



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد ابن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M/GP/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie Des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Thème

**DETERMINATION DE STRECTURE D'UN COMPOSE
ORGANIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR
POUDRES – PROGRAMME EXPO**

Présenté par :

1. BENNAAMA SARA
2. BENELHADJ DJELLOUL NARDJES

Soutenu le 30 / 08 / 2020 devant le jury composé de :

Président :	BOUKABCHA Nourdine	MCA	UMAB - Mostaganem
Examineur :	MEGROUSS Youcef	MCA	UMAB - Mostaganem
Encadreur :	CHOUAIIH Abdelkader	Professeur	UMAB - Mostaganem

Année Universitaire : 2019 / 2020

REMERCIEMENTS

Ce projet n'aurait pas abouti sans la bénédiction du Bon Dieu, Qui nous a donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail et Qui a entendu nos prières.

Nous tenons à remercier particulièrement nos parents

Nous remercions notre encadrant Professeur Chouaih Abdelkader pour sa participation et ses conseils prodiges à la réalisation de ce travail.

Nos vifs remerciements s'adressent aux membres du jury Docteurs Boukabcha Nourdine et Megrouss Youcef, maitres de conférences "A" à l'Université de Mostaganem Abdelhamid Ibn Badis, d'avoir accepté d'évaluer notre travail.

Nous adressons nos remerciements à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Ainsi à tous nos enseignants pour leurs efforts tout au long de nos années d'études.

Dédicace

On dédie ce précieux travail aux êtres les plus chers au monde, à nos chers parents pour leur encouragement, leur compréhension et leur patience.

À toute la famille «Benelhadj djelloul» et la famille : «Bennaama»

À tous nos amis qui nous ont toujours soutenu,

À tous ceux qu'on aime.

Sara & Nardjes



SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre 1 Résolution & affinement de structure : généralités	
La diffraction des rayons X sur poudres	2
Principe de diffraction des rayons X	2
Enregistrement des rayons X diffractés	4
Intensité des pics de diffraction	5
Analyse des données	5
Paramètres de maille	5
Groupe d'espace	6
Résolution de structure	6
La méthode Rietveld	7
Le programme EXPO 2014	8
Chapitre 2 : Les thiazolidinones	
Introduction	9
Synthèse des thiazolidinones et ces dérivés	9
Domaines d'application des thiazolidinones	12
Chapitre 3 : Analyse structurale du composé TH1	
Le composé TH1	14
Enregistrement des intensités diffractées	14
Détermination des paramètres de maille	19
Détermination du groupe d'espace	21
Résolution structurale	21
Affinement de la structure : Méthode de Rietveld	23
Description de la structure moléculaire	26
Chapitre 4 : Interactions intermoléculaires	
Interactions intermoléculaires (liaison hydrogène)	31
Empilement moléculaire	32
Analyse de la surface d'Hirshfeld	33
Conclusion générale	35
Références Bibliographiques	36

Introduction générale

La découverte de la diffraction des Rayons X par Max Von Laue dans le dernier siècle était un événement véritablement important dans l'histoire de la science. Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme une de la plus puissante et la plus souple technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre.

La diffraction des rayons X sur poudre permet de résoudre des structures cristallines de molécules organiques couramment utilisées dans l'industrie tels que les thiazolidinones [1].

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 [2]. Depuis sa découverte en 1887 par Hantzsch [3], le cycle thiazolique occupe une place importante dans la chimie des hétérocycles. Le noyau thiazole peut être considéré comme une structure privilégiée autour de laquelle se greffent d'autres groupements fonctionnels. Ces derniers ont montrés une large gamme d'activités pharmaceutiques (antivirales, antibactériennes, antifongiques et anticancéreuses). 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 [4].

Dans ce travail nous nous intéressons à un nouveau composé de synthèse de la famille des thiazolidinones. Notre choix s'est porté sur ce type de composés vu leur énorme potentiel que présentent dans plusieurs domaines tels que le domaine de biologie. Au cours de ce travail, nous allons déterminer la structure du composé $C_{21}H_{18}S_3N_2O_2$ à partir d'un spectre de diffraction des rayons X sur poudre en utilisant le logiciel EXPO 2014. Ensuite, les interactions intermoléculaires responsables de l'empilement moléculaire seront identifiées en déterminant la surface d'Hirshfeld.

Après une introduction générale, le mémoire se divise de quatre chapitres principaux en plus d'une conclusion générale.

1.1. La diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique qui permet d'effectuer une analyse rapide et non destructive d'un composé pur ou d'un mélange d'une ou de plusieurs phases cristallines [5]. Cette technique est donc très largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la chimie, la minéralogie, la biologie, l'archéologie, la pharmacologie, ...

1.2. Principe de diffraction des rayons X

L'analyse consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon, les rayons diffractés par une famille de plans réticulaires seront en phase et donneront lieu à une diffraction maximale et le faisceau résultant qui est capté par un détecteur. On obtient un spectre constitué de rayonnements diffractés en fonction de l'angle de réflexion ou angle de Bragg θ . Ce dernier est lié à la distance inter réticulaire des plans hkl par la loi de Bragg [6]:

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda$$

où n est l'ordre de diffraction (nombre entier), d (hkl) est la distance interréticulaire des plans (hkl), λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Le diffractogramme obtenu présente des pics successifs correspondant à des distances réticulaires d(hkl) et à des angles 2θ des phases cristallines contenus dans l'échantillon analysé. L'affectation de ces pics aux minéraux correspondants se fait par comparaison de ceux-ci avec les données fournies par les fichiers American Society for Testing and Materials (ASTM) [Brown et Brindly, 1980] connus actuellement sous le nom de PDF (powder diffraction file) [7].

Poudre cristalline :

Une poudre est constituée de microcristaux présentant idéalement toutes les orientations cristallines possibles. Il en résulte que l'espace réciproque observé pour un monocristal est projeté selon une seule dimension. L'image de diffraction d'une poudre formée d'une phase cristalline est constituée de cercles spécifiques de la phase. Un diffractogramme peut donc être considéré comme une empreinte digitale d'une phase cristalline.

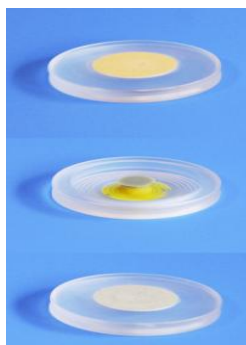


Figure 1.1. Échantillons de poudres sur différents supports



Figure 1.2. Échantillons sous atmosphère inerte

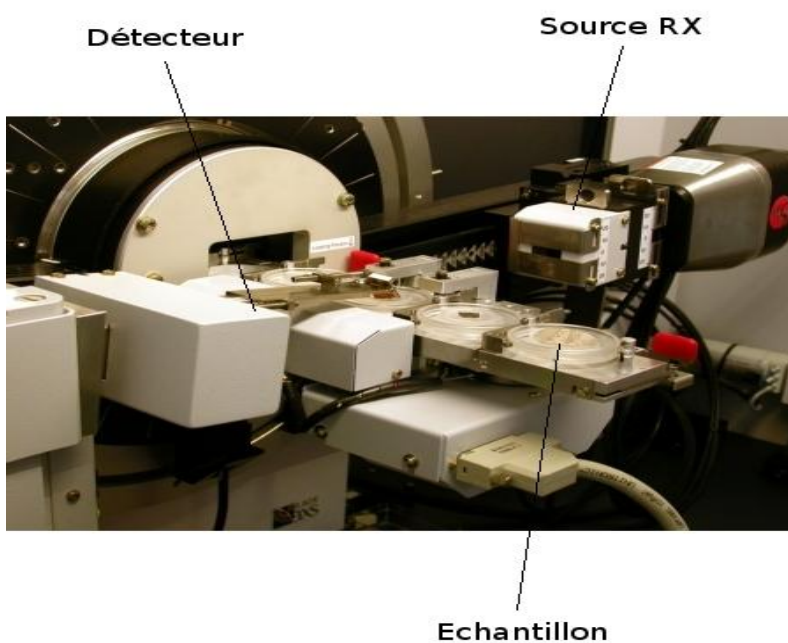


Figure 1.3. Diffractomètre de poudres

1.3. L'enregistrement des rayons X diffractés :

Les rayons X diffractés sont récupérés sous forme de nombre de coups par unité de temps. Ces coups de photons X obtenus peuvent être détectés par un ou plusieurs détecteurs. Ensuite, ils sont transformés en pics de diffraction qui ont des positions bien précises en angle 2θ (angle de diffraction). Et formant ce qu'on appelle le diffractogramme ou le diagramme de poudre.

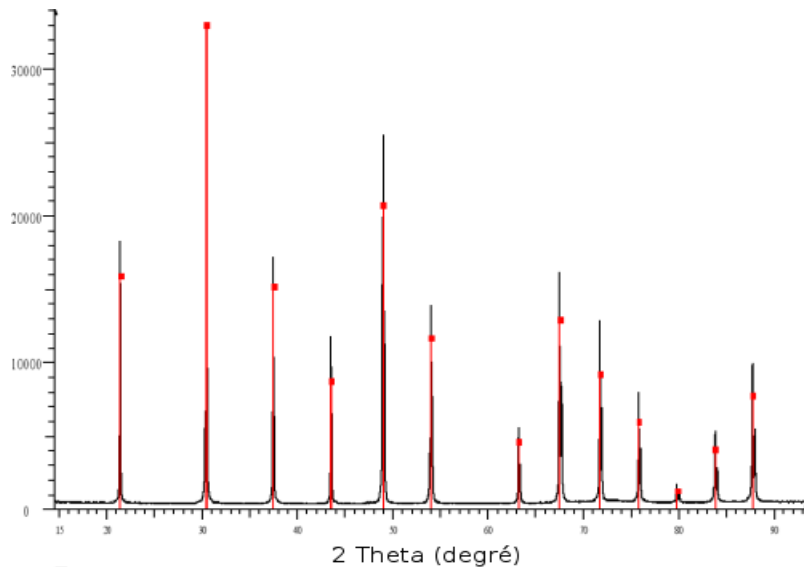


Figure 1.4. Exemple de diffractogramme sur poudre d'un composé pur. En noir la mesure et en rouge l'indexation par le composé de référence LaB6 qui permet d'identifier tous les pics.

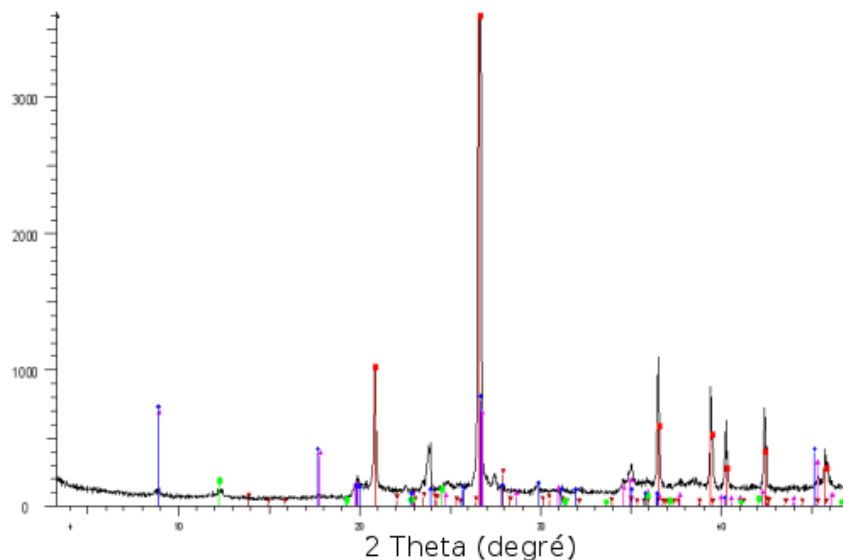


Figure 1.5. Exemple de diffractogramme sur poudre d'un mélange de phases. En noir la mesure et en couleur l'association de plusieurs diagrammes de référence (rouge : quartz SiO_2 ; violet : Muscovite $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})_{10}(\text{OH})_2$; bleu : Illite $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Al}_{10}(\text{OH})_2$; marron : albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; vert : lizardite $(\text{Al},\text{Mg})_3((\text{Si},\text{Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$

1.4. Intensité des pics de diffraction

L'intensité de rayons X diffractés comporte les informations essentielles pour déterminer : la nature des éléments chimiques, l'arrangement structurale, le positionnement atomique ou moléculaire dans la maille cristalline et les facteurs de déplacement atomiques (isotropes ou anisotropes). Cela peut s'effectuer moyennant d'un paramètre principal dans la théorie de la diffractométrie de rayons X, ce paramètre s'appelle le facteur de structure F_{hkl} . Pour chaque pic de diffraction le carré du module du facteur de structure est proportionnel à l'intensité intégrée de rayonnement X diffracté, c'est-à-dire, l'aire sous la courbe $I(\theta)$ ou l'aire en dessous d'un pic de diffraction. Cela s'exprime sous la forme suivante :

$$I_{hkl} = |F_{hkl}^2|$$

1.5. Analyse des données

- Identification/quantification de la phase cristalline
- Mesure de la taille moyenne du cristal, de la tension ou des effets de microtension dans les échantillons de densité globale et dans les échantillons de couche mince
- Quantification de l'orientation privilégiée (texture) dans les couches minces, dans les piles multicouches et dans les pièces fabriquées
- Détermination du ratio de matériaux cristallins par rapport aux matériaux amorphes dans les matériaux à densité globale et dans les échantillons à couche mince .

1.6. Paramètres de maille

La position des raies de diffraction est avant tout dépendante des paramètres de maille des phases cristallines présentes. La relation de Bragg permet de relier l'angle de diffraction 2θ d'une famille de plan (hkl) à la distance entre deux plans successifs de cette même famille d_{hkl} (Figure 1.6) .

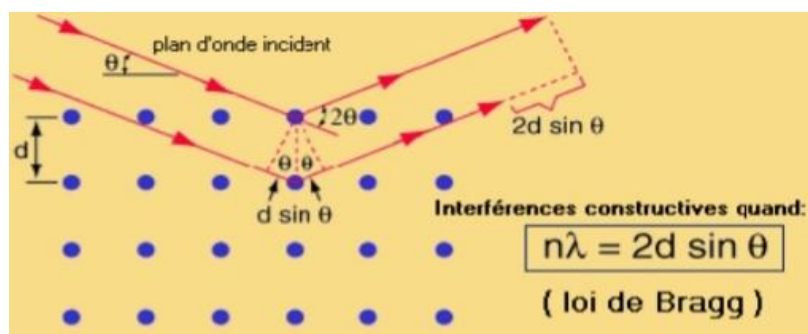


Figure 1.6 : Schéma de la loi de Bragg

Les paramètres de mailles linéaires et angulaires (a , b , c et α , β , γ) peuvent être déterminés à partir des positions des pics et inversement générer les raies connaissant ces paramètres. Une bonne précision sur la mesure de la position des raies de diffraction permettra d'obtenir une grande précision sur les paramètres de maille. Lorsque le diffractomètre est bien réglé (alignement des différents éléments de l'appareillage), l'affinement des paramètres de maille en fonction des positions des raies peut conduire à une précision sur les paramètres de maille inférieure au millième d'Angström, ce qui fait de la diffraction sur poudre l'outil le plus efficace pour la recherche précise des paramètres de maille.

1.7. Groupe d'espace

En fonction de l'arrangement particulier des atomes au sein de la maille cristalline (relations permettant à partir d'un atome, de retrouver un ou plusieurs autre(s) atome(s)), on attribue alors à cette structure son groupe d'espace. Ces positions entraînent des extinctions systématiques pour certaines familles de plans (hkl) (ces conditions portant sur les valeurs des termes hkl). Donc pour certains groupes d'espace, il existe des familles de raies d'intensité nulle. Ainsi, par exemple, la condition de réflexion $h+k+l = 2n+1$ (n nombre entier) d'intensité nulle, implique que l'on a une maille centrée.

Un examen attentif des extinctions systématiques permet de limiter le nombre de groupe d'espace possible lors de la recherche de la structure [8].

1.8. Résolution de structure

La résolution de la structure d'un nouveau matériau consiste à déterminer les positions des atomes dans la maille élémentaire constituant la molécule. Pour cela, il est nécessaire de tenir compte des paramètres linéaires et angulaires de la maille ainsi que le groupe d'espace et le système cristallin. Ensuite, un modèle structural doit être proposé en se basant sur la littérature. Le modèle structural doit être proche du modèle expérimental pour faciliter la procédure de résolution.

Détermination d'un modèle structural :

Le modèle structural est déterminé sur la base des techniques traditionnelles de résolution structurale utilisée avec des données du monocristal. Les méthodes directes et la fonction de Patterson permettent de trouver, au moins, les atomes lourds. Le modèle structural est ensuite complété par des synthèses de Fourier différence et des cycles d'affinement.

1.9. La méthode Rietveld

De nos jours, la méthode de Rietveld [9] est la méthode d'affinement la plus performante pour l'analyse des données de diffraction par les poudres. Cette méthode est basée sur la comparaison du spectre expérimental avec celui calculé en utilisant un modèle structural approché.

Principe

Le principe de l'algorithme de Rietveld est l'affinement de l'ensemble du diagramme de poudre pris comme la somme de toutes les composantes individuelles de Bragg hkl . L'intensité calculée par le programme est ajustée sur l'intensité observée grâce aux paramètres de maille qui définissent la position angulaire des raies et à un modèle structural approché permettant d'estimer l'intensité de chaque réflexion. Ainsi, la méthode de Rietveld exploite le diagramme dans sa globalité.

L'affinement de Rietveld s'opère après l'affinement de profil total dans lequel les valeurs des paramètres instrumentaux ont déjà été ajustées tels que le bruit de fond, la largeur à mi-hauteur des raies, le décalage de zéro, etc. En fait, le processus d'affinement tente de minimiser la fonction:

$$M = \sum w_i \cdot (Y_i - Y_{ci})^2$$

w_i est poids attribué à chaque intensité

Y_i est l'intensité observée

Y_{ci} est l'intensité calculée

L'affinement par la méthode de Rietveld de cette équation est basé sur une minimisation par moindres carrés.

Les paramètres à affiner sont listés ci-dessous:

- 1) le facteur d'échelle
- 2) le décalage du zéro du détecteur ou déplacement de l'échantillon
- 3) les paramètres de maille
- 4) les positions atomiques et le facteur de Debye-Waller global
- 5) les paramètres de fonction de profil et d'asymétrie
- 6) les facteurs d'occupation atomique
- 7) les paramètres thermiques isotropes individuels
- 8) les facteurs thermiques anisotropes individuels

1.10. Le programme EXPO

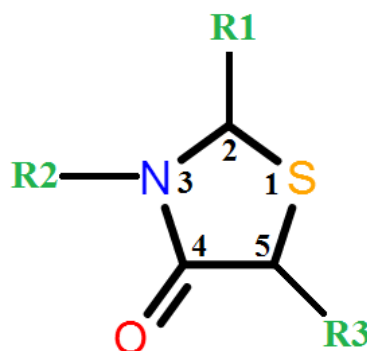
Pour réaliser ce travail, le logiciel EXPO version 2014 [10] a été utilisé. Ce logiciel a été élaboré par l'institut de cristallographie de Bari (Italie). Le programme EXPO est conçu pour résoudre la structure cristalline des matériaux en utilisant les données de diffraction des rayons X de poudre. Il contient aussi la méthode de Rietveld pour l'affinement de structure. Ce programme permet l'indexation du spectre, la détermination des paramètres de maille, la détermination du groupe d'espace, l'estimation des intensités intégrées des réflexions, la résolution de la structure et l'affinement du modèle par la technique de Rietveld.

L'exécution du programme EXPO nécessite la préparation de deux fichiers d'entrée, le fichier TH1.pow qui contient toutes les réflexions (position du pic (2θ) et intensité diffractée) et le fichier TH1.exp qui regroupe toutes les données cristallographiques et conditions de mesure (longueur d'onde, intervalle de 2θ , température, formule chimique, paramètres de maille, groupe d'espace, ...).

2.1. Introduction

Au cours des ces dernières années, les travaux des chercheurs se sont concentrés sur la synthèse des hétérocycles qui contiennent différents hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène [11-13], en raison de leur importance biologique. Un exemple de tels hétérocycles est le cycle thiazole .Il est non seulement présent dans le squelette de la vitamine B1 (Thiamine) et de la pénicilline mais aussi dans les structures de divers médicaments .

Parmi les dérivés du thiazole, les thiazolidinones et leurs dérivés attirent notre attention. Ces structures possèdent un large spectre d'applications dans le domaine pharmacologique et médicinal ,La structure de base des thiazolidinones selon l'IUPAC, est constituée d'un cycle à cinq chaînons contenant deux hétéroatomes, un atome de soufre en position 1 et un atome d'azote en position 3. Un groupement carbonyle est en position 4, et différents groupements chimiques peuvent se présenter comme substituant dans les positions 2, 3 et 5.



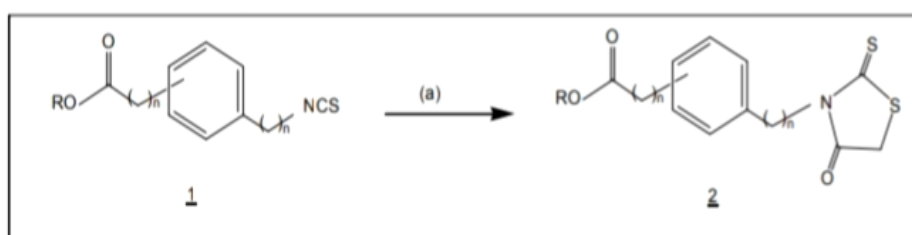
2.2. La synthèse de la thiazolidinone et ses dérivés :

Les dérivés des thiazolidinones ont été largement étudiées dans les années précédentes en raison de diverses applications biologiques qui sont attribuées à cette classe de composés. La conséquence de cet engouement est le grand nombre de méthodes de préparation de ces thiazolidinones qui s'est développé dans la littérature. Dans cette partie de mémoire nous allons présenter plusieurs méthodologies de synthèse conduisant aux thiazolidinones et leurs dérivés

Les dérivés des thiazolidinones sont décrits dans la littérature comme étant des composés dotés de propriétés pharmacologiques intéressantes à savoir : anticonvulsantes, antiviralesantibactériennes, antidiabétiques, inhibiteurs de la protéase NS3 de l'hépatite virale (HCV) et récemment inhibiteur de la PBP (Pénicilline-binding-proteïne).

1) Synthèse de thiazolidinones à partir d'isothiocyanates :

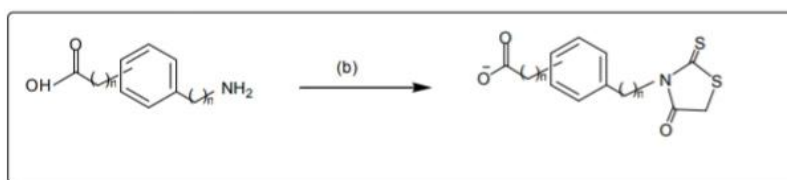
Deux méthodes ont été explorées pour la synthèse des N-Aryl thiazolidinones dérivées de la rhodanine. Le phénylisothiocyanate ou l'isothiocyanate benzylique (1), traités par le thioglycolate de méthyle en présence de la triéthylamine, donnent les rhodanines de la série (2). Un excès de styrène de la résine de la diméthylamine a été utilisé pour éliminer la quantité restante d'isothiocyanate. La purification se fait par recristallisation dans l'éthanol36 (schéma 6).



(a) méthyl thioglycolate, NEt_3 , CH_2Cl_2 , température ambiante.

Schéma 6 : Synthèse de thiazolidinones à partir d'isothiocyanates

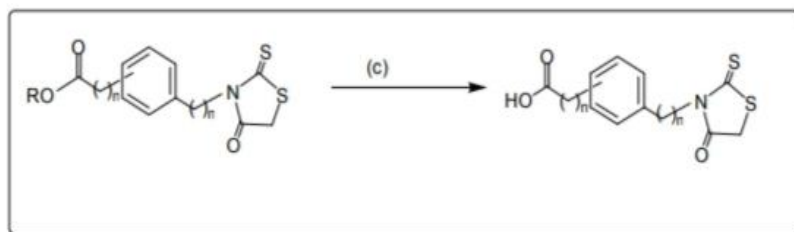
Une deuxième stratégie a été développée pour la synthèse des rhodanines en utilisant une grande variété d'amines. Les amines aromatiques acidifiées et traitées par le carbone de bis (carboxyméthyl) trithiocarbonate en présence du carbonate de sodium, conduise à des rhodanines (schéma7).



(b) bis(carboxyméthyl)trithiocarbonate, carbonate de sodium, eau

Schéma 7 : Condensation des amines avec le bis (carboxyméthyl) trithiocarbonate.

Les rhodanines obtenues dans la réaction (a) sont solubilisées dans l'acide acétique à chaud en présence de l'acide chlorhydrique. La fonction ester se transforme en acide carboxylique (schéma 8).

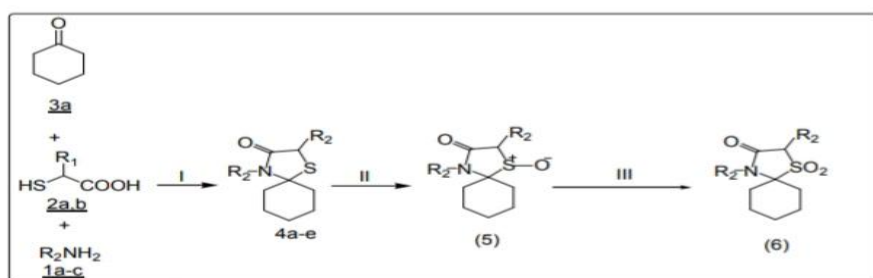


(c) : HCl/AcOH (1 : 1), reflux.

Schéma 8 : Hydrolyse des rhodanines.

2) Synthèse de thiazolidinones par condensation d'amines avec des dérivés carbonylés:

Dans des travaux récents Tumul³⁷ et son équipe ont décrit la synthèse de thiazolidinones à partir d'amines, de l'acide mercaptique et de la cyclohexanone avec le dicyclohexylecarbodiimide (DCC) dans le THF déshydraté. L'oxydation du composé obtenu dans la première étape par le réactif d'Oxone dans différentes conditions a donné le sulfoxyde (5) et la sulfone (6) (Schéma 9).



I : DCC, THF, température ambiante., 1 h.

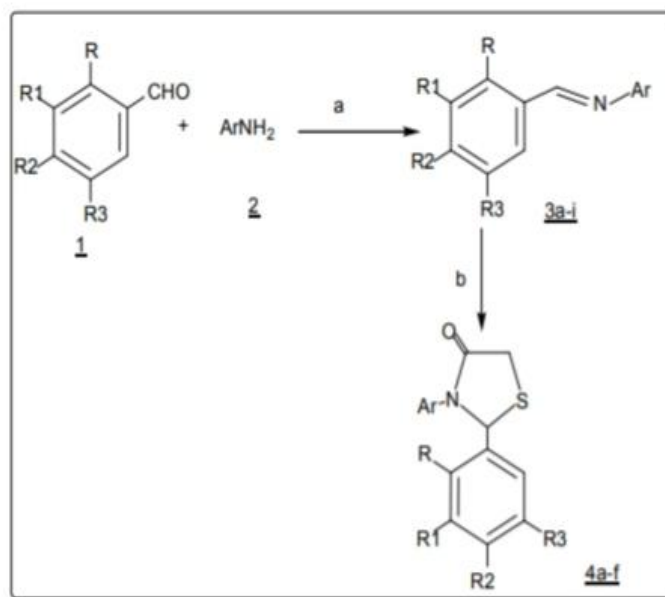
II : Oxone, MeOH/H₂O (1:1), -5 à 10°C, 1h

III : Oxone, MeOH/H₂O (1:1), 2h

Schéma 9 : Condensation d'amines avec des dérivés carbonylés.

Des thiazolidinones sont obtenues à partir de la réaction des benzylidèneanilines avec l'acide mercapto-acétique³⁸ sans utilisation de DCC. En effet de nouveaux 2,3-diaryl-1,3-thiazolidine-4-ones ont été préparés par une série de réactions : la condensation du carbonyle

et de l'amine se fait dans la première étape, suivie ensuite de l'addition du mercapto-acide (schéma 10).



a) MeOH/AcOH, b) SH-CH₂-COOH/ZnCl₂/dioxane

Schéma 10 : Les étapes de synthèse des arylidènes.

3) Synthèse des thiazolidinones impliquant l'acide α -halo-acétique et ses dérivés :

Cette synthèse consiste à préparer ces composés et leurs dérivés à partir de l'acide α -halo-acétique et ses dérivés ou des composés analogues. Cette cyclisation de l'acide α -halo-acétique et ses dérivés peut se faire par une grande variété de réactifs.

2.3. Les domaines d'applications des thiazolidinones :

Après la découverte de thiazolidinones, plusieurs travaux ont été réalisés sur la synthèse et l'étude des activités de ces matériaux. Un grand nombre de ces dérivés possèdent diverses propriétés pharmacologiques comme antiviral, antiparasitaire, antituberculeuse, antimicrobienne, anticonvulsante, anti-inflammatoire et analgésique.

2.3.1 Activité biologique

Les dérivés des thiazolidinones représentent une classe de composés de grand intérêt scientifique en raison de leurs propriétés chimiques et leurs activités pharmacologiques

polyvalentes et intéressantes telles que : antimicrobiennes , anti VIH, anticoncéreuse , Anticonvulsivant ,antibactériennes.

Les thiazolidinones suscitent l'intérêt des chercheurs et ouvrent de nouveaux horizons dans la lutte contre des maladies tels que l'allergie le cancer et le paludisme.

2.3.2 Activité optique non linéaire

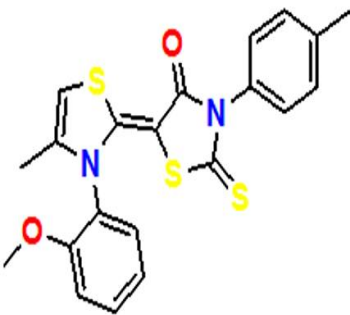
Au cours des dernières années, une attention particulière a été accordée aux matériaux optiques non linéaires organiques (ONL) en raison de leur application potentielle en technologie optoélectronique. Ces composés présentent une grande réponse non linéaire, un temps de commutation extrêmement rapide et des voies d'optimisation commodes par le génie moléculaire par rapport aux matériaux inorganiques connus en littérature tel que le KDP. Les dérivés des thiazolidinone sont ainsi prometteurs dans le domaine de l'optique non linéaire en raison de leurs applications dans le traitement du signal optique et le stockage d'informations.

2.3.3 Activité photovoltaïque

Les composés photovoltaïques organiques (OPV) ont également suscité un intérêt considérable ces dernières années car ils apparaissent comme des alternatives peu coûteuses par rapport aux dispositifs photovoltaïques semi-conducteurs conventionnels. Cependant, ils doivent encore améliorer leurs performances en termes d'efficacité et de durée de vie. Les composés organiques comportant le motif thiazolidinone et ses dérivés ont montré une activité photovoltaïque importante.

Le composé TH1

Dans ce travail nous nous intéresserons au composé organique TH1. Ce dernier est un dérivé des thiazolidinones connus pour leurs activités diverses. La détermination de la structure tridimensionnelle est une étape primordiale pour l'étude de l'activité de ce type de composés. Les détails du composé TH1 sont donnés ci-après.

Formule brute	Formule développée	Nomenclature chimique	Acronyme
$C_{21}H_{18}O_2N_2S_3$		2-thioxo-3N-(4-methylphenyl)-5-[4-methyl-3N'-(2-methoxyphenyl)thiazol-2(3H)-ylidene]-thiazolidin-4-one	TH1

Enregistrement des intensités diffractées

Le spectre de diffraction X sur poudres a été enregistré sur un diffractomètre de poudre Rigaku Rint-2500 au niveau de l'institut de cristallographie à Bari (Italie). L'acquisition des données du composé TH1 a été effectuée selon les conditions expérimentales regroupées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Conditions d'acquisition des données du composé TH1

Température	Ambiante
Type de radiation	Cu $K\alpha_1$
Longueur d'onde (Å)	1.54056
Domaine angulaire (θ°)	7-90
Pas de balayage (θ°)	0.02
Nombre de réflexions enregistrées	1014

Le spectre brut de diffraction des rayons X de poudre enregistré du composé TH1 est représenté sur la figure 1.

Le traitement des données de la diffraction des rayons X sur poudre a été effectué par le logiciel cristallographique EXPO 2014. La recherche des pics a permis d'identifier le spectre en déterminant la distance interréticulaire pour chaque pic ainsi que son intensité relative. Ces paramètres sont indispensables pour la détermination des paramètres de maille (a b c α β γ).

Les informations relatives aux pics de diffraction expérimentaux sélectionnés (position angulaire 2θ , distance inter-réticulaire d_{hkl} , intensité relative et largeur à mi-hauteur FWHM) sont regroupés dans le tableau 3.2.

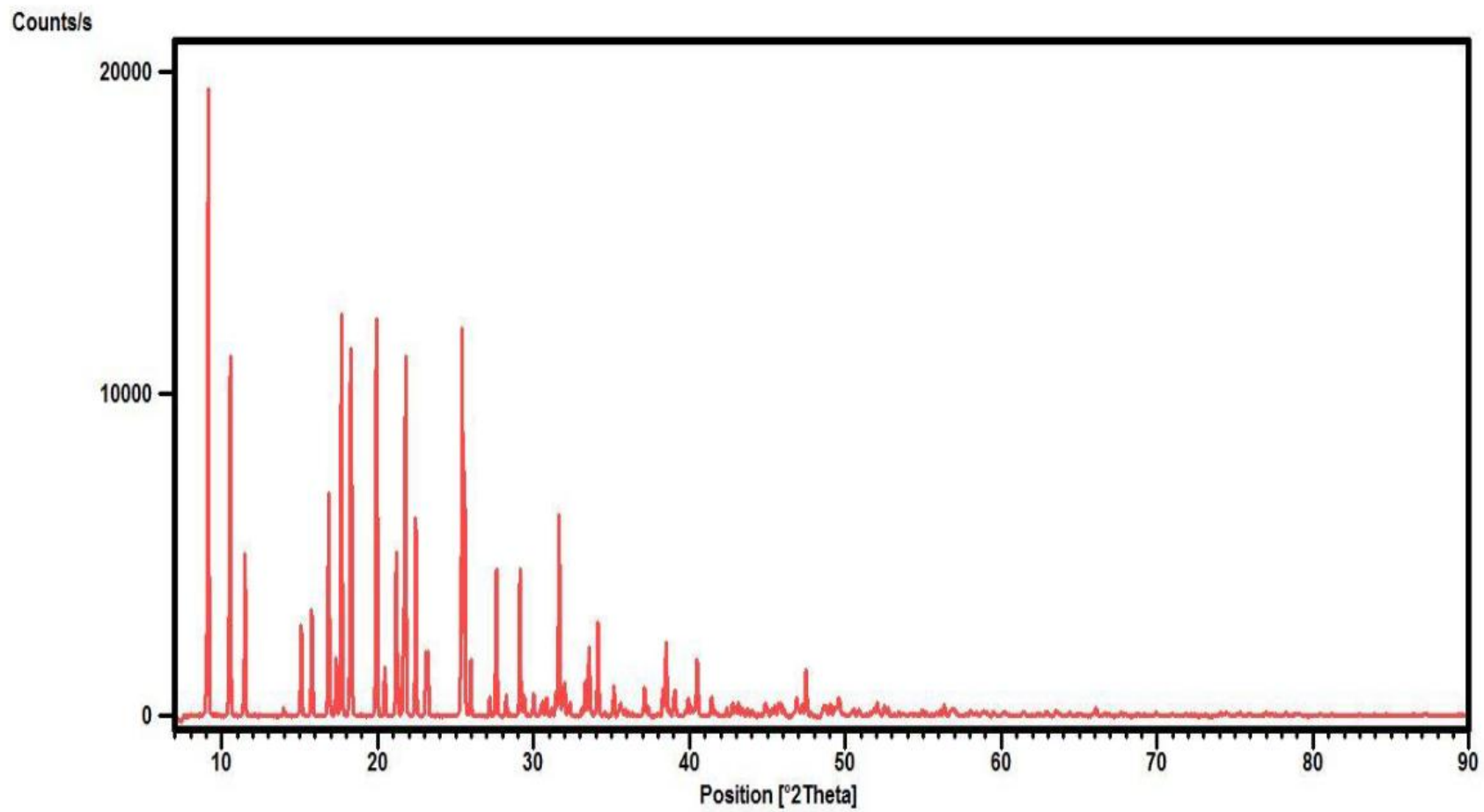


Figure 3.1. Spectre de diffraction X du composé TH1.

Tableau 3.2. Liste des pics de diffraction X du composé TH1

2θ (°)	d_{hkl} (Å)	FWHM	100.*I/I_{max}
9.139	9.66865	0.0908	100
10.54	8.38675	0.0908	57.82
11.481	7.70107	0.0869	25.95
15.1	5.86251	0.0952	14.49
15.78	5.61127	0.0931	17.09
16.86	5.25419	0.0896	35.78
17.339	5.11015	0.0866	9.24
17.679	5.01257	0.0925	64.5
18.261	4.85405	0.1055	59.1
19.921	4.45329	0.087	63.83
20.46	4.3372	0.09	7.91
21.181	4.19113	0.0937	25.71
21.679	4.09593	0.1116	3.63
21.799	4.07366	0.0954	56.5
22.44	3.95868	0.0853	31.93
23.1	3.84711	0.1028	9.71
23.221	3.82738	0.1077	10.03
25.42	3.50101	0.0943	52.97
25.562	3.4819	0.102	28.88
25.979	3.42691	0.0878	8.97
27.199	3.27592	0.0805	3.14
27.619	3.22702	0.0955	23.76
28.24	3.15745	0.0839	3.27
29.12	3.06401	0.0879	23.32
29.381	3.03737	0.108	2.76
30	2.97613	0.1096	3.57
30.56	2.92289	0.1109	2.28
30.841	2.89685	0.11	2.62
31.44	2.84305	0.1009	2.65
31.64	2.8255	0.0988	31
32	2.79456	0.137	4.79
32.34	2.76594	0.0983	1.95
33.32	2.6868	0.1029	4.76
33.561	2.66802	0.1086	10.36
34.121	2.62551	0.1089	14.97
35.16	2.55029	0.1059	4.91
35.561	2.52247	0.1216	1.91
37.12	2.41999	0.1187	4.25
38.28	2.34928	0.1036	3.37
38.5	2.33637	0.1128	10.64
39.06	2.30415	0.1466	4.06
39.94	2.25541	0.1164	2.33
40.501	2.22546	0.1175	8.63
41.42	2.17818	0.1116	2.89
42.78	2.11201	0.119	1.72
43.14	2.09522	0.143	1.65
44.88	2.01792	0.1603	2.05
45.727	1.9825	0.1326	1.77
45.86	1.97706	0.2657	1.99

46.88	1.9364	0.1431	2.45
47.48	1.91333	0.127	6.97
48.64	1.87035	0.2349	1.59
49.018	1.85682	0.1406	1.62
49.58	1.83709	0.1732	2.34
52.042	1.75583	0.1539	1.72
56.341	1.63162	0.1298	1.76

Les résultats de l'indexation des pics de diffraction caractérisant le diagramme du composé TH1 (indices de Miller de chaque réflexion (hkl), position angulaire de chaque pic de diffraction de diffractogramme calculé et de diffractogramme observé ainsi que le décalage angulaire entre ces deux diffractogrammes) sont regroupés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3. Indexation du spectre de diffraction du composé TH1

$2\theta_{\text{obs}} (^{\circ})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I_{obs}	h	k	l	$2\theta_{\text{cal}} (^{\circ})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	$\Delta 2\theta (^{\circ})$
9.139	9.66865	100	2	0	0	9.141	9.66686	-0.002
10.54	8.38675	57.82	0	0	2	10.544	8.38354	-0.004
11.481	7.70107	25.95	1	0	-2	11.489	7.69537	-0.008
15.1	5.86251	14.49	0	1	1	15.094	5.86497	0.006
15.78	5.61127	17.09	1	1	-1	15.775	5.613	0.005
16.86	5.25419	35.78	2	1	0	16.861	5.2541	-0.001
17.339	5.11015	9.24	3	0	-2	17.334	5.11151	0.005
17.679	5.01257	64.5	0	1	2	17.669	5.01553	0.01
18.261	4.85405	59.1	1	1	-2	18.255	4.85575	0.006
19.921	4.45329	63.83	2	1	-2	19.922	4.4531	-0.001
20.46	4.3372	7.91	3	1	-1	20.458	4.33763	0.002
21.181	4.19113	25.71	0	0	4	21.185	4.19031	-0.004
21.679	4.09593	3.63	1	0	-4	21.676	4.09643	0.003
21.799	4.07366	56.5	1	1	-3	21.789	4.07551	0.01
22.44	3.95868	31.93	3	1	-2	22.439	3.95897	0.001
23.1	3.84711	9.71	2	0	-4	23.104	3.84645	-0.004
23.221	3.82738	10.03	2	1	-3	23.212	3.82884	0.009

Tableau 3.3. (Suite)

$2\theta_{\text{obs}} (^{\circ})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I_{obs}	h	k	l	$2\theta_{\text{cal}} (^{\circ})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	$\Delta 2\theta (^{\circ})$
25.42	3.50101	52.97	3	1	-3	25.419	3.50117	0.001
25.562	3.4819	28.88	0	1	4	25.562	3.48194	0
25.979	3.42691	8.97	1	1	-4	25.975	3.42751	0.004
27.199	3.27592	3.14	2	1	-4	27.19	3.27701	0.009
27.619	3.22702	23.76	5	1	-1	27.614	3.22765	0.005
28.24	3.15745	3.27	4	1	-3	28.24	3.15753	0
29.12	3.06401	23.32	3	1	-4	29.115	3.0646	0.005
29.381	3.03737	2.76	1	2	-1	29.372	3.03827	0.009
30	2.97613	3.57	2	2	0	29.988	2.97726	0.012
30.56	2.92289	2.28	1	1	-5	30.575	2.9215	-0.015
30.841	2.89685	2.62	1	2	-2	30.82	2.89882	0.021
31.44	2.84305	2.65	5	0	-4	31.441	2.8429	-0.001
31.64	2.8255	31	2	1	-5	31.626	2.82672	0.014
41.42	2.17818	2.89	2	1	-7	41.4	2.17915	0.02
42.78	2.11201	1.72	3	1	-7	42.753	2.1133	0.027
43.14	2.09522	1.65	0	0	8	43.149	2.09478	-0.009
44.88	2.01792	2.05	7	1	-5	44.87	2.01837	0.01
45.727	1.9825	1.77	2	3	-2	45.752	1.98151	-0.025
45.86	1.97706	1.99	1	1	-8	45.878	1.97633	-0.018
46.88	1.9364	2.45	5	1	-7	46.876	1.93657	0.004
47.48	1.91333	6.97	4	2	-6	47.46	1.9141	0.02
48.64	1.87035	1.59	3	3	-3	48.639	1.8704	0.001
49.018	1.85682	1.62	7	2	-4	49.022	1.85667	-0.004
49.58	1.83709	2.34	4	1	-8	49.551	1.83809	0.029
52.042	1.75583	1.72	2	1	-9	52.054	1.75543	-0.012
56.341	1.63162	1.76	7	3	2	56.324	1.63206	0.017

Détermination des paramètres de maille :

Après indexation du spectre, l'étape suivante est la détermination des paramètres de maille de la structure du composé TH1. Ces paramètres sont déterminé par le programme EXPO 2014. Le programme est utilisé pour l'analyse cristallographique qui consiste à résoudre la relation :

$$d_{hkl} = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$$

d_{hkl} : sont les distances interréticulaires déterminées précédemment en utilisant la loi de Bragg.

hkl : sont les indices de Miller.

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$: sont les paramètres de maille cristalline.

En utilisant le programme NTREOR implémenté dans le logiciel EXPO2014, la maille cristalline trouvée pour le composé TH1 est donnée ci-dessous (M20= 13).

Paramètres de maille	$A = 16.768(6) \text{ \AA}$
	$b = 6.254(18) \text{ \AA}$
	$c = 19.343(6) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 90^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volume de maille	$V = 2\,028.509(11) \text{ \AA}^3$

Détermination de nombre de motifs par maille (Z) :

Le nombre de motifs contenu dans la maille cristalline est calculé généralement par le rapport entre la masse de la maille et la masse du motif cristallin. Cette relation peut s'écrire sous la forme suivante:

$$Z = \rho V N / M$$

ρ est la masse volumique du cristal.

V est le volume de la maille cristalline.

N est le nombre d'Avogadro.

M est la masse molaire moléculaire.

La multiplicité de la maille cristalline du composé étudié a été obtenue par EXPO 2014 en calculant le rapport entre le volume de la maille cristalline et le volume moléculaire. Cela nécessite la connaissance de la formule chimique du composé étudié pour que le volume de la maille (volume occupé par les molécules) soit proche autant que possible au volume de la maille cristalline calculé par les paramètres cristallographiques trouvés précédemment.

D'autre part, le volume de la maille cristalline est calculé par:

$$V = abc \sqrt{(1 - \cos 2\alpha - \cos 2\beta - \cos 2\gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}$$

Avec a, b et c sont les longueurs des arêtes de la maille cristalline.

α, β et γ sont les paramètres angulaires de la maille cristalline

Dans le cas d'un système orthorhombique, cette expression est réduite à: $V = abc$

Les valeurs des paramètres volumiques de la maille cristalline du composé TH1 sont illustrées dans le tableau ci-dessous:

Tableau 3.4. Caractéristiques volumiques de la maille cristalline du matériau TH1

Masse volumique (g/cm ³)	Volume moléculaire (Å ³)	Volume de contenu de la maille cristalline (Å ³)	Volume de la maille cristalline (Å ³)
1.396	504.69	2018.76	2028.934

En utilisant l'équation précédente, les résultats montrent que le composé TH1 de formule chimique C₂₁H₁₈O₂N₂S₃ comporte quatre molécules par maille cristalline (Z=4).

Détermination du groupe d'espace

D'après les résultats des paramètres de maille le composé TH1 cristallise dans le système cristallin orthorhombique. En outre, l'examen du fichier contenant les réflexions (hkl) ainsi les conditions d'extinctions systématiques permettront d'identifier les différents éléments de symétrie formant le groupe d'espace de ce composé. Cette étape est effectuée à l'aide de la recherche des groupes d'espace probables et compatibles avec la symétrie de la structure cristalline proposée lors de l'indexation. L'examen du fichier hkl a permis de trouver un plan de glissement "c", un plan de glissement "a" et un axe de rotation hélicoïdal "2₁". A la fin de cette étape, le groupe d'espace correspondant à la structure du composé TH1 est le Pca2₁.

Résolution structurale

Toutes les informations trouvées précédemment ont été utilisées pour la résolution de la structure moléculaire du composé TH1 en utilisant le logiciel EXPO 2014. A noter que pour les composés organiques, les méthodes directes sont adéquates pour résoudre le problème de la phase du facteur de structure. Pour résoudre la structure à partir d'un spectre de diffraction X de poudres, les méthodes suivantes doivent être prises en considération :

- La méthode de BAIL : pour extraire des intensités intégrées .
- La méthode de WELSON : pour normaliser la méthode de BAIL .
- Le polynôme de Chebyshev : décrit le fond continu .
- La fonction de Pearson : pour déterminer les paramètres de profil .

Ces calculs ont été utilisés pour reconstruire un autre diffractogramme appelé le diffractogramme simulé ou calculé. Ensuite, à l'aide de l'affinement de Le Bail et afin d'obtenir le modèle structural, les paramètres de maille ainsi que les paramètres de profil ont été affinés en ajustant le diffractogramme observé par rapport au diffractogramme calculé.

La résolution de la structure du composé TH1 a permis d'avoir les paramètres de position des différents atomes de la molécule. Ces positions sont regroupées dans le tableau 3.5. La structure finale est obtenue en utilisant l'affinement avec la méthode de Rietveld.

Tableau 3.5. Coordonnées fractionnaires et paramètres de déplacement isotropes des atomes de la molécule TH1

Atomes	x	y	z	U_{iso}
S1	0.1736(9)	-0.0855(17)	0.5517(8)	0.075(3)
S2	0.1417(7)	0.171(2)	0.4246(8)	0.060(3)
S3	0.3015(6)	0.467(2)	0.2661	0.051(3)
O1	0.3526(14)	0.173(5)	0.3625(12)	0.071(7)
C11	0.242(2)	0.663(9)	0.226(3)	0.060(10)
H11	0.2633	0.7757	0.1959	0.0725
N1	0.2836(18)	0.036(5)	0.456(2)	0.044(8)
N2	0.148(2)	0.471(6)	0.2875(16)	0.084(10)
C5	0.415(2)	-0.370(5)	0.5407(18)	0.044(9)
H5	0.4168	-0.5247	0.5476	0.0523
O2	0.0644(13)	0.140(4)	0.2588(13)	0.032(7)
C9	0.218(2)	0.231(6)	0.365(2)	0.010(9)
C1	0.348(3)	-0.060(8)	0.494(2)	0.033(10)
C19	0.024(3)	0.268(7)	0.304(2)	0.053(11)
C17	-0.083(2)	0.411(5)	0.372(2)	0.074(12)
H17	-0.1372	0.3987	0.3906	0.0891
C4	0.474(2)	-0.239(5)	0.5675(17)	0.057(11)
C14	0.070(3)	0.448(7)	0.318(2)	0.067(11)
C13	0.0931(18)	0.755(5)	0.2102(18)	0.022(9)
H13	0.0840	0.8800	0.2349	0.0335
H13A	0.0485	0.6672	0.2129	0.0335
H13B	0.1032	0.7883	0.1641	0.0335
C2	0.408(2)	0.070(6)	0.521(2)	0.057(10)
H2	0.4057	0.2254	0.5140	0.0681
C3	0.471(2)	-0.019(8)	0.558(2)	0.056(10)
H3	0.5129	0.0723	0.5766	0.0671
C10	0.216(2)	0.384(8)	0.313(2)	0.048(11)
C15	0.039(2)	0.610(7)	0.359(2)	0.066(10)
H15	0.0712	0.7367	0.3697	0.0796
C18	-0.052(3)	0.250(5)	0.330(2)	0.049(11)
H18	-0.0844	0.1227	0.3202	0.0583
C6	0.352(3)	-0.280(8)	0.504(3)	0.105(13)

Tableau 3.5. (suite)

Atomes	x	y	z	U _{iso}
H6	0.3096	-0.3715	0.4850	0.1260
C20	0.021(2)	-0.027(7)	0.224(2)	0.053(11)
H20	0.0556	-0.1016	0.1954	0.0790
H20A	-0.0197	0.0328	0.1984	0.0790
H20B	-0.0001	-0.1197	0.2570	0.0790
C12	0.165(3)	0.639(7)	0.240(3)	0.074(10)
C16	-0.038(3)	0.592(7)	0.386(2)	0.100(12)
H16	-0.0594	0.7056	0.4153	0.1198
C7	0.291(3)	0.157(11)	0.394(3)	0.113(15)
C8	0.208(3)	0.034(7)	0.481(2)	0.125(14)
C21	0.549(2)	-0.342(6)	0.596(3)	0.093(12)
H21	0.5400	-0.3810	0.6420	0.1392
H21A	0.5906	-0.2443	0.5942	0.1392
H21B	0.5614	-0.4621	0.5704	0.1392

Affinement de la structure : Méthode de Rietveld

Après l'obtention de la structure préliminaire par le programme EXPO 2014, l'affinement de la structure se réalise par la méthode de Rietveld, en ajustant le digramme calculé au diagramme expérimental.

Pendant l'affinement de Rietveld, l'évaluation du modèle structural, de l'écart entre le diagramme calculé et celui observé et les paramètres de confiance ont été suivis à l'aide de l'interface graphique du programme EXPO 2014. Le tableau 3.6 montre la variation des facteurs de confiance en fonction du type d'affinement effectué. L'affinement est achevé lorsque le profil observé et le profil calculé sont presque identiques et la structure moléculaire la plus proche a été obtenue. La comparaison entre le diagramme expérimental et celui calculé à partir du modèle structural trouvé dans l'étape précédente (l'étape de la résolution structurale) ainsi que l'écart entre ces deux diagrammes sont illustrés dans la figure III.2.

Tableau 3.6. Évaluation de la qualité de l'affinement Rietveld

Type d'affinement	Qualité de l'affinement de profil		Qualité de l'affinement du modèle structural	
	R _P	R _{WP}	R _B	R _F
Fond continu	6.431	11.645	12.127	11.353
Décalage de zéro	5.675	9.187	12.103	11.377
Paramètres de maille	5.642	9.121	12.041	11.310
Paramètres de profil	4.891	6.039	11.873	10.928
Orientation préférentielle	4.477	5.990	11.657	9.813
Coordonnées atomiques	4.385	5.627	8.501	9.201
Facteur d'agitation	4.217	5.591	7.356	8.922
Facteur d'échelle	3.904	5.583	6.688	8.851

La fiabilité de la structure cristalline du matériau cristallin TH1 a été estimée par les facteurs de confiance cités précédemment. En plus de ces facteurs, l'accord entre le diagramme observé et celui calculé illustrés dans la figure 3.2 est suffisant pour conclure que la structure résolue est la bonne structure.

L'affinement Rietveld conduit aux résultats regroupés dans le tableau 3.7. Cet affinement a permis d'obtenir la structure cristalline du composé TH1 représentée sur la figure 3.3.

Tableau 3.7. Récapitulatif des principaux résultats de l'affinement de Rietveld du matériau TH1

Facteurs d'accord de profil	$R_P=3.904$, $R_{WP}=5.583$, $R_{EXP}=2.930$, $\chi^2=3.375$
Facteurs d'accord de structure	$R_B=6.688$, $R_F=8.851$,

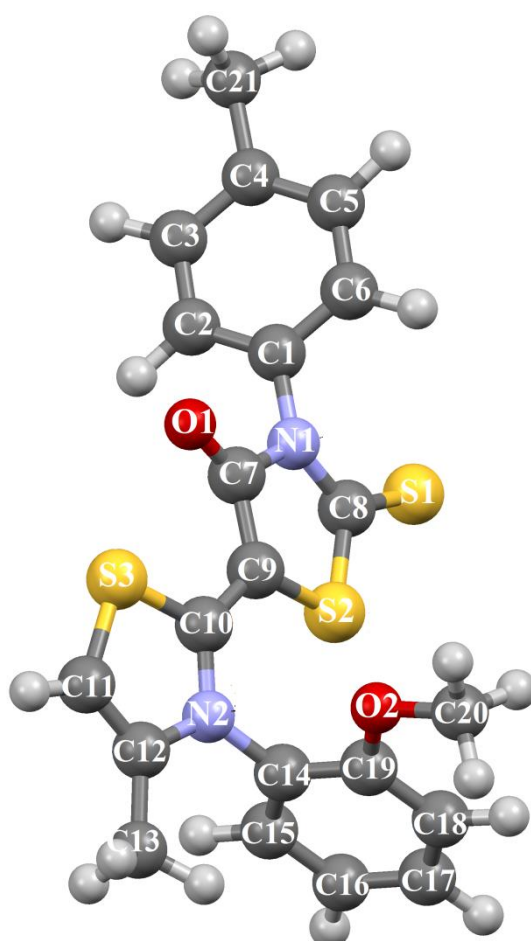


Figure 3.3. Structure cristalline de TH1 obtenue par diffraction X de poudres

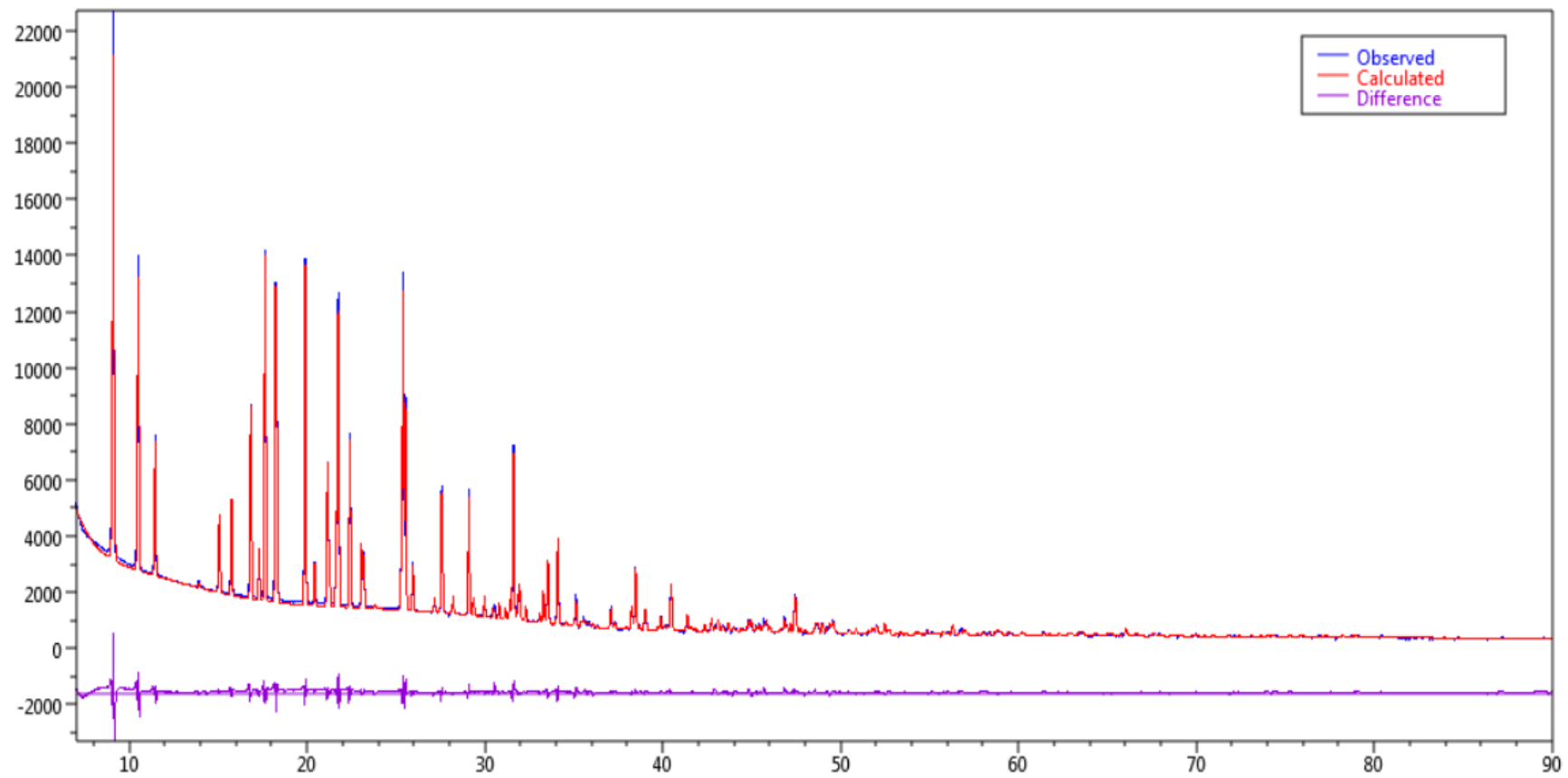


Figure 3.2. Diagramme de poudre affiné du composé TH1

Description de la structure moléculaire

La géométrie tridimensionnelle de TH1 comporte quatre cycles organiques (un cycle thiazoline, un cycle rhodanine, un cycle toluène et un cycle méthoxyphényle) reliés entre eux par des liaisons covalentes. Dans cette partie, nous allons discuter certaines valeurs des paramètres géométriques caractérisant cette structure moléculaire déterminée par les données de la diffraction des rayons X. Les détails sur les valeurs des distances interatomiques, des angles de valence et des angles dièdres sont indiquées dans les tableaux 3.8, 3.9 et 3.10 respectivement.

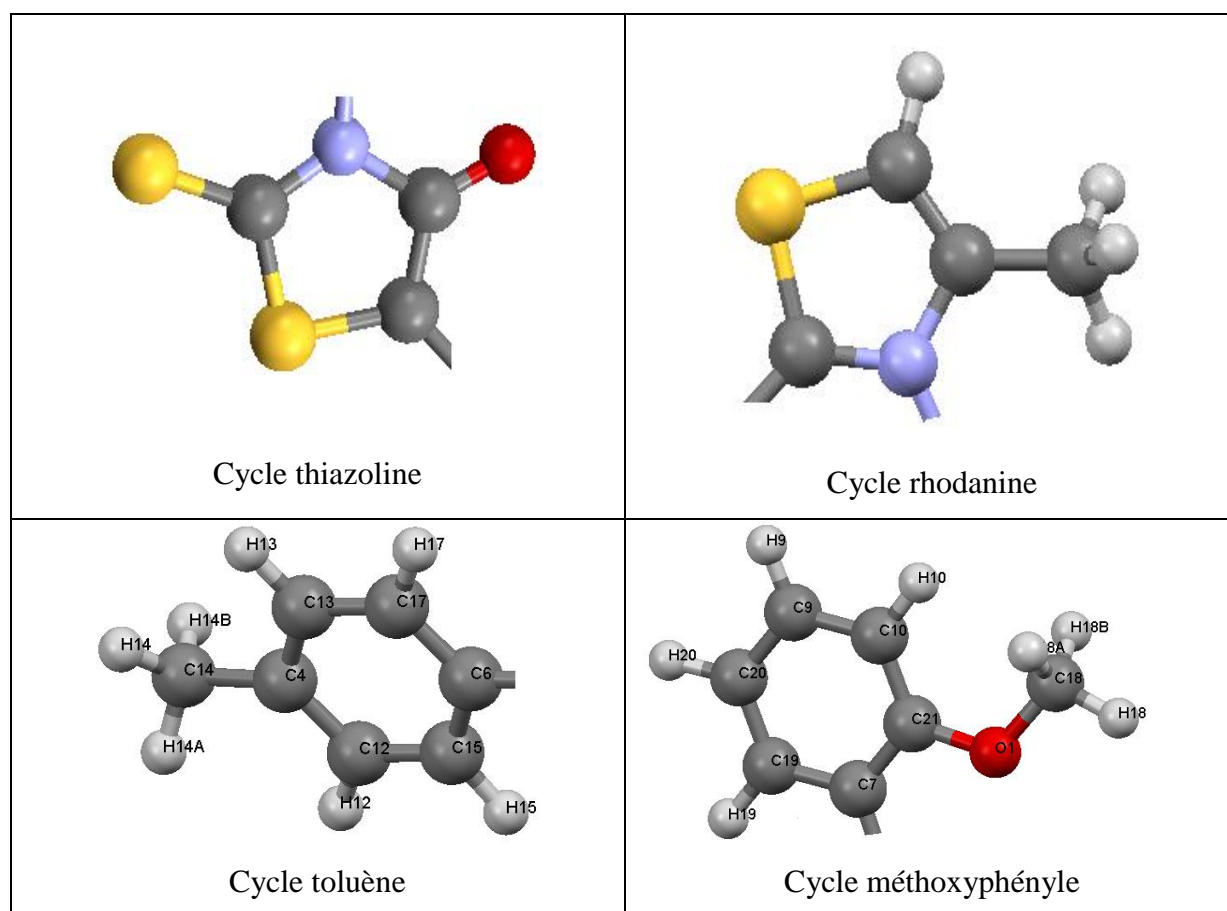


Tableau 3.8. Distances interatomiques de la molécule TH1 obtenues par diffraction X

Atomes	Distances (Å)
S3–C11	1.758(6)
S3–C10	1.774(4)
S2–C9	1.756(4)
S2–C8	1.777(5)
S1–C8	1.653(5)
O1–C7	1.204(6)
C11–C12	1.339(6)

N1–C1	1.444(6)
N1–C7	1.417(7)
N1–C8	1.366(6)
N2–C14	1.441(6)
N2–C10	1.361(6)
N2–C12	1.420(6)
C5–C4	1.390(5)
C5–C6	1.390(6)
O2–C19	1.359(5)
O2–C20	1.431(6)
C9–C10	1.389(6)
C9–C7	1.429(7)
C1–C2	1.390(6)
C1–C6	1.389(7)
C19–C14	1.389(6)
C19–C18	1.390(7)
C17–C18	1.390(5)
C17–C16	1.390(6)
C4–C3	1.389(6)
C4–C21	1.516(5)
C14–C15	1.390(6)
C13–C12	1.516(5)
C2–C3	1.390(6)
C15–C16	1.389(7)

Tableau 3.9. Angles de valence de la molécule TH1 obtenus par diffraction X

Atomes	Angle (°)
C11–S3–C10	88.6(2)
S3–C11–C12	112.3(4)
S3–C10–N2	111.9(3)
S3–C10–C9	124.1(3)
C9–S2–C8	93.2(2)
S2–C9–C10	127.5(3)
S2–C9–C7	107.4(3)
S2–C8–S1	120.8(3)
S2–C8–N1	110.6(3)
S1–C8–N1	128.5(3)
O1–C7–N1	123.4(5)
O1–C7–C9	120.7(5)
C11–C12–N2	114.1(4)
C11–C12–C13	129.2(4)
C1–N1–C7	125.8(4)
C1–N1–C8	120.9(3)
N1–C1–C2	119.3(3)
N1–C1–C6	120.7(5)
C7–N1–C8	113.1(4)
N1–C7–C9	115.2(5)
C14–N2–C10	124.9(3)

C14–N2–C12	121.1(3)
N2–C14–C19	119.7(3)
N2–C14–C15	120.2(4)
C10–N2–C12	111.4(3)
N2–C10–C9	123.7(4)
N2–C12–C13	116.5(3)
C4–C5–C6	120.0(3)
C5–C4–C3	120.0(3)
C5–C4–C21	119.1(3)
C5–C6–C1	120.0(6)
C19–O2–C20	118.5(3)
O2–C19–C18	130.2(3)
O2–C19–C14	109.6(4)
C10–C9–C7	121.6(4)
C2–C1–C6	120.0(5)
C1–C2–C3	120.0(3)
C14–C19–C18	120.0(4)
C19–C14–C15	120.0(5)
C19–C18–C17	120.0(4)
C18–C17–C16	120.0(4)
C17–C16–C15	120.0(4)
C3–C4–C21	120.1(3)
C4–C3–C2	120.0(4)
C14–C15–C16	120.0(5)

Tableau 3.10. Angles dièdres de la molécule TH1 obtenus par la diffraction X

Atomes	Angles dièdres (°)
C10-S3-C11-C12	-9.0
C11-S3-C10-N2	12.27
C11-S3-C10-C9	-173.9
C8-S2-C9-C10	-162.8
C8-S2-C9-C7	-4.2
C9-S2-C8-S1	-176.6
C9-S2-C8-N1	0.5
S3-C11-C12-N2	3.9
S3-C11-C12-C13	-172.3
C7-N1-C1-C2	60.7
C7-N1-C1-C6	-118.8
C8-N1-C1-C2	-113.1
C8-N1-C1-C6	67.3
C1-N1-C7-O1	8.1
C1-N1-C7-C9	178.4
C8-N1-C7-O1	-177.6
C8-N1-C7-C9	-7.3

C1-N1-C8-S2	178.1
C1-N1-C8-S1	-5.0
C7-N1-C8-S2	3.5
C7-N1-C8-S1	-179.6
C10-N2-C14-C19	-83.8
C10-N2-C14-C15	99.1
C12-N2-C14-C19	115.7
C12-N2-C14-C15	-61.3
C14-N2-C10-S3	-174.5
C14-N2-C10-C9	11.6
C12-N2-C10-S3	-12.4
C12-N2-C10-C9	173.8
C14-N2-C12-C11	168.5
C14-N2-C12-C13	-14.6
C10-N2-C12-C11	5.5
C10-N2-C12-C13	-177.5
C6-C5-C4-C3	-0.13
C6-C5-C4-C21	-169.3
C4-C5-C6-C1	0.1
C20-O2-C19-C14	-164.9
C20-O2-C19-C18	9.3
S2-C9-C10-S3	167.8
S2-C9-C10-N2	-19.0
C7-C9-C10-S3	12.1
C7-C9-C10-N2	-174.8
S2-C9-C7-O1	177.8
S2-C9-C7-N1	7.2
C10-C9-C7-O1	-22.2
C10-C9-C7-N1	167.2
N1-C1-C2-C3	179.9
C6-C1-C2-C3	-0.4
N1-C1-C6-C5	179.7
C2-C1-C6-C5	0.2
O2-C19-C14-N2	-1.6
O2-C19-C14-C15	175.4
C18-C19-C14-N2	-176.6
C18-C19-C14-C15	0.5
O2-C19-C18-C17	-175.1
C14-C19-C18-C17	-1.3
C16-C17-C18-C19	1.7
C18-C17-C16-C15	-1.3
C5-C4-C3-C2	-0.1
C21-C4-C3-C2	168.9
N2-C14-C15-C16	177.1
C19-C14-C15-C16	0.0
C1-C2-C3-C4	0.4
C14-C15-C16-C17	0.4

L'activité des dérivés de thiazolidinones est liée à la présence d'un cycle thiazolique au minimum dans la structure. Le composé TH1 contient deux hétérocycles thiazoliques dans sa structure. Les deux hétérocycles sont liés entre eux par une double liaison C9=C10 de longueur 1.33 Å. D'après les résultats des paramètres géométriques, les deux hétérocycles thiazoliques sont relativement dans le même plan. Cette planéité est confirmée par les angles dièdres suivants : S2-C9-C10-N2, C7-C9-C10-S3 S2-C9-C10-S3 et C7-C9-C10-N2.

Pour les angles de valence des deux cycles thiazoliques, la valeur moyenne de l'angle de type C-S-C est de 90° et les angles de type S-C-C et S-C-N sont de 110° ainsi que les angles de type C-C-N et C-N-C sont aux alentours de 110°.

En général, les paramètres géométriques de la molécule de TH1 obtenus par diffraction des rayons X de poudres sont du même ordre que la littérature [14,15].

Interactions intermoléculaires (liaison 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. Elle est caractérisée par un angle où l'atome d'hydrogène occupe le sommet de cet angle. Ce type de liaison existe à cause des différences d'électronégativité entre les différents atomes constitués les molécules.

Les Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène du composé TH1 est rapportées dans le tableau 4.1 et représentées dans la figure 4.1.

Tableau 4.1. Liaisons hydrogènes dans la structure cristalline de TH1

D—H...A	D—H (Å)	H—A (Å)	D—A (Å)	D—H...A (°)	Symétrie
C17—H17...S3	0.98	2.75	2.92	90.07	x+1/2, -y, z
C3—H3...S1	0.97	2.74	3.46	131.48	x+1/2, -y, z
C21—H21A...S1	0.93	2.62	3.5	158.32	x+1/2, -y, z
C18—H18...O1	0.98	2.28	3.15	147.54	x+1/2, -y, z
C16—H16...O1	0.97	1.95	2.39	104.92	x+1/2, -y, z
C13—H13...O2	0.93	1.72	2.63	164.61	x, y, z

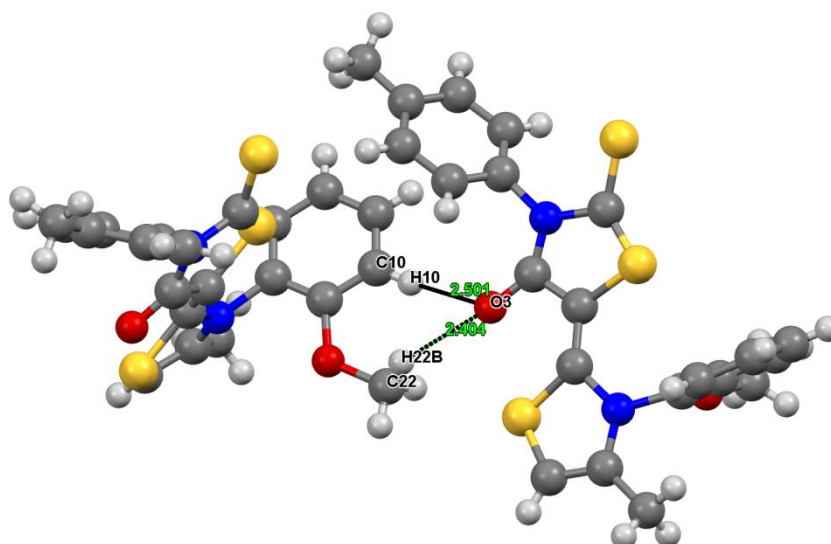


Figure 4.1. Liaisons hydrogènes assurant la cohésion de la structure cristalline de TH1.

Empilement moléculaire

L'empilement moléculaire dans la maille cristalline est assuré par les différentes liaisons hydrogènes présentes dans la structure. La figure 4.2 représente l'empilement moléculaire dans la maille du composé TH1 avec une projection normale à l'axe B. La maille contient quatre molécules ce qui confirme la symétrie du groupe d'espace orthorhombique $Pca2_1$.

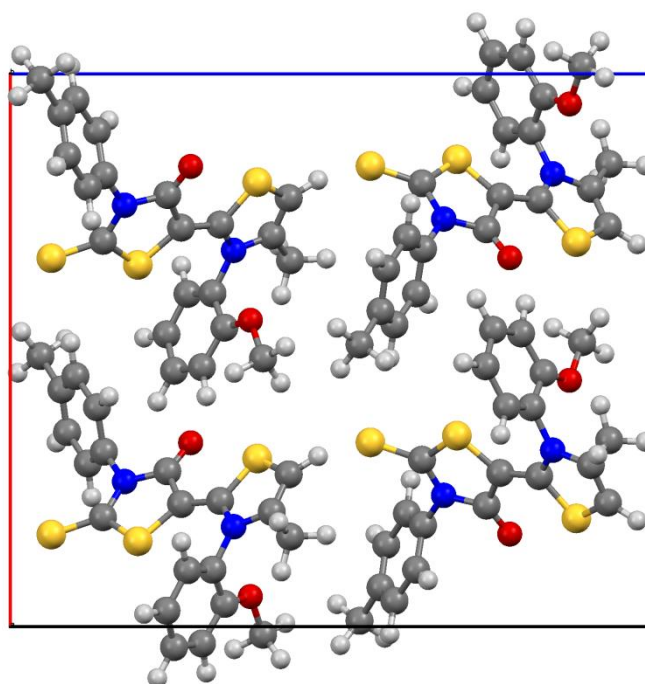


Figure 4.2. Empilement moléculaire normal à l'axe B

Analyse de la surface d'Hirshfeld :

La surface Hirshfeld (SH) représente une propriété caractéristique à chaque molécule appartenant à une structure cristalline. Du fait que la surface d'Hirshfeld dépend de l'environnement de la molécule ; il existe différentes surfaces pour une seule molécule faisant partie de plusieurs structures cristallines.

Les cartes 3D de la surface d'Hirshfeld et 2D de l'empreinte digitale du composé TH1 ont été générées à l'aide du programme Crystal explorer 3.1 [16] en se basant sur les résultats de l'étude par diffraction des rayons X de poudres.

La Figure ci-dessous représente l'environnement moléculaire entourant la surface d'Hirshfeld établie autour du composé TH1. Dans cette figure, il y a des taches rouges qui sont issues de contacts rapprochés entre les molécules situées sous la surface d'Hirshfeld et celles situées à son extérieur. En effet, la différence de taille des taches rouges implique l'existence de contacts interatomiques moins prononcés que ceux observés.

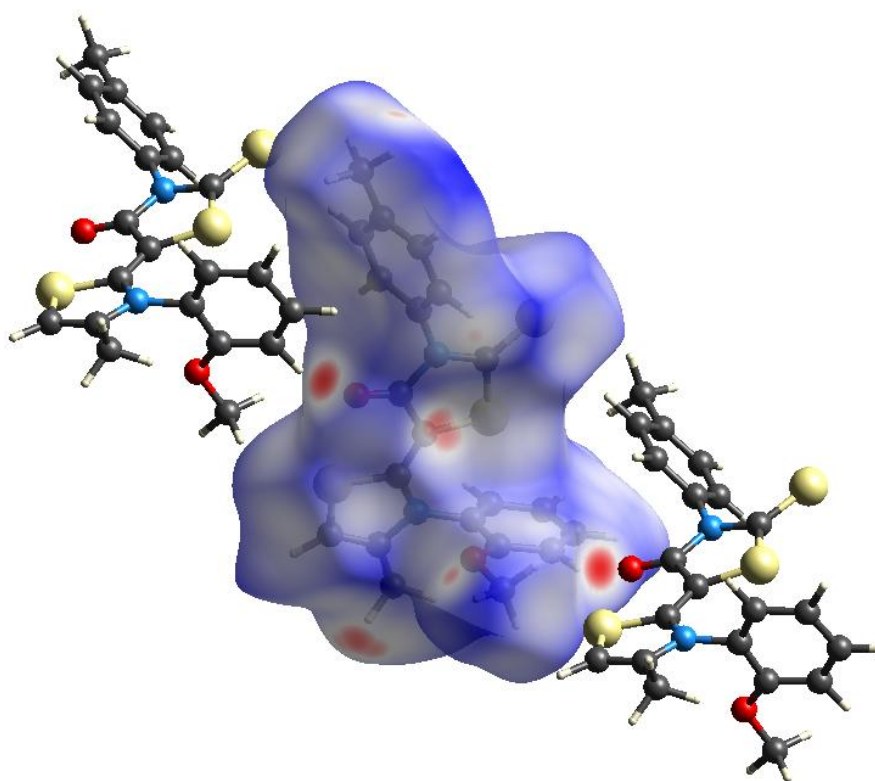


Figure 4.3. Surface d'Hirshfeld établie autour de la molécule TH1.

La Figure 4.4 illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la SH entourant le composé TH1. Dans cette figure, les contributions des différentes interactions de type (X-H) sont exprimées par les empreintes digitales résultant de la distribution des couples (d_i , d_e) et représentant la participation des éventuels contacts à la structure cristalline. Ces figures montrent que la structure de TH1 est prédominée par des contacts de type H...H qui représentent une contribution totale (36,2%), suivis des contacts S...H/H...S et C...H/H...C avec 24,8% et 22,5%, respectivement. Quant à la participation des contacts observés entre oxygène, elle est de 11,8%.

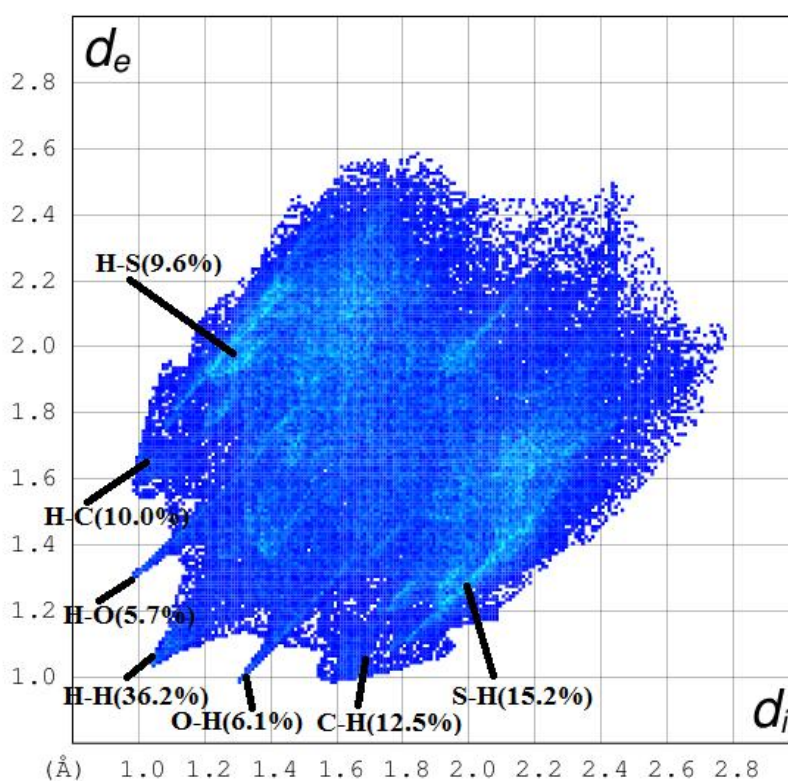


Figure 4.4. Empreintes digitales des différents contacts interatomiques présents avec les pourcentages des contributions à la SH globale de la structure du composé TH1.

Conclusion générale

A la lumière de ce travail, la structure tridimensionnelle d'un dérivé des thiazolidinones a été obtenue en utilisant les données de diffraction des rayons X sur poudres. Par la suite, les différentes interactions intermoléculaires ont été identifiées en se basant sur les résultats de l'affinement structural.

En effet, la structure du composé thiazolique TH1, de formule chimique $C_{21}H_{18}O_2N_2S_3$, a été résolue en utilisant le programme EXPO 2014. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $Pca2_1$ du système cristallin orthorhombique avec une multiplicité de quatre molécules par unité asymétrique.

Afin d'améliorer les coordonnées des positions atomiques, la structure obtenue a été affinée en utilisant la méthode de Rietveld. Les facteurs d'accord obtenus sont $R_p = 3.904$, $R_{wp} = 5.583$. Ces résultats montrent que le spectre de poudres enregistré est de bonne qualité.

Les molécules dans le cristal sont reliées entre elles par des interactions intermoléculaires de type C–H...S et C–H...O, assurant la cohésion dans l'empilement cristallin. L'identification de ces interactions a été effectuée à l'aide de l'analyse de la surface d'Hirshfeld. Cette analyse a permis de calculer la contribution de chaque interaction. Ainsi, les résultats montrent que la structure de TH1 est prédominée par des contacts de type H...H qui représentent une contribution totale (36,2%).

Références bibliographiques

- [1] N.E.H. Belkafouf, thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, (2019).
- [2] K. Toubal, thèse de Doctorat, Université Oran - 1, (2016).
- [3] A. Hantzsch & JH.Weber, Ueber Verbindungen des Thiazols (Pyridins der Thiophenreihe). Berichte der Dtsch Chem Gesellschaft. 20(2):3118-3132, (1887).
- [4] A. Benmohamed, thèse de Doctorat, Université Oran - 1, (2015).
- [5] N.E. Benaama & S. Bennour, Mémoire de Master en Génie des procédés, Université de Mostaganem, (2018)
- [6] N. Tancret, thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille, (1995)
- [7] M.E. Dib, thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [8] N. Bettahar & F. Hamzaoui, Cristallographie: cours & exercices, Ed. Elbayan, Alger, (2001).
- [9] R. A. Young, The Rietveld Method, Oxford University Press, Oxford, (1995).
- [10] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, EXPO2014: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data, Journal of Applied Crystallography. 46 1231-1235, (2014).
- [11] R. Rahmani, thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, (2017).
- [12] A. Djafri, thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, (2018)
- [13] N. Benhalima, thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, (2013).
- [14] M. Boulakoud, thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, (2016).
- [15] N. Khelloul, thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, (2017).
- [16] S. Wolff, D. Grimwood, J. McKinnon, M. Turner, D. Jayatilaka, & M. Spackman, Crystal Explorer. University of Western Australia, Perth, Australia, (2013).