



UNIVERSITE
ABDELHAMID IBN BADIS
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : D/2016

Thèse

Présentée pour obtenir le

DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

En Génie des Procédés

Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

M^{elle} BOULAKOUD Manel

Etude structurale des composés organiques à transfert de charges: Approche expérimentale et modélisation moléculaire

Date de Soutenance : **05/06/2016**

Membres du jury :

Président :	M'hamed Djennad	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur :	Abdelouahab Zanoun	Pr.	ENP – Oran
Examineur :	Abdelkarim Hasnaoui	MCA.	Université d'Oran 1
Encadreur :	Abdelkader Chouaih	Pr.	Université de Mostaganem

A Mon défunt père, que Dieu l'accueil dans son vaste paradis.

*A celle qui m'a entouré d'amour et de tendresse et qui m'a étoilé le chemin d'étude
avec son aide et son soutien, à toi maman.*

A mes très chers grands parents.

A mes très chers frères Bilal et Ilyes.

A toute ma famille et en particulier Wahiba.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés du solide (LTPS) de l'université de Mostaganem. Je tiens à remercier respectivement l'ex directeur et le directeur du LTPS, le Professeur Hamzaoui Fodil et le Professeur Azziz Zoubir, de m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

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

Je tiens à remercier également Monsieur Djennad M'hamed, Professeur et Doyen de la Faculté des Sciences et de la Technologie à l'Université de Mostaganem, qui m'a honoré en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes remerciements et ma reconnaissance à Monsieur A.Zanoun, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Oran et à Monsieur A.Hassnaoui, Maître de Conférences A à l'Université d'Oran Es-Sénia, pour avoir accepté de participer au jury de ce travail.

Je remercie ma famille pour son aide et son soutien moral et je remercie tout particulièrement ma mère pour son encouragement, son indispensable soutien durant toutes ces années d'études, et pour son amour.

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

Résumé :

Le travail effectué dans la présente étude est consacré à la détermination structurale sur monocristal des composés organiques à transfert de charges qui appartiennent à la famille des dérivés thiazoliques. Ces systèmes hétérocycliques présentent une grande importance grâce à leurs activités biologiques remarquables et leurs propriétés optiques non linéaires. Nous avons effectué une analyse conformationnelle des formes keto et enol du composé Z-3N(2-Ethoxyphenyl), 2-N'(2-Ethoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one. La structure cristalline de la forme la plus stable (keto) a été déterminée par diffraction des rayons X afin d'établir les différentes propriétés de la molécule. Le composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ avec les paramètres de la maille: $a=9.4094(10)$ Å, $b = 9.3066(10)$ Å, $c = 20.960(2)$ Å, $\beta=99.0375(10)$, $V = 1812.7(3)$ Å³ et $Z = 4$.

En outre La structure a été affinée à une valeur de R final de 0,05 avec 2083 réflexions observées. Les valeurs calculées des angles de torsion de la structure affinée montrent que la structure obtenue est dans sa totalité non planaire. Les résultats obtenus montrent que l'empilement au sein de la maille élémentaire est assuré par des liaisons H de type C-H...O et C-H...S.

L'optimisation géométrique a été réalisée par les méthodes ab initio : Hartree- Fock " HF " et la théorie de la fonctionnelle de la densité " DFT " en adaptant les bases 6-31G(d,p).

Enfin nous avons fait une étude comparative entre les résultats déterminés par diffraction des rayons X et ceux obtenus en utilisant les calculs ab initio par les deux méthodes HF et DFT où les résultats obtenus expérimentalement sont en bon accord avec ceux du calcul théorique.

Mots-clés: Structure, diffraction des rayons X, thiazolidin-4-one, DFT, composés organiques.

Abstract :

We explored in this study the crystal structure determination of single crystal of organic compounds with charges transfer that belongs to the family of thiazole derivatives. These heterocyclic systems are of great importance due to their excellent biological activity and their nonlinear optical properties. We carried out a conformational analysis of the keto and enol forms of Z-3N(2-Ethoxyphenyl), 2-N'(2-Ethoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one. The crystal structure of the keto form has been determined by X-ray diffraction. The compound crystallizes in the monoclinic system with space group $P2_1/n$ and cell parameters: $a = 9.4094(10)$, $b = 9.3066(10)$, $c = 20.960(2)$ Å, $\beta=99.0375(10)^\circ$, $V = 1812.7(3)$ Å³ and $Z = 4$. The structure has been refined to a final $R = 0.05$ for 2083 observed reflections. The molecule in crystal exhibits intermolecular hydrogen bond of type C-H...O, C-H...N and C-H...S. Ab initio calculations were also performed at Hartree-Fock and density functional theory levels. The full HF and DFT geometry optimization was carried out using 6-31G(d,p) basis set. The observed molecular structure is compared with that calculated by both HF and DFT methods. The optimized geometry of the title compound was found to be consistent structure determined by X-ray diffraction.

Keywords: Structure, X-ray diffraction, thiazolidin-4-one, DFT, organic compounds.

المخلص:

في هذا الملخص نوضح البنية البلورية لمركب عضوي Z-3N(2-Ethoxyphenyl), 2-N'(2-Ethoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one. هذا المركب ينتمي إلى عائلة مشتقات thiazolidinone والتي تتميز بخصائصها في المجال الضوئي الغير خطي بالإضافة إلى أهميتها في المجال البيولوجي باعتبارها مواد عضوية فعالة. لقد حصلنا على هذه البنية عن طريق انعراج الأشعة السينية. هذا المركب يتبلور في المجموعة الفضائية (الزمرة) $P2_1/n$ أحادية الميل و عدد الجزيئات هي $Z = 4$. أبعاد هذه الأخيرة هي:

$$a=9.4094(10), b = 9.3066(10), c = 20.960(2) \text{ \AA}, \beta=99.0375(10)^\circ, V = 1812.7(3) \text{ \AA}^3$$

لقد تمت تسوية البنية البلورية إلى غاية المعامل 0.05 من أجل 2083 انعكاسات ملاحظ. الروابط الهيدروجينية المتحصل عليها هي من نوع C-H...O et C-H...S. كما أننا نتائج الملاحظة لزوايا الالتواء تبين أن البنية الجزيئية البلورية للمركب غير مستوية. لقد قمنا بمقارنة النتائج المتحصل عليها من خلال استعمال دراسة تطبيقية عن طريق انعراج الأشعة السينية و دراسة نظرية تعتمد على مبادئ ab initio و نظرية تابع دالة الكثافة DFT. وفي الأخير استخلصنا أن هذه النتائج جد مقاربة مما يؤكد أن الدراسة التطبيقية تتماشى مع الدراسة النظرية.

الكلمات الافتتاحية:

البنية، انعراج الأشعة السينية، thiazolidin-4-one ، نظرية تابع دالة الكثافة، مركب عضوي.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I

I. Principes de détermination des structures des cristaux	5
I.1 Introduction	5
I.2 Diffraction des rayons X.....	5
I.2.1 Nature des rayons X	5
I.2.2 Principe de la diffraction des rayons X	6
I.2.3 Principes de résolution de structure	21
I.2.4 Stratégie d'affinement de structure.....	26
I.3 Méthodes de calcul théorique.....	29
I.3.1 Introduction.....	29
I.3.2 Equation de Schrödinger.....	29
I.3.3 Approximations basées sur la fonction d'onde.....	31
I.3.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	33
I.3.5 Fonctionnelle d'échange et de corrélation	37
I.4 Références bibliographiques.....	41

Chapitre II

II. Enregistrement et traitement des données	46
II.1 Introduction.....	46
II.2 Dispositif expérimental.....	46
II.3 Choix du monocristal	48
II.4 Stockage des résultats de la collection des données.....	49
II.5 Détermination de la maille	50
II.6 Matrice d'orientation	50
II.7 Enregistrement des données	52
II.7.1. Analyse de profil	54
II.7.2. Limite du pic, soustraction du bruit de fond et intégration du pic.....	55
II.7.3. Position du barycentre de la raie	56

II.7.4. Sélection des réflexions et calcul des paramètres du pic.....	56
II.7.5. Détermination par moindres carrés des paramètres du tenseur Q.....	56
II.7.6. Remise à l'échelle des intensités.....	57
II.7.7. Moyenne des réflexions équivalentes.....	57
II.7.8. Analyse de la variance.....	58
II.8 Références bibliographiques.....	59

Chapitre III

III. Détermination de la structure des thiazolidinones par modélisation moléculaire et diffraction des rayons X.....	60
III.1 Introduction	60
III.2. Généralités sur les thiazolidinones.....	60
III.3. Modélisation moléculaire.....	62
III.3.1.Introduction.....	62
III.3.2. Etude conformationnelle	62
III. 3.3. Stratégie de calcul.....	64
III.4. Diffraction des rayons X	66
III.4.1. Introduction.....	66
III.4.2. Résolution structurale de la molécule $C_{19}H_{20}N_2O_3S$	67
III.4.3. Affinement de la structure	75
III.5. Références bibliographiques.....	86

Chapitre IV

IV. ANALYSE STRUCTURALE.....	88
IV.1 Introduction	88
IV.2 Distances interatomiques	88
IV.3 Angles de valence.....	90
IV.4 Angle de torsion	92
IV.5 Interprétation des résultats.....	95
IV.6 La liaison hydrogène	99
IV.6.1. Les différents types de liaisons hydrogènes.....	100

IV.7. Charges atomiques.....	102
IV.8. Empilement moléculaire cristallin	104
IV.9. Références bibliographiques.....	106
Conclusion générale et perspectives.....	107
Annexes	110

Introduction générale

Les composés organiques ont généralement été considérés comme des isolants. Cependant, l'association de certains groupements riches en électrons π , telles que les cycles thiazoliques, peut donner lieu à des composés à transfert de charges conducteurs. Les composés organiques contenant un ou plusieurs cycles thiazoliques dans leurs structures sont appelés thiazolidinones [1-3]. Ces derniers sont des matériaux prometteurs pour diverses applications technologiques. Ils peuvent avoir des activités biologiques et médicinales [4-8]. Ils trouvent aussi leurs applications dans l'élaboration de nouveaux matériaux pour l'optoélectronique, l'optique non linéaire [9-10], transfert de l'information et les cellules solaires [11].

Explorer de nouveaux matériaux organiques à transfert de charges et comprendre la relation entre la structure moléculaire et les propriétés sont encore des défis majeurs. En effet, La connaissance de la structure tridimensionnelle de ce type de molécules est une donnée essentielle pour établir le lien entre la structure et l'activité.

Le but de cette thèse s'intéresse particulièrement à l'étude des propriétés structurales des composés organiques de la famille des thiazolidinones par diffraction des rayons X sur monocristal et modélisation moléculaire. L'information sur la structure tridimensionnelle de ce type de matériaux est un préalable à beaucoup d'applications pratiques.

Pour déterminer une structure d'un matériau, en général, deux plus importantes méthodes sont très utilisées actuellement, la diffraction des rayons X et la modélisation moléculaire.

En premier lieu, la technique de diffraction X a été depuis longtemps utilisée pour l'étude des structures cristallines des matériaux. Cette analyse peut être réalisée sur un composé polycristallin ou sous forme de monocristal. La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l'investigation des architectures moléculaires, cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire et s'avère la technique de détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste. Car avec un monocristal, il est possible de mesurer avec précision la position et l'intensité des réflexions (hkl) et, à partir de ces données, de déterminer non seulement le groupe d'espace du cristal, mais aussi les positions atomiques. Pour mener à bien une telle étude, il faut préalablement disposer d'un monocristal de taille suffisante.

En second lieu, la modélisation moléculaire est un ensemble de méthodes physiques, théoriques (les méthodes quantiques, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire)

et de techniques informatiques qui tentent de mimer virtuellement le comportement des molécules. Elle comprend entre autre la chimie computationnelle. Actuellement la chimie computationnelle couvre toutes les branches de la chimie, son but est l'obtention, par le calcul, de résultats appropriés aux problèmes rencontrés en chimie tels les propriétés thermodynamiques, les grandeurs géométriques, les fréquences de vibration, les constantes de couplage, les chemins réactionnels et d'autres grandeurs qui ne sont pas accessibles par l'expérience comme par exemple les propriétés de l'état de transition [12]. Ce type de calcul est basé sur deux importantes approches de simulation, à savoir l'approximation Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode Hartree-Fock n'est devenue réellement utilisée qu'à partir des années cinquante, avec l'invention de l'ordinateur, qui a permis d'élargir largement les possibilités d'applications. A partir de ce moment, des calculs de propriétés sur des molécules de plus en plus conséquentes ont pu être effectués.

L'approximation Hartree-Fock est insuffisante pour permettre un calcul précis des propriétés structurales. La création de liaisons entre atomes afin de former des molécules est due à la mise en commun des électrons les plus externes des atomes. Ces électrons faiblement liés au noyau sont appelés électrons de valence. La description des liaisons interatomiques ne peut se faire correctement qu'en prenant en compte l'interaction simultanée entre ces électrons. Ce phénomène est appelé corrélation électronique. La méthode Hartree-Fock, qui est une méthode de champ moyen - on considère qu'un électron ne subit que l'influence moyenne des autres électrons - ne permet pas de traiter cette corrélation. Il a donc fallu aller au-delà de l'approximation Hartree-Fock. Toutes les méthodes *ab initio* (établies à partir des principes fondamentaux de la mécanique quantique) prenant en compte la corrélation électronique sont appelées méthodes post Hartree-Fock. Au développement des méthodes post Hartree-Fock a été créée dans les années soixante la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT). Elle repose sur la notion de densité, quantité dépendante de 3 variables qui représente la probabilité de présence d'un électron en connaissance de la position de tous les autres. Ainsi, le problème de la fonction d'onde électronique à $3N$ variables (avec N le nombre d'électrons considérés) est réduit à un problème à 3 variables. La DFT est basée sur les principes démontrés par Pierre Hohenberg et Walter Kohn, qui énoncent que seule la densité électronique de l'état fondamental du système détermine les valeurs moyennes des observables. La DFT a été popularisée par Walter Kohn et Lu Jeu Sham en 1965 grâce au formalisme de Kohn-Sham, qui utilise un jeu d'équations comparable à celles Hartree-Fock, et surtout introduit les fonctionnelles d'échange-corrélation modélisant la corrélation électronique.

De nos jours, la DFT est la méthode de calcul de propriétés structurales la plus utilisée en chimie quantique, car elle permet de traiter la corrélation de systèmes comprenant un nombre important d'électrons, quasiment au coût d'un calcul Hartree-Fock.

La DFT est une théorie quantique qui produit des résultats précis pour la résolution des structures électroniques. Elle consiste en la prise en compte des effets multi corps par la solution à une particule dans un champ moyen du aux autres particules. Le potentiel effectif qui tiens compte de ce champ moyen est augmenté du potentiel d'échange corrélation. L'énergie totale ainsi que celle correspondant à ce dernier terme E_{xc} , qui comprend les effets multi corps donc inconnus, est décrite comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ comme seul paramètre variationnel. Différentes fonctionnelles existe pour la DFT, telle que l'approximation de la densité locale (LDA, native de la DFT). Dans ce travail de thèse, nous faisons appel à une méthode distincte construite dans la DFT.

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend plusieurs parties :

Dans le premier chapitre de cette thèse, on introduira la présentation des méthodes expérimentales et théoriques utilisées à savoir la diffraction des rayons X par les solides cristallins et la modélisation moléculaire.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons le matériel utilisé pour acquérir les données brutes de diffraction X ainsi que les détails de traitement de ces données pour avoir les intensités nettes diffractées qui seront utilisées dans la résolution et l'affinement de la structure.

Le troisième chapitre est consacré à la détermination structurale des composés étudiés par les deux approches : théorique et expérimentale. Nous présentons l'optimisation de la structure par les deux méthodes HF et DFT, ensuite, la résolution de la structure cristalline des nouveaux composés étudiés. Nous exposerons aussi l'utilisation des méthodes directes [13] pour résoudre le problème de la phase. L'affinement de structure vient d'améliorer les positions atomiques obtenues précédemment. Ceci nous amène à effectuer une analyse structurale détaillée qui fera l'objet du chapitre quatre.

Le chapitre quatre résume les résultats obtenus lors de notre étude, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

A la fin, une conclusion générale regroupons tous les résultats obtenus a été dressée.

Nous signalons que le présent travail a fait l'objet d'une publication internationale dans une revue de spécialité et plusieurs communications nationales et internationales. Cette production scientifique est donnée dans l'annexe B.

Références bibliographiques

- [1] N. Benhalima, K. Toubal, A. Chouaih, G. Chita, S. Maggi, A. Djafri, and F. Hamzaoui, *J. Chem. Crystallogr.*, 41, 1729, (2011).
- [2] K. Toubal, A. Djafri, A. Chouaih, and A. Talbi, *Molecules*, 17, 3501, (2012).
- [3] N. Benhalima, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2013).
- [4] K. Omar, A. Geronikaki, P. Zoumpoulakis, C. Camoutsis, M. Sokovic, A. Ciric, J. Glamoclija, Novel 4-thiazolidinone derivatives as potential antifungal and antibacterial drugs. *Bioorg. Med. Chem.*, 18, 426–432, (2010).
- [5] P. Vicini, A. Geronikaki, M. Incerti, F. Zani, J. Dearden, M. Hewitt, 2-Heteroarylimino-5-benzylidene-4-thiazolidinones analogues of 2-thiazolylimino-5-benzylidene-4-thiazolidinones with antimicrobial activity: Synthesis and structure–activity relationship. *Bioorg. Med. Chem.*, 16, 3714–3724, (2008).
- [6] S. Bondock, W. Khalifa, A. Fadda, A. Synthesis and antimicrobial evaluation of some new thiazole, thiazolidinone and thiazoline derivatives starting from 1-chloro-3,4-dihydronaphthalene-2-carboxaldehyde. *Eur. J. Med. Chem.*, 42, 948–954, (2007).
- [7] R.K. Rawal, Y.S. Prabhakar, S.B Katti, E. De Clercq, 2-(Aryl)-3-furan-2-ylmethyl-thiazolidin-4-ones as selective HIV-RT Inhibitors. *Bioorg. Med. Chem.*, 13, 6771–6776, (2005).
- [8] K. Babaoglu, M.A. Page, V.C. Jones, M.R. McNeil, C. Dong, J.H. Naismith, R.E. Lee, Novel inhibitors of an emerging target in mycobacterium tuberculosis; substituted thiazolidinones as inhibitors of dTDP-rhamnose synthesis. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 13, 3227–3230, (2003).
- [9] V. Smokal, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, A. Kolendo, and B. Sahraoui, *Opt Mater.*, 31, 554, (2009).
- [10] V. Smokal, A. Kolendo, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, and B. Sahraoui, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 485, 1011, (2008).
- [11] Y. Mouchaal, A. Lakhdar 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 and J.C. Bernède, *EPJ Web of Conferences*, 29, 00030, (2012).
- [12] D. A. Mc Quarrie, J. D. Simon, *Chimie Physique Approche Moléculaire*, Dunod, Paris, (2000).
- [13] J. Karle, H. Hauptman, *Acta Cryst.* 3, 181, (1950).

I.1. Introduction

Les méthodes de détermination des structures des matériaux cristallins sont de deux catégories, expérimentales ou théoriques. Les méthodes expérimentales sont basées principalement sur la diffraction des rayons X qui reste une technique très efficace vu le développement de l'outil informatique. En plus, elle est la seule technique qui peut produire l'arrangement des atomes tridimensionnelle d'un cristal. Pour les méthodes de modélisation moléculaire, nous pouvons citer les deux fonctionnels les plus utilisées, à savoir, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode de Hartree - Fock (HF). Dans ce chapitre, nous allons présenter les deux méthodes (expérimentale et théorique) utilisées pour la réalisation de ce travail.

I.2. Diffraction des rayons X

2.1. Nature des rayons X

L'interaction des rayonnements électromagnétiques tels que l'I.R, lumière visible, U.V, rayon X, γ avec la matière s'interprètent par la diffusion [1].

La longueur d'onde est considérée comme le principal critère pour le choix des rayonnements diffractables afin de pouvoir la diffusion de ces derniers par la matière. Elle doit être de l'ordre de grandeur des distances réticulaires des mailles cristallines (de quelques Å).

En 1895 le physicien allemand Röntgen a été le premier à découvrir les rayons X.

Ces radiations électromagnétiques possèdent une longueur d'onde entre la limite du rayonnement γ (0,1 Å) et l'UV lointain (100Å).

Leur nature ondulatoire a été établie et mise en évidence en 1912 avec la réalisation des premières expériences de Von Laue qui a pu montrer la diffraction de ces radiations par les cristaux et depuis cette découverte, la détermination de la structure cristalline a traversé plusieurs stades marqués par : la réécriture de l'équation de Laue en une forme intuitive appelée « loi de Bragg ».

En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est comprise entre 0.5 et 2.5 Å.

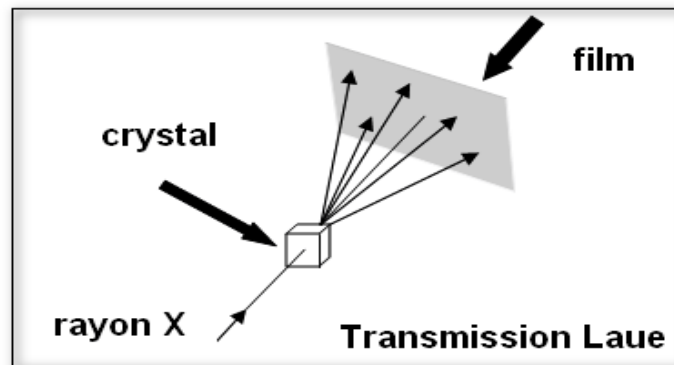


Figure I.1. Schématisation de la diffraction par un monocristal.

2.2. Principe de la diffraction des rayons X :

2.2.1. Interaction des rayons X avec la matière [2]

Lors de leur traversée dans la matière, elles subissent divers types d'interactions:

- l'effet photoélectrique lié à l'absorption des rayons X et à l'émission des électrons par le matériau irradié. Les électrons éjectés sont appelés les photoélectrons. la place vacante laissée par l'électron éjecté sera occupée par un autre photon appelé photon de fluorescence.

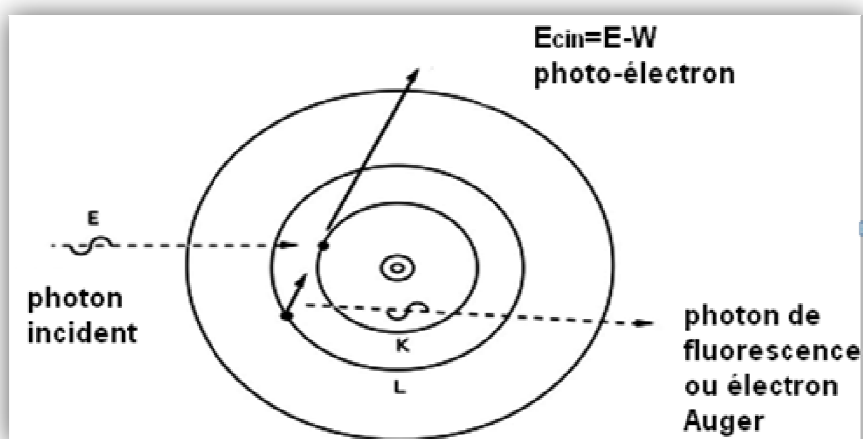


Figure I.2. Effet photoélectrique. E est l'énergie du photon incident, W l'énergie de liaison de l'électron et E_{cin} l'énergie cinétique de l'électron émis.

- L'effet Compton ou diffusion incohérente qui a lieu avec un ou plusieurs électrons de l'atome, pendant le choc avec un électron du matériau irradié, le photon X perd une partie de son énergie et le rayonnement diffusé est incohérent.

En radiocristallographie la diffusion Compton est un phénomène parasite qui se traduit par une augmentation du bruit de fond.

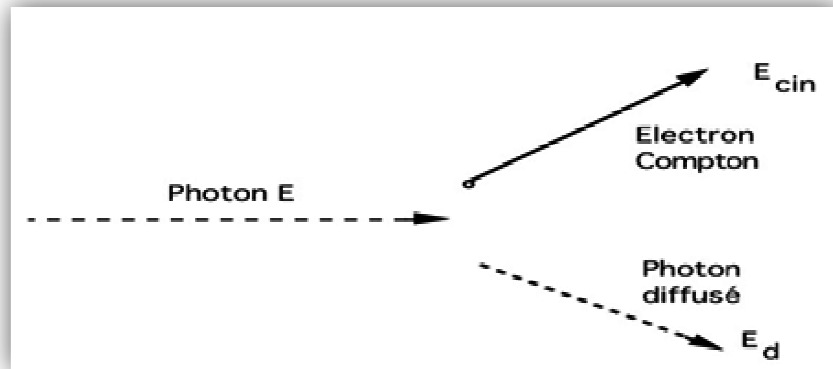


Figure I.3. Effet Compton : il s'agit de la diffusion d'un photon par un électron.

- L'interaction élastique ou diffusion cohérente dite effet Thomson. Le rayonnement conserve sa longueur d'onde après avoir traversé le matériau et si ce dernier est cristallisé, la diffusion des rayons X pourra donner lieu à un phénomène de diffraction [3] qui sera étudié en détail dans les paragraphes qui s'en suivent.

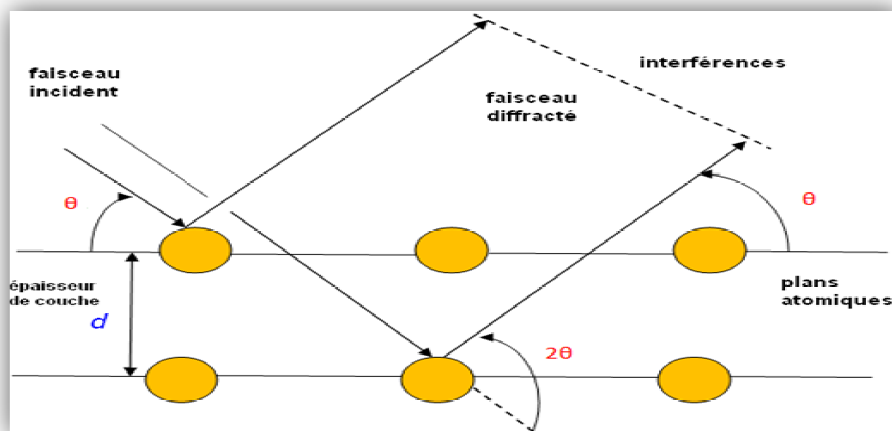


Figure I.4. Diffraction des rayons X par une structure cristalline.

2.2.2 Intensité diffractée [4]

Comme il est mentionné au paragraphe précédent, on va se limiter à la diffusion cohérente afin d'expliquer le principe de diffraction des rayons X par un monocristal.

Soit un faisceau de rayons X dont sa longueur d'onde est λ est envoyé sur un monocristal, les vecteurs unitaires portés respectivement par les directions des faisceaux diffusé et incident sont appelés respectivement \vec{K} et \vec{K}_0 , l'intensité diffusée par ce cristal dans la direction \vec{K} s'écrit sous la forme suivante :

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

I_0 : L'intensité de l'onde incidente ;

a_e : la longueur de diffusion de l'électron, avec $a_e = \frac{e^2}{mc^2}$ où m est la masse de l'électron et c la vitesse de la lumière;

LP : le facteur de Lorentz-Polarisation

\vec{x} : le vecteur de diffusion (voir la Figure II.5). La norme de ce dernier est donnée par l'équation suivante :

$$\vec{x} = \frac{\vec{K} - \vec{K}_0}{\lambda}, \quad |\vec{x}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{I.2})$$

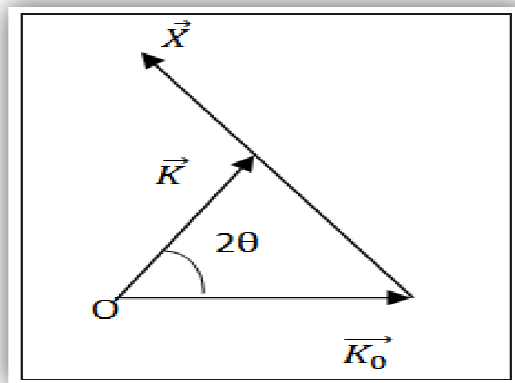


Figure I.5. Représentation du vecteur de diffusion \vec{x} .

$F(\vec{x})$ et $G(\vec{x})$ sont respectivement le facteur de structure et la fonction d'interférence. Cette dernière prend une valeur non nulle à l'intérieur d'un domaine centré sur un nœud du réseau réciproque tel que $\vec{x} = \vec{H}$ est un vecteur du réseau réciproque. $G(\vec{x})$ prend alors sa valeur maximale égale à N (N étant le nombre total de mailles dans le cristal) [5].

$$I_{Bragg} = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot N^2 |F(\vec{H})|^2 \quad (I.3)$$

Donc la condition nécessaire et suffisante pour qu'il y ait donc diffraction des rayons X est que le vecteur de diffusion \vec{H} soit également un vecteur du réseau réciproque (équation I.2). Autrement dit, puisque d'après cette équation nous avons $\frac{K_0}{\lambda} + H = \frac{K}{\lambda}$, en choisissant la direction d'incidence des rayons X comme origine du réseau réciproque, tous les points où se déroulera la diffraction des rayons X décrivent une sphère de rayon $\frac{1}{\lambda}$ autour du cristal appelée sphère d'Ewald (**Figure I.6**).

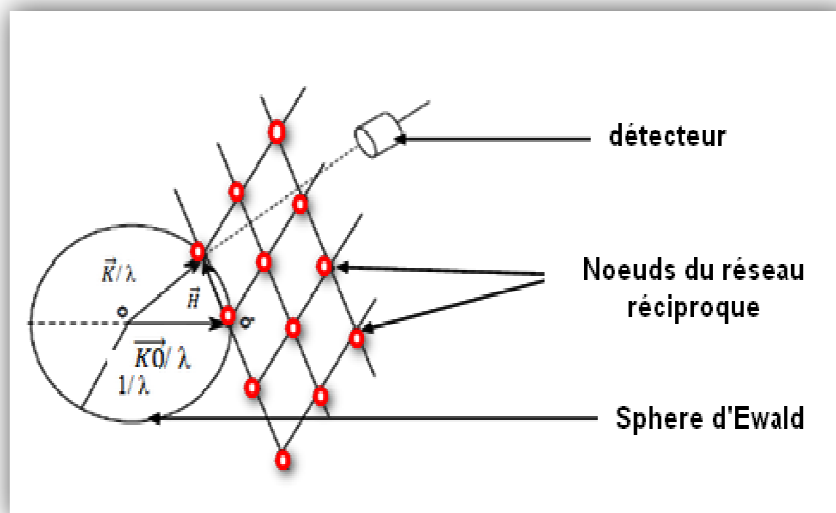


Figure I.6. Schéma d'illustration du principe de la diffraction des rayons X par un cristal.

Les nœuds du réseau réciproque doivent couper la sphère d'Ewald.

En considérant un plan hkl (les indices de Miller) du réseau direct, la distance entre ce plan et un autre de rang n qui lui est parallèle est $d = \frac{n}{H}$ la normale à ces plans. Or, cette normale est un vecteur $H(hkl)$ du réseau réciproque et comme montré à l'équation I.2, d'où l'écriture de la loi de Bragg ($2d \sin \theta = n\lambda$) illustrée par la figure I.7.

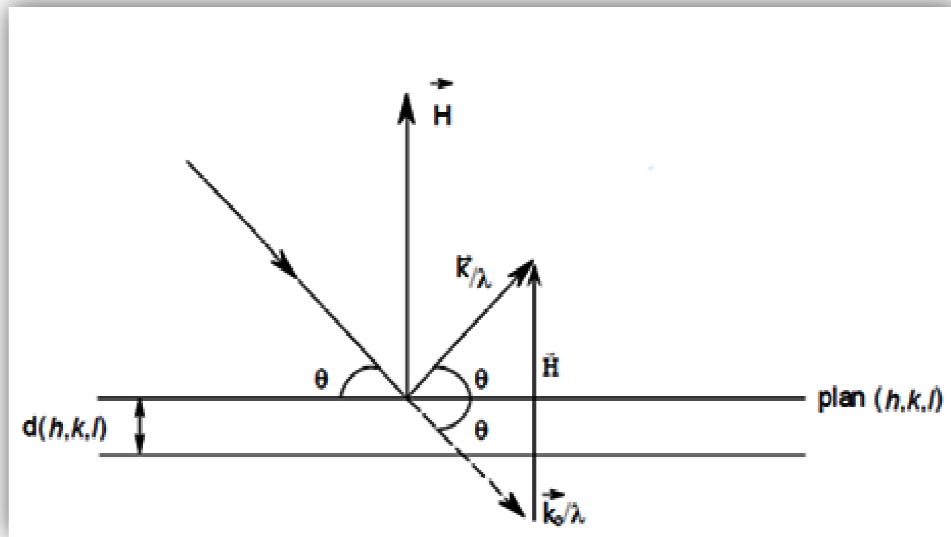


Figure I.7. Diagramme illustratif de la loi de Bragg.

2.2.3. Facteur de structure :

Dans un atome dont la distribution de charge est supposée sphérique, il existe un déphasage entre les ondes issues de différents électrons de cet atome. Le champ du rayonnement diffusé est alors proportionnel à un facteur f appelé facteur de forme ou facteur de diffusion atomique et au champ diffusé par un électron, alors son intensité est :

$$I_{\text{rayonnement diffusé cohérent}} = I_e \cdot f^2$$

Ce facteur f est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome et son expression est donnée par l'équation :

$$f(\vec{H}) = \int_0^\alpha 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin 2\pi Hr}{2\pi Hr} dr \quad (\text{I.4})$$

$f(0) = Z$ est le numéro atomique de l'atome considéré, r est la distance de l'origine à la densité électronique diffusante.

Ce facteur de diffusion augmente avec le nombre Z d'électrons de l'atome considéré et son expression peut être calculée par combinaison linéaire des fonctions d'ondes analytiques de type « Slater » tabulées par Clémenti et Raimondi [6][7]. Leurs expressions atome par atome

en fonction de $(\sin\theta/\lambda)$ figurent dans les tables internationales de cristallographie volume C. [8]

Maintenant après avoir exprimé la notion du facteur de diffusion atomique pour un atome donné, on va prendre le cas de la maille.

Donc dans une maille donnée contenant plusieurs atomes, l'atome j diffuse les photons X et l'amplitude du champ diffusé est donné par l'équation I.4.

En supposant que le faisceau diffracté n'a aucune interaction avec le faisceau incident et n'est diffracté qu'une seule fois lors de la traversée de l'échantillon.

$$E(\vec{H}) = E_e \sum_{j=1}^{N_a} f_j(H) \exp(2\pi i \vec{H} \vec{r}_j) \quad (\text{I.5})$$

Où, E_e est l'amplitude diffusée par un électron libre, N_a le nombre total d'atomes, $f_j(H)$ le facteur de diffusion atomique et $\exp(2\pi i \vec{H} \vec{r}_j)$ le terme de phase fonction de la position \vec{r}_j de l'atome j dans la maille.

La quantité fondamentale pour cette maille de référence est donc :

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_a} f_j \exp(2\pi i \vec{H} \vec{r}_j) \quad (\text{I.6})$$

Où, cette fois N_a est le nombre d'atomes dans la maille.

Ce terme est appelé facteur de structure qui est un nombre complexe, il dépend de l'origine de la maille. On peut l'écrire aussi comme suit :

$$F_{hkl} = \sum N_j f_j \exp\left(-B_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right) \cdot \exp\left(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right) \quad (\text{I.7})$$

avec :

N_j : nombre d'atomes dans le réseau ;

f_j : facteur de diffusion de l'atome j ;

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

B_j : facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome j ;

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

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

Ce facteur de structure représente alors, la transformée de Fourier de la densité électronique totale de la maille considérée et cette dernière contient des informations sur la nature et la position des atomes dans le composé.

L'équation (I.8) donne l'expression de calcul de cette densité électronique à partir du facteur de structure :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot \exp[-i2\pi(h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z)] \quad (I.8)$$

Où V est le volume de la maille élémentaire.

2.2.4. Intensité intégrée

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

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

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \lambda^3 r_0^2 \frac{V}{V_c^2} \frac{1}{\omega} [L] \times [P] \times [A] \times [T] \times [E] |F_{hkl}|^2 \quad (I.9)$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident,

λ sa longueur d'onde,

r_0 le rayon classique de l'électron,

V_c le volume de la maille élémentaire,

V le volume de l'échantillon diffractant,

- ω la vitesse de balayage angulaire (rotation du cristal autour de l'axe ω),
 [P] le facteur de polarisation,
 [A] est un facteur qui tient compte des effets d'absorption,
 [E] tient compte des effets d'extinction,
 [T] est le facteur de Debye-Waller, qui provient du fait que les atomes vibrent autour de leur position moyenne.

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

$$[T] = e^{-(B \sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad (I.10)$$

Avec $B = 8\pi^2 \bar{u}^2$, \bar{u}^2 étant le déplacement quadratique moyen des atomes à la température considérée.

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

La formule (I.9), avec les facteurs [A] et [E] pris égaux à l'unité, est valable pour un cristal de petite taille ou pour un cristal mosaïque constitué de cristallites légèrement désorientées [9].

2.2.5. Corrections apportées aux intensités mesurées

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

2.2.5.1. Correction du facteur de Lorentz [10]

A chaque fois que les nœuds du réseau réciproque croisent la sphère de réflexion on aura une diffraction et la vitesse avec laquelle ces nœuds traversent cette sphère d'Ewald dépend de l'angle de Bragg. Ceux traversant avec la vitesse la plus faible sont associés à une intensité diffractée plus importante.

La correction de ce facteur se fait sur les intensités mesurées et tient compte de la géométrie du diffractomètre. La méthode consiste à faire croiser en même temps tous les nœuds du réseau réciproque et la sphère de réflexion sachant que les temps réellement exigés sont différents d'où l'utilité de la correction de Lorentz

Le cristal tourne autour d'un axe normal au plan défini par les faisceaux incident et diffracté avec une vitesse angulaire constante ω (Figure I.8), de même le réseau réciproque tourne autour de son origine à la même vitesse angulaire.

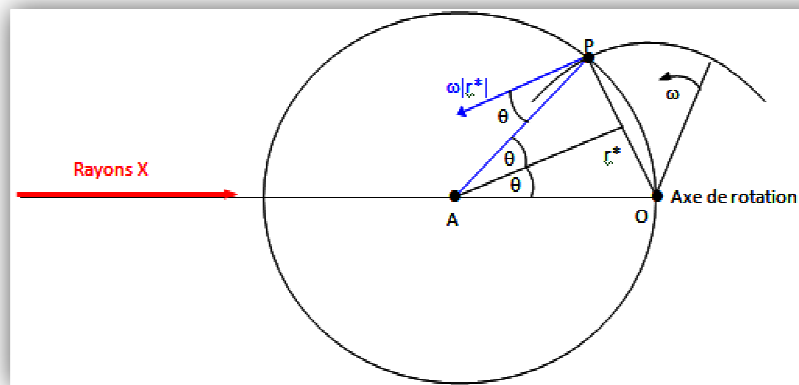


Figure I.8. Correction de Lorentz pour un cristal en rotation autour d'un axe normal au plan défini par les faisceaux de RX incident et diffusé.

Si V_n est la composante linéaire de la vitesse du nœud du réseau réciproque le long du rayon de la sphère de réflexion, le facteur de Lorentz peut être définie comme suit :

$$L = \omega / V_n \lambda \quad (\text{I.11})$$

La vitesse linéaire du point P est :

$$V = |\vec{r}^*| \omega \quad (\text{I.12})$$

Et sa composante le long du rayon de la sphère d'Ewald :

$$V_n = |\vec{r}^*| \omega \cos \theta \quad (\text{I.13})$$

Sachant que θ est l'angle formé par la vitesse linéaire V et le rayon de la sphère de réflexion passant par le point P comme le montre la figure I.8.

En substituant $|\vec{r}^*|$ en terme de loi de Bragg :

$$|\vec{r}^*| = 1/d = 2 \sin \theta / \lambda$$

$$V_n = (\omega / \lambda) 2 \sin \theta \cos \theta$$

$$\text{d'où} \quad L = (2 \sin \theta \cos \theta)^{-1} = (\sin 2\theta)^{-1} \quad (\text{I.14})$$

Cette dernière expression est l'expression que peut prendre le facteur de Lorentz [11].

La variation de ce paramètre avec l'angle 2θ est représentée sur la figure I.9.

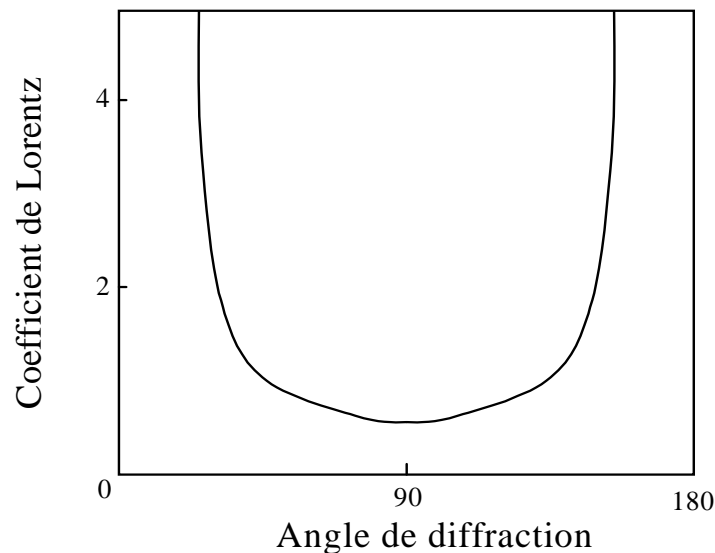


Figure I.9. Variation du coefficient de Lorentz en fonction de l'angle de diffraction

2.2.5.2. Correction de polarisation :

La correction de polarisation dépend de l'état de polarisation du faisceau incident des rayons X et de l'angle de diffusion du faisceau diffracté. Quand un faisceau non polarisé est diffracté par un cristal, l'intensité diffractée est affectée par un facteur, appelé facteur de polarisation, donné par :

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (\text{I.15})$$

où θ est l'angle de Bragg de la réflexion considérée. Notons que dans la théorie, ce facteur peut avoir des valeurs comprises entre 1,0 et 0,5 selon l'angle de diffusion, bien que dans la pratique cette variation soit moins substantielle.

La forme générale du facteur de polarisation est :

$$P = \frac{\cos^2 2\theta |\cos^n 2\theta_M| + 1}{1 + |\cos^n 2\theta_M|} \quad (\text{I.16})$$

L'exposant n dépend des caractéristiques du monochromateur. Si on suppose que le cristal est parfaitement mosaïque, n est égal à 2, alors que s'il est supposé être un cristal idéal, n est égal à 1[11].

Pour une réflexion donnée l'intensité diffractée est sous la forme suivante :

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (\text{I.17})$$

L'angle 2θ varie entre les valeurs 0 et π , (figure II.10) et par suite le facteur de polarisation P varie entre $\frac{1}{2}$ et 1.

La correction de polarisation consiste à diviser l'intensité mesurée par le facteur P . En pratique la correction de polarisation est toujours associée à la correction de Lorentz. On parle couramment de la correction de « Lorentz-Polarisation » désignée par LP.

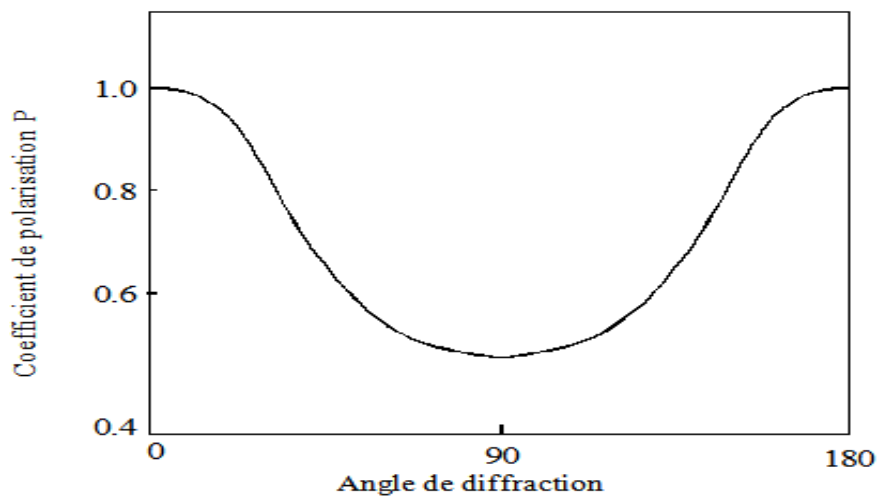


Figure I.10. Variation du coefficient de polarisation en fonction de l'angle de diffraction.

2.2.5.3. Correction d'absorption [8]

Celle-ci est également faite sur les intensités mesurées via la loi de Beer –Lambert donnée par l'équation ci-dessous,

$$I_{\text{corrigé}} = \frac{I_{\text{mesurée}}}{A}$$

Donc la correction d'absorption consiste à diviser par le facteur A l'intensité mesurée.

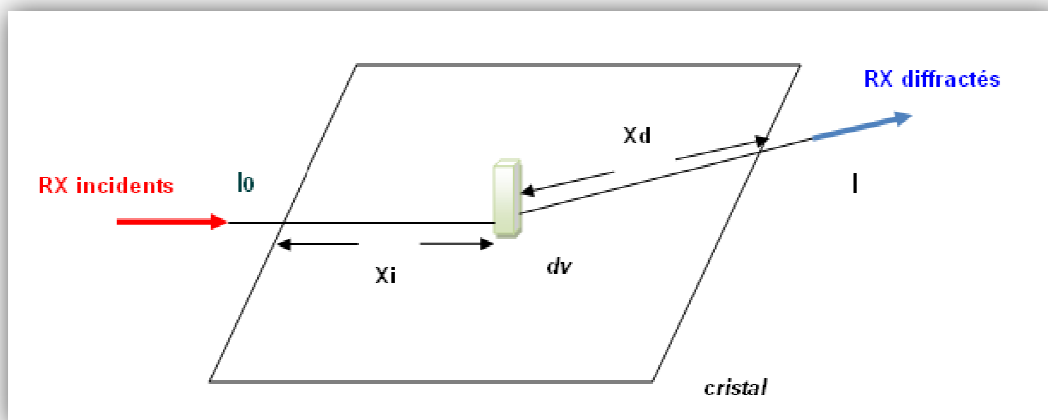


Figure I.11. Trajet des rayons X dans le cristal.

Avec A la transmission de l'échantillon dont l'expression pour un cristal de forme quelconque est donnée par l'expression suivante :

$$A = \frac{1}{V} \int \exp(-\mu(x_i + x_d)) dV \quad (\text{I.18})$$

Avec μ , le coefficient d'absorption linéaire du cristal (en cm^{-1}), x_i et x_d les trajets des rayons X incidents et diffractés pour un point interne de ce cristal. Les expressions de x_i, x_d sont fonction de la forme du cristal. Le coefficient d'absorption linéaire peut être obtenu expérimentalement ou théoriquement. Théoriquement, il se calcule par un processus additif indépendant de l'arrangement des atomes dans la maille à l'aide de l'équation (I.19) [12]:

$$\mu = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \sum_i \sigma_i \quad (\text{I.19})$$

Avec σ_i la section efficace d'absorption atomique dont l'expression est :

$\sigma_i = \frac{1}{N_{\text{Av}}} \sum_i \omega_i \mu_{\text{ip}} \cdot M$ Tels que : N_{Av} est le nombre d'Avogadro, w_i la fraction molaire massique de l'élément i dans le composé, μ_{ip} son coefficient d'absorption massique (en $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et M la masse molaire du composé (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Les Tables Internationales de Cristallographie Volume C, donnent les valeurs théoriques du coefficient d'absorption massique de tous les éléments du tableau périodique pour un certain nombre de longueurs d'onde du rayonnement [13].

La connaissance de la valeur du facteur de transmission A reste le problème essentiel à résoudre afin d'établir les corrections d'absorption, Trois méthodes de correction d'absorption sont généralement utilisées. A savoir :

1. Les corrections numériques [14][15]: analytiques[16], Gaussienne [17], sphérique et cylindrique. Elles peuvent se faire à l'aide des logiciels Apex II[18] et CrysAlis[19], ABSORB [15].
2. Les corrections semi-empiriques : Psi-Scans [20], CAMEL-JOCKEY [21] et Multiscan [22].
3. Les corrections affinées : DIFABS [23], XABS2 [24] et SHELXA [25].

2.2.5.4. Correction d'extinction :

En cristallographie, le phénomène d'extinction doit être pris en compte dans le calcul des intensités des rayons X diffractés. Ce phénomène se traduit par la réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son trajet à travers le cristal provoquant l'affaiblissement des réflexions fortes.

Il existe deux types d'extinction : Extinction primaire et Extinction secondaire.

❖ Extinction primaire :

Le phénomène d'extinction primaire est associé au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires n'excèdent pas quelques secondes d'arc. Pour un tel cristal, la théorie cinématique est remplacée par la théorie dynamique introduite par C. G. Darwin [26] et P. P. Ewald [27].

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

$$\Lambda = \frac{V}{K.F.a.\lambda} \quad (I.20)$$

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

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

❖ Extinction secondaire :

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

L'extinction secondaire ne peut être décrite qu'en considérant le cristal comme mosaïque, c'est à dire formé d'un assemblage de blocs parfaits, de dimension t (de l'ordre de 0.5 à 5 μm typiquement), faiblement désorientés (quelques 0.1 deg ou moins), (figure I.12).

Dans la pratique, on peut rencontrer deux types de cristaux, les cristaux du type I dont l'extinction est donnée par la largeur de la mosaïque, par contre dans les cristaux du type II, le phénomène d'extinction est dominé par la dimension moyenne t , des domaines parfaits.

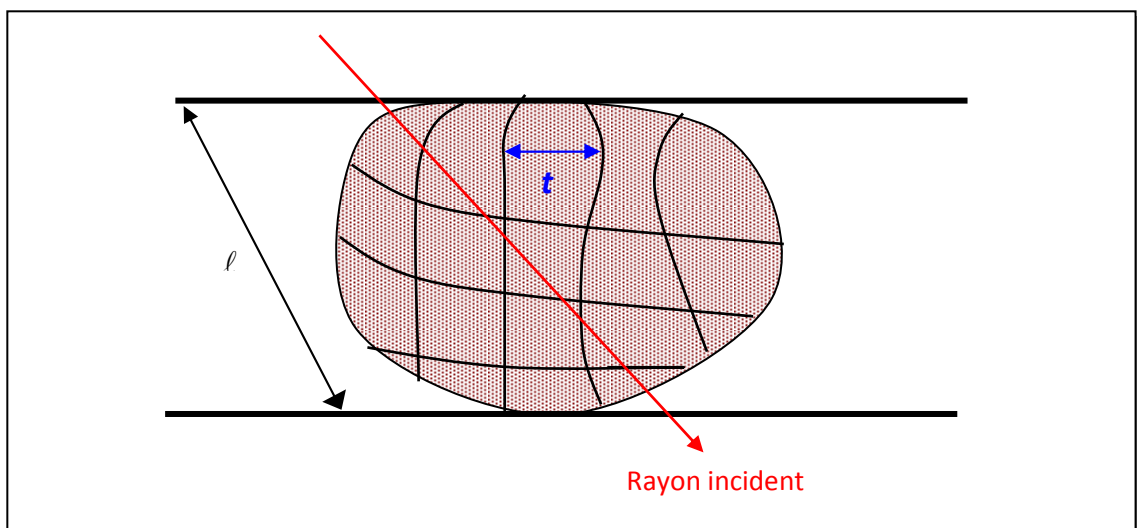


Figure I.12. Extinction secondaire.

La plupart des cristaux étudiés actuellement sont de type I [28]. En raison de la complexité du phénomène d'extinction, des approximations ont été introduites dans le calcul de l'extinction secondaire [29]. On suppose en particulier que la distribution est isotrope ce qui permet d'obtenir facilement l'expression du facteur d'extinction secondaire.

2.3. Principes de résolution de structure

Lors d'une diffraction sur monocristal, le rayonnement diffracté contient des informations essentielles sur la nature de la maille et la position des atomes dans cette

dernière. La recherche des positions atomique dans la maille ainsi que la détermination des longueurs des liaisons atomiques et des angles formés par ces différents atomes existés va nous conduire à **la résolution structurale [30]** qui est l'identification de notre matière en déterminant la structure des molécules à l'échelle atomique.

Puisque la résolution structurale consiste à déterminer la structure d'un cristal autrement dit rechercher la densité électronique en tout point de la maille et comme il est mentionné au paragraphe (2.2.3) la densité électronique du cristal en tout point de coordonnées (x, y, z) peut se calculer à partir de la synthèse de Fourier, car c'est une fonction périodique tridimensionnelle et ça transformée de Fourier représente le facteur de structure :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{[-2\pi i(hx+ky+lz)]} \quad (\text{I.21})$$

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

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

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_k f_k \exp(i 2 \pi (hx_k + ky_k + lz_k)) \\ A_{hkl} &= \sum_k f_k \cos 2 \pi (hx_k + ky_k + lz_k) \\ B_{hkl} &= \sum_k f_k \sin 2 \pi (hx_k + ky_k + lz_k) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} F &= |F| \cdot \exp i \varphi \\ A &= |F| \cdot \cos \varphi \\ B &= |F| \cdot \sin \varphi \\ \Rightarrow |F|^2 &= A^2 + B^2 \end{aligned}$$

et $\operatorname{tg} \varphi = \frac{B}{A}$

L'angle φ est la phase du facteur de structure F.

Après réduction des données on dispose des intensités expérimentales I_{hkl} et des facteurs de structure observés $F_o(hkl)$. Cependant les informations sur les facteurs de structure ne sont

que partielles. En effet, la mesure des intensités $I(hkl)$ ne peut fournir que la valeur absolue $|F|$ du facteur de structure $F = |F| \exp i\Phi$ car :

$$F \cdot F^* = |F| \cdot \exp i\Phi \cdot |F| \exp -i\Phi = |F|^2 \text{ quel que soit } \varphi.$$

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

Cette connaissance des phases est le problème crucial de la détermination des structures cristallines. Les méthodes de résolution des structures sont donc des méthodes de contournement du problème, qui ont pour but la détermination des phases puis la construction de la distribution électronique $\rho(x, y, z)$, les maxima de cette distribution correspondent bien évidemment aux positions des différents atomes dans la maille [31].

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

2.3.1 Calcul des phases par les méthodes directes

La résolution du problème de phase par les méthodes directes est une importante technique, plus particulièrement par leur capacité de donner de bonnes informations des phases pour les structures qui ne contiennent pas des atomes lourds. Ce nom général donné aux méthodes directes qui cherchent à obtenir les phases approximatives des réflexions à partir des intensités mesurées ou l'amplitude du facteur de structure sans aucune autre information disponible. On imagine que les phases sont codées dans ces quantités, même bien que leurs valeurs actuellement ne sont enregistrés expérimentalement. Cette philosophie conduit à une recherche des méthodes analytiques pour la détermination des phases, qui sont indépendantes des propositions structurales et a initié le développement de probabilité de phase [32][33].

2.3.2. Facteur de structure normalisé

La connaissance du facteur de structure normalisé $|E_{hkl}|$ permet de résoudre le problème de la phase. En outre, l'étude de la distribution des $|E_{hkl}|$ permet d'apporter des précisions sur l'existence éventuelle d'un centre de symétrie dans le cristal et par conséquent de lever l'indétermination entre les structures centrées et non centrées. Le rôle important joué par les valeurs de $|E_{hkl}|$ fait qu'il est primordial de calculer leurs valeurs avec la plus grande précision. Trois méthodes sont connues et couramment employées.

➤ *Méthode de la courbe K*

Le module du facteur de structure normalisé est défini par le rapport :

$$|E_{\vec{H}}|^2 = \frac{I_{\vec{H}}}{\langle I \rangle}$$

$$K(s) = \varepsilon \frac{I_{\vec{H}}}{\langle I \rangle} \quad \text{où } s = \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

ε est un paramètre dépendant du groupe d'espace.

Il est aisé de tracer le graphe de cette fonction, d'où :

$$|E_{\vec{H}}|^2 = \frac{|F_{\vec{H}}|^2 k(s)}{\varepsilon \sum_j f_j^2}$$

Où la valeur de $k(s)$ se lit sur la courbe.

➤ *Méthode de Wilson*

Un inconvénient majeur de la méthode précédente est l'exploitation de la courbe pour les valeurs importantes de $\sin \theta$, ceci peut être évité en cherchant la valeur de $\frac{\log \langle I \rangle}{\varepsilon \sum_j f_j^2}$ en

fonction de $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$

Les différents points obtenus sont approximativement sur une droite, donc facile à exploiter, on a :

$$\langle I \rangle = A \sum_j f_j^2 \exp\left(-2B\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right)$$

B est le facteur de température et A le facteur d'échelle ajustant $\langle I \rangle$ aux intensités expérimentales. La valeur de A est l'ordonnée à l'origine et -2B est la pente de la droite.

➤ *Méthode de Debye*

Un désavantage de la courbe de Wilson est que la droite des moindres carrés n'atteint pas les bosses que l'on observe dans les variations de la moyenne $\langle I \rangle$ en fonction de $(\sin \theta / \lambda)^2$

Ces bosses sont dus à la structure moléculaire du composé étudié. Ceci peut être corrigé en remplaçant $\sum_j f_j^2$ par $\sum_n g_n^2$ où g est le facteur de diffusion calculé à partir de la formule de Debye :

$$g = \sum_i^m \sum_j^m f_i f_j \frac{\sin kr_{ij}}{kr_{ij}}$$

Où $k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$; r_{ij} la distance entre les atomes i et j ; m étant le nombre d'atomes dans la molécule.

2.3.3. Méthode des moindres carrés

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 :

$$S = \sum_i \omega_i [|F_o|_i - K|F_c|_i]^2 \quad (\text{I.22})$$

Où ω_i est le poids affecté à la réflexion i (pondération de la réflexion i), F_{oi} et F_{ci} sont les facteurs de structure observés et calculés, respectivement. K étant un facteur permettant la mise à l'échelle des F_o et F_c ; est appelé facteur de remise à l'échelle.

Il est possible, pour donner la précision à l'affinement structural de prendre comme pondération le rapport $\frac{1}{\sigma^2(F)}$ ou $\sigma(F)$ 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, donnant ainsi plus de poids à la réflexion considérée pendant la procédure d'affinement.

En pratique, lorsqu'on mesure n facteurs de structure F_i qui dépendent de p paramètres (x_j, y_j, z_j, \dots), le facteur de structure s'écrit alors comme une combinaison linéaire de p paramètres sans omettre que chaque mesure d'intensité est entachée d'une erreur e_i [32]. Le système d'équation suivant est ainsi formé :

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

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

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

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

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial x} = \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial y} = \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial z} = \dots = 0$$

Développons : $\sum_{i=1}^N e_i^2$

$$\sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (a_i^2 x^2 + 2a_i b_i xy + 2a_i c_i xz + \dots - 2a_i F_i x + \dots)$$

Par conséquent:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sum e_i^2}{\partial x} &= \sum_1^N (2a_i^2 x^2 + 2a_i b_i y + 2a_i c_i z + \dots - 2a_i F_i + \dots) = 0 \\ &= \left(\sum_1^N a_i^2 \right) x + \left(\sum_1^N a_i b_i \right) y + \left(\sum_1^N a_i c_i \right) z \\ &= \sum_1^N a_i F_i \end{aligned}$$

Le même calcul est effectué pour développer les équations similaires pour les autres variables, à savoir y et z .

Nous obtenons 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, une relation linéaire est obtenue entre F_{hkl} et les écarts entre les positions calculées et les positions réelles.

2.4. Stratégie d'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 $R_1, \omega R_2$ ainsi que l'estimation du facteur de goodness of fit ($Goof$).

2.4.1. Facteur de reliabilité

L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode des moindres carrés, les positions atomiques données grossièrement par l'hypothèse de départ. La quantité qui doit être minimisée au cours de l'affinement est :

$$\sum \omega (|F_{obs}| - |F_{cal}|)^2 \quad (I.23)$$

où :

Les indices *obs* et *cal* indiquent le facteur de structure observé et calculé respectivement. ω désigne le poids statistique que l'on attribue à l'observation.

- ❖ Pondération : Nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev [34]. La pondération attribuée à la réflexion mesurée dépend de la précision de la mesure et fournit un schéma fiable pour l'attribution directe des poids empiriques lors de l'affinement par moindres carrés quand les erreurs sont fonction de $|F_{obs}|$.
- ❖ Facteurs d'accord : Les quantités minimisées au cours de l'affinement sont le résidu R_ω (pondéré) et R (non pondéré) :

$$R_\omega = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{obs}|^2 - |F_{cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (I.24)$$

F_{obs} : Facteur de structure observé, F_{cal} : Facteur de structure calculé, ω : est le facteur de pondération attaché à la mesure F_{obs} du facteur de structure donné par :

$$\omega = \frac{1}{[\sigma^2(F_{obs}^2) + (a\rho)^2 + b\rho]} \quad (I.25)$$

(a et b sont des constantes).

où

$$\rho = \frac{2F_{cal}^2 + \text{Max}(F_{obs,0})}{3} \quad (I.26)$$

Plus la concordance entre les F_{obs} et les F_{cal} est meilleure plus les valeurs de R_1 et ωR_2 tendent vers zéro.

$$R = \frac{\sum (|F_{obs}| - |F_{cal}|)}{\sum |F_{obs}|} \quad (I.27)$$

Une bonne détermination de structure avec une faible valeur de R doit aussi présenter de faibles écarts types sur les positions atomiques et les longueurs de liaisons calculées à partir de ces positions. Cela est probablement le test le plus sûr de la qualité de l'affinement.

2.4.2. 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:

$$S = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{obs}|^2 - |F_{cal}|^2)^2}{n-p} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.28})$$

n : nombre de réflexions dans l'affinement ; p : nombre de paramètres dans l'affinement. Quand S tend vers 1 nous avons un bon affinement.

L'analyse des paramètres de déplacements atomique a été faite en utilisant le programme SHELXL en minimisant l'expression du facteur de confiance :

$$R_{\omega} = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{obs}|^2 - |F_{cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.29})$$

2.4.3. Synthèse de Fourier

Les coordonnées des atomes d'hydrogène sont déterminées théoriquement dans le cas des rayons X ou par une synthèse de Fourier, (dans le cas de diffraction de neutrons il est possible de bien localiser ces atomes). L'avantage spécifique de cette synthèse de différence de Fourier provient du fait que, même lorsque les phases sont légèrement erronées, une carte de différence de Fourier est capable de montrer les écarts entre le modèle structural proposé et la réalité comme les atomes manquant par exemple. Les coefficients de Fourier sont définis comme :

$$\Delta F = F_{obs} - F_{cal} \quad (\text{I.30})$$

Où :

F_{obs} et F_{cal} sont les facteurs de structure observé et calculé.

Le calcul de synthèse différence nécessite l'utilisation des phases F_{Cal} des obtenues à partir des affinements et appliqué à la fois à F_{Obs} et F_{Cal} , les coefficients de Fourier sont alors définis comme :

$$\Delta F = (|F_{Obs}| - |F_{Cal}|)e^{i\phi_{Cal}} \quad (I.31)$$

ϕ_{Cal} : est la phase de facteur de structure calculé.

$$\Delta\rho = \rho_{Obs} - \rho_{Cal} = \frac{1}{v} \sum_{hkl} \Delta F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (I.32)$$

I.3. Méthodes de calcul théorique

3.1. Introduction

Au moment où les lois de la physique classique utilisées aux systèmes macroscopiques sont devenues inapplicables pour les systèmes microscopiques, la création d'un ensemble de lois a été nécessaire afin de décrire le comportement des systèmes à l'échelle atomique. Ce qui a donné naissance à la mécanique quantique dans les débuts du 20^{ème} siècle.

La mécanique quantique est marquée par l'apparition de nouvelles découvertes comme l'apparition de la fameuse équation de Schrödinger en 1926 qui décrit le mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde.

Notons que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est possible que pour des systèmes atomiques ou moléculaires comprenant qu'un seul électron en revanche pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, on doit se contenter d'une solution approchée c'est-à-dire une solution la plus proche possible du système physique réel.

Enfin de compte, chaque méthode abordée dans cette partie utilise un ensemble spécifique d'hypothèses et par conséquent, chacune d'elles a ses propres avantages et inconvénients.

3.2. Equation de Schrödinger

La connaissance des propriétés électroniques d'un système nécessite la détermination de son énergie interne. En chimie quantique, un système moléculaire est décrit par la fonction d'onde totale Ψ donnée par l'équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs corps pour le système de N noyaux α et n électrons i [35]:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (I.33)$$

Où H est l'opérateur hamiltonien total non-relativiste indépendant du temps du système défini par :

$$H = \underbrace{-\sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right\}}_{T_{\alpha}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right\}}_{T_i} + \underbrace{\sum_{\alpha, \beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}}_{V_{\alpha\beta}} - \underbrace{\sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}}}_{V_{\alpha i}} + \underbrace{\sum_{i, j > i} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{V_{ij}} \quad (\text{I.34})$$

Les deux premiers termes (T_{α} , T_i) sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement et les trois derniers sont les opérateurs énergie potentielle d'interaction noyau /noyau ($V_{\alpha\beta}$), noyau/électron ($V_{\alpha i}$) et électron/électron (V_{ij}).

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger est impossible pour la grande majorité des systèmes moléculaires. Il faut donc recourir des approximations afin de s'approcher de la solution exacte de cette équation.

Comme première approximation adoptée pour résoudre cette équation de Schrödinger et celle de Born-Oppenheimer [36] (approximation adiabatique). Elle consiste à séparer les mouvements des noyaux à ceux des électrons et comme les noyaux sont bien plus lourds que les électrons ($m_p/m_e \approx 1836$), leurs mouvement est beaucoup plus lent ; on peut donc séparer dans l'expression de la fonction d'onde les contributions électroniques et nucléaires. Le mouvement des noyaux est traité classiquement et celui des électrons de façon quantique.

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{noyau}} + E_{\text{elec}} \quad (\text{I.35})$$

Il faut résoudre l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien électronique total :

$$\left\{ \sum_{i=1}^n T_i + \sum_{i, \alpha} V_{\alpha i} + \sum_{i, j > i} V_{ij} \right\} |\psi_e\rangle = |E_e\rangle |\psi_e\rangle \quad (\text{I.36})$$

La principale difficulté pour résoudre cette équation est liée au terme bi-électronique V_{ij} (interaction électron-électron), l'équation de Schrödinger n'a pas de solution exacte si $n \geq 2$ électrons. Pour de tels systèmes il est nécessaire de faire appel à des méthodes approchées si l'on souhaite accéder à une solution réaliste de H. l'application d'une méthode

variationnelle où la fonction d'onde d'essai est un produit de fonctions monoélectroniques (méthode de Hartree) permet de transformer l'équation I.35 en n équations monoélectroniques. Chaque état (E_i, ϕ_i) de l'électron i est obtenu à partir d'équations de type :

$$(T_i + V(\phi_i, \phi_{i \neq j})) \phi_i(r) = E_i \phi_i(r) \quad (\text{I.37})$$

Où V est l'énergie potentielle de l'électron i dans le solide. Ce terme contient les interactions électron-électron sous la forme de l'énergie potentielle de chaque électron i soumis au potentiel moyen des autres électrons (potentiel de Hartree). Dans la méthode de Hartree Fock, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde.

Cette méthode prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen.

Les méthodes avec interaction de configuration sont alors apparues, mais toutes ces méthodes dérivées de Hartree Fock ne tiennent compte que d'une partie de l'énergie de corrélation et s'adressent à des petits systèmes car elles sont très coûteuses en temps de calculs. Pour les molécules de taille plus importante ou pour les solides, la méthode utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » s'avère bien plus adaptée.

3.3. Approximations basées sur la fonction d'onde

3.3.1. Méthodes de Hartree

En absence du terme d'interaction électron-électron, l'hamiltonien se réécrit comme une somme des termes monoélectroniques. L'approche développée par Hartree [37][38] consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif V_{Hartree} agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons, défini par :

$$V_{\text{Hartree}} = \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j^*(r) \frac{1}{|r'-r|} \quad (\text{I.38})$$

et à écrire la fonction d'onde comme le produit de fonctions d'onde monoélectroniques.

$$\psi_{(r)} = \prod_{i=1}^{N_{\text{él}}} \psi_i(r) \quad (\text{I.39})$$

Chaque fonction d'onde monoélectronique est alors solution de :

$$H_{eff}\psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{ext} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.40})$$

Le potentiel de Hartree dépend de l'orbitale i , la résolution de l'équation I.40 doit se faire de manière auto-cohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les n premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore aujourd'hui comme base pour résoudre le problème des électrons en interaction mais le problème qui se pose est que l'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions.

3.3.2. L'approche de Hartree-Fock

Cette approche a été appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [39], dans laquelle on n'applique aucune approximation sur l'hamiltonien, l'idée c'est de résoudre l'équation de Schrödinger électronique en décrivant la fonction d'onde électronique sous la forme d'un seul déterminant sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n fonctions d'onde monoélectroniques ψ_i pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\Psi_{\text{él}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_n) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.41})$$

l'énergie va s'écrire sous la forme :

$$E_{HF}(\mathbf{r}) = \langle \Psi_{\text{él}}(\{\mathbf{r}\}) | H | \Psi_{\text{él}}(\{\mathbf{r}\}) \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{I.42})$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} H_i = \int d\mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r})^* \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{él-nu}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) \\ J_{ij} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \\ K_{ij} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|} \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{array} \right. \quad (\text{I.43})$$

Le terme J_{ij} est l'intégrale de Coulomb, déjà présenté dans l'approche de Hartree, tandis que K_{ij} est l'intégrale d'échange ou terme de Fock qui est simplement la conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater. Pour déterminer les fonctions $\psi_i(r)$, on utilise le principe de minimisation de Rayleigh-Ritz pour l'énergie de $E_{HF}(r)$, avec comme contrainte la normalisation des fonctions d'onde.

$$\delta (E_{HF}(r) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{i,j})) = 0 \quad (\text{I.44})$$

Par transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange $\lambda_{i,j}$, ce qui conduit aux équations monoélectroniques de Fock :

$$[T_{\text{él}} + V_{\text{él-nu}} + V_{\text{Hartree}} + V_{\text{Fock}}(\{\psi(r)\})] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I.45})$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{\text{Hartree}} = \sum_j \int d r' \psi_j(r) \psi_j(r^*) \frac{1}{|r'-r|} \\ V_{\text{Fock}} = \left[\sum_j \int d r' \psi_j(r) \psi_j(r^*) \frac{1}{|r'-r|} \right] \frac{\psi_j(r)}{\psi_i(r)} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{array} \right. \quad (\text{I.46})$$

Où l'on identifie le paramètre de Lagrange ε_i à une énergie à un électron

3.4. 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 coordonnées 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.

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 [40]. Vient ensuite Kohn et Sham [41] pour rendre possible l'application de la DFT en chimie quantique.

3.4.1. 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 :

$$n = \int \rho(r) dr \quad (\text{I.47})$$

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

$$\rho(r) = \int |\Psi(r)|^2 dr \quad (\text{I.48})$$

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

$$H \Psi = [T + V_{Ne} + V_{ee}] \Psi = E \Psi \quad (\text{I.49})$$

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 :

$$\rho(r) = \rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r) \quad (\text{I.50})$$

L'énergie électronique est donc une fonctionnelle de la densité et sera notée $E[\rho]$ où $\rho = (\rho_\alpha, \rho_\beta)$.

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

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (\text{I.51})$$

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 :

$$E_{Ne}[\rho] = \sum_a \int \frac{Z_a \rho(r)}{|R_a - r|} d^3 r \quad (\text{I.52})$$

et

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' \quad (\text{I.53})$$

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

$$E_{Ne}[\rho] = \int \rho(r) V_{Ne}(r) d^3 r \quad (\text{I.54})$$

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

3.4.2. 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) [41] 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 :

$$\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{I.55})$$

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

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \phi_i | \frac{\rho^2}{2} | \phi_i \rangle \quad (\text{I.56})$$

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

$$\left[\frac{\rho^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (I.57)$$

où $V_{eff}(r)$ est le champ moyen créé par le gaz d'électrons et subi par un électron quelconque. L'énergie totale de ce système est donc :

$$E_S[\rho] = T_S[\rho] + E_{SNe}[\rho] \quad (I.58)$$

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 $J[\rho]$:

$$E[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + T_S[\rho] + E_{Ne}[\rho] + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) + J[\rho] \quad (I.59)$$

C'est-à-dire :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (I.60)$$

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

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (I.61)$$

avec :

$T[\rho] - T_S[\rho]$: 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 :

$$\left[\frac{p^2}{2} + V_{Ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + V_{xc}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{I.62})$$

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

$$h_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{I.63})$$

La combinaison de cette équation avec la relation de la densité électronique (équation I.55), 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.

3.5. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le problème d'évaluation des méthodes de Kohn-Sham réside à exprimer le terme d'échange et de corrélation sous une forme valable pour tous les systèmes [42], donc la précision d'une méthode DFT dépend de l'approximation faite sur ce terme. De nombreuses fonctionnelles 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) [43] et l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA) [44].

3.5.1. Approximation de la Densité locale (LDA) :

Dans cette approximation, la densité est traitée localement à partir d'un gaz d'électrons uniforme. La densité est alors une fonction qui varie peu spatialement [42]. La proposition c'était d'utiliser l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}^{LDA}[n]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que :

$\varepsilon_{XC}([n], r)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n .

$$\begin{aligned}
 E_{XC}^{LDA}[n] &= \int n(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[n(r)] d^3r \\
 &\equiv \int n(r) \{ \varepsilon_X^{hom}[n(r)] + \varepsilon_C^{hom}[n(r)] \} d^3r
 \end{aligned}
 \tag{I.64}$$

Le terme d'échange $\varepsilon_X^{hom}[n(r)]$ peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation se calcule avec précision en utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder [45] et ensuite paramétré en différentes formes [46] [47].

Hormis que cette approximation fournit de meilleurs résultats que la méthode HF pour certains propriétés mais elle ne peut déterminer les données d'énergie de haute précision comme souhaité par beaucoup de calculs en chimie computationnelle [48]. En général, cette approximation fournit des informations fiables pour les systèmes qui sont très proches d'un gaz d'électrons uniforme, à savoir celles dans lesquelles la densité varie lentement avec la position. Pendant que, les systèmes atomiques et moléculaires dans la réalité, ne possèdent pas une densité électronique uniforme d'où la nécessité de développer d'autres modèles plus sophistiqués.

3.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Le développement sur les fonctionnelles d'échange et de corrélation a été stimulée par l'approximation du gradient généralisé (GGA), qui suppose que la fonctionnelle dépend à la fois de la densité et de son gradient [44] [49].

Cette approximation est une amélioration possible du modèle précédent, dans lequel on considère les électrons comme un gaz. Pour cela les énergies d'échange-corrélation ne sont plus uniquement des fonctionnelles de la densité, mais elles dépendent également des dérivées de la densité.

Une première approche a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman et al [50]. Avec cela cette approximation n'a pas pu apporter les améliorations prévues à la LDA et elle n'a pas arrivé à de bons résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées.

La forme générale de l'énergie s'écrit [51]:

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int n(r) \varepsilon_{XC}[n(r), \nabla n(r)] d^3r$$

$$\equiv \int n(r) \varepsilon_X^{hom}(n) F_{XC}[n|\nabla_n|, \dots] d^3r \quad (I.65)$$

où :

ε_X^{hom} est l'énergie d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{XC} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [52], Perdew et Wang (PW91) [53] et Perdew, Burke et Ernzerhof [54].

Les fonctionnelles d'échange et de corrélation prennent souvent des formes mathématiques complexes. De manière à simplifier les notions, la convention est de noter les fonctionnelles du nom de leurs auteurs suivi de la date de publication dans le cas où un même groupe a publié plusieurs fonctionnelles différentes. Ainsi, la fonctionnelle d'échange développée par Axel Becke en 1988 [52] est notée B et la fonctionnelle de corrélation publiée par le même auteur en 1995 est notée B95 [55]. Dans le cas où plusieurs auteurs sont impliqués dans le développement, les initiales de ceux-ci sont utilisées pour symboliser la fonctionnelle. Par exemple, la fonctionnelle de corrélation LYP est nommée de ses trois auteurs : Lee, Yang et Parr [56].

Il existe une autre série de fonctionnelles largement utilisées qui sont les fonctionnelles hybrides d'échange et de corrélation. Là où un degré de précision est atteint en combinant des fonctionnelles d'échange et de corrélation de la GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree Fock [49]. La fonctionnelle hybride la plus populaire est, B3LYP, [57] [58] utilise la fonctionnelle d'échange E_X^{B88} de Becke apparue en 1988 et la fonctionnelle de corrélation E_C^{LYP} de Lee, Yang et Parr utilisées toutes les deux comme corrections du gradient de la fonctionnelle d'échange et de corrélation LDA. Dans cette fonctionnelle B3LYP le nombre de paramètres impliqués est mentionné, B3LYP signifie Becke-3 paramètres-Lee Yang Parr, et est décrite comme :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (I.66)$$

avec :

$$a_0 = 0,20, a_X = 0,72, a_C = 0,81$$

a_0, a_X et a_C sont des coefficients optimisés pour adhérer à des données expérimentales de systèmes standards servant de tests.

Bien que de nombreuses fonctionnelles sont actuellement disponibles et peuvent fournir des résultats très précis, comme la fonctionnelle PBE0 (PBE1PBE) [59] proposée par Adamo et

Baronne. Cette fonctionnelle ne contient aucun paramètre ajustable, elle a été testée sur un jeu de molécules de référence ainsi que pour des molécules faisant intervenir des métaux,

$$E_{XC}^{PBE} = E_{XC}^{GGA} + \frac{1}{4}(E_X^{HF} - E_X^{PBE}) \quad (I.67)$$

E_X^{PBE} est la partie échange de la fonctionnelle PBE développé par Perdew, Burke et Ernzerhof [60] :

$$E_x^{PBE} = \frac{bx^2}{1+ax^2} \quad (I.68)$$

et :

$$a = 0,00449 \quad b = 0,00336$$

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

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

Chaque type de liaison est donc représenté par une (ou plusieurs) fonctionnelle qui permet de prévoir la géométrie de la liaison, et surtout de calculer son énergie. Les interactions faibles de type Van der Waals sont aussi représentées par quelques fonctionnelles. La première a été développée par Stefan Grimme, et s'appelle B97-D [61]. Comme il existe d'autres fonctionnelles plus récentes telles que vdW-DF développée par Langreth et al. [62] ou VV10 décrite par Oleg Vydrov et Troy Van Voorhis [63]. Cette dernière équipe a effectué des tests comparatifs [64] de ces fonctionnelles afin de déterminer les plus adaptées aux différents systèmes incluant des liaisons de type de Van der Waals.

Donc, ce domaine de recherche continu d'être un domaine très actif afin de développer de nouvelles fonctionnelles.

Références bibliographiques

- [1] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, 3^{ème} cycle, diffraction des rayons X par les poudres, université de Bordeaux 1, France, (2011).
- [2] C. Lecomte, Initiative africaine de l'IUCr, Cours de Cristallographie Avancée, éléments de diffraction des rayons X par les cristaux. CRM2, Université de Dschang (Cameroun), (2012).
- [3] J. PROTAS, Diffraction des rayonnements Introduction aux concepts et méthodes. Dunod, (1999).
- [4] M. Ladd, R. Palmer, Structure determination by X-ray crystallography, fourth edition, (2003).
- [5] P.J. Becker, Computing in crystallography, Ed. R. Diamond, S. Ramaseshan and K. Venkatesan, Indian academy of sciences, Bangalore, India, (1980).
- [6] E. Clementi, D.L. Raimondi, Atomic screening constants for SCF. Functions. J. Chem.Phys. 38, 2886-2689, (1963).
- [7] E. Clementi, C. Roetti, Roothaan – Hartree-Fock Atomic wave functions Basis Functions and Their Coefficients for Ground and Certain Excited States of Neutral and Ionized Atoms, $Z \leq 54$, Atomic Data and Nuclear Data Tables. 14, 177- 478, (1974).
- [8] E. N. Maslen, X-ray absorption. International Tables for Crystallography. Vol. C, ch. 6.3, 599-608, (2006).
- [9] J.L Martin, A. George, Traité des matériaux, presses polytechniques et universitaires Romandes, (1998).
- [10] L.V. Azaroff, Polarization correction for crystal-monochromatized Xradiation. Acta Cryst, 8, 701-704, (1995).
- [11] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, Fundamentals of Crystallography, IUCr, Oxford university press, Oxford, UK, (1992).

[12] F. Porcher, Cristallographie très haute résolution et propriétés électrostatiques de monocristaux de zéolithes A et X déshydratés, Thèse PhD. Université de Lorraine (France), (1998).

[13] K.Wilson, Mathematical, physical and chemical tables, International Tables for Crystallography, Vol C, Ed. A.J.C. Academic Publishers, Dordrecht: 4.2.4.2, 193-199, (1992).

[14] P.Coppens, L.Leiserowitz, D. Rabinovich, 'Calculation of absorption corrections for camera and diffractometer data' Acta Cryst. 18, 1035-1038, (1965).

[15] G.T. DeTitta, ABSORB: An Absorption Correction Program for Crystals Enclosed in Capillaries with Trapped Mother Liquor. J. Appl. Cryst. 18, 75-79, (1985).

[16] J. Demeulenaar, H. Tompa, Acta Cryst, A19,1014-1018, (1965).

[17] H.D. Flack, Acta Cryst., A30,569, (1974).

[18] APEX2 Software for Chemical Crystallography, Bruker AXS Inc.: 5465 East Cheryl Parkway, Madison, WI 53711, (2010).

[19] Oxford Diffraction CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, (2009).

[20] D.C. Phillips, F.S. Mathews, A.C.T. North , Acta Cryst, A24,351-359, (1968).

[21] H. D. Flack, J. Appl.Cryst, 8,520-521, (1975).

[22] R.H. Blessing, Acta Cryst., A51,33-38, (1995).

[23] N.Walker et D.stuart,Acta Cryst ,A39,158-166, (1983).

[24] S. Parkin, B. Moezzi, H. Hope, J. Appl. Cryst, 28,53-56, (1995).

[25] G.M. Sheldrick, SHELXA , Suite of Programs for Crystal Structure Analysis (release 97-2). University of Göttingen, Germany, (1997).

[26] C. G. Darwin, Phil. Mag, 43, 802, (1922).

[27] P. P. Ewald, Ann. Phys, 54, 519, (1917).

- [28] F. Dunsteller, Thèse de doctorat, université pierre et Marie Curie, Paris-VI, (1981).
- [29] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst*, 23,558, (1967).
- [30] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti *Fundamentals of crystallography*, IUCR, Oxford Science publications, (1998).
- [31] A. Chouaih, Thèse de doctorat, université de Mostaganem, (2005).
- [32] M. F. C. Ladd, R. A. Palmer, *Structure determination by X-ray crystallography*, Plenum Press , New York, (1993).
- [33] J. D. Dunitz, *X-ray analysis and the Structure of Organic Molecules*; Verlag, (2000).
- [34] R. Ouahes, *Elément de Radiocristallographie*, Office des publications universitaires, Alger, (1995).
- [35] E. Canadell, M.L. Doublet and C. Lung, *Orbital Approach to the Electronic Structure of Solids*, Oxford University Press, (2012) .
- [36] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457, (1927).
- [37] D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. i. theory and methods. *Proc. Cambridge Ohil. Soc.*, 24, 89-110, (1928).
- [38] D. R. Hartree, John Wiley and Sons, *the Calculation of Atomic structure*, New York, 86, (1957).
- [39] V. Fock, *A Hadrons and Nuclei*, 61(1), 126-148, (1930).
- [40] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* B136, 864, (1964).
- [41] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* A140 1133, (1965).
- [42] K. Mathivon, thèse de doctorat, université Paris-est, (2013).
- [43] P. A. M. Dirac, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26, 376, (1930).
- [44] J. P. Perdew ,Y. Wang, *Ohys. Rev. B* 33, 8800, (1986).

- [45] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566, (1980).
- [46] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, (1981).
- [47] M. Labidi, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar. Annaba, (2011).
- [48] W. Koch, M.C. Holthausen « A Chemist's Guide to Density Functional Theory » Second ed. ; Wiley-VCH : Weinheim, (2001).
- [49] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*. Fifth ed. ; Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, (2000).
- [50] F. Hermn, J. P. Van Dyke, I. P. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.* 22, 807, (1969).
- [51] J. P. Perdew, K. Burke, *Int. J. Quant. Chem.* 57, 309-319, (1996).
- [52] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 :3098-3100, (1988).
- [53] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 :13244-13249, (1992).
- [54] J. P. Perdew , K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868, (1996).
- [55] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 104, 1040, (1996).
- [56] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785, (1988).
- [57] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648, (1993).
- [58] Stephens, P. J., Delvin, J.F., Chabalowski, C.F., Frisch, M. J., *J. Phys. Chem.* 98, 11623, (1994).
- [59] C. Adamo. V. Barone, *J. Chem. Phys.* 108, 664, (1998).
- [60] J. P. Perdrew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, (1996).
- [61] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27,1787, (2006).
- [62] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 92, 246401, (2004).
- [63] O. A. Vydrov, T. J. Van Voorhis, *Chem. Phys.* 133, 244103, (2010).

[64] O. A. Vydrov, T. J. Van Voorhis, *J. Chem. Theory Comput.* 8, 1929, (2012).

II.1. Introduction

Le choix des conditions expérimentales de diffraction des rayons X sur monocristal résulte d'un compromis entre l'objectif de la mesure et les contraintes imposées par le matériau à analyser. Une analyse de diffraction des rayons X peut en effet servir à déterminer la structure d'un composé. Les contraintes quant à elles sont en général liées à la qualité du monocristal (pouvoir diffractant des cristaux, à leur taille, ...). Dans ce chapitre, nous allons exposer le matériel utilisé pour acquérir les données brutes de diffraction X ainsi que les détails de traitement de ces données pour avoir les intensités nettes diffractées qui seront utilisées dans la résolution et l'affinement de la structure.

II.2. Dispositif expérimental

L'étude structurale des monocristaux nécessite un diffractomètre automatique, ce dispositif diffractométrique est composé de :

- Un goniomètre à quatre cercles ;
- Un générateur de rayons X ;
- Un dispositif de détection du rayonnement ;
- Un ordinateur pour piloter le goniomètre et accumuler les données.

A l'heure actuelle, le diffractomètre automatique à 4 cercles est l'instrument de mesure des angles de diffraction et des intensités des rayons X diffractées le plus précis car il permet l'acquisition des intensités d'un maximum de réflexions.

L'avantage d'un diffractomètre automatique est de pouvoir mettre en position de diffraction les plans réticulaires d'un monocristal afin de mesurer les intensités diffractées.

Notre enregistrement des intensités diffractées s'est effectué à l'aide d'un diffractomètre automatique Kappa CCD Bruker-Nonius qui a la particularité de posséder la géométrie KAPPA, dans laquelle les axes ω et χ font entre eux un angle de 50° . Ainsi, dans une expérience de diffraction des rayons X, il faut emmener les nœuds du réseau réciproque à couper la sphère d'Ewald ; c'est la capacité des diffractomètres dits automatiques. Ces derniers possèdent en effet plusieurs degrés de liberté (communément appelés « cercles ») afin de faire tourner le cristal dans toutes les directions de l'espace et emmener le maximum de nœuds du réseau réciproque à couper la sphère d'Ewald. La figure II.1 donne le schéma du diffractomètre à quatre cercles.



Figure II.1. Diffractomètre automatique à 4-cercles.

❖ **Production des rayons X :**

Le tube de rayons X à anticathode de molybdène est alimenté par un générateur dont la puissance est généralement de 1750 Watt (50 KV, 35 MA). Le faisceau incident est monochromaté d'une lame de graphite et il est ensuite collimaté. Le diamètre du collimateur est choisi de telle sorte que le cristal soit toujours baigné entièrement dans le faisceau incident.

❖ **Le goniomètre à 4 cercles :**

C'est un dispositif mécanique permettant quatre rotations autour de son centre : trois rotations ω , χ , ϕ concernant l'orientation du cristal, et une rotation 2θ relative au détecteur.

Ces différentes rotations sont nécessaires pour amener une famille de plans réticulaires d'un cristal (d'orientation quelconque) en position de réflexion sélective, figure II.2, selon la formule de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Il est à noter que la précision de la réalisation mécanique de cet appareil est telle que les quatre axes de rotation se croisent dans une sphère de diamètre inférieur à $10\ \mu\text{m}$.

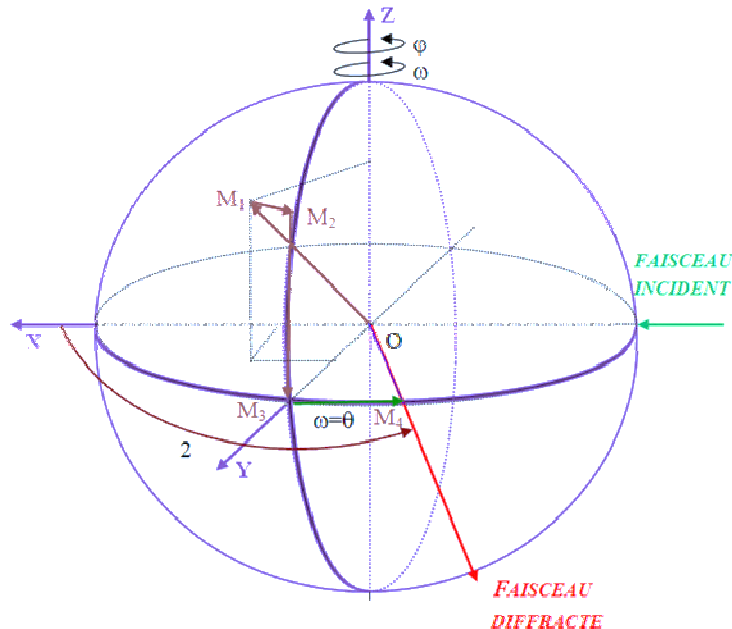


Figure. II.2. Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion.

❖ Un Ordinateur (Système de collecte des données) :

C'est un ordinateur, de grande capacité, qui met en œuvre un certain nombre de logiciels pour piloter les rotations et accumuler les données sur un disque dur. Les programmes essentiellement utilisés sont :

« *Peak Hunting* » : permet l'exploration systématique d'une portion d'espace définie par l'opérateur ; le calculateur recherche 25 réflexions sélectives et détermine la matrice UB ainsi que les paramètres de la maille.

« *Step Scan Data Collection* » : Ce programme permet l'enregistrement point par point du profil de chaque réflexion.

II.3. Choix du monocristal

Le choix du monocristal convenable est crucial pour l'obtention des données d'analyse intéressantes. En général, le cristal idéal ne doit pas présenter de fractures, Il doit avoir des faces bien définies, doit être le plus possible isotrope et sa taille doit légèrement être inférieure à la largeur du faisceau de rayon X utilisé. En effet, les cristaux de très petites tailles produisent des intensités de diffraction très faibles alors que les cristaux de

grande taille peuvent entraîner des sérieux problèmes liés à une grande absorption. Donc, afin de satisfaire à toutes ces conditions le cristal doit avoir des dimensions moyennes inférieures à 0,5 mm.

Une fois le bon cristal sélectionné, ce dernier est monté sur la tête goniométrique du diffractomètre pour la collecte des données.

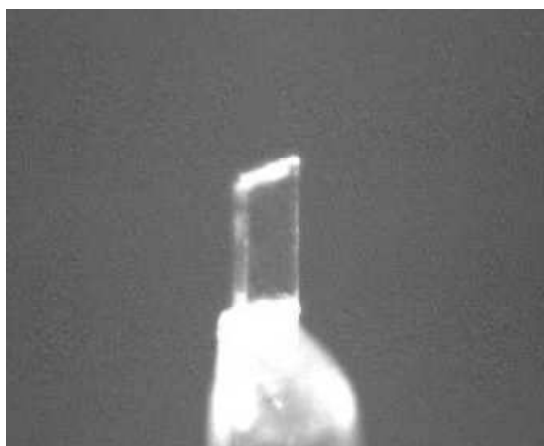


Figure II.3. Vue du cristal sur la tête goniométrique (N/B)

II.4. Stockage des résultats de la collection de données

Les progrès de la cristallographie sont étroitement liés à l'accroissement des capacités de calcul numérique. Les cristallographes disposent aujourd'hui d'outils informatiques performants qui ont été développés et améliorés au cours des quarante dernières années.

L'utilisation de logiciels complexes implantés sur des machines performantes facilite la tâche due à la complexité et la durée des calculs, le volume des données à traiter pour déterminer la structure.

Ces logiciels de traitement et de présentation ont souvent été développés dans les centres de recherche attachés aux « grands instruments » par des équipes pluridisciplinaires comprenant mathématiciens, informaticiens et cristallographes [1].

En outre les constructeurs de systèmes de diffraction fournissent avec leurs appareils un ensemble de logiciels et de programmes (Software Nonius) [2] qui doivent assurer de manière cohérente :

- le pilotage de l'instrument (positionnements précis de l'échantillon et du détecteur),
- la saisie et le stockage des données,

- Recherche automatique de la maille et détermination de la matrice d'orientation à partir des 25 réflexions de base,
- le traitement des données : le transfert des données collectées vers un fichier data [3]. Ce fichier est créé pour ranger une liste spécifique des réflexions d'être mesurées successivement. Il contient deux lignes d'information pour chaque réflexion. Dans ce fichier aussi sont stockés l'ensemble des renseignements cristallographiques de base: les dimensions de la maille cristalline et les écarts types associés, la matrice d'orientation et la longueur d'onde utilisée.
- la présentation des résultats (fichiers, projections 2D et 3D de la structure, vues stéréoscopiques, ellipsoïdes d'agitation thermique...).

II.5. Détermination de la maille

Avant tout enregistrement des données, les points suivants doivent être effectués :

- ❖ Contrôler l'intensité et le profil des pics, plus les intensités sont fortes et le profil est étroit plus le cristal est bon.
- ❖ Après la certitude de la qualité du cristal, l'utilisateur doit faire ressortir la maille du réseau.
- ❖ Après la fixation de la maille acceptable, l'utilisateur lance l'enregistrement.

II.6. Matrice d'orientation

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

La figure II.14 représente les différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion. Dans cette figure, \vec{M}_1 est un vecteur de diffusion en position quelconque. La rotation ϕ amène ce vecteur de \vec{M}_1 à \vec{M}_2 . Celui-ci se trouve alors dans le plan χ perpendiculaire au faisceau incident. La rotation χ amène ce vecteur de \vec{M}_2 en \vec{M}_3 dans le plan d'incidence. Il reste maintenant à faire tourner \vec{M}_3 de l'angle ω pour amener son extrémité sur la sphère d'Ewald : soit \vec{M}_4 la position de réflexion. La rotation 2θ de même axe que ω permet de détecter le faisceau diffracté.

Si on définit un système d'axes X, Y, Z représenté sur la figure II.4 tel que :

\vec{X} est suivant le faisceau incident, \vec{Y} est vertical au faisceau incident et \vec{Z} est tel que le trièdre X Y Z soit direct.

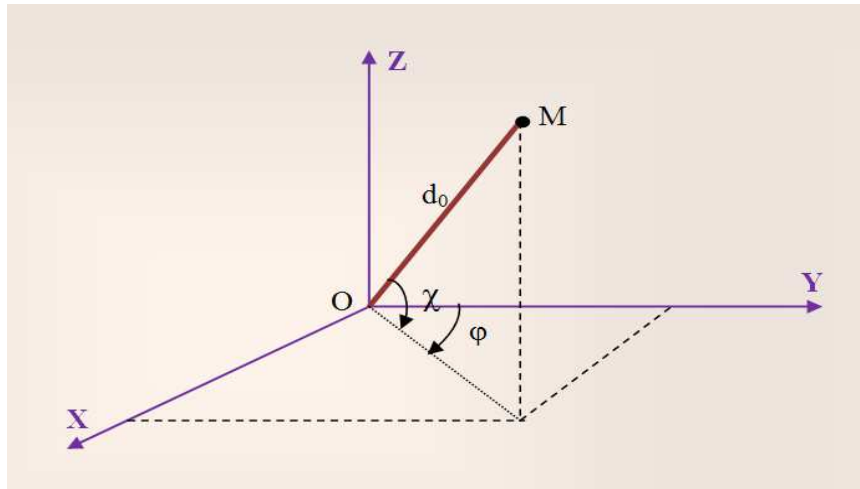


Figure II.4. Trièdre attaché au cristal

On déduit les coordonnées de $\vec{M}_4 = 2 \sin \theta_{bragg} = ha^* + kb^* + lc^*$ (en prenant λ comme unité).

$$\begin{cases} X = 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \sin \varphi \\ Y = 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \cos \varphi \\ Z = -2 \sin \theta \cdot \sin \chi \end{cases}$$

Pour un nombre limité de réflexions (généralement 25) l'ordinateur mesure X Y Z, et à partir de là, bâtit autour de l'origine le réseau réciproque du cristal. A partir de ces réflexions, il détermine la matrice d'orientation du cristal. Il choisit pour a^*, b^*, c^* les trois nœuds les plus proches de l'origine et linéairement indépendants.

Les coordonnées d'un vecteur de base du réseau réciproque correspondant sont :

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

Plus généralement, les coordonnées d'un vecteur d^* s'écrivent :

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

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

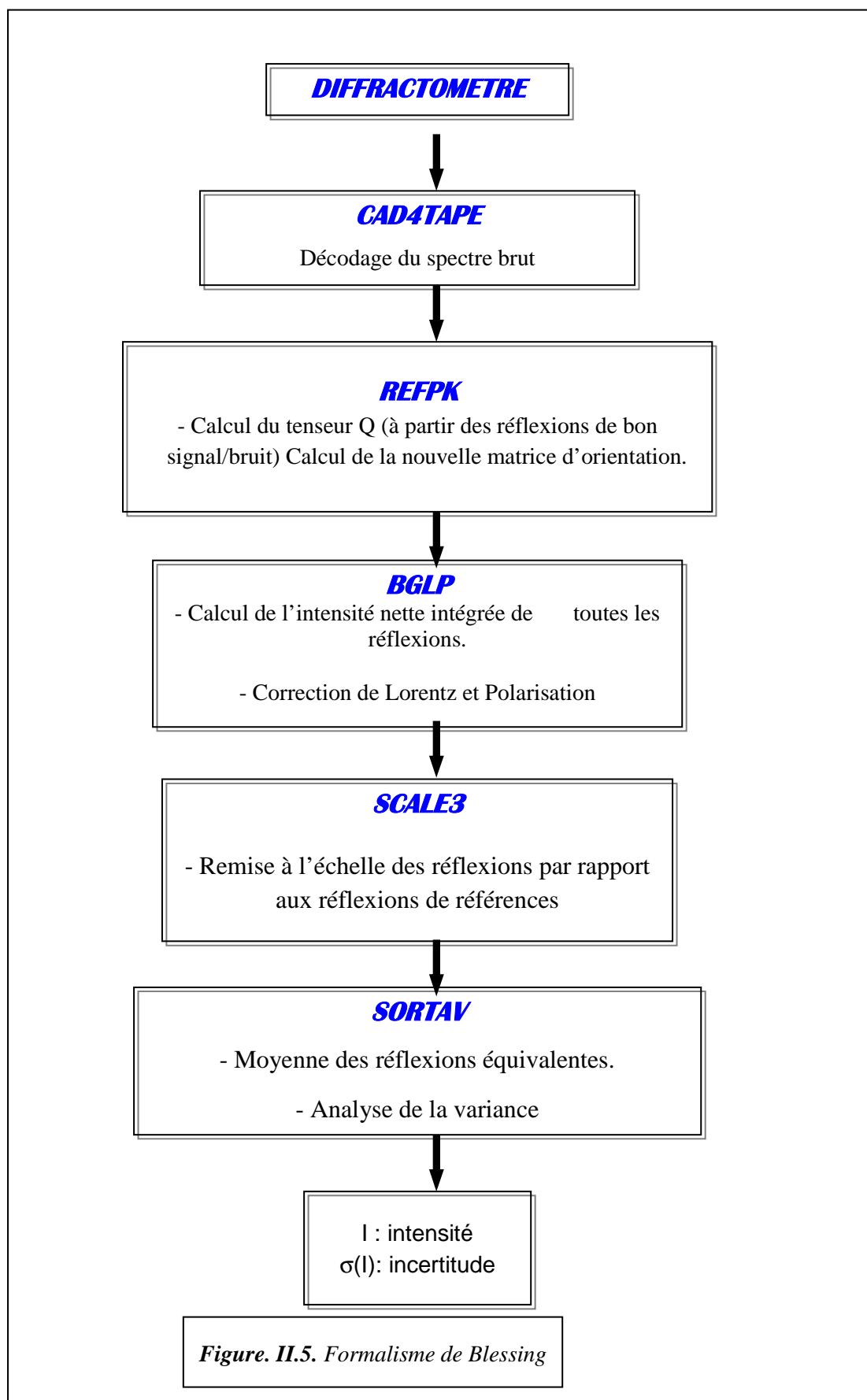
La connaissance des angles ω, χ, φ et de la matrice UB définit alors parfaitement les indices de Miller des différentes réflexions. La précision sur la matrice UB est d'une importance capitale dans la mesure où l'enregistrement des pics de diffraction se fait par balayage autour des positions données par cette matrice. L'examen des pics (profil et largeur des raies) ainsi que l'affinement de la maille permettent de tester les cristaux utilisés, donc de rejeter ceux dont la qualité est mauvaise.

II.7. Enregistrement des données

La détermination des densités de charge à partir de la diffraction des rayons X se base sur la qualité d'enregistrement du spectre de diffraction et sur le traitement détaillé des intensités dont il faut apporter les différentes corrections citées précédemment et soustraire le fond continu de l'intensité.

Nous adaptons le formalisme utilisé par R.H Blessing schématisé dans la figure II.5 [4] (une description succincte des algorithmes de Blessing est donnée en Annexe A) pour le traitement des données brutes de l'enregistrement où on va décrire successivement :

- ❖ La localisation des limites du pic de diffraction des rayons x et l'évaluation de l'intensité nette intégrée.
- ❖ L'évaluation du facteur d'échelle de décroissance du faisceau incident et la moyenne des réflexions équivalentes.
- ❖ L'estimation des erreurs expérimentales et leurs propagations.



II.7.1. Analyse de profil

L'analyse du profil des pics de diffraction est basée sur les principes développés dans les travaux d'Alexander (1950) [5] et de Spielberg (1966) [6] concernant le produit de convolution des fonctions de distribution spectrale et instrumentale avec les fonctions de distribution de taille et de mosaïcité du cristal.

La figure II.6 illustre un type de profil et introduit certaines notations. Soient w_1 et w_2 sont les demi-largeurs de base des pics avant $\theta(\alpha_1)$ et après $\theta(\alpha_2)$, on peut les exprimer par une somme de deux composantes :

$$w_i = (Z^t Q Z)^{\frac{1}{2}} + T_i t g \theta \quad \text{avec } i = 1, 2 \text{ pour un profil Lorentzien}$$

$$w_i = [Z^t Q Z + (T_i t g)^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{avec } i = 1, 2 \text{ pour un profil Gaussien}$$

Dans ces exemples

Z : le vecteur unitaire perpendiculaire au plan de diffraction définit par $Z = \frac{\vec{s}_0 \wedge \vec{s}}{|\vec{s}_0 \wedge \vec{s}|}$

où \vec{s}_0 et \vec{s} sont les vecteurs unitaires portés par les ondes incidente et diffractée,

Q : la matrice carrée représentant un tenseur du second ordre relatif à l'anisotropie de taille et de mosaïcité du cristal

T_i : le coefficient scalaire proportionnel à la largeur des spectres caractéristiques $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$

T_i est calculé suivant la formule :

$$T_i = \left(\frac{180}{\pi} \right) \frac{c}{2} \frac{\Delta\lambda}{\lambda(\alpha_i)} \quad \text{où } c = \begin{cases} 5 & \text{pour un profil Lorentzien} \\ 2.168 & \text{pour un profil Gaussien} \end{cases}$$

Généralement les deux demi-pics sont traités séparément car ils ne sont pas symétriques et les raies spectrales $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ n'ont pas la même largeur.

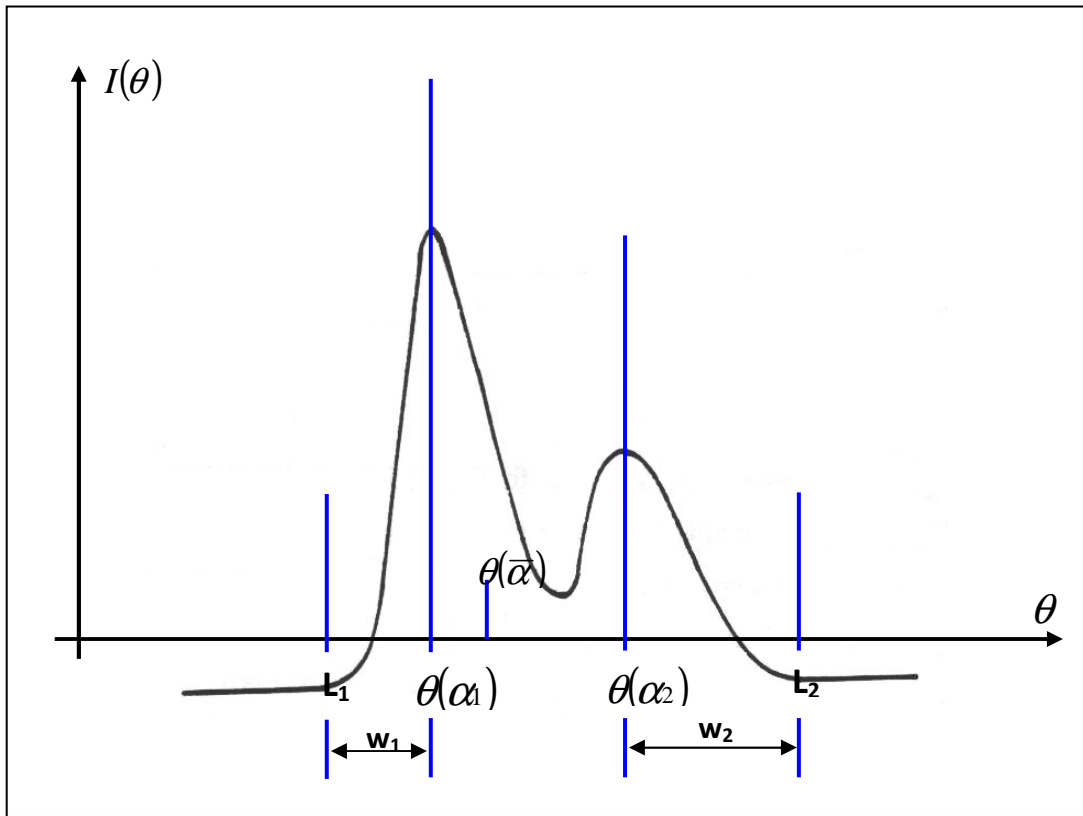


Figure II.6. Profil d'une réflexion caractérisant les deux demi-largeurs de base de pic.

II.7.2. Limite du pic, soustraction du bruit de fond et intégration du pic

L'évaluation de l'intensité intégrée s'effectue en deux étapes :

- La première étape consiste en la détermination des limites et des largeurs des réflexions possédant un bon rapport signal/bruit ; ces données sont alors utilisées comme observations pour déterminer par la méthode des moindres carrés les positions ainsi que les largeurs de toutes les réflexions y compris celles possédant un faible rapport signal/bruit.
- Dans la seconde étape, le fond continu, à l'extérieur des limites déterminées lors de la première étape, est estimé par une droite de régression, par contre à l'intérieur de ces limites, la partie du pic au dessus du fond continu est intégrée par la méthode des trapèzes.

Le schéma II.5 résume les différents programmes de Blessing utilisés pour le traitement de nos données.

Les formules mathématiques utilisées dans ces programmes sont présentées dans les paragraphes suivants.

II.7.3. Position du barycentre de la raie

Les positions des centres des pics sont estimées par une procédure de troncation similaire à celle décrite par Ladell, Parrish et Taylor (1959) [7]. Le centre de pic est calculé par

$$x_0 = \frac{\int_{x_1}^{x_2} x\rho(x)dx}{\int_{x_1}^{x_2} \rho(x)dx} \cong \frac{\sum_{x_1}^{x_2} x\rho(x)\Delta(x)}{\sum_{x_1}^{x_2} \rho(x)\Delta(x)}$$

où $\rho(x) = Y(x) - b(x)$ est l'intensité relative au pic de Bragg et $Y(x)$ désigne l'intensité totale enregistrée.

Le fond continu est donné par $b(x) = b_0 + b_1x$, les paramètres b_0 et b_1 sont estimés en ajustant $Y(x)$ par une droite au sens des moindres carrés dans le premier et le dernier dixième du profil total.

II.7.4. Sélection des réflexions et calcul des paramètres du pic

On suppose pour l'obtention de ces paramètres que le premier et le dernier dixième de la largeur du balayage représentent exclusivement le fond continu. On peut ainsi calculer les fonds continus haut et bas, l'intensité et l'incertitude correspondante à chaque réflexion.

Les réflexions seront retenues si elles satisfont aux critères suivants :

- ✓ $I \geq 2\sigma(I)$
- ✓ $\sigma(I)/I$ minimum doit être trouvé de part et d'autre du pic
- ✓ Il doit rester un pic suffisamment positif entre la limite utilisée pour la localisation du barycentre de la raie et la limite définie par le critère de Lehmann et Larsen [8].

II.7.5. Détermination par moindres carrés des paramètres du tenseur Q

Les deux demi-largeurs de base w_1 et w_2 peuvent se représenter respectivement sous la forme des équations suivantes :

$$(w_i - T_i \operatorname{tg} \theta)^2 = Z' Q_i Z$$

$$(w_i^2 - (T_i \operatorname{tg} \theta)^2) = Z' Q_i Z$$

Où w_i et T_i sont les paramètres calculés précédemment et qui seront ainsi utilisés pour le calcul des composantes q_{ij} du tenseur Q .

II.7.6. Remise à l'échelle des intensités

Pendant l'expérience de diffraction, il est essentiel de vérifier la stabilité des intensités mesurées. A cet effet, cinq réflexions choisies au préalable comme référence ont été mesurées toutes les deux heures. Ces réflexions nous permettront de déduire un facteur de remise à l'échelle, à partir de leur évolution au cours du temps, ainsi nous connaissons la valeur de l'intensité d'une réflexion donnée à un instant t s'il n'y avait pas eu de variation.

L'intensité d'une réflexion de référence (i) varie et peut être approchée par une fonction $f_i(t)$ dépendant du temps. Cette dernière est ajustée par un polynôme d'ordre n ($n = 0, 1, 2, 3$). La variation du facteur d'échelle en fonction du temps d'exposition aux rayons X t est donnée par :

$$f_i = \sum_{n=0}^3 a_{in} t^n$$

où a_{in} sont les coefficients du polynôme. Ils sont déterminés par affinement par moindres carrés.

L'inverse du facteur d'échelle moyen et sa variance sont donnés par les moyennes pondérées :

$$\bar{f} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i f_i}{\sum_{i=1}^N w_i}, \quad \sigma^2(\bar{f}) = \frac{\sum_{i=1}^N w_i^2 \sigma^2(f_i)}{\left(\sum_{i=1}^N w_i\right)}$$

où w_i est choisi inversement proportionnel à la variance de f_i . L'intensité remise à l'échelle est alors donnée par :

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I}{f} = I_{\text{ECH}}$$

II.7.7. Moyenne des réflexions équivalentes

Notons qu'il est très intéressant d'enregistrer les réflexions équivalentes d'une réflexion donnée et d'en faire une moyenne, ceci permettant de minimiser les erreurs aléatoires. L'intensité moyenne I de n réflexions équivalentes d'intensités I_i est donnée par :

$$I = \frac{\sum_{i=1}^n w_i I_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad \text{et} \quad w_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$$

Une réflexion d'intensité I_i peut être rejetée de la moyenne si : $|I - I_i| > A$

où : $A = \max(c_1 I, c_2 \sigma_{ext}, c_3 \sigma(I_i), c_4 \sigma_{int})$

avec c_1, c_2, c_3 et c_4 des constantes choisies égales à 0.05, 3.29, 2.58 et 1.00 respectivement.

et

$$\sigma_{ext}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \sigma^2(I_i)}{\sum_{i=1}^n w_i} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

variance basée sur l'estimation de l'erreur expérimentale externe $\sigma^2(I_i)$.

$$\sigma_{ext}^2 = \frac{n}{n-1} \frac{\sum_{i=1}^n w_i (I_i - I)^2}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

Variance basée sur la cohérence interne entre les intensités I_i .

Ainsi, après avoir effectué la moyenne des réflexions équivalentes, nous obtenons des facteurs d'accord $R(I)$ et $R_w(I)$ qui permettent de juger la qualité de cette moyenne. Ces facteurs sont exprimés par :

$$R(I) = \frac{\sum_{i=1}^n |I_i - I|}{\sum_{i=1}^n I_i}, \quad R_w(I) = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (I_i - I)^2}{\sum_{i=1}^n w_i I_i^2} \right]^{1/2}, \quad R_c(I) = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - I)^2}{\sum_{i=1}^n I_i^2} \right]^{1/2}$$

II.7.8. Analyse de la variance

Après avoir effectué la moyenne des intensités des réflexions équivalentes, on fait une analyse de la variation du rapport $r(I, S) = \frac{\sigma_{int}}{\sigma_{ext}}$ en fonction de I et de S ($S = \frac{\sin \theta}{\lambda}$).

Pour corriger l'estimation de la variance sur l'intensité mesurée, quantité fondamentale qui sera utilisée comme facteur de pondération ($W_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$) dans les affinements que nous serons

amenés à effectuer, on exprime $r(I, S)$ sous une forme quadratique du type :

$$r(I, S) = a_{11} I^2 + a_{22} S^2 + a_{33} + 2a_{12} I.S + 2a_{13} I + 2a_{23} S$$

Les coefficients a_{ij} étant évalués par la méthode des moindres carrés. Ainsi l'expression de la variance de chaque intensité I sera multipliée par $r(I, S)$.

A la fin du traitement des données, nous disposons des modules au carré des facteurs de structure $|F_{obs}|^2$ et les erreurs commises, qu'on utilise par la suite dans nos affinements par la méthode des moindres carrés.

Références bibliographiques

- [1] J.J. Rousseau, A. Gibaud, CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE et RADIOCRISTALLOGRAPHIE 3^{ème} édition, DUNOD, Paris, (2007).
- [2] CAD4-EXPRESS, Enraf-Nonius delft instruments X-ray diffraction Delft, Netherlands, (1992).
- [3] CAD4-Software, ENARF-NONIUS Delft Netherlands, (1974).
- [4] R. H. Blessing, Crys. Rev, 1, 3-58, 39, (1987).
- [5] L. E. Alexander, J. Appl, 21, 126-136, 40, (1950).
- [6] N. Spielberg, J. Laddel, Acta Cryst., 21, 103-118, (1966).
- [7] W. Parrish, J. Taylor, J. Laddel, Acta Cryst, 12, 561-567, (1959).
- [8] M. S. Lehmann, F. K. Larsen, Acta Cryst, A30, 580-584, (1974).

III.1. Introduction

Déterminer une structure tridimensionnelle d'un composé revient à déterminer les positions des atomes constituant le composé. Actuellement, deux méthodes sont utilisées pour géométrie à trois dimensions, le calcul théorique effectué sur des molécules isolées sans tenir compte des effets du milieu et la diffraction des rayons X qui est une technique expérimentale car elle prend en considération toutes les molécules qui constituent le cristal. Dans cette partie importante de la thèse, nous rappelons l'origine des thiazolidinones. Par la suite, nous détaillerons la stratégie de détermination structurale par les deux méthodes suscitées. Nous allons montrer aussi que la détermination de la structure n'est pas directe et que plusieurs paramètres doivent être pris en considération.

III.2. Généralités sur les thiazolidinones

Les thiazolidinones sont des composés hétérocycliques contenant un cycle thiazolique dans leurs structures. Un cycle constitué d'au moins deux types d'atomes est un hétérocycle. A chaque hétéro-élément est attribué un préfixe (Tableau III.1). Un hétérocycle à 5 atomes qui possède dans son cycle insaturé un atome d'azote et un atome de soufre aura pour nom thiazole (car $S > N$ suivant la règle de préséance de Cahn, Ingold et Prelog (CIP)). Par contre, le même hétérocycle qui possède dans son cycle saturé un atome d'azote et un atome de soufre aura pour nom thiazolidine.

Tableau III.1. Préfixes utilisés en fonction des atomes de l'hétérocycle

Hétéro-élément	Préfixe
Oxygène	oxa
Azote	aza
Soufre	thia
Phosphore	phospha

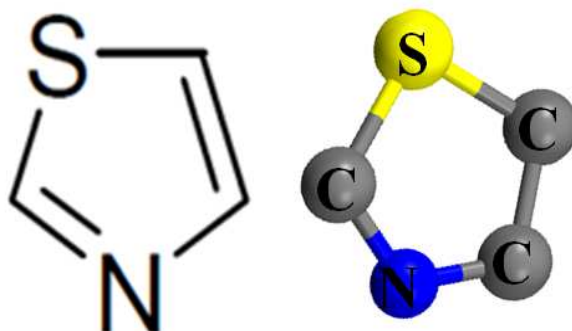


Figure III.1. Cycle thiazolique ou thiazole

Il existe deux types de configuration pour ces composés, configuration Z et configuration E. Les deux configurations Z et E sont par rapport aux doubles liaisons (Z si les 2 constituants prioritaires sont du même côté de la double liaison, E si c'est l'inverse). Z correspond à la forme "cis" et E à la forme "trans".

Les thiazolidinones sont des composés organiques conjugués. Cette propriété leurs permettent d'être des matériaux à transfert de charges efficaces. Les matériaux à transfert de charge ont actuellement une grande importance dans la biochimie, processus de transfert d'énergie bioélectrochimique, les systèmes biologiques, mécanisme de liaison du récepteur de la drogue, par exemples, l'action du médicament et la catalyse enzymatique [1].

III.3. Modélisation moléculaire

3.1. Introduction

Ces dernières années, la modélisation moléculaire occupe une place de plus en plus importante dans la recherche en science des matériaux. En effet, vu l'exactitude des résultats obtenus, les calculs théoriques sont devenus indispensables pour déterminer la structure cristalline même à l'état gazeux sans prendre en considération interactions intermoléculaires. Plusieurs méthodes sont utilisées pour déterminer une structure théoriquement. Pour notre travail nous avons utilisé deux principales méthodes, la méthode d'Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le choix de la méthode de calcul est un paramètre très important afin de reproduire des résultats expérimentaux.

La grande majorité des optimisations de la géométrie des composés organiques réalisées avec GAUSSIAN03 [2] utilise 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, de trois gaussiennes pour la description des électrons de valence et d'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 calculs sont généralement bien adaptés pour les molécules organiques pouvant conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs des liaisons [3][4].

3.2. Etude conformationnelle

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux deux formes du composé organique de formule chimique $C_{19}H_{20}N_2O_3S$. Ce dernier peut avoir conformations, énol et keto, comme on peut le voir sur la figure III.2. Pour déterminer la forme la plus stable parmi les deux composés, nous avons effectué une optimisation de la géométrie à l'aide des deux méthodes de calcul HF et DFT en utilisant la base de calcul 6-31G(d,p). Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau III.2. Les structures optimisées des deux formes sont représentées sur la figure III.3. Les énergies obtenues montrent que la forme Keto est la prédominante.

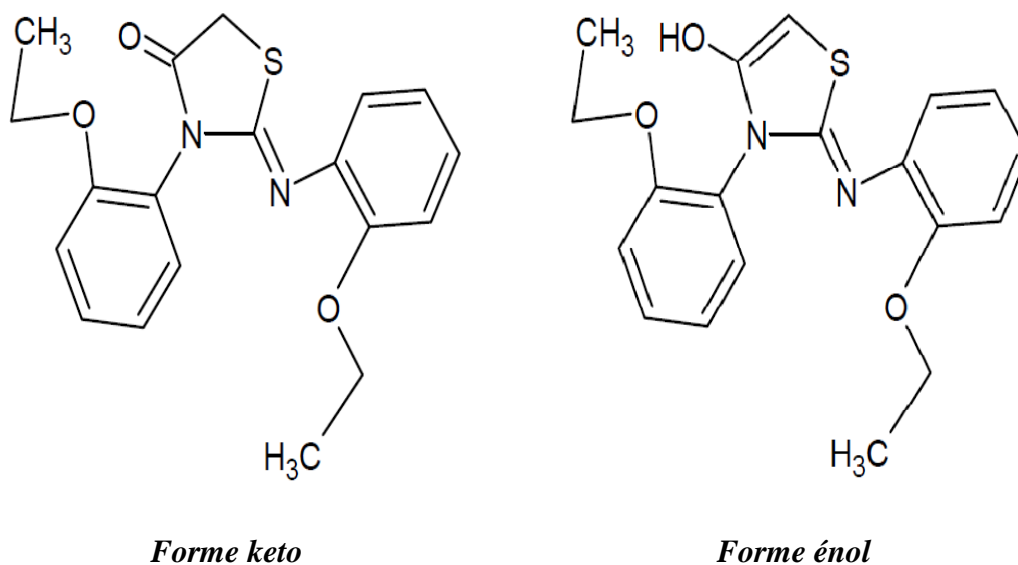
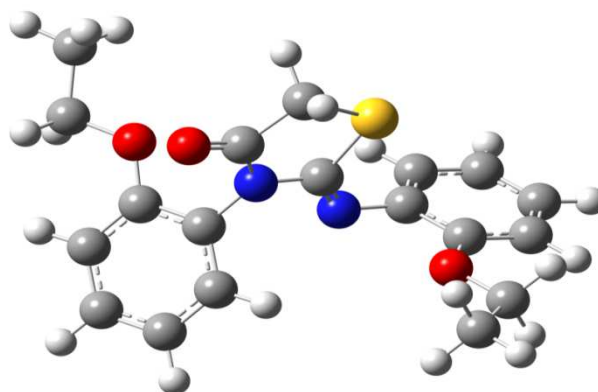
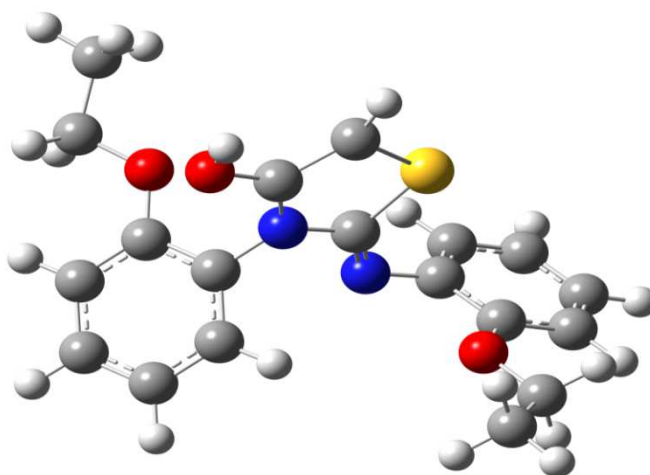


Figure III.2. Structure des deux tautomères

Tableau III.2. Energies des deux tautomères par HF et DFT

Formes	Keto (R = O)		Enol (R = OH)	
	HF /6-31G (d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)	HF /6-31G (d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)
Nombre de cycles de calcul	20	24	17	15
Energie	-1462,17206 u .a	-1469,45911 u .a	-1462,12688 u .a	-1469,41868 u .a

*Forme keto**Forme enol***Figure III.3.** Structure des formes énol et keto obtenues par calcul théorique.

Cependant, notre étude sera orientée vers la forme *keto* du composé $C_{19}H_{20}N_2O_3S$ puisqu'il s'agit de la forme la plus stable. Notre choix sera confirmé par l'étude de diffraction des rayons X.

3.3. Stratégie de calcul

Nous avons effectué les différents calculs théorique par le programme GAUSSIAN 03, en utilisant l'approximation Hartree-Fock(HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT/B3LYP) avec la base de calcul standard 6-31G (d,p). Le choix de ces méthodes est dû à leur efficacité dans le traitement de ce type de système.

La structure de la molécule $C_{19}H_{20}N_2O_3S$ a été déterminée par deux méthodes DFT (fonctionnelle B3LYP) et HF avec la base de calcul 6-31G (d,p). La géométrie la plus stable pour la molécule correspond à une énergie minimale -1469,45911 u .a obtenue à partir de la méthode DFT 6-31G (d,p) alors que celle calculée à partir de HF 6-31G(d,p) a une énergie minimale de -1462,17206 u .a.

La figure ci –dessous montre la structure de la molécule obtenue par DFT (B3LYP/6-31G(d,p)).

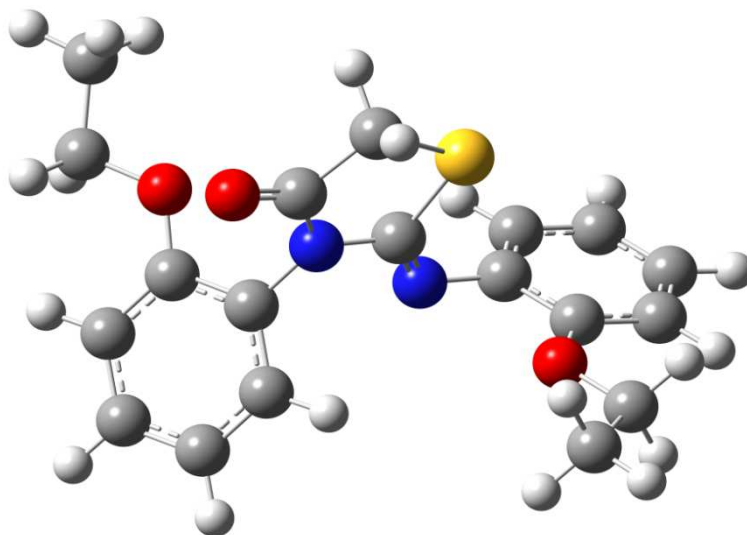


Figure III.4. Structure optimisée par la méthode B3LYP/6-31G(d,p).

Cette dernière structure a été obtenue après 24 cycles de calcul. A partir delà, nous allons décrire la structure par les longueurs des liaisons, les angles de valence et les angles dièdres. Cette partie sera détaillée dans le chapitre 4. A noter que la même nomenclature de la structure obtenue par diffraction des rayons X sera utilisée pour la structure théorique.

III.4. Diffraction des rayons X

4.1. Introduction

La technique de diffraction des rayons X sur monocristal est la seule technique capable de fournir la géométrie tridimensionnelle des cristaux ainsi que l'empilement moléculaire dans la maille cristalline. Le schéma suivant résume les différentes étapes mises en œuvre dans une analyse de diffraction des rayons X sur monocristal.

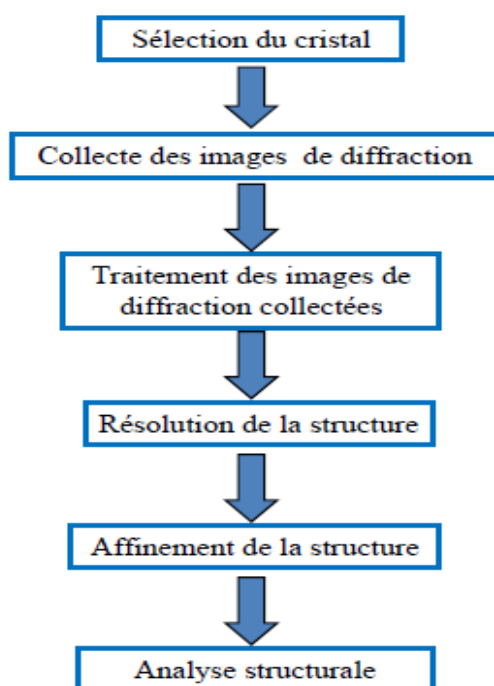


Figure III.5. Diagramme résumant les principales étapes de détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de DRX sur monocristal.

❖ Le programme SHELX

Développé par l'équipe de Sheldrick, ce programme a été implémenté sur des machines de taille modeste, ce qui explique sa large diffusion.

Il se compose de deux modules : SHELXS [5] pour la résolution des structures et SHELXL [6] pour l'affinement. Chaque module comporte environ 6 000 lignes de code écrit en Fortran. Le module SHELXS effectue le calcul des facteurs de structure normalisés, l'interprétation des Patterson et utilise les méthodes directes de calcul des structures.

Les facteurs de structures de tous les éléments (mais pas des ions) sont stockés en interne. À partir du nom du groupe, le programme contrôle les données sur les symétries introduites par l'utilisateur. À cause de la présence des éléments de symétrie, il existe dans le domaine réciproque étudié des taches équivalentes : un contrôle des données expérimentales est effectué et permet de sélectionner un jeu de réflexions indépendantes.

Le module SHELXL prend en compte de manière automatique les contraintes sur la valeur des paramètres U_{ij} imposées par la symétrie. Il permet de choisir entre la méthode « full matrix » et la méthode « block cascade ». Il permet également de prendre en compte le fait que le cristal utilisé pour l'enregistrement des intensités est une macle. Il existe maintenant une version utilisable sur PC [7].

4.2. Résolution structurale de la molécule $C_{19}H_{20}N_2O_3S$

4.2.1. Présentation de la molécule

Notre molécule **Z-3N(2-Ethoxyphenyl), 2-N'(2-Ethoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one** « $C_{19}H_{20}N_2O_3S$ », fait partie des dérivées thiazoliques, cette famille de composés organiques contient un hétérocycle à cinq atomes composé de carbone, d'azote et de soufre. Cette molécule a été synthétisée au niveau du laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA), université d'Oran. La figure ci-dessous représente la formule développée de la molécule.

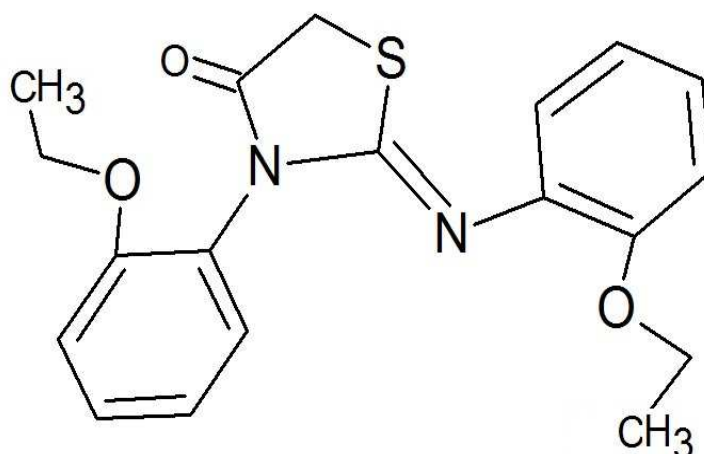


Figure III.6. Structure chimique de Z-3N (2-Ethoxyphenyl), 2-N'(2-Ethoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one.

4.2.2. Détermination du nombre de molécules Z dans la maille

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

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

$$Z = \frac{\rho V}{M/N}$$

avec : M : masse moléculaire.
V : volume de la maille.
N : nombre d'Avogadro.
 ρ : masse volumique.

La connaissance des paramètres de maille permet le calcul du volume V de la maille élémentaire.

Le volume de la maille est donné par la formule suivante:

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

Avec :

$$\begin{array}{lll} a = 9,4094 \text{ \AA} & b = 9,3066 \text{ \AA} & c = 20,960 \text{ \AA} \\ \alpha = 90,0000^\circ & \beta = 99,0375^\circ & \gamma = 90,0000^\circ \end{array}$$

d'où $v = 1812,7 \text{ (\AA}^3)$

La masse moléculaire du composé est $M = 356,44 \text{ g/mole}$

Après calculs on trouve **Z = 4**

4.2.3. Détermination du groupe d'espace

Le groupe spatial étant alors $P2_1/n$, nous avons ainsi:

Système cristallin : Monoclinique

Groupe ponctuel : 2/m

Positions équivalentes générales :

- (1) 'x, y, z'
- (2) '-x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
- (3) '-x, -y, -z'
- (4) 'x-1/2, -y-1/2, z-1/2'

Les paramètres cristallographiques de la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont représentés dans le tableau **III.3**

Tableau III.3. Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales

Formule chimique	$C_{19}H_{20}N_2O_3S$
Masse moléculaire (g/mole)	356,44
Dimensions du cristal (mm)	$0,20 \times 0,15 \times 0,10$
Temperature (K)	294(2)
Système cristallin, Groupe d'espace	Monoclinique, P21/n
a (Å)	9,4094(10)
b (Å)	9,3066(10)
c (Å)	9,3066(10)
β (°)	99,0375(10)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Volume (Å ³)	1812,7(3)
Z	4
F(000)	752
θ_{min} , θ_{max}	5,02 – 27,51
h,k,l	$-12 \leq h \leq 12, -10 \leq k \leq 12,$ $-27 \leq l \leq 27$
Réflexions mesurées/utilisées	4141/2083

4.2.4. Stratégie de la résolution structurale

La résolution structurale de la molécule $C_{19}H_{20}N_2O_3S$ est effectuée en utilisant le programme SHELXS [5] de l'interface wingx [8], Cette procédure est lancée à partir de la création de deux fichiers d'instruction, le fichier name.hkl et le fichier name.ins.

a. Le fichier des réflexions (name.hkl)

C'est un fichier qui contient toutes les réflexions mesurées dont le format est [h, k, l, F_o^2 , σ (F_o^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 une ligne a : $h= k= l= 0, F_o^2 = 0, \sigma(F_o^2) = 0$.

b. Le fichier des données cristallographiques (name.ins)

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

- Toutes les instructions dans débutent avec un mot de quatre caractères (ou moins).
- Les chiffres et toute autre information suivant un format libre.
- L'instruction désirée peut être écrite en majuscule ou en minuscule.
- Des interlignes peuvent être ajoutés pour améliorer la lisibilité.
- Tous les caractères après '!' Ou '=' dans une ligne d'instruction sont ignorés.
- Les instructions TITL, CELL, ZERR, LATT, SYMM, SFAC et UNIT doivent être données dans cet ordre ; et toutes les instructions complémentaires doivent être insérées entre UNIT et la dernière instruction, qui est toujours HKLF.
 - TITL : Titre attribué à la structure étudiée ($C_{19}H_{20}N_2O_3S$).
 - 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, F_o , $\sigma(F_o)$ avec $\sigma(F_o)$ est l'erreur commise sur F_o .

On procède la résolution structurale de la molécule $C_{19}H_{20}N_2O_3S$ avec les paramètres de contrôles suivants :

```

Fichier C19H20N2O3S.ins

TITL C19H20N2O3S
CELL 0.7107      9.40940      9.30660      20.96020      90.0  99.0375  90.0
ZERR 4          0.001        0.001        0.002        0.001 0.001  0.001
LATT 1
SYMM 1/2-X,1/2+Y,1/2-Z
SFAC  C H N O S
UNIT  19 20 2 3 1
TREF
HKLF 4
END

```

```

Fichier C19H20N2O3S.res

TITL C19H20N2O3S
CELL 0.71070  9.4094  9.3066  20.9602  90.000  99.037  90.000
ZERR  2.00  0.0010  0.0010  0.0020  0.001  0.001  0.001
LATT 1
SYMM 1/2 - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z
SFAC C H N O S
UNIT 19 20 2 3 1
OMIT  4.00  180.00

L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20

MOLE 1
S1  5  0.3072  0.2680  0.2281  11.000000  0.05
Q1  1  0.0537  0.1680  0.2277  11.000000  0.05  224.60
Q2  1 -0.1306  0.3649  0.1700  11.000000  0.05  217.39
Q3  1  0.2043 -0.0329  0.0522  11.000000  0.05  197.06
Q4  1  0.1140  0.1739  0.1275  11.000000  0.05  190.33
Q5  1  0.0186  0.1630  0.3345  11.000000  0.05  188.95
Q6  1  0.1443  0.1924  0.1862  11.000000  0.05  186.48
Q7  1  0.2228  0.1995  0.0856  11.000000  0.05  170.62

```

```

Q8  1 -0.1907  0.2238  0.1738  11.000000  0.05  144.78
Q9  1 -0.3307  0.2015  0.1495  11.000000  0.05  142.54
Q10 1  0.2540  0.1061  0.0433  11.000000  0.05  139.84
Q11 1  0.0932  0.1954  0.2926  11.000000  0.05  135.18
Q12 1 -0.1011  0.1282  0.2020  11.000000  0.05  132.26
Q13 1 -0.1482 -0.0163  0.2084  11.000000  0.05  131.75
Q14 1 -0.3749  0.0542  0.1549  11.000000  0.05  127.20
Q15 1 -0.2219  0.4812  0.1384  11.000000  0.05  126.52
Q16 1  0.2730  0.3500  0.0807  11.000000  0.05  121.44
Q17 1 -0.2899 -0.0407  0.1840  11.000000  0.05  118.95
Q18 1  0.3954  0.2762 -0.0039  11.000000  0.05  115.32
Q19 1  0.3596  0.3761  0.0336  11.000000  0.05  113.13
Q20 1  0.3417  0.1356 -0.0024  11.000000  0.05  111.77
Q21 1  0.2036 -0.1348 -0.0021  11.000000  0.05  110.97
Q22 1  0.1140 -0.2647  0.0150  11.000000  0.05  107.26
Q23 1  0.2384  0.2578  0.3075  11.000000  0.05  94.26
Q24 1 -0.1219  0.6111  0.1337  11.000000  0.05  85.48
Q25 1  0.0928 -0.5107  0.0555  11.000000  0.05  52.58
Q27 1  0.4668  0.3275 -0.0676  11.000000  0.05  48.59
Q28 1  0.5339  0.2991 -0.0247  11.000000  0.05  47.09
Q29 1  0.1776  0.1903  0.0199  11.000000  0.05  45.47
Q31 1  0.0387 -0.4453  0.0341  11.000000  0.05  44.20
Q32 1 -0.0698  0.4984  0.1375  11.000000  0.05  42.82
Q33 1 -0.2341  0.0503  0.2729  11.000000  0.05  41.45
Q35 1  0.4250 -0.0776 -0.0211  11.000000  0.05  41.38
Q36 1  0.2320 -0.0186 -0.0258  11.000000  0.05  41.26
MOLE  2
Q26 1  0.1044  0.9523  0.1485  11.000000  0.05  50.43
MOLE  3
Q30 1  0.3491  0.9690  0.1894  11.000000  0.05  45.31
Q34 1  0.4452  0.9164  0.1283  11.000000  0.05  41.41
MOLE  4
HKL  4
END

```

En exécutant le programme **SHELXS** et à partir de la formule développée proposée précédemment, nous avons pu trouver les différents atomes par simple examen des pics générés au fichier de sortie.

Ce fichier comporte l'ensemble des pics proprement liés à la molécule comme il contient aussi d'autres pics parasites.

Le schéma de la molécule en présence des positions parasites (figure III.7) est donné ci-dessous :

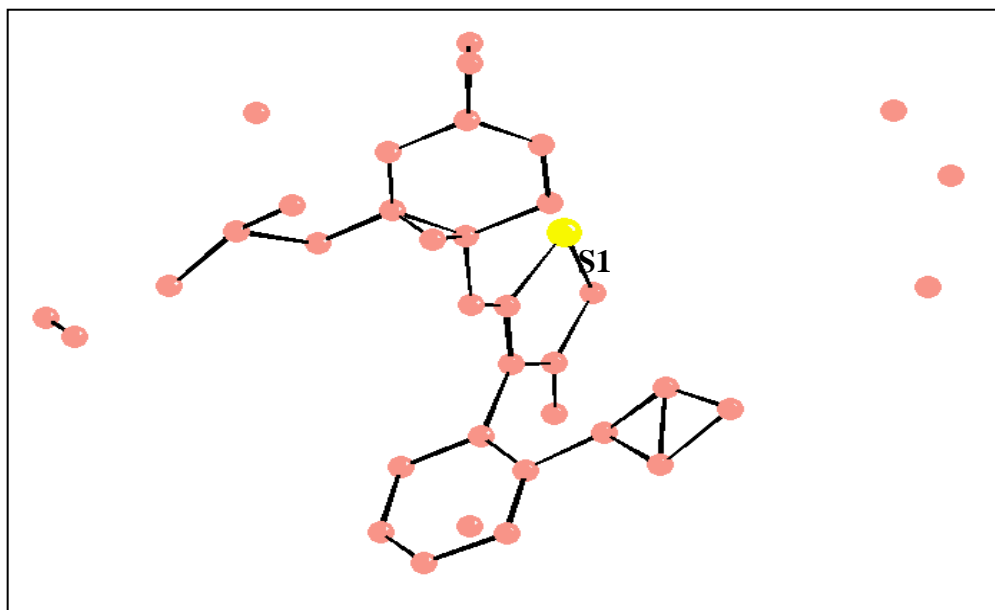


Figure III.7. Le squelette de la molécule obtenue avec le programme Cameroon.

Ces pics parasites sont supprimés pour obtenir la molécule nette. Nous procédons ensuite à l'identification des pics sauf l'atome de soufre qui est identifié directement car il est plus lourd que les autres atomes et l'intensité de son pic est plus importante par rapport aux autres pics. Donc chaque pic représente un atome dont sa position est donnée suivant sa localisation dans la formule brute.

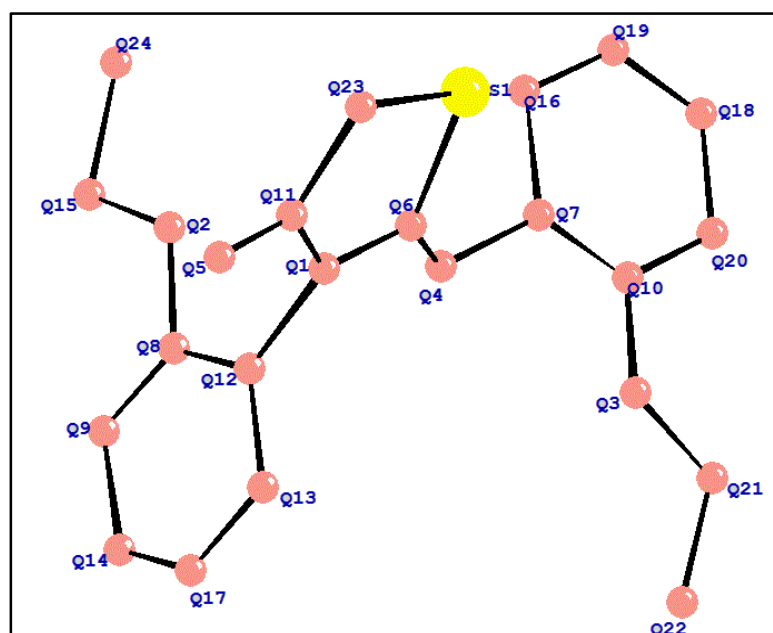


Figure III.8. La molécule obtenue après résolution sans les pics parasites.

Le fichier final obtenu ainsi que le schéma de la molécule (figure III.9) sont donnés ci-dessous :

```
Fichier ins après identification des pics
TITL C19H20N2O3S
CELL .7107 9.40940 9.30660 20.96020 90.0 99.0375 90.0
ZERR 2 .001 .001 .002 0.001 0.001 0.001
LATT 1
SYMM 1/2-X,1/2+Y,1/2-Z
SFAC C H N O S
UNIT 19 20 2 3 1
OMIT 4.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE 1
S1 5 0.3072 0.2680 0.2281 11.000000 0.05
N1 3 0.0537 0.1680 0.2277 11.000000 0.05 224.60
O1 4 -0.1306 0.3649 0.1700 11.000000 0.05 217.39
O3 4 0.2043 -0.0329 0.0522 11.000000 0.05 197.06
N2 3 0.1140 0.1739 0.1275 11.000000 0.05 190.33
O2 4 0.0186 0.1630 0.3345 11.000000 0.05 188.95
C7 1 0.1443 0.1924 0.1862 11.000000 0.05 186.48
C6 1 0.2228 0.1995 0.0856 11.000000 0.05 170.62
C15 1 -0.1907 0.2238 0.1738 11.000000 0.05 144.78
C14 1 -0.3307 0.2015 0.1495 11.000000 0.05 142.54
C1 1 0.2540 0.1061 0.0433 11.000000 0.05 139.84
C9 1 0.0932 0.1954 0.2926 11.000000 0.05 135.18
C10 1 -0.1011 0.1282 0.2020 11.000000 0.05 132.26
C11 1 -0.1482 -0.0163 0.2084 11.000000 0.05 131.75
C13 1 -0.3749 0.0542 0.1549 11.000000 0.05 127.20
C16 1 -0.2219 0.4812 0.1384 11.000000 0.05 126.52
C5 1 0.2730 0.3500 0.0807 11.000000 0.05 121.44
C12 1 -0.2899 -0.0407 0.1840 11.000000 0.05 118.95
C3 1 0.3954 0.2762 -0.0039 11.000000 0.05 115.32
C4 1 0.3596 0.3761 0.0336 11.000000 0.05 113.13
C2 1 0.3417 0.1356 -0.0024 11.000000 0.05 111.77
C17 1 0.2036 -0.1348 -0.0021 11.000000 0.05 110.97
C18 1 0.1140 -0.2647 0.0150 11.000000 0.05 107.26
C8 1 0.2384 0.2578 0.3075 11.000000 0.05 94.25
C19 1 -0.1219 0.6111 0.1337 11.000000 0.05 85.48
HKL 4
END
```

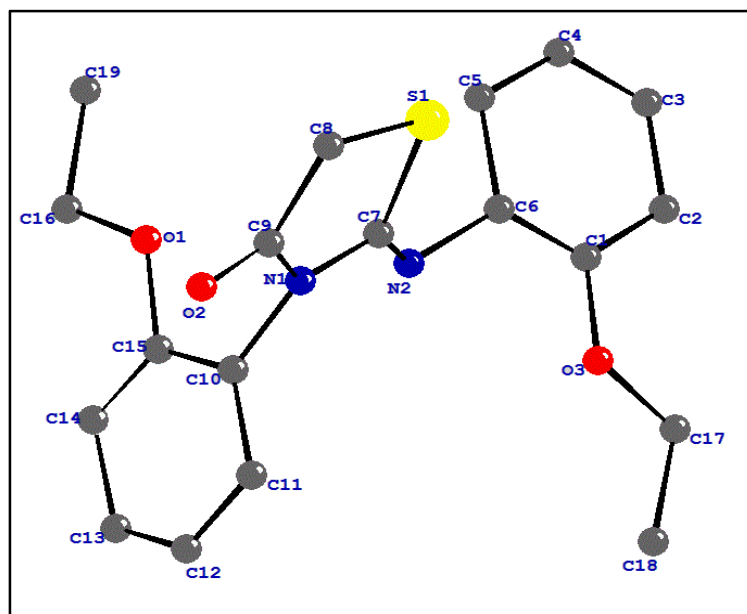


Figure III.9. Schéma de la molécule $C_{19}H_{20}N_2O_3S$ après résolution sans les atomes d'hydrogène.

4.3. Affinement de la structure

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

$$s = \sum_i \omega_i [|F_{0i}| - k|F_{ci}|]^2$$

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

Il est possible, pour donner la précision à l'affinement structural de prendre comme

pondération le rapport $\frac{1}{\sigma^2(F)}$.

Où $\sigma(F)$ est l'erreur commise sur la valeur $|F|$. On note alors que plus $\sigma(F)$ sera petite et

plus le rapport $\frac{1}{\sigma^2(F)}$ sera grand, donc plus on donne d'importance dans l'affinement à la réflexion considérée.

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

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

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

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

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

$$\frac{\partial \sum_1^N e_i^2}{\partial x} = \frac{\partial \sum_1^N e_i^2}{\partial y} = \frac{\partial \sum_1^N e_i^2}{\partial z} = \dots = 0$$

Développons $\sum_1^N e_i^2$:

$$\sum_1^N e_i^2 = \sum_1^N (a_i^2 x^2 + 2a_i b_i xy + 2a_i c_i xz + \dots - 2a_i F_i x + \dots)$$

Par conséquent :

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

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 [9].

4.3.1. Stratégie de l'affinement

Après avoir effectué la résolution de la structure par le programme **SHELXS-97** et à la fin de cette phase on est arrivé à connaître de manière approchée la position des atomes de la maille élémentaire et d'obtenir les coordonnées de tous les 25 atomes de la molécule, sauf les hydrogènes.

Les facteurs de structure calculés avec ce modèle avec un facteur de température isotrope de l'ordre de 0,05 Å pour tous les atomes, donne **un facteur de fiabilité (R)** égal à **0,277**. Cette valeur assez basse, indique que le modèle est probablement correct.

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

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 :

$$\sum w \left\| F_{0_i} - F_{c_i} \right\|^2$$

Le programme utilisé pour cet affinement est le SHELXL-97 [6] et pour l'exécuter, seulement deux fichiers sont exigés :

- Fichier *.hkl*
- Fichier *.ins*

L'affinement est réalisé en utilisant 2083 réflexions observées au moyen du programme SHELXL. La formule donnant l'expression du facteur de structure est :

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

Cette formule montre qu'elle se présente comme une équation à $9N$ variables. Chacun des N atomes a 9 paramètres. En principe $9N$ équations suffisent pour résoudre le problème, on doit affiner successivement et séparément :

- 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 ».

Dans cet affinement, le nombre de variables N_v est égal à la convergence du paramètre affiné, le résultat est :

$$\mathbf{K= 0,577} \qquad \mathbf{R= 0,198}$$

Ensuite, nous avons procédé à l'affinement des positions atomiques x_j, y_j, z_j des atomes de la molécule. Par conséquent, le nombre de variables devient alors $3N$ (N est le nombre d'atomes dans la molécule)

Au cours des cycles d'affinement et au fur et à mesure que les positions atomiques se précisent, nous avons remarqué que le facteur de reliabilité R a diminué.

L'introduction du facteur de température propre à chaque type d'atome nous conduit à effectuer un affinement isotrope pour tous les atomes. Nous avons alors fixé les positions atomiques et laisser varier l'ensemble des facteurs de température isotropes.

Au cours de cette étape, on constate que le nombre de paramètres affinaibles devient $4N$: chacun des N atomes compte quatre variables. Les trois coordonnées x, y, z et la composante du facteur de température.

A ce stade d'affinement, le facteur de reliabilité R s'est fixé à la valeur de 0,168 On constate que l'agitation thermique isotrope a permis de réduire la valeur de R .

Tableau III.4. Les coordonnées fractionnelles des atomes (x, y, z) avec leurs facteurs de température isotrope équivalent (U_{iso}).

Atome	X	Y	Z	Uiso
S ₁	0,30683 (16)	0,7683 (2)	0,23040 (8)	0,0915 (8)
O ₁	-0,1304 (4)	0,8656 (5)	0,17066 (18)	0,0610 (12)
O ₂	0,0187 (4)	0,6683 (4)	0,3342 (2)	0,0723 (13)
O ₃	0,2009 (4)	0,4689 (5)	0,05079 (19)	0,0681 (13)
N ₁	0,0490 (4)	0,6682 (4)	0,2278 (2)	0,0432 (12)
N ₂	0,1206 (4)	0,6700 (5)	0,1275 (2)	0,0488 (13)
C ₁	0,2545 (6)	0,6039 (8)	0,0439 (3)	0,0550 (17)
C ₂	0,3412 (7)	0,6384 (9)	-0,0015 (3)	0,070 (2)
C ₃	0,3926 (6)	0,7746 (11)	-0,0048 (3)	0,077 (2)
C ₄	0,3587 (6)	0,8772 (8)	0,0361 (4)	0,074 (2)
C ₅	0,2726 (6)	0,8445 (7)	0,0812 (3)	0,0631 (18)
C ₆	0,2206 (5)	0,7072 (8)	0,0858 (3)	0,0478 (16)
C ₇	0,1474 (5)	0,6970 (6)	0,1868 (3)	0,0469 (15)
C ₈	0,2439 (6)	0,7461 (8)	0,3056 (3)	0,082 (2)
C ₉	0,0912 (5)	0,6900 (6)	0,2927 (3)	0,0558 (17)
C ₁₀	-0,0985 (5)	0,6279 (7)	0,2025 (2)	0,0420 (14)
C ₁₁	-0,1462 (6)	0,4898 (7)	0,2073 (3)	0,0576 (17)
C ₁₂	-0,2876 (7)	0,4554 (7)	0,1847 (3)	0,0665 (19)
C ₁₃	-0,3779 (6)	0,5616 (10)	0,1575 (3)	0,0655 (19)
C ₁₄	-0,3321 (6)	0,6988 (8)	0,1524 (3)	0,0573 (17)
C ₁₅	-0,1906 (5)	0,7347 (8)	0,1743 (2)	0,0494 (16)
C ₁₆	-0,2187 (6)	0,9778 (7)	0,1391 (3)	0,0657 (18)
C ₁₇	0,1909 (6)	0,3744 (9)	-0,0025 (3)	0,081 (2)
C ₁₈	0,1207 (7)	0,2390 (7)	0,0138 (3)	0,088 (2)
C ₁₉	-0,1233 (7)	1,1048 (7)	0,1415 (4)	0,101 (3)

Ce résultat nous amène ensuite à l'anisotropie par l'introduction des six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes. Le nombre de paramètres affinaibles est amené à 9N, chacun des N atomes ayant trois coordonnées et les six composantes du tenseur d'agitation thermique. A ce stade d'affinement, le facteur R est alors réduit à la valeur :

$$R = 0.104$$

Tableau III.5. Coefficients d'agitation Thermique anisotrope (U_{ij}).

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
S ₁	0,0496(10)	0,166(2)	0,0579(12)	-0,0295(10)	0,0039(8)	-0,0057(12)
O ₁	0,057(2)	0,052(3)	0,073(3)	0,010(2)	0,006(2)	0,010(2)
O ₂	0,063(3)	0,111(4)	0,045(3)	0,003(2)	0,015(2)	0,000(2)
O ₃	0,090(3)	0,074(4)	0,042(3)	0,002(2)	0,018(2)	-0,016(3)
N ₁	0,034(2)	0,063(3)	0,032(3)	0,008(2)	0,004(2)	0,001(2)
N ₂	0,043(3)	0,060(4)	0,046(3)	0,000(2)	0,017(2)	-0,006(3)
C ₁	0,045(3)	0,070(6)	0,049(4)	0,001(3)	0,006(3)	0,004(4)
C ₂	0,070(4)	0,089(6)	0,053(5)	0,015(4)	0,018(3)	0,011(4)
C ₃	0,056(4)	0,123(8)	0,059(5)	0,011(4)	0,027(3)	0,023(5)
C ₄	0,058(4)	0,091(6)	0,078(5)	-0,008(4)	0,024(4)	0,027(5)
C ₅	0,065(4)	0,054(5)	0,069(5)	-0,008(3)	0,006(3)	-0,005(4)
C ₆	0,040(3)	0,067(5)	0,036(4)	0,012(3)	0,002(3)	-0,005(4)
C ₇	0,040(3)	0,060(5)	0,041(4)	0,009(3)	0,009(3)	0,003(3)
C ₈	0,054(4)	0,137(7)	0,055(4)	-0,017(4)	0,008(3)	-0,020(4)
C ₉	0,045(4)	0,065(5)	0,055(5)	0,005(3)	-0,001(3)	-0,002(4)
C ₁₀	0,039(3)	0,048(4)	0,040(4)	0,006(3)	0,011(3)	-0,003(3)
C ₁₁	0,060(4)	0,058(5)	0,055(4)	0,009(3)	0,011(3)	0,007(3)
C ₁₂	0,053(4)	0,077(6)	0,070(5)	-0,018(4)	0,012(3)	-0,013(4)
C ₁₃	0,045(4)	0,101(7)	0,052(4)	-0,014(4)	0,010(3)	-0,017(4)
C ₁₄	0,044(4)	0,075(6)	0,053(4)	0,007(3)	0,009(3)	-0,003(4)
C ₁₅	0,039(3)	0,072(5)	0,037(3)	0,007(3)	0,005(3)	0,001(3)
C ₁₆	0,067(4)	0,066(5)	0,064(5)	0,019(4)	0,009(3)	0,014(4)
C ₁₇	0,085(5)	0,100(7)	0,055(5)	0,011(4)	0,005(4)	-0,011(5)
C ₁₈	0,116(5)	0,069(6)	0,074(5)	0,006(4)	0,001(4)	-0,013(4)
C ₁₉	0,107(6)	0,066(6)	0,124(7)	0,003(4)	-0,001(5)	0,016(5)

On constate que l'agitation thermique anisotrope a contribué de façon appréciable à faire chuter le facteur R.

La figure ci-après donne les ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule après l'affinement obtenu avec le programme ORTEPIII [10]. Les atomes H sont représentés par des sphères de diamètre arbitraire.

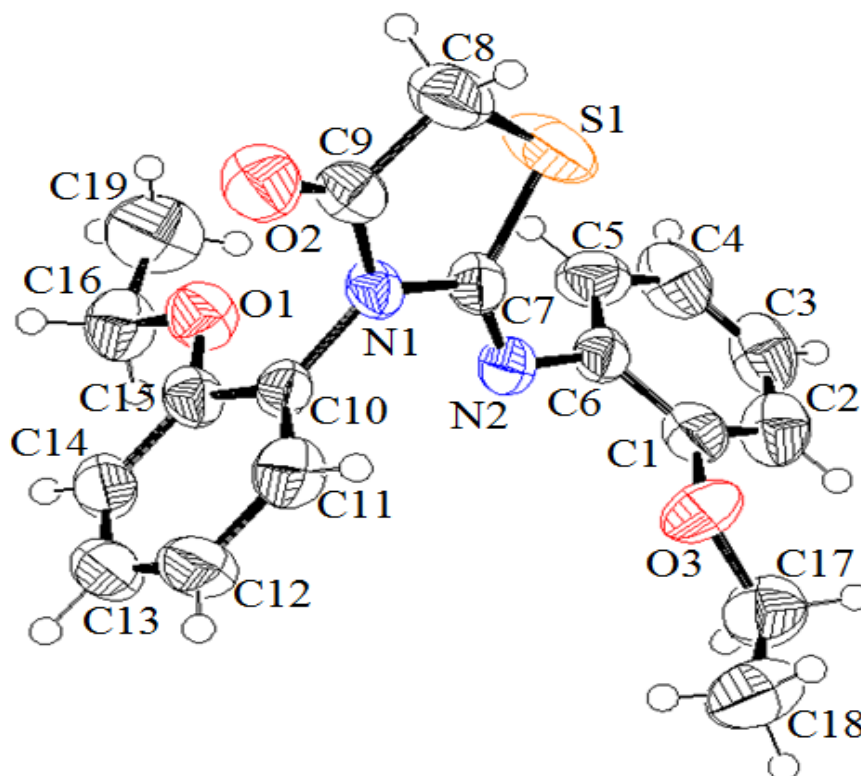


Figure III.10. Les ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule après l'affinement.

La carte HFIX nous a permis de positionner les atomes d'hydrogènes sans aucune difficulté. Ces atomes sont introduits directement à leurs positions théoriques par considération de l'hybridation de l'atome porteur de ces hydrogènes. Ces derniers sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope identique pour l'ensemble des ces atomes.

Il est difficile de concevoir l'affinement des paramètres des atomes d'hydrogènes du fait qu'ils sont très pauvres en électrons.

Ceci termine la procédure d'affinement avec la convergence du facteur R à la valeur finale :

$$R = 0,0773$$

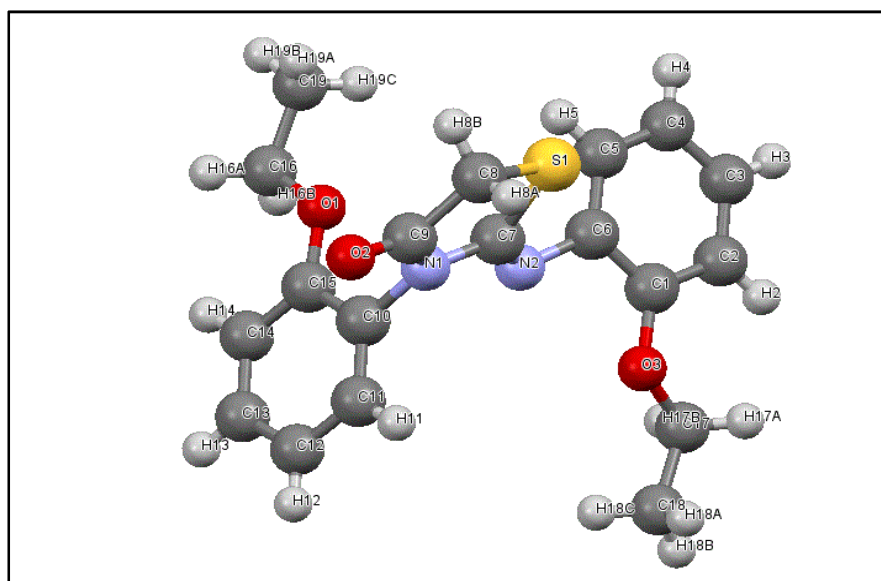


Figure III.11. Schéma de la molécule après introduction des atomes d'hydrogène.

Nous remarquons qu'au cours de la procédure d'affinement la décroissance de R, au fur et à mesure qu'on avance vers la solution, est imprévisible.

Ce pendant, ce facteur ne peut pas augmenter lorsqu'on fait croître le nombre de paramètres affinables. D'autre part, la stabilité des différents paramètres variables au cours des cycles d'affinement permet de juger la validité de la structure retenue.

Tableau III.6. Positions des atomes d'hydrogène.

Atome	X	Y	Z	U_{eq}
H2	0,3645	0,5684	-0,0298	0,083
H3	0,4511	0,7972	-0,0352	0,093
H4	0,3938	0,9700	0,0336	0,089
H5	0,2491	0,9157	0,1089	0,076
H8A	0,3050	0,6788	0,3326	0,099
H8B	0,2466	0,8375	0,3280	0,099
H11	-0,0830	0,4191	0,2259	0,069
H12	-0,3209	0,3619	0,1878	0,080
H13	-0,4735	0,5392	0,1422	0,079
H14	-0,3963	0,7689	0,1341	0,069
H16A	-0,2995	0,9970	0,1614	0,079
H16B	-0,2551	0,9518	0,0947	0,079
H17A	0,2862	0,3540	-0,0123	0,097
H17B	0,1346	0,4185	-0,0402	0,097
H18A	0,1852	0,1869	0,0457	0,132
H18B	0,0975	0,1813	-0,0244	0,132
H18C	0,0342	0,2614	0,0307	0,132
H19A	-0,0790	1,1217	0,1853	0,151
H19B	-0,1788	1,1874	0,1255	0,151
H19C	-0,0501	1,0876	0,1153	0,151

A la fin on est arrivé à encore réduire le facteur de reliabilité en éliminant les mauvaises réflexions par l'instruction OMIT 6 et la procédure d'affinement s'est terminée avec la convergence du facteur R à la valeur finale : **R = 0.05**.

4.3.2. Fichier CIF (Crystallographic Information File)

Le fichier CIF est un fichier qui permet d'archiver les données cristallographiques d'un composé. Il est également utilisé pour soumettre de manière électronique un article à une revue scientifique (cas des revues de l'IUCR) ou de transférer les résultats de détermination structurale à une base de données. Ce fichier est automatiquement généré par les logiciels d'affinement tels que SHELXL, Mopro etc. à la fin de l'affinement.

Lors du dernier cycle d'affinement, l'instruction ACTA est introduite pour permettre la création du fichier CIF.

4.3.2.1. Les bases du fichier CIF

Un fichier CIF est toujours en format ASCII (American Standard Code for Information Interchange) et chaque ligne contient au maximum 80 caractères. Seuls les caractères suivants sont permis : A b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 ! @ # \$ % ^ & * () _ + " ~ < > ? | \ - = [] ; ' ` , / . Tous les autres caractères tels que : Å, °, é, Ø, ±, ≤, ∞, les indices et exposants, les symboles mathématiques, chimiques et les lettres grecques nécessitent l'utilisation des codes spéciaux présentés par Hall, Allen & Brown [10]. Les unités des grandeurs sont implicites dans ce fichier ; par exemple Å pour les distances et Å³ pour le volume, minute pour le temps.

La conversion d'un texte du format Word en format ASCII peut-être effectuée à l'aide du logiciel PublCIF [11] et les logiciels tels que *enCIFer* [12] permettent d'éditer et de détecter les erreurs de syntaxe qu'il présente.

4.3.2.2. Terminologie du fichier CIF

Dans un fichier CIF les terminologies suivantes sont utilisées :

- *Data name* : ligne de caractères débutant par un « underscore » (_)
- *Data item* : ligne de texte ne débutant pas par (_) mais qui est précédée par un data name.

- *Text string* : série de caractères délimités par des espaces ou des points virgules comme premier caractère de la ligne.
- *Data loop* : liste de data names, précédée par loop et suivie par une liste répétitive de data items

Exemple

```
loop_  
_atom_type_symbol  
_atom_type_description  
_atom_type_scatter_dispersion_real  
_atom_type_scatter_dispersion_imag  
_atom_type_scatter_source  
'C' 'C' 0.0033 0.0016  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
'H' 'H' 0.0000 0.0000  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
'O' 'O' 0.0106 0.0060  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
```

- *Data block* : ensemble de data names et de data items (qui peuvent être arrangés en boucle) précédé par une instruction data code et terminé par une autre instruction data_ ou par la fin du fichier.

- *Data file* : ensemble de data blocks ; deux data blocks ne doivent avoir le même nom.

Exemple

```
Data_global  
Data_compound1  
Data_compound2
```

4.3.2.3. Vérification du fichier CIF

La vérification du fichier CIF se fait par voie électronique. Différents tests sont effectués pendant cette vérification. Il s'agit de la :

- Validation des data
- Vérification des erreurs de syntaxe
- Vérification de la consistance des données cristallographiques

- Vérification du groupe d'espace (les symétries oubliées!)
- Détection des valeurs anormales des facteurs de température (U_{ij})
- Détection des incompatibilités entre coordonnées et géométrie
- Détection des erreurs dans les données collectées et dans la procédure de l'affinement

La vérification du fichier CIF est toujours nécessaire avant publication du composé étudié et il résulte de cette vérification, un rapport sous format .html ou .PDF qui présente les alertes donc le type est lié à la gravité de l'erreur rencontrée dans le fichier. Il existe quatre types d'alerte:

- L'alerte A pose les problèmes sérieux rencontrés dans le fichier CIF. Ces problèmes doivent être absolument résolus
- L'alerte B pose des problèmes potentiellement sérieux. Ces problèmes doivent être absolument résolus également
- L'alerte C pose des problèmes liés à l'omission de quelques paramètres. Ces paramètres doivent être vérifiés sinon, leur absence doit être expliquée
- L'alerte G donne des informations à caractère général. Ces informations sont liées aux observations inattendues.

4.3.2.4. Validation et dépôt du fichier CIF

La structure finale obtenue après affinement doit faire l'objet d'une validation au niveau du site web de l'union internationale de cristallographie (IUCr). La structure ainsi validée doit être déposée légalement auprès de Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC).

A la fin de cette procédure, on obtient un fichier CIF final. Nous présentons en annexe B le fichier CIF validé du composé **Z-3N(2-Ethoxyphenyl), 2-N'(2-Ethoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one**.

Références bibliographiques

- [1] D. K. Roy, A. Saha et A. K. Mukherjee, *Spectrochim. Acta A* N°61, 2017-22, (2005).
- [2] Gaussian 03, 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, (2003).
- [3] M. J. Frisch, G. W. Trucks, J. R. Cheesman, *Recent Developments And Applications*, Elsevier Science, 679, (1996).
- [4] W. Koch, A. Holthausen, *Chemist's Guide Density Functional theory*, Wiley-Vch, 119, (2000).
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, a program for crystal structure resolution; university of Gottingen, Germany, (1997).
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, a program for crystal structure refinement; university of Gottingen, Germany, (1997).
- [7] J.J. Rousseau, A. Gibaud, *CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE et RADIOCRISTALLOGRAPHIE* 3^{ème} édition, DUNOD, Paris, (2007).
- [8] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **45**, 849-854, (2012).
- [9] C.K. Johnson, ORTEP Program Report ORNL-3794 (Tennessee: Oak Ridge National Laboratory), (1965).

[10] S. R. HALL, F. H. ALLEN, I. D. BROWN, The Crystallographic Information File(CIF): a New Standard Archive File for Crystallography. *Acta Cryst.A*47, 655-685, (1991).

[11] S. P. Westrip, *J. Appl. Cryst.*43, 920-925, (2010).

[12] F. H. Allen, O. Johnson, G. P. Shields, B. R. Smith, M. Towler, *J. Appl. Cryst.* 37, 335-338, (2004).

IV.1. Introduction

L'analyse structurale permet d'exprimer les résultats de détermination de la structure par diffraction X et modélisation moléculaire en terme de géométrie moléculaire et disposition des atomes les uns par rapport aux autres. Dans cette partie de la thèse nous allons identifier tous les paramètres géométriques qui permettent de décrire la structure de la molécule étudiée par les longueurs des liaisons, angles de valence, angles de torsion, empilement moléculaire de la maille et en fin les différentes liaisons hydrogène responsables de cet empilement. En parallèle, les résultats de l'étude théorique par les méthodes de chimie quantique sont comparés à ceux de l'expérimentation.

IV.2. Distances interatomiques

Soient Δx , Δy , Δz les différences de coordonnées d'un atome A et d'un atome B. D'après la figure ci-dessous, le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A. \overrightarrow{AB} sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives Δx , Δy , Δz et les coordonnées absolues $a\Delta x$, $b\Delta y$, $c\Delta z$.

La longueur de la liaison AB est donnée par :

$$AB^2 = a^2(\Delta x)^2 + b^2(\Delta y)^2 + c^2(\Delta z)^2 + 2ab\Delta x\Delta y \cos \gamma + 2bc\Delta y\Delta z \cos \alpha + 2ca\Delta z\Delta x \cos \beta$$

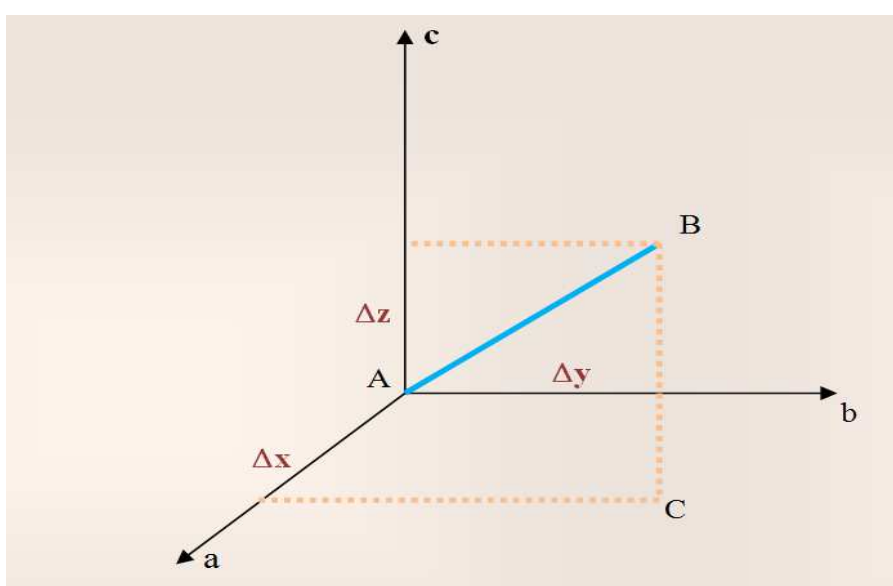


Figure IV.1. Calcul des distances interatomiques.

Les valeurs des distances interatomiques obtenues par diffraction des rayons X et calculs théoriques sont présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Distances interatomiques en (Å) des atomes non hydrogène obtenues par DRX et calcul théorique (avec les erreurs affectées entre parenthèse).

N°	Distance	Diffraction X	6-31G(d,p)	
			HF	DFT
1	S1-C7	1,756(6)	1,781	1,801
2	S1-C8	1,779(6)	1,807	1,827
3	N1-C9	1,369(7)	1,372	1,390
4	N1-C7	1,382(6)	1,391	1,402
5	N1-C10	1,454(6)	1,428	1,433
6	O1-C15	1,353(6)	1,343	1,357
7	O1-C16	1,428(6)	1,408	1,429
8	O2-C9	1,204(7)	1,188	1,212
9	O3-C1	1,362(7)	1,350	1,368
10	O3-C17	1,411(7)	1,407	1,428
11	C1-C2	1,376(8)	1,384	1,397
12	C1-C6	1,391(7)	1,402	1,416
13	C2-C3	1,380(8)	1,389	1,398
14	C3-C4	1,374(8)	1,377	1,391
15	C4-C5	1,384(8)	1,388	1,396
16	C5-C6	1,390(7)	1,382	1,396
17	C6-N2	1,414(7)	1,409	1,409
18	N2-C7	1,255(6)	1,242	1,264
19	C8-C9	1,517(8)	1,515	1,524
20	C10-C11	1,371(7)	1,375	1,390
21	C10-C15	1,387(7)	1,395	1,408
22	C11-C12	1,375(7)	1,386	1,394
23	C12-C13	1,369(9)	1,379	1,393
24	C13-C14	1,362(8)	1,388	1,396
25	C14-C15	1,378(7)	1,386	1,399
26	C16-C19	1,484(8)	1,514	1,517
27	C17-C18	1,491(8)	1,520	1,525

Nous remarquons que la distance O2-C9 est de l'ordre de 1.204(7), ce qui confirme le caractère double de cette liaison et par conséquent, la forme keto de la molécule est prédominante.

IV.3. Angles de valence

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille (**figure IV.2**), le produit scalaire entre deux vecteurs \overrightarrow{AB} et \overrightarrow{AC} est donnée par :

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

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

Avec :

$\Delta x_B, \Delta y_B, \Delta z_B$ sont les coordonnées de AB,

$\Delta x_C, \Delta y_C, \Delta z_C$ sont les coordonnées de AC.

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

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

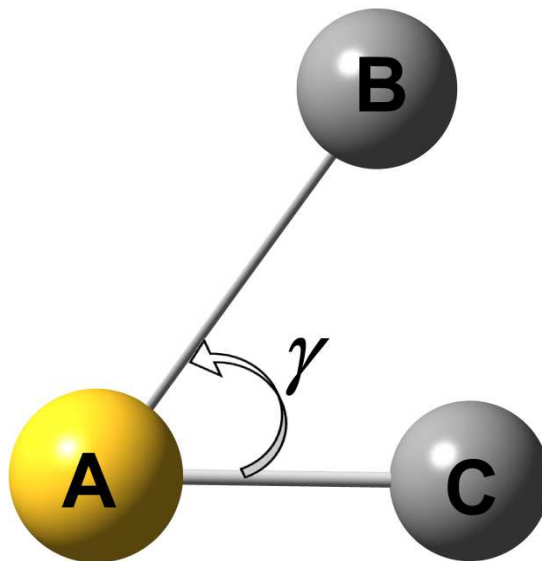


Figure IV.2. Calcul des angles de valence.

Les valeurs des angles de valence obtenus par diffraction des rayons X et calculs théoriques sont présentées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Angles de Valence en (°) des atomes non hydrogène obtenues par DRX et calcul théorique (avec les erreurs affectées entre parenthèse).

N°	Angle	Diffraction X	6-31G(d,p)	
			HF	DFT
1	C7-S1-C8	92,2(3)	92,3	91,9
2	C9-N1- C7	117,9(5)	117,7	117,6
3	C9 -N1 -C10	120,6(4)	120,7	120,8
4	C7 -N1- C10	121,3(5)	121,1	121,3
5	C15- O1- C16	117,9(5)	120,3	118,9
6	C1 -O3 -C17	117,2(6)	121,7	119,8
7	O3- C1- C2	123,6(6)	125,0	125,3
8	O3- C1- C6	116,2(6)	115,7	115,2
9	C2- C1-C6	120,2(7)	119,3	119,5
10	C1-C2 -C3	120,3(7)	120,4	120,3
11	C4- C3-C2	120,4(6)	120,4	120,4
12	C3- C4-C5	119,5(7)	119,2	119,5
13	C4- C5-C6	120,9(6)	121,1	121,0
14	C5- C6-C1	118,7(6)	119,4	119,2
15	C5-C6-N2	122,9(6)	120,1	120,7
16	C1- C6-N2	118,0(6)	120,3	119,8
17	C7- N2-C6	120,6(5)	121,1	121,2
18	N2- C7-N1	121,4(5)	122,3	122,4
19	N2- C7-S1	127,8(5)	127,3	127,0
20	N1- C7- S1	110,8(4)	110,3	110,6
21	C9-C8-S1	108,7(4)	107,8	108,3
22	O2- C9- N1	126,0(5)	125,0	125,0
23	O2- C9- C8	123,8(6)	123,2	123,6
24	N1- C9-C8	110,2(6)	111,7	111,4
25	C11- C10-C15	120,9(5)	120,7	120,6
26	C11- C10- N1	121,2(5)	120,4	120,3
27	C15-C10- N1	118,0(5)	118,8	119,0
28	C12- C11- C10	120,1(5)	120,4	120,2
29	C11-C12- C13	118,8(6)	118,9	119,2
30	C12- C13- C14	121,8(5)	121,1	121,0
31	C13- C14-C15	120,0(6)	119,9	120,0
32	O1- C15-C14	126,1(6)	124,9	124,8
33	O1- C15-C10	115,4(5)	116,2	116,3
34	C14- C15-C10	118,5(6)	118,9	118,8
35	O1- C16-C19	105,3(5)	107,4	107,3
36	O3- C17-C18	108,4(6)	112,5	112,7

IV.4. Angle de torsion

Pour une séquence de quatre atomes A, B, C, D, l'angle de torsion φ (ABCD) est défini comme l'angle de rotation avec lequel un groupement moléculaire tourne autour d'une liaison chimique BC, A partir de cette définition :

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

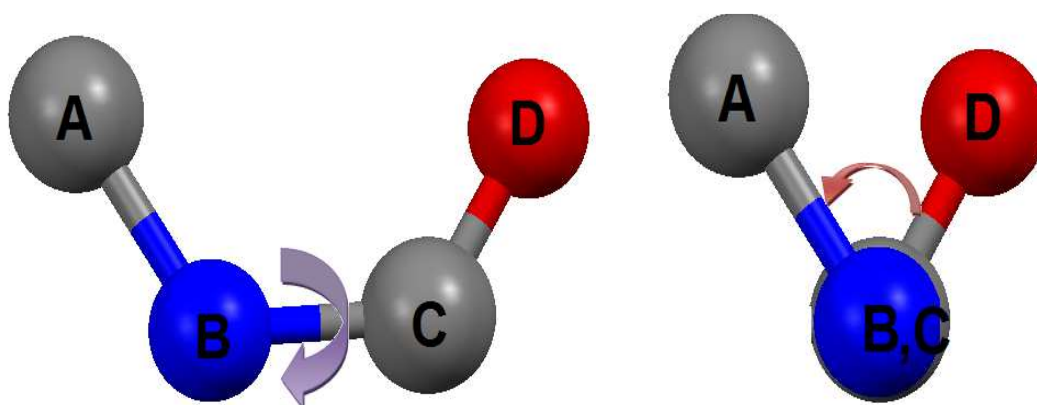


Figure IV.3. Schéma descriptif d'un angle de torsion.

Les valeurs des angles de torsion obtenus par diffraction des rayons X et calculs théoriques sont présentées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Angles de Torsion en (°) des atomes non hydrogène obtenues par DRX et calcul théorique (avec les erreurs affectées entre parenthèse).

N°	Angle	Diffraction X	6-31G(d,p)	
			HF	DFT
1	C17-O3-C1-C2	-22,3(8)	0,23	2,74
2	C17- O3-C1-C6	159,3(5)	179,9	-178,1
3	O3-C1- C2-C3	-179,0(5)	179,3	178,8
4	C6-C1- C2-C3	-0,6(9)	-0,3	-0,3
5	C1-C2-C3-C4	0,1(10)	-0,04	-0,09
6	C2-C3- C4-C5	-0,1(10)	-0,09	-0,1
7	C3-C4-C5-C6	0,7(9)	0,6	0,7
8	C4-C5- C6-C1	-1,1(8)	-1,1	-1,1
9	C4-C5-C6-N2	-174,2(5)	-176,4	-175,6
10	O3-C1-C6-C5	179,6(5)	-178,8	-178,3
11	C2-C1-C6-C5	1,1(8)	0,9	0,9
12	O3-C1-C6-N2	-7,0(7)	-3,5	-3,7
13	C2- C1- C6-N2	174,5(5)	176,2	175,4
14	C5-C6-N2-C7	-55,1(8)	-98,3	-100,8
15	C1-C6-N2-C7	131,8(6)	86,3	84,6
16	C6-N2-C7-N1	177,1(5)	-179,2	-177,4
17	C6-N2-C7- S1	-5,1(8)	0,7	2,8
18	C9- N1- C7- N2	174,7(5)	-177,6	179,9
19	C10- N1- C7- N2	-10,7(8)	-4,7	-0,6
20	C9-N1-C7- S1	-3,5(6)	2,5	-0,2
21	C10- N1- C7-S1	171,2(4)	175,3	179,3
22	C8-S1- C7- N2	-174,0(6)	178,7	178,7
23	C8- S1- C7- N1	4,0(4)	-1,3	-1,1
24	C7- S1- C8-C9	-3,5(5)	-0,2	2,0
25	C7- N1-C9- O2	-179,2(5)	178,1	-178,0
26	C10-N1-C9-O2	6,1(9)	5,1	2,5
27	C7- N1-C9- C8	0,8(7)	-2,5	1,7
28	C10- N1- C9-C8	-173,9(5)	-175,4	-177,7
29	S1-C8-C9-O2	-177,8(5)	-179,2	177,3
30	S1- C8- C9- N1	2,2(6)	1,3	-2,4
31	C9-N1-C10-C11	-77,9(7)	-101,3	-112,9
32	C7- N1- C10-C11	107,5(6)	86,0	67,6
33	C9- N1- C10-C15	101,0(6)	78,4	66,9
34	C7-N1-C10-C15	-73,5(6)	-94,3	-112,5
35	C15-C10-C11-C12	-0,7(9)	-0,2	-0,7
36	N1- C10- C11- C12	178,2(5)	179,5	179,1
37	C10- C11- C12- C13	-0,1(9)	-0,9	-0,4
38	C11-C12-C13-C14	0,0(9)	0,1	0,6

39	C12- C13- C14-C15	0,9(9)	0,01	0,04
40	C16- O1- C15-C14	-3,0(8)	4,3	7,4
41	C16-O1-C15-C10	177,0(5)	-175,9	-173,2
42	C13-C14-C15-O1	178,4(5)	179,5	178,4
43	C13-C14-C15-C10	-1,7(8)	-0,3	-1,1
44	C11-C10- C15-O1	-178,4(5)	-179,4	-178,1
45	N1-C10-C15-O1	2,6(7)	0,8	2,1
46	C11-C10-C15-C14	1,6(8)	0,4	1,4
47	N1-C10-C15-C14	-177,3(5)	-179,3	-178,4
48	C15- O1- C16-C19	-178,7(5)	177,2	175,2
49	C1-O3-C17-C18	-176,1(5)	82,3	80,1
50	C17-O3-C1-C2	-22,3(8)	0,23	2,74
51	C17- O3-C1-C6	159,3(5)	179,9	-178,1
52	O3-C1- C2-C3	-179,0(5)	179,3	178,8
53	C6-C1- C2-C3	-0,6(9)	-0,3	-0,3
54	C1-C2-C3-C4	0,1(10)	-0,04	-0,09
55	C2-C3- C4-C5	-0,1(10)	-0,09	-0,1
56	C3-C4-C5-C6	0,7(9)	0,6	0,7
57	C4-C5- C6-C1	-1,1(8)	-1,1	-1,1
58	C4-C5-C6-N2	-174,2(5)	-176,4	-175,6
59	O3-C1-C6-C5	179,6(5)	-178,8	-178,3
60	C2-C1-C6-C5	1,1(8)	0,9	0,9
61	O3-C1-C6-N2	-7,0(7)	-3,5	-3,7
62	C2- C1- C6-N2	174,5(5)	176,2	175,4
63	C5-C6-N2-C7	-55,1(8)	-98,3	-100,8
64	C1-C6-N2-C7	131,8(6)	86,3	84,6
65	C6-N2-C7-N1	177,1(5)	-179,2	-177,4
66	C6-N2-C7- S1	-5,1(8)	0,7	2,8
67	C9- N1- C7- N2	174,7(5)	-177,6	179,9
68	C10- N1- C7- N2	-10,7(8)	-4,7	-0,6
69	C9-N1-C7- S1	-3,5(6)	2,5	-0,2
70	C10- N1- C7-S1	171,2(4)	175,3	179,3
71	C8-S1- C7- N2	-174,0(6)	178,7	178,7
72	C8- S1- C7- N1	4,0(4)	-1,3	-1,1
73	C7- S1- C8-C9	-3,5(5)	-0,2	2,0
74	C7- N1-C9- O2	-179,2(5)	178,1	-178,0
75	C10-N1-C9-O2	6,1(9)	5,1	2,5
76	C7- N1-C9- C8	0,8(7)	-2,5	1,7
77	C10- N1- C9-C8	-173,9(5)	-175,4	-177,7
78	S1-C8-C9-O2	-177,8(5)	-179,2	177,3
79	S1- C8- C9- N1	2,2(6)	1,3	-2,4
80	C9-N1-C10-C11	-77,9(7)	-101,3	-112,9
81	C7- N1- C10-C11	107,5(6)	86,0	67,6
82	C9- N1- C10-C15	101,0(6)	78,4	66,9

83	C7–N1–C10–C15	-73,5(6)	-94,3	-112,5
84	C15–C10–C11–C12	-0,7(9)	-0,2	-0,7
85	N1–C10–C11–C12	178,2(5)	179,5	179,1
86	C10–C11–C12–C13	-0,1(9)	-0,9	-0,4
87	C11–C12–C13–C14	0,0(9)	0,1	0,6
88	C12–C13–C14–C15	0,9(9)	0,01	0,04
89	C16–O1–C15–C14	-3,0(8)	4,3	7,4
90	C16–O1–C15–C10	177,0(5)	-175,9	-173,2
91	C13–C14–C15–O1	178,4(5)	179,5	178,4
92	C13–C14–C15–C10	-1,7(8)	-0,3	-1,1
93	C11–C10–C15–O1	-178,4(5)	-179,4	-178,1
94	N1–C10–C15–O1	2,6(7)	0,8	2,1
95	C11–C10–C15–C14	1,6(8)	0,4	1,4
96	N1–C10–C15–C14	-177,3(5)	-179,3	-178,4
97	C15–O1–C16–C19	-178,7(5)	177,2	175,2
98	C1–O3–C17–C18	-176,1(5)	82,3	80,1

IV.5. Interprétation des résultats

❖ Distances interatomiques:

☞ Cycles aromatiques :

Dans les deux cycles aromatiques, la valeur moyenne de la longueur de liaison type carbone – carbone obtenue par diffraction des rayons X est de l'ordre de 1,38. Cette distance obtenue par les calculs théoriques est 1.40. Les résultats obtenus sont proches de la littérature (C-C est de 1.39 et C=C est de 1,39).

☞ Cycle thiazolique :

Les valeurs obtenues par diffraction X des deux distances S1 – C7 et S1-C8 du cycle thiazolique sont 1.75 et 1.77, respectivement. Les valeurs théoriques obtenues par DFT sont 1.80 et 1.82. Dans des composés de même type, la distance C-S est de 1.75. Ceci montre que les résultats de DRX sont en bon accord avec ceux de la littérature.

☞ C=O :

D'après les résultats obtenus par diffraction des rayons X la longueur de la liaison C9=O2 est caractéristique puisque elle est de l'ordre de 1,20Å, les calculs théoriques HF, DFT donnent les valeurs 1,18Å et 1,21Å respectivement. Cette valeur confirme la forme keto de notre molécule ce qui valide les résultats de l'étude conformationnelle obtenus auparavant.

☞ C-N et C=N:

Pour les quatre liaisons de type C-N (C6-N2, C7-N1, C9-N1, C10-N1) les valeurs de leurs distances obtenues par diffraction des rayons X sont 1,41 Å, 1,38 Å, 1,36 Å, 1,45 Å respectivement. Ces valeurs sont très voisines à celles obtenues par le calcul théorique.

La distance de la double liaison C7=N2 est légèrement inférieure que les distances des simples liaisons de type C-N. la longueur de C7=N2 obtenue par diffraction des rayons X est de l'ordre de 1,25 Å, cette valeur est en accord avec les longueurs obtenues par les deux méthodes HF et DFT (1,24 Å, 1,26 Å respectivement).

D'après la figure IV.4, les différentes longueurs de liaisons obtenues par les trois méthodes, diffraction X (DRX), HF et DFT sont en bon accord.

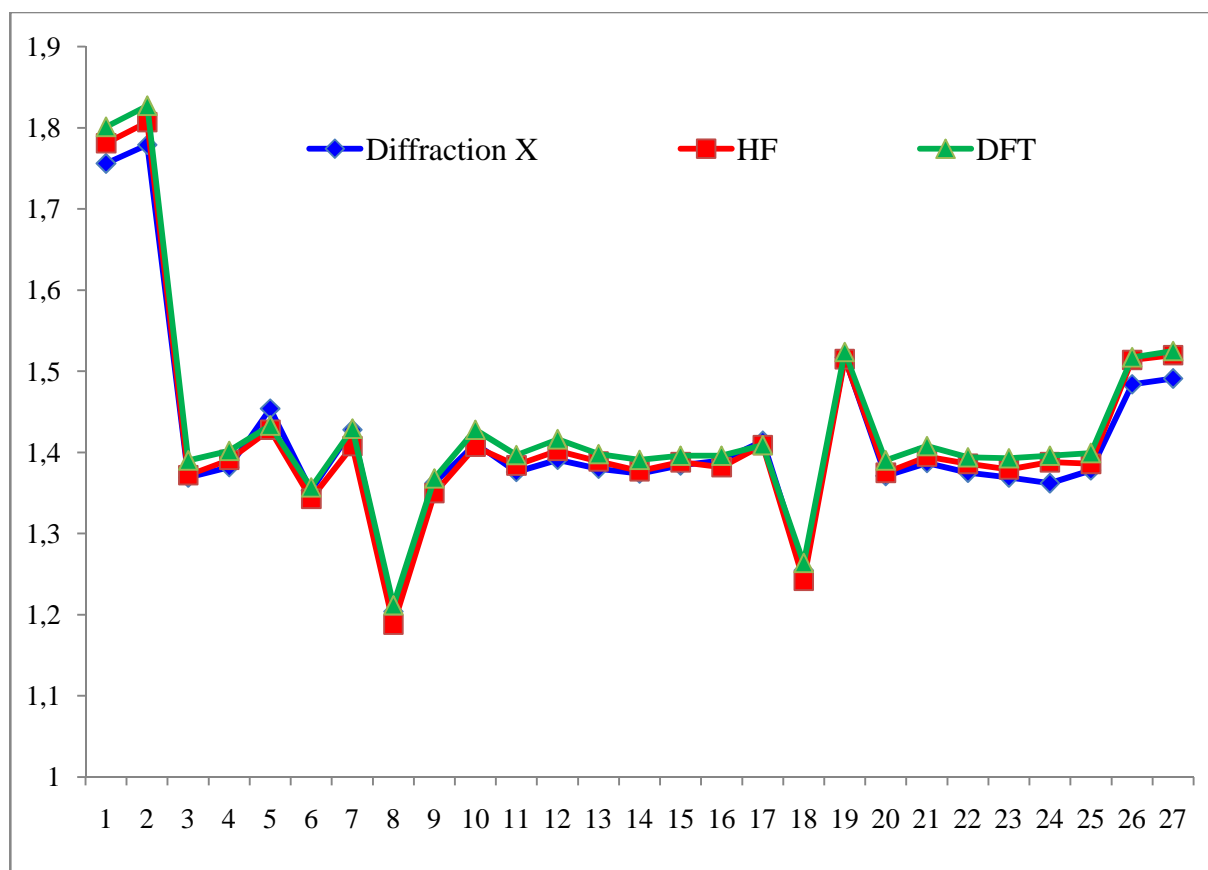


Figure IV.4. Comparaison des distances obtenues par DRX, HF et DFT.

❖ *Angles de valence :*

La valeur moyenne des angles du cycle thiazolique est aux alentours de 108° en tenant compte des résultats des trois méthodes.

La valeur de tous les angles de type C-C-C, C-N-C et C-C-N est aux alentours de 120° .

D'après la figure IV.5, les différents angles de valence obtenus par les trois méthodes, diffraction X (DRX), HF et DFT sont en bon accord. Ceci justifie le choix de la base de calcul utilisé pour ce type de molécules.

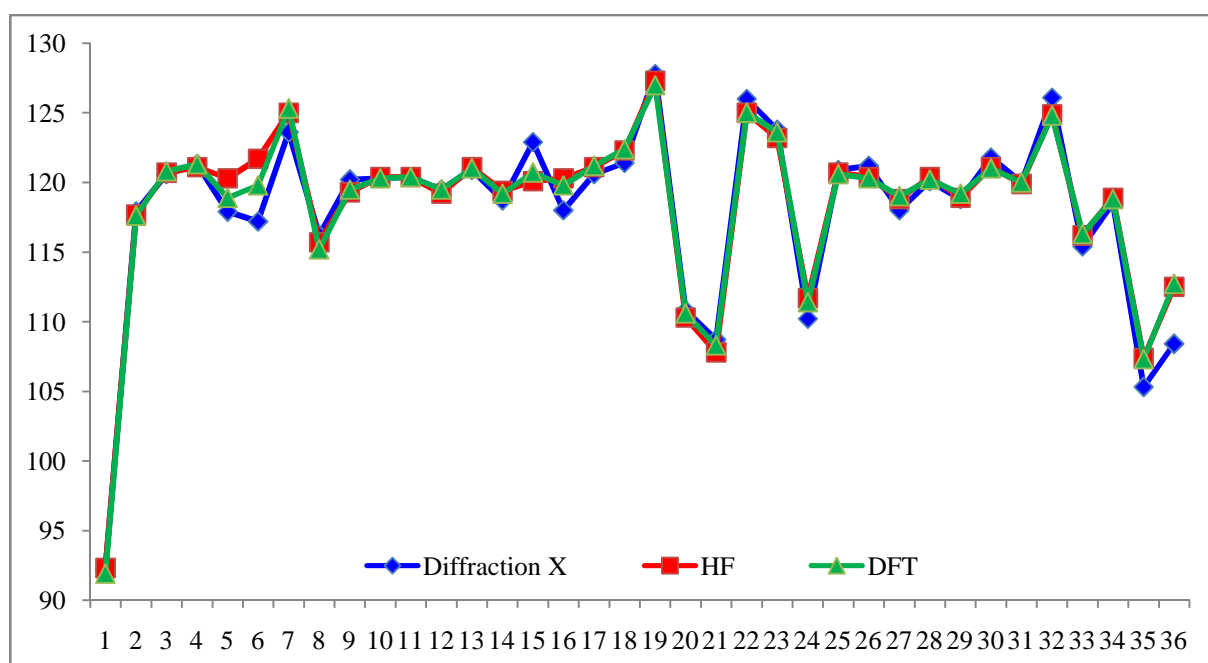


Figure IV.5. Comparaison des angles de valence obtenus par DRX, HF et DFT.

❖ *Angles dièdres :*

Les angles dièdres jouent un rôle très important pour s'assurer de la planéité de la molécule. La figure IV.6 montre que notre molécule se compose de trois fragments qui ne sont pas dans le même plan (deux groupements Ethoxyphenyl (1 et 2) en plus du cycle thiazolique (3)). Les valeurs de l'angle dièdre entre le groupement Ethoxyphenyl (2) et le cycle thiazolique (3), C7-N2-C6-C5, sont de $-55,1(8)$, $-98,3$ et $-100,8$ obtenues par diffraction X, HF et DFT, respectivement. Ainsi pour l'angle dièdre entre le groupement Ethoxyphenyl (1) et le cycle thiazolique (3), C9-N1-C10-C11, les valeurs sont $-77,9(7)$, $-101,3$ et $-112,9$ obtenues par diffraction X, HF et DFT, respectivement.

Dans le cycle thiazolique, les différents angles de torsions, C7-S1-C8-C9 (-3,5(5) (DRX), -0,2 (HF), 2,0 (DFT°)), C7-N1-C9-O2 (-179,2(5) (DRX), 178,1 (HF), -178,0 (DFT°)), C9-N1-C7-N2 (174,7(5) (DRX), -177,6 (HF), 179,9 (DFT°)), C8-S1-C7-N2 (-174,0(6) (DRX), 178,7 (HF), 178,7 (DFT)), S1-C8-C9-O2(-177,8(5) (DRX), -179,2 (HF), 177,3 (DFT°)), S1-C8-C9-N1(2,2(6) (DRX), 1,3 (HF), -2,4 (DFT°)) montrent que le cycle est bien plan.

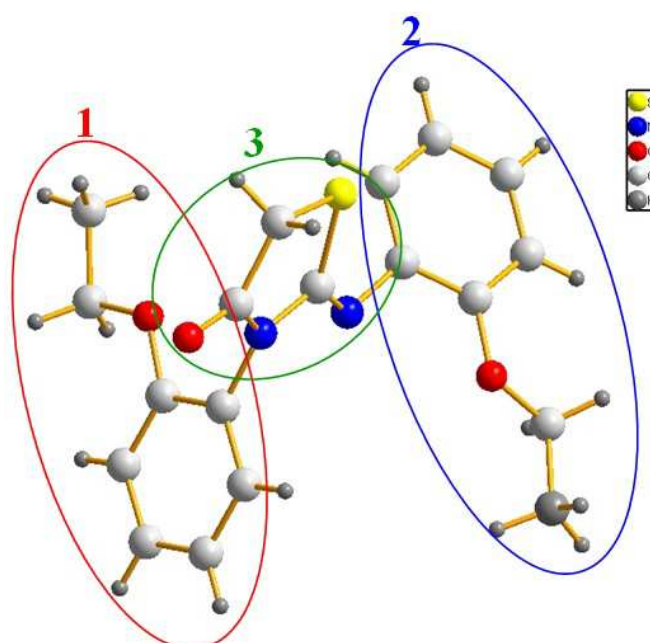


Figure IV.6. Disposition de trois fragments constituant la molécule.

IV.6. La liaison hydrogène

La liaison hydrogène joue un rôle primordial au niveau moléculaire, cette liaison omniprésente dans la chimie où on a observé ses conséquences longtemps avant qu'elle ait été identifiée. Beaucoup de publications du 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle tournent autour de la liaison hydrogène. Les termes « proche valence » et « intérieur complexe » ont été employés par les chimistes allemands Werner, Hantzsch et Pfeiffer pour décrire les liaisons hydrogènes [1][2] et le terme « union faible » a longtemps servi comme référence pour l'étude de ces liaisons [3].

Le concept de cette liaison chimique a été étudié par plusieurs auteurs depuis plus de 90 ans et enfin et définitivement, quatre articles sur la liaison hydrogène [4-7] ont été publiés entre 1935-1936 au Royaume Unis et aux Etats Unis.

Cette interaction a depuis fait l'objet de nombreuses publications et d'ouvrages [8][9]. La liaison-H est de plus en plus utilisée par les chimistes pour induire et contrôler la formation d'assemblages moléculaires [10][11].

La liaison hydrogène est une interaction entre deux atomes électronégatifs appelés donneur; D et accepteur ; A, elle est donc définie par; la distance entre les deux atomes qui forment la liaison covalente D-H de type σ , la longueur de l'interaction H...A et l'angle D-H...A.

L'interaction entre le groupe D-H et l'atome A est de type électrostatique. Le nuage électronique de l'hydrogène est attiré par l'atome donneur qui est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène créant ainsi une charge partielle positive sur l'hydrogène. Cette charge positive est attirée par la charge partielle négative portée par l'atome accepteur donnant ainsi naissance à une interaction désignée par pont hydrogène.

L'interaction est toutefois suffisante pour que la distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur soit inférieure à l'interaction de Van Der Waals.

La liaison hydrogène a trois propriétés :

- Comme les liaisons covalente, la liaison hydrogène est directionnelle ; elle s'aligne suivant l'axe de la liaison covalente qui lui est associée. Cette propriété permet d'avoir des architectures moléculaires très bien définies.
- Les liaisons hydrogène peuvent se tordre, se rompre ou se restaurer en fonction de la température. Cette propriété donne aux architectures moléculaires assemblées par liaisons hydrogène, souplesse et possibilité d'évoluer, ce que ne peuvent faire les

liaisons covalentes qui sont trop énergétiques et donc complètement rigides aux mêmes températures.

- Enfin, la liaison hydrogène est capable de transférer des ions H^+ entre les molécules qu'elle lie. Cette propriété est très importante car elle est à l'origine de la réactivité des milieux aqueux.

6.1. Les différents types de liaisons hydrogènes

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

Les liaisons hydrogène peuvent être classées dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modères et liaisons faibles (tableau IV.4). Les liaisons hydrogènes peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaire quand ils font partie de deux molécules différentes. Quand D et A sont identiques les liaisons hydrogène sont dites homonucléaires et quand D et A sont différents elles sont dites hétéronucléaires.

Tableau IV.4. Propriétés des liaisons hydrogènes [12].

	liaisons fortes	liaisons modères	liaisons faibles
Type d'interaction D-H...A	Majoritairement Covalente	Majoritairement électrostatique	électrostatique
Distances	D-H \approx H...A	D-H < H...A	D-H \ll H...A
H...A (A°)	~1,2-1,5	~ 1,5-2,2	2,2-3,2
D...A (A°)	2,2-2,5	2,5-3,2	3,2-4,0
D-H...A ($^\circ$)	175-180	130-180	90-150
Energie de liaison ($Kcal.mol^{-1}$)	14-40	4-15	<4

Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes du composé $C_{19}H_{20}N_2O_3S$ sont présentées dans le tableau IV.5. D'après ce qui précède, toutes les interactions du composé $C_{19}H_{20}N_2O_3S$ sont de type électrostatique (liaisons hydrogènes faibles).

Tableau IV.5. Liaisons hydrogène du composé $C_{19}H_{20}N_2O_3S$ obtenues par DRX.

D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D–H...A (°)
C5–H5...S1	0,93	2,87	3,173 (7)	100,5
C3–H3...O2 ⁱ	0,93	2,92	3,788 (8)	155,0
C8–H8B...O3 ⁱⁱ	0,97	2,79	3,625 (7)	144,4
C11–H11...S1 ⁱⁱⁱ	0,93	2,79	3,852 (5)	159,1
C12–H12...O2 ^{iv}	0,93	2,58	3,428 (7)	151,9
C16–H16A...O2 ^v	0,97	2,62	3,454 (7)	144,1
C17–H17B...N2 ^{vi}	0,97	2,90	3,635 (7)	133,3

(i) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (ii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$;

(iii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $-x-1/2, y-1/2, -z+1/2$;

(v) $-x-1/2, y+1/2, -z+1/2$; (vi) $-x, -y+1, -z$.

Les différentes liaisons hydrogènes possibles dans le composé $C_{19}H_{20}N_2O_3S$ sont représentées sur la figure IV.7 par des traits discontinus. Ces liaisons sont responsables de l'empilement moléculaire dans la maille élémentaire.

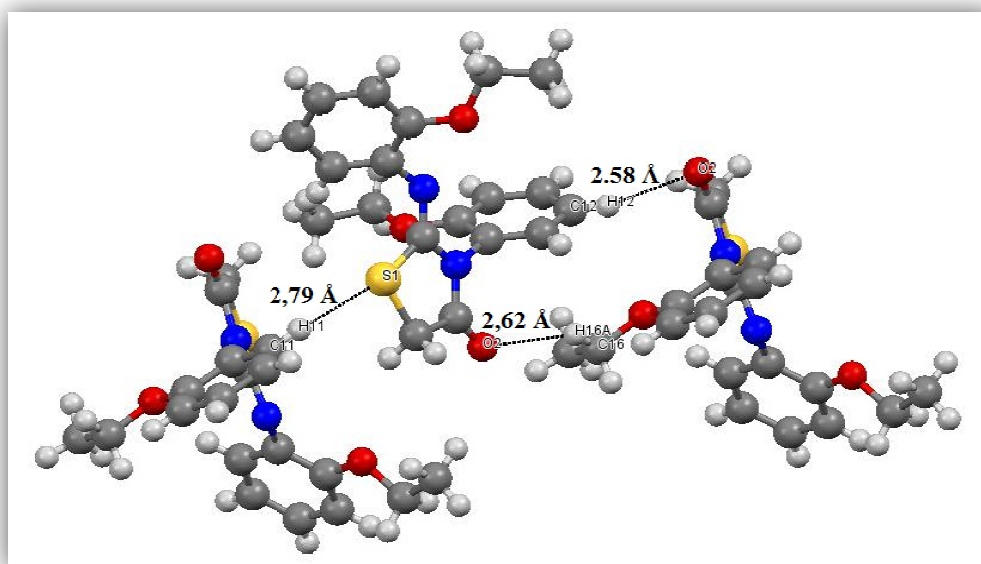


Figure IV.7. Liaisons intermoléculaires C11–H11...S1, C12–H12...O2 et C16–H16A...O2 dans le cristal.

IV.7. Charges atomiques

La distribution des charges des atomes permet de localiser les sites électronégatifs et les sites électropositifs dans la molécule. En effet, les liaisons H sont des interactions entre les sites électronégatifs et les sites électropositifs des différentes molécules constituant le cristal. Les tableaux IV.6 et IV.7 ci-dessous donnent les charges des atomes non-hydrogène et les atomes hydrogènes, respectivement. Nous avons calculé les charges des atomes par les deux méthodes HF et DFT en utilisant la base de calcul 6-31G (d,p). A partir du Tableau IV.6, les atomes d'oxygène (O1, O2 et O3) et d'azote (N1 et N2) ont des charges négatives. Ceci peut être expliqué par l'implication de ces atomes dans des interactions intermoléculaires avec les atomes d'hydrogène qui ont des charges positives comme on peut le constater sur le tableau IV.7. D'autre part, l'atome de soufre (S1) a une charge positive car il est entouré par les atomes d'hydrogène. Les charges des différents atomes sont représentées sur la figure IV.8 où les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul sont comparables.

Tableau IV. 6. Charges des atomes non-hydrogène calculées par les méthodes HF et DFT en utilisant la base 6-31G (d,p).

Atome	HF	DFT
S1	0,224	0,165
O1	-0,681	-0,536
O2	-0,568	-0,477
O3	-0,686	-0,533
N1	-0,812	-0,559
N2	-0,563	-0,489
C1	0,435	0,366
C2	-0,206	-0,137
C3	-0,145	-0,096
C4	-0,167	-0,099
C5	-0,121	-0,088
C6	0,102	0,137
C7	0,454	0,336
C8	-0,501	-0,444
C9	0,798	0,609
C10	0,226	0,204

C11	-0,082	-0,053
C12	-0,183	-0,108
C13	-0,122	-0,081
C14	-0,220	-0,145
C15	0,472	0,395
C16	0,098	0,059
C17	0,092	0,048
C18	-0,354	-0,334
C19	-0,350	-0,341

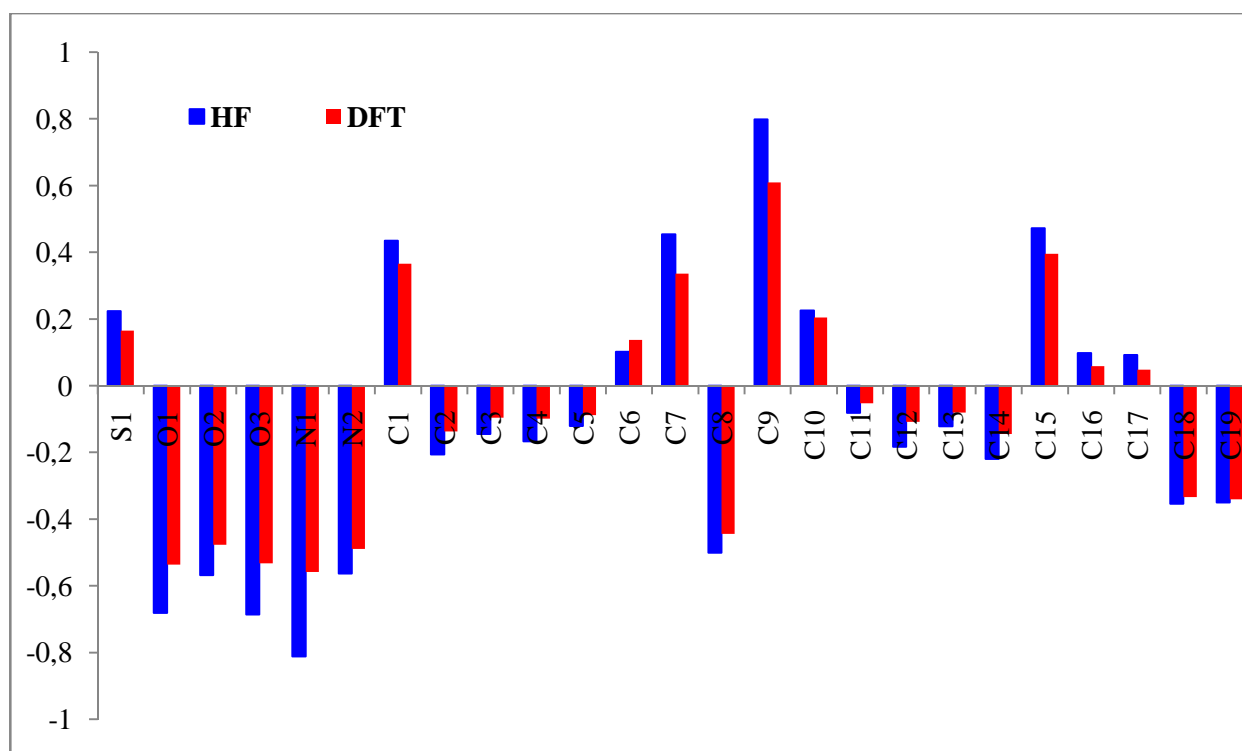


Figure IV.8. Représentation des charges atomiques théoriques.

Tableau IV. 7. Charges des atomes hydrogènes calculées par les méthodes HF et DFT en utilisant la base 6-31G (d,p).

Atome	HF	DFT
H2	0,151	0,085
H3	0,147	0,080
H4	0,146	0,080
H5	0,160	0,087
H8A	0,197	0,177
H8B	0,195	0,175
H11	0,172	0,108
H12	0,152	0,087
H13	0,154	0,088
H14	0,158	0,091
H16A	0,113	0,103
H16B	0,118	0,110
H17A	0,134	0,111
H17B	0,109	0,101
H18A	0,127	0,122
H18B	0,111	0,105
H18C	0,134	0,126
H19A	0,116	0,109
H19B	0,134	0,131
H19C	0,132	0,124

IV.8. Empilement moléculaire cristallin

L'empilement moléculaire dans la maille élémentaire est illustré dans la figure IV.9. Cet empilement est établi grâce aux interactions intermoléculaires dans le cristal déterminées par l'étude des différentes liaisons hydrogènes. Cette figure montre clairement le nombre de molécules dans la maille qui est de quatre molécules correspondant au groupe d'espace P21/n.

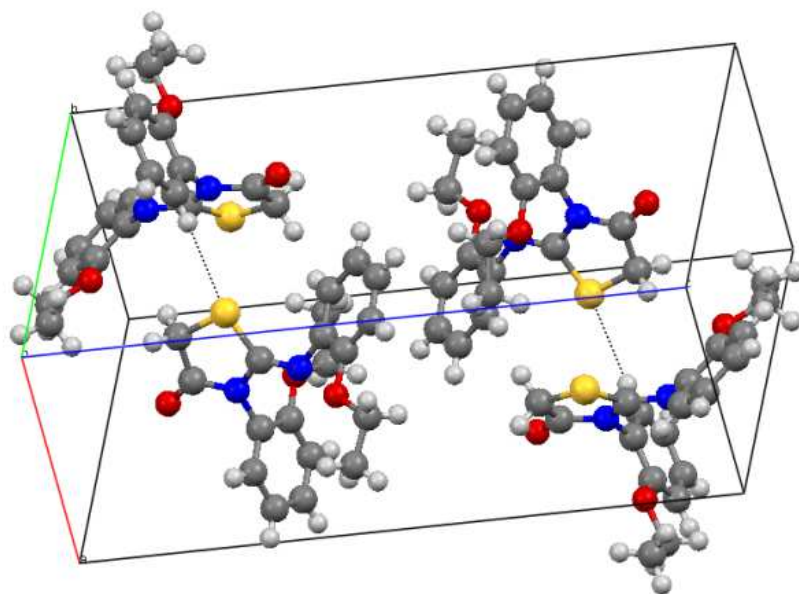


Figure IV.9. Empilement moléculaire dans la maille élémentaire.

La structure finale obtenue ainsi validée a été déposée légalement auprès de Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) sous le code CCDC 989101 (voir annexe B).

Le présent travail a fait l'objet d'une publication internationale dans la revue « *journal of structural chemistry* ». La publication est donnée aussi dans l'annexe B.

Références bibliographiques

- [1] A. Werner, A. Uher, Main and secondary valences and the constitution of the ammonium compounds. *Liebigs Ann. Chem.* 332 : 261-97, (1902).
- [2] P. Pfeiffer, For knowledge of the acids salts of carboxylic acids, *Berichte*, vol. 47: 1580-1595, (1914).
- [3] T.S. Moore and T.F. Winmill, The state of amines in aqueous solution, *chem. Soc.* 101: 1635-76, (1912).
- [4] L. Pauling, The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement, *J. Am. Chem. Soc.* 57: 2680-84, (1935).
- [5] J.D. Bernal, and H.D. Megaw, *Proc. Roy. Soc.(London)* 151A: 384-410, (1935).
- [6] M.L. Huggins, Hydrogen bridges in ice and water, *J. phys. Chem.* 40: 723-31, (1936).
- [7] M.L. Huggins, Hydrogen bridges in organic compounds, *J. Org. Chem.* 1: 405-56, (1936).
- [8] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, 310, 1166-1170, (2005).
- [9] A. M. Beatty, *Coord. Chem. Rev.* 246, 131-143, (2003).
- [10] M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 445-447, (2008).
- [11] P. J. Langley, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* 28, 279-291, (1999).
- [12] A. George, Jeffrey, *An introduction to hydrogen bond.* Oxford University Press, Inc, (1997).

Conclusion Générale et Perspectives

Le travail effectué durant cette thèse a été consacré à la détermination de la structure des composés de la famille des dérivés thiazoliques à transfert de charges à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal et par calcul théorique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation Hartree-Fock (HF).

L'analyse par diffraction X a été effectuée à température ambiante sur un diffractomètre Bruker Nonius à 4 rotations et détecteur de nouvelle génération Kappa CCD. Le monocristal choisi était de dimensions moyennes ($0,2 \times 0,15 \times 0,1$) mm. Un ensemble de 4141 réflexions ont été mesurées dont 2083 réflexions utilisées pour la détermination de la structure en négligeant les réflexions de faibles intensités.

Deux isomères du composé étudié ont été synthétisés et leurs formules développées ont été proposées par le laboratoire LSOA de l'université d'Oran 1, la forme keto du composé « Z-3N(2-Ethoxyphenyl), 2-N'(2-Ethoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one » et la forme enol.

Au départ, nous avons fait une étude conformationnelle par calcul théorique pour déterminer la forme la plus stable du composé. Les résultats obtenus ont montré que l'isomère keto est plus stable par rapport à l'isomère enol. Cette stabilité a été confirmée par les résultats de la diffraction des rayons X où la valeur de la distance O2 – C9 était de l'ordre de 1,20 Å et qui correspond bien à la liaison double C = O. Ainsi, nous avons orienté notre étude sur l'isomère keto du composé étudié.

Nous avons montré que l'étude de la structure à partir des intensités diffractées n'était pas directe d'où la nécessité de prendre beaucoup de précautions dans le domaine expérimental ainsi que dans le traitement des données brutes, ce qui demande en premier lieu le bon choix du cristal utilisé afin d'obtenir des intensités correctes.

Après nous avons utilisé le formalisme de Blessing pour réduire ces intensités et analyser les différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter les mesures, pour donner finalement les meilleurs facteurs de structure.

Le problème de la phase a été résolu par les méthodes directes du programme Shelxs. Ce dernier a été utilisé pour la résolution structurale afin de positionner les atomes dans la

maille. Ces positions atomiques ont été améliorées en utilisant le programme d'affinement de structure, le Shelxl. Le composé étudié cristallise dans le groupe d'espace monoclinique, $P2_1/n$ avec quatre molécules dans la maille. En outre, la structure a été affinée à une valeur de R final de 0,05 avec 2083 réflexions observées.

Les valeurs des angles de torsion de la structure finale montrent que la structure obtenue est dans sa totalité non planaire. A cet effet, notre molécule se compose de trois fragments qui ne sont pas dans le même plan (deux groupements Ethoxyphenyl en plus du cycle thiazolique). L'empilement moléculaire au sein de la maille élémentaire est assuré par des liaisons hydrogène de type C–H...O et C–H...S. Ces interactions intermoléculaires sont responsables de l'arrangement des quatre molécules dans la maille.

Nous avons à cet effet déposé légalement auprès de Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC), la structure cristalline déterminée par diffraction des rayons X ainsi validée sous le code CCDC 989101.

L'étude comparative entre l'étude structurale expérimentale et le calcul théorique s'avère une opération nécessaire pour confirmer la qualité de la structure obtenue. Dans ce but, un calcul d'optimisation géométrique de la molécule Z-3N(2-Ethoxyphenyl), 2-N'(2-Ethoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one a été réalisé par les deux méthodes de calcul théorique, DFT et HF en utilisant la même base de calcul 6-31G (d,p).

Les longueurs des liaisons, les angles de valence ainsi que les angles de torsion déterminés par diffraction X sont en bon accord avec ceux du calcul théorique. Ceci justifie la qualité de la structure retenue.

En perspective, ce travail doit être complété par une expérience de diffraction des neutrons. Cette analyse permettra d'obtenir les paramètres structuraux des atomes d'hydrogène.

Pour étudier davantage le transfert de charge dans ce type de matériaux, une étude spectroscopique (IR, RMN et UV) doit être effectuée pour accéder aux différentes propriétés telles que les propriétés thermodynamiques, la conductivité et la longueur d'onde d'absorption.

En fin, la stabilité de ce type de molécules peut être aussi étudiée à l'aide de la détermination des niveaux d'énergie HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Programmes de BLESSING

Présentation de la chaîne des programmes utilisés dans le traitement des données :

- CAD4TAPE :

Ce programme décode les données de l'enregistrement et crée le fichier.REW, ce dernier étant en langage binaire ce qui permet un gain de temps appréciable lors de la lecture par les autres programmes exécutables. Le fichier.REW contient les informations relatives aux différentes réflexions.

- REFPK :

Ce programme examine et analyse les profils des réflexions. Son exécution nécessite le fichier.REW donné par le CAD4TAPE et nécessite également les données du fichier REFPK.DAT que l'utilisateur doit fournir

- BGLP :

Le lancement de REFPK donne naissance au fichier BGLP.DATE. Ce dernier contient les paramètres permettant au BGLP de calculer les limites ainsi que les positions des centres de toutes les réflexions. Ce programme ajuste une ligne droite au fond continu lequel est retranché par la suite. Il corrige également l'intensité mesurée du phénomène de Lorentz polarisation et calcule l'intensité nette intégrée.

- SORTAV :

Ce programme calcule la moyenne des réflexions équivalentes. Pour le lancer, l'utilisateur doit posséder le fichier.BGLP et doit également remplir le fichier SORTAV.DAT qui contient essentiellement les conditions de réflexions et comme le groupe de symétrie.

- SCALE3 :

Le programme SCALE3 permet de corriger les intensités des réflexions de référence de leur décroissance au cours du temps. On peut aussi connaître la valeur de l'intensité d'une réflexion mesurée à l'instant t s'il n'y avait pas eu de décroissance.

Production Scientifique

1-Publication :

1. Molecular Structure Investigation of Z-3N(2-ETHOXYPHENYL)-2-N'(2-ETHOXYPHENYL)-IMINO-THIAZOLIDIN-4-ONE by ab Initio, DFT and X-Ray Diffraction Methods

Manel Boulakoud, Khaled Toubal, Salem Yahiaoui, Abdelkader Chouaih, Giuseppe Chita, Ayada Djafri, and Fodil Hamzaoui

Journal of Structural Chemistry. Vol. 56, No. 7, pp. 1373-1378, (2015)

2. Fichier CIF : Crystal Structure Determination of Z-3N(2-Ethoxyphenyl), 2-N'(2-Ethoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one.(code CCDC :989101)

2-Communications Internationales:

23^{ème} congrès de l'union internationale de cristallographie

5-12 août 2014 Montréal Canada (IUCr Meeting 2014, Canada; 08/2014)

1. *Molecular structure investigation by ab initio, DFT and X-ray diffraction of thiazole derived compound*

M. Boulakoud, A. Chouaih, F. Hamzaoui

2. *Theoretical and X-ray diffraction studies of organic photovoltaic compound*

A. Chouaih, S. Yahiaoui, N. Benhalima, **M. Boulakoud**, R. Rahmani, F. Hamzaoui

Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression

26-31 juillet 2015 Turin Italie. (CHITEL Meeting 2015, Italy, 07/2015)

1. Confirmation and Molecular Interaction Studies of New Organic Compound

M Boulakoud, A Chouaih, F Hamzaoui

3-Communications Nationales :

***3^{ème} journée scientifique des doctorants, faculté des sciences et de la technologie,
université de Mostaganem, 19 Mai 2014***

1. Molecular structure investigation by ab initio, DFT and X-ray diffraction of thiazole derived compound for biological applications

M Boulakoud, A Chouaih, F Hamzaoui

MOLECULAR STRUCTURE INVESTIGATION OF Z-3N(2-ETHOXYPHENYL)-2-N'(2-ETHOXYPHENYL)- IMINO-THIAZOLIDIN-4-ONE BY *AB INITIO*, DFT AND X-RAY DIFFRACTION METHODS

M. Boulakoud¹, K. Toubal², S. Yahiaoui¹,
A. Chouaih¹, G. Chita³, A. Djafri²,
and F. Hamzaoui¹

UDC 548.73:547.53

We report here the synthesis of the Z-3N(2-ethoxyphenyl)-2-N'(2-ethoxyphenyl)-imino-thiazolidin-4-one compound. The crystal structure is determined by X-ray diffraction. The compound crystallizes in the monoclinic system with the space group $P2_1/n$ and cell parameters: $a = 9.4094(10) \text{ \AA}$, $b = 9.3066(10) \text{ \AA}$, $c = 20.960(2) \text{ \AA}$, $\beta = 99.0375(10)^\circ$, $V = 1812.7(3) \text{ \AA}^3$ and $Z = 4$. The structure is refined to final $R = 0.05$ for 2083 observed reflections. The molecule in the crystal exhibits the intermolecular hydrogen bonds of C–H...O, C–H...N, and C–H...S types. *Ab initio* calculations are also performed at Hartree–Fock (HF) and density functional theory (DFT) levels. The full HF and DFT geometry optimization is carried out using the 6-31G(*d,p*) basis set. The observed molecular structure is compared with that calculated by both HF and DFT methods. The optimized geometry of the titled compound is found to be consistent with the structure determined by X-ray diffraction.

DOI: 10.1134/S0022476615070197

Keywords: synthesis, structure, X-ray diffraction, thiazolidin-4-one, theoretical calculations, organic compounds.

INTRODUCTION

Thiazoles are an important class of heterocyclic compounds. The thiazole moiety belongs to an important class of N- and S-containing heterocycles. This heterocyclic system is responsible for a broad spectrum of biological activities. There are numerous studies of simple thiazoles, reporting their biological activity [1-6]. Due to their properties, thiazole derivatives are interesting candidates for obtaining new materials. Thiazole compounds have also been studied for their nonlinear optical properties [7, 8].

Prompted by these investigations and in continuation of our search on the development of organic heterocyclic compounds [9, 10], in this paper we report the synthesis and crystal structure of compound **I**, Z-3N(2-ethoxyphenyl)-2-N'(2-

¹Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides, Faculté des Sciences et de la Technologie, University Abdelhamid Ibn Badis of Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algeria; achouaih@gmail.com. ²Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA), Département de Chimie, Faculté de Sciences, University of Oran-Es-Sénia, 31000 Oran, Algeria. ³CNR-IC Institute of Crystallography, Via Amendola 122/O, 70126 Bari, Italy. The text was submitted by the authors in English. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, Vol. 56, No. 7, pp. 1433-1438, November-December, 2015. Original article submitted April 7, 2014; revised June 6, 2014.

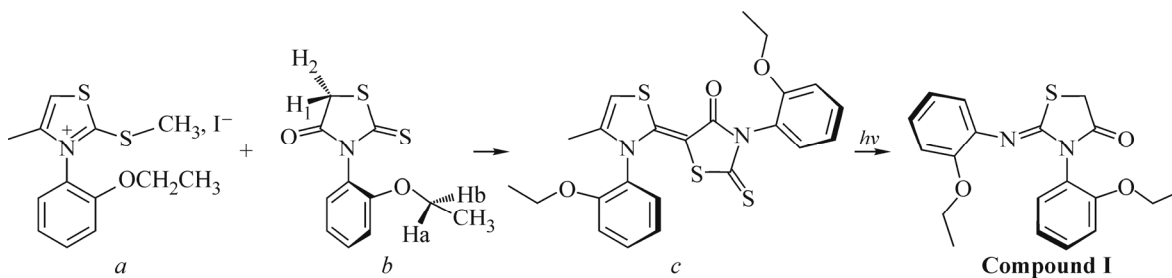


Fig. 1. Preparation and chemical structure of *Z*-3*N*(2-ethoxyphenyl)-2-*N'*(2-ethoxyphenyl)-imino-thiazolidin-4-one (compound **I**).

ethoxyphenyl)-imino-thiazolidin-4-one $C_{19}H_{20}N_2O_3S$ (Fig. 2) and compare the observed molecular geometries with those optimized by density functional theory (DFT) and Hartree–Fock methods.

EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS

Synthesis. Compound **I** was prepared by the reaction of *S*-methyl iodide, 4-*Me*-3-*N* (*o*-ethyl phenyl) Δ^4 thiazolium (0.01 mol), 2-thioxo-3-*N'*(2-ethoxyphenyl thiazolidine)-4-one (0.01 mol), 20 ml of acetone in a 150 ml boiling flask. Then 2 ml of triethylamine were added to this mixture. The system was refluxed for 24 hours at ambient temperature, forming a yellow solid. The crystals obtained were filtered and recrystallized in acetone. Fig. 1 shows the preparation and chemical structure of compound **I** and its photodegradation by UV-visible light leading to the studied molecule (compound **I**).

Spectral analysis. All reagents and solvents for the synthesis and spectroscopic studies were commercially available and used as received without further purification. The IR spectra were measured on a JASCO 4200 FT-IR spectrometer as a KBr pellet. The 1H and ^{13}C NMR spectra were measured in $CDCl_3$ on a BRUKER Ac DPX-200 (300 MHz) spectrometer at 25°C.

Spectral data. Yellow solid, yield 78%, m.p. 210°C, IR (KBr, cm^{-1}): 3407 broad band, 3035 (C–N), 1710 (C=O), 1256 (C–S).

1H NMR, ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) *J*(Hz): 1.276 (t, 3H, –O–CH₂–CH₃ thione), 1.930 (t, 3H, –O–CH₂–CH₃ thiazolidène); 1.930 (s, 3H, Me thia, *J* = 1.06); 4.031 (q, 2H, –O–CH₂–CH₃ thione); 4.135(q, 2H, –O–CH₂–CH₃ thiazolidène); 6.34 (s, 1H, *J* = 1.06); 7.621–7.023 (m, 8H aryle).

^{13}C NMR, ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm): 8.65(O–CH₂–CH₃); 14.76 (Me₄); 56.14 (C thia-Me₄); 64.43(–O–CH₂–CH₃); 112.80; 113.63; 120.83; 121.41; 123.57; 125.40; 130.02; 130.63; 137.81; 129.99 (C thia-Me₄); 133.29 (C thia-H₅); 103.48 (C=C); 154.63 (C=C); 155.86 (C–S); 189.52 (C=O).

X-ray structure determination. A yellow prismatic crystal with approximate dimensions of 0.20×0.15×0.10 mm was selected for data collection. The X-ray diffraction data were collected on a Kappa CCD Bruker-Nonius diffractometer. The SHELX program [11] was used for the structure solution and refinement. The structure was solved by direct methods. A Fourier synthesis revealed the complete structure, which was refined by the full-matrix least squares technique. All non-H atoms were refined anisotropically. The positions of H atoms bonded to C atoms were calculated. An ORTEP [12] view of the molecular structure with the atomic numbering is shown in Fig. 2. Atomic scattering factors for heavy atoms were taken from International Tables for X-ray Crystallography [13] while the factors for H were those of Stewart, Davidson, and Simpson [14]. The details of the crystal data and refinement: $C_{19}H_{20}N_2O_3S$, $M = 356.44$, $T = 294(2)$ K, monoclinic, space group $P2_1/n$, $a = 9.4094(10)$ Å, $b = 9.3066(10)$ Å, $c = 20.960(2)$ Å, $\beta = 99.0375(10)^\circ$, $V = 1812.7(3)^\circ\text{Å}^3$, $\lambda = 0.71073$ Å, $Z = 4$, $d_c = 1.303$ mg/m³, $F(000) = 752$, θ range 5.02–27.51°, index ranges $-12 \leq h \leq 12$, $-10 \leq k \leq 12$, $-27 \leq l \leq 27$, 4141 reflections collected, 2083 observed ($I \geq 2\sigma(I)$), 229 parameters, final $R_1 = 0.0504$, $wR_2 = 0.1601$, $GOOF = 0.855$ (observed), $R_1 = 0.3535$, $wR_2 = 0.1607$ (all data), CCDC 989101.

Computational method. Theoretical calculation methods are presently considered to be one of the most successful models in the world of computational chemistry since it yields accurate results for several physicochemical properties. For

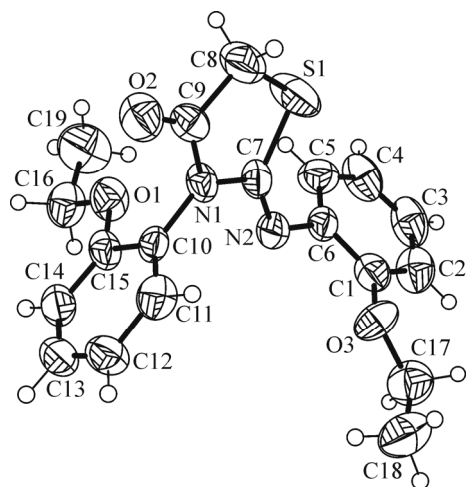


Fig. 2. General view of the molecule (compound **I**) with the atomic numbering scheme (thermal ellipsoids drawn at a 50% probability). H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii.

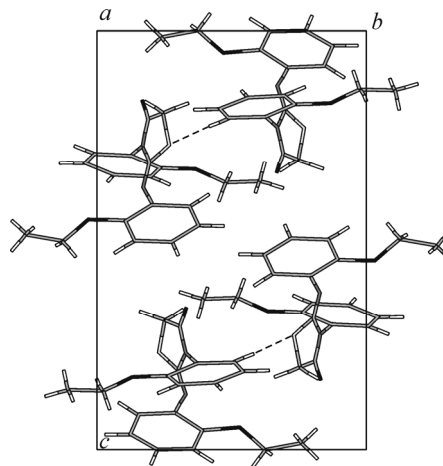


Fig. 3. A perspective view of the crystal packing in the unit cell.

calculations involving hydrogen bonding interaction systems it is very important to select an appropriate method and carefully consider and evaluate the accuracy and speed of the calculation. DFT methods are fast and can be used to compute mid-sized and even large molecular systems. In this work, the full geometry optimization has been performed using the GAUSSIAN03 package [15] and the Gauss-View molecular visualization program [16] with the Becke 3-parameter hybrid exchange functions and the Lee–Young–Parr correlation functional (B3LYP) [17, 18] and HF theory [19], using the 6-31G(*d,p*) basis set by the Berny method [20, 21].

RESULTS AND DISCUSSION

Crystal structure description. The molecular structure of compound **I** with atomic labeling (thermal ellipsoids are drawn at a 50% probability) is shown in Fig. 2. Fig. 3 shows a perspective view of the crystal packing in the unit cell. Selected bond lengths, bond and torsion angles for all non-hydrogen atoms determined by X-ray diffraction are listed in Table 1, together with the calculated parameters, respectively. The average values of bond distances and angles in the two benzene rings for both experimental and calculated data are in good agreement with the literature values. The two C–S distances (S1–C7 and S1–C8 of 1.756(6) Å and 1.779(6) Å, respectively) in the thiazole ring have the values intermediate between those reported for single (1.81 Å) and double (1.61 Å) bonds [14]. The C9–O2 bonds show a typical double bond character with a bond length of 1.204(7) Å. All of the C–N bonds (C6–N2 = 1.414(7) Å, C7–N1 = 1.382(6) Å, C9–N1 = 1.369(7) Å, C10–N1 = 1.454(6) Å) also indicate a partial double bond character. The double bond C7–N2 = 1.255(6) Å is slightly shorter than the other C–N bonds. The fragment formed by O2, C9, N1, C7, and N2 atoms is a conjugated system with the delocalization of π electron densities. This conjugated system is responsible for the charge transfer within the molecule.

The mean value of bond angles in the thiazole ring is 107.81(2)°. In the rest of the molecule, all bond angles (C–C–C, C–N–C, and C–C–N, ...) are close to 120°, indicating that the π electrons are delocalized in the titled compound. The torsion angles C7–N1–C9–C8 (0.8(7)°), C7–S1–C8–C9 (–3.5(5)°), S1–C8–C9–O2 (–177.8(5)°), and S1–C8–C9–N1 (2.2(6)°) indicate that the five-membered heterocycle has a planar conformation.

Geometry optimization. The ground state geometries were optimized at the Hartree Fock and DFT levels of theory, using the 6-31G(*d,p*) basis set. The optimized structure of the titled compound is illustrated in Fig. 4 and the corresponding main geometrical parameters (bond lengths, bond and torsion angles) are listed in Tables 1. As we can see there is good

TABLE 1. Bond Distances, Bond Angles and Torsion Angles for Non-Hydrogen Atoms from X-ray Diffraction Measurements and Theoretical Calculations (e.s.d. are given in parenthesis)

Bond distances, Å Bond angles, deg	X-ray	6-31G(<i>d,p</i>)		Bond torsion angles, deg	X-ray	6-31G(<i>d,p</i>)	
		HF	B3LYP			HF	B3LYP
S1–C7	1.756(6)	1.781	1.801	C17–O3–C1–C2	–22.3(8)	0.23	2.74
S1–C8	1.779(6)	1.807	1.827	C17–O3–C1–C6	159.3(5)	179.9	–178.1
N1–C9	1.369(7)	1.372	1.390	O3–C1–C2–C3	–179.0(5)	179.3	178.8
N1–C7	1.382(6)	1.391	1.402	C4–C5–C6–N2	–174.2(5)	–176.4	–175.6
N1–C10	1.454(6)	1.428	1.433	O3–C1–C6–C5	179.6(5)	–178.8	–178.3
O1–C15	1.353(6)	1.343	1.357	O3–C1–C6–N2	–7.0(7)	–3.5	–3.7
O1–C16	1.428(6)	1.408	1.429	C2–C1–C6–N2	174.5(5)	176.2	175.4
O2–C9	1.204(7)	1.188	1.212	C5–C6–N2–C7	–55.1(8)	–98.3	–100.8
O3–C1	1.362(7)	1.350	1.368	C1–C6–N2–C7	131.8(6)	86.3	84.6
O3–C17	1.411(7)	1.407	1.428	C6–N2–C7–N1	177.1(5)	–179.2	–177.4
C6–N2	1.414(7)	1.409	1.409	C6–N2–C7–S1	–5.1(8)	0.7	2.8
N2–C7	1.255(6)	1.242	1.264	C9–N1–C7–N2	174.7(5)	–177.6	179.9
C16–C19	1.484(8)	1.514	1.517	C10–N1–C7–N2	–10.7(8)	–4.7	–0.6
C17–C18	1.491(8)	1.520	1.525	C9–N1–C7–S1	–3.5(6)	2.5	–0.2
C7–S1–C8	92.2(3)	92.3	91.9	C10–N1–C7–S1	171.2(4)	175.3	179.3
C9–N1–C7	117.9(5)	117.7	117.6	C8–S1–C7–N2	–174.0(6)	178.7	178.7
C9–N1–C10	120.6(4)	120.7	120.8	C8–S1–C7–N1	4.0(4)	–1.3	–1.1
C7–N1–C10	121.3(5)	121.1	121.3	C7–S1–C8–C9	–3.5(5)	–0.2	2.0
C15–O1–C16	117.9(5)	120.3	118.9	C7–N1–C9–O2	–179.2(5)	178.1	–178.0
C1–O3–C17	117.2(6)	121.7	119.8	C10–N1–C9–O2	6.1(9)	5.1	2.5
O3–C1–C2	123.6(6)	125.0	125.3	C7–N1–C9–C8	0.8(7)	–2.5	1.7
O3–C1–C6	116.2(6)	115.7	115.2	C10–N1–C9–C8	–173.9(5)	–175.4	–177.7
C5–C6–N2	122.9(6)	120.1	120.7	S1–C8–C9–O2	–177.8(5)	–179.2	177.3
C1–C6–N2	118.0(6)	120.3	119.8	S1–C8–C9–N1	2.2(6)	1.3	–2.4
C7–N2–C6	120.6(5)	121.1	121.2	C9–N1–C10–C11	–77.9(7)	–101.3	–112.9
N2–C7–N1	121.4(5)	122.3	122.4	C7–N1–C10–C11	107.5(6)	86.0	67.6
N1–C7–S1	110.8(4)	110.3	110.6	C9–N1–C10–C15	101.0(6)	78.4	66.9
C9–C8–S1	108.7(4)	107.8	108.3	C7–N1–C10–C15	–73.5(6)	–94.3	–112.5
O2–C9–N1	126.0(5)	125.0	125.0	N1–C10–C11–C12	178.2(5)	179.5	179.1
O2–C9–C8	123.8(6)	123.2	123.6	C16–O1–C15–C14	–3.0(8)	4.3	7.4
N1–C9–C8	110.2(6)	111.7	111.4	C16–O1–C15–C10	177.0(5)	–175.9	–173.2
C11–C10–N1	121.2(5)	120.4	120.3	C13–C14–C15–O1	178.4(5)	179.5	178.4
C15–C10–N1	118.0(5)	118.8	119.0	C11–C10–C15–O1	–178.4(5)	–179.4	–178.1
O1–C15–C14	126.1(6)	124.9	124.8	N1–C10–C15–O1	2.6(7)	0.8	2.1
O1–C15–C10	115.4(5)	116.2	116.3	N1–C10–C15–C14	–177.3(5)	–179.3	–178.4
O1–C16–C19	105.3(5)	107.4	107.3	C15–O1–C16–C19	–178.7(5)	177.2	175.2
O3–C17–C18	108.4(6)	112.5	112.7	C1–O3–C17–C18	–176.1(5)	82.3	80.1

agreement between the calculated and the experimental values. The largest deviation between the X-ray data and theoretical calculations at the HF/6-31G(*d,p*) level is around 0.08 Å for distances and 2.7° for bond angles. The B3LYP/6-31G(*d,p*) results deviate in the range from 0.002 Å to 0.8 Å for bond lengths, and from 0.03° to 2.66° for bond angles. The difference between the experimental and calculated bond lengths calculated at the HF level with 6-31G(*d,p*) basis set does not exceed 0.058 Å, whereas in the case of B3LYP with the same basis set, the largest difference between the observed and calculated values is about 0.05 Å. The bond angles for HF/6-31G(*d,p*) calculations are very close to the experimental

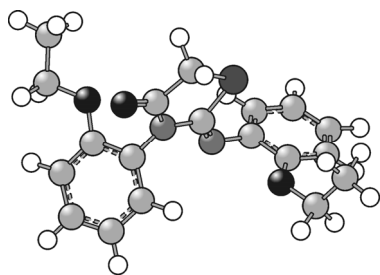


Fig. 4. Theoretical crystal structure of the titled compound at the B3LYP/6-31G(*d,p*) level.

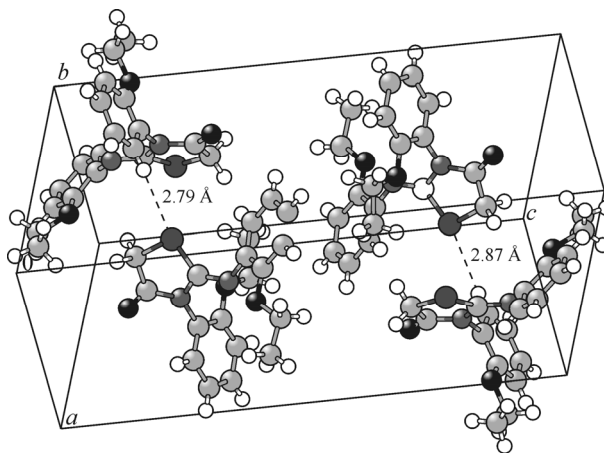


Fig. 5. View of two H-bonds in the crystal.

values (Table 1), and the maximum difference is about 2.5°. For DFT with the 6-31G(*d,p*) basis set, the bond angle difference does not exceed 3°.

In summary, the optimized bond lengths and bond angles obtained using the DFT method are in good agreement with the corresponding X-ray structural parameters. It is worth noting that some of the optimized torsion angles have slightly different values from the corresponding experimental ones, due to the fact that the theoretical calculations consider only isolated molecules in the gas phase while the experimental results refer to molecules in the crystal environment.

Intermolecular H-bonds. The crystal structure exhibits intermolecular interactions of the C–H...O, C–H...N, and C–H...S types, in which C atoms (C3, C5, C8, C11, C12, C16, and C17) act as donors and O (O2 and O3), N2, and S1 atoms act as acceptors. In the crystalline state, these intermolecular interactions stabilize the crystal structure. The geometry of the hydrogen bonded interactions is listed in Table 2. Fig. 5 shows some H bonds in the crystal.

CONCLUSIONS

In this study, we have synthesized the Z-3N(2-ethoxyphenyl)-2-N'(2-ethoxyphenyl)-imino-thiazolidin-4-one compound (compound **I**), and its crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction and a theoretical calculation. This compound belongs to the centrosymmetric space group $P2_1/n$. The X-ray diffraction results were assessed by DFT and HF *ab initio* calculations with the 6-31G(*d,p*) basis set. The two computational methods gave very similar results, which are very close to those of X-ray measurements. The crystal structure is stabilized by C–H...O, C–H...N, and C–H...S type hydrogen bonds. The optimized geometrical parameters (B3LYP) are in agreement with those for the similar derivatives reported. Any discrepancy noted between the observed and calculated values can be due to the fact that the calculations were actually made for a single molecule in the gas phase contrary to the experimental values recorded in the

TABLE 2. Geometry of the C–H...O, C–H...N and C–H...S H Bonds in **I** Obtained by X-ray Diffraction

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A	D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
C5–H5...S1	0.93	2.87	3.173(7)	100.5	C11–H11...S1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.79	3.852(5)	159.1
C3–H3...O2 ⁱ	0.93	2.92	3.788(8)	155.0	C12–H12...O2 ^{iv}	0.93	2.58	3.428(7)	151.9
C8–H8B...O3 ⁱⁱ	0.97	2.79	3.625(7)	144.4	C16–H16A...O2 ^v	0.97	2.62	3.454(7)	144.1
					C17–H17B...N2 ^{vi}	0.97	2.90	3.635(7)	133.3

Symmetry codes: ⁱ $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; ⁱⁱ $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; ⁱⁱⁱ $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; ^{iv} $-x-1/2, y-1/2, -z+1/2$; ^v $-x-1/2, y+1/2, -z+1/2$; ^{vi} $-x, -y+1, -z$.

solid state where the intermolecular Coulomb interactions are present. All the calculated and experimental data on the studied molecule are useful for the application in fundamental researches in chemistry and biology in the future.

We can also conclude that the chirality of this type of compound is evidenced by the high value of the dihedral angle (79.7°) formed by the heterocyclic ring and the aryl linked with the nitrogen atom. The chirality of compound **I** is induced by one of their 3-N-(2-alkyloxyaryl)-2-thioxothiazolidin-4-one precursors, whose chirality in turn is due to the presence of a C2 axis of chirality.

In a forthcoming paper, we are going to present a spectroscopic study and other theoretical calculations on the same compound in order to evaluate the main physicochemical properties.

Crystallographic data for the structure reported in this article have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC 989101. Copies of this information may be obtained free of charge from the Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CBZ IEZ, UK. Facsimile (44) 01223 336 033, E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or <http://www.ccdc.com.ac.uk/deposit>.

REFERENCES

1. S. Saeed, N. Rachid, P. G. Jones, R. Hussain, and M. H. Bhatti, *Cent. Eur. J. Chem.*, **8**, No. 3, 550 (2010).
2. T. V. Shokol, N. V. Gorbulyenko, A. V. Turov, and V. P. Khilya, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **49**, No. 2, 325 (2013).
3. J. Akhtar, S. Hameed, N. A. Al-Mosondi, and K. M. Khan, *Heteroat. Chem.*, **18**, No. 3, 316 (2007).
4. V. S. Jamode, H. S. Chandak, and P. R. Bhagat, *J. Indian Chem. Soc.*, **85**, 1169 (2008).
5. S. Joshi, A. D. Manikpuri, and D. Khare, *J. Indian Chem. Soc.*, **85**, 508 (2008).
6. D. J. Haydon, I. Collins, and L. G. Czaplurski, *WO Patent 2009037485* (2009).
7. V. Smokal, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, A. Kolendo, and B. Sahraoui, *Opt. Mater.*, **31**, 554 (2009).
8. V. Smokal, A. Kolendo, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, and B. Sahraoui, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **485**, 1011 (2008).
9. N. Benhalima, K. Toubal, A. Chouaih, G. Chita, S. Maggi, A. Djafri, and F. Hamzaoui, *J. Chem. Crystallogr.*, **41**, 1729 (2011).
10. K. Toubal, A. Djafri, A. Chouaih, and A. Talbi, *Molecules*, **17**, 3501 (2012).
11. G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 and SHELXL-97, Programs for Crystal Structure Refinement*, Univ. Göttingen, Germany (1997).
12. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **45**, 849-854 (2012).
13. A. J. C. Wilson, in: *Int. Tables Crystallogr.*, vol. C, Kluwer, Dordrecht, Netherlands (1995).
14. R. F. Stewart, E. R. Davidson, and W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3175 (1965).
15. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B03*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (2003).
16. A. E. Frisch, A. B. Nielsen, and A. J. Holder, *Gaussview*, Gaussian Inc., Pittsburg, PA (2003).
17. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **107**, 8554 (1997).
18. G. Rauhut and P. Pulay, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3093 (1995).
19. H. D. Cohen and C. C. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, **43**, S34 (1965).
20. R. Fletcher and M. J. D. Powell, *Comput. J.*, **6**, 163 (1963).
21. R. F. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford (1990).

Crystal Structure Determination of Z-3N(2-Ethoxyphenyl), 2-N(2-Ethoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one

Manel Boulakoud

Abstract

We report here the crystal structure determination of Z-3N(2-Ethoxyphenyl), 2-N(2-Ethoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one compound. The crystal structure has been determined by X-ray diffraction. The compound crystallizes in the monoclinic system with space group P21/n and cell parameters: $a = 9.4094(10)$, $b = 9.3066(10)$, $c = 20.960(2)$ Å, $\beta = 99.0375(10)^\circ$, $V = 1812.7(3)$ Å³ and $Z = 4$. The structure has been refined to a final $R = 0.05$ for 2083 observed reflections. The molecule in crystal exhibits intermolecular hydrogen bond of type C–H \cdots O, C–H \cdots N and C–H \cdots S.

Comment

Thiazoles are important class of heterocyclic compounds. The thiazole moiety belongs to an important class of N and S-containing heterocycles. This heterocyclic system is responsible for a broad spectrum of biological activities. There are numerous studies of simple thiazoles reporting their biological activity

Experimental

A yellow prismatic crystal with approximate dimensions of $0.20 \times 0.15 \times 0.10$ mm was selected for data collection. The X-ray diffraction data were collected on a Kappa CCD Bruker-Nonius diffractometer. [SHELX program] was used for structure solution and refinement. The structure was solved by direct methods. A Fourier synthesis revealed the complete structure, which was refined by full-matrix least squares. All non-H atoms refined anisotropically. The positions of the H atoms bonded to C atoms were calculated. The final least-squares cycle gave $R = 0.05$ for the observed reflections with $S = 0.85$.

Refinement

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

Computing details

Program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997).

Acknowledgements

(type here to add acknowledgements)

References

(type here to add)

(C19)

Crystal data

$C_{19}H_{20}N_2O_3S$	$V = 1812.7 (3) \text{ \AA}^3$
$M_r = 178.21$	$Z = 2$
?, ?	$F(000) = 188$
$a = 9.4094 (10) \text{ \AA}$	$D_x = 0.327 \text{ Mg m}^{-3}$
$b = 9.3066 (10) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71070 \text{ \AA}$
$c = 20.960 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 0.05 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 90.000 (1)^\circ$	$T = 298 \text{ K}$
$\beta = 99.0375 (10)^\circ$	$0.20 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}$
$\gamma = 90.000 (1)^\circ$	

Data collection

Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.258$
graphite	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 5.0^\circ$
16309 measured reflections	$h = -12 \rightarrow 12$
4141 independent reflections	$k = -10 \rightarrow 12$
1083 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$l = -27 \rightarrow 27$

Refinement

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.079$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.245$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1P)^2]$
$S = 0.82$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
4141 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.010$
229 parameters	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.19 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.18 \text{ e \AA}^{-3}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
	Extinction coefficient: 0.005 (2)

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds

in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
S1	0.30683 (16)	0.7683 (2)	0.23040 (8)	0.0915 (8)
N1	0.0490 (4)	0.6682 (4)	0.2278 (2)	0.0432 (12)
O1	-0.1304 (4)	0.8656 (5)	0.17066 (18)	0.0610 (12)
O2	0.0187 (4)	0.6683 (4)	0.3342 (2)	0.0723 (13)
O3	0.2009 (4)	0.4689 (5)	0.05079 (19)	0.0681 (13)
C1	0.2545 (6)	0.6039 (8)	0.0439 (3)	0.0550 (17)
C2	0.3412 (7)	0.6384 (9)	-0.0015 (3)	0.070 (2)
H2	0.3645	0.5684	-0.0298	0.083*
C3	0.3926 (6)	0.7746 (11)	-0.0048 (3)	0.077 (2)
H3	0.4511	0.7972	-0.0352	0.093*
C4	0.3587 (6)	0.8772 (8)	0.0361 (4)	0.074 (2)
H4	0.3938	0.9700	0.0336	0.089*
C5	0.2726 (6)	0.8445 (7)	0.0812 (3)	0.0631 (18)
H5	0.2491	0.9157	0.1089	0.076*
C6	0.2206 (5)	0.7072 (8)	0.0858 (3)	0.0478 (16)
N2	0.1206 (4)	0.6700 (5)	0.1275 (2)	0.0488 (13)
C7	0.1474 (5)	0.6970 (6)	0.1868 (3)	0.0469 (15)
C8	0.2439 (6)	0.7461 (8)	0.3056 (3)	0.082 (2)
H8A	0.3050	0.6788	0.3326	0.099*
H8B	0.2466	0.8375	0.3280	0.099*
C9	0.0912 (5)	0.6900 (6)	0.2927 (3)	0.0558 (17)
C10	-0.0985 (5)	0.6279 (7)	0.2025 (2)	0.0420 (14)
C11	-0.1462 (6)	0.4898 (7)	0.2073 (3)	0.0576 (17)
H11	-0.0830	0.4191	0.2259	0.069*
C12	-0.2876 (7)	0.4554 (7)	0.1847 (3)	0.0665 (19)
H12	-0.3209	0.3619	0.1878	0.080*
C13	-0.3779 (6)	0.5616 (10)	0.1575 (3)	0.0655 (19)
H13	-0.4735	0.5392	0.1422	0.079*
C14	-0.3321 (6)	0.6988 (8)	0.1524 (3)	0.0573 (17)
H14	-0.3963	0.7689	0.1341	0.069*
C15	-0.1906 (5)	0.7347 (8)	0.1743 (2)	0.0494 (16)
C16	-0.2187 (6)	0.9778 (7)	0.1391 (3)	0.0657 (18)
H16A	-0.2995	0.9970	0.1614	0.079*
H16B	-0.2551	0.9518	0.0947	0.079*
C17	0.1909 (6)	0.3744 (9)	-0.0025 (3)	0.081 (2)
H17A	0.2862	0.3540	-0.0123	0.097*
H17B	0.1346	0.4185	-0.0402	0.097*
C18	0.1207 (7)	0.2390 (7)	0.0138 (3)	0.088 (2)
H18A	0.1852	0.1869	0.0457	0.132*
H18B	0.0975	0.1813	-0.0244	0.132*
H18C	0.0342	0.2614	0.0307	0.132*
C19	-0.1233 (7)	1.1048 (7)	0.1415 (4)	0.101 (3)
H19A	-0.0790	1.1217	0.1853	0.151*
H19B	-0.1788	1.1874	0.1255	0.151*
H19C	-0.0501	1.0876	0.1153	0.151*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.0496 (10)	0.166 (2)	0.0579 (12)	-0.0295 (10)	0.0039 (8)	-0.0057 (12)
N1	0.034 (2)	0.063 (3)	0.032 (3)	0.008 (2)	0.004 (2)	0.001 (2)
O1	0.057 (2)	0.052 (3)	0.073 (3)	0.010 (2)	0.006 (2)	0.010 (2)
O2	0.063 (3)	0.111 (4)	0.045 (3)	0.003 (2)	0.015 (2)	0.000 (2)
O3	0.090 (3)	0.074 (4)	0.042 (3)	0.002 (2)	0.018 (2)	-0.016 (3)
C1	0.045 (3)	0.070 (6)	0.049 (4)	0.001 (3)	0.006 (3)	0.004 (4)
C2	0.070 (4)	0.089 (6)	0.053 (5)	0.015 (4)	0.018 (3)	0.011 (4)
C3	0.056 (4)	0.123 (8)	0.059 (5)	0.011 (4)	0.027 (3)	0.023 (5)
C4	0.058 (4)	0.091 (6)	0.078 (5)	-0.008 (4)	0.024 (4)	0.027 (5)
C5	0.065 (4)	0.054 (5)	0.069 (5)	-0.008 (3)	0.006 (3)	-0.005 (4)
C6	0.040 (3)	0.067 (5)	0.036 (4)	0.012 (3)	0.002 (3)	-0.005 (4)
N2	0.043 (3)	0.060 (4)	0.046 (3)	0.000 (2)	0.017 (2)	-0.006 (3)
C7	0.040 (3)	0.060 (5)	0.041 (4)	0.009 (3)	0.009 (3)	0.003 (3)
C8	0.054 (4)	0.137 (7)	0.055 (4)	-0.017 (4)	0.008 (3)	-0.020 (4)
C9	0.045 (4)	0.065 (5)	0.055 (5)	0.005 (3)	-0.001 (3)	-0.002 (4)
C10	0.039 (3)	0.048 (4)	0.040 (4)	0.006 (3)	0.011 (3)	-0.003 (3)
C11	0.060 (4)	0.058 (5)	0.055 (4)	0.009 (3)	0.011 (3)	0.007 (3)
C12	0.053 (4)	0.077 (6)	0.070 (5)	-0.018 (4)	0.012 (3)	-0.013 (4)
C13	0.045 (4)	0.101 (7)	0.052 (4)	-0.014 (4)	0.010 (3)	-0.017 (4)
C14	0.044 (4)	0.075 (6)	0.053 (4)	0.007 (3)	0.009 (3)	-0.003 (4)
C15	0.039 (3)	0.072 (5)	0.037 (3)	0.007 (3)	0.005 (3)	0.001 (3)
C16	0.067 (4)	0.066 (5)	0.064 (5)	0.019 (4)	0.009 (3)	0.014 (4)
C17	0.085 (5)	0.100 (7)	0.055 (5)	0.011 (4)	0.005 (4)	-0.011 (5)
C18	0.116 (5)	0.069 (6)	0.074 (5)	0.006 (4)	0.001 (4)	-0.013 (4)
C19	0.107 (6)	0.066 (6)	0.124 (7)	0.003 (4)	-0.001 (5)	0.016 (5)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

S1—C7	1.759 (5)	C8—H8B	0.9700
S1—C8	1.780 (6)	C10—C11	1.370 (7)
N1—C9	1.370 (7)	C10—C15	1.389 (7)
N1—C7	1.384 (6)	C11—C12	1.379 (7)
N1—C10	1.456 (6)	C11—H11	0.9300
O1—C15	1.351 (6)	C12—C13	1.368 (8)
O1—C16	1.430 (6)	C12—H12	0.9300
O2—C9	1.204 (6)	C13—C14	1.358 (8)
O3—C1	1.369 (7)	C13—H13	0.9300
O3—C17	1.412 (7)	C14—C15	1.379 (7)
C1—C6	1.373 (7)	C14—H14	0.9300
C1—C2	1.386 (8)	C16—C19	1.480 (8)
C2—C3	1.362 (9)	C16—H16A	0.9700
C2—H2	0.9300	C16—H16B	0.9700
C3—C4	1.353 (8)	C17—C18	1.487 (8)
C3—H3	0.9300	C17—H17A	0.9700
C4—C5	1.372 (8)	C17—H17B	0.9700
C4—H4	0.9300	C18—H18A	0.9600

structure report

C5—C6	1.377 (7)	C18—H18B	0.9600
C5—H5	0.9300	C18—H18C	0.9600
C6—N2	1.424 (7)	C19—H19A	0.9600
N2—C7	1.254 (6)	C19—H19B	0.9600
C8—C9	1.512 (7)	C19—H19C	0.9600
C8—H8A	0.9700		
C7—S1—C8	92.3 (3)	C12—C11—C10	120.1 (5)
C9—N1—C7	118.0 (5)	C12—C11—H11	119.9
C9—N1—C10	120.7 (4)	C10—C11—H11	119.9
C7—N1—C10	121.1 (4)	C13—C12—C11	118.6 (6)
C15—O1—C16	117.8 (5)	C13—C12—H12	120.7
C1—O3—C17	117.9 (6)	C11—C12—H12	120.7
C6—C1—O3	116.7 (6)	C14—C13—C12	121.9 (5)
C6—C1—C2	119.9 (7)	C14—C13—H13	119.1
O3—C1—C2	123.4 (7)	C12—C13—H13	119.0
C3—C2—C1	120.1 (6)	C13—C14—C15	120.2 (6)
C3—C2—H2	119.9	C13—C14—H14	119.9
C1—C2—H2	119.9	C15—C14—H14	119.9
C4—C3—C2	120.3 (6)	O1—C15—C14	126.2 (6)
C4—C3—H3	119.9	O1—C15—C10	115.5 (5)
C2—C3—H3	119.9	C14—C15—C10	118.3 (6)
C3—C4—C5	120.2 (7)	O1—C16—C19	105.2 (5)
C3—C4—H4	119.9	O1—C16—H16A	110.7
C5—C4—H4	119.9	C19—C16—H16A	110.7
C6—C5—C4	120.6 (6)	O1—C16—H16B	110.7
C6—C5—H5	119.7	C19—C16—H16B	110.7
C4—C5—H5	119.7	H16A—C16—H16B	108.8
C5—C6—C1	118.9 (6)	O3—C17—C18	108.8 (6)
C5—C6—N2	123.0 (6)	O3—C17—H17A	109.9
C1—C6—N2	117.7 (6)	C18—C17—H17A	109.9
C7—N2—C6	120.7 (5)	O3—C17—H17B	109.9
N2—C7—N1	121.7 (5)	C18—C17—H17B	109.9
N2—C7—S1	127.8 (4)	H17A—C17—H17B	108.3
N1—C7—S1	110.5 (4)	C17—C18—H18A	109.5
C9—C8—S1	108.7 (4)	C17—C18—H18B	109.5
C9—C8—H8A	110.0	H18A—C18—H18B	109.5
S1—C8—H8A	110.0	C17—C18—H18C	109.5
C9—C8—H8B	110.0	H18A—C18—H18C	109.5
S1—C8—H8B	110.0	H18B—C18—H18C	109.5
H8A—C8—H8B	108.3	C16—C19—H19A	109.5
O2—C9—N1	125.7 (5)	C16—C19—H19B	109.5
O2—C9—C8	124.0 (6)	H19A—C19—H19B	109.5
N1—C9—C8	110.3 (5)	C16—C19—H19C	109.5
C11—C10—C15	120.9 (5)	H19A—C19—H19C	109.5
C11—C10—N1	121.3 (5)	H19B—C19—H19C	109.5
C15—C10—N1	117.8 (5)		
C17—O3—C1—C6	159.1 (5)	C10—N1—C9—O2	6.1 (8)
C17—O3—C1—C2	-22.2 (7)	C7—N1—C9—C8	0.9 (7)
C6—C1—C2—C3	-0.2 (8)	C10—N1—C9—C8	-173.9 (5)

O3—C1—C2—C3	-178.9 (5)	S1—C8—C9—O2	-177.8 (5)
C1—C2—C3—C4	-0.3 (9)	S1—C8—C9—N1	2.2 (6)
C2—C3—C4—C5	0.2 (10)	C9—N1—C10—C11	-78.0 (6)
C3—C4—C5—C6	0.5 (9)	C7—N1—C10—C11	107.3 (6)
C4—C5—C6—C1	-1.0 (8)	C9—N1—C10—C15	100.9 (6)
C4—C5—C6—N2	-174.1 (5)	C7—N1—C10—C15	-73.8 (6)
O3—C1—C6—C5	179.6 (4)	C15—C10—C11—C12	-0.8 (8)
C2—C1—C6—C5	0.8 (8)	N1—C10—C11—C12	178.1 (5)
O3—C1—C6—N2	-6.9 (7)	C10—C11—C12—C13	0.0 (8)
C2—C1—C6—N2	174.3 (5)	C11—C12—C13—C14	0.0 (9)
C5—C6—N2—C7	-55.1 (7)	C12—C13—C14—C15	0.6 (9)
C1—C6—N2—C7	131.7 (5)	C16—O1—C15—C14	-2.6 (8)
C6—N2—C7—N1	176.9 (5)	C16—O1—C15—C10	177.0 (4)
C6—N2—C7—S1	-5.0 (8)	C13—C14—C15—O1	178.3 (5)
C9—N1—C7—N2	174.8 (5)	C13—C14—C15—C10	-1.3 (8)
C10—N1—C7—N2	-10.4 (7)	C11—C10—C15—O1	-178.3 (5)
C9—N1—C7—S1	-3.6 (6)	N1—C10—C15—O1	2.8 (7)
C10—N1—C7—S1	171.2 (4)	C11—C10—C15—C14	1.4 (7)
C8—S1—C7—N2	-174.2 (5)	N1—C10—C15—C14	-177.5 (5)
C8—S1—C7—N1	4.1 (4)	C15—O1—C16—C19	-178.7 (5)
C7—S1—C8—C9	-3.5 (5)	C1—O3—C17—C18	-175.9 (5)
C7—N1—C9—O2	-179.1 (5)		

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H	H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>
C5—H5 \cdots S1	0.93	2.87	3.173 (7)	100.5
C3—H3 \cdots O2 ⁱ	0.93	2.92	3.788 (8)	155.0
C8—H8 <i>B</i> \cdots O3 ⁱⁱ	0.97	2.79	3.625 (7)	144.4
C11—H11 \cdots S1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.97	3.852 (5)	159.1
C12—H12 \cdots O2 ^{iv}	0.93	2.58	3.428 (7)	151.9
C16—H16 <i>A</i> \cdots O2 ^v	0.97	2.62	3.454 (7)	144.1
C17—H17 <i>B</i> \cdots N2 ^{vi}	0.97	2.90	3.635 (7)	133.3

Symmetry codes: (i) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (ii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $-x-1/2, y-1/2, -z+1/2$; (v) $-x-1/2, y+1/2, -z+1/2$; (vi) $-x, -y+1, -z$.