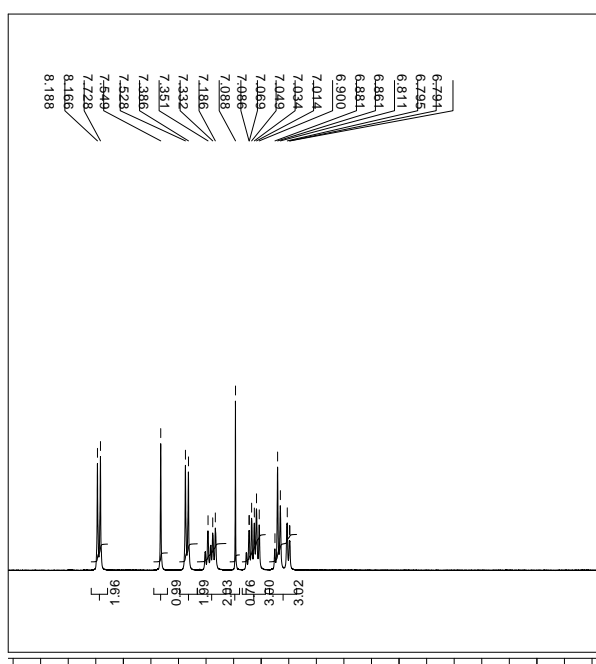


Figure V.10: Spectre RMN ¹H expérimental de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S

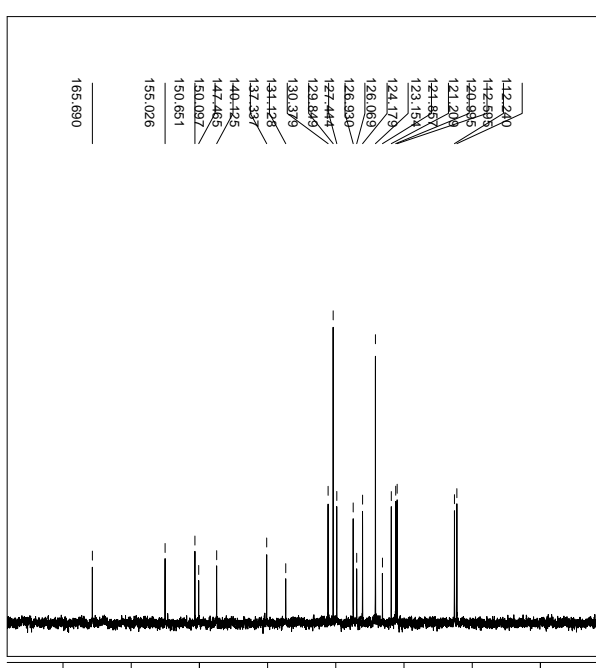


Figure V.11: Spectre RMN ¹³C expérimental de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S

Afin de comparer les valeurs du déplacement chimique expérimental et théorique de la RMN ¹H et ¹³C de la molécule étudiée, nous avons entamé des calculs réalisés avec le niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G (d,p) en utilisant la méthode des Orbitales Atomiques Invariantes de Jauge (GIAO).[18]

Le tétra méthyl-silane (TMS) a été utilisé comme référence. Les constantes d'écran de la molécule TMS obtenus avec le niveau de calcul B3LYP/GIAO/6-31G(d,p) sont 32,01 ppm pour la RMN ¹H et 194,12 ppm pour la RMN ¹³C. Les figures V.11 et V.12 montrent les spectres théoriques de la molécule étudiée.

V.2.3.1-Discussion des résultats:

A partir du spectre RMN ¹H expérimental nous remarquons l'apparition de deux pics singulet de groupe méthoxy (OCH₃) à 3,72 ppm et 3,82 ppm. Notons que le déplacement chimique des protons du groupement méthoxy (O-CH₃) est déblindé, suite à la délocalisation du doublet libre de l'oxygène générée par le groupement imino (C=N).

Nous avons un signal à 7,73 ppm sous forme d'un singulet qui correspond au proton du méthine C-H de la double liaison exo cyclique sur le carbone C7. Les douze protons aromatiques apparaissent à partir de 6,79 ppm. Un pic doublet observé à 8,18 ppm est assigné aux deux protons déblindés par le groupe nitro.

Dans le spectre de RMN ¹³C expérimental du composé étudié, nous remarquons la présence d'un pic à 165.69 ppm qui est due à la résonance du carbone du carbonyle (C=O), et un autre pic situé à 155.02 ppm qui est attribué au carbone du groupe imine (C=N). On note aussi la présence de deux signaux à 55.90 et 55.98 ppm qui correspondent aux carbones des deux groupements méthoxy.

Le spectre RMN ¹H théorique de la molécule étudiée (**Fig. V.12**) indique la présence des signaux à 3,72 ; 3,85 ; 3,88 ; 3,90 ; 4,16 et 4,23 ppm qui correspondent aux protons des deux groupements methoxy. Le spectre révèle aussi que le proton du méthine H7 exo-cyclique sur le carbone C7 résonne à 7.90 ppm. Les signaux des protons aromatiques figurent dans l'intervalle allant de 6,89 jusqu'à 7,94 ppm. Les signaux estimés à 8,68 et 8,69 ppm sont attribués aux protons H21, H18 respectivement proche au groupe nitro. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Le spectre RMN ¹³C théorique (**Fig.V.13**) montre la présence de deux pics à 54.85 et 55.18 ppm dû à la résonance des deux carbones (C23 et C24) des groupements methoxy. La valeur du déplacement chimique estimée pour l'atome de carbone C10 à 147.21 ppm est la plus élevée, en raison de l'effet du groupement imino (C=N). Le déplacement chimique du carbone C9 du groupe carbonyle est estimé à 161.80 ppm. En outre, les déplacements chimiques des carbones C16 et C22 apparaissent dans la région de résonance élevée à 144,74 et 146,01 ppm car ils sont directement liés aux atomes d'oxygène de forte électronégativité.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et avec la littérature. [19] Ces résultats montrent ainsi que la fonction B3LYP avec la méthode GIAO et la base 6-31G (d, p) prédit bien les spectres RMN ¹H et RMN ¹³C.

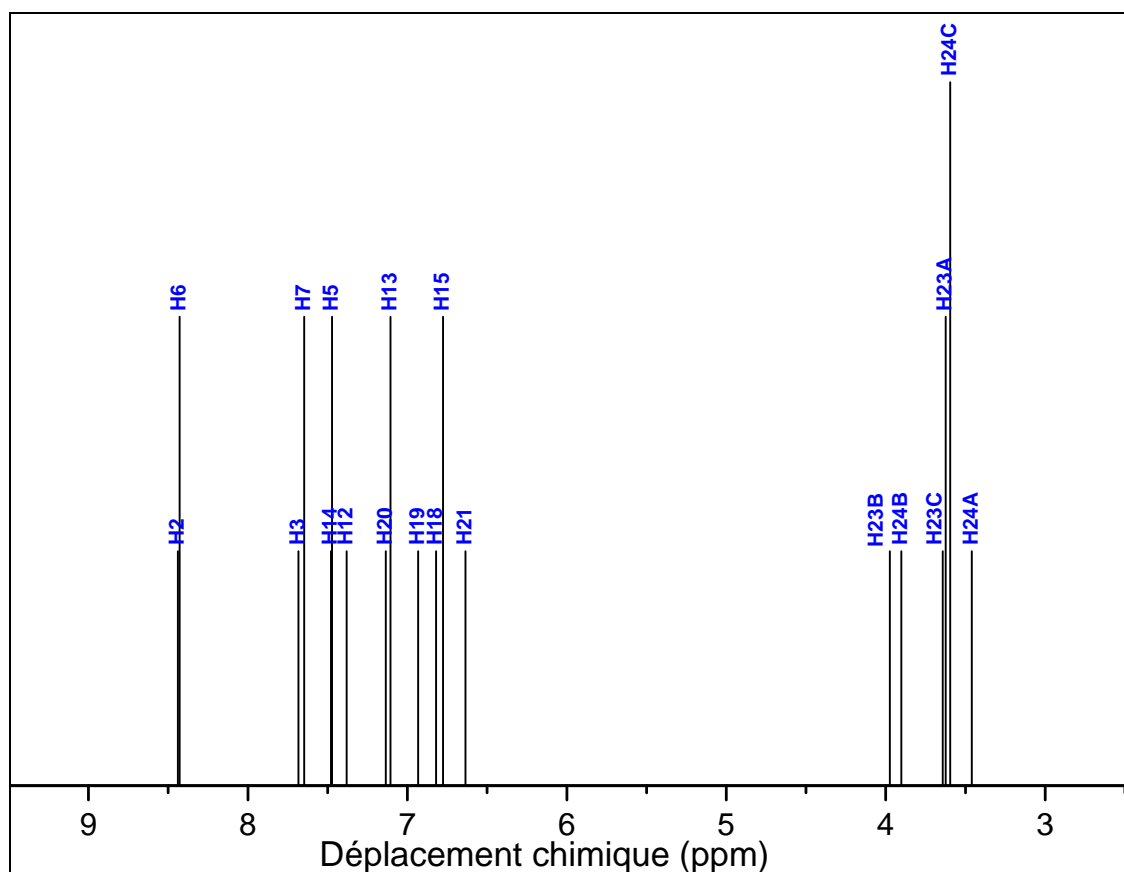


Figure V.12: Spectre RMN ¹H calculé avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p) de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S

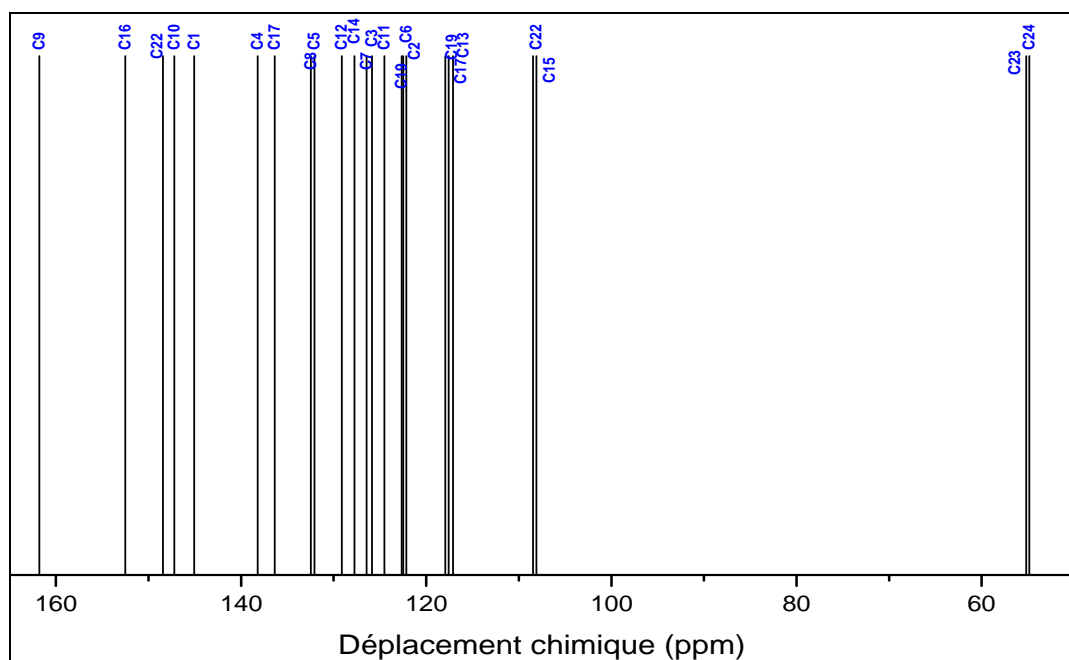


Figure V.13: Spectre RMN ¹³C calculé avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p) de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S

V.3-Conclusion

Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par la méthode Hartree – Fock (HF) et la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP en utilisant la base de calcul 6-31G(d,p) ont conduit à des résultats proches aux résultats expérimentaux avec de légers écarts. Ces légers écarts pourraient être attribués aux interactions intra et intermoléculaires qui ne sont pas prises en compte dans les calculs théoriques.

D'après les résultats des calculs de l'optimisation de la géométrie de la molécule étudiée et en comparaison avec l'expérimental, on constate que la méthode DFT/B3LYP donne de bons résultats par rapport à la méthode HF. De ce fait, tous les calculs des différentes propriétés de cette molécule ont été menés avec la méthode DFT/B3LYP.

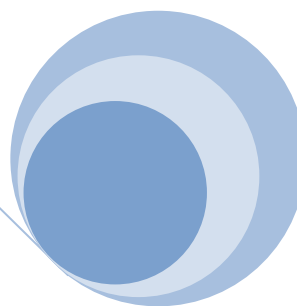
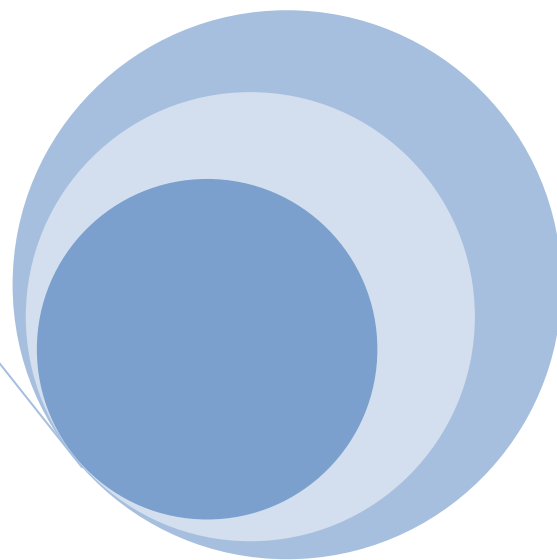
Nous avons réalisé une étude spectroscopique détaillée (Infrarouge, UV-Visible, et résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13) sur la molécule étudiée. Dans cette partie du travail nous avons fait une comparaison entre les résultats théoriques calculés par le programme Gaussian et ceux obtenus par l'analyse expérimentale. Les résultats montrent un bon accord entre les deux méthodes et confirme d'avantage la structure de la molécule étudiée.

Références

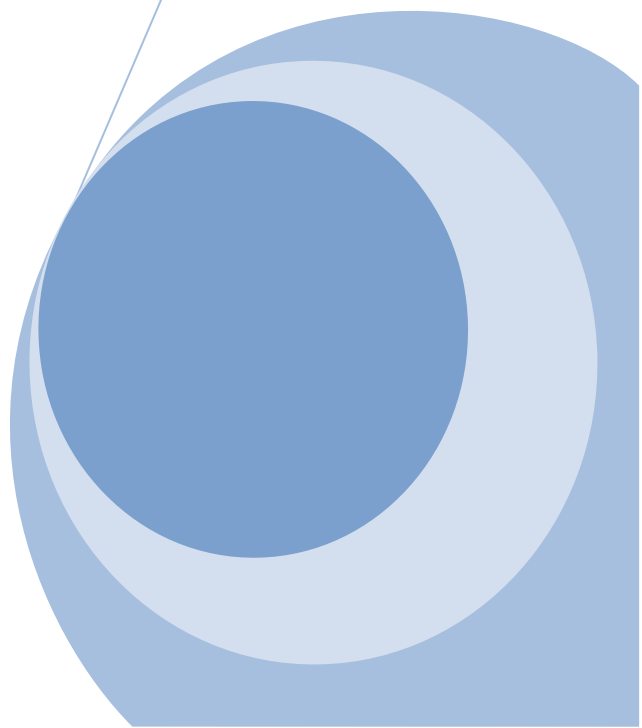
- [1] C. S. Chidan Kumar, K. Govindarasu, F. Hoong-Kun, E. Kavitha, S. Chandraju, C. K. Quah; *J. Molecular Str.*, **2015**, 1085, 63–77
- [2] M. Nardelli; *J. Appl. Cryst.* **1999**, 28, 659.
- [3] M.H. Jamroz, Vibrational Energy Distribution Analysis, VEDA 4 Computer Program, Poland, **2004**.
- [4] National Institute of Standards and Technology, Vibrational Frequency Scaling Factors on the Web, <http://srdata.nist.gov/cccbdb/vsf.asp>.
- [5] J.B. Lambert, H.F. Shurvell, L. Verbit, R.G. Cooks, G.H. Stout, Organic Structural Analysis, Macmillan Publ. Co. Inc., New York, **1976**.
- [6] A. Fu, D. Du, Z. Zhou; *Spectrochim. Acta*, **2003**, 59, 245.
- [7] M. Boulakoud, K. Toubal, S. Yahiaoui, A. Chouaih, G. Chita, A. Djafri, F. Hamzaoui ; *Journal of Structural Chemistry*, **2015**, 56 (7), 1373-1378.
- [8] C.S. Chidan Kumar , K. Govindarasu , F. Hoong-Kun , E. Kavitha, Siddegowda Chandraju , Ching Kheng Quah; *J. Molecular Str.*, **2015**, 1085, 63–77
- [9] N.P.G. Roeges, A Guide to the Complete Interpretation of the Infrared Spectra of Organic Structures, Wiley, New York, **1994**.
- [10] B. Smith, Infrared Spectral Interpretation, A Systematic Approach, CRC Press, Washington DC, **1999**.
- [11] M. Mamaghani, A. Loghmanifar, M. Reza Taati ; *Ultrasonics Sonochemistry*, **2010**, doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.05.009.
- [12] M. Drăgan, C. D. Stan, A.T. Pânzariu, A. Jităreanu, L. Profire; *Farmacia.*, **2015**; 63(1),150-154.
- [13] A. T. Pânzariu, M. Apotrosoaei, I. M. Vasincu, M. Drăgan, S. Constantin, F. Buron, S. Routier, L. Profire, C.Tuchilus ; *Chemistry Central Journal*, **2016**, 10(6), 1-14.
- [14] D.P. Bhoot, R.C. Khunt, V.K. Shankhvara, H.H. Parekh ; *j. sciences. ut. ac. ir*, **2006**, 17(4), 323-325.
- [15] V. Krishnakumar, R. J. Xavier; *Spectrochim. Acta*, **2004**, 60A, 709.
- [16] F. Furche, D. Rappoport, "Density Functional Methods for Excited States" Equilibrium Structure and Electronic Spectra, in M. Olivucci (Eds.), Computational Photochemistry Theoretical and Computational Chemistry Vol. 16, Elsevier, Amsterdam, **2005**.

- [17] M. A.L. Marques, N. T. Maitra, F.M. S. Nogueira, E. K.U. Gross, A. Rubio, *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2012**.
- [18] K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay; *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8251-8260.
- [19] L.D. Field, S. Sternhell, J. R. Kalman, *Organic Structures from Spectra.*, John Wiley And Sons, LTD. Chichester, England, 4th Ed, **2008**.

CHAPITRE VI



*PROPRIÉTÉS PHYSIQUES
ET CHIMIQUES DE LA
MOLECULE C₂₄H₁₉N₃O₅S*



VI.1-Introduction

Dans cette partie du travail, nous allons étudiés les propriétés moléculaires du composé C₂₄H₁₉N₃O₅S telles-que : les charges de Mulliken, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire, les Orbitales moléculaires frontières (FMO) et les orbitales naturelles de liaison (NBO). 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 6-31G (d, p) et l'expérimental. [1-3]

VI.2-Charges de Mulliken

Le calcul des charges atomiques joue un rôle important dans l'application des calculs de la mécanique quantique des systèmes moléculaires en raison de l'influence des charges atomiques sur les propriétés moléculaires telles que le moment dipolaire et la structure électronique [4]. Les charges atomiques ont aussi utilisé pour décrire les surfaces de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) [5-7].

La distribution des charges de Mulliken du composé C₂₄H₁₉N₃O₅S a été obtenue par la fonctionnelle B3LYP avec la base de calcul 6-31G (d,p). Toutes les valeurs des charges de Mulliken ont été rassemblées dans le tableau VI.1.

Selon les résultats obtenus, tous les atomes d'oxygène ont des charges négatives où l'atome O4 porte la charge la plus électronégative (-0,527487) et l'atome O2 la charge la moins électronégative (-0,397346). Pour les atomes d'hydrogène, l'atome H2 (0.141934) a une charge plus importante par rapport aux autres atomes. L'atome d'azote N1 du groupe nitro a une charge atomique positive (0,384739) ceci peut être expliqué par l'électronégativité des atomes d'oxygènes O1 et O2 liés à cet atome, tandis que les deux atomes N2 (-0.600133) et N3 (-0,487956) ont des charges négatives ce qui imposent des charges positives à tous les atomes de carbone liés à ces deux atomes très électronégatifs. Le carbone C8 à une charge négative (-0.207844), cette charge est imposée par la charge positive de l'atome de soufre (0.237899). Tous les atomes d'hydrogène ont des charges positives 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 l'atome d'azote N2 porte la charge la plus électronégative et la charge la moins électronégative est portée par l'atome C12, tandis que l'atome d'azote C16 porte la charge positive maximale et l'atome H19 la charge positive minimale.

Table VI.1 : Les charges de Mulliken de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S optimisée au niveau de calcul B3LYP/6-31G (d,p).

Atomes	B3LYP/6-31G(d,p)	Atomes	B3LYP/6-31G(d,p)
C1	0,248186	O3	-0,483782
C2	-0,097285	O4	-0,527487
C3	-0,131100	O5	-0,513137
C4	0,150544	N1	0,384739
C5	-0,140453	N2	-0,600133
C6	-0,092930	N3	-0,487956
C7	-0,140033	S1	0,237899
C8	-0,207844	H2	0,141934
C9	0,640240	H3	0,113185
C10	0,337467	H5	0,109675
C11	0,200051	H6	0,140798
C12	-0,054046	H7	0,137528
C13	-0,106531	H12	0,101981
C14	-0,077888	H13	0,090489
C15	-0,146133	H14	0,091771
C16	0,398553	H15	0,093031
C17	0,145387	H18	0,095073
C18	-0,086883	H19	0,084189
C19	-0,099834	H20	0,085060
C20	-0,092293	H21	0,087913
C21	-0,141796	H23a	0,129534
C22	0,352207	H23b	0,119023
C23	-0,083791	H23c	0,119511
C24	-0,079853	H24a	0,111936
O1	-0,398163	H24b	0,125424
O2	-0,397346	H24c	0,113369

VI.3-Potentiel électrostatique

La distribution des charges positives et négatives dans un cristal définit pleinement les propriétés physiques comme le potentiel électrostatique et ses dérivés. Le potentiel électrostatique est important dans l'étude des interactions intermoléculaires des systèmes moléculaires. [8]

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 VI.1:

$$V(r) = \sum \frac{Z_A}{R_A-r} - \int \frac{\rho(r')}{(r'-r)} d^3r' \quad (\text{éq. VI.1})$$

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. [9] Pour étudier les sites réactifs de notre molécule, le potentiel électrostatique moléculaire a été obtenu à partir de la géométrie optimisée par la fonctionnelle B3LYP avec la base de calcul 6-31G(d, p).

Pour visualiser la distribution des charges dans une molécule, le potentiel électrostatique est donné soit sous forme d'un tracé de contour à deux dimensions soit sous forme de distribution du potentiel électrostatique de surface (ESP) ou du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) à trois dimensions. Le MEP est très important et le plus largement utilisés.

Comme on peut le voir sur la figure VI.1, les différentes valeurs du potentiel électrostatique de notre molécule sont représentées par des couleurs différentes dans l'intervalle -0,05072 u.a. et +0,05072 u.a. en allant du rouge le plus intense vers le bleu le plus foncé.

La réactivité électrophile visualisée par la couleur rouge indique les régions négatives de la molécule, la réactivité nucléophile colorée en bleu indique les régions positives de la molécule et la couleur verte représente les régions de potentiel électrostatique neutre.

Les régions négatives du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) sont principalement localisées sur le groupe carbonyle (C=O), le groupe nitro (NO₂) et le groupe imino (C=N) indiquant les sites possibles de réactivité électrophile en raison de la propriété électronégative des atomes d'oxygène et d'azote. Les régions positives de la carte MEP qui sont localisées autour des noyaux phényle et des groupes méthyle indiquent les sites possibles d'attaque nucléophile. Le groupe thiazole est entouré par un potentiel électrostatique neutre.

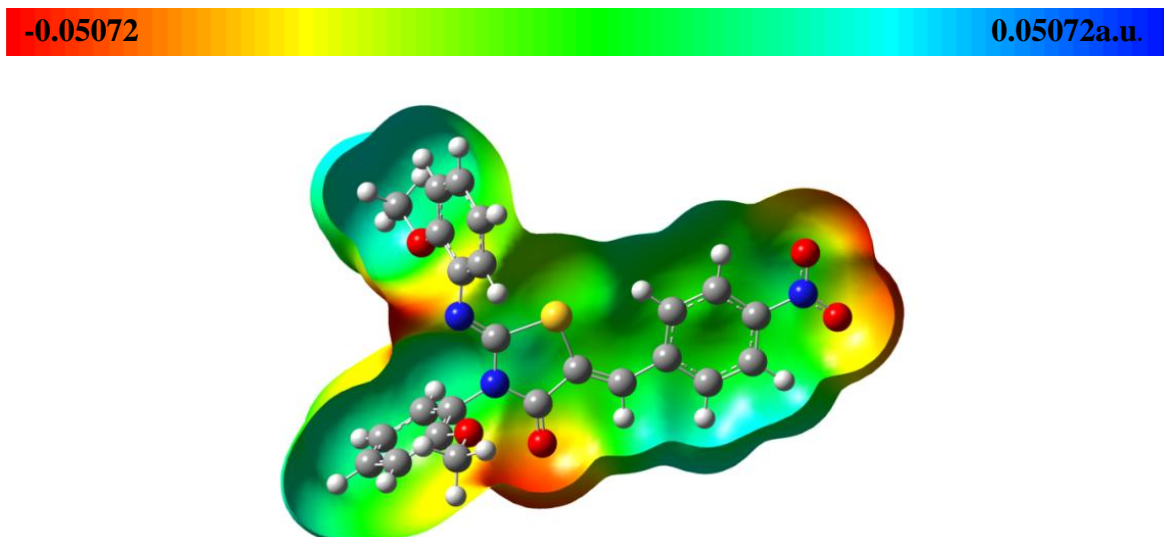


Figure VI.1 : Potentiel électrostatique de la molécule calculé par la fonctionnelle B3LYP/6-31G(d,p).

La figure VI.2 représente le potentiel électrostatique expérimental de la molécule étudié. Les contours rouges indiquent les régions négatives de la molécule et les contours bleus indiquent les régions positives.

Les cartes du potentiel électrostatique obtenues expérimentalement et théoriquement montrent qu'il y a un bon accord entre les deux. Ceci confirme la bonne qualité du spectre enregistré à basse température et aussi l'efficacité des modèles utilisés.

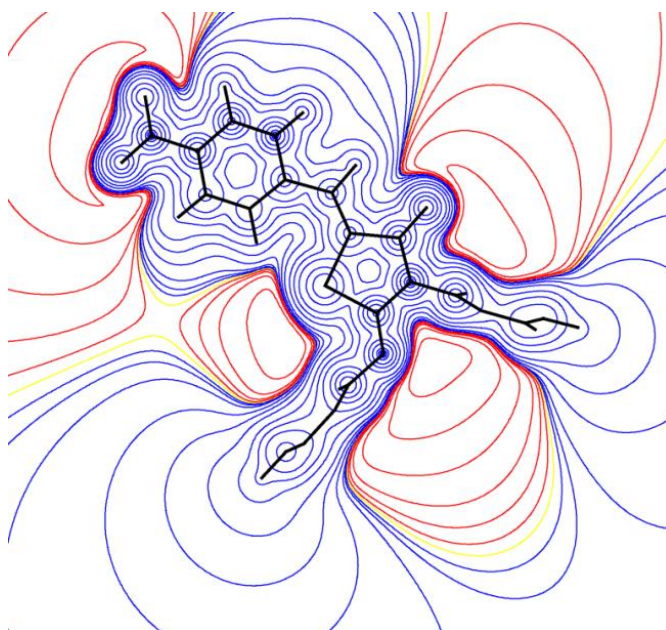


Figure VI-2: Potentiel électrostatique expérimental de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S

VI.4-Moment dipolaire

Le moment dipolaire est une mesure de la distribution de la charge moléculaire. [10] Il est donné en tant que vecteur à trois dimensions. Par conséquent, il peut être utilisé comme indicateur de mouvement de charge à travers de la molécule. La direction du vecteur du moment dipolaire dans une molécule dépend des centres de charges positives et négatives.

La figure VI.3 montre l'orientation du moment dipolaire de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S calculé avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G (d, p). L'origine est choisie au centre de masse de la molécule. La valeur du moment dipolaire totale est calculée selon l'équation VI.2.

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

Les résultats du calcul théorique seront comparés aux résultats expérimentaux. Le tableau suivant résume les valeurs du moment dipolaire.

Tableau. VI-2 : les valeurs du moment dipolaire

Moment dipolaire	expérimental	DFT/B3LYP 6-31G(d,p)
$\vec{\mu}_x$ (D)	6,505	6,447
$\vec{\mu}_y$ (D)	6,448	0,110
$\vec{\mu}_z$ (D)	1,952	0,510
$\ \vec{\mu}\ $ (D)	9,18	6,468

La valeur du moment dipolaire calculée par la fonctionnelle B3LYP est de l'ordre de 6.47 D, cette valeur est inférieure à celles obtenue par l'expérimentale qui vaut 9.18 D, donc l'écart est de 2.71D. Une valeur assez importante du moment dipolaire suggère que la molécule est fortement polaire ce qui donne un transfert de charge important.

Nous remarquons que le moment dipolaire est orienté de la région du fragment nitro arylidène et groupement carbonyle vers la région des deux groupements méthoxy phényl. Ce résultat confirme les résultats obtenus précédemment par les charges de Mulliken et le potentiel électrostatique.

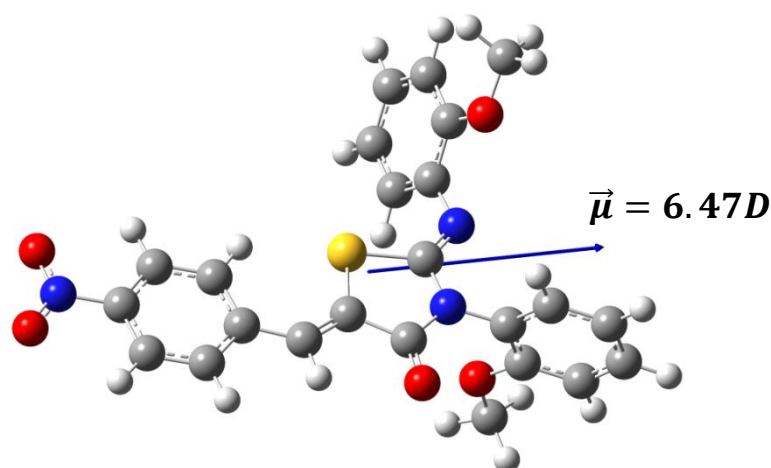


Figure VI.3 : Orientation du moment dipolaire de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S calculé par le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p).

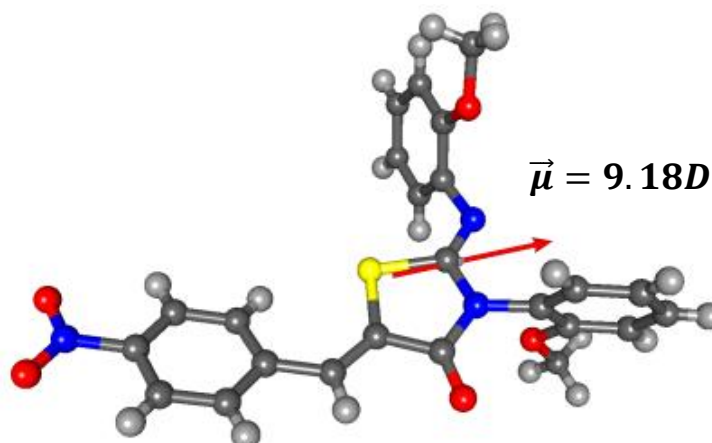


Figure VI.4 : Orientation du moment dipolaire expérimental de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S

VI.5-Les Orbitales moléculaires frontières (FMO)

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.

La détermination de l'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO et qui représente le gap énergétique donne des informations sur la réactivité chimique, la polarisabilité optique et la

dureté chimique d'une molécule [11]. Une molécule avec un petit gap est plus polarisable et elle est généralement associée à une réactivité chimique élevée et une faible stabilité cinétique. [12]

A partir de la structure optimisée avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G (d,p), les valeurs des énergies HOMO et LUMO sont -5,8286 eV et -2,8589 eV, respectivement. La valeur du gap énergétique obtenue est donc égale à 2,96 eV. La faible valeur du gap énergétique obtenue facilitera le déplacement des électrons et par conséquent, le transfert de charge intramoléculaire qui se produit dans la molécule à travers le trajet π -conjugué deviendra facile.

Il est clair à partir de la figure VI.6 que l'orbitale HOMO est située sur le benzène lié au groupe méthoxy et que l'orbitale LUMO est située sur le benzène lié au groupe nitro.

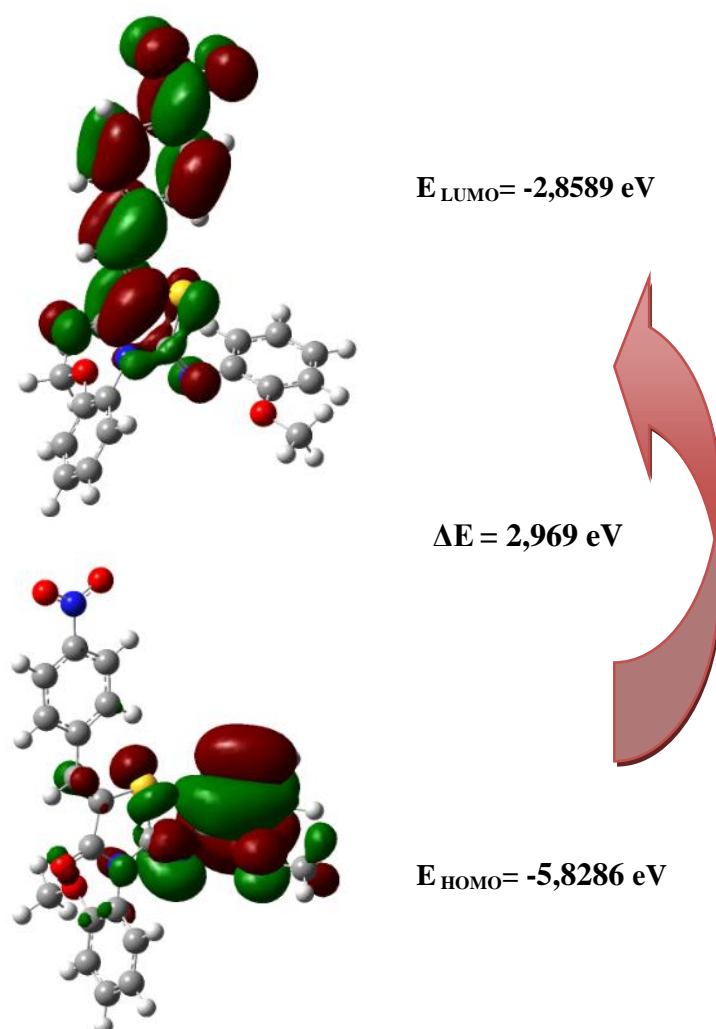


Figure VI.5: Représentation des orbitales HOMO et LUMO de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S
Calculé par B3LYP/6-31G(d,p).

VI.6-Le gap optique

L'énergie d'écart entre les deux orbitales HOMO et LUMO (gap) peuvent être mesurées expérimentalement par les méthodes spectroscopiques et de la conductivité. [13-16]

Le spectre UV-Visible peut être utilisé comme une technique simple et directe pour estimer avec précision l'énergie du gap pour les matériaux π -conjugués.

A partir du spectre UV-visible, le gap optique peut être estimé selon l'équation VI.3. [17]

$$E_g (eV) = h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda_{Eg}} \approx \frac{1240}{\lambda_{Eg} (nm)} \quad (\text{éq VI.3})$$

Le gap optique E_g est exprimé en eV et λ_{Eg} désigne la bande d'absorption exprimée en nm obtenue à partir de l'intersection des deux lignes (illustration sur la Figure VI.7) [18-20]

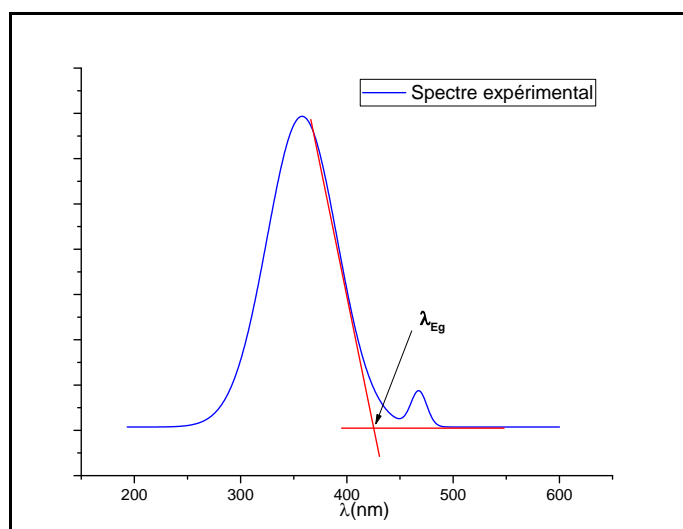


Figure VI.6 : Le spectre UV-Visible expérimental et l'estimation du gap optique

A partir du spectre UV-Visible expérimental la longueur d'onde est $\lambda_{Eg} = 423\text{nm}$, donc la valeur du gap optique est égale à 2,931 eV, cette valeur est proche à la valeur du gap calculée par la méthode DFT qui est de l'ordre de 2,969 eV.

Ce travail a montré que l'analyse UV-Visible dans la solution de CHCl_3 peut être utilisée comme une technique facile et directe pour déterminer avec précision l'énergie de bande interdite (gap) des composés organiques π -conjugués, qui est une propriété cruciale pour évaluer les propriétés optiques et conductrices d'un matériau.

Le bon accord entre la valeur du gap obtenue expérimentalement et celle calculée théoriquement par la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G(d,p) confirme le bon choix du modèle de calcul.

VI.7-Orbitales naturelles de liaison (NBO)

L'analyse d'orbitale naturelle de liaison donne des informations sur la liaison intra et intermoléculaire, les interactions entre les liaisons et fournit des indications pour étudier le transfert de charge dans les systèmes moléculaires.

Les calculs NBO ont été effectués en utilisant le programme NBO [21] implémenté dans le logiciel Gaussian09. Une analyse NBO a été réalisée sur la molécule étudiée par le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d, p) afin d'élucider l'hybridation intramoléculaire et la délocalisation de la densité électronique au sein de la molécule.

Selon le tableau VI.3, la délocalisation des électrons π est maximale autour des orbitales liants π (C1-C6), π (C2-C3) et π (C4-C5) et anti-liants de π^* (C1-C6), π^* (C2-C3) et π^* (C4- C5) avec des énergies de stabilisation qui varient entre 17.29 et 23.93 kcal.mol⁻¹.

L'analyse du composé montre une forte interaction intramoléculaires des orbitales conjugués, l'orbitale π (C11-C12) montre des fortes énergies de stabilisation de 21.96 et 16.17 kcal.mol⁻¹ avec π^* (C16-C15) et π^* (C14-C13) respectivement. L'orbitale π (C16-C15) montre une énergie de stabilisation comparable de 17.05 kcal.mol⁻¹ et 22.38 kcal.mol⁻¹ avec π^* (C11-C12) et π^* (C14-C13), respectivement.

Les résultats obtenus révèlent que les orbitales π de (C16-C15) et (C11-C12) préfèrent d'être accepteur que d'être donneur. Inversement, π (C14-C13) implique une interaction avec π^* (C11-C12) et π^* (C16-C15) avec une énergie de stabilisation de 23.23 et de 17.31 kcal.mol⁻¹ ce qui donne l'explication que l'orbitale (C11-C12) préfère être accepteur avec (C14-C13). Les plus importantes interactions hyper-conjuguées intramoléculaires sont: la transition n2 (S1) \rightarrow π^* ((N3-C10) et (C7-C8)), la transition n2 (O3) \rightarrow σ^* ((C9-N2) et (C8-C9)), la transition n2 (O4) \rightarrow π^* ((C16-C15) et la transition n2 (O5) \rightarrow π^* (C22- C21) avec des énergies de stabilisation égales à 21,91 ; 21,91 ; 29,32 ; 21,74 ; 31,93 ; 30,98 Kcal.mol⁻¹ respectivement.

La valeur énergétique de l'interaction π^* (C16-C15) \rightarrow π^* (C14-C13) est de 281.71 kcal mol⁻¹, ce qui indique que ces interactions produisent une grande stabilisation dans la molécule. La délocalisation des électrons de n3(O2) \rightarrow π^* (O1-N1), n1(N2) \rightarrow π^* (C9-O3) et n1 (N2) \rightarrow π^* (N3-C10) ayant le transfert de charge intramoléculaire le plus élevé, leurs énergies d'interaction (TIC) (E (2)) sont 163,38 ; 54,70 et 44,18 Kcal/mol, respectivement.

Tableau VI.3: Analyse d'orbitales naturelles de liaison (NBO) du composé C₂₄H₁₉N₃O₅S

Donneur (i)	ED/e	Accepteur (j)	ED/e	E(2)kcal/mol	E(j)-E(i) u.a.	F(i,j) u.a.
π (C1-C6)	1,63134	π^* (C2-C3)	0,27849	20,15	0,29	0,070
π (C1-C6)	1,63134	π^* (C4-C5)	0,37850	18,51	0,29	0,065
π (C2-C3)	1,66209	π^* (C1-C6)	0,38966	19,46	0,28	0,066
π (C2-C3)	1,66209	π^* (C4-C5)	0,37850	20,25	0,28	0,068
π (C4-C5)	1,58603	π^* (C1-C6)	0,38966	23,93	0,27	0,072
π (C4-C5)	1,58603	π^* (C2-C3)	0,27849	17,29	0,28	0,064
π (C11-C12)	1,70924	π^* (C16-C15)	0,38405	21,96	0,28	0,072
π (C11-C12)	1,70924	π^* (C14-C13)	0,33235	16,17	0,29	0,062
π (C16 - C15)	1,65449	π^* (C11-C12)	0,35331	17,05	0,29	0,063
π (C16-C15)	1,65449	π^* (C14-C13)	0,33235	22,38	0,29	0,073
π (C14-C13)	1,67663	π^* (C11-C12)	0,35331	23,23	0,28	0,073
π (C14-C13)	1,67663	π^* (C16-C15)	0,38405	17,31	0,27	0,062
π (C17-C18)	1,69087	π^* (C22-C21)	0,38608	19,64	0,28	0,068
π (C17-C18)	1,69087	π^* (C19-C20)	0,34132	18,09	0,29	0,066
π (C22-C21)	1,68124	π^* (C17-C18)	0,37690	17,25	0,29	0,064
π (C22-C21)	1,68124	π^* (C19-C20)	0,34132	20,50	0,30	0,070
π (C19-C20)	1,69328	π^* (C17-C18)	0,37690	20,74	0,28	0,069
π (C19-C20)	1,69328	π^* (C22-C21)	0,38608	17,97	0,27	0,06
π (C4-C5)	1,58603	π^* (C7-C8)	0,21467	18,46	0,28	0,067
π (C7-C8)	1,84225	π^* (C4-C5)	0,37850	11,77	0,31	0,057
π (C7-C8)	1,84225	π^* (C9-O3)	0,28608	18,33	0,30	0,068
σ (C7-H7)	1,96338	σ^* (C8-S1)	0,03789	10,14	0,71	0,076
π (O1-N1)	1,98523	n3 (O2)	1,44613	12,20	0,18	0,078
π (C1-C6)	1,63134	π^* (O1-N1)	0,63210	28,36	0,15	0,062
n2(O2)	1,89839	σ^* (C1-N1)	0,10337	12,51	0,57	0,076
n2 (O2)	1,89839	σ^* (O1-N1)	0,05676	19,23	0,71	0,105
n3(O2)	1,44613	π^* (O1-N1)	0,63210	163,38	0,14	0,139
n2 (O1)	1,89839	σ^* (C1-N1)	0,10337	12,52	0,57	0,076
n2 (O1)	1,89839	σ^* (O2-N1)	0,05677	19,24	0,71	0,105
n2 (S1)	1,76144	π^* (C7-C8)	0,21467	21,91	0,28	0,070
n2 (S1)	1,76144	π^* (N3-C10)	0,27332	21,91	0,28	0,070
n2 (O3)	1,84216	σ^* (C8-C9)	0,08180	21,74	0,65	0,108
n2 (O3)	1,84216	σ^* (C9-N2)	0,09450	29,32	0,67	0,127
n2 (O4)	1,83710	π^* (C16-C15)	0,38405	31,93	0,34	0,099
n1 (N3)	1,80732	σ^* (S1-C10)	0,11228	25,75	0,47	0,100
n1 (N3)	1,80732	π^* (C17-C18)	0,37690	12,77	0,37	0,064

Tableau VI.3: (suite)

Donneur (i)	ED/e	Accepteur (j)	ED/e	E(2)kcal/mol	E(j)-E(i) u.a.	F(i,j) u.a.
n2 (O5)	1,83777	π^* (C22-C21)	0,38608	30,98	0,34	0,097
n1 (N2)	1,63308	π^* (C9-O3)	0,28608	54,70	0,27	0,112
n1 (N2)	1,63308	π^* (N3-C10)	0,27332	44,18	0,28	0,103
π^* (C16-C15)	0,38405	π^* (C14-C13)	0,33235	281,71	0,01	0,080
π^* (O1-N1)	0,63210	π^* (C1-C6)	0,38966	16,75	0,14	0,060
π^* (C9-O3)	0,28608	π^* (C7-C8)	0,21467	134,78	0,01	0,071
π^* (N3-C10)	0,27332	π^* (C17-C18)	0,02535	15,97	0,02	0,029

E(2) : Énergie de stabilisation.

E(j)-E(i) : Différence d'énergie entre donneur (i) et accepteur (j) des orbitales NBO.

F(i,j) : Élément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO (i) et (j).

VI.8- Conclusion

Dans cette partie du travail nous avons étudiés les propriétés physiques et chimiques de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S.

Nous avons effectué des calculs théoriques pour faire l'étude des charges de Mulliken, du potentiel électrostatique moléculaire, du moment dipolaire et des énergies des orbitales HOMO et LUMO et les orbitales naturelles de liaison (NBO) pour la molécule 5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphenyl)-2-N'-(2-méthoxyphenylimino) thiazolidin-4-one. Les propriétés moléculaires ont été calculées en utilisant la méthode DFT/B3LYP avec la base 6-31G (d, p).

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. Ces sites donnent des informations sur les régions favorable pour la formation des liaisons inter et intramoléculaire (liaison hydrogène).

La valeur importante du moment dipolaire ($\mu_{\text{Théo}} = 6,46\text{D}$ et $\mu_{\text{Exp}} = 9,18\text{D}$) suggère que la molécule est fortement polaire ce qui donne un transfert de charge important.

La valeur expérimentale du gap énergétique qui est de l'ordre de 2,931 eV est comparable à celle calculée par la méthode DFT qui est égale à 2,969 eV. Cette valeur du gap montre que la molécule étudiée peut avoir des propriétés optiques non linéaires.

Notre étude confirme que la méthode DFT avec la base 6-31G (d, p) est une méthode très efficace pour calculer les différentes propriétés moléculaires telles que les propriétés physico-chimiques des composés organiques hétérocycliques.

Références

- [1] B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, B. Guillot, B. Lecomte, C. Jelsch ; *Acta Crystallogr.*, **2006**, A38, 38-54.
- [2] C. Jelsch, B. Guillot., A. Lagoutte, C. Lecomte ; *J. Appl. Crystallographica*, **2005**, 38, 38-54.
- [3] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte, C. Jelsch ; *J. Appl. Crystallographica* ; **2001**, 34, 214-223.
- [4] C. T. Zeyrek, G. Alpaslan , H. Alyar , M. Yıldız , N. Dilek , H. Unver ; *J. Molecular Str.*, **2015**, 1088, 14–27.
- [5] C.T. Zeyrek, N. Dilek, M. Yıldız, H. Unver; *Mol. Phys.*, **2014**, 112 (19), 2557.
- [6] V.L. Abramenko, V.S. Sergienko ; *Russ. J. Inert. Chem.*, **2002**, 47, 905–911.
- [7] V. Balachandran, K. Parimala; *Spectrochim. Acta A*, **2012**, 96, 340.
- [8] M. Drissi, A. Chouaih, Y. Megrouss , Fodil Hamzaoui; *Journal of Crystallography*, **2013**, 7.
- [9] P. Politzer, P. Lane; *Struct. Chem.*, **1990**, 1, 159–164.
- [10] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics 84th ed., CRC Press, **2004**
- [11] B. Kosar, C. Albayrak; *Spectrochim. Acta*, **2011**, 78A, 160.
- [12] B. J. Powell, T. Baruah, N. Bernstein, K. Brake, R. H. McKenzie, P. Meredith, M. R. Pederson; *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 8608.
- [13] W. Jin, P. C. Yeh, N. Zaki, D. Zhang, J. T. Sadowski, A. Al-Mahboob, A. M. V. Zande, D. A. Chenet, J. I. Dadap, I. P. Herman, P. Sutter, J. Hone, R.M. Osgood ; *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, 111, 106801.
- [14] B. Ketterer, M. Heiss, M. J. Livrozet, A. Rudolph, E. Reiger, A. Fontcuberta, I. Morral; *Phys. Rev. B*, **2011**, 83, 125307.
- [15] M. Nowak, B. Kauch, P. Szperlich; *Rev. Sci. Instrum.*, **2009**, 80046107.
- [16] A. B. Murphy; *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, **2007**, 91, 1326-1337.
- [17] J. C. S. Costa, R. J. S. Taveira, C. F. R. A.C. Lima, A. Mendes, L. M. N. B. F. Santos; *Optical Materials*, **2016**, 58, 51-60.
- [18] A. S. Bhadwal, R. M. Tripathi, R. K. Gupta, N. Kumar, R. P. Singh, A. Shrivastav ; *RSC Adv.*, **2014**, 4, 9484-9490.
- [19] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar; *Mater. Sci.*, **2007**, 25, 709-718.
- [20] N. Ghobadi; *Int. Nano Lett.* **2015**, 5, 215-222.
- [21] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO 3.1.ed.; theoretical Chemistry Instituten, University of Wisconsin, Madison, WI, **1996**.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a darker blue center and a lighter blue outer ring. These circles are arranged vertically, with the largest at the top and bottom, and a smaller one in the middle. Two thin, light blue lines intersect at the top center and extend downwards, forming a wide 'V' shape that frames the central text.

*CONCLUSION
GENERALE ET
PERSPECTIVES*

Conclusion générale

L'objectif de ce travail consistait à la synthèse d'une nouvelle série de molécules organiques à forte délocalisation électronique de la famille des thiazolidinones. Ensuite, une étude structurale, vibrationnelle et électronique ont été menées sur la molécule (2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphenyl)-2-N'-(2-méthoxyphenylimino) thiazolidin-4-one en faisant appel à l'ensemble des techniques expérimentales de caractérisation qui ont été à leur tour confrontées aux résultats des calculs théoriques.

Au cours de ce travail et dans un premier temps, nous avons synthétisé plusieurs nouveaux produits par des méthodes simples avec de bons rendements. Nous avons préparé les thiourées à partir de l'aniline substituée. Les imino-thiazolidinones possédants un méthylène actif en position cinq sont synthétisés par une simple réaction de cyclisation des thiourées avec le bromoacétate d'éthyle dont la stéréochimie Z a été déterminée par la spectroscopie RMN.

Toujours à partir des imino-thiazolidinones, une série de 5-arylidène iminothiazolidinones a été préparée par la réaction de condensation avec les aldéhydes aromatiques. Les rendements sont satisfaisants et les effets donneurs et attracteurs jouent un rôle dans la détermination du rendement de la réaction. Les produits organiques synthétisés auparavant sont caractérisés par la spectroscopie IR et par résonance magnétique nucléaire RMN (H^1 , C^{13}).

En deuxième point, une étude structurale a été effectuée sur le composé (2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphenyl)-2-N'-(2-méthoxyphenylimino) thiazolidin-4-one de formule chimique $C_{24}H_{19}N_3O_5S$. Nous avons déterminé la structure absolue de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$ à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal. L'expérience de diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique kappa CCD dernière génération. Les données ont été enregistrées à basse température afin de limiter l'effet de l'agitation thermique et la résolution structurale a été effectuée à l'aide du programme Shelxs. Cette étape nous a permis de positionner les atomes dans la maille élémentaire. A noter que les méthodes directes ont été utilisées pour résoudre le problème de la phase. Ensuite, les positions atomiques trouvées ont été améliorées lors de l'affinement structural. L'affinement de la structure nous a permis d'obtenir le modèle structurale finale de notre composé avec un R égale

à 4%. La structure finale obtenue a été validée et a fait l'objet d'une déposition légale à *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) sous le code CCDC 1534261.

Par la suite, une étude structurale a été réalisée en utilisant les méthodes de chimie quantique à l'aide du programme de calcul Gaussian 09. Durant ce travail, les calculs théoriques ont été réalisés avec les méthodes HF et DFT avec la base de calcul 6-31G (d,p) pour déterminer les propriétés structurales de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$. Ainsi, les paramètres géométriques tels que les distances, les angles de valence et les angles dièdres de la molécule ont été étudiés. A ce stade, les résultats obtenus par la méthode DFT avec la fonctionnel B3LYP sont confrontés aux paramètres géométriques expérimentaux.

Comme les résultats relatifs aux paramètres géométriques théoriques sont cohérents avec ceux de l'expérimentation, nous avons procédé à une étude spectroscopique théorique détaillée en utilisant les méthodes de chimie quantique pour déterminer les propriétés spectroscopiques de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$. Les calculs étant effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du programme Gaussian 09. Ainsi, l'analyse vibrationnelle de la molécule étudiée nous a permis de calculer les bandes de vibrations IR de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Ces résultats ont permis d'identifier les différents groupements de la molécule et les valeurs correspondantes ont été comparées avec celles fournies par l'expérience (IR-FTIR).

D'autre côté, la spectroscopie UV-visible a été utilisée pour connaître les différents types de transitions électroniques au sein de notre molécule et le spectre expérimental a été comparé au spectre théorique correspondant obtenu en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) avec le niveau de calcul B3LYP et la base 6-31G (d,p). Les spectres UV-Vis théorique et expérimental montrent deux bandes qui correspondent aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. En outre, nous constatons un bon accord des valeurs de la longueur d'onde pour les deux spectres expérimental et théorique.

Pour les résultats de la spectroscopie RMN (H^1 , C^{13}), les calculs théoriques montrent, en comparaison avec les spectres expérimentaux, que la fonctionnel B3LYP avec la méthode des orbitales atomiques invariantes de Jauge (GIAO) et la base 6-31G (d,p) prédisent bien les spectres RMN H^1 et RMN C^{13} pour les composés organiques hétérocycliques. Ceci affirme que

la RMN restera toujours le meilleur outil d'analyse spectroscopique qui permettra d'identifier et caractériser les molécules organiques.

Enfin, nous avons calculés les propriétés physiques et chimiques associées à la molécule étudiée afin de mettre en évidence le transfert de charge dans cette famille de composés. Dans cette partie du travail, les charges de Mulliken ont été calculées dans le but de connaître les fragments de charge positive et ceux de charge négative. Les charges de Mulliken ont une grande influence sur les propriétés moléculaires telles-que le moment dipolaire et la polarisabilité moléculaire. Ainsi, les résultats montrent que tous les atomes d'oxygène ont des charges négatives et tous les atomes d'hydrogène ont des charges positives.

Par ailleurs, l'étude de la carte de potentiel électrostatique moléculaire montre que les sites potentiels négatifs sont principalement localisés sur le groupe carbonyle (C=O), le groupe nitro (NO₂) et le groupe imino (C=N) indiquant les sites possibles de réactivité électrophile en raison de la propriété électronégative d'atomes d'oxygène et d'azote. Par contre, les régions positives sont localisées autour des noyaux phényle et des groupes méthyle indiquant les sites possibles d'attaque nucléophile. Le groupe thiazole avec l'atome de soufre et les autres espèces sont entourés par un potentiel électrostatique neutre.

A la fin de ce travail, les calculs théoriques ont fournis quelques résultats relatifs au phénomène de transfert de charge au niveau de la molécule étudiée à savoir, le moment dipolaire, les orbitales moléculaires frontières ainsi que l'énergie du gap. La valeur moyenne du moment dipolaire calculé de la molécule C₂₄H₁₉N₃O₅S est de 6.46 D. Cette valeur importante confirme le transfert de la charge au sein de notre molécule. Le calcul théorique des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) montre que l'HOMO est situé sur les benzènes liés au groupe méthoxy et que LUMO est situé sur le benzène lié au groupe nitro. Le gap énergétique qui est de 2,9 eV a été calculé à partir des orbitales moléculaires frontières et à partir de spectre UV-Visible expérimental. L'énergie du gap entre HOMO-LUMO explique les interactions et le transfert de charge qui ont lieu au sein de la molécule. En dernier lieu, l'analyse NBO (natural bond orbital) a montré que les interactions $\pi \rightarrow \pi^*$ ainsi que les interactions $n \rightarrow \pi^*$ ont conduit à une délocalisation dans la molécule. Ces interactions confirment la conjugaison du système étudié et entraînent un bon transfert de charge intramoléculaire provoquant sa stabilisation.

Perspectives

D'après cette étude, nous remarquons que cette molécule présente un transfert de charge très important ce qui nous conduit à recommander d'étudier d'autres propriétés.

Pour s'assurer de la nature des liaisons chimiques de la molécule étudiée et confirmer d'avantage la structure électronique obtenue, il est très intéressant de déterminer la distribution de la densité électronique à travers toute la molécule en utilisant les données de diffraction des rayons X enregistrées à basse température (173 K).

Afin de comprendre l'origine microscopique du comportement non linéaire de la molécule étudiée, il faut procéder à l'évaluation des tenseurs de la polarisabilité linéaire et de l'hyper polarisabilité pour la molécule de titre.

En plus, le composé (2Z, 5Z) -5- (4-nitrobenzylidène) -3-N- (2-méthoxyphenyl) -2-N'-(2-méthoxyphenyl imino) thiazolidin-4-one peut être un candidat potentiel pour des applications dans le domaine du photovoltaïque vue la valeur de l'énergie du gap théorique obtenue qui est de l'ordre de 2,9 eV.

Résumé

Notre travail est consacré à la synthèse et caractérisation d'une série de 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinone et l'étude de la structure cristalline ainsi d'autres propriétés du composé organique (2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphenyl)-2-N'-(2-méthoxyphenyl imino) thiazolidin-4-one de la formule chimique $C_{24}H_{19}N_3O_5S$.

Les 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones à forte délocalisation électronique sont synthétisés à partir de la condensation des thiazolidinones possédant un groupement méthylène actif et les aldéhydes aromatiques dans l'acide acétique. Les composés organiques synthétisés sont caractérisés par les différentes méthodes spectroscopiques tels que : la spectroscopie Infrarouge et par la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du carbone.

Le composé organique (2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphenyl)-2-N'-(2-méthoxyphenyl imino) thiazolidin-4-one a été recristallisé dans le chloroforme. Le cristal obtenu a été introduit dans un diffractomètre des rayons X.

Après le traitement des données des rayons X la structure finale de la molécule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$ est obtenue. Le composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique avec $Z = 4$, les paramètres de mailles sont : $a = 15.6096(4) \text{ \AA}$, $b = 8.8817(2) \text{ \AA}$, $c = 15.8973(4) \text{ \AA}$ et $\beta = 98.601(2)^\circ$.

Après cette étude expérimentale, nous avons entamé une étude théorique en utilisant le programme Gaussian. Les calculs théoriques ont été réalisés à l'aide de la méthode Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnel (B3LYP) et la base 6-31G (d, p). Une analyse structurale détaillée a été réalisée pour avoir la géométrie moléculaire et la disposition des atomes ainsi pour déterminer les distances et les angles dans la molécule étudiée. Les résultats théoriques obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés expérimentalement. Ceci témoigne de la qualité de la structure retenue.

Une analyse vibrationnelle a été réalisée afin de vérifier le modèle de calcul retenu et comparé les résultats obtenus avec les données expérimentales. Les fréquences de vibration, Les transitions électroniques et les valeurs des déplacements chimiques de proton et carbone ont été étudiés en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G de calcul (d, p). Les fréquences de vibration sont attribuées sur la base de la distribution d'énergie potentielle (PED). Les transitions électroniques sont calculées par la théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).

Le gap énergétique est calculé théoriquement à partir des valeurs des orbitales moléculaires frontières en calculant la différence entre la valeur d'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupées (HOMO) et celle de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) en utilisant le niveau de calcul B3LYP / 6-31G (d, p) et expérimentalement à partir du spectre UV-Visible expérimental. Nous avons obtenu une bonne corrélation entre les valeurs du gap énergétique obtenues théoriquement et expérimentalement.

Les calculs des charges atomiques de Mulliken, des orbitales naturelles de liaison (NBO) et du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) ont été réalisés afin de connaître les sites électrophiles et nucléophiles ainsi le transfert de charge dans la molécule.

Mots clés : Synthèse, diffraction des rayons X, RMN, DFT.

Abstract

Our work is devoted to the synthesis and characterization of a series of 5-arylidene-2-imino-4-thiazolidinone and the study of crystal structure and other properties of the organic compound (2Z, 5Z) -5- (4-nitrobenzylidene) -3-N- (2-methoxyphenyl) -2-N' - (2-methoxyphenylimino) thiazolidin-4-one of the chemical formula $C_{24}H_{19}N_3O_5S$.

The highly electron-releasing 5-arylidene-2-imino-4-thiazolidinones are synthesized from the condensation of the thiazolidinones having an active methylene group and the aromatic aldehydes in acetic acid.

The synthesized organic compounds are characterized by different spectroscopic methods such as: Infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR) of proton and carbon thirteen.

The organic compound (2Z, 5Z) -5- (4-nitrobenzylidene) -3-N- (2-methoxyphenyl) -2-N' - (2-methoxyphenylimino) thiazolidin-4-one was recrystallized from chloroform. The resulting crystal was introduced into a single crystal x-ray diffractometer.

After treatment of X-ray data, the final structure of the molecule $C_{24}H_{19}N_3O_5S$ was obtained. The compound crystallized in the monoclinic system with space group P21/c and $Z = 4$, the cell parameters are: $a = 15.6096(4) \text{ \AA}$, $b = 8.8817(2) \text{ \AA}$, $c = 15.8973(4) \text{ \AA}$, $\beta = 98.601(2)^\circ$.

After this experimental study, we started a theoretical study using the Gaussian program.

Theoretical calculations were performed using the Hartree-Fock approximation (HF) and density functional theory (DFT) with the functional (B3LYP) and the 6-31G (d,p) basis set.

A detailed structural analysis was performed to have the molecular geometry and the arrangement of the atoms as well to determine the distances and angles in the studied molecule.

The theoretical results obtained are in good agreement with those found by experimental. This certify to the quality of the chosen structure.

A vibrational analysis was carried out in order to verify the model of calculation retained and compared with the experimental analysis.

Vibration frequencies, electron transitions, proton and carbon chemical shift values of the Gauge Independent Atomic Orbital (GIAO) were investigated using the functional B3LYP with the 6-31G (d, p) bases set. Each vibration frequency is assigned based on the potential energy distribution (PED). Electronic transitions are calculated by the time-dependent of density functional theory (TD-DFT).

The energy gap was calculated from the frontier molecular orbital between the highest occupied molecular orbital energy (HOMO) and the lowest vacant molecular orbital energy (LUMO) calculated using the computational level B3LYP / 6-31G (d,p) and from the experimental spectrum of UV-Visible.

In this study we were able to obtain a good correlation between the theoretical calculations and the experimental data of the energy gap.

Calculations of Mulliken atomic charges, natural binding orbitals (NBO), molecular electrostatic potential (MEP) were performed in order to know the electrophilic and nucleophilic sites and the charge transfer in the molecule.

Keywords: Synthesis, X-ray diffraction, NMR, DFT

الملخص

تطرت دراستنا إلى تحضير ووصف سلسلة من 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinone والدراسة البنيوية وكذلك خواص أخرى للمركب العضوي (2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphenyl)-2-N'-(2 méthoxyphenyl imino) thiazolidin-4-one $C_{24}H_{19}N_3O_5S$ ذو الصيغة الكيميائية ان المركبات 5-arylidene-2-imino-4-thiazolidinones التي تمتاز بالاتموضع الالكتروني ثم تحضيرها انطلاقاً من تكثيف thiazolidinones والتي تملك مجموعة méthylène ناشطة او فعالة مع الالدهيدات العطرية في حمض الخل (الايثانول) ثم وصف المركبات العضوية المحضرة بعدة طرق مطيافية مثل المطيافية تحت الحمراء التجاوب المغناطيسي النووي للبروتون وكذلك الفحم .

إن المركب (2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphenyl)-2-N'-(2 méthoxyphenyl imino) thiazolidin-4-one

تمت بلورته في الكلوروفورم. وقد تم دراسة البلورة المنتقاة في جهاز انعراج الأشعة السينية على الأجسام البلورية. بعد الحصول على النتائج ومعالجتها بالبرامج المناسبة تحصلنا على بنية المركب العضوي المدروس. أثبتت النتائج أن هذا المركب يتبلور في المجموعة البلورية $P2_1/c$ مع $Z=4$ ووحدة معالم الخلية، $a = 15.6096(4) \text{ \AA}$, $b = 8.8817(2) \text{ \AA}$, $c = 15.8973(4) \text{ \AA}$, $\beta = 98.601(2)^\circ$

بعد الدراسة التجريبية تطرقنا إلى الدراسة النظرية للمركب باستعمال البرنامج Gaussian . الحسابات النظرية أجريت بتقريب (HF) Hartree-Fock والنظرية الوظيفية للكثافة DFT مع التابع B3LYP والقاعدة 6-31G (d,p) . للحصول على كيفية تموضع الذرات داخل الجزيء المدروس وكذلك قيم ومختلف الزوايا والروابط التي تشكل البناء الهندسي للجزيء قمنا بدراسة تركيب دقيقة للتأكد من المعلومات السابقة الذكر. مكنتنا الدراسة التجريبية والدراسة النظرية من مقارنة النتائج المتحصل عليها بالدراستين والتي بينت أن هناك توافق كبير بينهما مما يؤكد بوضوح جودة المركب المتحصل عليه.

كما تمت دراسة أنماط الاهتزاز في المركب للتأكد من الطريقة الواجب إتباعها نظر إلى هذا النوع من المركبات وذلك بمقارنتها بالدراسة التجريبية.

تم دراسة توترات الاهتزاز الانتقالات الالكترونية وقيم الانتقالات الكيميائية للبروتون والكاربون للفلك الالكتروني المستقل GIAO باستعمال التابع B3LYP والقاعدة 6-31G (d,p) . وقد تم تعيين كل تواتر اهتزاز على أساس توزيع الطاقة الكامنة. إن الانتقالات الإلكترونية قد تمت دراستها باستعمال نظرية دالة الكثافة الالكترونية (TD-DFT) ذات التابع للزمن.

تمت دراسة فارق الطاقة gap بين طاقة الافلاك الجزيئية العلوية المملوءة (HOMO) وطاقة الافلاك الجزيئية السفلى الفارغة (LUMO) باستعمال الطريقة B3LYP / 6-31G (d, p) وكذلك انطلاقاً من الطيف التجريبي للمطيافية فوق البنفسجية المرئية UV-Visible .

أثبتت النتائج المتحصل عليها من الدراسة التجريبية والنظرية أن هناك توافق في قيمة فارق الطاقة . لقد تمت كذلك دراسة الشحن الذرية Mulliken الافلاك الطبيعية للرابطة (NBO) والكمون الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP) وذلك لمعرفة المواقع النيوكلوфильية والالكتروفيلية وكذلك تبادل الشحنة داخل الجزيء.

الكلمات المفتاحية : تحضير , انعراج الأشعة السينية , DFT, RMN,