



UNIVERSITE
ABDELHAMID IBN BADIS
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE : D/2017

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en Sciences

En

Sciences des matériaux

Par

M^{elle} Nawel Khelloul

Etude structurale et vibrationnelle du composé thiazolique $C_{18}H_{14}O_2S_2NCl$

Soutenue le : 02/07/2017 à 10h :00

Devant la commission d'examen :

Mr. A. Iddou	Président	Professeur à l'Université de Mostaganem
Mr. R. Marouf	Examinateur	Professeur à l'Université de Mascara
M^{me}. M. Drissi	Examinatrice	Maitre de conférences A à l'Université de Tiaret
Mr. A. Chouaih	Directeur de thèse	Professeur à l'université de Mostaganem
M^{me}. N. Benhalima	Co-directrice de thèse	Maitre de conférences B à l'Université de Saida
Mr. F. Hamzaoui	invité	Professeur à l'Université de Mostaganem

À Ma mère,

Mes sœurs et mes frères

Mes nièces et mes neveux

A tout mes amies

A tous ceux qui ont contribué un jour à mon éducation

et formation de chimiste,

Je dédie ce travail.

REMERCIEMENT

*Cette thèse de doctorat a été réalisée au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés du solide (LTPS) de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon directeur de thèse, **Monsieur le Professeur Abdelkader Chouaih**, qui a dirigé cette thèse. Tout au long de ce travail de recherche, il m'a apporté des conseils, sa disponibilité, son expérience et son un grand soutien dans les moments difficiles.*

*Un grand remerciement à **Madame Nadia Benhalima**, maitre de conférences B à l'université de Saida pour son encadrement scientifique, sa grande disponibilité, pour ses conseils et son optimisme. Je n'oublie pas non plus son soutien et ses encouragements dans les moments difficiles.*

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail:

*Je tiens à adresser ma reconnaissance à **Monsieur Abdelkader Iddou**, Professeur à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à **Madame Mokhtaria Drissi**, Maitre de conférences A à l'Université de Tiaret, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail*

*Je remercie chaleureusement **Monsieur Fodil Hamzaoui**, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.*

*Mes remerciements à **Monsieur Reda Marouf**, Professeur à l'Université de Mascara d'avoir accepté de participer à cette thèse comme examinateur.*

Je remercie également tous les membres du laboratoire LTPS pour l'atmosphère agréable et pour les nombreuses discussions scientifiques. Je n'oublie pas tous les doctorants pour toutes les heures passées ensemble.

Table des matières

Introduction générale	01
Chapitre I : Méthodes de Calculs Théorique	
I.1. Introduction	05
I.2. Méthodes ab initio	05
I.2.1. Equation de Schrödinger	05
I.2.2. Approximation orbitalaire	07
I.2.3. Méthode Hartree-Fock	09
I.2.4. Approximation (LCAO) et les équations de Hartree-Fock Roothaan	11
I.3. Bases Atomiques	12
I.3.1. Orbitales de type Slater (STO)	13
I.3.2. Orbitales de type Gaussiennes (GTO)	13
I.3.3. Bases contractées	13
I.4. Méthodes post-Hartree-Fock	14
I.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	15
I.5.1. Principes	15
I.5.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	16
I.5.3. Premier théorème H-K	16
I.5.4. Second théorème H-K	17
I.5.5. Méthode de Kohn-Sham	17
I.5.6. Approximation de la densité locale	18
I.5.7. Approximation du gradient généralisé	19
I.5.8. Fonctionnelles hybrides	19
I.5.9. Succès et limites de la DFT	20
Bibliographie	21
Chapitre II : Notions théoriques sur la détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X	
II.1. Introduction	23
II.2. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X	23
II.3. Loi de Bragg	24
II.4. Intensité diffractée	25
II.5. Mesures des intensités	26
II.5.1. Dispositif expérimental	26
II.5.2. La géométrie de diffraction	26
II.5.3. Choix d'un monocristal	27
II.5.4. Stockage des résultats de la collecte des données	27
II.5.5. La détermination de la maille	28
II.5.6. Matrice d'orientation	28
II.6. Détermination de structure	30
II.6.1. Traitement des données cristallographiques	31
II.6.2. Correction des intensités	31
II.6.2.1. Correction de Lorentz-Polarisation	31
II.6.2.2. Correction de température	32
II.6.2.3. Correction d'absorption	33
II.6.2.4. Corrections d'extinction	34
II.7. Facteur de structure	35
II.8. Facteur de diffusion	37
II.9. Résolution structurale	38

II.9.1. La détermination des structures par la méthode de l'atome lourd et les méthodes directes	38
II.9.2. Méthode des moindres carrés	40
II.10. Affinement de la structure	41
II.10.1. Facteurs de fiabilité	41
II.10.2. L'estimation du facteur de variance de Goodness (GooF)	41
II.10.3. Synthèse de Fourier	42
Bibliographie	43
Chapitre III : Détermination de la Structure et propriétés physico-chimiques du composé $C_{18}H_{14}ClNO_2S_2$	
III.1. Introduction	45
III.2. Le noyau thiazolique	45
III.2.1 Les thioxothiazolidin-4-one	46
III.3. Détermination de la structure par diffraction X	46
III.3.1. Enregistrement des intensités diffractées	46
III.3.2. Résolution de structure	46
III.3.2.1. Paramètres de maille et groupe d'espace	47
III.3.2.2. Principe de résolution de structure	48
III.3.3. Affinement de structure	49
III.3.3.1. Stratégie d'affinement	49
III.4. Détermination de la structure par calcul théorique	53
III.5. Analyse Structurale du composé CBBTZ	54
III.5.1. Longueurs des liaisons chimiques	54
III.5.1.1. Description de la structure	56
III.5.2. Angles de valence	57
III.5.3. Angles de torsion	60
III.5.4. Empilement moléculaire cristallin	63
III.6. Effets de la fonctionnelle sur les paramètres géométriques de la molécule CBBTZ	63
III.7. Influence du solvant sur les paramètres géométriques de la molécule CBBTZ	67
III.8. Liaisons hydrogène	71
III.8.1. Historique de la liaison hydrogène	71
III.8.2. Définition de la liaison hydrogène	71
III.8.3. Différents type de liaisons hydrogène	72
III.8.4. Classes de la liaison hydrogène	73
III.8.5. Liaisons hydrogène de CBBTZ	73
III.9. Analyse des interactions intermoléculaires par la surface Hirshfeld	75
III.9.1. Introduction	75
III.9.2. Fondement	75
III.9.3. Propriétés des surfaces d_e et d_i	75
III.9.4. Propriétés des surfaces d_{norm}	76
III.9.5. Les empreintes 2D des surfaces d'Hirshfeld	76
III.10. Analyse des interactions moléculaires par la surface Hirshfeld de la molécule étudié	78
III.10.1. Contact de type H...H	79
III.10.2. Contacts de type C...H/H...C	80
III.10.3. Contacts de type O...H/H...O	80
III.10.4. Contact de type Cl...H/H...Cl	80
III.10.5. Contact de type S...H	80
Bibliographie	83
Chapitre IV : Analyse vibrationnelle de la molécule CBBTZ	
IV.1. Introduction	86

IV.2. Modes de vibrations moléculaires	86
IV.2. 1. Élongation	87
IV.2. 2. Déformation dans et hors du plan	87
IV.3. Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration	88
IV.4. Quelques vibrations caractéristiques d'élongation	89
IV.4.1. Vibrations d'élongation de liaison C-H ($\nu_{(C-H)}$)	89
IV.4.2. Vibrations d'élongation de liaison O-H ($\nu_{(O-H)}$)	89
IV.4.3. Vibrations d'élongation de liaison C=O ($\nu_{(C=O)}$)	90
IV.4.4. Vibrations d'élongation de liaison C=C ($\nu_{(C=C)}$)	90
IV.4.5. vibrations de déformation	90
IV.5. Etude des propriétés vibrationnelles	90
IV.5.1. Vibrations de liaison Car-H du cycle aromatique	91
IV.5.2. Mode de vibration C=C et C-C	91
IV.5.3. Vibration de liaison du groupement CH ₃ et CH ₂	92
IV.5.4. Vibration du groupement carboxyle C=O	92
IV.5.5. Vibration de la liaison C-Cl	93
IV.5.6. Vibration de la liaison C-N	93
IV.5.7. Vibration de la liaison C-S et C=S	93
Bibliographie	99
Chapitre V : Propriétés électroniques et optiques moléculaires du CBBTZ	
V.1. Introduction	101
V.2. Propriétés électroniques moléculaires	101
V.2.1. Energies des orbitales moléculaires et transfert de charge	101
V.2.3. Potentiel électrostatique	104
V.3. Charges de Mulliken et orbitales naturelles de liaisons (NBO)	105
V.4. Etude des propriétés optiques non linéaires de CBBTZ	110
V.4.1. Effet de la méthode de calcul sur les propriétés optiques non linéaires	111
V.4.2. Effet de la fonctionnelle sur les propriétés optiques non linéaires	113
V.4.3. Effet du solvant sur les propriétés optiques non linéaires	114
Bibliographie	115
Conclusion générale et perspectives	116

LISTE DES FIGURES

Figure. II.1. Loi de Bragg, réflexion par les plans réticulaires	24
Figure. II.2. Représentation et géométrie du diffractomètre automatique à 4-cercles	27
Figure. II.3. Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion	29
Figure. II.4. Trièdre attaché au cristal	29
Figure. II.5. Trajet des rayons X dans le cristal	33
Figure. II.6. Représentation du facteur de structure dans le plan complexe, somme des contributions de chacun des atomes.	36
Figure. II.7. Facteurs de diffusion atomique pour quelques atomes (normalisés par rapport au nombre total d'électrons).	37
Figure. III.1. le noyau thiazolique.	45
Figure. III.2. Formule développée de la molécule CBBTZ	47
Figure. III.3. Structure de la molécule CBBTZ après résolution.	48
Figure. III.4. Structure de la molécule après introduction des atomes d'hydrogène.	53
Figure. III.5. Structure de la molécule obtenue au niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G**.	54
Figure. III.6. Représentation des distances interatomiques	55
Figure. III.7. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) d' CBBTZ au niveau DFT/6-31G**	56
Figure. III.8. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) d' CBBTZ au niveau HF/6-31G**	56
Figure. III.9. Représentation des angles de valence	58
Figure. III.10. Valeurs des angles (°) de CBBTZ au niveau DFT/6-31G**	60
Figure. III.11. Valeurs des angles (°) de CBBTZ au niveau HF/6-31G**	60
Figure. III.12. Schéma descriptif d'un angle de torsion	60
Figure III.13. Superposition entre la structure calculée (ligne continue) et la structure obtenue par DRX (ligne discontinue).	62
Figure.III.14. Structure moléculaire avec numérotation des atomes.	62
Figure III.15. Empilement cristallin du composé CBBTZ	63
Figure III.16. Représentation schématique de la liaison hydrogène	72
Figure III.17. Liaisons intra et intermoléculaires présentes dans le cristal CBBTZ	74
Figure III.18. Représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld.	77
Figure III.19. Empreintes digitales des interactions intermoléculaires observées dans le composé	78
Figure III.20. Différent types de la surface Hirshfeld du composé CBBTZ à l'état solide a) surface d'Hirshfeld d_{norm} , b) surface d'Hirshfeld (d_e), c) surface curvatures, d) shape index, e) surface d'Hirshfeld (d_i).	79
Figure III.21. Contacts des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques. H–H, C–H /H–C, H–S /S–H, O–H /H–O et H–Cl /Cl–H.	81
Figure III.22. Empreintes digitales avec pourcentages de contribution, à la SH globale autour du composé (CBBTZ), des différents contacts interatomiques présents.	82

LISTE DES FIGURES

Figure. IV.1 Modes propres de vibration moléculaire des molécules a) H ₂ O et b) CH ₂	87
Figure. IV.2. Spectre IR expérimental et théorique (le noir obtenu par HF et le rouge avec la DFT).	94
Figure. IV.3. Quelques modes de vibration dans la molécule CBBTZ	98
Figure. V.1. Orientation de moment dipolaire	103
Figure. V.2. Orbitales moléculaires de la molécule CBBTZ.	104
Figure. V.3. Potentiel électrostatique de la molécule CBBTZ calculé avec B3LYP/6-31G**	105
Figure. V.4. Charges des atomes de la molécule obtenues par différents niveaux de calcul.	109

LISTE DES TABLEAUX

Tableau. III.1. Enregistrement des données	46
Tableau. III.2. Coordonnées atomique fractionnaires et paramètres de déplacement atomique	51
Tableau. III.3. paramètres d'agitation thermique anisotrope en (Å^2)	52
Tableau. III.4. Positions des atomes hydrogène.	52
Tableau. III.5. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) d'CBBTZ obtenues par DRX, HF, DFT, $Acc = \frac{Val_{exp} - Val_{thé}}{Val_{exp}} * 100$	55
Tableau. III.6. Valeurs des Angles de valence en ($^\circ$) d'ARNO obtenus par DRX, HF et DFT.	59
Tableau. III.7. Valeurs des Angles de torsion à partir de deux méthodes DFT /B3LYP et HF avec 6-31G**.	61
Tableau. III.8. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) de CBBTZ obtenues par DRX, et des différentes fonctionnelles	64
Tableau. III.9. Valeurs des angles de valence obtenues par DRX et calculées par DFT avec des différentes fonctionnelles	65
Tableau. III.10. Valeurs des angles de torsion obtenues par DRX et calculées par DFT avec des différentes fonctionnelles	66
Tableau. III.11. Valeurs des longueurs des liaisons obtenues par DRX et B3LYP sans et avec solvant.	68
Tableau. III.12. Valeurs des angles de liaison obtenue par DRX et B3LYP utilisant le solvant : Eau, DMSO, Ethanol et à l'état gaz	69
Tableau. III.13. Valeurs des angles de torsion obtenue par DRX et B3LYP utilisant le solvant : Eau, DMSO, Ethanol et à l'état gaz.	70
Tableau. III.14. Liaisons hydrogènes observées dans le composé (CBBTZ).	74
Tableau. IV 1. Les fréquences calculées avec la méthode DFT des modes normaux IR et la nature de mouvement des 108 modes de la molécule ainsi que les fréquences expérimentales	95
Tableau. V.1. Energie de gap (ΔE), potentiel d'ionisation(IP), affinité électronique(EA), indice d'électrophile(ω), potentiel chimique (μ), électronégativité (χ) et la dureté (η)de la molécule CBBTZ calculés par HF et B3LYP au niveau 6-31G**.	102
Tableau. V.2. Effet de fonctionnelle sur les charges atomiques de la molécule CBBTZ	107
Tableau. V.3. Effet de solvants sur les charges atomiques de la molécule CBBTZ	108
Tableau. V.4. Analyse de la théorie des perturbations du second ordre de la matrice Fock en NBO pour le CBBTZ.	110
Tableau. V.5. Propriétés optiques non linéaires de la molécule CBBTZ.	112
Tableau. V.6. Propriétés optiquement non linéaires avec différente fonctionnelle	113
Tableau. V.7. Valeurs de μ , α , β da la molécule obtenues par DFT/B3LYP avec différents solvants.	114

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Publication:

Nawel Khelloul, Khaled Toubal, Nadia Benhalima, Rachida Rahmani, Abdelkader Chouaih, Ayada Djafri, and Fodil 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 » *journal Acta Chim. Slov*, Volume 63, pp 619–626, **2016**

Communications Internationales:

- ♣ **Nawel Khelloul**, Nadia Benhalima, Abdelkader Chouaih, Fodil Hamzaoui «Synthesis and Structural Determination of new Organic Compound for Solar Cell Application» XIème Colloque Rayons X et Matière, Grenoble, 1-4 décembre **2015**
- ♣ **Nawel Khelloul**, Nadia Benhalima, Abdelkader Chouaih, Fodil Hamzaoui « Electrostatic Properties Study Of Monomeric And Dimeric Of 2-Chloro-N-(2 Methylphenyl) Benzamide Compound ».congrès de l'association française de cristallographie, Marseille, 4-7 Juillet **2016**.
- ♣ **Nawel Khelloul**, Nadia Benhalima, Abdelkader Chouaih, Fodil Hamzaoui «Spectroscopic Studies, HOMO–LUMO and NBO Calculations On Monomer And Dimer Of N,N-Diethyl-4-[(E)-(Pyridin-3 Yl)Diazenyl]Aniline Compound » premier Clloque Maghrébin sur la chimie des Hétérocycles CMCH, Tunisie 16-17 Mai **2017**

Communications nationales

- ♣ **N. Khelloul**, N. Benhalima, Y Megrouss, A. Chouaih, F. Hamzaoui «Structural, Vibrationnal and Electrostatic Calculations on Organic Compounds» 3^{ème} journée scientifique des doctorants, faculté des sciences et de la technologie, université de Mostaganem, 19 Mai **2014**.
- ♣ **N. Khelloul**, N. Benhalima, R.Rahmani, A. Chouaih et F. Hamzaoui «Caractérisation expérimentale et théorique de la N, N-Diethyl-4-[(E)-(pyridin-3-yl) diazenyl] aniline» 4^{ème} journée scientifique des doctorants, faculté des sciences et de la technologie, université de Mostaganem, 19 Avril **2015**.
- ♣ **N.Khelloul**, N.Benhalima, R.Rahmani, A.Chouaih et F. Hamzaoui « Structure Moleculaire, Vibrationnelles Spectroscopique et HOMO –LUMO Etudie de La N, N Diethyl-4-[(E)-(Pyridin-3-yl) Diazenyl] Aniline Utilisant DFT Calculs Théoriques» 5^{ème} journée scientifique des doctorants, faculté des sciences et de la technologie, université de Mostaganem, 20 Avril **2017**

Introduction générale

Les composés hétérocycliques contenant des cycles à cinq atomes d'azote, de soufre et d'oxygène ont été étudiés depuis longtemps pour leurs propriétés importantes. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été effectuées pour déterminer la configuration moléculaire absolue des composés organiques contenant des dérivés hétérocycliques à cinq atomes [1-3]. de soufre, azote et carbone.

Ces dernières années, les thiazoles ont fait l'objet de plusieurs études de recherche pour leurs potentielles applications dans les domaines de l'optoélectronique et biologique. Le cycle thiazole depuis sa découverte en 1887 par Hantzsch continue à ce jour d'occuper une place importante dans la chimie des hétérocycles. Ce cycle ne cesse de livrer de secrets du point de vue synthèse et application dans le domaine pharmaceutique et industriel [4-7]. Les Thiazolydène et les Thiazolidinones qui présentent une forte activité biologique et servant dans le traitement de nombreuses maladies (antibactérienne, antivirale, antidiabétique, anti H.I.V, antifongique) [8-12].

Nous présentons dans cette thèse une étude comparative portant sur la géométrie moléculaire d'un composé hétérocyclique appartenant à la famille des thiazoles de formule chimique $C_{18}H_{14}ClNO_2S_2$ connu sous l'acronyme CBBTZ, le (Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one. Cette étude confronte d'une part les résultats de la détermination de la structure cristalline obtenus par diffraction des rayons X réalisée à 295 K et ceux obtenus de l'autre part par les calculs théoriques de type ab initio.

L'analyse structurale réalisée dans notre travail donne dans le détail les résultats théoriques de l'optimisation moléculaire obtenue à partir des méthodes d'Hartree Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ceux déduits de l'investigation cristallographique.

Pour compléter cette analyse structurale nous avons également fait appel à la spectroscopie Infra Rouge pour identifier les différents modes de vibrations des liaisons présentes dans la molécule. Le spectre expérimental a été à son tour comparé à celui obtenu par les calculs théoriques.

La structure cristalline du composé CBBTZ ($C_{18}H_{14}ClNO_2S_2$) à 295K a été obtenue à partir de l'exploitation d'un spectre de diffraction des rayons X d'un monocristal synthétisé et cristallisé au niveau du Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) de l'Université d'Oran. La structure tridimensionnelle a été résolue en utilisant le programme SHELX-S et

les affinements quant à eux ont été effectués à l'aide du logiciel SHELX-L. Cependant, les calculs théoriques de l'optimisation géométrique sont obtenus grâce au package GAUSSIAN09.

Etant donné l'importance de ces systèmes moléculaires et de leurs diverses applications, nous souhaitons contribuer à une étude structurale détaillée de ces composés qui en direct lien avec leurs fonctionnalité. En effet, la connaissance des sites actifs de la molécule peut sans aucun doute apporter de précieuses informations aux collègues chimistes travaillant dans le domaine de la synthèse des ces composés.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres principaux. Outre une introduction générale, un rappel bibliographique des différentes méthodes utilisées en chimie quantique moderne y compris celle relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT/B3LYP) [13-14], la méthode Hartree-Fock HF[15], les méthodes post-Hartree-Fock, les méthodes semi-empiriques et une description des bases d'orbitales atomiques font l'objet du premier chapitre.

Le deuxième chapitre est essentiellement constitué d'un travail bibliographique relatif à certains travaux concernant la détermination de structures à partir des données de diffraction des rayons X indispensables à la compréhension de ce travail.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté la résolution et l'affinement de la structure cristalline du composé étudié. Après cette étape nous avons effectué une étude théorique des paramètres géométriques tels que les longueurs des liaisons, les angles de valence et les angles de torsion avec deux méthodes de la chimie quantique HF et DFT en utilisant la base 6-31G dp. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux obtenus à partir des données de diffraction des rayons X.

Selon les résultats obtenus nous avons remarqué que B3LYP donne des valeur proche aux valeurs expérimentales donc nous avons effectué des calculs théoriques de conformation moléculaire en utilisant les méthodes de chimie quantique basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec des fonctionnelles de corrélation et d'échange pour la B3LYP, B3WP91, MPW1PW91 et HSEH1PBE pour la base (6-31G**), Et puis nous présentons une étude comparative de géométries moléculaires calculées par la mécanique quantique (DFT) avec celles établies par la (DRX). Ainsi, les calculs théoriques ont été effectués en utilisant les solvants suivants : eau, DMSO, éthanol et à l'état gaz (sans solvant).

Nous citons une étude détaillée des liaisons hydrogènes et l'analyse des interactions moléculaires. Toutes les interactions intermoléculaires présentes dans le composé ont été élucidées et étudiées en établissant des surfaces d'Hirshfeld autour du composé étudié.

Dans le quatrième chapitre de ce travail, nous donnons une étude comparative entre les résultats expérimentaux de la spectroscopie infrarouge et des calculs théoriques des modes normaux de vibrations à partir de la DFT et HF.

Dans le dernier chapitre, nous présenterons successivement :

- Une étude des propriétés électroniques telles que le moment dipolaire, le gap énergétique comparé à celui trouvé expérimentalement, le potentiel électrostatique et toutes les charges de la molécule telle que les charges de Mulliken, les charges NBO et les charges de potentiel électrostatique. Aussi, nous avons étudié les propriétés optiques non linéaires (polarisabilité α et hyperpolarizabilité β).
- Une étude de l'effet de la méthode, la fonctionnelle et l'effet du solvant sur les propriétés optiques non linéaires et les propriétés électroniques.

Enfin nous clôturons ce travail par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données.

Bibliographie

- [1] N. Benhalima, K. Toubal, A. Chouaih, G. Chita, S. Maggi, A. Djafri, F. Hamzaoui, *J. Chem. Crystallogr.* 41, 1729–1736 (2011).
- [2] N. Özdemir, M. Dinçer, A. Çukurovalý, *J. Mol. Model.* 16, 291–302 (2010).
- [3] R. Anbazhagan, K. R. Sankaran, *J. Mol. Struct.* 1050,73–80 (2013).
- [4] L. Hui-ling, I .Li, T. Anthorsen; *Molécules.* 5:pp.1055-1061 (2000).
- [5] L.M. Martin, B.H. Hu, *Tetrahedron Letters.* 40:pp.7951-7953 (1999)
- [6] W. Zhang, H.M.Lui, Li C-B, W.Q.Zhang; *Acta Cryst.* E59:pp.26-27 (2003).
- [7] L. Gauzy, Merrer, Y.Le ,J-C Depezay.. ; *Tetrahedron Letters.*pp.3705-3708 (1999).
- [8] V.S .Misra, A .J. Saxena, *Indian. chem. Soc.*23 (1970).
- [9] K.A. El Rashood, Said M. Bayomi; *Sulfur.* 13,4, 151 (1991).
- [10] B.C. Dash, G.N. Mahapatra, *J. Proc. Ins. chemist India.*34. 178 (1967).
- [11] H. ripathy, M. K.Das, B. Sahu,G.N. Mahapatra.*J Indian;Chem. Soc.*50, 417 (1973).
- [12] S.S. Kadam, K.R. Mahadik, K.G. Bothhara, *Princips of Medicinal Chemistry,* v25 (1997).
- [13] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 107, 8554–8560 (1997).
- [14] G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* 99, 3093–3100 (1995).
- [15] H.D. Cohen, C. C. Roothaan, *J. Chem. Phys.*43, S34 (1965).

I.1. Introduction

La recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques sont aujourd'hui souvent associées à une étude par modélisation moléculaire. Au début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique lise en œuvre par Isaac Newton¹ ne permettent plus de décrire le comportement de petite particules [1], telles que les électrons, les noyaux... Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique elle permette de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Les méthodes de la modélisation moléculaire peuvent être rangées en trois catégories par ordres de précision décroissante [2] :

1. Les approches *ab initio*.
2. Les modèles empiriques.
3. Les modèles semi empirique.

Les méthodes de quantique basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger avec la détermination de l'énergie et des fonctions d'ondes du système étudié. Il existe plusieurs méthodes de résolution de celle-ci, mais toutes passent par diverses approximations. Ces différentes méthodes sont suffisamment développées dans la littérature, nous présenterons toutefois un bref aperçu sur leurs principes essentiels.

I.2. Méthodes *ab initio*

I.2.1. Equation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde c'est à dire distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une bien trajectoire.

a) Equation de Schrödinger

Schrödinger² a établi en 1927 une équation différentielle linéaire permettant d'identifier de manière générale la fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps t de la position \vec{r} d'une particule décrite par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ est déterminée par l'équation de Schrödinger [3]:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{I.1})$$

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système, défini par :

¹Isaac Newton (1642-1727) est un physicien, philosophe, astronome, et mathématicien anglais.

²Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887 –1961) est un physicien autrichien.

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}, t) \quad (\text{I.2})$$

Où :

- \hat{V} est l'énergie potentiel de la particule à la position \vec{r} et au temps t ;
- \hbar est la constante de Planck réduite ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$) ;
- ∇^2 est l'opérateur Laplacien, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

L'équation de Schrödinger stationnaire pour un système moléculaire à N électrons et M noyaux s'écrit alors :

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (\text{I.3})$$

Par la suite, les équations seront exprimées en unités atomiques (Hartree), et que par souci de clarté : $m_e = 1$, $\hbar = 1$, $a_0 = 1$, $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$. Par conséquent, \hat{H} peut se décomposer de la manière suivante :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^M \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{I.4})$$

Les deux premiers termes désignent respectivement l'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e et celle des noyaux (\hat{T}_n). Les trois termes suivants constituent la partie énergie potentielle de l'hamiltonien et représentent successivement l'interaction électrostatique attractive entre les noyaux et les électrons (\hat{V}_{ne}), les potentiels répulsifs dus aux interactions électron-électron (\hat{V}_{ee}) et noyau-noyau (\hat{V}_{nn}) [4].

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer entre autres :

- Structures et énergies moléculaires
- Energies et structures des états de transition
- Fréquences de vibration
- Spectres IR et Raman
- Propriétés thermochimiques
- Energies de liaison
- Chemins réactionnels
- Orbitales moléculaires
- Charges atomiques
- Moments multipolaires
- Déplacements chimiques RMN et susceptibilités magnétiques

- Affinités électroniques et potentiels d'ionisation
- Polarisabilités et hyperpolarisabilités
- Potentiels électrostatiques et densités électroniques
- etc.

b) Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Selon, Born³ et Oppenheimer⁴ (En 1927) et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents. En séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ .

L'équation (I.4) peut être simplifiée en exploitant le rapport de près de 1800 entre les masses des protons et des électrons. Les noyaux bougent beaucoup plus lentement que les électrons. Nous pouvons donc considérer, avec une bonne approximation, que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixes dans l'espace [5]. Ainsi, la fonction d'onde peut être écrite comme étant le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire selon :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.5})$$

L'hamiltonien décrit dans l'équation (4) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{I.6})$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec \hat{H}_e sont des fonctions d'onde électroniques Ψ_e et des énergies électroniques E_e . Comme pour l'hamiltonien, l'énergie totale du système va donc être la somme de l'énergie électronique avec énergie de répulsion nucléaire constant :

$$E_{tot} = E_e + E_n + V_{nn} \quad (\text{I.7})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables.

I.2.2. Approximation orbitale

La fonction d'onde électronique Ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre Ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système.

Si $2n$ est le nombre d'électrons ($2n$ est choisi par commodité), Ψ est une fonction à $(2n) * 3$ variables que l'on note communément $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$.

³Max Born (1882 - 1970) est un physicien allemand, devenue britannique. Il est lauréat de la moitié du prix Nobel de physique de 1954 pour ses travaux sur la théorie quantique.

⁴Julius Robert Oppenheimer (1904 - 1967) est un physicien américain., il est considéré comme le père de la bombe atomique américaine.

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [6], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1,2, \dots, 2n)$ en un produit de $2n$ fonctions monoélectronique de sorte que:

$$\Psi(1,2, \dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \phi_i(i) \quad (\text{I.8})$$

Où l'indice i désigne orbital i

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit donc être introduire, et celle-ci prendra les valeurs $\left(+\frac{1}{2}\right)$ ou $\left(-\frac{1}{2}\right)$. Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+) z sera $\alpha(s)$ et celle pour le spin aligné le long de (-) z sera $\beta(s)$.

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiales, et d'une partie de spin .la fonction ϕ est ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\phi(\mathbf{r}, s) = x(\mathbf{r})\eta(s) \quad (\text{I.9})$$

Où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement. Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde polyélectronique Ψ la plus simple s'écrira donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \cdot \dots \cdot \phi_{2n}(2n) \quad (\text{I.10})$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli ⁵[7]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $\frac{1}{2}$), un spin-orbitale doit

⁵Wolfgang Ernst Pauli (1900 - 1958) était un physicien autrichien connu pour sa définition du principe d'exclusion en mécanique quantique, ce qui lui valut le prix Nobel de physique de 1945. Il est également lauréat de la Médaille Franklin en 1952.

être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1,2,\dots,k,\dots,2n) = -\Psi(1,k,\dots,2,\dots,2n) \quad (\text{I.11})$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément la spin-orbitale i .

Hartree et Fock⁶ ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales [8]; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de «déterminant de Slater⁷»

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_{2n}(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_{2n}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_{2n}) & \phi_2(x_{2n}) & \dots & \phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.12})$$

Les variables x_i représentent ici les coordonnées d'espaces et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ est le facteur de normalisation ; $2n$ étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli: l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales ϕ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant de l'équation (I.12) s'annule.

Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel; ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree –Fock.

I.2.3.Méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock (HF) élaborée dans les années 1930 [9-10] propose une résolution variationnelle indirecte de l'équation de Schrödinger suivant l'algorithme itératif de champ auto-cohérent (Self Consistent Field ou SCF) [11]. Aujourd'hui peu coûteuse en temps de calcul, cette résolution est proportionnelle à $O(N^3)$. L'énergie HF est une première approximation de l'énergie exacte pour l'état fondamental, mais elle fournit surtout un jeu

⁶Vladimir Aleksandrovich Fock (1898 - 1974), est un physicien théoricien russo-soviétique

⁷John Clark Slater (1900 - 1976) fut un physicien et chimiste théoricien américain.

d'orbitales moléculaires canoniques occupées et virtuelles dont l'analyse est le socle de l'interprétation traditionnelle en chimie. La description *HF* conduit à une hiérarchisation des systèmes atomiques ou moléculaires en couches de cœur et de valence, ce qui correspond à l'image classique de la chimie sur la réactivité réelle des corps. D'autre part, l'emploi des spin-orbitales virtuelles est essentiel pour le calcul de la corrélation électronique. Le formalisme HF fait intervenir l'opérateur mono-électronique de Fock $\hat{F}(i)$ qui représente l'influence moyenne du champ électrostatique généré par l'ensemble du cortège électronique sur l'électron considéré. La fonction HF obtenue est donc un déterminant dont les spin-orbitales (OM occupées) sont les fonctions propres de l'opérateur de Fock.

$$\hat{f}(i) = \hat{H}^c(i) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)] \quad (\text{I.13})$$

Avec $\hat{H}^c(i)$ opérateur de cœur, $\hat{J}_j(i)$ opérateur coulombien et $\hat{K}_j(i)$ opérateur d'échange.

$$\hat{H}^c(i) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - r_{\alpha}|} \quad (\text{I.14})$$

$$\langle \phi_a(1) | \hat{J}_b(1) | \phi_a(1) \rangle = \int_{x_1} \int_{x_2} \phi_a^*(1) \phi_a(1) \frac{1}{|r_2 - r_1|} \phi_b^*(2) \phi_b(2) dx_1 dx_2$$

$$\langle \phi_a(1) | \hat{K}_b(1) | \phi_a(1) \rangle = \int_{x_1} \int_{x_2} \phi_a^*(1) \phi_b(1) \frac{1}{|r_2 - r_1|} \phi_b^*(2) \phi_a(2) dx_1 dx_2$$

Les pseudo-équations aux valeurs propres s'écrivent alors:

$$\hat{f}(i) \phi(i) = \varepsilon(i) \phi(i) \text{ Avec } i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{I.15})$$

La signification physique du pseudo valeur proposée $\varepsilon(i)$, (énergie de la spin-orbitale $\phi(i)$) est rattachée au théorème de Koopmans ⁸[12]. Le formalisme standard de Roothaan [13] consiste à développer linéairement (coefficients $C_{i\mu}$) les orbitales moléculaires sur une base de fonctions atomiques $\chi(i)$ (fonctions gaussiennes) de dimension Q dans le formalisme LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) tel que :

$$\phi(i) = \sum_{\mu=1}^Q C_{i\mu} \chi(i) \quad (\text{I.16})$$

Les équations HF deviennent dans le formalisme de Roothaan :

$$\sum_{\mu=1}^Q C_{\mu i} [F_{\eta\mu} - \varepsilon_i S_{\eta\mu}] = 0 \text{ avec } i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{I.17})$$

Avec $F_{\eta\mu}$ un élément de la matrice de Fock et $S_{\eta\mu}$ un élément de la matrice de recouvrement.

L'énergie du système *HF* s'exprime alors par :

⁸Tjalling Charles Koopmans (28 août 1910 - 26 février 1985) est un économiste néerlandais, spécialiste de l'économie mathématique.

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^{OCC} H_{ij}^C + \sum_{i=1}^{OCC} \sum_{i>j}^{OCC} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{I.18})$$

La limite HF est théoriquement atteinte si $Q \rightarrow \infty$.

I.2.4.Approximation (LCAO) et les équations de Hartree-Fock Roothaan

C.C.J. Roothaan⁹[13] et G.G.Hall¹⁰[14] ont proposé en 1951 une méthode de résolution des équations de Hartree-Fock basée sur la théorie des orbitales moléculaires. Cette théorie est de nos jours largement utilisée car elle permet d'obtenir les équations d'Hartree-Fock sous forme matricielle ce qui va faciliter leur résolution. Elle est basée sur l'approximation $LCAO$ [15](Linear Combination of Atomic Orbital), qui consiste à exprimer chaque orbitale Ψ_i comme une combinaison linéaire de m orbitales atomique :

$$\Psi_a(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^L C_{\mu a} \phi_{\mu}(\vec{r}_i) \quad (\text{I.19})$$

Où $C_{\mu a}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires et ϕ_{μ} est l'ensemble d'orbitales atomiques servant comme base pour le développement de l'orbitale moléculaire $\Psi_a(r)$. De façon plus imagée, dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires les atomes gardent partiellement leur identité.

Chaque fonction ϕ_{μ} correspond à une orbitales atomique, solution de l'équation de Schrödinger pour un atome donné, et centrée sur cet atome. Il faut rappeler quand même qu'il s'agit d'une approximation du fait que la base de fonction $\phi_{\mu}(\vec{r}_i)$ est finie, alors qu'une expression exacte des orbitales $\Psi_a(\vec{r}_i)$ demanderait d'avoir $m \rightarrow \infty$. L'équation (I.15) devient :

$$\hat{f}_i(\vec{r}_i) \sum_{\mu=1}^L C_{\mu a} \phi_{\mu}(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^L C_{\mu a} \phi_{\mu}(\vec{r}_i) \quad (\text{I.20})$$

On va multiplier maintenant par $\phi_{\mu}^*(\vec{r}_i)$ et intégrer par rapport à $d\vec{r}_i$. Les différents éléments matriciels suivants peuvent alors être introduits :

- la matrice de recouvrement $S_{\mu\nu}$ représentant le recouvrement entre chaque orbitale :

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \text{ avec } \mu \text{ et } \nu = 1, \dots, K$$

- la matrice de Fock $F_{\mu\nu}$ représentant l'effet moyen du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale :

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \hat{f}_i \phi_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \text{ avec } \mu \text{ et } \nu = 1, \dots, K$$

⁹Clemens C.J. Roothaan (1918) est un physicien néerlandais.

¹⁰George Garfield Hall(1925) est un mathématicien appliqué et scientifique de renom, connu pour son travail original et ses contributions au champ de la chimie quantique.

Nous obtenons finalement les équations de Roothaan-Hall :

$$\sum_{\mu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\mu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (\text{I.21})$$

Ou plus simplement sous forme matricielle :

$$FC = SC_{\varepsilon} \quad (\text{I.22})$$

C étant la matrice des coefficients $C_{\mu a}$.

Cette équation se résout de manière itérative à partir d'un jeu de coefficients d'essai. Les équations aux valeurs propres, alors résolues itérativement, donnent à la fois les énergies ε_i et un nouveau jeu amélioré d'orbitales moléculaires. Une nouvelle itération peut alors commencer. Le processus s'achève lorsque le critère de convergence (variation des énergies des différentes itérations inférieures à une certaine limite) est atteint. Cette procédure itérative porte le nom de procédure SCF, pour Self Consistent Field (méthode du champ auto-cohérent).

I.3. Bases Atomiques

Les équations d'HF ne sont pas toujours faciles à résoudre. Aussi, exprime-t-on les orbitales moléculaires OM comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions mono-électroniques (χ_{μ}), d'où le qualificatif de cette approximation : LCAO. Ainsi, l'équation des orbitales moléculaires s'écrira :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \chi_{\mu} \text{ avec } i = 1, 2, \dots, k \quad (\text{I.23})$$

Il y a quatre types de fonctions de base (également nommées orbitales atomiques) communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

- ♣ Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais Slater Type Orbitals
- ♣ Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais Gaussian Type Orbitals
- ♣ Les fonctions de base numérique
- ♣ Les ondes planes

Parmi les orbitales atomiques communément utilisées pour le calcul de structures électroniques, nommées également fonctions de bases, seulement deux seront développées.

I.3.1.Orbitales de type Slater (STO)

L'expression générale d'une fonction de Slater [16-17] est donnée par la relation suivante :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (\text{I.24})$$

Où N est un facteur de normalisation, ζ est l'exponentielle orbitalaire (exposant de Slater, déterminant la taille de l'orbitale), (n, l, m) sont les nombres quantiques et $Y_{l,m}$ est une fonction harmonique sphérique usuelle.

I.3.2.Orbitales de type Gaussiennes (GTO)

Les orbitales de type Gaussienne [18] peuvent être formulées comme suit :

$$\chi_{\mu}(r - R_A) = P(r - R_A) \sum_P d_{P\mu} g_P(\alpha_{P\mu} |r - R_A|)$$

Où g_P et $P(r)$ sont définies par:

$$\begin{cases} g_P(\alpha, r) = e^{-\alpha r^2} \\ P(r) = cx^n y^m z^l \end{cases}$$

α étant un nombre positif qui représente l'exposant de la gaussienne. La somme $(n + l + m)$ définit le type de l'orbitale atomique. Ce type de fonction présente une propriété essentielle : le produit de deux gaussiennes $g_A(\alpha_A)$ et $g_B(\alpha_B)$ centrées sur deux atomes différents A et B est aussi une gaussienne $g_c(\alpha_c)$, située entre les centres A et B.

I.3.3.Bases contractées

Considérons un atome de carbone ($1s^2 2s^1 2p^3$). Soit pour cet atome une base composée d'un certain nombre de fonctions décrivant les orbitales s et p . Lors d'un calcul Hartree-Fock, moléculaire. Comme les électrons situés sur l'orbitale $1s$ sont ceux qui contribuent le plus à l'énergie totale à cause de leur proximité avec le noyau, la base de fonction va être, lors d'un calcul Hartree-Fock, optimisée principalement pour les électrons de cœur, non pour ceux de valence. Cependant, lors de la formation d'une molécule avec la participation de cet atome de carbone, l'orbitale $1s$ (très basse en énergie) ne va que peu contribuer à la formation de la liaison chimique. Ce sont les électrons situés sur les orbitales $2s$ et $2p$ de valence qui vont se mettre en commun avec ceux d'un autre atome afin de créer la liaison chimique. Ainsi, les fonctions les plus internes (avec les plus gros exposants) serviront à décrire l'orbitale $1s$ alors les fonctions restantes permettront la description des orbitales de valence. La majorité

des fonctions sera donc chargée de décrire l'orbitale $1s$, dont les coefficients ne seront que peu modifiés par la réponse d'un autre atome.

On peut donc considérer les coefficients des fonctions internes comme constants pour un calcul moléculaire. Ainsi, l'orbitale $1s$ sera décrite par une combinaison linéaire d'un certain nombre de fonctions. En agissant ainsi, on réduit le nombre de coefficients à traiter par la méthode Hartree-Fock. Cette procédure de réduction est appelée contraction de base :

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_i^k a_i \chi_i(\text{PGTO}) \quad (\text{I.25})$$

Dans l'équation (I.24), on contracte k orbitales primitives (Primitive Gaussian Type Orbitals : PGTO) en une orbitale contractée (Contracted Gaussian Type Orbital : CGTO).

Dans le cas des orbitales de valence, on peut garder plus de flexibilité en laissant certaines fonctions de base décontractées. L'influence de la contraction n'est pas négligeable, car la fixation des coefficients des orbitales des cœurs va augmenter l'énergie lors d'un calcul variationnel (à cause du rajout d'une contrainte au lagrangien), mais le temps de calcul va être largement diminué. La méthode segmentée consiste à n'utiliser qu'une unique fois un certain nombre de primitives afin de créer une contractée. Par exemple, une base contenant dix PGTO s peut être contractée en trois CGTO s en prenant les six premières PGTO pour former la première CGTO, les trois suivantes pour faire la seconde CGTO, et la dernière PGTO pour former la troisième CGTO. Pour cette méthode, chaque PGTO n'est utilisée qu'une seule fois. La méthode générale met en jeu toutes les orbitales primitives pour la formation de toutes les contractées. Ainsi, on utilisera une combinaison linéaire de dix primitives pour former la $1s$, une autre combinaison linéaire des mêmes dix primitives pour former la $2s$, etc.

La notation pour les bases contractées est :

$$(\mathbf{10s3p}) / [\mathbf{2s1p}] \quad (\text{I.26})$$

Avec entre parenthèse les orbitales primitives et entre crochets les orbitales contractées. Ici, dix fonctions gaussiennes s et trois p sont contractés en deux et une fonction respectivement.

I.4. Méthodes post-Hartree-Fock

Le problème principal de la méthode Hartree-Fock est qu'elle ne tient pas compte de la corrélation instantanée de deux électrons. Chaque électron est traité individuellement dans le potentiel moyen des autres électrons. Donc quoi que l'on fasse, l'énergie HF aura une limite inférieure qu'elle ne passera jamais et sera strictement supérieure à l'énergie exacte E_0 . La différence d'énergie $E_{\text{HF}} - E_0$ est appelée énergie de corrélation E_{corr} .

L'objectif des méthodes post-HF est de réduire cette lacune d'Hartree-Fock en estimant au mieux E_{corr} .

Il existe un grand nombre de solutions post-HF [19]. On distingue essentiellement deux catégories :

- ♣ les méthodes perturbatives dont on citera la méthode Møller¹¹-Plesset¹² (MP)[20]
- ♣ les méthodes dites *multi-configurationnelles* dont on citera la méthode d'interaction de configurations (CI). Elles sont présentées ici à titre informatif afin de donner au lecteur une vue d'ensemble des méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger basées sur la fonction d'onde.

Remarque

Dans les méthodes HF, post-HF (CI et MP2), un système à n électrons est décrit par une fonction d'onde qui dépend de $4n$ variables ($3n$ variables d'espace et n variables de spin). De plus, ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul et en mémoire CPU, en particulier pour des systèmes de grandes tailles. L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de réduire le nombre de variables en remplaçant la fonction d'onde par une fonctionnelle qui est 'la densité électronique' $\rho(x, y, z)$ qui ne dépend de 3 variables seulement.

I.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.5.1. Principes

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par Thomas¹³ et Fermi¹⁴ qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [21]. En 1928, Dirac¹⁵ [22] introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fut finalement ajoutée par Wigner¹⁶. Dans ce modèle, les n électrons dépendants de $3n$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(r)$ qui ne dépend plus que de 3 variables.

¹¹Christian Møller (1904- 1980) était un chimiste et physicien danois qui a fait des contributions fondamentales à la théorie de la relativité, la théorie de la gravitation et de la chimie quantique.

¹²Milton Spinoza Plesset (1908 -1991) était un physicien américain qui a travaillé dans le domaine de la mécanique des fluides et de l'énergie nucléaire

¹³Lewellyn Hilleth Thomas (1903 -1992) était un physicien et mathématicien britannique qui a fait des contributions à la physique atomique.

¹⁴Enrico Fermi (1901 -1954) est un physicien italien. Ses recherches serviront de socle à l'exploitation de l'énergie nucléaire.

¹⁵Paul Adrien Maurice Dirac (1902 - 1984) est un physicien et mathématicien britannique.

¹⁶Eugene Paul Wigner (1902 – 1995) est un physicien théoricien hongrois naturalisé américain.

L'état fondamental de ce système est décrit par la fonction d'onde $\psi_0(r_1, r_2, \dots, r_n)$ qui correspond à une unique densité électronique $\rho_0(r)$. Cette fonction d'onde, et l'énergie E_0 qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système. Le potentiel externe $v_{ext}(r)$ créé par les N noyaux du système est alors complètement déterminé est fixe donc l'hamiltonien. Ainsi, le nombre d'électron n et le potentiel $v_{ext}(r)$, définissent toutes les propriétés de l'état fondamental.

En 1964, Hohenberg¹⁷ et Kohn¹⁸ (KH) [23] légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'à un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur $v_{ext}(r)$ donné, on ne peut associer qu'une unique densité électronique $\rho(r)$. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de $\rho(r)$, ce qui en principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

Cette énergie peut alors s'écrire sous forme :

$$\mathbf{E}[\rho] = \underbrace{\hat{\mathbf{T}}[\rho]}_{\hat{\mathbf{F}}_{HK}[\rho]} + \underbrace{\hat{\mathbf{V}}_{ee}[\rho]}_{\int \rho(r)\hat{v}_{ext}(r)dr} + \hat{\mathbf{V}}_{Ne}[\rho] \quad (\text{I.27})$$

Le terme $\hat{\mathbf{F}}_{HK}[\rho]$ est indépendant du potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité $\rho(\vec{r})$. Le terme $\hat{\mathbf{T}}[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons et $\hat{\mathbf{V}}_{Ne}[\rho]$ exprime l'interaction électron /noyau. Le potentiel $\hat{\mathbf{V}}_{ee}[\rho]$ est un terme non-classique d'échange-corrélation très important mais également très difficile à évaluer.

I.5.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Même si les noyaux et les électrons peuvent être découplés, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger appliquée à des systèmes poly-électroniques. Un premier pas vers cette résolution s'était produit dès 1920, année où Thomas et Fermi montrèrent que l'énergie d'un gaz est fonction de sa densité électronique [24-25]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [23].

I.5.3. Premier théorème H-K

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Pour un

¹⁷Pierre C. Hohenberg (1934) est un physicien théoricien français- américain, qui travaille principalement sur la mécanique statistique.

¹⁸Walter Kohn (1923 – 2016) est un physicien autrichien, naturalisé américain. Il est lauréat de la moitié du prix Nobel de chimie de 1998.

système à N électrons, le potentiel externe $v(r)$ fixe complètement l'hamiltonien. Si nous connaissons le nombre d'électrons ainsi que le potentiel externe, il s'ensuit que nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et par conséquent la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Ainsi, l'énergie totale est donc une fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ qui peut être réécrite comme suit :

$$\begin{cases} E[\rho(r)] = F^{HK}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \\ E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] \\ F^{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \end{cases}$$

Où F^{HK} est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, définie indépendamment du potentiel externe $v(r)$.

I.5.4. Second théorème H-K

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comme pouvons-nous être sûres qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème [23-26] que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{test}(\vec{r})]$ associée à toute densité d'essai $\rho_{test}(\vec{r})$, satisfaisant les conditions limites nécessaires et associée à un potentiel extérieur, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{GS}(\vec{r})$.

I.5.5. Méthode de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS)¹⁹[27] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $\hat{v}_{eff}(\vec{r})$. Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (I.28)$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{v}_{eff}(\vec{r}_i) \quad (I.29)$$

¹⁹Lu Jeu, Sham (1938) est un physicien Chinois.

La détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-électronique de l'équation (I.29), permet ensuite d'établir la formation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental de ce système :

$$\psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n] \quad (\text{I.30})$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\hat{T}_{KS}[\rho] = \langle \psi_{KS} | \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad (\text{I.31})$$

La densité électronique associée est donc :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (\text{I.32})$$

A partir de l'équation (I.18) on peut alors écrire :

$$\hat{F}_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{XC}[\rho] \quad (\text{I.33})$$

Où $\hat{E}_{XC}[\rho] = \hat{T}[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{J}[\rho]$ est l'énergie d'échange -corrélation. Soit, toujours d'après l'équation (I.27)

$$\hat{E}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{XC}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) \overline{d\vec{r}} \quad (\text{I.34})$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $\hat{E}_{XC}[\rho]$ dont l'expression exacte n'est que pour un gaz d'électron libres.

I.5.6. Approximation de la densité locale

L'approximation la plus utilisée en physique est l'approximation de la densité locale (LDA) dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour gaz uniforme d'électrons de densité ρ :

$$\hat{E}_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho) \overline{d\vec{r}} \quad (\text{I.35})$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$\hat{E}_{XC}^{LDA}[\rho] = E_X^{LDA}(\rho) + E_C^{LDA}(\rho) \quad (\text{I.36})$$

Avec $E_X^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperly²⁰ et Alder²¹ [28] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $E_C^{LDA}(\rho)$. ces valeurs ont ensuite été interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN)[29] et par Perdew et Zunger [30] pour finalement obtenir une forme analytique de $E_C^{LDA}(\rho)$. Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin ; le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA :

²⁰David Ceperley (1949) est un physicien théoricien américain.

²¹Berni Julian Alder (1925) est un physicien américain

$$\hat{E}_{XC}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \overline{d\vec{r}} \quad (\text{I.37})$$

Où α et β sont les spins des électrons. La plus grande source d'erreur en LSDA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quand é elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

I.5.7. Approximation du gradient généralisé

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$ est introduit afin de rendre compte du non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$\hat{E}_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) \overline{d\vec{r}} \quad (\text{I.38})$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$\hat{E}_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_C^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{I.39})$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mis, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [31-33] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [34], celles de Perdew (PW86) [35] et celles de Handy et Cohen (OPTX) [36], ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [37-38] qui ont été utilisées ici. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées pour décrire les interactions à plus longue distance. En méta-GGA, le second ordre du gradient de la densité électronique est également introduit en tant que paramètre d'entrée. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fin.

I.5.8. Fonctionnelles hybrides

Dans la méthode de Hartree-Fock, le traitement de l'échange est exact mais celui de la corrélation est partiellement omis. Si l'on inclut un terme de corrélation dans le calcul de l'énergie Hartree-Fock, les résultats obtenus sont étonnamment moins bons qu'e GGA où aussi bien l'échange que la corrélation sont traités approximativement. Les fonctionnelles hybrides sont composées d'une somme de terme d'échange et de corrélation et contiennent des paramètres empiriques déterminés à partir de données la plus souvent utilisée pour

optimiser les fonctionnelles est la base thermochimique G2 qui contient plus d'une cinquantaine d'énergies d'atomisation de petites molécules.

La fonctionnelle hybride la plus utilisée est connu sous le nom de B3LYP et a été proposée par Stephens [31-32-39-40] en 1994 :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSDA} \quad (I.40)$$

Avec $a=0.20$, $b=0.72$, et $c=0.81$. Le paramètre λ représente la «force du couplage» entre les électrons : $\lambda=0$ pour un système sans interaction et $\lambda=1$ pour le système réel. Les trois paramètres a , b et c ont été optimisés en fonction de données expérimentales de la base G2. La fonctionnelle hybride B3LYP est l'une des plus utilisées ces dernières années car elle donne de bons résultats aussi bien sur les énergies d'ionisations et de liaisons que sur les affinités électroniques [33, 41, 42].

I.5.9. Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou vander Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. Une limitation forte est que les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps (TD-DFT) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire permettent une description des états excités.



Bibliographie

- [1] **W. Heisenberg**, *Z. Physics*, 43,172 (1927).
- [2] **J. Debord**, *Introduction à la modélisation moléculaire*, pp.37 (2004).
- [3] **E. Schrödinger**, *Ann. Physik*.84, 361 (1926).
- [4] **W. Koch**, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2000).
- [5] **M. Born**, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*. 84, 457 (1927).
- [6] (a) **D.R. Hartree**, *Proc. Cambridge Philos.* 24, 89 (1928).(b) **D.R. Hartree**, *Proc. Cambridge Philos.*24, 426 (1928).
- [7] **W. Pauli**. *Phys. Rev.*58, 719 (1940).
- [8] (a) **J.C. Slater**, *Phys.Rev.*48, 35 (1930).(b) **J.C.Slater**; *Adv. Quantum Chem.*6,1 (1972).
- [9] **A. Szabo**& **N. S. Ostlund**. *Quantum Chemistry*. McGraw-Hill Publishing Compagny, New York (1989).
- [10] **I. N. Levine**. *Quantum Chemistry*.Prentice Hall (2000).
- [11] **S.M. Blinder**. *Am. J. Phys*, 33:431 (1927).
- [12] **T. Koopmans**. *Physica*, 1 :104 (1933).
- [13] **C.C.J. Roothaan**. *Rev. Mod. Phys*, 23: 69 (1951).
- [14] **G.G. Hall**. *The Molecular Orbital theory of Chemical Valency.VIII.A Method of Calculating Ionization Potentials*. *Proc. Roy. Soc*, A205 :541-552 (1951).
- [15] **R.S. Mulliken**. *I. Phys. Rev.*, 32 :186 222 (1928).
- [16] **J.C. Slater**, *Phys. Rev.* 57, 57, (1930).
- [17] **E. Clementi**, *IBM J. Res et Dev.* 9, 2 (1965).
- [18] **S.F. Boys**, *Proc. Roy. Soc. (London)* A200, 542 (1950).
- [19] **P. Botschwina**, S. Schmatz, "The Structure, Energetics and Dynamics of Organic Ions", John Wiley and Sons Ltd, Edited by T. Baer, C.Y. Ng and I. Powis (1996).
- [20] **C. Møller**, M.S. Plesset. *Phys.Rev*, 46: 618 (1934).
- [21] (a) **L.H. Thomas**, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 542 (1927). (b) **E. Fermi**, *Z. Physik* 48 73-79 (1928).
- [22] (a) **P.A.M. Dirac**, *Proc. Roy. Soc. London* A117, 610-624 (1928). (b) **P. A. M. Dirac**, *Proc. Roy. Soc. London* A118, 351-361 (1928).
- [23] **P. Hohenberg**, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 864-871 (1964).
- [24] **R. Fermi**. *Accad.Lincei*, 6, 602 (1927).
- [25] **L.H. Thomas**, *Proc, Camb, Phil,Soc*, 23, 542 (1927).



-
- [26] **R.G. Parr**, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University press New-York (1989).
- [27] **W. Kohn**, L. J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133-1138 (1965).
- [28] **D. M. Ceperley**, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 566-569 (1980).
- [29] **S. H. Vosko**, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200-1211 (1980).
- [30] **J.P. Perdew**, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048-5079 (1981).
- [31] **C. Lee**, Yang W., and R. G. Parr. Phys. Rev,B 37:785 (1988).
- [32] **P.J. Stevens**, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. J. Phys.Chem, 98:11623 (1994).
- [33] **B. Miehlich**, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Chem. Phys. Lett.157, 200 (1989).
- [34] **A.D. Becke**. Phys. Rev. A, 38:3098 (1988).
- [35] **J.P. Perdew**& Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986)
- [36] **N.C. Handy**&A. J. Cohen, Mol. Phys. 99, 403 (2001)
- [37] **J.P. Perdew** et Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 244 (1992)
- [38] **J.P. Perdew**, K. Burke, et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [39] **A.D. Becke**. J. Chem. Phys.98:5648 (1993).
- [40] **A. D. Becke**, J. Chem. Phys. 98, 1372 (1993).
- [41] **V. Barone**, Chem. Phys. Lett. 226, 392 (1994).
- [42] **M. Reiher**, Inorg. Chem, 41, 6928 (2002).

II.1. Introduction

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'obtenir des informations structurales sur des matériaux moléculaires via la détermination de leur distribution électronique. Elle peut être utilisée pour différents types d'études: les minéraux et sels inorganique, les molécules organique, organométalliques, protéines dont la taille peut aller de quelques atomes à plusieurs milliers. Comme toute méthode expérimentale, la DRX repose sur des propriétés physiques de la matière ce qui induit des conditions requises et par là même des limites d'applications. La DRX par un monocristal est un phénomène d'interaction particule matière. L'échantillon est en effet exposé à un faisceau de rayons X qui va interagir avec la distribution électronique du matériau. Les rayons X peuvent, comme toute onde électromagnétique, interagir avec la matière selon deux phénomènes: la diffusion et l'absorption. Le phénomène de diffusion est la clé des expériences des rayons X. Dans les expériences des DRX, la diffusion est essentiellement élastique. La diffraction des rayons X repose également sur le fait que les échantillons utilisés sont des cristaux en trois dimensions et présentent, par définition, une périodicité spatiale. Cette périodicité de l'échantillon affecte le schéma de diffraction et impose des directions préférentielles de diffusion. La DRX par les cristaux est une technique d'analyse importante pouvant servir à indiquer les positions relatives des atomes dans un solide. Les techniques utilisant la DRX sont universellement utilisées pour identifier la nature chimique et la structure des composés cristallisés. Ces techniques permettant aussi de distinguer les produits cristallisés des produits amorphes (verres) lesquels ne donnent pas de DRX. L'analyse par DR X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique.

II.2. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir et selon la nature du matériau, différentes méthodes d'analyses sont possibles: L'équation de Bragg¹ comporte trois paramètres $d_{(hkl)}$, θ et λ , dont le premier est déterminé par la nature du cristal. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres

¹*Sir William Lawrence Bragg* (1890 - 1971), est un physicien australien. Il a reçu conjointement avec son père, Sir William Henry Bragg, le prix Nobel de physique de 1915 « pour leurs travaux d'analyse des structures cristallines à l'aide des rayons X ».

restants θ et λ peuvent être arbitrairement fixé, l'autre étant nécessairement variable, Le choix du paramètre variable déterminera deux groupes de méthodes de diffraction.

- ♣ θ fixé, λ variable: méthode de laüe².
- ♣ λ fixé, θ variable: méthode des poudres et méthode du cristal tournant.

Les méthodes expérimentales classiques d'enregistrement sur films de la diffraction des rayons X par un monocristal, tels que : cristal tournant, Weissenberg³, précession pour déterminer des structures complexes ou affiner des structures déjà grossièrement établies [1-3] peuvent paraître dépassées devant les performances du diffractomètre automatique à monocristal (diffractomètre à quatre cercles).

II.3.Loi de Bragg

A l'échelle atomique, le cristal est formé d'un ensemble d'atomes arrangés suivant un accord strict. On peut considérer cet ensemble comme étant engendré par la répétition, dans les trois dimensions de l'espace d'un motif. Le phénomène de diffraction dans un cristal apparaît lorsque la longueur d'onde de rayons X est de l'ordre de la distance interatomique. Bragg montre que, la diffraction des rayons X par un réseau à trois dimensions peut se conserver pour une réflexion sélective sur une famille de plans (hkl) tel que l'angle d'incidence et de réflexion satisfaisant la relation de Bragg s'écrit :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = \lambda \quad (\text{II.1})$$

La relation de Bragg s'établit fréquemment en considérant deux plans réticulaires consécutifs et en supposant que la diffraction est une simple réflexion sélective (figure. II.1)

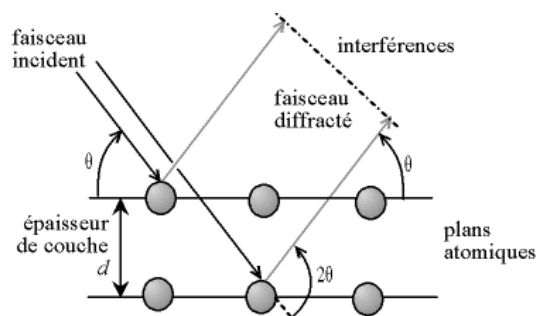


Figure. II.1.Loi de Bragg, réflexion par les plans réticulaires

²Max Von Laue (1879 - 1960) était un physicien allemand. Il obtint le prix Nobel de physique de 1914 « pour sa découverte de la diffraction des rayons X par des cristaux ».

³Karl Weissenberg (1893 –1976 ¹) est un physicien autrichien.

II.4.Intensité diffractée [4]

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

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

I_0 : l'intensité de l'onde incidente.

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

LP : le facteur de Lorentz-Polarisation

\vec{x} le vecteur de diffusion. La norme de ce dernier est donnée par l'équation suivante :

$$\vec{X} = \frac{\vec{K} - \vec{K}_0}{\lambda}, |\vec{X}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \tag{II.3}$$

$F(\vec{x})$ et $G(\vec{x})$ sont respectivement le facteur de structure et la fonction d'interférence. Cette dernière prend une valeur non nulle à l'intérieur d'un domaine centré sur un nœud du réseau réciproque tel que $\vec{x} = \vec{H}$ est un vecteur du réseau réciproque. $G(\vec{x})$ prend alors sa valeur maximale égale à N (N étant le nombre total de mailles dans le cristal) [5]. L'équation II.2 devient :

$$I_{Bragg} = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot N^2 |F(\vec{H})|^2 \tag{II.4}$$

Donc la condition nécessaire et suffisante pour qu'il a ait donc diffraction des rayons X est que le vecteur de diffusion \vec{H} soit également un vecteur du réseau réciproque (équation II.3). Autrement dit, puisque d'après cette équation nous avons $\frac{K_0}{\lambda} + H = \frac{K}{\lambda}$, en choisissant la direction d'incidence des rayons X comme origine du réseau réciproque, tous les points où se déroulera la diffraction des rayons X décrivent une sphère de rayon $\frac{1}{\lambda}$ autour du cristal appelée sphère d'Ewald.

En considérant un plan hkl (les indices de Miller) du réseau direct, la distance entre ce plan et un autre de rang n qui lui est parallèle est $d = \frac{n}{H}$ la normale à ces plans. Or, cette normale est un vecteur H (hkl) du réseau réciproque comme le montre à l'équation (II.3).

II.5. Mesures des intensités

II.5.1. Dispositif expérimental

L'enregistrement des intensités diffractées s'effectue à l'aide d'un diffractomètre automatique à 4 cercles lequel comprend (figure II.2):

1. Une source de rayons X : générateur haut tension, tube de rayons X monochromateur.
2. Un goniomètre : composé d'un parti mécanique, les 4 cercles et leurs moteurs correspondants.
3. Un système de détection.
4. Un ordinateur de contrôle et de pilotage du diffractomètre.
5. Un logiciel.

II.5.2. La géométrie de diffraction

Pour un diffractomètre à 4 cercles type ENRAF-NONIUS CAD4, le terme quatre cercles est attribué au nombre des axes de rotations appelés φ , ω , χ et 2θ .

Les trois premiers angles sont relatifs à l'orientation du cristal, tandis que le dernier permet le positionnement du détecteur.

Les rotations φ , ω et χ ont pour tâche d'amener chaque nœud du réseau réciproque dans le plan équatorial de la sphère d'Ewald⁴. Le cercle 2θ centré sur le cristal, fait tourner le compteur dans un plan horizontal pour intercepter le rayon diffracté, ainsi il recueille chaque rayon, sauf si le cercle s'interpose entre le cristal et le compteur.

Afin de remédier à cet inconvénient la géométrie précédente dite Eulérienne est remplacée par la géométrie Kappa : l'axe de rotation Kappa passe par le cristal et fait l'angle par exemple de $\alpha = 50^\circ$ avec l'axe ω [6].

En géométrie Eulérienne une rotation χ est équivalente à une rotation d'angle du cercle ω , suivie de la même rotation δ du cercle φ et d'une rotation k . Le passage d'une géométrie à l'autre se fait par l'intermédiaire de deux relations [3]

$$Tg\delta = tgk/2. \cos 50 \quad (\text{II.5})$$

$$\sin \chi = \frac{\sin k}{2}. \sin 50 \quad (\text{II.6})$$

⁴Paul Peter Ewald (1888-1985) était un cristallographe et un physicien allemand et américain.

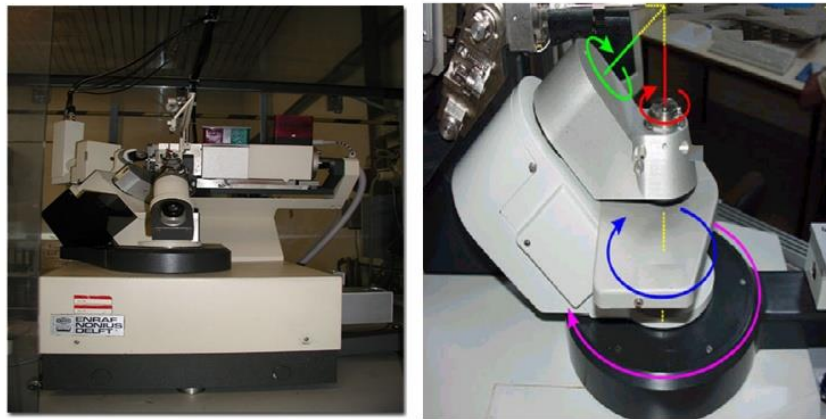


Figure. II.2. Représentation et géométrie du diffractomètre automatique à 4-cercles

II.5.3. Choix d'un monocristal

La radiocristallographie étant un excellent instrument pour la détermination de la structure de la matière à l'échelle de la molécule et de l'atome ne peut être conduite de façon détaillée que grâce à l'emploi d'échantillons monocristallins. Le monocristal désiré doit satisfaire les critères suivants :

- ❖ Un volume diffractant suffisant.
- ❖ Un volume réduit pour que les phénomènes d'absorption ne soient pas trop importants.
- ❖ Doit être plongé dans la partie homogène du faisceau.
- ❖ Doit être le plus homogène possible et de forme la plus isotrope.

Afin de satisfaire à toutes les conditions le cristal doit avoir des dimensions moyennes inférieures à 0,5 mm.

II.5.4. Stockage des résultats de la collecte des données

Les progrès de la cristallographie sont étroitement liés à l'accroissement des capacités de calcul numérique. Les cristallographes disposent aujourd'hui d'outils informatiques performants qui ont été développés et améliorés au cours des quarante dernières années. L'utilisation de logiciels complexes implantés sur des machines performantes facilite la tâche due à la complexité et la durée des calculs, le volume des données à traiter pour déterminer la structure.

Ces logiciels de traitement et de présentation ont souvent été développés dans les centres de recherche attachés aux « grands instruments » par des équipes pluridisciplinaires comprenant mathématiciens, informaticiens et cristallographes [7].

En outre les constructeurs de systèmes de diffraction fournissent avec leurs appareils un ensemble de logiciels et de programmes (Software Nonius) [8] qui doivent assurer de manière cohérente :

- 📄 le pilotage de l'instrument (positionnements précis de l'échantillon et du détecteur),
- 📄 la saisie et le stockage des données.
- 📄 Recherche automatique de la maille et détermination de la matrice d'orientation à partir des 25 réflexions de base.
- 📄 le traitement des données : le transfert des données collectées vers un fichier data [9].

Ce fichier est créé pour ranger une liste spécifique des réflexions d'être mesurées successivement. Il contient deux lignes d'information pour chaque réflexion. Dans ce fichier aussi sont stockés l'ensemble des renseignements cristallographiques de base: les dimensions de la maille cristalline et les écarts types associés, la matrice d'orientation et la longueur d'onde utilisée.

- 📄 la présentation des résultats (fichiers, projections 2D et 3D de la structure, vues stéréoscopiques, ellipsoïdes d'agitation thermique.).

II.4.5. La détermination de la maille

Avant tout enregistrement des données, l'utilisateur deCAD4 fait un petit travail divisé en 3 parties:

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

II.5.6. Matrice d'orientation

Une fois le cristal monté sur la tête goniométrique et centré par rapport au faisceau incident, un balayage «Peak-Hunting» permet l'exploration d'une section d'espace définie par l'utilisateur par la donnée des limites angulaires ω, χ et ϕ . Considérons un vecteur de diffusion en position quelconque repéré \vec{M}_1 (figure II.3). La rotation ϕ amène ce vecteur de \vec{M}_1 à \vec{M}_2 . Celui-ci se trouve alors dans le plan χ perpendiculaire au faisceau incident. La rotation χ amène ce vecteur de \vec{M}_2 en \vec{M}_3 dans le plan d'incidence. Il reste maintenant à faire tourner

\vec{M}_3 de l'angle ω pour amener son extrémité sur la sphère d'Ewald : soit \vec{M}_4 la position de réflexion. La rotation 2θ de même axe que ω permet de détecter le faisceau diffracté.

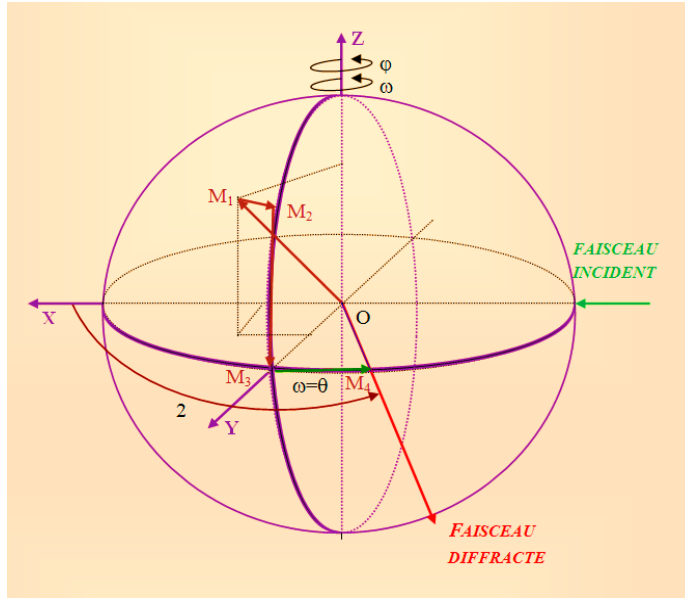


Figure II.3. Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion

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

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

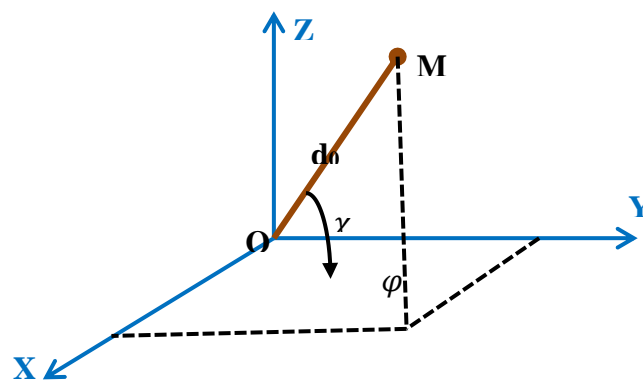


Figure II.4. Trièdre attaché au cristal

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

$$\begin{cases} X = 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \sin \varphi \\ Y = 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \cos \varphi \\ Z = -2 \sin \theta \sin \chi \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

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

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

$$\vec{a} \begin{cases} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{cases} \vec{b} \begin{cases} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{cases} \vec{c} \begin{cases} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

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

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = UB \cdot \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (\text{II.9})$$

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

La connaissance des angles ω, χ, φ et de la matrice UB définit alors parfaitement les indices de Miller⁵ des différentes réflexions. La précision sur la matrice UB est d'une importance capitale dans la mesure où l'enregistrement des pics de diffraction se fait par balayage autour des positions données par cette matrice. L'examen des pics (profil et largeur des raies) ainsi que l'affinement de la maille permettent de tester les cristaux utilisés, donc de rejeter ceux dont la qualité est mauvaise.

II.6. Détermination de structure

La détermination de structures cristallines aux rayons X nécessite deux grandes étapes. La première concerne le traitement des données cristallographiques et la deuxième étape est relative à la résolution et à l'affinement de structure.

⁵William Hallows Miller (1801 - 1880) est minéralogiste et cristallographe britannique.

II.6.1. Traitement des données cristallographiques

Les intensités diffractées constituent la matière brute de laquelle dérive la structure cristalline. En effet, elles sont liées aux facteurs de structure observés par la relation :

$$I_{hkl} = |F_{\text{obs } hkl}|^2 \quad (\text{II.10})$$

II.6.2. Correction des intensités

Au niveau expérimental les mesures de ces intensités sont affectées de plusieurs erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction θ ; elles conduisent à deux types de corrections à savoir la correction de Lorentz et la correction de polarisation. Les autres sont liées à des propriétés physiques et à la nature du cristal qui se résument à :

- 📖 La correction de température.
- 📖 La correction d'absorption.
- 📖 La correction d'extinction.

Il est très important d'avoir des valeurs des intensités très correctes pour déterminer la position des atomes dans la maille cristalline. L'ensemble des intensités enregistrées à partir d'un diffractomètre constitue les données de base à l'état brut pour la résolution de la structure. Des corrections sur les intensités mesurées sont prises en considération avant la détermination de la structure.

II.6.2.1. Correction de Lorentz-Polarisation

Puisque l'intensité brute du faisceau diffracté est influencée par la polarisation partielle des rayons X incidents et que la vitesse de traversée de la sphère d'Ewald par les différents nœuds n'est pas la même, une correction systématique est réalisée. Elle se fait à l'aide du programme «XCAD4» [10] lequel utilise une correction combinée Lorentz⁶-Polarisation [11] donné par l'expression :

$$Lp = 1/2 \left[\frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos^2 2\theta_m} + \frac{1 + \cos 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos 2\theta_m} \right] \quad (\text{II.11})$$

Où :

- θ_m : est l'angle de diffraction de Bragg sur le monochromateur $2\theta_m = 12,2^\circ$ pour la radiation k_α du Mo.
- θ_c : est l'angle de Bragg de réflexion considérée.

⁶*Hendrik Antoon Lorentz* (1853 - 1928) est un physicien néerlandais qui s'est illustré par ses travaux théoriques sur la nature de la lumière et la constitution de la matière. Il est co-lauréat avec Pieter Zeeman du prix Nobel de physique de 1902.

L'expression de ce facteur L_p dépend :

1. Des positions relatives du monochromateur et du tube.
2. Du degré de mosaïcité du cristal de graphite.
3. Du diffractomètre utilisé.

Une fois la correction de Lorentz-Polarisation effectuée, les intensités diffractées sont transformées en facteurs de structure par la relation :

$$F_{obs}^2 = \frac{I_{raw}}{L_p} \quad (\text{II.12})$$

Avec

$$I_{raw} = \frac{A.(C-R.B)}{Npi} \quad (\text{II.13})$$

Où :

- ♣ A : Coefficient d'atténuation (ATN), ATN dépend du filtre du compteur.
- ♣ R : rapport du temps de comptage de la tâche avec le temps de comptage du fond continu (souvent pris égal à 2).
- ♣ B : Nombre de comptage total sur fond continu.
- ♣ Npi : vitesse de balayage.

II.6.2.2. Correction de température

Les atomes d'un cristal ne sont pas immobiles, ils sont animés de vibration autour de leur position d'équilibre, vibration dont l'amplitude croît avec la température de façon variable suivant les éléments, c'est le phénomène d'agitation thermique. A cause de leurs déplacements, la densité électronique de chaque atome va être répartie dans un volume supérieur à son volume au repos, ainsi son facteur de diffusion atomique va diminuer. D'après l'approximation de Debye⁷-Waller⁸[12], l'agitation thermique conduit l'atome à occuper une sphère, et le facteur de diffusion de cet atome est donné par la relation [13]

$$f = f_0 e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (\text{II.14})$$

La correction de température [14] associée est :

$$T = e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (\text{II.15})$$

⁷*Peter Joseph Wilhelm Debye* (1884 - 1966) est un physicien et chimiste néerlandais. Il est lauréat du prix Nobel de chimie de 1936.

⁸*Ivar Waller* (1898-1991) est un professeur suédois de physique théorique à l'Université d'Uppsala.

Où :

f_0 : Le facteur de diffusion de l'atome au repos ; B : le facteur de température isotrope que peut s'exprimer par la relation [15]:

$$B = 8\pi^2\langle U^2 \rangle \quad (\text{II.16})$$

$\langle U^2 \rangle$: est l'amplitude quadratique moyenne de la vibration de l'atome suivant la direction normale au plan réflecteur.

II.6.2.3. Correction d'absorption

Quand le rayonnement X traverse un cristal, une partie de ce rayonnement est absorbée et se traduit par une diminution de son intensité.

L'intensité diffusée est donnée par la formule de Beer⁹-Lambert¹⁰:

$$I = I_0 e^{(-\mu L)} \quad (\text{II.17})$$

Où :

- I_0 : Intensité incidente.
- I : Intensité transmise après traversée d'une épaisseur L .
- μ : Coefficient d'absorption.

L'épaisseur L admet deux composantes (figure II.5) l'une L_1 avant diffraction par l'élément de volume dV du cristal et l'autre L_2 après diffraction.

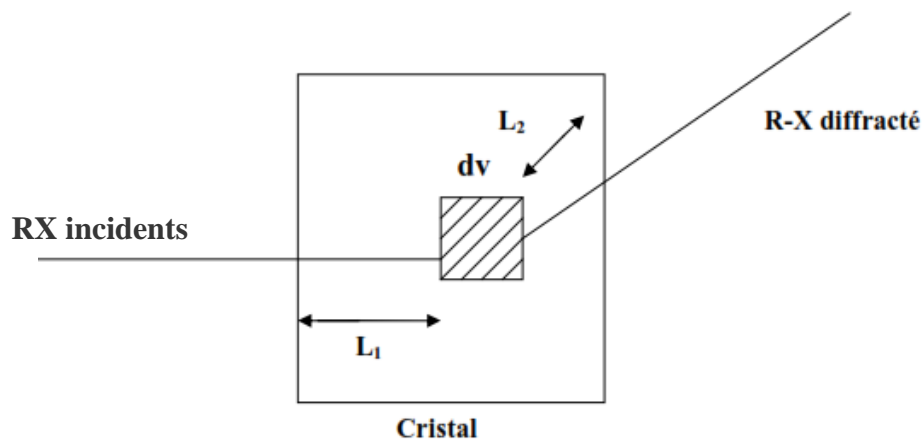


Figure II.5. Trajet des rayons X dans le cristal

Pour évaluer l'absorption de l'ensemble du cristal, on calculera le facteur de transmission T défini par :

⁹August Beer (1825 – 1863) est un mathématicien, chimiste et physicien allemand.

¹⁰Jean-Henri Lambert (1728 - 1777) est un mathématicien et philosophe du XVIII^e siècle.

$$T = \frac{1}{V} \int e^{-\mu(L_1+L_2)} dV \quad \text{(II.18)}$$

- V : le volume du cristal (qui doit baigner entièrement dans les rayons X).
- T : Facteur de transmission, il évalue la fraction d'intensité transmise par le cristal. C'est un nombre inférieur à l'unité.

La correction d'absorption consiste à diviser par T l'intensité mesurée. On obtient une intensité diffractée évidemment plus élevée que l'intensité mesurée.

Tout le problème est dans la connaissance de T . De nombreuses méthodes ont été élaborées afin de résoudre ce problème. Trois méthodes de correction d'absorption sont généralement utilisées. A savoir :

- 1- Les corrections numériques : analytique [16], Gaussienne [17], sphérique et cylindrique.
- 2- Les corrections semi-empiriques : Psi-Scans [18], CAMEL-JOCKEY [19] et Multi scan [20]
- 3- Les corrections affinées : DIFABS [21], XABS2 [22] et SHELXA [23]

II.6.2.4. Corrections d'extinction

L'extinction est une réduction de l'intensité diffractée due au volume du cristal [24]. Il existe deux types d'extinction : Extinction primaire et Extinction secondaire.

a) Extinction primaire

Le phénomène d'extinction est associé au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, c'est-à-dire un cristal pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires n'excèdent pas quelques secondes d'arc. Pour un tel cristal, la théorie cinématique est remplacée par la théorie dynamique [25-26].

Dans la théorie cinématique, seules les ondes diffusées par les différents points du cristal interfèrent, alors que dans la théorie dynamique un état interférentiel s'installe entre les ondes incidentes et les ondes diffusées qui constituent un système couplé. Le coefficient d'extinction primaire est donnée par :

$$Y_p = \frac{I_c}{I_d} \quad \text{(II.19)}$$

Où I_d est l'intensité intégrée fournie par la théorie dynamique et I_c celle fournie par la théorie cinématique. Ce coefficient Y_p est en général très voisin de 1 et affecte principalement les facteurs de structure de module élevé et à faible valeur de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

b) Extinction secondaire

L'effet de cette extinction se manifeste surtout pour les faibles valeurs de $\sin \theta / \lambda$ où les intensités sont fortes. L'intensité des rayons X incidents s'atténue au fur et à mesure qu'en pénétrant dans le volume du cristal en raison du phénomène d'absorption, et des réflexions successives par les plans réticulaires rencontrés (extinction primaire). Les premiers plans réticulaires diffractent davantage les rayons X au détriment des plans ultérieurs. L'intensité diffractée est atténuée : c'est le phénomène d'extinction secondaire [27].

L'extinction secondaire peut se corriger. L'expression liant le facteur de structure calculé au facteur de structure observé s'écrit :

$$F_{cal} = F_{obs}(1 + g \cdot I_{cal}) \tag{II.20}$$

Où g : coefficient d'extinction secondaire.

La valeur de g est de 10^{-7} à 10^{-5} et peut être affinée par moindre carré comme n'importe quel autre paramètre.

II.7.Facteur de structure

Dans un cristal les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström ce qui implique que les rayonnements utilisés dans une expérience de diffraction auront des longueurs d'onde variant de 0.5 à 2 Å. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques vont interagir avec les électrons des atomes de la matière. Seule la diffusion cohérente, sans perte d'énergie, du rayonnement par les atomes est intéressante pour nous. Les résultats des expériences de diffraction permettent d'avoir accès aux cartes de densités électroniques dans la maille cristalline.

En effet, chaque atome de numéro atomique Z contient Z électrons qui sont distribués autour du noyau.

Chaque électron j a sa propre densité électronique $\rho(r)_j$ et un facteur de forme f_e , f_a est le facteur de forme atomique ou facteur de diffusion atomique qui est la somme des facteurs de forme de chaque électron de l'atome :

$$f_a = \sum f_e(Q) = \sum \rho(r)_j e^{iQr} dv(r) \tag{II.21}$$

La maille contenant généralement plusieurs atomes, il convient pour déterminer l'amplitude diffractée dans une direction donnée, d'additionner les amplitudes complexes f_a diffusées par les atomes. Cette amplitude diffractée par tous les atomes du cristal est appelée facteur de structure et s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum N_j f_j \exp\left(-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right) \cdot \exp\left(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right) \quad (II.22)$$

Avec :

N_j : nombre d'atomes dans le réseau.

f_j : facteur de diffusion de l'atome j.

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

B_j facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome j.

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

X_j, Y_j, Z_j coordonnées réduites de l'atome et hkl indices de Miller repérant une famille de plans réticulaires.

Par définition, l'intensité diffractée n'est autre que $I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$. il s'agit donc de passer de I_{hkl} obtenue par l'expérience aux coordonnées atomiques X_j, Y_j, Z_j dans la maille. En réalité seul module de structure est accessible à l'expérience la phase de F_{hkl} reste inconnue ce qui rend la résolution difficile c'est le problème de l'indétermination de phase. Le facteur de structure F_{hkl} peut être exprimé comme étant la somme vectorielle des facteurs de diffusion atomique f_j associés à chaque atome de la maille cristalline [28] figure. II.6.

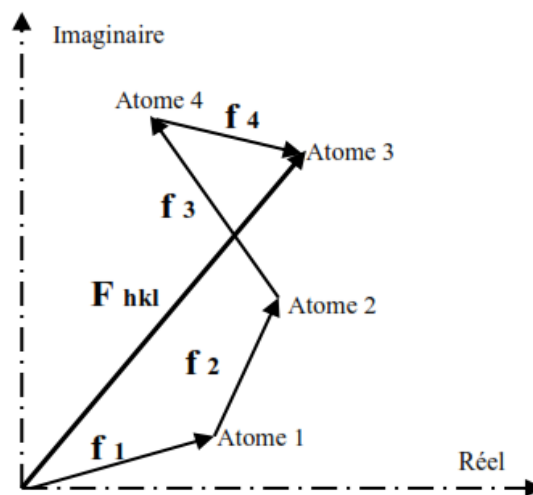


Figure II.6. Représentation du facteur de structure dans le plan complexe, somme des contributions de chacun des atomes.

II.8. Facteur de diffusion

Le facteur de diffusion atomique est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour la valeur nulle de 2θ , le facteur de diffusion atomique est égal au nombre d'électron Z . Seulement, à l'échelle de la maille, le nuage électronique ne peut pas être considéré comme ponctuel ce qui implique que le facteur de diffusion atomique diminue avec l'angle de diffraction (interférences destructives). Le phénomène est accentué par le fait que les atomes du cristal bougeant autour de leur position atomique moyenne (dépend de la température), les rayons X ne voient pas les atomes exactement à la même position dans les différentes mailles du cristal. Cette diminution est prise en compte par le facteur de déplacement atomique isotrope ou anisotrope.

Dans le cas d'un atome, la densité électronique possède en première approximation une symétrie sphérique, et l'intensité diffusée par un atome est appelée facteur de diffusion atomique f et ne dépend que de $\sin \frac{\theta}{\lambda}$. La figure II.7 donne quelques exemples de facteurs de diffusion atomique.

Les atomes les plus lourds ont une décroissance du facteur de diffusion moins rapide, à cause de la plus grande densité électronique (relative) au centre de l'atome.

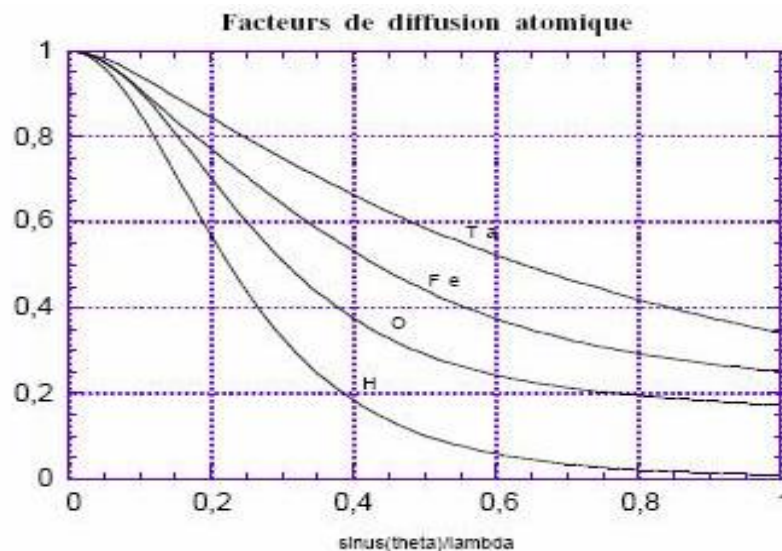


Figure II.7. Facteurs de diffusion atomique pour quelques atomes (normalisés par rapport au nombre total d'électrons).

II.9. Résolution structurale

La résolution structurale nécessite un enregistrement de très bonne qualité des intensités diffractées. Ceci repose sur le choix d'un monocristal de dimensions acceptables. A présent, plusieurs méthodes sont utilisées pour résoudre une structure. Nous pouvons citer la méthode de l'atome lourd ou la méthode de Patterson et les méthodes directes. La résolution de structure des composés organiques est souvent effectuée par les méthodes directes. Ces dernières ont pour objectif de déterminer la phase du facteur de structure pour chaque réflexion.

II.9.1. La détermination des structures par la méthode de l'atome lourd et les méthodes directes

Dans la cristallographie des Différentes méthodes ont été développées pour résoudre le problème de phase, l'une d'elle est appelée méthode de l'atome lourd. Une méthode plus récente sera expliquée ultérieurement intitulé: méthodes directes.

a) Méthode de l'atome lourd

Elle a été très largement utilisée dans les déterminations des structures cristallines. Il est aisé de déterminer la position d'un atome beaucoup plus lourd que les autres. Les vecteurs interatomiques concernant ces atomes se voient attribuer un poids nettement plus important que les autres. La fonction de Patterson¹¹ permet souvent dans ce cas de localiser les atomes lourds dans la maille et de trouver par conséquent une valeur approximative de la phase pour chaque facteur de structure. Et donc le redoutable problème de la phase est relativement résolu et l'on peut alors calculer la transformée de Fourier¹² qui donne la densité électronique dans la maille [29]. Alors de nouveaux atomes sont localisés et par un processus itératif on peut déduire d'autres positions atomiques.

b) Les méthodes directes

La résolution du problème de phase par les méthodes directes est une importante technique, plus particulièrement par leur capacité de donner de bonnes informations des phases pour les structures qui ne contiennent pas des atomes lourds. Ce nom général donné aux méthodes directes qui cherchent à obtenir les phases approximatives des réflexions à partir des intensités mesurées ou l'amplitude du facteur de structure sans aucune autre information

¹¹Arthur Lindo Patterson (1902– 1966) est un cristallographe britannique.

¹²Jean Baptiste Joseph Fourier (1768 - 1830), est un mathématicien et physicien français.

disponible. On imagine que les phases sont codées dans ces quantités, même bien que leurs valeurs actuellement ne sont enregistrés expérimentalement. Cette philosophie conduit à une recherche des méthodes analytiques pour la détermination des phases, qui sont indépendantes des propositions structurales et a initié le développement de probabilité de phase [30-31].

A partir de cette hypothèse avec les données éventuellement disponibles : symétrie du groupe spatial, propriétés physico-chimiques des atomes et moléculaires du cristal, les facteurs de structure peuvent être évalués pour déduire leurs phases. Si le modèle de départ est correct, il y a convergence et les coordonnées des atomes repérées sont affinées.

Contrairement à la méthode de Patterson qui vise à déterminer un modèle structural sans passer par l'information de phase, les méthodes directes [32-33] cherchent à retrouver la phase, ou plus exactement des restrictions sur les valeurs possibles de la phase, à partir des intensités mesurées.

Ces méthodes ont été développés pour la première fois par les deux pionniers de la recherche dans ce domaine KARLE¹³ et HAUPTMAN¹⁴[34] et sont bien adaptées pour les composés organiques. Elles sont également appelées les méthodes mathématiques car elles sont basées sur les calculs de statistique et de probabilités pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et de déduire les positions atomiques. Les méthodes directes font le plus souvent usage des grandeurs U et E liées directement aux facteurs de structures par :

$$U(hkl) = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j} \quad (\text{II.29})$$

$$|E(hkl)|^2 = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j^2} \quad (\text{II.30})$$

U : appelé le facteur de structure unitaire, E : appelé le facteur de structure normalisé.

n : nombre d'atomes par maille, f_j : facteur de diffusion de l'atome j .

Les méthodes directes sont basées sur des hypothèses très simples :

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

¹³Jerome Karle (1918 – 2013) est un chimiste américain.

¹⁴Herbert Aaron Hauptman (1917 - 2011) est un mathématicien américain.

Les deux méthodes de résolution (méthode de Patterson et les méthodes directes) permettent de localiser les atomes lourds ou relativement lourds. La synthèse de Fourier différence itérative donne les positions des atomes restants et est calculée par a relation suivante :

$$\rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l [|F_{obs}| - |F_{cal}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}] \quad (II.31)$$

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

Les algorithmes de calcul les plus connus sont MULTAN et SHELX.

II.9.2. Méthode des moindres carrés

Les méthodes d'affinement consistent à faire varier les paramètres (coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique) de chaque atome pour minimiser la fonction de reliabilité :

$$R = \sum_s \omega_s (|F_s^{Obs}| - K|F_s^{Cal}|)^2 = \sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s^2 \quad (II.32)$$

ω_s est le poids attribué à la tache de diffraction de vecteur réciproque S et k un facteur d'échelle entre les facteurs calculés et observés.

$$R = R(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N)$$

Quand le minimum de R est atteint, toutes les dérivées $\frac{\partial R}{\partial x_i}$ sont nulles et:

$$\sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s \cdot \frac{\partial \Delta F_s}{\partial x_i} = 0 \Rightarrow \sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial x_i} = 0 \quad (II.33)$$

Au premier ordre, on peut écrire:

$$\Delta \left(\frac{\partial R}{\partial x_i} \right) = \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(- \sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial x_i} \right) \right] \cdot \Delta x_i \quad (II.34)$$

Les meilleurs x_i sont les solutions du système de N équation linéaires

$$\sum_i \Delta x_i \cdot \sum_s \omega_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_j} = \sum_s \omega_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_j} \quad (II.35)$$

En posant :

$$\alpha_{ij} = \sum_s \omega_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_j}; \gamma_i = \sum_s \omega_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_j} \quad (II.36)$$

Le système des équations normales s'écrit : $\alpha_{ij} \cdot \Delta x_i = \gamma_i$ La résolution de ce système suppose l'inversion de la matrice qui est symétrique :

$$\Delta x_i = (\alpha_{ij})^{-1} \cdot \gamma_i \quad (II.37)$$

Pour simplifier le problème, on peut remarquer que chaque élément de la matrice α_{ij} est une somme d'un produit de dérivées partielles dont les signes sont aléatoires.

II.10. Affinement de la structure

Toutes les méthodes signalées précédemment conduisent à des hypothèses de structure plus ou moins proche de la réalité que l'on désire modifier pour rendre optimum l'accord entre les intensités mesurées et les intensités calculées. L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode des moindres carrés la position atomique trouvée grossièrement par l'hypothèse de départ. Son évolution est vérifiée par les facteurs de reliabilité R_1 , ωR_2 ainsi que l'estimation du facteur de Goodness (GooF).

II.10.1. Facteurs de reliabilité

On peut suivre l'avancement de la résolution et surtout sa validité à l'aide des facteurs de religiosité R (facteur non pondéré) et ωR (facteur pondéré) définis par :

$$R = \frac{\sum |F_{obs}| - |F_{cal}|}{\sum |F_{obs}|} \quad (\text{II.38})$$

$$\omega R = \left[\frac{\sum [\omega (F_{obs}^2 - F_{cal}^2)^2]}{\sum [\omega (F_{obs})^2]} \right]^{1/2} \quad (\text{II.39})$$

F_{obs} : Facteur de structure observé.

F_{cal} : Facteur de structure calculé.

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

$$\omega = \frac{1}{[\sigma^2 (F_{obs}^2) + (a\rho)^2 + b\rho]} \quad (\text{II.40})$$

(a et b sont des constantes).

Où

$$\rho = \frac{2F_{cal}^2 + \text{Max}(F_{obs,o})}{3} \quad (\text{II.41})$$

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

II.10.2. L'estimation du facteur de variance de Goodness (GooF)

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

$$GooF = S = \left[\frac{\sum \omega (F_{obs}^2 - F_{cal}^2)^2}{n-p} \right]^{1/2} \quad (\text{II.42})$$

Où :

- ♣ n : nombre de réflexions considérés.
- ♣ p : nombre de paramètres affinés.

II.10.3. Synthèse de Fourier

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

$$\Delta F = F_{Obs} - F_{Cal} \quad (\text{II.43})$$

Où :

F_{Obs} et F_{Cal} sont les facteurs de structure observé et calculé.

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

$$\Delta F = (|F_{Obs}| - |F_{Cal}|) e^{i\phi_{Cal}} \quad (\text{II.44})$$

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

$$\Delta \rho = \rho_{Obs} - \rho_{Cal} = \frac{1}{v} \sum_{hkl} \Delta F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (\text{II.45})$$

**Bibliographie**

- [1] **J.W. Jeffry**, Method in X-Rays Crystallography Academic Press, London (1971).
- [2] **M. J. Buërger**, X-Ray Crystallography, New York, J. Wilen and Sons, INC (1958).
- [3] **A. Guinier**, Théorie et techniques de la radiocristallographie, Dunod, Paris (1964).
- [4] **M. Ladd**, R. Palmer, Structure determination by X-ray crystallography, fourth edition (2003).
- [5] **P.J. Becker**, Computing in crystallography, Ed. R. Diamond, S. Ramaseshan and K. Venkatesan, Indian academy of sciences, Bangalore, India (1980).
- [6] **Y. Jeannin**, Résolution d'une structure cristalline par rayons X, technique d'ingénieur P1075-V2 (1998).
- [7] **J.J. Rousseau**, A. Gibaud, cristallographie géométrique et radiocristallographie 3^{ème} édition, DUNOD, Paris (2007).
- [8] **CAD4-EXPRESS**, Enarf-Nonius delft instruments X-ray diffraction Delft, Netherlands (1992).
- [9] **CAD4-Software**, ENARF-NONIUS Delft Netherlands (1974).
- [10] **XCAD4**, Program for Computing Data Reduction of CAD4Diffractometer data, K. Harms and S. Wocadlo, Uocadlo, University of Marburg, Germany (1995).
- [11] **V. Vand**, P.F. Eiland et R. Pepinsky, ActaCryst., A10, 303 (1957).
- [12] **C. Kittel**, Physique de l'état solide, 5^{ème} édition, Dunod, Paris (1983).
- [13] **M. Van Meersseneef**, J.F. Dupont, Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, Vander-édition (1973).
- [14] **R. Ouahes**, Eléments de Radiocristallographie, office des publications Universitaires (1995).
- [15] **U.W. Arndt**, B.T.M. Willis, single crystal diffractometry, Cambridge University Press (1966).
- [16] **J. de Meulenaar** et H. Tompa, Acta Cryst., A19, 1014-1018 (1965).
- [17] **H.D. Flack**, Acta Cryst, A30, 569 (1974).
- [18] **A.C.T. North**, D.C. Phillips et F.S. Mathews, ActaCryst, A24, 351-359 (1968).
- [19] **H.D. Flack**, J. Appl.Cryst, 8, 520-521 (1975).
- [20] **R.H. Blessing**, ActaCryst, A51, 33-38 (1995).
- [21] **N. Walker**, D.stuart, Acta Crys ,A39,158-166 (1983).
- [22] **S. Parkin**, B. Moezzi et H. Hope, J. Appl. Cryst, 28,53-56 (1995).



- [23] **G.M. Sheldrick**, SHELX: A Suite of Programs for Crystal Structure Analysis. University of Göttingen, Germany (1997).
- [24] **G.H. Stout** et L.H. Jenson, X ray structure determination, a practical guide, Macmillan Publishing Co, Inc. New York, Collier Macmillan publishers London (1968).
- [25] **C.G. Darwin**, phil. mag, N°43, p.800 (1922).
- [26] **P. P Ewald**. Ann. Phys, N°54 (1971).
- [27] **N. Kato**, ActaCryst, A32, 458 (1976).
- [28] **C. Giacovazzo**, The diffraction of x-rays by crystals. In: Fundamentals of Crystallography, 2^{ème} edition (Ed. C. Giacovazzo), Oxford University press : Oxford.pp.157-158 (2002).
- [29] **F. Teobald**, Cours de Cristallographie pour la chimie et les matériaux, Paris Onze Edition (1991).
- [30] **M. F.C. Ladd**, R. A. Palmer, Structure determination by X-ray crystallography, Plenum Press, New York (1993).
- [31] **J.D. Dunitz**, X-ray analysis and the Structure of Organic Molecules; Verlag (2000).
- [32] **C. Giacovazzo**. Direct methods in crystallography, Academic Press, London (1980).
- [33] **G.M. Sheldrick**, Acta, A46, 467-473 (1990).
- [34] **J. Karle** et H. Hauptman, ActaCryst. A9, 181 (1950).

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter en détails les différentes étapes de détermination de la structure tridimensionnelle par diffraction des rayons X et calcul théorique d'un nouveau composé de la famille des thiazoles. La diffraction des rayons X sur un monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque pour l'investigation des architectures moléculaire. Cette technique, qui nécessite un enregistrement de bonne qualité des intensités diffractées, connue actuellement un développement spectaculaire. La détermination de la structure cristalline passe par plusieurs étapes à savoir la résolution de structure ainsi que l'affinement. L'étude par diffraction X sera complétée par les calculs de chimie quantique afin de valider le modèle structural obtenu. Par la suite, une analyse structure permettra de décrire la structure par les distances interatomiques, les angles de valence et les angles de torsion. L'empilement moléculaire dans la maille sera étudié en effectuant une analyse de surface d'Hirshfeld. Cette analyse permettra de déterminer toutes les interactions intermoléculaires.

III.2. Le noyau thiazolique

Le noyau thiazolique occupe une place privilégiée en synthèse organique. Il est présent dans beaucoup de molécules hétérocycliques possédant diverses applications dans différents domaines. Ces dernières années le noyau thiazolique et ses dérivés sont également utilisés dans la préparation de matériaux supraconducteurs. Le thiazole est un liquide clair de couleur jaune pâle, inflammable, sa formule moléculaire est C_3H_3SN . Il est composé de 5 atomes dans le cycle, dans lequel deux des sommets de l'anneau sont l'azote et de soufre et les trois autres sont des carbones. Le noyau thiazolique se retrouve dans de nombreux produits naturels [1-3] ainsi que dans divers produits pharmaceutiques [4]. Ce sont des dérivés sulfurés des azoles. On peut dénombrer deux sous-groupes de thiazoles :

- Les thiazoles, où le soufre et azote sont séparés par un atome de carbone.
- Les iso thiazoles, où le soufre et azote sont directement liés.

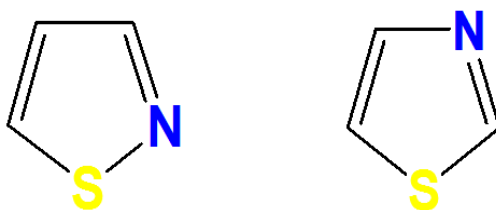


Figure III.1. Le noyau thiazolique.

III.2.1. Les thioxothiazolidin-4-one

Les thioxothiazolidin-4-one aussi appelés rhodanines, sont des composés organiques hétérocycliques à 5 membres possédant un noyau thiazolidine.

Les dérivés de la rhodanine sont des composés très demandés en raison de leurs activités biologiques exceptionnelles. Ils ont subi un développement rapide en raison de leur utilisation dans les traitements anticonvulsants [5], antiviraux [6], antibactériens [7] et antidiabétiques [8].

III.3. Détermination de la structure par diffraction X**III.3.1. Enregistrement des intensités diffractées**

Les données de diffraction X ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique équipé d'un détecteur Kappa CCD, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,7107$). Les réflexions mesurées sur un monocristal du composé $C_{18}H_{14}ClNO_2S_2$ de dimensions (0,19 × 0,14 × 0,11) mm obtenues à température ambiante (295K) sont au nombre de 4080. Seules les réflexions avec $I > 2\sigma(I)$ seront utilisées dans la détermination de la structure. Le tableau III.1 regroupe les détails de l'enregistrement des données. Ces données seront utilisées pour la résolution de la structure.

Tableau. III.1. Enregistrement des données

Formule chimique	$C_{18}H_{14}ClNO_2S_2$
Masse Moléculaire	375,87
Température (K)	295(2)
Dimensions du cristal (mm)	0,19 x 0,14 x 0,11
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Réflexions	$-11 \leq h \leq 11$
	$-12 \leq k \leq 11$
	$-15 \leq l \leq 15$
Nombre de réflexions mesurées	4080
Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	2591

III.3.2. Résolution de structure

La résolution structurale est étape très importante dans la détermination de la structure à 3 dimensions. Elle consiste en la détermination des positions des différents atomes constituant la molécule par rapport aux axes de la maille.

III.3.2.1. Paramètres de maille et groupe d'espace

La molécule (Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (CBBTZ) est un solide cristallin de couleur jaune, de formule chimique $C_{18}H_{14}ClNO_2S_2$. Cette molécule a été synthétisée au niveau du laboratoire de synthèse organique appliquée (LSOA) de l'université d'Oran 1 en collaboration avec professeur Ayada Djafri. La synthèse de ce composé est donnée dans la référence [9]. La figure III.2 montre la formule développée de la molécule.

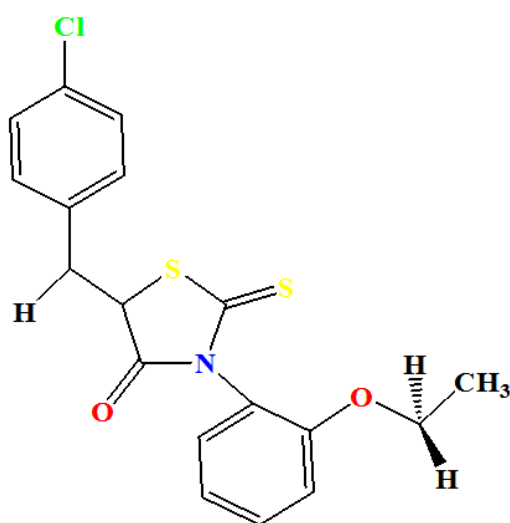


Figure. III.2. Formule développée de la molécule CBBTZ

Pour calculer le nombre de molécule par maille on utilise la formule suivante :

$$Z = \frac{\text{la masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}} = \frac{\rho \cdot v \cdot N}{M} \quad (\text{III.1})$$

M : Masse Moléculaire; V : Volume de la maille; N : Nombre d'Avogadro ;

ρ : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par :

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma) \quad (\text{III.2})$$

Les paramètres de maille sont regroupés ci-après :

- $a = 9,2171 \text{ \AA}$, $b = 8,4612 \text{ \AA}$ et $c = 11,935 \text{ \AA}$
- $\alpha = 101,623^\circ$, $\beta = 90,89^\circ$ et $\gamma = 118,148^\circ$
- $V = 797,3(3) \text{ \AA}^3$

On trouve $Z=2$

Par un simple examen du fichier de réflexions, le groupe d'espace trouvé est $P\bar{1}$.

III.3.2.2. Principe de résolution de structure

Généralement, la résolution d'une structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X se fait soit : par la méthode de Patterson ou par les méthodes directes. La théorie de ces deux méthodes a été donnée en détail dans le chapitre II. La détermination de cette structure sera faite à l'aide du Programme **WINGX** écrit par Louis J. Farrugia [10]. Le **WinGX** est une interface Windows qui regroupe l'ensemble des logiciels nécessaires aux traitements de la plupart des problèmes cristallographiques entre autres le **SHELX**.

Le principe est de faire varier les coordonnées des positions des atomes et les facteurs d'agitation thermique pour avoir un meilleur ajustement entre le spectre expérimental et le modèle théorique proposé.

Cette étape de détermination de structure a été réalisée à l'aide du programme Shelx-S. L'exécution de ce programme nécessite deux fichiers d'entrée qui sont "nom.ins" et "nom.hkl". Après exécution du programme, on obtient deux autres fichiers de sortie : "nom.res" et "nom.lst". Ces fichiers sont tels que:

- ❖ le fichier "nom.ins" contient les instructions d'exécution, les paramètres de maille et les symboles des atomes intervenant dans la formule brute du composé.
- ❖ le fichier "nom.hkl" contient les réflexions hkl, les facteurs de structure observés et leurs écarts types.
- ❖ le fichier "nom.lst" donne les différentes étapes des calculs de résolution effectués ainsi qu'un bref résumé de la résolution de la structure et les coordonnées atomiques.
- ❖ le fichier "nom.res" est un fichier résumé contenant les données cristallines.

La figure III.3 représente la structure de la molécule CBBTZ après résolution.

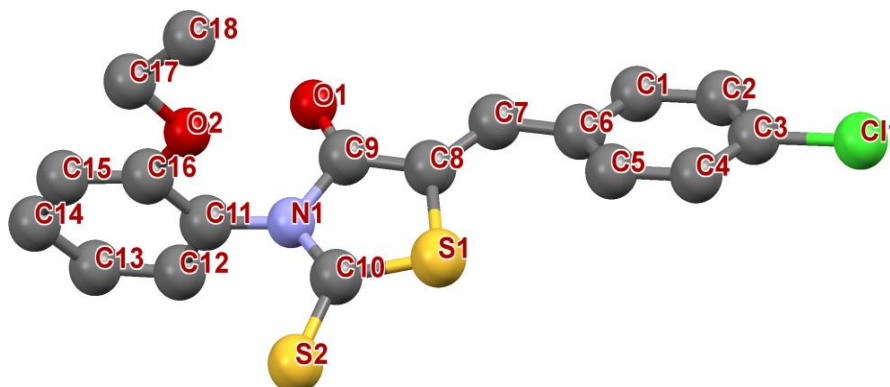


Figure III.3. Structure de la molécule CBBTZ après résolution.

III.3.3. Affinement de structure

L'affinement de structure a pour but d'améliorer les positions des différents atomes obtenus lors de la résolution de structure. Cette étape est réalisée en utilisant les méthodes des moindres carrés implémentée dans le programme d'affinement le Shelx-L.

L'exécution du programme se fait par la commande SHELXL suivi de nom des fichiers d'entrée que sont les fichiers "nom.ins" et "nom.hkl", après exécution du programme, on obtient trois fichiers caractérisés des fichiers de sortie qui sont : "nom.res", "nom.lst", "nom.cif", "nom.fcf" et "nom.pdb" tels que :

- ❖ le fichier "nom.ins" est en fait le fichier "nom.res" de SHELXS, qui contient les instructions d'exécution du programme, les paramètres de maille, les coordonnées atomiques.
- ❖ le fichier "nom.hkl" est identique à celui du programme SHELXS.
- ❖ le fichier "nom.lst" retrace les différents calculs effectués lors de l'affinement.
- ❖ le fichier "nom.res" est en fait un fichier résultat ou fichier résumé contenant les données cristallines.
- ❖ le fichier "nom.cif" contient tous les éléments de publication électronique produit par l'instruction **ACTA** et un fichier "nom.fcf" qui est un fichier des réflexions de format **CIF** produit par l'instruction **LIST4** qui est automatiquement générée par **ACTA**.
- ❖ L'instruction **LIST 3** génère une carte de Fourier nous permettant d'identifier les atomes d'hydrogène.
- ❖ le fichier "nom.pdb" des résultats macromoléculaires produit par les instructions WPDB et LIST6 est utilisé par le programme SHELXPRO pour l'interface avec des programmes des protéines.

III.3.3.1. Stratégie d'affinement

La résolution de la structure par le programme SHELXS-97 qui nous conduisons à connaître de manière approchée la position des atomes de la maille élémentaire et obtenir les coordonnées de tous les 24 atomes de la molécule, sauf les atomes hydrogènes n'ont pas été générés. L'objectif de l'affinement de la structure est pour rechercher les meilleures positions des atomes et sa description consiste à donner les coordonnées atomiques fractionnaires.

2591 réflexions sont utilisées pour l'affinement de la structure à l'aide de programme SHELXL-97 [11] utilisons la méthode de moindres carrés.

Le facteur de structure est donné par l'expression suivante :

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

Cette expression se présente comme une équation à 9 N variables, chaque atome ayant 9 paramètres (3 coordonnées et 6 composants du facteur de température).

L'affinement de la structure passe par plusieurs étapes successivement et séparément :

- ❖ le facteur d'échelle
- ❖ les positions atomiques
- ❖ les paramètres d'agitation thermique
- ❖ l'introduction des atomes d'hydrogène

Les premiers cycles d'affinement concernant le facteur d'échelle, ceci permet de ramener les facteurs de structures observés et calculés à la même échelle et les seules réflexions $I_0 > 2\sigma(I_0)$ sont prises en considération. Après affinement du facteur d'échelle, plusieurs cycles d'affinement des coordonnées atomiques x_j, y_j, z_j des atomes de la molécule. Par conséquent, le nombre de variables devient $3N$ (N est le nombre d'atomes dans la molécule). Au cours des cycles d'affinement et au fur et à mesure que les positions atomiques se précisent, nous avons remarqué que le facteur de reliabilité R a diminué.

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

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

Les coordonnées atomiques fractionnaires avec les facteurs de déplacement atomiques isotrope de la molécule sont données dans le tableau III.2.

Tableau. III.2. Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement atomique

atome	X	Y	Z	U_{iso}
S1	0,8556(3)	0,2681(3)	0,2835(2)	0,0396(8)
S2	1,1501(4)	0,5906(4)	0,3896(3)	0,0497(9)
O1	1,1226(9)	0,0802(10)	0,1288(7)	0,0479(19)
O2	1,3023(9)	0,2338(9)	0,4000(6)	0,0421(17)
N1	1,1629(8)	0,3246(9)	0,2533(6)	0,0310(17)
Cl1	0,0142(10)	-0,3089(13)	0,060(2)	0,0520(7)
C1	0,4842(11)	-0,2100(12)	0,0100(8)	0,043(3)
C2	0,3133(10)	-0,2735(13)	-0,0067(8)	0,040(2)
C3	0,2291(10)	-0,2272(12)	0,0795(7)	0,039(2)
C4	0,3270(10)	-0,1067(13)	0,1810(8)	0,042(2)
C5	0,4977(11)	-0,0432(14)	0,1960(8)	0,047(3)
C6	0,5803(9)	-0,0912(11)	0,1118(7)	0,033(2)
C7	0,7552(10)	-0,0386(12)	0,1113(9)	0,044(3)
C8	0,8788(9)	0,1032(11)	0,1857(7)	0,033(2)
C9	1,0544(9)	0,1546(11)	0,1831(8)	0,036(2)
C10	1,0684(8)	0,3907(9)	0,3033(7)	0,032(2)
C11	1,3355(9)	0,3964(10)	0,2691(7)	0,0295(19)
C12	1,4279(11)	0,5164(13)	0,2022(9)	0,046(3)
C13	1,5965(11)	0,5784(13)	0,2219(10)	0,045(3)
C14	1,6825(12)	0,5417(12)	0,3003(9)	0,046(3)
C15	1,5870(10)	0,4277(13)	0,3686(9)	0,043(2)
C16	1,4167(9)	0,3536(11)	0,3456(7)	0,032(2)
C17	1,3811(15)	0,1813(15)	0,4750(10)	0,052(3)
C18	1,2298(19)	0,0466(19)	0,5167(13)	0,079(5)

Ce résultat nous amène ensuite à l'anisotropie par introduction des six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes. Le nombre de paramètres affinables est amené à 9 N, chacun des N atomes ayant trois coordonnées et les six composantes du tenseur d'agitation thermique. L'analyse des paramètres de déplacement anisotrope montre une agitation thermique importante selon l'axe de l'ellipsoïde U_{33} pour tous les atomes.

L'instruction *HFIX* nous a permis de positionner les atomes d'hydrogènes sans aucune difficulté. Ces atomes sont introduits directement à leurs positions théoriques.

Les différentes positions des atomes hydrogènes sont données dans le tableau III.4.

A la fin de l'affinement nous avons abouti à un facteur de reliabilité $R=5,62\%$ et un facteur d'accord pondéré $R_w = 13,31\%$. La structure finale obtenue après l'affinement est représentée sur la figure III.4.

Tableau.III.3 paramètres d'agitation thermique anisotrope en (\AA^2)

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
S1	0,0292(13)	0,0355(12)	0,0521(16)	0,0048(11)	0,0064(11)	0,0163(10)
S2	0,0459(17)	0,0347(13)	0,0635(19)	-0,0009(12)	-0,0001(14)	0,0204(12)
O1	0,040(4)	0,036(4)	0,062(5)	-0,004(3)	0,007(4)	0,019(3)
O2	0,036(4)	0,042(4)	0,049(4)	0,022(3)	0,008(3)	0,016(3)
N1	0,033(4)	0,028(4)	0,035(4)	0,009(3)	0,003(3)	0,017(3)
Cl1	0,0317(14)	0,0528(16)	0,0689(18)	0,0279(14)	0,0063(14)	0,0123(12)
C1	0,053(7)	0,030(5)	0,046(6)	0,007(4)	0,006(5)	0,020(5)
C2	0,029(5)	0,032(5)	0,045(6)	0,006(4)	-0,004(4)	0,005(4)
C3	0,037(6)	0,038(5)	0,041(5)	0,022(4)	0,004(4)	0,012(4)
C4	0,035(6)	0,041(5)	0,046(6)	0,009(4)	0,016(5)	0,016(4)
C5	0,044(6)	0,040(5)	0,041(6)	0,004(5)	-0,004(5)	0,010(5)
C6	0,030(5)	0,029(4)	0,042(5)	0,014(4)	0,005(4)	0,013(4)
C7	0,041(6)	0,039(5)	0,063(7)	0,022(5)	0,023(5)	0,023(5)
C8	0,025(5)	0,035(4)	0,039(5)	0,010(4)	0,001(4)	0,014(4)
C9	0,035(5)	0,036(5)	0,047(6)	0,018(4)	0,012(4)	0,021(4)
C10	0,028(5)	0,030(4)	0,040(5)	0,016(4)	0,006(4)	0,012(4)
C11	0,027(5)	0,023(4)	0,035(5)	0,004(3)	0,001(4)	0,010(3)
C12	0,048(7)	0,042(5)	0,050(6)	0,013(5)	0,011(5)	0,023(5)
C13	0,032(6)	0,030(5)	0,071(7)	0,013(5)	0,015(5)	0,012(4)
C14	0,035(6)	0,026(4)	0,071(8)	0,003(5)	0,007(5)	0,013(4)
C15	0,036(6)	0,035(5)	0,057(6)	0,005(5)	-0,005(5)	0,020(4)
C16	0,032(5)	0,033(4)	0,034(5)	0,007(4)	0,006(4)	0,019(4)
C17	0,068(8)	0,046(6)	0,051(7)	0,019(5)	0,002(6)	0,033(6)
C18	0,109(13)	0,058(8)	0,074(10)	0,039(8)	0,030(9)	0,034(8)

Tableau.III.4. Positions des atomes hydrogène.

Atome	X	Y	Z	U _{iso}
H1	0,5340	-0,2487	-0,0485	0,02(2)
H2	0,2535	-0,3490	-0,0777	0,048
H4	0,2782	-0,0675	0,2401	0,050
H5	0,5586	0,0352	0,2661	0,057
H7	0,7827	-0,1095	0,0547	0,053
H12	1,3810	0,5518	0,1493	0,055
H13	1,6613	0,6554	0,1762	0,054
H14	1,7971	0,5907	0,3064	0,056
H15	1,6345	0,4020	0,4269	0,051
H17A	1,4557	0,2843	0,5371	0,062
H17B	1,4405	0,1231	0,4347	0,062
H18A	1,1682	0,1064	0,5483	0,119
H18B	1,2625	0,0024	0,5751	0,119
H18C	1,1616	-0,0554	0,4533	0,119

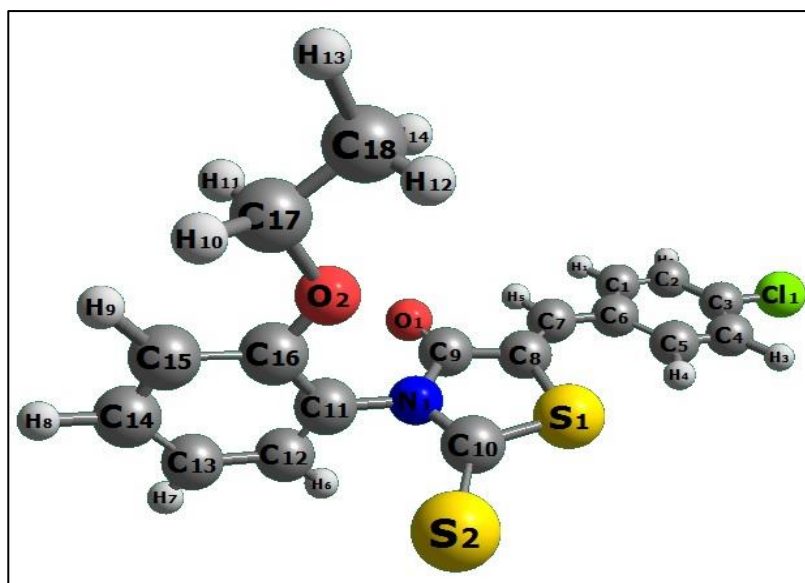


Figure. III.4. Structure de la molécule après introduction des atomes d'hydrogène.

III.4. Détermination de la structure par calcul théorique

La cristallographie est une science étudiée plus particulièrement les caractéristiques géométriques, les forme et la formation des cristaux au niveau de l'atome. Ces dernières années des nombreux travaux ont été réalisés, montrent que les calculs basés sur les méthodes ab initio et la théorie de la fonctionnelle de la densité permettent de donner des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique, sur les positions atomiques dans la maille, les distances inter-atomiques, les angles de valence et les angles de torsion.

Pour déterminer la géométrie de la molécule CBBTZ par calcul théorique, nous avons utilisé la méthode B3LYP qui est l'une des méthodes les plus réussites de la chimie quantique. Le choix de cette méthode se trouve justifié par le fait qu'elle tient compte de la corrélation électronique, d'une part, et par le fait qu'elle est moins coûteuse en temps de calcul en comparant avec la méthode d'HF, d'autre part. Tous les calculs théoriques ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 09 [12] et le programme Gauss-View [13].

Dans cette partie, la molécule $C_{18}H_{14}ClNO_2S_2$ (CBBTZ) a été modélisée à l'aide des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle B3LYP [14-15] et la méthode de calcul Hartree Fock (HF) [16] en association avec la base 6-31G** [17-18]. La base d'orbitale atomique 6-31G** est une combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe). L'astérisque signifie l'utilisation d'orbitales de polarisation pour les atomes lourds.

A l'issue de ces calculs, nous avons obtenu les paramètres géométriques de la molécule. Les résultats sont donnés et discutés dans la partie analyse structurale. La structure de la molécule optimisée est représentée sur la figure III.5.

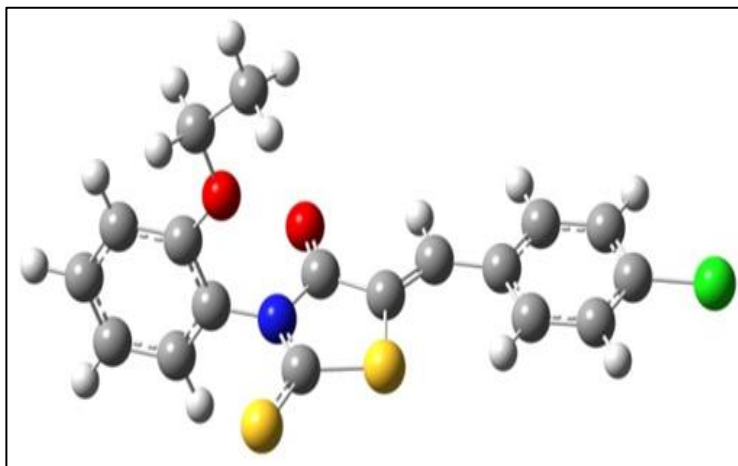


Figure III.5. Structure de la molécule obtenue au niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G**.

III.5. Analyse Structurale du composé CBBTZ

Dans cette partie de ce chapitre, nous présentons une étude comparative de la géométrie moléculaire calculées par les méthodes de chimie quantique (DFT, HF) et les résultats expérimentaux. La structure de la molécule sera décrite par les longueurs des liaisons, les angles de valence, les angles de torsion ainsi que les liaisons hydrogènes.

III.5.1. Longueurs des liaisons chimiques

Deux atomes A et B ont pour coordonnées x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2 , D'après la figure III.6, le calcul de la distance interatomique se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A, soit \overrightarrow{AB} le vecteur de coordonnées : $x = x_1 - x_2, y = y_1 - y_2, z = z_1 - z_2$

La distance interatomique AB est donnée par :

$$AB^2 = a^2x^2 + b^2y^2 + c^2z^2 + 2abxy \cos\gamma + 2bcyz \cos\alpha + 2caxz \cos\beta \quad (\text{III.3})$$

D'après les résultats de l'analyse structurale, on constate que les valeurs des distances sont comparables à ceux données dans la littérature. Les tableaux III.5, III.6 et III.7 rassemblent les paramètres géométriques principaux correspondants tels que les longueurs de liaison, les angles de valence et les angles dièdres, respectivement.

Les figures III.7 et III.8 montrent la molécule CBBTZ avec les valeurs des distances entre les atomes obtenues par calcul théorique.

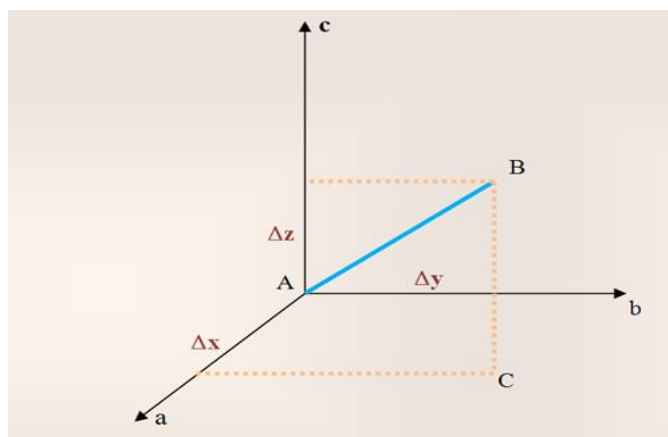


Figure III.6. Représentation des distances interatomiques

Tableau.III.5. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) d'CBBTZ obtenues par DRX, HF,

$$DFT, Acc = \frac{Val_{exp} - Val_{thé}}{Val_{exp}} * 100$$

Longueurs de liaisons (Å)	DRX	6-31G**			
		HF	Acc	DFT	Acc
C11-C3	1,756(8)	1,739	1,0	1,753	0,2
S1-C8	1,729(7)	1,775	2,6	1,765	2,0
S1-C10	1,716(7)	1,745	1,6	1,763	2,7
S2-C10	1,600(7)	1,634	2,1	1,642	2,6
O1-C9	1,198(7)	1,209	0,9	1,213	1,2
O2-C16	1,356(7)	1,340	1,2	1,357	0,0
O2-C17	1,404(12)	1,411	0,5	1,431	1,9
N1-C9	1,379(8)	1,395	1,1	1,411	2,3
N1-C10	1,330(7)	1,354	1,8	1,377	3,5
N1-C11	1,403(7)	1,432	2,0	1,436	2,3
C1-C2	1,399(8)	1,381	1,3	1,389	0,8
C1-C6	1,380(8)	1,394	2,1	1,410	2,1
C2-C3	1,401(8)	1,383	1,3	1,395	0,5
C3-C4	1,386(8)	1,383	0,3	1,395	0,6
C4-C5	1,397(8)	1,382	1,1	1,390	0,6
C5-C6	1,381(8)	1,393	0,8	1,410	2,0
C6-C7	1,457(8)	1,470	0,8	1,453	0,3
C7-C8	1,332(8)	1,336	0,2	1,352	1,4
C8-C9	1,467(8)	1,486	1,2	1,482	1,0
C11-C12	1,388(8)	1,375	1,0	1,388	0,1
C11-C16	1,376(8)	1,394	1,2	1,407	2,2
C12-C13	1,384(8)	1,386	0,1	1,395	0,7
C13-C14	1,388(9)	1,380	0,6	1,392	0,2
C14-C15	1,381(9)	1,387	0,4	1,396	1,0
C15-C16	1,385(8)	1,386	0,0	1,399	1,0
C17-C18	1,497(9)	1,513	1,0	1,517	1,3

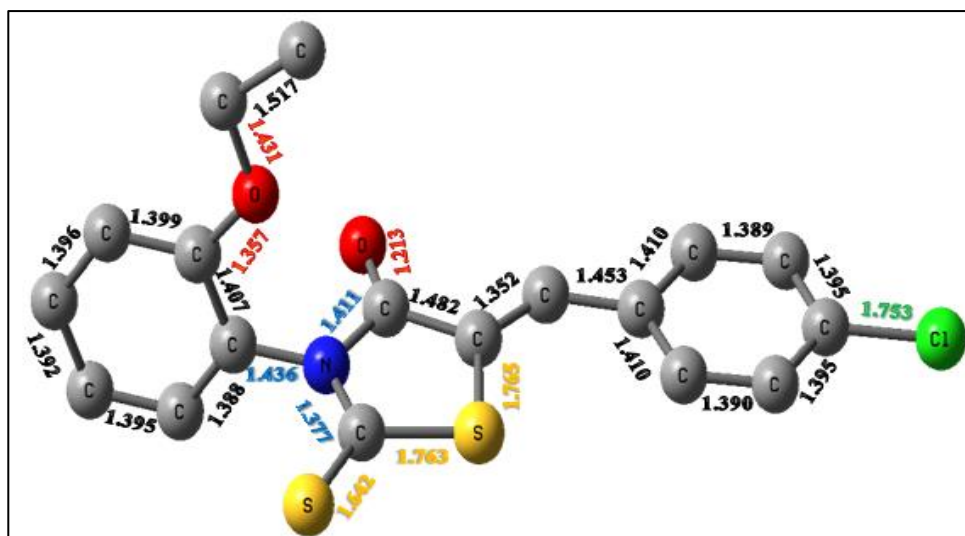


Figure.III.7. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) d’CBBTZ au niveau DFT/6-31G**

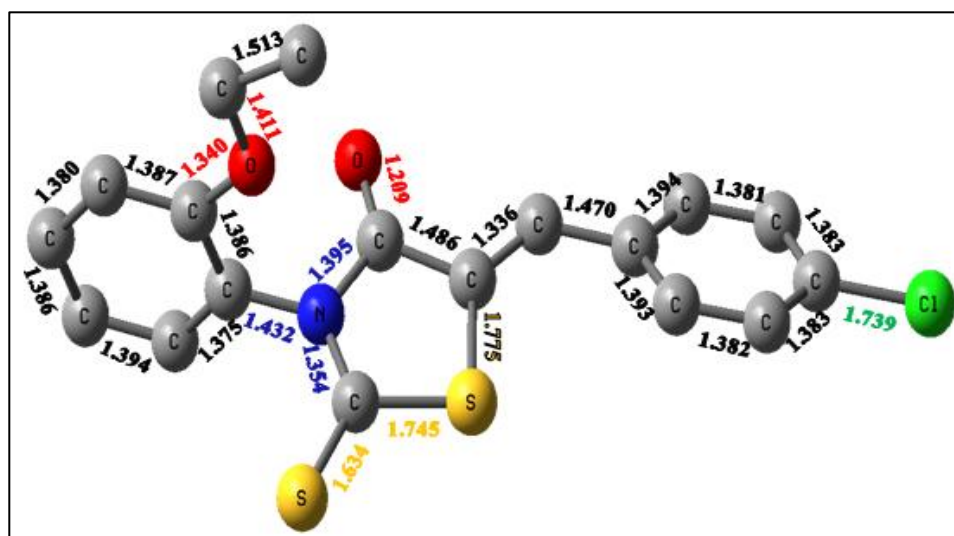


Figure.III.8. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) d’CBBTZ au niveau HF/6-31G**

III.5.1.1. Description de la structure

Les tableaux III.5, III.6 et III.7 résument les paramètres géométriques expérimentaux. La figure III.4 représente la structure moléculaire avec numérotation des atomes. Le cycle thioxothiazol est essentiellement plan. La figure III.4 montre que la molécule complète possède une configuration *Z* autour de la liaison C7–C8. Cette configuration du cristal CBBTZ est stabilisée par des liaisons hydrogènes intramoléculaires de type C–H...O et C–H...S. les longueurs de la liaison C–C dans les deux cycles aromatique ont une valeur moyenne de 1,38Å obtenue par la diffraction des rayons X. la double liaison C7–C8 est caractérisée par une distance expérimentale de 1,332(8) Å. d’autre part, le cycle thiazole contient deux liaisons C–S, à citer

S1–C8 [1.729(7)Å] et S1–C10 [1.717(7)Å]. La distance C9–O1 représente une double liaison avec une longueur de liaison de 1.198(7) Å. La valeur moyenne des angles de liaison dans le cycle thiazole formé par les atomes C8, C9, N1 et S1 est de 108° (5). l'angle de torsion entre les deux cycles de benzène (C1–C6) et (C11–C16) sont autour de 16,89 ° (5).

- ✓ On constate que la longueur de liaison C6–C7 est très proche de celle de la valeur expérimentale.
- ✓ La longueur de la liaison S1–C10 est relativement plus grande que celle de S2–C10, par conséquent cette dernière représente des caractéristiques typiques de double liaison.
- ✓ La longueur de la liaison C–Cl est de 1,753Å (B3LYP) et de 1,739Å (HF), Cette longueur de liaison a également été calculée dans la gamme de 1,730-1,750 Å pour une molécule similaire [19].
- ✓ La longueur de liaison O2–C16 et O2–C17 sont plus longues et correspondent à de simples liaisons comparées à la double liaison O1–C9.
- ✓ les liaisons C–C dans les deux cycles benzéniques sont comprises entre 1,375(2) Å et 1,410 Å ces dernières sont en bon accord avec les valeurs DRX. Donc Le cycle benzénique possède une bonne planéité.
- ✓ on remarque que les valeurs de la liaison N–C9 et N–C10 sont voisines à celle de l'expérimentale.
- ✓ Les valeurs des liaisons C6–C7, C8–C9 et C17–C18 sont trouvées en bon agrément avec les résultats expérimentaux.
- ✓ La distance C–H à une valeur constante de 1,070 Å.

Il est important de noter que la méthode HF donne des distances souvent courtes par rapport à celles données par la méthode DFT/B3LYP.

III.5.2. Angles de valence

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille (figure III.9), on considère les deux vectrices positions \vec{AB} et \vec{AC} des nœuds $\Delta x_B, \Delta y_B, \Delta z_B$ et $\Delta x_C, \Delta y_C, \Delta z_C$ sont donnée par :

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

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

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

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C}{AB \cdot AC} \quad (\text{III.4})$$

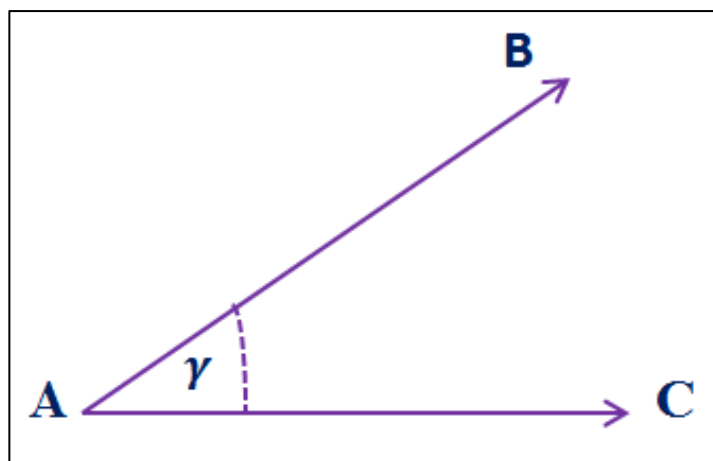


Figure III.9. Angle de valence $B\hat{A}C = \gamma$

En utilisant l'équation III.4, les différents angles de valence de la molécule CBBTZ obtenus sont résumés dans le tableau III.6.

A partir de ces résultats, un écart moyen entre 0,74 et 0,76 a été observé entre les angles de valence obtenus théoriquement (méthodes HF et DFT) et ceux obtenus expérimentalement (DRX).

Les angles de valence du cycle thiazolique trouvés sont proches des valeurs standards. Ainsi, les angles S1-C10-N1, O1-C9-N1 et C9-N1-C10 ont des valeurs de 123,0(5); 113,3(7) et 105,7(6) obtenues par diffraction des rayons X, respectivement.

Tandis que les valeurs de ces angles obtenues par calcul théorique sont : 109,31; 110,19 et 118,08° par DFT/6-31G** et 121,87°; 122,19° et 117,93° par HF/6-31G**, respectivement.

La variation de l'angle de valence dépend de l'électronégativité de l'atome central. La valeur de l'angle de valence devient importante lorsque l'électronégativité de l'atome est importante.

Les figures III.10 et III.11 montrent la molécule CBBTZ avec les valeurs des angles de valence entre les atomes obtenues par calcul théorique.

Tableau III.6. Valeurs des angles de valence en ($^{\circ}$) obtenus par DRX, HF et DFT

Angles de liaison ($^{\circ}$)	DRX	6-31G **			
		HF	Acc	DFT	Acc
C11-C3-C2	122,5(11)	119,54	2,4	119,55	2,4
C11-C3-C4	121,6(11)	119,53	1,7	119,52	1,7
S2-C10-N1	120,8(5)	127,33	-5,4	127,30	-5,3
S2-C10-S1	116,2(4)	122,46	-5,4	123,38	-6,1
S1-C10-N1	123,0(5)	110,19	10,5	109,31	11,2
S1-C8-C7	124,0(6)	120,31	3,0	119,60	3,6
S1-C8-C9	111,3(5)	108,47	2,6	109,81	1,4
O1-C9-N1	113,3(7)	122,19	-7,8	121,87	-7,5
O1-C9-C8	132,4(8)	127,54	3,7	127,91	3,4
O2-C16-C11	108,4(6)	116,13	-7,1	115,99	-6,9
O2-C16-C15	125,4(7)	125,13	0,3	125,29	0,1
O2-C17-C18	98,2(9)	107,44	-9,3	107,42	-9,3
N1-C9-C8	114,2(6)	110,25	3,5	110,21	3,5
N1-C11-C12	117,3(7)	120,35	-2,5	120,41	-2,6
N1-C11-C16	123,9(7)	118,52	4,4	118,52	4,4
C8-S1-C10	85,6(3)	93,10	-8,7	93,40	-9,1
C16-O2-C17	109,6(7)	120,44	-9,8	118,89	-8,4
C9-N1-C10	105,7(6)	117,93	-11,5	118,08	-11,6
C9-N1-C11	123,8(6)	119,45	3,6	119,73	3,3
C10-N1-C11	130,4(7)	122,29	6,3	122,04	6,5
C1-C2-C3	122,4(9)	119,06	2,8	118,99	2,9
C1-C6-C5	116,3(8)	118,25	-1,6	117,66	-1,1
C2-C3-C4	115,8(8)	120,91	-4,3	120,92	-4,3
C3-C4-C5	121,0(9)	119,46	1,3	119,49	1,3
C4-C5-C6	123,1(9)	120,91	1,9	121,18	1,6
C6-C1-C2	121,3(9)	121,35	0,0	121,74	-0,3
C1-C6-C7	112,8(8)	117,78	-4,3	117,58	-4,2
C5-C6-C7	130,9(8)	123,95	5,4	124,75	4,8
C6-C7-C8	125,0(8)	130,33	-4,2	131,65	-5,3
C7-C8-C9	124,1(7)	120,20	3,2	119,47	3,8
C11-C12-C13	113,5(9)	120,15	-5,8	120,05	-5,7
C11-C16-C15	126,1(7)	118,73	5,9	118,70	5,9
C12-C13-C14	129,1(10)	118,95	7,9	119,22	7,7
C13-C14-C15	115,7(9)	121,27	-4,7	121,11	-4,6
C14-C15-C16	116,5(8)	119,76	-2,7	119,86	-2,8
C16-C11-C12	118,8(7)	121,11	-1,9	121,04	-1,8

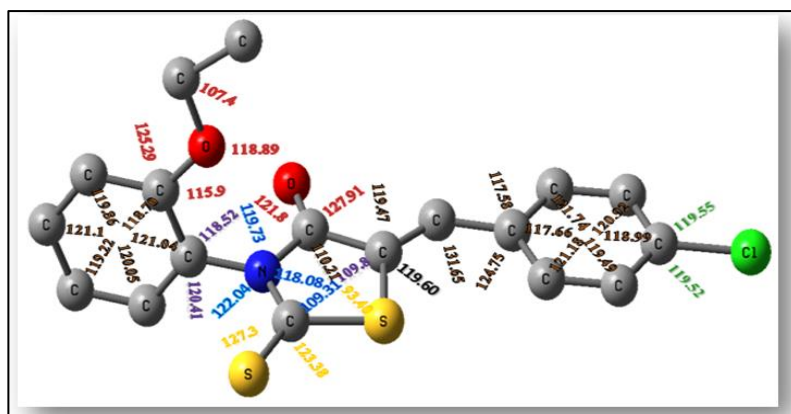


Figure III.10. Valeurs des angles de valence de CBBTZ au niveau DFT/6-31G**.

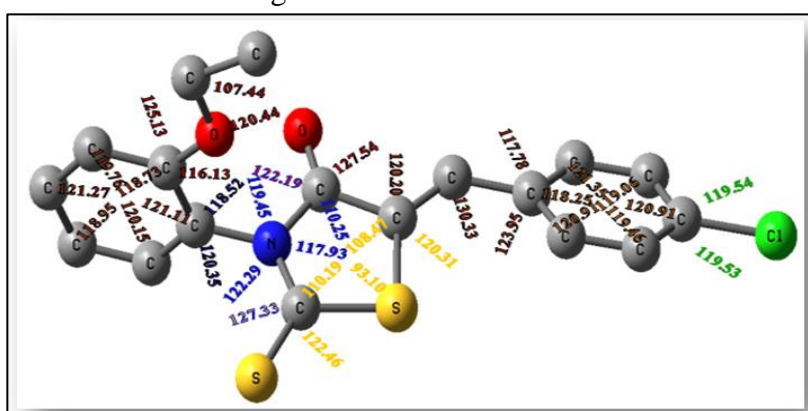


Figure III.11. Valeurs des angles de valence de CBBTZ au niveau HF/6-31G**.

III.5.3. Angles de torsion

Pour une séquence de quatre atomes A, B, C, D, l'angle de torsion α (ABCD) est défini comme l'angle de rotation avec lequel un groupement moléculaire tourne autour d'une liaison chimique (figure III.12). A partir de cette définition, l'angle α est donné par :

$$\cos \varphi = \frac{(AB, BC)(BC, CD)}{AB(BC)^2 CD \sin \theta \sin \theta} \quad (\text{III.5})$$

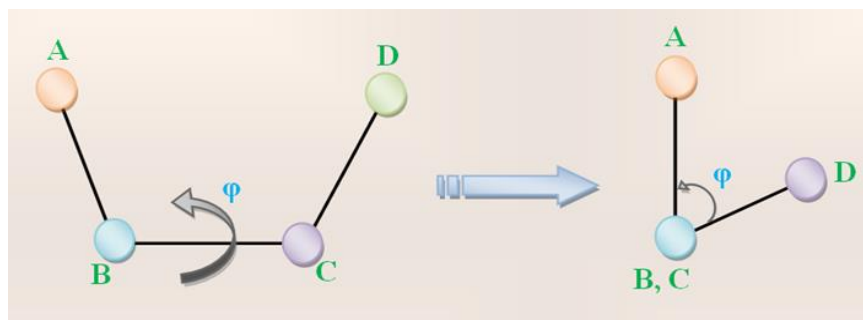


Figure III.12. Schéma descriptif d'un angle de torsion

Tableau.III.7.Valeurs des angles de torsion en (°) obtenus par DRX, HF et DFT.

Angles de torsion (°)	DRX	6-31G**	
		HF	DFT
C11-C3-C2-C1	-179,2(8)	-179,7	-179,9
C11-C3-C4-C5	179,8(9)	-179,8	-179,9
S1-C8-C9-O1	179,8(10)	178,9	179,5
S1-C8-C9-N1	-3,1(10)	-1,8	-0,9
S1-C8-C7-C6	-9,2(15)	-1,9	-0,2
S1-C10-N1-C9	3,5(10)	-2,2	-1,6
S1-C10-N1-C11	-172,4(7)	-175,6	-177,1
S2-C10-S1-C8	177,1(6)	-179,6	-179,5
S2-C10-N1-C9	-178,3(7)	178,2	178,8
S2-C10-N1-C11	5,8(13)	4,8	3,2
O1-C9-N1-C10	177,6(9)	-178,1	-178,8
O1-C9-N1-C11	-6,1(13)	-4,4	-3,2
O1-C9-C8-C7	-8,8(18)	-2,4	-0,7
O2-C16-C11-C12	-179,4(8)	-179,5	-179,6
O2-C16-C11-N1	0,0(12)	-0,5	-0,8
O2-C16-C15-C14	177,4(9)	179,7	179,8
N1-C9-C8-C7	168,3(9)	176,7	178,7
N1-C10-S1-C8	-4,6(8)	3,1	1,8
N1-C11-C12-C13	-179,0(8)	-179,3	-179,1
N1-C11-C16-C15	-176,5(9)	179,3	179,1
C1-C2-C3-C4	3,2(14)	-0,2	-0,0
C2-C3-C4-C5	-2,5(15)	0,7	0,1
C3-C4-C5-C6	1,6(17)	-0,0	-0,0
C4-C5-C6-C1	-1,0(16)	-1,0	-0,1
C5-C6-C1-C2	1,6(14)	1,5	0,1
C6-C1-C2-C3	-2,8(15)	-0,8	-0,1
C2-C1-C6-C7	-178,9(9)	-179,	-179,9
C4-C5-C6-C7	179,6(10)	179,8	179,9
C1-C6-C7-C8	164,2(10)	157,8	178,3
C5-C6-C7-C8	-16,4(18)	-23,1	-1,7
C6-C7-C8-C9	-179,5(9)	1,5	0,2
C10-S1-C8-C7	-167,5(9)	-178,1	-179,6
C10-S1-C8-C9	3,8(7)	0,6	0,1
C10-N1-C9-C8	-0,1(11)	2,6	1,7
C11-N1-C9-C8	176,2(7)	176,3	177,3
C9-N1-C11-C12	-82,9(12)	84,7	-86,9
C10-N1-C11-C12	92,4(12)	88,6	88,5
C9-N1-C11-C16	96,5(11)	94,4	95,4
C10-N1-C11-C16	-88,2(12)	-90,2	-89,6
C16-C11-C12-C13	0,4(14)	-0,3	-0,3
C11-C12-C13-C14	-2,3(17)	0,1	0,1
C12-C13-C14-C15	-0,1(17)	0,1	0,0
C13-C14-C15-C16	4,3(14)	-0,1	-0,1
C17-O2-C16-C11	177,4(8)	-177,	-179,7
C17-O2-C16-C15	-6,0(13)	2,5	0,2
C12-C11-C16-C15	4,1(15)	0,3	0,3
C14-C15-C16-C11	-6,6(15)	-0,1	-0,1
C16-O2-C17-C18	-177,2(9)	178,4	-179,9

Les angles dièdres jouent un rôle important pour s'assurer de la planéité de la molécule. D'après le tableau III.7, nous pouvons remarquer que l'angle de torsion $C5-C6-C7-C8$ a été déterminé par DRX à $-16,4(18)^\circ$. L'angle dièdre $C9-N1-C11-C12$ entre le cycle de benzène et le cycle thiazolique a été déterminé par DRX à $-82,9^\circ$ (12) et pour $C10-N1-C11-C12 = 92,4^\circ$ (12). Les valeurs de ces angles indiquent que la structure est dans sa totalité non planeaire.

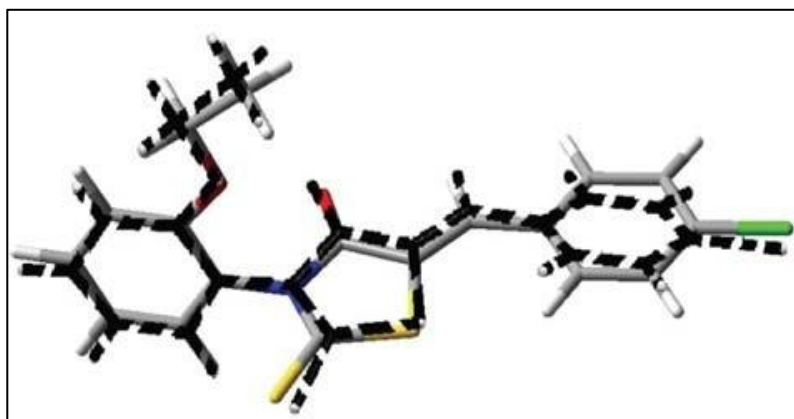


Figure III.13. Superposition des structures calculée (ligne continue) et expérimentale (ligne discontinue).

Le groupe éthoxyphényle est légèrement tordu selon l'angle de torsion $C9-N1-C11-C12$ avec un angle de torsion d'une valeur de $-82,9(12)$. Les deux fragments chlorobenzène et thioxothiazolidinine sont pratiquement dans le même plan selon l'angle dièdre $C5-C6-C7-C8$ qui est de $-16,4(18)^\circ$ obtenu par diffraction des rayons X.

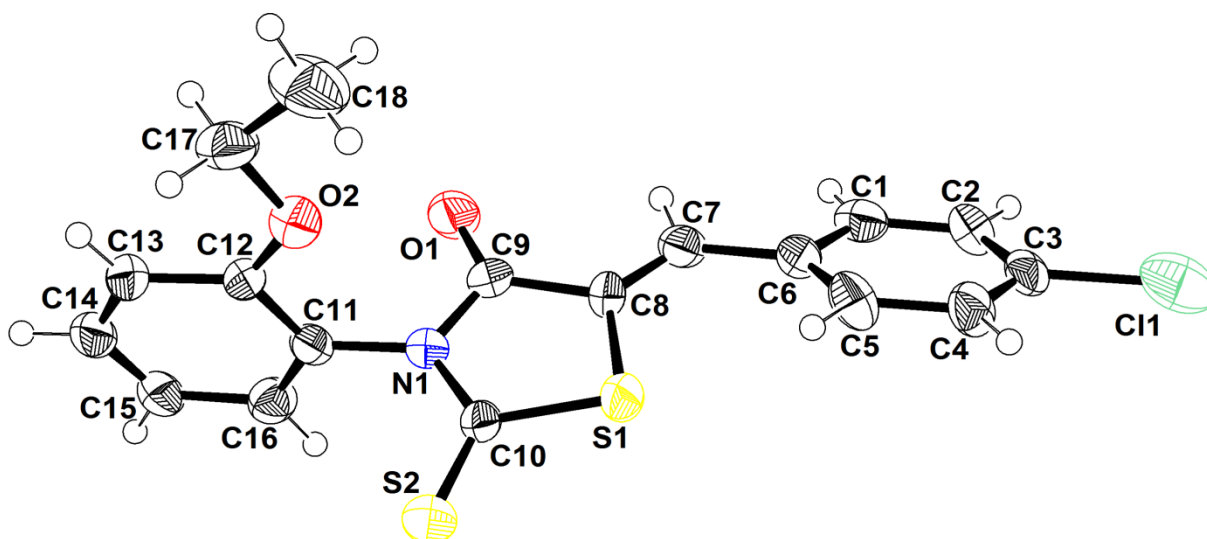


Figure III.14. Structure moléculaire avec numérotation des atomes.

III.5.4. Empilement moléculaire cristallin

L'empilement moléculaire dans la maille a été dépeint sur la Figure III.15. Cette représentation confirme que cette molécule possède deux molécules dans la maille ce qui indique que notre groupe d'espace est bien de $P\bar{1}$.

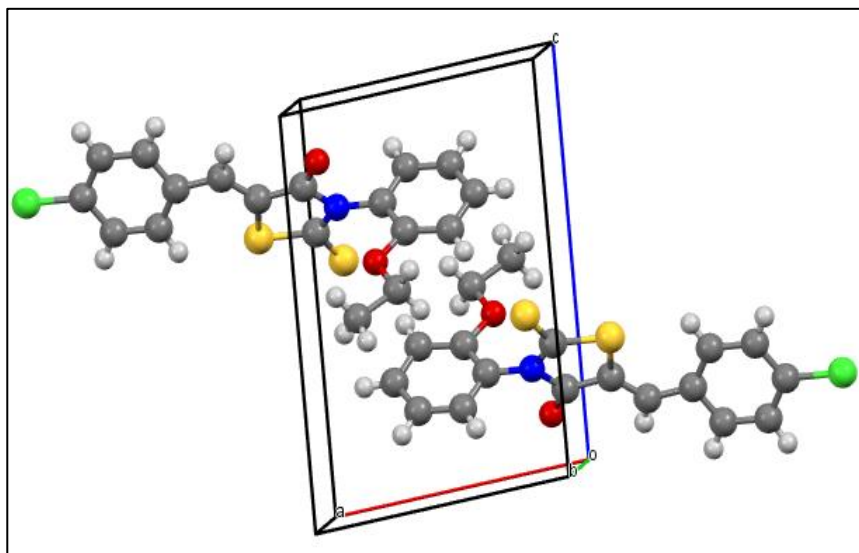


Figure III.15. Empilement cristallin du composé CBBTZ

III.6. Effets de la fonctionnelle sur les paramètres géométriques de la molécule CBBTZ

D'après l'étude de l'effet de la méthode de calcul et la comparaison entre DFT(B3LYP) et HF nous avons conclu que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel d'échange-corrélation donne des résultats proches à l'expérimental. Les paramètres géométriques tels que les liaisons, les angles de valence et les angles de torsion ont été calculés en utilisant la méthode DFT avec les fonctionnelles (B3PW91, MPW1PW91, HSEH1PBE et B3LYP) avec la base 6-31G**. Dans cette partie nous allons faire une étude comparative de la géométrie entre ces différentes fonctionnelles. Les valeurs théoriques obtenues sont ainsi comparées à ceux obtenus par diffraction X. Les tableaux III.8, III.9 et III.10 montrent que les valeurs de longueurs de liaisons obtenues avec les fonctionnelles MPW1PW91 et HSEH1PBE donnent des résultats acceptables avec une erreur de l'ordre de 0.78 %. La fonctionnelle B3PW91 donne des résultats moins bons avec une erreur de 0.96 %, par contre, la fonctionnelle B3LYP fournit des résultats avec des erreurs de 1.14 %.

Tableau. III.8. Valeurs des longueurs de liaisons (Å) de CBBTZ obtenues par DRX, et des différentes fonctionnelles

Longueurs de liaison (Å)	DRX	DFT/631G**			
		B3PW91	MPW1PW91	HSEH1PBE	B3LYP
C11-C3	1,756(8)	1,741	1,736	1,735	1,753
S1-C8	1,729(7)	1,754	1,751	1,751	1,765
S1-C10	1,716(7)	1,771	1,767	1,767	1,763
S2-C10	1,600(7)	1,637	1,634	1,635	1,642
O1-C9	1,198(7)	1,212	1,209	1,209	1,213
O2-C16	1,356(7)	1,350	1,348	1,348	1,357
O2-C17	1,404(12)	1,425	1,421	1,421	1,431
N1-C9	1,379(8)	1,409	1,405	1,405	1,411
N1-C10	1,330(7)	1,374	1,372	1,371	1,377
N1-C11	1,403(7)	1,429	1,427	1,426	1,436
C1-C2	1,399(8)	1,387	1,385	1,385	1,389
C1-C6	1,380(8)	1,409	1,406	1,406	1,410
C2-C3	1,401(8)	1,394	1,392	1,392	1,395
C3-C4	1,386(8)	1,394	1,392	1,393	1,395
C4-C5	1,397(8)	1,388	1,386	1,386	1,390
C5-C6	1,381(8)	1,408	1,405	1,406	1,410
C6-C7	1,457(8)	1,450	1,449	1,448	1,453
C7-C8	1,332(8)	1,352	1,349	1,350	1,352
C8-C9	1,467(8)	1,485	1,483	1,483	1,482
C11-C12	1,388(8)	1,387	1,384	1,385	1,388
C11-C16	1,376(8)	1,405	1,403	1,403	1,407
C12-C13	1,384(8)	1,393	1,391	1,392	1,395
C13-C14	1,388(9)	1,391	1,389	1,389	1,392
C14-C15	1,381(9)	1,394	1,393	1,393	1,396
C15-C16	1,385(8)	1,398	1,395	1,395	1,399
C17-C18	1,497(9)	1,513	1,511	1,509	1,517

Dans le tableau. III.9, les valeurs des angles de valence calculées au moyen des quatre fonctionnelles B3PW91, MPW1P91, HSEH1PBE et B3LYP sont comparées aux données expérimentales (DRX).

Tableau. III.9. Valeurs des angles de valence obtenues par DRX et calculées par DFT avec des différentes fonctionnelles

Angles de liaison (°)	DRX	DFT/6-31G **			
		B3PW91	MPW1P91	HSEH1PBE	B3LYP
C11-C3-C2	122,5(11)	119,60	119,60	119,60	119,55
C11-C3-C4	121,6(11)	119,56	119,55	119,55	119,52
S2-C10-N1	120,8(5)	127,83	127,69	127,68	127,30
S2-C10-S1	116,2(4)	122,42	122,47	122,51	123,38
S1-C10-N1	123,0(5)	109,75	109,83	109,81	109,31
S1-C8-C7	124,0(6)	130,79	130,87	130,83	119,60
S1-C8-C9	111,3(5)	109,92	109,92	109,96	109,81
O1-C9-N1	113,3(7)	123,64	123,69	123,68	121,87
O1-C9-C8	132,4(8)	126,48	126,46	126,49	127,91
O2-C16-C11	108,4(6)	116,04	115,96	115,93	115,99
O2-C16-C15	125,4(7)	125,34	125,38	125,38	125,29
O2-C17-C18	98,2(9)	107,50	107,42	107,40	107,42
N1-C9-C8	114,2(6)	109,88	109,85	109,82	110,21
N1-C11-C12	117,3(7)	120,38	120,52	120,61	120,41
N1-C11-C16	123,9(7)	118,50	118,31	118,20	118,52
C8-S1-C10	85,6(3)	92,90	92,86	92,85	93,40
C16-O2-C17	109,6(7)	118,62	118,60	118,42	118,89
C9-N1-C10	105,7(6)	117,51	117,50	117,51	118,08
C9-N1-C11	123,8(6)	120,07	120,09	120,04	119,73
C10-N1-C11	130,4(7)	122,26	122,20	122,19	122,04
C1-C2-C3	122,4(9)	119,03	119,02	119,03	118,99
C1-C6-C5	116,3(8)	117,69	117,76	117,77	117,66
C2-C3-C4	115,8(8)	120,84	120,85	120,85	120,92
C3-C4-C5	121,0(9)	119,52	119,53	119,53	119,49
C4-C5-C6	123,1(9)	121,18	121,14	121,13	121,18
C6-C1-C2	121,3(9)	121,73	121,69	121,69	121,74
C1-C6-C7	112,8(8)	117,61	117,59	117,67	117,58
C5-C6-C7	130,9(8)	124,69	124,64	124,56	124,75
C6-C7-C8	125,0(8)	131,557	131,44	131,30	131,65
C7-C8-C9	124,1(7)	119,28	119,21	119,21	119,47
C11-C12-C13	113,5(9)	120,05	119,98	119,95	120,05
C11-C16-C15	126,1(7)	118,62	118,66	118,68	118,70
C12-C13-C14	129,1(10)	119,18	119,19	119,20	119,22
C13-C14-C15	115,7(9)	121,15	121,19	121,20	121,11
C14-C15-C16	116,5(8)	119,89	119,82	119,78	119,86
C16-C11-C12	118,8(7)	121,11	121,16	121,18	121,04

Les meilleurs résultats sont obtenus avec la fonctionnelle B3LYP avec une erreur de 0.76%. Les fonctionnelles B3PW91, MPW1P91 et HSEH1PBE fournissent des résultats avec des erreurs 0,99 %.

Tableau.III.10. Valeurs des angles de torsion obtenues par DRX et calculées par DFT avec des différentes fonctionnelles

Angles de torsion (°)	DRX	DFT/6-31G **			
		B3PW91	MPW1PW91	HSEH1PBE	B3LYP
Cl1-C3-C2-C1	-179,2(8)	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9
Cl1-C3-C4-C5	179,8(9)	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9
S1-C8-C9-O1	179,8(10)	179,6	179,4	179,3	179,5
S1-C8-C9-N1	-3,1(10)	-0,9	-1,1	-1,2	-0,9
S1-C8-C7-C6	-9,2(15)	-0,2	-0,1	-0,2	-0,2
S1-C10-N1-C9	3,5(10)	-1,9	-2,2	-2,4	-1,6
S1-C10-N1-C11	-172,4(7)	-177,4	-176,8	-176,7	-177,1
S2-C10-S1-C8	177,1(6)	-179,2	-179,1	-178,9	-179,5
S2-C10-N1-C9	-178,3(7)	178,4	178,1	177,8	178,8
S2-C10-N1-C11	5,8(13)	3,0	3,5	3,6	3,2
O1-C9-N1-C10	177,6(9)	-178,6	-178,4	-178,1	-178,8
O1-C9-N1-C11	-6,1(13)	-3,1	-3,6	-3,7	-3,2
O1-C9-C8-C7	-8,8(18)	-0,6	-0,7	-0,9	-0,7
O2-C16-C11-C12	-179,4(8)	-179,7	-179,7	-179,9	-179,6
O2-C16-C11-N1	0,0(12)	-0,8	-0,8	-0,8	-0,8
O2-C16-C15-C14	177,4(9)	179,9	179,9	-179,9	179,8
N1-C9-C8-C7	168,3(9)	178,8	178,8	178,5	178,7
N1-C10-S1-C8	-4,6(8)	1,1	1,2	1,3	1,8
N1-C11-C12-C13	-179,0(8)	-179,2	-179,2	-179,3	-179,1
N1-C11-C16-C15	-176,5(9)	179,2	179,2	179,2	179,1
C1-C2-C3-C4	3,2(14)	-0,0	-0,0	-0,0	-0,0
C2-C3-C4-C5	-2,5(15)	0,1	0,0	0,1	0,1
C3-C4-C5-C6	1,6(17)	-0,0	-0,0	-0,0	-0,0
C4-C5-C6-C1	-1,0(16)	-0,1	-0,0	-0,1	-0,1
C5-C6-C1-C2	1,6(14)	0,1	0,1	0,2	0,1
C6-C1-C2-C3	-2,8(15)	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1
C2-C1-C6-C7	-178,9(9)	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9
C4-C5-C6-C7	179,6(10)	179,9	179,9	179,9	179,9
C1-C6-C7-C8	164,2(10)	178,4	179,0	178,2	178,3
C5-C6-C7-C8	-16,4(18)	-1,6	-1,0	-1,8	-1,7
C6-C7-C8-C9	-179,5(9)	-179,8	-179,9	-179,9	-179,9
C10-S1-C8-C7	-167,5(9)	-179,8	-179,9	-179,8	-179,6
C10-S1-C8-C9	3,8(7)	-0,1	-0,1	-0,0	0,1
C10-N1-C9-C8	-0,1(11)	1,9	2,1	2,4	1,7
C11-N1-C9-C8	176,2(7)	177,4	176,9	176,8	177,3
C9-N1-C11-C12	-82,9(12)	95,4	95,0	96,7	-86,9
C10-N1-C11-C12	92,4(12)	-89,3	-90,5	-89,1	88,5
C9-N1-C11-C16	96,5(11)	-83,5	-84,0	-82,4	95,4
C10-N1-C11-C16	-88,2(12)	91,8	90,5	91,8	-89,6
C16-C11-C12-C13	0,4(14)	-0,3	-0,3	-0,2	-0,3
C11-C12-C13-C14	-2,3(17)	0,1	0,1	0,1	0,1
C12-C13-C14-C15	-0,1(17)	0,0	0,0	-0,0	0,0
C13-C14-C15-C16	4,3(14)	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1
C17-O2-C16-C11	177,4(8)	-179,8	-179,4	-179,7	-179,7
C17-O2-C16-C15	-6,0(13)	0,2	0,6	0,3	0,2
C12-C11-C16-C15	4,1(15)	0,2	0,2	0,1	0,3
C14-C15-C16-C11	-6,6(15)	-0,1	-0,1	0,0	-0,1
C16-O2-C17-C18	-177,2(9)	179,9	179,6	179,8	-179,9

III. 7. Influence du solvant sur les paramètres géométriques de la molécule CBBTZ

L'effet de solvant joue un rôle important notamment avec la formation de liaisons hydrogènes, les interactions hydrophobes (c'est une propriété d'un objet moléculaire de ne pas être soluble dans l'eau dans les produits polaires) ou hydrophiles (Un composé hydrophile est typiquement polaire. Cela lui permet de créer des liaisons hydrogène avec l'eau ou un solvant polaire.), Il est donc nécessaire d'introduire ces effets de manière précise dans les calculs chimie quantiques. Les méthodes de chimie théorique sont importantes outils à la compréhension et détermination des interactions soluté-solvant [20]. Pour représenter cet environnement on peut citer deux types :

- Implicite décrit les molécules de solvant de manière atomique
- Explicite représente le solvant comme un milieu homogène dit continuum diélectrique

L'idée originale de modéliser les interactions électrostatiques dues au solvant en plaçant le soluté dans une cavité de taille définie date des travaux de Kirkwood et Onsager [21] sur les effets de la solvation sur les molécules polaires [22]. A partir de l'équation de Poisson, et sous certaines conditions limites, plusieurs modèles ont été proposés [23,24]. Il existe deux modèles les plus simple implicite:

- modèle Born qui considère une charge ponctuelle placée dans une cavité de solvant de forme sphérique.
- modèle Onsager l'étend à un dipôle placé dans une cavité sphérique [22].

Alors que le modèle de Born n'est approprié que pour les espèces chimiques possédant une charge formelle, celui d'Onsager est applicable aux nombreuses molécules.

a) Modèle SCRF (Self-Consistent Reaction Field)

La cavité est construite à partir d'un ensemble de sphères centrées sur les noyaux et ayant un rayon de type van der Waals. La formation de cette cavité coûte une certaine quantité d'énergie (positive):

- l'énergie libre de cavitation. Cette quantité dépend de la nature du solvant ainsi que de la topologie de la cavité.
- le soluté est placé dans la cavité et celui-ci interagit avec le continuum.

On distingue trois types d'interactions soluté-continuum:

- électrostatiques
- répulsives
- dispersives

b) Modèle PCM (polarizable continuum model)

Dans ce modèle, la molécule se trouve dans une cavité formée par des sphères emboîtées et centrées sur les atomes [25-27]. Chaque sphère est calculée en fonction du rayon de van der Waals de chaque atome et la densité de charge est répartie sur la surface de la cavité.

Les calculs ont été effectués au moyen du programme Gaussian 09. La méthode B3LYP (Becke-3-parameter-Lee-Yang-Parr) a été utilisée. Les effets de solvants ont été étudiés en effectuant des calculs type SCRF (Self-Consistent Reaction Field) en utilisant le modèle PCM sur les géométries optimisées en phase gazeuse.

Tableau. III.11. Valeurs des longueurs des liaisons obtenues par DRX et B3LYP sans et avec solvant.

Distances (Å)	DRX	DFT/6-31G **			
		EAU	DMSO	Ethanol	Gaz
C11-C3	1,756(8)	1,757	1,757	1,757	1,753
S1-C8	1,729(7)	1,768	1,768	1,768	1,765
S1-C10	1,716(7)	1,771	1,771	1,771	1,763
S2-C10	1,600(7)	1,655	1,655	1,655	1,642
O1-C9	1,198(7)	1,217	1,217	1,217	1,213
O2-C16	1,356(7)	1,355	1,355	1,355	1,357
O2-C17	1,404(12)	1,440	1,440	1,440	1,431
N1-C9	1,379(8)	1,417	1,417	1,417	1,411
N1-C10	1,330(7)	1,371	1,371	1,371	1,377
N1-C11	1,403(7)	1,438	1,438	1,438	1,436
C1-C2	1,399(8)	1,389	1,389	1,389	1,389
C1-C6	1,380(8)	1,411	1,411	1,411	1,410
C2-C3	1,401(8)	1,395	1,395	1,395	1,395
C3-C4	1,386(8)	1,396	1,396	1,396	1,395
C4-C5	1,397(8)	1,390	1,390	1,390	1,390
C5-C6	1,381(8)	1,411	1,411	1,411	1,410
C6-C7	1,457(8)	1,452	1,452	1,452	1,453
C7-C8	1,332(8)	1,354	1,354	1,354	1,352
C8-C9	1,467(8)	1,481	1,481	1,481	1,482
C11-C12	1,388(8)	1,390	1,390	1,390	1,388
C11-C16	1,376(8)	1,409	1,409	1,409	1,407
C12-C13	1,384(8)	1,396	1,396	1,396	1,395
C13-C14	1,388(9)	1,395	1,395	1,395	1,392
C14-C15	1,381(9)	1,397	1,397	1,397	1,396
C15-C16	1,385(8)	1,401	1,401	1,400	1,399
C17-C18	1,497(9)	1,516	1,516	1,516	1,517

Les résultats affichés sur les tableaux III.11, III.12 et III.13 montrent que les valeurs des longueurs de liaisons et les angles de valence de l'état gazeux sont plus proches de celles obtenues par DRX avec une erreur de l'ordre de 1.14 et 0.76, respectivement.

Tableau.III.12. Valeurs des angles de valence obtenues par DRX et B3LYP sans et avec solvant.

Angles de valence(°)	DRX	B3LYP/631G**			
		Eau	DMSO	Ethanol	GAZ
C11-C3-C2	122,5(11)	119,38	119,38	119,39	119,55
C11-C3-C4	121,6(11)	119,30	119,30	119,31	119,52
S2-C10-N1	120,8(5)	127,51	127,51	127,53	127,30
S2-C10-S1	116,2(4)	122,18	122,18	122,18	123,38
S1-C10-N1	123,0(5)	110,31	110,30	110,29	109,31
S1-C8-C7	124,0(6)	130,37	130,38	130,39	119,60
S1-C8-C9	111,3(5)	109,72	109,72	109,72	109,81
O1-C9-N1	113,3(7)	122,89	122,90	122,91	121,87
O1-C9-C8	132,4(8)	126,91	126,91	126,89	127,91
O2-C16-C11	108,4(6)	116,12	116,12	116,11	115,99
O2-C16-C15	125,4(7)	125,33	125,33	125,33	125,29
O2-C17-C18	98,2(9)	107,44	107,44	107,44	107,42
N1-C9-C8	114,2(6)	110,20	110,19	110,19	110,21
N1-C11-C12	117,3(7)	120,18	120,18	120,19	120,41
N1-C11-C16	123,9(7)	118,54	118,54	118,54	118,52
C8-S1-C10	85,6(3)	92,62	92,62	92,63	93,40
C16-O2-C17	109,6(7)	118,84	118,84	118,84	118,89
C9-N1-C10	105,7(6)	117,12	117,13	117,14	118,08
C9-N1-C11	123,8(6)	119,86	119,86	119,86	119,73
C10-N1-C11	130,4(7)	122,92	122,91	122,90	122,04
C1-C2-C3	122,4(9)	118,81	118,81	118,81	118,99
C1-C6-C5	116,3(8)	117,92	117,92	117,91	117,66
C2-C3-C4	115,8(8)	121,32	121,32	121,31	120,92
C3-C4-C5	121,0(9)	119,26	119,26	119,27	119,49
C4-C5-C6	123,1(9)	121,10	121,10	121,10	121,18
C6-C1-C2	121,3(9)	121,59	121,59	121,59	121,74
C1-C6-C7	112,8(8)	117,30	117,30	117,31	117,58
C5-C6-C7	130,9(8)	124,78	124,78	124,78	124,75
C6-C7-C8	125,0(8)	131,90	131,89	131,89	131,65
C7-C8-C9	124,1(7)	119,90	119,90	119,89	119,47
C11-C12-C13	113,5(9)	119,90	119,90	119,91	120,05
C11-C16-C15	126,1(7)	118,54	118,54	118,55	118,70
C12-C13-C14	129,1(10)	119,22	119,22	119,22	119,22
C13-C14-C15	115,7(9)	121,19	121,19	121,19	121,11
C14-C15-C16	116,5(8)	119,88	119,88	119,88	119,86
C16-C11-C12	118,8(7)	121,26	121,25	121,25	121,04

Tableau.III.13. Valeurs des angles de torsion obtenues par DRX et B3LYP sans et avec solvant.

Angles de torsion (°)	DRX	EAU $\epsilon = 78,4$	DMSO $\epsilon = 46,7$	Ethanol $\epsilon = 24,5$	GAZ
C11-C3-C2-C1	-179,2(8)	179,9	179,9	179,9	-179,9
C11-C3-C4-C5	179,8(9)	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9
S1-C8-C9-O1	179,8(10)	179,3	179,3	179,3	179,5
S1-C8-C9-N1	-3,1(10)	-0,9	-0,9	-0,9	-0,9
S1-C8-C7-C6	-9,2(15)	0,0	0,0	0,0	-0,2
S1-C10-N1-C9	3,5(10)	-1,5	-1,5	-1,6	-1,6
S1-C10-N1-C11	-172,4(7)	-178,0	-178,0	-178,0	-177,1
S2-C10-S1-C8	177,1(6)	-179,3	-179,3	-179,3	-179,5
S2-C10-N1-C9	-178,3(7)	178,5	178,5	178,5	178,8
S2-C10-N1-C11	5,8(13)	2,0	2,0	2,1	3,2
O1-C9-N1-C10	177,6(9)	-178,6	-178,6	-178,6	-178,8
O1-C9-N1-C11	-6,1(13)	-2,0	-2,0	-2,1	-3,2
O1-C9-C8-C7	-8,8(18)	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7
O2-C16-C11-C12	-179,4(8)	-179,5	-179,5	-179,5	-179,6
O2-C16-C11-N1	0,0(12)	-1,0	-1,0	-1,0	-0,8
O2-C16-C15-C14	177,4(9)	179,8	179,8	179,8	179,8
N1-C9-C8-C7	168,3(9)	179,0	179,0	179,0	178,7
N1-C10-S1-C8	-4,6(8)	0,8	0,8	0,8	1,8
N1-C11-C12-C13	-179,0(8)	-178,9	-178,9	-179,0	-179,1
N1-C11-C16-C15	-176,5(9)	179,0	179,0	179,0	179,1
C1-C2-C3-C4	3,2(14)	-0,0	-0,0	-0,0	-0,0
C2-C3-C4-C5	-2,5(15)	0,0	0,0	0,0	0,1
C3-C4-C5-C6	1,6(17)	-0,0	-0,0	-0,0	-0,0
C4-C5-C6-C1	-1,0(16)	-0,0	-0,0	-0,1	-0,1
C5-C6-C1-C2	1,6(14)	0,1	0,1	0,1	0,1
C6-C1-C2-C3	-2,8(15)	-0,0	-0,0	-0,0	-0,1
C2-C1-C6-C7	-178,9(9)	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9
C4-C5-C6-C7	179,6(10)	179,9	179,9	179,9	179,9
C1-C6-C7-C8	164,2(10)	179,5	179,5	179,5	178,3
C5-C6-C7-C8	-16,4(18)	-0,5	-0,5	-0,5	-1,7
C6-C7-C8-C9	-179,5(9)	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9
C10-S1-C8-C7	-167,5(9)	-179,8	-179,8	-179,8	-179,6
C10-S1-C8-C9	3,8(7)	0,1	0,1	0,1	0,1
C10-N1-C9-C8	-0,1(11)	1,6	1,6	1,7	1,7
C11-N1-C9-C8	176,2(7)	178,2	178,2	178,2	177,3
C9-N1-C11-C12	-82,9(12)	92,4	92,5	92,5	-86,9
C10-N1-C11-C12	92,4(12)	-91,2	-91,2	-91,2	88,5
C9-N1-C11-C16	96,5(11)	-86,1	-86,0	-86,0	95,4
C10-N1-C11-C16	-88,2(12)	90,3	90,3	90,3	-89,6
C16-C11-C12-C13	0,4(14)	-0,5	-0,5	-0,5	-0,3
C11-C12-C13-C14	-2,3(17)	0,2	0,2	0,2	0,1
C12-C13-C14-C15	-0,1(17)	0,1	0,1	0,1	0,0
C13-C14-C15-C16	4,3(14)	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1
C17-O2-C16-C11	177,4(8)	179,5	179,5	179,6	-179,7
C17-O2-C16-C15	-6,0(13)	-0,5	-0,4	-0,4	0,2
C12-C11-C16-C15	4,1(15)	0,5	0,5	0,5	0,3
C14-C15-C16-C11	-6,6(15)	-0,2	-0,2	-0,2	-0,1
C16-O2-C17-C18	-177,2(9)	-179,5	-179,5	-179,5	-179,9

III. 8. Liaisons hydrogènes

III.8.1. Historique de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène joue un rôle principal au niveau d'empilement moléculaire. Beaucoup de publication du 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle tournent autour de la liaison hydrogène. Les termes (proche valence) et (intérieur complexe) ont été employés par les chimistes allemands Werner, Hantzsch et Pfeiffer pour décrire les liaisons hydrogènes [28-29]. Le terme «Union faible» a été utilisé pour décrire les liaisons hydrogènes a longtemps servi comme référence pour l'étude de ces liaisons dans un article publié par Moor et Winmil [30]. Le terme «liaison hydrogène» a été développée après 1930, lorsque Pauling a fait une étude approfondie sur la nature de la liaison chimique [21] où il a remarqué que les liaisons hydrogène sont formées dans certains mesures par l'oxygène ou par des atomes d'azote. Le terme de liaison hydrogène était utilisé par Huggins en 1931 dans son étude sur le rôle de l'hydrogène dans la conduction des ions H^+ et OH^- dans l'eau [32].

Enfin, quatre articles sur la liaison hydrogène ont été publiés entre 1935-1936: un par Pauling sur l'entropie et l'arrangement aromatique dans la glace et d'autres sur la structure cristallines [33], un autre par Bernal et Megaw sur la liaison d'hydroxyle dans les hydroxydes métalliques et la fonction de l'hydrogène dans les liaisons intermoléculaire [34] et un an après, deux autres articles par Huggins, un états sur les ponts d'hydrogène dans la glace et dans l'eau, l'autre était sur les pont d'hydrogène dans les composés organique [35-36]. Ils existent plusieurs méthodes pour étudies la liaison hydrogène on cite: les méthodes spectroscopiques, de diffraction et thermodynamique. Les méthodes spectroscopiques sont privilégiées pour la localisation des liaisons hydrogène, caractérisées par des fréquences de vibration élevées due à la légèreté de l'atome d'hydrogène, qui influencent celles des atomes proches de la liaison hydrogène [37].

III.8.2. Définition de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction attractive entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente aux deux atomes électronégatifs appelés atome donneur (D) et un atome accepteur (A) faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur. La longueur de la liaison hydrogène est définie comme ma distance entre les centre de ces deux atomes (figure III.16).

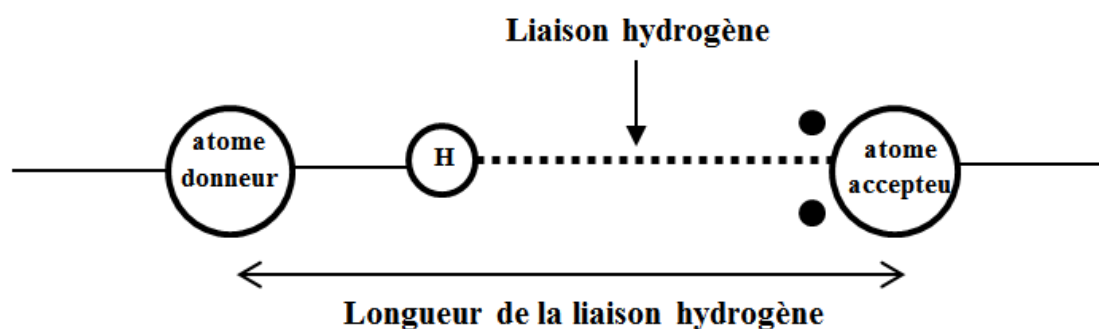


Figure III.16. Représentation schématique de la liaison hydrogène

Le nuage électronique de l'hydrogène est attiré par l'atome donneur qui est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène [38] créant ainsi une charge partielle positive sur l'hydrogène. L'interaction est toutefois suffisante pour que la distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur soit inférieure à l'interaction de Van Der Waals.

III.8.3. Différents type de liaisons hydrogène

a) Liaisons hydrogène fortes

Ces liaisons sont formées quand le proton est partagé entre deux fortes bases, ou entre ions et molécules dans le cas où il y a une déficience en électrons au niveau du groupement donneur ou excès d'électrons au niveau du groupement accepteur.

b) Liaisons hydrogène modérées

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre des groupements donneurs neutres et des atomes contenant une paire libre d'électrons. L'atome donneur est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur possède un doublet libre d'électron. Ce sont les liaisons les plus communes en chimie et dans la nature. On les considère comme des liaisons hydrogène normales.

c) Liaisons hydrogène faibles

Elles sont formées quand l'atome d'hydrogène est lié par covalence à un atome légèrement plus électronégatif, tel que le carbone. Elle peut aussi se former lorsque l'atome accepteur possède des électrons π .

III.8.4. Classes de la liaison hydrogène

Nous pouvons distinguer deux types de liaisons hydrogènes :

a) Liaison hydrogène intramoléculaire

Si le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule forment une liaison de type intramoléculaire. Cette dernière joue un rôle important en déterminant des diverses propriétés. Les molécules avec des liaisons intramoléculaires relativement faibles sont particulièrement intéressantes.

a) Liaison hydrogène intermoléculaire

Liaison hydrogène sont intermoléculaire quand ils font parties de deux molécules différentes. Cette dernière peut former les dimères ou les chaînes moléculaires polymérique.

III.8.5. Liaisons hydrogènes de CBBTZ

La cohésion de la structure cristalline est particulièrement assurée par des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires. Ces interactions sont responsables de la stabilité de la structure cristalline. La liaison hydrogène est une interaction notée $D-H\cdots A$ qui peut se former d'une façon générale entre un atome d'hydrogène H lié de façon non covalente à un atome électronégatif A porteur d'un doublet d'électron libres ou bien des électrons π polarisables.

On peut définir la liaison hydrogène par trois variables :

- ♣ $D-H$: la distance donneur-hydrogène.
- ♣ $H\cdots A$: la distance hydrogène-accepteur.
- ♣ $D-H\cdots A$: l'angle donneur-hydrogène-accepteur.

Plus l'interaction $H-A$ est forte plus l'angle $D-H\cdots A$ est grande (proche de 180°) et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit (proche de 90°)[38]

$C-H\cdots O$, $C-H\cdots S$ et $C-H\cdots Cl$ présentent les interactions intra et intermoléculaires dans la structure cristalline, Les atomes carbone qui jouent le rôle de donneur sont : C_2 , C_4 , C_5 , C_7 , C_{14} et C_{18} et les atomes qui ont le rôle d'accepteur sont : S_1 , O_1 , O_2 , Cl_1 et S_2 .

Le tableau III.14 résume les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogènes. On peut classer les liaisons hydrogènes suivantes $C_5-H_5\cdots S_1$ et $C_7-H_7\cdots O_1$ comme des interactions intramoléculaires avec des distances de 2,480 Å et 2,788 Å. Les autres interactions se sont des interactions de type intermoléculaires. Dans certains cas particuliers, le groupe $C-H$ peut se comporter comme donneur des liaisons hydrogènes. Cependant, les liaisons hydrogènes impliquant ces atomes sont souvent très faibles [39]. D'après les résultats présentés dans le tableau III.14, toutes les interactions du composé CBBTZ sont de type électrostatique (liaisons

hydrogènes faibles). La plus forte interaction intermoléculaire est déterminée entre les atomes $C_4-H_4 \cdots O_2$. Les différentes liaisons hydrogènes possibles dans notre composé CBBTZ sont schématisées sur la figure III.17.

Tableau.III.14. Liaisons hydrogènes observées dans le composé (CBBTZ).

D-H...A	D-H (Å)	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (°)
$C_5-H_5 \cdots S_1^{(0)}$	0,930	3,082	2,480	122,57
$C_7-H_7 \cdots O_1^{(0)}$	0,931	3,034	2,788	096,27
$C_2-H_2 \cdots S_1^{(1)}$	0,930	3,648	2,960	131,93
$C_2-H_2 \cdots Cl_1^{(2)}$	0,930	3,313	2,835	113,14
$C_4-H_4 \cdots O_1^{(3)}$	0,931	3,100	2,772	101,85
$C_4-H_4 \cdots O_2^{(3)}$	0,931	3,576	2,772	145,23
$C_7-H_7 \cdots O_1^{(4)}$	0,931	3,110	2,386	134,49
$C_{14}-H_{14} \cdots S_1^{(5)}$	0,930	3,354	2,985	105,45
$C_{18}-H_{18B} \cdots S_1^{(6)}$	0,960	3,746	2,921	144,75
$C_{18}-H_{18C} \cdots S_2^{(7)}$	0,961	3,558	2,888	127,74

D : Donneur A : Accepteur H : hydrogène

Positions équivalentes:

- | | |
|--------------------|----------------------|
| (0) x, y, z | (4) $-x+2, -y, -z$ |
| (1) $-x+1, -y, -z$ | (5) $x+1, +y, +z$ |
| (2) $-x, -y-1, -z$ | (6) $-x+2, -y, -z+1$ |
| (3) $x-1, +y, +z$ | (7) $x, +y-1, +z$ |

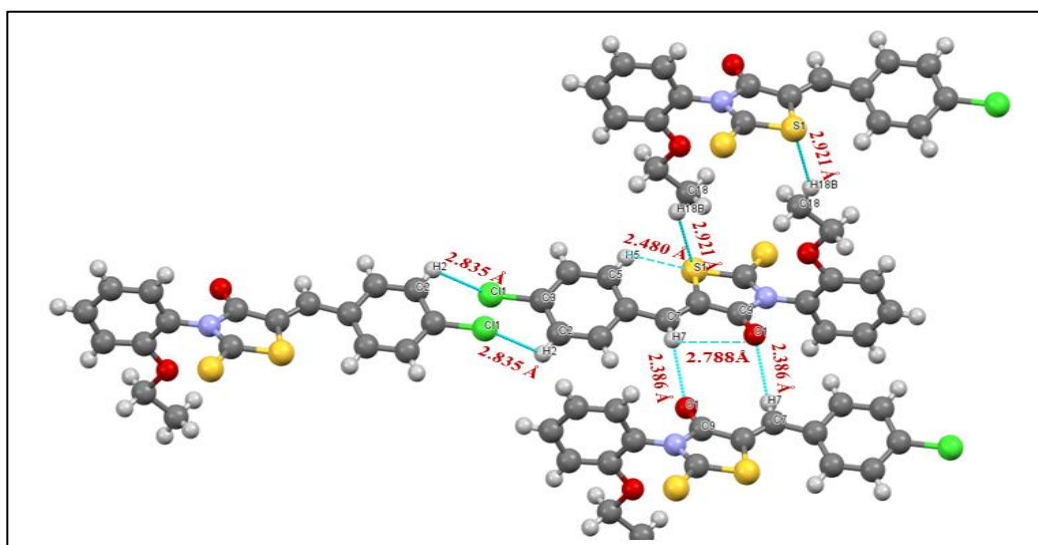


Figure III.17. Liaisons intra et intermoléculaires présentent dans le cristal CBBTZ

III.9. Analyse des interactions intermoléculaires par la surface Hirshfeld

III.9.1. Introduction

Dans cette thèse nous avons effectué une étude pour déterminer les interactions intermoléculaires dans une structure cristallographique. Une méthode consacrée à l'étude des structures cristallines et développée récemment, sur la base des calculs de surfaces moléculaires à partir de l'analyse de Hirshfeld [40], a été adoptée. De ce fait, les différentes représentations des surfaces Hirshfeld seront analysées afin d'identifier l'ensemble des contacts intermoléculaires.

III.9.2. Fondement

Au sein d'un cristal, la surface Hirshfeld d'une molécule (la promolécule) résulte d'une partition de l'espace séparant les atomes constituant cette molécule de ceux composant le reste du cristal (le procrystal) suivant la distribution électronique des atomes considérés. Cette partie est définie par le rapport entre la somme de la densité électronique moyennée des noyaux atomiques composant la promolécule et la somme de la densité électronique moyennée des atomes constituant le procrystal [41-42]. En considérant $\rho_A(r)$ comme étant la densité électronique moyennée d'un noyau.

III.9.3. Propriétés des surfaces d_e et d_i

Pour chaque point sur la surface Hirshfeld, deux distances : d_e la distance séparant la surface Hirshfeld et le noyau atomique le plus proche situé à l'extérieur à cette surface et d_i la distance séparant la surface Hirshfeld du noyau atomique le plus près localisé à l'intérieur de la surface. Lorsque d_e est utilisé pour représenter la surface de la molécule analysée, l'image qui en résulte donne accès à une multitude d'informations quant à la nature de contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal. L'observation de la surface qui en découle permet de mettre en évidence les types d'interactions présentes dans la structure [43-44]. La figure III.18 représente un exemple typique des images obtenues en considérant le d_e comme mode de représentation de la surface Hirshfeld. Un gradient de couleur est utilisé afin d'illustrer la relation qui existe entre les atomes des molécules extérieurs à cette surface. Le gradient va du bleu au rouge en passant par le vert et le jaune. Dans cette figure, il est possible de voir des interactions de type C-H... π . L'emploi de la couleur bleue sur une plus grande surface est un indicateur qu'il y a absence de contacts rapprochés en cette région.

III.9.4. Propriétés des surfaces d_{norm}

Une autre façon d'illustrer les surfaces Hirshfeld est de générer une représentation qui implique des distances de contact normalisées en tenant compte du rayon de Van Der Waals des atomes impliqués dans la l'analyse. Cette façon de dépeindre la surface est nommée d_{norm} [45], qui est constituée par la sommation de la contribution normalisée des d_e et d_i en rapport au rayon de Van der Waals des atomes. La distance de contact normalisée d_{norm} est donnée par l'équation suivante :

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}} \quad (III.6)$$

Ou : r_i^{vdw} et r_e^{vdw} sont les rayons de Van der Waals des atomes.

De façon plus concrète, ce type d'analyse permet distinguer de façon graphique le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble.

Pour quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié nous utilisons un gradient de couleur, tel qu'il montre à la figure III.18, ce gradient varie du bleu au rouge en passant par le blanc. En considérant des interactions intermoléculaires, on peut citer trois zones colorées : les domaines bleutés indiquent que la distance séparant des atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de van der Waals. Les zones blanches notent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme du rayon de van der Waals des atomes considéré et la couleur rouge est utilisée pour dépeindre les endroits où il y a interpénétration des rayons de van der Waals des atomes voisins.

III.9.5. Les empreintes 2D des surfaces d'Hirshfeld

L'empreinte 2D des surfaces d'Hirshfeld constitue une autre façon d'analyser les informations continues dans la structure d'un cristal moléculaire [46-47]. La distribution, sous forme graphique de tous les couples (d_i, d_e) met en évidence les types d'interaction observés dans le cristal de même que la fréquence des recouvrements [48]. La Figure III.19 illustre le graphique de l'empreinte 2D de tous les contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé. Chaque point de la surface d'Hirshfeld est lié à une valeur de d_i et d_e . La couleur observée est associée à la densité de points occupant une région spécifique du graphique. Par défaut, les points sont de couleur bleue. Lorsque la densité de points augmente dans une région particulière du graphique, un gradient de couleur allant du bleu au rouge en passant par le vert. Les points laissés en gris pâle ne contribuent pas à l'analyse.

Lors de l'étude de ce type de graphique, il est important de porter une attention particulière aux contacts dont les valeurs de d_i et d_e avoisinent la grandeur des rayons de van der Waals des atomes observés. Pour une paire (d_i, d_e) , la somme de ces composantes équivaut à la distance séparant les atomes contribuant à ce point. Il y a présence de contacts rapprochés lorsque la somme de ces composantes est plus petite ou égale à la somme des rayons de Van der Waals des atomes impliqués. Il est à noter que ces contacts prennent la forme de lames qui pointent vers l'origine du graphique étudié. Ce critère est exprimé par l'équation (III.7).

$$d_i + d_e \leq r_i^{vdW} + r_e^{vdW} \quad (\text{III.7})$$

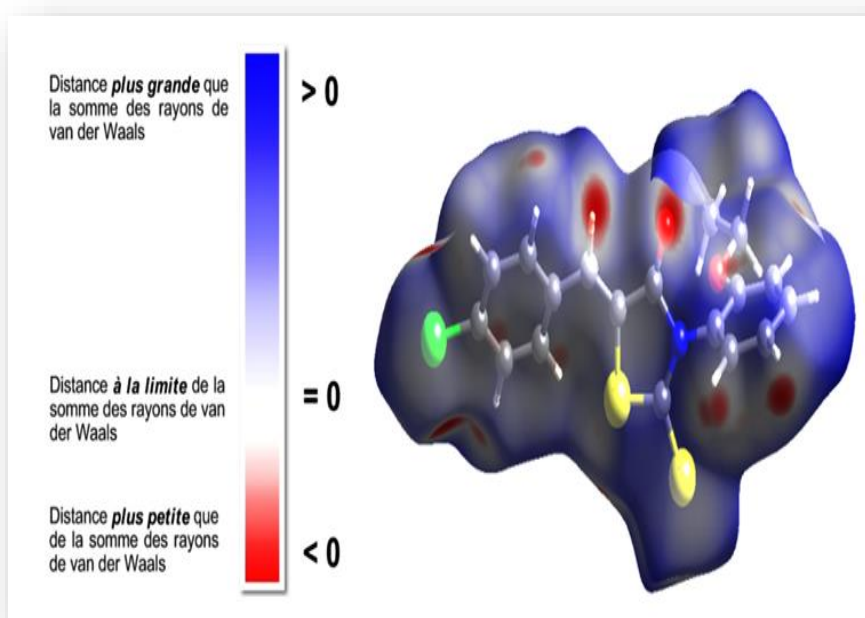


Figure III.18. Représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld.

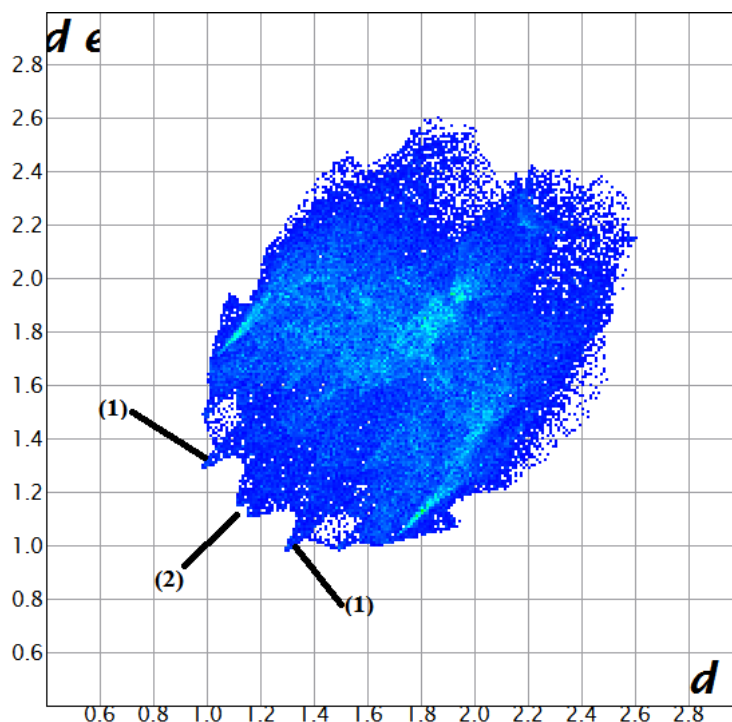


Figure III.19. Empreintes digitales des interactions intermoléculaires observées dans le composé

III.10. Analyse des interactions moléculaires par la surface d'Hirshfeld de la molécule étudiée

Afin d'examiner plus les contacts intermoléculaires, dans le composé CBBTZ, il existe pour une seule molécule plusieurs surfaces en fonction de la structure cristalline à laquelle elle fait partie. L'analyse de surface de Hirshfeld est une méthode réalisée pour quantifier et étudier les interactions moléculaires dans l'environnement cristallin. La représentation d_{norm} a été cartographiée avec une échelle de couleurs compris entre 0,242 (au bleu) et 1,414 (au rouge). Lorsque les fichiers CIF ont été téléchargé dans le logiciel Crystal Explorer, toute les longueurs de liaisons à l'hydrogène ont été automatiquement modifiées à des valeurs typiques, c'est-à-dire C-H=1,083 Å. Le mode de représentation d_{norm} de la SH établie autour du composé montre des différences tailles des taches rouges distribuées d'une façon hétérogène qui permet implique l'existence des contacts intermoléculaires, et indiquant des positions de donneurs et/ou d'accepteurs d'hydrogène. Les interactions sont de type C-H...O/O...H-C, C-H...S, C-H...Cl. La couleur rouge présente la région où la distance intermoléculaire entre deux atomes est plus courte que la somme de leurs rayons de Van Der Waals, les régions bleues qui représentent des contacts plus longs et les régions blanches représentent la distance des contacts avec la valeur de d_{norm} égal zéro [49]. L'intensité de la couleur indique l'intensité des

interactions. Il est évident qu'il y a un grand nombre d'interactions avec les molécules voisines. Les surfaces Hirshfeld ainsi que les empreintes digitales caractéristiques au composé sont visualisés avec le programme Crystal Explorer [50]. La couleur claire de la surface curvatures (figure III.20.c) représente un contact plus faible et plus long que les liaisons hydrogène. Shape index (figure III.20.d) est une forme de mesure de la surface de Hirshfeld, Les triangles rouges montrent des régions concaves indiquent des atomes de la molécule empilée $\pi \cdots \pi$. Les triangles bleus exposent à des régions convexes indiquant les atomes du cycle de la molécule à l'intérieur de ces surfaces. Afin d'analyser la proposition de diverses interactions, des figures de proportionnalité ($d_e = f(d_i)$) sont illustrés dans la figure III.21.

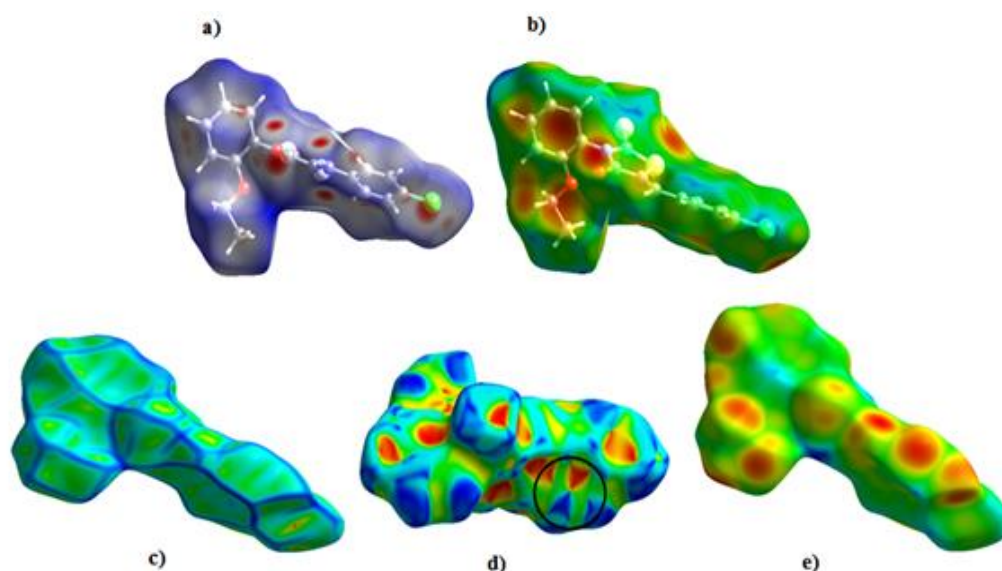


Figure III.20. Différent types de la surface Hirshfeld du composé CBBTZ à l'état solide **a)** Surface d'Hirshfeld d_{norm} , **b)** surface d'Hirshfeld (d_e), **c)** surface curvatures, **d)** shape index, **e)** surface d'Hirshfeld (d_i).

III.10.1. Contact de type H...H

Ce type de contact est représenté avec un amas des point centré au niveau du digramme 2D contribue à la surface totale avec un pourcentage de 28,4% (figure III.21) la majorité des interactions intermoléculaire sont de type H...H, on remarque sur la surface de représentation d_e (figure III.20.b) la présence des plusieurs taches jaune qui balayer tous les atomes d'hydrogène qui confirment ces interaction.

III.10.2. Contacts de type C...H/H...C

Au sein de la structure cristalline, ce type de contact se représentent par deux lames larges situées à l'extrémité de la SH, Après les contacts de H...H, ceux de type C...H/H...C viennent en deuxième position et participent avec 24,4% (figure III.21) à la totalité de contribution de la SH, A partir de représentation d_i (figure III.20.e) on remarque une tache orange entouré le noyau benzénique qui résulte des contacts C...H, issus de l'interaction $\pi...H...C$ ainsi que la représentation d_e illustre une tache orange au centre de noyau benzénique qui confirme ces interactions.

III.10.3. Contacts de type O...H/H...O

Les contacts H...O dépeintes par deux pics situent en bas et nuages des points en haut de la surface Hirsfeld, L'analyse des empreintes digitales exhibent une participation de ces contacts avec une teneur de pourcentage 8.3%, au sein de la molécule, les atomes d'hydrogène jouent un rôle de donneurs et les atomes d'oxygène participent comme accepteurs.

III.10.4. Contact de type Cl...H/H...Cl

L'empreinte digitale illustrée sur la figure III.21, définit l'ensemble des contacts Cl...H/H...Cl représentés sous forme d'une lame située sur les côtés de la SH avec un pourcentage de 8%. Dans le mode de représentation de d_{norm} (figure III.19.a), autour de l'atome de chlore se trouvent trois taches rouges de tailles différentes. Ceci montre qu'il existe trois interactions de type H...Cl associées aux interactions $Cl_1...H_2/H_2...Cl_1$ avec une distance de 2,778 Å.

III.10.5. Contact de type S...H

Afin d'examiner le graphique 2D dépeint à la figure III.21, on observe une tache verte dont les extrémités de la SH ce qui explique une relation existant entre l'atome de soufre situé à l'extérieur de la SH et l'atome d'hydrogène. La figure III.21 illustre les empreintes digitales, ce contact contribue un teneur de 18,6%, Dans ce contact on site deux types d'interactions inter-intra moléculaire, les atomes qui participent aux formations de cette dernière sont S_1 , H_4 et H_{14} avec une distance 2,401 Å et 2,822 Å, respectivement. La figure III.22 montre d'autres contributions qui sont citées dans l'ordre décroissant du pourcentage.

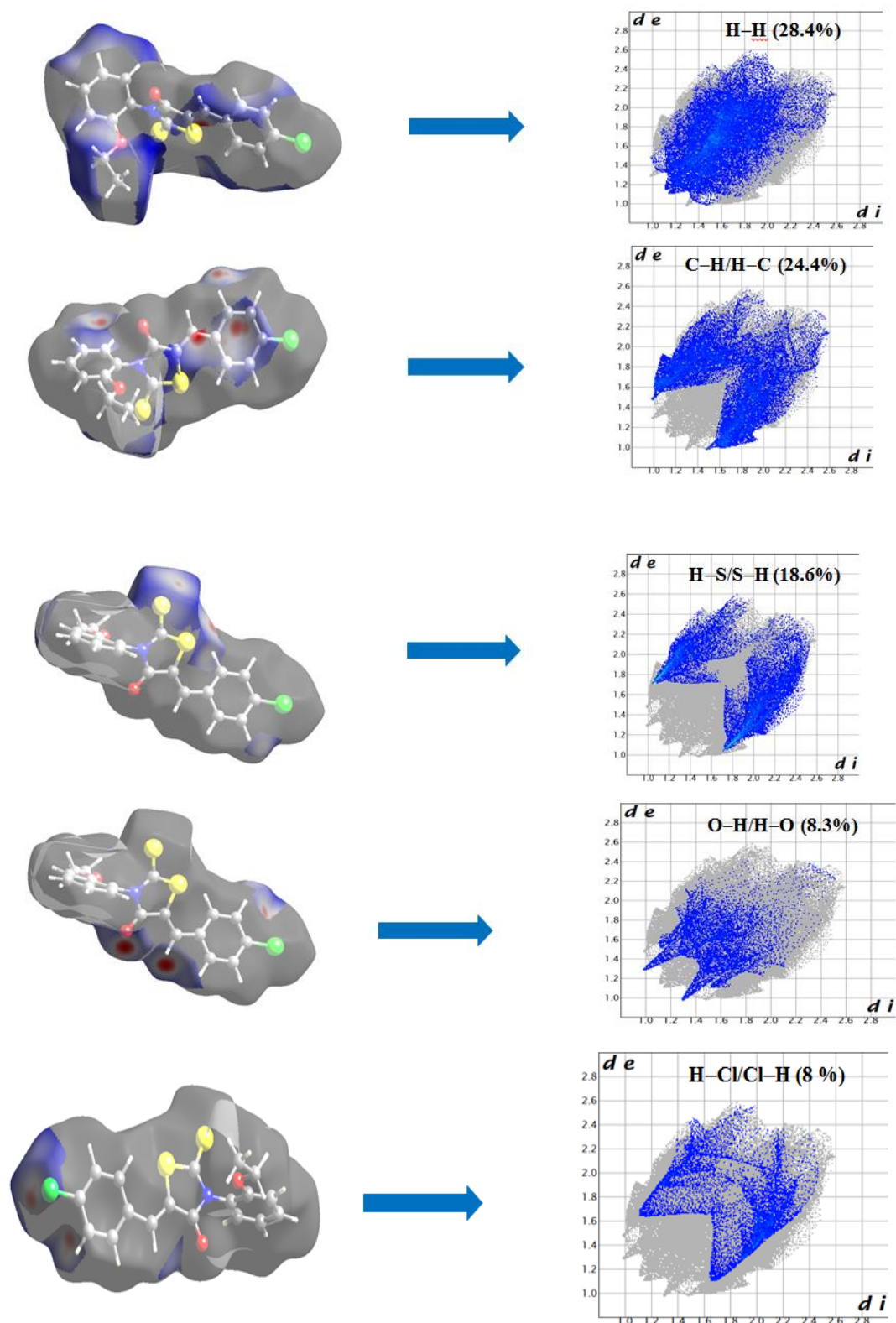


Figure III.21. Contacts des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques. H-H, C-H /H-C, H-S /S-H, O-H /H-O et H-Cl /Cl-H.

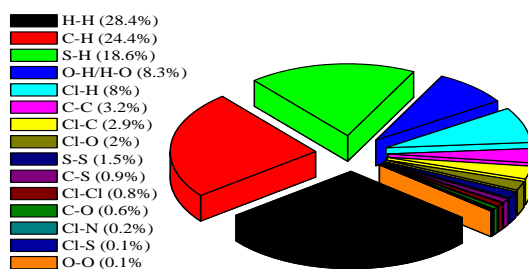


Figure III.22. Empreintes digitales avec pourcentages des contributions à la SH globale autour du composé (CBBTZ) des différents contacts interatomiques.



Bibliographie

- [1] **M. Takahashi**, T. Shinamoto. "Chemical compositions and antioxidant/ anti-inflammatory activities of steam distillate from freeze-dried onion (*Allium cepa* L.) Sprout." *J. Agric. Food Chem.* 56, 10462-10467(2008).
- [2] **D. S. Nielsen**, H. N. Hoang, R. Lohman, F. Diness, D. P. Fairlie. "Total synthesis, structure, and oral absorption of a thiazole cyclic peptide, sanguinamide A." *Org. Lett.* 14, 5720-5723(2012).
- [3] **Z. Xu**, T. Ye. "Thiazoline and thiazole and their derivatives in natural product synthesis." *Heterocycles in Natural Product Synthesis* 459-505, (2011).
- [4] **W. L. Kelly**, N. J. Hillson, T. C. Walsh. "Excision of the epothilonesynthetase B cyclization domain and demonstration of in trans condensation/cyclodehydration activity." *Biochemistry*, 44, 13385-13393 (2005).
- [5] **H.D. Troutman**; L.M. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3436(1947)
- [6] **P. Vicini**; A. Geronikaki; K. Anastasia; M. Incerti; F. Zani. *Bioorg. Med. Chem.*, 14, 3859-3864 (2006).
- [7] **Z. El-Gendy**, R.M. Abdel-Rahman, M. M. Fawzy, M. Mahmoud, Part II. *J. Indian Chem Soc.*, 67, 927-929 (1990).
- [8] **A. Zervosen**; W.P. Lu; Z. Chen; R.E. White; Jr. Demuth, T.P.; Frère, *J. Med. Chem.*, 48, 961-969 (2004).
- [9] **K. Toubal**, A. Djafri, A. Chouaih, A. Talbi, *Molecules.*, 17, 3501–3509(2012).
- [10] **J. Pannetier**, Powder diffraction techniques. Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys, Springer Verlag 207 (1994).
- [11] **G. M. Sheldrick**, SHELXL97 Program for crystal structure refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany(1997).
- [12] **M. J. Frisch**, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J.



Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **Gaussian 09**, Revision A.02(2009).

[13] **A. E. Frisch**, A. B. Nielsen, A. J. Holder, Gauss view, Gaussian Inc., Pittsburg, USA(2003).

[14] **A. D. Becke**, J. Chem. Phys, 107, 8554–8560 (1997).

[15] **G. Rauhut**, P. Pulay, J. Phys. Chem., 99, 3093–3100 (1995).

[16] **H. D. Cohen**, C. C. Roothaan, J. Chem. Phys., 43, S34 (1965).

[17] **R. Fletcher**, M. J. D. Powell, Comput. J, 6,163–168(1963).

[18] **R. F. Bader**, Atoms in Molecules. A Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford, GB(1990).

[19] **M.W. Singh**, A. Karmarkar, N. Barooah, J.B. Baruah, Beilstein J. Org. Chem. 3, 3,10(2007).

[20] **C. J. Cramer** et D. G. Truhlar, Chem. Rev. 99, 2161(1999).

[21] **J. G. Kirkwood**, J. Chem. Phys, 2,351(1934).

[22] **L. Onsager**, J. Am. Chem. Soc, 58, 1486(1936).

[23] **K. Baldrige**; A. Klamt, J. Chem. Phys., 106,6622(1997).

[24] **M. Cossi**; B. Mennucci; J. Pitarch; J. Tomasi, J. Comput. Chem. 19, 833(1998).

[25] **S. Miertuš**, E. Scrocco, J. Tomasi, J. Chem. Phys. 55, 117(1981).

[26] **J. Tomasi**, M. Persico, Chem. Rev. 94, 2027(1994).

[27] **R. Cammi**, J. Tomasi, J. Comp. Chem. 16, 1449(1995).

[28] **A. Werner**, A. Uher, Main and secondary valences and the constitution of the ammonium compounds. Liebigs Ann. Chem. 332: 261-97(1902).

[29] **P. Pfeiffer**, For knowledge of the acids salts of carboxylic acids, Berichte, vol. 47: 15801595(1914).

[30] **T.S. Moore** and T.F. Winmill, The state of amines in aqueous solution, chem. Soc. 101:1635-76(1912).

[31] **L. Pauling**, J Am Chem Soc 53: 1367-1400(1931).

[32] **M.L. Huggins**. The role of hydrogen bonds in conduction by hydrogen and hydroxyl ions. J. Am. Chem. Soc. 53: 3190-91(1931).

[33] **L. Pauling**. The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement. J. Am. Chem. Soc. 57: 2680-84(1935).



- [34] **J.D. Bernal** and H.D. Megaw. *Proc. Roy. Soc. (London)* 151A: 384-410(1935).
- [35] **M.L. Huggins**. Hydrogen bridges in ice and water. *J. phys. Chem.* 40: 723-31(1936).
- [36] **M.L. Huggins**. Hydrogen bridges in organic compounds. *J. Org. Chem.* 1: 405-56(1936).
- [37] **L. Pauling**, *J. Am. Chem. Soc.* 94: 58 (1936).
- [38] **L. Pauling**. The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca : NY. P.2-3; P.29(1939).
- [39] <http://chimge.Unil.ch/en/inter/1II20.htm>
- [40] **F. L. Hirshfeld**. *Theoretica Chimica Acta*. 44, 129-138(1977).
- [41] **M. A. Spackman** & P. G. Byrom. *Chem. Phys. Lett.* 267, 215-220(1997).
- [42] **M. A. Spackman** & D. Jayatilaka. *Cryst. Eng. Comm.* 11, 19-32(2009).
- [43] **J. J. McKinnon**, M. A. Spackman & A. S. Mitchell, *Acta Cryst.* B60, 627-668(2004).
- [44] **J. J. McKinnon**, F.P.A. Fabbiani & M. Spackman, *Cryst. Growth Des.* 7, 755-769(2007).
- [45] **J. J. McKinnon**, D. Jayatilaka & M. A. Spackman, *Chemical Communications*. 3814-3816(2007).
- [46] **A. Parkin**, G. Barr, W. Dong, C. J. Gilmore, D. Jayatilaka, J. J. McKinnon, M. A. Spackman & C. C. Wilson, *Cryst. Eng. Comm.* 9, 648-652(2007)
- [47] **M. A. Spackman**, & McKinnon, J. J. *Cryst. Eng. Comm.* 4, 378-392(2002)
- [48] **R. François**. Étude de l'association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes C₆₀ et C₇₀ avec des dérivés triptycényles fonctionnalisés. Thèse de doctorat en chimie. Université de Montréal, p319 (2010)
- [49] **M. A. Spackman**, D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, *Cryst Eng Comm* 11, 19 32(2009).
- [50] **S. K. Wolff**, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, University of Western Australia(2012).

IV. Spectroscopie vibrationnelle

IV.1. Introduction

Depuis toujours, la méthode de spectroscopie vibrationnelle d'absorption infrarouge (IR) est la méthode la plus répandue, principalement à cause du fait qu'elle est beaucoup plus facile à utiliser. La spectroscopie vibrationnelle joue un rôle important dans la recherche, et peut être la méthode instrumentale la plus simple et la moins coûteuse pour des analyses structurales qui puisse être dans toutes les branches de la chimie et de la physique. Elle donne des informations utiles sur leur structure chimique, conformationnelle, cristalline et morphologique. Cette technique s'intéresse aux vibrations des liaisons entre atomes au sein d'une molécule. Les radiations infrarouges se trouvent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. La spectroscopie IR est la moyenne la plus simple, la plus rapide et souvent la plus fiable pour ordonner une substance dans une classe de composé. Elle fournit des informations qualitatives et quantitatives de l'échantillon étudié. Les spectroscopies Raman¹ et infrarouge sont deux techniques complémentaires pour étudier ces vibrations. L'absorption d'une radiation infrarouge a pour effet de faire vibrer les atomes en modifiant les distances interatomiques ou les angles normaux des liaisons. Ces vibrations créent un champ électromagnétique de même fréquence [1].

IV.2. Modes de vibrations moléculaires

Les vibrations moléculaires dépendent de la géométrie de la molécule, des atomes qui la composent et de la nature des liaisons entre les atomes. Une vibration moléculaire se produit lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique pendant que la molécule dans son ensemble subit un mouvement de translation et de rotation. La fréquence du mouvement périodique est appelée fréquence de vibration. Une vibration est un mouvement oscillatoire, donc on peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres. Tous les atomes de la molécule vibrent avec une fréquence autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations est appelée mode normal de vibration. On sait qu'une molécule non linéaire possède N atomes, elle a donc 3 N degrés de liberté, 3 correspond à la translation de la molécule et 3 à sa rotation autour de son centre d'inertie. Il y a donc 3N-6 modes normaux de vibration soit 3N-6 fréquences de vibration possible (au maximum), alors qu'une molécule linéaire n'en possède que 3N-5, puisque la rotation autour de son axe moléculaire ne peut être observée. Les modes normaux

¹Sir *Chandrashekhara Venkata Râman* (1888 - 1970) est un physicien indien.

des molécules poly-atomiques sont indépendants les uns des autres, chacun d'entre eux impliquant des vibrations simultanées des différentes parties de la molécule. Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes : les vibrations d'élongation (stretching) et les vibrations de déformation (bending).

IV.2. 1.Élongation

Nommé aussi vibration de valence ou «stretching», ce mode concerne la vibration de la molécule le long de l'axe des liaisons. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique. Les vibrations d'élongation sont symbolisées par (ν). Ces vibrations se situent dans la région du spectre allant de 4000 à 1000 cm^{-1} . Ce mode de vibration peut être symétrique ou asymétrique (Figure. IV.1).

- **vibration symétrique (ν_s)**: c'est une vibration avec conservation de la symétrie moléculaire.
- **vibration asymétrique (ν_{as})** : c'est une vibration avec une perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule ce qui exige plus d'énergie.

IV.2. 2.Déformation dans et hors du plan

Considérons la molécule H_2O (Figure .IV.1) en plus de la vibration d'élongation l'angle des liaisons peut varier : il y a flexion ou déformation. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées ou hors du plan.

La figure IV.1 présente les modes de vibrations pour deux molécules H_2O et CH_2 . Les vibrations de déformations sont d'intensité plus faible que celle d'élongation. Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins.

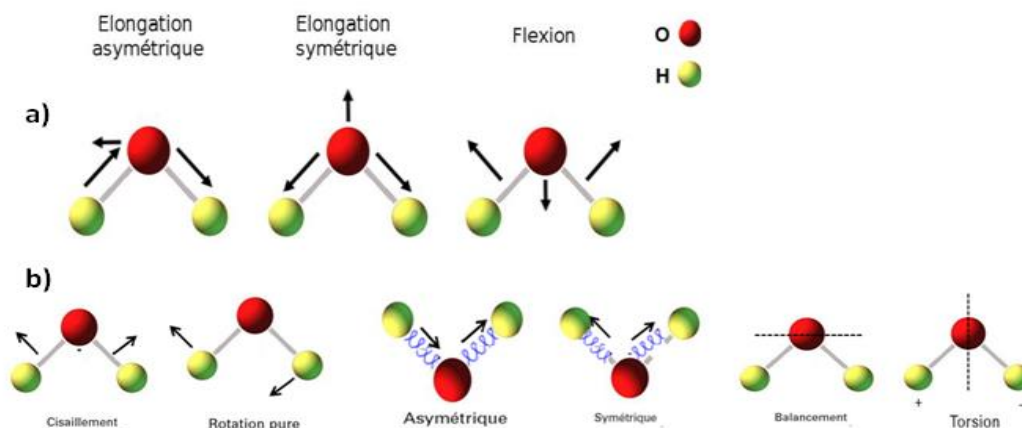


Figure IV.1 Modes propres de vibration moléculaire des molécules a) H_2O et b) CH_2

IV.3. Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration

Les fréquences d'élongation peuvent être estimées par l'application de la loi de Hooke². La loi de Hooke représente une relation entre la fréquence d'oscillation, les masses atomiques et la constante de force de la liaison, ce dernier se présente par l'équation suivante :

$$\nu = \frac{2}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \nu = \text{fréquence de vibration} (cm^{-1})$$

- $c = \text{vitesse de la lumière} \left(\frac{cm}{s}\right)$
- $K = \text{constante de force de la liaison} \left(\frac{dyne}{cm}\right)$
- $\mu = \text{masse réduite} \mu = \frac{m_x m_y}{m_x + m_y}$
- La constante de force ne varie pas beaucoup d'une liaison simple à une autre, la fréquence d'absorption de la vibration d'élongation dépend essentiellement de la variation relative de la masse réduite μ de C–C, C–O ou C–X.
- La masse réduite tend vers la masse de l'atome le plus léger des deux atomes liés (H pour C–H, C pour C–Cl).

a) Ordre de grandeur de k

On peut remarquer que la fréquence augmente avec la force de la liaison (k), et diminue quand la masse des atomes augmente.

b) Influence de μ

L'augmentation de la masse réduite μ déplace logiquement la fréquence de vibration ν vers les basses fréquences.

c) Influence de la multiplicité

La constante de force k augmente avec la multiplicité. On a donc ($\nu_{C-C} < \nu_{C=C} < \nu_{C\equiv C}$) et ces fréquences sont très approximativement.

d) Influence de la délocalisation

La délocalisation d'une double liaison diminue k et donc abaisse ν . Pour un carbonyle, par exemple, la conjugaison abaisse ($\nu_{C=O}$) d'environ 40 cm^{-1}

e) Influence des liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogènes apparaissent dans tout système contenant un groupe donneur de proton (X–H) et un groupe accepteur de proton (Y). Les liaisons hydrogène modifient la constante de force des deux groupes, ainsi, les fréquences des vibrations d'élongation et de déformation angulaire sont modifiées. Les bandes d'élongation X–H se déplacent vers des

²Robert Hooke (1635–1703) est un mathématicien et philosophe anglais.

fréquences plus basses et avec un accroissement d'intensité et d'un élargissement de la bande. Les liaisons hydrogène intramoléculaires se forment quand le donneur et l'accepteur de proton sont présents dans une même molécule ayant une configuration spatiale permettant le recouvrement des orbitales. Les liaisons hydrogène intermoléculaires impliquent l'association de deux ou de plusieurs molécules de composés identiques ou différents. Les liaisons intermoléculaires peuvent former les dimères ou des polymériques.

f) Influence de la tension stérique

Lorsque l'oscillateur est lié à une structure tendue stériquement, sa fréquence de résonance est augmentée. Ainsi, la fréquence de vibration du C=O d'une cétone cyclique augmente quand la taille du cycle diminue.

IV.4. Quelques vibrations caractéristiques d'élongation

IV.4.1. Vibrations d'élongation de liaison C-H(ν_{C-H})

Ces bandes sont présentes dans tous les spectres aux alentours de 3000 cm^{-1} . La question essentielle est de savoir si la fréquence est supérieure ou inférieure à 3000 cm^{-1} .

- Si $\nu_{CH} > 3000\text{ cm}^{-1}$, alors la liaison C-H part d'un carbone de géométrie AX3 il s'agit donc d'un CH fixé sur une double liaison (C-H dit "vinylique" ou "éthylénique") ou sur un cycle aromatique. (Pour $\nu_{CH} = 3300\text{ cm}^{-1}$, il s'agit d'un proton fixé sur une triple liaison).
- Si $\nu_{CH} < 3000\text{ cm}^{-1}$, alors la liaison C-H part d'un carbone tétraédrique AX4. La molécule ne compte alors vraisemblablement pas d'insaturation dans sa chaîne carbonée.

Une autre bande C-H souvent reconnaissable est celle des aldéhydes qui se présente sous forme de deux bandes très fines vers 2800 et 2700 cm^{-1} . (2 bandes car la bande ν_{C-H} amplifie par résonance l'harmonique de la bande de flexion δ_{C-H} .)

IV.4.2. Vibrations d'élongation de liaison O-H(ν_{O-H})

Cette bande est rendue très reconnaissable par l'existence (fréquente) de liaison hydrogène entre H et un autre atome d'oxygène. La bande est ainsi abaissée en fréquence (3300 cm^{-1}) et considérablement élargie. Dans le cas où OH est celui d'un acide carboxylique, la bande est tellement abaissée et élargie qu'elle recouvre les bandes ν_{C-H} donnant au spectre un aspect très caractéristique. Si le spectre est celui d'une solution diluée, alors la bande ν_{OH} libre apparaît et la bande ν_{OH} associée disparaît. On peut éventuellement confondre la bande ν_{OH} avec une bande ν_{N-H} mais celle dernière est moins large (car la liaison hydrogène N...H est moins forte

que la liaison O•••H) et se présente sous forme d'un doublet (vibration symétrique et asymétrique) quand il s'agit de NH_2 .

IV.4.3. Vibrations d'élongation de liaison C=O ($\nu_{C=O}$)

Cette bande est une des plus caractéristiques de l'infrarouge ($1650-1800\text{ cm}^{-1}$). La forte polarité de la liaison C=O la rend très intense et donc très reconnaissable. L'attribution exacte de la bande ne peut se faire à partir de la seule valeur de la fréquence qui ne constitue qu'un indice. C'est l'examen des autres bandes associées à la fonction qui permet l'identification (ν_{CH} pour un aldéhyde, ν_{OH} pour un acide, ν_{C-O} pour un ester, etc...). L'examen de la valeur de la fréquence permet ensuite une étude de l'environnement du C=O (conjugaison, liaison hydrogène, tension de cycle, etc...)

IV.4.4. Vibrations d'élongation de liaison C=C ($\nu_{C=C}$)

La bande $\nu_{C=C}$ d'un alcène est souvent peu visible car le moment dipolaire de transition est faible. Son existence confirme cependant souvent les indications données par une bande $\nu_{CH} > 3000\text{ cm}^{-1}$. Les bandes deviennent caractéristiques lorsqu'un cycle benzénique est présent. On observe alors 4 bandes (au plus) correspondant aux vibrations couplées des liaisons du cycle.

IV.4.5. vibrations de déformation

Les vibrations de déformation ont en général une fréquence d'absorption plus basse et une intensité plus faible que les vibrations d'élongation, ce qui amène les bandes dans la zone d'empreinte digitale et rend leur repérage et leur analyse délicate. Toutefois, les bandes de déformation hors du plan, dans le cas des composés aromatiques elles sont situées entre 680 et 900 cm^{-1} , intenses et permettent de déterminer les différentes substitutions du cycle aromatique.

IV.5. Etude des propriétés vibrationnelles

Dans notre travail, nous avons effectué une étude spectrale se basant sur la spectroscopie IR pour déterminer les différents types de vibrations. En parallèle des calculs théoriques utilisent les deux méthodes DFT/B3LYP et HF avec la bases 6-31G**. Afin d'assigner l'ensemble des modes de vibration internes du composé, Les résultats de calcul seront comparés avec les études expérimentales de spectroscopie (IR). Notre composé est constitué de 38 atomes, qui subissent 108 modes de vibration normaux. Nous avons observé que toutes les valeurs de fréquences calculées obtenues à partir de la DFT et HF sont positives, donc il n'y a pas des fréquences imaginaires, ce qui explique le bon choix des énergies et les fonctionnelles utilisées dans notre étude. Les assignations des modes vibratoires ont été effectuées à l'aide de

la distribution d'énergie potentielle (PED) en utilisant le programme VEDA4 (Vibrational Energy Distribution Analysis) [2]. Un facteur d'échelle de la littérature 0.9614 [3] a été pris en considération pour améliorer les fréquences de vibration et la valeur 0.903 [4] a été utilisée comme facteur d'échelle pour la méthode HF. Toutes les fréquences de vibration expérimentales et théoriques sont consignées dans le (Tableau. IV.1). La modélisation de spectre Infrarouge théoriquement est obtenue avec le programme Gaussian [5] est illustré dans la (Figure IV.2).

IV.5.1. Vibrations de liaison C_{ar}-H du cycle aromatique

Généralement les vibrations d'élongation dues à la liaison (C-H) dans les cycles aromatique apparaissent dans la région 3100-3000 cm^{-1} [6-8]. Dans notre travail les modes d'étirement des liaisons C_{ar}-H sont calculées à 3100, 3095, 3090, 3077, 3065.79 et 3063 cm^{-1} pour B3LYP et par la méthode HF ce mode présente un écart légèrement différent. D'après le spectre illustré dans la figure IV.2 cette élongation s'apparaisse comme une raie très faible située à 3027.69 cm^{-1} .

Généralement les vibrations de la déformation de la de la liaison C-H dans le plan soient comprises entre 1300-1000 cm^{-1} [9]. Les fréquences théoriques de ce mode sont calculées à 1472, 1439, 1169, 1268 cm^{-1} . La présence d'une bande avec une faible intensité dépeinte sur figure. IV.2 vers 1285 cm^{-1} démontre ce mode. Le pliage des liaisons C-H hors du plan sont trouvées dans la région 1000-700[10]. Un pic très fine a été observé vers 926 cm^{-1} confirme le pliage de la liaison C-H hors du plan. Ces modes sont déterminés avec la fonctionnelle B3LYP à 918, 906, 830, 804 et 791 cm^{-1} . En général, les valeurs calculées théoriquement sont en bon accord avec les valeurs rapportées expérimentalement.

IV.5.2. Mode de vibration C=C et C-C

L'élongation de la liaison C=C a été calculée à 1596.41 cm^{-1} pour (C₇-C₈), cette liaison de type Sp²-Sp² d'une chaîne aliphatique. D'autre élongation de type Sp³-Sp³ du groupement méthyle (C₁₇-C₁₈) a été observée vers 1028 cm^{-1} . Dans le cycle aromatique, les vibrations d'étirement du (C_{ar} = C_{ar}) apparaissent dans la région 1400-1650 cm^{-1} [11]. Dans le présent travail avec la base 6-31G** ces modes sont déterminés à 1594, 1543 et 1300 cm^{-1} le PED correspondant à toutes les vibrations (C_{ar} = C_{ar}) se situe entre 50 et 70%. La déformation de la liaison CCC dans le plan se trouve dans la gamme 1000-600 cm^{-1} [12]. Elles sont calculées à 985, 612 cm^{-1} . d'autre part, la déformation de cette dernière hors du plan a été déterminée à 536, 465 et 396 cm^{-1} avec un pourcentage de 74%.

IV.5.3. Vibration de liaison du groupement CH₃ et CH₂

Les fréquences d'étirement asymétrique de la liaison C–H dans le groupement CH₃ sont déterminées théoriquement avec B3LYP à 3017 et 3010 cm^{-1} avec une contribution maximale 96%, cependant les vibrations d'étirement symétrique C–H du groupe CH₃ apparaissent vers 2937 cm^{-1} . Le PED correspondant à cette vibration contribue à 89%. Et d'après la méthode HF 2963, 2950 cm^{-1} et 2950 cm^{-1} sont calculés pour l'étirement asymétrique et symétrique de la liaison CH pour le groupement CH₃ respectivement.

La figure. IV.2 montre une bande fine avec une faible intensité est représenté à 2978 cm^{-1} . Les vibrations de déformation de groupe méthyle apparaissent entre 1410 et 1550 cm^{-1} [13]. Pour le composé étudié, un mode de vibration de type rotation (rocking) caractéristique aux (C–H) du méthyle a été observé à 1455 et 1439 cm^{-1} et d'autre vibration de type balancement a été déterminé à 1355 cm^{-1} . Le PED correspond à ces vibrations contribuant à 65% et 69% respectivement. D'après la figure. IV.2 on observe une bande fine située à 1458 cm^{-1} qui exhibe la déformation de la liaison de groupe CH₃ dans le plan.

L'étirement symétrique de CH₂ apparaît normalement entre 3000 - 2900 cm^{-1} [14-17]. Une bande très faible a été observé à 2877 cm^{-1} , d'autre part les calculs théoriques montrent un mode d'élongation symétrique du groupement CH₂ vers 2896 cm^{-1} et d'autre type antisymétrique sera déterminé vers 2936 cm^{-1} avec une contribution de PED 99% et 96% respectivement. Ces résultats appartiennent aux valeurs littéraires. Cependant trois modes de vibration sont attribuables à la déformation de la liaison C-H de CH₂ dans le plan sont : rotation vers 1257 cm^{-1} , Ciseaux se détermine à 1439 cm^{-1} et un balancement vers 1384 cm^{-1} . Un pic remarquable a été observé à 1256 cm^{-1} . Les résultats expérimentaux et les théoriques sont en bon accord.

IV.5.4. Vibration du groupement carboxyle C=O

Le spectre exhibe une bande large caractéristique à l'élongation de la liaison O-H vers 3397 cm^{-1} généralement cette bande observe vers 3500 [18]. La figure. IV.2 montre un pic avec une grande intensité typique à la vibration d'élongation de C=O situant vers 1707 cm^{-1} . Théoriquement ce mode se détermine à 1733 cm^{-1} avec B3LYP et avec HF ce mode est calculé à 1813 cm^{-1} . D'après ces résultats on constate que B3LYP est en bon accord avec l'expérimentale.

IV.5.5. Vibration de la liaison C–Cl

Balachandran et al.[19] déterminent les vibrations de groupe CX (X= F, Cl et Br) dans la gamme de fréquence 1.292–485 cm^{-1} . FT-IR illustré dans la figure. IV.2 montre une bande situant à 662 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'étirement C-Cl. Cette vibration a une valeur de 643 cm^{-1} obtenue par la méthode DFT/B3LYP et une valeur de 652 cm^{-1} calculée avec la méthode HF. Ces résultats sont bien corrélés avec les valeurs expérimentales (327 cm^{-1} et 314 cm^{-1}) représentant la déformation de la liaison C-Cl dans le plan.

IV.5.6. Vibration de la liaison C–N

La détermination de l'élongation de la liaison C–N est assez difficile puisqu'il existe des problèmes pour identifier ces fréquences. Shanmugam [20] a attribué une absorption d'étirement C–N dans la région de 1382 à 1266 cm^{-1} [21]. Dans la présente étude, Vers 1327, 1230 et 1248 cm^{-1} , ils ont été associés aux élongations des liaisons C–N.

IV.5.7. Vibration de la liaison C–S et C=S

Il est difficile de désigner la vibration d'étirement C–S dans différents composés, puisque cette vibration a une intensité variable et peut être trouvée sur la large région 1035-245 cm^{-1} à la fois dans les molécules aliphatiques et aromatiques [22-24]. Un pic fine situé vers 526 cm^{-1} (figure. IV.2) représente l'élongation de la liaison C–S (S_1-C_8 et S_1-C_{10}) théoriquement ce mode a été calculé à 525 cm^{-1} avec un pourcentage de 21%. 1005 cm^{-1} représente l'étirement de la double liaison S_2-C_{10} avec une contribution 56%.

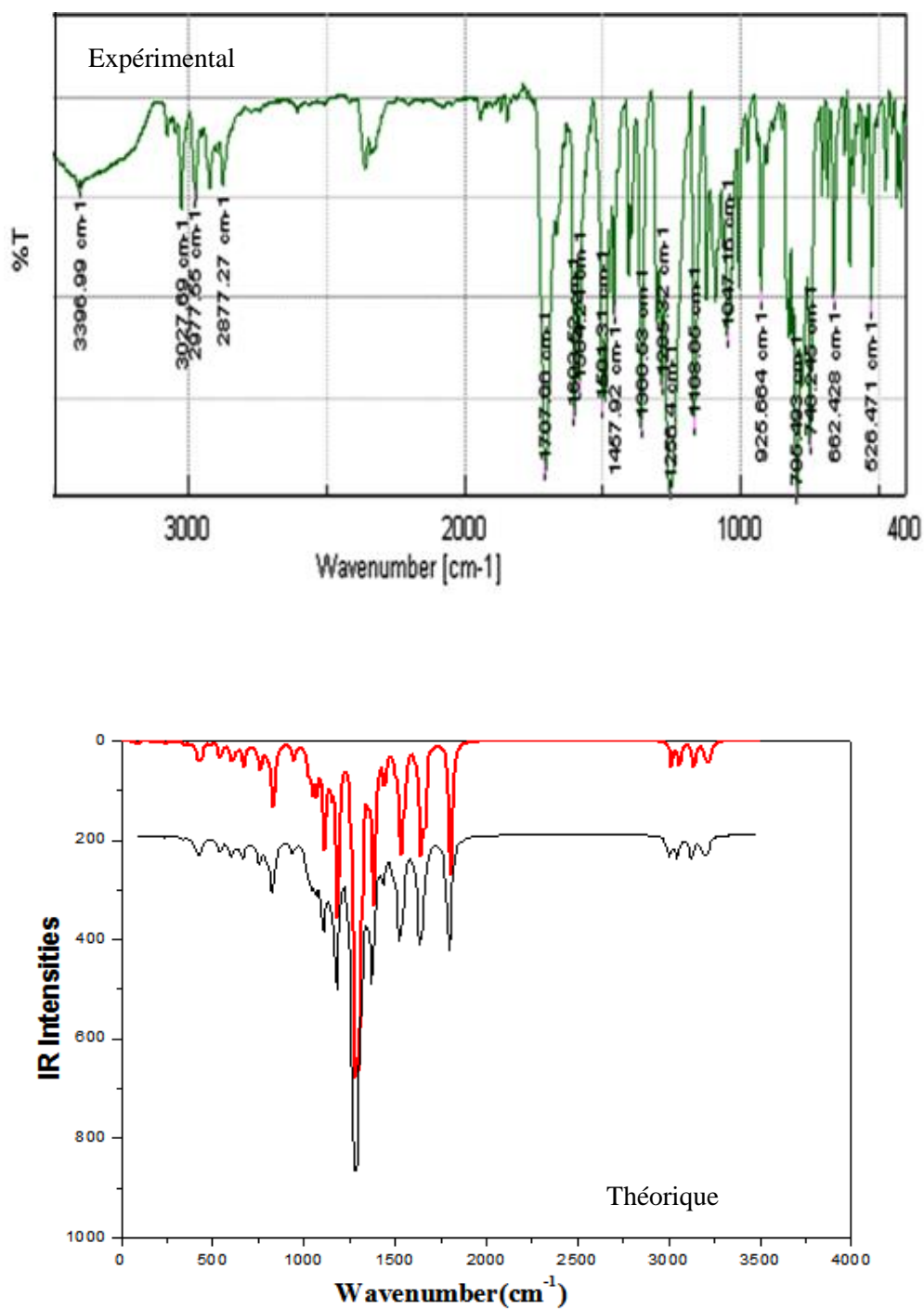


Figure. IV.2. Spectre IR expérimental et théorique (le noir obtenu par HF et le rouge avec la DFT).

Tableau. IV 1. Les fréquences calculées avec la méthode DFT des modes normaux IR et la nature de mouvement des 108 modes de la molécule ainsi que les fréquences expérimentales

N	DFT/B3LYP					HF					la nature de vibration PED (%)
	v unscal	v scal	v Ex	K	IR	v unscal	v scal	v Ex	K	IR	
108	3230	3101		6.72	8,00	3 398	3068		7,44	9,91	$\nu_{\text{s}}\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (91), $\nu_{\text{H}\cdots\text{O}}$ (32.9)
107	3229	3100		6.72	1,16	3 397	3067		7,45	1,88	$\nu_{\text{s}}\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (97)
106	3224	3095		6.70	4,62	3 389	3061		7,42	5,43	$\nu_{\text{s}}\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (92)
105	3219	3090		6.69	13,39	3 383	3054		7,40	17,92	$\nu_{\text{s}}\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (89)
104	3215	3086		6.62	5,30	3 380	3052		7,34	5,46	$\nu_{\text{as}}\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (99)
103	3205	3077		6.60	12,99	3 367	3040		7,30	16,71	$\nu_{\text{as}}\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (84)
102	3194	3066		6.55	4,44	3 359	3033		7,25	5,60	$\nu_{\text{as}}\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (93)
101	3190	3063	3028	6.52	4,89	3 351	3026	3028	7,20	4,95	$\nu_{\text{as}}\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (93)
100	3165	3038		6.41	1,04	3 349	3024		7,20	1,53	$\nu\text{C}_7=\text{H}_7$ (98)
99	3143	3017		6.43	18,64	3 281	2963		7,01	37,07	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ (96)
98	3135	3010		6.38	23,99	3 267	2950		6,93	42,42	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ (91)
97	3060	2937	2978	5.72	13,75	3 231	2918	2978	6,82	24,52	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ (89)
96	3059	2936		6.10	24,34	3 197	2887		6,26	23,68	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ (96)
95	3016	2896	2877	5.66	38,01	3 186	2877	2877	6,30	34,86	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ (99)
94	1805	1733	1707	24.42	214,66	2 008	1813	1707	30,61	347,31	$\nu\text{O}_1=\text{C}_9$ (86)
93	1663	1596		11.52	68,66	1 847	1668		15,67	249,12	$\nu\text{C}_7=\text{C}_8$ (66), $\delta\text{H}_7\text{C}_7\text{C}_8$ (10)
92	1660	1594		10.04	39,08	1 809	1633		11,35	48,65	$\nu\text{C}_{\text{ar}}\text{C}_{\text{ar}}$ (61)
91	1642	1576		10.66	0,31	1 801	1626		10,21	33,50	$\nu\text{C}_{\text{ar}}\text{C}_{\text{ar}}$ (48), $\delta\text{CCC}_{\text{ar}}$ (16)
90	1641	1576	1564	9.11	155,37	1 791	1617	1564	12,61	10,47	$\nu\text{C}_7=\text{C}_8$ (53), $\delta\text{HCC}_{\text{ar}}$ (14)
89	1607	1543		10.01	6,59	1 757	1587		11,54	4,22	$\nu\text{C}_{\text{ar}}\text{C}_{\text{ar}}$ (55), $\tau\text{HCC}_{\text{ar}}$ (15)
88	1552	1490		2.82	62,19	1 685	1522		4,19	157,79	$\delta\text{HCC}_{\text{ar}}$ (26), δcisCH_2 (23)
87	1533	1472		2.84	59,79	1 669	1507		3,76	110,84	$\delta\text{HCC}_{\text{ar}}$ (50)
86	1533	1472		1.99	96,24	1 661	1500		1,94	40,63	$\delta\text{HCC}_{\text{ar}}$ (12), δCH_2 (21), δcisCH_3 (21)
85	1516	1455	1458	1.43	6,56	1 630	1472	1458	1,67	4,06	δcisCH_3 (65), τHCCO_2 (20)
84	1499	1439		3.25	26,21	1 622	1464		3,61	38,72	$\nu\text{C}_{\text{ar}}\text{C}_{\text{ar}}$ (37), $\delta(\text{HCC})_{\text{ar}}$ (36)
83	1499	1439		1.38	6,44	1 612	1456		1,59	4,66	δCH_2 (36), δCH_3 (35), τHCOC (12), τHCOC (16)
82	1449	1391		3.45	21,54	1 574	1421		2,01	64,08	$\nu\text{C}_{\text{ar}}\text{C}_{\text{ar}}$ (45), $\delta\text{HCC}_{\text{ar}}$ (25)
81	1441	1384		1.68	38,60	1 560	1409		3,54	23,54	ωCH_2 (23), $\tau\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_{\text{ar}}$ (47)
80	1411	1355	1361	1.47	7,88	1 532	1384	1361	1,73	13,77	ωCH_3 (69), τHCOC (17)
79	1382	1327		6.62	231,25	1 518	1371		8,00	370,97	νNC (52)
78	1376	1321		2.03	4,22	1 477	1334		1,81	14,17	$\delta\text{H}_7\text{C}_7\text{C}_8$ (48)
77	1355	1300		7.94	42,67	1 443	1303		1,73	22,10	$\nu\text{C}_{\text{ar}}\text{C}_{\text{ar}}$ (73)
76	1335	1281	1285	2.13	4,61	1 437	1298	1285	2,75	181,92	$\nu\text{C}_{\text{ar}}\text{C}_{\text{ar}}$ (30), $\delta\text{HCC}_{\text{ar}}$ (51)
75	1330	1277		2.53	19,92	1 424	1286		1,31	1,66	$\nu\text{C}_{\text{ar}}\text{C}_{\text{ar}}$ (35), $\delta\text{H}_7\text{C}_7\text{C}_{\text{ar}}$ (34)
74	1321	1268		1.98	109,91	1 408	1271		2,98	241,31	νNC_{ar} (14), $\delta\text{HCC}_{\text{ar}}$ (50)

Tableau. IV 1. (Suite)

N	DFT/B3LYP					HF					la nature de vibration PED (%)
	v unscal	v scal	v Ex	K	IR	v unscal	v scal	v Ex	K	IR	
73	1309	1257	1256	1.12	0,17	1 395	1260	1256	7,73	1049,01	δCH ₂ (74)
72	1300	1248		4.22	384,65	1 344	1213		3,28	29,68	vNC ₉ (50), δHCC _{ar} (10)
71	1282	1230		3.54	421,39	1 327	1198		1,64	3,05	vNC ₉ (30), δHCC _{ar} (13)
70	1255	1204		2.68	36,40	1 308	1181		1,20	0,06	vCar-C7(25)
69	1217	1169		1.02	0,90	1 301	1175		3,51	140,52	vC _{ar} C _{ar} (17), δCC _{ar} (72)
68	1193	1145		0.93	19,67	1 293	1167		1,49	4,21	δHCC _{ar} (77)
67	1188	1141		1.25	4,96	1 267	1144		2,67	24,95	δHCC(17), δCH ₂ (10), ζHCO ₂ C(61)
66	1185	1138		2.16	237,01	1 252	1131		1,95	63,68	vC ₈ C ₉ (13), δHCC _{ar} (10)
65	1152	1106	1108	1.36	39,95	1 232	1113	1108	1,91	24,24	vC ₈ C ₉ (11), δHCC _{ar} (29), ζCH ₃ CO ₂ (15)
64	1147	1101		1.26	14,11	1 208	1091		2,56	48,24	vCC _{ar} (13), δHCC _{ar} (38), ζHCCO ₂ (11)
63	1132	1086		1.62	19,88	1 205	1088		2,24	81,70	vCC _{ar} (13), δHCC _{ar} (14), ζHCCO ₂ (13)
62	1112	1068	1047	2.27	143,50	1 201	1084	1047	1,71	0,11	vC _{ar} C _{ar} (67), δHCC _{ar} (18)
61	1076	1033	1047	1.49	30,91	1 171	1057	1047	3,13	60,57	vC _{ar} C _{ar} (42), δHCC _{ar} (23)
60	1070	1028		2.30	36,77	1 159	1046		3,60	66,33	vC ₁₇ C ₁₈ (77)
59	1053	1011		4.90	2,15	1 147	1036		3,49	82,91	vC ₉ C ₈ (10), v S ₂ C ₁₀ (13), δ(CCC) _{ar} (17), δCNC(16)
58	1047	1005		6.17	58,52	1 139	1028		2,36	17,01	vS ₂ C ₁₀ (56)
57	1026	985		2.26	35,99	1 112	1005		0,97	0,28	δCCC _{ar} (80)
56	980	941		0.71	0,06	1 110	1002		2,54	31,46	ζHCCC _{ar} (77), ζCCCC _{ar} (10)
55	975	936		0.77	1,53	1 104	997		0,98	1,16	ζHCCC _{ar} (70), ζCCCC _{ar} (11)
54	956	918	926	0.72	0,07	1 094	988	926	1,00	0,47	ζHCCC _{ar} (81)
53	946	908		1.30	15,87	1 072	968		0,95	0,27	vC ₁₇ C ₁₈ (44), δCCC _{ar} (12), ζHCCO ₂ (16)
52	944	906		0.74	0,91	1 058	956		0,96	9,90	ζHCCC _{ar} (76)
51	941	901		0.72	9,15	1 016	917		1,46	15,11	ζH7CCC _{ar} (80)
50	896	861		2.24	1,23	975	880		1,14	11,73	δC ₇ C ₈ C ₉ (27)
49	865	830		0.64	3,43	957	864		1,42	5,58	ζHCCC _{ar} (60), ζHCO ₂ C(11)
48	838	805		0.52	8,67	941	850		0,65	2,33	ζHCO ₂ C(57)
47	838	804		0.58	26,10	939	848		0,81	55,00	ζHCCC _{ar} (80)
46	832	799	796	1.48	65,20	911	823	796	2,21	52,88	δCCC _{ar} (14)
45	824	791		0.55	10,07	899	812		0,54	2,59	ζHCCC _{ar} (87)
44	801	769		1.74	17,01	874	789		1,85	9,01	vC _{ar} C _{ar} (13), δC _{ar} C _{ar} O ₂ (14)
43	790	759		1.75	3,50	856	773		1,71	17,45	δCCC _{ar} (11), δO ₁ CC(13)
42	763	732	748	0.48	40,41	846	764	748	0,64	66,69	ζHCCC _{ar} (69)
41	744	714		2.25	6,69	838	757		2,78	23,02	βO ₁ NCC(67)
40	724	695		1.39	0,85	804	726		1,60	0,63	ζCCCC _{ar} (41)
39	716	687		1.17	5,01	794	717		1,36	5,29	ζHCCC _{ar} (12)+ ζCCCC _{ar} (55)
38	692	664	662	1.97	2,44	742	670	662	2,03	4,35	vS ₁ C ₈ (18), δC _{ar} C ₇ C ₈ (36)
37	670	644	662	1.87	37,72	722	652	662	2,14	31,20	vClC(18), vCC _{ar} (10), δCCN(10)
36	638	612		1.74	7,71	687	621		1,98	7,19	δCCC _{ar} (53)
35	617	592		1.63	13,71	665	600		1,88	20,41	δCCC _{ar} (51)
34	602	578		1.45	25,42	649	586		1,78	23,99	δCCO ₂ (45), δCCC _{ar} (23)

Tableau. IV 1. (suite)

N	DFT/B3LYP					HF					la nature de vibration PED (%)
	v unscal	v scal	v Ex	K	IR	v unscal	v scal	v Ex	K	IR	
33	584	561		1,74	0,94	648	585		2,08	1,82	δ NCC ₁₀ (22), β SNSC(46)
32	559	536		0,87	4,29	611	552		0,93	2,27	ζ CCCC _{ar} (35)
31	547	525	526	1,83	13,71	594	536	526	2,23	18,16	ν S ₁ C ₈ (12), ν S ₁ C ₁₀ (21), δ C ₁₀ NC ₉ (14)
30	538	516		0,45	12,98	587	530		0,54	20,51	ζ C ₈ C ₇ C _{ar} C _{ar} (63)
29	511	491		0,98	0,15	557	503		1,09	0,54	δ CCO ₂ (12), δ NCC(14), β SNSC(35)
28	484	465		0,52	3,67	534	483		0,62	2,71	ζ CCCC _{ar} (59)
27	456	438		0,55	2,10	498	450		0,65	2,21	ζ CCCC _{ar} (18), ζ CC _{ar} C ₇ C ₈ (52)
26	436	418		1,51	24,10	473	427		1,74	19,01	ν CIC(10), δ O ₁ CC(24)
25	419	402		1,39	22,7	457	413		0,45	5,29	ν CIC(13), ν S ₂ C ₁₀ (14), δ CCC(22), δ CNC(12)
24	413	396		0,31	0,14	452	408		0,84	23,94	ζ CCCC _{ar} (74)
23	381	366		0,39	5,14	413	373		0,49	1,85	δ CCO ₂ (41)
22	347	333		0,50	1,08	382	345		0,58	1,80	δ CCC _{ar} (-11)+ ζ CCCC _{ar} (18)
21	340	327		0,35	4,36	372	336		0,41	6,14	δ CICC(18)
20	327	314		0,33	0,12	354	320		0,41	0,31	δ CICC(32), ζ CCCC _{ar} (21)
19	316	304		0,45	0,06	341	308		0,47	0,10	ζ CCCC _{ar} (40)
18	301	289		0,36	0,77	326	294		0,43	1,51	δ CCO ₂ (10)+ δ S ₁ C ₁₀ S ₂ (21)+ ζ CCCC _{ar} (20)
17	257	247		0,05	0,43	281	253		0,06	0,50	ζ HCC ₁₇ O ₂ (81)
16	242	233		0,19	3,36	264	238		0,23	5,48	δ O ₁ CC(11)+ δ S ₁ C ₁₀ S ₂ (17)
15	206	198		0,22	1,36	241	218		0,28	1,07	δ CCC _{ar} (16)+ δ CICC(20)
14	184	177		0,13	0,20	204	185		0,14	0,75	ζ CC _{ar} C ₇ C ₈ (15), ζ CCCN(38)
13	181	174		0,12	0,48	187	169		0,10	0,58	δ S ₁ C ₁₀ S ₂ (10), ζ CCCC _{ar} (24), ζ CCCN(25)
12	173	166		0,08	0,47	180	163		0,12	1,44	δ CO ₂ C _{ar} (60)
11	164	157		0,13	0,89	171	154		0,15	1,06	δ CCC _{ar} (21), δ S ₁ CS ₂ (10)
10	115	110		0,01	0,44	114	103		0,02	0,25	ζ C ₁₇ C ₁₈ O ₂ C _{ar} (72)
9	90	87		0,05	2,32	98	89		0,04	2,71	β CCCN(58)
8	81	77		0,05	0,17	94	85		0,04	1,20	ζ CCCC _{ar} (46), ζ CCC ₇ C ₈ (12)
7	80	76		0,01	1,97	79	71		0,03	2,45	δ CNC(12), δ CCC _{ar} (28), ζ CCCC _{ar} (13)
6	66	63		0,01	0,52	68	62		0,01	0,55	ζ CCCC _{ar} (59), ζ CNCC(11)
5	54	52		0,01	0,42	59	53		0,01	0,50	δ NCC(13), β CCCN(55)
4	47	45		0,01	0,33	52	47		0,01	0,48	δ CCC _{ar} (34), δ CNC(22), ζ CCCC(13)
3	28	26		0,002	0,11	23	21		0,00	0,36	ζ CCCC _{ar} (83)
2	18	18		0,002	0,07	21	19		0,00	0,08	ζ CCCC _{ar} (78)
1	12	12		0,0005	0,33	15	14		0,00	0,41	ζ CNCC(80)

v: élongation; δ : déformation dans le plan; ζ : torsion; β : déformation hors du plan; ω , balancement; s: asymétrique; as: antisymétrique.
La contribution PED moins de 10% est négligeable.

La figure. IV.3 présente quelques modes de vibration de la molécule CBBTZ. La direction des vibrations des atomes est indiquée par une flèche bleue.

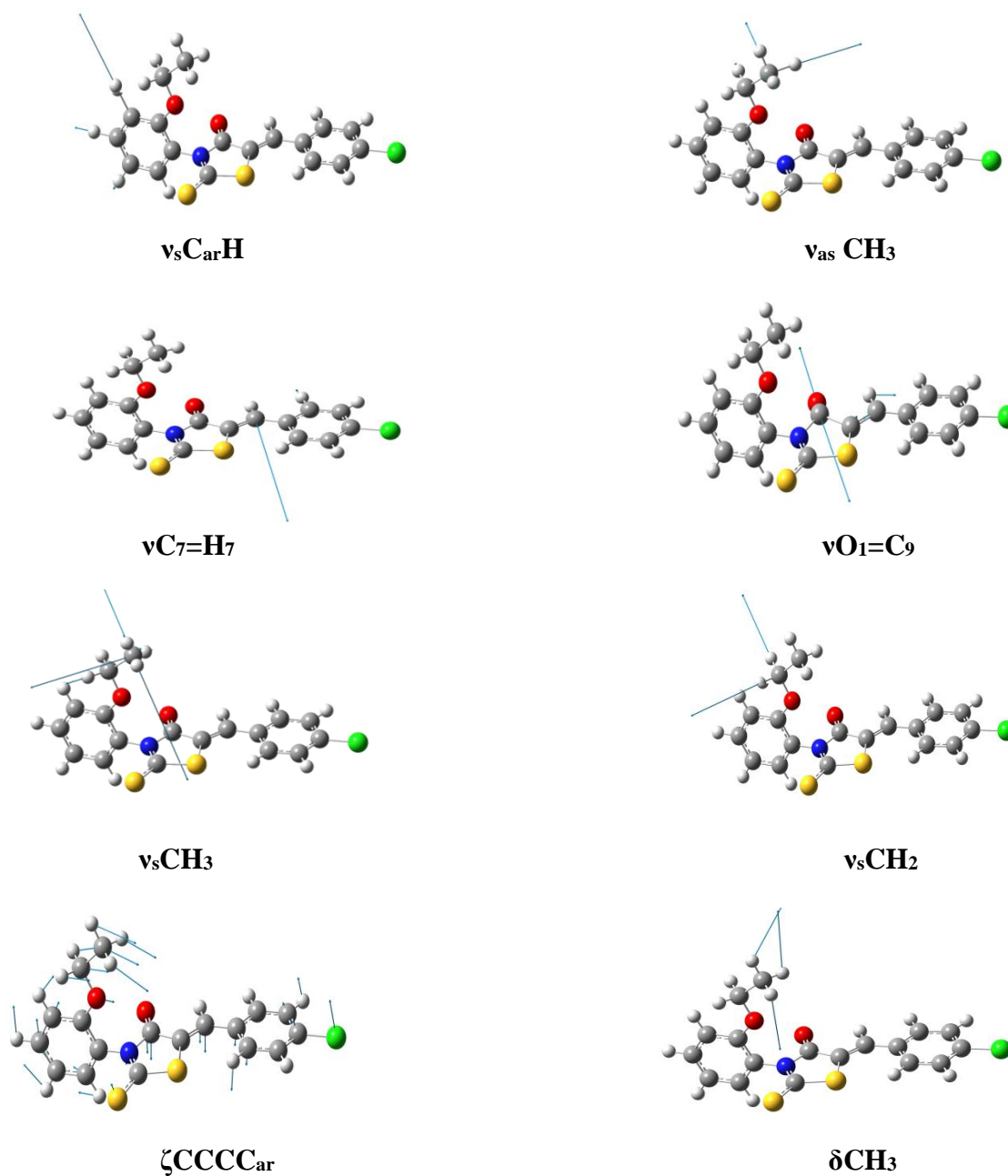


Figure. IV.3. Quelques modes de vibration dans la molécule CBBTZ

**Bibliographie**

- [1] **R. M. Silverstein**, G. C. Basler, T.C. Morill, Identification spectrométrique de composés organique, Editeur WILEY & SONS (1991).
- [2] **K. Krishna**, V. Jayamani, N. & Mathammal, R. *Spectrochimica Acta Part A* 79, 1959–1968 (2011).
- [3] **J.B. Foresman**, Exploring chemistry with electronic structure methods, in A guide to using gaussian, ed. by E. Frisch (Gaussian Inc, Pittsburg (1996).
- [4] <http://cccbdb.nist.gov/vibscalex.asp>.
- [5] **M.J. Frisch**, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, Gaussian 09, Revision A.02 (2009).
- [6] **V.K. Rastogi**, M.A. Palafox, R.P. Tanwar, L. Mittal, *Spectrochim. Acta Part A* 58 (2002) (1989).
- [7] **M. Silverstein**, G.C. Basseler, C. Morill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York (1981).
- [8] **L.G. Wade** (Ed.), *Advanced Organic Chemistry*, fourth ed., Wiley, New York, 723 (1992).
- [9] **D.L. Pavia**, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J. Vondeling (Eds.), *Introduction to Spectroscopy*, third ed., Thomson Learning, p 579 (2001).
- [10] **Ö. Alver**, C. Parlak, M. S_ enyel, *Spectrochim. Acta* 67A 793 (2007).
- [11] **G. Varsanyi**, *Assignments of Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives*, Wiley, New York (1974).



- [12] **S. Gunasekaran**, R. Thilak Kumar, S. Ponnusamy, *Spectrochim. Acta Part A* 65, 1041 (2006).
- [13] **G. Varsanyi**, *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Academic Press, New York (1969).
- [14] **S. Gunasekaran**, R. ArunBalaji, S. Kumaresan, G. Anand, S. Srinivasan, *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* 53, 149–162 (2008).
- [15] **K. Furie**, V. Mohacek, M. Bonifacic, I. Stefanic, *J. Mol. Struct.* 267, 39–44 (1992).
- [16] **G. Lau**, H. Wang, *Spectrochim. Acta*;46,1211 (1990).
- [17] **L.J. Bellamy**, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London (1975).
- [18] **S. Bratov**, D. Hadzi, N. Skeppared, *Spectrochim. Acta Part A* 20 8A, 249–257 (1956).
- [19] **V. Balachandran**, K. Parimala, *J MolStruct* 1007, 136 (2012).
- [20] **R. Shanmugam**, D. Sathyanarayana, *Spectrochim Acta A* 40, 757 (1984).
- [21] **N. Prabavathi**, V. Krishnakumar, *Spectrochim. Acta Part A* 72, 743 (2009).
- [22] **C.S. Hsu**, *SpectroscLett* 7, 439 (1974).
- [23] **S. Muthu**, G. Ramachandran, E. IsacPaulraj, T. Swaminathan, *Spectrochim Acta A* 128, 603 (2014).
- [24] **T. Rajamani**, S. Muthu, M. Karabacak, *Spectrochim Acta A* 108, 186 (2013).

V.1.Introduction

Ces derniers temps, l'utilisation des composés organiques conjugués dans le domaine de l'électronique ne cesse de s'accroître vu leurs propriétés électroniques prometteuses. En effet, ces composés peuvent conduire à des composants moins chers, flexibles avec un recyclage plus aisé. De nombreux travaux de recherche sont dédiés à l'électronique moléculaire dans le but de remplacer les semi-conducteurs classiques.

Les systèmes π -conjugués ont l'avantage de présenter des liaisons chimiques de type hydrogène et Van Der Waals qui peuvent faciliter le transfert de charges intermoléculaires. Cependant, ces interactions intermoléculaires sont souvent trop faibles pour donner de meilleures propriétés.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les propriétés électroniques moléculaires ainsi que les propriétés optiques non linéaires de la molécule CBBTZ. Ces différentes propriétés ont été calculées en utilisant le programme Gaussian 09. Les résultats obtenus seront discutés et comparés avec d'autres molécules de même type.

V.2. Propriétés électroniques moléculaires

V.2.1. Energies des orbitales moléculaires et transfert de charge

La théorie la plus utilisée par les chimistes est la théorie des orbitales moléculaires (OM). Les orbitales frontières dans une molécule sont appelés : HOMO (orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie) et LUMO (orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie). Ces derniers jouent un rôle intéressant dans les propriétés électriques, optiques et dans les réactions chimiques [1]. L'orbital HOMO agit principalement comme donneur d'électrons et l'orbital LUMO en tant qu'accepteur d'électrons [2]. Ainsi, le gap énergétique (ΔE) est la différence entre les deux niveaux HOMO et LUMO. Les énergies des orbitales moléculaires frontières (FMO) sont très utiles pour déterminer plusieurs propriétés moléculaires, tels que le potentiel d'ionisation (IP), l'affinité électronique (EA), l'indice électrophile (ω), potentiel chimique électronique (μ) [3], l'électronégativité (χ) définie par Mulliken [4] et la dureté globale (η) [5-7].

Avec :

$$IP = -E_{HOMO} \quad (V.1)$$

$$EA = -E_{LUMO} \quad (V.2)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (V.3)$$

$$\mu = -\frac{[IP+EA]}{2} \quad (V.4)$$

$$\chi = \frac{IP+EA}{2} = -\frac{[E_{LUMO}+E_{HOMO}]}{2} \quad (V.5)$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (V.6)$$

Les propriétés électroniques du composé ont été calculées par deux les méthodes DFT/B3LYP et HF associées à la base 6-31G**. Les valeurs d'énergie des niveaux HOMO et LUMO ainsi que le gap énergétique du composé CBBTZ obtenus par les deux méthodes ainsi que d'autres propriétés moléculaires sont reportés dans le tableau V.1.

Récemment, certaines études ont été effectuées sur le composé CBBTZ [9-11] afin de déterminer les valeurs des énergies des orbitales moléculaires. Ainsi, les valeurs expérimentales d' E_{HOMO} et E_{LUMO} sont -6,42 et -3,42 eV, respectivement. Par conséquent, l'énergie de gap obtenue expérimentalement est de 3.0 eV. Le composé CBBTZ a été testé dans le domaine du photovoltaïque et il a donné un rendement proche de 2%.

D'après les résultats, la valeur expérimentale du gap est en accord avec la valeur théorique obtenue par DFT/B3LYP qui est de 3,5 eV. Ces résultats montrent que le CBBTZ peut posséder des propriétés photovoltaïques.

Tableau V.1. Energie de gap (ΔE), potentiel d'ionisation (IP), affinité électronique (EA), indice d'électrophile (ω), potentiel chimique (μ), électronégativité (χ) et la dureté (η) de la molécule CBBTZ calculés par HF et B3LYP au niveau 6-31G**.

Paramètres	HF	B3LYP
E_{HOMO} (eV)	-8,458718202	-6,121863286
E_{LUMO} (eV)	1,125706659	-2,547737841
$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ (eV)	9,584424861	3,574125445
IP (eV)	8,458718202	6,12186
EA (eV)	-1,125706659	2,54773
χ (eV)	3,666505772	4,33480
μ (eV)	3,666505772	-4,33480
η (eV)	4,792212431	1,78706
S (eV)	0,104335942	0,279788725
ω (eV)	1,402615678	5,257368891

La figure V.1 représente l'orientation de moment dipolaire qui épouse grossièrement la direction de transfert de charge au sein de la molécule. Le groupement chlorophényle joue le rôle d'accepteur d'électrons et le groupement méthoxyphényle joue le rôle de donneur d'électrons alors que le cycle thiazolique joue le rôle de transmetteur vu sa richesse en

électrons. Les valeurs du moment dipolaire sont 3,1194 et 2,8335 D obtenues par HF et DFT, respectivement.

Cette interprétation est fortement confirmée par la répartition de la densité électronique des orbitales moléculaires HOMO et LUMO du composé CBBTZ. Ces derniers sont représentés sur la figure V.2.

D'après les résultats, la densité électronique de l'orbitale HOMO-2 est fortement localisée sur le fragment méthoxyphényle, alors que la densité électronique de l'orbitale LUMO+2 est principalement centrée sur le cycle chlorobenzène.

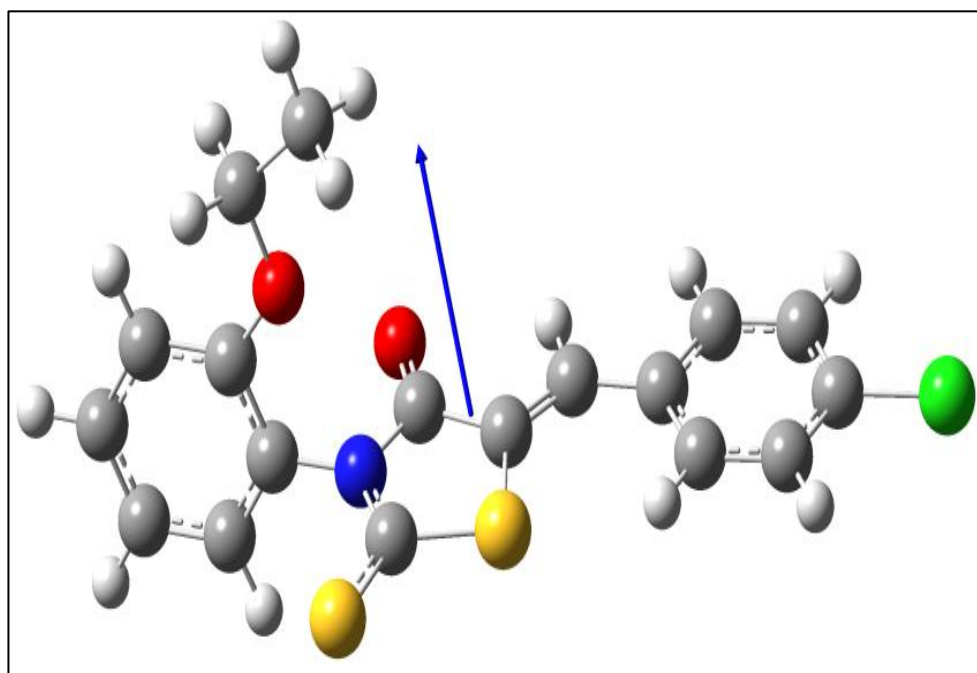


Figure V.1. Orientation de moment dipolaire

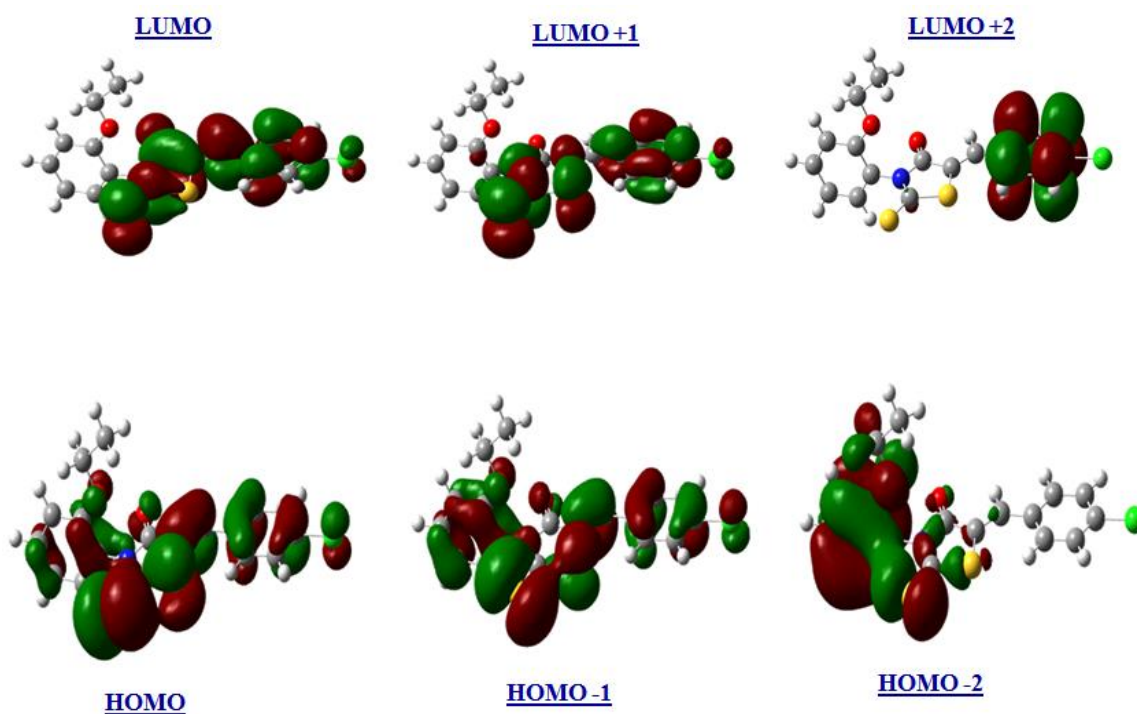


Figure V.2. Orbitales moléculaires de la molécule CBBTZ.

V.2.3. Potentiel électrostatique

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est lié à la densité électronique. Ce dernier est un descripteur très utile pour déterminer les sites électrophiles et nucléophiles [12,13] ainsi que les interactions de la liaison hydrogène [14,15]. Pour connaître les sites réactifs d'attaque électrophile ou nucléophile pour notre composé, le MEP a été évalué en utilisant la méthode B3LYP/ 6-31G**. La figure V.3, montrant le MEP de la molécule CBBTZ, a été visualisée à l'aide du programme Gauss-View 5.0. Les différentes valeurs de la surface MEP sont représentées par différentes couleurs: la couleur rouge représente les régions du potentiel électrostatique le plus électronégatif (riche en électron), la couleur bleu illustre les régions du potentiel électrostatique le plus électropositif (pauvre en électron) et la couleur verte montre les régions où le potentiel est nul. Ces cartes ont été représentées entre $-4,732e^{-2}a.u$ (rouge le plus profond) et $4,732e^{-2}a.u$ (le bleu le plus profond). La figure V.3 montre que le MEP de cette molécule est essentiellement positif autour du cycle benzénique attaché à l'atome de chlore et sur le groupe éthyle. Cette densité positive est due principalement de la présence des atomes d'hydrogène. Ces sites donnent des informations sur les régions à partir desquelles le composé peut avoir des interactions intermoléculaires. Ainsi, les zones négatives sont principalement localisées sur les atomes d'oxygène (O_1 et O_2) et les atomes de soufre (S_1 et S_2). Le tableau

V.2 montre que les atomes O₁, S₂ et C₇ possèdent les plus grandes charges négatives de valeurs $-0,419707$, $-0,204590$ et $-0,217353$ respectivement. La figure V.3 confirme l'existence d'une interaction de type C₇-H₇...O₁

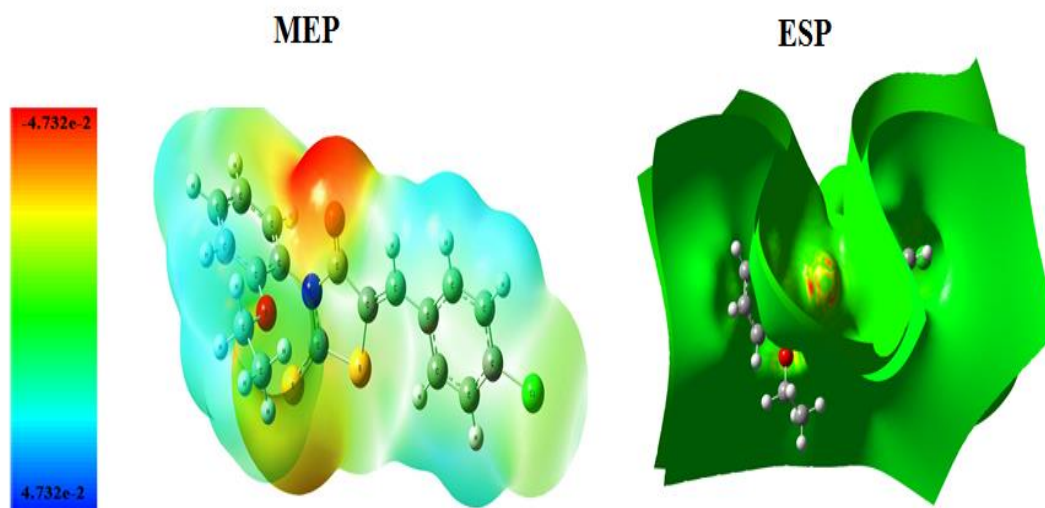


Figure V.3. Potentiel électrostatique de la molécule CBBTZ calculé avec B3LYP/6-31G**

V.3. Charges de Mulliken et orbitales naturelles de liaisons (NBO)

a) Analyse de Mulliken

Les charges atomiques de Mulliken ont été déterminées au niveau B3LYP/6-31G**, nous avons également déterminés les charges atomiques en utilisant l'analyse NBO au niveau B3LYP/6-31G**. Le calcul d'optimisation de la molécule CBBTZ, donne la distribution des charges atomiques totales (tableau V.2.). Les résultats indiquent que les charges négatives obtenues sont fortement localisées sur les atomes de carbones sauf C₂, C₆, C₉, C₁₀, C₁₆ et C₁₇, par contre tous les hydrogènes portent des charges positives.

b) Analyse des orbitales naturelles de liaisons (NBO)

L'analyse des orbitales naturelles de liaisons (NBO) permet d'obtenir un certain nombre d'informations par exemple les charges atomiques et les ordres de liaisons. L'idée principale de la NBO est de proposer un découpage de la densité électronique d'un système moléculaire pour décrire la structure électronique de la molécule dans un schéma de type Lewis [16]. Ainsi la densité est décrite sur et entre les atomes avec des doublets de cœur (CR), des doublets non-liants (LP), des doublets de liaison (BD) résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons dans des orbitales hybrides. Cette analyse est développée par Weinhold et ses collaborateurs [17,18]. L'analyse NBO permet d'évaluer l'énergie de stabilisation résultant du

transfert d'une partie de la densité électronique d'une NBO de type (donneur) vers une NBO de type (accepteur). Cette énergie s'exprime en kcal/mol. On interprète des délocalisations importantes (supérieur à 10 kcal/mol).

Une analyse des interactions “donneur-accepteur”, appelée “analyse perturbative au second ordre” est exécutée entre les NBO occupées et vacantes. Elle mesure le transfert d'énergie engendré par la combinaison d'une NBO occupée (i d'énergie ϵ_i) et d'une NBO vacante (j d'énergie ϵ_j) en prenant en compte l'élément hors-diagonal de la matrice de Fock $F(i; j)$ ainsi que l'occupation q_i de la NBO i :

$$E^2 = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_j \epsilon_i} \quad (\text{V.7})$$

L'analyse NBO montre que l'interaction (donneur-accepteur) dominante serait entre la liaison (S2–C10) (donneur) et l'orbitale vacante n1 de l'atome (N1). Cette interaction donne une grande stabilisation (72.19Kcal/mol).

Dans le présent travail, la délocalisation des électrons π est maximale autour de π (C15–C16), π (C1–C6) et π (C13–C14) distribuée à π^* anti-liante de π^* (C13–C14), π^* (C2–C3) et π^* (C11–C12) avec une énergie de stabilisation d'environ 22.16 à 23,63 kJ / mol comme indiqué dans le Tableau V.4.

Les valeurs énergétiques des interactions π^* (C2–C3) \rightarrow π^* (C1–C6) et π^* (C2–C3) \rightarrow π^* (C4–C5) sont 262.69 et 167.78 kcal mol⁻¹, respectivement. Ces interactions sont responsables de la stabilité de la molécule.

Tableau.V.2. Effet de fonctionnelle sur les charges atomiques de la molécule CBBTZ

Atome s	B3PW91			MPW1PW91			HSEH1PBE			B3LYP		
	Mulliken	NBO	ESP	Mulliken	NBO	ESP	Mulliken	NBO	ESP	Mulliken	NBO	ESP
C1	-0,145948	-0,19276	-0,326836	-0,147510	-0,19299	-0,327127	-0,143917	-0,19339	-0,329084	-0,120245	-0,18540	-0,309335
C2	-0,102369	-0,25859	0,005489	-0,105637	-0,25910	0,004885	-0,102212	-0,25999	0,004288	-0,074143	-0,25048	0,015803
C3	-0,130300	-0,04239	-0,048777	-0,139536	-0,04346	-0,051047	-0,138163	-0,04409	-0,046086	-0,092504	-0,03235	-0,041672
C4	-0,104577	-0,25389	-0,023349	-0,108115	-0,25439	-0,025428	-0,105063	-0,25506	-0,021952	-0,075360	-0,24590	-0,005748
C5	-0,136404	-0,19840	-0,278551	-0,137920	-0,19847	-0,276183	-0,133383	-0,19917	-0,276485	-0,114560	-0,19129	-0,269069
C6	0,097212	-0,09533	0,335943	0,083564	-0,09653	0,329168	0,086482	-0,09629	0,332319	0,129645	-0,09154	0,317571
C7	-0,128525	-0,17769	-0,251098	-0,124512	-0,17549	-0,244658	-0,123482	-0,17745	-0,250269	-0,114780	-0,17020	-0,217353
C8	-0,281780	-0,31909	-0,043593	-0,295742	-0,32285	-0,049945	-0,291647	-0,32274	-0,042404	-0,236357	-0,30942	-0,046521
C9	0,671919	0,68649	0,439601	0,688803	0,69659	0,442436	0,675420	0,69254	0,437625	0,640327	0,68956	0,441304
C10	-0,045170	-0,15509	0,014654	-0,045572	-0,15165	0,011232	-0,047622	-0,15394	0,007589	-0,014104	-0,14097	0,027026
C11	0,150940	0,09063	-0,162247	0,147414	0,08953	-0,162362	0,146202	0,08940	-0,155065	0,177049	0,09495	-0,199754
C12	-0,075259	-0,20575	-0,105565	-0,076710	-0,20469	-0,106794	-0,073157	-0,20588	-0,112287	-0,05187	-0,19827	-0,072999
C13	-0,144897	-0,26887	-0,173947	-0,151451	-0,27043	-0,177949	-0,146527	-0,27077	-0,171820	-0,105211	-0,25975	-0,167742
C14	-0,113219	-0,21497	-0,094452	-0,118066	-0,21423	-0,094465	-0,114485	-0,21516	-0,098856	-0,078474	-0,20701	-0,078014
C15	-0,179580	-0,32478	-0,207508	-0,184755	-0,32678	-0,211264	-0,179741	-0,32733	-0,204696	-0,144233	-0,31461	-0,205309
C16	0,419377	0,34639	0,285654	0,425871	0,35039	0,282620	0,419773	0,34887	0,277152	0,409186	0,34782	0,311393
C17	-0,002006	-0,13074	0,300655	-0,006077	-0,12853	0,296586	-0,003516	-0,13127	0,297890	0,054492	-0,11167	0,307259
C18	-0,415226	-0,73370	-0,442631	-0,421856	-0,73437	-0,447646	-0,415940	-0,73798	-0,445799	-0,340842	-0,70757	-0,382705
N1	-0,559779	-0,45846	0,118122	-0,577193	-0,46479	0,121248	-0,566105	-0,46117	0,122384	-0,538500	-0,45955	0,133185
O1	-0,474416	-0,55268	-0,416214	-0,479041	-0,55833	-0,419497	-0,472127	-0,55614	-0,417461	-0,473913	-0,55663	-0,419707
O2	-0,531239	-0,52284	-0,295437	-0,540082	-0,52827	-0,291095	-0,531635	-0,52526	-0,288582	-0,533783	-0,53009	-0,307768
O11	0,021129	0,02197	-0,077169	0,025675	0,02253	-0,076702	0,026627	0,02465	-0,077069	-0,004314	0,01079	-0,086797
S1	0,330914	0,42738	-0,081413	0,341153	0,42921	-0,078675	0,339324	0,43061	-0,078793	0,291680	0,41450	-0,091348
S2	-0,131499	-0,02215	-0,196418	-0,129951	-0,02417	-0,196771	-0,130555	-0,02375	-0,195834	-0,153393	-0,03105	-0,204590
H1	0,142155	0,25719	0,183316	0,148218	0,25789	0,185173	0,144029	0,25843	0,185400	0,106814	0,24874	0,171528
H2	0,154044	0,26995	0,120910	0,159743	0,27058	0,122666	0,155547	0,27107	0,121294	0,118670	0,26167	0,110015
H4	0,155879	0,27061	0,126895	0,161557	0,27125	0,129247	0,157458	0,27177	0,126094	0,120716	0,26231	0,113243
H5	0,144188	0,25241	0,196637	0,149850	0,25283	0,196555	0,144252	0,25294	0,194598	0,110363	0,24476	0,188623
H7	0,169424	0,27603	0,144268	0,175250	0,27689	0,145878	0,170401	0,27725	0,145041	0,136435	0,26725	0,128311
H12	0,141054	0,26239	0,155015	0,146793	0,26303	0,157384	0,142484	0,26371	0,157159	0,103428	0,25357	0,139289
H13	0,128344	0,25441	0,141297	0,134313	0,25512	0,143822	0,130138	0,25577	0,142188	0,092126	0,24593	0,130504
H14	0,128756	0,25260	0,134719	0,134814	0,25329	0,136811	0,130607	0,25393	0,136670	0,092839	0,24418	0,123202
H15	0,131196	0,25451	0,110624	0,137417	0,25529	0,112993	0,132789	0,25585	0,110706	0,095528	0,24608	0,104112
H17A	0,135085	0,22372	0,013453	0,138172	0,22361	0,015123	0,135300	0,22420	0,013877	0,109482	0,21548	0,005438
H17B	0,134106	0,22305	0,020629	0,136887	0,22269	0,022307	0,134478	0,22358	0,021012	0,108455	0,21474	0,012651
H18A	0,156553	0,25445	0,135521	0,159154	0,25471	0,136737	0,156731	0,25564	0,135547	0,130999	0,24553	0,118460
H18B	0,136431	0,25114	0,112528	0,139330	0,25123	0,114441	0,137342	0,25257	0,114212	0,110692	0,24218	0,095363
H18C	0,153485	0,25280	0,129274	0,155745	0,25286	0,130294	0,153894	0,25405	0,129497	0,127666	0,24372	0,112152

Tableau.V.3.Effet de solvants sur les charges atomiques de la molécule CBBTZ

atomes	EAU			DMSO			Ethanol			gaz		
	Mulliken	NBO	ESP	Mulliken	NBO	ESP	Mulliken	NBO	ESP	Mulliken	NBO	ESP
C1	-0,122853	-0,17855	-0,315095	-0,122874	-0,17866	-0,315200	-0,122918	-0,17891	-0,315436	-0,120245	-0,18540	-0,309335
C2	-0,079015	-0,25205	0,016919	-0,078990	-0,25205	0,016943	-0,078933	-0,25203	0,017010	-0,074143	-0,25048	0,015803
C3	-0,094723	-0,02880	-0,036724	-0,094717	-0,02886	-0,036821	-0,094703	-0,02900	-0,037067	-0,092504	-0,03235	-0,041672
C4	-0,079459	-0,24773	-0,021559	-0,079436	-0,24772	-0,021480	-0,079385	-0,24769	-0,021303	-0,075360	-0,24590	-0,005748
C5	-0,118125	-0,18648	-0,257056	-0,118128	-0,18657	-0,257194	-0,118130	-0,18674	-0,257462	-0,114560	-0,19129	-0,269069
C6	0,118771	-0,09968	0,305611	0,118877	-0,09959	0,305791	0,119108	-0,09939	0,306152	0,129645	-0,09154	0,317571
C7	-0,101295	-0,14497	-0,169236	-0,101494	-0,14533	-0,169731	-0,101920	-0,14609	-0,170704	-0,114780	-0,17020	-0,217353
C8	-0,233561	-0,31613	-0,073619	-0,233573	-0,31602	-0,073332	-0,233605	-0,31580	-0,072838	-0,236357	-0,30942	-0,046521
C9	0,649074	0,69621	0,441002	0,649008	0,69616	0,440916	0,648860	0,69605	0,440658	0,640327	0,68956	0,441304
C10	0,003760	-0,12085	0,024369	0,003577	-0,12108	0,024372	0,003178	-0,12159	0,024222	-0,014104	-0,14097	0,027026
C11	0,154449	0,07913	-0,276536	0,154671	0,07930	-0,276091	0,155156	0,07966	-0,275771	0,177049	0,09495	-0,199754
C12	-0,074492	-0,21021	-0,076837	-0,074242	-0,21007	-0,076677	-0,073699	-0,20977	-0,076403	-0,05187	-0,19827	-0,072999
C13	-0,121083	-0,26701	-0,189095	-0,120932	-0,26694	-0,188942	-0,120600	-0,26679	-0,188409	-0,105211	-0,25975	-0,167742
C14	-0,092534	-0,21041	-0,070792	-0,092406	-0,21039	-0,070824	-0,092124	-0,21034	-0,070689	-0,078474	-0,20701	-0,078014
C15	-0,156702	-0,31652	-0,226304	-0,156586	-0,31651	-0,226176	-0,156332	-0,31649	-0,226269	-0,144233	-0,31461	-0,205309
C16	0,396425	0,34145	0,351770	0,396600	0,34154	0,351635	0,396979	0,34171	0,352039	0,409186	0,34782	0,311393
C17	0,043697	-0,11590	0,330115	0,043817	-0,11586	0,329939	0,044079	-0,11576	0,328031	0,054492	-0,11167	0,307259
C18	-0,345057	-0,71031	-0,388727	-0,345022	-0,71029	-0,388657	-0,344946	-0,71023	-0,388727	-0,340842	-0,70757	-0,382705
N1	-0,523765	-0,44962	0,214236	-0,523919	-0,44972	0,213585	-0,524255	-0,44995	0,212566	-0,538500	-0,45955	0,133185
O1	-0,507902	-0,58506	-0,454897	-0,507571	-0,58478	-0,454530	-0,506844	-0,58419	-0,453679	-0,473913	-0,55663	-0,419707
O2	-0,544444	-0,53789	-0,363960	-0,544325	-0,53780	-0,363420	-0,544066	-0,53760	-0,362004	-0,533783	-0,53009	-0,307768
Cl1	-0,018575	0,00008	-0,101014	-0,018433	0,00018	-0,100860	-0,018124	0,00041	-0,100498	-0,004314	0,01079	-0,086797
S1	0,310668	0,43608	-0,068239	0,310396	0,43578	-0,068590	0,309807	0,43512	-0,069300	0,291680	0,41450	-0,091348
S2	-0,243866	-0,12080	-0,296302	-0,242663	-0,11959	-0,295044	-0,240062	-0,11698	-0,292279	-0,153393	-0,03105	-0,204590
H1	0,131914	0,26131	0,192261	0,131651	0,26118	0,192078	0,131077	0,26089	0,191690	0,106814	0,24874	0,171528
H2	0,138140	0,27173	0,123449	0,137946	0,27162	0,123311	0,137521	0,27140	0,123010	0,118670	0,26167	0,110015
H4	0,138814	0,27185	0,130657	0,138643	0,27175	0,130525	0,138268	0,27155	0,130236	0,120716	0,26231	0,113243
H5	0,125207	0,25003	0,198323	0,125062	0,24998	0,198216	0,124745	0,24988	0,197964	0,110363	0,24476	0,188623
H7	0,145749	0,27221	0,128879	0,145628	0,27215	0,128830	0,145366	0,27201	0,128700	0,136435	0,26725	0,128311
H12	0,123768	0,26332	0,154825	0,123575	0,26323	0,154675	0,123150	0,26303	0,154399	0,103428	0,25357	0,139289
H13	0,111740	0,25574	0,145852	0,25564	0,25564	0,145704	0,111103	0,25542	0,145325	0,092126	0,24593	0,130504
H14	0,115287	0,25555	0,135976	0,25543	0,25543	0,135830	0,114524	0,25516	0,135422	0,092839	0,24418	0,123202
H15	0,123916	0,26017	0,124617	0,26002	0,26002	0,124400	0,122951	0,25969	0,123828	0,095528	0,24608	0,104112
H17A	0,124389	0,22391	0,012709	0,22383	0,22383	0,012626	0,123921	0,22365	0,012984	0,109482	0,21548	0,005438
H17B	0,124300	0,22386	0,020859	0,22375	0,22375	0,020721	0,123723	0,22352	0,020882	0,108455	0,21474	0,012651
H18A	0,126201	0,24266	0,114922	0,24271	0,24271	0,114981	0,126454	0,24280	0,115261	0,130999	0,24553	0,118460
H18B	0,125212	0,25105	0,106681	0,25095	0,25095	0,106536	0,124666	0,25072	0,106324	0,110692	0,24218	0,095363
H18C	0,125968	0,24262	0,111958	0,24263	0,24263	0,111957	0,126008	0,24265	0,112134	0,127666	0,24372	0,112152

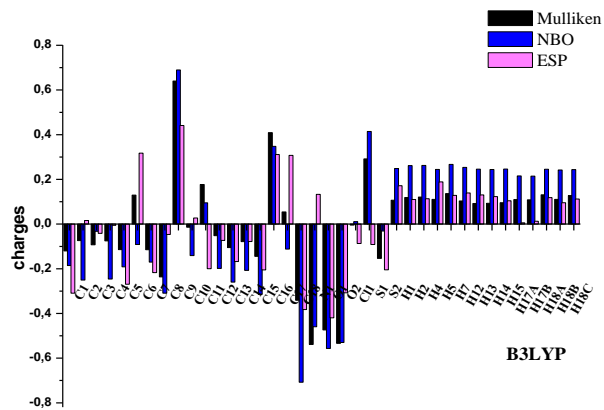
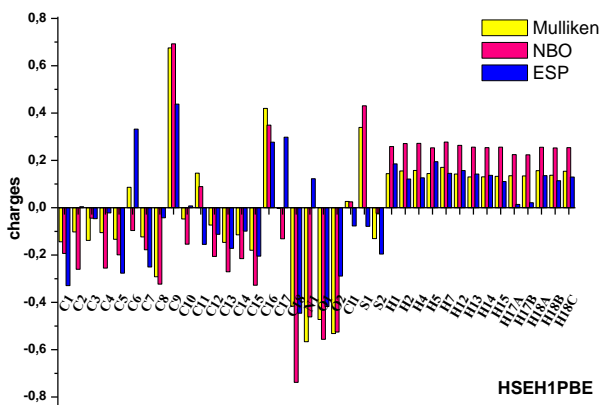
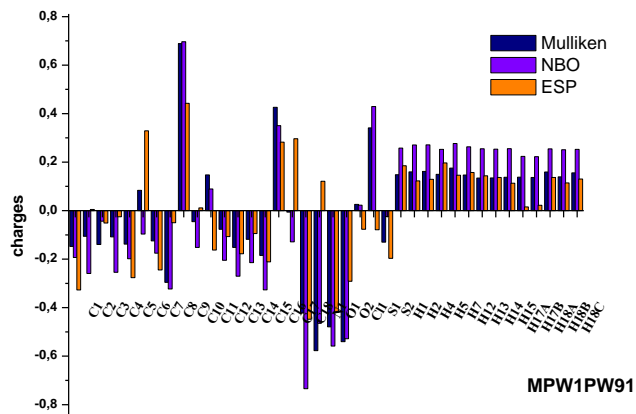
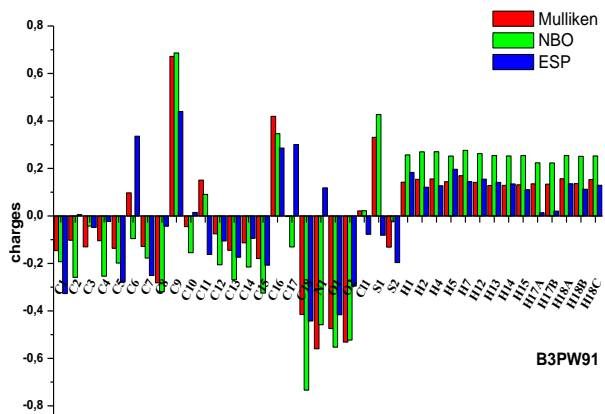


Figure V.4. Charges des atomes de la molécule obtenues par différents niveaux de calcul.

Tableau.V.4. Analyse de la théorie des perturbations du second ordre de la matrice Fock en NBO pour leCBBTZ.

Donneurs	ED/e	accepteurs	ED/e	E ⁽²⁾ ^a	E(i) –E(j) ^b	F (I,j) ^c
π (C1–C6)	1,60455	π^* (C2–C3)	0,39237	22,16	0,26	0,068
π (C7–C6)	1,60455	π^* (C4–C5)	0,29724	19,66	0,28	0,068
π (C7–C6)	1,60455	π^* (C7–C8)	0,22081	20,74	0,28	0,071
π (C2–C3)	1,65736	π^* (C7–C6)	0,39077	19,87	0,29	0,069
π (C2–C3)	1,65736	π^* (C4–C5)	0,29724	18,38	0,30	0,067
π (C4–C5)	1,67607	π^* (C1–C6)	0,39077	18,16	0,28	0,065
π (C4–C5)	1,67607	π^* (C2–C3)	0,39237	20,60	0,27	0,068
σ (C7–H7)	1,96374	σ^* (S1–C8)	0,04365	10,09	0,71	0,075
π (C7–C8)	1,83703	π^* (O1–C9)	0,27688	20,63	0,30	0,072
π C7–C8)	1,83703	π^* (C1–C6)	0,39077	10,58	0,31	0,054
π (C11–C12)	1,71328	π^* (C13–C14)	0,33319	15,81	0,29	0,062
π (C11–C12)	1,71328	π^* (C15–C16)	0,38409	21,77	0,28	0,072
π (C13–C14)	1,67371	π^* (C11–C12)	0,35982	23,63	0,28	0,073
π (C13–C14)	1,67371	π^* (C15–C16)	0,38409	17,28	0,27	0,062
π (C15–C16)	1,64904	π^* (C11–C12)	0,35982	17,17	0,29	0,063
π (C29–C31)	1,64904	π^* (C13–C14)	0,33319	22,59	0,29	0,073
n2 (S1)	1,72547	π^* (S2–C10)	0,40516	32,50	0,18	0,071
n2 (S1)	1,72547	π^* (C7–C8)	0,22081	20,68	0,28	0,069
n2 (S2)	1,85737	σ^* (S1–C10)	0,08356	13,33	0,36	0,063
n2 (S2)	1,85737	σ^* (N1–C10)	0,08385	13,31	0,61	0,081
n2 (O1)	1,83774	σ^* (N1–C9)	0,10614	31,28	0,65	0,129
n2 (O1)	1,83774	σ^* (C8–C9)	0,07776	20,91	0,67	0,108
n1 (O2)	1,96208	σ^* (C15–C16)	0,02631	7,48	1,11	0,081
n2 (O2)	1,83552	π^* (C15–C16)	0,38409	32,57	0,34	0,099
n1 (N1)	1,59043	π^* (S2–C110)	0,40516	72,19	0,20	0,106
n1 (N1)	1,59043	π^* (O1–C9)	0,27688	47,56	0,28	0,106
n1 (N1)	1,59043	σ^* (C11–C16)	0,03456	5,97	0,82	0,070
n3 (Cl6)	1,92243	π^* (C2–C3)	0,39237	12,57	0,33	0,062
π^* (O3–C9)	0,27688	π^* (C7–C8)	0,22081	109,81	0,01	0,071
σ^* (N1–C9)	0,10614	σ^* (N1–C10)	0,08385	9,60	0,02	0,037
π^* (C2–C3)	0,39237	π^* (C1–C6)	0,39077	262,69	0,01	0,085
π^* (C2–C3)	0,39237	π^* (C4–C5)	0,29724	167,78	0,02	0,079

V.4. Etude des propriétés optiques non linéaires de CBBTZ

Les molécules présentant des propriétés optiques non linéaires (ONL) sont des molécules avec des électrons facilement polarisables c'est-à-dire des électrons π . Elles se composent généralement de groupe donneur, de pont conjugué et de groupe accepteur. En effet Davydov [19] a montré que les propriétés ONL moléculaires provenaient des interactions donneur-accepteur.

De nombreuses études ont été menées pour optimiser la conception de molécules pour l'ONL. Le but de l'étude sur le composé CBBTZ est de faire une étude comparative entre les résultats des propriétés optiques non linéaires trouvées par la méthode HF et ceux obtenus par la méthode de la DFT/B3LYP et voir aussi l'influence de la fonctionnelle et l'effet de solvants sur ces propriétés optiques non linéaires. Les équations utilisées pour calculer la grandeur du moment dipolaire total (μ_{tot}), la polarisabilité totale (α_{tot}) et l'hyperpolarisabilité du premier ordre (β_{tot}) sont les suivantes:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (\text{V.8})$$

$$\alpha_{tot} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (\text{V.9})$$

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (\text{V.10})$$

Où :

- $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$
- $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz}$
- $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz}$

Cependant, les valeurs de β et de α sont exprimées en unités atomiques (a.u), avec :

- $\alpha : 1 \text{ a.u} = 0.1482 * 10^{-24} \text{esu}$
- $\beta : 1 \text{ a.u} = 8.6393 * 10^{-33} \text{esu}$

V.4.1. Effet de la méthode de calcul sur les propriétés optiques non linéaires

Dans l'objectif d'étudier l'effet de la méthode de calcul sur les propriétés ONL, nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie libre de CBBTZ. Le calcul des propriétés ONL a été également effectué à l'aide de programme Gaussian 09. Ces calculs sont de différents degrés de précision, il s'agit de calculs de type ab initio (HF) et de la DFT/B3LYP avec la base 6-31G**. Nous avons regroupé les résultats obtenus dans le tableau V.5.

Nous pouvons remarquer que la valeur maximum du moment dipolaire (3.1194D) a été obtenue avec la méthode HF. À partir des géométries optimisées, les composantes du tenseur de polarisabilité sont obtenues en calculant les dérivées premières, et secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes du champ électrique. Dans l'approche ab initio et la DFT réalisée par Gaussian09, les dérivées secondes de l'énergie sont calculées analytiquement.

Dans le tableau V.5, il apparaît clairement que la plus grande valeur de la polarisabilité est obtenue en utilisant la méthode DFT qui est de $4,24 \times 10^{-23} \text{esu}$. La méthode HF donne des valeurs

d'hyperpolarisabilités du premier ordre β plus petites par rapport à celles obtenues par la DFT. Les mêmes résultats sont obtenus dans un autre travail [20].

Tableau.V.5. Propriétés optiques non linéaires de la molécule CBBTZ.

Paramètres	HF	B3LYP
μ_x	-0,6138	-0,6590
μ_y	1,9466	2,6519
μ_z	-2,3589	-0,7496
$\mu(\text{D})$	3,1194	2,8335
α_{xx}	374,2184267	465,2014447
α_{xy}	21,4118286	38,9370909
α_{yy}	161,5096235	193,5824077
α_{xz}	-14,4338275	-1,918037
α_{yz}	3,9813065	-27,7283214
α_{zz}	205,1445759	200,3682168
$\alpha_{\text{tot}} (\text{a.u.})$	246,957542	286,3840231
$\alpha_{\text{tot}} \cdot 10^{-23} (\text{esu})$	3,66	4,24
β_{xxx}	-1186,7279149	-2773,7767254
β_{xxy}	-36,4818968	187,9290844
β_{xyy}	-79,7865451	195,9265324
β_{yyy}	-29,5029681	66,3899975
β_{xxz}	-399,9341098	-648,2263439
β_{xyz}	-129,5801296	-407,6581141
β_{yyz}	-44,0703534	-112,2916957
β_{xzz}	443,0601583	291,1998332
β_{yzz}	55,0773626	14,9163405
β_{zzz}	-116,4050441	-56,1393076
$\beta_{\text{tot}} (\text{a.u.})$	996,1198605	2442,98727
$\beta_{\text{tot}} \cdot 10^{-30} (\text{esu})$	8,61	21,1

V.4.2. Effet de la fonctionnelle sur les propriétés optiques non linéaires

Au cours de cette étude les géométries ont été obtenues par la méthode DFT avec la base 6-31G**. Le choix de cette méthode est justifié par le fait qu'elle donne des bons résultats en ce qui concerne les paramètres géométriques moléculaires. La valeur maximale du moment dipolaire a été obtenue avec la fonctionnelle B3LYP (2,8335 D). Par contre la plus basse valeur a été obtenue par la fonctionnelle MPW1PW91 (2,7906 D). D'après le tableau V.6 on remarque que la valeur de la polarisabilité α_{tot} est comprise entre 4,18 10^{-23} (esu) et 4,24 10^{-23} (esu). Dans le tableau V.6, il apparaît clairement que la plus grande valeur de l'hyperpolarisabilité est obtenue en utilisant la fonctionnelle B3PW91 et MPW1PW91.

Tableau.V.6. Propriétés optiques non linéaires avec différentes fonctionnelles

Paramètres	B3LYP/6-31G**			
	B3PW91	MPW1PW91	HSEH1PBE	B3LYP
μ_x	-0,6407	-0,6206	-0,5749	-0,6590
μ_y	2,6484	2,6117	2,6588	2,6519
μ_z	-0,7119	-0,7622	-0,6849	-0,7496
μ (D)	2,8163	2,7906	2,8051	2,8335
α_{xx}	465,3665053	456,3093568	461,1652527	465,2014447
α_{xy}	39,2433371	38,1183584	38,9470518	38,9370909
α_{yy}	193,4530085	189,6030096	193,4244081	193,5824077
α_{xz}	-2,5563437	-3,0994543	-1,9573462	-1,918037
α_{yz}	-27,6105011	-26,7965717	-27,723417	-27,7283214
α_{zz}	200,0268294	200,1200659	197,5329227	200,3682168
α_{tot} (a.u)	286,2821144	282,0108108	284,0408612	286,3840231
$\alpha_{tot} \cdot 10^{-23}$ (esu)	4,24	4,18	4,21	4,24
β_{xxx}	-2819,0462566	-2692,0647413	-2789,051705	-2773,7767254
β_{xxy}	178,9385267	159,6715869	184,3508545	187,9290844
β_{xyy}	189,4979976	164,5141531	197,5635309	195,9265324
β_{yyy}	59,7197427	52,4964644	67,1717871	66,3899975
β_{xxz}	-645,2328073	-633,4362634	-636,7651314	-648,2263439
β_{xyz}	-406,7073077	-391,8621139	-401,960399	-407,6581141
β_{yyz}	-113,3637107	-106,4198264	-108,7181829	-112,2916957
β_{xzz}	294,2487775	302,5303201	280,0058292	291,1998332
β_{yzz}	12,6524148	15,992809	14,6362156	14,9163405
β_{zzz}	-52,5982033	-51,6830104	-49,8709482	-56,1393076
β_{tot} (a.u)	2484,918028	2372,616007	2458,938708	2442,98727
$\beta_{tot} \cdot 10^{-30}$ (esu)	21,5	20,5	21,2	21,1

V.4.3. Effet du solvant sur les propriétés optiques non linéaires

Les solvants qui ont été choisis pour cette étude sont l'eau, le DMSO et l'éthanol. D'après les résultats obtenus et regroupés sur le Tableau. V.7, on remarque que la valeur maximale du moment dipolaire a été obtenue lorsqu'on utilise l'eau comme solvant. Par contre la plus basse valeur a été obtenue lorsqu'on utilise le DMSO comme solvant. On trouve :

- μ (EAU) > μ (DMSO) > μ (Ethanol)
- β (EAU) > β (DMSO) > β (Ethanol)
- α (EAU) > α (DMSO) > α (Ethanol)

Tableau.V.7. Valeurs de μ , α , β de la molécule obtenues par DFT/B3LYP avec différents solvants.

Paramètres	B3LYP/6-31G**			
	Eau	DMSO	Ethanol	Sans solvant
μ_x	0,4874	0,4690	0,4293	-0,6590
μ_y	3,5981	3,5842	3,5537	2,6519
μ_z	-1,6994	-1,6864	-1,6585	-0,7496
μ (D)	4,0090	3,9887	3,9451	2,8335
α_{xx}	623,159637	621,20448	616,9632155	465,2014447
α_{xy}	65,0824951	64,7306172	63,9679341	38,9370909
α_{yy}	261,9548722	261,0705802	259,1441479	193,5824077
α_{xz}	-15,6213692	-15,4493819	-15,0798364	-1,918037
α_{yz}	-52,4892144	-52,1318371	-51,3570514	-27,7283214
α_{zz}	293,6350463	292,5010393	290,0461729	200,3682168
α_{tot} (a.u)	392,9165185	391,5920332	388,7178454	286,3840231
$\alpha_{tot} \cdot 10^{-23}$ (esu)	5,82	5,80	5,76	4,24
β_{xxx}	-8519,244944	-8412,7341114	-8185,3741813	-2773,7767254
β_{xxy}	244,9549599	245,2932379	245,6642691	187,9290844
β_{xyy}	613,8822266	605,6632839	587,8870584	195,9265324
β_{yyy}	203,2208439	200,0156113	193,0986291	66,3899975
β_{xxz}	-1883,2407405	-1862,8228171	-1819,0809214	-648,2263439
β_{xyz}	-1238,9463821	-1224,1189128	-1192,3280228	-407,6581141
β_{yyz}	-469,4526963	-462,6015733	-447,9550297	-112,2916957
β_{xzz}	1198,4314603	1182,3019706	1147,9722174	291,1998332
β_{yzz}	209,1637124	204,8815475	195,8419357	14,9163405
β_{zzz}	-308,6697207	-303,5250564	-292,6374569	-56,1393076
β_{tot} (a.u)	7245,541801	7156,932664	6967,84714	2442,98727
$\beta_{tot} \cdot 10^{-30}$ (esu)	62,6	61,8	60,2	21,1

**Bibliographie**

- [1] **I. Fleming**, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, London (1976).
- [2] **S.W. Xia**, X. Xu, Y.L. Sun, Y.L. Fan, Y.H. Fan, C.F. Bi, D.M. Zhang, L.R. Yang, *Chin. J. Struct. Chem.* 25, 849 (2006).
- [3] **J. Padmanabhan**, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, Electrophilicity-based charge transfer descriptor. *J. Phys. Chem. A* 111.1358–1361 (2007).
- [4] **R.S. Mulliken**, *J. Chem. Phys.* 2,782(1934).
- [5] **R.G. Parr**, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 7512 (1983).
- [6] **R.G. Parr**, W. Yang, *Density functional theory for atoms and molecules*, Oxford University Press, New York (1982).
- [7] **R.G. Parr**, L. von Szentpaly, S. Liu, Electrophilicity index. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 1922–1924 (1999).
- [8] **J.C. Bernède**, Y. Berredjem, L. Cattin, M. Morsli, *Appl. Phys. Lett.* 92, 083304(2008).
- [9] **A. LakhdarToumi**, A. Khelil, J. C. Bernède, Y. Mouchaal, A. Djafri, K. Toubal, N. Hellal, L. Cattin, *Surface Review and Letters*, 22(2), 1550025–1550033(2015).
- [10] **A.S. Yapi**, L. Toumi, Y. Lare, G.M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Djafri, M. Morsli, A. Khelil, M.A. Del Valle, et al., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 50, 30403–30411(2010).
- [11] **Y. Mouchaal**, A. LakhdarToumi, A. S. Yapi, Y. Lare, G. M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Reguig, A. Khelil, A. Djafri, M. Morsli, M. A. Del Valle, J. C. Bernède, *EPJ Web of Conferences*, 29, 00030–00036(2012).
- [12] **P. Politzer**, R. Patricia Laurence, K. Jayasuriya, *Environ. Health Perspect.* 61,191202 (1985).
- [13] **A. Pullman**, B. Pullman, R. Lavery, *J. Mol. Struct.* 93, 85–91 (1983).
- [14] **H. Roohi**, A.R. Nowroozi, E. Anjomshoa, *Comput. Theor. Chem.* 965, 211–220 (2011).
- [15] **P. Munshi**, T.N. Guru Row, *Acta Crystallogr. B* 62, 612–626 (2006).
- [16] **G. Lewis**. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 762 (1916).
- [17] **W. Oppolzer**, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, p. 315(1991).
- [18] **F. Weinhold** and J.E. Carpenter In *The Structure of Small Molecules and Ions*; R. Naaman and Z. Vager, Ed; Springer U; page 227(1989).
- [19] **B.L. Davydov**, L.D. Dekacheva, V.V. Dunina, M.E. Zhabotinski, V.F. Zolin, L.G. Koreneva et M.A. Samokhina. *JETP Lettres*, 12, 16(1970).
- [20] **N. Benhalima**. Modélisation de la structure cristalline d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires; thèse de doctorat en cristallographie. Mostaganem(2013).

Conclusion générale

L'objectif principal du présent travail reposait sur la détermination de la structure d'un nouveau composé organique de la famille des thiazolidinones : le (Z) -5- (4-chloro benzylidene) -3- (2-ethoxy phenyl) -2- thioxothiazolidin-4-one (CBBTZ) est un solide cristallin de couleur jaune, de formule chimique $C_{18}H_{14}ClNO_2S_2$. Nous avons tout d'abord décrit les méthodes et techniques expérimentales utilisées pour les caractérisations physico-chimiques du composé étudié. Par la suite, une étude a été menée pour déterminer les propriétés moléculaires de ce composé. Pour réaliser ce travail, deux techniques expérimentales ont été utilisées, infrarouge et diffraction des rayons X, en plus des méthodes de calculs théoriques basées sur la chimie quantique. Les différentes fonctionnelles et bases de calculs sont choisies sur la base de la nature du composé étudié.

L'étude par diffraction X a été effectuée sur un monocristal de CBBTZ de dimensions moyennes ($0,19 \times 0,14 \times 0,11$ mm) en utilisant un diffractomètre automatique Kappa CCD dernière génération. Les intensités mesurées, au nombre de 4080 ont été regroupées dans un seul fichier et corrigées des différentes erreurs de mesure.

La détermination des paramètres de la maille ($a = 9,2171 \text{ \AA}$, $b = 8,4612 \text{ \AA}$ et $c = 11,935 \text{ \AA}$, $\alpha = 101,623^\circ$, $\beta = 90,89^\circ$ et $\gamma = 118,148^\circ$) a révélé que notre composé se cristallise dans le système cristallin triclinique avec le groupe d'espace $P\bar{1}$.

Nous avons montré que l'expérience de diffraction X donne accès seulement au module du facteur de structure et d'autres méthodes de résolution sont indispensables pour pouvoir déterminer la phase de ce facteur. A cette étape, la résolution de la structure a permis d'obtenir la géométrie tridimensionnelle du composé CBBTZ. Cette partie du travail a été réalisée à l'aide du programme Shelx-S.

L'affinement de structure a été réalisé à l'aide du programme Shelx-L pour améliorer les positions atomiques obtenues lors de la résolution structurale. Le bon accord entre les valeurs des facteurs de structure calculés et observés a permis de valider la structure retenue. Cette structure a été déposée légalement auprès de la base de données Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC).

Conclusion générale

En parallèle, une étude structurale par modélisation moléculaire a été réalisée à l'aide du programme Gaussian en utilisant les méthodes de calculs DFT et HF et avec différentes fonctionnelles.

A l'issue de cette partie, une analyse structurale a été effectuée en décrivant la structure du composé CBBTZ par les longueurs des liaisons, les angles de valence ainsi que les angles de torsions. Il est à noter que les paramètres géométriques obtenus par diffraction des rayons X sont en bon accord avec ceux obtenus par les méthodes de calcul théorique. Seules quelques différences ont été observées.

Pour mettre en évidence les différentes interactions intermoléculaires responsables de l'empilement des molécules dans la maille, nous avons effectué une analyse de surfaces d'Hirshfeld (HS). L'analyse HS et les tracés d'empreintes digitales sont un moyen unique de comprendre la contribution des différents types d'interactions dans la structure cristalline. Les principales interactions observées sont de type C–H...O/O...H–C, C–H...S et C–H...Cl.

Une étude vibrationnelle du composé CBBTZ a été effectuée par spectroscopie infrarouge (IFTR) afin d'identifier les différents groupements formant notre molécule ainsi que les différents modes de vibration. L'identification des différents modes de vibration des mouvements de la molécule par infrarouge a été effectuée aussi par calcul théorique en utilisant la DFT. Il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales et les résultats calculés pour les fréquences correspondantes aux modes normaux de la majorité des liaisons.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à la détermination des propriétés électroniques de la molécule CBBTZ par calcul théorique. Ainsi, le moment dipolaire, les charges de Mulliken, le potentiel électrostatique, les niveaux d'énergie HOMO – LUMO, le gap énergétique, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité ont été calculés en utilisant les deux méthodes HF et DFT avec différentes bases de calcul. Nous pouvons dire que la DFT reste la méthode la plus appropriée pour ce type de paramètres. Par conséquent, ces résultats montrent que ces composés présentent une délocalisation électronique importante et ils peuvent avoir des applications diverses en relation avec le transfert d'électrons.

Conclusion générale

En perspective, on envisage d'étudier d'autres propriétés physicochimiques de ce composé qui nous semblent intéressantes. A titre d'exemple, ce composé peut avoir une application dans le domaine du photovoltaïque organique vu sa valeur du gap qui est autour de 3,0 eV. Aussi, pour confirmer d'avantage les résultats de calcul des propriétés électroniques de la molécule CBBTZ, une analyse de la densité électronique semble être nécessaire. Cette étude peut être effectuée en utilisant les données de diffraction des rayons X enregistrées à une basse température.

Résumé

Dans ce travail, le composé (Z) -5- (4-chlorobenzylidène) -3- (2-méthoxyphényl) -2 thiothiazolidin-4-one (CBBTZ) a été caractérisé par diffraction des rayons X. Sa structure a été affinée jusqu'à un R final de 0,05 pour 2083 réflexions observées. Les calculs théoriques ont été effectués en utilisant deux méthodes HF et DFT avec la base 6 31G (d, p). La structure des rayons X est comparée à celle calculée. Les paramètres géométriques calculés sont en bon accord avec ceux déterminés par diffraction des rayons X. La molécule présente une liaison hydrogène intra et intermoléculaire de type C-H...O, C-H...Cl et C-H...S. Les interactions intermoléculaires dans ce composé ont été étudiées en utilisant la surface de Hirshfeld.

Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT / B3LYP) ont été effectués pour obtenir des géométries optimisées, des nombres d'ondes vibratoires, des énergies orbitales moléculaires occupées les plus élevées (HOMO), des énergies orbitales moléculaires inoccupées les plus faibles (LUMO), des propriétés optiques non linéaires et des propriétés thermodynamiques pour (CBBTZ) dans différents solvants.

La spectroscopie infrarouge à la température ambiante a permis d'observer des vibrations internes. Des calculs de la chimie quantique ainsi que de spectroscopie IR ont permis d'attribuer des fréquences à différentes vibrations de la molécule.

Mots-clés: diffraction des rayons X, Hirshfeld, IR spectroscopie et ONL

Abstract

In this work, the title compound (Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (CBBTZ) was characterized by X-ray single crystal diffraction. Its structure has been refined to a final $R = 0.05$ for 2083 observed reflections. Theoretical investigations were carried out using HF and DFT levels of theory at 6-31G** basis set. The X-ray structure is compared with that computed. The calculated geometrical parameters are in good agreement with those determined by X-ray diffraction. The molecule exhibits intra and intermolecular contact of type C–H...O, C–H...Cl and C–H...S. The intermolecular interactions within this compound have been studied using the Hirshfeld surface. The polarizability and first order hyperpolarizability of the title molecule were calculated and interpreted. Density functional theory (DFT/B3LYP) calculations have been performed to obtain optimized geometries, vibrational wavenumbers, highest occupied molecular orbital (HOMO)–lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies, nonlinear optical (NLO), and thermodynamic properties as well as molecular surfaces for (CBBTZ) in different solvents. The infra-red spectroscopy at the ambient temperature allowed the observation of internal vibration modes. Calculations of IR spectroscopy held in quantum chemistry allowed the attribution of frequencies to the different vibration modes of the molecule.

Keywords: X-ray diffraction, the Hirshfeld, spectroscopic IR and ONL.

ملخص

في هذا العمل، المركب-4-thioxothiazolidin-2-(2)-éthoxyphényl)-3-(4-chlorobenzylidène)-5-(Z) (CBBTZ) لولوحظ بواسطة حيود الأشعة السينية. تمت معالجة البنية إلى غاية معامل $R=0.05$ لاجل 2083 انعكاسا. تمت المقارنة بين النتائج المتحصل عليها من خلال دراسة تطبيقية عن طريق انعراج الأشعة السينية و الدراسة النظرية التي تعتمد على مبادئ HF و DFT. من خلال هذه الدراسة استنتجنا أنها متوافقة و متقاربة. المركب (CBBTZ) يظهر روابط هيدروجينية داخلية و خارجية من نوع C-H...O، C-H...Cl و C-H...S. الاتصالات الداخلية بين الذرات تمت دراستها عن طريق مساحة Hirshfeld.

أجريت الحسابات بواسطة نظرية تابع دالة الكثافة (DFT / B3LYP) للحصول على الهندسية الأمثل، موجة الذبذبات والطاقات المدار (HOMO) (LUMO) وخصائص أخرى للمركب (CBBTZ) في مختلف المذيبات.

المطيافية تحت الحمراء، عند درجة حرارة عادية، سمحت بملاحظة أنماط اهتزازية داخلية. حسابات الكيمياء الكوانتية الخاصة للمطيافية تحت الحمراء أرفقت هذه الترددات بأنماط اهتزازية للمركب

الكلمات المفتاح: الأشعة السينية، Hirshfeld، الأشعة تحت الحمراء الطيفية و ONL.

Scientific paper

Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analysis and Computational Studies of Thiazolidin-4-one derivative: (Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one

Nawel Khelloul,¹ Khaled Toubal,² Nadia Benhalima,¹ Rachida Rahmani,¹ Abdelkader Chouaih,^{1,*} Ayada Djafri² and Fodil Hamzaoui¹

¹ Laboratory of Technology and Solid's Properties, Faculty of Sciences and Technology, University Abdelhamid Ibn Badis of Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algérie

² Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA), Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université d'Oran 1 - Ahmed Ben Bella, 31000 Oran, Algérie

* Corresponding author: E-mail: achouaih@gmail.com

Received: 18-02-2016

Abstract

The title compound (Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (CBBTZ) was characterized by X-ray single crystal diffraction, ¹H NMR and ¹³C NMR spectra. Theoretical investigations were carried out using HF and DFT levels of theory at 6-31G(d,p) basis set. The X-ray structure is compared with that computed. The calculated geometrical parameters are in good agreement with those determined by X-ray diffraction. The dihedral angle between the two benzene rings is 16.89(5)° indicating that the structure is non planar. The molecule exhibits intra- and intermolecular contacts of type C–H...O, C–H...S and C–H...Cl. The intercontacts in the crystal structure are explored using Hirshfeld surfaces analysis method.

Keywords: Structure, thiazolidin-4-one, theoretical calculations, intermolecular interactions, Hirshfeld surface

1. Introduction

Heterocyclic compounds containing five membered rings with nitrogen, sulfur, and oxygen atoms have been investigated since a long time for their important properties. Several theoretical and experimental investigations were performed to determine the absolute molecular configuration of organic compounds containing five-membered heterocyclic derivatives.^{1–3} Among these types of compounds, 4-thiazolidinones have been shown to have various significant activities. Furthermore, thiazolidinone derivatives have been developed into useful materials for a variety of applications, such as of biological interest, nonlinear optical field and photovoltaic cells.^{4–10} Organic photovoltaic compounds (OPVs) have attracted significant attention as low-cost alternatives to conventional semiconductor photovoltaic devices.^{11–13} Consequently, (Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (CBBTZ) is a

interesting member of the above-mentioned molecules containing delocalized π electrons with donor and acceptor groups. Appropriate electron donor and acceptor groups and π -conjugated system allow the CBBTZ to exhibit the asymmetric electronic distribution which leads to an increased charge transfer.

Recently, some studies have been carried out on CBBTZ. The optical, electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterization of CBBTZ has been explored and CBBTZ thin films with electronic properties were also studied as an exciton blocking layer in CuPc/C60 heterojunction solar cells.^{14,15}

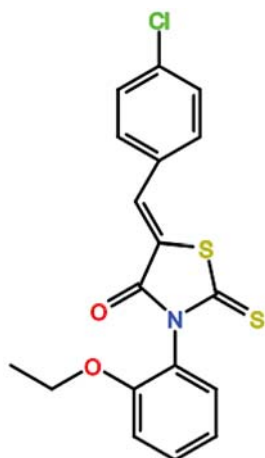
In this context, and in continuation of our works on thiazolidinones molecules, this study was aimed to report the structural properties and intermolecular interactions of CBBTZ.^{1,16}

2. Experiment and Computational Methods

2.1. Experimental

Synthesis, Spectral Data and Spectral Analysis of (Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (CBBTZ)

Synthesis and spectral data (IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR) of CBBTZ are reported in previous work.¹⁶ The structure of CBBTZ is presented in Scheme 1.



Scheme 1. (Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (CBBTZ)

2.2. X-Ray Structure Determination

X-Ray diffraction study was done on single crystal diffractometer Kappa CCD Nonius. X-Ray data have been measured using graphite monochromated MoK α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) at ambient temperature. The program SHELXS-97 was used to solve the structure by direct methods.¹⁷ Then, full-matrix least-squares refinement using SHELXL-97 revealed the final structure.¹⁸ Hydrogen atoms were located in their calculated positions. Figure 1 shows the structure of CBBTZ along with the atomic labeling using ORTEP visualization program.¹⁹ For highlighting intra- and intermolecular interactions, Hirshfeld Surface analyses were performed and fingerprint plots were drawn using Crystal Explorer.²⁰ Crystallographic details and refinement data are summarized in Table 1.

2.3. Theoretical Approach

Throughout this study, Gaussian 03 software²¹ and Gauss-View program²² have been used to perform molecular modelling. B3LYP^{23,24} and HF²⁵ methods were used to optimize the molecular structure of the title compound in the ground state using the 6-31G(d,p) basis

Table 1. Crystallographic details and refinement data

Empirical formula	C ₁₈ H ₁₄ ClNO ₂ S ₂
CCDC reference no.	1044524
Molecular weight	375.87
Crystal size (mm)	0.19 × 0.14 × 0.11
Temperature (K)	295(2)
Crystal system, space group	Triclinic, <i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	
<i>a</i> (Å)	9.2171(19)
<i>b</i> (Å)	8.4612(7)
<i>c</i> (Å)	11.935(3)
α (°)	101.623(11)
β (°)	90.89(2)
γ (°)	118.148(9)
Wavelength (Å)	0.71073
Volume (Å ³)	797.3(3)
<i>Z</i> , calculated density (mg/m ³)	2/1.566
<i>F</i> (000)	388
Reflections collected/unique	4080/2591
Parameters	219
Goodness of fit on <i>F</i> ²	0.945
Final <i>R</i> indices	
<i>R</i> ₁	0.0562
<i>wR</i> ₂	0.1331
<i>R</i> indices (all data)	
<i>R</i> ₁	0.0997
<i>wR</i> ₂	0.1683

set.^{26,27} The spatial coordinate positions of the title compound, as obtained from X-ray structural investigation, were used as initial coordinates for the theoretical calculations.

3. Results and Discussion

3.1. Description of the Crystal Structure

Selected experimental geometrical parameters are summarized in Tables 2, 3 and 4. The molecular structure with atomic labelling (thermal ellipsoids are drawn at 50% probability) is depicted in Fig. 1. The thioxothiazolidine ring is essentially planar. The full molecule has a *Z* configuration about the C7=C8 double bond (Figure 1). This *Z* configuration of CBBTZ crystal is stabilized by intramolecular hydrogen bonds C–H...O and C–H...S. The CC bond lengths in the phenyl rings have average value of 1.38 Å obtained by X-ray diffraction and calculated mean values of 1.40 Å and 1.39 Å obtained with B3LYP and HF, respectively. The double bond of C7=C8 is characterized by the experimental distance of 1.332(8) Å. The thiazole ring contains two C–S bonds, namely S1–C8 [1.729(7) Å] and S1–C10 [1.717(7) Å]. C9–O2 distance shows a typical double bond character with bond length of 1.198(7) Å. The bond lengths are consistent with previous phenyl ring-containing studies.¹ In the thiazole moiety formed by C8, C9, C10, N1 and S1

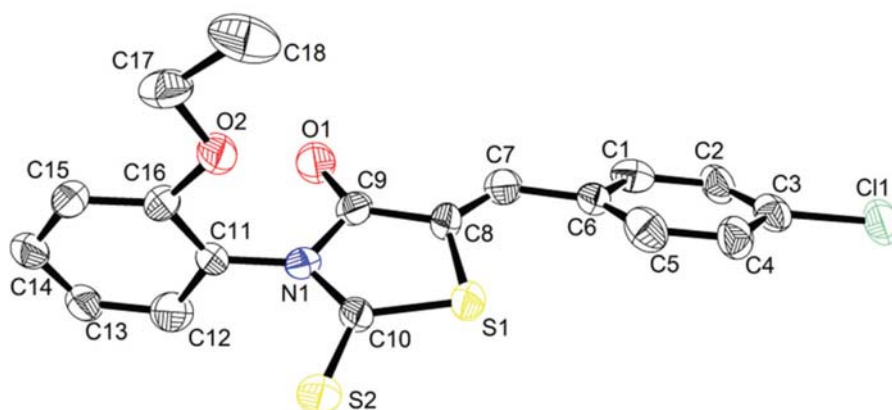


Figure 1. Structure of CBBTZ with atomic labeling scheme (ellipsoids are drawn at 50% probability). For clarity, the hydrogen atoms are omitted.

atoms, the average value of bond angles is $108(5)^\circ$. In addition, delocalization of the π electrons in CBBTZ is confirmed by C–C–C, C–N–C and C–C–N bond angles which are around 120° . The torsion angle between the two benzene (C1–C6) and (C11–C16) rings is $16.89(5)^\circ$. The ethoxyphenyl group is twisted slightly, with a C9–N1–C11–C12 torsion angle of $82.9(12)^\circ$. The two moieties chlorobenzene and thioxothiazolidinone are nearly planar according to the dihedral angle C5–C6–C7–C8 of $16.4(18)^\circ$ (X-ray diffraction) and from 172.5° to 179.5° (theoretical calculation). As mentioned in our previous work,¹⁶ the chirality of this kind of compounds is highlighted by the value of the dihedral angle formed by the heterocyclic ring and the aryl bound at the nitrogen atom. In the present study, this angle is 95.8° . As we can easily see from the above results, there is a good correlation between the experimental and theoretical structural results. The observed differences are due to the fact that experimental results belong to the solid phase, while theoretical calculations belong to the

gas phase of isolated molecules. The molecular packing in the crystal structure of CBBTZ is stabilized by intermolecular interactions forming a three-dimensional network (Figure 2).

3. 2. DFT and HF Optimized Geometry

Figure 3 depicts the calculated molecular structure of CBBTZ using the B3LYP/6-31G(d,p) level of theory. Theoretical geometric parameters by HF and DFT levels of theory using 6-31G(d,p) basis set are given in Tables 2, 3 and 4 together with the experimental ones. The theoretical structural results of CBBTZ have a little different values compared with corresponding experimental results. Thus, bond length values of the thiazole ring N1–C9 and N1–C10 are 1.411 and 1.377 Å computed with B3LYP, with respect to the X-ray results 1.379(8) and 1.330(7) Å, respectively. In the same context, calculated distances S1–C8 (1.765 Å) and S1–C10 (1.763 Å) are comparable to the experimental values (1.729(7) and 1.716(7) Å). The C–C distances in the two aromatic cycles vary from 1.380(8) to 1.401(8) Å compared to the theoretical values which vary from 1.389 to 1.415 Å. According to the above results, deviations of 0.01 Å for bond lengths and 3° for bond and torsion angles are found between experimental

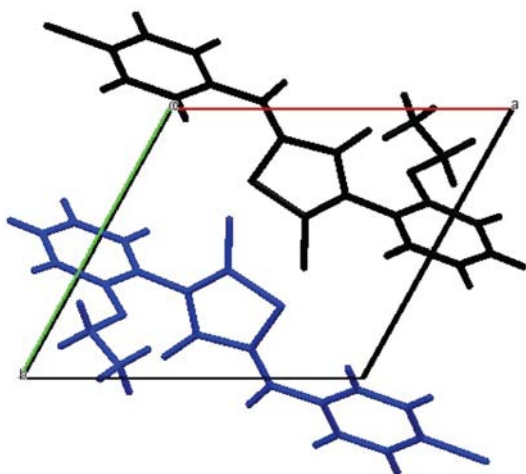


Figure 2. A perspective view of the crystal packing in the unit cell. View along the *c* axis.

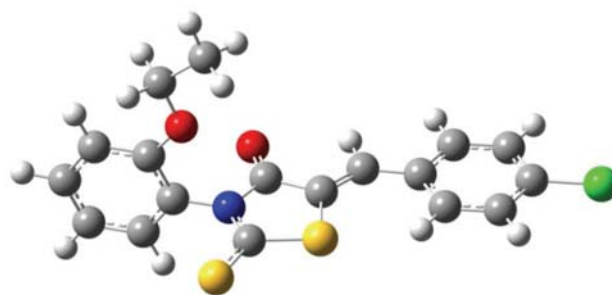


Figure 3. Theoretical crystal structure of CBBTZ with B3LYP/6-31G(d,p) level.

and theoretical geometries. This can be explained by considering that the theoretical calculations were carried out in a gaseous phase, whereas the X-ray diffraction study was performed on the compound in the solid form. Figure 4 compares the calculated structure to that obtained by X-ray diffraction.

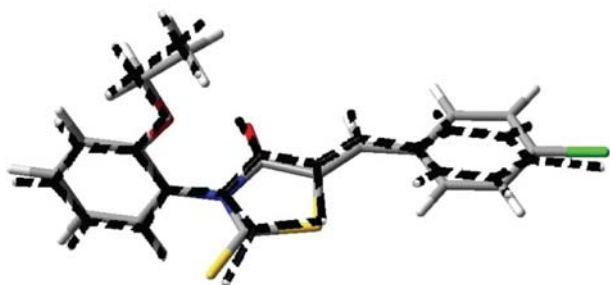


Figure 4. Atom-by-atom superimposition of the structures calculated (solid line) over the X-ray structure (dashed line) for CBBTZ.

Table 2. Experimental and calculated bond lengths

Bond distances (Å)	X-ray	6-31G(d,p)	
		HF	DFT
S1C8	1.729(7)	1.775	1.765
S1C10	1.716(7)	1.745	1.763
S2C10	1.600(7)	1.634	1.642
O1C9	1.198(7)	1.209	1.213
O2C16	1.356(7)	1.340	1.357
O2C17	1.404(12)	1.411	1.431
N1C9	1.379(8)	1.395	1.411
N1C10	1.330(7)	1.354	1.377
N1C11	1.403(7)	1.432	1.436
C7C8	1.332(8)	1.336	1.352
C8C9	1.467(8)	1.486	1.482

Table 3. Experimental and calculated bond angles

Bond angles (Å)	X-ray	6-31G(d,p)	
		HF	DFT
S1C10N1	123.0(5)	110.19	109.31
S1C8C7	124.0(6)	120.31	119.60
S1C8C9	111.3(5)	108.47	109.81
S2C10N1	120.8(5)	127.33	127.30
S2C10S1	116.2(4)	122.46	123.38
O1C9N1	113.3(7)	122.19	121.87
O1C9C8	132.4(8)	127.54	127.91
N1C9C8	114.2(6)	110.25	110.21
C8S1C10	85.6(3)	93.10	93.40
C9N1C10	105.7(6)	117.93	118.08
C9N1C11	123.8(6)	119.45	119.73
C10N1C11	130.4(7)	122.29	122.04
C7C8C9	124.1(7)	120.20	119.47

Table 4. Experimental and calculated dihedral angles

Torsion angles (Å)	X-ray	6-31G(d,p)	
		HF	DFT
S1C8C9O1	179.8(10)	178.9	179.5
S1C8C9N1	-3.1(10)	-1.8	-0.9
S1C8C7C6	-9.2(15)	-1.9	-0.2
S1C10N1C9	3.5(10)	-2.2	-1.6
S1C10N1C11	-172.4(7)	-175.6	-177.1
S2C10S1C8	177.1(6)	-179.6	-179.5
S2C10N1C9	-178.3(7)	178.2	178.8
S2C10N1C11	5.8(13)	4.8	3.2
O1C9N1C10	177.6(9)	-178.1	-178.8
O1C9N1C11	-6.1(13)	-4.4	-3.2
O1C9C8C7	-8.8(18)	-2.4	-0.7
N1C9C8C7	168.3(9)	176.7	178.7
N1C10S1C8	-4.6(8)	3.1	1.8
C6C7C8C9	-179.5(9)	1.5	0.2
C10S1C8C7	-167.5(9)	-178.1	-179.6
C10S1C8C9	3.8(7)	0.6	0.1
C10N1C9C8	-0.1(11)	2.6	1.7
C11N1C9C8	176.2(7)	176.3	177.3
C9N1C11C12	-82.9(12)	-84.7	-86.9
C10N1C11C12	92.4(12)	88.6	88.5
C9N1C11C16	96.5(11)	94.4	95.4
C10N1C11C16	-88.2(12)	-90.2	-89.6

3. 3. Intermolecular H-Bonds

C–H...O, C–H...S and C–H...Cl intra- and intermolecular interactions are present in the crystal structure. These interactions are responsible for the stability of the crystal structure. C atoms, namely C2, C4, C5, C7, C14 and C18 act as donors and O atoms, namely C2, C4, C5, C7, C14 and C18 act as acceptors. H-Bond interactions are presented in Table 5. Figure 5 shows C7H7...O1 H-bond in the crystal.

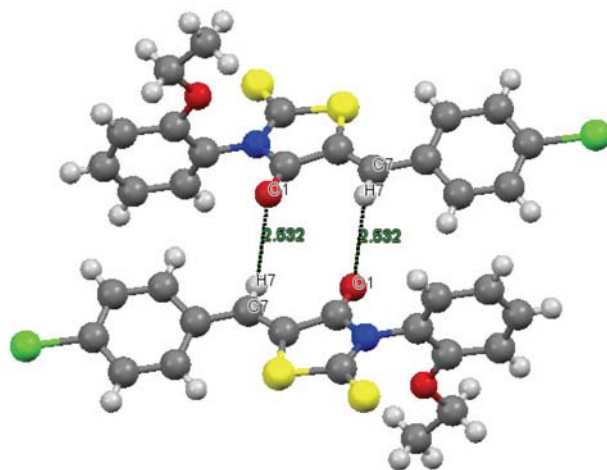


Figure 5. C–H...O, C–H...S and C–H...Cl H-bond in the crystal.

Table 5. C–H...O, C–H...S and C–H...Cl H-bonds in CBBTZ crystal.

DH...A	DH	H...A	D...A	DH...A
C5H5...S1	0.93	2.48	3.082 (8)	122.5
C2H2...S1 ⁱ	0.93	2.96	3.647 (11)	131.9
C2H2...Cl1 ⁱⁱ	0.93	2.83	3.313 (11)	113.1
C4H4...O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.77	3.575 (13)	145.3
C7H7...O1 ^{iv}	0.93	2.53	3.110(13)	134.5
C14H14...S1 ^v	0.93	2.98	3.354 (14)	105.4
C18H18B...S1 ^{vi}	0.96	2.92	3.747 (13)	144.7

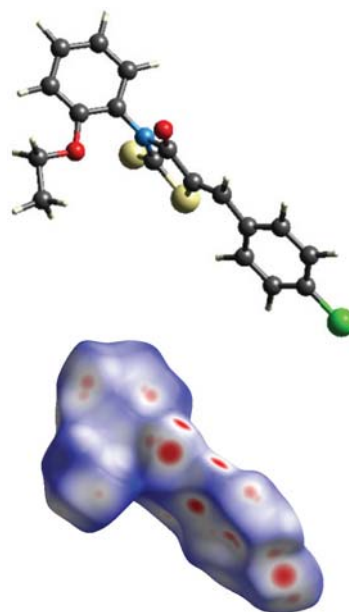
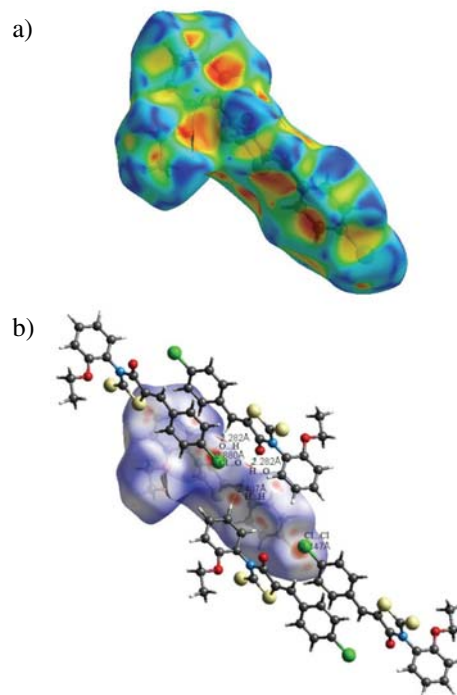
Symmetry codes:

(i) $-x+1, -y, -z$; (ii) $-x, -y-1, -z$; (iii) $x-1, +y, +z$;(iv) $-x+2, -y, -z$; (v) $x+1, +y, +z$; (vi) $-x+2, -y, -z+1$.

3. 4. Hirshfeld Surface Analysis

Hirshfeld surface (HS) analysis represents a unique approach towards an understanding of different interactions in the crystal structure and is a necessary tool in crystal engineering. In addition to the HS analysis, the fingerprint plots also provide some useful quantitative information about the individual contribution of each intermolecular interaction in the crystal packing. The intra- and intermolecular interactions of CBBTZ crystal are quantified using HS analysis. The three-dimensional HS generated for structure of CBBTZ crystal is presented in Fig. 6. The red contacts highlight the intermolecular interactions with distances closer than the sum of the van der Waals radii, while white indicates contacts near the van der Waals separation, and blue depicts longer contacts.²⁸ Figure 7 shows Hirshfeld surfaces mapped for CBBTZ compound with the shape index property (a) and with d_{norm} selected intermolecular contacts (b). The full fingerprint plot for the CBBTZ crystal and the contribution of each type of interaction to the total HS are presented in Figure 8 displaying surfaces that were mapped over d_{norm} (0.242 to 1.414).

As seen in Figure 7, the deep red colour indicates hydrogen-bonding contacts. For example, a deep red spot indicated the presence of a CH...O H-bond (between H7 and O1). The other colour spots are observed due to the presence of other close contacts, such as H...H, C...H, S...H, O...H and Cl...H. The fingerprint plots of CBBTZ are dominated by H...H and C...H contacts. The remaining area of the fingerprint plot is occupied by C...C (3.2%), Cl...C (2.9%), Cl...O (2%), S...S (1.5%), C...S (0.9%), Cl...Cl (0.8%), C...O (0.6%), Cl...N (0.2%), Cl...S (0.1%) and O...O (0.1%) contact regions. The molecular stacking, in spite of having a considerable energetic stabilization, contributes much less [C...C (3.2%)] towards the crystal packing. The H...H contacts, which are prominent in the molecular packing, appear as the scattered points along with double broad peaks in the middle of the region of the fingerprint plot. The positions of the peaks marked with (2) in Fig. 8(a), are at $d_e = d_i = 1.2$ and 1.0 Å, and the percent contribution is 28.4%. The contribution from C...H

**Figure 6.** View of the HS for CBBTZ molecule.**Figure 7.** HS mapped for CBBTZ compound with (a) the shape index property (b) d_{norm} selected intermolecular contacts.

contacts (24.4% of the HS) results in a symmetrical pair of wings, see Fig. 8(c). The prominent spikes at $d_e = d_i = 1.8$ Å are due to S...H contacts. These contributions are highlighted in the fingerprint plot, Fig. 8(d). For the title compound, H...O contacts, which are attributed to CH...O H-bond interactions, occur as two sharp symmetric spikes in the two dimensional fingerprint map. The presence of

these long spikes (indicated by (1) in Fig. 8) is characteristic of strong hydrogen bonds. The intermolecular O...H and H...O contacts, Fig. 8(a and e) and Fig. 9, provide contribution of 8.3% to the HS of the CBBTZ crystal. Figure 8(f) shows the contribution of Cl...H intermolecular contacts to the HS.

The quantitative results of the HS analysis for the CBBTZ crystal are presented in Fig. 9 which gives a de-

tailed quantitative analysis of all intra- and intermolecular contacts contributing to the HS.

4. Conclusion

A novel thiazolidinone derivate, (Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-

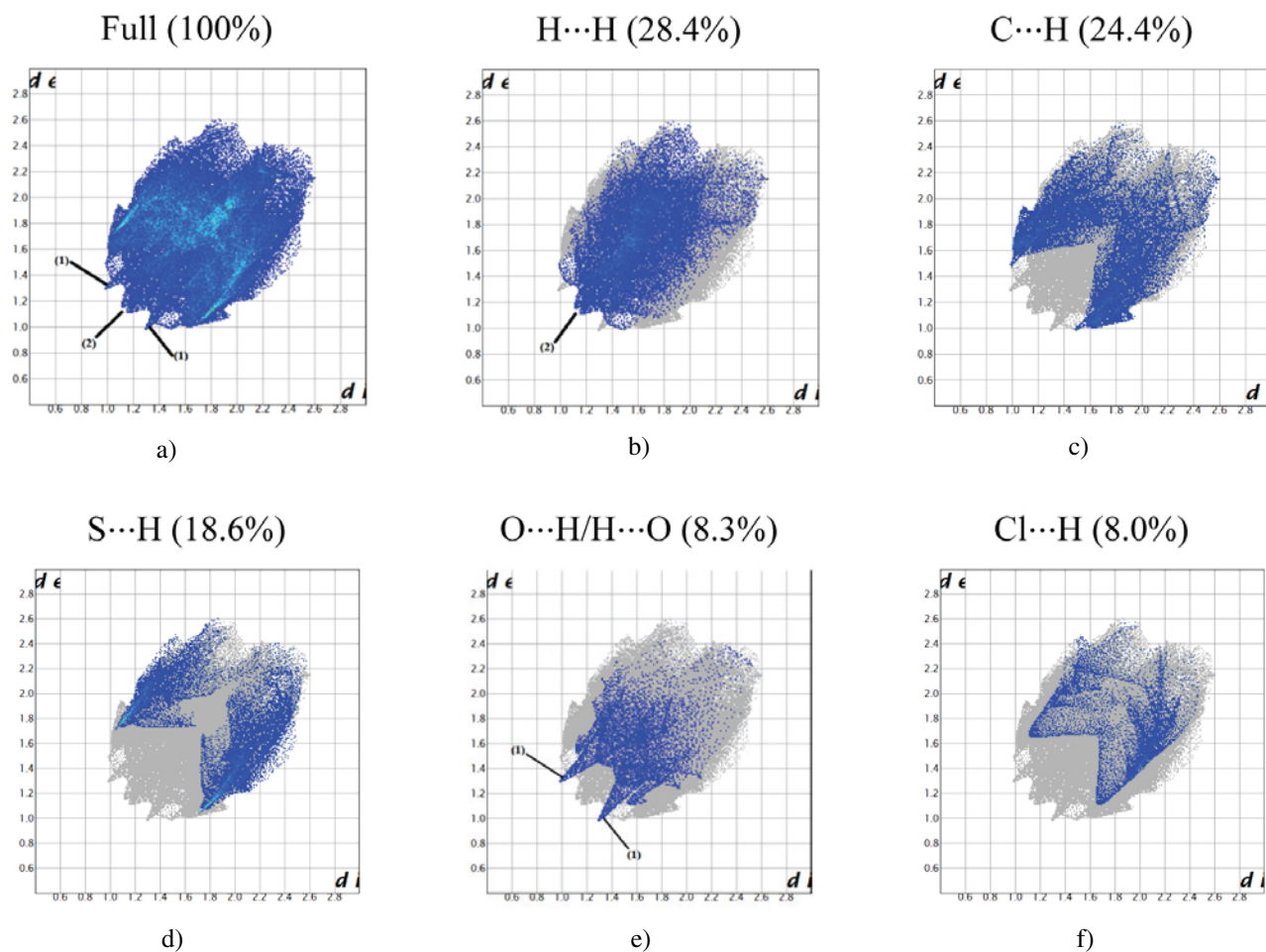


Figure 8. The 2D fingerprint plots showing the percentage contribution of the individual types of interaction to the total HS area.

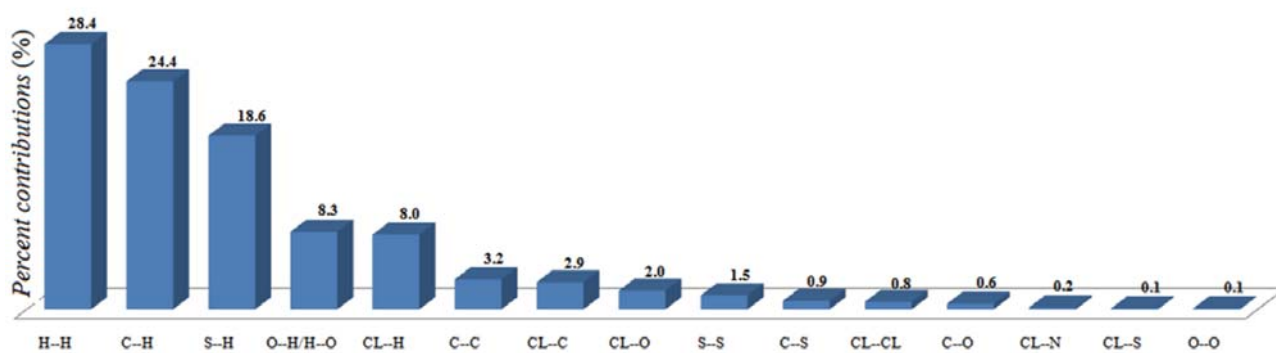


Figure 9. Quantitative results of different intra- and intermolecular interactions contributing to the HS.

one (CBBTZ) has been investigated for the first time. Its structural properties have been examined by theoretical calculations using HF and DFT methods and X-ray diffraction technique. CBBTZ crystallizes in the triclinic system with the space group P-1. Obtained results indicate that the theoretical calculations can reproduce the experimental results. In the crystal packing, the molecules are connected by intra- and intermolecular H-bonds of the type C–H...O, C–H...S and C–H...Cl. In general, a good agreement was observed between the calculated geometrical parameters (with B3LYP) and that of reported similar derivatives. All the calculated data and experimental results of the studied molecule are useful in the application in fundamental research in chemistry and photovoltaic cells in the future. Finally, HS analysis and fingerprint plots are a unique way for understanding the contribution of individual types of interactions within the crystal structure. More theoretical calculations can be performed on this compound to assess other properties especially in the photovoltaic field.

5. Supplementary Material

Crystallographic data for the structure reported in this article have been deposited with Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC 1044524. Copies of this information may be obtained free of charge from the Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CBZ IEZ, UK. Facsimile (44) 01223 336 033, E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or <http://www.ccdc.com.ac.uk/deposit>.

6. References

1. N. Benhalima, K. Toubal, A. Chouaih, G. Chita, S. Maggi, A. Djafri, F. Hamzaoui, *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, *41*, 1729–1736. <http://dx.doi.org/10.1007/s10870-011-0165-9>
2. N. Özdemir, M. Dinçer, A. Çukurovalý, *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 291–302. <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-009-0552-8>
3. R. Anbazhagan, K. R. Sankaran, *J. Mol. Struct.* **2013**, *1050*, 73–80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.07.019>
4. N.K. Fuloria, V. Singh, M.S. Yar, M. Ali, *Acta Pol. Pharm. Drug Res.* **2009**, *66*, 141–147.
5. C. Nandagokula, B. Poojary, S. Vittal, S. Shenoy, P. Shetty, A. Tangavelu, *Med Chem Res.* **2013**, *22(1)*, 253–266. <http://dx.doi.org/10.1007/s00044-012-0028-8>
6. R. V. Patel, S. W. Park, *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 5599–5609. <http://dx.doi.org/10.1007/s11164-014-1684-8>
7. P. Chawla, R. Singh, S. K. Saraf, *Med Chem Res.* **2012**, *21*, 2064–2071. <http://dx.doi.org/10.1007/s00044-011-9730-1>
8. V. Smokal, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, A. Kolendo, B. Sahraoui, *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 554–557. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2007.10.019>
9. M. M. Oliva, J. Casado, M. M. M. Raposo, A. M. C. Fonseca, H. Hartmann, V. Hernández, et al., *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7509–7520. <http://dx.doi.org/10.1021/jo060318v>
10. L. Duan, J. Qiao, Y.D. Sun, Y. Qiu, *Adv. Mater.* **2011**, *23(9)*, 1137–1144. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201003816>
11. P. V. Kamat, M. Haria, S. Hotchandani, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 5166–5170. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0496699>
12. C. Brabec, S. Gowrisanker, J. M. M. Halls, D. Laird, S. J. Jia, S. P. Williams, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3839–3856. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200903697>
13. A. Lakhdar Toumi, A. Khelil, J. C. Bernède, Y. Mouchaal, A. Djafri, K. Toubal, N. Hellal, L. Cattin, *Surface Review and Letters* **2015**, *22(2)*, 1550025–1550033. <http://dx.doi.org/10.1142/S0218625X15500250>
14. A.S. Yapi, L. Toumi, Y. Lare, G.M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Djafri, M. Morsli, A. Khelil, M.A. Del Valle, et al., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2010**, *50*, 30403–30411. <http://dx.doi.org/10.1051/epjap/2010062>
15. Y. Mouchaal, A. Lakhdar Toumi, A. S. Yapi, Y. Lare, G. M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Reguig, A. Khelil, A. Djafri, M. Morsli, M. A. Del Valle, J. C. Bernède, *EPJ Web of Conferences* **2012**, *29*, 00030–00036. <http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/20122900030>
16. K. Toubal, A. Djafri, A. Chouaih, A. Talbi, *Molecules* **2012**, *17*, 3501–3509. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules17033501>
17. G. M. Sheldrick, SHELXS97 Program for crystal structure determination, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
18. G. M. Sheldrick, SHELXL97 Program for crystal structure refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
19. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565–565. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889897003117>
20. S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackmann, “Crystal Explorer 3.0”, University of Western Australia, Perth, Western Australia, 2007.
21. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA, 2004.

22. A. E. Frisch, A. B. Nielsen, A. J. Holder, Gaussview, Gaussian Inc., Pittsburg, USA, 2003.
23. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 8554–8560.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.475007>
24. G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3093–3100.
<http://dx.doi.org/10.1021/j100010a019>
25. H. D. Cohen, C. C. Roothaan, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, S34.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1701512>
26. R. Fletcher, M. J. D. Powell, *Comput. J.* **1963**, *6*, 163–168.
27. R. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, GB, 1990.
28. J. J. Mckinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun.* **2007**, *37*, 3814–3816.
<http://dx.doi.org/10.1039/B704980C>

Povzetek

Naslovno spojino (*Z*)-5-(4-klorobenziliden)-3-(2-etoksifenil)-2-tioksotiazolidin-4-on (CBBTZ) smo karakterizirali z rentgensko difrakcijo na monokristalu ter ^1H in ^{13}C NMR spektri. Teoretične izračune smo izvedli s pomočjo teorije na nivoju HF in DFT z uporabo 6-31G(d,p) baznega seta. Rentgensko strukturo smo primerjali z izračunano in ugotovili, da se izračunani geomterijski parametri dobro ujemajo s tistimi, ki smo jih dobili z rentgensko difrakcijo. Dihedralni kot med dvema benzenovima obročema je $16.89(5)^\circ$, kar nakazuje, da struktura ni planarna. Molekula izkazuje tudi intra- in intermolekularne kontakte, npr. C–H \cdots O, C–H \cdots S in C–H \cdots Cl. Interakcije v kristalni strukturi smo raziskali s pomočjo metode Hirshfeldovih površin.