



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM**  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE : D...../2019

## THESE

Présentée pour obtenir le

### DIPLOME DE DOCTORAT 3<sup>EME</sup> CYCLE

**Filière** : Génie des procédés

**Spécialité** : Technologie, structure et propriétés des solides

Par

**M<sup>elle</sup> BELKAFOUF Nour El Houda**

**Analyse structurale et spectroscopique de nouveaux matériaux fonctionnels**

*Date de soutenance* : 18 / 07 / 2019

*Devant le jury composé de :*

Président :	Mr. Z. Aziz	Professeur	Université de Mostaganem
Directeur de thèse :	Mr. A. Chouaih	Professeur	Université de Mostaganem
Co-directeur de thèse :	Mr. F. Hamzaoui	Professeur	Académie de Montpellier - France
Examinatrices :	Mme M. Drissi	MCA	Université de Tiaret
	Mme S. Soualmi	MCA	Université de Tiaret

## ***Remerciement***

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (UMAB), dirigé par Monsieur le Professeur Abdelkader Chouaih, mon directeur de thèse. Tout d'abord, je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et mes remerciements de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir proposé ce sujet en m'accompagnant tout au long de mon travail de recherche ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordé durant ces quatre années passées sous sa responsabilité. Ses compétences et son soutien inconditionnel m'ont permis d'apprendre énormément de choses au cours de mon parcours doctoral, d'élargir mes horizons en me motivant pour l'accomplissement de cette thèse. Il m'a appris la patience, la modestie et la rigueur dans la recherche scientifique.

Un grand remerciement à Monsieur le Professeur Fodil Hamzaoui, Co-directeur de cette thèse, pour sa contribution pour le développement de la recherche scientifique au niveau de l'université de Mostaganem en général, et pour sa constitution d'une équipe de recherche à la fois homogène et complémentaire qui rassemble les physiciens et les chimistes dans une même spécialité intitulée « Technologie, Structure et Propriétés des Solides ». Vous resterez pour nous toujours un modèle d'attention et de compétence. Nous prions dieu pour son rétablissement le plus tôt possible.

Toute ma reconnaissance s'exprime également envers Monsieur Z. Aziz, Professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Ensuite, j'adresse mes remerciements à Medames M. Drissi et S. Soualmi, maitres de conférences A à l'université de Tiaret, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membres de ce jury et d'examiner la qualité de ces travaux.

Je voudrais également témoigner ma gratitude à nos collaborateurs du Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) à l'Université d'Oran d'avoir synthétisé les matériaux organiques sur lesquels repose cette thèse.

Je tiens aussi à remercier sincèrement les membres de l'équipe de la Professeur Angela Altomare de l'Institut de Cristallographie de Bari - Italie pour leur aide précieuse et leur excellente collaboration pour l'enregistrement et le traitement des diagrammes de diffraction des rayons X, et surtout, pour leurs efforts pour améliorer les programmes

cristallographiques qui nous servent à résoudre les structures cristallines des matériaux sous forme de poudres.

Je remercie également les membres du laboratoire LTPS, particulièrement Mesdames les Docteurs Rachida Rahmani et Nawel Khelloul et Messieurs les Docteurs Nourdine Boukabcha et Ahmed Djafri qui m'ont beaucoup aidé à me lancer dans ce travail de thèse.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur Yusuf Atalay, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire durant mon stage à l'université de Sakarya, et à Monsieur le Docteur Jesús Sánchez-Márquez de m'avoir aidé d'obtenir les indices locaux de réactivité qui se retrouvent dans le chapitre 6 de cette thèse. Je remercie notamment Madame Halima Delali de m'avoir aidé à faire les mesures spectroscopiques au niveau du laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) à l'université de Mostaganem.

Sur une note plus personnelle, Je tiens à remercier chaleureusement mes parents. Ils ont été constamment à mes côtés et je leur dois beaucoup. J'aimerais remercier tous les membres de ma famille pour leur soutien durant ces longues années d'étude.

A ce moment si important pour moi, à ce tournant de ma vie, avec sincérité et avec chaleur, je remercie mes professeurs de l'université UMAB pour leur soutien et leur sourire à mes moments de découragement. Une pensée pour mes enseignants du primaire, du moyen, et du secondaire car ils ont été les artisans de la personne que je tache d'être. A tous les enseignants de notre pays, merci.

## *Dédicaces*

---

*Je dédicace mon humble travail à mes parents en reconnaissance de toute une vie de  
labeur afin de me protéger du besoin.*

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

*A mes chères copines Amina et Naima.*

*A tous les jeunes algériens en leur demandant de toujours croire en leurs avens.*

# Sommaire

---

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Références bibliographiques</b> .....	6

## Chapitre I : Généralités sur les matériaux moléculaires thiazoliques

<b>I.1. Introduction</b> .....	10
<b>I.2. Structures moléculaires thiazoliques</b> .....	11
I.2.1. Description de la structure thiazolique .....	11
I.2.2. Dérivés thiazoliques .....	11
<b>I.3. Cristal moléculaire semi-conducteur thiazolique</b> .....	13
I.3.1. Définition d'un semi-conducteur thiazolique .....	13
I.3.2. Propriétés physiques des semi-conducteurs moléculaires thiazoliques.....	13
I.3.3. Panorama des semi-conducteurs moléculaires thiazoliques .....	17
<b>I.4. Domaine d'activité des matériaux moléculaires thiazoliques</b> .....	19
I.4.1. Activité biologique.....	19
I.4.2. Activité photovoltaïque .....	23
<b>I.5. Conclusion</b> .....	24
<b>Références bibliographiques</b> .....	26

## Chapitre II : Techniques d'analyse physicochimiques : rappels et concepts de base

<b>II.1. Introduction</b> .....	36
<b>II.2. Diffraction de rayons X sur poudre</b> .....	36
II.2.1. Technique expérimentale de la diffraction de rayons X sur poudre .....	36
II.2.2. Diffractogramme de diffraction X sur poudre.....	40
II.2.3. Détermination structurale à partir d'un diffractogramme de poudre .....	41
II.2.4. Outils mathématiques d'ajustement d'un diffractogramme simulé à un diffractogramme expérimental.....	45
<b>II.3. Techniques d'analyse spectroscopiques</b> .....	51
II.3.1. Aperçu sur les méthodes spectroscopiques .....	51
II.3.2. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge.....	52
II.3.3. Spectroscopie UV-Visible .....	53
II.3.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.....	54
<b>II.4. Conclusion</b> .....	55
<b>Références bibliographiques</b> .....	56

## Chapitre III : Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)

<b>III.1. Introduction</b> .....	60
<b>III.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps</b> .....	60

---

# Sommaire

---

III.2.1. Hamiltonien de Schrödinger indépendant du temps.....	60
III.2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	62
III.2.3. Equations de Khon et Sham indépendantes du temps .....	63
<b>III.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps.....</b>	<b>64</b>
III.3.1. Hamiltonien de Schrödinger dépendant du temps.....	64
III.3.2. Théorème de Runge et Gross.....	65
III.3.3. Approche de Khon et Sham dépendante du temps.....	66
III.3.4. Théorie de la réponse linéaire.....	66
<b>III.4. Mise en œuvre de la DFT et la TDDFT au système moléculaire .....</b>	<b>67</b>
III.4.1. Méthode du champ auto cohérent (SCF) .....	67
III.4.2. Bases d'orbitales atomiques .....	68
III.4.3. Les fonctionnelles d'échange corrélation .....	69
<b>III.5. Conclusion.....</b>	<b>71</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>72</b>
<i>Chapitre IV : Analyse structurale des composés TH1 et TH2</i>	
<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>75</b>
<b>IV.2. Présentation du montage expérimental de la diffraction de poudre .....</b>	<b>75</b>
IV.2.1. Diffractomètre de poudre-Rigaku Rint 2500.....	75
IV.2.2. Echantillons étudiés .....	76
<b>IV.3. Présentation de la méthodologie de calcul théorique.....</b>	<b>78</b>
IV.3.1. Logiciel de modélisation moléculaire-Gaussian 09 .....	78
IV.3.2. Géométries moléculaires étudiées .....	79
<b>IV.4. Analyse cristallographique.....</b>	<b>80</b>
IV.4.1. Structure cristalline du composé TH1 .....	80
IV.4.2. Structure cristalline du composé TH2 .....	92
<b>IV.5. Description structurale moléculaire .....</b>	<b>100</b>
IV.5.1. Géométrie moléculaire du composé TH1 .....	100
IV.5.2. Géométrie moléculaire du composé TH2 .....	107
<b>IV.6. Empilement dans les solides organiques moléculaires .....</b>	<b>111</b>
IV.6.1. Interaction intermoléculaire dans les cristaux moléculaires organiques .....	111
IV.6.2. Empilement moléculaire cristallin.....	113
<b>IV.7. Conclusion .....</b>	<b>115</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>117</b>

---

# Sommaire

---

## Chapitre V : Analyse spectroscopique des composés TH1 et TH2

<b>V.1. Introduction</b> .....	121
<b>V.2. Méthodes spectroscopiques expérimentales</b> .....	121
<b>V.3. Outils de la modélisation spectrale moléculaire</b> .....	122
<b>V.4. Caractérisation structurale par la spectroscopie électronique</b> .....	123
V.4.1. Analyse spectroscopique électronique du composé TH1 .....	123
V.4.2. Analyse spectroscopique électronique du composé TH2 .....	132
<b>V.5. Caractérisation structurale par la résonance magnétique nucléaire</b> .....	140
V.5.1. Analyse spectroscopique magnétique du composé TH1 .....	140
V.5.2. Analyse spectroscopique magnétique du composé TH2 .....	143
<b>V.6. Conclusion</b> .....	145
<b>Références bibliographiques</b> .....	146

## Chapitre VI. Propriétés électroniques et optoélectroniques des composés TH1 et TH2

<b>VI.1. Introduction</b> .....	150
<b>VI.2. Analyse computationnelle des caractéristiques moléculaires</b> .....	150
<b>VI.3. Analyse expérimentale des propriétés optoélectroniques par la méthode de Tauc</b> .....	154
<b>VI.4. Propriétés électroniques des composés TH1 et TH2</b> .....	154
VI.4.1. Énergie de réorganisation .....	154
VI.4.2. Analyse de la population électronique .....	158
VI.4.3. Potentiel électrostatique moléculaire .....	163
VI.4.4. Les indices locaux de réactivité .....	165
VI.4.5. Les indices globaux de réactivité.....	169
VI.4.6. Orbitales moléculaires frontières.....	171
VI.4.7. Densité d'état électronique .....	174
VI.4.8. Transition électronique.....	178
VI.4.9. Gap direct et indirect .....	183
VI.4.10. Fluorescence.....	186
<b>VI.5. Conclusion</b> .....	188
<b>Références bibliographiques</b> .....	189
<b>Conclusions et perspectives</b> .....	198

---

## *Liste des figures*

---

**Figure I.1.** Classement des composés organiques thiazoliques.

**Figure I.2.** Structures du thiazole et ses principaux dérivés.

**Figure I.3.** Structure des dérivés du cycle thiazolidine (rhodanine et iminothiazolidinone).

**Figure I.4.** Structures des isomères du cycle thiazoline.

**Figure I.5.** Structure moléculaire du semi-conducteur thiazolique (CBBTZ) et sa structure de bande énergétique.

**Figure I.6.** Exemple de l'absorption lumineuse réalisée par un semi-conducteur thiazolique (mérocyanine) pour une activité photovoltaïque.

**Figure I.7.** Exemple de l'émission lumineuse réalisée par un semi-conducteur thiazolique (mérocyanine) pour une activité biologique.

**Figure I.8.** Transport de charge intramoléculaire dans le matériau CBBTZ.

**Figure I.9.** Transport de charge intermoléculaire dans le matériau CBBTZ.

**Figure I.10.** Évolution des publications des activités biologiques des composés organiques à base de rhodanine.

**Figure II.1.** Obtention d'un diffractogramme de poudre.

**Figure II.2.** Diffractomètre de diffraction X sur poudre.

**Figure II.3.** Montage expérimental en géométrie Bragg Brentano.

**Figure II.4.** Montage expérimental en géométrie de Debye-Scherrer.

**Figure II.5.** Schéma descriptif de la loi de Bragg.

**Figure II.6.** Domaines spectraux des ondes électromagnétiques.

**Figure IV.1.** Diffractomètre de rayons X sur poudres « Rigaku RINT 2500 ».

**Figure IV.2.** Diagramme de diffraction du composé TH1.

**Figure IV.3.** Diagramme de poudre affiné du composé TH1.

**Figure IV.4.** Diagramme de diffraction du composé TH2.

**Figure IV.5.** Diagramme de poudre affiné du composé TH2.

---

## *Liste des figures*

---

**Figure IV.6.** Structure cristalline de TH1 obtenue par DRXP (a) et par modélisation moléculaire (b).

**Figure IV.7.** Structure de TH2, (a) par la DRXP et (b) par la modélisation moléculaire.

**Figure IV.8.** Représentation du réseau de liaisons hydrogènes assurant la cohésion de la structure cristalline TH1.

**Figure IV.9.** Représentation du réseau de liaisons hydrogènes assurant la cohésion de la structure cristalline de TH2.

**Figure IV.10.** Maille cristalline du matériau TH1.

**Figure IV.11.** Maille cristalline du matériau TH2.

**Figure IV.12.** Projection de la structure cristalline de TH1 dans le plan (a, c).

**Figure IV.13.** Projection de la structure cristalline de TH2 dans le plan (a, b).

**Figure V.1.** Superposition du spectre IR expérimental par rapport au spectre théorique de TH1.

**Figure V.2.** Superposition du spectre UV-Visible expérimental par rapport au spectre théorique de TH1.

**Figure V.3.** Superposition du spectre IR expérimental par rapport au spectre théorique de TH2.

**Figure V.4.** Superposition du spectre UV-Visible expérimental par rapport au spectre théorique de TH2.

**Figure VI.1.** Distribution des charges atomiques obtenues par la MPA de la molécule TH1.

**Figure VI.2.** Distribution des charges atomiques obtenues par la NPA de la molécule TH1.

**Figure VI.3.** Distribution des charges atomiques obtenues par MPA de TH2.

**Figure VI.4.** Distribution des charges atomiques obtenues par NPA de TH2.

**Figure VI.5.** Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule TH1.

**Figure VI.6.** Potentiel électrostatique moléculaire de TH2.

**Figure VI.7.** Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule TH1.

---

## *Liste des figures*

---

**Figure VI.8.** Orientation du moment dipolaire de la molécule TH1.

**Figure VI.9.** Représentation des orbitales moléculaires frontières de TH2.

**Figure VI.10.** Orientation du moment dipolaire de TH2.

**Figure VI.11.** Spectre de la densité d'état électronique de la molécule TH1.

**Figure VI.12.** Représentation de la contribution des états électroniques des fragments organiques dans chaque orbitale moléculaire pour TH1.

**Figure VI.13.** Spectres de la densité d'état électronique de TH2.

**Figure VI.14.** Représentation de la contribution des états électroniques des fragments organiques dans chaque orbitale moléculaire de TH2.

**Figure VI.15.** Transitions électroniques principales formant les bandes d'absorption dans le spectre UV Visible pour TH1.

**Figure VI.16.** Transitions électroniques principales formant les bandes d'absorption dans le spectre UV Visible de TH2.

**Figure VI.17.** Diagramme de Tauc des transitions directes caractérisant le composé TH1.

**Figure VI.18.** Diagramme de Tauc des transitions indirectes caractérisant le composé TH1.

**Figure VI.19.** Diagramme de Tauc des transitions directes caractérisant le composé TH2.

**Figure VI.20.** Diagramme de Tauc des transitions indirectes caractérisant le composé TH2.

**Figure VI.21.** Spectre d'émission de fluorescence de TH1.

**Figure VI.22.** Spectre d'émission de fluorescence de TH2.

---

## *Liste des tableaux*

---

- Tableau I.1.** Panorama des structures moléculaires semi-conducteurs thiazoliques.
- Tableau I.2.** Activités biologiques des composés moléculaires à base de thiazoline.
- Tableau I.3.** Activités biologiques des composés moléculaires à base de rhodanine.
- Tableau I.4.** Activités photovoltaïques des composés moléculaires à base de rhodanine.
- Tableau I.5.** Activités photovoltaïques des composés moléculaires à base de thiazoline.
- Tableau II.1.** Fonctions mathématiques communément utilisées pour modéliser le profil de diffraction.
- Tableau IV.1.** Identification des deux nouveaux composés organiques synthétiques.
- Tableau IV.2.** Synthèse organique du composé TH1.
- Tableau IV.3.** Synthèse organique du composé TH2.
- Tableau IV.4.** Condition d'acquisition de diffractogramme du composé TH1.
- Tableau IV.5.** Identification des pics de diffraction expérimentaux du composé TH1.
- Tableau IV.6.** Indexation du diagramme de diffraction du composé TH1.
- Tableau IV.7.** Caractéristiques volumiques de la maille cristalline du matériau TH1.
- Tableau IV.8.** Évaluation de la qualité de l'affinement de la structure cristalline du matériau TH1 par la méthode de Rietveld.
- Tableau IV. 9.** Récapitulatif des principaux résultats de l'affinement de Rietveld du matériau TH1.
- Tableau IV.10.** Coordonnées fractionnaires et paramètres de déplacement isotropes des atomes de la molécule TH1.
- Tableau IV.11.** Conditions d'acquisition de diffractogramme du composé TH2.
- Tableau IV.12.** Identification des pics de diffraction expérimentaux du composé TH2.
- Tableau IV.13.** Indexation du diagramme de diffraction du composé TH2.
- Tableau IV.14.** Caractéristiques volumiques de la maille cristalline du matériau TH2.
-

## *Liste des tableaux*

---

**Tableau IV. 15.** Récapitulatif des principaux résultats de l'affinement de Rietveld du matériau TH2.

**Tableau IV.16.** Coordonnées fractionnaires et paramètres de déplacement isotropes des atomes de la molécule TH2.

**Tableau IV.17.** Comparaison entre les distances interatomiques de la molécule TH1 obtenues par la DRXP et celles calculées par la DFT/B3LYP/6-31G (d, p).

**Tableau IV.18.** Comparaison entre les angles de valence de la molécule TH1 obtenus par la DRXP et ceux calculés par la DFT/B3LYP/6-31G (d, p).

**Tableau IV.19.** Comparaison entre les angles dièdres de la molécule TH1 obtenus par la DRXP et ceux calculés par la DFT/B3LYP/6-31G (d, p).

**Tableau IV.20.** Comparaison entre les distances interatomiques de la molécule TH2 obtenues par la DRXP et celles calculées par la DFT/B3LYP/6-311G (d, p).

**Tableau IV.21.** Comparaison entre les angles de valence de la molécule TH2 obtenus par la DRXP et ceux calculés par la DFT/B3LYP/6-311G (d, p).

**Tableau IV.22.** Comparaison entre les angles dièdres de la molécule TH2 obtenus par la DRXP et ceux calculés par la DFT/B3LYP/6-311G (d, p).

**Tableau IV.23.** Liaisons hydrogènes dans la structure cristalline de TH1.

**Tableau IV.24.** Liaisons hydrogènes dans la structure cristalline de TH2.

**Tableau V.1.** Fréquences vibrationnelles expérimentales et théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé TH1.

**Tableau V.2.** Fréquences vibrationnelles expérimentales et théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé TH2.

**Tableau V.3.** Déplacements chimiques de TH1 obtenus par RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ .

**Tableau V.4.** Déplacements chimiques de TH2 obtenus par RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ .

**Tableau VI.1.** Énergies de réorganisation des porteurs de charge des molécules TH1 et TH2.

**Tableau VI.2.** Grandeurs électroniques de TH1 et TH2.

---

## *Liste des tableaux*

---

**Tableau VI.3.** Charges atomiques de TH1 obtenues par les deux analyses de populations (MPA et NPA).

**Tableau VI.4.** Charges atomiques de TH2 obtenues par les analyses populations (MPA et NPA).

**Tableau VI.5.** Indices locaux de réactivité de TH1.

**Tableau VI.6.** Indices locaux de réactivité de TH2.

**Tableau VI.7.** Indices globaux de réactivité des molécules TH1 et TH2 calculés selon l'approximation de Koopmans et en optimisant l'état neutre et l'état ionisé.

**Tableau VI.8.** Pourcentage de contribution des états électroniques des fragments organiques dans chaque orbitale moléculaire caractérisant le matériau TH1.

**Tableau VI.9.** Pourcentage de contribution des états électroniques des fragments organiques dans chaque orbitale moléculaire caractérisant le matériau TH2.

**Tableau VI.10.** Caractéristiques des transitions électroniques les plus probables dans le matériau TH1.

**Tableau VI.11.** Caractéristiques des transitions électroniques les plus probables dans le matériau TH2.

---

## *Liste des abréviations et symboles*

---

<b>B3LYP</b>	Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr
<b>DOS</b>	Density Of States
<b>DRXP</b>	Diffraction des Rayons X sur Poudre
<b>FMO</b>	Frontier Molecular Orbital
<b>GGA</b>	Generalized Gradient Approximation
<b>GIAO</b>	Gauge Independent Atomic Orbital
<b>GTO</b>	Gaussian Type Orbital
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>LDA</b>	Local Density Approximation
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>MEP</b>	Molecular Electrostatic Potential
<b>MPA</b>	Mulliken Population Analysis
<b>NPA</b>	Natural Population Analysis
<b>PED</b>	Potential Energy Distribution
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>SCF</b>	Self Consistent Field
<b>STO</b>	Slater Type Orbital
<b>TD-DFT</b>	Time-dependent density functional theory
<b>TH1</b>	2 - thioxo -3N- (4-methylphenyl) -5- [4-methyl-3N'-(2- methoxy phenyl) thiazol-2(3H)-ylidene]-thiazolidin-4-one
<b>TH2</b>	3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino) thiazolidin-4-one
<b>TMS</b>	Tétraméthylsilane
<b>UV</b>	Ultraviolet

---

# **Introduction générale**

### Introduction générale

L'ingénierie des nouveaux matériaux organiques est un domaine pluridisciplinaire faisant appel à la physique, à la chimie, aux mathématiques, aux sciences biologiques et à toutes les sciences techniques dont l'objectif est d'élaborer des matériaux fonctionnels reliant la recherche scientifique et l'industrie, et ceci afin de répondre à nos besoins sociétaux (santé, sécurité, confort). Dans ce contexte, les nouveaux matériaux thiazoliques ont marqué un large spectre d'activité et d'application. Ceux-ci peuvent être utilisés comme des transistors dans le domaine électronique, [1-2] comme des OLED [3-4] ou des cellules photovoltaïques [5-6] dans le domaine optoélectronique, comme des inhibiteurs enzymatiques dans le domaine biologique, [7-8], comme des biosenseurs dans le domaine chimique [9-10] ... Cette diversité de la potentialité d'applications de ce type de matériaux revient essentiellement à leurs propriétés intrinsèques ou extrinsèques liées à leur composition chimique. C'est pourquoi il est nécessaire d'étudier la structure d'un matériau à l'échelle microscopique afin de comprendre ces propriétés macroscopiques. Généralement, les progrès technologiques des nouveaux matériaux fonctionnels s'appuient essentiellement sur la compréhension de la relation structure-propriété en raison de son rôle important dans la spécification de la fonctionnalité des matériaux élaborés. Parmi les techniques expérimentales les plus largement utilisées pour comprendre cette importante relation, on peut citer la méthode de la diffraction des rayons X et les mesures spectroscopiques. Ces analyses physicochimiques sont souvent complétées par le calcul computationnel, une technique qui est devenue fondamentale dans l'approche moderne de la recherche scientifique des nouveaux matériaux fonctionnels. [11-12]

De plus, les matériaux synthétiques peuvent avoir la même formule brute mais des appellations différentes. Alors, il est indispensable de faire recours à des analyses physicochimiques afin d'identifier leur stéréochimie moléculaire responsable de ces différences qui résultent dans leurs propres propriétés. Les techniques d'analyse physicochimiques se basent essentiellement sur le phénomène d'interaction rayonnement-matière. Ce phénomène a été expliqué d'une part par les équations de Maxwell et d'autre part par la théorie quantique. Dans cette étude on s'intéresse surtout aux résultats issus de ce phénomène lorsque le rayonnement électromagnétique est diffracté ou absorbé par un matériau organique.

La recherche scientifique dans notre équipe du Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS) est principalement axée sur la caractérisation physicochimique des nouveaux matériaux synthétisés. Depuis sa création, notre équipe de cristallographie a consacré ses activités de recherche à la détermination des structures cristallines par la diffraction des rayons X sur des monocristaux. [13-20] Cette technique est la mieux maîtrisée et la plus facile pour résoudre la structure cristallographique des matériaux. [21-24] Néanmoins, l'obtention d'un monocristal n'est pas toujours accessible voir difficile. Ceci nous a poussé inévitablement à résoudre les structures cristallines par la diffraction des rayons X sur poudres dans le cas où les échantillons synthétisés sont des matériaux polycristallins. [25-26] Ce type de matériaux sera abordé dans cette thèse.

La résolution structurale de nouveaux matériaux par la diffraction des rayons X sur poudres (DRXP) a progressé de manière remarquable au cours des dernières années. Cela est due principalement aux développements réalisés au niveau instrumental et méthodologique et à l'évolution des programmes cristallographiques. Cette technique permet d'accéder à l'échelle atomique en déterminant l'arrangement tridimensionnel des atomes correspondant à un système cristallin. Pour ce faire, il faudra tout d'abord enregistrer le diffractogramme de diffraction caractérisant le matériau analysé. Ce diagramme contient toutes les informations nécessaires pour retrouver la structure cristalline tridimensionnelle, mais cela requiert nécessairement des connaissances préalables sur la formule chimique et sur la conformation moléculaire de la substance à étudier.

L'obtention de l'imagerie de la matière à l'échelle microscopique par la diffraction des rayons X a marqué un grand succès dans la recherche scientifique et l'industrie. Concernant la recherche, cette technique est associée à de nombreux résultats scientifiques dans des domaines très variés qui vont de la science des matériaux au patrimoine en passant par les objets d'intérêt biologiques. [27-28] Les enjeux posés actuellement sont de pouvoir combiner les calculs théoriques avec les données expérimentales de la diffraction des rayons X sur poudre. Cela a été réalisé dernièrement dans la nouvelle version du logiciel cristallographique EXPO 2014 développé par les chercheurs de l'institut de cristallographie de Bari en Italie. [29] Dans ce manuscrit, la résolution structurale à partir des données de la diffraction des rayons X sur poudre a été effectuée avec la version EXPO 2014. [30]

L'analyse structurale par la diffraction des rayons X est généralement suivie par des analyses spectroscopiques consistent de la spectroscopie infrarouge (IR) qui sert à identifier les groupements fonctionnels vibrationnels, la spectroscopie UV visible qui sert à vérifier la conjugaison des liaisons chimiques au niveau de la structure moléculaire et la spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire (RMN) qui sert à confirmer la stéréochimie moléculaire du matériau étudié. Ces techniques expérimentales peuvent être prévu préalablement par des calculs théoriques en utilisant les méthodes de la chimie quantique. Ce type de calcul est donc un gain de temps, de matériaux et par conséquent d'argent. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le logiciel Gaussian 09 [31] comme un outil de la modélisation moléculaire. Le choix de ce logiciel a été pris en compte pour sa diversité de calcul, pour sa disponibilité dans notre laboratoire de recherche et pour son aptitude de nous offrir des caractéristiques moléculaires structurales, électroniques, énergétiques...

L'objectif principal de ce travail de thèse est de déterminer la structure de deux nouveaux matériaux thiazoliques, par la diffraction des rayons X sur poudre, par les mesures spectroscopiques et par la modélisation moléculaire. Le second objectif de cette étude est de mettre en évidence la relation entre la structure des molécules composant ces deux nouveaux matériaux organiques et leurs propriétés physicochimiques dont le but est d'appréhender la relation structure-propriétés qui servent à décrire ces matériaux étudiés. Le point fort de cette étude est due principalement à la multidisciplinarité des équipes et de laboratoires de recherche nationaux et internationaux qui ont contribué à ce travail de thèse afin de favoriser l'esprit de la collaboration scientifique pour un avenir meilleur.

Dans ce contexte, les travaux réalisés au cours de notre thèse ont consisté à la conception, à la caractérisation et à la modélisation des deux nouveaux matériaux thiazoliques synthétisés, de formules chimiques  $C_{21}H_{18}O_2N_2S_3$  et  $C_{13}H_{16}N_2O_1S_1$  et d'acronymes TH1 et TH2, respectivement.

Outre une introduction générale, le présent manuscrit est organisé en six chapitres.

Le premier chapitre constitue un support théorique pour notre thèse, il donne des généralités sur les matériaux moléculaires thiazoliques. Dans la première partie, nous définissons ce qu'est une structure moléculaire thiazolique et nous décrivons les différents dérivés thiazoliques (objet de notre étude) qui sont les rhodanine, les thiazolines et les iminothiazolidinone (les noyaux qui forment nos composés). Dans la deuxième partie, nous présentons les notions de base des solides moléculaires semi-conducteurs thiazoliques

cristallins. Et dans la troisième partie, nous donnons des exemples sur les deux domaines d'activités essentiels des composés moléculaires thiazoliques : le domaine du photovoltaïque et le domaine de la biologie.

Le second chapitre montre un certain nombre de concepts généraux qui doivent être pris en compte afin que ceux-ci permettent de déterminer les structures cristallines de nouveaux matériaux organiques à partir de données de diffraction des rayons X sur poudre et d'élucider leurs structures moléculaires par les méthodes d'analyse spectroscopiques. Dans la première partie, nous décrivons la technique expérimentale de la diffraction des rayons X sur poudre et nous expliquons les étapes nécessaires de la résolution structurale à partir d'un diffractogramme de poudre. Dans la deuxième partie, nous présentons quelques généralités sur les techniques d'analyse spectroscopiques les plus fréquemment utilisées pour l'identification des structures moléculaires des nouveaux matériaux.

Le troisième chapitre constitue un aperçu théorique sur la modélisation moléculaire par la DFT et par la TD-DFT. Dans la première partie, nous présentons les concepts fondamentaux de la DFT. Dans la seconde partie, nous présentons les extensions fondamentales de la DFT lors de leur variation en fonction du temps, il s'agit de la TD-DFT. Dans la troisième partie, nous décrivons les principales opérations qui sont prises en considération pour l'application de la DFT sur un système moléculaire. Dans la quatrième partie, nous traitons les principales caractéristiques moléculaires qui peuvent être obtenues par la DFT et la TD-DFT.

Le quatrième chapitre concerne l'analyse structurale par la diffraction des rayons X sur poudre et par la modélisation moléculaire. Dans la première partie, nous illustrons le montage expérimental de la diffraction des rayons X sur poudre et nous présentons la méthodologie du calcul théorique qui sert à modéliser les molécules étudiées. Dans la seconde partie, nous décrivons les structures moléculaires et les structures cristallographiques des matériaux analysés. Dans la troisième partie, nous traitons les interactions intermoléculaires et les empilements moléculaires assurant la cohésion dans les deux solides organiques étudiés.

Le cinquième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus par les analyses spectroscopiques moléculaires (infrarouge, UV-Visible et RMN) de nos matériaux organiques étudiés. Dans la première partie, nous présentons les méthodologies et les outils expérimentaux et théoriques pour chaque méthode d'analyse spectroscopique réalisée. Dans la deuxième partie, nous analysons les spectres de nos nouveaux matériaux synthétisés (TH1 et TH2) obtenus par ces méthodes d'analyse spectroscopiques.

Dans le sixième chapitre, nous nous intéressons à la détermination des propriétés physicochimiques de nos nouveaux matériaux thiazoliques pour mettre en relation leurs structures moléculaires à leurs propriétés électroniques et optoélectroniques qui servent à fonctionnaliser ces matériaux. Nous nous appuyons pour cela sur les résultats des analyses computationnelles des caractéristiques moléculaires (les charges atomiques, le potentiel électrostatique moléculaire, les indices de Fukui...) et sur la méthode de Tauc qui utilise les données expérimentales de la spectroscopie UV-Visible.

Enfin, nous finirons ce travail de thèse par une conclusion générale et des perspectives.

## Références bibliographiques

- [1] M. Tang, S. Wu, W. Xing, H. Shen, L. Xiang, Y. Liang, W. Xu, D. Zhu, Diketopyrrolopyrrole based small molecular semiconductors containing thiazole units for solution-processed n-channel thin-film transistors, *Dyes and Pigments*. 163 (2019) 707-714.
- [2] H. N. Hong, H. J. Kim, A. Kim, S. Choi, Y. U. Kim, M.J. Cho, D. H. Choi, Tunable intrinsic semiconducting properties of diketopyrrolopyrrole-based copolymers with electron donating thiophene and electron accepting thiazole moieties, *Synthetic Metals*. 236 (2018) 1–7.
- [3] N-Y. Chau, P-Y. Ho, C-L. Ho, D. Ma, W-Y. Wong, Color-tunable thiazole-based iridium (III) complexes: Synthesis, characterization and their OLED applications, *Journal of Organometallic Chemistry*. 829 (2017) 92-100.
- [4] Y-X Hu, X. Xia, W-Z. He, Z-J. Tang, Y-L. Lv, X. Li, D-Y Zhang, Recent developments in benzothiazole-based iridium(III) complexes for application in OLEDs as electrophosphorescent emitters, *Organic Electronics*. 66 (2019) 126-135.
- [5] K. Avhad, M. Jadhav, D. Patil, T. H. Chowdhury, A. Islam, I. Bedja, N. Sekar, Rhodanine-3-acetic acid containing D- $\pi$ -A push-pull chromophores: Effect of methoxy group on the performance of dye-sensitized solar cells, *Organic Electronics*. 65 (2019) 386-393.
- [6] M. Fan, L. Duan, Y. Zhou, S. Wen, F. Li, D. Liu, M. Sun, R. Yang, Rhodanine side-chained thiophene and indacenodithiophene copolymer for solar cell applications, *Materials Today Energy*. 5 (2017) 287-292.
- [7] H.M. Kasralikar, S.C. Jadhavar, S.V. Goswami, N.S. Kaminwar, S.R. Bhusare, Design, Synthesis and Molecular Docking of Pyrazolo [3,4d] thiazole hybrids as Potential Anti-HIV-1 NNRT Inhibitors, *Bioorganic Chemistry*. 86 (2019) 437-444.
- [8] E. Whiting, M. R. Raje, J. Chauhan, P. T. Wilder, D. V. Eker, S. J. Hughes, N. G. Bowen, G. E.A. Vickers, I. C. Fenimore, S. Fletcher, Discovery of Mcl-1 inhibitors based on a thiazolidine-2,4-dione scaffold, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 28 (2018) 523–528.

- [9] S. Soylemez, H. Z. Kaya, Y. A. Udum, L. Toppare, A Multipurpose Conjugated Polymer: Electrochromic Device and Biosensor Construction for Glucose Detection, *Organic Electronics*. 65 (2019) 327-333.
- [10] A. Helal, S. H. Kim, H-S. Kim, Thiazole sulfonamide based ratiometric fluorescent chemosensor with a large spectral shift for zinc sensing, *Tetrahedron*. 66 (2010) 9925-9932.
- [11] A. Koleżyński, M. Król, *Molecular Spectroscopy-Experiment and Theory From Molecules to Functional Materials*, Springer, New York, 2019.
- [12] T. Onishi, *Quantum Computational Chemistry Modelling and Calculation for Functional Materials*, Springer, New York, 2018.
- [13] S. Yahiaoui, Analyse structurale et thermique du composé C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ONFBr<sub>2</sub>, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2014.
- [14] M. Boulakoud, Etude structurale des composés organiques à transfert de charges: Approche expérimentale et modélisation moléculaire, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2016.
- [15] R. Rahmani, Analyse par diffraction X et calcul théorique des propriétés structurales des composés organiques à transfert de charges, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2017.
- [16] R.I. Bahoussi, Etude structurale, vibrationnelle et thermique d'un nouveau composé organique, le C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2017.
- [17] N. Khelloul, Etude structurale et vibrationnelle du composé thiazolique C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>NCl, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2017.
- [18] N. Boukabcha, Etude des propriétés structurales des composés organiques poly-substitués, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2017.
- [19] Y. Megrouss, Détermination des grandeurs physiques de composé moléculaire à propriétés optiques non linéaires, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2017.
- [20] A. Djafri, synthèse, étude structurale et propriétés physico-chimiques associées de quelques composés hétérocycliques, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2018.

- [21] F. Hamzaoui, Etude par diffraction des rayons-X et calcul semi-empirique des grandeurs électrostatiques moléculaires du composé 3-Methyl-4-Nitropyridine N-Oxide (POM), Thèse de doctorat, Université de Lille, 1995.
- [22] A. Chouaih, Etude par diffraction des rayons X des propriétés structurales de molécules d'intérêt industriel, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2006.
- [23] M. Drissi, Analyse de la densité de charge dans le composé M-Nitrophenol à partir d'une étude de diffraction X, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2008.
- [24] N. Benhalima, Modélisation de la structure d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2013.
- [25] R. Rahmani, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, R. Rizzi, A. Altomare, Synthesis, molecular and solid state structure of 5-(5-nitro furan-2-ylmethylene), 3-N-(2-methoxy phenyl),2-N'-(2-méthoxy-phényle) imino thiazolidin-4-one: X-ray powder diffraction and DFT studies, *Journal of Molecular Structure*. 1143 (2017) 259-264.
- [26] N. Belkafouf, F. T. Baara, A. Altomare, R. Rizzi, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, PXRD structural determination, Hirshfeld surface analysis and DFT/TD-DFT investigation of 3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino) thiazolidin-4-one, *Journal of Molecular Structure*. 1189 (2019) 8-20.
- [27] E. G. Ioanid, A. Ioanid, D. E. Rusu, F. Doroftei, Surface investigation of some medieval silver coins cleaned in high-frequency cold plasma, *Journal of Cultural Heritage*. 12 (2011) 220–226.
- [28] L. Hajji, G. I. Seghrouchni, A. Lhassani, M. Talbi, M. El Kouali, M. L. Bouamrani, Y. Samia, C. Hajji, M. L. Carvalho, Characterization of natural degradation of historical Moroccan Jewish parchments by complementary spectroscopic techniques, *Microchemical Journal*. 139 (2018) 250-259.
- [29] A. Altomare, F. Ciriaco, C. Cuocci, A. Falcicchio, F. Fanelli, Combined powder X-ray diffraction data and quantum-chemical calculations in EXPO2014, *Powder Diffraction*. 32(2017), S123–S128.
- [30] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacobazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data, *Journal of Applied Crystallography*. 46 (2013) 1231-1235.

[31] 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, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01(Computer Software), Gaussian, Inc., Wallingford, CT, United States, 2013.

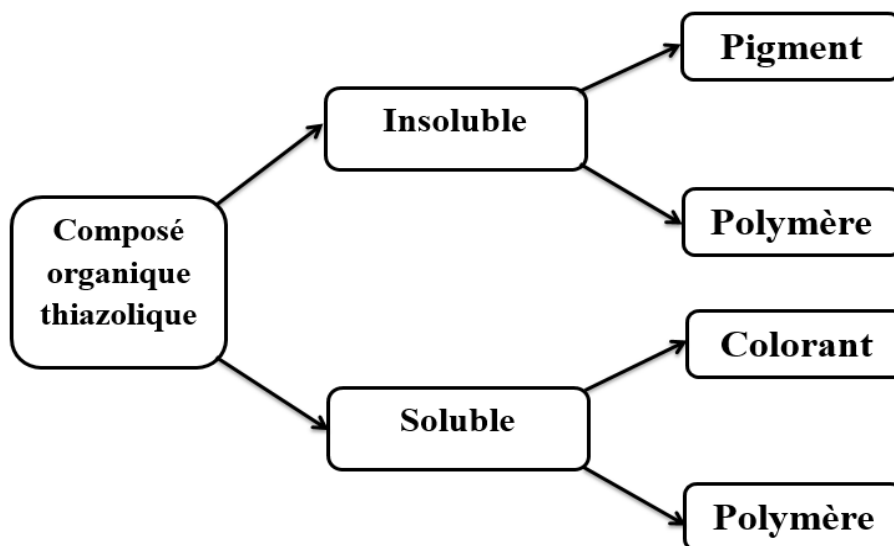
# *Chapitre I*

**Généralités sur les matériaux  
moléculaires thiazoliques**

## I.1. Introduction

L'émergence des matériaux organiques thiazoliques dans tous les domaines de nos activités est désormais une réalité qu'il faut mettre en évidence, en raison de leur importance particulière, surtout dans le monde d'invention des médicaments [1-2], et dans l'élaboration des dispositifs optoélectroniques. [3-4] Ces composés peuvent être trouvés en deux catégories : solubles et insolubles.

Ces derniers peuvent être constitués soit en molécules avec une structure qui se répète régulièrement et construite de plus de 10 unités (polymères) [5-6], soit en molécules qui ont quelques unités (oligomères) [7-8], ou d'une seule unité (monomère). [9-10] Par convention, les oligomères et les monomères portent le nom des colorants s'ils sont solubles et le nom des pigments s'ils sont insolubles. Le classement des composés organiques thiazoliques est illustré dans la figure I.1.



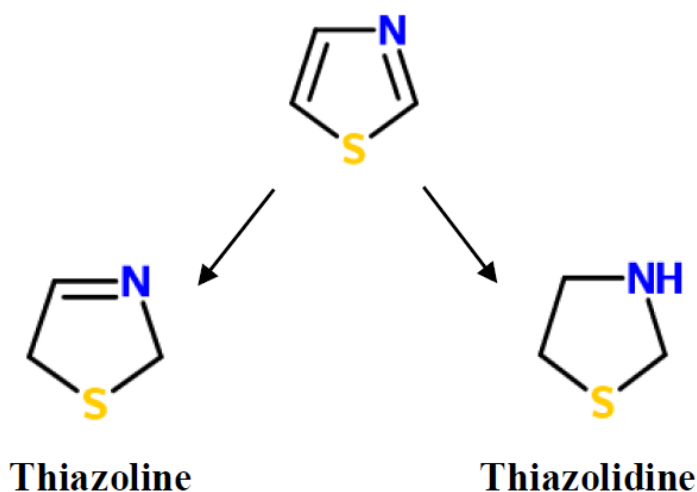
**Figure I.1.** Classement des composés organiques thiazoliques

Dans notre étude, on s'intéresse aux matériaux moléculaires thiazoliques qui se constituent d'une seule unité moléculaire (monomère). Notre équipe de recherche a déjà travaillé sur ce type de molécules avec un seul cycle thiazolique. [11-15] Dernièrement, nous sommes entrain d'étudier d'autre types de molécules qui sont formées par deux cycles thiazoliques à leurs unités de base. [16] C'est le cas aussi de la molécule TH1 traitée dans cette thèse.

## I.2. Structures moléculaires thiazoliques

### I.2.1. Description de la structure thiazolique

Les structures thiazoliques sont des structures moléculaires organiques comportant un hétérocycle pentaatomique du thiazole ou ses dérivés. Cet hétérocycle contient cinq atomes, dont l'un est un atome d'azote, et l'autre, un atome de soufre, lesquels se sont séparés par un atome de carbone. La synthèse de Hantzsch est l'une des voies les plus fiables pour l'élaboration des hétérocycles thiazoliques. [17-18] La figure I.2 montre la structure du cycle thiazole et ses principaux dérivés.

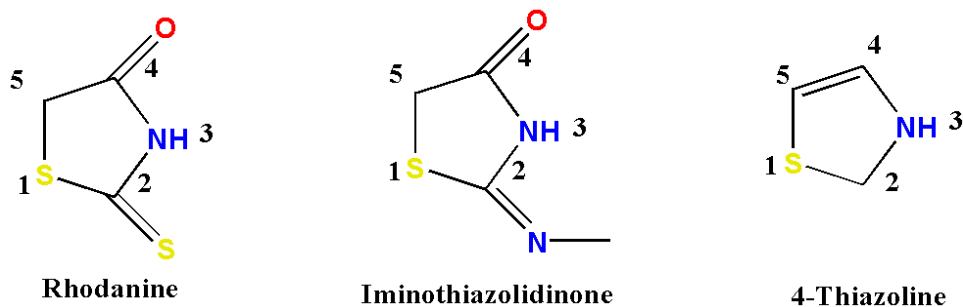


**Figure I.2.** Structures du thiazole et ses principaux dérivés

Le groupe fonctionnel thiazolique se trouve dans de nombreux produits naturels (le thiazole dans la vitamine B1, thiazolidine dans la pénicilline, thiazoline dans luciférine...). [19-21] Ainsi que dans divers produits synthétiques (le thiazoline dans luciférine synthétisé [22], le rhodanine et l'iminothiazolidinone dans Les inhibiteurs biologique synthétisés... [23-24]).

### I.2.2. Dérivés thiazoliques

Parmi les dérivés thiazoliques, trois des motifs auxquels nous nous sommes intéressés sont schématisés dans la figure I.3. La rhodanine et l'iminothiazolidinone sont des dérivés du cycle thiazolidine [25-26] et le 4-thiazoline est l'un des isomères du cycle thiazoline [1].



**Figure I.3.** Structure des dérivés du cycle thiazolidine (rhodanine et iminothiazolidinone)

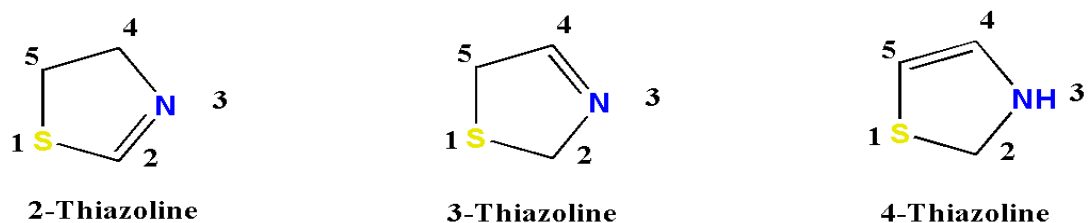
Les trois hétérocycles pentagonaux contiennent deux hétéroatomes, un atome de soufre en position 1, et un atome d'azote en position 3. La seule différence entre eux consiste de la nature et de la position des groupements fonctionnels ainsi que leurs distances interatomiques.

La rhodanine contient un groupe carbonyle en position 4, un groupe thiocarbonyle en position 2 et différents substituants dans les positions 3 et 5. Par contre le cycle iminothiazolidinone contient un groupe imine en position 2 au lieu de groupement thiocarbonyle. [27]

Le cycle thiazoline se trouve en trois classes selon l'emplacement de la double liaison dans le noyau hétérocyclique. [1]

- 2-thiazoline : contient une double liaison C=N entre l'atome de carbone 2 et l'atome d'azote.
- 3-thiazoline : contient une double liaison C=N entre l'atome de carbone 4 et l'atome d'azote.
- 4-thiazoline : contient une double liaison C=C entre les atomes de carbone 4 et 5.

La figure I.4 illustre les trois isomères du cycle thiazoline qui peuvent être inclus dans les structures moléculaires organiques.



**Figure I.4.** Structures des isomères du cycle thiazoline

### I.3. Cristal moléculaire semi-conducteur thiazolique

#### I.3.1. Définition d'un semi-conducteur thiazolique

Généralement, les semi-conducteurs organiques sont classés en deux catégories selon leur masse molaire : [28-29]

- Les semi-conducteurs organiques formés par des molécules de faibles masses molaires (petites molécules) nommés les semi-conducteurs moléculaires organiques.
- Les semi-conducteurs organiques formés par des macromolécules de masses molaires élevées nommées les semi-conducteurs macromoléculaires ou polymères.

Un cristal moléculaire semi-conducteur thiazolique est un matériau solide organique, constitué d'un empilement géométrique de molécules thiazoliques conjugués et reliés entre eux par des faibles liaisons intermoléculaires. Leur structure cristalline est généralement déterminée par la technique de la diffraction des rayons X. [30]. Ce type de cristaux a été largement étudié dans le but d'élaborer des nouveaux matériaux fonctionnels. [31-38]

Comme tous les semi-conducteurs organiques, Les propriétés essentielles des semi-conducteurs thiazoliques sont la conduction par les électrons et les trous, ainsi que la présence d'une bande interdite (gap énergétique). Ces propriétés sont similaires à celles des semi-conducteurs inorganiques. [39]

#### I.3.2. Propriétés physiques des semi-conducteurs moléculaires thiazoliques

- **Propriété structurale électronique**

La structure moléculaire d'un matériau semi-conducteur thiazolique montre une alternance des liaisons simples ( $\sigma$ ) et doubles ( $\sigma, \pi$ ) entre les atomes constituant la molécule thiazolique. Les électrons de la liaison  $\pi$  sont beaucoup moins localisés que les électrons liés à la liaison  $\sigma$ , la structure moléculaire ainsi constituée possède un nuage d'électrons délocalisés et répartis le long de sa chaîne carbonée. Ce qui permet le transfert de charges à travers la molécule thiazolique.

Le transfert de charge au sein d'un matériau thiazolique peut aussi s'expliquer par la structure de bandes. En fait, lorsque les orbitales atomiques sont associées, elles donnent naissance à des orbitales moléculaires. Celles-ci peuvent avoir deux niveaux d'énergie. Dans le cas de la liaison  $\pi$ , la plus basse énergie  $\pi$  est dite liante, formant la bande de valence : HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), alors que la plus haute  $\pi^*$  est dite anti-liante,

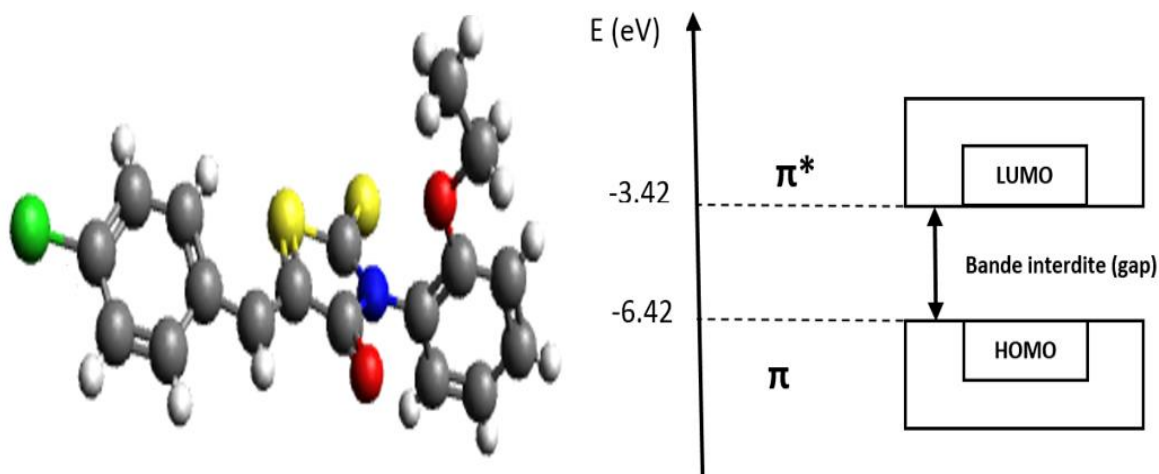
formant la bande de conduction : LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Le chevauchement des orbitales  $\pi$  des molécules voisines permet de générer le transfert des porteurs de charge entre les molécules constituées le matériau étudié. [40]

La zone comprise entre les orbitales moléculaires liantes  $\pi$  et antiliantes  $\pi^*$  est appelée bande interdite ou gap énergétique. Cette grandeur est très importante pour spécifier la nature du matériau considéré (conducteur, semi-conducteur ou isolant). Elle est caractérisée par sa largeur notée  $E_g$  calculée par :

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (I.1)$$

Cet écart énergétique, on peut le définir aussi comme la différence entre le potentiel d'ionisation IP (l'énergie nécessaire pour céder un électron depuis le niveau HOMO) et l'affinité électronique EA (l'énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le niveau LUMO). [41]

La figure I.5 montre un exemple d'un semi-conducteur thiazolique (à base du cycle de rhodanine) ainsi que sa structure de bande énergétique. [42-43]

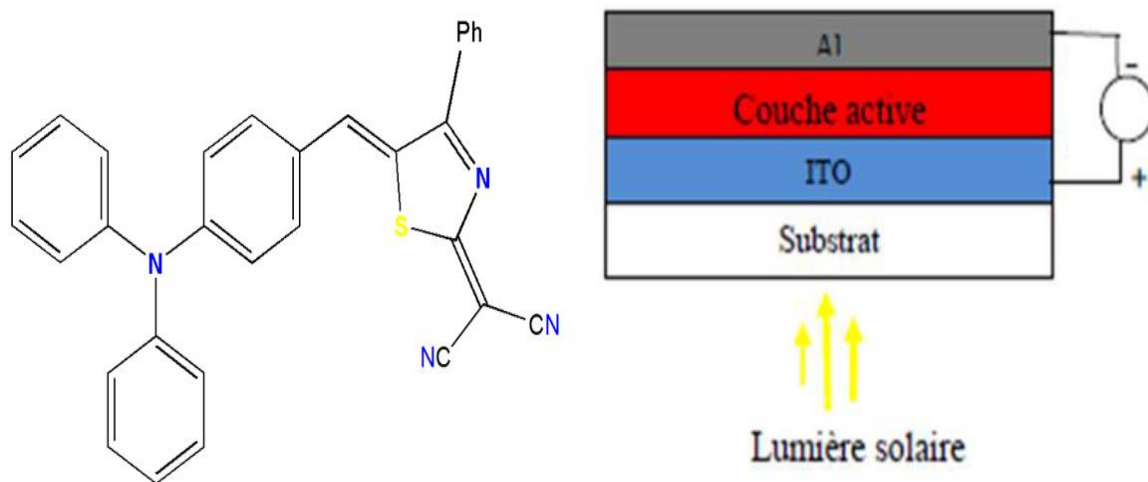


**Figure I.5.** Structure moléculaire du semi-conducteur thiazolique (CBBTZ)

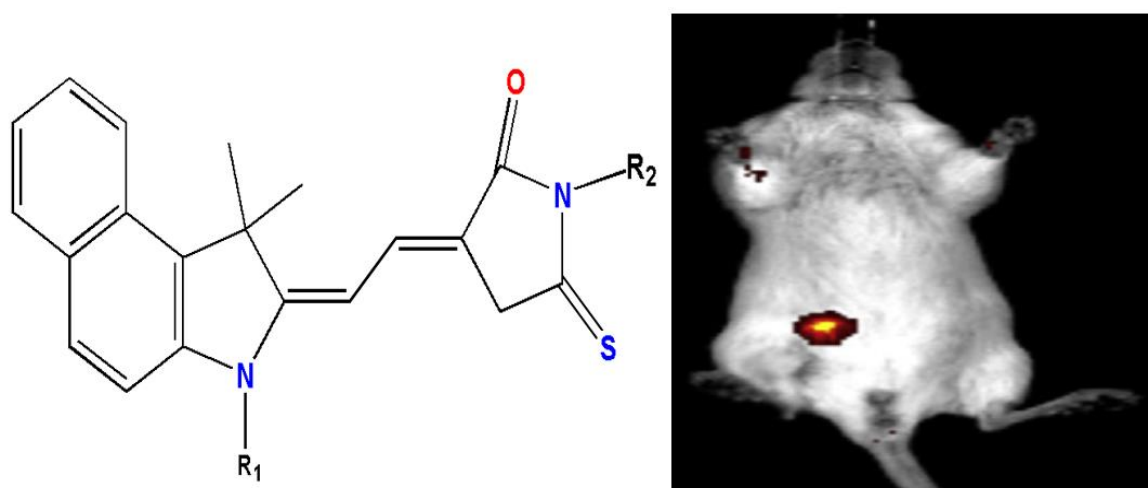
et sa structure de bande énergétique

- **Propriété d'absorption et d'émission**

La propriété d'absorption et d'émission d'un semi-conducteur moléculaire thiazolique est influencée principalement par sa largeur de la bande interdite (énergie de gap). Cette largeur de la bande interdite permet de déterminer la longueur d'onde de la lumière absorbée nécessaire pour générer l'énergie électrique (cas de la mérocyanine à base du cycle thiazoline dans l'activité photovoltaïque (figure I.6) [44]), ou la longueur d'onde de la lumière émet pour produire une fluorescence (cas de la mérocyanine à base du cycle rhodanine dans l'activité biologique (figure I.7) [45]).



**Figure I.6.** Exemple de l'absorption lumineuse réalisée par un semi-conducteur thiazolique (mérocyanine) pour une activité photovoltaïque



**Figure I.7.** Exemple de l'émission lumineuse réalisée par un semi-conducteur thiazolique (mérocyanine) pour une activité biologique

La relation reliant la bande interdite et la longueur d'onde est donnée par : [40]

$$E_g (eV) = \frac{1240}{\lambda (nm)} \quad (I.2)$$

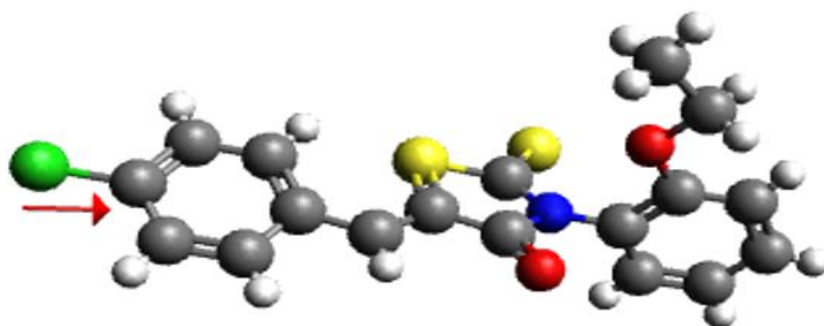
La bande interdite d'un semi-conducteur moléculaire organique est généralement comprise entre 1.5 et 4 eV, [46] ceci implique que l'absorption ou l'émission lumineuse de ce type de matériau se limite à l'énergie des photons correspondante au domaine UV-Visible.

- **Transport de charge**

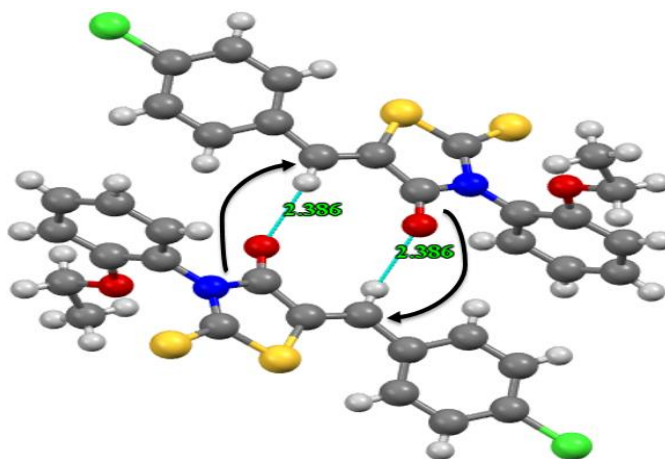
Les porteurs de charges au sein des semi-conducteurs moléculaires thiazoliques peuvent être transporter selon deux mécanismes :

- Le transport intramoléculaire : se fait le long de la chaîne moléculaire conjuguée.
- Le transport intermoléculaire : permet aux charges de passer d'une molécule à l'autre.

Un exemple de transport de charge dans un nouveau semi-conducteur thiazolique CBBTZ [43] est illustré dans les figures I.8 et I.9 respectivement.



**Figure I.8.** Transport de charge intramoléculaire dans le matériau CBBTZ

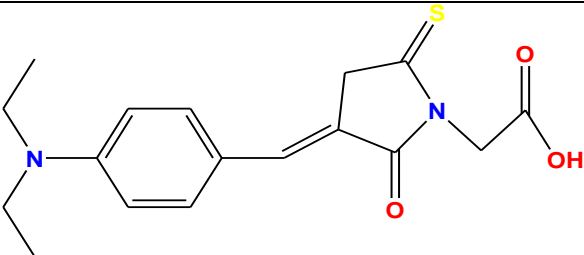
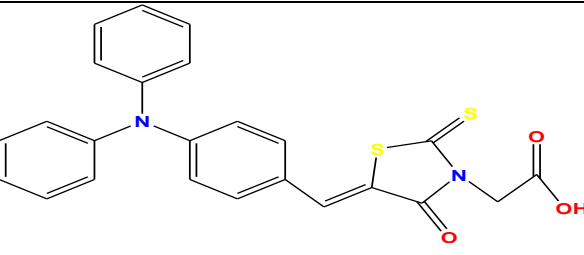
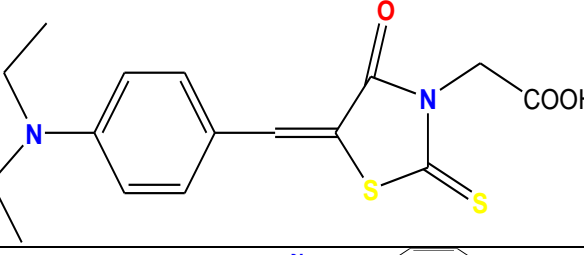
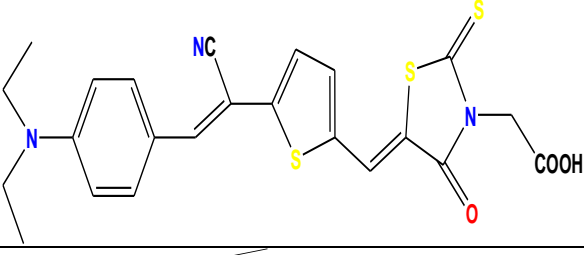
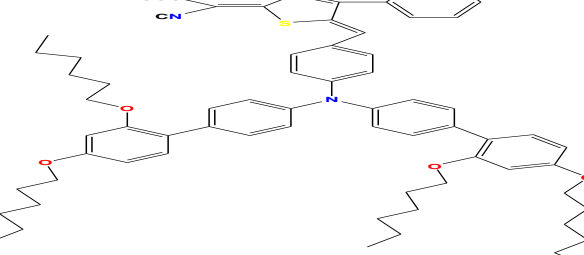
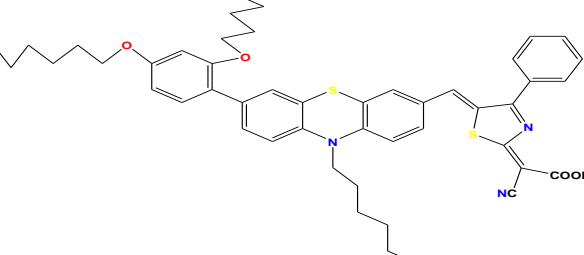


**Figure I.9.** Transport de charge intermoléculaire dans le matériau CBBTZ

### **I.3.3. Panorama des semi-conducteurs moléculaires thiazoliques**

Le tableau I.1 illustre un panorama des semi-conducteurs moléculaires thiazoliques qui ont été déjà étudiés. Ces matériaux montrent qu'un changement ou un ajout d'un substituant à leurs structures moléculaires pourrait provoquer une diminution du gap énergétique. [47-49]

Tableau I.1. Panorama des structures moléculaires semi-conducteurs thiazoliques

Semi-conducteur	Gap (eV)	Semi-conducteur	Gap (eV)	Réf
	2.41		2.28	[47]
	2.48		2.02	[48]
	1.57		1.55	[49]

## I.4. Domaine d'activité des matériaux moléculaires thiazoliques

À l'heure actuel, la recherche scientifique des nouveaux matériaux fonctionnels thiazoliques a marqué un large spectre d'activité et d'application. À cet égard, les structures moléculaires à base de rhodanine, thiazoline ou iminothiazolidinone sont devenue un axe de recherche d'une importance particulière grâce à leurs efficacités en tant que des cycles actifs : le rhodanine et le thiazoline se sont révélés des activités biologiques et des activités photovoltaïques notables, tandis que le cycle iminothiazolidinone est limité aux activités biologiques. Quelques exemples sur ces structures moléculaires seront illustrés dans la partie qui suit.

### I.4.1. Activité biologique

- **Hétérocycle thiazoline**

Les matériaux organiques incluant l'hétérocycle thiazoline ont été associés à de nombreuses activités biologiques. [1] le tableau I.2 illustre quelques exemples des structures moléculaires organiques à base de thiazoline et leurs activités biologiques correspondantes.

**Tableau I.2.** Activités biologiques des composés moléculaires à base de thiazoline

Thiazoline		
Structure		Activité
		Antimicrobienne [50-51]
		Anticonvulsivant [52-53]

Tableau I.2. (Suite)

Thiazoline		
Structure		Activité
		Anticancéreuse [54-55]
		Anti VIH [56-57]
		Antiinflammatoire [58-59]

- **Hétérocycle rhodanine**

Les structures moléculaires comportent l'hétérocycle rhodanine comme un noyau fonctionnel montrent un grand succès dans la recherche scientifique des composés organiques actifs biologiquement. Au cours de la décennie (2004-2014) le nombre des publications sur les activités biologiques de ce type des composés fut à la hausse, atteignant son sommet en 2014 avec 461 publication. Cette évaluation est montrée dans figure I. 10. [60]

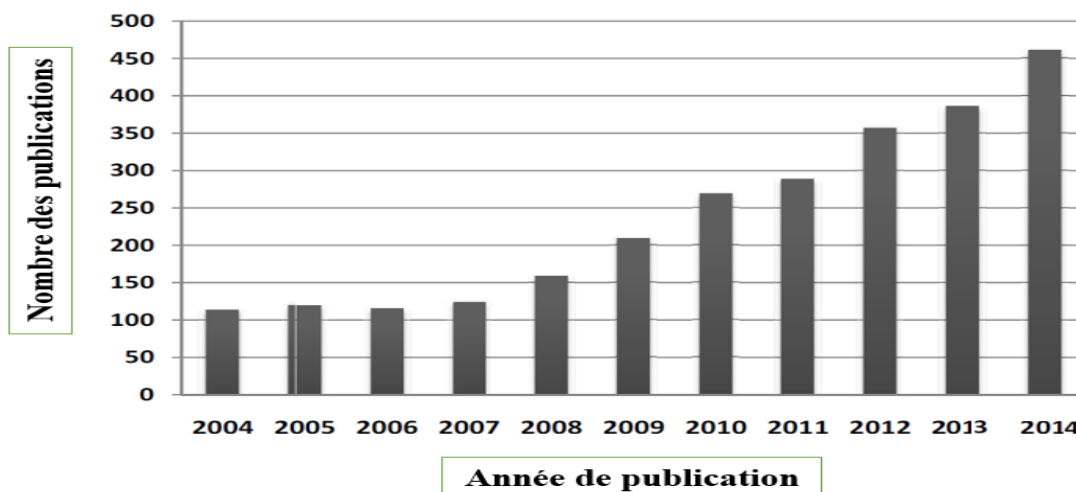


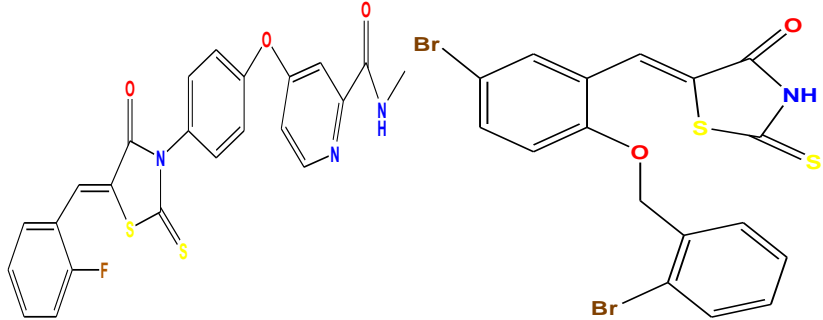
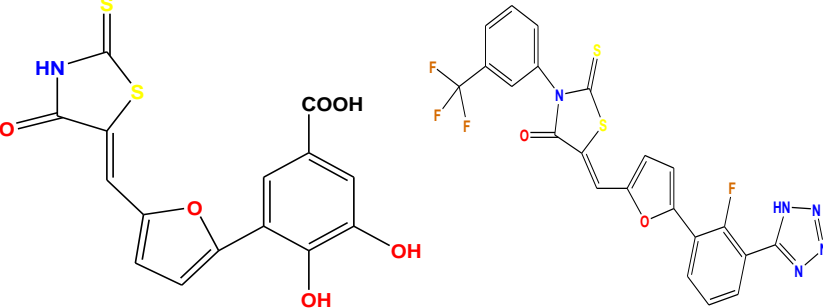
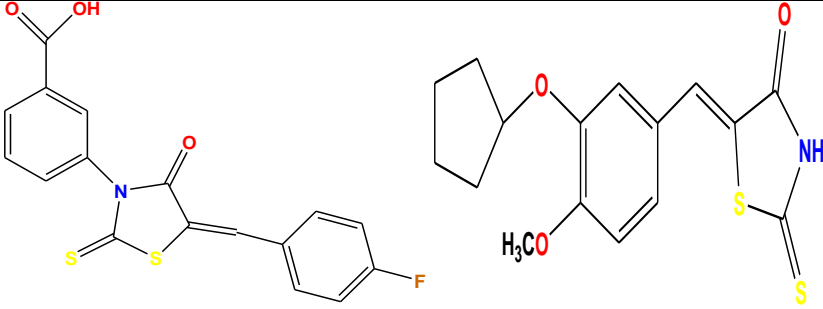
Figure I.10. Évolution des publications des activités biologiques des composés organiques à base de rhodanine

Quelques exemples des composés moléculaires organiques à base de rhodanine et leurs activités biologiques correspondantes sont représentés dans le tableau I.3.

Tableau I.3. Activités biologiques des composés moléculaires à base de rhodanine

Rhodanine	
Structure	Activité
	<p><b>Antibactérienne</b> [61-62]</p>
	<p><b>Antifongique</b> [63-64]</p>

Tableau I.3. (Suite)

Rhodanine	
Structure	Activité
	<p><b>Anticancéreuse</b> [65-66]</p>
	<p><b>Anti VIH</b> [67-68]</p>
	<p><b>Antiinflammatoire</b> [69-70]</p>

- **Hétérocycle iminothiazolidinone**

L'hétérocycle iminothiazolidinone joue un rôle crucial dans les nouveaux composés organiques actifs biologiquement. Parmi les différentes activités biologiques remarquées au sein des composés moléculaires incluent cet hétérocycle, citons : l'activité antifongique et antibactérienne [71], l'activité antiinflammatoire [72-73], l'activité antipaludéen [74], l'activité anti-uréase [75], l'activité antiviral [76], et notamment l'activité anticancéreuse [77-80]. Ainsi que les composés organiques à base d'iminothiazolidinone se sont avérés d'une efficacité remarquable lors de leur exploitation comme des inhibiteurs biologiques des substances enzymatiques. Parmi ces inhibiteurs, on peut citer : (HCV) NS5B [81], GSK-3 $\beta$  [82], COX-1 COX-2 et LOX [83], PTP1B [84], CHK1 [85], RMGPb [86], CDC25 [87], MAO [88], hCA II et IX. [89]

### I.4.2. Activité photovoltaïque

L'apparition des matériaux organiques dans le monde optoélectronique donne naissance à l'activité photovoltaïque organique. Dans ce contexte, les composés moléculaires organiques, à base de rhodanine ou de thiazoline, ont été montrés une efficacité énergétique remarquable dans les différents types de cellule photovoltaïque organique. Quelques exemples des structures moléculaires d'activité photovoltaïque à base de rhodanine et de thiazoline sont illustrés dans les tableaux I.4 et I.5 respectivement.

**Tableau I.4.** Activités photovoltaïques des composés moléculaires à base de rhodanine

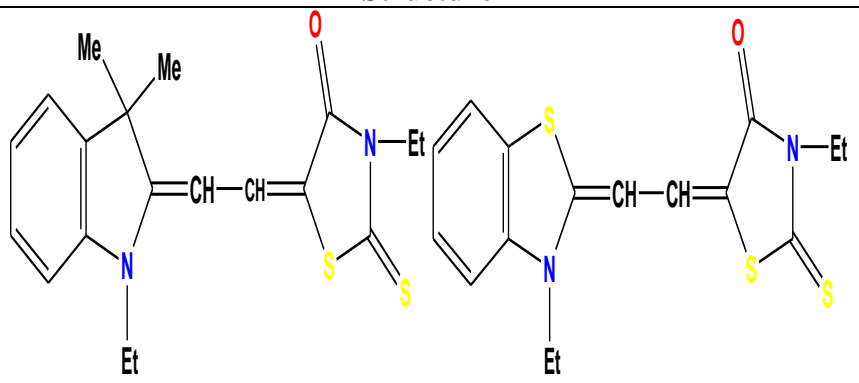
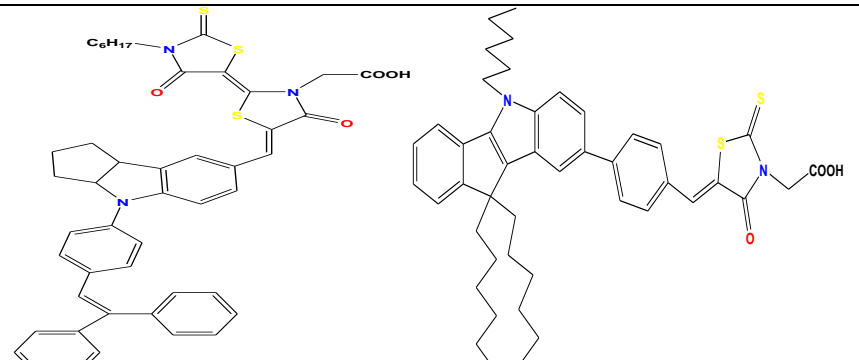
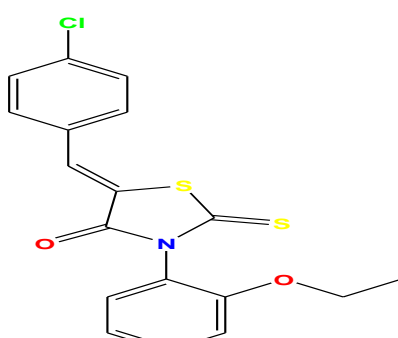
Rhodanine	
Structure	Activité
	<p><b>Cellule schottcky</b> [90]</p>
	<p><b>Cellule à colorant</b> [91-92]</p>
	<p><b>Couche tampon</b> [93]</p>

Tableau I.5. Activités photovoltaïques des composés moléculaires à base de thiazoline

Thiazoline	
Structure	Activité
	<p><b>Cellule hétérojonction</b> [94]</p>
	<p><b>Cellule à colorant</b> [49]</p>
	<p><b>Cellule schottcky</b> [95, 90]</p>

## I.5. Conclusion

Les matériaux moléculaires organiques comportant des cycles thiazoliques (rhodanine, thiazoline ou iminothiazolidinone) présentent une diversité remarquable des activités optoélectroniques, électroniques et biologiques qui dépendent essentiellement de leurs structures moléculaires de base. C'est ce qu'on appelle la relation structure-activité.

Les utilités de cette relation pour le développement technologique, nous a amené à faire des études structurales sur de nouvelles structures thiazoliques à base de rhodanine, de thiazoline et d'iminothiazolidinone, et cela par la diffraction des rayons X, par les méthodes

spectroscopiques et par la modélisation moléculaire. C'est ce que nous allons entamer dans les prochains chapitres.

## Références bibliographiques

- [1] D.V. Patel, N.R. Patel, Vicinal Diaryl Substituted Heterocycles, Elsevier, India, 2018, 245-276.
- [2] N. Chadha, O. Silakari, Key Heterocycle Cores for Designing Multitargeting Molecules, Elsevier, India, 2018, 175-209.
- [3] P. Jarka, T. Tanski, B. Hajduk, W. Matysiak, Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications, Elsevier, Poland, 2018, 365-380.
- [4] Y. Shiota, H. Kageyama, Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto) electronic Devices, Elsevier, Japan, 2013, 3-82.
- [5] A.Z. El-Sonbati, M.A. Diab, A.A. El-Bindary, A.M. Mossalam, Polymer complex LXIV: Coordination chemistry of some rhodamine polymer complexes, Journal of Molecular Liquids. 216 (2016) 797–807.
- [6] M. Fan, L. Duan, Y. Zhou, S. Wen, F. Li, D. Liu, M. Sun, R. Yang, Rhodanine side-chained thiophene and indacenodithiophene copolymer for solar cell applications, Materials Today Energy. 5 (2017) 287-292.
- [7] M. R. Shreykar, N. Sekar, Stimuli-responsive luminescent coumarin thiazole hybrid dye: Synthesis, aggregation induced emission, thermochromism and DFT study, Dyes and Pigments. 142 (2017) 121-125.
- [8] Y. Zhao, Y. Yang, Y. Ma, Y. Li, Stimuli-responsive luminescent coumarin thiazole hybrid dye: Mechanism of excited-state intramolecular double proton transfer, Journal of Luminescence. 201 (2018) 189-195.
- [9] W. Long, Y-J. Lu, K. Zhang, X-H. Huang, J-Q. Hou, S-Y. Cai, Y. Li, X. Du, L. G. Luyt, W-L. Wong, C-F. Chow, Boosting the turn-on fluorescent signaling ability of thiazole orange dyes : The effectiveness of structural modification site and its unusual interaction behavior with nucleic acids, Dyes and Pigments. 159 (2018) 449-456.
- [10] M. Rezaei, H. T. Mohammadi, A. Mahdavi, M. Shourian, H. Ghafouri, Evaluation of thiazolidinone derivatives as a new class of mushroom tyrosinase inhibitors, International Journal of Biological Macromolecules. 108 (2018) 205-213.

- [11] M. Boulakoud, K. Toubal, S. Yahiaoui, G. Chita, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Molecular structure investigation of Z-3N(2-ethoxyphenyl)-2-N'(2-ethoxyphenyl)-imino-thiazolidin-4-one by ab initio, DFT and Xray diffraction methods, Journal Of Structural Chemistry. 56(7) (2015) 1373-1378.
- [12] R. Rahmani, A. Djafri, J-C. Daran, A. Djafri, A. Chouaih, F. Hamzaoui, Crystal structure of (2Z,5Z)-3-(4-méthoxy-phényle)-2-[(4-méthoxy-phényle) imino]-5-[(E)-3-(2-nitrophenyl) allylidene] -1,3-thiazolidin-4-one, Acta Crystallographica. E72(2) (2016) 155-157.
- [13] N. Khelloul, K. Toubal, N. Benhalima, R. Rahmani, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analysis and Computational Studies of Thiazolidin-4-one derivative: (Z)-5-(4-Chlorobenzylidene) -3- (2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one, Acta Chimica Slovenica. 63(3) (2016), 619-626.
- [14] R. Rahmani, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, R. Rizzi, A. Altomare, Synthesis, molecular and solid state structure of 5-(5-nitro furan-2-ylmethylene), 3-N-(2-methoxy phenyl), 2-N'(2-méthoxy-phényle) imino thiazolidin-4-one: X-ray powder diffraction and DFT studies, Journal of Molecular Structure. 1143 (2017) 259-264.
- [15] A. Djafri, A. Chouaih, J-C. Daran, A. Djafri, F. Hamzaoui Crystal and molecular structure of (2Z,5Z) -3- (2-méthoxy-phényle)-2-[(2-méthoxy-phényle) imino] -5- (4 nitrobenzylidene) thiazolidin-4-one, Acta Crystallographica. E73 (2017) 511-514.
- [16] S. Yahiaoui, A. Moliterni, N. Corriero, C. Cuocci, K. Toubal, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, 2-thioxo- 3N-(2-méthoxy-phényle) -5 [4'-methyl -3'N -(2'-méthoxy-phényle) thiazol-2'(3'H)-ylidene] thiazolidin-4-one: Synthesis, characterization, X-ray single crystal structure investigation and quantum chemical calculations, Journal of Molecular Structure. 1177 (2019) 186-192.
- [17] Y-J. Wu, Progress in Heterocyclic Chemistry, Elsevier, USA. 30 (2018) 243-262.
- [18] A. Hantzsch, J.H Weber. Ueber Verbindungen des Thiazols (Pyridins der Thiophenreihe), Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 20 (1887) 3118-3132.
- [19] K. C. Majumdar, S. K. Chattopadhyay, Heterocycles in Natural Product Synthesis, Wiley-VCH, Germany, 2011, 459-505.

- [20] S. E Nybo, M. K Kharel, *Studies in Natural Products Chemistry*, Elsevier, USA. 2019, 109-152.
- [21] J.J Li, *Heterocyclic Chemistry in Drug Discovery*, John Wiley et Sons, 2013, 283-328.
- [22] S-Y. Lee, Y. S. Choe, K-H. Lee, J. Lee, Y. Choia, B-T. Kima, Synthesis of 70 -[123I] iodo-D-luciferin for in vivo studies of firefly luciferase gene expression, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 14 (2004) 1161–1163.
- [23] H. Jiang, W-J. Zhang, P-H. Li, J. Wang, C-Z. Dong, K. Zhang, H-X. Chen, Z-Y. Du, Synthesis and biological evaluation of novel carbazole-rhodanine conjugates as topoisomerase II inhibitors, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 28 (2018) 1320–1323.
- [24] S-u. Mahmood, A. Saeed, S. Bua, A. Nocentini, P. Gratteri, C. T. Supuran, Synthesis, biological evaluation and computational studies of novel iminothiazolidinone benzenesulfonamides as potent carbonic anhydrase II and IX inhibitors, *Bioorganic Chemistry* 77 (2018) 381–386.
- [25] J.V. Metzger, *Chemistry of heterocyclic compounds: Thiazole and its derivatives part one*, John Wiley & Sons, Inc, USA, 1979.
- [26] G. Revelant, *Conception, Synthèse et Evaluation Biologique d’Hétéroarylimino à Activité anti- cancéreuse potentielle*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [27] S. Brase, *Privileged Scaffolds in Medicinal Chemistry-Design, Synthesis, Evaluation*, Wiley-VCH, Germany, 2016, 214-230.
- [28] R. Farchioni, G. Grosso, *Organic Electronic Materials-Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids*, Springer, New York, 2001.
- [29] A. Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*, Springer,Verlag France, 2011.
- [30] T.U. Kampen, *Low Molecular Weight Organic Semiconductors*, Wiley-VCH, Germany 2010.
- [31] C. Dalinot, G. Szalóki, C. Dindault, O. Segut, L. Sanguinet, P. Leriche, Spirobifluorene based small push-pull molecules for organic photovoltaic applications, *Dyes and Pigments*. 140 (2017) 62-69.

- [32] B. Lim, H. Sun, Y-Y Noh, Silaindacenodithiophene based organic semiconductor for high performance organic field-effect transistors, *Dyes and Pigments*. 146 (2017) 520-528.
- [33] E. T. Eçik, E. Şenkuytu, H. İbişoğlu, Y. Zorlu, G. Y. Çiftçi, Synthesis and fluorescence properties of cyclophosphazenes containing thiazole or thiadiazole rings. *Polyhedron* 135 (2017) 296-302.
- [34] H. Sun, X-X Tang, B-X Miao, Y. Yang, Z. Ni, A new AIE and TICT-active tetraphenylethene-based thiazole compound: Synthesis, structure, photophysical properties and application for water detection in organic solvents, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 267 (2018) 448-456.
- [35] K-W Chen, C-W Huang, S-Y Lin, Y-H Liu, T. Chatterjee, W-Y Hung, S-W Liu, K-T Wonga, Merocyanines for vacuum-deposited small-molecule organic solar cells, *Organic Electronics*. 26 (2015) 319–326.
- [36] T. Adhikari, J-M Nunzi, O. Lebel, Solid-state showdown: Comparing the photovoltaic performance of amorphous and crystalline small-molecule diketopyrrolopyrrole acceptors, *Organic Electronics*. 48 (2017) 230-240.
- [37] S. Revoju, S. Biswas, B. Eliasson, G. D. Sharma, Phenothiazine-based small molecules for bulk heterojunction organic solar cells; variation of side-chain polarity and length of conjugated system, *Organic Electronics*. 65 (2019) 232-242.
- [38] S. Hu, J. Song, G. Wua, C. Cheng, Q. Gao, A new pyrazoline-based fluorescent sensor for Al<sup>3+</sup> in aqueous solution, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 136 (2015) 1188–1194.
- [39] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley-VCH, Germany, 2005.
- [40] A. Köhler, H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Wiley-VCH, Germany, 2015, 1-81.
- [41] J. Fraxedas, *molecular organic materials-From Molecules to Crystalline Solids*, Cambridge university press, 2006,1-54.
- [42] K. Toubal, *Synthèse d'hétérocycles à base de thiazole et leurs applications dans le domaine électronique*, Thèse de doctorat, Université d'Oran 1, 2016.

- [43] N. Khelloul, Etude structurale et vibrationnelle du composé thiazolique C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>NCl, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2017.
- [44] K-W. Chen, C-W. Huang, S-Y. Lin, Y-H. Liu, T. Chatterjee, W-Y. Hung, S-W. Liu, K-T. Wonga, Merocyanines for vacuum-deposited small-molecule organic solar cells, *Organic Electronics*. 26 (2015) 319–326.
- [45] D. Gao, A. Li, L. Guan, X. Zhang, L.Y. Wang, Solvent-dependent ratiometric fluorescent merocyanine dyes: Spectral properties, interaction with BSA as well as biological applications, *Dyes And Pigments*. 129 (2016) 163-173.
- [46] N. T. Kalyani, H. Swart, S. J. Dhoble, Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs), Woodhead Publishing, 2017, 39-64.
- [47] M. Subbaiah, R. Sekar, E. Palani, A. Sambandam, One-pot synthesis of metal free organic dyes containing different acceptor moieties for fabrication of dye-sensitized solar cells, *Tetrahedron Letters*. 54 (2013) 3132–3136.
- [48] S. Manoharan, J. J. Wu, S. Anandan, Synthesis of cyanovinyl thiophene with different acceptor containing organic dyes towards high efficient dye sensitized solar cells, *Dyes and Pigments*. 133 (2016) 222-231.
- [49] C. Chen, X. Yang, M. Cheng, F. Zhang, J. Zhao, L. Sun, Efficient Panchromatic Organic Sensitizers with Dihydrothiazole Derivative as  $\pi$ -Bridge for Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 5 (2013) 10960–10965.
- [50] M. D. Altıntop, Z. A. Kaplancıklı, G. A. Çiftçi, R. Demirel, Synthesis and biological evaluation of thiazoline derivatives as new antimicrobial and anticancer agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 74 (2014) 264-277.
- [51] M. A. Migahed, A. M. Al-Sabagh, E.A. Khamis, M.Abd-EL-Raouf, E. G. Zaki, Antimicrobial Activity and Quantum Chemical Calculations of Pyrazol-2,3-Dihydrothiazole Sugar Derivatives, *Chemistry and Materials Research*. 6 (2014) 46-54.
- [52] K.M. Amin, D.E.A. Rahman, Y.A. Al-Eryani. Synthesis and preliminary evaluation of some substituted coumarins as anticonvulsant agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 16 (2008) 5377-5388.

- [53] K.M Dawood, H.A Gawad, E.A Rageb, M Ellithey, H.A. Mohamed. Synthesis, anticonvulsant, and anti-inflammatory evaluation of some new benzotriazole and benzofuran-based heterocycles, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 14 (2006) 3672–3680.
- [54] E. Gulsory, N.U. Guzeldemirci, Synthesis and primary cytotoxicity evaluation of new imidazo [2,1-b] thiazole derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 42 (2007) 320-326.
- [55] Z.Y. Liu, Y.M. Wang, Z.R Li, J.D Jiang, D.W Boykin. Synthesis and anticancer activity of novel 3,4-diarylthiazol-2(3H)-ones (imines). *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 19 (2009) 5661-5664.
- [56] G. Turan-Zitouni, A. Ozdemir, Z.A Kaplancikli. Synthesis and antiviral activity of some (3,4-diaryl-3H-thiazole-2-ylidene) pyrimidin-2-yl amine derivatives. *Phosphorus Sulphur and Silicon*. 186 (2011) 233–239.
- [57] M. Masuda, O. Yamamoto, M. Fujii, T. Ohgami, A. Moritomo, T. Kontani, S. Kageyama, M. Ohta, Regioselective alkylation of thiazolyl sulfonamides: direct and efficient synthesis of 3-alkylthiazolidene derivatives. *Synthetic Communications*. 35 (2005) 2305–2316.
- [58] B.S. Holla, K.V. Malini, B.S. Rao, B.K. Sarojini, N.S. Kumari. Synthesis of some new 2, 4- disubstituted thiazoles as possible antibacterial and anti-inflammatory agent, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 38 (2003) 313-318.
- [59] S.A.F. Rostom, I.M. El-Ashmawy, H.A. Abd El Razik, M.H. Badr, H.M.A. Ashour, Design and synthesis of some thiazolyl and thiadiazolyl derivatives of antipyrine as potential non-acidic anti-inflammatory, analgesic and antimicrobial agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 17 (2009) 882-895.
- [60] R. Varala, *Scope of Selective Heterocycles from Organic and Pharmaceutical Perspective*, InTechOpen; London, UK, 2016, 49-64.
- [61] L.L. Xu, C.J. Zheng, L.P. Sun, J. Miao, H.R. Piao. Synthesis of novel 1,3-diaryl pyrazole derivatives bearing rhodanine-3-fatty acid moieties as potential antibacterial. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 48 (2012) 174–178.

- [62] J. Miao, C. Zheng, L. Sun, M. Song, L. Xu, H. Piao. Synthesis and potential antibacterial activity of new rhodanine-3-acetic acid derivatives. *Medicinal Chemistry Research*. 22 (2013) 4125–4132.
- [63] K. Chauhan, M. Sharma, P. Singh, V. Kumar, P.K. Shukla, M.I. Siddiqi, P.M.S. Chauhan. Discovery of a new class of dithiocarbamates and rhodanine scaffold as potent antifungal agent: synthesis, biology and molecular docking. *Medicinal Chemistry Communications*. 3 (2012) 1104–1110.
- [64] M.G. Orchard, J.C. Neuss, C.M. Galley, A. Carr, D.W. Porter, P. Smith, D.I. Scopes, D. Haydon, K. Vousden, C.R. Stubberfield, K. Young, M. Page. Rhodanine-3-acetic acid derivatives as inhibitors of fungal protein mannosyl transferase 1 (PMT1). *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 14 (2004) 3975–3978.
- [65] W. Li, X. Zhai, Z. Zhong, G. Li, Y. Pu, P. Gong. Design, Synthesis and Evaluation of Novel Rhodanine-containing Sorafenib Analogs as Potential Antitumor Agents, *Archiv der Pharmazie – Chemistry in Life Sciences*. 344 (2011) 349–357.
- [66] G. Min, S.K. Lee, H.N. Kim, Y.M. Han, R.H. Lee, D.G. Jeong, D.C. Han, B.M. Kwon. Rhodanine-based PRL-3 inhibitors blocked the migration and invasion of metastatic cancer cells, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 23 (2013) 3769–3774.
- [67] S. Rajamaki, A. Innitzer, C. Falciani, C. Tintori, F. Christ, M. Witvrouw, Z. Debyser, S. Massa, M. Botta. Exploration of novel thiobarbituric acid-, rhodanine- and thiohydantoin-based HIV-1 integrase inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 19 (2009) 3615–3618.
- [68] S. Jiang, S.R. Tala, H. Lu, N.E. Abo-Dya, I. Avan, K. Gyanda, L. Lu, A.R. Katritzky, A.K. Debnath. Design, synthesis, and biological activity of novel 5-((arylfuran/1H-pyrrol-2-yl) methylene)-2-thioxo-3-(3-(trifluoromethyl) phenyl) thiazolidin-4-ones as HIV-1 Fusion Inhibitors Targeting gp41. *Journal of Medicinal Chemistry*. 54 (2011) 572–579.
- [69] N. S. Cutshall, C. O'Day, M. Prezhdo. Rhodanine derivatives as inhibitors of JSP-1. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 15 (2005) 3374–3379.
- [70] M.W. Irvine, G.L. Patrick, J. Kewney, S.F. Hastings, S.J. MacKenzie. Rhodanine derivatives as novel inhibitors of PDE4. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 18 (2008) 2032–2037.

- [71] K. Omar, A. Geronikaki, P. Zoumpoulakis, C. Camoutsis, M. Sokovic, A. Ciric, J. Glamoclija, Novel 4-thiazolidinone derivatives as potential antifungal and antibacterial drugs, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 18 (2010) 426–432.
- [72] Y. Ali, M. S. Alam, H. Hamid, A. Husain, A. Dhulap, S. Bano, C. Kharbanda, Novel 2,4-dichlorophenoxy acetic acid substituted thiazolidin-4-ones as anti-inflammatory agents: Design, synthesis and biological screening, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 27 (2017)1017-1025.
- [73] R. Ottana, R. Maccari, M.L. Barreca, G. Bruno, A. Rotondo, A. Rossi, G. Chiricosta, R. Di-Paola, L. Sautebin, S. Cuzzocrea, M.G. Vigorita, 5-Arylidene-2-imino-4 thiazolidinones: Design and synthesis of novel anti-inflammatory agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 13 (2005) 4243–4252.
- [74] A. Mital, D. Murugesan, M. Kaiser, C. Yeates, I. H. Gilbert, Discovery and optimisation studies of antimalarial phenotypic hits, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 103 (2015) 530-538.
- [75] F. Rahim, K. Zaman, H. Ullah, M. Taha, A. Wadood, M. T. Javed, W. Rehman, M. Ashraf, R. Uddin, I. uddin, H. Asghar, A. A. Khan, K. M. Khan, Synthesis of 4-Thiazolidinone Analogs as Potent in Vitro Anti-urease Agents, *Bioorganic Chemistry*. 63 (2015) 123-131.
- [76] V. A. Barbosa, P. Baréa, R. S. Mazia, T. Ueda-Nakamura, W. Ferreira da Costa, M. A. Foglio, A. Lucia T. G. Ruiz, J.E.d. Carvalho, D. B. V. Costa, C. V. Nakamura, M. H. Sarragiotto, Synthesis and evaluation of novel hybrids  $\beta$ -carboline-4-thiazolidinones as potential antitumor and antiviral agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 124 (2016) 1093-1104.
- [77] D. Kaminsky, G. J.M. d. Hartog, M. Wojtyra, M. Lelyukh, A. Gzella, A. Bast, R. Lesyk, Antifibrotic and anticancer action of 5-ene amino/iminothiazolidinones, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 112(2016) 180-195.
- [78] K. Appalanaidu, R. Kotcherlakota, T.L. Dadmal, V.S. Bollu, R.M. Kumbhare, C.R. Patra, Synthesis and biological evaluation of novel 2-imino-4- thiazolidinone derivatives as potent anti-cancer agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 26 (2016) 5361–5368.

- [79] M, Rashid, A, Husain, M, Shaharyar, R, Mishra, A, Hussain, O, Afzal, Design and Synthesis of Pyrimidine Molecules Endowed with Thiazolidin-4-one as New Anticancer agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 83 (2014) 630-645.
- [80] A. H. Abdelazeem, A. M. Gouda, H. A. Omar, M. F. Tolba, Design, synthesis and biological evaluation of novel diphenylthiazole-based cyclooxygenase inhibitors as potential anticancer agents, *Bioorganic Chemistry* 57 (2014) 132–141.
- [81] İ. Küçükgülzel, G. Satılmış, K.R. Gurukumar, A. Basu, E. Tatar, D. B. Nichols, T. T. Talele, N. Kaushik-Basu, 2-Heteroaryl-imino-5-arylidene-4-thiazolidinones as a new class of non-nucleoside inhibitors of HCV NS5B polymerase, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 69 (2013) 931-941.
- [82] M. Arfeen, S. Bhagat, R. Patel, S. Prasad, I. Roy, A. K. Chakraborti, P. V. Bharatam, Design, synthesis and biological evaluation of 5-benzylidene-2-iminothiazolidin-4-ones as selective GSK-3 $\beta$  inhibitors, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 121 (2016) 727-736.
- [83] P. Eleftheriou, A. Geronikaki, D. Hadjipavlou-Litina, P. Vicini, O. Filz, D. Filimonov, V. Poroikov, S. S. Chaudhaery, K. K. Roy, A. K. Saxena, Fragment - based design, docking, synthesis, biological evaluation and structureactivity relationships of 2-benzo/benzisothiazolimino - 5 - aryliden - 4 - thiazolidinones as cyclooxygenase/lipoxygenase inhibitors, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 47 (2012) 111-124.
- [84] R. Ottanà, P. Paoli, A. Naß, G. Lori, V. Cardile, I. Adornato, A. Rotondo, A. C. E. Graziano, G. Wolber, R. Maccari, Discovery of 4-[(5-arylidene-4-oxothiazolidin-3-yl)methyl] benzoic acid derivatives active as novel potent allosteric inhibitors of protein tyrosine phosphatase 1B: In silico studies and in vitro evaluation as insulinomimetic and anti-inflammatory agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 127 (2017) 840-858.
- [85] S. M. Gomha, M. M. Abdulla, S. M. Abou-Seri, Identification of novel aminothiazole and aminothiadiazole conjugated cyanopyridines as selective CHK1 inhibitors, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 92 (2015) 459-470.
- [86] K. Czifrák, A. Páhi, S. Deák, A. Kiss-Szikszai, K. E. Kövér, T. Docsa, P. Gergely, K. Alexacou, M. Papakonstantinou, D. D. Leonidas, S. E. Zographos, E. D. Chrysina, L. Somsák, Glucopyranosylidene -spiro- iminothiazolidinone, a new bicyclic ring system:

Synthesis, derivatization, and evaluation for inhibition of glycogen phosphorylase by enzyme kinetic and crystallographic methods, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 22 (2014) 4028–4041.

[87] S. Huber-Villaume, G. Revelant, E. Sibille, S. Philippet, A. Morabito, S. Dunand, P. Chaimbault, D. Bagrel, G. Kirsch, S. Hesse, H. Schohn, 2-(Thienothiazolylimino)-1,3-thiazolidin-4-ones inhibit cell division cycle 25 A phosphatase, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 24 (2016) 2920-2928.

[88] N. Abbas, S. Zaib, S. M. Bakht, A. Ibrar, I. Khan, S. Batool, A. Saeed, J. Iqbal, Symmetrical aryl linked bis-iminothiazolidinones as new chemical entities for the inhibition of monoamine oxidases: Synthesis, in vitro biological evaluation and molecular modelling analysis, *Bioorganic Chemistry*. 70 (2017) 17-26.

[89] S. Mahmood, A. Saeed, S. Bua, A. Nocentini, P. Gratteri, C. T. Supuran, Synthesis, biological evaluation and computational studies of novel iminothiazolidinone benzenesulfonamides as potent carbonic anhydrase II and IX inhibitors, *Bioorganic Chemistry*. 77 (2018) 381-386.

[90] K. Takashashi, K. Tsuji, K. Imoto, T. Yamaguchi, T. Komura, K. Murata, Enhanced photocurrent by Schottky-barrier solar cell composed of regioregular polythiophene with merocyanine dye, *Synthetic Metals*. 130 (2002) 177-183.

[91] S. Higashijima, H. Miura, T. Fujita, Y. Kubota, K. Funabiki, T. Yoshida, M. Matsui, Highly efficient new indoline dye having strong electron-withdrawing group for zinc oxide dye-sensitized solar cell, *Tetrahedron*. 67 (2011) 6289-6293.

[92] X. Qian, R. Yan, Y. Hang, Y. Lv, L. Zheng, C. Xu, L. Hou, Indeno[1,2-b] indole-based organic dyes with different acceptor groups for dyesensitized solar cells, *Dyes and Pigments*. 139 (2017) 274-282.

[93] A.S. Yapi, L. Toumi, Y. Lare, G.M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Djafri, M. Morsli, A. Khelil, M.A. Del Valle, J-C. Bernède, On the influence of the exciton-blocking layer on the organic multilayer cells properties, *The European Physical Journal Applied Physics*. 50 (2010) 30403–30411.

[94] K-W Chen, C-W Huang, S-Y Lin, Y-H Liu, T. Chatterjee, W-Y Hung, S-W Liu, K-T. Wonga, Merocyanines for vacuum-deposited small-molecule organic solar cells, *Organic Electronics* 26 (2015) 319–326.

[95] K. Kato, H. Tsuruta, T. Ebe, K. Shinbo, F. Kaneko, T. Wakamatsu, Enhancement of optical absorption and photocurrents in solar cells of merocyanine Langmuir–Blodgett films utilizing surface plasmon excitations, *Materials Science and Engineering C*. 22 (2002) 251–256.

# *Chapitre II*

**Techniques d'analyse  
physicochimiques : rappels et  
concepts de base**

## II.1. Introduction

L'identification spectrométrique des matériaux est une méthode d'analyse spectrale qui est largement utilisée pour étudier la structure des nouveaux matériaux fonctionnels. Cette méthode s'appuie sur des techniques d'analyse physicochimiques parmi lesquelles la diffraction de rayons X et les méthodes spectroscopiques : infrarouge, UV-Visible et RMN.

L'analyse par la diffraction de rayons X sur poudre est entièrement utilisée pour : [1]

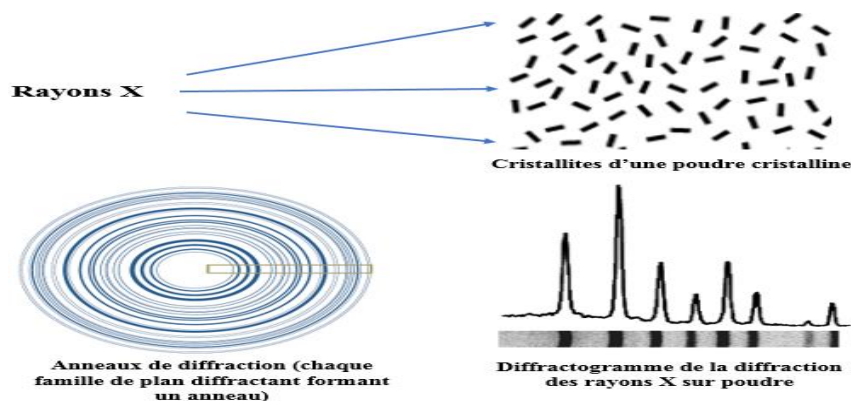
- Découvrir la présence d'un éventuel désordre structural,
- Identifier des phases cristallines,
- Trouver les paramètres cristallins ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ), le groupe d'espace, les positions atomiques...

Tandis que les méthodes spectroscopiques sont utilisées pour fournir des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules inclus dans un matériau. [2]

## II.2. Diffraction de rayons X sur poudre

### II.2.1. Technique expérimentale de la diffraction de rayons X sur poudre

L'acquisition d'un diffractogramme de poudre est basé essentiellement sur le phénomène des interférences constructives, qui résultent de l'interaction d'un rayonnement X monochromatique avec un échantillon sous forme poudre. Cette poudre consiste d'un ensemble de cristallites (monocristaux) ayant une orientation aléatoire (figure II.1). [3]



**Figure II.1.** Obtention d'un diffractogramme de poudre

Cette technique expérimentale est effectuée d'une manière automatisée à l'aide d'un système informatique relié à un diffractomètre équipé d'un générateur de rayons X, un monochromateur, un système de fentes, un porte échantillon et un détecteur de rayons X (figure II.2).



**Figure II.2.** Diffractomètre de diffraction X sur poudre

Les diffractomètres de poudre se différencient principalement selon le montage d'appareillage. Certains sont fonctionnés en géométrie Debye Scherrer ou l'échantillon est déposé dans un tube capillaire pour travailler en transmission, et d'autres fonctionnent en géométrie Bragg Brentano ou l'échantillon est disposé sur un porte échantillon pour travailler en réflexion. [4]

La diffractométrie de rayons X selon le montage de Bragg Brentano est décrite par une géométrie circulaire. Le porte échantillon est situé au centre du cercle tandis que le générateur de rayons X et le détecteur sont placés sur le cercle du diffractomètre. Cette configuration a la possibilité de deux modes de fonctionnement (figure II.3) : [5]

- Mode  $\theta$ - $\theta$  : l'échantillon est immobile par contre la source de rayons X et le détecteur tournent de manière symétrique.
- Mode  $\theta$ - $2\theta$  : la source de rayons X est figée et si l'échantillon se déplace par un angle  $\theta$ , le détecteur tourne d'un angle  $2\theta$ .

Cependant, la diffractométrie de rayons X selon le montage de Debye Scherrer consiste à fixer l'échantillon sur l'axe d'une enceinte cylindrique appelée la chambre de Debye Scherrer. Dans ce cas, le détecteur tourne sur l'arc de cette enceinte autour de l'échantillon pour faire un balayage de  $2\theta$  par rapport au faisceau incident (figure II.4). [6]

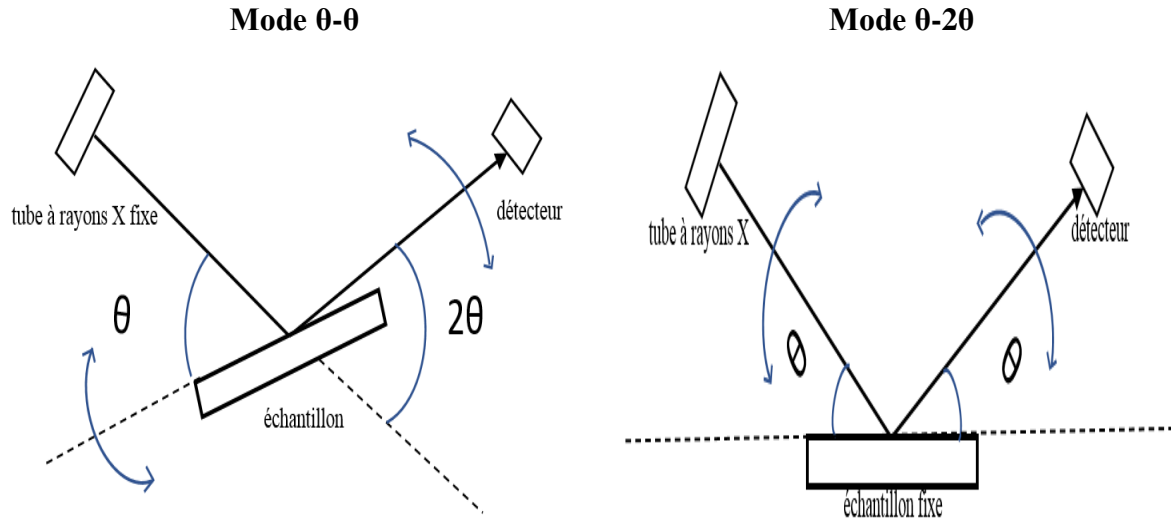


Figure II.3. Montage expérimental en géométrie Bragg Brentano

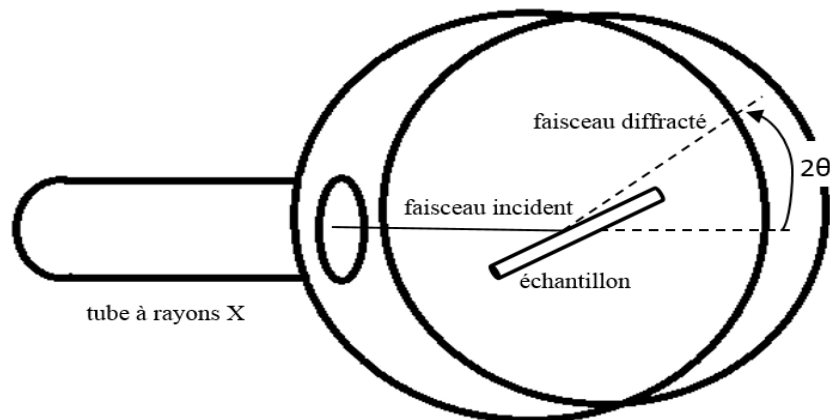


Figure II.4. Montage expérimental en géométrie de Debye-scherrer

Quel que soit le type de montage utilisé, L'échantillon doit être caractérisé par une structure périodique ordonnée, construite d'un ensemble de plans atomiques distants d'une longueur  $d_{hkl}$ . Cette distance interréticulaire soit de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de rayons X auquel l'échantillon est soumis. Dans ce cas, une partie de la lumière est réfléchi par le premier plan atomique tandis qu'une autre partie de cette lumière poursuit son trajet pour se réfléchir sur le plan atomique suivant et ainsi de suite...

Le rayonnement diffracté s'est révélé par des taches lumineuses intenses créer par la superposition des ondes électromagnétiques réfléchies sur les différents plans réticulaires successifs. Les angles sous lesquels elles sont réfléchis, sont proportionnels aux distances interréticulaires séparant les plans atomiques (figure II.5).

Géométriquement, il a été montré que la différence de marche entre deux ondes réfléchissantes par deux plans successifs est de l'ordre de  $2d\sin\theta$ . Et d'après la condition de diffraction de Bragg, cette différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde de rayons X. cela est traduit par la loi suivante : [7]

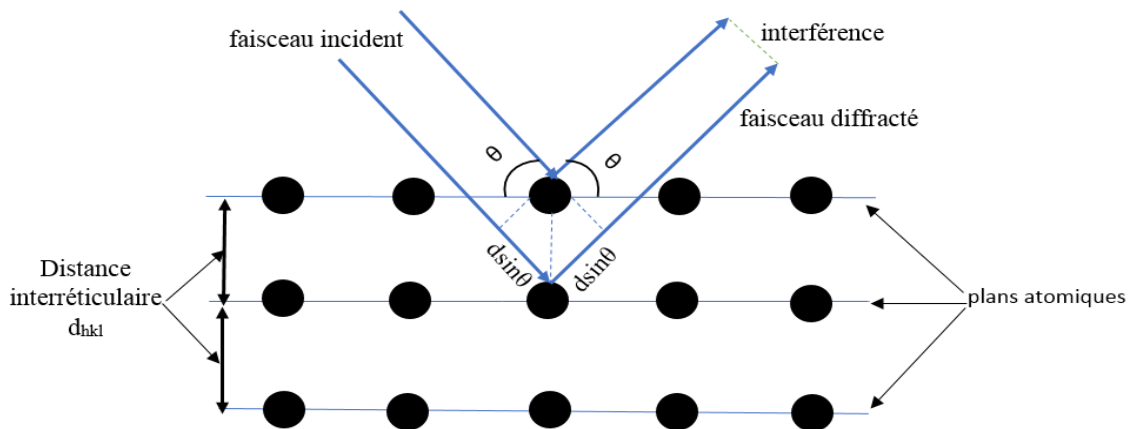
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$d$  : est la distance interréticulaire, distance entre deux plans atomiques.

$\theta$  : est le demi angle de déviation, la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur.

$n$  : est l'ordre de diffraction.



$\lambda$  : est la longueur d'onde de rayons X.

**Figure II.5.** Schéma descriptif de la loi de Bragg

La diffractométrie de rayons X est gérée à partir d'un pilotage extérieur à l'aide d'un ordinateur de commande qui permet de :

- Déterminer les valeurs des paramètres de puissance de générateur de rayons X (la tension ainsi que l'intensité de l'anticathode).
- Positionner le spectromètre à un certain angle délivré entre l'anticathode et le plan de l'échantillon, cet angle est considéré comme l'angle d'incidence de rayonnement X.
- Régler la vitesse de balayage  $\theta$  en °/mn ainsi que le domaine de balayage (angle de départ-angle de fin).

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

### **II.2.2. Diffractogramme de diffraction X sur poudre**

Un diffractogramme de poudre est une empreinte digitale qui permet de fournir des informations spécifiques sert à déterminer la structure d'un matériau cristallin. Ce diagramme à deux dimensions est représenté sous forme d'une succession de pics d'intensités mesurées en fonction des angles de diffraction  $2\theta$ .

Les paramètres essentiels contenus dans un diffractogramme de poudre sont :

- **La position des pics de diffraction**

La connaissance de la position des pics de diffraction est une étape préliminaire indispensable pour trouver les paramètres de maille cristalline, le type de réseau cristallin et le groupe d'espace. Cette grandeur est mesurée directement sur le diffractogramme de diffraction de poudre, et par l'intermédiaire de l'équation de Bragg tous les paramètres cristallographiques indiqués ci-dessus peuvent être obtenus, ceux-ci pour décrire une structure cristalline analysée.

- **L'intensité des pics de diffraction**

L'intensité de rayons X diffractés comporte les informations essentielles pour déterminer : la nature des éléments chimiques, l'arrangement structurale, le positionnement atomique ou moléculaire dans la maille cristalline et les facteurs de déplacement atomiques (isotropes ou anisotropes). Cela peut s'effectuer moyennant d'un paramètre principal dans la théorie de la diffractométrie de rayons X, ce paramètre s'appelle le facteur de structure  $F_{hkl}$ . [8]

Pour chaque pic de diffraction le carré du module du facteur de structure est proportionnel à l'intensité intégrée de rayonnement X diffracté, c'est-à-dire, l'aire sous la courbe  $I(\theta)$  ou l'aire en dessous d'un pic de diffraction. Cela s'exprime sous la forme suivante :

$$I_{hkl} = cste|F^2| \quad (\text{II.2})$$

- **Profil des pics de diffraction**

Le profil de pics de diffraction est la représentation graphique de la répartition des pics de diffraction. La forme du profil correspond à une fonction mathématique  $I(\theta)$  déterminée à partir des mesures expérimentales des intensités de rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. Cette fonction dépend principalement par des paramètres accordés au montage expérimental du diffractomètre et par les caractéristiques de l'échantillon poudre analysé. [9]

- **Fond continu**

Le fond continu ou ce qu'on appelle le bruit de fond, c'est la lumière parasites résultée dans le diffractogramme de poudre. Elle est due principalement au montage expérimental et aux composantes de l'échantillon étudié, elle relève par exemple s'il y a une présence d'une partie amorphe dans l'échantillon étudié. Le bruit de fond est considéré comme une caractéristique inévitable représentée dans un diagramme de poudre et cela malgré les véritables précautions prises que ce soit au niveau de l'instrumentation ou au sein de l'échantillon pour le minimiser afin d'avoir un diffractogramme de meilleure qualité lorsque l'objectif est la résolution structurale. [7]

### **II.2.3. Détermination structurale à partir d'un diffractogramme de poudre**

L'exploitation des données brutes acquies par la diffractométrie de rayons X pour déterminer la structure cristalline d'un nouveau matériau, consiste à :

- Chercher les dimensions de l'entité de base, qu'on appelle la maille élémentaire, à partir de laquelle le réseau cristallin est construit.
- Trouver les éléments de symétrie de la maille cristalline (groupe d'espace).
- Déterminer la position, l'orientation et la conformation des molécules contenues dans la maille cristalline.

Ces résultats sont obtenus à partir de l'analyse quantitative d'un diffractogramme de poudre en suivant les étapes suivantes :

- **Indexation**

Indexer un diffractogramme de poudre, cela veut dire chercher les dimensions de la maille cristalline tridimensionnelle en utilisant des informations unidimensionnelles (angles de diffraction) contenues dans un diffractogramme de poudre. La première chose à faire est

de déterminer les positions angulaires des pics de diffraction que ce soit manuellement ou en utilisant un programme par l'option de recherche de pics (peak-search). Ces angles de diffraction permettent de déduire les distances interréticulaires à partir de lesquelles on peut déterminer les indices de Miller des plans réticulaire ( $h, k, l$ ) ainsi que les paramètres de maille cristalline ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) en utilisant la relation suivante : [10]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{v^2} [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hkabc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2kla^2bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlab^2c(\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)] \quad (\text{II.3})$$

Cette indexation peut être effectuée manuellement que pour un système cubique [4]. Pour les autres systèmes cristallins, cette opération se fait logiciellement de manière automatique à l'aide des programmes cristallographiques (ITO [11], N-TREOR [12], DICVOL [13], MC MAILLE [14] ...) qui traitent les données des angles de diffraction et proposent les réseaux cristallins possibles. Les structures proposées sont classées dans un ordre décroissant selon les valeurs des figures de mérite ( $M_N$  et  $F_N$ ) qui considèrent comme des critères de qualité des mailles cristallines obtenues.

La figure de mérite de De Wolff [15] est donnée par :

$$M_N = \frac{Q_N}{2\bar{\varepsilon}N_N} \quad (\text{II.4})$$

$Q_N$  est la valeur de  $Q$  de la  $N^{\text{ième}}$  pic observé. La valeur de la grandeur  $Q$  est calculée par :

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = \frac{2\pi}{d} \quad (\text{II.5})$$

$N_N$  est le nombre de valeurs de  $Q$  calculées jusqu'à  $Q_N$  et  $\bar{\varepsilon}$  est la valeur absolue de l'écart moyen entre  $Q$  calculé et  $Q$  observé.

La figure de mérite de Smith et al [16] est donnée par :

$$F_N = \frac{1}{|\Delta 2\theta|} \frac{N}{N_{\text{poss}}} \quad (\text{II.6})$$

Où  $|\Delta 2\theta|$  est la valeur absolue de l'écart moyen entre les valeurs observées et calculées de  $2\theta$  et  $N_{\text{poss}}$  est le nombre de raies possibles jusqu'à la  $N^{\text{ième}}$  observée.

- **Groupe d'espace**

Chercher un groupe d'espace, cela veut dire trouver les opérations de symétrie qui permettent de générer l'arrangement atomique dans une maille cristalline. Cela se fait en examinant les extinctions systématiques (réflexions d'intensité nulle) pour certaines familles de plans réticulaires  $(h, k, l)$  déterminées à partir des positions angulaires de rayons X diffractés contenue dans un diffractogramme de poudre.

Cependant, la déduction du groupe d'espace est l'étape la plus délicate durant la résolution structurale. Pour cela des algorithmes ont été déposés pour suggérer des groupes d'espace convenables à une structure proposée. Parmi lesquels l'algorithme implémenté dans le logiciel EXPO qui est utilisé dans notre manuscrite. Cet algorithme a été prouvé une grande efficacité dans la détermination du groupe d'espace à partir des données expérimentales de plusieurs matériaux cristallins. Il est basé sur une procédure probabiliste en utilisant les statistiques des intensités normalisées (extraites par la méthode de Le Bail et normalisées par la méthode de Wilson) pour calculer la probabilité de la compatibilité de chaque groupe d'espace suggéré avec le réseau cristallin proposé lors de l'indexation. Et dans la plupart des cas le groupe d'espace correcte a la plus grande valeur de probabilité. Cet algorithme est entièrement automatique, il procède selon la méthode essai-erreur pour déterminer les groupes d'espace appropriés, en prenant en considération que pour chaque réseau cristallin, il existe une condition des extinctions systématiques à l'exception du mode primitif qui ne présente aucune condition d'extinction. [17-19]

- **Résolution structurale**

La résolution structurale, c'est la recherche du modèle structural à partir des données expérimentales, notamment les intensités obtenues par la diffractométrie de rayons X. Pour cela, cette étape exige des mesures précises sur les intensités des réflexions permises et sur les paramètres de profil de pics de diffraction. En plus, elle nécessite d'avoir des connaissances préalables sur : les dimensions et la multiplicité de la maille cristalline, la nature et la composition des espèces chimiques contenues dans la maille cristalline et le groupe d'espace convenable. Une fois ces données sont disponibles, il devient possible de déterminer les positions atomiques à l'intérieure de la maille cristalline. Plusieurs méthodes ont été élaborées pour résoudre des structures à partir des échantillons sous forme poudre, à titre d'exemple : la méthode de Patterson [20], les méthodes directes [21-22], les méthodes de l'espace direct [23], la méthode d'entropie maximum [24] ...

De notre côté, nous avons employé les méthodes directes en utilisant le logiciel EXPO 2014. [25] Ces méthodes sont précédées toujours par quelques procédures préliminaires nécessaires, qui comprennent :

- L'extraction des intensités intégrées des pics de diffraction par une décomposition du diagramme de poudre en utilisant la méthode de Le Bail. [26]
- La normalisation des intensités intégrées en utilisant la méthode de Wilson. [27]

Ces deux procédures permettent de fournir une liste des facteurs de structure à travers lesquels on peut chercher le modèle structural par les méthodes directes.

Les méthodes directes consistent à estimer les phases (transformée de fourrier de la densité électronique) à partir des amplitudes des facteurs de structure normalisés [28-29], elles sont appliquées spécialement dans les cas où tous les atomes d'une molécule ont un nombre voisin d'électrons, autrement dit, un facteur de diffusion comparable (le cas des matériaux organiques par exemple). Ces méthodes ont été récompensées par un prix Nobel en 1985 donné au mathématicien Herbert Aaron Hauptman et le physicien-chimiste Jerome Karle Grace à leurs réussites de trouver une solution au problème de phase tridimensionnel. [30]

- **Affinement Rietveld**

L'affinement Rietveld, [31-32] c'est l'ajustement autant que possible d'un diffractogramme simulé construit par le modèle structural établi par les trois étapes précédentes à un diffractogramme expérimental obtenue par les données de la diffraction de rayons X sur poudre. Cette méthode est inventée par le cristallographe Hugo Rietveld, elle consiste à affiner les différents paramètres de profil ainsi que les paramètres structuraux en ajustant le profil de pics de diffraction d'un diffractogramme simulé par rapport à un profil expérimental. L'ajustement est basé sur la méthode des moindres carrés qui permet de minimiser l'écart quadratique entre le profil calculé et le profil expérimental, en suivant un algorithme d'ajustement paramétrique évalué selon des facteurs de fiabilités.

En pratique, pour accéder à des bons résultats et pour converger vers la solution structurale réelle à partir de l'affinement Rietveld, il faudrait respecter les deux principales conditions suivantes : [33]

- L'ajustement paramétrique doit être traité de manière successive et non pas de manière simultanée.
- Les étapes de l'affinement doivent être effectuées selon l'ordre suivant :
  - Affinement de facteur d'échelle ;
  - Affinement de décalage du zéro du détecteur ;
  - Affinement des constantes du polynôme du bruit de fond ;
  - Affinement des paramètres de maille cristalline ;
  - Affinement des positions atomiques ;
  - Affinement de déplacement atomique ;
  - Affinement des paramètres de fonction de profil et d'asymétrie ;
  - Affinement des facteurs d'occupation atomique ;
  - Affinement des paramètres thermiques isotropes ;
  - Affinement des paramètres thermiques anisotropes.

La fiabilité du modèle structural affiné est affirmée, d'un côté, par les facteurs de fiabilité et, d'autre côté, par la courbe montrant l'écart entre le diagramme expérimental et le diagramme simulé.

#### **II.2.4. Outils mathématiques d'ajustement d'un diffractogramme simulé à un diffractogramme expérimental**

L'origine d'un diffractogramme expérimental revient à une liste de collection des intensités de rayons X diffractés dans un domaine angulaire régulier, et fixé au début de l'expérience de la diffractométrie de rayons X. Ce diffractogramme expérimental permet de prévoir les fonctions mathématiques convenables pour reconstruire un autre diffractogramme appelé diffractogramme simulé.

Les paramètres principaux qui peuvent être modélisés à l'aide des fonctions mathématiques pour calculer cet diffractogramme simulé sont :

- **La forme de profil de diffraction**

Généralement, tous les diffractogrammes expérimentaux ont la même allure auquel les profils des pics de diffraction possèdent la forme des courbes en cloche. Pour cela, des fonctions gaussienne ou Lorentzienne ont été utilisées pour la description analytique de tel type de profil. Il existe d'autres types de fonction mathématique qui ont été élaborées pour décrire la forme du profil de diffraction. Ces fonctions sont dérivées à partir des deux fonctions précédentes (Voigt, Pseudo-Voigt, Pearson VII). [34] La forme analytique de ces

fonctions est mentionnée dans le tableau II.1. La modélisation de profil de pics de diffraction exige l'exploitation de l'une de ces fonctions analytiques. [4]

**Tableau II.1.** Fonctions mathématiques communément utilisées pour modéliser le profil de diffraction

Fonctions	Expressions mathématiques
Gaussienne (G)	$G(2\theta) = \frac{2}{FWHM} \left[ \frac{\ln(2)}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{4\ln(2)}{FWHM^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right]$ (II.7)
Lorentzienne (L)	$L(2\theta) = \frac{2}{\pi FWHM} \left[ 1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{FWHM^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right]^{-1}$ (II.8)
Voigt (V)	$V(2\theta) = G(2\theta) * L(2\theta)$ (II.9)
Pseudo-Voigt (pV)	$pV(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta)G(2\theta)$ (II.10)
Pearson VII (P)	$P VII(2\theta) = \frac{2\sqrt{m} \left( \frac{1}{2m-1} \right)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{m-0.5} \sqrt{\pi FWHM}} \left[ 1 + 4 \left( \frac{1}{2m} - 1 \right) \frac{(2\theta - 2\theta_{hkl})^2}{FWHM^2} \right]^{-m}$ (II.11)

*FWHM* est la largeur à mi-hauteur de la raie de la diffraction,  $2\theta_{hkl}$  est l'angle de diffraction de la raie *hkl*,  $\eta$  et  $m$  définissent la proportion de chacune des fonctions entre les limites d'un caractère totalement gaussien ( $\eta = 0$  et  $m = 0$ ) à un caractère entièrement Lorentzien ( $\eta = 1$  et  $m = 1$ ) [33]

- **L'intensité intégrée**

L'intensité d'une réflexion (*h k l*) s'exprime par : [4]

$$I_{hkl} = \left( \frac{I_0 \lambda^3 l_S}{64\pi R} \right) \frac{1}{\mu} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} \right)^2 \frac{j_{hkl}}{V_C^2} [L] [P] |F_{hkl}|^2 \quad (II.12)$$

Avec :

- $I_0$  est l'intensité du faisceau incident ;
- $\lambda$  sa longueur d'onde ;
- $l_S$  est la hauteur de la fente du détecteur (perpendiculaire au plan d'incidence), c'est-à-dire la longueur du cône de diffraction mesuré par le détecteur ;
- $R$  est la distance échantillon-détecteur ;
- $\mu$  est le coefficient linéaire d'absorption ;
- $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} = R_0$  est le rayon classique de l'électron ou  $e$  est la charge et  $m$  la masse de

l'électron,  $c$  la vitesse de la lumière, et  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide ;

- $j_{hkl}$  est la multiplicité de la réflexion (h k l) ou h,k,l sont ses indices de Miller ;
- $V_C$  est le volume de la maille ;
- $[L]$  est le facteur de Lorentz  $\left(L = \frac{1}{\sin \theta_{hkl} \sin 2\theta_{hkl}}\right)$  ;
- $[P]$  est le facteur de polarisation  $P = \frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta_{hkl}}{1 + \cos^2 2\theta_M}$  dans le cas d'utilisation d'un monochromateur sur une source de rayons X classique ( $\theta_M$  est l'angle de réflexion de Bragg du monochromateur) ;
- $F_{hkl}$  est le facteur de structure de la réflexion (h k l)

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{maille} f_j \exp\left[-\frac{B_j \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}\right] \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (\text{II.13})$$

$x_j, y_j, z_j$  étant les coordonnées réduites de l'atome  $j$  dans la maille,  $f_j$  est le facteur de diffusion atomique de l'atome  $j$  ;

$\exp\left[-\frac{B_j \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}\right]$  est le facteur de Debye-Waller ou  $B_j = 8\pi^2 \mu_j^2$ ,  $\mu_j^2$  étant le déplacement quadratique moyen de l'atome  $j$  à la température considérée.

Le facteur de structure est en fait la transformée de Fourier de la densité électronique. Les maxima de cette densité électronique correspondent aux positions atomiques à l'intérieure de la maille cristalline.

Pour donner une expression plus simple de l'intensité, les termes constants à toutes les réflexions du diagramme peuvent être regroupés :

$$I_{hkl} = S j_{hkl} [L] [P] |F_{hkl}|^2 \quad (\text{II.14})$$

$S$  étant le facteur d'échelle qui est commun à toutes les réflexions d'une phase cristalline.

Pour chaque point  $2\theta_i$  du diagramme de poudre enregistré, cette intensité intégrée peut être calculée par :

$$Y(2\theta_i)_{calc} = B(2\theta_i) + \sum_j I_j P(2\theta_i - T_j)_j \quad (\text{II.15})$$

Où  $B(2\theta_i)$  est l'intensité du fond continu à la position  $2\theta_i$ ,  $I_j$  est l'intensité intégrée de la  $j^{\text{ième}}$  réflexion,  $T_j$  est la position du maximum du pic,  $P(2\theta_i)_j$  est la fonction de profil utilisée.

- **L'intensité du fond continu**

L'intensité du fond continu est décrite généralement par une fonction analytique polynomiale (Legendre ou Chebyshev), qui sert à modéliser le fond continu dans un diagramme simulé. Pour un angle  $2\theta_i$  du diagramme cette intensité est calculée par : [5]

$$B(2\theta_i) = \sum_{l=0}^n B_l \left( \frac{2\theta_i}{2\theta_p} - 1 \right)^l \quad (\text{II.16})$$

$2\theta_p$  est l'origine du polynôme du fond continu en  $2\theta$  que l'on fixe. (valeur initiale de  $2\theta$  pour le calcul du polynôme de fond continu).

$l$  est le degré de polynôme utilisé.

- **L'élargissement de pic de diffraction**

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est décrite par la loi de Caglioti donnée par : [35]

$$FWHM = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (\text{II.17})$$

$U, V, W$  sont des paramètres ajustables qui dépendent principalement de l'instrumentation.

Une fois le diffractogramme est calculé, il doit être ajusté par rapport au diffractogramme expérimental. Pour minimiser l'écart entre ces deux diffractogrammes, la méthode des moindres carrés est appliquée selon la fonction suivante : [36]

$$\Delta = \sum_i \omega_i [(y_{exp_i} - y_{calc_i})]^2 \quad (\text{II.18})$$

Avec  $y_{exp_i}$  est l'intensité expérimentale au point  $i$ ,  $y_{calc_i}$  est l'intensité calculée au point  $i$ .

$i$  est un nombre entier varie entre 1 et le nombre total de point mesurés

$\omega_i$  correspond à la pondération assignée à chaque intensité mesurée avec  $\omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$  ( $\sigma_i$  étant la variance assignée à l'intensité mesurée  $y_{exp_i}$ ).

Lors de la détermination structurale. L'ajustement d'un diagramme simulé par rapport à un diagramme expérimental se fait durant la méthode de Le Bail ainsi que la méthode de Rietveld. Ces deux méthodes sont successives et complémentaires : [37]

### **Méthode de Le Bail**

Cette méthode est utilisée dans l'étape de la détermination du groupe d'espace ainsi que l'étape de la résolution structurale :

- Dans l'étape du groupe d'espace, cette méthode consiste à extraire les intensités intégrées et les normaliser.
- Dans l'étape de la résolution structurale, cette méthode consiste, en plus de l'extraction et de la normalisation des intensités intégrées, à combiner ces deux opérations avec la méthode des moindres carrés pour ajuster le diagramme calculé par rapport au diagramme expérimental.

Pour extraire les intensités intégrées, le domaine angulaire du diagramme observé est décomposé en intervalle. Pour chaque intervalle, les intensités intégrées des pics de

diffraction sont calculées selon la relation (II.15) et normalisées par la méthode de Wilson sous la relation :

$$E_{hkl}^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{\sum f_j^2} \quad (\text{II.19})$$

Et durant cette étape, le programme va sélectionner automatiquement un pic de diffraction à partir de lequel toutes les variables des paramètres de profil sont extraites pour les utiliser avec les intensités intégrées pour calculer le diffractogramme simulé.

Une fois le diagramme est calculé, la minimisation de l'écart entre les intensités observées et les intensités calculées par la méthode des moindres carrés permet d'affiner les paramètres de maille, les coefficients du fond continu et les paramètres de profil. Par contre, dans le cas de la méthode de Rietveld d'autres paramètres seront affinés. C'est ce que nous allons entamer dans la partie suivante.

### **Méthode de Rietveld**

Dans cette méthode, le diagramme simulé est modélisé à partir des paramètres structuraux (coordonnées réduites ainsi que les paramètres de déplacements atomiques). Dans ce cas, l'affinement concerne non seulement les paramètres de profil et les paramètres de maille mais aussi les paramètres structuraux, en ajustant l'écart entre le diagramme simulé et le diagramme observé en utilisant la méthode des moindres carrés.

L'évaluation de la qualité de l'affinement d'un modèle structural est estimée par des facteurs de fiabilité qui sont disponibles dans les différents programmes cristallographiques. Ces facteurs sont des révélateurs de l'écart entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme calculé. Ils peuvent être classés en deux catégories :

- Ceux qui sont calculés pour chaque type d'affinement, dans ce cas, il y a une intervention des intensités de chaque point de mesure. Les deux principaux facteurs sont : facteurs de profil  $R_P$  et facteurs de profil pondéré  $R_{WP}$ .
- Ceux qui sont calculés uniquement pour les affinements des modèles structuraux, dans ce cas, il y a une intervention des intensités intégrées des réflexions de Bragg. Ces facteurs on ne les rencontrera que dans les dernières étapes de la détermination structurale, c'est-à-dire à partir du moment où l'on introduit les atomes dans la maille cristalline. Les deux principaux facteurs sont : facteur de Bragg  $R_B$  et facteur de structure  $R_F$ .

La qualité d'un modèle structural obtenu par l'affinement de Rietveld est basée sur de faibles valeurs des facteurs de reliabilité. Ces critères d'affinement sont donnés par les expressions suivantes :

#### Facteurs de profil

$$R_p = \frac{\sum_i^N |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i^N y_{iobs}} \quad (\text{II.20})$$

Où  $y_{iobs}$  et  $y_{icalc}$  sont respectivement les intensités observées et calculées de la  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme.

#### Facteurs de profil pondéré

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i^N \omega_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum_i^N \omega_i y_{iobs}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.21})$$

Où  $\omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$  est le poids associé à l'intensité  $y_i$  au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme et  $\sigma_i$  est la variance associée à l'observation  $y_i$ .

#### Facteur d'erreur statistique

$$R_{exp} = \left[ \frac{N - P}{\sum_i^N \omega_i y_{iobs}^2} \right]^2 \quad (\text{II.22})$$

Où  $N$  est le nombre d'informations utilisées (nombre de points de mesure) et  $P$  est le nombre de paramètres affinés.

#### Le résidu

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (\text{II.23})$$

#### Facteur de Bragg

$$R_B = \frac{\sum_i^N |I_{iobs} - I_{icalc}|}{\sum_i^N I_{iobs}} \quad (\text{II.24})$$

Où  $I_{iobs}$  et  $I_{icalc}$  sont respectivement les intensités observées et calculées de la  $i^{\text{ème}}$  réflexion.

#### Facteurs de structure

$$R_F = \left[ \frac{\sum_i^N \omega_i (I_{iobs} - I_{icalc})^2}{\sum_i^N \omega_i I_{iobs}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.25})$$

## II.3. Techniques d'analyse spectroscopiques

### II.3.1. Aperçu sur les méthodes spectroscopiques

À l'échelle microscopique, les méthodes spectroscopiques moléculaires sont les techniques les plus utilisées pour extraire des informations quantitatives ou qualitatives des substances chimiques. Cela peut être réalisé dans le domaine de la recherche scientifique (la physique, la chimie, la biologie...) ainsi que dans le secteur industriel (les industries chimiques, pharmaceutiques, agroalimentaire...). Ces méthodes sont basées essentiellement sur le phénomène d'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec la matière. [38] La lumière interagir peuvent être absorbée, émis ou diffusée par la substance analysée, cela dépend notamment du type de la méthode spectroscopique utilisée et de la nature du matériau étudié. Les rayonnements électromagnétiques connus sont classés dans un ordre croissant dans le spectre électromagnétique (Figure II.6).

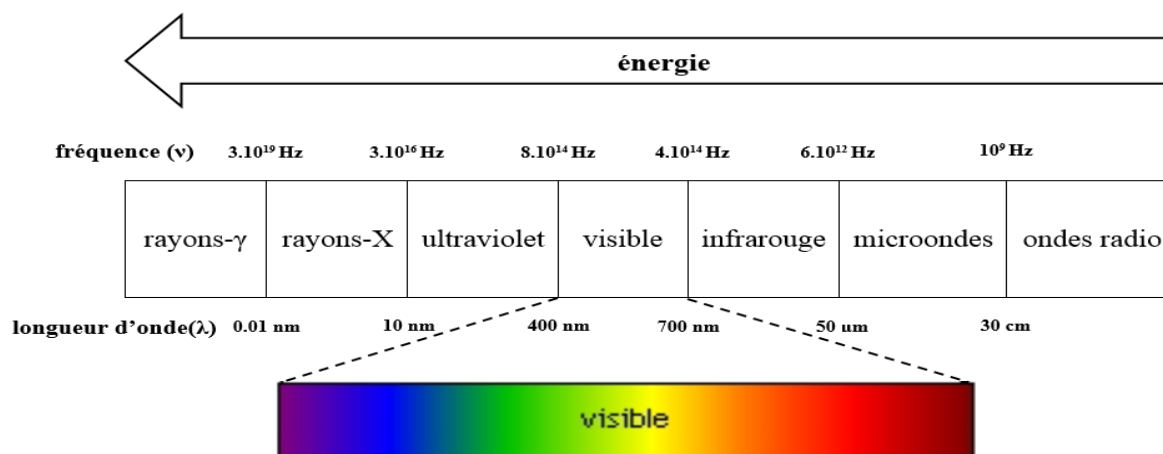


Figure II.6. Domaines spectraux des ondes électromagnétiques

Dans notre étude, on s'intéresse aux trois techniques spectroscopiques moléculaires, auxquelles on a le plus souvent recours pour l'analyse structurale des nouveaux matériaux : la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie ultraviolette et visible (UV-Visible) et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Notre objectif est de voir quelles sont les informations structurales que l'on peut extraire des spectres obtenus avec chaque méthode spectroscopique mentionnées ci-dessus.

### II.3.2. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge

La spectroscopie infrarouge moléculaire est une technique d'analyse vibrationnelle correspondant à la région infrarouge moyen compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  du spectre électromagnétique. Cette méthode spectroscopique permet d'identifier les groupements fonctionnels dans une structure moléculaire absorbante des radiations appropriées aux énergies de vibration de leurs liaisons moléculaires. Cette absorption lumineuse permet de générer des transitions électroniques entre les niveaux énergétiques vibrationnels de la molécule. Celle-là sont gérées par des lois de sélection qui précise parmi toutes les transitions énergétiquement possibles celles qui donnent des transitions permises. Le passage électronique entre les niveaux vibrationnels revient à deux processus simultanés :

- L'interaction du champ électrique du rayonnement incident avec les électrons du matériau considéré, ce qui provoque la variation du moment dipolaire électrique et donc des vibrations atomiques.
- L'absorption de l'énergie lumineuse incidente d'une valeur semblable à celle de l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels, cela est effectué selon la loi de Planck.

$$\Delta E = h\nu = E(v_i) - E(v_j) \quad (\text{II.26})$$

Avec :  $h$ , la constante de Planck,  $\nu$ , la fréquence de la radiation incidente et  $E(v_i), E(v_j)$ , les énergies des niveaux vibrationnels de la molécule considérée.

Dans la spectroscopie infrarouge, la structure moléculaire d'un matériau est modélisée par un oscillateur harmonique. Dans lequel les liaisons chimiques sont assimilées à des ressorts liés les atomes entre eux. Dans ce cas, La fréquence de vibration (en fonction de la constante de raideur du ressort  $k$  et la masse réduite  $\mu$ ) est donnée par la loi de Hooke :

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II.27})$$

Cette relation montre que chaque fréquence de vibration dépend de la force de la liaison chimique et de la nature de groupement atomique. Cela veut dire que chaque fréquence vibrationnelle est associée à une liaison chimique spécifique. Et donc l'absorption de la fréquence de la radiation incidente qui coïncide avec la fréquence propre d'une liaison

chimique peut provoquer leur vibration et qui génère, par conséquent, un spectre d'absorption IR spécifique à l'échantillon analysé. [39]

Les bandes d'absorption formant le spectre d'absorption infrarouge sont considérées comme une véritable identité d'une structure moléculaire. Ces bandes sont interprétées à l'aide des tables infrarouge montrant les différents modes de vibrations des groupements chimiques en indiquant les liaisons chimiques concernées. Cependant chaque composé possède son propre spectre infrarouge tout dépend de sa géométrie moléculaire ce qui provoque parfois des déplacements des fréquences des bandes d'absorption par rapport à leurs valeurs fréquentielles trouvés habituellement. Ce type des résultats exige souvent de les comparer avec ceux de la bibliographie.

### **II.3.3. Spectroscopie UV-Visible**

La spectroscopie UV-Visible moléculaire est une technique d'analyse utilisée pour l'identification de la nature d'un matériau considéré, et pour la détermination de leur structure électronique en apportant des informations sur la délocalisation des électrons dans les structures moléculaires. En fait, plus la structure moléculaire présente une délocalisation électronique importante, plus la longueur d'onde d'absorption maximale se décale vers les longueurs d'onde plus grandes dans le spectre UV-Visible moléculaire qui s'étend de 180 à 1100 nm. Tandis que la plupart des spectromètres vont de 185-900nm. [40]

Cette absorption lumineuse est mise en jeu des transitions des porteurs de charge entre les niveaux énergétiques électroniques. Dans les matériaux organiques, les transitions observées ont pour origine les électrons des liaisons  $\sigma$  ou  $\pi$  et les doublets non liants  $n$  des atomes tels H, C, N, O.

Dans les systèmes  $\pi$  conjugués, et du point de vue énergétique, les orbitales moléculaires remplies par les électrons et les orbitales moléculaires vides sont beaucoup plus rapprochés. Cette conjugaison du système moléculaire à permettre aux électrons de se mouvoir facilement à l'intérieure du matériau considéré.

L'énergie absorbée lors de la spectroscopie UV-Visible peut être réémet par divers processus qui se font avec émission de photons on parle ici de la fluorescence et la phosphorescence.

#### **II.3.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire**

La résonance magnétique nucléaire est une méthode spectroscopique qui nous permet de détecter les noyaux atomiques, et qui nous identifie dans quel type d'environnement ces noyaux se trouvent à l'intérieur d'une structure moléculaire étudiée. Les noyaux auxquels nous nous intéresserons dans notre étude, sont ceux des atomes d'hydrogène  $^1\text{H}$  et ceux des atomes du carbone  $^{13}\text{C}$ . Ce type de noyaux atomiques sont considérés comme des aimants microscopiques caractérisant par une grandeur quantique s'appelle le spin nucléaire.

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ magnétique intense et irradié conjointement par un rayonnement électromagnétique (radiofréquence), ces noyaux atomiques permettent d'absorber l'énergie de cette radiation puis la relâcher lors de la relaxation. Le signal radiofréquence récupéré lors de cette relaxation sera traité mathématiquement en utilisant la transformée de Fourier afin d'obtenir un spectre de résonance magnétique nucléaire à partir de lequel on peut déterminer la stéréochimie d'une structure moléculaire considérée. [41]

## **II.4. Conclusion**

La diffraction de rayons X sur poudre et les techniques spectroscopiques moléculaires sont des méthodes d'analyse structurale complémentaires. La première s'appuie sur la périodicité de l'arrangement atomique à longue distance, et les secondes apportent des informations sur la structure locale indépendamment de l'existence d'un ordre atomique à longue distance. Ceci revient à dire que Chaque méthode d'analyse structurale correspond à un domaine énergétique bien précis dans le spectre électromagnétique. Et pour cela :

- La diffraction des rayons X sert à déterminer l'arrangement spatiale des molécules et leurs périodicités ainsi que les paramètres cristallographiques et les paramètres géométriques moléculaire.
- La spectroscopie IR sert à déterminer les groupements caractéristiques d'une géométrie moléculaire.
- La spectroscopie UV-visible sert à déterminer la structure électronique d'une structure moléculaire.
- La spectroscopie RMN sert à déterminer le squelette hydrogénécarboné d'une structure moléculaire.

Les résultats issus de ces méthodes d'analyse structurale peuvent être obtenus théoriquement par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité, c'est ce que nous avons entamé dans la partie qui suit.

## Références bibliographiques

- [1] J.J. Rousseau, A. Gibaud, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Dunod, Paris, 2007.
- [2] É. Biéumont, *Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale*, Boeck Supérieur, Paris, 2008.
- [3] G.S. Girolami, *X-ray crystallography*, University Science Books, California, 2016.
- [4] C. Platteau, *Détermination de la structure cristalline de matériaux d'intérêt pharmaceutique à partir de diagrammes de diffraction X sur poudre*, Thèse de doctorat, Université de Lille, 2004.
- [5] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux 1, 2012.
- [6] R. Guinebretière, *X-ray diffraction by polycrystalline materials*, Wiley-ISTE, London, 2007, 1-185.
- [7] A. Clearfield, J. H. Reibenspies, N. Bhuvanesh, *Principles and applications of powder diffraction*, John Wiley and Sons, USA, 2008.
- [8] M. Lee, *X-ray diffraction for materials research-From Fundamentals to Applications*, Apple Academic Press, New York, 2016.
- [9] S. L. Morelhão, *Computer Simulation Tools for X-ray Analysis-Scattering and Diffraction Methods*, Springer, New York, 2016.
- [10] R. A. Scott, C. M. Lukehart, *Application of Physical Methods to Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 2007, 529-561.
- [11] J. W. VISSER, A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data, *Journal Of Applied Crystallography*. 2 (1969) 89-95.
- [12] A. Altomare, G. Campi, C. Cuocci, L. Eriksson, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, P.-E. Werner, Advances in powder diffraction pattern indexing: N-TREOR09, *Journal Of Applied Crystallography*. 42 (2009) 768–775.
- [13] A. Boultif, D. Louer, Powder pattern indexing with the dichotomy method, *Journal Of Applied Crystallography*. 37 (2004) 724–731.

- [14] A. Le Bail: Monte Carlo indexing with McMaille. *Powder Diffraction*. 19(3) (2004) 249–254.
- [15] P.M. De Wolff, A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing, *Journal Of Applied Crystallography*. 1 (1968) 108–113.
- [16] G. S. Smith, R. L Snyder,  $F_N$ : A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing, *Journal Of Applied Crystallography*. 12 (1979) 60-65.
- [17] A. Altomare, R. Caliendo, M. Camalli, C. Cuocci, I.D. Silva, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni, R. Spagna, Space-group determination from powder diffraction data: a probabilistic approach, *Journal Of Applied Crystallography*. 37 (2004) 957-966.
- [18] A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, I.D. Silva, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi, Space group determination: improvements in EXPO2004, *Journal Of Applied Crystallography*. 38 (2005). 760-767.
- [19] A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi, Advances in space-group determination from powder diffraction data, *Journal Of Applied Crystallography*. 40 (2007) 743-748.
- [20] A.L. Patterson, A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals, *Physical Review*. 46 (1934) 372-376.
- [21] H. A. Hauptman, J. Karle, Solution of the Phase Problem. I: The Centrosymmetric Crystal, American Crystallographic Association monograph. Polycrystal Book Service, Dayton, Ohio, 3 (1953).
- [22] H. A. Hauptman, J. Karle, Structure invariants and seminvariants for noncentrosymmetric space groups, *acta crystallographica*. 9 (1956) 45-55.
- [23] M. W. Deem, J. M. Newsam, Framework crystal structure solution by simulated annealing: test application to known zeolite structures, *Journal of the American Chemical Society*. 114 (1992) 7189-7198.
- [24] C. J. Gilmore, Maximum Entropy and Bayesian Statistics in Crystallography: a Review of Practical Applications, *acta crystallographica.A*. 525 (1996) 561-589.

- [25] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacobazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data, *Journal Of Applied Crystallography*. 46 (2013) 1231-1235.
- [26] A. Le Bail, Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection, *Powder Diffraction*. 20 (2005) 316-326.
- [27] A.J.C. Wilson, Determination of absolute from relative X-ray intensity data, *Nature*. 150 (1942) 151-152.
- [28] R.E. Dinnebier, S. J. L Billinge, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, (RCS Publishing, Cambridge). 2008.
- [29] M. F. C. Ladd, R.A. Palmer, *Theory and Practice of Direct Methods in Crystallography*, Plenum Press, New York, 1980.
- [30] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [31] S. Califano, *Pathways to Modern Chemical Physics*, Springer, Berlin, 2012, 87-105.
- [32] G. Will, *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*, Springer, Berlin, 2006.
- [33] M. Rukiah, *Résolution de la Structure Cristalline de Matériaux Organiques à partir de Diagrammes de Diffraction de Poudre*, Thèse de doctorat, Université de Lille, 2002.
- [34] R. A. Young, D. I. Wiles, Profile Shape Functions in Rietveld Refinements, *Journal Of Applied Crystallography*. 15 (1982) 430-438.
- [35] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, *Nuclear Instruments and Methods*, 35 (1958) 223-228.
- [36] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louèr, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines. *Journal Of Applied Crystallography*. 32 (1999) 36-50.
- [37] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, New York 2009.
- [38] R. J. Anderson, D. J. Bendell, P. W. Groundwater, *Organic Spectroscopic Analysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2004.

[39] B. H. Stuart, infrared spectroscopy: fundamentals and applications, John Wiley and Sons, , New York, 2004.

[40] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes, Dunod, Paris, 2004.

[41] J. Keeler, Understanding NMR Spectroscopy, John Wiley and Sons, Cambridge,2002.

# *Chapitre III*

## **Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)**

### **III.1. Introduction**

La modélisation des structures organiques en utilisant le graphisme moléculaire et les approximations de la mécanique quantique joue un rôle primordial pour prévoir le comportement structural et réactif des systèmes étudiés. Celle-ci a été considérée comme une technique théorique complémentaire et confirmative aux résultats trouvés par les techniques expérimentales comme la diffraction de rayons X et les méthodes d'analyse spectroscopiques. Et cela revient au développement de la science computationnelle qui nous permet de modéliser, calculer et stocker les caractéristiques des molécules analysées par les méthodes de la mécanique quantique. Ces méthodes sont employées sous forme de codes informatiques afin de déterminer les propriétés physicochimiques des espèces moléculaires de manière théorique. Le traitement numérique d'une espèce moléculaire est basé essentiellement sur les axiomes fondamentaux de la physique quantique et la résolution de la fameuse équation de Schrödinger qui a été bénéficiée d'un prix Nobel de physique en 1933. [1]

Parmi les méthodes de la mécanique quantique, on s'intéresse particulièrement à la théorie de la fonctionnelle de la densité (dans la suite nous employons l'acronyme anglais DFT). Dernièrement, cette méthode est exploitée fréquemment et avec un bon essor pour la description des propriétés de l'état fondamental d'un système moléculaire à l'état stationnaire. Et comme une extension à la DFT, la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) a été élaborée spécialement pour traiter les états moléculaires excités.

### **III.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps**

#### **III.2.1. Hamiltonien de Schrödinger indépendant du temps**

Traditionnellement, la fameuse équation de Schrödinger est la référence préliminaire pour toutes les approximations des calculs théoriques, qui nous permettent d'obtenir l'énergie totale d'un système chimique, en particulier, à partir de laquelle on peut déterminer toutes les caractéristiques physicochimiques à l'échelle quantique.

Dans le cadre de la mécanique quantique, et dans le cas non relativiste, l'énergie totale d'un système moléculaire isolé et dans un état stationnaire est décrit par l'équation de Schrödinger : [2-3]

$$H_M \Psi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E_M \Psi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (\text{III.1})$$

Où  $\vec{r}_i$  et  $\vec{R}_j$  sont respectivement les coordonnées spatiales des électrons et des noyaux ( $i=1, \dots, N$  et  $j=1, \dots, N$ ),  $E_M$  désigne l'énergie moléculaire totale,  $\Psi_M$  est la fonction d'onde moléculaire,  $H_M$  est l'Hamiltonien moléculaire.

Pour un système moléculaire constitué de  $n$  électrons et  $N$  noyaux en interaction électrostatique, l'Hamiltonien moléculaire possède la forme suivante :

$$H_M = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

$$T_N = - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_A} \nabla_A^2 \text{ énergie cinétique des } N \text{ noyaux ;}$$

$$T_e = - \sum_{K=1}^n \frac{\hbar^2}{2 m_e} \nabla_K^2 \text{ énergie cinétique des } n \text{ électrons ;}$$

$$V_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{K=1}^n \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{KA}} \text{ énergie d'attraction électrons-noyaux ;}$$

$$V_{ee} = \sum_{K=1}^n \sum_{L>K}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{KL}} \text{ énergie de répulsion électron-électron ;}$$

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \text{ énergie de répulsion noyau-noyau.}$$

Où  $\hbar$  est la constante réduite de Planck,  $m_e$  est la masse de l'électron,  $e$  est la charge de l'électron,  $M_A$  est la masse du noyau A,  $r_{KA}$  est la distance entre le  $K^{\text{ième}}$  électron et le  $A^{\text{ième}}$  noyau,  $r_{KL}$  est la distance entre le  $K^{\text{ième}}$  électron et le  $L^{\text{ième}}$  électron,  $R_{AB}$  est la distance entre le noyau A et le noyau B dont les charge nucléaires sont respectivement  $Z_A$  et  $Z_B$ , et  $\nabla_K^2$  représente le laplacien du  $K^{\text{ème}}$  électron.

En tenant compte l'approximation de Born Oppenheimer [4] (considération de l'immobilité des noyaux atomiques) et selon le système d'unités atomiques ( $\hbar = 1, m_e = 1, e = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1$ ), la nouvelle forme de l'Hamiltonien moléculaire s'écrit :

$$H_M = T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (\text{III.3})$$

$$H_M = - \sum_{K=1}^n \frac{1}{2} \nabla_K^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{K=1}^n \frac{Z_A}{r_{KA}} + \sum_{K=1}^n \sum_{L>K}^n \frac{1}{r_{KL}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Et de manière à simplifier les notations, l'expression de l'Hamiltonien devient :

$$H_M = T_e + V_{ee} + V_{ext} \quad (\text{III.4})$$

Où  $V_{ext}$  désigne comme le potentiel externe exercé sur les électrons du système moléculaire.

Sachant qu'il est impossible de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système chimique comportant deux électrons ou plus de manière analytique, c'est pourquoi les méthodes d'approximations de la mécanique quantique ont été développées pour trouver au moins des solutions approchées. Nous nous intéressons à l'approximation de la DFT.

### **III.2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn**

La naissance de l'idée de calculer l'énergie totale d'un système chimique à partir d'une grandeur concrète, ou ce qu'on appelle « une observable » en mécanique quantique, a été introduite une nouvelle méthode d'approximation dans la théorie quantique. Cette méthode est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle considère comme une véritable alternative aux autres méthodes de la théorie quantique (Méthode de Hartree-Fock, Méthode post-Hartree-Fock, Méthodes semi-empiriques...), car elle propose de calculer l'énergie totale d'un système chimique à partir de leur densité électronique. Le début véritable de cette théorie a été déclenché par la publication de l'article de Hohenberg et Kohn en 1964, qui a été démontré les deux théorèmes fondamentaux de la DFT. [5] Cette théorie a été bénéficiée d'un prix Nobel en 1998. [6]

#### **Premier théorème de Hohenberg et Kohn**

Toutes les observables physiques, et principalement l'énergie totale caractérisant l'état fondamental d'un système chimique soumis à un potentiel externe (désigne ici le potentiel créé par les noyaux atomiques) peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de ce système étudié. Et donc l'énergie totale d'un système chimique est une fonctionnelle de sa densité électronique. Cette énergie selon Hohenberg et Kohn est exprimée par :

$$E_{HK}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(r) dr \quad (\text{III.5})$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est la fonctionnelle universelle de la densité  $[\rho(\vec{r})]$ . Cette fonctionnelle comporte la fonctionnelle de l'énergie cinétique des électrons  $T[\rho(\vec{r})]$  et la fonctionnelle du potentiel de répulsion électron-électron  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.6})$$

### Second théorème de Hohenberg et Kohn

L'énergie totale caractérisant l'état fondamental d'un système chimique est correspondante à l'énergie totale minimale de ce système.

$$E[\rho(\vec{r})] = \min E_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.7})$$

Cependant, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont été montré juste les fondements principaux sur lesquels se base la DFT. Pour cela en 1965, Kohn et Sham ont été complétés les travaux qui ont été déposé par Hohenberg et Kohn. Et ils ont été suggérés une méthodologie pour réduire la complexité des équations proposées par Hohenberg et Kohn afin d'obtenir l'énergie totale d'un système chimique et leurs propriétés physicochimiques.

### III.2.3. Equations de Khon et Sham indépendantes du temps

L'approche de Khon et Sham comporte un nouveau concept non seulement dans la DFT mais aussi par rapport à toutes les approximations de la théorie quantique, c'était la conception d'un système effectif. [7] L'idée, c'était l'imagination d'un système effectif constitue des particules non interagissantes ( $V_{ee}[\rho(\vec{r})] = 0$ ), occupants un élément de volume et formants ce qu'on appelle la densité électronique. Cette densité électronique est équivalente à celle du système de particules en interactions (système réel) et ces particules sont soumis à un potentiel effectif  $v_{eff}[\rho(\vec{r})]$  appelé potentiel de Khon et Sham. L'Hamiltonien du système effectif est donc :

$$H_{eff} = T_{eff}[\rho(\vec{r})] + v_{eff}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.8})$$

La fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est la partie inconnue dans l'expression de l'énergie totale proposée par Hohenberg et Kohn (expression (III.5)). Donc, elle doit être modifiée pour pouvoir obtenir l'énergie du système chimique étudié, ce qui a été fait par Khon et Sham.

Selon Khon et Sham, la fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est donnée par :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_{eff}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.9})$$

$T_{eff}[\rho(\vec{r})]$  est la fonctionnelle de l'énergie cinétique des électrons du système effectif ;

$J[\rho(\vec{r})]$  est la fonctionnelle de l'énergie de l'interaction coulombienne entre deux densités électroniques ;

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est la fonctionnelle de l'énergie d'échange et corrélation.

D'après Khon et Sham, la fonctionnelle de l'énergie d'échange corrélation traduit la sommation de deux écarts énergétiques : le premier correspondant à l'écart d'énergie cinétique entre le système réel et le système effectif ( $T[\rho(\vec{r})]$  et  $T_{eff}[\rho(\vec{r})]$ ) et le second écart est due à l'interaction coulombienne. Cette grandeur est donnée par :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_{eff}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.10})$$

Et donc l'énergie totale du système selon Khon et Sham s'écrit sous la forme :

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_{eff}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(r) dr \quad (\text{III.11})$$

Alors, la minimisation autant que possible de l'énergie d'échange corrélation conduit inévitablement à la minimisation de l'énergie total du système considéré. Cependant, la DFT n'est efficace que pour calculer les caractéristiques physicochimiques à l'état fondamental des systèmes sans dépendance temporelle. Pourtant il est nécessaire de pouvoir traiter les états excités, notamment pour les systèmes chimiques d'activité photovoltaïque. [8] Une extension de la DFT a donc été élaborée pour traiter ces cas, c'est la TD-DFT.

### III.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

#### III.3.1. Hamiltonien de Schrödinger dépendant du temps

Le formalisme de l'équation fondamentale de la théorie quantique (équation de Schrödinger) d'un système moléculaire soumis à une perturbation externe dépendante du temps est données par : [9]

$$H_M \Psi_M(\vec{r}_v, t) = -i\hbar \frac{d\Psi_M(\vec{r}_v, t)}{dt} \quad (\text{III.12})$$

Pour cette relation, celle le champ de perturbation est dépendant du temps, alors l'hamiltonien du système moléculaire est donné par :

$$H_M = T_e + V_{per}(t) + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (\text{III.13})$$

Et comme le potentiel externe est défini comme le potentiel qui est généré par tous les composants extérieurs de la densité électronique du système chimique et influencé sur les électrons de ce système considéré, alors l'Hamiltonien moléculaire prend la forme suivante :

$$H_M = T_e + V_{ee} + V_{ext}(r, t) \quad (\text{III.14})$$

Dans ce cas, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps est possible que pour des cas très particuliers où l'opérateur hamiltonien est assez simple (on parle ici sur un temps de perturbation suffisamment petit), le mieux est donc d'utiliser la résolution numérique. Pour cela, l'utilisation des extensions des approximations de la mécanique quantique a été la solution optimale pour traiter les modifications apportées par les perturbations externes dépendantes du temps des systèmes moléculaires. Et comme une suite à la DFT qui ne détermine que l'énergie de l'état fondamental, la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) [9] sera discutée en raison de leur utilité pour traiter même les états énergétiques excités.

### **III.3.2. Théorème de Runge et Gross**

La découverte de Hohenberg et Kohn que la densité électronique peut être déterminée les observables physiques caractérisant un système chimique est un défi dans la théorie quantique. Mais cette découverte a été limitée que pour l'état énergétique fondamental de la matière. Cependant, elle a été considérée comme une impulsion importante pour la recherche de ce qui se passe lorsque le système est soumis à une perturbation externe dépendante du temps (on parle ici d'un système chimique dans un état excité). Autrement dit, comment traiter le cas où le système n'est pas en repos (l'état stationnaire) mais soumis à une perturbation externe temporelle, ou selon la théorie quantique comment résoudre l'équation de Schrödinger d'un système polyélectronique dans le cas dépendant du temps. Cette remise en question a été conduit à l'apparition d'une nouvelle théorie quantique, qui s'appelle la TD-DFT. Cette théorie a été introduite en 1984 par les physiciens Runge et Gross [10] et généralisée au système moléculaire en 1998 par le physicien Van Leeuwen. [11]

Le théorème établi par Runge et Gross [10] montre une grande similarité avec le premier théorème de Hohenberg et Kohn, ou plus précisément le premier théorème de Hohenberg et Kohn a été la référence initiale et principale à partir de laquelle Runge et Gross ont été fondé leur théorème, qui assure la possibilité de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système polyélectronique soumis à une perturbation externe dépendante

du temps. Pour cela, le théorème de Runge et Gross est considéré comme la base formelle de la TD-DFT.

La nouvelle notion apportée par le théorème de Runge et Gross montre qu'il existe une corrélation entre l'évolution temporelle du potentiel de la perturbation externe exercée sur le système considéré et sa densité électronique, et donc ce potentiel externe peut être une fonctionnelle de la densité électronique, de même que le potentiel créé par le système moléculaire lui-même.

Cependant, la distinction entre l'étude de l'état fondamental et l'état excité est que le principe de la minimisation de l'énergie totale du système chimique est inapplicable pour le cas d'un système dépendant du temps. Et donc il n'y a pas une similarité avec le second théorème de Hohenberg et Kohn dans le cas d'un système soumis à une perturbation externe dépendante du temps. [12]

Et comme la DFT, l'approche de K-S devrait être utile pour calculer les observables physiques caractérisant un système dépendant du temps.

### **III.3.3. Approche de Khon et Sham dépendante du temps**

De la même manière que l'approche de Khon et Sham dans le cas stationnaire, les équations de Khon et Sham dépendantes du temps [9] ont été simplifiées la complexité de l'Hamiltonien moléculaire. Cela par l'intermédiaire d'un système effectif soumis à une perturbation externe dépendante du temps. Cette hypothèse de type Khon et Sham a été suggérée par Runge et Gross pour trouver une solution lorsque le système considéré est dans un état excité. Et donc, l'énergie totale d'un système excité est donnée par l'expression de Khon et Sham dépendante du temps :

$$E_{KS}[\rho(\vec{r}, t)] = T_{eff}[\rho(\vec{r}, t)] + J[\rho(\vec{r}, t)] + E_{xc}[\rho(\vec{r}, t)] + \int v_{ext}(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (\text{III.15})$$

### **III.3.4. Théorie de la réponse linéaire**

L'étude d'une perturbation externe d'un système chimique évolue lentement au cours du temps conduit à utiliser l'approche de la réponse linéaire [9], l'un des moyens efficaces pour le traitement des perturbations évaluées au cours du temps. Cette approche est très adoptée dans les logiciels de la modélisation théorique et computationnelle des systèmes quantiques afin d'obtenir les énergies des états excités. Selon cette approche, le traitement mathématique de la propagation d'une perturbation externe d'un système chimique est

effectué dans le domaine fréquentiel au lieu que dans le domaine temporel. Ceci est réalisé à l'aide de la transformé de fourrier.

Dans la théorie de la réponse linéaire, la reconstruction des équations de Khon et Sham caractérisant un système chimique subit à une perturbation externe, conduit à reconstruire un nouveau système d'équations nommée équations de Casida. Les énergies d'excitations du système considéré sont la solution de système d'équations de Casida. Des notions plus détaillées sur cette théorie sont mentionnées dans ces références. [13-14]

### **III.4. Mise en œuvre de la DFT et la TDDFT au système moléculaire**

#### **III.4.1. Méthode du champ auto cohérent (SCF)**

La résolution des équations de Kohn et Sham d'un système chimique s'effectue de manière itérative suivant un algorithme précis afin de minimiser autant que possible l'énergie totale du système considéré. Cette procédure s'appelle la méthode du champ auto cohérent (self consistent field SCF). [15] Elle commence à partir d'une certaine densité initiale. Cette densité consiste de la superposition des densités atomiques correspondantes à une structure géométrique de départ. Le processus est répété de façon auto cohérente jusqu'à ce que la nouvelle densité soit égale ou très proche de la précédente. [16]

En fait, la densité électronique de l'état fondamental d'un système chimique est développée sur des spin orbitales naturelles occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{III.16})$$

$N$  est le nombre d'électrons du système, ces orbitales sont les solutions du système effectif décrit par l'équation de Schrödinger :

$$[T_{eff}[\rho(\vec{r})] + v_{eff}[\rho(\vec{r})]] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{III.17})$$

$\varepsilon_i$  est la valeur propre de l'énergie associée à l'état  $i$ .

$v_{eff}[\rho(\vec{r})]$  est le potentiel effectif , ce potentiel est exprimé par :

$$v_{eff}[\rho(\vec{r})] = v_{ext}[\rho(\vec{r})] + v_H[\rho(\vec{r})] + v_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.18})$$

Les deux termes  $v_H[\rho(\vec{r})]$  et  $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$  sont respectivement le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange corrélation, ils s'expriment par les relations suivantes :

$$v_H[\rho(\vec{r})] = \int_{r'} \frac{\rho(r')}{r-r'} dr' \quad (\text{III.19})$$

$$v_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III.20})$$

Les équations III.17 et III.18 sont alors utilisées de manière itérative à partir d'une densité électronique d'essai. Par la résolution de ces équations, cette méthode itérative permet de donner une nouvelle densité et ainsi de suite. L'itération s'arrêtera à l'auto cohérence du système considéré. Ce type de calcul est fonctionné de la même façon lors de l'approche dépendante du temps, sauf que le potentiel d'échange-corrélation, selon Van Leeuwen, est calculé par : [12]

$$v_{xc}[\rho(\vec{r}, t)] = \left. \frac{\delta A_{xc}[\rho(\vec{r}, t)]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} \right|_{\rho=\rho(\vec{r}, t)} \quad (\text{III.21})$$

$$A_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int_{t_0}^{t_1} E_{xc}[\rho(\vec{r}, t)] dt \quad (\text{III.22})$$

$A_{xc}$  est une grandeur énergétique appelée l'action d'échange corrélation,  $\tau$  représente le pseudo temps défini par le physicien Leonid Keldysh. [17]

#### III.4.2. Bases d'orbitales atomiques

Dans les différentes méthodes de la théorie quantique, les orbitales moléculaires déterminées par la résolution de l'équation de Schrödinger ont été développées principalement sur une base d'orbitales atomiques décrite par un ensemble de fonctions mathématiques. Cette idée a été construite par le physicien Clemens Roothaan qui a été étendu les calculs théoriques aux structures moléculaires. [18] Ces fonctions de bases d'orbitales atomiques sont classées en deux grandes familles :

- Les orbitales de type Slater STO. [19]
- Les orbitales de type Gaussienne GTO. [20]

Habituellement les orbitales de type gaussienne ont été préférées d'utiliser en raison de leur meilleure efficacité et simplicité lors de calcul théorique. [12] Concernant les structures moléculaires organiques les bases introduites par le chimiste théoricien John Pople [21-22] fondées sur les orbitales de type gaussienne sont usuellement utilisées. Ces bases sont symbolisées par n-ijG (\*\*\*) ou n-ijkG (\*\*). Dans ces bases, les orbitales internes (orbitales de coeur) seront décrites par n gaussienne et les orbitales de valence, par i j et ijk respectivement. Les symboles \* indiquent le nombre et le type de fonctions de polarisation

en fonction du poids de l'atome : la première étoile ajoute des orbitales d sur les atomes lourds et la deuxième, des orbitales p sur les hydrogènes.

En plus des bases d'orbitales atomiques, la qualité de la DFT ou la TD-DFT repose essentiellement sur un bon traitement de la fonctionnelle d'échange et corrélation, le terme énergétique qui ne possède aucune forme analytique connue et qui doit être approximer afin de préciser l'énergie totale du système. Pour cela les fonctionnelles d'échange corrélation sont utilisées.

### III.4.3. Les fonctionnelles d'échange corrélation

L'approximation de l'énergie d'échange corrélation est un sujet d'étude très vaste, énormément de modèles différents existent pour élaborer ce terme énergétique. Par la suite on citera quelques approximations les plus célèbres pour calculer cette grandeur.

- **Approximation locale de la densité (LDA)**

Cette approximation est l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Elle apporte les premiers résultats concluants. Suivant cette approximation proposée par Kohn et Sham, l'énergie d'échange-corrélation est calculée par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int_r \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] dr \quad (\text{III.23})$$

Cette approche consiste à diviser l'espace en éléments de volume infinitésimaux dans lesquels la densité électronique est localement constante, c'est ce qui est connu comme le modèle du gaz uniforme. L'énergie d'échange-corrélation par électron  $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  peut être divisée en deux termes, l'échange et la corrélation : [23]

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.24})$$

Avec

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4\pi} [3\pi^2 \rho(\vec{r})]^{1/3} \quad (\text{III.25})$$

L'énergie d'échange possède une formulation mathématique exacte (III.25) contrairement à l'énergie de corrélation. En effet la contribution énergétique apportée par la corrélation a été estimée par Ceperley et Alder. [24] Ils calculèrent l'énergie totale d'un gaz uniforme d'électrons par Monte Carlo quantique, puis estimèrent l'énergie de corrélation par soustraction de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange. [12]

- **Approximation du gradient généralisé (GGA)**

Cette approximation introduit le gradient de la densité électronique  $\nabla\rho(\vec{r})$  dans le terme d'énergie d'échange-corrélation. Ceci permet de représenter le fait que la densité électronique réelle n'est pas homogène, c'est ce qui est connu par l'inhomogénéité du nuage électronique. Selon cette approximation l'énergie d'échange-corrélation est exprimée par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int_r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] dr \quad (III.26)$$

Dans cette approximation, l'énergie d'échange est calculée par :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] - \int_r F(s(\vec{r})) \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) dr \quad (III.27)$$

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})} \quad (III.28)$$

$s(\vec{r})$  est le gradient de la densité réduite, ce paramètre indique l'inhomogénéité du système.

$F(s(\vec{r}))$  est une fonction exprimée par plusieurs expressions dans la littérature. Par exemple, la fonctionnelle B88 développée par Becke [25] donne l'expression suivante pour  $F(s(\vec{r}))$  :

$$F(s(\vec{r})) = \frac{\beta s^2(\vec{r})}{1 + 6\beta s(\vec{r}) \sinh^{-1} s(\vec{r})} \quad (III.29)$$

$\beta$  est un paramètre empirique déterminé à partir d'un ajustement aux valeurs d'échange exact pour certains atomes.

- **Fonctionnelles hybrides**

Ces approximations sont construites par une combinaison linéaire entre la DFT et une autre méthode dans la théorie quantique, appelée méthode de Hartree-Fock, c'est pourquoi ces approximations sont nommées des fonctionnelles hybrides. [26] Dans ce type de fonctionnelle, l'énergie d'échange-corrélation est décrite par : [12]

$$E_{xc}^{hybride}[\rho(\vec{r})] = E_{xc}^{DFT}[\rho(\vec{r})] + a(E_x^{HF}[\rho(\vec{r})] - E_x^{DFT}[\rho(\vec{r})]) \quad (III.30)$$

Ou  $a$  est un paramètre à déterminer.

La fonctionnelle hybride la plus couramment employé pour calculer les structures moléculaires organiques est la B3LYP. [27] L'énergie d'échange-corrélation en utilisant cette fonctionnelle est donnée par l'expression suivante : [28]

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + a_c(E_{xc}^{GGA} - E_{xc}^{LDA}) \quad (\text{III.31})$$

Avec :

$a_0 = 0.20$ ,  $a_x = 0.72$  et  $a_c = 0.81$  sont trois paramètres ajustés.

### III.5. Conclusion

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, la mise en œuvre de l'approche de Khon et Sham consiste à résoudre l'équation de Schrödinger auquel on peut calculer l'énergie fondamentale ou les énergies excités d'un système chimique, cela en utilisant une approximation de l'énergie d'échange corrélation.

Parmi les approximations de la théorie quantique, la B3LYP sera employée dans la suite pour nos calculs théoriques en parallèle avec la base d'orbitales atomiques gaussienne. Ces calculs théoriques seront effectués selon la méthode du champ auto cohérent. Les caractéristiques moléculaires qui seront obtenue à l'aide de cette méthode sont :

- La conformation moléculaire.
- Les spectres d'absorption électroniques (spectre IR et spectre UV-Visible).
- Les spectres de résonance magnétique (spectre RMN de  $^1\text{H}$  et spectre RMN de  $^{13}\text{C}$ ).
- Les charges atomiques, les surfaces de potentiel électrostatique, les orbitales moléculaires, la densité d'état électronique, les indices locaux et globaux de réactivité, l'énergie de réorganisation, la fluorescence.

Les notions de la théorie quantique sont trop vastes, et pour cette raison elles n'ont pas été traitées de manière exhaustive dans notre étude. Les notions abordées ont été prises spécialement pour leur importance pour la suite du manuscrit.

## Références bibliographiques

- [1] J. Götschl, Erwin Schrödinger's World View-The Dynamics of Knowledge and Reality, Springer, New York, 1992.
- [2] E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Physical Review*. 28 (1926) 1049-1070.
- [3] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen Der Physik*. 384 (1926) 361-376.
- [4] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, *Annalen der Physik*. 389 (1927) 457-484.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*. 136 (1964) B864-B871.
- [6] Mihai V. Putz, *Quantum Theory: Density, Condensation, and Bonding*, CRC Press, Toronto, 2013.
- [7] W. Kohn, L. J. Sham : Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. 140 (1965) A1133-A1138.
- [8] H. Antaya, Design de nouvelles fonctionnelles en théorie de la fonctionnelle de la densité et conception de polymères pour application à la photovoltaïque organique, Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2014.
- [9] C. A. Ullrich, *Time-Dependent Density-Functional Theory-Concepts and Applications*, Oxford University Press, New York, 2012.
- [10] E. Runge, E. K. U. Gross, Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52 (1984) 997-1000.
- [11] R. van Leeuwen, Causality and symetry in time-dependent density-functional theory, *Physical Review Letters*. 80 (1998) 1280-1283.
- [12] E. Brémond, Simulation ab initio de spectres UV-visibles, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.

- [13] M. E. Casida, Time-Dependent Density Functional Response Theory of Molecular Systems: Theory, Computational Methods, and Functionals. Dans *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*. Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [14] E. Gross, K. Burke, Basics. Dans *Time-Dependent Density Functional Theory*. Springer, Berlin Heidelberg, 2006.
- [15] D. A Liberman, Self-consistent field model for condensed matter. *Physical Review B*, 20 (1979) 4981–4989.
- [16] P. W. Atkins, J. D. Paula, *Chimie Physique*, De Boeck Supérieur, Paris, 2013.
- [17] R. van Leeuwen, N. Dahlen, G. Stefanucci, C. Almladh, U. von Barth, Introduction to the Keldysh Formalism. Dans *Time-Dependent Density Functional Theory*. Springer, Berlin, 2006.
- [18] C. C. J. Roothaan, New developments in molecular orbital theory, *Reviews of Modern Physics*, 23 (1951) 69-89.
- [19] J. C. Slater, Atomic shielding constants, *Physical Review*. 36(1930) 57-64.
- [20] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, Self-consistent molecular-orbital methods, I. Use of gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals, *The Journal of Chemical Physics*. 51 (1969) 2657-2664.
- [21] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, Self-Consistent Molecular Orbital Methods IX. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*. 54 (1971) 724.
- [22] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic-molecules, *The Journal of Chemical Physics*. 56 (1972) 2257.
- [23] P. A. M. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 26 (1930) 376-385.
- [24] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Physical Review Letters*. 45(1980) 566-569.
- [25] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review A*. 38 (1988) 3098-3100.

[26] A. D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *The Journal of Chemical Physics*. 98 (1993) 1372-1377.

[27] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993).5648-5652.

[28] P. Ghesquière, Rôle des glaces interstellaires dans la complexité moléculaire de l'espace : modélisation par les méthodes de la chimie théorique, , Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2015.

# *Chapitre IV*

**Analyse structurale des  
composés TH1 et TH2**

## IV.1. Introduction

L'obtention des monocristaux favorables pour une étude structurale par la diffraction des rayons X sur monocristal a toujours simplifié la détermination structurale. Cette technique de diffraction est considérée comme la plus facile pour savoir l'arrangement moléculaire tridimensionnel d'une structure cristalline. Néanmoins, les difficultés rencontrées pour recristalliser les nouveaux composés organiques étudiés, qui ont été élaborés par la synthèse chimique réalisée par nos collaborateurs du Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) à l'université d'Oran, nous a incité d'utiliser la diffraction des rayons X sur poudres pour déterminer la géométrie tridimensionnelle de ces composés. La principale difficulté rencontrée lors de la détermination structurale par cette méthode est le problème de chevauchement des pics de diffraction. Dans ce chapitre, nous allons présenter en détail la détermination de la structure des composés TH1 et TH2 en utilisant la diffraction des rayons X sur poudres et la modélisation moléculaire.

## IV.2. Présentation du montage expérimental de la diffraction de poudre

### IV.2.1. Diffractomètre de poudre-Rigaku Rint 2500

L'analyse expérimentale par la diffractométrie des rayons X de nos échantillons synthétisés a été réalisée au moyen de diffractomètre de poudre Rigaku Rint-2500 installé au niveau du laboratoire de l'institut de cristallographie à l'Italie (figure IV.1).



**Figure IV.1.** Diffractomètre de rayons X sur poudres « Rigaku RINT 2500 »

Les caractéristiques techniques de l'instrumentation associée au diffractomètre que nous avons utilisé sont les suivantes :

- Un tube à rayons X à anode tournante en cuivre alimentée par une puissance de 18 KW pour générer les rayons X.
- Un monochromateur de type johansson Ge (111) situé avant l'échantillon pour filtrer les rayons X incidents et pour sélectionner la radiation monochromatique Cu  $K\alpha_1$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ).
- Un tube capillaire fin en verre placé au centre d'un goniomètre horizontal fonctionne en mode de transmission.
- Un détecteur à bande de silicium D/Tex Ultra placé sur le cercle de goniomètre pour enregistrer les rayons X diffractés.

Ces instruments utilisent la géométrie de Debye Scherrer et par conséquent le balayage  $2\theta$ . La mesure des intensités diffractées en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  (angle de Bragg) est pilotée par un système informatique qui permet d'exploiter et de traiter automatiquement les résultats enregistrés afin d'obtenir un diffractogramme de poudre.

### IV.2.2. Echantillons étudiés

La synthèse organique des échantillons étudiés a été effectuée au niveau du Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA). Les deux échantillons synthétisés consistent de deux nouveaux composés organiques dérivés des thiazolidin-4-ones. Les deux composés ont été cristallisés dans une solution aqueuse. Les détails sur ces composés sont présentés dans le tableau IV.1.

En raison du fait que l'objectif principal de notre étude est la caractérisation structurale moléculaire par les méthodes spectroscopiques ainsi que par la diffractométrie des rayons X de ces nouveaux composés organiques synthétisés, les modes opératoires d'élaboration de ces composés sont résumés brièvement dans cette partie. Les tableaux IV.2 et IV.3 montrent les résultats récapitulatifs sur les synthèses organiques effectuées.

**Tableau IV.1.** Identification des deux nouveaux composés organiques synthétiques.

Formule semi développée	Formule brute	Nomenclature chimique	Acronyme
	$C_{21}H_{18}O_2N_2S_3$	2-thioxo-3N-(4-methylphenyl)-5-[4-methyl-3N'-(2-methoxyphenyl)thiazol-2(3H)-ylidene]-thiazolidin-4-one	TH1
Formule semi développée	Formule brute	Nomenclature chimique	Acronyme
	$C_{13}H_{16}N_2O_1S_1$	3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino)thiazolidin-4-one	TH2

**Tableau IV.2.** Synthèse organique du composé TH1

Réactifs	Solvant	Produit résultant	Caractéristique de produit résultant (filtré et séché)
<ul style="list-style-type: none"> <li>Sel d'iodure de thiazolium</li> <li>2-thioxo-3N-(<i>p</i>-methylphenyl)thiazolidine-4-one</li> </ul>	Acétone	2-thioxo-3N-(4-methylphenyl)-5-[4-methyl-3N'-(2-methoxyphenyl)thiazol-2(3H)-ylidene]-thiazolidin-4-one	Poudre cristalline de couleur jaune

**Tableau IV.3.** Synthèse organique du composé TH2

Réactifs	Solvant	Produit résultant	Caractéristique de produit résultant (filtré et séché)
<ul style="list-style-type: none"> <li>1-ethyl-3-(2-ethylphenyl) thio-urée</li> <li>ethyl bromoacetate</li> </ul>	Ethanol	3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino) thiazolidin-4-one	Poudre cristalline de couleur blanc

### IV.3. Présentation de la méthodologie de calcul théorique

#### IV.3.1. Logiciel de modélisation moléculaire-Gaussian 09

L'analyse théorique par une approche computationnelle des composés organiques étudiés a été effectuée par le logiciel de la modélisation moléculaire Gaussian 09 [1] installé au niveau du Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS) à l'université de Mostaganem. Ce logiciel est un code de la mécanique quantique. Pour cela les géométries moléculaires de nos composés ont été optimisées à l'aide de la théorie quantique.

La méthodologie de calcul théorique suivie pour l'optimisation de nos structures moléculaires organiques est la suivante :

- Conception de la géométrie moléculaire de départ (structure moléculaire sur laquelle le calcul sera effectué) à l'aide de l'interface graphique Gauss View [2].
- Sélection de type et de méthode de calcul effectué : Pour l'analyse structurale de nos composés, l'optimisation moléculaire a été effectuée par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'état stable (état fondamental). Cela en

utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP et la base 6-31G (d, p) pour la structure moléculaire de TH1, et la base 6-311G (d, p) pour la structure moléculaire de TH2.

Une fois l'optimisation moléculaire est terminée, un calcul de fréquence sera effectué. Dans cette étape, le calcul fréquentiel est réalisé principalement pour vérifier si la conformation moléculaire obtenue par l'optimisation correspond au minimum global sur la surface d'énergie potentielle et pour s'assurer si la géométrie moléculaire obtenue correspond à la structure moléculaire optimale.

### **IV.3.2. Géométries moléculaires étudiées**

La modélisation moléculaire de chaque composé organique étudié a été basée essentiellement sur des connaissances préalables sur la composition élémentaire de sa géométrie moléculaire de base (la nature des éléments chimiques, le nombre atomique de chaque élément chimique et la localisation des atomes les uns par rapport aux autres). Ces informations ont été extraites à partir de leurs synthèses organiques réalisées [3-4]. En fait :

- La structure moléculaire du composé TH1 de formule chimique  $C_{21}H_{18}O_2N_2S_3$  est construite par deux dérivés thiazoliques (un cycle thiazoline et un cycle rhodanine dérivé de thiazolidine) et par deux dérivés benzéniques (un cycle toluène et un cycle méthoxyphényle).
- La structure moléculaire du composé TH2 de formule chimique  $C_{13}H_{16}N_2O_1S_1$  est construite par un cycle iminothiazolidinone dérivé de thiazolidine, un cycle benzène et deux groupements éthyle, l'un est attaché au cycle iminothiazolidinone et l'autre au cycle benzène.

## IV.4. Analyse cristallographique

### IV.4.1. Structure cristalline du composé TH1

- **Diffractogramme du composé TH1**

L'enregistrement de diffractogramme du composé TH1 a été effectué selon les conditions d'acquisition regroupées dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4.** Condition d'acquisition de diffractogramme du composé TH1

Température	Ambiante
Type de radiation	Cu $K\alpha_1$
Longueur d'onde ( $\text{Å}$ )	1.54056
Domaine angulaire ( $\theta^\circ$ )	7-90
Pas de balayage ( $\theta^\circ$ )	0.02
Nombre de réflexion	1014

Le traitement des données de la diffraction des rayons X sur poudre a été effectué par le logiciel cristallographique EXPO 2014. [5] Afin de clarifier les résultats, le diffractogramme expérimental du composé TH1 représenté dans la figure IV.2 a été réalisé par le logiciel X'Pert HighScore Plus. [6]

La détermination des pics de diffraction à partir du diffractogramme expérimental représenté dans la figure IV.2 a été fait automatiquement en utilisant "Peak-Search" dans logiciel EXPO 2014. Cette procédure devrait être contrôlée par l'utilisateur afin d'acquérir des pics fiables pour calculer les paramètres cristallographiques.

Les détails des pics de diffraction expérimentaux sélectionnés (position angulaire  $2\theta$ , distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , intensité relative et largeur à mi-hauteur FWHM) sont listés dans le tableau IV.5.

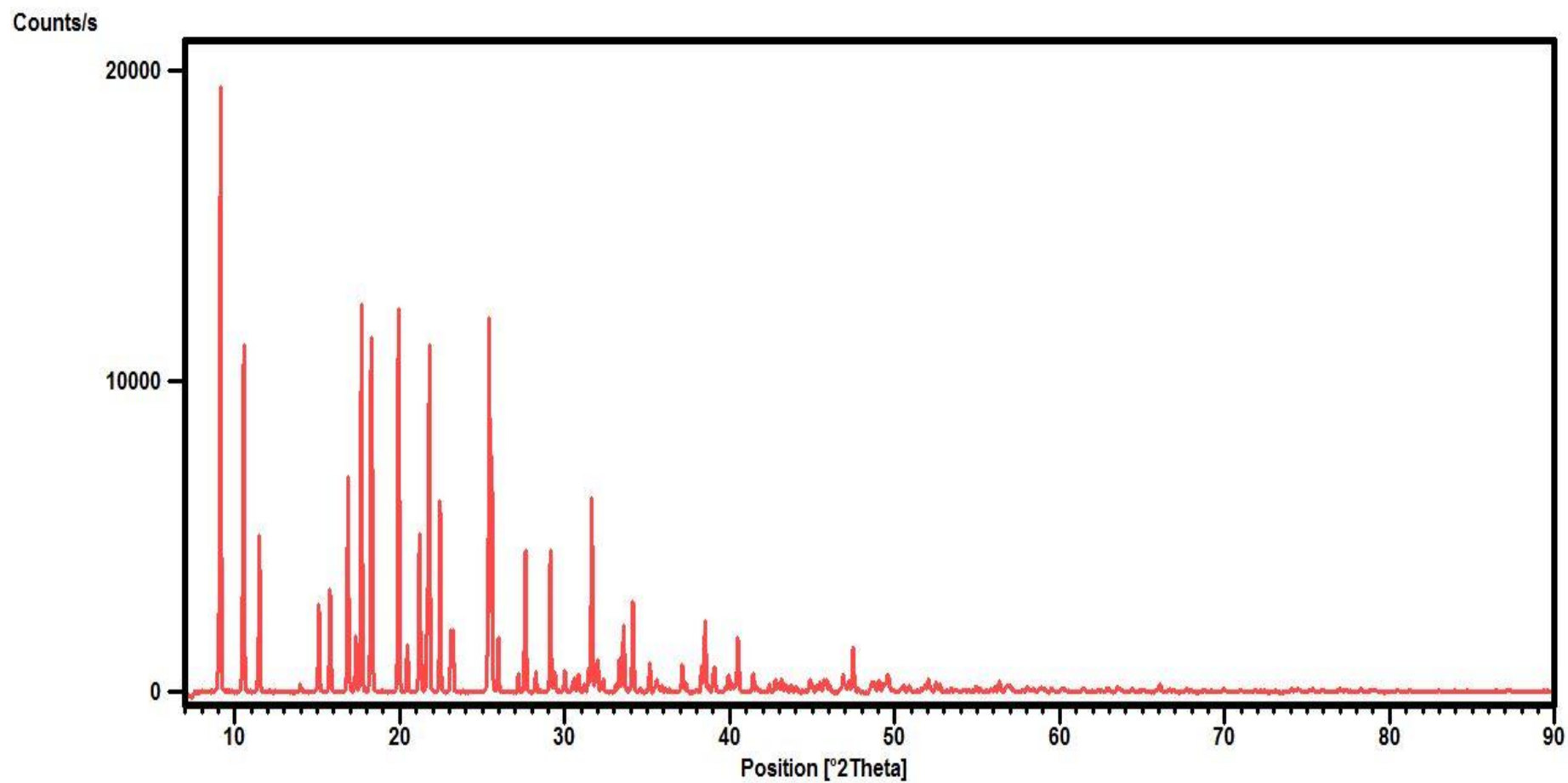


Figure IV.2. Diagramme de diffraction X du composé TH1.

**Tableau IV.5.** Identification des pics de diffraction expérimentaux du composé TH1

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

**Tableau IV.5.** (Suite)

<b>2θ (°)</b>	<b>d<sub>hkl</sub> (Å)</b>	<b>FWHM</b>	<b>100.*I/Imax</b>
42.78	2.11201	0.119	1.72
43.14	2.09522	0.143	1.65
44.88	2.01792	0.1603	2.05
45.727	1.9825	0.1326	1.77
45.86	1.97706	0.2657	1.99
46.88	1.9364	0.1431	2.45
47.48	1.91333	0.127	6.97
48.64	1.87035	0.2349	1.59
49.018	1.85682	0.1406	1.62
49.58	1.83709	0.1732	2.34
52.042	1.75583	0.1539	1.72
56.341	1.63162	0.1298	1.76

- **Détermination des paramètres cristallographiques**

L'étape préliminaire de la détermination d'une nouvelle structure cristalline est l'obtention de leurs paramètres cristallographiques à partir de lesquels le réseau cristallin est construit. Concernant le nouveau composé TH1, leurs paramètres cristallographiques ont été déterminés par les programmes cristallographiques (N. Treor, [7] Dicvol [8] et MC Maille [9]) implémentés dans le logiciel EXPO 2014. Les trois programmes cristallographiques consistent à résoudre la relation :

$$d_{hkl} = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) \quad (IV.1)$$

$d_{hkl}$  sont les distances interréticulaires déterminées précédemment automatiquement (tableau IV.5) à l'aide de la loi de Bragg.

$h, k, l$  sont les indices de Miller.

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

Ces programmes cristallographiques servent essentiellement à déterminer les paramètres de maille cristalline. Etant que les positions angulaires  $2\theta$  sont reliées aux distances interréticulaires  $d_{hkl}$ , les dimensions de la maille cristalline des composés étudiés ont été calculées par un jeu d'indice (hkl) effectué sur les pics de diffraction en affinant les positions angulaires ainsi que les paramètres de profil de diffractogramme analysé.

En introduisant les pics de diffraction (tableau IV.5) dans le programme d'indexation, les résultats obtenus de l'indexation de ces pics caractérisant le diagramme du composé TH1 (indices de Miller de chaque réflexion (hkl), position angulaire de chaque pic de diffraction de diffractogramme calculé et de diffractogramme observé ainsi que le décalage angulaire entre ces deux diffractogrammes) sont regroupés dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6.** Indexation du diagramme de diffraction du composé TH1

$2\theta_{\text{obs}} (^{\circ})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs}}$	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	$2\theta_{\text{cal}} (^{\circ})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	$\Delta 2\theta (^{\circ})$
9.139	9.66865	100	2	0	0	9.141	9.66686	-0.002
10.54	8.38675	57.82	0	0	2	10.544	8.38354	-0.004
11.481	7.70107	25.95	1	0	-2	11.489	7.69537	-0.008
15.1	5.86251	14.49	0	1	1	15.094	5.86497	0.006
15.78	5.61127	17.09	1	1	-1	15.775	5.613	0.005
16.86	5.25419	35.78	2	1	0	16.861	5.2541	-0.001
17.339	5.11015	9.24	3	0	-2	17.334	5.11151	0.005
17.679	5.01257	64.5	0	1	2	17.669	5.01553	0.01
18.261	4.85405	59.1	1	1	-2	18.255	4.85575	0.006
19.921	4.45329	63.83	2	1	-2	19.922	4.4531	-0.001
20.46	4.3372	7.91	3	1	-1	20.458	4.33763	0.002
21.181	4.19113	25.71	0	0	4	21.185	4.19031	-0.004
21.679	4.09593	3.63	1	0	-4	21.676	4.09643	0.003
21.799	4.07366	56.5	1	1	-3	21.789	4.07551	0.01
22.44	3.95868	31.93	3	1	-2	22.439	3.95897	0.001
23.1	3.84711	9.71	2	0	-4	23.104	3.84645	-0.004
23.221	3.82738	10.03	2	1	-3	23.212	3.82884	0.009
25.42	3.50101	52.97	3	1	-3	25.419	3.50117	0.001
25.562	3.4819	28.88	0	1	4	25.562	3.48194	0
25.979	3.42691	8.97	1	1	-4	25.975	3.42751	0.004
27.199	3.27592	3.14	2	1	-4	27.19	3.27701	0.009
27.619	3.22702	23.76	5	1	-1	27.614	3.22765	0.005
28.24	3.15745	3.27	4	1	-3	28.24	3.15753	0
29.12	3.06401	23.32	3	1	-4	29.115	3.0646	0.005
29.381	3.03737	2.76	1	2	-1	29.372	3.03827	0.009
30	2.97613	3.57	2	2	0	29.988	2.97726	0.012
30.56	2.92289	2.28	1	1	-5	30.575	2.9215	-0.015
30.841	2.89685	2.62	1	2	-2	30.82	2.89882	0.021
31.44	2.84305	2.65	5	0	-4	31.441	2.8429	-0.001
31.64	2.8255	31	2	1	-5	31.626	2.82672	0.014

**Tableau IV.6.** (Suite)

<b>2θ<sub>obs</sub> (°)</b>	<b>d<sub>obs</sub> (Å)</b>	<b>I<sub>obs</sub></b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>2θ<sub>cal</sub> (°)</b>	<b>d<sub>cal</sub> (Å)</b>	<b>Δ2θ (°)</b>
32	2.79456	4.79	0	0	6	32.016	2.79321	-0.016
32.34	2.76594	1.95	1	0	-6	32.35	2.76508	-0.01
33.32	2.6868	4.76	2	0	-6	33.35	2.68441	-0.03
33.561	2.66802	10.36	3	2	-2	33.551	2.66883	0.01
34.121	2.62551	14.97	2	2	-3	34.09	2.62787	0.031
35.16	2.55029	4.91	0	1	6	35.154	2.55068	0.006
35.561	2.52247	1.91	4	1	-5	35.565	2.52214	-0.004
37.12	2.41999	4.25	4	0	-6	37.126	2.41963	-0.006
38.28	2.34928	3.37	5	1	-5	38.289	2.34877	-0.009
38.5	2.33637	10.64	3	2	-4	38.487	2.33715	0.013
39.06	2.30415	4.06	7	0	4	39.075	2.30333	-0.015
39.94	2.25541	2.33	4	1	-6	39.914	2.25682	0.026
40.501	2.22546	8.63	2	2	-5	40.484	2.22635	0.017
41.42	2.17818	2.89	2	1	-7	41.4	2.17915	0.02
42.78	2.11201	1.72	3	1	-7	42.753	2.1133	0.027
43.14	2.09522	1.65	0	0	8	43.149	2.09478	-0.009
44.88	2.01792	2.05	7	1	-5	44.87	2.01837	0.01
45.727	1.9825	1.77	2	3	-2	45.752	1.98151	-0.025
45.86	1.97706	1.99	1	1	-8	45.878	1.97633	-0.018
46.88	1.9364	2.45	5	1	-7	46.876	1.93657	0.004
47.48	1.91333	6.97	4	2	-6	47.46	1.9141	0.02
48.64	1.87035	1.59	3	3	-3	48.639	1.8704	0.001
49.018	1.85682	1.62	7	2	-4	49.022	1.85667	-0.004
49.58	1.83709	2.34	4	1	-8	49.551	1.83809	0.029
52.042	1.75583	1.72	2	1	-9	52.054	1.75543	-0.012
56.341	1.63162	1.76	7	3	2	56.324	1.63206	0.017

Cette procédure de l'indexation nous permet de montrer que le composé TH1 cristallise dans le système orthorhombique. Les trois programmes cristallographiques utilisés nous ont été donnés ce même résultat avec les facteurs de qualité [10] suivants : (M20= 13) selon le programme N. TREOR, (M20= 50.20) selon le programme DICVOL et (M20=53.60, MC20=175.49) selon le programme MC MAILLE. La fiabilité de la maille cristalline trouvée a été confirmée en satisfaisant les conditions suivantes :

- Les pics de diffraction ont tous été indexés.
- Les figures de mérite issues ont été totalement supérieure à 10.

Le nombre de motif contenu dans la maille cristalline (ou ce qu'on appelle la multiplicité de la maille cristalline) est calculé généralement par le rapport entre la masse de la maille et la masse du motif cristallin (ici le motif est une molécule organique). Cette relation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Z = \frac{\rho V N}{M} \quad (\text{IV.2})$$

$\rho$  est la masse volumique du cristal.

$V$  est le volume de la maille cristalline.

$N$  est le nombre d'Avogadro.

$M$  est la masse molaire moléculaire.

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

Ces paramètres volumiques utiles pour savoir combien de molécules contient chaque maille cristalline constituée le réseau cristallin du matériau TH1 sont calculés de la manière suivante :

- Le volume moléculaire est calculé en additionnant les volumes atomiques moyenne des atomes associés à la structure moléculaire étudiée.
- Le volume de contenu de la maille cristalline doit être une valeur proche d'un multiple du volume moléculaire afin que le rapport entre le volume de contenu et le volume moléculaire soit compatible avec la multiplicité de la maille cristalline.
- Le volume de la maille cristalline est calculé par :

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad (\text{IV.3})$$

Avec,

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

$\alpha, \beta, \gamma$  sont les angles de la maille cristalline.

Dans le cas d'un système orthorhombique, cette expression est réduite et donnée par :

$$V = abc \quad (\text{IV.4})$$

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

**Tableau IV.7.** Caractéristiques volumiques de la maille cristalline du matériau TH1

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

Les résultats du tableau IV.7 permettent de montrer que le composé TH1 de formule chimique C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> peut comporter quatre molécules par maille cristalline (Z=4). Le succès de cette procédure est très important pour déterminer les éléments de symétrie de la maille cristalline étudiée

- **Détermination du groupe d'espace**

La symétrie cristalline du composé TH1 a été déterminée par l'option findspace exécutée automatiquement sous le logiciel EXPO 2014. Cette option permet d'activer la procédure de la recherche des groupes d'espace probables qui sont compatibles avec la symétrie de la structure cristalline proposée lors de l'indexation. En fait, l'ensemble des extinctions systématiques pour certains pics de diffraction permettent d'offrir une liste classée les groupes d'espace possibles en fonction de leurs probabilités. Concernant la structure cristalline du composé TH1, Les extinctions systématiques des intensités de réflexion (hkl) ont été montrées que le groupe d'espace le plus probable pour s'assurer la symétrie de la maille cristalline proposée précédemment est le Pca2<sub>1</sub>.

A noter qu'il est extrêmement difficile de trouver le groupe d'espace convenable à la symétrie de la structure cristalline du composé TH1 mais le fait de l'obtenir nous a permis de faciliter la recherche du modèle structurale.

- **Résolution structurale**

La résolution de la structure moléculaire du composé TH1 a été fait par le logiciel EXPO 2014 en utilisant les méthodes directes pour résoudre le problème de phase.

Dans un premier temps, le diffractogramme expérimental du composé TH1 a été divisé en trois intervalles en sélectionnant un pic individuel pour déterminer les paramètres de profil. Durant cette étape, les intensités intégrées ont été extraites par la méthode de Le Bail [11] et normalisées par la méthode de Wilson [12], le fond continu a été décrit par le polynôme de Chebyshev [13-14] et les paramètres de profil ont été déterminés par la fonction de Pearson. [15] Ces calculs ont été utilisés pour reconstruire un autre diffractogramme appelé le diffractogramme simulé ou calculé. Ensuite, afin d'obtenir le modèle structural, les paramètres de mailles cristallines ainsi que les paramètres de profil ont été affinés en ajustant le diffractogramme observé par rapport au diffractogramme calculé. On parle ici sur l'affinement de Le Bail.

Ces procédures ont délivré une liste des modules des facteurs de structure normalisés. En utilisant les méthodes directes, ces facteurs de structures ont été permet de déterminer les positions approximatives des atomes à l'intérieure de la maille cristalline (ou ce qu'on appelle les coordonnées fractionnaires ou les coordonnées réduites). La structure résolue sera alors nécessaire d'affiner avec la méthode de Rietveld. [16]

- **Affinement Rietveld du modèle structural**

La validité de la solution structurale du composé TH1 a été confirmée après l'affinement de Rietveld effectué sous le logiciel EXPO 2014. Cet affinement a exploité les valeurs des paramètres qui ont été déterminées par la méthode de Le Bail (fond continu, forme de pic, décalage du zéro, paramètres de maille), pour les affiner par la méthode de Rietveld, en ajustant le digramme calculé au diagramme expérimental.

Pendant l'affinement de Rietveld, l'évaluation du modèle structural, de l'écart entre le diagramme calculé et celui observé et les paramètres de confiance ont été suivi à l'aide de l'interface graphique du programme EXPO 2014. Le tableau IV.8 montre la variation des facteurs de confiance en fonction du type d'affinement effectué. L'affinement est terminé lorsque le profil observé et le profil calculé sont presque identique et la structure moléculaire la plus proche a été obtenue. La comparaison entre le diagramme expérimental et celui

calculé à partir du modèle structural trouvé dans l'étape précédente (l'étape de la résolution structurale) ainsi que l'écart entre ces deux diagrammes sont illustrés dans la figure IV.3.

**Tableau IV.8.** Évaluation de la qualité de l'affinement de la structure cristalline du matériau TH1 par la méthode de Rietveld

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

Alors, La fiabilité de la structure cristalline du matériau cristallin TH1 a été estimée par les facteurs de confiance cités précédemment. En plus de ces facteurs, l'accord entre le diagramme observé et celui calculé illustrés dans la figure IV.3 est suffisante pour conclure que la structure résolue est la bonne structure.

L'affinement Rietveld de la structure cristalline de TH1 conduit aux résultats regroupés dans le tableau IV. 9. Les coordonnées fractionnaires et les paramètres de déplacement isotropes affinés correspondants à la structure moléculaire sont illustrés dans le tableau IV. 10.

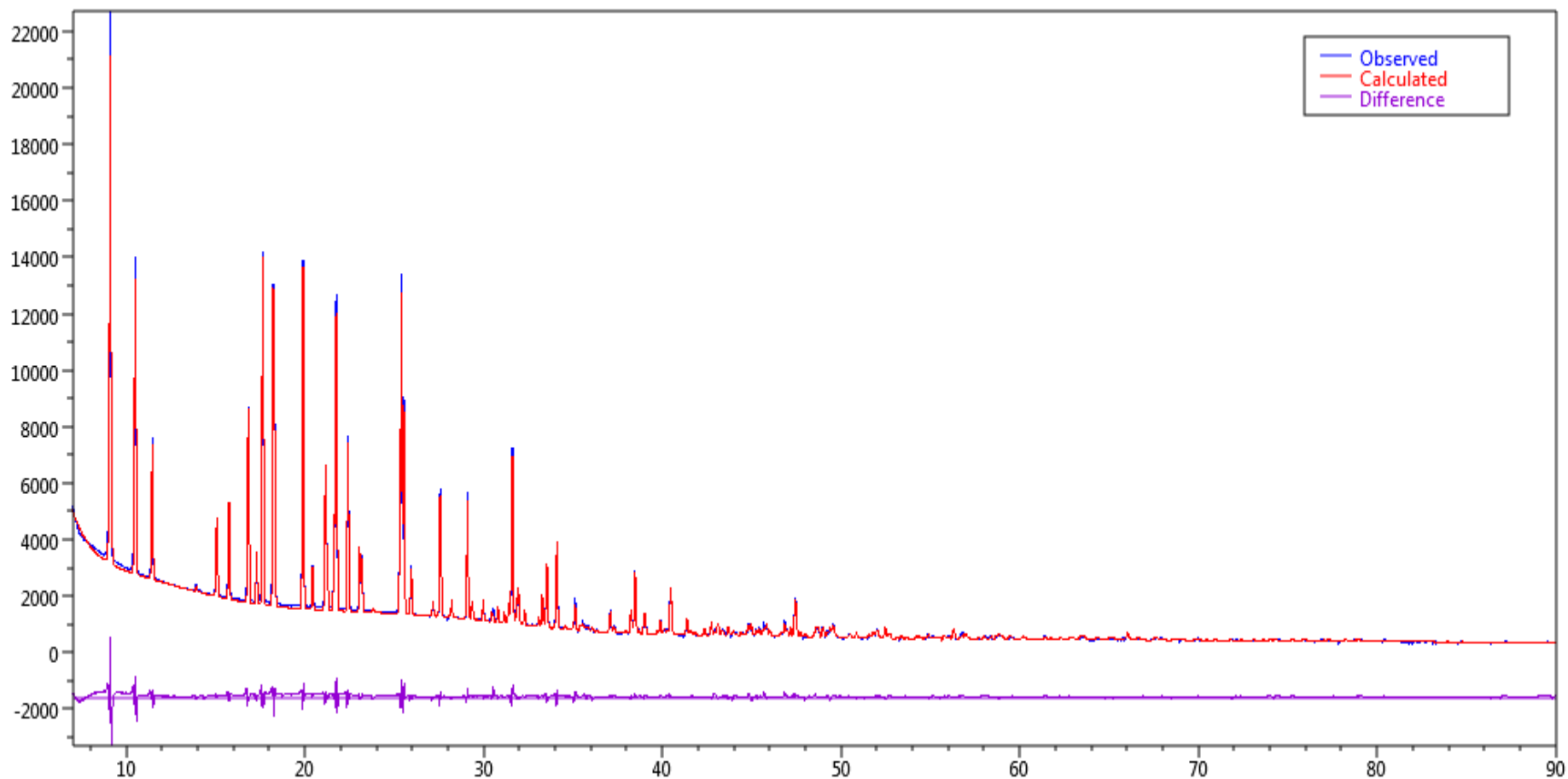


Figure IV.3. Diagramme de poudre affiné du composé TH1

**Tableau IV. 9.** Récapitulatif des principaux résultats de l'affinement de Rietveld du matériau TH1

Groupe d'espace	Pca2 <sub>1</sub> (29)
Paramètres de maille	a=16.768(6) b=6.254(18) c=19.343(6)
Volume de maille	V=2028.509(11)
Nombre de molécules par maille	Z=4
Facteurs d'accord de profil	R <sub>P</sub> =3.904, R <sub>WP</sub> =5.583, R <sub>EXP</sub> =2.930, $\chi^2$ =3.375
Facteurs d'accord de structure	R <sub>B</sub> =6.688, R <sub>F</sub> =8.851,

**Tableau IV.10.** Coordonnées fractionnaires et paramètres de déplacement isotropes des atomes de la molécule TH1

Atomes	x	y	z	U <sub>iso</sub>
S1	0.1736(9)	-0.0855(17)	0.5517(8)	0.075(3)
S2	0.1417(7)	0.171(2)	0.4246(8)	0.060(3)
S3	0.3015(6)	0.467(2)	0.2661	0.051(3)
O1	0.3526(14)	0.173(5)	0.3625(12)	0.071(7)
C11	0.242(2)	0.663(9)	0.226(3)	0.060(10)
H11	0.2633	0.7757	0.1959	0.0725
N1	0.2836(18)	0.036(5)	0.456(2)	0.044(8)
N2	0.148(2)	0.471(6)	0.2875(16)	0.084(10)
C5	0.415(2)	-0.370(5)	0.5407(18)	0.044(9)
H5	0.4168	-0.5247	0.5476	0.0523
O2	0.0644(13)	0.140(4)	0.2588(13)	0.032(7)
C9	0.218(2)	0.231(6)	0.365(2)	0.010(9)
C1	0.348(3)	-0.060(8)	0.494(2)	0.033(10)
C19	0.024(3)	0.268(7)	0.304(2)	0.053(11)
C17	-0.083(2)	0.411(5)	0.372(2)	0.074(12)
H17	-0.1372	0.3987	0.3906	0.0891
C4	0.474(2)	-0.239(5)	0.5675(17)	0.057(11)
C14	0.070(3)	0.448(7)	0.318(2)	0.067(11)
C13	0.0931(18)	0.755(5)	0.2102(18)	0.022(9)
H13	0.0840	0.8800	0.2349	0.0335
H13A	0.0485	0.6672	0.2129	0.0335
H13B	0.1032	0.7883	0.1641	0.0335
C2	0.408(2)	0.070(6)	0.521(2)	0.057(10)
H2	0.4057	0.2254	0.5140	0.0681

**Tableau IV.10.** (Suite)

<b>Atomes</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U<sub>iso</sub></b>
C3	0.471(2)	-0.019(8)	0.558(2)	0.056(10)
H3	0.5129	0.0723	0.5766	0.0671
C10	0.216(2)	0.384(8)	0.313(2)	0.048(11)
C15	0.039(2)	0.610(7)	0.359(2)	0.066(10)
H15	0.0712	0.7367	0.3697	0.0796
C18	-0.052(3)	0.250(5)	0.330(2)	0.049(11)
H18	-0.0844	0.1227	0.3202	0.0583
C6	0.352(3)	-0.280(8)	0.504(3)	0.105(13)
H6	0.3096	-0.3715	0.4850	0.1260
C20	0.021(2)	-0.027(7)	0.224(2)	0.053(11)
H20	0.0556	-0.1016	0.1954	0.0790
H20A	-0.0197	0.0328	0.1984	0.0790
H20B	-0.0001	-0.1197	0.2570	0.0790
C12	0.165(3)	0.639(7)	0.240(3)	0.074(10)
C16	-0.038(3)	0.592(7)	0.386(2)	0.100(12)
H16	-0.0594	0.7056	0.4153	0.1198
C7	0.291(3)	0.157(11)	0.394(3)	0.113(15)
C8	0.208(3)	0.034(7)	0.481(2)	0.125(14)
C21	0.549(2)	-0.342(6)	0.596(3)	0.093(12)
H21	0.5400	-0.3810	0.6420	0.1392
H21A	0.5906	-0.2443	0.5942	0.1392
H21B	0.5614	-0.4621	0.5704	0.1392

#### IV.4.2. Structure cristalline du composé TH2

- **Diffractogramme du composé TH2**

L'enregistrement de diffractogramme du composé TH2 représenté dans la figure IV.4 est réalisé selon les conditions expérimentales regroupées dans le tableau IV.11.

**Tableau IV.11.** Conditions d'acquisition de diffractogramme du composé TH2

Température	Ambiante
Type de radiation	Cu K $\alpha_1$
Longueur d'onde (Å)	1.54056
Domaine angulaire ( $\theta^\circ$ )	6-70
Pas de balayage ( $\theta^\circ$ )	0.02
Nombre de réflexion	919

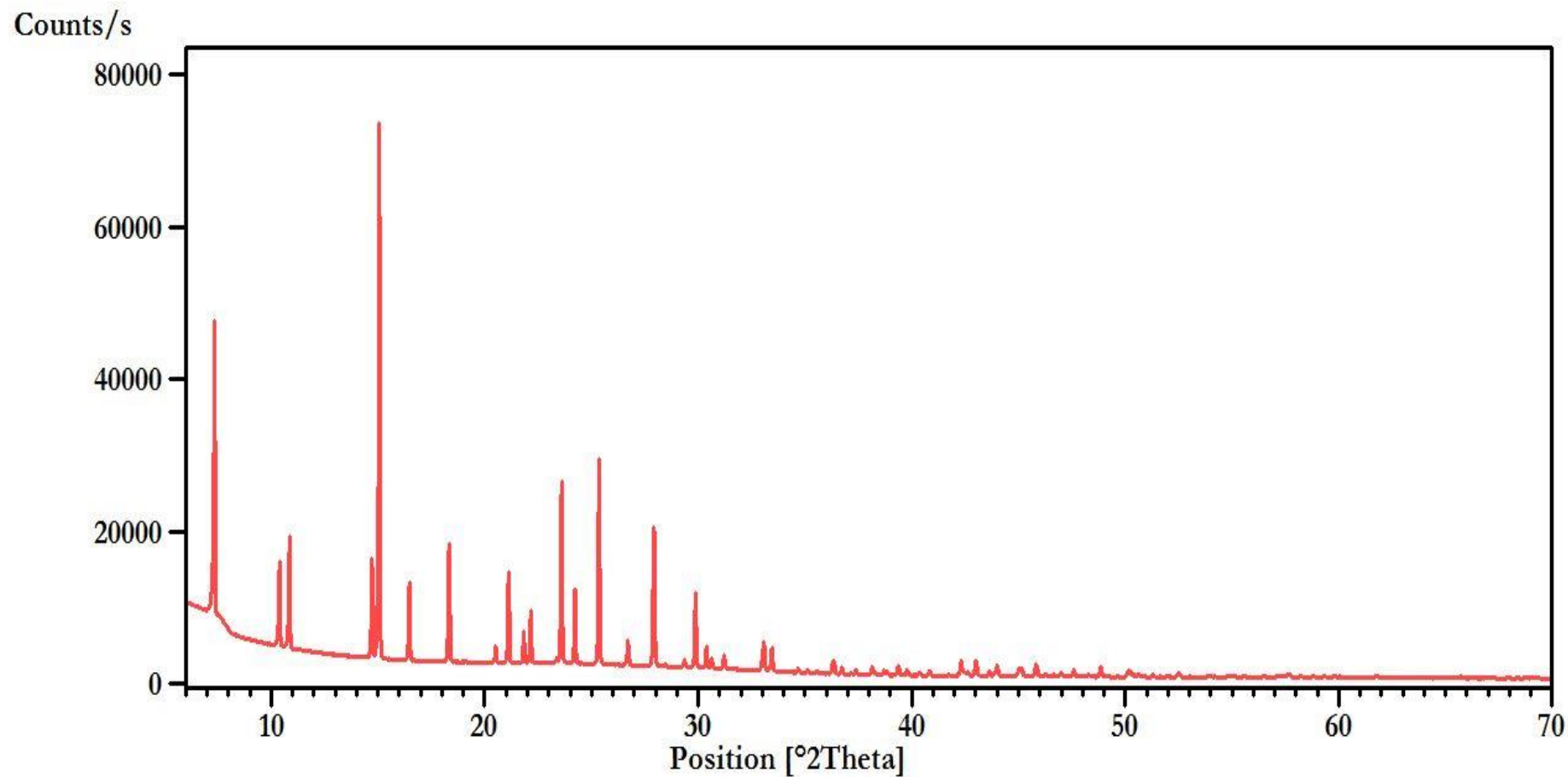


Figure IV.4. Diagramme de diffraction du composé TH2.

Les détails des pics de diffraction expérimentaux (position angulaire  $2\theta$ , distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , intensité relative et largeur à mi-hauteur FWHM) sélectionnés en utilisant "*Peak Search*", sont listés dans le tableau IV.12.

**Tableau IV.12.** Identification des pics de diffraction expérimentaux du composé TH2

<b><math>2\theta</math></b>	<b><math>d_{hkl}</math></b>	<b>FWHM</b>	<b>100.I/Imax</b>
7.3409	12.0324	0.0717	53.53
10.3995	8.4993	0.0771	15.74
10.8601	8.1399	0.0626	20.32
14.7205	6.0127	0.0719	18.31
15.0597	5.8781	0.0683	100
16.4792	5.3748	0.0784	14.79
18.3392	4.8337	0.0768	22.14
20.5202	4.3246	0.0713	3.03
21.1202	4.203	0.072	16.95
21.8206	4.0697	0.0752	5.83
22.1607	4.008	0.074	9.75
23.5995	3.7668	0.082	33.99
24.2388	3.6689	0.0773	13.82
25.3591	3.5093	0.0794	38.36
26.7193	3.3336	0.0856	4.7
27.9209	3.1928	0.0807	25.96
29.8793	2.9879	0.0852	14.05
30.3807	2.9397	0.081	3.93
30.6393	2.9155	0.094	1.79
31.2207	2.8625	0.0843	2.43
33.0602	2.7073	0.1129	5.35
33.4602	2.6759	0.0876	4.35
36.3204	2.4714	0.1329	2.34
39.3797	2.2862	0.0922	1.93
42.3194	2.1339	0.1005	2.5
43.0191	2.1008	0.0969	2.78
44.0003	2.0562	0.1295	1.94
45.8395	1.9779	0.1142	2.15
48.8411	1.8631	0.1093	1.88

- **Détermination des paramètres cristallographiques**

L'indexation de diagramme de poudre du composé TH2 a été effectuée par le programme cristallographique N. TREOR implémenté dans le logiciel EXPO 2014. Les résultats de l'indexation des pics de diffraction du diffractogramme représenté dans la figure IV.4 sont regroupés dans le tableau IV.13.

**Tableau IV.13.** Indexation du diagramme de diffraction du composé TH2

$2\theta_{\text{obs}} (^{\circ})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs}}$	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	$2\theta_{\text{cal}} (^{\circ})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	$\Delta 2\theta (^{\circ})$
7.341	12.03236	53.53	1	1	0	7.345	12.02602	-0.004
10.4	8.49933	15.74	2	0	0	10.396	8.50226	0.004
10.86	8.13986	20.32	1	0	1	10.862	8.13869	-0.002
14.721	6.01275	18.31	2	2	0	14.724	6.01129	-0.004
15.06	5.87807	100	2	1	1	15.058	5.87857	0.001
16.479	5.3748	14.79	3	1	0	16.474	5.3765	0.005
18.339	4.83366	22.14	3	0	1	18.334	4.83491	0.005
20.52	4.32457	3.03	1	1	2	20.524	4.32376	-0.004
21.12	4.20305	16.95	3	2	1	21.123	4.20257	-0.002
21.821	4.0697	5.83	2	0	2	21.827	4.06856	-0.006
22.161	4.00801	9.75	3	3	0	22.166	4.00715	-0.005
23.599	3.76681	33.99	4	1	1	23.597	3.76723	0.003
24.239	3.66888	13.82	2	2	2	24.233	3.66979	0.006
25.359	3.50928	38.36	3	1	2	25.355	3.50986	0.004
26.719	3.33364	4.7	5	1	0	26.716	3.33404	0.003
27.921	3.19285	25.96	4	3	1	27.929	3.19199	-0.008
29.879	2.98788	14.05	5	2	1	29.876	2.98821	0.003
30.381	2.9397	3.93	4	2	2	30.389	2.93887	-0.009
30.639	2.91548	1.79	5	3	0	30.639	2.91547	0
31.221	2.8625	2.43	2	1	3	31.228	2.86181	-0.008
33.06	2.70731	5.35	5	1	2	33.074	2.70621	-0.014
33.46	2.67585	4.35	3	1	3	33.429	2.67831	0.032
36.32	2.47142	2.34	4	1	3	36.31	2.47212	0.011
39.38	2.28618	1.93	4	3	3	39.378	2.28625	0.001
42.319	2.13392	2.5	5	5	2	42.319	2.13392	0
43.019	2.10082	2.78	6	4	2	43.014	2.10107	0.005
44	2.05622	1.94	7	4	1	44.006	2.05595	-0.006
45.839	1.97791	2.15	4	2	4	45.832	1.97821	0.007
48.841	1.86314	1.88	7	2	3	48.854	1.86268	-0.013

A partir des résultats de l'indexation du diagramme de diffraction du composé TH2 effectuée à l'aide du programme N TREOR 09, il en résulte que ce composé se cristallise dans le système cristallin tétragonal, avec le facteur de la figure de mérite  $M20 = 44$ . Le volume de la maille cristalline tétragonale est calculé par la formule suivante :

$$V = a^2c \quad (\text{IV.5})$$

Afin d'obtenir la multiplicité moléculaire du composé TH2, les caractéristiques volumiques de la maille cristalline sont illustrées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau IV.14.** Caractéristiques volumiques de la maille cristalline du matériau TH2

Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Volume moléculaire (Å <sup>3</sup> )	Volume de contenu de la maille cristalline (Å <sup>3</sup> )	Volume de la maille cristalline (Å <sup>3</sup> )
1.232	321.78	2574.24	2678.40

En utilisant les données du tableau IV.14 et l'expression mathématique (IV.2), la maille cristalline du composé TH2 de formule chimique C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>1</sub>S<sub>1</sub> contient huit molécules (Z=8).

- **Détermination du groupe d'espace**

La symétrie cristalline du composé TH2 a aussi été déterminée par l'option "findspace" exécutée automatiquement dans l'EXPO 2014, et en raison de l'existence de chevauchement des pics de diffraction, nous avons testé presque tous les groupes d'espace proposés afin d'arriver au groupe d'espace le plus approprié. Finalement, les extinctions systématiques au sein de diagramme de diffraction du composé TH2 se sont avérés que le groupe d'espace le plus probable est le I-4.

- **Résolution structurale moléculaire**

Le modèle structural du composé TH2 a été déterminé avec les mêmes étapes utilisés dans le cas du composé TH1. La résolution structurale a été fait par le logiciel EXPO 2014 en utilisant les méthodes directes. Le diagramme de diffraction a été traité de la même manière que celui du composé TH1. Le modèle structural obtenue doit être confirmé avec l'affinement Rietveld.

- **Affinement Rietveld du modèle structural**

En utilisant l'affinement de Ritevled, la comparaison entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé à partir du modèle structural trouvé dans l'étape précédente (l'étape de la résolution structurale) ainsi que l'écart entre ces deux diagrammes sont illustrés dans la figure IV.5.

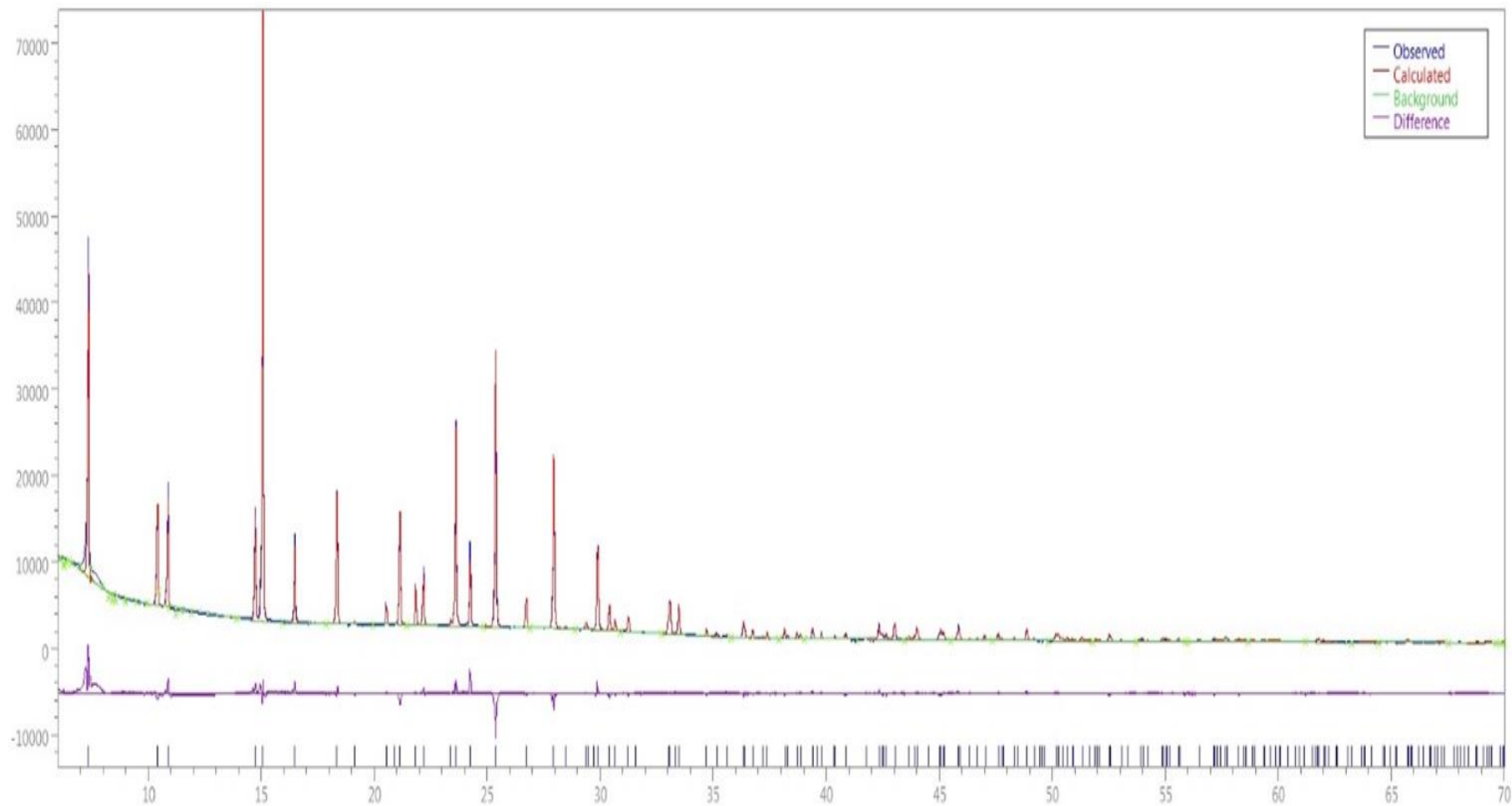


Figure IV.5. Diagramme de poudre affiné du composé TH2.

La validité de la structure cristalline obtenue pour le composé TH2 a été vérifiée par les facteurs de confiance  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $R_B$ ,  $R_F$  et  $\chi^2$ . Ainsi, l'affinement de Rietveld de la structure cristalline de TH2 conduit aux résultats regroupés dans le tableau IV. 15. Ainsi que, les coordonnées fractionnaires affinées correspondantes à leur structure moléculaire sont illustrées dans le tableau IV.16.

**Tableau IV. 15.** Récapitulatif des principaux résultats de l'affinement de Rietveld du matériau TH2

Groupe d'espace	I-4 (82)
Paramètres de maille	a=16.997(15) b=16.997(15) c=9.266(2)
Volume de maille	V=2677.15(7)
Nombre de molécules par maille	Z=8
Facteurs d'accord de profil	$R_p=3.248$ , $R_{wp}=4.843$ , $R_{exp}=1.948$ , $\chi^2=5.956$
Facteurs d'accord de structure	$R_B=11.193$ , $R_F=7.497$ ,

L'affinement des coordonnées fractionnaires (coordonnées réduites) correspondantes aux positions des atomes dans la maille cristalline conduit à un ajustement inévitable des paramètres géométriques moléculaires (distance interatomique, angle de valence, angle dièdre). Ces paramètres géométriques seront discutés dans la partie suivante.

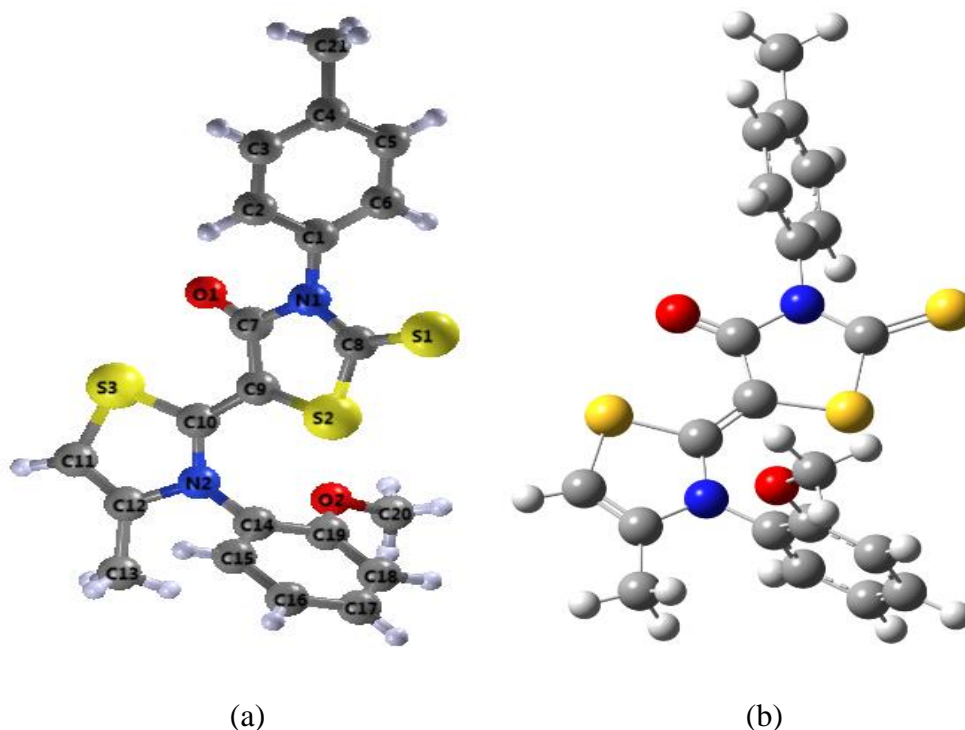
**Tableau IV.16.** Coordonnées fractionnaires et paramètres de déplacement isotropes des atomes de la molécule TH2

<b>Atomes</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U<sub>iso</sub></b>
C1	0.827(3)	0.554(2)	0.459(5)	0.034(16)
C2	0.910(2)	0.563(2)	0.461(4)	0.044(17)
H2	0.940(2)	0.548(2)	0.382(4)	0.053(17)
C3	0.782(2)	0.581(3)	0.576(5)	0.037(17)
C4	0.946(2)	0.596(2)	0.581(4)	0.041(13)
H4	1.000(2)	0.602(2)	0.583(4)	0.049(13)
C5	0.820(2)	0.612(2)	0.695(4)	0.035(14)
H5	0.791(2)	0.629(2)	0.773(4)	0.043(14)
C6	0.902(3)	0.619(2)	0.700(4)	0.037(13)
H6	0.926(3)	0.639(2)	0.781(4)	0.045(13)
N1	0.790(2)	0.527(2)	0.334(4)	0.037(12)
C7	0.779(2)	0.457(3)	0.293(5)	0.034(19)
S1	0.823(7)	0.3794(7)	0.40(16)	0.038(3)
N2	0.738(19)	0.423(2)	0.175(4)	0.040(12)
C8	0.79(18)	0.302(2)	0.278(3)	0.037(17)
H8	0.835(18)	0.274(2)	0.238(3)	0.044(17)
H8A	0.756(18)	0.265(2)	0.330(3)	0.044(17)
C9	0.745(3)	0.341(2)	0.160(5)	0.038(18)
O1	0.714(14)	0.307(16)	0.059(2)	0.039(11)
C10	0.694(19)	0.577(16)	0.571(4)	0.042(12)
H10	0.673(19)	0.622(16)	0.626(4)	0.050(12)
H10A	0.677(19)	0.581(16)	0.470(4)	0.050(12)
C11	0.662(2)	0.501(18)	0.636(4)	0.042(14)
H11	0.682(2)	0.457(18)	0.582(4)	0.051(14)
H11A	0.605(2)	0.501(18)	0.632(4)	0.051(14)
H11B	0.679(2)	0.497(18)	0.736(4)	0.051(14)
C12	0.698(19)	0.468(19)	0.064(4)	0.044(17)
H12	0.736(19)	0.503(19)	0.018(4)	0.053(17)
H12A	0.677(19)	0.432(19)	-0.008(4)	0.053(17)
C13	0.631(17)	0.517(16)	0.123(3)	0.047(14)
H13	0.592(17)	0.482(16)	0.168(3)	0.057(14)
H13A	0.606(17)	0.546(16)	0.046(3)	0.057(14)
H13B	0.651(17)	0.553(16)	0.195(3)	0.057(14)

## IV.5. Description structurale moléculaire

### IV.5.1. Géométrie moléculaire du composé TH1

La géométrie moléculaire affinée du composé TH1 a été numérotée et insérée à côté de celle optimisée par calcul théorique effectué à l'aide de la DFT, dans la figure IV.6.



**Figure IV.6.** Structure cristalline de TH1 obtenue par DRXP (a) et par modélisation moléculaire (b)

La géométrie moléculaire de TH1 comporte quatre cycles organiques (un cycle thiazoline, un cycle rhodanine, un cycle toluène et un cycle méthoxyphényle) reliés entre eux par des liaisons covalentes. Dans cette partie, on va discuter certaines valeurs des paramètres géométriques caractérisant cette structure moléculaire déterminée par les données de la diffraction des rayons X en comparant ces valeurs avec celles obtenues par la modélisation moléculaire. Les détails sur les valeurs des distances interatomiques, des angles de valence et des angles dièdres sont indiquées dans les tableaux IV.17, IV.18 et IV.19, respectivement.

**Tableau IV.17.** Comparaison entre les distances interatomiques de la molécule TH1 obtenues par la DRXP et celles calculées par la DFT/B3LYP/6-31G (d, p)

<b>Distances interatomiques (Å)</b>	<b>DRX</b>	<b>DFT 6-31G (d, p)</b>
S3-C11	1.758(6)	1.758
S3-C10	1.774(4)	1.769
S2-C9	1.756(4)	1.777
S2-C8	1.777(5)	1.768
S1-C8	1.653(5)	1.657
O1-C7	1.204(6)	1.229
C11-C12	1.339(6)	1.345
N1-C1	1.444(6)	1.438
N1-C7	1.417(7)	1.428
N1-C8	1.366(6)	1.376
N2-C14	1.441(6)	1.436
N2-C10	1.361(6)	1.380
N2-C12	1.420(6)	1.410
C5-C4	1.390(5)	1.401
C5-C6	1.390(6)	1.392
O2-C19	1.359(5)	1.356
O2-C20	1.431(6)	1.425
C9-C10	1.389(6)	1.381
C9-C7	1.429(7)	1.440
C1-C2	1.390(6)	1.394
C1-C6	1.389(7)	1.395
C19-C14	1.389(6)	1.411
C19-C18	1.390(7)	1.399
C17-C18	1.390(5)	1.396
C17-C16	1.390(6)	1.394
C4-C3	1.389(6)	1.400
C4-C21	1.516(5)	1.510
C14-C15	1.390(6)	1.394
C13-C12	1.516(5)	1.495
C2-C3	1.390(6)	1.393
C15-C16	1.389(7)	1.395

**Tableau IV.18.** Comparaison entre les angles de valence de la molécule TH1 obtenus par la DRXP et ceux calculés par la DFT/B3LYP/6-31G (d, p)

<b>Angles de valence (°)</b>	<b>DRX</b>	<b>DFT 6-31G (d, p)</b>
C11-S3-C10	88.6(2)	90.2
S3-C11-C12	112.3(4)	113.0
S3-C10-N2	111.9(3)	109.7
S3-C10-C9	124.1(3)	122.1
C9-S2-C8	93.2(2)	92.3
S2-C9-C10	127.5(3)	129.4
S2-C9-C7	107.4(3)	110.5
S2-C8-S1	120.8(3)	121.7
S2-C8-N1	110.6(3)	109.8
S1-C8-N1	128.5(3)	128.4
O1-C7-N1	123.4(5)	122.7
O1-C7-C9	120.7(5)	126.7
C11-C12-N2	114.1(4)	112.2
C11-C12-C13	129.2(4)	127.7
C1-N1-C7	125.8(4)	119.8
C1-N1-C8	120.9(3)	123.3
N1-C1-C2	119.3(3)	119.4
N1-C1-C6	120.7(5)	120.1
C7-N1-C8	113.1(4)	116.8
N1-C7-C9	115.2(5)	110.5
C14-N2-C10	124.9(3)	123.3
C14-N2-C12	121.1(3)	121.7
N2-C14-C19	119.7(3)	119.2
N2-C14-C15	120.2(4)	120.3
C10-N2-C12	111.4(3)	114.8
N2-C10-C9	123.7(4)	123.7
N2-C12-C13	116.5(3)	120.0
C4-C5-C6	120.0(3)	121.2
C5-C4-C3	120.0(3)	118.2
C5-C4-C21	119.1(3)	120.8
C5-C6-C1	120.0(6)	119.5
C19-O2-C20	118.5(3)	118.4
O2-C19-C18	130.2(3)	125.1
O2-C19-C14	109.6(4)	115.9
C10-C9-C7	121.6(4)	120.1
C2-C1-C6	120.0(5)	120.2
C1-C2-C3	120.0(3)	119.6
C14-C19-C18	120.0(4)	119.0
C19-C14-C15	120.0(5)	120.4
C19-C18-C17	120.0(4)	119.9
C18-C17-C16	120.0(4)	121.1
C17-C16-C15	120.0(4)	119.2
C3-C4-C21	120.1(3)	120.9
C4-C3-C2	120.0(4)	121.2
C14-C15-C16	120.0(5)	120.4

**Tableau IV.19.** Comparaison entre les angles dièdres de la molécule TH1 obtenus par la DRXP et ceux calculés par la DFT/B3LYP/6-31G (d, p)

<b>Angles dièdres (°)</b>	<b>DRX</b>	<b>DFT 6-31G (d, p)</b>
C10-S3-C11-C12	-9.0	-0.2
C11-S3-C10-N2	12.27	1.2
C11-S3-C10-C9	-173.9	-178.9
C8-S2-C9-C10	-162.8	-177.8
C8-S2-C9-C7	-4.2	0.7
C9-S2-C8-S1	-176.6	178.5
C9-S2-C8-N1	0.5	-1.2
S3-C11-C12-N2	3.9	-0.7
S3-C11-C12-C13	-172.3	178.8
C7-N1-C1-C2	60.7	63.6
C7-N1-C1-C6	-118.8	-114.6
C8-N1-C1-C2	-113.1	-115.9
C8-N1-C1-C6	67.3	65.8
C1-N1-C7-O1	8.1	-0.7
C1-N1-C7-C9	178.4	179.5
C8-N1-C7-O1	-177.6	178.8
C8-N1-C7-C9	-7.3	-0.9
C1-N1-C8-S2	178.1	-178.9
C1-N1-C8-S1	-5.0	1.3
C7-N1-C8-S2	3.5	1.5
C7-N1-C8-S1	-179.6	-178.2
C10-N2-C14-C19	-83.8	89.6
C10-N2-C14-C15	99.1	-91.5
C12-N2-C14-C19	115.7	-86.4
C12-N2-C14-C15	-61.3	92.4
C14-N2-C10-S3	-174.5	-178.1
C14-N2-C10-C9	11.6	2.0
C12-N2-C10-S3	-12.4	-1.9
C12-N2-C10-C9	173.8	178.3
C14-N2-C12-C11	168.5	178.0
C14-N2-C12-C13	-14.6	-1.6
C10-N2-C12-C11	5.5	1.76
C10-N2-C12-C13	-177.5	-177.9
C6-C5-C4-C3	-0.13	-0.2
C6-C5-C4-C21	-169.3	178.7
C4-C5-C6-C1	0.1	-0.3
C20-O2-C19-C14	-164.9	-173.6
C20-O2-C19-C18	9.3	6.7
S2-C9-C10-S3	167.8	178.8
S2-C9-C10-N2	-19.0	-1.3
C7-C9-C10-S3	12.1	0.4
C7-C9-C10-N2	-174.8	-179.7
S2-C9-C7-O1	177.8	-179.7

**Tableau IV.19.** (Suite)

<b>Angles dièdres (°)</b>	<b>DRX</b>	<b>DFT 6-31G (d, p)</b>
S2-C9-C7-N1	7.2	-0.1
C10-C9-C7-O1	-22.2	-1.1
C10-C9-C7-N1	167.2	178.6
N1-C1-C2-C3	179.9	-178.6
C6-C1-C2-C3	-0.4	-0.3
N1-C1-C6-C5	179.7	178.9
C2-C1-C6-C5	0.2	0.6
O2-C19-C14-N2	-1.6	-0.1
O2-C19-C14-C15	175.4	-178.8
C18-C19-C14-N2	-176.6	179.6
C18-C19-C14-C15	0.5	0.8
O2-C19-C18-C17	-175.1	179.2
C14-C19-C18-C17	-1.3	-0.3
C16-C17-C18-C19	1.7	-0.2
C18-C17-C16-C15	-1.3	0.4
C5-C4-C3-C2	-0.1	0.5
C21-C4-C3-C2	168.9	-178.4
N2-C14-C15-C16	177.1	-179.5
C19-C14-C15-C16	0.0	-0.6
C1-C2-C3-C4	0.4	-0.2
C14-C15-C16-C17	0.4	0.0

- **Paramètres géométriques des cycles aromatiques**

Les deux cycles aromatiques associés à la structure moléculaire de TH1 ont la forme d'un hexagone régulier. Les six sommets de l'hexagone sont occupés par des atomes de carbone. Les angles de valence résultent entre chaque trois atomes de carbone sont de l'ordre de 120°. En plus, ces deux cycles aromatiques possèdent une structure plane, leur planéité est confirmée par les angles dièdres créés entre chaque quatre atomes de carbone, à titre d'exemple, l'angle dièdre C1-C2-C3-C4 du cycle toluène et l'angle C14-C15-C16-C17 du cycle méthoxyphényle. Les autres angles dièdres de cycles aromatiques numérotés sont illustrés dans le tableau IV.19. Concernant les distances interatomiques correspondantes aux deux cycles aromatiques (toluène et méthoxyphényle), la valeur moyenne de la longueur de liaison créée entre chaque deux atomes carboniques est de l'ordre de 1.39 Å. Cette valeur est intermédiaire entre la valeur d'une liaison simple (1.54 Å) et celle d'une liaison double (1.33 Å), cela veut dire qu'il y a une délocalisation électronique et donc une alternance des liaisons simples et doubles a été automatiquement créée au niveau de ces deux cycles aromatiques (systèmes conjugués). Ces valeurs des distances interatomiques, des angles de

valence et des angles dièdres trouvées expérimentalement par la diffraction des rayons X sont en bon accord avec celles obtenues théoriquement à l'aide de la modélisation moléculaire.

D'un autre côté, le cycle toluène est caractérisé par la liaison chimique C-CH<sub>3</sub>, qui est égale à 1.51 Å. Cette valeur est de l'ordre de celle qui a été rapportée dans la littérature que ce soit dans les études de la géométrie moléculaire de toluène par la diffraction des rayons X [17] ou par la modélisation moléculaire. [18]

De plus, le cycle méthoxyphényle est caractérisé par les deux liaisons chimiques O2-C20 et O2-C19 de longueurs de 1.43Å et 1.35Å respectivement. La première liaison a un caractère d'une liaison simple par contre la deuxième liaison a une valeur intermédiaire entre une liaison simple (1.45Å) et une liaison double (1.20Å). Ceci indique qu'il y a une alternance de liaison et une délocalisation électronique au sein du fragment C19-O2-C20. Ce type de fragment a déjà été montré le même caractère dans un autre composé organique similaire. [19]

- **Paramètres géométriques des hétérocycles aromatiques**

Les deux autres cycles aromatiques constitués la structure moléculaire de TH1 sont des hétérocycles pentaatomiques qui possèdent un atome de soufre et un atome d'azote séparés par trois atomes de carbone. Ces deux hétérocycles aromatiques ce sont des dérivés thiazoliques. Ils sont reliés entre eux par une liaison double C9=C10 (1.33 Å) et aux autres cycles aromatiques par une liaison simple C-N (1.44Å).

Les deux hétérocycles thiazoliques sont relativement dans le même plan atomique cette planéité est confirmée par les angles dièdre suivants : S2-C9-C10-N2, C7-C9-C10-S3 S2-C9-C10-S3 et C7-C9-C10-N2. Mais il s'est avéré que la planéité de ces deux hétérocycles aromatiques est vérifiée beaucoup plus par les calculs effectués théoriquement à l'aide de la DFT (Tableau IV.19). En outre, le cycle rhodanine n'est pas dans le même plan que le cycle toluène relié à eux par la liaison chimique C1-N1(1.44 Å). Cela est indiqué par les angles dièdre suivants : C7-N1-C1-C2, C7-N1-C1-C6, C8-N1-C1-C2 et C8-N1-C1-C6. Et même le cycle thiazoline n'est pas dans le même plan que le cycle méthoxyphényle. Cela est indiqué par les angles dièdres suivants : C10-N2-C14-C19, C10-N2-C14-C15, C12-N2-C14-C19 et C12-N2-C14-C15.

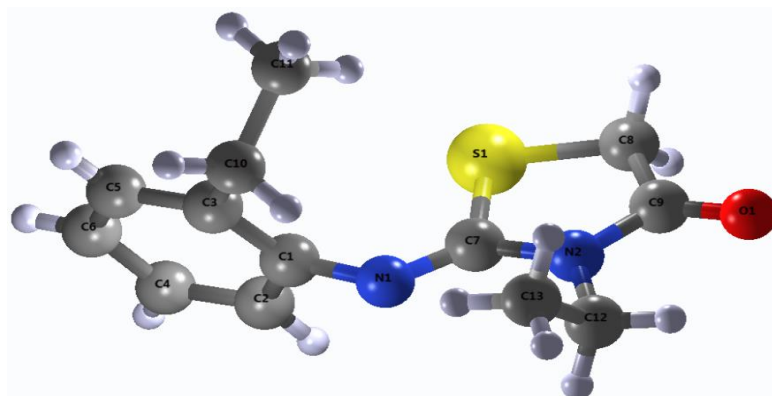
Donc, la géométrie moléculaire du composé TH1 est entièrement n'est pas plane mais chaque cycle aromatique inclu dans cette structure est caractérisé par une planéité vérifiée par leurs angles dièdres correspondants. La planéité des cycles benzéniques a déjà été spécifiée dans la partie précédente. La planéité du cycle rhodanine est vérifié par : C8-S2-C9-C7, C9-S2-C8-N1, C8-N1-C7-C9, S2-C9-C7-N1, C9-S2-C8-S1, C8-N1-C7-O1, C7-N1-C8-S2, C7-N1-C8-S1 et S2-C9-C7-O1. Ainsi que la planéité du cycle thiazoline est vérifié par : C10-S3-C11-C12, S3-C11-C12-N2, C12-N2-C10-S3, C10-N2-C12-C11, C11-S3-C10-N2 et C9-S2-C8-S1.

Pour les angles de valence correspondants à ces deux cycles thiazoliques, la valeur moyenne de l'angle de type C-S-C est aux alentours de 90° et les angles de type S-C-C et S-C-N sont aux alentours de 110° ainsi que les angles de type C-C-N et C-N-C sont aux alentours de 113°.

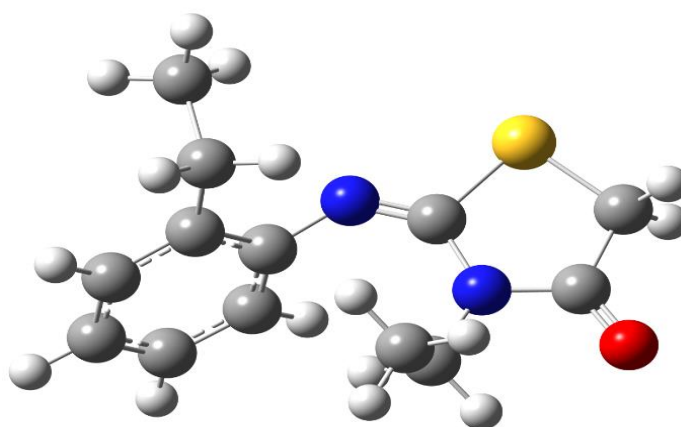
A propos des liaisons chimiques de ces deux dérivés thiazoliques (rhodanine et thiazoline), les longueurs de liaison C-S ont les mêmes valeurs dans les deux hétérocycles. Elles sont égales à 1.75 Å et 1.77 Å respectivement. Ces valeurs sont très proches à la liaison simple C-S qui est de l'ordre de 1.76 Å. Et même les longueurs de liaison C-N sont égales à 1.44 Å et 1.36 Å respectivement. Ces liaisons sont plus courtes que la liaisons simple C-N (1.47 Å) et plus longue que la liaison double C=N (1.27 Å). Cette dissemblance des valeurs des liaisons C-N montre qu'il existe une délocalisation de ces deux liaisons chimiques à l'intérieure de chaque cycle thiazolique étudié. En plus, le cycle thiazoline est caractérisé par une liaison double C=C (1.33 Å) et il est relié à un groupement méthyl par une liaison simple C-C (1.51 Å). Et concernant le cycle de rhodanine, il est caractérisé par une liaison simple C7-C9 et il est relié à un groupement carbonyle par une liaison double C=O (1.20 Å) et un groupement thiocarbonyle par une liaison double C=S (1.65 Å). Ces résultats montrent que les paramètres géométriques de ces deux hétérocycles thiazoliques (rhodanine et thiazoline) sont compatibles avec ceux qui caractérisent les autres composés organiques similaires. [20-21]

### IV.5.2. Géométrie moléculaire du composé TH2

La géométrie moléculaire affinée du composé TH2 a aussi été numérotée et insérée avec celle optimisée par la DFT dans la figure IV.7.



(a)



(b)

**Figure IV.7.** Structure de TH2, (a) par la DRXP et (b) par la modélisation moléculaire

La description structurale de la structure moléculaire de TH2 sera moins détaillée que celle de la molécule TH1 en raison que les deux structures organiques appartiennent à la même famille (famille des composés thiazoliques), et donc certains cycles aromatiques ont les mêmes valeurs moyennes des paramètres géométriques. Les valeurs des distances interatomiques, des angles de valence et des angles dièdres caractérisant la structure moléculaire du composé TH2 sont reportées dans les tableaux IV.20, IV.21 et IV.22 respectivement.

**Tableau IV.20.** Comparaison entre les distances interatomiques de la molécule TH2 obtenues par la DRXP et celles calculées par la DFT/B3LYP/6-311G (d, p)

<b>Distances interatomiques (Å)</b>	<b>DRX</b>	<b>DFT 6-311G (d, p)</b>
C1-C2	1.410(6)	1.403
C1-C3	1.410(7)	1.411
C1-N1	1.400(6)	1.405
C2-C4	1.390(5)	1.391
C3-C5	1.383(6)	1.398
C3-C10	1.492(5)	1.513
C4-C6	1.391(6)	1.393
C5-C6	1.390(6)	1.393
C7-N1	1.261(7)	1.264
C7-S1	1.820(5)	1.804
C7-N2	1.420(6)	1.400
C8-S1	1.830(4)	1.821
C9-N2	1.410(5)	1.398
C12-N2	1.463(5)	1.478
C8-C9	1.492(5)	1.516
C9-O1	1.210(5)	1.212
C10-C11	1.530(4)	1.549
C12-C13	1.511(4)	1.527

**Tableau IV.21.** Comparaison entre les angles de valence de la molécule TH2 obtenus par la DRXP et ceux calculés par la DFT/B3LYP/6-311G (d, p)

<b>Angles de valence (°)</b>	<b>DRX</b>	<b>DFT 6-311G (d, p)</b>
C2-C1-C3	120.0(4)	119.8
C2-C1-N1	120.1(4)	120.3
C1-C2-C4	120.0(4)	120.7
C3-C1-N1	120.1(4)	119.5
C1-C3-C5	119.2(4)	118.1
C1-C3-C10	120.3(4)	121.1
C1-N1-C7	128.5(4)	130.6
C2-C4-C6	121.1(3)	119.9
C5-C3-C10	121.2(4)	120.7
C3-C5-C6	122.1(4)	122.0
C3-C10-C11	113.0(3)	112.6
C4-C6-C5	119.0(4)	119.3
N1-C7-S1	118.1(3)	117.2
N1-C7-N2	134.0(4)	132.5
S1-C7-N2	109.5(3)	110.3
C7-S1-C8	93.1(19)	92.6
C7-N2-C9	117.0(3)	117.1

**Tableau IV.21.** (Suite)

<b>Angles de valence (°)</b>	<b>DRX</b>	<b>DFT 6-311G (d, p)</b>
C7–N2–C12	124.2(3)	124.6
S1–C8–C9	107.1(3)	107.4
C9–N2–C12	119.0(3)	117.7
N2–C9–C8	114.1(3)	112.4
N2–C9–O1	121.3(4)	124.1
N2–C12–C13	112.1(3)	112.6
C8–C9–O1	125.0(4)	123.5

**Tableau IV.22.** Comparaison entre les angles dièdres de la molécule TH2 obtenus par la DRXP et ceux calculés par la DFT/B3LYP/6-311G (d, p)

<b>Angle dièdres (°)</b>	<b>DRX</b>	<b>DFT 6-311G (d, p)</b>
C3–C1–C2–C4	3.0(15)	-1.9
N1–C1–C2–C4	174.2(9)	-174.9
C2–C1–C3–C5	-4.0(2)	2.6
C2–C1–C3–C10	175.2(11)	-175.3
N1–C1–C3–C5	-175.3(11)	175.6
N1–C1–C3–C10	4.0(2)	-2.3
C2–C1–N1–C7	85.1(17)	-67.1
C3–C1–N1–C7	-103.6(17)	119.9
C1–C2–C4–C6	0.6(17)	0.1
C1–C3–C5–C6	1.5(19)	-1.5
C10–C3–C5–C6	-177.6(11)	176.4
C1–C3–C10–C11	91.9(12)	81.4
C5–C3–C10–C11	-89.0(12)	-96.5
C2–C4–C6–C5	-3.1(17)	1.0
C3–C5–C6–C4	2.0(14)	-0.3
C1–N1–C7–S1	-4.9(16)	170.6
C1–N1–C7–N2	175.5(11)	-10
N1–C7–S1–C8	-177.2(9)	-178.6
N2–C7–S1–C8	2.5(8)	1.8
N1–C7–N2–C9	175.5(14)	-179.6
N1–C7–N2–C12	2.0(2)	-8.5
S1–C7–N2–C9	-4.2(14)	-0.1
S1–C7–N2–C12	-177.4(9)	171.0
C7–S1–C8–C9	-0.4(8)	-2.8
C7–N2–C9–C8	4.1(13)	-2.1
C7–N2–C9–O1	-177.1(9)	177.6
C12–N2–C9–C8	177.6(7)	-173.9
C12–N2–C9–O1	-3.6(15)	5.9
C7–N2–C12–C13	-63.1(13)	-80.2
C9–N2–C12–C13	123.8(9)	90.9
S1–C8–C9–N2	-1.9(13)	3.3
S1–C8–C9–O1	179.4(11)	-176.5

La structure moléculaire du composé TH2 obtenue par la diffraction des rayons X est constituée par deux fragments organiques, l'ethylbenzene et l'ethylthiazolidinone, reliés entre eux par un angle de  $128^\circ$  formé par le groupement d'imine. Ce groupement appartient au même plan que le cycle thiazolidinone, les deux sont attachés entre eux par la liaison double C7=N1 (1.26 Å). Et leur planéité est confirmée par les deux angles dièdres suivants : l'angle C1N1C7S1 ( $-4.9^\circ$ ) (formé par le plan C1N1C7 et le plan N1C7S1) et l'angle C1N1C7N2 ( $175.5^\circ$ ) (formé par le plan C1N1C7 et le plan N1C7N2).

Le plan du fragment iminothiazolidinone se croise avec un autre plan atomique contenant le cycle benzène, et cela à partir de la liaison chimique C1-N1 de longueur de 1.40 Å. Cette liaison forme avec le cycle benzène deux angles dièdres plane N1-C1-C2-C4 ( $174^\circ$ ) et N1-C1-C3-C5 ( $-175.3^\circ$ ). Ceci confirme que cette liaison chimique appartient aux deux plans en même temps, autrement dit, cette liaison est le résultat de l'intersection de ces deux plans atomiques. En plus, la planéité du cycle benzène est confirmée par les six angles de torsion suivants :  $3^\circ$ ,  $-4^\circ$ ,  $0.6^\circ$ ,  $1.5^\circ$ ,  $-3^\circ$ . et  $1,2^\circ$  ainsi que la planéité du cycle thiazolidinone est vérifié par les cinq angles de torsion suivant : N2C7S1C8( $2.5^\circ$ ), S1C7N2C9( $-4.2^\circ$ ), C7S1C8C9( $-0.4^\circ$ ), C7N2C9C8( $4.1^\circ$ ), S1C8C9N2( $-1.9^\circ$ ). Cette planéité a été remarqué même pour d'autres composés inclus ces deux cycle organiques (benzene et thiazolidinone). [22-26]

En outre, du fait de l'alternance des liaisons simples et doubles au niveau du cycle benzénique, les valeurs moyennes des distances interatomiques et des angles de valence sont de l'ordre de 1.39 Å et  $120^\circ$  respectivement. Et concernant le cycle thiazolidinone, les valeurs des angles de valence correspondants sont les suivants : S1C7N2 ( $109^\circ$ ), C7S1C8( $93.1^\circ$ ), C7N2C9( $117^\circ$ ), S1C8C9( $107^\circ$ ) et N2C9C8( $114^\circ$ ). En plus, ce cycle hétéroatomique est caractérisé par une liaison double de type C=O (1.21 Å), une liaison simple de type C-C (1.49 Å), deux liaisons simples de type C-S (1.82 et 1.83 Å) et deux liaisons de type C-N (1.41 et 1.42 Å) qui ont des valeurs légèrement inférieures que la liaison simple C-N (1.47 Å), ceci revient peut-être à l'influence de doublet non liant caractérisant l'atome d'azote. Ces valeurs des paramètres géométriques caractérisées la structure moléculaire TH2 sont dans la norme des composés similaires étudiés précédemment. [27-30]

Cette structure moléculaire analysée inclue deux groupements d'éthyle, l'un est relié au cycle benzène par la liaison simple de type C-C de 1.49 Å et l'autre est lié au cycle

thiazolidinone par la liaison simple de type C-N de 1.46 Å. Dans les deux cas, ce groupement possède la même valeur de l'angle de valence qui a été estimée par 112°. Ce résultat est convenable avec d'autres composés organiques comportant le groupement d'éthyle. [31-33]

Ces paramètres géométriques caractérisant la molécule de la structure cristalline du composé TH2 sont en très bon accord avec ceux qui sont calculés par la DFT. Une légère dissemblance des distances interatomiques et des angles de valence estimée par une unité ou deux unités a été marqué entre les valeurs obtenues expérimentalement et celles qui sont calculées théoriquement.

Pour les deux matériaux étudiés, les résultats établis par la diffraction des rayons X affirment que la structure moléculaire cristalline est l'unité de base du solide organique considéré. En effet, l'ensemble des molécules organiques permet de construire un cristal moléculaire organique. Mais comment assembler les entités moléculaires pour construire un solide cristallin organique ? c'est ce qu'on va discuter dans la partie qui suit.

## **IV.6. Empilement dans les solides organiques moléculaires**

### **IV.6.1. Interaction intermoléculaire dans les cristaux moléculaires organiques**

La structure cristalline de chaque composé étudié dépend aussi bien de la forme moléculaire que des interactions intramoléculaires reliant les atomes entre eux, et des interactions intermoléculaires assurant la cohésion et l'arrangement spatiale des molécules. Ces interactions intermoléculaires ce sont principalement des liaisons hydrogène. Ce type de liaisons provient de l'interaction électrostatique entre certains atomes qui composent les molécules. Dans ce cas, les atomes qui sont liés par des liaisons covalentes aux atomes d'hydrogène sont considérés comme des donneurs (D-H désigne la distance entre l'atome donneur et l'atome d'hydrogène) et ceux qui sont liés aux atomes d'hydrogène par des liaisons hydrogène sont considérés automatiquement comme des accepteurs (H...A désigne la distance entre l'atome accepteur et l'atome d'hydrogène). Alors, La liaison hydrogène est symbolisée par (D-H...A), elle est caractérisée par un angle où l'atome d'hydrogène occupe le sommet de cet angle. Ce type de liaison existe à cause des différences d'électronégativité entre les différents atomes constitués les molécules.

Les Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène du composé TH1 et du composé TH2 sont rapportées dans les tableaux IV.23 et IV.24. Et elles sont représentées dans les figures IV.8 et IV.9 respectivement.

Tableau IV.23. Liaisons hydrogènes dans la structure cristalline de TH1

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

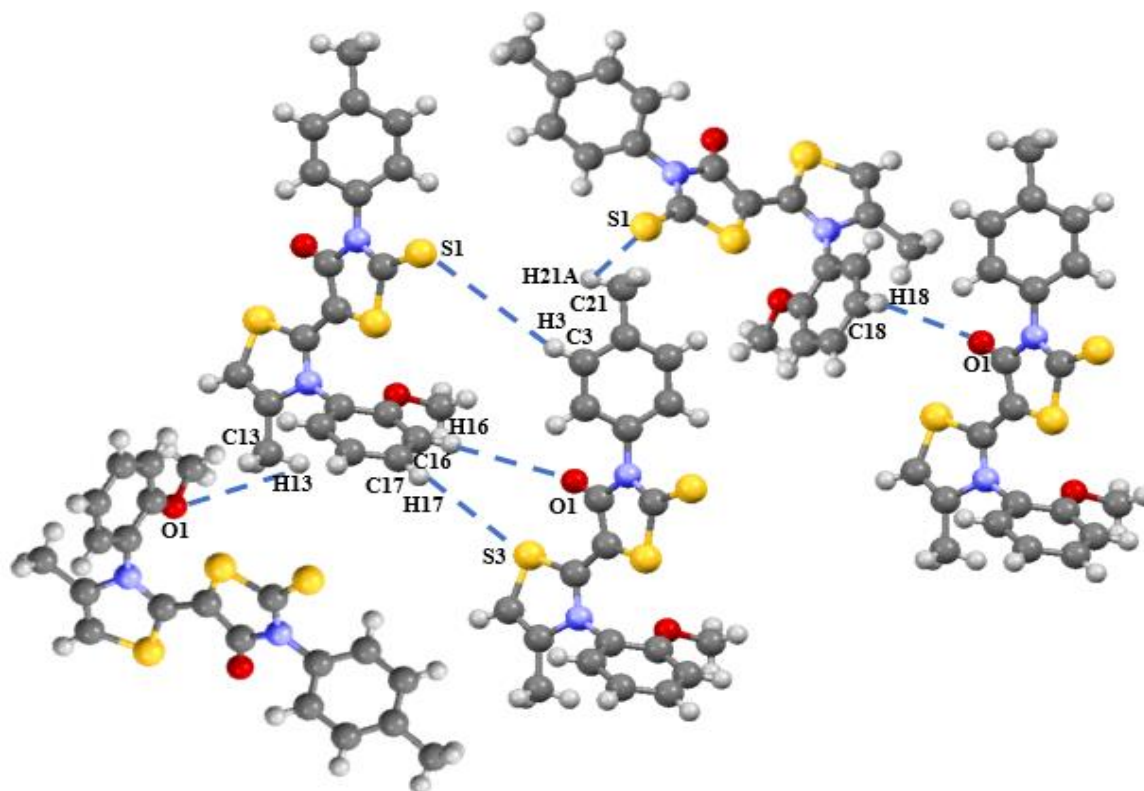
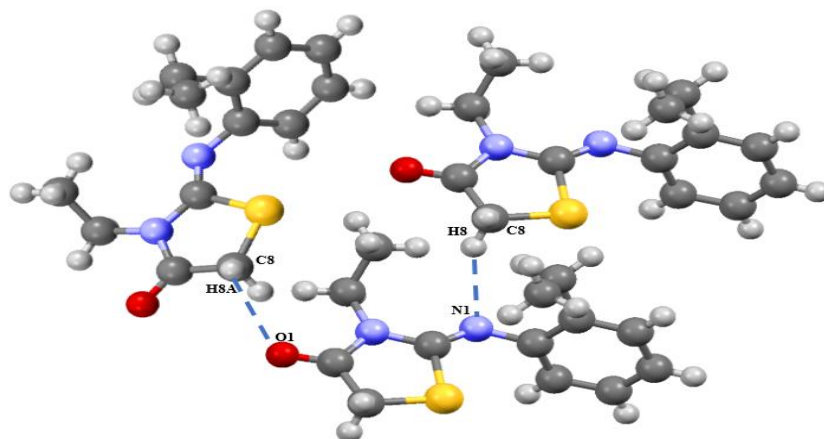


Figure IV.8. Représentation du réseau de liaisons hydrogènes assurant la cohésion de la structure cristalline de TH1

Tableau IV.24. Liaisons hydrogènes dans la structure cristalline de TH2

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	Symétrie
C8-H8...N1	0.98	2.45	3.28	143.277	$x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$
C8-H8A...O1	0.98	2.5	3.20	128.086	$-x+1/2, -y+1/2, z+1/2$

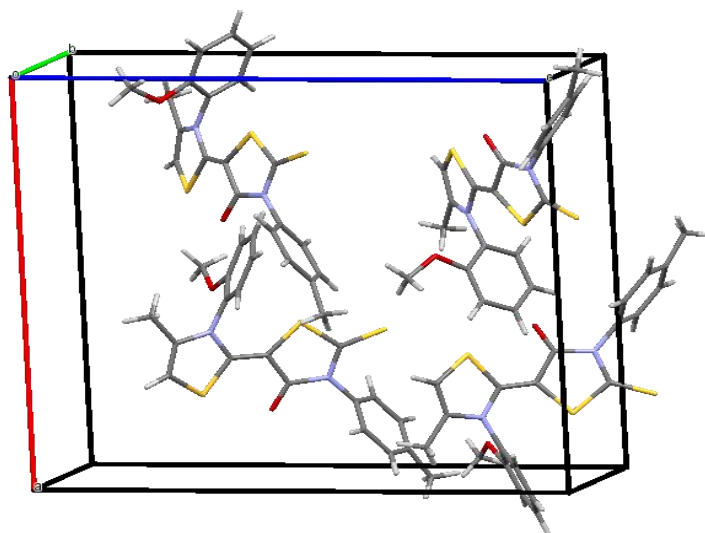


**Figure IV.9.** Représentation du réseau de liaisons hydrogènes assurant la cohésion de la structure cristalline de TH2

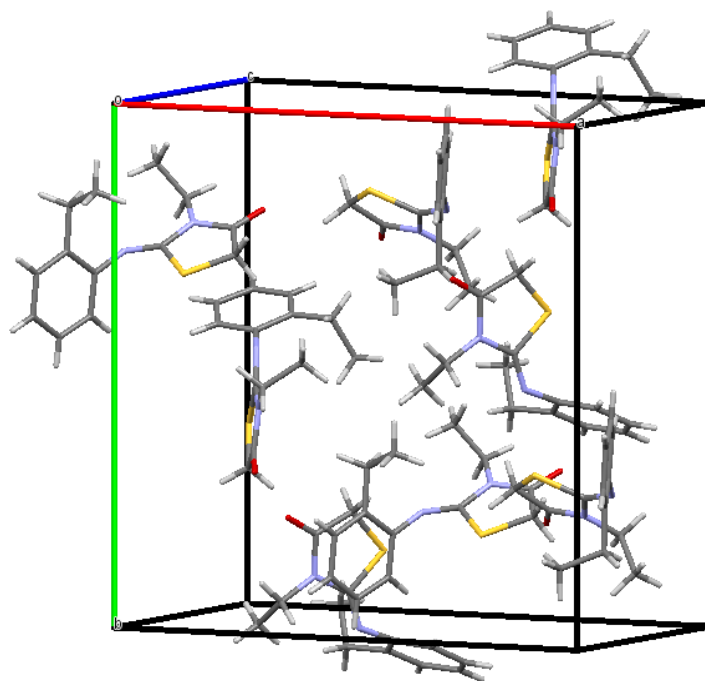
Alors, l'empilement moléculaire dans le matériau cristallin TH1 est généré par des liaisons hydrogène de type C–H...S et C–H...O, tandis que dans le matériau cristallin TH2 l'enchaînement est établi par les liaisons hydrogène de type C–H...N et C–H...O.

#### IV.6.2. Empilement moléculaire cristallin

L'assemblage moléculaire au sein des deux matériaux étudiés (TH1 et TH2) est assuré par des faibles interactions intermoléculaires de type liaisons hydrogène, discutées dans la partie précédente. Et tant que les deux composés sont cristallisés, leurs structures moléculaires s'empilent suivant un arrangement régulier. Le type d'empilement adopté par les entités moléculaires correspondantes à ces deux composés est illustré dans les figures IV.10 et IV.11 respectivement.

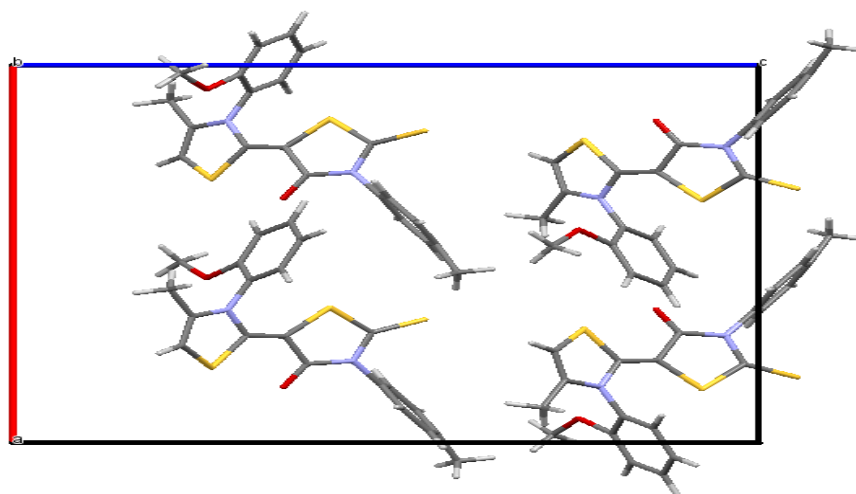


**Figure IV.10.** Maille cristalline du matériau TH1



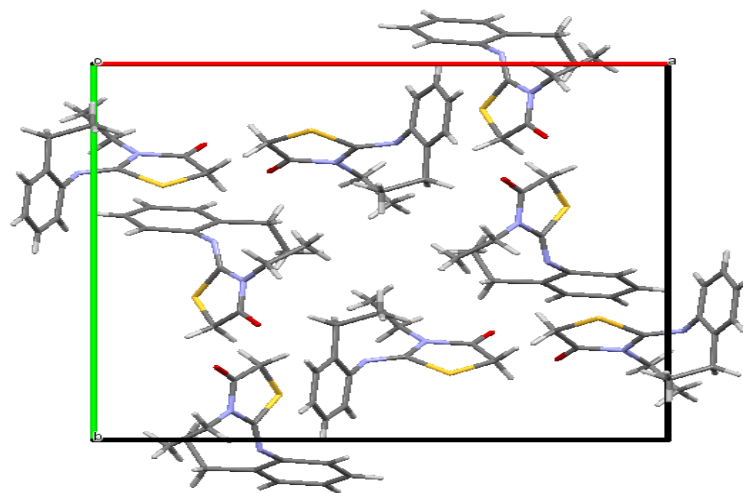
**Figure IV.11.** Maille cristalline du matériau TH2

L'empilement moléculaire du composé TH1 représenté dans la figure IV.10 montre l'existence de quatre molécules organiques par maille cristalline. Ces molécules sont disposées de manière symétrique selon le groupe d'espace  $Pca2_1$ . La projection de la structure cristalline sur le plan (a, c) est illustrée dans la figure IV.12.



**Figure IV.12.** Projection de la structure cristalline de TH1 dans le plan (a, c)

L'empilement moléculaire du composé TH2, représenté dans la figure IV.11, montre l'existence de huit molécules organiques par maille cristalline. Ces molécules sont aussi disposées de manière symétrique mais cette fois selon le groupe d'espace  $I-4$ . La projection de la structure cristalline sur le plan (a, b) est illustrée dans la figure IV.13.



**Figure IV.13.** Projection de la structure cristalline de TH2 dans le plan (a, b)

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

## IV.7. Conclusion

L'analyse des données collectées par la diffraction de rayons X sur nos échantillons sous forme poudre a été effectuée à l'aide du logiciel EXPO 2014. Ce logiciel cristallographique inclus un ensemble des programmes intégrés qui nous a été permet d'exécuter toutes les étapes de la détermination structurale de nos composés organiques étudiés. Les structures cristallographiques résolues ont été affinées par deux méthodes complémentaires : la méthode de Le Bail ainsi que la méthode de Rietveld.

Tout d'abord, les paramètres de mailles cristallines obtenus et les paramètres de profil calculés ont été affinés par la méthode de Le Bail en ajustant le diffractogramme observé par rapport au diffractogramme calculé. La qualité de cet affinement réalisé a été mesuré par le facteur de profil pondéré  $R_{wp}$  ainsi que le facteur de profil  $R_p$ . Ensuite, ces facteurs de confiance ont été minimisés autant que possible lors de la méthode de Rietveld en réajustant le diffractogramme simulé par le modèle structural au diffractogramme observé. En plus de l'affinement de profil de diffraction les modèles structuraux trouvées ont aussi été affinés durant l'affinement de Rietveld. La qualité d'affinement de ceux-ci a été estimée par le

facteur de structure  $R_F$  et le facteur de Bragg  $R_B$  ainsi que facteur de profil pondéré  $R_{wp}$  et le facteur de profil  $R_p$ .

Les résultats issus de l'analyse structurale du matériau TH1 et du matériau TH2 montrent que leurs structures moléculaires résolues à partir des données de la diffraction de rayons X sont en très bon accord avec celles qui ont été calculées par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Certaines différences inévitables des paramètres géométriques moléculaires ont été remarquées, celles-ci reviennent essentiellement à l'état physique de la structure moléculaire analysée : dans le cas du calcul théorique les géométries moléculaires ont été dans une phase gazeuse par contre dans le cas expérimental celles-ci sont dans une phase condensée.

L'empilement cristallin de nos solides organiques analysés a été assuré par des liaisons intermoléculaires de type hydrogène créées entre les groupements moléculaires qui présentent une certaine différence d'électronégativité. La cohésion des systèmes cristallins étudiés a renforcé par ce type de liaisons chimiques.

## Références bibliographiques

- [1] 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, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01(Computer Software), Gaussian, Inc., Wallingford, CT, United States.2013.
- [2] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 4.1.2, Semichem Inc., Shawnee Mission, K.S,2007.
- [3] K. Toubal, Synthèse d'hétérocycles à base de thiazole et leurs applications dans le domaine électronique, , Thèse de doctorat, Université d'Oran 1, 2016.
- [4] F. Triki, Synthèse de 2-iminothiazolidine-4-ones en milieu basique et acide, Thèse de magister, Université d'Oran 1, 2015.
- [5] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data, *Journal Of Applied Crystallography*. 46 (2013) 1231-1235.
- [6] X'Pert High Score Plus, version 2.0.1, produced by PANalytical B.V., Almelo, Netherlands, (2004).
- [7] A. Altomare, G. Campi, C. Cuocci, L. Eriksson, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, P.-E. Werner, Advances in powder diffraction pattern indexing: N-TREOR09, *Journal Of Applied Crystallography*. 42 (2009) 768-775.
- [8] A.Boultif, D. Louer, Powder pattern indexing with the dichotomy method, *Journal Of Applied Crystallography*. 37 (2004) 724-731.

- [9] A. Le Bail: Monte Carlo indexing with McMaille. *Powder Diffraction*. 19(3) (2004) 249-254.
- [10] P.M. De Wolff, A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing, *Journal Of Applied Crystallography*. 1 (1968) 108-113.
- [11] A. Le Bail, Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection, *Powder Diffraction*. 20(4) (2005) 316-326.
- [12] A.J.C. Wilson, Determination of absolute from relative X-ray intensity data, *Nature*. 150 (1942) 151-152.
- [13] A. Maspero, G. Cernuto, S. Galli, G. Palmisano, S. Tollari, N. Masciocchi, Synthesis and solid-state structure of thermally stable linear bi-pyrazoles, *Solid State Sciences*. 22 (2013) 43-49.
- [14] S. Liu, H. Li, J. Liu, Obtaining optimal structural data from X-ray powder diffraction using the Rietveld method, *Powder Diffraction*. 29 (4) (2014) 396-403.
- [15] M. M. Hall Jr, V. G. Veerarghavan, The approximation of symmetric X-ray peaks by Pearson type VII distributions, *Journal Of Applied Crystallography*. 10 (1977) 66-68.
- [16] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal Of Applied Crystallography*. 2 (1969) 65-71.
- [17] D. ANDRE, R. FOURME, CRYSTAL STRUCTURE OF THE METASTABLE  $\beta$ -PHASE OF TOLUENE, *Journal of Molecular Structure*, 81 (1982) 253-259.
- [18] F. PANG, J. E. BOGGS, THE MOLECULAR STRUCTURE OF TOLUENE, *Journal of Molecular Structure*, 66 (1980) 281-287.
- [19] S. Yahiaoui, A. Moliterni, N. Corriero, C. Cuocci, K. Toubal, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, structural, optical and thermal studies on 3,5-diethyl-2, 6-di (4-méthoxy-phényle)-4-oxopiperidinium chloride, *Journal of Molecular Structure*. 1123 (2016) 238-244.
- [20] N. Benhalima, K. Toubal, A. Chouaih, G. Chita, S. Maggi, A Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis and Molecular Structure Investigation by DFT and X-Ray Diffraction of ARNO, *Journal of Chemical Crystallography*. 41 (2011) 1729-1736.

- [21] N. Khelloul, K. Toubal, N. Benhalima, R. Rahmani, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analysis and Computational Studies of Thiazolidin-4-one derivative: (Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one, *Acta Chimica Slovenica*. 63 (2016) 619-626.
- [22] R. Moreno-Fuquen, J. C. Castillo, R. Abonia, J. Ellenab, C. A. De Simoneb, Crystal structure of (–)-3-[(benzo[d]-[1,3] dioxol-5-yl) methyl]-2-(3,4,5-triméthoxy-phényle)-1,3-thiazolidin-4-one, *Acta Crystallographica*. E70 (2014) o1235-o1236.
- [23] A. K. Gzella, M. Kowiel, A. Suseł, M. N. Wojtyrab, R. Lesyk, Heterocyclic tautomerism: reassignment of two crystal structures of 2-amino-1,3-thiazolidin-4-one derivatives, *Acta Crystallographica*. C10 (2014) 812-816.
- [24] C. W. Ooi, H. Fun, C. K. Quah, M. Sathishkumar, A. Ponnuswamy, (Z)-3-(4-Bromophenyl)-2-[(2-phenylcyclohex-2-en-1-yl) imino]-1,3-thiazolidin-4-one, *Acta Crystallographica*. E68 (2012) o1994.
- [25] H. A. Abdel-Aziz, H. A. Ghabbour, T. S. Chiab, H. Fun, (Z)-3-p-Tolyl-2-(p-tolylimino)-1,3-thiazolidin-4-one, *Acta Crystallographica*. E68 (2012) o1143.
- [26] C. W. Ooi, H. Fun, C. K. Quah, M. Sathishkumar, A. Ponnuswamy, (Z)-3-Benzyl-2-[(2-phenylcyclohex-2-enyl) imino]-1,3-thiazolidin-4-one, *Acta Crystallographica*. E68 (2012) o2563-o2564.
- [27] M. Mushtaque, F. Avecilla, S. S. Pingale, K. M. Kamble, Z. Yab, M. M. A. Rizvi, Computational and experimental studies of 4-thiazolidinone-cyclopropyl hybrid, *Journal of Molecular Liquids*. 241 (2017) 912-921.
- [28] H. P. Yennawar, J. Tierney, L. J. Silverberg, 2,3-Diphenyl-1,3-thiazolidin-4-one, *Acta Crystallographica*. E70 (2014) o847.
- [29] M. Becka, M. Vilkova, M. Soral, I. Potocnak, M. Breza, T. Beres, J. Imrich, Synthesis and isomerization of acridine substituted 1,3-thiazolidin-4-ones and 4-oxo-1,3-thiazolidin-5-ylidene acetates. An experimental and computational study, *Journal of Molecular Structure*. 1154 (2018) 152-164.
- [30] D. Gautam, R.P. Chaudhary, Synthesis, X-ray, DFT and photophysical properties of some new ferrocenyl hydrazono thiazolidin-4-ones and their derivatives, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 143 (2015) 256-264.

[31] R. Sun, X. Yang, C. Yao, 2-(3-Bromo-4-ethylphenyl)-2-methylpropanoic acid, *Acta Crystallographica*. E65 (2009) o2481.

[32] W. M. Motswainyana, M. O. Onani, J. Jacobs, L. V. Meervelt, Dichlorido{2-[(2,6-diethylphenyl)-iminomethyl] quinoline-2N, N00}-palladium (II) acetonitrile monosolvate, *Acta Crystallographica*. C68 (2012) m356-m358.

[33] S. K. Mohamed, A. A. Abdelhamid, S. H. H. Younes, M. A. A. Elremaily, J. Simpson, (Z)-3-(2-Hydroxyethyl)-2-(phenylimino)-1,3-thiazolidin-4-one, *Acta Crystallographica*. E68 (2012) o2371-o2372.

# *Chapitre V*

**Analyse spectroscopique  
des composés TH1 et TH2**

## V.1. Introduction

La caractérisation structurale moléculaire par les méthodes spectroscopiques (infrarouge, UV-Visible et RMN) est considérée comme une partie complémentaire à la diffraction de rayons X. En effet, les méthodes d'analyse spectroscopiques permettent d'élucider et de confirmer la configuration des atomes dans les structures moléculaires, qui peuvent être des entités de base d'un nouveau cristal moléculaire organique élaboré. Ces analyses spectroscopiques sont des techniques physicochimiques non destructives et faciles à réaliser expérimentalement. Ainsi, l'analyse des deux composés organiques TH1 et TH2 par les techniques spectroscopiques fait l'objet de ce chapitre.

Théoriquement, l'analyse spectroscopique de chaque structure moléculaire étudiée est effectuée après la validation de l'optimisation moléculaire à partir de la confirmation qu'il n'y avait aucune valeur de fréquence vibrationnelle négative dans le résultat de calcul des fréquences de  $3N-6$  modes de vibration. Celle-ci permet de confirmer la structure moléculaire optimisée.

## V.2. Méthodes spectroscopiques expérimentales

En plus de la diffraction des rayons X, l'analyse structurale de nos composés a été effectuée par les méthodes spectroscopiques expérimentales suivantes :

- **La spectroscopie vibrationnelle infrarouge (IR)**

Les spectres IR ont été enregistrés à la température ambiante en utilisant un spectrophotomètre SHIMADZU IR PRESTIGE-21 du laboratoire de recherche Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'université de Mostaganem. Les échantillons analysés ont été préparés sous forme des pastilles de KBr et exposés à des rayonnements IR couvrant une gamme de nombre d'onde allant de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres obtenus sont enregistrés en transmittance.

- **La spectroscopie UV-Visible**

Les spectres UV-Visible ont été aussi réalisés au niveau du laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) avec le spectrophotomètre SHIMADZU UVmini-1240. Les échantillons analysés ont été préparés en solution dans une cuve de 1 cm d'épaisseur en utilisant le chloroforme comme solvant. L'enregistrement des

spectres UV-Visible a été effectué dans la gamme de longueur d'onde de 200-700 nm à la température ambiante. Les spectres obtenus sont enregistrés en absorbance.

- **La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Les spectres RMN ont été réalisés par le spectrophotomètre BRUKER AC-250 au niveau du Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) de l'université d'Oran - 1. Les échantillons analysés ont été dissouts dans le chloroforme. Les enregistrements des spectres ont été effectués à la température ambiante. Les spectres obtenus représentent l'intensité du signal de résonance en fonction des déplacements chimiques exprimés en partie par million (ppm) par rapport à la structure tetraméthylsilane (TMS) qui est considérée comme une référence interne.

### **V.3. Outils de la modélisation spectrale moléculaire**

Les spectres théoriques IR, RMN et UV-Vis des deux composés TH1 et TH2 ont obtenus à l'aide du programme Gaussian 09 [1]. Les géométries moléculaires utilisées sont celles obtenues précédemment. Dans cette partie de calcul, nous avons utilisé la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G (d, p) pour le composé TH1 et la base 6-311G (d, p) pour le composé TH2. Les méthodes spectroscopiques théoriques reportées sont celles qui ont été menées expérimentalement :

- Pour les spectres théoriques IR, les modes de vibration ont été assignés par le logiciel VEDA 04 [2] en utilisant le fichier out du calcul de fréquence. Ce calcul a été effectué selon l'approximation harmonique.
- Les spectres théoriques UV-Visible ont été calculés par la méthode TD-DFT. Les transitions électroniques correspondantes aux spectres UV-Visible ont été déterminées avec le logiciel Multiwfn [3]. Ces spectres seront présentés en détail dans le chapitre VI.
- Le calcul des spectres RMN des deux composés TH1 et TH2 a été réalisé par la DFT en utilisant la méthode des orbitales atomiques invariants de Jauge (GIAO). [4] Le même type du calcul a été réalisé pour déterminer les signaux de résonance de la structure moléculaire du TMS. Cette structure moléculaire est utilisée aussi dans le calcul comme une référence interne afin d'obtenir les signaux de résonance de nos structures moléculaires optimisées. Les spectres RMN ont été déterminés afin d'extraire les valeurs des déplacements chimiques des noyaux atomiques. Ces déplacements chimiques permettent d'affirmer les stéréochimies de nos structures moléculaires analysées.

## V.4. Caractérisation structurale par la spectroscopie électronique

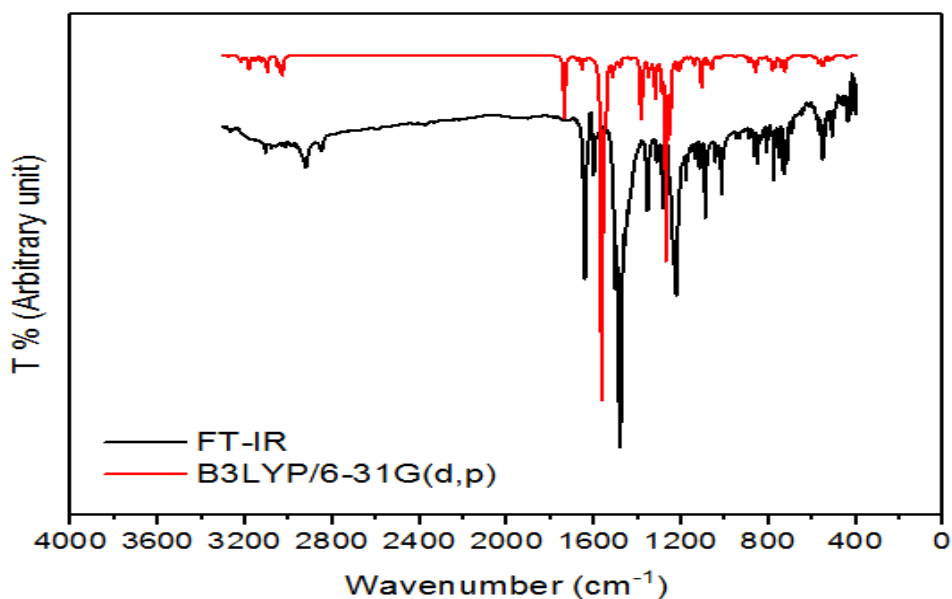
### V.4.1. Analyse spectroscopique électronique du composé TH1

- **Spectroscopie vibrationnelle infrarouge**

La géométrie moléculaire du composé TH1 est formée par 46 atomes ce qui résulte 132 modes de vibration possibles. Ces modes vibrationnels sont actifs dans la spectroscopie IR et dans la diffusion Raman. Ils comportent quatre types de vibration fondamentaux : vibration d'élongation apparaît entre deux atomes, vibration de déformation apparaît entre trois atomes, vibration de torsion apparaît entre quatre atomes dans le même plan, et vibration de torsion hors plan (au moins un atome de quatre est hors plan atomique). L'identification ainsi que le pourcentage vibrationnel de chaque type de vibration ont été calculés à l'aide de la distribution d'énergie potentielle (PED).

Les résultats de l'analyse vibrationnelle, expérimentale et théorique, du composé TH1 sont regroupés dans le tableau V.1. L'écart entre les fréquences de vibration théoriques et celles obtenues expérimentalement a été réduit en multipliant les fréquences de vibration calculées par un facteur d'échelle estimé par 0.961 pour la fonctionnelle B3LYP. [6]

La superposition du spectre FT-IR expérimental par rapport au spectre calculé par la DFT est illustrée dans la figure V.1.



**Figure V.1.** Superposition du spectre IR expérimental par rapport au spectre théorique de TH1.

**Tableau V.1.** Fréquences vibrationnelles expérimentales et théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé TH1

Mode	FT-IR	B3LYP/6-31G (d, p)			Raman	Assignments des Vibrations (PED $\geq$ (10) %)
		Unscaled	Scaled	Int		
132		3276.83	3149.03	2.73	221.4	$\nu_s$ C11H (99)
131	3105.43	3229.96	3103.99	5.76	164.6	$\nu_s$ CH (87) R2 + $\nu_s$ CH (11) R2
130		3221.44	3095.80	2.69	91.2	$\nu_s$ CH (91) R1
129		3219.62	3094.05	9.65	150.6	$\nu_s$ CH (17) R2 + $\nu_s$ CH (73) R2
128		3219.26	3093.71	5.87	46.7	$\nu_s$ CH (91) R1
127	3078.94	3204.60	3079.62	7.4	77.2	$\nu_s$ CH (95) R2
126		3194.62	3070.03	2.38	68.9	$\nu_{as}$ CH (82) R2 + $\nu_s$ CH (12) R2
125	3058.36	3182.22	3058.11	21.76	21.7	$\nu_s$ CH (17) R1 + $\nu_s$ CH (77) R1
124		3181.03	3056.97	17.21	17.2	$\nu_s$ CH (79) R1 + $\nu_{as}$ CH (17) R1
123	3030.46	3163.42	3040.05	12.61	72.8	$\nu_s$ CH <sub>3</sub> (90) + $\nu_{as}$ CH <sub>3</sub> (10)
122	3028.06	3148.69	3025.89	12.37	112	$\nu_s$ CH <sub>3</sub> (81) + $\nu_{as}$ CH <sub>3</sub> (17)
121	3012.42	3125.25	3003.36	15.18	70.7	$\nu_s$ CH <sub>3</sub> (96)
120	2990.57	3109.25	2987.99	8.18	61.2	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub> (97)
119		3098.64	2977.79	25.93	47.6	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub> (97)
118		3098.07	2977.24	19.46	104	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub> (95)
117		3050.94	2931.95	26.67	208.5	$\nu_s$ CH <sub>3</sub> (16) + $\nu_s$ CH <sub>3</sub> (83)
116	2920.54	3037.79	2919.32	37.87	303.9	$\nu_s$ CH <sub>3</sub> (97)
115		3028.46	2910.35	49.51	110.4	$\nu_s$ CH <sub>3</sub> (10) + $\nu_s$ CH <sub>3</sub> (89)
114	1642.65	1736.27	1668.55	178.49	119.5	$\nu_s$ O1C7 (80)
113		1679.96	1614.44	9.54	178	$\nu_s$ C11C12 (79)
112	1601.42	1668.10	1603.04	1.83	138.3	$\delta$ HCC (15) R1
111	1586.04	1655.16	1590.61	35.73	30.7	$\nu_s$ CC (38) R2 + $\nu_{as}$ CC (15) R2 + $\delta$ HCC (13) R2
110		1637.42	1573.56	6.52	15.1	$\nu_{as}$ CC (49) R2 + $\delta$ CCC (12) R2
109		1636.13	1572.32	1.09	5.4	$\nu_s$ CC (55) R1 + $\delta$ CCC (12) R1
108	1502.12	1565.31	1504.26	917.64	21.8	$\nu_s$ C9C10 (57)
107		1556.64	1495.93	301.82	23.4	$\delta$ HCC (44) R1 + $\delta$ CCC (18) R1

Tableau V.1. (Suite)

Mode	FT-IR	B3LYP/6-31G (d, p)				Assignments des Vibrations (PED $\geq$ (10) %)
		Unscaled	Scaled	Int	Raman	
106	1480.83	1545.20	1484.94	132.41	10	$\delta$ HCC (31) R2 + $\delta$ CCC (14) R2
105	1456.70	1515.53	1456.42	46.44	10	$\delta$ HCH (66)
104		1507.14	1448.36	6.05	19.7	$\delta$ HCH (68)
103		1506.28	1447.53	5.82	19.2	$\delta$ HCH (69)
102		1504.79	1446.10	8.09	4.9	$\delta$ HCH (52)
101	1444.56	1501.80	1443.23	4.69	26.9	$\delta$ HCH (71) + $\tau$ HCCC (21) R1
100		1500.77	1442.24	3.39	21.7	$\delta$ HCH (68) + $\tau$ H11C11C12N2 (20)
99		1490.43	1432.30	13.66	20.3	$\delta$ HCH (71)
98		1479.57	1421.87	26.62	4.8	$\delta$ HCH (78)
97		1451.33	1394.73	3.15	0.5	$\nu_{as}$ CC (39) R1 + $\delta$ HCC (31) R1
96		1432.69	1376.81	6.69	30.1	$\delta$ HCH (94)
95	1353.87	1426.29	1370.66	0.25	55.8	$\delta$ HCH (91)
94		1385.23	1331.21	161.41	64.1	$\nu_s$ N1C1 (58)
93	1312.77	1377.34	1323.62	80.17	28.4	$\nu_{as}$ N2C14 (49)
92	1304.22	1350.18	1297.52	41.51	3.8	$\nu_s$ CC (12) R2 + $\nu_s$ CC (62) R2
91		1347.63	1295.07	12.17	2.4	$\nu_s$ CC (11) R1 + $\nu_s$ CC (62) R1
90	1285.43	1339.57	1287.33	19.39	3.8	$\delta$ HCC (71) R1
89		1326.11	1274.39	13.65	77.4	$\nu_s$ N2C10 (41)
88	1252.22	1318.84	1267.40	113.16	9	$\nu_{as}$ CC (44) R2 + $\delta$ HCC (12) R2 + $\delta$ HCH (10)
87	1235.12	1288.79	1238.53	78.21	4.2	$\nu_{as}$ CC (10) R2 + $\nu_s$ CC (17) R2 + $\delta$ HCC (33) R2 + $\nu$ OC(30) R2
86	1222.29	1269.42	1219.91	569.85	65.3	$\nu_{as}$ N1C8 (61) + $\nu$ S1C8 (16)
85		1250.89	1202.10	193.64	118.8	$\nu_{as}$ C7C9 (36)
84	1179.64	1236.45	1188.23	5.09	16.3	$\nu_{as}$ C4C21 (55) + $\delta$ HCC (14) R1
83	1169.50	1215.12	1167.73	28.80	119	$\nu$ C12C13 (30)
82		1208.15	1161.03	22.46	46.2	$\delta$ H11C11C12 (21) + $\delta$ HCH (11) + $\tau$ HC20O2C19 (10)
81		1204.78	1157.79	10.82	69.2	$\nu_{as}$ CC (12) R1 + $\delta$ HC13C12 (49)

Tableau V.1. (Suite)

Mode	FT-IR	B3LYP/6-31G (d, p)				Assignments des Vibrations (PED $\geq$ (10) %)
		Unscaled	Scaled	Int	Raman	
80	1139.57	1193.12	1146.59	10.83	7.4	$\delta$ HCC (75) R2
79		1177.76	1131.83	0.56	4.7	$\delta$ HCH (25) + $\tau$ HC20O2C19 (54)
78	1115.79	1165.43	1119.98	5.63	2.8	$\nu_{as}$ N2C10 (10) + $\delta$ H11C11S3 (36)
77		1142.33	1097.78	5.72	0.2	$\nu_s$ CC (28) R1 + $\delta$ HCC (55) R1
76	1089.23	1139.77	1095.32	21.73	13.9	$\nu_{as}$ C12C13 (14) + $\nu_s$ N2C10 (11) + $\delta$ HC11C12 (16) + $\delta$ HCH (11)
75		1106.67	1063.51	89.08	38.4	$\nu_{as}$ CC (10) R1 + $\nu_{as}$ CC (33) R1
74	1044.03	1076.25	1034.28	20.36	10.3	$\nu_s$ CC (13) R2 + $\nu_s$ CC (26) R2 + $\delta$ HCC (22) R2
73	1030.98	1071.27	1029.49	3.59	0.8	$\delta$ HCH (22) + $\tau$ HC13C12N2 (14) + $\tau$ HC13C12N2 (47) + $\gamma$ C11N2C12C13 (10)
72		1065.18	1023.64	12.87	1.5	$\delta$ HCH (20) + $\tau$ HCCC (62) R1
71	1015.09	1059.35	1018.03	33.45	6.3	$\nu_s$ CC (57) R2 + $\delta$ C19O2C20 (12)
70		1042.26	1001.61	1.84	14.0	$\delta$ HC13C12 (10) + $\delta$ C7C9C10 (36)
69	988.55	1032.11	991.86	5.85	15.8	$\nu_s$ N1C7 (20) + $\delta$ C11C12C13 (23) + $\tau$ HC11C12N2 (20)
68		1024.34	984.39	0.24	15.8	$\nu_{as}$ N1C1 (29) + $\tau$ HC11C12N2 (28)
67	978.92	1018.75	979.02	6.05	32.1	$\nu_{as}$ C12C13 (23) + $\delta$ C11C12C13 (20)
66	971.30	1011.72	972.26	0.17	1.8	$\delta$ HCH (19) + $\tau$ HCCC (55) R1
65	948.27	987.75	949.23	0.035	0.2	$\tau$ HCCC R2 (69) + $\tau$ CCCC (23) R2
64	933.90	961.89	924.38	0.54	1.7	$\tau$ HCCC (74) R1 + $\tau$ CCCC (16) R1
63	919.05	955.50	918.23	2.54	3.7	$\tau$ HCCC (63) R1 + $\tau$ CCCC (18) R1
62	914.35	953.20	916.02	1	4.9	$\tau$ HCCC (81) R2
61	850.26	891.44	856.67	15.53	15.3	$\delta$ C9C7O1 (35)
60	837.28	873.49	839.42	15.16	8.9	$\delta$ CCC (14) R2 + $\tau$ HCCC (37) R2
59	830.76	860.40	826.84	42.45	11.3	$\delta$ CCC (13) R2 + $\tau$ HCCC (45) R2
58	818.46	852.37	819.13	15.13	13.6	$\nu_s$ CC (25) R1 + $\nu_{as}$ S2C8 (13) + $\tau$ HCCC (22) R1
57	806.65	839.36	806.62	0.87	5.9	$\tau$ HCCC (93) R1
56	797.24	830.34	797.96	6.51	10.2	$\nu_s$ S3C11 (47) + $\delta$ S3C10C9 (20)
55	787.83	819.34	787.38	5.76	7.3	$\nu_s$ CC (12) R1 + $\delta$ CCC (10) R1 + $\tau$ HCCC (37) R1

Tableau V.1. (Suite)

Mode	FT-IR	B3LYP/6-31G (d, p)				Assignments des Vibrations (PED $\geq$ (10) %)
		Unscaled	Scaled	Int	Raman	
54	775.40	800.00	768.8	12.71	8.7	$\nu_s$ CC (30) R2+ $\delta$ C19O2C20 (24)
53	749.58	781.95	751.45	36.99	12.4	$\nu_{as}$ S2C8 (21)+ $\delta$ CCC (22) R1
52	733.22	770.21	740.17	29.97	2.5	$\tau$ HCCC (79) R2
51	715.16	744.24	715.21	27.25	3.1	$\tau$ HCCC (11) R2+ $\tau$ CCCC (53) R2
50		740.54	711.66	1.43	0.8	$\tau$ HC11S3C10 (13)+ $\gamma$ O1N1C7C9 (67)
49	698.55	726.50	698.17	19.86	4.6	$\tau$ HC11S3C10 (39) + $\tau$ CCCC (10) R1
48	692.13	724.21	695.96	26.18	5.1	$\tau$ HC11S3C10 (38)
47	676.88	704.20	676.74	7.34	4.8	$\delta$ C11C12C13 (10)+ $\tau$ CCCC (23) R1
46	637.27	656.20	630.61	0.56	6.7	$\delta$ CCC (64) R1+ $\delta$ CCC (13) R1
45		646.41	621.20	1.31	3.0	$\delta$ CCC (36) R2+ $\delta$ CCC (10) R2
44	614.49	629.23	604.69	3.39	1.3	$\delta$ C11C12N2 (10)+ $\tau$ C11C12N2C10 (40)
43	566.50	586.87	563.98	4.15	4.8	$\delta$ O2C19C14 (17)
42	551.32	571.62	549.33	13.78	3.2	$\tau$ HCCC (10) R2+ $\tau$ CCCC (13) R2
41		569.71	547.49	1.10	0.9	$\gamma$ S1N1S2C8 (35)
40	543.31	566.98	544.87	8.81	3.4	$\nu_s$ S2C9 (16)+ $\gamma$ N1C8S1S2 (10)
39	535.28	553.52	531.93	21.62	14	$\delta$ C1N1C7 (30)
38	529.96	546.47	525.16	21.34	3.7	$\nu_s$ S3C11 (23)+ $\delta$ S3C11C12 (25)
37	521.24	539.95	518.89	0.67	4	$\tau$ N2C12C11S3 (39)+ $\gamma$ S1N1S2C8 (11)
36	508.57	521.62	501.28	0.56	2.5	$\delta$ C19C14N2 (14)+ $\delta$ C11C12C13 (27)
35	497.92	520.45	500.15	11.58	0.9	$\gamma$ CCCC (56) R1
34		508.51	488.68	9.16	5.4	$\tau$ HCCC (10) R2+ $\tau$ CCCC (37) R2
33	423.47	440.77	423.58	6.51	27.4	$\delta$ N1C8S2 (41)
32	415.14	428.16	411.46	2.28	2.9	$\delta$ N1C1C2 (24)+ $\delta$ CCC (10) R1+ $\gamma$ S1N1S2C8 (10)
31	410.68	423.23	406.72	1.45	1.8	$\delta$ C11C12C13 (25) + $\tau$ CCCC (11) R2
30	404.01	419.93	403.55	0.43	3.0	$\tau$ HCCC (13) R1+ $\tau$ CCCC (60) R1
29		366.18	351.9	4.40	3.1	$\gamma$ C21C5C3C4 (11)

Tableau V.1. (Suite)

Mode	FT-IR	B3LYP/6-31G (d, p)			Raman	Assignments des Vibrations (PED $\geq$ (10) %)
		Unscaled	Scaled	Int		
28		361.37	347.28	2.38	4.1	$\delta$ C15C14N2 (22)+ $\delta$ C20O2C19 (11)
27		351.81	338.09	4.46	15.5	$\delta$ C7C9C10 (16)+ $\delta$ C10N2C12 (12)
26		325.71	313.01	1.47	4.9	$\delta$ C21C4C5 (36)
25		323.54	310.92	0.51	2.3	$\delta$ C13C12C11 (12)+ $\delta$ C21C4C5 (12)+ $\tau$ CCCC (19) R2
24		311.08	298.95	6.14	6.9	$\delta$ S1C8S2 (15)
23		287.15	275.95	3.97	1	$\delta$ C20O2C19 (13)+ $\gamma$ C10C12C14N2 (30)
22		263.30	253.03	6.09	4	$\delta$ C13C12C11 (13)
21		253.30	243.42	2.19	3.1	$\tau$ H20AC20O2C19 (12)
20		247.21	237.57	0.64	0.7	$\tau$ H13C13C12N2 (11)+ $\tau$ H20C20O2C19 (22)
19		242.10	232.66	2.95	3.7	$\tau$ H13AC13C12N2 (28)
18		219.77	211.2	2.14	3.5	$\nu_s$ C1N1 (14)+ $\delta$ C10N2C12 (14)
17		197.68	189.97	1.95	0.4	$\delta$ C13C12C11 (11)
16		192.11	184.62	0.61	0.2	$\tau$ H13C13C12N2 (58)+ $\gamma$ C13N2C11C12 (11)
15		174.05	167.26	1.92	2.3	$\delta$ S1C8S2 (23)+ $\gamma$ C21C5C3C (17)
14		157.59	151.44	0.66	2.7	$\tau$ CCCC (10) R2+ $\tau$ CCCC (21) R2
13		145.56	139.88	1.14	0.5	$\gamma$ C1C7C8N1 (17)
12		114.94	110.46	0.41	4.5	$\delta$ C7C9C10 (35)+ $\tau$ C16C15C14N2 (25)
11		109.66	105.38	2.15	1.5	$\tau$ C11C12N2C10 (10)+ $\gamma$ C10C12C14N2 (13)+ $\gamma$ C1C7C8N1 (21)
10		98.96	95.10	2.97	2.4	$\tau$ C20O2C19C14 (60)
9		90.00	86.49	0.33	0.9	$\gamma$ C1C7C8N1 (41)+ $\gamma$ C10C12C14N2 (24)
8		68.84	66.15	0.03	1.6	$\gamma$ C1C7C8N1 (52)
7		58.07	55.80	0.78	6.9	$\delta$ C14N2C10 (27)+ $\tau$ CCCC (40) R1
6		42.31	40.66	0.94	3.5	$\delta$ C7C9C10 (11)+ $\delta$ C6C1N1 (27)+ $\tau$ C16C15C14N2 (22)
5		34.25	32.91	0.69	6.8	$\tau$ H21AC21C4C3 (22)+ $\tau$ C2C1N1C7 (52)
4		31.85	30.61	0.28	2.1	$\tau$ H21BC21C5C6(59)+ $\tau$ C7C9C10N2(16)
3		25.70	24.7	1.67	6.7	$\tau$ H21C21C4C3(14)+ $\tau$ C2C1N1C7(14)+ $\tau$ C2C1N1C8 (26)+ $\gamma$ C1C7C8N1(11)
2		19.49	18.73	0.18	4.1	$\tau$ C10C9C7N1 (54)+ $\gamma$ C10C12C14N2 (10)
1		11.26	10.82	0.66	2	$\tau$ C3C2N1C8 (14)+ $\tau$ C1N1C7C9(55)

$\nu$ : Stretching,  $\delta$ : Bending,  $\tau$ : Torsion,  $\gamma$ : Out-of-plane; R1: C1, C2, C3, C4, C5, C6; R2: C14, C15, C16, C17, C18, C19.

L'analyse vibrationnelle du composé TH1 montre que les vibrations d'élongation des liaisons chimiques reliant les fragments organiques entre eux au sein de cette structure moléculaire sont associées aux pics d'absorption les plus intenses. En effet, l'attribution des modes de vibration calculés affirme que le pic d'absorption plus intense correspond à la vibration d'élongation de liaison chimique C9-C10 (mode 108) reliant le cycle thiazoline au cycle rhodanine. Les autres pics d'absorptions intenses ont été associés aux vibrations d'élongation C1-N1 (mode 94) et N2-C14 (mode 93) reliant le cycle toluène au cycle rhodanine et le thiazoline au cycle méthoxy-phényle, respectivement. Ces modes de vibration correspondent à des vibrations pures estimées par les pourcentages PED suivants : 57% pour le mode 108 correspondant à la vibration C9-C10, 58% pour le mode 94 correspondant à la vibration C1-N1 et 49% pour le mode 93 correspondant à la vibration N2-C14. L'identification des autres liaisons chimiques correspondantes aux cycles aromatiques formant la structure du composé TH1 sont résumés dans la partie suivante.

### Vibration des cycles thiazoliques

Généralement, les cycles thiazoliques sont caractérisés par des vibrations d'élongation de type C-N apparus dans la région de 800-1300  $\text{cm}^{-1}$ , et de type C-S dans la région 1035-245  $\text{cm}^{-1}$ . [7-8] La molécule TH1 est aussi constituée par ces groupements d'atomes et qui vibrent selon des fréquences spécifiques caractérisant leur structure ou plus précisément, leurs deux cycles thiazoliques (rhodanine et thiazoline).

Pour le cycle rhodanine, les vibrations d'élongation de type C-N ont été assignées expérimentalement à 1222.29  $\text{cm}^{-1}$  et à 988.55  $\text{cm}^{-1}$  et théoriquement à 1219.91  $\text{cm}^{-1}$  (mode 86) et à 991.86  $\text{cm}^{-1}$  (mode 69). Ainsi que les vibrations d'élongation de type C-S ont été assignées expérimentalement à 818.46  $\text{cm}^{-1}$  et à 749.58  $\text{cm}^{-1}$  et théoriquement à 819.13  $\text{cm}^{-1}$  (mode 58) et 751.45  $\text{cm}^{-1}$  (mode 53) respectivement. Ce type de vibration a été montré un faible pourcentage de distribution d'énergie potentielle contrairement aux vibrations d'élongation de type C-N qui ont été délivrées des pourcentages de distribution d'énergie potentielle supérieures à 60%. En plus, le cycle rhodanine est caractérisé par les vibrations d'élongation de type C=S et de type C=O. La vibration C=S est attribuée expérimentalement à 1222.29  $\text{cm}^{-1}$  et calculée à 1219.91  $\text{cm}^{-1}$  (mode 86). Ce type de vibration a été marqué une faible valeur de pourcentage de distribution d'énergie potentielle (PED). Cela revient principalement à la difficulté d'apparition de ce type de liaison par la spectroscopie infrarouge. Par contre, la vibration du groupement carbonyle (C=O) observée à 1642.65  $\text{cm}^{-1}$

a été contribué avec un pourcentage de 80% correspond à un mode vibrationnel pure calculé à  $1668.55\text{ cm}^{-1}$  (mode 114). Ce type de liaison est attribué habituellement dans l'intervalle  $1850 - 1550\text{ cm}^{-1}$ . [9]

Pour le cycle thiazoline, les pics d'absorption calculés théoriquement à  $797.96\text{ cm}^{-1}$  (mode 56) et  $525.16\text{ cm}^{-1}$  (mode 38) et observés expérimentalement à  $797.24\text{ cm}^{-1}$  et  $529.96\text{ cm}^{-1}$  sont associés aux vibrations d'élongation de type C-S. et les fréquences vibrationnelles assignées théoriquement à  $1119.98\text{ cm}^{-1}$  (mode 78) et à  $1095.32\text{ cm}^{-1}$  (mode 76) et observées à  $1115.79\text{ cm}^{-1}$  et à  $1089.23\text{ cm}^{-1}$  correspondants aux vibrations d'élongation de type C-N. Ceci montre que ces résultats des fréquences vibrationnelles appartiennent aux intervalles de vibration des liaisons C-S et C-N mentionnées ci-dessus. En plus, le cycle thiazoline a été caractérisé par la vibration de torsion N-C-C-S visualisée expérimentalement à  $521.24\text{ cm}^{-1}$  et calculée théoriquement à  $518.89\text{ cm}^{-1}$  (mode 37). La distribution d'énergie potentielle correspondante à ce type de vibration est d'environ 39%.

### **Vibration des cycles phényle**

Les phényles (dérivés benzéniques) sont caractérisés généralement par les vibrations d'élongation de cycle aromatique suivants : C-H dans la région  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$  [10-11] et C-C dans la région  $1650-1200\text{ cm}^{-1}$ . [12] La structure moléculaire du composé TH1 contient deux cycles phényliques (toluene et methoxophenyl), les vibrations d'élongation de type C-H pour ces deux cycles aromatiques ont été apparues théoriquement dans l'intervalle  $3104-3056\text{ cm}^{-1}$ , ce qui est en bon corrélation avec les pics d'absorption observés à  $3105.43\text{ cm}^{-1}$ ,  $3078.94\text{ cm}^{-1}$  et  $3058.36\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR expérimental. Ainsi que la majorité des vibrations d'élongation de type C-C de ces cycles aromatiques ont été apparues théoriquement dans la région  $1590-1238\text{ cm}^{-1}$  et observées expérimentalement dans la région  $1586-1235\text{ cm}^{-1}$ . En plus, Des vibrations de torsion de type C-C-C-C caractérisant ces deux cycles aromatiques ont été apparues théoriquement dans la région  $949-403\text{ cm}^{-1}$  et expérimentalement dans la région  $948-404\text{ cm}^{-1}$ . Ce type de vibration a été montré le même intervalle d'apparition au sein de d'autres composés organiques. [7, 9]

D'autre part, les vibrations d'élongation de groupement méthyle sont assignées généralement dans l'intervalle  $2960-2870\text{ cm}^{-1}$ . [9] Pour la structure moléculaire du composé TH1, les vibrations d'élongation de type C-H, que ce soit pour le groupement méthyle lié directement au cycle phényle (toluene) ou pour le groupement méthyle lié au phényle par le groupement methoxy (methoxophenyl), vibrent en absorbant les radiations IR inclus dans la

région 3040-2910  $\text{cm}^{-1}$ , cela a été établi dans les résultats obtenus par le calcul théorique. Et concernant le spectre FT-IR expérimental, les vibrations d'élongation des liaisons C-H de groupement méthyle ont été observées à 3030.46  $\text{cm}^{-1}$ , 3012.42  $\text{cm}^{-1}$  et 2920.54  $\text{cm}^{-1}$ .

En outre, pour le cycle toluène, on a constaté une vibration d'élongation de la liaison C4-C21 qui a été observée à 1179.64  $\text{cm}^{-1}$  et calculée à 1188.23  $\text{cm}^{-1}$ . Et pour le cycle methoxyphenyl, une vibration de flexion caractérisant le groupement methoxy (C19-O2-C20) a été observée à 775.40  $\text{cm}^{-1}$  et calculée à 768.8  $\text{cm}^{-1}$ . En plus de ces vibrations, d'autres fréquences vibrationnelles identifiant les cycles thiazoliques ainsi que les cycles phényles sont mentionnées dans le tableau IV.1.

- **Spectroscopie d'absorption UV-Visible**

La spectroscopie d'absorption UV-Visible s'appelle aussi spectroscopie d'absorption électronique ou spectroscopie d'absorption optique, ces appellations révèlent l'importance de ce genre de spectroscopie dans la spécification des propriétés structurales électroniques et optoélectroniques des nouveaux matériaux fonctionnels. [13-16] Celles-ci seront détaillées dans le chapitre VI. Dans cette partie, on s'intéresse plus particulièrement à la description des spectres UV-Visible obtenus que ce soit expérimentalement ou théoriquement.

Le spectre UV-Visible expérimental du composé TH1 comporte deux maxima d'absorption, l'un est situé à 281.77 nm et l'autre à 434.37 nm. Ces deux bandes d'absorption observées sont assignées à 292.95 et 370.84 nm dans le spectre UV-Visible théorique dont l'intensité de la seconde bande d'absorption est plus importante que celle de la première. Ces résultats caractérisant le composé TH1 se sont avérés que ces deux bandes d'absorption ont été générées par des transitions électroniques de type  $n \rightarrow \pi^*$  et de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  respectivement. Ceux-ci ont été trouvés en les comparant avec d'autres composés thiazoliques déjà analysés. [17-18] La superposition du spectre UV-Visible expérimental du composé TH1 par rapport à celui calculé à l'aide de la méthode TD-DFT est représentée dans la figure V.2.

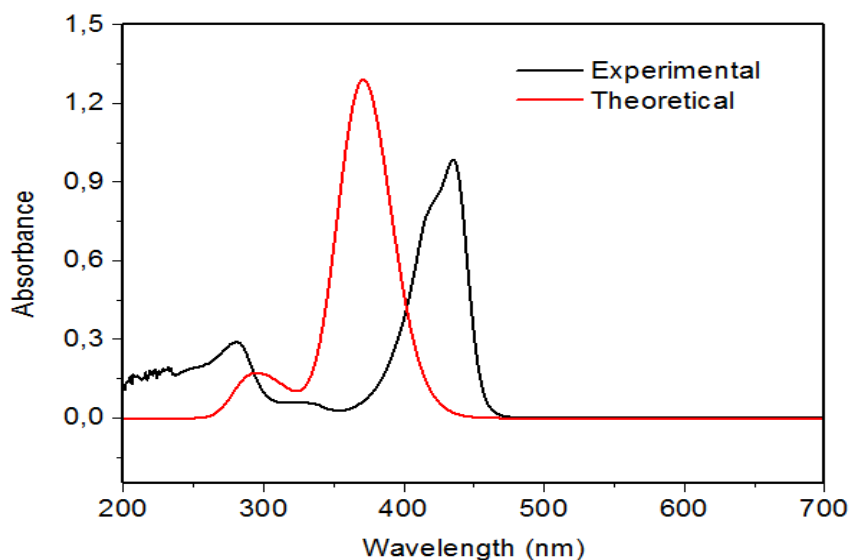


Figure V.2. Superposition du spectre UV-Visible expérimental par rapport au spectre théorique de TH1

#### V.4.2. Analyse spectroscopique électronique du composé TH2

- Spectroscopie vibrationnelle infrarouge

La structure du composé TH2 contient 33 atomes, ce qui résulte 93 modes de vibration possibles, actifs dans la spectroscopie IR et dans le Raman. La procédure de l'analyse vibrationnelle du composé TH2 est identique à celle utilisée pour le composé TH1. La superposition des spectres IR (expérimentale et théorique) est illustrée dans la figure V.3. Les fréquences de vibration expérimentales et théoriques ainsi que l'identification des modes de vibrations sont regroupées dans le tableau V.2.

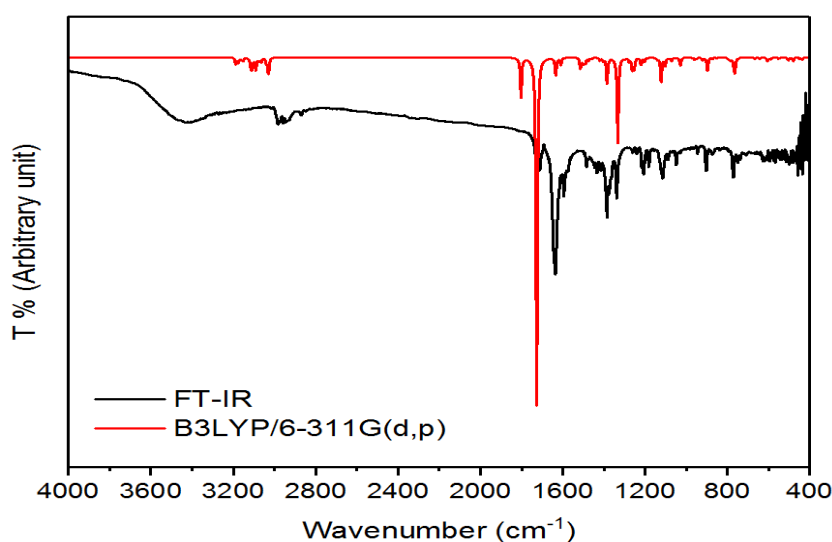


Figure V.3. Superposition du spectre IR expérimental par rapport au spectre théorique de TH2.

Tableau V.2. Fréquences vibrationnelles expérimentales et théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé TH2

Mode	FT-IR	B3LYP/6-311G(d,p)				Attribution des vibrations (PED $\geq$ (10) %)
		Unscaled	Scaled	Int	Raman	
93	3067,24	3188,25	3060,72	23.42	317.49	$\nu_s$ C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (89)
92	3040.38	3175.58	3048,56	18.63	72.83	$\nu_s$ C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (76)+ $\nu_{as}$ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (15)
91	3032,50	3162.74	3036,23	4.16	93.03	$\nu_s$ C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (11)+ $\nu_{as}$ C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (10)+ $\nu_{as}$ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (75)
90		3157.61	3031,30	1.48	23.94	$\nu_s$ C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> (78)+ $\nu_{as}$ C <sub>12</sub> H <sub>12A</sub> (13)
89	3024.55	3153.06	3026,98	11.63	68.22	$\nu_s$ C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (81)+ $\nu_s$ C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (13)
88	3015.12	3123.43	2998,49	0.46	106.67	$\nu_s$ C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (99)
87		3115.97	2991,33	20.80	33.64	$\nu_s$ C <sub>13</sub> H <sub>13A</sub> (83)+ $\nu_s$ C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> (11)
86		3110.80	2986,37	28.44	21.63	$\nu_s$ C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> (80)
85	2983.27	3106.55	2982,29	17.87	74.99	$\nu_s$ C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> (91)
84	2972.35	3092.73	2969,02	0.90	93.08	$\nu_{as}$ C <sub>13</sub> H <sub>13A</sub> (11)+ $\nu_s$ C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> (10)+ $\nu_s$ C <sub>12</sub> H <sub>12A</sub> (76)
83		3090.68	2967,05	42.32	97.73	$\nu_s$ C <sub>11</sub> H <sub>11A</sub> (82)
82		3075.50	2952,48	10.50	240.29	$\nu_s$ C <sub>8</sub> H <sub>8A</sub> (99)
81	2946.76	3065.01	2942,41	14.71	77.33	$\nu_s$ C <sub>10</sub> H <sub>10A</sub> (87)
80	2929.17	3039.94	2918,34	14.79	125.11	$\nu_s$ C <sub>13</sub> H <sub>13B</sub> (97)
79		3031.99	2910,71	26.79	117.00	$\nu_s$ C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> (81)
78	2869.24	3028.08	2906,96	41.48	142.85	$\nu_s$ C <sub>11</sub> H <sub>11B</sub> (87)
77	1725.97	1802.79	1730,68	139.84	106.31	$\nu_{as}$ N <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (12)+ $\nu_s$ O <sub>1</sub> C <sub>9</sub> (76)
76	1635.85	1726.60	1657,54	1232.65	153.83	$\nu_s$ N <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (72)+ $\nu_{as}$ O <sub>1</sub> C <sub>9</sub> (11)
75	1594.75	1634.02	1568,66	61.75	120.69	$\nu_s$ C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> (62)+ $\delta$ H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> (14)
74	1561.64	1609.66	1545,27	25.86	29.09	$\nu_s$ C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> (56)+ $\delta$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> (12)
73	1483.51	1514.78	1454,19	35.89	26.57	$\delta$ H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> (38)+ $\delta$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> (21)
72		1511.72	1451,25	3.22	4.16	$\delta$ H <sub>10</sub> C <sub>10</sub> H <sub>10A</sub> (68)
71	1445.59	1504.18	1444,01	10.54	2.09	$\delta$ H <sub>12</sub> C <sub>12</sub> H <sub>12A</sub> (71)+ $\tau$ H <sub>13</sub> C <sub>13</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (16)
70		1498.69	1438,74	10.13	8.10	$\delta$ H <sub>10</sub> C <sub>10</sub> H <sub>10A</sub> (74)
69	1434.09	1497.57	1437,67	5.84	8.76	$\delta$ H <sub>11A</sub> C <sub>11</sub> H <sub>11B</sub> (68)
68		1491.13	1431,48	16.70	19.30	$\delta$ H <sub>12</sub> C <sub>12</sub> H <sub>12A</sub> (65)+ $\tau$ H <sub>12A</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> C <sub>7</sub> (13)

Tableau V.2. (Suite)

Mode	FT-IR	B3LYP/6-311G(d,p)				Assignments des Vibrations (PED $\geq$ (10) %)
		Unscaled	Scaled	Int	Raman	
67	1424.34	1488.83	1429,28	1.89	15.29	$\delta$ H <sub>10</sub> C <sub>10</sub> H <sub>10A</sub> (63)
66	1414.59	1474.96	1415,96	10.37	8.66	$\nu_{as}$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> (29)+ $\delta$ H <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> (47)
65	1384.73	1461.57	1403,11	4.63	28.16	$\delta$ H <sub>8</sub> C <sub>8</sub> H <sub>8A</sub> (91)
64	1374.37	1419.65	1362,86	9.65	0.61	$\delta$ H <sub>13</sub> C <sub>13</sub> H <sub>13A</sub> (80)
63		1405.03	1348,83	4.84	2.97	$\delta$ H <sub>11A</sub> C <sub>11</sub> H <sub>11B</sub> (94)
62		1402.25	1346,16	6.31	5.99	$\delta$ H <sub>12A</sub> C <sub>12</sub> C <sub>13</sub> (23)+ $\tau$ H <sub>12A</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> C <sub>7</sub> (40)
61	1337.61	1384.79	1329,40	90.77	7.57	$\nu_{as}$ C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> (11)+ $\delta$ H <sub>12A</sub> C <sub>12</sub> C <sub>13</sub> (35)+ $\tau$ H <sub>12A</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> C <sub>7</sub> (12)
60		1355.09	1300,89	1.54	10.66	$\delta$ H <sub>10</sub> C <sub>10</sub> H <sub>10A</sub> (11)+ $\tau$ H <sub>10A</sub> C <sub>10</sub> C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> (50)
59		1343.67	1289,92	1.71	10.00	$\nu_s$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> (24)+ $\delta$ H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> (13)+ $\delta$ H <sub>10A</sub> C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> (33)
58	1260.41	1332.73	1279,42	301.87	3.29	$\nu_s$ N <sub>2</sub> C <sub>9</sub> (40)
57	1239.67	1297.05	1245,17	3.38	1.50	$\nu_{as}$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> (42)+ $\delta$ H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> (26)
56		1277.72	1226,61	12.57	27.45	$\nu_s$ N <sub>1</sub> C <sub>1</sub> (11)+ $\delta$ H <sub>10A</sub> C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> (20)
55	1217.63	1262.94	1212,42	40.69	19.17	$\delta$ H <sub>10A</sub> C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> (11)+ $\tau$ H <sub>8</sub> C <sub>8</sub> S <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (11)
54	1207.83	1253.25	1203,12	40.17	10.81	$\tau$ H <sub>8</sub> C <sub>8</sub> S <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (41)
53	1182.19	1219.97	1171,17	25.47	42.31	$\nu_{as}$ C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> (14)+ $\nu_s$ C <sub>3</sub> C <sub>10</sub> (18)+ $\delta$ H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> (11)
52	1156.55	1202.14	1154,05	14.28	1.35	$\nu_s$ C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> (12)+ $\nu_{as}$ N <sub>1</sub> C <sub>1</sub> (10)+ $\nu_s$ C <sub>3</sub> C <sub>10</sub> (12)+ $\delta$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> (12)
51		1181.14	1133,89	0.37	9.96	$\nu_{as}$ C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> (12)+ $\delta$ H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> (80)
50	1116.21	1150.48	1104,46	1.27	3.86	$\delta$ H <sub>8</sub> C <sub>8</sub> S <sub>1</sub> (36)+ $\tau$ H <sub>8</sub> C <sub>8</sub> S <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (12)+ $\tau$ H <sub>8A</sub> C <sub>8</sub> S <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (42)
49	1089.27	1140.68	1095,05	6.02	2.57	$\delta$ H <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> (15)+ $\delta$ H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> (16)
48		1122.45	1077,55	85.49	2.48	$\nu_{as}$ C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> (32)+ $\tau$ H <sub>13</sub> C <sub>13</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (15)
47		1102.65	1058,54	28.93	1.53	$\nu_{as}$ C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> (14)+ $\delta$ C <sub>13</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (13)+ $\tau$ H <sub>13</sub> C <sub>13</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (29)
46	1048.94	1084.41	1041,03	2.78	1.52	$\nu_{as}$ C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> (10)+ $\delta$ C <sub>3</sub> C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> (13)+ $\tau$ H <sub>10A</sub> C <sub>10</sub> C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> (10)+ $\tau$ H <sub>11</sub> C <sub>11</sub> C <sub>10</sub> C <sub>3</sub> (19)
45	1028.19	1071.34	1028,49	12.41	25.79	$\nu_s$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> (16)+ $\nu_s$ C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> (10)+ $\delta$ H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> (13)
44		1050.96	1008,92	1.40	7.09	$\nu_s$ C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> (32)
43		1029.18	988,01	27.62	5.06	$\nu_{as}$ N <sub>2</sub> C <sub>12</sub> (68)
42	946.23	980.39	941,17	0.02	0.54	$\tau$ H <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> (75)+ $\tau$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> (16)

Tableau V.2. (Suite)

Mode	FT-IR	B3LYP/6-311G(d,p)				Assignments des Vibrations (PED $\geq$ (10) %)
		Unscaled	Scaled	Int	Raman	
41		971.83	932,96	1.32	8.68	$\nu_s$ C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> (63)
40		958.81	920,46	8.39	10.76	$\nu_s$ C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> (45)
39	904.74	948.71	910,76	3.69	0.26	$\tau$ H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> (74)
38	874.2	922.48	885,58	9.46	1.36	$\delta$ H <sub>8</sub> C <sub>8</sub> S <sub>1</sub> (48)+ $\tau$ H <sub>8</sub> C <sub>8</sub> S <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (12)+ $\tau$ H <sub>8A</sub> C <sub>8</sub> S <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (17)+ $\gamma$ O <sub>1</sub> C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> C <sub>9</sub> (11)
37	866.85	897.72	861,81	46.77	10.52	$\nu_s$ C <sub>12</sub> C <sub>13</sub> (46)+ $\delta$ S <sub>1</sub> C <sub>7</sub> N <sub>1</sub> (13)
36	837.46	873.16	838,23	5.05	0.88	$\tau$ H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> (72)
35	820.32	852.06	817,98	2.14	4.63	$\nu_s$ N <sub>1</sub> C <sub>1</sub> (14)+ $\delta$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> (41)
34	773.52	795.82	763,99	2.93	5.92	$\delta$ C <sub>1</sub> C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> (10)+ $\delta$ C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> N <sub>2</sub> (34)+ $\tau$ H <sub>13A</sub> C <sub>13</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (18)
33		791.21	759,56	6.42	1.69	$\tau$ H <sub>11</sub> C <sub>11</sub> C <sub>10</sub> C <sub>3</sub> (10)+ $\tau$ H <sub>11A</sub> C <sub>11</sub> C <sub>10</sub> C <sub>3</sub> (39)
32	751.54	783.24	751,91	8.79	6.88	$\delta$ C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> N <sub>2</sub> (20)+ $\tau$ H <sub>13A</sub> C <sub>13</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (24)
31	740.12	769.59	738,87	25.08	7.66	$\tau$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> (12)+ $\gamma$ N <sub>1</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (14)
30		763.87	733,31	48.69	0.99	$\tau$ H <sub>4</sub> C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (72)
29	711.62	745.96	716,12	1.29	7.32	$\nu_s$ C <sub>3</sub> C <sub>10</sub> (13)+ $\delta$ C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> (14)
28	644.04	667.36	640,66	5.08	16.64	$\nu_{as}$ S <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (11)+ $\gamma$ S <sub>1</sub> N <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (20)
27	627.73	643.93	618,17	5.28	3.62	$\delta$ C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> (16)+ $\gamma$ S <sub>1</sub> N <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (29)
26	584.53	606.11	581,86	13.15	2.80	$\delta$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> (40)
25	574.07	600.00	576	2.02	2.01	$\tau$ H <sub>8</sub> C <sub>8</sub> S <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (11)+ $\tau$ C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> N <sub>2</sub> C <sub>7</sub> (11)+ $\gamma$ O <sub>1</sub> C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> C <sub>9</sub> (39)
24	568.43	590.09	566,49	6.78	0.95	$\tau$ H <sub>8</sub> C <sub>8</sub> S <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (11)+ $\tau$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> (15)+ $\gamma$ O <sub>1</sub> C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> C <sub>9</sub> (19)
23	532.72	552.44	530,34	4.90	2.61	$\delta$ C <sub>3</sub> C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> (12)+ $\gamma$ C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> C <sub>5</sub> C <sub>3</sub> (11)
22	523.23	546.44	524,58	1.21	4.84	$\delta$ C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> (24)+ $\tau$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> (14)
21	488.38	504.54	484,36	10.02	5.27	$\nu_{as}$ S <sub>1</sub> C <sub>8</sub> (13)+ $\delta$ S <sub>1</sub> C <sub>7</sub> N <sub>1</sub> (17)
20	462.95	481.43	462,17	13.34	2.77	$\nu_{as}$ S <sub>1</sub> C <sub>8</sub> (10)+ $\delta$ C <sub>9</sub> N <sub>2</sub> C <sub>7</sub> (17)+ $\delta$ C <sub>13</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (12)
19	434.55	448.83	430,88	5.07	0.95	$\delta$ N <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> (23)+ $\delta$ C <sub>5</sub> C <sub>3</sub> C <sub>10</sub> (12)
18	422.93	437.46	419,96	7.28	1.51	$\delta$ C <sub>5</sub> C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> (39)
17		388.43	372,89	4.97	5.44	$\nu_s$ S <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (23)+ $\delta$ C <sub>13</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (31)
16		365.91	351,27	2.71	0.80	$\delta$ C <sub>9</sub> N <sub>2</sub> C <sub>12</sub> (48)+ $\tau$ H <sub>13A</sub> C <sub>13</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (16)

Tableau V.2. (Suite)

Mode	FT-IR	B3LYP/6-311G (d,p)			Raman	Assignments des Vibrations (PED $\geq$ (10) %)
		Unscaled	Scaled	Int		
15		339.34	325,77	3.48	3.47	$\delta$ C <sub>3</sub> C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> (20)+ $\tau$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> (30)
14		332.90	319,58	2.34	3.59	$\delta$ N <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> (13)+ $\delta$ C <sub>5</sub> C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> (13)+ $\tau$ H <sub>11A</sub> C <sub>11</sub> C <sub>10</sub> C <sub>3</sub> (15)
13		248.48	238,54	0.09	3.82	$\delta$ S <sub>1</sub> C <sub>7</sub> N <sub>1</sub> (14)+ $\tau$ H <sub>11A</sub> C <sub>11</sub> C <sub>10</sub> C <sub>3</sub> (20)+ $\tau$ H <sub>11B</sub> C <sub>11</sub> C <sub>10</sub> C <sub>3</sub> (13)
12		226.39	217,33	0.06	0.37	$\tau$ H <sub>11B</sub> C <sub>11</sub> C <sub>10</sub> C <sub>3</sub> (26)+ $\tau$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> (13)
11		214.19	205,62	0.59	1.25	$\tau$ H <sub>11B</sub> C <sub>11</sub> C <sub>10</sub> C <sub>3</sub> (45)
10		205.41	197,19	1.08	1.29	$\delta$ C <sub>5</sub> C <sub>3</sub> C <sub>10</sub> (19)+ $\tau$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> (17)
9		143.24	137,51	0.39	2.02	$\delta$ C <sub>13</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (14)+ $\gamma$ C <sub>12</sub> C <sub>7</sub> C <sub>9</sub> N <sub>2</sub> (52)
8		135.24	129,83	0.41	3.84	$\delta$ C <sub>3</sub> C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> (16)+ $\tau$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> (11)+ $\gamma$ C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> C <sub>5</sub> C <sub>3</sub> (35)
7		100.73	96,70	10.21	0.15	$\gamma$ C <sub>12</sub> C <sub>7</sub> C <sub>9</sub> N <sub>2</sub> (12)+ $\tau$ C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> N <sub>2</sub> C <sub>7</sub> (62)
6		94.14	90,37	0.63	1.34	$\gamma$ C <sub>12</sub> C <sub>7</sub> C <sub>9</sub> N <sub>2</sub> (52)
5		78.45	75,31	0.22	3.26	$\tau$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> (10)+ $\tau$ C <sub>7</sub> N <sub>2</sub> C <sub>12</sub> C <sub>13</sub> (30)+ $\gamma$ C <sub>12</sub> C <sub>7</sub> C <sub>9</sub> N <sub>2</sub> (18)
4		65.50	62,88	0.04	4.49	$\delta$ C <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>1</sub> (25)+ $\tau$ C <sub>7</sub> N <sub>2</sub> C <sub>12</sub> C <sub>13</sub> (13)+ $\tau$ C <sub>7</sub> N <sub>2</sub> C <sub>12</sub> C <sub>13</sub> (17)
3		55.28	53,07	0.16	0.85	$\tau$ C <sub>11</sub> C <sub>10</sub> C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> (10)+ $\tau$ C <sub>11</sub> C <sub>10</sub> C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> (32)+ $\gamma$ N <sub>1</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (11)
2		39.37	37,79	0.01	3.29	$\tau$ C <sub>1</sub> N <sub>1</sub> C <sub>7</sub> N <sub>2</sub> (60)
1		26.79	25,71	0.01	4.68	$\tau$ C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> N <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (75)

v: Stretching,  $\delta$ : Bending,  $\tau$ : Torsion,  $\gamma$ : Out-of-plane.

### Vibration de fragment iminothiazolidinone

La synthèse de nouveaux composés fonctionnels contenant un fragment iminothiazolidinone est généralement confirmée par les vibrations d'élongation de groupement imine (C=N) attribuées dans la région 1650-1550 $\text{cm}^{-1}$  et de groupement carbonyle (C=O) dans la région 1750-1650  $\text{cm}^{-1}$  [19-22]. Ces deux groupements sont clairement identifiés dans le spectre FT-IR expérimental ainsi que dans le spectre IR théorique correspondants à la structure moléculaire du composé TH2. En effet, deux intenses bandes d'absorption ont été observées à 1635.85  $\text{cm}^{-1}$  et 1725.97  $\text{cm}^{-1}$  et calculées à 1657.54  $\text{cm}^{-1}$  (mode 76) et à 1730.68  $\text{cm}^{-1}$  (mode 77) indiquant la présence du groupement imine et du groupement carbonyle, respectivement. L'analyse PED pour cette structure a été montrée que la contribution du groupement imine est de 72 % (mode 76) tandis que la contribution du groupement carbonyle est de 76% (mode 77). D'un autre côté, l'existence de cycle thiazolidinone dans les structures organiques qui sont déjà étudiées a été confirmée par les vibrations d'élongation de type C-S dans la région 1035–245  $\text{cm}^{-1}$  et de type C-N dans la région 800-1300  $\text{cm}^{-1}$ . Pour la structure moléculaire de TH2, les vibrations d'élongation de type C-S ont été observées à 644.04  $\text{cm}^{-1}$ , 488.38  $\text{cm}^{-1}$  et 462.95  $\text{cm}^{-1}$  et calculées à 640.66  $\text{cm}^{-1}$  (mode 28), 484.36  $\text{cm}^{-1}$  (mode 21) et à 462.17  $\text{cm}^{-1}$  (mode 20), respectivement. Concernant les vibrations d'élongation de type C-N, une contribution pure d'un pourcentage de 40% attribuée à la vibration d'élongation de la liaison N2-C9 (mode de vibration 58). Cette vibration a été observée à 1260.41  $\text{cm}^{-1}$  et calculée à 1279.42  $\text{cm}^{-1}$ . En plus, la vibration de déformation angulaire C8-C9-N2 observée à 773.52  $\text{cm}^{-1}$  et calculée à 763.99  $\text{cm}^{-1}$  (mode 34) et la vibration de torsion hors du plan O1-C8-N2-C9 observée à 574.07  $\text{cm}^{-1}$  et calculée à 576  $\text{cm}^{-1}$  (mode 25) peuvent confirmer d'avantage la présence du cycle thiazolidinone dans la structure moléculaire étudiée.

En outre, le groupement méthylène associé au cycle thiazolidinone montre habituellement des vibrations d'élongation C-H dans la région 2865–2925  $\text{cm}^{-1}$  et des vibrations de déformation angulaire aux alentours de 1440  $\text{cm}^{-1}$  [8]. Pour la structure moléculaire de TH2, l'identification de ce groupement a été confirmée par l'apparition des vibrations d'élongation d'une contribution de 99 % (modes de vibration 82 et 88). Ces modes de vibration correspondants aux vibrations d'élongation des liaisons chimiques C8-H8 et C8-H8A ont été calculés à 2998.49  $\text{cm}^{-1}$  (mode 88) et 2952.48  $\text{cm}^{-1}$  (mode 82), respectivement. La vibration de déformation angulaire H8C8H8A observée à 1384.73  $\text{cm}^{-1}$  et calculée à 1403.11

$\text{cm}^{-1}$  avec un pourcentage de 91% (mode 65) révèle la présence de groupement méthylène associé à cette structure.

### **Vibration de fragment éthyle-phényle**

La présence du fragment éthyle-phényle dans les structures moléculaires organiques est assurée généralement par les vibrations d'élongation de type C-C et de type C-H caractérisant le cycle benzénique ainsi que les vibrations d'élongation de type C-H caractérisant le groupement éthyle. Les vibrations de type C-C sont attribuées dans l'intervalle  $1650\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , les vibrations de type C-H sont identifiés dans la région  $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  tandis que les vibrations de type C-H de groupement éthyle ont des fréquences inférieures à  $3000\text{ cm}^{-1}$  [9, 11]. Il existe même d'autres types de vibration qui peuvent affirmer l'inclusion de fragment éthyle-phényle dans les structures moléculaires organiques, parmi lesquels les vibrations de déformations angulaires de type C-C-H de cycle benzénique qui sont assignées dans la région  $1100\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  [23] et les vibrations de déformations angulaires de type H-C-H correspondantes aux groupements méthylène et méthyle formant le groupement éthyle qui sont observées aux alentours de  $1400\text{ cm}^{-1}$ . [8,24]

Le cycle phényle associé à la structure moléculaire de TH2 est caractérisé par les vibrations d'élongation de type C-H et de type C-C. Les vibrations d'élongation de type C-H ont été observées dans l'intervalle  $3067\text{-}3024\text{ cm}^{-1}$  et calculées dans l'intervalle  $3060\text{-}3026\text{ cm}^{-1}$ . Pour les vibrations d'élongation de type C-C, on ne citera ici que celles qui ont une contribution majoritaire. A titre d'exemple, la vibration d'élongation C3-C5 attribuée au mode 75 avec une contribution de (62%), la vibration d'élongation de type C6-C4 attribuée au mode 74 avec une contribution de (56%) et la vibration d'élongation de type C1-C2 attribuée au mode 57 avec une contribution de (42%). Ces types de vibration ont été observés à  $1594.75\text{ cm}^{-1}$ ,  $1561.64\text{ cm}^{-1}$  et  $1239.67\text{ cm}^{-1}$  et calculés à  $1568.66\text{ cm}^{-1}$  (mode 75),  $1545.27\text{ cm}^{-1}$  (mode 74) et  $1245.17\text{ cm}^{-1}$  (mode 57), respectivement. En plus, des vibrations de déformation angulaire de type H-C-C ont été identifiées dans l'intervalle expérimental  $1483\text{-}1089\text{ cm}^{-1}$  et dans l'intervalle théorique  $1454\text{-}1095\text{ cm}^{-1}$  permettant d'affirmer encore plus la présence du cycle benzénique dans la structure moléculaire de TH2.

En outre, l'existence du groupement éthyle associé au cycle phényle dans la structure moléculaire étudiée a été confirmée par l'apparition des vibrations d'élongation de type C-H observées dans la région 2986-2906  $\text{cm}^{-1}$  et des vibrations de déformation angulaire pure de type H-C-H observées à 1424.34  $\text{cm}^{-1}$  pour le groupement méthylène et à 1434.09  $\text{cm}^{-1}$  pour le groupement méthyle. Ces vibrations ont été assignées théoriquement à 1429.28  $\text{cm}^{-1}$  (mode 67) et 1437.67  $\text{cm}^{-1}$  (mode 69), respectivement. Nous avons constaté aussi que le groupement méthylène est mis en évidence par le groupement atomique H10-C10-H10A avec une contribution de 63% (mode 67), tandis que le groupement méthyle est mis en évidence par le groupement atomique H11A-C11-H11B avec une contribution de 68% (mode 69).

Les fréquences de vibration des groupements fonctionnels du fragment éthyle-phényle et du fragment iminothiazolidinone du composé TH2 ont des valeurs proches à des composés moléculaires similaires de la littérature [7, 20]. D'autres groupements atomiques associées à ces deux fragments organiques sont reportés dans le tableau V.2.

- **Spectroscopie UV-Visible**

Les spectres UV-Visible du composé TH2 sont caractérisés par deux maximas d'absorption assignés à 238 nm et à 272 nm expérimentalement et calculés à 233.01 nm et à 292.7 nm théoriquement. En comparaison avec d'autres composés similaires incluant le fragment iminothiazolidinone, il a été constaté que la première bande d'absorption qui est la plus intense a été attribuée à des transitions électroniques de types  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \sigma^*$  [17] tandis que la seconde bande d'absorption a été attribuée à des transitions électroniques de types  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$ . [17-18] Ces maximas d'absorption sont utilisés généralement pour exciter le matériau considéré afin d'obtenir le spectre d'émission correspondant. [25] La superposition des spectres UV-Visible (expérimental et théorique) du composé TH2 est illustrée sur la figure V.4.

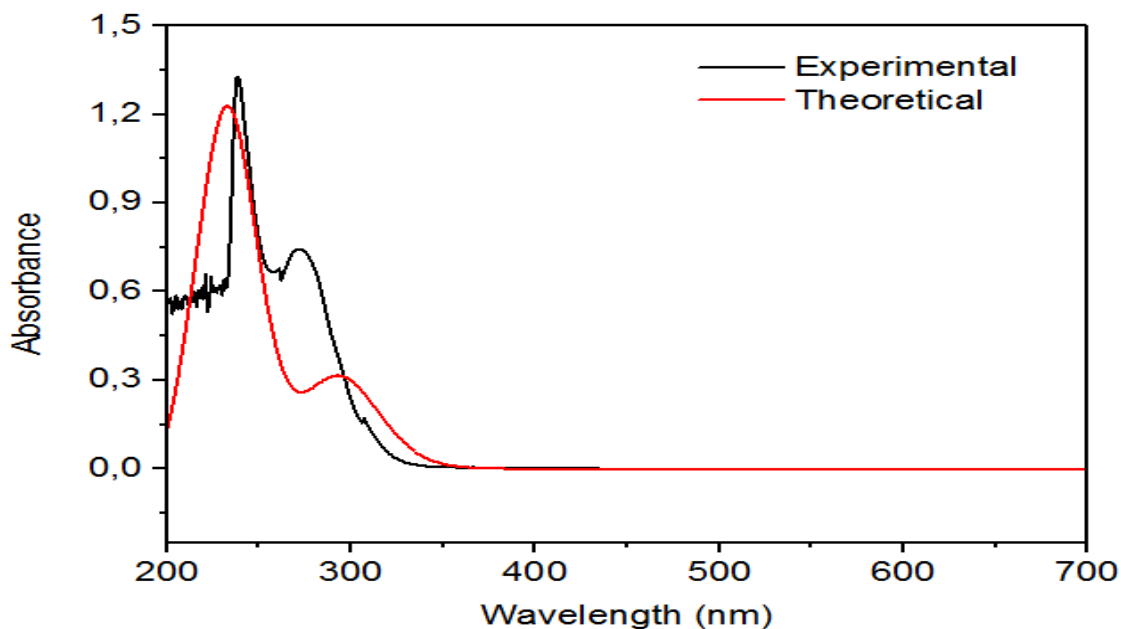


Figure V.4. Superposition du spectre UV-Visible expérimental par rapport au spectre théorique de TH2.

## V.5. Caractérisation structurale par la résonance magnétique nucléaire

### V.5.1. Analyse spectroscopique magnétique du composé TH1

La résonance magnétique nucléaire est basée essentiellement sur la mesure des déplacements chimiques des noyaux atomiques inclus dans une substance chimique. Pour cela, des mesures expérimentales et théoriques ont été effectuées sur la structure moléculaire du composé TH1 afin de déterminer les déplacements chimiques des noyaux de carbone ainsi que des noyaux d'hydrogène associés à cette nouvelle structure organique. Théoriquement, les déplacements chimiques de ces deux noyaux atomiques ont été calculés par rapport au déplacement chimique des noyaux de carbone et d'hydrogène correspondants à la structure moléculaire de TMS. D'après les calculs théoriques effectués avec la base 6-31G (d, p) pour la molécule TMS, on a trouvé que cette structure moléculaire optimisée résonne à 31.7619 ppm pour RMN  $^1\text{H}$  et à 191.8370 pour RMN  $^{13}\text{C}$ . Les résultats expérimentaux et théoriques des déplacements chimiques obtenus par RMN  $^1\text{H}$  et par RMN  $^{13}\text{C}$  caractérisant la structure moléculaire de TH1 sont listés dans le tableau V.3.

**Tableau V.3.** Déplacements chimiques de TH1 obtenus par RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$

Atomes	RMN $^1\text{H}$ (ppm)		Atomes	RMN $^{13}\text{C}$ (ppm)	
	Expérimental	Théorique		Expérimental	Théorique
H2	7.10	7.1730	C1	138.45	131.1409
H3	7.30	7.2844	C2	128.8	124.0975
H5	7.25	7.2575	C3	123.46	123.8134
H6	7.39	7.3074	C4	138.65	133.3306
H11	6.86	5.7706	C5	123.47	123.5061
H13	1.89	1.5856	C6	129.88	125.1932
H13A	1.89	1.5973	C7	156.72	158.1983
H13B	1.89	1.7970	C8	188.39	192.4085
H15	7.52	7.4452	C9	82.58	90.1082
H16	7.22	7.2148	C10	150.02	151.1234
H17	7.73	7.7014	C11	83.89	104.1860
H18	7.1	6.9522	C12	134.27	130.8060
H20	3.86	4.0643	C13	13.59	14.9007
H20A	3.86	3.7475	C14	121.91	121.5795
H20B	3.86	3.7404	C15	134.01	127.8707
H21	2.37	2.5616	C16	113.90	115.6538
H21A	2.37	2.0763	C17	131.45	127.6246
H21B	2.37	2.1530	C18	104.89	107.0457
			C19	156.15	152.7064
			C20	56.84	53.3821
			C21	21.18	22.3543

- **Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ )**

La détermination des déplacements chimiques des noyaux d'hydrogène associés à la structure moléculaire de TH1 par la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  montre que cette structure inclus 18 protons. Les signaux des protons des trois groupements méthyle associés à cette structure ont été apparus expérimentalement à :1.89 ppm pour le groupement relié au cycle thiazoline, 2.37 ppm pour le groupement relié au cycle toluène et 3.86 ppm pour le groupement relié au cycle méthoxy-phényle. Ce type de protons a été assigné théoriquement dans l'intervalle 1.58-3.75 ppm. En plus, un signal de résonance a été apparu à 6.86 ppm dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  expérimental et assigné à 5.77 ppm dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  théorique, ce signal a été attribué par la résonance du proton associé au cycle thiazoline.

En outre, les protons des cycles aromatiques associés à la structure moléculaire TH1 ont été résonnés expérimentalement dans l'intervalle 7.1-7.73 ppm et théoriquement dans l'intervalle 7.17-7.70 ppm. Généralement, Les signaux des protons du cycle aromatique sont assignés dans l'intervalle 7-7.9 ppm au sein des structures moléculaires thiazoliques. [26]

- **Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ )**

Les déplacements chimiques obtenus par la spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  montrent que la structure moléculaire du composé TH1 contient 21 atomes de carbone. Les faibles valeurs de résonance au sein de cette structure sont associées aux noyaux de carbone des groupements méthyle apparaissent expérimentalement à : 13.59 ppm pour le carbone de groupement méthyle lié au cycle thiazoline, 21.18 ppm pour le carbone de groupement méthyle lié au cycle toluène et 56.84 ppm pour le carbone de groupement méthyle lié au cycle méthoxy-phényle. Théoriquement ces signaux de résonance ont été observés à 14.90 ppm, 22.35 ppm et 53.38 ppm, respectivement. Les carbones de groupement méthyle ont toujours résonné plus faiblement par rapport aux autres noyaux de carbone dans d'autres géométries moléculaires organiques. [27-28]

De plus, dans cette structure moléculaire, les noyaux de carbone des cycles aromatiques ont été identifiés expérimentalement dans la région 104-138 ppm et théoriquement dans la région 107-134 ppm à l'exception du noyau de carbone C19 qui a été observé à 156.15 ppm dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  expérimental et calculé à 152.71 ppm dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  théorique. Ceci peut être expliqué par l'effet de l'électronégativité du groupement méthoxy lié au cycle aromatique. Ce cas de résonance a été reporté même pour d'autres cycles aromatiques étudiés précédemment. [28-29]

D'un autre côté, l'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  de la structure moléculaire de TH1 montre que les plus grandes valeurs de résonance magnétique sont associées au noyau du carbone C8 entouré par les trois atomes électronégatifs : S1, S2 et N1, suivi par la résonance du noyau de carbone C7 entouré par les deux atomes électronégatifs : N1 et O1. Les signaux de résonance correspondants à ces deux noyaux carboniques ont été assignés à 188.39 ppm et à 156.72 ppm dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  expérimental tandis que dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  théorique, ces deux signaux sont apparus à 192.41 ppm et à 158.20 ppm. A noter que ces deux noyaux carboniques appartiennent au cycle rhodanine.

Ensuite, le noyau du carbone C10 entouré par les deux atomes électronégatifs : S3 et N2 a été assigné expérimentalement à 150.02 ppm et théoriquement à 151.12 ppm suivi par la résonance de noyau du carbone C12 positionné au voisinage de l'atome électronégatif N2 assigné à 134.27 ppm expérimentalement et calculé à 130.81 ppm. Ces deux noyaux sont associés au cycle thiazoline.

**V.5.2. Analyse spectroscopique magnétique du composé TH2**

Concernant la structure moléculaire du composé TH2, les valeurs des déplacements chimiques ont été déterminées par rapport à celles correspondantes à la structure moléculaire optimisée du composé TMS calculées avec la base 6-311G (d, p). Cette géométrie moléculaire a généré deux signaux de résonance magnétique : l'un a été attribué à 32.0088 ppm par la RMN <sup>1</sup>H et l'autre à 184.499 ppm par la RMN <sup>13</sup>C.

Les valeurs des déplacements chimiques des noyaux d'hydrogène et des noyaux de carbone caractérisant la structure moléculaire du composé TH2 sont regroupées dans le tableau V.4.

**Tableau V.4.** Déplacements chimiques de TH2 obtenus par RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C.

Atomes	RMN <sup>1</sup> H (ppm)		Atomes	RMN <sup>13</sup> C (ppm)	
	Expérimental	Théorique		Expérimental	Théorique
H2	6.81	6.7139	C1	146.72	152.7584
H4	7.16	7.2079	C2	120.20	124.7334
H5	7.25	7.3180	C3	135.93	142.0161
H6	7.06	7.0841	C4	124.93	131.3990
H8	4.01	3.6713	C5	129.37	135.9468
H8A	4.01	3.6205	C6	127.01	128.4350
H10	2.49	2.2873	C7	154.77	154.6004
H10A	2.49	2.7497	C8	33.05	40.3479
H11	1.2	1.7690	C9	172.09	176.5464
H11A	1.2	1.1061	C10	24.76	32.9722
H11B	1.2	0.8237	C11	14.99	15.8849
H12	3.75	3.3601	C12	37.81	42.8796
H12A	3.75	3.7276	C13	12.83	15.2325
H13	1.08	0.8550			
H13A	1.08	0.3491			
H13B	1.08	0.7321			

- **Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ )**

Du fait de la diversité de l'environnement chimique qui entoure les protons de la molécule étudiée, le spectre RMN  $^1\text{H}$  montre des signaux résonnant de manière différente. En effet, les protons du groupement éthyle résonnent plus faiblement que les protons du cycle thiazolidinone ainsi que du cycle benzénique. [30]

Dans la structure moléculaire de TH2, les signaux des protons des groupements éthyle ont été observés expérimentalement dans la région 1.08-3.75 ppm et théoriquement dans la région 0.85-3.72 ppm. En plus, un signal de résonance correspondant au groupement méthylène du cycle thiazolidinone a été observé à 4.01 ppm dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  expérimental et calculé à 3.67ppm et à 3.62ppm. Tandis que, les protons du cycle benzénique ont été observés dans la région expérimentale 6.81-7.25 ppm et dans la région théorique 6.71-7.31 ppm.

- **Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ )**

L'effet de la non équivalences chimiques des noyaux de carbone au sein de la structure moléculaire étudiée a généré un large spectre de résonance qui varie de 12.83 à 172.09 ppm expérimentalement et de 15.23 à 176.54 ppm théoriquement. Les plus grandes valeurs des déplacements chimiques ont été obtenues par les noyaux de carbone C9 et C7 du cycle thiazolidinone. Ces valeurs de résonance ont été assignées à 172.09 ppm et à 154.77 ppm et calculées à 176.54 et 154.60 ppm respectivement. Elles sont dues essentiellement à l'influence de l'électronégativité du groupement carbonyle et de l'atome d'azote lié à l'atome C9, ainsi que du groupement imine et de l'atome de soufre lié à l'atome C7. Cependant, les plus faibles valeurs des déplacements chimiques ont été observées dans la région 12.83-37.81 ppm et calculées dans la région 15.23-42.87 ppm. Ces valeurs de résonance sont associées aux noyaux de carbone du groupement éthyle.

Et ce qui concerne le cycle benzénique, les noyaux de carbones résonnent généralement dans l'intervalle 100-150 ppm [19]. Pour la structure moléculaire de TH2, ces noyaux résonnent dans la région intermédiaire variant de 120.2 à 146.72 ppm expérimentalement et de 124.73 à 152.75 ppm théoriquement. Ces résultats des déplacements chimiques des noyaux de carbone associés à la structure moléculaire thiazolique étudiée sont en bon accord avec ceux qui sont établis par d'autres composés thiazoliques. [9, 31]

## V.6. Conclusion

Les résultats des analyses spectroscopiques expérimentaux des nouveaux composés moléculaires organiques étudiés (TH1 et TH2) ont montré une bonne corrélation avec ceux prédits théoriquement. Une certaine dissemblance a été remarquée entre les valeurs spectroscopiques observées et celles calculées. Cette différence est dû principalement à l'effet du solvant qui n'a pas été pris en considération dans les calculs théoriques réalisés ainsi que ces derniers ont été effectués sur des molécules isolées, ce qui n'est pas le cas pour les analyses expérimentales effectuées. En plus, dans la spectroscopie vibrationnelle infrarouge, l'écart dans les valeurs de fréquence revient essentiellement à l'absence des contributions anharmoniques dans les calculs théoriques effectués. Par contre, dans le cas de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, l'analyse des signaux est dû principalement de l'environnement chimique des atomes. Et ce qui concerne la spectroscopie UV-Visible, l'absorbance du rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-visible confirme qu'il y a une délocalisation électronique et donc une conjugaison des liaisons chimiques au sein des deux structures moléculaires étudiées. Ces trois méthodes spectroscopiques ont permis de confirmer les structures moléculaires des deux composés TH1 et TH2 déterminées par la diffraction des rayons X sur poudre. Par ailleurs, les résultats de la spectroscopie UV-Visible obtenus, que ce soit théoriquement ou expérimentalement, seront utilisés pour déterminer certaines propriétés électroniques et optoélectroniques de ces deux nouveaux matériaux organiques synthétisés.

## Références bibliographiques

- [1] 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, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01(Computer Software), Gaussian, Inc., Wallingford, CT, United States, 2013.
- [2] M.H. Jamroz, Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4, Warasaw, Poland, 2004.
- [3] T. Lu, F.W. Chen, Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer, *Journal of Computational Chemistry*. 33 (2012) 580–592.
- [4] K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay. Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations *Journal of the American Chemical Society*. 112 (1990) 8251-8260.
- [5] N. Sundaraganesan, S. Illakiamani, H. Saleem, P.M. Wojciechowski, D. Michalska, *Spectrochimica Acta Part A* 61 (2005) 2995–3001.
- [6] M. Khajehzadeh, M. Moghadam, Molecular structure, FT IR, NMR, UV, NBO and HOMO–LUMO of 1- (3-(dimethylamino) propyl) -1- (4-fluorophenyl) -1,3-dihydroisobenzofuran-5-carbonitrile by DFT/B3LYP and PBEPBE methods with LanL2DZ and 6-311 ++G(d,2p) basis sets, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 180 (2017) 51-66.
- [7] R. Anbarasan, A. Dhandapani, S. Manivarman, S. Subashchandrabose, H. Saleem, Synthesis and spectroscopical study of rhodanine derivative using DFT approaches, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 46 (2015) 261-272.

- [8] S. Jabeen, T. J. Dines, S. A. Leharne, R. Withnall, B. Z. Chowdhry, A vibrational spectroscopic investigation of rhodanine and its derivatives in the solid state, *Journal Of Raman Spectroscopy*. 41 (2010) 1306–1317.
- [9] K. Toubal, N. Boukabcha, O. Tamer, N. Benhalima, S. Altürk, D. Avcı, A. Chouaih, Y. Atalay, A. Djafri, F. Hamzaoui, Spectroscopic (FT-IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR) characterization and density functional theory calculations for (Z)-5-(4-nitrobenzyliden)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO), *Journal of Molecular Structure*. 1147 (2017) 569-581.
- [10] M. Silverstein, G. Clayton Basseler, C. Morill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1981.
- [11] S. Subashchandrabose, H. Saleema, Y. Erdogdu, O. Dereli, V. Thanikachalam, J. Jayabharathi, Structural, vibrational and hyperpolarizability calculation of (E)-2-(2-hydroxybenzylideneamino)-3-methylbutanoic acid, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 86 (2012) 231– 241.
- [12] V. Arjunan, S. Thirunarayanan, S. Mohan, Energy profile, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and FT-NMR) and DFT studies of 4-bromoisophthalic acid, *Journal of Molecular Structure*. 1157 (2018) 132-148.
- [13] H. Wang, Y. Liu, W. Hu, W. Xu, P. Wang, Y. Wang, X. Luan, Novel spironaphthalenone-based host materials for efficient red phosphorescent and thermally activated delayed fluorescent OLEDs, *Organic Electronics*. 61 (2018) 376-382.
- [14] Y. Jia, Y. Zhanga, S. Fana, S. Wu, X. Zhao, S. Wang, X. Lia, A novel bipolar carbazole/phenanthroimidazole derivative for high efficiency nondoped deep-blue organic light-emitting diodes, *Organic Electronics*. 64 (2019) 259–265.
- [15] T. Liu, X. Hu, Y. Wang, L. Meng, Y. Zhou, J. Zhang, M. Chen, X. Zhang, Triazine-based covalent organic frameworks for photodynamic inactivation of bacteria as type-II photosensitizers, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 175 (2017) 156-162.
- [16] D. Chełminiak-Dudkiewicz, M. Ziegler-Borowska, M. Stolarska, L. Sobotta, M. Falkowski, J. Mielcarek, T. Goslinski, J. Kowalonek, K. Węgrzynowska-Drzymalska, H.

Kaczmarek, The chitosan – Porphyrazine hybrid materials and their photochemical properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 181 (2018) 1-13.

[17] M. Mushtaque, F. Avecilla, Z. B. Hafeez, M. Jahan, M. S. Khan, M. M. A. Rizvi, M. S. Khan, A. Srivastava, A. Mallik, S. Verma, Synthesis, stereochemistry determination, pharmacological studies and quantum chemical analyses of bisthiazolidinone derivative, *Journal of Molecular Structure*. 1127 (2017) 99-113.

[18] M. Mushtaque, F. Avecilla, S. S. Pingale, K. M. Kamble, Z. Yab, M. M. A. Rizvi, Computational and experimental studies of 4-thiazolidinone-cyclopropyl hybrid, *Journal of Molecular Liquids*. 241 (2017) 912–921.

[19] J. A. War, S. K. Srivastava, S. D. Srivastava, Design, synthesis and DNA-binding study of some novel morpholine linked thiazolidinone derivatives, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 173 (2017) 270-278.

[20] M. F. Ansari, S. M. Siddiqui, K. Ahmad, F. Avecilla, S. Dharavath, S. Gourinath, A. Azam, Synthesis, antiamoebic and molecular docking studies of furan-thiazolidinone hybrids, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 124 (2016) 393-406.

[21] C. M. Bhalgat, P. V. Darda, K. G. Bothara, S. V. Bhandari, J. Gandhi, B. Ramesh, Synthesis and pharmacological screening of some novel antihypertensive agents possessing 5-Benzylidene-2-(phenylimino)-thiazolidin-4-one ring, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 76 (2014) 580-588.

[22] D. Gautam, R.P. Chaudhary, Synthesis, X-ray, DFT and photophysical properties of some new ferrocenyl hydrazono thiazolidin-4-ones and their derivatives, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 143 (2015) 256-264.

[23] M. Sheikhi, S. Shahab, L. Filippovich, H. Yahyaei, E. Dikumar, M. Khaleghian, New derivatives of (E, E)-azomethines: Design, quantum chemical modeling, spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, polarization) studies, synthesis and their applications: Experimental and theoretical investigations, *Journal of Molecular Structure*. 1152 (2018) 368-385.

[24] A. G. Moritz, The bending vibrations of methyl groups attached to polycyclic aromatic hydrocarbons, *Spectrochimica Acta*, 16 (1980) 74-77.

[25] D. L. Borgne, Photovoltaïque organique : étude des interactions électroniques aux interfaces des hétérojonctions organiques, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2016.

- [26] K. Savithri, B.C. Vasantha Kumar, H.D. Revanasiddappa, H.K. Vivek, M. Kaur, J. P. Jasinski, 2- ((E)-( 6-fluorobenzo [d] thiazol-2-ylimino) methyl) -4-chlorophenol ; synthesis, characterization, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and BSA binding studies, *Journal of Molecular Structure*. 1142 (2017) 293-303.
- [27] F. Sen, M. Dincer, A. Cukurovali, Synthesis, spectroscopic characterization and quantum chemical computational studies on 4-( 3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-( 2-undecylidenehydrazinyl) thiazole, *Journal of Molecular Structure*. 1076 (2014) 1–9.
- [28] H. Saracoglu, A. Cukurovali, Quantum chemical, spectroscopic and X-ray diffraction studies of 5-methoxy-2- ({4- [3-methyl -3- mesityl- cyclobutyl]- thiazol-2-yl)-hydrazonomethyl)-phenol, *Journal of Molecular Structure*. 1048 (2013) 382–391.
- [29] E. Inkaya, M. Dincer, O. Ekici, A. Cukurovali, N0-(2-methoxy-benzylidene)-N-[4-(3-methyl-3-phenyl-cyclobutyl)-thiazol-2-yl]- chloro-acetic hydrazide: X-ray structure, spectroscopic characterization and DFT studies, *Journal of Molecular Structure*. 1026 (2012) 117–126.
- [30] F. Sen, O. Ekici, M. Dincer, A. Cukurovali, Spectroscopic and molecular modeling studies of N-(4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-3-phenylthiazole-2(3H)-ylidene) aniline by using experimental and density functional methods, *Journal of Saudi Chemical Society*. 21 (2017) 377–389.
- [31] T. Karakurt, A. Cukurovali, N. T. Subasi, I. Kani, Molecular structure and computational studies on 2-((2-(4-(3-(2,5-dimethylphenyl) -3- methylcyclobutyl) thiazol-2-yl) hydrazono) methyl) phenol monomer and dimer by DFT calculations, *Journal of Molecular Structure*. 1125 (2016) 433-442.

# *Chapitre VI*

**Propriétés électroniques et  
optoélectroniques des  
composés TH1 et TH2**

## **VI.1. Introduction**

L'analyse computationnelle des nouvelles structures organiques a été consacrée à déterminer plusieurs propriétés moléculaires serviront à caractériser et à fonctionnaliser les nouveaux matériaux organiques synthétisés. Dans cette partie, on va discuter quelques propriétés moléculaires caractérisant le matériau TH1 et le matériau TH2. Le calcul computationnel effectué a été fait principalement par le logiciel Gaussian 09, [1] en suivant la même méthodologie du calcul théorique réalisé précédemment pour chaque structure moléculaire étudiée : la géométrie moléculaire TH1 est analysée par la fonctionnelle B3LYP sous la base 6-31G (d, p) tandis que la géométrie moléculaire TH2 a été traité avec la même fonctionnelle mais sous la base 6-311G (d, p).

Dans ce chapitre, certaines propriétés physicochimiques sont déterminées directement par le logiciel Gaussian 09 et d'autres ont été réalisées avec d'autres logiciels complémentaires du calcul computationnel. D'autre part, quelques propriétés moléculaires caractérisant les deux matériaux moléculaires TH1 et TH2 ont été déterminées expérimentalement en utilisant la méthode de Tauc.

## **VI.2. Analyse computationnelle des caractéristiques moléculaires**

Les propriétés physicochimiques caractérisant les deux structures moléculaires TH1 et TH2, déterminées par le calcul computationnel, peuvent être classées en deux groupes :

- **Propriétés structurales électroniques**

**Energie de réorganisation :** le calcul de l'énergie d'une structure moléculaire à l'état neutre, cationique ou anionique à l'aide du logiciel Gaussian 09, permet de délivrer un ensemble des valeurs énergétiques utiles pour obtenir l'énergie de réorganisation des porteurs de charges (électrons et trous), ainsi que pour déterminer d'autres paramètres électroniques comme le potentiel d'ionisation (vertical et adiabatique), l'affinité électronique (vertical et adiabatique), le potentiel d'extraction des électrons, le potentiel d'extraction des trous, l'énergie de stabilisation des électrons et l'énergie de stabilisation des trous...

**Analyse de la population électronique** : l'analyse de la répartition de la population électronique entre les atomes d'un système moléculaire permet de désigner la charge partielle portée par chaque atome appartient à ce système. Cette charge atomique relève souvent des significations qualitatives plutôt que quantitative en ce qui concerne la réactivité d'un système moléculaire (prédiction des sites réactifs d'une attaque électrophile ou nucléophile). Et elle dépend selon la nature et l'environnement entouré l'atome considéré mais elle ne reflète à aucune grandeur observable mesurable expérimentalement.

Plusieurs méthodes théoriques ont été élaborées pour calculer la distribution de la population électronique entre les atomes au sein d'une structure moléculaire. Parmi lesquelles deux analyses populationnelles sont utilisées au cours de cette thèse : l'Analyse de la Population de Mulliken (MPA) [2] et l'Analyse de la Population Naturelle (NPA). [3] Dans ces deux analyses populationnelles, les charges atomiques des molécules étudiées sont désignées par des traitements mathématiques effectués sur leurs orbitales moléculaires. Ce calcul computationnel est réalisé automatiquement sous le logiciel Gaussian 09.

**Potentiel électrostatique moléculaire** : la carte du potentiel électrostatique est une caractéristique moléculaire représentée par un diagramme tridimensionnel formé selon la taille et la forme de la molécule. Ce diagramme est coloré de façon gradué tout dépend de la distribution de la densité électronique sur la surface moléculaire. Celle-ci va créer un potentiel électrostatique aux alentours de la géométrie moléculaire. Par convention, la région moléculaire de plus faible valeur de potentiel électrostatique est colorée en rouge, de plus élevé valeur est en bleu et les régions neutres sont colorées en vert. Cette variation de potentiel électrostatique est codée par un ruban coloré selon cette ordre rouge < orange < jaune < vert < bleu. [4]

Généralement, le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est utilisé pour prédire les sites réactifs qui sont capables d'interagir par des liaisons intermoléculaires pour assurer la cohésion d'un cristal moléculaire, [5-6] ou d'interagir avec un ligand pour générer une activité biologique. [7] La distribution de charge sur la surface moléculaire de nos systèmes organiques a été déterminé par le logiciel Gaussian 09, cela afin de prédire les sites réactifs favorables pour des interactions intermoléculaires de type hydrogène.

**Indices locaux de réactivité :** la sélectivité des sites moléculaires favorables pour une attaque électrophile ou nucléophile peut être aussi déterminée par les descripteurs locaux de réactivité, appelées aussi les indices de Fukui. Pour les deux structures moléculaires optimisées (TH1 et TH2), les indices de Fukui ont été déterminés à l'aide du logiciel UCA-FUKUI installé au niveau de l'université de Cadix, en Espagne. [8] Et cela en utilisant le fichier de l'optimisation moléculaire réalisée par le logiciel Gaussian 09. Ce calcul computationnel avec le logiciel FUKUI a été effectué selon la méthode des différences finies.

**Indices globaux de réactivité :** les grandeurs globales caractérisant un système moléculaire sont généralement déterminées à partir de deux grandeurs énergétiques : le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique. Ces derniers peuvent être calculés par deux méthodes différentes :

- Selon la méthode de Koopmans, [9] le potentiel d'ionisation (IP) et l'affinité électronique (EA) sont déterminés à partir de la théorie des orbitales moléculaires. [10]
- Selon la méthode de calcul des énergies de l'état neutre, anionique et cationique associées au système moléculaire, le potentiel d'ionisation (IP) et l'affinité électronique (EA) peuvent être déterminé en calculant les écarts énergétiques entre le système moléculaire optimisé à l'état neutre et à l'état ionisé. [11]

- **Propriétés structurales optoélectroniques**

**Orbitales moléculaires frontières :** les valeurs énergétiques des orbitales moléculaires occupées et inoccupées caractérisant un système moléculaire peuvent être déterminées sous le logiciel Gaussian09. Dans notre étude, on s'intéresse surtout aux énergies des électrons des orbitales frontières puisque toutes les caractéristiques physicochimiques semblent être dépendantes de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale la plus basse vacante (LUMO) et l'écart entre elles, ou ce qu'on appelle le gap énergétique. Ce dernier correspond à l'énergie de la première excitation neutre lorsque le calcul théorique est effectué sur l'état fondamental d'un système moléculaire. Or dans ce cas, ces orbitales ne sont que des multiplicateurs de Lagrange, qui ne possèdent aucune signification physique. Cette approximation est largement utilisée dans la littérature, elle est raisonnablement bonne mais elle reste assez douteuse. [12] Donc de préférence les orbitales

moléculaires associées aux excitations énergétiques et le gap énergétique seront calculées par la TD-DFT. Ce que nous avons réalisé pour les deux structures moléculaires étudiées.

**Densité d'état électronique :** dans un intervalle d'énergie, le nombre d'état électronique à chaque niveau énergétique est quantifié par une grandeur physique appelée la densité d'état électronique (DOS). Cette grandeur est une caractéristique importante décrivant la matière condensée. Elle nous permet de savoir la composition chimique des orbitales moléculaires et même de déterminer la largeur de la bande interdite ainsi que leur variation pour des structures isométriques. [13-15] ou même en fonction d'un changement d'un substituant dans une structure moléculaire. [16-17] Le spectre de la densité d'état électronique (DOS) est déterminé à l'aide du logiciel multiwfn [18] en utilisant le fichier de l'optimisation moléculaire.

**Transition électronique :** le calcul théorique de l'interaction d'un rayonnement électromagnétique UV-Visible avec chaque système moléculaire étudié est effectuée à l'aide de la méthode TD-DFT. Le résultat du calcul comporte les transitions électroniques entre les orbitales moléculaires liantes et antiliantes de la structure étudiée. Ces transitions électroniques ont été induites sous l'effet de l'interaction de ce rayonnement avec la matière. Elles sont calculées par le logiciel Gaussian 09 tandis que le spectre de transition électronique a été obtenu par le logiciel Multiwfn en utilisant le fichier de sortie du programme Gaussian09.

**Fluorescence :** Le calcul théorique de la désexcitation électronique dans un système moléculaire, excité auparavant avec un rayonnement électromagnétique UV-Visible, générant des transitions électroniques, permet de prédire le spectre d'émission de fluorescence. Ce spectre a été calculé par le logiciel Gaussian09 en utilisant la méthode TD-DFT.

### **VI.3. Analyse expérimentale des propriétés optoélectroniques par la méthode de Tauc**

La méthode de Tauc [19] est une technique très utile non seulement pour déterminer les propriétés optoélectroniques des matériaux organiques ou inorganiques mais aussi pour caractériser les couches minces. [20] Au début, cette méthode a été consacrée juste pour caractériser les matériaux amorphes. Récemment, même les composés cristallins sont caractérisés par cette méthode. À cet égard, plusieurs cristaux moléculaires organiques ont été analysés par la méthode de Tauc. Cette méthode est basée essentiellement sur les données expérimentales obtenues par la spectroscopie UV-Visible pour construire le diagramme de Tauc. Ce diagramme nous permet d'estimer la valeur et la nature du gap optique du matériau considéré ainsi que le type de leurs transitions électroniques. [21] Ces paramètres sont déterminés selon les relations suivantes :

Pour les transitions directes

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (\text{VI.1})$$

Pour les transitions indirectes

$$(\alpha hv)^{1/2} = A(hv - E_g) \quad (\text{VI.2})$$

Avec,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $A$  est une constante et  $E_g$  est le gap optique.

### **VI.4. Propriétés électroniques des composés TH1 et TH2**

#### **VI.4.1. Énergie de réorganisation**

L'énergie de réorganisation est l'une des propriétés électroniques les plus importantes pour évaluer la performance des dispositifs optoélectroniques comme les cellules photovoltaïques, [22] les OLED [23] et les transistors. [24] Cette grandeur énergétique intrinsèque représente la relaxation géométrique moléculaire due au transfert de charge au sein des matériaux semi-conducteurs organiques [25] et même dans des composés macromoléculaires biologiques comme l'ADN [26] et les protéines. [27]

L'énergie de réorganisation peut être défini comme étant la grandeur qui quantifie l'énergie perdue par la molécule lors du passage de l'état neutre à l'état chargé et réciproquement pour retrouver son niveau énergétique fondamental. En effet, la géométrie de la molécule à l'état fondamental entre l'espèce neutre et l'espèce chargée diffère et la

molécule doit donc se réorganiser lors des transferts de charge. Cette énergie est fortement influencée par la rigidité de la molécule et l'étendue de son système  $\pi$  conjugué. [28]

Selon la théorie de Marcus, l'énergie de réorganisation joue un rôle crucial pour déterminer le taux de transfert de charge, donné par la relation suivante [29-30] :

$$K = \left(\frac{V^2}{\hbar}\right) \left(\frac{\pi}{\lambda K_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4K_B T}\right) \quad (\text{VI.3})$$

Avec,  $T$  est la température,  $K_B$  est la constante de Boltzmann,  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $\lambda$  est l'énergie de réorganisation, et  $V$  est l'élément de la matrice de couplage électronique (intégrale de transfert).

L'expression du taux de transfert de charge (équation VI.3) indique que l'énergie de réorganisation  $\lambda$  et l'élément de la matrice de couplage électronique  $V$  ont un impact prépondérant sur le taux de transfert de charge. Concernant l'énergie de réorganisation, cette grandeur est inversement proportionnelle au taux de transfert de charge. Donc, cela veut dire que le taux de transfert de charge intermoléculaire va s'améliorer par la minimisation autant que possible de l'énergie de réorganisation. C'est ce qui a été prouvé dans certains matériaux déjà étudiés où la minimisation de l'énergie de réorganisation a été effectuée par un changement ou un ajout d'un substituant dans la géométrie moléculaire [31-32] ou même par le phénomène d'isomérisation. [33-34]

L'énergie de réorganisation pour les deux types des porteurs de charge (électrons et trous) est calculée selon les relations suivantes [35] :

$$\lambda_e = (E_0^- - E_-^-) + (E_-^0 - E_0^0) \quad (\text{VI.4})$$

$$\lambda_e = \lambda_1 + \lambda_2$$

$$\lambda_h = (E_0^+ - E_+^+) + (E_+^0 - E_0^0) \quad (\text{VI.5})$$

$$\lambda_h = \lambda_3 + \lambda_4$$

Avec,

$E_0^+(E_0^-)$  est l'énergie cationique (anionique) de la structure neutre optimisée.

$E_+^+(E_-^-)$  est l'énergie de la structure cationique (anionique) optimisée.

$E_+^0(E_-^0)$  est l'énergie neutre de la structure cationique (anionique) optimisée.

$E_0^0$  est l'énergie de la structure neutre optimisée.

Pour les deux structures moléculaires TH1 et TH2, les valeurs énergétiques associées à l'énergie de réorganisation des électrons et des trous sont regroupées dans le tableau VI.1.

**Tableau VI.1.** Énergies de réorganisation des porteurs de charge des molécules TH1 et TH2.

Paramètres	$\lambda_1$ (eV)	$\lambda_2$ (eV)	$\lambda_3$ (eV)	$\lambda_4$ (eV)	$\lambda_e$ (eV)	$\lambda_h$ (eV)
TH1	0.138	0.402	6.288	-6.016	0.541	0.272
TH2	0.570	0.951	7.635	-6.855	1.522	0.780

Alors, la structure moléculaire TH1 est caractérisée par une énergie de réorganisation des électrons de 0.54 eV et une énergie de réorganisation des trous de 0.27 eV. Cela montre que l'énergie de réorganisation des électrons est deux fois plus grande que l'énergie de réorganisation des trous, donc le taux de transfert des trous est supérieur au taux de transfert des électrons. Le matériau TH1 possède alors un caractère cationique (matériau à transfert de trou).

Et concernant la molécule TH2, elle est caractérisée par une énergie de réorganisation des électrons de 1.52 eV et celle des trous de 0.78 eV. Celle-ci montre que l'énergie de réorganisation des électrons est supérieure à celle des trous et donc le taux de transfert des trous est supérieur au taux de transfert des électrons. Ce matériau possède aussi un caractère cationique (matériau à transfert de trou). Ce résultat a été obtenu de la même façon que celui du matériau TH1.

Afin d'estimer la barrière d'injection des porteurs de charges, les énergies de la structure moléculaire neutre, cationique et anionique des composé TH1 et TH2 nous a permet de déterminer d'autres paramètres électroniques comme le potentiel d'ionisation (vertical  $IP_V$  et adiabatique  $IP_A$ ), l'affinité électronique (vertical  $EA_V$  et adiabatique  $EA_A$ ), l'énergie d'extraction des porteurs de charge (énergie d'extraction des électrons  $EEP$  et énergie d'extraction des trous  $HEP$ ) et l'énergie de stabilisation des porteurs de charge ( $SPE(h)$  et  $SPE(e)$ ). Ces grandeurs énergétiques sont calculées par les relations suivantes [36] :

Potentiel d'ionisation :

$$IP_V = E_0^+ - E_0 \quad (\text{VI.6})$$

$$IP_A = E_+ - E_0 \quad (\text{VI.7})$$

Affinité électronique :

$$EA_V = E_0 - E_0^- \quad (\text{VI.8})$$

$$EA_A = E_0 - E_- \quad (\text{VI.9})$$

Énergie d'extraction des porteurs de charge

$$HEP = E_+ - E_+^0 \quad (\text{VI.10})$$

$$EEP = E_-^0 - E_- \quad (\text{VI.11})$$

Énergie de stabilisation des porteurs de charge

$$SPE(h) = IP_V - IP_A \quad (\text{VI.12})$$

$$SPE(e) = EA_A - EA_V \quad (\text{VI.13})$$

Les valeurs calculées de ces grandeurs électroniques caractérisant les structures moléculaires TH1 et TH2 sont listées dans le tableau VI.2.

**Tableau VI.2.** Grandeurs électroniques de TH1 et TH2

Grandeurs		$IP_A$	$IP_V$	$HEP$	$SPE(h)$	$EA_A$	$EA_V$	$EEP$	$SPE(e)$
Energie (eV)	TH1	6.16	6.29	6.02	0.13	0.16	-0.14	0.40	0.30
	TH2	6.99	7.63	6.85	0.64	0.31	-0.57	0.95	0.88

**VI.4.2. Analyse de la population électronique**

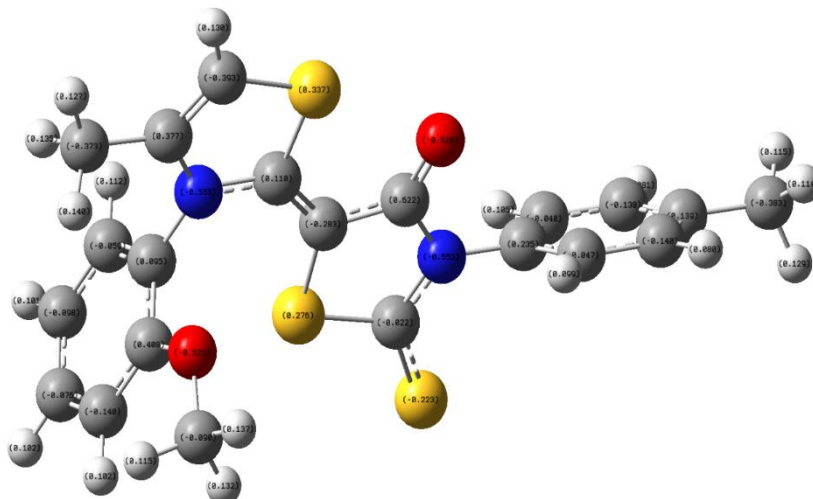
Les charges atomiques ont apporté une contribution majeure à la caractérisation de comportement physicochimique des composés moléculaires organiques. Elles sont considérées comme l'origine de la création et de la description de certaines propriétés des systèmes moléculaires (moment dipolaire, polarisabilité moléculaire, structure électronique...). Et elles peuvent être utilisées dans la suggestion des sites nucléophiles ou électrophiles favorisant les interactions intermoléculaires telles que les liaisons d'hydrogène dans les matériaux organiques. [37-38]

Concernant le matériau TH1, les valeurs des charges atomiques obtenues par les analyses populationnelles (MPA et NPA) sont listées dans le tableau VI.3.

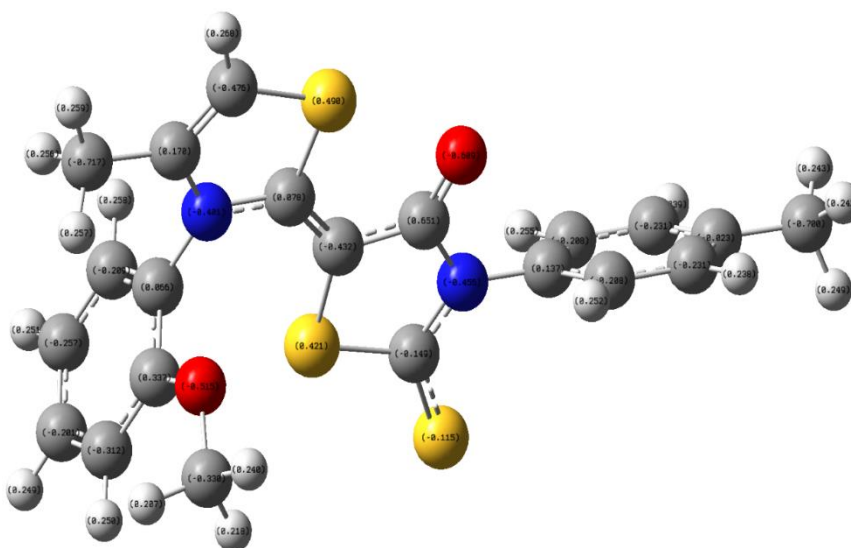
**Tableau VI.3.** Charges atomiques de TH1 obtenues par les deux analyses de populations (MPA et NPA)

<b>Atomes</b>	<b>MPA</b>	<b>NPA</b>	<b>Atome</b>	<b>MPA</b>	<b>NPA</b>
C1	0.235	0.137	O1	-0.520	-0.609
C2	-0.047	-0.208	O2	-0.523	-0.515
C3	-0.14	-0.231	S1	-0.223	-0.115
C4	0.139	-0.023	S2	0.276	0.421
C5	-0.138	-0.231	S3	0.337	0.49
C6	-0.04	-0.208	H2	0.099	0.252
C7	0.622	0.651	H3	0.08	0.238
C8	-0.022	-0.149	H5	0.081	0.239
C9	-0.283	-0.432	H6	0.105	0.255
C10	0.11	0.078	H11	0.130	0.268
C11	-0.393	-0.476	H13	0.135	0.256
C12	0.377	0.170	H13A	0.127	0.259
C13	-0.373	-0.717	H13B	0.140	0.257
C14	0.095	0.066	H15	0.112	0.258
C15	-0.059	-0.209	H16	0.101	0.251
C16	-0.098	-0.257	H17	0.102	0.249
C17	-0.076	-0.201	H18	0.102	0.250
C18	-0.140	-0.312	H20	0.132	0.218
C19	0.408	0.337	H20A	0.137	0.240
C20	-0.09	-0.33	H20B	0.115	0.207
C21	-0.383	-0.700	H21	0.115	0.243
N1	-0.553	-0.456	H21A	0.129	0.249
N2	-0.553	-0.401	H21B	0.114	0.242

La distribution des charges atomiques obtenues par la MPA et la NPA de la structure moléculaire de TH1 est représentée sur les figures VI.1 et VI.2, respectivement.



**Figure VI.1.** Distribution des charges atomiques obtenues par la MPA de la molécule TH1



**Figure VI.2.** Distribution des charges atomiques obtenues par la NPA de la molécule TH1

Les valeurs des charges atomiques de la structure moléculaire TH1 calculées par les deux analyses populationnelles (MPA et NPA) ont montrées une même tendance sauf pour le cas de l'atome C4, qui a été portée une charge positive en utilisant le calcul MPA et une charge négative par le calcul NPA (C4 (0.139 (MPA), -0.023 (NPA))). La seconde observation qu'on a remarquée est que, les valeurs absolues des charges atomiques déterminées par la NPA sont légèrement plus élevées par rapport à celles obtenues par la

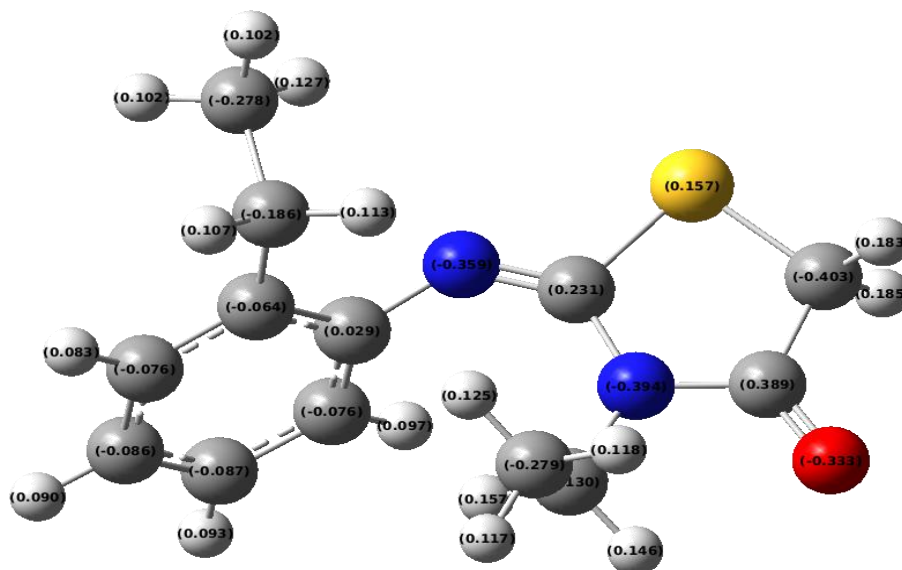
MPA, sauf le cas de l'atome C1 (0.235 (MPA), 0.137 (NPA)). En plus, tous les atomes d'hydrogène associés à cette structure moléculaire sont chargés positivement alors que les atomes de carbone liés aux ces atomes d'hydrogène sont chargés négativement.

Les valeurs des charges atomiques obtenues par les deux analyses de population relèvent qu'il y a un compromis entre le processus d'égalisation d'électronégativité et le phénomène de la tendance de réactivité chimique. Ceci est dû à la répartition de la densité électronique au niveau de la structure moléculaire de TH1. Pour les deux analyses populationnelles, La valeur la plus élevée des charges atomiques positives est celle de l'atome C7 de groupement carbonyle. Cette charge atomique a été influencée principalement par l'électronégativité de l'atome d'oxygène O1 et l'atome d'azote N1 reliés à eux. De plus, les atomes de soufres ont été considérés parmi les charges atomiques les plus positives dans la structure de TH1 (le cas des atomes S2 et S3) et même parfois parmi les charges atomiques négatives (le cas de l'atome S1), cela dépend de leurs emplacements dans la cette structure moléculaire. La distribution des charges atomiques calculée par la NPA révèle que les valeurs les plus élevés des charges atomiques négatives (à l'exception des atomes de carbone liés aux atomes d'hydrogène ) ont été attribuées par les atomes d'oxygènes (O1(-0.609) et O2(-0.515)) suivi par les atomes d'azote (N1(-0.456) et N2(-0.401)) et l'atome de soufre(S1 (-0.115)) contrairement à la MPA qui désigne que les atomes d'azote (N1(-0.553) et N2(-0.553)) sont apportés les charges atomiques les plus négatives au sein de la structure moléculaire étudiée suivi par les atomes d'oxygène (O1(-0.52) et O2(-0.523)) et l'atome de soufre (S1(-0.223)). Les atomes O1 et S1 ont été déjà considérés comme des accepteurs dans les interactions intermoléculaires du type d'hydrogène déterminés expérimentalement par la diffraction de rayons X. Dans ce cas, la NPA a été plus prévisible que la MPA en ce qui concerne la tendance de la réactivité chimique.

L'étude de la population électronique de la structure moléculaire de TH2 par les deux analyses populationnelles (MPA et NPA) a été aussi prouvée une certaine ressemblance entre les valeurs des charges atomiques calculées par ces deux méthodes, avec une légère augmentation en valeur absolue de celle qui ont été déduites par la NPA, sauf le cas de l'atome C3 (-0.064 (MPA), -0.034 (NPA)). Ces valeurs des charges atomiques sont listées dans le tableau VI.4 ainsi que la distribution des charges atomiques sur la structure moléculaire TH2 selon la MPA et la NPA est représentée sur les figures VI.3 et VI.4, respectivement.

**Tableau VI.4.** Charges atomiques de TH2 obtenues par les analyses populations (MPA et NPA)

Atomes	MPA	NPA	Atomes	MPA	NPA
C1	0.029	0.142	H2	0.097	0.207
C2	-0.076	-0.239	H4	0.093	0.202
C3	-0.064	-0.034	H5	0.083	0.199
C4	-0.087	-0.194	H6	0.09	0.201
C5	-0.076	-0.192	H8	0.185	0.235
C6	-0.086	-0.213	H8A	0.183	0.235
C7	0.231	0.372	H10	0.107	0.194
C8	-0.403	-0.582	H10A	0.113	0.200
C9	0.389	0.713	H11	0.127	0.204
C10	-0.186	-0.388	H11A	0.102	0.192
C11	-0.278	-0.554	H11B	0.102	0.189
C12	-0.130	-0.173	H12	0.157	0.214
C13	-0.279	-0.576	H12A	0.146	0.219
N1	-0.359	-0.531	H13	0.118	0.200
N2	-0.394	-0.510	H13A	0.117	0.206
O1	-0.333	-0.583	H13B	0.125	0.199
S1	0.157	0.247			



**Figure VI.3.** Distribution des charges atomiques  
obtenues par MPA de TH2

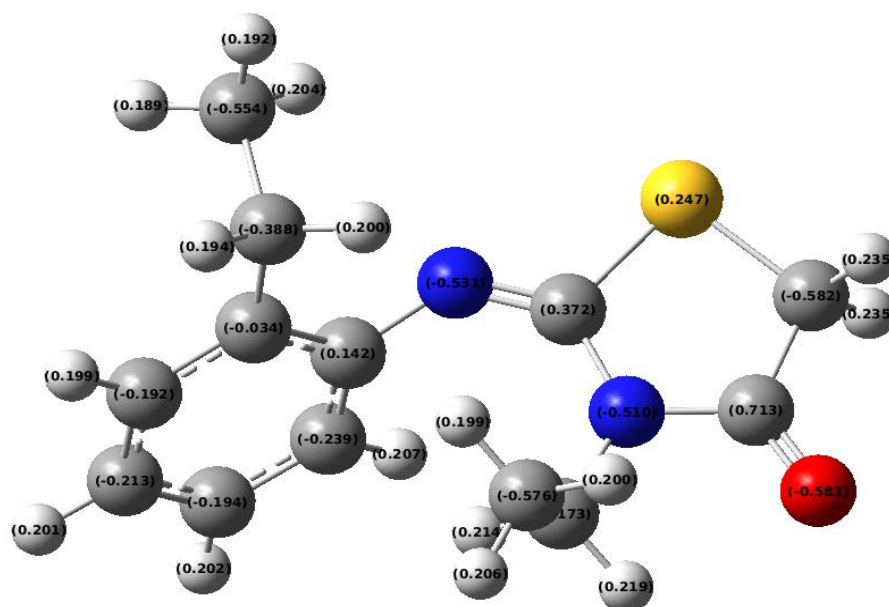


Figure VI.4. Distribution des charges atomiques  
obtenues par NPA de TH2

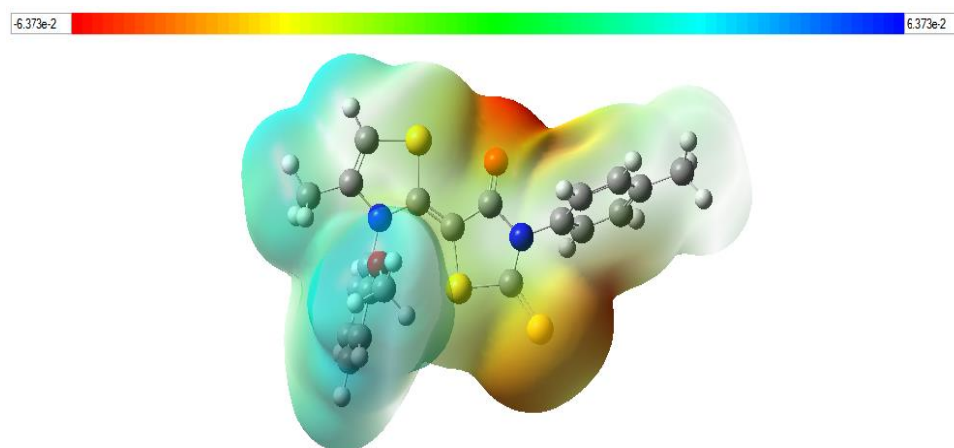
Les deux analyses de population ont montré que tous les atomes d'hydrogène sont chargés positivement tandis que tous les atomes de carbones reliés aux ces atomes d'hydrogène sont chargés négativement. Les valeurs les plus élevées des charges atomiques négatives (à l'exception des atomes de carbone liées aux hydrogènes) ont été accordées aux hétéroatomes suivants : O1 ( -0.333 (MPA), -0.583 (NPA)), N1 ( -0.359 (MPA), -0.531 (NPA)), N2 ( -0.394 (MPA), -0.51 (NPA)). En comparant avec les interactions intermoléculaires trouvées expérimentalement par la DRXP, on constate que les amplitudes des charges atomiques calculées par la NPA sont les plus crédibles par rapport à celles qui ont été calculées par la MPA. En fait, la NPA a été assurée que l'atome O1 du groupement carbonyle et l'atome N1 du groupement imine sont les plus favorables d'être des accepteurs dans les interactions intermoléculaires ainsi que ces deux atomes ont été formés deux régions les plus électrophiles dans la structure moléculaire étudiée.

D'autre part, les charges positives les plus élevées des atomes d'hydrogène sont portées par les hydrogènes du groupement méthylène associé au cycle thiazolidinone (H8 (0.183(MPA), 0.235(NPA)) et H8A (0.185(MPA), 0.235(NPA))). Une même prédiction a été montrée par les deux analyses de population MPA et NPA. Donc ces atomes d'hydrogène ont formé une région nucléophile qui possède plus d'aptitude d'interagir par des interactions intermoléculaires. Ce résultat a été aussi trouvé expérimentalement par la DRXP.

Cette tendance de réactivité chimique des structures moléculaires étudiées peut être aussi prédite par la surface du potentiel électrostatique.

### VI.4.3. Potentiel électrostatique moléculaire

Les valeurs du potentiel électrostatique de la structure moléculaire de TH1 ont été représentées par des couleurs situées entre deux limites extrêmes, la limite inférieure est  $-6.373 \cdot 10^{-2}$  et la limite supérieure est  $6.373 \cdot 10^{-2}$ . Le graphique représentant le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de cette structure est illustré dans la figure VI.5.



**Figure VI.5.** Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule TH1

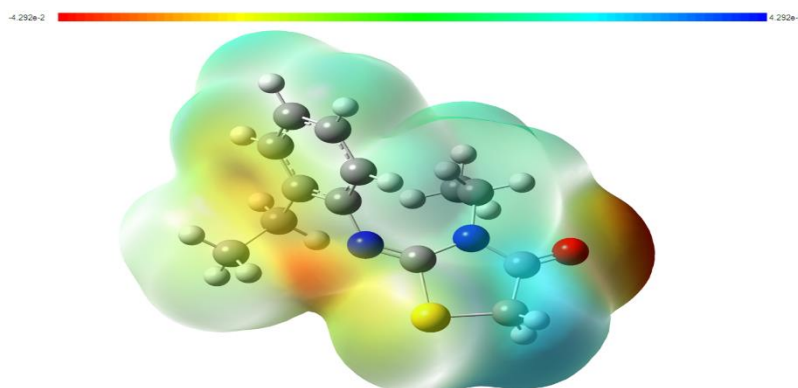
L'analyse de la carte du potentiel électrostatique de la molécule TH1 montre que :

- Les régions moléculaires polarisées négativement sont schématisées en rouge et en jaune, ces deux couleurs ont été localisées dans l'espace entourant l'atome d'oxygène O1 et l'atome de soufre S1 respectivement. Ces régions sont caractérisées par les plus faibles valeurs de potentiel électrostatique où la densité électronique est majoritaire. Donc ces parties sont des sites électrophiles.
- Les régions moléculaires polarisées positivement sont schématisées en bleu, ces régions sont localisées sur les atomes d'hydrogène liés aux cycles benzéniques et aux groupements méthyles. Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique où la densité électronique est minoritaire. Donc elles sont des sites nucléophiles.
- Les zones proches de la neutralité sont apparues en vert au sein de la structure moléculaire étudiée.

Ces résultats sont compatibles avec les interactions intermoléculaires trouvées expérimentalement par la DRXP.

Concernant la géométrie moléculaire de TH2, la carte du potentiel électrostatique a été représentée par les valeurs de potentiel moléculaire avec deux limites extrêmes situées entre  $-4.292 \cdot 10^{-2}$  et  $4.292 \cdot 10^{-2}$  dans un ruban affichant les sites réactifs en fonction des couleurs qui traduisent les valeurs de la densité électronique ou de potentiel électrostatique dans les régions moléculaires électrophile, nucléophile et neutre. Le rouge est apparu dans les régions les plus électronégatives ou il y a un maxima de densité électronique ceci est associé au groupement carbonyle suivi par le groupement imine ces deux groupements jouent le rôle des accepteurs dans la structure étudiée donc ils sont favorables pour une attaque nucléophile (région électrophile). Les régions les plus électropositifs caractérisées par un minima de densité électronique sont apparues en bleu correspondant au groupement méthylène du cycle thiazolidinone ce site est favorable pour une attaque électrophile (région nucléophile). Cette surface montre que la géométrie moléculaire étudiée peut interagir par des interactions moléculaires au niveau du groupement carbonyle et du groupement imine (accepteur d'électrons) ainsi que du groupement méthylène du cycle thiazolidinone (donneurs d'électrons), ce qui est en bon accord avec l'apparition des liaisons d'hydrogène reliant les molécules au sein de la structure cristalline du composé TH2.

Le graphique représentant le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la structure de TH2 est illustré dans la figure VI.6.



**Figure VI.6.** Potentiel électrostatique moléculaire de TH2

#### VI.4.4. Les indices locaux de réactivité

Récemment, les indices de Fukui ont été d'une grande importance dans les études de la régiosélectivité moléculaire [39-40]. Ces indices locaux de réactivité jouent un rôle crucial pour prédire le comportement réactif des cristaux moléculaire thiazoliques [41-42] et en particulier, pour prévoir les sites d'inhibition biologique dans les composés thiazoliques. [43-44]

Pour une structure moléculaire organique, Les indices de Fukui sont calculés par les relations suivantes [45] :

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (\text{VI.14}) \text{ Pour une attaque nucléophile}$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (\text{VI.15}) \text{ Pour une attaque électrophile}$$

$q_k$  est la charge atomique de l'atome  $k$  dans la structure moléculaire neutre ( $N$ ), anionique ( $N + 1$ ) et cationique ( $N - 1$ ) respectivement.

Il existe d'autres paramètres descriptifs permettent de déterminer les sites réactifs dans une structure moléculaire. Ces paramètres s'appellent les indices locaux d'électrophilicité. Ils sont calculés en multipliant les indices de Fukui ( $f_k^+$  et  $f_k^-$ ) par l'indice global d'électrophilicité ( $\omega$ )[46] :

$$\omega_k^+ = \omega f_k^+ \quad (\text{VI.16}) \text{ Pour une attaque nucléophile}$$

$$\omega_k^- = \omega f_k^- \quad (\text{VI.17}) \text{ Pour une attaque électrophile}$$

Compte tenu de la difficulté de la sélectivité des sites réactifs moléculaires par les indices de Fukui ainsi que les indices d'électrophilicité, des études pertinentes ont été proposées d'autres descripteurs locaux de réactivité qui permettent de faire la distinction entre l'attaque électrophile et l'attaque nucléophile de manière plus facile. Ces descripteurs sont le paramètre descripteur dual [47] et le paramètre descripteur de philicité [48]. Ces dernières années, la majorité des études de comportement réactif des composés organiques sont réalisées par ces deux indices locaux de réactivité [49-50].

Le descripteur dual est obtenu en calculant la différence entre les indices de Fukui  $f_k^+$  et  $f_k^-$  pour chaque site réactif.

$$\Delta f = f_k^+ - f_k^- \quad (\text{VI.18})$$

Le descripteur de philicité est calculé en multipliant le descripteur dual de chaque site réactif par l'électrophilicité.

$$\Delta\omega = \omega (f_k^+ - f_k^-) = \omega\Delta f \quad (\text{VI.19})$$

Le signe de ces deux paramètres locaux de réactivité est très important pour estimer le type des sites réactifs :

- Si ( $\Delta f$  et  $\Delta\omega > 0$ ), le site réactif a un caractère électrophile donc il est favorisé par une attaque nucléophile.
- Si ( $\Delta f$  et  $\Delta\omega < 0$ ), le site réactif a un caractère nucléophile donc il est favorisé par une attaque électrophile.

Cependant, pour classer les sites réactifs dans un ordre successif, il sera de préférence d'utiliser les valeurs de descripteur de philicité grâce à leurs amplitudes qui sont plus élevées par rapport à celles de descripteur dual ou ces valeurs sont inclus dans l'intervalle [-1,1]. [48, 51].

Concernant la géométrie moléculaire de TH1, tous les indices locaux de réactivité ont été calculés et regroupés dans le tableau VI.5.

Les résultats des indices locaux de réactivité de la structure de TH1 indiquent que :

- Les sites réactifs les plus favorisés par une attaque nucléophile sont : C8, C10, C7, O1, N1, C19, C1, C18. Ces sites réactifs sont classés dans un ordre décroissant.
- Les sites réactifs les plus favorisés par une attaque électrophile sont : C9, S2, S3, C11, N2, C12, S1, H13, H13B. Ces sites sont aussi classés dans un ordre décroissant.

En comparant la tendance de réactivité chimique assimilée par les indices locaux de réactivité avec celle qui a été prédite par la carte de potentiel électrostatique moléculaire ainsi que les calculs des charges atomiques par la MPA et la NPA, on constate que certains résultats des sites réactifs sont ambivalents le cas de l'atome S1 par exemple qui a été assigné comme une région électrophile lors de l'analyse de la population électronique et même par la carte du potentiel électrostatique moléculaire MEP tandis que par l'analyse de FUKUI, l'atome S1 a un caractère nucléophile.

**Tableau VI.5.** Indices locaux de réactivité de TH1

Atomes	$f_k^-$	$f_k^+$	$f_k^0$	$\Delta f_k$	$w_k^-$	$w_k^+$	$\Delta w_k$
C1	0.001	0.0028	0.0019	0.0018	0.0013	0.0036	0.0023
C2	0.0009	0.0013	0.0011	0.0004	0.0012	0.0017	0.0005
C3	0.0013	0.0012	0.0012	-0.0001	0.0017	0.0015	-0.0002
C4	0.0006	0.0014	0.001	0.0008	0.0007	0.0018	0.0011
C5	0.0002	0.0005	0.0004	0.0003	0.0003	0.0007	0.0004
C6	0.0016	0.0009	0.0013	-0.0006	0.0020	0.0012	-0.0008
C7	0.0143	0.0784	0.0463	0.0641	0.0185	0.1015	0.083
C8	0.0032	0.2479	0.1255	0.2447	0.0042	0.3210	0.3168
C9	0.1991	0.0059	0.1025	-0.1932	0.2579	0.0077	-0.2502
C10	0.0153	0.1963	0.1058	0.1809	0.0199	0.2542	0.2343
C11	0.0718	0.0282	0.05	-0.0436	0.0930	0.0365	-0.0565
C12	0.0372	0.0002	0.0187	-0.0371	0.0482	0.0002	-0.048
C13	0.0003	0.0006	0.0004	0.0002	0.0004	0.0007	0.0003
C14	0.0006	0.0014	0.001	0.0008	0.0007	0.0018	0.0011
C15	0.0055	0.0047	0.0051	-0.0008	0.0071	0.0061	-0.001
C16	0.0016	0.0012	0.0014	-0.0003	0.0020	0.0016	-0.0004
C17	0.0001	0	0.0001	0	0.0001	0.0001	0
C18	0.001	0.0026	0.0018	0.0015	0.0013	0.0033	0.002
C19	0.0063	0.0087	0.0075	0.0024	0.0082	0.0113	0.0031
C20	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0
C21	0	0	0	0	0.0000	0.0000	0
O1	0.0476	0.0793	0.0635	0.0317	0.0617	0.1027	0.041
O2	0.0003	0.0009	0.0006	0.0006	0.0003	0.0011	0.0008
N1	0.0104	0.0149	0.0126	0.0044	0.0135	0.0192	0.0057
N2	0.0961	0.0588	0.0774	-0.0373	0.1244	0.0762	-0.0482
S1	0.1663	0.147	0.1566	-0.0193	0.2153	0.1903	-0.025
S2	0.1701	0.0302	0.1002	-0.1399	0.2203	0.0391	-0.1812
S3	0.1348	0.0827	0.1088	-0.0521	0.1746	0.1072	-0.0674
H2	0.0001	0	0	-0.0001	0.0001	0.0000	-0.0001
H3	0	0.0001	0	0	0.0001	0.0001	0
H5	0	0.0001	0.0001	0	0.0000	0.0001	0.0001
H6	0	0.0001	0	0	0.0000	0.0001	0.0001
H11	0	0	0	0	0.0000	0.0000	0
H13	0.0057	0.0005	0.0031	-0.0052	0.0073	0.0006	-0.0067
H13A	0	0	0	0	0.0000	0.0000	0
H13B	0.0054	0.0002	0.0028	-0.0051	0.0069	0.0003	-0.0066
H15	0.0001	0.0001	0.0001	0	0.0001	0.0001	0
H16	0.0003	0.0003	0.0003	0	0.0004	0.0004	0
H17	0	0	0	0	0.0000	0.0000	0
H18	0.0005	0.0005	0.0005	0	0.0006	0.0006	0
H20	0	0	0	0	0.0000	0.0000	0
H20A	0	0	0	0	0.0000	0.0000	0
H20B	0	0	0	0	0.0000	0.0000	0
H21	0	0	0	0	0.0000	0.0000	0
H21A	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001
H21B	0	0.0001	0	0.0001	0.0000	0.0001	0.0001

Les résultats des indices locaux de réactivité de la structure moléculaire de TH2 affirment que les sites d'un caractère électrophile favorisés pour une attaque nucléophile sont : C9, C7, O1, H8, H8A, C11, C13, C8, H4, H10 et H13, et les sites de caractère nucléophile favorisés pour une attaque électrophile sont : N1, C6, C1, C3, C2, N2, C4, S1, C12, C5, C10, H10A, H12A et H6. Tous les indices locaux de réactivité ont été calculés et regroupés dans le tableau VI.6. Ces résultats sont regroupés par ordre décroissant.

**Tableau VI.6.** Indices locaux de réactivité de la structure moléculaire TH2

Atomes	$f_k^-$	$f_k^+$	$f_k^0$	$\Delta f_k$	$w_k^-$	$w_k^+$	$\Delta w_k$
C1	0.1388	0.0299	0.0844	-0.1089	0.1703	0.0367	-0.1336
C2	0.0733	0.017	0.0452	-0.0563	0.0899	0.0209	-0.069
C3	0.1194	0.0399	0.0796	-0.0795	0.1465	0.049	-0.0975
C4	0.0406	0.024	0.0323	-0.0166	0.0498	0.0294	-0.0204
C5	0.0105	0.0028	0.0067	-0.0077	0.0129	0.0035	-0.0094
C6	0.1665	0.0356	0.101	-0.131	0.2043	0.0436	-0.1607
C7	0.0319	0.216	0.124	0.184	0.0392	0.265	0.2258
C8	0.0058	0.0078	0.0068	0.002	0.0071	0.0096	0.0025
C9	0.0038	0.1978	0.1008	0.194	0.0047	0.2428	0.2381
C10	0.0081	0.0036	0.0059	-0.0046	0.01	0.0044	-0.0056
C11	0.0129	0.0178	0.0154	0.0049	0.0159	0.0218	0.0059
C12	0.0087	0.0003	0.0045	-0.0084	0.0107	0.0004	-0.0103
C13	0.0005	0.0028	0.0016	0.0024	0.0006	0.0035	0.0029
N1	0.2578	0.1167	0.1872	-0.141	0.3163	0.1432	-0.1731
N2	0.0392	0.001	0.0201	-0.0383	0.0482	0.0012	-0.047
O1	0.0067	0.1148	0.0608	0.108	0.0083	0.1408	0.1325
S1	0.0547	0.0406	0.0477	-0.0141	0.0672	0.0498	-0.0174
H2	0.0005	0.0006	0.0005	0.0001	0.0006	0.0007	0.0001
H4	0	0.0016	0.0008	0.0016	0	0.002	0.002
H5	0	0.0002	0.0001	0.0002	0	0.0003	0.0003
H6	0.0001	0.0001	0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0
H8	0.0022	0.0662	0.0342	0.064	0.0027	0.0813	0.0786
H8A	0.0061	0.0499	0.028	0.0438	0.0075	0.0613	0.0538
H10	0.0008	0.0024	0.0016	0.0016	0.001	0.0029	0.0019
H10A	0.0062	0.004	0.0051	-0.0022	0.0076	0.0049	-0.0027
H11	0.0007	0.0014	0.0011	0.0007	0.0009	0.0017	0.0008
H11A	0.0015	0.0018	0.0016	0.0003	0.0018	0.0022	0.0004
H11B	0.0001	0.0009	0.0005	0.0008	0.0001	0.0011	0.001
H12	0.0001	0.0009	0.0005	0.0008	0.0002	0.0012	0.001
H12A	0.0022	0.0002	0.0012	-0.002	0.0027	0.0002	-0.0025
H13	0	0.0011	0.0006	0.0011	0	0.0014	0.0014
H13A	0	0.0001	0.0001	0.0001	0	0.0001	0.0001
H13B	0	0.0002	0.0001	0.0002	0	0.0002	0.0002

Certains sites réactifs prévus par les indices locaux de réactivité sont en contradiction avec ceux qui ont été prédit par la carte de potentiel électrostatique moléculaire. En prenant comme exemple, le cas de l'atome N1 qui a été considéré comme le site le plus nucléophile au sein de la structure moléculaire TH2 en utilisant le descripteur dual ou même le descripteur de philicité contrairement aux résultats précédents (MPA, NPA et MEP) qui ont été assignés que cet atome est classé parmi les sites les plus électrophiles dans la structure moléculaire étudiée. Et le cas des hydrogènes du groupement méthylène associé au cycle thiazolidinone qui sont sélectionnés parmi les sites électrophiles en utilisant les indices locaux de réactivité par contre ils ont été désignés comme des sites les plus nucléophiles par la carte de potentiel électrostatique moléculaire. Cette prédiction ambivalente s'avère que les indices locaux de réactivité sont spécifiés les interactions covalentes (hard-hard interactions) les plus dominantes dans la structure moléculaire par contre la carte de potentiel électrostatique moléculaire est désignée les interactions électrostatique de type (soft-soft interactions) autrement dit le descripteur dual montre les interactions chimiques à courte distance par contre le MEP montre les interactions chimique à longue distance et donc ces deux techniques sont complémentaires. Cette suggestion a été discuté auparavant pour d'autres composés organiques moléculaires. [52-54]

### VI.4.5. Les indices globaux de réactivité

La tendance de la réactivité globale d'un système moléculaire est déterminée par les descripteurs globaux de réactivité (électronégativité ( $\chi$ ), potentiel électronique ( $\mu$ ) [55], dureté globale ( $\eta$ ) [56], mollesse globale ( $S$ ) [57], électrophilicité ( $\omega$ ) [58]). Ces paramètres permettent de caractériser le comportement électronique d'un système moléculaire dans une réaction chimique : le potentiel électronique montre la tendance d'une molécule à empêcher ses électrons de se quitter, la dureté globale montre la résistance d'une molécule au transfert des porteurs de charges, la mollesse globale montre la capacité d'une molécule à conserver une charge acquise et l'électrophilicité montre la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique. Ces grandeurs physicochimiques sont données par les relations suivantes [59].

$$\chi = \frac{1}{2} (IP + EA) \quad (\text{VI.20})$$

$$\mu = -\frac{1}{2} (IP + EA) \quad (\text{VI.21})$$

$$\eta = \frac{1}{2}(IP - EA) \quad (VI.22)$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (VI.23)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (VI.24)$$

Selon l'approximation de Koopmans, le potentiel d'ionisation (IP) et l'affinité électronique (EA) sont obtenus par les expressions suivantes :

$$IP = -E_{HOMO} \quad (VI.25)$$

$$EA = -E_{LUMO} \quad (VI.26)$$

La structure moléculaire du composé TH1 est caractérisée par une électronégativité de 3.23 eV, un potentiel électronique de -3.23 eV, une dureté globale de 1.79 eV, une mollesse globale de 0.28 eV et une électrophilicité de 2.92 eV. Tandis que la structure moléculaire de TH2 est caractérisée par une électronégativité de 3.52 eV, un potentiel électronique de -3,52 eV, une dureté globale de 2.52 eV, une mollesse globale de 0.2 eV et une électrophilicité de 2.47 eV. Ces indices globaux de réactivité ont été calculés suivant l'approximation de Koopmans.

Ces indices globaux de réactivité ont aussi été obtenus en utilisant le potentiel d'ionisation IP et l'affinité électronique EA calculés à partir des énergies de l'état neutre, anionique et cationique associées au système moléculaire (expressions : VI.6, VI.7, VI.8 et VI.9). [35, 60] Ces résultats des indices globaux de réactivité caractérisant les deux molécules TH1 et TH2 sont résumés dans le tableau VI.7.

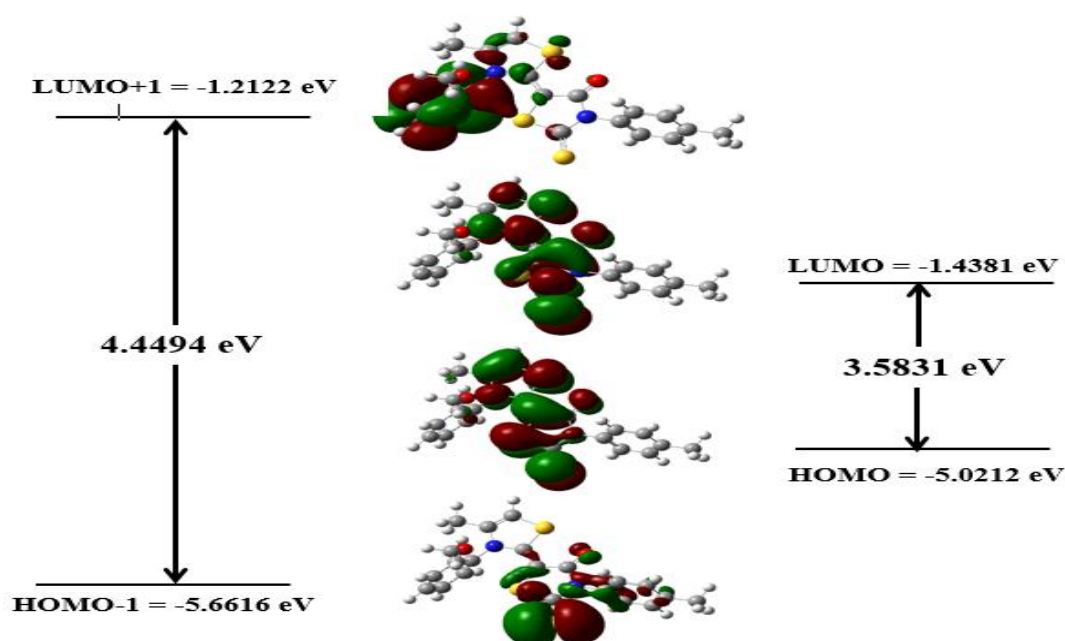
**Tableau VI.7.** Indices globaux de réactivité des molécules TH1 et TH2 calculés selon l'approximation de Koopmans et en optimisant l'état neutre et l'état ionisé

Paramètres (eV)		$\chi$	$\mu$	$\eta$	S	$\omega$
Approximation de Koopmans	TH1	3,23	-3,23	1,79	0,28	2,92
	TH2	3,52	-3,52	2,52	0,20	2,47
Etat neutre et ionisé	TH1	3,07	-3,07	2,99	0,16	1,66
	TH2	3,53	-3,32	3,34	0,15	2,00

### VI.4.6. Orbitales moléculaires frontières

L'utilité des orbitales moléculaires frontières de générer des concepts fructueux pour prédire la nature et le type des structures moléculaires organiques nous permet d'interpréter une grande partie des propriétés physicochimiques de nouveaux composés organiques d'activité photovoltaïque, biologique ou même chimique. Parmi les exemples de telles propriétés caractérisant les composés thiazoliques spécifiquement, on peut citer le transfert de charge moléculaire dans les cellules solaires organiques [61], les transitions électroniques dans les capteurs chimiques [62] et la fluorescence dans l'imagerie cellulaire biologique [63]. Ainsi que, l'écart énergétique entre les orbitales moléculaires Frontières (HOMO et LUMO) peut être déterminer la stabilité cinétique, la réactivité chimique, la polarisabilité optique et la dureté chimique d'une structure moléculaire... [64].

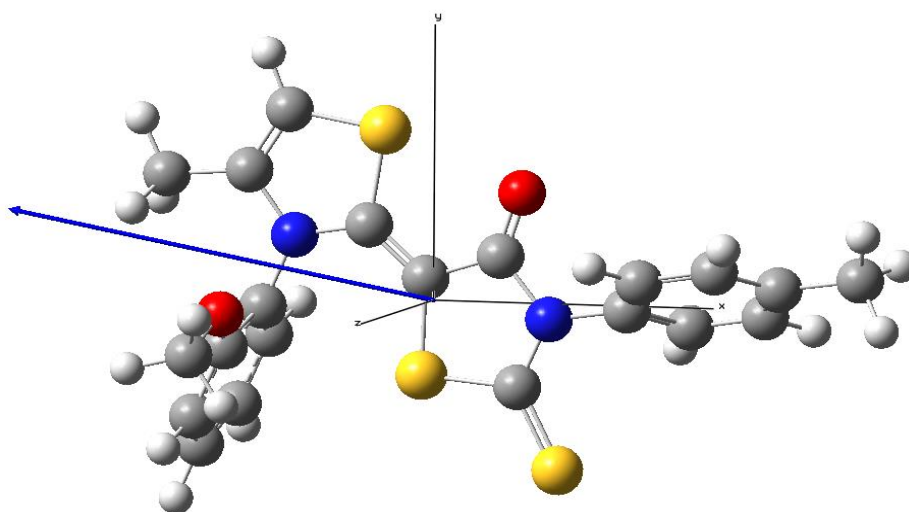
La structure moléculaire de TH1 possède 111 orbitales moléculaires occupées, l'énergie du niveau HOMO est de -5,0212 eV et l'énergie du niveau LUMO est de -1,4381 eV. L'écart énergétique entre ces deux orbitales moléculaires est de 3,5831 eV. Ainsi, l'énergie du niveau HOMO-1 est de -5,6616 eV et l'énergie du niveau LUMO+1 est de -1,2122 eV, l'écart énergétique entre ces deux orbitales moléculaires est de 4.4494 eV. La phase positive est représentée en couleur rouge tandis que la phase négative est représentée en couleur verte. Ces orbitales moléculaires du composé TH1 sont illustrées dans la figure VI.7.



**Figure VI.7.** Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule TH1

La localisation des orbitales moléculaires de la structure TH1 est clairement élucidé dans la figure VI.7, les orbitales moléculaires HOMO et LUMO sont absolument localisées sur les deux cycles thiazoliques (rhodanine et thiazoline), l'orbitale moléculaire HOMO-1 est plus dense dans le cycle rhodanine tandis que l'orbitale moléculaire LUMO+1 est plus dense dans le cycle méthoxyphényle. Ce qui semble tout à fait logique en comparant avec la direction résultante du moment dipolaire qui a été reproduit par la distribution des charges moléculaires. Le moment dipolaire associé à cette structure est représenté dans la figure VI.8.

Alors, les deux caractéristiques moléculaires (moment dipolaire et orbitales moléculaires) montrent que le transfert de charge intramoléculaire dans la structure analysée est dirigé dans une seule direction qui se propage du cycle rhodanine, qui joue le rôle de donneur d'électrons, vers le cycle méthoxy-phényle qui joue le rôle d'accepteur d'électrons.



**Figure VI.8.** Orientation du moment dipolaire de la molécule TH1

La structure moléculaire de TH2 possède 66 orbitales moléculaires occupées, l'énergie du niveau HOMO est de -6,0366 eV et l'énergie du niveau LUMO est de -0,9970 eV. L'écart énergétique entre ces deux orbitales moléculaires est de 5,0396 eV. Ainsi, l'énergie du niveau HOMO-1 est de -6,8407 eV et l'énergie du niveau LUMO+1 est de -0,3437 eV, l'écart énergétique entre ces deux orbitales moléculaires est de 6.497 eV. Ces résultats sont représentés dans la figure VI.9.

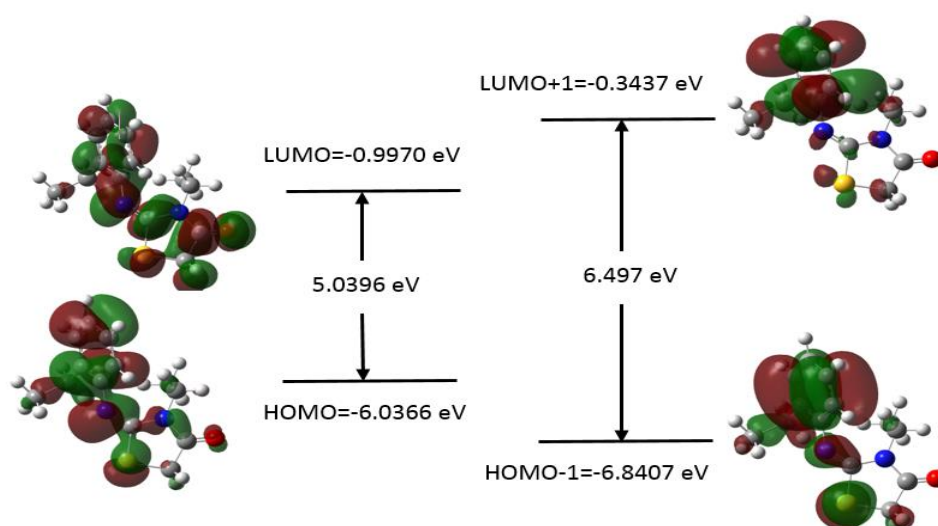


Figure VI.9. Représentation des orbitales moléculaires frontières de TH2

Les orbitales moléculaires HOMO-1, HOMO et LUMO+1 ont des énergies -6.8407 eV, -6.0366 eV et -0.3437 eV, respectivement sont localisées essentiellement sur le fragment ethylbenzene contrairement à l'orbitale LUMO qui a été plus dense sur le fragment thiazolidinone. Concernant le moment dipolaire résultant, son orientation n'est pas totalement claire mais elle suggère que le transfert de charge intramoléculaire est effectué du groupement ethylbenzene vers le groupement thiazolidinone ce qui est convenable avec la localisation des orbitales moléculaires. Cette dernière sera à confirmer par les résultats de la densité d'état électronique. Le moment dipolaire associé à la structure moléculaire de TH2 est représenté dans la figure VI.10.

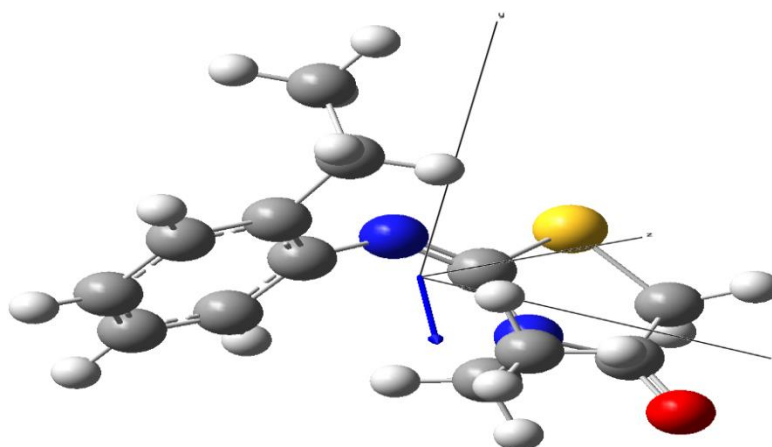
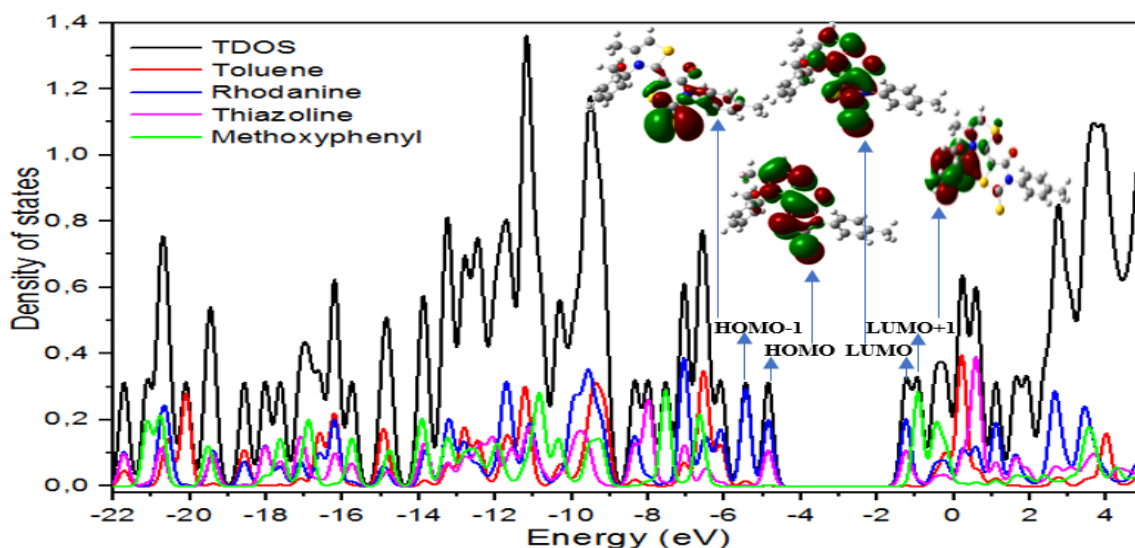


Figure VI.10. Orientation du moment dipolaire de TH2.

### VI.4.7. Densité d'état électronique

Dans les matériaux solides organiques, la densité d'état électronique a été utilisée pour interpréter plusieurs phénomènes physiques comme l'amélioration des propriétés d'optique non linéaire [65], l'estimation de la tension de circuit ouvert dans les cellules photovoltaïques [66], l'influence du champ électrique sur la conductivité électrique [67], l'effet du dopage sur l'adsorption [68], l'augmentation de la conductivité électrique par l'adsorption des hétérocycles moléculaire pour générer des systèmes d'administration des médicaments actives dans les environnements biologiques [69].

La structure moléculaire de TH1 comporte 222 électrons, 111  $\alpha$ -électrons et 111  $\beta$ -électrons occupent des états électroniques situés dans un intervalle d'énergie correspondant à cette structure. La densité d'états totale (TDOS) et la densité d'états partial (PDOS) de la structure moléculaire étudiée sont représentées dans la figure VI.11.



**Figure VI.11.** Spectre de la densité d'état électronique de la molécule TH1

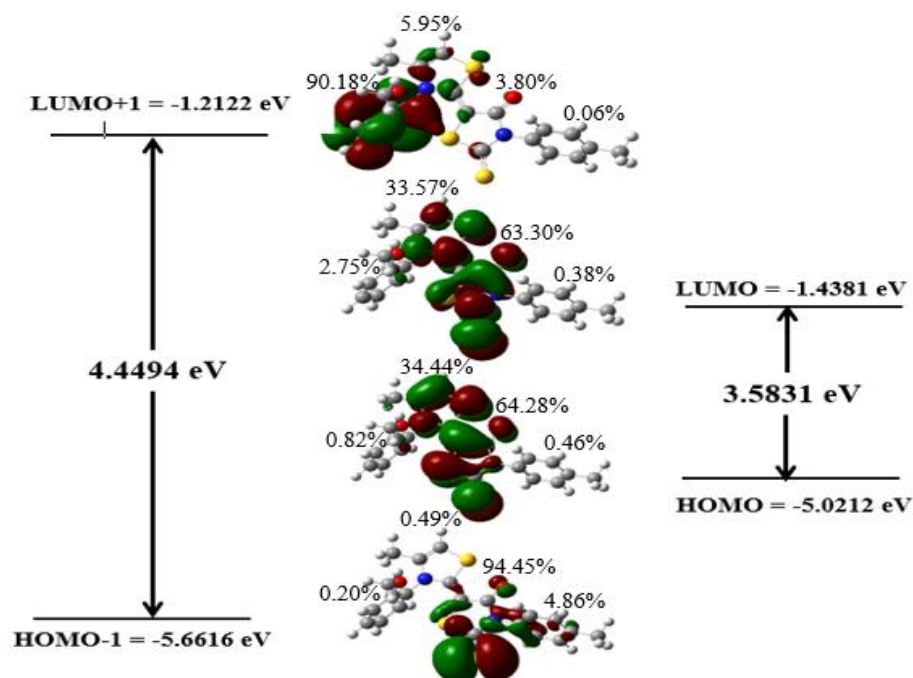
La densité d'état partial (PDOS) montre essentiellement le pourcentage de contribution des états électroniques des fragments organiques correspondants à la structure moléculaire de TH1 à chaque orbitale moléculaire (on parle ici de : toluene, rhodanine, thiazoline et methoxophinyl). Dans cette étude, On s'intéresse surtout aux orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO en plus des orbitales HOMO-1 et LUMO-1. Le pourcentage de contribution a été calculé par rapport à la densité d'état électronique totale (TDOS). Les contributions des états électroniques dans les orbitales moléculaires

caractérisées la structure moléculaire de TH1 sont regroupées dans le tableau VI.8 et illustrées dans la figure VI.12.

**Tableau VI.8.** Pourcentage de contribution des états électroniques des fragments organiques dans chaque orbitale moléculaire caractérisant le matériau TH1

OM	Energie (eV)	Toluene (%)	Rhodanine (%)	Thiazoline (%)	Méthoxy-phényle (%)
H-3	-6,450	51,92	26,48	9,95	11,65
H-2	-6,100	40,43	55,45	3,93	0,19
H-1	-5,447	4,86	94,45	0,49	0,20
H	-4,854	0,46	64,28	34,44	0,82
L	-1,254	0,38	63,30	33,57	2,75
L+1	-0,936	0,06	3,80	5,95	90,18
L+2	-0,471	12,16	20,96	8,86	58,01
L+3	-0,212	30,86	22,29	9,75	37,10
L+4	0,201	65,68	17,83	15,29	1,19
L+5	0,234	63,60	18,68	16,49	1,22
L+6	0,544	8,42	21,06	68,65	1,87
L+7	0,631	9,70	20,54	67,72	2,03

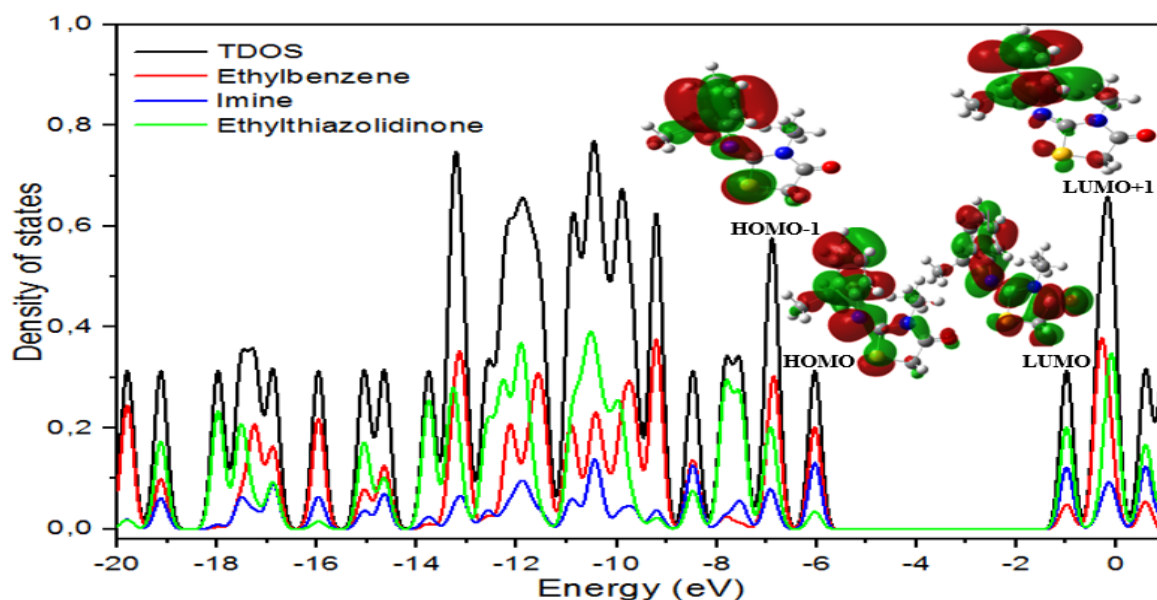
H : HOMO, L : LUMO.



**Figure VI.12.** Représentation de la contribution des états électroniques des fragments organiques dans chaque orbitale moléculaire pour TH1

Ces résultats affirment qu'il y a une contribution maximale (99%) du cycle rhodanine dans l'orbitale moléculaire HOMO-1. Pour l'orbitale moléculaire HOMO, il y a une contribution de (63%) de la rhodanine et (25%) de thiazoline. Pour l'orbitale moléculaire LUMO il y a une contribution de (65%) de la rhodanine et (24%) de thiazoline, tandis que pour l'orbitale moléculaire LUMO+1 il y a une contribution maximale (99%) du cycle methoxy-phényle. Aucune contribution des fragments moléculaires n'a été remarquée dans la région limitée par les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO. Cette absence des états électroniques dans cette intervalle énergétique a donné un gap énergétique de 3.58 eV caractérisant le matériau TH1.

Dans une intervalle énergétique correspondante à la structure moléculaire de TH2, des états électroniques ont été occupés par les 66 électrons (33  $\alpha$ -électrons et 33  $\beta$ -électrons) inclus dans cette structure moléculaire. À l'état fondamental, ces électrons occupent les états électroniques des orbitales moléculaires liantes. Les spectres de la densité d'état électronique de la structure moléculaire de TH2 sont représentés dans la figure VI.13.



**Figure VI.13.** Spectres de la densité d'état électronique de TH2

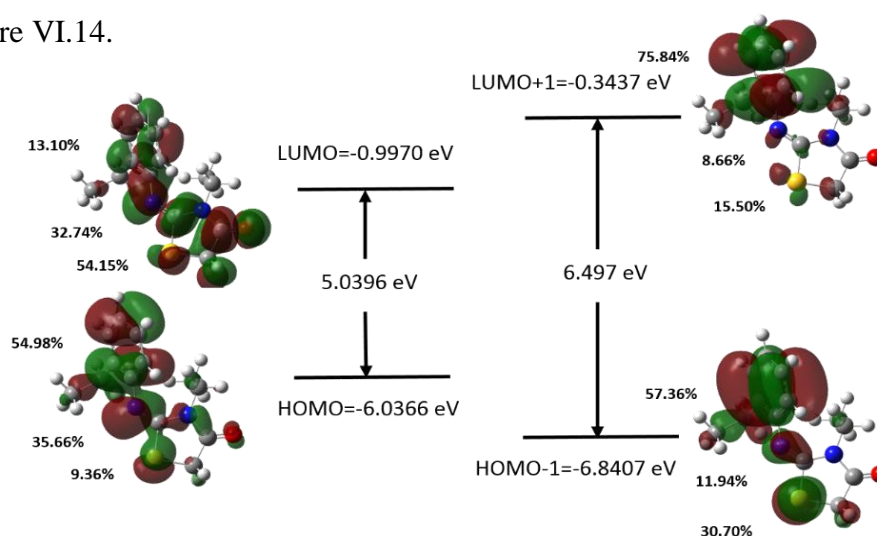
L'écart énergétique limitant les deux orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO est de 5.04 eV. Cette valeur indique le gap énergétique du matériau analysé. Ce dernier est caractérisé par une absence des états électroniques, ce qui a été établi dans les spectres de densité d'état électronique correspondants à la structure moléculaire étudiée. Le pourcentage de contribution des états électroniques des fragments moléculaires dans chaque orbitale moléculaire sont regroupés dans le tableau VI.9.

**Tableau VI.9.** Pourcentage de contribution des états électroniques des fragments organiques dans chaque orbitale moléculaire caractérisant le matériau TH2

OM	Energie (eV)	Etylbenzene (%)	Imine (%)	Ethylthiazolidinone (%)
H-4	-7.822	7.32	8.22	84.45
H-3	-7.531	3.66	17.00	79.34
H-2	-6.943	46.7	15.05	38.25
H-1	-6.840	57.36	11.94	30.70
H	-6.035	54.98	35.66	9.36
L	-0.995	13.10	32.74	54.15
L+1	-0.342	75.84	8.66	15.50
L+2	-0.179	44.66	13.13	42.21
L+3	-0.065	27.97	13.83	58.19
L+4	0.585	15.78	35.86	48.36

H : HOMO, L : LUMO.

Ces résultats traduisent non seulement les contributions des états électroniques dans les orbitales moléculaires mais aussi leurs contributions au transfert de charge. En outre et au sens de transfert de charge, ces résultats relèvent que dans l'orbitale moléculaire HOMO-1 l'éthyle-benzène contribue avec 57,36%, l'imine contribue avec 11,94% et l'éthyle-thiazolidinone contribue avec 30,70%. De la même façon, dans l'orbitale moléculaire HOMO l'éthyle-benzène contribue avec 54,98 %, l'imine contribue avec 35,66 % et l'éthyle-thiazolidinone contribue avec 9,36 %. Dans l'orbitale moléculaire LUMO l'éthyle-benzène contribue avec 13,10%, l'imine contribue avec 32,74% et l'éthyle-thiazolidinone contribue avec 54,15%. Dans l'orbitale moléculaire LUMO+1, l'éthyle-benzène contribue avec 75,84%, l'imine contribue avec 8,66%, et l'éthyle-thiazolidinone contribue avec 15,50%. Ces contributions des états électroniques accordées au orbitales moléculaires sont illustrés dans la figure VI.14.



**Figure VI.14.** Représentation de la contribution des états électroniques des fragments organiques dans chaque orbitale moléculaire de TH2

**VI.4.8. Transition électronique**

L'interaction d'un rayonnement électromagnétique UV-Visible avec la matière, induit des transitions électroniques entre leurs orbitales moléculaires liantes et antiliantes. Les dix transitions électroniques les plus probables dans le matériau TH1 sont regroupées dans le tableau VI.10 en fonction de l'énergie d'excitation électronique, la longueur d'onde absorbée, la forces d'oscillateur et le pourcentage de contribution de chaque passage électronique effectué entre les orbitales moléculaires liantes et anti-liantes.

**Tableau VI.10.** Caractéristiques des transitions électroniques les plus probables dans le matériau TH1

<b>Transitions électroniques</b>	<b><math>\lambda_{\text{abs}}</math> (nm)</b>	<b><math>E_{\text{ex}}</math> (eV)</b>	<b>F</b>	<b>Contribution%</b>	<b>Caractère/OM</b>
S0→S1	393.46	3.1511	0.0027	90	HOMO-1→LUMO
				3	HOMO-1→LUMO+2
				2	HOMO-1→LUMO+3
S0→S2	385.09	3.2197	0.0003	99	HOMO→LUMO+1
S0→S3	371.10	3.3410	0.4447	96	HOMO→LUMO
S0→S4	329.42	3.7637	0.0104	96	HOMO→LUMO+2
S0→S5	308.10	4.0242	0.0214	64	HOMO-1→LUMO+1
				32	HOMO→LUMO+3
				3	HOMO-2→LUMO
S0→S6	307.68	4.0296	0.0131	35	HOMO-1→LUMO+1
				56	HOMO→LUMO+3
				2	HOMO→LUMO+5
				4	HOMO-3→LUMO
				40	HOMO-2→LUMO
S0→S7	290.94	4.2616	0.0188	3	HOMO-1→LUMO
				25	HOMO-1→LUMO+2
				7	HOMO-1→LUMO+3
				11	HOMO→LUMO+5
				5	HOMO→LUMO+6
				21	HOMO-2→LUMO
				2	HOMO-1→LUMO
S0→S8	288.55	4.2968	0.0166	44	HOMO-1→LUMO+2
				13	HOMO-1→LUMO+3
				9	HOMO→LUMO+5
				4	HOMO→LUMO+6
				11	HOMO-3→LUMO
				17	HOMO-2→LUMO
S0→S9	283.79	4.3689	0.0113	7	HOMO→LUMO+3
				2	HOMO→LUMO+4
				33	HOMO→LUMO+5
				9	HOMO→LUMO+6
				14	HOMO→LUMO+7

Tableau VI.10. (Suite)

Transitions électroniques	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$E_{\text{ex}}$ (eV)	F	Contribution%	Caractère/OM
S0→S10	274.66	4.5140	0.0019	2	HOMO-3→LUMO
				91	HOMO→LUMO+4
				4	HOMO→LUMO+5

Ces transitions électroniques sont responsables de l'apparition des bandes d'absorption dans les spectres UV-visible. La figure VI.15 représente les transitions électroniques essentielles formant les bandes d'absorption dans le spectre UV-Visible du matériau TH1.

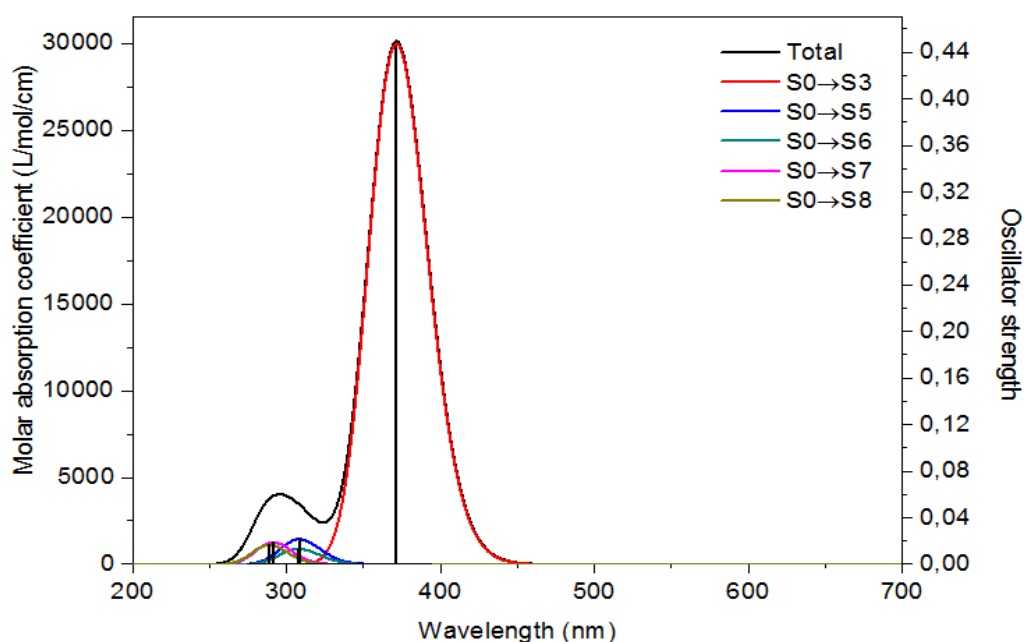


Figure VI.15. Transitions électroniques principales formant les bandes d'absorption dans le spectre UV Visible pour TH1

La bande d'absorption la plus intense située à  $\lambda = 370.84$  nm a été obtenue par une seule transition électronique S0→S3 d'énergie d'excitation de 3.3410 eV. Cette transition électronique a été caractérisée par un coefficient de force d'oscillateur le plus élevé ( $f=0.4447$ ) et elle a été produite par un transfert électronique généré uniquement entre les deux orbitales moléculaires HOMO et LUMO avec un pourcentage de 96%. La seconde bande d'absorption située à  $\lambda = 292.95$  nm a été créée par les quatre transitions électroniques caractérisant par une force d'oscillateur supérieure à 0.013. Ces transitions électroniques sont : S0→S5, S0→S6, S0→S7, S0→S8 correspondantes aux énergies d'excitation : 4.0242

eV, 4.0296 eV, 4.2616 eV et 4.2968 eV respectivement. Le transfert électronique prépondérant dans ces transitions électroniques a été attribué entre les orbitales moléculaires suivantes : HOMO-1→LUMO+1 (64%), HOMO→LUMO+3 (56%), HOMO-2→LUMO (40%) et HOMO-1→LUMO+2 (44%). Ce type d'analyse de transfert de charge est devenu dernièrement très intéressant grâce à leur efficacité pour découvrir les transitions électroniques principales à partir de lesquelles les bandes d'absorption caractérisant les matériaux organiques ou inorganiques sont construites. [70-72]

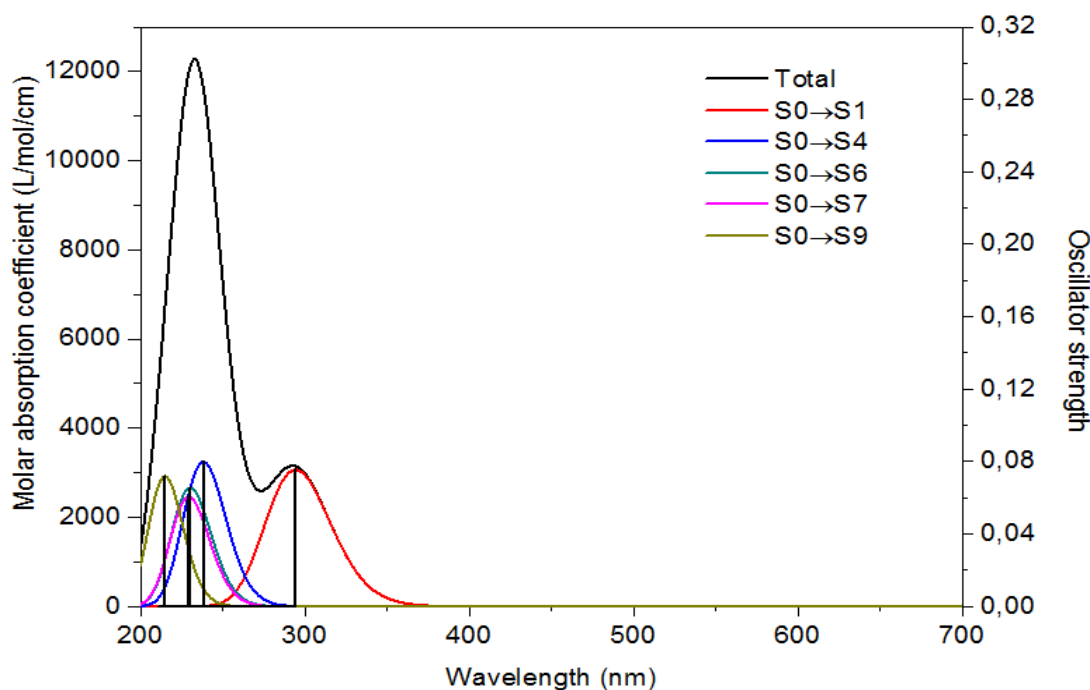
Les dix transitions électroniques les plus probables dans le matériau TH2 en fonction de leurs énergies d'excitation électronique, leurs longueurs d'onde absorbées, leurs forces d'oscillateur et leurs pourcentages de contribution de chaque passage électronique effectué entre les orbitales moléculaires liantes et antiliantes sont illustrés dans le tableau VI.11. Ainsi, les transitions électroniques principales formant les bandes d'absorption du spectre UV-Visible du matériau TH2 sont représentées dans la figure VI.16.

**Tableau VI.11.** Caractéristiques des transitions électroniques les plus probables dans le matériau TH2

<b>Transitions électroniques</b>	<b><math>\lambda_{abs}</math> (nm)</b>	<b><math>E_{ex}</math> (eV)</b>	<b>F</b>	<b>Contribution (%)</b>	<b>Caractère/OM</b>
S0→S1	294.23	4.2139	0.0758	94	HOMO→LUMO
				2	HOMO→LUMO+4
S0→S2	256.14	4.8405	0.0148	4	HOMO-2→LUMO
				18	HOMO-1→LUMO
				5	HOMO-1→LUMO+2
				65	HOMO→LUMO+1
S0→S3	244.93	5.0619	0.0500	21	HOMO-2→LUMO
				5	HOMO-2→LUMO+3
				11	HOMO-1→LUMO
				19	HOMO→LUMO+2
				28	HOMO→LUMO+3
S0→S4	238.13	5.2065	0.0802	7	HOMO-4→LUMO
				39	HOMO-2→LUMO+3
				14	HOMO-1→LUMO
				6	HOMO→LUMO+2
				35	HOMO→LUMO+3
S0→S5	233.93	5.3000	0.0437	16	HOMO-4→LUMO
				3	HOMO-4→LUMO+2
				5	HOMO-3→LUMO
				26	HOMO-1→LUMO
				2	HOMO-1→LUMO+1
				30	HOMO→LUMO+2
				6	HOMO→LUMO+3
				2	HOMO→LUMO+4

**Tableau VI.11.** (Suite)

<b>Transitions électroniques</b>	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$E_{\text{ex}}$ (eV)	<b>F</b>	<b>Contribution (%)</b>	<b>Caractère/OM</b>
S0→S6	230.15	5.3871	0.0657	4	HOMO-4→LUMO
				3	HOMO-3→LUMO
				22	HOMO-2→LUMO
				29	HOMO-1→LUMO
				4	HOMO-1→LUMO+2
				14	HOMO→LUMO+1
				10	HOMO→LUMO+2
				5	HOMO→LUMO+3
				2	HOMO→LUMO+4
				S0→S7	229.26
4	HOMO-4→LUMO+2				
5	HOMO-3→LUMO				
3	HOMO-2→LUMO				
22	HOMO→LUMO+2				
S0→S8	224.76	5.5164	0.0072	15	HOMO→LUMO+3
				7	HOMO-2→LUMO+1
				19	HOMO-2→LUMO+2
				41	HOMO-2→LUMO+3
				5	HOMO-1→LUMO+2
S0→S9	214.80	5.7721	0.0721	13	HOMO-1→LUMO+3
				7	HOMO→LUMO+3
				19	HOMO-3→LUMO
S0→S10	211.15	5.8719	0.0132	10	HOMO-1→LUMO+1
				63	HOMO→LUMO+4
				4	HOMO-3→LUMO+1
				60	HOMO-2→LUMO+1
				9	HOMO-2→LUMO+3
				14	HOMO-1→LUMO+1
				4	HOMO-1→LUMO+3
				3	HOMO→LUMO+4



**Figure VI.16.** Transitions électroniques principales formant les bandes d'absorption dans le spectre UV Visible de TH2

La bande d'absorption centrée à  $\lambda=292.7$  nm a été produite par une seule transition électronique  $S_0 \rightarrow S_1$  de force d'oscillateur de 0.0758 et d'énergie d'excitation de 4.2139 eV. Cette transition électronique provient essentiellement du passage électronique entre les orbitales moléculaires HOMO  $\rightarrow$  LUMO avec une contribution de 94%. Tandis que la bande d'absorption la plus intense centrée à  $\lambda=233.01$  nm a été générée par les cinq transitions électroniques les plus dominantes suivantes :  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_0 \rightarrow S_4$ ,  $S_0 \rightarrow S_6$ ,  $S_0 \rightarrow S_7$ ,  $S_0 \rightarrow S_9$ . Les énergies d'excitations correspondantes sont : 4.2139 eV, 5.2065 eV, 5.3871 eV, 5.4079 eV et 5.7721 eV respectivement. Ces transitions électroniques ont été attribuées pour une force d'oscillateur supérieure à 0.06 ( $F > 0.06$ ). Les contributions majoritaires accordées à ces transitions électroniques ont résulté essentiellement du passage électronique entre les orbitales moléculaire suivantes : HOMO  $\rightarrow$  LUMO (94%), HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO+3 (39%), HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO (29%), HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO (44%), HOMO  $\rightarrow$  LUMO+4 (63%).

### VI.4.9. Gap direct et indirect

Les transitions électroniques délivrées par l'interaction rayonnement-matière peuvent être transférées de manière directe ou indirecte. Le type de transfert de charge est déterminé par la méthode de Tauc. Les diagrammes de Tauc pour les transitions directes et indirectes du matériau TH1 sont représentés dans les figures VI.17 et VI.18 respectivement.

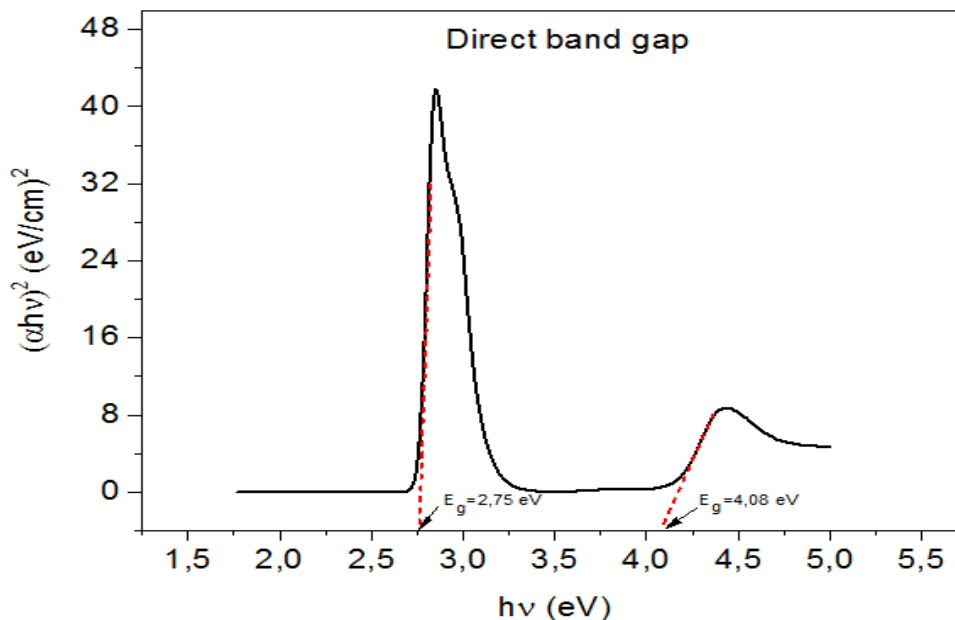


Figure VI.17. Diagramme de Tauc des transitions directes caractérisant le composé TH1

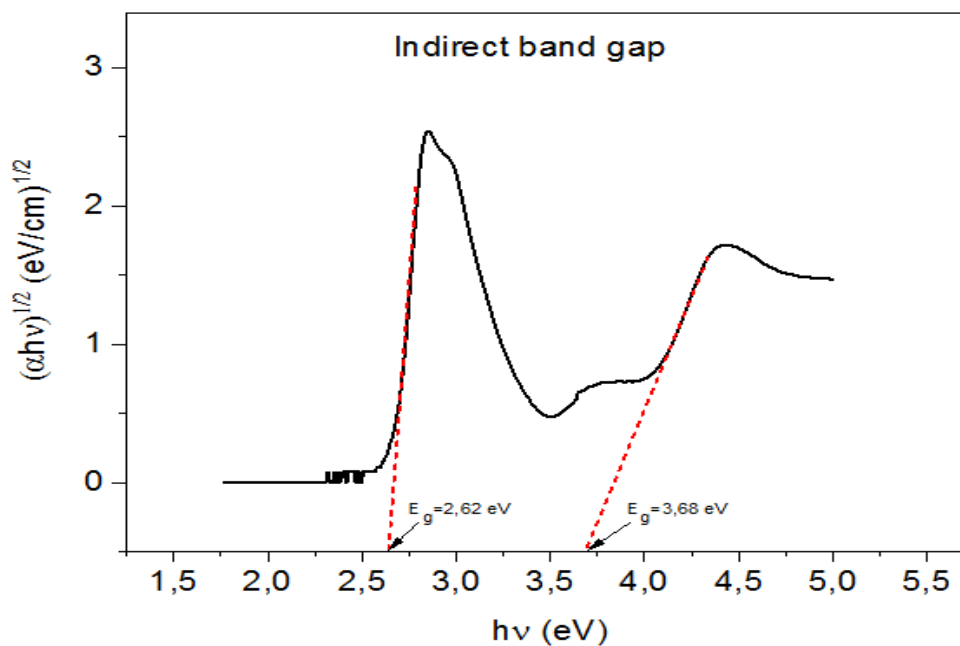


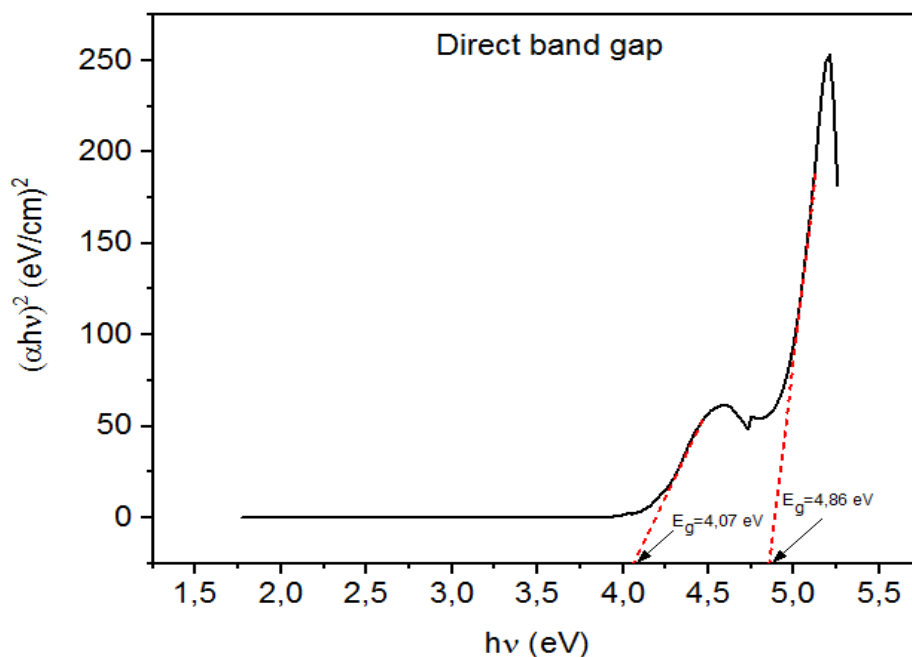
Figure VI.18. Diagramme de Tauc des transitions indirectes caractérisant le composé TH1

Les deux diagrammes de Tauc représentent l'énergie de la lumière absorbée ( $h\nu$ ) en fonction de la grandeur  $(\alpha h\nu)^2$  dans le cas des transitions directes, et  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  dans le cas des transitions indirectes. L'extrapolation des parties linéaires dans les deux diagrammes de Tauc a été montré que :

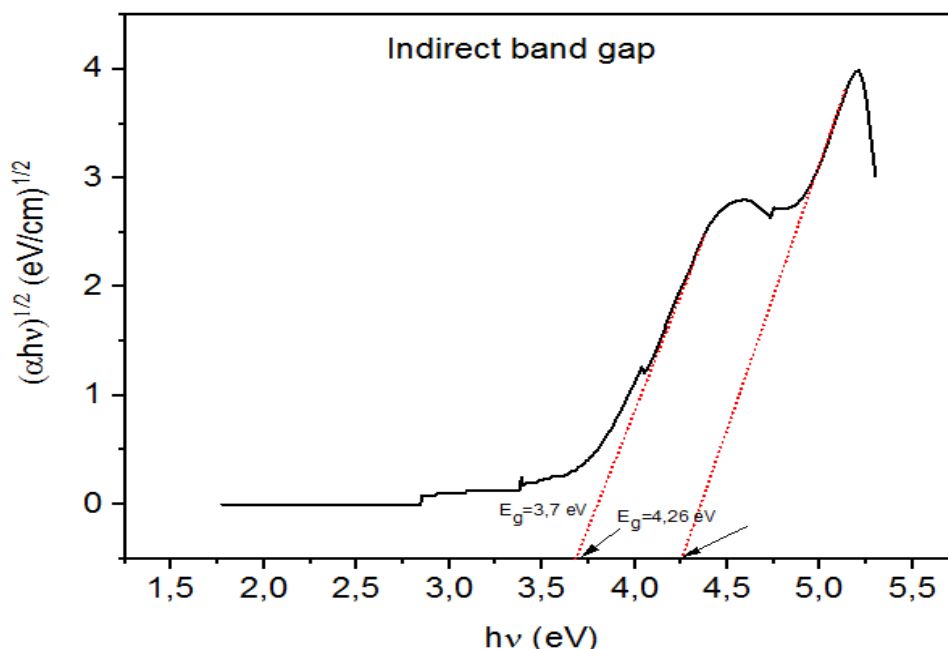
- La courbe des transitions directes relève l'existence de deux valeurs du gap optique la première valeur est de 2.75 eV et la seconde valeur est de 4.08 eV.
- La courbe des transitions indirectes relève aussi l'existence de deux valeurs du gap optique l'un est de 2.62 eV et l'autre est de 3.68 eV.

Et donc, les transitions électroniques au sein du matériau TH1 sont transférées de manière indirecte. Pour cela les gaps optiques les plus appropriés à ce matériau sont 2.62 eV et 3.68 eV. Et par conséquent, ce matériau absorbe la lumière dans la région de 336.95 à 473.28 nm du spectre UV-Visible. Dans les références, il existe pas mal des matériaux étudiés précédemment, ont été aussi caractérisés par deux gaps optiques déterminés à l'aide du diagramme de Tauc. [73-76]

Les diagrammes de Tauc des transitions directes et indirectes caractérisant le matériau TH2 sont illustrés dans les figures VI.19 et VI.20 respectivement.



**Figure VI.19.** Diagramme de Tauc des transitions directes caractérisant le composé TH2



**Figure VI.20.** Diagramme de Tauc des transitions indirectes caractérisant le composé TH2

L'extrapolation des parties linéaires des courbes des transitions électroniques a montré l'apparition de deux valeurs du gap optique dans chaque diagramme de Tauc correspondant au matériau TH2. Pour les transitions directes, la première valeur est située à 4.07 eV et la seconde valeur est située à 4.86 eV. Tandis que pour les transitions indirectes, la première valeur est obtenue à 3.70 eV et la seconde valeur à 4.26 eV. Alors, le matériau TH2 est caractérisé par des transitions indirectes transférées entre les orbitales moléculaires liantes et antiliantes selon les deux gaps optiques indirectes 3.70 eV et 4.26 eV. Par conséquent, le matériau TH2 absorbe le rayonnement ultraviolet dans la gamme de longueur d'onde de 291.07 nm à 335.13 nm du spectre électromagnétique.

VI.4.10. Fluorescence

La figure VI.21 illustre le spectre d'émission de fluorescence de la structure moléculaire de TH1.

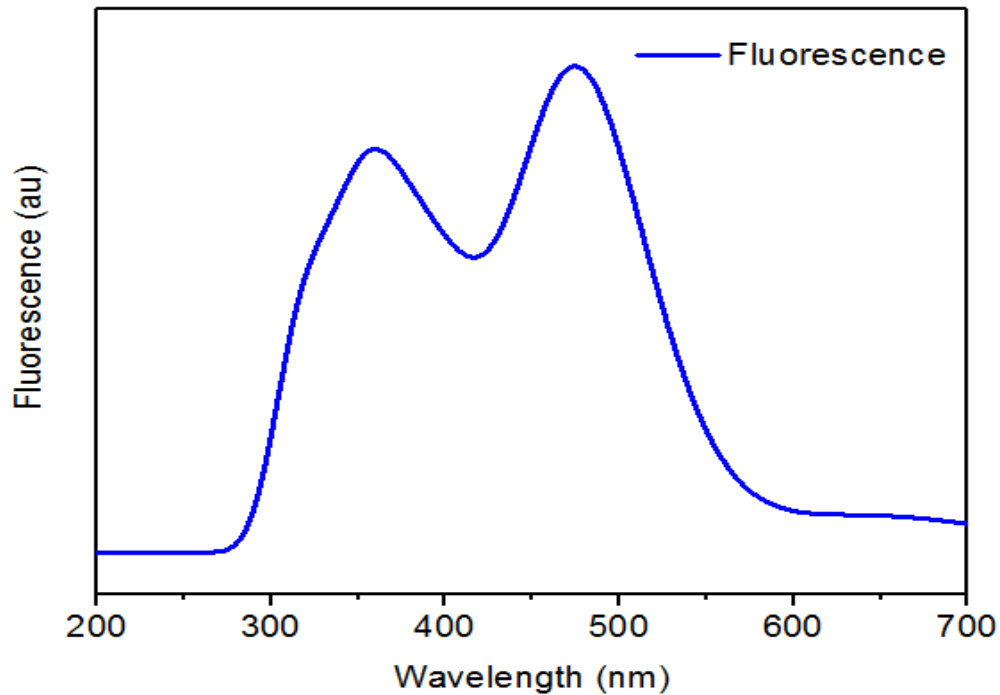


Figure VI.21. Spectre d'émission de fluorescence de TH1

Le spectre de fluorescence de la structure moléculaire de TH1 montre deux maxima d'émission bien définis et générés par la désexcitation radiative qui intervient entre le premier état excité S1 et l'état fondamental S0 de la structure moléculaire étudiée. Ces deux maxima sont observés à 360.62 nm ( $f = 0.13$ ) et à 474.28 nm ( $f = 0.2$ ) dans lesquels le premier maxima est moins intense que le second.

Expérimentalement, le spectre d'émission d'un matériau considéré est obtenu en excitant ce matériau avec un rayonnement électromagnétique. La longueur d'onde de la radiation incidente est celle du maximum d'absorption de ce matériau. [77]

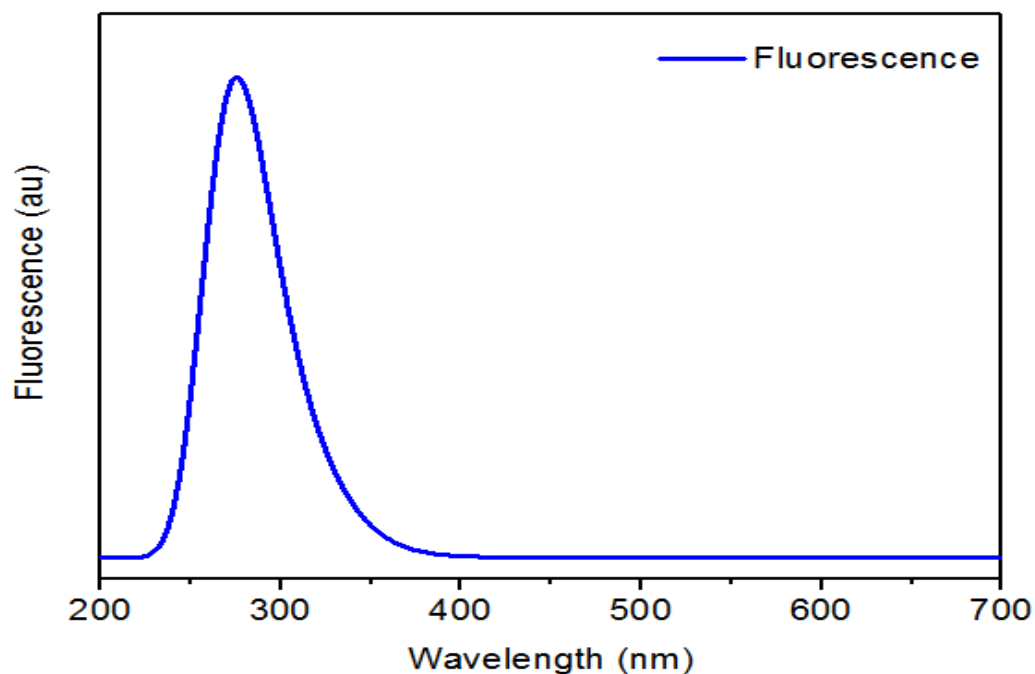
La durée de vie radiative, exprime le temps moyen pendant lequel la molécule reste dans son état excité avant de se désexciter spontanément c'est-à-dire avant de se retourner à son état fondamental avec l'émission des photons énergétiques de manière spontanée. Cette grandeur est calculée par la relation suivante [78] :

$$\tau = \frac{c^3}{2(E_{flu})^2 f} \quad (VI.27)$$

$c$  est la célérité de la lumière,  $E_{flu}$  est l'énergie de fluorescence,  $f$  est la force d'oscillateur.

La durée de vie radiative de la structure moléculaire TH1 est estimée par 16.21 ns pour une énergie de fluorescence de  $E_{flu} = 2.614 \text{ eV}$  et une force d'oscillateur de 0.2 ( $f = 0.2$ ).

La figure VI.22 représente le spectre d'émission de fluorescence de la structure moléculaire de TH2.



**Figure VI.22.** Spectre d'émission de fluorescence de TH2

Le spectre d'émission de la structure moléculaire de TH2 consiste en une seule bande de fluorescence centrée à 274.66 nm ( $f=0.38$   $T=3\text{ns}$ ) correspondante à la transition électronique entre le premier état excité S1 et l'état fondamental S0 (S1→S0). La durée de vie radiative de cette structure est estimée à 3 ns.

## **VI.5. Conclusion**

Les résultats reportés dans ce chapitre concernant les deux matériaux TH1 et TH2 sont très encourageants. L'analyse des propriétés électroniques et optoélectroniques des deux nouveaux matériaux synthétisés a pour but de prévoir la relation structure propriétés de leurs systèmes moléculaires de base. Les sites réactifs inclus dans chaque structure moléculaire ont été prédit par la MPA et la NPA, le MEP ainsi que les indices locaux de réactivité. Le comportement électronique global de chaque matériau a été mis en évidence par l'énergie de réorganisation des électrons et des trous ainsi que les indices globaux de réactivité. Tandis que le comportement optoélectronique a été déterminé par les orbitales moléculaires frontières, le spectre de la densité électronique et le spectre de fluorescence. La nature des matériaux analysés a été déterminée expérimentalement à l'aide de la méthode de Tauc qui permet même de spécifier le type des transitions électroniques générées par le phénomène d'interaction rayonnement-matière.

## Références bibliographiques

- [1] 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, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01(Computer Software), Gaussian, Inc., Wallingford, CT, United States, 2013.
- [2] R.S. Mulliken, Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions, *Journal of Chemical Physics*. 23 (1955) 1833–1840.
- [3] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, Natural population analysis, *Journal of Chemical Physics*. 83 (1985) 735-746.
- [4] N. Choudhary, P. Agarwal, A. Gupta, P. Tandon, Quantum Chemical Calculations of Conformation, Vibrational Spectroscopic, Electronic, NBO and Thermodynamic properties of 2,2-dichloro-N-(2,3-dichlorophenyl) acetamide and 2,2-dichloro-N-(2,3-dichlorophenyl) acetamide, *Computational and Theoretical Chemistry*. 1032 (2014) 27-41.
- [5] P. Muthuraja, T. Shanmugavadivu, T. J. Beaula, V. B. Jothy, M. Dhandapani, Influence of intramolecular hydrogen bonding interaction on the molecular properties of N-p-tolyl-5-oxo pyrrolidine-3-carboxylic acid: a theoretical and experimental study, *Chemical Physics Letters*. 691 (2018) 114-121.
- [6] K. Toubal, N. Boukabcha, O. Tamer, N. Benhalima, S. Altürk, D. Avcı, A. Chouaih, Y. Atalay, A. Djafri, F. Hamzaoui, Spectroscopic (FT-IR, characterization and density functional theory calculations for (Z)-5-(4-nitrobenzyliden)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO), *Journal Of Molecular Structure*. 1147 (2017) 569-581.

- [7] U. Rothweiler, J. Eriksson, W. Stensen, F. Leeson, R.A. Engh, J.S. Svendsen, Luciferin and derivatives as a DYRK selective scaffold for the design of protein kinase inhibitors, *European Journal Of Medicinal Chemistry*. 94 (2015) 140-148.
- [8] J. Sánchez-Márquez, D. Zorrilla, A. Sánchez-Coronilla, D.M. de los Santos, J. Navas, C. Fernández-Lorenzo, R. Alcántara, J. Martín-Calleja, Introducing UCA-FUKUI software: reactivity-index calculations, *Journal of Molecular Modeling*. 20 (2014) 1-13.
- [9] T. Koopmans, Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms, *Physica* 18 (1933) 104–113.
- [10] C. Sandoval-Yañez, J. I. Martínez-Aray, Assessment of a set of twelve density functionals to estimate the global reactivity of myricetin through the Koopmans' theorem, *Chemical Physics Letters*. 715 (2019) 354-359.
- [11] R. Oshi, S. Abdalla, M. Springborg, Study of the Influence of Functionalization on the Reorganization Energy of Naphthalene using DFT, *Computational and Theoretical Chemistry*. 1099 (2017) 209-215.
- [12] H. Antaya, Design de nouvelles fonctionnelles en théorie de la fonctionnelle de la densité et conception de polymères pour application à la photovoltaïque organique, Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2014.
- [13] A. Kanaani, D. Ajloo, G. Grivani, A. Ghavami, M. Vakili, Tautomeric stability, molecular structure, NBO, electronic and NMR analyses of salicylideneiminopentane-2-one, *Journal of Molecular Structure*. 1112 (2016) 87-96.
- [14] G. Sun, E. Lei, X-S. Liu, C-H. Yu, X-X. Duan, C-G. Liu, Theoretical investigation of structure diversity and electronic properties in the series isomeric [26] hexaphyrin (1.1.1.1.1.1) and [28] hexaphyrin (1.1.1.1.1.1), *Computational and Theoretical Chemistry*. 1087 (2016) 18-25.
- [15] A. Rajavel, A-A. Prasad, T. Jeyakumar, Polymorphs of 4-isopropylbenzylidene thiophene-2-carbohydrazide: Crystal growth and density functional theory computations, *Journal of Molecular Structure*. 1130 (2017) 138-149.
- [16] Y-Q. Qiu, Z. Li, N-N. Ma, S-L. Sun, M-Y. Zhang, P-J. Liu, Third-order nonlinear optical properties of molecules containing aromatic diimides: Effects of the aromatic core

size and a redox-switchable modification, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 41 (2013) 79-88.

[17] S. Muhammad, A-G. Al-Sehemi, Z. Su, H. Xu, A. Irfan, A-R. Chaudhry, First Principles Study for the Key Electronic, Optical and Nonlinear Optical Properties of Novel Donor-Acceptor Chalcones, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 72 (2017) 58-69.

[18] T. Lu, F.W. Chen, Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer, *Journal of Computational Chemistry*. 33 (2012) 580–592.

[19] J. Tauc, A. Menth, States in the gap, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 8 (1972) 569-585.

[20] F. Göde, S. Ünlü, Synthesis and characterization of CdS window layers for PbS thin film solar cells, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 90 (2019) 92–100.

[21] N. Salah, B. Hamdi, N. Bouzidia, A. B. Salah, Crystal structures, Hirshfeld surface analysis, thermal behavior and dielectric properties of a new organic–inorganic hybrid [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cu<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>, *Journal of Molecular Structure*. 1149 (2017) 414-425.

[22] Y. Li, Y. Zhang, Y. Ma, T. Ren, L. Wang, J. Zhang, Effects of  $\pi$ -conjugation on electrochemical properties within hole-transporting materials for perovskite solar cells from first principle and molecular dynamics, *Organic Electronics*. 43 (2017) 96-104.

[23] G. Velmurugan, B.K. Ramamoorthi, P. Venuvanalingam, Are Re(I) phenanthroline complexes suitable candidates for OLEDs? Answers from DFT and TD-DFT investigations, *Physical Chemistry Chemical Physics-Royal Society of Chemistry*. 39 (2014) 21157-21171.

[24] X. Liu, L. Tavares, A. Osadnik, J. L. Lausen, J. Kongsted, A. Lützen, H-G. Rubahn, J. Kjelstrup-Hansen, Low-voltage organic phototransistors based on naphthyl end-capped oligothiophene nanofibers, *Organic Electronics*. 15 (2014) 1273–1281.

[25] R-M. Wu, H-X. Liu, M-Z. Ao, D-Y Wu, X Wang, Theoretical investigations on electronic and charge transport properties of novel organic semiconductors-Triisopropylsilylethynyl (TIPS)- functionalized anthradifuran and anthradithiophene derivatives, *Computational and Theoretical Chemistry*. 1046 (2014) 107–117.

[26] A. Khan, Substituent group effects on reorganization and activation energies: Theoretical study of charge transfer reaction through DNA, *Chemical Physics Letters*. 486 (2010) 154–159.

- [27] V. Tipmanee, H. Oberhofer, M. Park, K.S. Kim, J. Blumberger, Prediction of Reorganization Free Energies for Biological Electron Transfer: A Comparative Study of Ru-Modified Cytochromes and a 4-Helix Bundle Protein, *Journal of the American Chemical Society*.132 (2010) 17032–17040.
- [28] G. Gruntz, Nouvelles architectures moléculaires électrodéficientes et solubles pour les transistors organiques à effet de champ de type n stables à l'air, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2015.
- [29] R. A. Marcus, chemical and electrochemical electron-transfer theory, *Annual Review of Physical Chemistry*. 15 (1964) 155-196.
- [30] R. A. Marcus, Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment, *Reviews of Modern Physics*, 65 (1993) 599-610.
- [31] S. Chai, J-D. Huang, Impact of the halogenated substituent on electronic and charge transport properties of organic semiconductors: A theoretical study, *Computational and Theoretical Chemistry*. 1069 (2015) 48–55.
- [32] Y. Zhang, P. M. Lahti, D. Maroudas, Charge transfer properties of diphenyl substituted cyclopentadithiophene organic semiconductors: The role of fluorine and malononitrile substitutions and crystal ordering, *Organic Electronics*. 50 (2017) 130-137.
- [33] M. Fujitsuka, H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, T. Majima, Reorganization energy of supramolecular donor–acceptor dyad of octaethylporphyrin isomers and axial-coordinated acceptor: Experimental and computational study, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 217 (2011) 242–248.
- [34] A. Thomas, R.K Chitumalla, A L. Puyad, K.V. Mohan, J. Jang, Computational studies of hole/electron transport in positional isomers of linear oligo-thienoacenes: Evaluation of internal reorganization energies using density functional theory, *Computational and Theoretical Chemistry*. 1089 (2016) 59–67.
- [35] F. Sun, R. Jin, DFT and TD-DFT study on the optical and electronic properties of derivatives of 1,4-bis(2-substituted-1,3,4-oxadiazole) benzene, *Arabian Journal of Chemistry*. 10 (2017) S2988-S2993.

- [36] M. P. Balanay, D. H. Kim, Molecular engineering of donor–acceptor co-polymers for bulk heterojunction solar cells, *Computational and Theoretical Chemistry*. 1055 (2015) 15-24.
- [37] R. Anbarasan, A. Dhandapani, S. Manivarman, S. Subashchandrabose, H. Saleem, Synthesis and spectroscopical study of rhodanine derivative using DFT approaches, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 146 (2015) 261-272.
- [38] Z. Demircioglu, Ç. A. Kastas, O. Büyükgüngör, Theoretical analysis (NBO, NPA, Mulliken Population Method) and molecular orbital studies (hardness, chemical potential, electrophilicity and Fukui function analysis) of (E)-2-((4-hydroxy-2-methylphenylimino)methyl)-3-methoxyphenol, *Journal of Molecular Structure*. 1091 (2015) 183–195.
- [39] M. Hamzehloueian, Z. Davari, Mechanism and origins of the regioselectivity in the [3+2] cycloaddition reaction of an azamethine ylide with benzoimidazole-2-yl-3-phenylacrylonitrile: A DFT approach, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 80 (2018) 32-37.
- [40] G. Durgadevi, V. Arjunan, S. Thirunarayanan, M.K. Marchewka, S. Mohan, Structure, electronic, spectroscopic and reactivity investigations of pharmacologically active compound 1–acetyl–3–indolecarboxaldehyde – an experimental and theoretical approach, *Journal of Molecular Structure*. 1164 (2018) 57-69.
- [41] L. Guo, S. Kaya, I. B. Obot, X. Zheng, Y. Qiang, Toward understanding the anticorrosive mechanism of some thiourea derivatives for carbon steel corrosion: A combined DFT and molecular dynamics investigation, *Journal of Colloid and Interface Science*. 506 (2017) 478-485.
- [42] S. Fatma, A. Bishnoi, A. K. Verma, V. Singh, K. Srivastava, Quantum chemical calculations and molecular docking studies of 5-(4- chlorobenzylidene) thiazolidine-2,4-dione (CTD) and its mannich product 5-(4- chlorobenzylidene)-3-(morpholinomethyl) thiazolidine-2,4-dione (CMTD), *Journal of Molecular Structure*. 1157 (2018) 177-190.
- [43] L. Guo, X. Ren, Y. Zhou, S. Xu, Y. Gong, S. Zhang, Theoretical evaluation of the corrosion inhibition performance of 1,3-thiazole and its amino derivatives, *Arabian Journal of Chemistry*. 10 (2017) 121-130.

- [44] L. Guo, S. Kaya, I. B. Obot, X. Zheng, Y. Qiang, Toward understanding the anticorrosive mechanism of some thiourea derivatives for carbon steel corrosion: A combined DFT and molecular dynamics investigation, *Journal of Colloid and Interface Science*. 506 (2017) 478-485.
- [45] P. Fuentealba, P. Pérez, R. Contreras, On the condensed Fukui function, *journal of chemical physics*, 113 (2000) 2544-2551.
- [46] P. K. Chattaraj, B. Maiti, U. Sarkar, Philicity: A Unified Treatment of Chemical Reactivity and Selectivity, *Journal of Physical Chemistry A*, 107 (2003) 4973- 4975.
- [47] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbe, New Dual Descriptor for Chemical Reactivity, *Journal of Physical Chemistry A*. 109 (2005) 205-212.
- [48] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, M. Elango, V. Subramanian, B. S. Krishnamoorthy, S. Gutierrez-Oliva, A. Toro-Labbe, D. R. Roy, P. K. Chattaraj, Multiphilic Descriptor for Chemical Reactivity and Selectivity, *Journal of Physical Chemistry A*. 111 (2007) 9130-9138.
- [49] V. Arjunan, S. Thirunarayanan, S. Mohan, Energy profile, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and FT-NMR) and DFT studies of 4-bromoisophthalic acid, *Journal of Molecular Structure*. 1157 (2018) 132-148.
- [50] G. Durgadevi, V. Arjunan, S. Thirunarayanan, M.K. Marchewka, S. Mohan, Structure, electronic, spectroscopic and reactivity investigations of pharmacologically active compound 1-acetyl-3-indolecarboxaldehyde – an experimental and theoretical approach, *Journal of Molecular Structure*. 1164 (2018) 57-69.
- [51] J. Martinez, V. Cruz, J. Ramos, S. Gutierrez-Oliva, J. Martinez-Salazar, A. Toro-Labbe, On the Nature of the Active Site in bis (imino) Pyridyl Iron, a Catalyst for Olefin Polymerization, *Journal of Physical Chemistry C*. 112 (2008) 5023-5028.
- [52] F. Guégan, P. Mignon, V. Tognetti, L. Joubertb, C. Morell, Dual descriptor and molecular electrostatic potential: complementary tools for the study of the coordination chemistry of ambiphilic ligands, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 16 (2014) 15558-15569.

- [53] J. I. Martínez-Araya, Explaining reaction mechanisms using the dual descriptor: a complementary tool to the molecular electrostatic potential, *Journal of Molecular Modeling*. 19 (2013) 2715–2722.
- [54] C. Cardenas, N. Rabi, P. W. Ayers, C. Morell, P. Jaramillo, P. Fuentealba, Chemical Reactivity Descriptors for Ambiphilic Reagents: Dual Descriptor, Local Hypersoftness, and Electrostatic Potential, *Journal of Physical Chemistry A*. 113 (2009) 8660–8667.
- [55] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, Electronegativity: the density functional viewpoint, *Journal of Chemical Physics*. 68 (1978) 3801–3807.
- [56] R.G. Parr, R.G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *Journal of the American Chemical Society*. 105 (1983) 7512-7516.
- [57] W. Benchouk, S.M. Mekelleche, Theoretical analysis of the regioselectivity of 1,3-dipolar cycloaddition of C-(methoxycarbonyl)-N-methyl with methyl acrylate and vinyl acetate, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 852 (2008) 46–53.
- [58] R. G. Parr, L.V. Szentpaly, S. Liu, Electrophilicity Index, *Journal of the American Chemical Society*. 121 (1999) 1922-1924.
- [59] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [60] Y. Li, L-Y. Zou, A-M. Ren, J-K. Feng, Theoretical study on the electronic structures and photophysical properties of a series of dithienylbenzothiazole derivatives, *Computational and Theoretical Chemistry*. 981 (2012) 14–24.
- [61] S. Holliday, R.S. Ashraf, C.B. Nielsen, M. Kirkus, J.A. Röhr, C-H. Tan, E. Collado-Fregoso, A-C Knall, J.R. Durrant, J. Nelson, I. McCulloch, A Rhodanine Flanked Nonfullerene Acceptor for Solution-Processed Organic Photovoltaics, *Journal Of The American Chemical Society*. 137 (2015) 898-904.
- [62] A. Helal, M.H Rashid, C-H. Choi, H-S. Kim, New regioisomeric naphthol-substituted thiazole based ratiometric fluorescence sensor for Zn<sup>2+</sup> with a remarkable red shift in emission spectra, *Tetrahedron*. 68 (2012) 647-653.
- [63] D. Gao, A. Li, L. Guan, X. Zhang, L.Y. Wang, Solvent-dependent ratiometric fluorescent merocyanine dyes: Spectral properties, interaction with BSA as well as biological applications, *Dyes And Pigments*. 129 (2016) 163-173.

- [64] B. Kosar, C. Albayrak, Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of (E)-4-methoxy-2-[ (p tolylimino)methyl]phenol, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 78 (2011) 160–167.
- [65] A. Badshah, M-F. Nazar; A. Mahmood, W. Ahmed, M-I. Abdullah, M-N. Zafar, U-A. Rana, Synthesis, Characterization of Novel Cyclohexenone Derivatives and Computation of their Optical Response, *Journal of Molecular Structure*. 1071 (2014) 103-110.
- [66] Y. Li, T. Pullerits, M. Zhao, M. Sun, Theoretical Characterization of the PC60BM: PDDTT Model for an Organic Solar Cell, *The Journal of Physical Chemistry C*. 115 (2011) 21865-21873.
- [67] E. Zahedi, M. Mozaffari, F-S. Karimi, A. Nouri, Density functional theory study of electric field effects on the isomerization of a photochromic molecular switch based on 1,2-dithienylethene, *Canadian Journal of Chemistry*. 92 (2014) 317-323.
- [68] A. Reisi-Vanani, F. Shamsali, Influence of Nitrogen Doping in Sumanene Framework toward Hydrogen Storage: A Computational Study, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 76 (2017) 475-487.
- [69] J. Kaur, P. Singla, N. Goel, Adsorption of oxazole and isoxazole on BNNT surface: A DFT study, *Applied Surface Science*. 328 (2015) 632-640.
- [70] C.C. Ding, S.Y Wu, Y.Q. Xu, L. N. Wu, L.J. Zhang, DFT studies for three Cu (II) coordination polymers: geometrical and electronic structures, g factors and UV-visible spectra, *Chemical Physics*. 508 (2018) 20-25.
- [71] F. Bardak, C. Karaca, S. Bilgili, A. Atac, T. Mavis, A.M. Asiri, M. Karabacak, E. Kose, Conformational, electronic, and spectroscopic characterization of isophthalic acid (monomer and dimer structures) experimentally and by DFT, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 165 (2016) 33-46.
- [72] L. N Wu, S. Y Wu, X. S Liu, S. Y Zhong, F Zhang, Defect Structures, Electronic Properties, UV–Vis, and EPR Parameters for Rh<sup>2+</sup> Centers in LiD: A DFT Study, *Physica Status Solidi B*. 255 (2018) 1-12.
- [73] P. Kumar, C. Joshi, N. Labhsetwar, R. Boukherroub, S. L. Jain, A novel Ru/TiO<sub>2</sub> hybrid nanocomposite catalyzed photoreduction of CO<sub>2</sub> to methanol under visible light, *Nanoscale*, 7 (2015) 15258-15267.

- [74] D. Arthi, E. Ilango, M. Mercina, D. Jayaraman, V. Joseph, Growth and structural analysis of an organic NLO compound: L-lysinium picrate, *Journal of Molecular Structure*. 1127 (2017) 156-163.
- [75] P. Kumar, B. Sain, S. L. Jain, Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol using a ruthenium trinuclear polyazine complex immobilized on graphene oxide under visible light irradiation, *Journal of Materials Chemistry A*. 2 (2014) 11246–11253.
- [76] S. Umrao, P. Sharma, A. Bansal, R. Sinha, R. K. Singh, A. Srivastava, Multi-layered graphene quantum dots derived photodegradation mechanism of methylene blue, *RSC Advances*. 5 (2015) 51790–51798.
- [77] D. L. Borgne, Photovoltaïque organique : étude des interactions électroniques aux interfaces des hétérojonctions organiques, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2016.
- [78] L. Y. Zou, A. M. Ren, J. K. Feng, Y. L. Liu, X. Q. Ran, C. C. Sun, Theoretical Study on Photophysical Properties of Multifunctional Electroluminescent Molecules with Different  $\pi$ -Conjugated Bridges, *Journal of Physical Chemistry A*. 112 (2008) 12172–12178.

***Conclusions***  
***et***  
***Perspectives***

### Conclusions et perspectives

A l'issue de ce travail de recherche, les structures de deux nouveaux composés organiques hétérocycliques de la famille des thiazolidinones, TH1 et TH2, ont été déterminées en utilisant, d'une part, la méthode de Rietveld basée sur les données de diffraction des rayons X sur poudres à température ambiante et d'autre part, les calculs théoriques de la chimie quantique. Ainsi, les structures des deux composés de formules chimiques,  $C_{21}H_{18}O_2N_2S_3$  et  $C_{13}H_{16}N_2O_1S_1$ , ont été déterminées par spectroscopie IR et spectroscopie RMN. Par la suite, une analyse structurale détaillée a été réalisée et les résultats sont utilisés pour l'étude des propriétés moléculaires, électroniques et optoélectroniques des deux matériaux.

Les améliorations techniques des expériences de la diffraction de rayons X sur poudres, le développement de la méthode de Rietveld ainsi que les progrès de l'informatique et plus particulièrement les logiciels de cristallographie nous ont permis de résoudre les structures moléculaires ainsi que les structures cristallographiques des deux nouveaux composés thiazoliques synthétiques et cela était le premier objectif de ce travail.

Le second objectif consistait à élucider les structures moléculaires de ces composés organiques par les techniques d'analyse spectroscopiques (IR, RMN, UV-Visible) et à chercher la conformation moléculaire la plus stable puis calculer les spectres moléculaires théorique caractérisant chaque structure organique étudiée en utilisant la modélisation moléculaire sous le logiciel Gaussian 09. L'élucidation de ces structures moléculaires nous était permis d'accéder à leurs propriétés physicochimiques qui servent à fonctionnaliser ces nouveaux cristaux moléculaires organiques.

Le premier matériau que nous avons étudié, le TH1, cristallise dans le système cristallin orthorhombique de groupe d'espace  $Pca2_1$  avec la multiplicité de quatre molécules par unité asymétrique. Ces molécules sont reliées entre elles par des interactions intermoléculaires de type C–H...S et C–H...O, assurant la cohésion dans l'empilement cristallin.

Le deuxième matériau que nous avons étudié est le TH2. Ce dernier cristallise dans une maille cristalline qui est considérée plus symétrique par rapport à celle du cristal TH1 depuis la première vision de leurs diagrammes de diffraction et avant même d'entamer le processus de la détermination structurale par les données de la diffraction de rayons X sur

poudre. Cette prédiction était confirmée par les résultats de la résolution structurale effectuée avec le logiciel cristallographique EXPO 2014. Ces résultats montrent que le matériau TH2 cristallise dans le système tétragonale. Ce type de système cristallin est fréquemment rencontré dans les cristaux inorganiques. La maille cristalline du composé TH2 est constituée de huit molécules arrangées de manière symétrique selon le groupe d'espace I-4 et reliées entre elles par des liaisons hydrogène engageant l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et l'atome d'azote du groupement imine avec les atomes hydrogène du groupement méthylène associés à l'hétérocycle thiazolidinone. Les deux structures finales obtenues ont été validées et ont fait l'objet d'une déposition légale à *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)*.

En plus de la diffraction des rayons X sur poudres, la stéréochimie moléculaire des deux matériaux TH1 et TH2 a été confirmée par :

- La résonance magnétique de leurs noyaux atomiques qui a permis d'élucider les squelettes carbonés ainsi que la répartition des atomes d'hydrogène formant les structures moléculaires de nos matériaux (TH1 et TH2).
- La vibration de leurs groupements moléculaires sous l'effet de la radiation infrarouge qui a permis de déterminer les groupements fonctionnels caractérisant nos structures moléculaires étudiées (TH1 et TH2).
- L'absorption optique de rayonnement UV-Visible qui a permis de confirmer la délocalisation électronique et la conjugaison des liaisons chimiques formant nos structures moléculaires organiques. Cette technique a été choisie pour cette étude vue son importance pour la détermination des propriétés électroniques et optoélectroniques des nouveaux matériaux fonctionnels.

En parallèle, une modélisation de chaque structure moléculaire étudiée a été réalisée en appliquant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les paramètres géométriques (distances interatomiques, angles de valence, angles dièdres) des structures moléculaires optimisées et ceux déterminés par la diffraction de rayons X sont en très bon accord.

L'étude spectroscopique a indiquée qu'une bonne corrélation a été observée en comparant les résultats des analyses physicochimiques expérimentales avec ceux de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces résultats sont représentés par les fréquences vibrationnelles de  $3N-6$  modes de vibration moléculaire, les déplacements chimiques des noyaux de carbone et des noyaux d'hydrogène calculés par la méthode GIAO ainsi que les

bandes d'absorption moléculaire déterminées par les spectres UV-Visible expérimentaux et théoriques obtenus par TD-DFT.

Les résultats satisfaisants obtenus par l'analyse structurale et spectroscopique de nos deux composés nous ont poussé à déterminer leurs propriétés électroniques et optoélectroniques.

Le caractère électrophile ou nucléophile des sites réactifs moléculaires caractérisant ces deux matériaux thiazoliques (TH1 et TH2) a été estimé par :

- Les charges atomiques calculées par l'analyse de la population électronique (MPA et NPA). En fait, Les atomes de charges négatives représentent les sites réactifs de caractère électrophile tandis que les atomes de charges positives les plus importantes sont les sites réactifs de caractère nucléophile.
- Les indices de Fukui ou indices locaux de réactivité obtenus à partir du calcul de DFT indiquant les régions électrophiles et nucléophiles.
- Le potentiel électrostatique moléculaire dans lequel les régions électrophiles sont colorées en rouge et jaune tandis que les régions nucléophiles sont colorées en bleu.

Cette analyse computationnelle nous a permis de spécifier les groupements donneurs et accepteurs d'électron dans chaque structure moléculaire étudiée. Les résultats de la prédiction des sites réactifs moléculaires pour les deux composés sont compatibles avec ceux déterminés par diffraction de rayons X.

Le caractère semi-conducteur de nos matériaux thiazoliques a été mis en évidence par la conjugaison des liaisons chimiques dans les structures moléculaires étudiées. Ce caractère a été confirmé par le calcul théorique à l'aide de la DFT de quelques grandeurs physiques comme l'énergie de réorganisation, les énergies des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO), la densité d'état électronique, le gap énergétique...

La détermination de l'énergie de réorganisation a montré le type de transfert de charge le plus dominant dans les deux composés étudiés. D'après les résultats obtenus, il a été remarqué que le taux de transfert des trous est plus important que celui des électrons et par conséquent ces composés sont des matériaux à transfert de trou.

Ensuite, d'autres grandeurs énergétiques ont été calculées comme le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, le potentiel d'extraction des électrons ou des trous,

l'énergie de stabilisation des électrons ou des trous, l'électronégativité, le potentiel électronique, la dureté globale et la mollesse globale. Ces paramètres sont très importants pour identifier le comportement électronique des matériaux étudiés. Cependant, ils sont utilisés généralement dans les tests des performances des dispositifs électroniques et optoélectroniques par la simulation numérique.

Les représentations des orbitales moléculaires frontières de nos structures thiazoliques ont permis d'identifier les fragments moléculaires responsables du transfert de charge entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO) au sein de nos structures moléculaires. Le caractère semi-conducteur des composés TH1 et TH2 a été mis en évidence par la détermination de l'écart énergétique entre ces deux orbitales moléculaires. Les valeurs obtenues sont 3,58 eV pour le composé TH1 et 5,04 eV pour le composé TH2.

La localisation des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) ainsi que la détermination des valeurs des gaps énergétiques théoriques ont été confirmées à l'aide des spectres de densité d'état électronique. Ces derniers ont permis de calculer le pourcentage de la contribution de chaque fragment moléculaire dans le transfert de charge.

A l'aide des spectres UV-visible expérimentaux, les digrammes de Tauc ont été réalisés pour déterminer la nature de transfert des porteurs de charges (directe ou indirecte). La méthode de Tauc nous a aussi permis de spécifier la nature du gap énergétique caractérisant nos matériaux. Les résultats issus de cette méthode ont montré que les composés étudiés dans cette thèse sont caractérisés par deux gaps optiques de nature indirecte et les porteurs de charge dans ces matériaux sont transférés entre les orbitales moléculaires liantes et antiliantes de manière indirecte. Cette analyse nous a permis de dire que nos matériaux organiques peuvent être classés comme des semi-conducteurs organiques.

Le calcul des spectres de transmission de fluorescence a montré le pouvoir de luminescence des composés TH1 et TH2 et ce qui a permis de calculer la durée de vie radiative, le paramètre le plus important dans la conception des OLED.

A la fin de cette conclusion générale, nous pouvons noter que quelques différences ont été remarquées dans la comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques, ceci peut être expliqué par le fait que l'approche computationnelle a été effectuée sur une seule molécule considérée dans un état isolé contrairement à l'approche expérimentale où l'étude

est réalisée sur la phase condensée de nos matériaux. Malgré certaines différences observées, il est très évident que les calculs théoriques effectués ont permis d'appuyer les analyses expérimentales de nos matériaux et de nous aider à prédire quelques caractéristiques moléculaires utiles pour appréhender le comportement physicochimique de nos matériaux.

En perspectives et dans la continuité de ce travail de recherche, il est souhaitable d'élargir et de compléter ce travail par une analyse thermique pour déterminer le degré de stabilité de ces composés. L'étude physicochimique de nos matériaux thiazoliques de synthèse est considérée comme une étape préliminaire et principale pour prédire leurs propriétés et pour élaborer leurs fonctionnalités. Cette étape fournit des informations utiles pour des prochaines investigations sur l'activité et l'application des deux matériaux analysés (TH1 et TH2) et ouvre la voie à la conception de nouvelles structures moléculaires thiazoliques plus performantes. Pour cela, nous envisageons également d'exploiter à l'avenir les résultats issus de cette thèse dans l'étude et la réalisation des cellules photovoltaïques organiques.

# Résumé

---

## Résumé

La présente thèse porte sur la caractérisation physicochimique de deux nouveaux matériaux thiazoliques synthétisés, de formule chimique  $C_{21}H_{18}O_2N_2S_3$  et  $C_{13}H_{16}N_2O_1S_1$  et d'acronyme TH1 et TH2 respectivement, avec une emphase particulière sur leurs structures moléculaires et ses rôles importants dans la spécification de leurs propriétés intrinsèques qui servent à fonctionnaliser ces matériaux. Ceci consiste l'originalité de ce travail.

Ces deux matériaux organiques (TH1 et TH2) ont été caractérisés en utilisant deux approches complémentaires, l'approche expérimentale par des techniques d'analyse physicochimiques et l'approche théorique par les méthodes de la mécanique quantique. Tout d'abord, des calculs théoriques à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté sous le logiciel Gaussian 09, ont été effectués pour modéliser les systèmes moléculaires, composants nos matériaux thiazoliques. Par la suite, des analyses physicochimiques par la diffraction des rayons X sur poudres (DRXP) et des mesures spectroscopiques (IR, RMN, UV-Visible) sont réalisées afin d'identifier la structure ainsi que les propriétés de nos matériaux étudiés. D'un point de vue structurale, le composé TH1 cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace  $Pca2_1$  avec quatre molécules par maille cristalline, tandis que le composé TH2 cristallise dans le système tétragonal avec huit molécules par maille, arrangés selon le groupe d'espace  $I-4$ . La structure cristallographique de nos matériaux organiques a été déterminée par les méthodes directes et affinée par la méthode de Rietveld sous le logiciel EXPO 2014. La cohésion cristalline dans ces deux matériaux thiazoliques est assurée par un réseau de liaisons hydrogènes de type  $CH...S$  et  $CH...O$  dans le composé TH1 et de type  $CH...N$  et  $CH...O$  dans le composé TH2. Les résultats des paramètres géométriques (distances interatomiques, angles de valence, angles dièdre) obtenus par la résolution structurale à partir des données de la diffraction des rayons X sur poudre sont compatibles avec les résultats générés par l'optimisation moléculaire sous la méthode DFT et la fonctionnelle B3LYP en utilisant la base 6-31G (d, p) pour la structure moléculaire TH1 et la base 6-311G (d, p) pour la structure TH2. Les deux structures moléculaires obtenus par la diffraction des rayons X ont été confirmées par des mesures spectroscopiques : IR, RMN, UV-Visible. Ces techniques d'analyse spectroscopiques sont aussi réalisées théoriquement en utilisant la même procédure du calcul effectuée durant l'optimisation moléculaire. Un bon accord est aussi été trouvé entre les résultats expérimentaux des analyses spectroscopiques avec ceux qui sont calculés par la DFT. Ceci nous a poussé à déterminer les propriétés électroniques et optoélectroniques des systèmes moléculaires étudiés.

# *Abstract*

---

## *Abstract*

The present thesis deals with the physicochemical characterization of two new synthesized thiazolic materials with chemical formula  $C_{21}H_{18}O_2N_2S_3$  and  $C_{13}H_{16}N_2O_1S_1$  and acronym TH1 and TH2, respectively, with a particular emphasis on their molecular structures and its important roles in the specification of their intrinsic properties which serve to functionalize these materials. This consists the originality of this work.

These two organic materials were characterized using two complementary approaches, the experimental approach using physicochemical analysis methods and the theoretical approach using quantum mechanics methods. First, the theoretical calculations using the density functional theory (DFT), implemented in the Gaussian 09 software, are performed to model the molecular systems, components our thiazolic materials. Subsequently, the physicochemical analysis consists of the powder X-ray diffraction (PXRD) and spectroscopic measurements (IR, NMR, UV-Visible) are carried out in order to identify the structure as well as the properties of our studied materials. From a structural point of view, the TH1 compound crystallizes in the orthorhombic system, the space group  $Pca2_1$ , with four molecules per unit cell, whereas the TH2 compound crystallizes in the tetragonal system with eight molecules per unit cell, arranged according to the space group  $I-4$ . The crystallographic structure of our organic materials was determined by direct methods and refined by the Rietveld method under the EXPO 2014 software. The crystalline cohesion in these two thiazolic materials is ensured by a network of hydrogen bonds of the type  $CH \dots S$  and  $CH \dots O$  in the compound TH1 and of the type  $CH \dots N$  and  $CH \dots O$  in the compound TH2. The results of the geometric parameters (interatomic distances, valence angles dihedral angles) obtained by the structural resolution from the X-ray powder diffraction data are compatible with the results generated by the molecular optimization under the DFT method and the functional B3LYP using the 6-31G (d, p) basis set for the TH1 molecular structure and the 6-311G (d, p) basis set for structure TH2. The two molecular structures obtained by X-ray diffraction were confirmed by spectroscopic measurements: IR, NMR, UV-Visible. These spectroscopic analysis techniques are also made theoretically using the same calculation procedure performed during molecular optimization. A good agreement has also been found between the experimental results of the spectroscopic analysis and those calculated by the DFT. This prompted us to determine the electronic and optoelectronic properties of the molecular systems studied.

---

## ملخص

تتعلق الأطروحة الحالية بالتوصيف الفيزيوكيميائي لاثنتين من المواد الثيازولية الجديدة المصنعة، ذات الصيغة الكيميائية  $C_{21}H_{18}O_2N_2S_3$  و  $C_{13}H_{16}N_2O_1S_1$  والمختصر TH1 و TH2 على الترتيب، مع التركيز بوجه خاص على بنيتها الجزيئية وادوارها المهمة في تحديد خواصها الذاتية التي تستخدم لتفعيل هذه المواد. هذا ما يمثل اصالة هذا العمل.

تتناول هذه الأطروحة توصيف هذه المواد العضوية من خلال نمحين متكاملين، النهج التجريبي عن طريق تقنيات التحليل الفيزيوكيميائي والنهج النظري بواسطة استعمال طرق ميكانيك الكم. في البداية، اجريت حسابات نظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، المطبقة في البرنامج Gaussian 09، من اجل نمذجة الأنظمة الجزيئية المكونة لموادنا الثيازولية. وبعد ذلك، أُنجزت تحاليل فيزيوكيميائية المتكونة من حيود الاشعة السينية على مسحوق والقياسات الطيفية (الاشعة تحت الحمراء. الرنين المغناطيسي النووي. الاشعة المرئية وفوق البنفسجية) لتحديد بنية وخصائص موادنا المدروسة. من الناحية البنوية، يتبلور المركب TH1 طبقا للنظام المعيني القائم ذو الزمرة الفراغية  $Pca2_1$  بأربع جزيئات في وحدة الخلية البلورية، بينما يتبلور المركب TH2 ضمن النظام الرباعي بثمانى جزيئات في وحدة الخلية، منتظمة وفقا للزمرة الفراغية I-4. تم تحديد البنية البلورية لموادنا العضوية بواسطة الطرق المباشرة وعدلت بطريقة ريدفرد من خلال البرنامج EXPO 2014. توفر التماسك البلوري في كلتا المادتين الثيازوليتين عن طريق شبكة من الروابط الهيدروجينية من النوع  $CH...S$  و  $CH...O$  في المركب TH1 ومن النوع  $CH...N$  و  $CH...O$  في المركب TH2. تتوافق نتائج المعايير الهندسية (المسافات بين الدرات، زوايا التكافؤ، زوايا الالتواء) التي تم الحصول عليها عن طريق الحل البنوي استنادا الى بيانات حيود الاشعة السينية على مسحوق مع النتائج الناتجة عن التحسين الجزيئي من خلال طريقة DFT و التابعي B3LYP باستعمال القاعدة 6-31G (d, p) للبنية الجزيئية TH1 و القاعدة 6-311G (d, p) للبنية الجزيئية TH2. كلتا البنيتان الجزيئيتان التي تم الحصول عليهما بواسطة حيود الاشعة السينية تم تأكيدهما عن طريق القياسات الطيفية: الاشعة تحت الحمراء. الرنين المغناطيسي النووي. الاشعة المرئية وفوق البنفسجية. هذه التقنيات التحليلية الطيفية اجريت كذلك نظريا باستعمال نفس طريقة الحساب التي نفذت اثناء التحسين الجزيئي. اتفاق جيد وجد أيضا بين النتائج التجريبية للتحليلات الطيفية مع تلك التي حسبت بواسطة DFT. هذا ما دفعنا الى تحديد الخصائص الالكترونية والبصرية الالكترونية للأنظمة الجزيئية المدروسة.

# *Communications et publications*

---

## **1. Publication**

**N. BELKAFOUF**, F. TRIKI-BAARA, A. ALTOMARE, R. RIZZI, A. CHOUAIIH, A. DJAFRI, F. HAMZAOU, Synthesis, PXRD structural determination, Hirshfeld surface analysis and DFT/TD-DFT investigation of 3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino) thiazolidin-4-one, Journal of Molecular Structure 1189 (2019) 8-20.

## **2. Communications**

### **Conférences Internationales :**

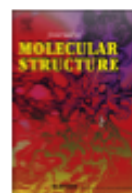
- **N. BELKAFOUF**, K. TOUBAL, A. CHOUAIIH, F. HAMZAOU, Synthèse et caractérisation d'un nouveau semi-conducteur organique, International symposium on materials chemistry- 19-21 Mars **2018**, Boumerdes, Algeria.
- **N. BELKAFOUF**, K. TOUBAL, A. CHOUAIIH, F. HAMZAOU, Experimental and theoretical investigations of a novel organic photovoltaic compound, International solid-state chemistry conference, 17-20 Décembre **2017**, Skanes Monastir, Tunisia.

### **Conférences nationales :**

- **N. BELKAFOUF**, K. TOUBAL, A. CHOUAIIH, F. HAMZAOU, Chemical synthesis crystal structure and DFT calculations of a new organic compound, 6<sup>-ème</sup> journée de la recherche doctorale, 26 Avril **2018**, Mostaganem, Algérie.
- **N. BELKAFOUF**, A. CHOUAIIH, F. HAMZAOU, Propriétés structurales et électroniques d'un nouveau matériau photovoltaïque organique, Séminaire national sur la chimie des matériaux, 24-25 Avril **2017**, Boumerdès, Algérie.
- **N. BELKAFOUF**, A. CHOUAIIH, F. HAMZAOU, Etude structurale d'un nouveau matériau fonctionnel, 5<sup>-ème</sup> journée de la recherche doctorale, 20 Avril **2017**, Mostaganem, Algérie.
- **N. BELKAFOUF**, A. CHOUAIIH, F. HAMZAOU, détermination des propriétés structurales d'un nouveau matériau organique, 2<sup>-ème</sup> journée de chimie théorique et computationnelle, 28-30 Mars **2017**, Tizi- Ouzou, Algérie.

### **Workshop :**

- **N. BELKAFOUF**, K. TOUBAL, N. BOUKABCHA, Y. MEGROUSS, A. CHOUAIIH, F. HAMZAOU, Propriétés structurales, optiques et électroniques d'un nouveau matériau organique synthétique, International Workshop on Applied Chemistry, 12-14 Décembre **2018**, Chlef Algeria.
  - **N. BELKAFOUF**, Advanced methods in Rietveld refinement, 27-29 Mars **2017**, Workshop Rietveld-Nabeul, Tunisie.
-



# Synthesis, PXRD structural determination, Hirshfeld surface analysis and DFT/TD-DFT investigation of 3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino)thiazolidin-4-one



Nour El Houda Belkafouf <sup>a</sup>, Fayssal Triki Baara <sup>b</sup>, Angela Altomare <sup>c</sup>, Rosanna Rizzi <sup>c</sup>, Abdelkader Chouaih <sup>a,\*</sup>, Ayada Djafri <sup>b</sup>, Fodil Hamzaoui <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Technology and Solid Properties, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, BP 227, Mostaganem, 27000, Algeria

<sup>b</sup> Laboratory of Applied Organic Synthesis (LSOA), Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Oran-1 Ahmed Ben Bella, 31000, Oran, Algeria

<sup>c</sup> CNR-IC Institute of Crystallography, Via G. Amendola 122/D, 70126, Bari, Italy

<sup>d</sup> UFFM Académie de Montpellier, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 15 December 2018

Received in revised form

3 April 2019

Accepted 5 April 2019

Available online 6 April 2019

### Keywords:

Powder X-ray diffraction

FT-IR

UV–Visible

Tauc plot

Thiazolidinones

## ABSTRACT

The title compound, 3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino)thiazolidin-4-one (C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S), was synthesized and structurally studied by IR and (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) NMR spectroscopy. The crystal structure of the title compound was investigated using powder X-ray diffraction (PXRD) data via Direct Methods and refined by the Rietveld method. The compound crystallizes in the tetragonal system, space group *I*-4 with cell constants: *a* = 16.99742(15) Å, *b* = 16.99742(15) Å, *c* = 9.2663(2) Å, *V* = 2677.15(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8. The molecular geometry was optimized using the density functional theory (DFT/B3LYP) method with the 6-311 G(d,p) basis set and compared to the experimental data. The experimental and theoretical structures are found to be consistent. The molecular packing of the title compound exhibits C–H···O and O–H···N hydrogen bonds forming supramolecular network. The details of the intermolecular interactions were studied through the Hirshfeld surface map and two-dimensional fingerprint plot. Detailed vibrational assignments and NMR chemical shifts were explored by DFT computation, showing good agreement with the experimental results. All the vibrational modes were assigned using the potential energy distribution (PED). UV–Visible spectrum in chloroform solvent was analyzed and electronic transitions involved in the title compound were predicted using the TD-DFT method. The direct and indirect band gaps were estimated using Tauc Plots via UV–Vis spectroscopy. Furthermore, the values of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy were calculated by the DFT method and their distribution was confirmed by the determination of DOS spectra. The global reactivity descriptors and the Fukui functions were evaluated. Mulliken population analysis and natural bond orbital (NBO) theory were used to compute atomic charges and the outcomes are consistent with the MEP map distribution.

© 2019 Published by Elsevier B.V.

## 1. Introduction

Organic heterocyclic compounds containing five-membered heterocycles with two heteroatoms, especially thiazole moieties, have been commonly used as biologically active materials [1]. Among them, thiazolidinones represent an important class of five-membered heterocycles, well known for their multiple applications which have motivated their extensive study especially in the

biological field [2]. Thiazolidinone derivatives are also known to exhibit other interesting physicochemical properties such as optoelectronic and photovoltaic [3,4]. In addition, thiazole based ligands associated to transition metal are used in designing of coordination chemistry compounds [5]. The development of new organic compounds with good activity is one of the major challenges in organic synthesis. Recently, many studies have been widely reported about thiazolidinones related compounds, using both X-ray diffraction and quantum chemical calculations [6–10]. In this context, we have recently published the synthesis of a thiazolidinone derivative and its structural determination [11].

\* Corresponding author.

E-mail address: [achouaih@gmail.com](mailto:achouaih@gmail.com) (A. Chouaih).