



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : D...../2017

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT 3ème Cycle

En Génie des Procédés

Spécialité: Technologie, structure et propriétés des solides

Par

M^{me} RAHMANI Rachida

Analyse par diffraction X et calcul théorique des propriétés structurales des composés organiques à transfert de charges

Soutenue le / /2017 devant le jury composé de :

Président :	Noureddine BENDERDOUCHE	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs :	Abdelouahab ZANOUN	Professeur	ENP – Oran
	Mokhtaria DRISSI	MCA	Université de Tiaret
Directeur de thèse :	Fodil HAMZAOU	Professeur	Université de Mostaganem

Remerciement

Le travail de la présente thèse a été réalisé au laboratoire de Technologie et Propriétés du solide (LTPS) de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, c'est pourquoi je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur le Professeur CHOUAÏH Abdelkader, directeur du laboratoire pour m'avoir accueilli au sein du LTPS.

Je tiens de même à exprimer ma reconnaissance à Monsieur HAMZAOUI Fodil, Professeur à l'université de Mostaganem, mon directeur de thèse, pour sa disponibilité, son soutien, son encouragement et ces précieux conseils durant ces années de recherche.

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

Je remercie également Monsieur ZANOUN Abdelouahab, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Oran et à Madame DRISSI Mokhtaria, Maitre de Conférences A à l'Université de Tiaret, pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ce travail.

Mes remerciements les plus sincères vont à Monsieur Djafri Ahmed et à Madame Djafri Ayada, Professeur à l'université d'Oran 1 pour la synthèse du composé et à Monsieur DARAN Jean-Claude, Professeur à l'université de Toulouse, pour la collecte des données de diffraction de rayons X.

Je tiens à remercier aussi l'ensemble des professeurs qui m'ont enseigné durant tout mon parcours universitaire et en particulier Monsieur le Professeur RAHMOUNI Ali.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur le Professeur KRALLAFA Abdelghani. M., pour ses conseils judicieux et pour l'intérêt qui a donné à mon travail.

Je tiens à remercier aussi l'ensemble des membres du Laboratoire LTPS. Je remercie plus spécialement les membres de l'Equipe de cristallographie pour la richesse de nos échanges et pour leur soutien constant.

A titre personnel, mes vifs et sincères remerciements vont particulièrement à mon père et à ma mère, qui m'ont constamment encouragé et soutenue durant toutes ces années d'études. Je ne saurai passer sous silence l'apport inestimable des autres membres de ma famille et de ma belle-famille qui m'ont toujours soutenue.

Les mots me manquent pour remercier, à sa juste valeur, mon mari, pour la grande patience, l'encouragement et la confiance qu'il m'a témoigné. Je tiens à le remercier surtout pour son soutien moral ininterrompu et ses nombreux conseils tout le long de ma thèse.

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Références Bibliographiques</i>	4
Chapitre I : Rappel bibliographique sur les dérivés thiazoliques	6
I.1. Thiazole	7
I.1.1. Généralités.....	7
I.1.2. Structure des thiazoles.....	9
I.1.3. Synthèse.....	10
I.1.4. Domaines d’application.....	11
I.1.5. Dérivés thiazoliques.....	12
I.2. Thiazolidinone	14
I.2.1. Généralités.....	14
I.2.2. Structure des thiazolidinones.....	15
I.2.3. Synthèse.....	15
I.2.4. Domaines d’application.....	15
I.3. Travaux de recherche de notre laboratoire sur les thiazolidinones	17
<i>Références du chapitre I</i>	18
Chapitre II : Techniques expérimentales de caractérisation	28
II.1. DIFFRACTION DES RAYONS X	29
II.1.1. Interaction rayons X – matière.....	29
II.1.2. Corrections des intensités.....	32
II.1.3. Enregistrement et traitement des données.....	35
II.1.4. Principes de résolution et affinement de structure.....	42
II.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	48
II.3. SPECTROSCOPIE RMN	48
<i>Références du chapitre II</i>	49
Chapitre III : Méthode de chimie quantique	51
III.1. Mécanique quantique.....	52
III.2. Equation de Schrödinger.....	52
III.3. Les approximations fondamentales.....	54
III.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	54
III.3.2. L’approximation orbitale.....	55
III.4. La méthode de Hartree-Fock.....	57
III.5. L’approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan.....	59
III.6. Les fonctions de base.....	62
III.7. Théorie de la fonctionnelle densité.....	64
III.7.1. L’approximation de la densité locale (LDA).....	66
III.7.2. L’approximation du gradient généralisé (GGA).....	66
III.7.3. Les fonctionnelles hybrides.....	67
III.8. Les Orbitales naturels de liaison (NBO).....	68

Sommaire

<i>Références du chapitre III</i>	69
Chapitre IV : Détermination de la structure par méthodes expérimentales de caractérisation	
IV. 1. Présentation du composé étudié	73
IV. 2. Synthèse du MNTZ	73
IV.3. Caractérisation structurale	75
IV.3.1. Spectroscopie infrarouge (IR)	75
IV.3.2. Spectroscopie de Résonance magnétique nucléaire (RMN)	76
IV.3.2.1. Spectroscopie RMN du proton (RMN ¹ H)	76
IV.3.2.2. Spectroscopie RMN du carbone (RMN ¹³ C)	77
IV.4. Détermination de la structure par diffraction X	78
IV.4.1. Résolution structurale de la molécule MNTZ.	78
IV.4.1.1. Calcul du nombre de molécules par maille (Z)	78
IV.4.1.2. Détermination du groupe d'espace.....	79
IV.4.1.3. Procédure de la résolution structurale.....	81
IV.4.2. Affinement de la structure.....	82
IV.5. Analyse structurale de la molécule MNTZ	89
IV.6. Interactions intermoléculaires	94
IV.7. Empilement moléculaire cristallin	95
<i>Références du chapitre IV</i>	97
Chapitre V. Etude structurale et spectroscopique par calcul théorique	99
V.1. Méthodologie de calcul	100
V.2. Etude de la géométrie de la molécule MNTZ	101
V.3. Spectroscopie infrarouge	109
V.4. Spectroscopie de Résonance magnétique nucléaire (RMN)	121
<i>Références du chapitre V</i>	124
Chapitre VI. Propriétés moléculaires et transfert de charge	127
VI.1. Charges de Mulliken.....	128
VI.2. Potentiel électrostatique.....	130
VI.3. Moment dipolaire.....	133
VI.4. Les Orbitales moléculaires frontières (FMO)	134
VI.5. Spectroscopie UV-Visible.....	137
VI.6. Orbitales naturelles de liaison (NBO)	141
VI.7. Propriétés thermodynamiques.....	145
VI.8. Transfert de charge.....	148
<i>Références du chapitre VI</i>	150
Conclusion et Perspectives	152

Liste des figures

Figure I.1. Structure de la vitamine B1 (Thiamine).

Figure I.2. Structure de la pénicilline G.

Figure I.3. Thiazoles utilisés cliniquement.

Figure I.4. Structure du thiazole.

Figure I.5. Structures résonantes du thiazole.

Figure I.6. Structure moléculaire du thiazole ; longueurs de liaison en (Å) à gauche et angles de liaison en (°) à droite.

Figure I.7. Equation bilan de la synthèse de Hantzsch.

Figure I.8. Structures des principaux dérivés du thiazole.

Figure I.9. Isomères de la thiazoline : 2-Thiazoline, 3-Thiazoline et 4-Thiazoline.

Figure I.10. Structures des principaux dérivés de la thiazolidine.

Figure I.11. Noyau du 4-thiazolidinone.

Figure I.12. Structure de la molécule (Z)-5-(4-nitrobenzylidene)- 3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO).

Figure I.13. Structure de la molécule Z-3N(2-Ethoxyphenyl), 2-N'(2-Ethoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one.

Figure I.14. Structure de la molécule (Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (CBBTZ).

Figure II.1. Evolution du facteur de diffusion en fonction de $\sin\theta/\lambda$.

Figure II.2. Géométrie de Diffraction.

Figure II.3. Microscope pour le choix du monocristal.

Figure II.4. Diffractomètre automatique « Kappa CCD ».

Figure II.5. Profil d'une réflexion caractérisant les deux demi-largeurs de base de pic.

Figure IV.1. Le composé cristallin MNTZ.

Figure IV.2. Synthèse de la molécule MNTZ.

Figure IV.3. Spectre FT-IR de la molécule étudiée.

Figure IV.4. Spectre RMN ^1H de la molécule MNTZ.

Figure IV.5. Spectre RMN ^{13}C de la molécule MNTZ.

Figure IV.6. Formule développée de la molécule MNTZ.

Figure IV.7. Pics de densité de la molécule étudiée.

Figure IV.8. Structure de la molécule MNTZ après résolution (sans atomes d'hydrogène).

Figure IV.9. Les ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule MNTZ après l'affinement et l'introduction des atomes d'hydrogène avec numérotation des atomes.

Figure IV.10. Représentation des deux liaisons intermoléculaires C5—H5...O4 et C15—H15...O1 dans le cristal.

Figure IV.11. Empilement moléculaire dans la maille.

Figure IV.12. Empilement cristallin montrant les interactions π - π entre les cycles nitrobenzène des molécules voisines.

Figure V.1. Structure optimale de la molécule MNTZ obtenue avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p).

Figure V.2. Courbe de corrélation des longueurs de liaison expérimentales et théoriques de la molécule MNTZ.

Figure V.3. Courbe de corrélation des angles de valence expérimentaux et théoriques de la molécule MNTZ.

Figure V.4. Courbe de corrélation des angles dièdres expérimentaux et théoriques de la molécule MNTZ.

Figure V.5. Les spectres infrarouges : expérimental (FT-IR) et théoriques de la molécule MNTZ.

Figure V.6. Spectres Raman théoriques de la molécule MNTZ estimés avec les niveaux de calcul B3LYP/6-31g(d,p) et GGA-PBE/6-31g(d,p).

Figure V.7. Spectre RMN ^1H calculé avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p) de la molécule MNTZ.

Figure V.8. Spectre RMN ^{13}C calculé avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p) de la molécule MNTZ.

Figure VI.1. Potentiel électrostatique de la molécule MNTZ. (a) : contour 2D, (b) : PES, (c) : MEP.

Figure VI.2. Orientation du moment dipolaire moléculaire de la MNTZ.

Figure VI.3. Représentation des orbitales HOMO et LUMO de la molécule MNTZ.

Figure VI.4.a. Spectre UV-Visible expérimental du composé MNTZ.

Figure VI.4.b. Spectre UV-Visible théorique du composé MNTZ calculé avec la méthode de calcul TD-B3LYP et la base 6-31G(d,p).

Figure VI.5. Les paramètres thermodynamiques de la molécule MNTZ calculés par les deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base de calcul 6-31G(d,p) à différentes températures.

Figure VI.6. Transfert de charge intramoléculaire dans la molécule MNTZ.

Liste des tableaux

Tableau I.1. Quelques exemples de molécules organiques dérivés du thiazole et leurs activités biologiques

Tableau IV.1. Paramètres cristallographiques et conditions d'enregistrement des données

Tableau IV.2. Les coordonnées fractionnelles des atomes avec leur facteur de température isotrope équivalent.

Tableau IV.3. Les positions des atomes d'hydrogène avec leur facteur de température isotrope

Tableau IV.4. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å) des différents atomes de la molécule MNTZ.

Tableau IV.5. Longueurs de liaison de la molécule MNTZ obtenues par diffraction des rayons X.

Tableau IV.6. Angles de valence de la molécule MNTZ obtenus par diffraction des rayons X.

Tableau IV.7. Angles dièdres de la molécule MNTZ obtenus par diffraction des rayons X.

Tableau IV.8. Liaisons hydrogène C—H...O et C—H...N de la molécule MNTZ

Tableau V.1. Distances (en Angstrom) théoriques (DFT/B3LYP et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule MNTZ.

Tableau V.2. Angles de liaison (en Degrés) théoriques (DFT/B3LYP et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule MNTZ.

Tableau V.3. Angles dièdres (en Degrés) théoriques (DFT/B3LYP et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule MNTZ.

Tableau V.4. Fréquences de vibration expérimentales et théoriques obtenus en utilisant les fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base 6-31g(d,p).

Tableau VI.1. Les charges de Mulliken de la molécule MNTZ optimisée aux niveaux de calcul B3LYP/6-31g(d,p) et GGA-PBE/6-31g(d,p).

Tableau VI.2. Les énergies de la molécule MNTZ estimées par les niveaux de calcul B3LYP/6-31g(d,p) et GGA-PBE/6-31g(d,p) .

Tableau VI.3. Transitions électroniques de la molécule MNTZ obtenues par la méthode TD-DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base de calcul 6-31g(d,p).

Tableau VI.4. Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule MNTZ optimisée au niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G(d,p)

Tableau VI.5. Les paramètres thermodynamiques de la molécule MNTZ calculés par les deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base de calcul 6-31G(d,p) à la température 298,15 K.

Tableau VI.6. Les paramètres thermodynamiques de la molécule MNTZ calculés par les deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base de calcul 6-31G(d,p) à différentes températures.

Liste des abréviations

B3LYP	Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr
CCD	Charges Coupled Device
C_p	Capacité thermique à pression constante
DRX	Diffraction des Rayons X
FMO	Frontier Molecular Orbital
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Type Orbital
H	Enthalpie
HF	Hartree Fock
HMO	Hückel Molecular Orbital method
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ICT	Intramolecular Charge Transfer
IR	Infrarouge
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LP	Lone Pair
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MNTZ	(2Z, 5Z) -3- N- (4-méthoxyphényl) -2- N'- (4-méthoxyphénylimino) -5- ((E) - 3- (2-nitrophényl) allylidène) thiazolidin-4-one
NBO	Natural Bond Orbitals
ONL	Optique Non Linéaire
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PED	Potential Energy Distribution
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
UV	Ultraviolet
S	Entropie
SCF	Self Consistent Field
STO	Slater Type Orbital
ZPVE	Zero-Point Vibrational Energy

Introduction générale

Ces dernières années, les composés hétérocycliques contenant un noyau thiazolique ont été largement investis dans plusieurs travaux de recherche. [1-3] Les dérivés thiazoliques sont des molécules à transfert de charges qui trouvent leurs applications dans divers domaines tels que l'optoélectronique [4-6], le photovoltaïque [7-8] et particulièrement dans le domaine de l'activité biologique. [9-12]

La détermination de la structure moléculaire absolue par des méthodes expérimentales et théoriques de ce type de composés a fait l'objet de plusieurs études. [13-16] Il a été montré que la connaissance de la structure tridimensionnelle de ces composés est fondamentale et qu'elle est directement liée aux propriétés physiques intéressantes qui en découlent. [17-19]

L'objectif principal de ce travail est la détermination de la structure cristalline d'un nouveau composé organique appartenant à la famille des thiazolidinones : le (2Z, 5Z) -3-N (4-méthoxyphényl)-2-N'(4-méthoxyphénylimino)-5-(E)-3-(2-nitrophényl) allylidène) thiazolidin-4-one (Schéma 1) en utilisant des méthodes expérimentales et théoriques. Une analyse structurale détaillée a été entreprise dans le but de décrire les propriétés physiques moléculaires. Une attention particulière a été accordée à la mise en évidence du transfert de charge intramoléculaire existant au sein de cette molécule.

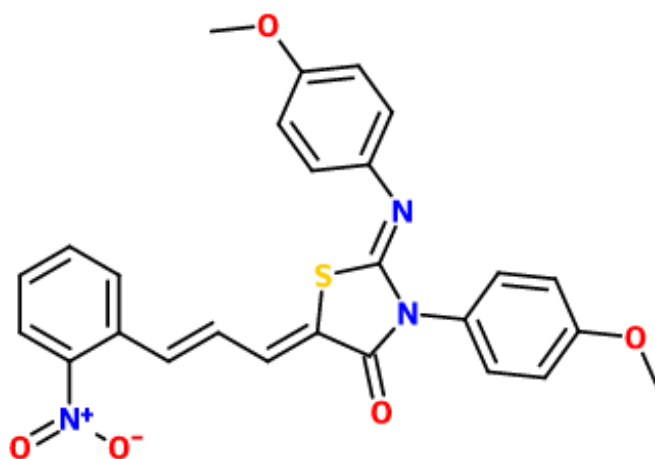


Schéma 1. Formule développée de la molécule étudiée.

Une caractérisation expérimentale complète a été réalisée. Nous présentons ici l'ensemble des résultats issus des diverses techniques utilisées comme la diffraction des rayons X sur monocristal, la spectroscopie infrarouge (FT-IR) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du carbone. On note au passage que la diffraction des rayons X sur les monocristaux reste la méthode la mieux adaptée pour la détermination de la structure tridimensionnelle absolue de ces composés cristallins. [20-24]

L'ensemble des calculs théoriques ont été réalisés par la méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP et la fonctionnelle GGA-PBE en utilisant la base de calcul 6-31G(d,p).

Cette thèse est structurée en cinq chapitres :

Le premier chapitre donne une revue bibliographique sur les composés de la famille des thiazoles. La relation entre la structure et les domaines d'application est aussi mis en évidence. En fin, nous présentons les divers travaux de recherche réalisés au sein de notre équipe en relation avec ce sujet traité.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées. Une description détaillée est donnée pour la détermination de la structure tridimensionnelle du composé à partir d'un spectre de diffraction des rayons X sur monocristal. Nous présentons l'ensemble des étapes relatives à cette technique en commençant de l'enregistrement du spectre jusqu'au traitement des données brutes.

Nous présentons également brièvement les deux autres techniques de caractérisation utilisées qui sont : la spectroscopie infrarouge (FT-IR) et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Le troisième chapitre est réservé aux méthodes de chimie quantique utilisées au cours de ce travail. Ce chapitre prendra fin par un bref aperçu sur la théorie des orbitales naturelles de liaison (NBO).

Les résultats obtenus ainsi que leurs discussions sont présentés dans les trois chapitres qui suivent.

Le quatrième chapitre comporte la synthèse et les caractérisations expérimentales de la molécule étudiée par spectroscopie IR et RMN. Par la suite, la détermination de la structure à trois dimensions a été faite sur la base des données de la diffraction des rayons X afin de déduire les paramètres géométriques et les différentes interactions intermoléculaires.

Le cinquième chapitre regroupe les résultats obtenus par calcul théorique. En l'occurrence les paramètres géométriques et les spectres infrarouge, Raman et RMN. Ces résultats nous serviront à dresser une comparaison avec ceux obtenus expérimentalement.

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

Nous terminons cette thèse par une conclusion générale et des perspectives

Références bibliographiques

1. Desai NC, Makwana AH, Rajpara KM. Synthesis and study of 1,3,5-triazine based thiazole derivatives as antimicrobial agents. *Journal of Saudi Chemical Society*.2016;20(1):334-341. doi: 10.1016/j.jscs.2012.12.004
2. Berisha A, Podvorica FI, Mehmeti V et coll. Theoretical and experimental studies of the corrosion behavior of some thiazole derivatives toward mild steel in sulfuric acid media. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2015;34(2):287-294.
3. Hassan MF, Rauf A. Synthesis and study on the binding of thiazol-2(3H)-ylidine derivative with human serum albumin using spectroscopic and molecular docking methods. *Luminescence*. 2016;4:1-10. doi: 10.1002/bio.3227.
4. Lin Y, Fan H, Li Y, Zhan X. Thiazole-based organic semiconductors for organic electronics. *Adv Mater*. 2012;24(23):3087-3106. doi:10.1002/adma.201200721.
5. Smokal V, Kolendo A, Krupka O. Molecular Crystals and Liquid Crystals New Methacrylic Oxazolone and Thiazolidinone Containing Polymers for Nonlinear Optical Applications. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. 2012;485:263-270. doi: 10.1080/15421400801926172.
6. Smokal V, Derkowska B, Czaplicki R, Krupka O, Kolendo A, Sahraoui B. Nonlinear optical properties of thiazolidinone derivatives. *Opt Mater (Amst)*. 2009;31(3):554-557. doi:10.1016/j.optmat.2007.10.019.
7. Toumi AL, Khelil A, Bernède JC, et al. Optimum Compromise Between Optical Absorption and Electrical Property of the Planar Multi-Heterojunction Organic Solar Cells Based With New Thiazol Derivative, the (2-Thioxo-3-N-(2-Methoxyphenyl) Thiazolidin-4-One), As Electron Donor. *Surf Rev Lett*. 2015;22(2):1550025_1-8. doi:10.1142/S0218625X15500250.
8. Yapi AS, Toumi L, Lare Y, et al. On the influence of the exciton-blocking layer on the organic multilayer cells properties. *Eur Phys J Appl Phys*. 2010;50(3):30403_1-8. doi:10.1051/epjap/2010062.
9. Gautam D, Chaudhary RP. Synthesis, structure and antimicrobial evaluation of new 3,3a,4,5-tetrahydro-2H-benzo[g]indazol-2-yl-thiazol-4(5H)-ones. *Spectrochim. Acta, Part A*. 2015; 135: 219-226. doi: 10.1016/j.saa.2014.06.134.
10. Asif, M. Pharmacologically potentials of different substituted coumarin derivatives. *Chemistry International*.2015; 1(1): 1-11.
11. Bharti SK, Nath G, Tilak R, Singh SK. Synthesis, anti-bacterial and anti-fungal activities of some novel Schiff bases containing 2,4-disubstituted thiazole ring. *Eur J Med Chem*. 2010;45(2): 651-660. doi:10.1016/j.ejmech.2009.11.008.

12. Abhinit M, Ghodke M, Pratima NA. Exploring Potential Of 4-Thiazolidinone: A Brief Review. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 2009;1(1):47-64.
13. Şen F, Dinçer M, Çukurovalı A, Yılmaz İ. N-[4-(3-methyl-3-mesityl-cyclobutyl)-thiazol-2-yl]-succinamic acid: X-ray structure, spectroscopic characterization and quantum chemical computational studies. *J. Mol. Struct.* 2013;1046:1-8. doi: 10.1016/j.molstruc.2013.04.039
14. Gautam, D.; Chaudhary, R. P. Synthesis, X-ray, DFT and photophysical properties of some new ferrocenyl hydrazono thiazolidin-4-ones and their derivatives. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2015; 143 : 256-264. doi: 10.1016/j.saa.2015.01.123
15. Anbazhagan, R.; Sankaran, K. R. Syntheses, spectral characterization, single crystal X-ray diffraction and DFT computational studies of novel thiazole derivatives *J. Mol. Struct.* 2013;1050:73-80. doi: 10.1016/j.molstruc.2013.07.019.
16. Pardasani RT, Prashant A, Sharma K. Synthesis, computational study, configurational analysis and biological activity of imidazolidinone, thiazolidinone and isoxazolone derivatives of 1,2-naphthoquinone. *Indian J. Chem. B.* 2014;53B: 619-624.
17. Singh SP, Parmar SS, Raman K, Stenberg VI. Chemistry and Biological Activity of Thiazolidinones *Chem. Rev.* 1981;81:175-203.
18. Ameta KL, Dandia A. *Green Chemistry: Synthesis of Bioactive Heterocycles.* 2014. Springer: India. doi : 10.1007/978-81-322-1850-0
19. Gouda, MA, Abu-Hashem AA. Synthesis, characterization, antioxidant and antitumor evaluation of some new thiazolidine and thiazolidinone derivatives. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* 2011;11:170-177. doi : 10.1002/ardp.201000165.
20. Hamzaoui F, Etude par diffraction des rayons-X et calcul semi-empirique des grandeurs électrostatiques moléculaires du composé 3-Methyl-4-Nitropyridine N-Oxide (POM), Thèse soutenue à l'Université des Sciences et Technologie de Lille, N° d'ordre 1486, 1995.
21. Chouaih A, Etude par diffraction des rayons X des propriétés structurales de molécules d'intérêt industriel, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2006
22. Drissi M, Analyse de la densité de charge dans le composé M-Nitrophenol à partir d'une étude de diffraction X, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2008
23. Benhalima N, Modélisation de la structure d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2013
24. Yahiaoui Y, Analyse structurale et thermique du composé C₁₂H₁₈ONFBr₂, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2014

Chapitre I

Rappel bibliographique sur les dérivés thiazoliques

Au cours de ces dernières décennies, les composés hétérocycliques pentagonaux et leurs divers dérivés ont suscité un intérêt particulier pour leurs remarquables applications dans de divers domaines de la physique allant de l'activité biologique jusqu'aux propriétés optiques non linéaires et photovoltaïques.[1-3] Les nombreux types de composés hétérocycliques contenant l'azote ou le soufre ou les deux hétéroatomes ensemble tels que le pyrrole, thiophène et thiazole, ont fait l'objet de nombreux travaux récents.[4,5] Parmi ces hétérocycles, on retrouve le noyau thiazole qui a été largement étudié.[6-8] En effet ce noyau est présent dans un certain nombre de molécules riches d'activités biologiques ou pharmacologiques (antibactériennes, antivirales, antifongiques ...)[9-11]. Ce qui confère à ces composés un intérêt biologique très important. Il est donc présent dans de nombreux composés qui ont des utilisations industrielles et dans les colorants. De plus, le groupement thiazole représente la partie cruciale de la vitamine B1 et l'épothilone, un médicament puissant anti-cancer.[12] Les dérivés du thiazole retrouvent également un intérêt considérable dans les domaines de l'optoélectronique et le photovoltaïque grâce au transfert de charge existant au sein de ces composés.[13-16]

Dans ce premier chapitre, nous présentons quelques généralités sur les thiazoles et nous citons ses principaux dérivés. Parmi les dérivés du thiazole ; les thiazolidines et plus particulièrement les thiazolidinones sont abordées vu leur intérêt particulier.

I.1. Thiazole

I.1.1. Généralités

Les thiazoles sont l'une des classes les plus étudiées des hétérocycles aromatiques à cinq chaînons. Le motif thiazole a été d'abord décrit par Hantzsch et Weber en 1887. [17] Ce motif est présent dans de nombreux produits naturels [18-20], par exemple la vitamine B1 [21] (Fig. I.1), ainsi que dans divers produits pharmaceutiques. [22-24]

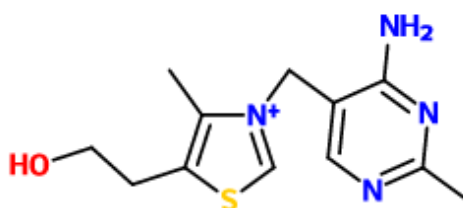


Figure I.1. Structure de la vitamine B1 (Thiamine)

Le thiazole et ses dérivés sont des composés très utiles dans divers domaines de la chimie, y compris la médecine et l'agriculture. De plus, les thiazoles sont également des intermédiaires de synthèse dans de nombreux composés biologiquement actifs tels que divers dérivés de pénicillines [25] (Fig. I.2). Les thiazoles servent à l'étude de polypeptides et de protéines et se présentent sous forme d'unités structurales dans des composés d'importance biologique. [26]

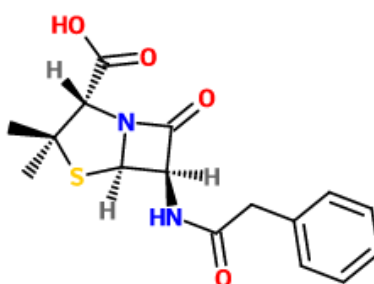
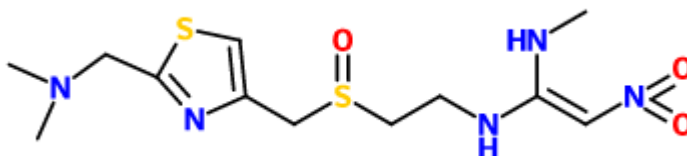


Figure I.2. Structure de la pénicilline G

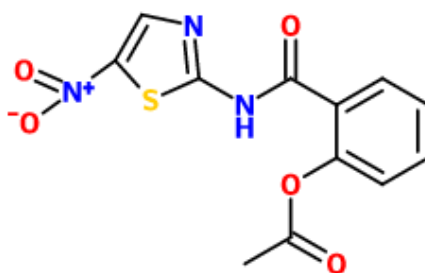
Parmi les différents hétérocycles aromatiques, les thiazoles occupent une place prépondérante dans le processus de découverte de médicaments [27] et cette structure en anneau se trouve dans plusieurs médicaments commercialisés dont quelques exemples sont donnés ci-après (Fig. I.3.). Ainsi, le noyau thiazole a été beaucoup étudié dans le domaine de la chimie organique.



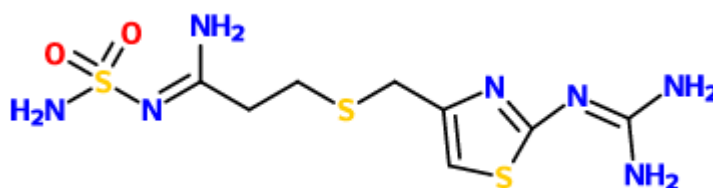
Sulfathiazole (Antibiotique) [28]



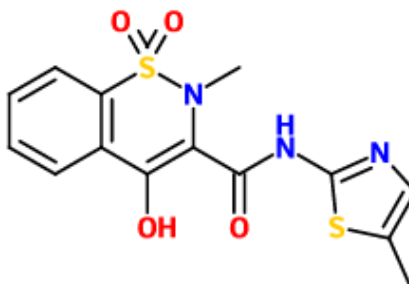
Nizatidine (Histamine H2-recepteur antagoniste) [29]



Nitazoxanide [30,31]



Famotidine (Pepdine) [32,33]



Meloxicam [34,35]

Figure I.3. Thiazoles utilisés cliniquement.

I.1.2. Structure des thiazoles

Les thiazoles sont des composés hétérocycliques à cinq chaînons, ils comprennent, en plus des trois atomes de carbone, un atome de soufre et un atome d'azote aux positions 1 et 3, respectivement. Les thiazoles sont aussi nommés 1,3-thiazoles [36].

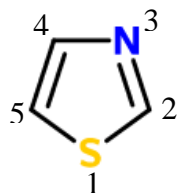


Figure I.4. Structure du thiazole

La structure du thiazole est considérée comme l'hybride de résonance des structures résonantes suivantes. Cependant, certaines structures résonantes supplémentaires sont également possibles avec l'implication des orbitales d du soufre.

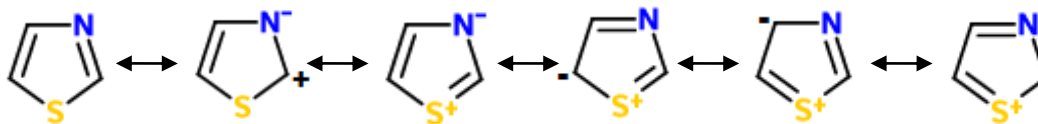


Figure I.5. Structures résonantes du thiazole.

Les structures du groupement thiazole sont planaires et aromatiques. Les thiazoles sont caractérisés par une délocalisation pi-électron importante et ont donc une grande aromaticité. Cette aromaticité a été mise en évidence par le déplacement chimique des protons dans la spectroscopie RMN.

La géométrie du thiazole a d'abord été approchée [37,38] par la combinaison d'angles de liaison déduits d'une corrélation entre les constantes de couplage du RMN ^{13}C et ^1H et les angles interorbitaux et internucléaires, les longueurs des liaisons C-H déduites d'une corrélation entre les mêmes constantes de couplage et la longueur de liaison CH, [39] Et les longueurs des liaisons C-C, C-N et C-S obtenues à partir de l'ordre de liaison calculés avec la méthode de Hückel (HMO).[40] Une détermination complète des paramètres géométriques de la molécule a été réalisée par spectrométrie micro-ondes du thiazole et de huit isomères marqués isotopiquement [41].

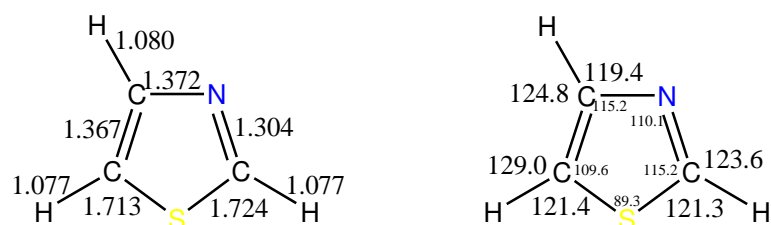


Figure I.6. Structure moléculaire du thiazole ; longueurs de liaison en (Å) à gauche et angles de liaison en (°) à droite.

I.1.3. Synthèse

Compte tenu de l'importance des thiazoles et de leurs dérivés, plusieurs méthodes de synthèse des dérivés thiazoliques ont été développées par Hantzsch en 1887 [17], Gabriel en 1910 [42], Cook-Heilborn en 1949 [43], G. Sarodnick et coll. en 2003 [44] et par plusieurs autres équipes de recherche. [45-47]

Parmi ces nombreuses méthodes de synthèse des dérivés du thiazole, la synthèse de Hantzsch reste en générale la méthode la plus couramment utilisée, bien qu'elle soit centenaire. Cette méthode consiste en une condensation d'un composé portant les deux hétéroatomes sur le même carbone avec un composé portant un halogène et une fonction carbonyle sur deux carbones voisins. Une grande variété de composés peut servir de réactif nucléophile dans cette réaction, comme le thioamide, la thiourée, le thiocarbamate ou le dithiocarbamate d'ammonium et leurs dérivés.

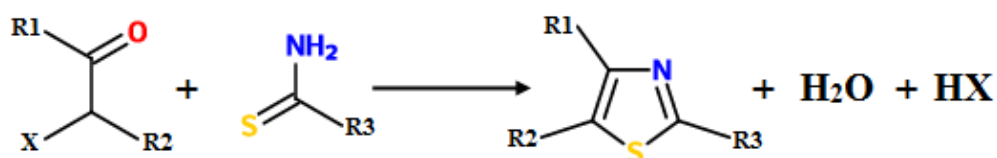


Figure I.7. Equation bilan de la synthèse de Hantzsch.

I.1.4. Domaines d'application

Vu l'énorme potentiel biologique des molécules contenant le noyau thiazole, on se limitera ici à donner quelques exemples illustrés dans le tableau I.1 et qui présentent des activités biologiques importantes.

Ces dernières années le noyau thiazole et ses dérivés sont également utilisés dans la préparation de matériaux supraconducteurs. Ils ont fait ainsi l'objet de plusieurs études pour leurs potentielles applications dans le domaine de l'optoélectronique et le domaine du photovoltaïque. [48]

Tableau I.1. Quelques exemples de molécules organiques dérivés du thiazole et leurs activités biologiques

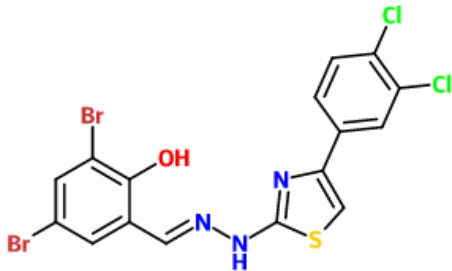
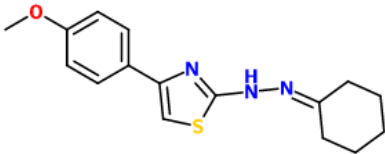
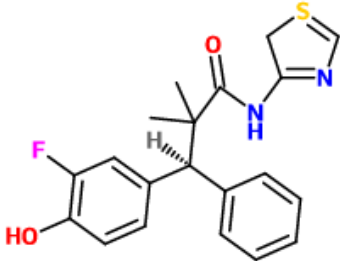
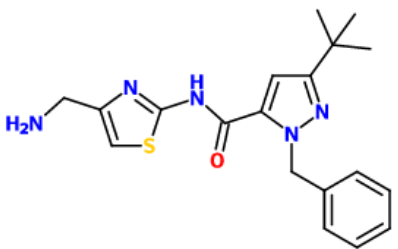
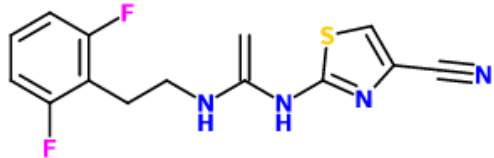
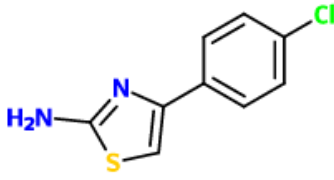
Structure	Activité biologique
	Antibactérienne (E. coli ATCC 35218) [49]
	Antifongique [50]
	Anti-inflammatoire [51]

Tableau I.1. (Suite)

Structure	Activité biologique
	Antimalarique [52]
	Anti-VIH (virus de l'immunodéficience humaine) [53]
	Antivirale (Inhibiteur de virus de l'herpès (HSV) Herpes simplex virus) [54]

I.1.5. Dérivés thiazoliques

Pour les dérivés thiazoliques, il existe deux variétés, les thiazolines et les thiazolidines. La figure I.8 montre leurs structures.

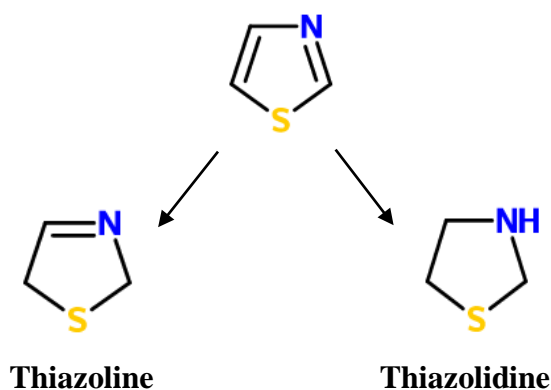


Figure I.8. Structures des principaux dérivés du thiazole

I.1.5.1. Les thiazolines

Les thiazolines ou les thiazoles dihydrogénés sont des composés hétérocycliques dérivés du thiazole [55], elles sont constituées d'un cycle à cinq chaînons qui contient un atome de soufre et un atome d'azote et une seule double liaison dans le noyau. Les hétéroatomes d'azote et de soufre occupent les deux positions 3 et 1, respectivement. Selon la position de la double liaison dans le noyau hétérocyclique, il existe plusieurs isomères de la thiazoline (Figure I.9.).

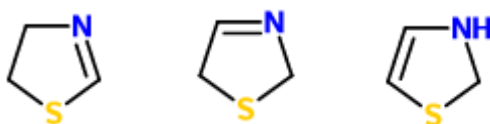


Figure I.9. Isomères de la thiazoline : 2-Thiazoline, 3-Thiazoline et 4-Thiazoline.

La thiazoline a été identifiée et confirmée comme étant présentes dans un produit naturel pour la première fois en 2011, il s'agit de l'huile de graines de sésame. [56]

I.1.5.2. Les thiazolidines

Les thiazolidines ou les thiazoles tétrahydrogénés sont des dérivés thiazoliques. Ce sont des composés organiques hétérocycliques qui contiennent un groupement thioéther en position 1 et un groupement amine en position 3 dans un cycle saturé à 5 chaînons. [57,58]

Comme substance isolée la thiazolidine n'a pas d'importance significative, cependant, sa structure de base est présente dans de nombreux produits naturels et pharmaceutiques. Les dérivées de thiazolidine substitués sont déjà connues pour leurs remarquables propriétés anticancéreuses. [59-61] Elles ont ainsi diverses activités biologiques telles que les propriétés antifongiques, herbicides, antioxydants et antivirales. [62-69]

I.1.5.2.1. Dérivés de thiazolidine

La thiazolidine avec un groupe carbonyle en position 4 est connue sous le nom de 4-thiazolidinone ou 4-oxo-thiazolidines. Les substituants en position 2, 3 et 5 sont connus et un tel groupe peut former des alkyl, aryl ou aryl-alkyl thiazolidinone. L'oxygène lié au carbone numéro deux dans la thiazolidinone fournit le groupement fonctionnel 2,4-thiazolidinone ou la thiazolidindione. Ainsi, l'atome de soufre attaché au carbone numéro 2 dans le noyau thiazolidinone donne lieu à la rhodanine.

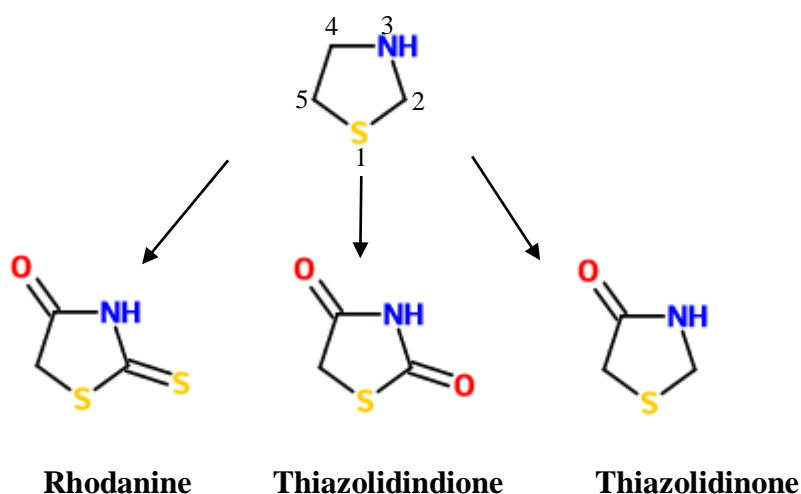


Figure I.10. Structures des principaux dérivés de la thiazolidine

I.2. Thiazolidinone

I.2.1. Généralités

Les 4-oxo-thiazolidines ou les thiazolidinones sont les dérivés des thiazolidines avec un groupement carbonyle attaché au carbone numéro quatre et les substituant en positions deux, trois, et cinq peuvent être variées. Les thiazolidinones appartiennent à un groupe intéressant de composés hétérocycliques pentagonaux, elles se sont révélées importantes aussi bien sur le plan structural que sur le plan pharmacologique [70-73]. Le cycle thiazolidinone se rencontre dans la nature dans l'acide actithiazique. [74]

I.2.2. Structure des thiazolidinones

La structure de base des thiazolidinones selon l'IUPAC [75], est constituée d'un cycle à cinq chaînons contenant deux hétéroatomes, un atome de soufre en position 1 et un atome d'azote en position 3. Un groupement carbonyle est en position 4, et différents groupements chimiques peuvent se présenter comme substituant dans les positions 2, 3 et 5 (Fig. I.11).

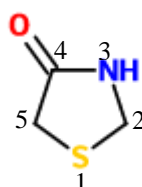


Figure I.11. Noyau du 4-thiazolidinone.

I.2.3. Synthèse

Vu la richesse du cycle thiazolidinone et ses dérivés, les chimistes poursuivent encore avec enthousiasme la synthèse et l'évaluation des activités des dérivés thiazolidinones [76,77]. La synthèse des composés contenant le noyau 4-thiazolidinone est bien détaillée dans la littérature. Les travaux de Brown en 1961 [78] et Singh et ses collaborateurs en 1981 [79] sont considérés comme références fondamentales pour l'étude du 4-thiazolidinone et sont donc souvent cités par différents auteurs; Cesur et coll. en 1992,[80] Tenorio et coll. en 2005, [81] Leite et coll. en 2006, [82] et très récemment par Mashrai et coll. en 2016. [83]

I.2.4. Domaines d'application

Le cycle 4-thiazolidinone ne présente pas d'activité. Cependant, cet hétérocycle portant différents fragments fonctionnalisés possède un grand intérêt scientifique, car plusieurs études ont rapporté un large spectre d'activités biologiques et optoélectroniques de ses différents dérivés. [84-86]

Le cycle 4-thiazolidinone a plusieurs sites de substitution, ce qui conduit à un grand nombre d'analogues structuraux. Par conséquent, différentes activités peuvent être attribuées aux groupes substituant en positions 2, 3 et 5 du cycle. Les principales activités de ces composés sont présentes ci-après:

I.2.4.1. Activités biologiques

Les dérivés des thiazolidinones représentent une classe de composés de grand intérêt scientifique en raison de leurs propriétés chimiques et leurs activités pharmacologiques polyvalentes et intéressantes telles que : antimicrobiennes,[87,88] antioxydantes,[89,90] antifongiques,[91] Antihyperglycémique,[92] antibactériennes,[93] Ils sont très exploités dans la synthèse de molécules à application thérapeutique depuis la découverte du MKT-077, [94,95] et ils sont considérés comme des inhibiteur puissant contre les cellules cancéreuses.[96-98] Les thiazolidinones suscitent l'intérêt des chercheurs et ouvrent de nouveaux horizons dans la lutte contre des maladies tels que l'allergie le cancer et le paludisme. [99-101]

I.2.4.2. Activité optique non linéaire

Au cours des dernières années, une attention particulière a été accordée aux matériaux optiques non linéaires organiques (ONL) en raison de leur application potentielle en technologie optoélectronique. Ces composés présentent une grande réponse non linéaire, un temps de commutation extrêmement rapide et des voies d'optimisation commodes par le génie moléculaire par rapport aux matériaux inorganiques connus en littérature tel que le KDP. Les dérivés des thiazolidinone sont ainsi prometteurs dans le domaine de l'optique non linéaire en raison de leurs applications dans le traitement du signal optique et le stockage d'informations.[102-104]

I.2.4.3. Activité photovoltaïque

Les composés photovoltaïques organiques (OPV) ont également suscité un intérêt considérable ces dernières années car ils apparaissent comme des alternatives peu coûteuses par rapport aux dispositifs photovoltaïques semi-conducteurs conventionnels. Cependant, ils doivent encore améliorer leurs performances en termes d'efficacité et de durée de vie. Les composés organiques comportant le motif thiazolidinone et ses dérivés ont montré une activité photovoltaïque importante. [105-106]

I.3. Travaux de recherche de notre laboratoire sur les thiazolidinones

Des travaux de recherche ont été réalisés au niveau de notre laboratoire sur des composés de la famille des thiazolidinones. Leurs structures sont données ci-dessous :

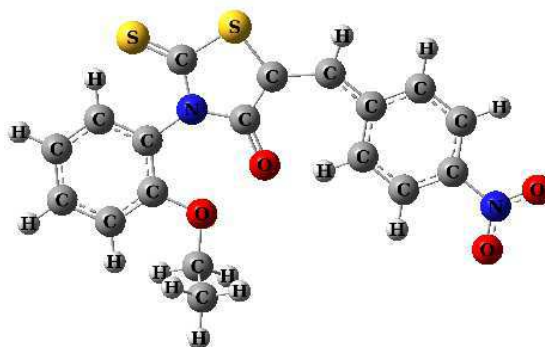


Figure I.12. Structure de la molécule (Z)-5-(4-nitrobenzylidene)- 3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO) [107]

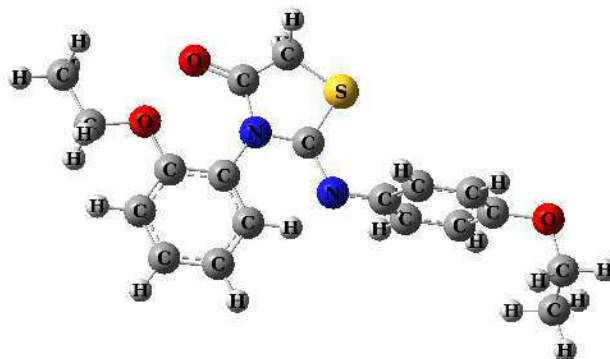


Figure I.13. Structure de la molécule Z-3N(2-Ethoxyphenyl), 2-N'(2-Ethoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one. [108]

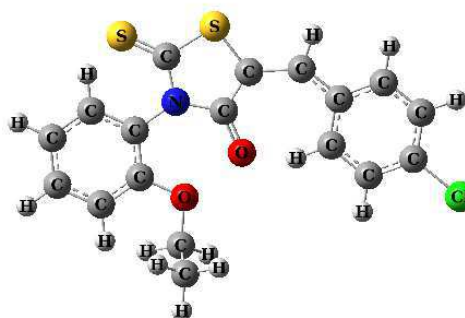


Figure I.14. Structure de la molécule (Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (CBBTZ) [109]

Références du chapitre I

1. Eicher T, Hauptmann S, Speicher A. The chemistry of heterocycles_structure, reactions, synthesis and applications. 2012, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Germany.
2. Maes BUW. Topics in Heterocyclic Chemistry; Vol. 28, Janez Košmrlj (Eds.). 2012, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
3. El Ashry EH, Awad LF, El Kilany Y et al. Advances in Heterocyclic Chemistry; Vol. 85, Alan R. Katritzky (Eds). 2009, Academic Press, Elsevier, USA.
4. Katritzky AR, Ramsden CA, Scriven EFV et al. Comprehensive Heterocyclic Chemistry III; Vol.3: Five-membered Rings with One Heteroatom together with their Benzo and other Carbocyclic-fused Derivatives. 2008, Elsevier, Ltd.
5. Katritzky AR, Ramsden CA, Scriven EFV et al. Comprehensive Heterocyclic Chemistry III; Vol. 4: Five-membered Rings with Two Heteroatoms, each with their Fused Carbocyclic Derivatives. 2008, Elsevier, Ltd.
6. Metzger JV, Thiazole and its derivatives part two (The Chemistry of heterocyclic compounds; Vol. 34). 1979, John Wiley & Sons, Inc, USA.
7. Metzger JV, Thiazole and its derivatives part three (The Chemistry of heterocyclic compounds; Vol. 34). 1979, John Wiley & Sons, Inc, USA.
8. Berisha A, Podvorica FI, Mehmeti V et al. Theoretical and experimental studies of the corrosion behavior of some thiazole derivatives toward mild steel in sulfuric acid media. Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2015;34(2):287-294.
9. Gupta V, Kant V. A Review on Biological Activity of Imidazole and Thiazole Moieties and their Derivatives. Sci Int. 2013;1(7):253-260. doi:10.17311/sciintl.2013.253.260.
10. Yurttas L, Özkay Y, Gençer HK, Acar U. Synthesis of Some New Thiazole Derivatives and Their Biological Activity Evaluation. J Chem. 2015;2015:1-7. doi:10.1155/2015/464379.
11. Kalluraya B, Isloor AM, Frank PV, Jagadeesha RL. Synthesis and pharmacological activity of some-4-(substituted)-2-4-arylhydrazono-3-methyl-5-oxo-2-pyrazolin-1-y l] thiazoles. Indian J. Heterocycl Chem. 2004;13(3):245-248.
12. Kelly WL, Hillson NJ, Walsh TC. Excision of the epothilone synthetase B cyclization domain and demonstration of in trans condensation/cyclodehydration activity. Biochemistry. 2005;44, 13385-13393.

13. Khalifa ME, Al-Amoudi MS, Gobouri AA, Merazga A, Fadda AA. Synthesis of Novel Arylazothiazolyl-thiophene Dyes for Solar Cell and Nonlinear Optical Materials. *Acta Chim Slov.* 2016;63(1):121-128. doi:10.17344/acsi.2015.2018.
14. Hrobárik P, Sigmundová I, Zahradník P, et al. Molecular engineering of benzothiazolium salts with large quadratic hyperpolarizabilities: Can auxiliary electron-withdrawing groups enhance nonlinear optical responses?. *J. Phys. Chem. C.* 2010;114(50):22289-22302. doi:10.1021/jp108623d.
15. Spassova M, Enchev V. Ab initio investigation of the structure and nonlinear optical properties of five-membered heterocycles containing sulfur. *Chem Phys.* 2004;298:29-36. doi:10.1016/j.chemphys.2003.11.001.
16. Lin Y, Fan H, Li Y, Zhan X. Thiazole-based organic semiconductors for organic electronics. *Adv Mater.* 2012;24(23):3087-3106. doi:10.1002/adma.201200721.
17. Hantzsch A, Weber JH. Ueber Verbindungen des Thiazols (Pyridins der Thiophenreihe). *Berichte der Dtsch Chem Gesellschaft.* 1887;20(2):3118-3132. doi:10.1002/cber.188702002200.
18. Z. Xu, T. Ye. "Thiazoline and thiazole and their derivatives in natural product synthesis." *Heterocycles in Natural Product Synthesis 2011*, 459-505.
19. T. M. Zabriskie, C. L. Mayne, C. M. Ireland, Patellazole C: a novel cytotoxic macrolide from *Lissoclinum patella*, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 7919-7920.
20. M. Hara, K. Asano, I Kawamoto, T. Takiguchi, S. Katsumata, K.-I. Takahashi, H. Nakano J. *Antibiot.* 1988;42:1768-1774
21. Breslow, Ronald. On the Mechanism of Thiamine Action. IV. 1 Evidence from Studies on Model Systems, *J. Am. Chem. Soc.* 1958;80(14): 3719–3726. doi 10.1021/2Fja01547a064.
22. J. V. Metzger. "In thiazoles and their benzo derivatives." Ed. : K. T. Potts, Pergamon, 1984, 6.
23. 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.* 2008, 56, 10462-10467.
24. 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.* 2012, 14, 5720-5723.
25. Clarke HT, Johnson JR, Robinson SR. *The Chemistry of Penicillins.* 1949. University Press, New Jersey, London.

26. Maulard T, Lagorce J F, Thomos J C, Raby C. Biological Evaluation of Compounds with -NCS- Group or Derived from Thiazole and Imidazole. Activity on Prostaglandin Synthetase Complex. *J. Pharm. Pharmacol.*, 1993;45(8):731-735. doi: 10.1111/j.2042-7158.1993.tb07098.x.
27. Sperry JB, Wright DL. Furans, thiophenes and related heterocycles in drug discovery. *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* 2005;8(6):723-740.
28. KRUGER GJ, GAFNER G. The crystal structure of sulphathiazole II. *Acta Cryst B.* 1971;27(2):326-333. doi: 10.1107/2Fs0567740871002176.
29. Cloud ML, Offen WW, Robinson M. Nizatidine versus placebo in gastroesophageal reflux disease: a 12-week, multicenter, randomized, double-blind study », *Am. J. Gastroenterol.*, , 1991; 86(12):1735-1742.
30. Rossignol JF. Nitazoxanide: a first-in-class broad-spectrum antiviral agent. *Antiviral Res.* 2014;110:94-103. doi:10.1016/j.antiviral.2014.07.014.
31. Di Santo N, Ehrisman J. Research Perspective: Potential Role of Nitazoxanide in Ovarian Cancer Treatment. Old Drug, New Purpose?. *Cancers (Basel)*. 2013;5(3): 1163-1176. doi:10.3390/cancers5031163.
32. Howard JM, Chremos AN, Collen MJ. et al. Famotidine, a new, potent, long-acting histamine H₂-receptor antagonist: comparison with cimetidine and ranitidine in the treatment of Zollinger-Ellison syndrome. *Gastroenterology*. 1985;88(4):1026–1033.
33. Meskanen K, Ekelund H, Laitinen J et al. A randomized clinical trial of histamine 2 receptor antagonism in treatment-resistant schizophrenia. *Journal of Clinical Psychopharmacology*. 2013;33(4):472-478. doi:10.1097/JCP.0b013e3182970490.
34. Noble S, Balfour JA. Meloxicam. *Drugs*. 1996;51(3):424-432. doi:10.2165/00003495-199651030-00007.
35. Kimble B, Black LA, Li KM, et al. Pharmacokinetics of meloxicam in koalas (*Phascolarctos cinereus*) after intravenous, subcutaneous and oral administration. *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics*. 2013;36(5): 486-493. doi:10.1111/jvp.12038.
36. Eicher T, Hauptmann S, Speicher A. *The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Syntheses, and Applications* Second Edition, (2003), Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Germany.
37. Metzger JV, Thiazole and its derivatives part one (The Chemistry of heterocyclic compounds; Vol. 34), 1979, John Wiley & Sons, Inc, USA.
38. Metzger J V, *Z. Chem.*, 9, 99, 1969; *Chem. Abstr.*, 70, 105567, 1969.

39. Vincent EJ, Metzger JV, C. R. Acad. Sci. Ser. C, 261, 1964, 1965; Chem. Abstr., 63, 17826, 1965.
40. Braun J A, Metzger J V, Bull. Soc. Chim. France, 503, 1967; Chem. Abstr., 67, 11446, 1967.
41. Nygaard L, Asmussen E, Høg JH et al. Microwave spectra of isotopic thiazoles. molecular structure and ¹⁴N quadrupole coupling constants of thiazole. J. Mol. Structure. 1971;8:225-233.
42. S. Gabriel, Eine Synthese von Oxazolen und Thiazolen. I. European Journal of Inorganic Chemistry. 1910;43(1):134-138.
43. Cook AH, Heilbron I, MacDonald SF, Mahadevan AP. Studies in the Axole Xeries. Part XII. Some Thiamlopyrimidines. J. Chem. Soc. 1949:1064-1068.
44. Sarodnick G, Heydenreich M, Linker T, Kleinpeter E. Quinoxalines. Part 12- Synthesis and structural study of 1-(thiazol-2-yl)-1H-pyrazolo[3,4-b]quinoxalines—the dehydrogenative cyclization with hydroxylamine hydrochlorideq Tetrahedron. 2003;59(33):6311–6321. doi 10.1016/2Fs0040-4020.2803.2901024-x
45. Bogert MT, Corbitt HB. Researches on thiazoles. X. The synthesis of some 2-phenyl-benzothiazole arsonic acids. Chemistry. 1925;11:768-772.
46. Wipf P, Venkatraman S. A new thiazole synthesis by cyclocondensation of thioamides and alkynyl(aryl)iodonium reagents. J Org Chem. 1996;61(23):8004-8005. doi:10.1021/jo961681c.
47. Izumisawa Y, Togo H. Preparation of α -Bromoketones and Thiazoles from Ketones with NBS and Thioamides in Ionic Liquids. Green Sustain Chem. 2011;1(3):54-62. doi:10.4236/gsc.2011.13010.
48. Takahashi K, Kuraya N, Yamaguchi T, Komura T, Murata K. Three-layer organic solar cell with high-power conversion efficiency of 3.5%. Sol Energy Mater Sol Cells. 2000;61(4):403-416. doi:10.1016/S0927-0248(99)00163-4.
49. Lv P-C, Wang KR, Yang Y et al. Design, synthesis and biological evaluation of novel thiazole derivatives as potent FabH inhibitors. Bioorg. Med. Chem. Lett. 2009;19:6750-6754. doi:10.1016/j.bmcl.2009.09.111.
50. Bharti SK, Nath G, Tilak R, Singh SK. Synthesis, anti-bacterial and anti-fungal activities of some novel Schiff bases containing 2,4-disubstituted thiazole ring. Eur J Med Chem. 2010;45(2):651-660. doi:10.1016/j.ejmech.2009.11.008.
51. Yang B V., Weinstein DS, Doweyko LM, et al. Dimethyl-diphenyl-propanamide derivatives as nonsteroidal dissociated glucocorticoid receptor agonists. J Med Chem. 2010;53(23):8241-8251. doi:10.1021/jm100957a.

52. González Cabrera D, Douelle F, Feng TS, et al. Novel orally active antimalarial thiazoles. *J Med Chem.* 2011;54(21):7713-7719. doi:10.1021/jm201108k.
53. Bell FW, Cantrell a S, Högberg M, et al. Phenethylthiazolethiourea (PETT) compounds, a new class of HIV-1 reverse transcriptase inhibitors. 1. Synthesis and basic structure-activity relationship studies of PETT analogs. *J Med Chem.* 1995;38:4929-4936. doi:10.1021/jm00025a010.
54. Spector FC, Liang L, Giordano H, Sivaraja M, Peterson MG. Inhibition of herpes simplex virus replication by a 2-amino thiazole via interactions with the helicase component of the UL5-UL8-UL52 complex. *J Virol.* 1998;72(9):6979-6987.
55. Gaumont A, Gulea M, Levillain J. Overview of the Chemistry of 2-Thiazolines. *Chem. Rev.* 2009;109(3), 1371–1401. doi:10.1021/cr800189z.
56. Agyemang D, Bardsley K, Brown S, Kraut K, Psota-Kelty L, Trinnaman L. Identification of 2-ethyl-4-methyl-3-thiazoline and 2-isopropyl-4-methyl-3-thiazoline for the first time in nature by the comprehensive analysis of sesame seed oil. *J Food Sci.* 2011;76(3):385-391. doi:10.1111/j.1750-3841.2011.02071.x.
57. Al-sehemi AGM. Preparation and Structure Studies of Thiazolidine and Bisthiazolidine Derivatives. 2009;21(1):79-88.
58. Viswanathan V, Rao NS, Raghunathan R, Velmurugan D. Crystal structures of two substituted thiazolidine derivatives research communications. 2016:1126-1129. doi:10.1107/S2056989016011336.
59. El-Gaby MSA, Ismail ZH, Abdel-Gawad SM et al. Synthesis of Thiazolidine and Thiophene Derivatives for Evaluation as Anticancer Agents. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.* 2009;184(10):2645-2654. doi:10.1080/10426500802561096.
60. Onen-Bayram FE, Durmaz I, Scherman D et al. A novel thiazolidine compound induces caspase-9 dependent apoptosis in cancer cells. *Bioorganic Med Chem.* 2012;20(17):5094-5102. doi:10.1016/j.bmc.2012.07.016.
61. Ami E., Nakahara K., Sato A., Nguyen J.-T., Hidaka K., Hamada Y., Nakatani S., Kimura T., Hayashia Y., Kisoa Y., Synthesis and antiviral property of allophenylnorstatine-based HIV protease inhibitors incorporating D-cysteine derivatives as P2/P3 moieties, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2007, 17, p. 4213-4217.
62. Pandey Y, Sharma PK, Kumar N, Singh A. Biological activities of thiazolidine - A review. *Int J PharmTech Res.* 2011;3(2):980-985.

63. Abid DS, Shihab NL, Kamounah FS. Research Article Synthesis , characterization and structure activity relationship analysis of N- acetyl-2-substituted phenyl thiazolidine-4-carboxylic acids derivatives as neuraminidase inhibitors. 2014;6(11):845-854.
64. Samadhiya P, Sharma R, Srivastava SK, Srivastava SD. Synthesis of 4-thiazolidine derivatives of 6-nitroindazole: Pharmaceutical importance. J Chil Chem Soc. 2012;57(1):1036-1042.
65. Desai NC, Rajpara KM, Joshi V V. Microwave induced synthesis of fluorobenzamides containing thiazole and thiazolidine as promising antimicrobial analogs. J Fluor Chem. 2013;145:102-111. doi:10.1016/j.jfluchem.2012.10.012.
66. Shih M-H, Xu Y-Y, Yang Y-S, Lin G-L. A Facile Synthesis and Antimicrobial Activity Evaluation of Sydnonyl-Substituted Thiazolidine Derivatives. Molecules. 2015;20:6520-6532. doi:10.3390/molecules20046520.
67. Xua X., Qianb X., Zhong L., Synthesis and fungicidal activity of fluorine-containing phenylimino-thiazolidines derivatives, Journal of Fluorine Chemistry, 2005, 126, p. 297- 300.
68. Li G., Qian X., Cui J., Huang Q., Cui D., Zhang R., Liu F., Synthesis and herbicidal activities of fluorine-containing 3-pyridylmethyl-2-phenyliminothiazolidine derivatives, Journal of Fluorine Chemistry, 2006, 127, p. 182-186.
69. Soares E Silva AK, De Oliveira Cipriano Torres D, Santos Rocha SW, et al. Effect of new thiazolidine derivatives LPSF/GQ-02 and LPSF/GQ-16 on atherosclerotic lesions in LDL receptor-deficient mice (LDLR^{-/-}). Cardiovasc Pathol. 2013;22(1):81-90. doi:10.1016/j.carpath.2012.05.006.
70. Tripathi AC, Gupta SJ, Fatima GN, Sonar PK, Verma A, Saraf SK. 4-Thiazolidinones: The advances continue. Eur J Med Chem. 2014;72:52-77. doi:10.1016/j.ejmech.2013.11.017.
71. Toubal K, Djafri A, Chouaih A, Talbi A. Synthesis and structural determination of novel 5-arylidene-3-N(2-alkyloxyaryl)-2-thioxothiazolidin-4-ones. Molecules. 2012;17(3):3501-3509. doi:10.3390/molecules17033501.
72. Li Z, Zhu A, Yang J. One-Pot Three-Component Mild Synthesis of 2-Aryl-3-(9-alkylcarbazol-3-yl)thiazolin-4-ones. J Heterocycl Chem. 2012;49:1458-1461. doi:10.1002/jhet.
73. Fun H-K, Hemamalini M, Shanmugavelan P, Ponnuswamy A, Jagatheesan R. 3-Benzyl-2-phenyl-1,3-thiazolidin-4-one. Acta Crystallogr Sect E Struct Reports Online. 2011;67(10):o2706-o2706. doi:10.1107/S1600536811037706.

74. Schenck JR, Rose AF De. Actithiazic Acid . II . Isolation and Characterization. Archives of Biochemistry and Biophysics. 1952; 40(2):263-269. doi 10.1016/2F0003-9861.2852.2990110-0.
75. Panico R, Powell WH, Richer J-C (Eds.). IUPAC Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry, A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds. Blackwell Scientific Publications, Ltd., Oxford, UK (1993). Supersedes in part ref. 8.
76. Mehta P, Dawedra P, Goswami V, Joshi H. Synthesis and Characterization of some Thiazolidinone Derivatives Possessing Benzimidazole Nucleus. Int Lett Chem Phys Astron. 2014;30:1-8. doi:10.18052/www.scipress.com/ILCPA.30.1.
77. Sanjay K Patil, Bhushan P Langi, Hrushikesh P Deokar. Synthesis and characterization of some novel bioactive thiazolidinone derivatives of 3-substituted coumarin. Indo American Journal of Pharmaceutical Research. 2015;5(1):578-583.
78. Brown FC. 4-Thiazolidinones. *Chem. Rev.*, 1961;61(5):463–521. doi:10.1021/cr60213a002
79. Singh SP, Parmar SS, Raman K, et al., Chemistry and biological activity of thiazolidinones. *Chem. Rev.*, 1981, 81 (2), pp 175–203. doi: 10.1021/cr00042a003
80. Cesur N, Cesur Z, Gürsoy A. New Acylthiosemicarbazides, Thiazolidinones, and 1,3,4-Oxadiazoles as Possible anticonvulsants. *Arch. Pharm.*1992;325:623-624
81. Tenorio RP, Carvalho CS, Pessanha CS, et al. Synthesis of thiosemicarbazone and 4-thiazolidinone derivatives and their in vitro anti-Toxoplasma gondii activity. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2005;15:2575-2578
82. Leite ACL, de Lima RS, Moreira DRM et al. Synthesis, docking, and in vitro activity of thiosemicarbazones, aminoacyl-thiosemicarbazides and acyl-thiazolidinones against Trypanosoma cruzi. *Bioorg. Med. Chem.* 2006;14:3749–3757. doi:10.1016/j.bmc.2006.01.034.
83. Mashrai A, Dar AM, Mir S et al. Strategies for the Synthesis of Thiazolidinone Heterocycles. *Med chem (Los Angeles)*. 2016;6(4):280-291. doi:10.4172/2161-0444.1000358.
84. Gupta A, Singh R, Sonar PK, Saraf SK. Novel 4-Thiazolidinone Derivatives as Anti-Infective Agents: Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Evaluation. *Biochem Res Int.* 2016;2016:1-9. doi:10.1155/2016/8086762.
85. D'Ascenzio M, Bizzarri B, De Monte C, et al. Design, synthesis and biological characterization of thiazolidin-4-one derivatives as promising inhibitors of Toxoplasma gondii. *Eur J Med Chem.* 2014;86:17-30. doi:10.1016/j.ejmech.2014.08.046.

- 86.** Mouchaal Y, Toumi AL, Yapi AS, et al. Optical and electronic proprieties of thin films based on (Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2 thioxothiazolidin-4-one, (CBBTZ) and possible application as exciton-blocking layer in heterojunction organic solar cells. EPJ Web Conf. 2012;29:1-7. doi:10.1051/epjconf/20122900030.
- 87.** Barakat A, Al-Najjar HJ, Al-Majid AM, et al. Synthesis, molecular structure investigations and antimicrobial activity of 2-thioxothiazolidin-4-one derivatives. J Mol Struct. 2015;1081:519-529. doi:10.1016/j.molstruc.2014.10.038.
- 88.** Shah TJ, Desai VA. Synthesis of some novel fluorinated 4-thiazolidinones containing amide linkages and their antimicrobial screening. Arkivoc. 2007;2007:218-228.
- 89.** Cacić M, Molnar M, Sarkanj B, Has-Schön E, Rajković V. Synthesis and antioxidant activity of some new coumarinyl-1,3-thiazolidine-4-ones. Molecules. 2010;15(10):6795-6809. doi:10.3390/molecules15106795.
- 90.** Shih MH, Ke FY. Syntheses and evaluation of antioxidant activity of sydnonyl substituted thiazolidinone and thiazoline derivatives. Bioorganic Med Chem. 2004;12(17):4633-4643. doi:10.1016/j.bmc.2004.06.033.
- 91.** Kunzler A, Neuenfeldt PD, das Neves AM, et al. Synthesis, antifungal and cytotoxic activities of 2-aryl-3-((piperidin-1-yl)ethyl)thiazolidinones. Eur J Med Chem. 2013;64:74-80. doi:10.1016/j.ejmech.2013.03.030.
- 92.** Bhosle MR, Mali JR, Pal S et al. Synthesis and antihyperglycemic evaluation of new 2-hydrazolyl-4-thiazolidinone-5- carboxylic acids having pyrazolyl pharmacophores. Bioorg. Med. Chem. Lett. 2014;24:2651-2654. doi : 10.1016/j.bmcl.2014.04.064
- 93.** Jain S, Kumar A, Kumar M, Jain N. Synthesis and antibacterial studies of 2-aryl-3-alkanamido-4H-thiazolidin-4-one derivatives. Arab. J. Chem. 2016;9 :S290-S295. doi:10.1016/j.arabjc.2011.04.009.
- 94.** Koya K, Li Y, Wang H et al. MKT-077, a Novel Rhodacyanine Dye in Clinical Trials, Exhibits Anticarcinoma Activity in Preclinical Studies Based on Selective Mitochondrial Accumulation. CANCER RESEARCH. 1996 ;56:538-543.
- 95.** Chiba Y, Kubota T, Watanabe M et al. MKT-077, localized lipophilic cation: antitumor activity against human tumor xenografts serially transplanted into nude mice. Anticancer Research. 1998;18(2A):1047-1052
- 96.** Senkiv J, Finiuk N, Kaminsky D, et al. 5-Ene-4-thiazolidinones induce apoptosis in mammalian leukemia cells. Eur J Med Chem. 2016;117:33-46. doi:10.1016/j.ejmech.2016.03.089.

97. Beharry Z, Zemskova M, Mahajan S, et al. Novel benzylidene-thiazolidine-2,4-diones inhibit Pim protein kinase activity and induce cell cycle arrest in leukemia and prostate cancer cells. *Mol Cancer Ther.* 2009;8(6):1473-1483. doi:1535-7163.MCT-08-1037 [pii]r10.1158/1535-7163.MCT-08-1037.
98. Rawal RK, Tripathi R, Katti SB, Pannecouque C, De Clercq E. Design, synthesis, and evaluation of 2-aryl-3-heteroaryl-1,13-thiazolidin-4-ones as anti-HIV agents. *Bioorg Med Chem.* 2007;15(4):1725-1731. doi:10.1016/j.bmc.2006.12.003.
99. Hargrave KD, Hess FK, Oliver JT. N-(4-Substituted-thiazolyl) oxamic acid derivatives, new series of potent, orally active antiallergy agents. *J. Med. Chem.* 1983;26(8):1158-1163.
100. Havrylyuk D, Mosula L, Zimenkovsky B, Vasylenko O, Gzella A, Lesyk R. Synthesis and anticancer activity evaluation of 4-thiazolidinones containing benzothiazole moiety. *Eur J Med Chem.* 2010;45(11):5012-5021. doi:10.1016/j.ejmech.2010.08.008.
101. Kaushik D, Paliwal D, Kumar A. 2D QSAR and Molecular docking studies of chloroquine-thiazolidinone derivatives as potential pLDH inhibitors of *Plasmodium falciparum*. *Int. J. Pharmacol. Pharm. Sci.* 2015 ;2(5) :42-53. doi:10.1.1.736.3692.
102. Taras K, National S. Synthesis , Polymerization Ability , Nonlinear Optical Properties of Methacrylic Monomers and Polymers With Benzylidene Moiety. 2007;1(3):131-135.
103. Smokal V, Derkowska B, Czaplicki R, Krupka O, Kolendo A, Sahraoui B. Nonlinear optical properties of thiazolidinone derivatives. *Opt Mater (Amst).* 2009;31(3):554-557. doi:10.1016/j.optmat.2007.10.019.
104. Smokal V, Kolendo A, Krupka O. Molecular Crystals and Liquid Crystals New Methacrylic Oxazolone and Thiazolidinone Containing Polymers for Nonlinear Optical Applications. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2012;485:263-270. doi: 10.1080/15421400801926172.
105. Toumi AL, Khelil A, Bernède JC, et al. Optimum Compromise Between Optical Absorption and Electrical Property of the Planar Multi-Heterojunction Organic Solar Cells Based With New Thiazol Derivative, the (2-Thioxo-3-N-(2-Methoxyphenyl) Thiazolidin-4-One), As Electron Donor. *Surf Rev Lett.* 2015;22(2):1550025_1-8. doi:10.1142/S0218625X15500250.
106. Yapi AS, Toumi L, Lare Y, et al. On the influence of the exciton-blocking layer on the organic multilayer cells properties. *Eur Phys J Appl Phys.* 2010;50(3):30403. doi:10.1051/epjap/2010062.
107. Benhalima N, Toubal K, Chouaih A, Chita G, Maggi S, Djafri A, Hamzaoui F. Synthesis and Molecular Structure Investigation by DFT and X-Ray Diffraction of ARNO. *J. Chem. Crystallogr.* 2011; 41: 1729-1736. doi: 10.1007/s10870-011-0165-9.

- 108.** Boulakoud M, Toubal K, Yahiaoui S, Chita G, Chouaih A, Djafri A, Hamzaoui F. Molecular Structure Investigation Of Z-3N(2-Ethoxyphenyl)-2-N'(2-Ethoxyphenyl)- Imino-Thiazolidin-4-One By Ab Initio, DFT And X-Ray Diffraction Methods. *Journal of Structural Chemistry* 2015; 56(7): 1373. doi: 10.1134/S0022476615070197
- 109.** Khelloul N, Toubal K, Benhalima N, Rahmani R, Chouaih A, Hamzaoui F. Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analysis and Computational Studies of Thiazolidin-4-one derivative: (Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one. *Acta Chim Slov.* 2016 ;63:619-626. doi:10.17344/acsi.2016.2362.

Chapitre II

Techniques expérimentales de caractérisation

Actuellement plusieurs méthodes expérimentales sont utilisées pour la caractérisation des matériaux. Les techniques les plus utilisées sont la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire (RMN). La diffraction des rayons X donnera accès à la structure tridimensionnelle des matériaux cristallins ainsi que la disposition des atomes constituant le cristal les uns par rapport aux autres. La spectroscopie infrarouge permettra d'identifier les groupements fonctionnels formant le matériau. En outre, la RMN est une technique complémentaire pour la détermination de la structure qui permettra d'identifier les positions des atomes de carbone et d'hydrogène dans la molécule.

Ce chapitre donne, les aspects théoriques ainsi que des descriptions des équipements de mesure des trois techniques de caractérisation utilisées.

II.1. DIFFRACTION DES RAYONS X

II.1.1. Introduction

La diffraction des rayons X constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l'investigation des architectures moléculaires, cette technique a connu un développement spectaculaire et s'avère la technique de détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste.

Le développement actuel des sources de rayons X, associé avec le progrès de l'instrumentation de la diffraction, permet de mesurer des intensités avec une très grande précision. Ces progrès ouvrent de multiples perspectives, quant aux applications de la diffraction des rayons X pour l'étude des matériaux à diverses applications.

Cette partie du chapitre reporte, après un bref rappel théorique sur l'intensité diffractée, la description du dispositif expérimental que nous avons utilisé (diffractomètre automatique Kappa CCD). Les principes fondamentaux de la procédure de R. H. Blessing [1] employée pour le traitement et la correction des mesures de spectre de diffraction y sont également détaillés. Les intensités traitées sont utilisées directement dans la résolution et l'affinement de la structure du composé étudié.

II.1.2. Interaction rayons X – matière

II.1.2.1. Intensité diffractée

Les matériaux cristallins ont la propriété, lorsqu'ils sont irradiés par les rayons X, de provoquer un phénomène discontinu en ne renvoyant le faisceau incident que dans certaines directions privilégiées. Ce phénomène de diffraction est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans le cristal.

Lors de l'interaction des rayons X avec la matière, les nœuds du réseau cristallin constituent des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent entre elles pour donner des pics de diffraction dans des directions bien déterminées.

L'intensité I_{hkl} de ces pics est donnée en fonction de l'angle de diffraction θ (angle de Bragg). Cette intensité mesurée, appelée aussi intensité intégrée, permet d'avoir le module du facteur de structure F_{hkl} .

A partir d'une expérience de diffraction des rayons X, l'intensité intégrée est donnée en fonction du facteur de structure :

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

Relation dans laquelle :

- I_0 est l'intensité du faisceau incident,
- λ sa longueur d'onde,
- r_0 le rayon classique de l'électron,
- V_c le volume de la maille élémentaire,
- V le volume de l'échantillon diffractant,
- ω la vitesse de balayage angulaire (rotation du cristal autour de l'axe ω),
- [P] le facteur de polarisation,
- [A] est un facteur qui tient compte des effets d'absorption,
- [E] tient compte des effets d'extinction,
- [T] est le facteur de Debye-Waller, qui provient du fait que les atomes vibrent autour de leur position moyenne.
- [L] est un facteur géométrique, appelé facteur de Lorentz, qui dépend de la façon dont l'intensité intégrée a été mesurée.

La formule précédente peut être simplifiée en prenant les facteurs [A] et [E] pris égaux à l'unité. Ceci est valable pour un cristal de petite taille ou pour un cristal mosaïque constitué de cristallites légèrement désorientées. [2]

Ainsi la densité électronique $\rho(r)$ en un point r du cristal peut être déterminée à partir des facteurs de structure F_{hkl} . Elle est définie comme en étant la transformée de Fourier inverse du facteur de structure et elle décrit la structure cristalline et ses maxima repèrent les positions atomiques.

II.1.2.2. Facteur de structure

Constitue le concept fondamental des théories de diffraction. Il est défini comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées chacune par son déphasage φ_j dépendant directement de la position de l'atome j dans la maille, soit :

$$F = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\varphi_j)$$

N est le nombre d'atomes dans la maille, f_j est le facteur de diffusion de l'atome j , φ_j est le déphasage entre les différents atomes de la maille donné par : $\varphi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$, avec, (x_j, y_j, z_j) sont les positions atomiques de l'atome j .

Le facteur de structure s'écrit donc :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$$

II.1.2.3. Facteur de diffusion atomique

Le facteur de diffusion d'un atome j est la somme des amplitudes de diffusion de tous les électrons qui le constituent. Ce facteur dépend :

- de la nature chimique des atomes
- de l'angle de diffraction θ .

Le facteur de diffusion atomique f_j est donné par les tables internationales de cristallographie en fonction de $\sin\theta/\lambda$, où λ est la longueur d'onde de la radiation X utilisée. La figure II.1 montre l'évolution de ce facteur en fonction de $\sin\theta/\lambda$.

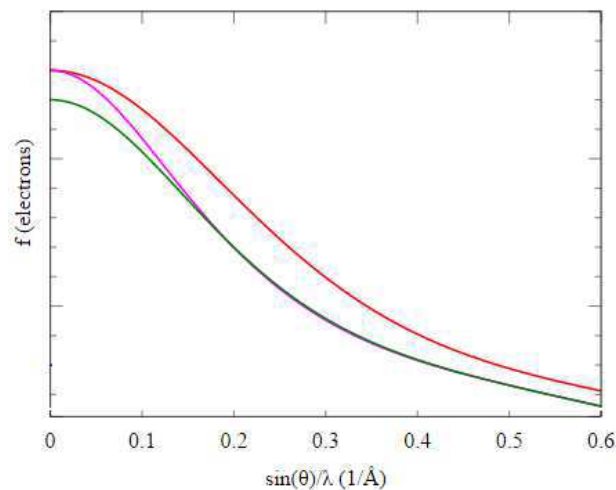


Figure II.1. Evolution du facteur de diffusion en fonction de $\sin\theta/\lambda$

II.1.3. Corrections des intensités

Avant de les utiliser dans la résolution et l'affinement de structure, les intensités brutes enregistrées des réflexions doivent subir quelques corrections. Les corrections apportées à ce stade sont la correction de Lorentz, L, qui est relative à la géométrie du mode de collection des données et la correction de polarisation, P, qui permet de tenir compte du fait qu'un faisceau de rayons X non polarisé peut le devenir partiellement par réflexion.

Une correction d'absorption est aussi fréquemment appliquée aux données, particulièrement pour les structures inorganiques. D'autres corrections peuvent être aussi faites comme la correction d'extinction qui est liée aussi à la nature de l'échantillon.

II.1.3.1 Correction de Lorentz

Lors de l'expérience de diffraction X, toutes les fois que les nœuds du réseau réciproque croisent la sphère de réflexion la diffraction a lieu. Tant qu'un nœud est en position de diffraction, l'intensité de la réflexion correspondante sera proportionnellement plus haute. La méthode appropriée consiste à ramener tous les nœuds du réseau réciproque en position de diffraction pendant le même temps de traversée. Ceci n'est pas le cas car les temps exigés pour que différents nœuds croisent la sphère d'Ewald sont différents. La correction de Lorentz tient compte de ce fait. Le temps, auquel un nœud est en position de diffraction, dépend de deux facteurs : la position du nœud et la vitesse avec laquelle il traverse la sphère de réflexion.

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

$$L = \omega / V_n \lambda$$

Avec, ω la vitesse angulaire et λ la longueur d'onde.

Le facteur de Lorentz peut s'écrire sous la forme simplifiée :

$$L = (2 \sin \theta \cos \theta)^{-1} = (\sin 2\theta)^{-1}.$$

Sachant que θ est l'angle formé par la vitesse linéaire V et le rayon de la sphère de réflexion.

Cette forme est la plus simple possible que peut prendre le facteur de Lorentz. [3]

II.1.3.2. Correction de polarisation

Le facteur de polarisation P est donné par la relation suivante :

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$$

Où θ est l'angle de Bragg de la réflexion considérée.

Dans cette relation, la correction de polarisation dépend de l'état de polarisation du faisceau X incident et de l'angle de diffusion du faisceau X diffracté. Ce facteur peut prendre des valeurs comprises entre 0,5 et 1,0 selon l'angle de diffusion.

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

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

II.1.3.3. Corrections d'absorption

En général, l'absorption diminue l'intensité d'un faisceau de rayons X traversant un matériau donné. Selon la loi de Beer et Lambert, la quantité absorbée dépend du matériau et de la longueur du chemin traversé par le rayonnement :

$$I/I_0 = e^{-\mu x}$$

Avec x est la longueur du chemin totale et μ est le coefficient d'absorption linéaire.

Deux méthodes de calcul du facteur d'absorption sont actuellement employées pour des échantillons de formes quelconques.

- *Méthode analytique* : (De Meulenaer et Tompa – 1965) [4] basée sur la décomposition de l'échantillon en polyèdres,
- *Méthode numérique* : (Busing et Levy–1957) [5, 6] basée sur la méthode d'intégration de Gauss. La sommation porte sur une grille de point non équidistants et dont l'espacement est plus faible au voisinage des faces et des coins du cristal.

Le coefficient d'absorption linéaire pour le cristal peut être calculé à partir des coefficients d'absorption massique μ_m des atomes présents dans la maille. Les valeurs des coefficients d'absorption massique des éléments qu'on peut trouver dans les tables internationales de cristallographie des rayons X. [7]

II.1.3.4. Correction d'extinction

Le phénomène d'extinction a pour effet d'affaiblir les réflexions fortes.

Soit la géométrie expérimentale de diffraction donnée par la figure II.2 dans laquelle \vec{u}_i et \vec{u}_d sont des vecteurs unitaires suivant les faisceaux incident et diffracté. Soient \vec{u}_i^0 et \vec{u}_d^0 les vecteurs correspondants quand la condition de Bragg est vérifiée. Les vecteurs unitaires $\vec{\tau}_1$ et $\vec{\tau}_2$ sont dans le plan de diffraction et sont perpendiculaires à \vec{u}_i^0 et \vec{u}_d^0 . Enfin $\vec{\tau}_3$ est un vecteur perpendiculaire au plan de diffraction.

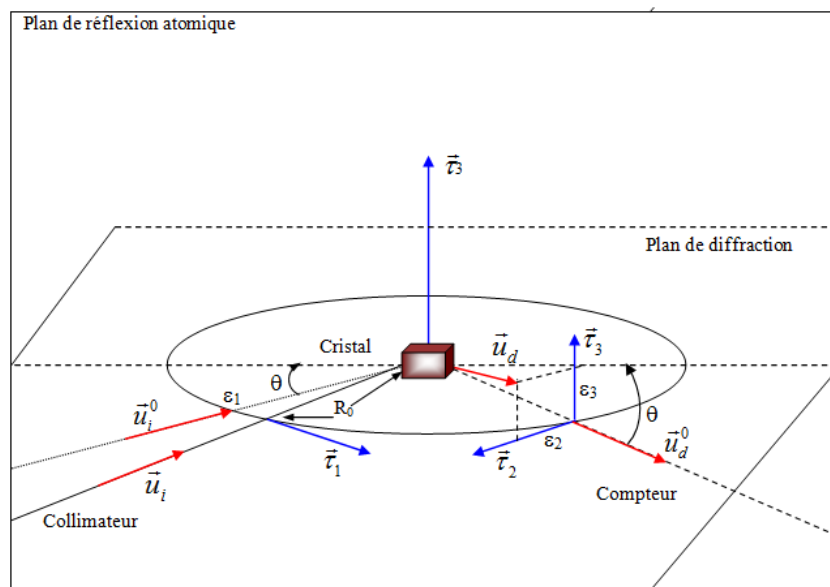


Figure II.2. Géométrie de Diffraction

Soient \vec{H} et \vec{S} , respectivement, le vecteur de diffraction et le vecteur réciproque associé à une réflexion donnée. La condition de Bragg $\vec{S}=\vec{H}$ suppose que le nœud du réseau réciproque soit sur la sphère d'Ewald, si nous remplaçons cette condition par une condition moins stricte $\vec{S}=\vec{H}+\frac{\vec{\epsilon}}{\lambda}$, qui signifie que le point du réseau réciproque est situé au voisinage de la sphère d'Ewald (Azarof et al. 1974) [8], alors l'expression du facteur d'interférence dans le cas d'un cristal parfait fini devient :

$$G(\vec{S}) = \sum_L e^{-2\pi\left(\vec{H} + \frac{\vec{\epsilon}}{\lambda}\right)L} = G(\vec{\epsilon})$$

Le vecteur $\vec{\epsilon}$ décrit la surface du détecteur et la rotation du cristal

$$\vec{\epsilon} = \epsilon_1 \vec{\tau}_1 + \epsilon_2 \vec{\tau}_2 + \epsilon_3 \vec{\tau}_3$$

$\vec{\tau}_2$ et $\vec{\tau}_3$ décrivent la surface du détecteur et $d\epsilon_1$ décrit la rotation du cristal sur lui même autour de $\vec{\tau}_3$.

L'intensité diffractée est alors égale à :

$$I(\vec{S}) = I_0 \left| \frac{a}{R} \right|^2 LP |F(\vec{H})|^2 |G(\vec{\varepsilon})|^2 = I(\vec{\varepsilon})$$

R étant la distance entre le cristal et le détecteur.

L'intégration de $I(\vec{\varepsilon})$ suivant la surface du détecteur donne :

$$I(\varepsilon_1) = \int I(\vec{\varepsilon}) d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 = I_0 V \sigma(\varepsilon_1)$$

Dans cette expression, $\sigma(\varepsilon_1)$ est le pouvoir réflecteur par unité d'intensité et de volume du cristal. Enfin l'intégration suivant ε_1 , en effectuant une rotation du cristal sur lui-même autour de $\vec{\tau}_3$, donne l'intensité totale :

$$I = \int I(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = I_0 V \int \sigma(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = I_0 V Q$$

Q est le pouvoir réflecteur total [9] du cristal par unité d'intensité et de volume du cristal.

Si les phénomènes d'extinction sont considérés, l'intensité observée I_{obs} (calculée par l'intégrale précédente) est liée à l'intensité réelle I_r par :

$$I_{obs} = Y \cdot I_r$$

où Y est le coefficient d'extinction.

II.1.4. Enregistrement et traitement des données

II.1.4.1. Introduction

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

Le développement actuel des sources des rayons X, associé avec le progrès de l'instrumentation de la diffraction, permet de mesurer des intensités avec une très grande précision. Ces progrès ouvrent de multiples perspectives, quant aux applications de la diffraction des rayons X, parmi lesquelles la détermination des structures des cristaux.

II.1.4.2. Choix du monocristal

L'utilisation des d'échantillons monocristallins était depuis plusieurs années le moyen très efficace pour avoir une structure de bonne qualité.

Le monocristal désiré doit satisfaire les critères suivants:

- avoir un volume diffractant satisfaisant;
- un volume réduit pour minimiser les effets d'absorption;
- avoir un cristal homogène possible et de forme isotropique.

Afin de satisfaire à toutes ces conditions le cristal doit avoir des dimensions moyennes inférieures à 0,5 mm. La figure II.3 montre le microscope utilisé pour sélectionner le monocristal.



Figure II.3. Microscope pour le choix du monocristal

II.1.4.3. Dispositif expérimental d'enregistrement des données

Après l'obtention d'un monocristal convenable de la molécule à étudier, les données brutes de diffraction des rayons X sont collectés au moyen de diffractomètre piloté par ordinateur qui mesure l'angle de Bragg de diffraction θ et l'intensité I_{hkl} , de chaque réflexion. L'étude de la structure des monocristaux nécessite un diffractomètre automatique comprenant un dispositif composé d'un goniomètre à quatre cercles, un générateur de rayons X, un dispositif de détection du rayonnement et un ordinateur pour piloter le goniomètre et accumuler les données.

Le système diffractométrique

Le diffractomètre automatique Kappa CCD a la particularité de posséder la géométrie kappa, dans laquelle les axes ω et χ font entre eux un angle de 50° (figure II.4). Cette géométrie réduit les zones aveugles rencontrées dans la géométrie Eulerienne.

Production des rayons X

Le tube de rayons X à anticathode de molybdène est alimenté par un générateur dont la puissance est généralement de 1750 Watt (50 KV, 35 MA). Le faisceau incident est monochromaté par la réflexion (200) d'une lame de graphite et il est ensuite collimaté. Le diamètre du collimateur est choisi de telle sorte que le cristal soit toujours baigné entièrement dans le faisceau incident.

Le goniomètre à 4 cercles

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

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

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

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

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

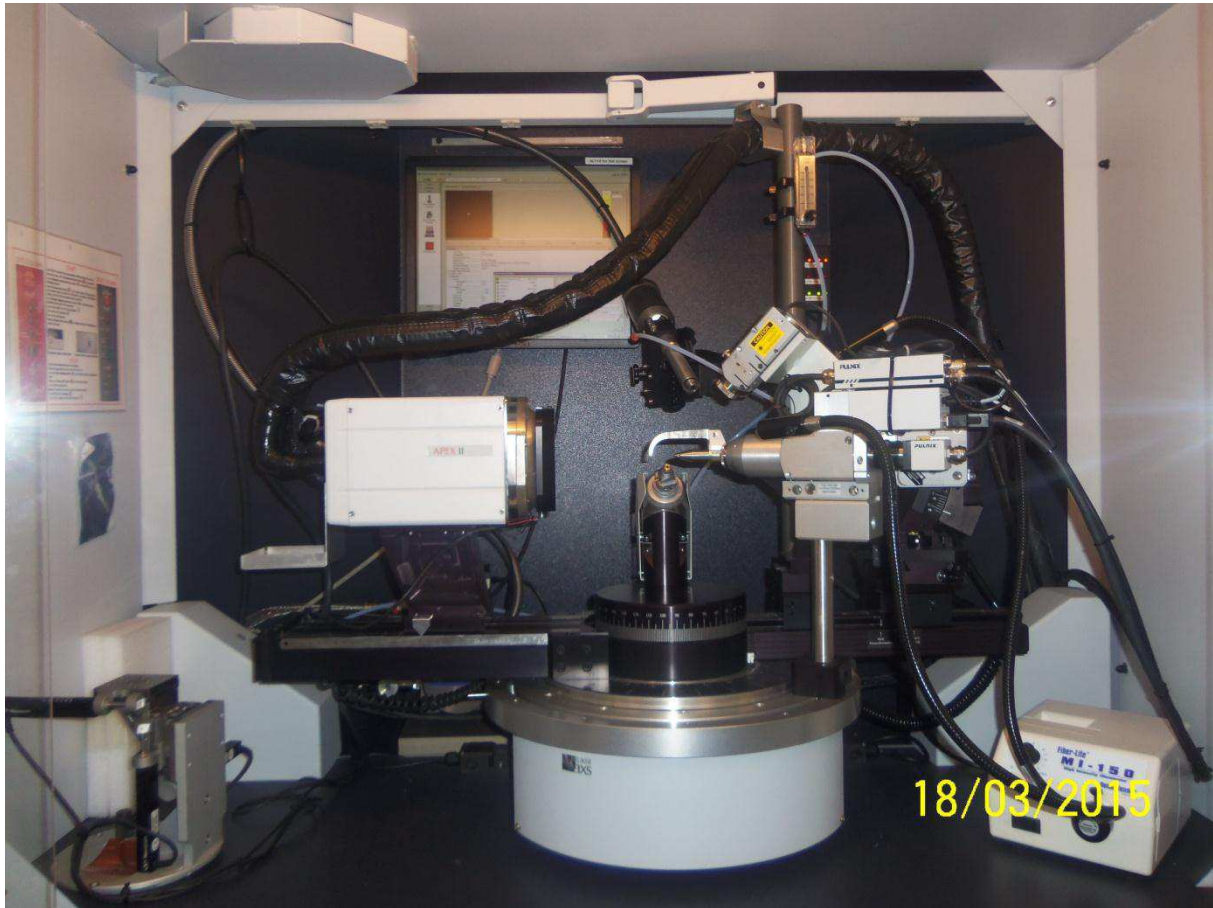


Figure II.4. Diffractomètre automatique « Kappa CCD »

II.1.4.4. Traitement du spectre brut

Pour faciliter la détermination de la structure, un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction X est nécessaire. Puis il faut soustraire le fond continu de l'intensité et apporter aux données obtenues les différentes corrections citées précédemment.

Le formalisme décrit pour le traitement des données brutes de l'enregistrement est celui utilisé par R. H. Blessing [1]. On abordera successivement :

- ⊗ La localisation des limites du pic de diffraction et l'évaluation de l'intensité nette intégrée,
- ⊗ L'évaluation du facteur d'échelle et la moyenne des réflexions équivalentes,
- ⊗ L'estimation des erreurs expérimentales et leurs propagations.

Profil de la raie

L'analyse du profil des pics de diffraction est basée sur les principes développés dans les travaux d'Alexander (1950) [10] et de Spielberg (1966) [11] concernant le produit de convolution des fonctions de distribution spectrale et instrumentale avec les fonctions de distribution de taille et de mosaïcité du cristal.

La figure II.5 illustre un type de profil et introduit certaines notations. Soient w_1 et w_2 sont les demi-largeurs de base des pics avant $\theta(\alpha_1)$ et après $\theta(\alpha_2)$, on peut les exprimer par une somme de deux composantes :

$$w_i = (Z'QZ)^{\frac{1}{2}} + T_i \operatorname{tg} \theta \quad \text{avec } i = 1, 2 \text{ pour un profil Lorentzien}$$

$$w_i = [Z'QZ + (T_i \operatorname{tg} \theta)^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{avec } i = 1, 2 \text{ pour un profil Gaussien}$$

Dans ces exemples, Z est un vecteur unitaire perpendiculaire au plan de diffraction défini par $Z = \frac{\vec{s}_0 \wedge \vec{s}}{|\vec{s}_0 \wedge \vec{s}|}$ où \vec{s}_0 et \vec{s} sont les vecteurs unitaires portés par les ondes incidente et diffractée, Q est la matrice carrée représentant un tenseur du second ordre relatif à l'anisotropie de taille et de mosaïcité du cristal et T_i est un coefficient scalaire proportionnel à la largeur des spectres caractéristiques $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ et calculé suivant la formule :

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

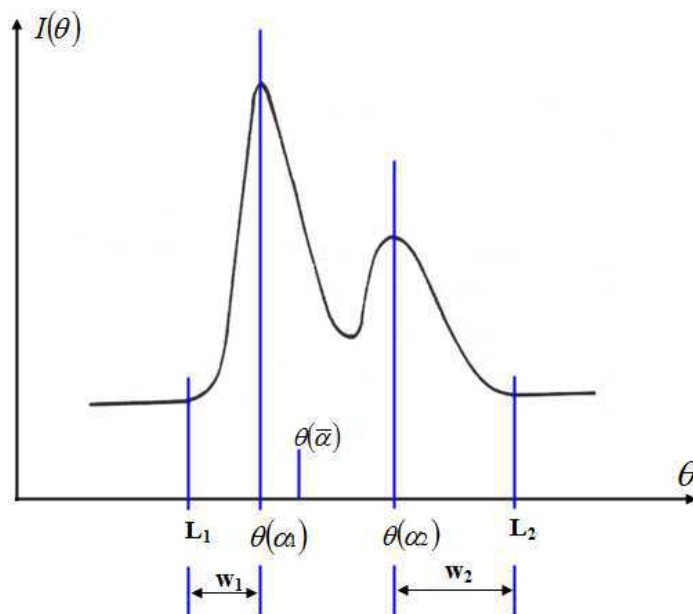


Figure II.5. Profil d'une réflexion caractérisant les deux demi-largeurs de base de pic.

A noter que les deux demi-pics sont traités séparément car de façon générale, ils ne sont pas symétriques et les raies spectrales $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ n'ont pas la même largeur.

Le choix de la forme des équations précédentes met en évidence le fait que la largeur du pic résulte de la convolution de la distribution de l'anisotropie du cristal de largeur $(Z'QZ)^{1/2}$ et de la distribution spectrale de largeur $T_i \tan \theta$.

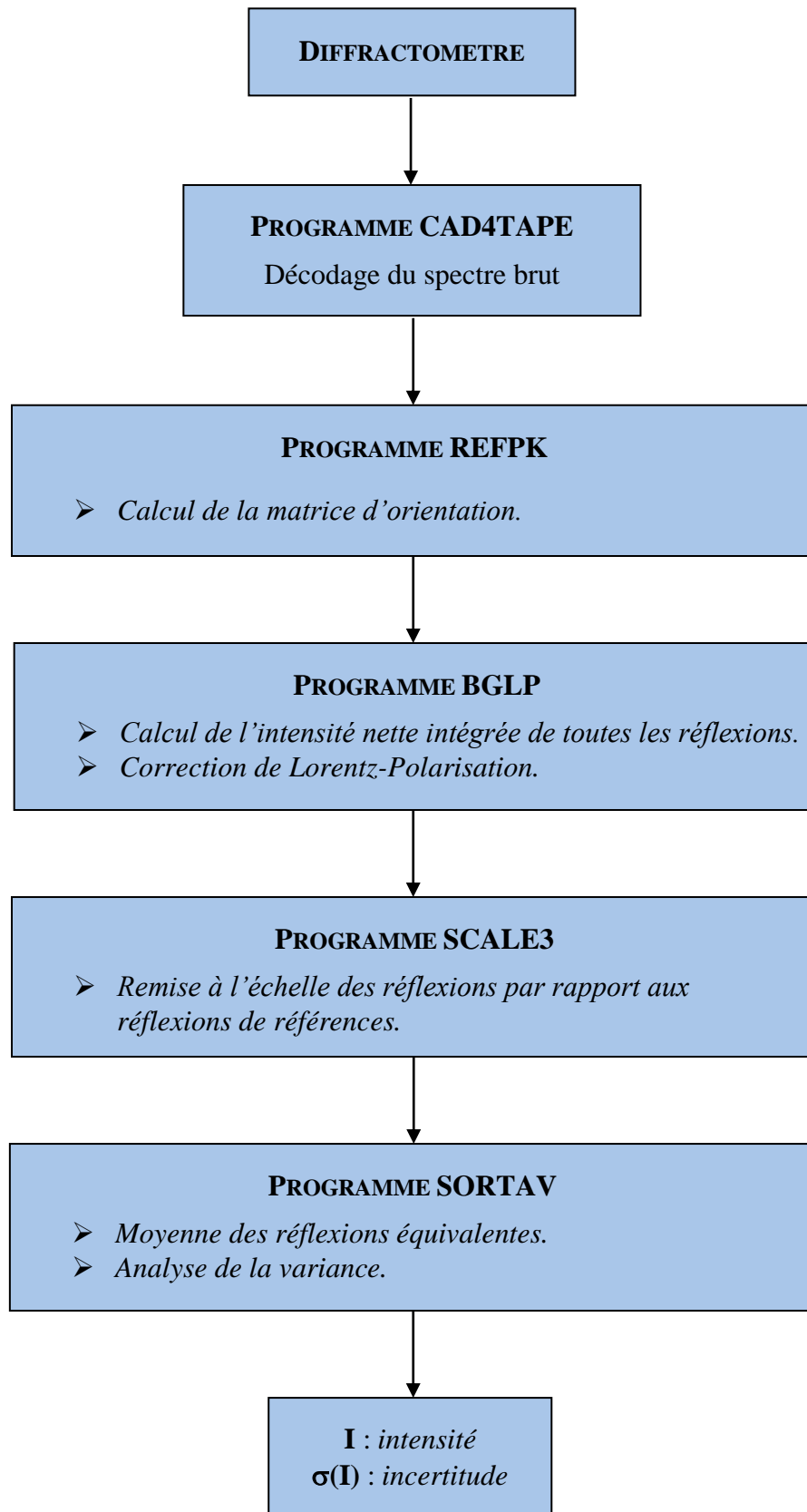
Connaissant les limites l_1 et l_2 du pic de Bragg, nous pouvons estimer le bruit de fond avec une bonne précision. L'expression de l'intensité intégrée, qui dépend aussi de ces limites, est donnée par :

$$I = I_{mes} - I_{bruit} = \sum_{i=1}^{96} (I_i - B_i) \quad \text{Ou encore : } I = \sum_{i=1}^{96} C_i I_i$$

$$\text{où, } C_i = \begin{cases} 1 & \text{si } l_1 < i < l_2 \\ \frac{mp}{96 - mp} & \text{sinon} \end{cases}$$

Les termes mp et $96 - mp$ sont respectivement le nombre de pas entre et hors les limites l_1 et l_2 (dans le cas d'un diffractomètre Nonius CAD4). Le rapport $\frac{mp}{96 - mp}$ donne une moyenne du bruit de fond sur la totalité du profil.

Le schéma 1 résume les différents programmes de Blessing utilisés pour le traitement de nos données.

**Schéma 1** : Formalisme de Blessing

II.1.5. Principes de résolution et affinement de structure

II.1.5.1. Résolution de structure

Résoudre ou déterminer une structure d'un cristal revient à rechercher de la densité électronique en tout point de la maille. Cependant, la densité électronique en tout point de coordonnées (x, y, z) peut se calculer à partir de synthèses de Fourier. En effet, la densité électronique du cristal est une fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier et les coefficients du développement sont les facteurs de structure: [12]

$$\rho(hkl) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)]$$

$$\rho(hkl) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \exp[\varphi(hkl) - i2\pi(hx + ky + lz)]$$

On sait que le facteur de structure d'un plan (hkl) est une grandeur complexe :

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

$$F_{hkl} = \sum_k f_k \exp(i2\pi(hx_k + ky_k + lz_k))$$

$$A_{hkl} = \sum_k f_k \cos 2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)$$

$$B_{hkl} = \sum_k f_k \sin 2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)$$

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

$$F = |F| \cdot \exp i\varphi$$

$$A = |F| \cdot \cos \varphi$$

$$B = |F| \cdot \sin \varphi \quad \text{et} \quad \text{tg } \varphi = \frac{B}{A}, \quad \varphi \text{ est la phase du facteur de structure F.}$$

$$\Rightarrow |F|^2 = A^2 + B^2$$

De nombreuses informations sont perdues au moment de l'enregistrement, qui ne décrit qu'une partie du facteur de structure. En effet, les facteurs de structure sont des nombres complexes représentés par un module et par une phase. Or les intensités observées ne fournissent aucune information sur les phases !

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

ne sont que partielles. En effet, la mesure des intensités $I(hkl)$ ne peut fournir que la valeur absolue $|F|$ du facteur de structure :

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2$$

$$\text{Et : } F = |F| \exp i\Phi \quad \text{car : } F \cdot F^* = |F| \cdot \exp i\Phi \cdot |F| \exp -i\Phi = |F|^2 \quad \text{quelque soit } \phi.$$

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

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

Pour tester la plausibilité de l'hypothèse de départ, vérifier s'il y a convergence et déterminer la limite de celle-ci, on utilise un coefficient qui mesure l'erreur relative moyenne sur l'ensemble des facteurs de structure appelé facteur de reliabilité :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i \left| |F_o|_i - k|F_c|_i \right|}{\sum_{i=1}^N \omega_i |F_o|_i}$$

Où ω_i est la pondération affectée à la réflexion i . En général cette pondération est inversement proportionnelle à l'erreur commise sur l'estimation de l'intensité de la réflexion i . Ce facteur exprime l'écart entre les facteurs de structure observés et calculés à partir des paramètres affinés.

Il a donc fallu élaborer des méthodes estimant un certain nombre de phases et calculer un modèle de structure approché de l'expérience, et que l'on affinaient par itérations successives. Avant l'avènement de toutes ces techniques, la détermination des structures et les études se limitaient pratiquement aux composés minéraux très simples et était impossible pour les cristallographes de travailler sur des molécules organiques.

Jusqu'à que Hauptman [13] a découvert les méthodes directes pour le calcul approximatif des phases appliquées aux molécules organiques, biologiques ou de clusters quand tous les atomes ont un pouvoir diffusant semblable. Dans le cas d'une structure centrosymétrique la phase est de 0 ou π , par contre pour les structures non centrosymétrique la phase des facteurs de structure peut prendre une valeur comprise entre 0 et 2π et son estimation reste approximative. [14]

Ces méthodes directes s'appuient essentiellement sur deux arguments : d'une part, les atomes vus aux rayons X dans les conditions habituelles de mesure sont des entités de densité électronique positive distinctes les unes des autres, d'autre part, le nombre de facteurs de structure issus de l'expérience est largement supérieur au nombre de paramètres à déterminer.

Elaborées conjointement avec les travaux d'autres chercheurs tels que David Sayre et Isabella Karle [15, 16], les méthodes directes ont été introduites dans des programmes de résolution de structures [17]. Elles ont ainsi permis la détermination des structures de plusieurs milliers de molécules.

Les méthodes directes, en amélioration constante [18, 19], permettent à la cristallographie d'être un outil majeur et de plus en plus précis pour les recherches menées en chimie, en physique et en biologie.

Calcul des phases par les méthodes directes

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

conduit à une recherche des méthodes analytiques pour la détermination des phases, qui sont indépendantes des propositions structurales et a initié le développement de probabilité de phase. [20, 21]

Facteur de structure normalisé

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

➤ *Méthode de la courbe K*

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

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

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

ε est un paramètre dépendant du groupe d'espace .

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

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

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

➤ *Méthode de Wilson*

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

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

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

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

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

➤ *Méthode de Debye*

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

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

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

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

II.1.5.2. affinement de structure

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

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

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

Il est possible, pour donner la précision à l'affinement structural de prendre comme pondération le rapport $\frac{1}{\sigma^2(F)}$.

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

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

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

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

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

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

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

Développons $\sum_1^N e_i^2$:

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

Par conséquent :

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

De la même façon pour y, z,

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

Pour chacune des variables on obtient une relation linéaire entre F_{hkl} et les écarts $\Delta x, \Delta y, \Delta z$, entre les positions calculées et les positions réelles. [22]

II.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio-ultracourtes. En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est très limité et s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

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

II.3. SPECTROSCOPIE RMN

La résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide est une technique très utilisée dans le domaine de caractérisation des matériaux vu les informations qu'elle peut fournir sur l'aspect structural. Les applications les plus importantes pour la chimie organique sont la RMN du proton et du carbone.

Les spectres ^1H RMN et ^{13}C RMN ont été effectués à l'aide d'un spectromètre Brüker Ac DPX-200(300MHz) dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) comme solvant en utilisant du tétraméthylsilane comme étalon de référence interne.

Références du chapitre II

1. R. H. Blessing. Data reduction and error analysis for accurate single crystal diffraction intensities. *Cryst. Rev.*1987; 1: 3-58
2. J-L. Martin, A. George, *Traité des matériaux. Caractérisation expérimentale des matériaux.* 1998, presses polytechniques et universitaires Romandes.
3. C. Giacovazzo, H.L. Monaco, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, , *Fundamentals of Crystallography.* 1992, IUCr.
4. J. de Meulenaer, H. Tompa. The absorption correction in crystal structure analysis, *Acta Cryst.* 1965 ; 19 : 1014-1018. doi: 10.1107/S0365110X65004802
5. W.R. Busing, H.A. Levy. High-speed computation of the absorption diffraction measurements, *Acta Cryst.* 1957; 10:180-182. doi: 10.1107/S0365110X57000584
6. P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich. Calculation of absorption corrections for camera and diffractometer data. *Acta Cryst.* 1965; 18: 1035-1038. doi: 10.1107/S0365110X65002487
7. A. J. C. Wilson, E. Prince. *International tables of crystallography, vol. III, second edition.* 1999, Kluwer Academic Publishers.
8. L. Azaroff, R. Kaplow, N. Weiss, A. J. C. Welson, R. Young. *X-ray diffraction.* 1974, (Mc Graw – Hill).
9. P. J. Becker, P. Coppens. Extinction within the limit of validity of the Darwin transfert equations. III. Non-spherical crystals and anisotropy of extinction. *Acta Cryst.*1975; A31: 417-425.
10. L. Alexander. Geometrical factors affecting the contours of X-ray spectrometer maxima. I. Factors causing asymmetry. *J. Appl. phys.* 1950 ; 21 : 126-136.
11. J. Ladell, N. Spielberg. Theory of the measurement of integrated intensities obtained with single-crystal counter diffractometers. *Acta Cryst.* 1966; 21: 103-118. doi: 10.1107/S0365110X66002391
12. J. J. Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie.* 2000, Dunod, Paris.
13. J. Karle, H. Hauptman. The phases and magnitudes of the structure factors. *Acta Cryst.* 1950; 3 : 181-187. doi: 10.1107/S0365110X50000446

-
- 14.** M. Souhassou, C. Lecomte, R. H. Blessing, A. Aubry, M. M. Rohmer, R. Wiest, M. Benard, M. Marraud. Electron distributions in peptides and related molecules. 1. An experimental and theoretical study of N-acetyl-L-tryptophan methylamide. *Acta Cryst.* 1991; B47: 253-266. doi: 10.1107/S0108768190010771
 - 15.** D. Sayre. The squaring method: a new method for phase determination. *Acta Cryst.* 1952; 5: 60-65. doi: 10.1107/S0365110X52000137
 - 16.** J. Karle, I. L. Karle. The symbolic addition procedure for phase determination for centrosymmetric and non-centrosymmetric crystals. *Acta Cryst.* 1966; 21: 849-859. doi: 10.1107/S0365110X66004079
 - 17.** G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson. On the application of phase relationships to complex structures II. Getting a good start. *Acta Cryst.* 1970 ; B26 : 274-285.
 - 18.** H. Hauptman, M. Fisher, H. Hancock, D. Norton. Phase determination for the Estriol structure. *Acta Cryst.* 1969; B25: 811-814.
 - 19.** R. Peschar, H. Schenk. Optimal symbolic phase determination. *Acta Cryst.* 1987; A43: 751-763. doi: 10.1107/S0108767387098568
 - 20.** M. F. C. Ladd, R. A. Palmer. *Structure determination by X-ray crystallography.* 1993, Plenum Press, New York.
 - 21.** J. D. Dunitz. *X-ray analysis and the Structure of Organic Molecules.* 2000, Verlag.
 - 22.** W. Clegg. *Crystal Structure Determination,* 1998, OCP.

Chapitre III

Méthodes de

Chimie Quantique

Au cours de ces dernières décennies, le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques. Ce développement important a permis à la chimie de s'enrichir de logiciels spécialisés dans la représentation des molécules. C'est dans ce contexte que la modélisation moléculaire est perçue comme moyen de calcul et d'approche de la structure et des diverses propriétés des molécules.

La modélisation d'un système consiste à établir un modèle mathématique décrivant ce système, afin de trouver une solution analytique permettant de prévoir son comportement. La modélisation à l'échelle atomique et moléculaire vise la compréhension et la prédiction du comportement de la matière. Elle peut ainsi éviter de lourds travaux expérimentaux.

Actuellement, les chercheurs qui appliquent la modélisation moléculaire se divisent en deux groupes. Ceux qui font des calculs relativement précis sur des molécules simples et ceux qui cherchent par des méthodes approximatives des conformations préférentielles de grosses molécules.

Les méthodes de calcul *ab initio*, semi empiriques et empiriques répondent plus au moins à ces deux types de préoccupation. Les deux premières méthodes sont issues de l'application des principes de la mécanique quantique. Elles tiennent compte des électrons des systèmes étudiés et de leurs mouvements, et reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger. La troisième catégorie appelée méthodes empiriques ne nécessitent pas la résolution de cette dernière équation. Elles reposent sur les principes de la mécanique classique.

III.1. Mécanique quantique.

La mécanique quantique décrit la matière comme un ensemble de noyaux atomiques autour desquels gravitent des électrons, eux-mêmes décrits explicitement par leur probabilité de présence en un point et représentés par des fonctions d'onde.

En d'autres termes, elle permet de déterminer l'état électronique d'un système d'atomes ainsi que l'ensemble de ses propriétés observables en appliquant les lois de la mécanique ondulatoire aux électrons.

Les bases du calcul quantique ont été posées par Heisenberg, puis finalisées par Schrödinger et sa fameuse équation. [1]

III.2. Equation de Schrödinger.

En se basant sur les travaux de De-Broglie, Schrödinger proposait une équation servant à trouver la fonction d'onde associée à un système. L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions décrit par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$ est déterminée par l'équation suivante :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)}{\partial t} \quad \text{Équation III.1}$$

Cette équation est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec H l'hamiltonien du système. Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné. Pour un atome, ou une molécule isolée, lorsqu'il n'y a pas de champs externes variables en fonction du temps, les forces gravitationnelles sont faibles et négligeables, et les interactions entre les électrons et les spins nucléaires ne sont pas prise en considération, les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$, peuvent s'écrire sous la forme:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) e^{-iEt/\hbar} \quad \text{Équation III.2}$$

Où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{Équation III.3}$$

Qui n'est autre que l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien H .

Les fonctions Ψ_i solutions de l'Equation (III.3) sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état Ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système.

L'expression de l'hamiltonien non relativiste du système de N noyaux et n électrons est donné par:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k \nabla_k^2 - \sum_k \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k \neq l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$$

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad \text{Équation III.4}$$

m_e et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron, M_A est la masse du noyau A , r_{kA} est la distance séparant le $k^{\text{ième}}$ électron du $A^{\text{ième}}$ noyau, r_{kl} est la distance séparant le $k^{\text{ième}}$ électron du $l^{\text{ième}}$ électron, R_{AB} est la distance séparant les noyaux A et B dont les charges sont respectivement Z_A et Z_B .

$$\nabla_k^2 \text{ est le Laplacien du } k^{\text{ième}} \text{ électron: } \nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad \text{Équation III.5}$$

h est la constante de Planck; \hbar est donné par : $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi\epsilon_0 = 1.11265 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$;

Les cinq termes de l'équation III.4 peuvent être interprétés comme suit:

1. énergie cinétique des électrons,
 2. énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux,
 3. énergie de répulsion électrostatique entre électrons,
 4. énergie cinétique des noyaux,
- Et finalement ;
5. énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

III.3. Les approximations fondamentales.

III.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer.

Born et Oppenheimer [2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation III.3. L'approche de BO est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser:

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r) \cdot \Phi(R) \quad \text{Équation III.6}$$

Où $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux; $\Psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre; $\Phi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux dans le champ moyen des électrons; r et R symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement.

La fonction d'onde électronique ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

$$\begin{aligned} H\Psi_R(\vec{r})\Phi(\vec{R}) = & -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \Phi(\vec{r}) + V_{ne} \Psi_R(\vec{r})\Phi(\vec{r}) + V_{ee} \Psi_R(\vec{r})\Phi(\vec{r}) \quad \text{Équation III.7} \\ & - \sum_{\nu} \frac{1}{2M_{\nu}} \frac{\partial^2 \Phi(\vec{R})}{\partial \vec{R}^2} \Psi_R(\vec{r}) - \sum_{\nu} \frac{1}{2M_{\nu}} \left(2 \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}} \frac{\partial \Phi(\vec{R})}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}^2} \Phi(\vec{r}) \right) + V_{nn} \Psi_R(\vec{r})\Phi(\vec{r}) \end{aligned}$$

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante. Ainsi, si l'on remplace $\Psi(r, R)$ par $\Psi_R(r)\Phi(R)$ dans l'équation de Schrödinger (Equation III.3), on obtient:

$$\begin{aligned} H\Psi_R(\vec{r})\Phi(\vec{R}) = & (T + V_{ne} + V_{ee})\Psi_R(\vec{r}) + (T_{nn} + V_{nn})\Phi(\vec{R}) \\ = & (E^e + T_{nn} + V_{nn})\Phi(\vec{R}) = E\Phi(\vec{R}) \quad \text{Équation III.8} \end{aligned}$$

Et moyennant certaines approximations:

$$H^e \Psi_R(\vec{r}) = E_R^e \Psi_R(\vec{r}) \quad \text{Équation III.9}$$

Avec

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{1}{r_{kl}} \quad \text{Équation III.10}$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron. Cet hamiltonien ne prend donc pas en considération les interactions entre les électrons et des champs extérieurs au système ou entre les électrons et les spins nucléaires.

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

III.3.2. L'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 ici par commodité), Ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$.

L'approximation orbitale, introduite par Hartree [3], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ en un produit de $2n$ fonctions monoélectroniques, de sorte que :

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad \text{Équation III.11}$$

Où l'indice i désigne l'orbitale 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 une 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 introduite, et celle-ci prendra les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. 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 spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction est ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\Phi(r, s) = \chi(r)\eta(s) \quad \text{Équation III.12}$$

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'écrit donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \cdot \dots \cdot \Phi_{2n}(2n). \quad \text{Équation III.13}$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore suffisante pour décrire un système polyélectronique, car elle ne prend en compte ni l'indiscernabilité entre les électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [4]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $1/2$), la fonction d'onde totale du système doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, k, \dots, 2n) = -\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, i, \dots, 2n) \quad \text{Équation III.14}$$

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 Fock 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 [5,6]; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater »:

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(X_1) & \Phi_2(X_2) & \dots & \Phi_{2n}(X_{2n}) \\ \Phi_1(X_2) & \Phi_2(X_2) & \dots & \Phi_{2n}(X_{2n}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(X_{2n}) & \Phi_2(X_{2n}) & \dots & \Phi_{2n}(X_{2n}) \end{vmatrix} \quad \text{Équation III.15}$$

Les variables x_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ est le facteur de normalisation, les spin orbitales $\Phi_i(\chi_j)$ sont orthonormées; $2n$ étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminantale de la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons puisque 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 III.15 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.

III.4. La méthode de Hartree-Fock.

A partir de l'Hamiltonien électronique, donné par l'équation (III.10) et de la forme de la fonction d'onde équation (III.15), on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock [7]. Si on se limite à des systèmes à couches fermées (« closed shells »), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree-Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales Φ . La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales ou nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité "aufbau").

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i\Phi_i(1) \quad \text{Équation III.16}$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock donné par

$$F_i = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \quad \text{Équation III.17}$$

Dans l'équation (III.17) le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad \text{Équation III.18}$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron-noyaux.

Le terme J_j est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_j = \int \Phi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad \text{Équation III.19}$$

Ou K_j qui est l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante

$$K_j = \int \Phi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(2) d\tau_{12} \quad \text{Équation III.20}$$

L'intégrale de Coulomb a un analogue classique alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. L'énergie électronique totale est obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupées, et s'écrit dans l'hypothèse de couches fermées.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{Équation III.21}$$

Ou

$$I_j = \int \Phi_j(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right) \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad \text{Équation III.22}$$

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) d\tau_{12}$$

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2) \Phi_j(1) d\tau_{12}$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales Φ_i et Φ_j . Ce qui veut dire que pour déterminer $F_i(1)$ dans l'équation (III.17) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales Φ_j . Pour résoudre les équations de Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock et l'équation (III.16) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales.

Cette procédure est la méthode de champ auto cohérent (SCF = Self Consistent Field) [8] car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies monoélectroniques ϵ_i associées aux fonctions propres, les spin-orbitales.

III.5. L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

Nous avons vu que les orbitales moléculaires optimales s'obtiennent en résolvant un ensemble d'équations différentielles non linéaires. Si l'on désire obtenir des spin-orbitales moléculaires sous une forme analytique, on doit se résigner à résoudre de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'approximation LCAO proposée par Mulliken [9] consiste à construire un jeu limité d'orbitales (OA) χ_μ qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires φ_i (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [10]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

Si l'on considère un ensemble de m orbitales atomiques χ_m servant de base au développement des n orbitales moléculaires $\varphi_i(r)$ d'un système à couches fermées comportant

2n électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad \text{Équation III.23}$$

Les $C_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. En toute rigueur le développement devrait être infini. Dans la pratique, il est clairement impossible de construire une base infinie d'orbitales χ . Les OA sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale. Il faut encore remarquer que malgré le terme « orbitales atomiques », celles-ci ne sont pas toujours les orbitales auto-cohérentes de l'atome isolé. Par cette méthode, les orbitales i sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule et pour cette raison elles s'appelleront « orbitales moléculaires ». La terminologie généralement admise pour désigner des orbitales moléculaires (OM) obtenues par l'optimisation des coefficients des fonctions de base atomiques qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) est LCAO-MO. Les orbitales moléculaires doivent, en outre, respecter les conditions de normalisation et d'orthogonalité mutuelle que l'on écrit :

$$N_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m C_{\mu i} C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad \text{Équation III.24}$$

Où δ_{ij} est le symbole de Kronecker et $S_{\mu\nu}$ est communément appelée intégrale de recouvrement des orbitales χ_{μ} et χ_{ν} et s'écrit :

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(\mathbf{1}) \cdot \chi_{\nu}(\mathbf{1}) \cdot dV_1 \quad \text{Équation III.25}$$

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothan.

$$\sum_{\nu} [F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}] \cdot C_{\nu i} = 0 \quad \text{Équation III.26}$$

$i = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales moléculaires, et $\mu = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales atomiques. On aura les termes suivants :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad \text{Équation III.27}$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \cdot h(1) \cdot \chi_{\nu}(1) \cdot dV_1 \quad \text{Équation III.28}$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\rho} P_{\lambda\rho} \left[\iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\rho}(2) - \frac{1}{2} \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\lambda}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\nu}(2) \chi_{\rho}(2) \right] \cdot dV_1 dV_2$$

et $P_{\lambda\rho} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i} \cdot C_{\rho i}$ est la matrice de population pour ce système à couches fermées. On l'appelle aussi matrice de densité.

Le choix de la base constituée par les orbitales atomiques χ_{μ} est fondamental, car il joue un rôle important, tant sur la précision des résultats, que sur les temps de calculs nécessaires pour les obtenir.

Explicitement ce système d'équations s'écrit :

$$\begin{aligned} (F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11}) \cdot c_{1i} + (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12}) \cdot c_{2i} + \dots + (F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m}) \cdot c_{mi} &= 0 \\ (F_{21} - \varepsilon_i \cdot S_{21}) \cdot c_{1i} + (F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22}) \cdot c_{2i} + \dots + (F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m}) \cdot c_{mi} &= 0 \\ (F_{31} - \varepsilon_i \cdot S_{31}) \cdot c_{1i} + (F_{32} - \varepsilon_i \cdot S_{32}) \cdot c_{2i} + \dots + (F_{3m} - \varepsilon_i \cdot S_{3m}) \cdot c_{mi} &= 0 \\ \dots & \\ (F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1}) \cdot c_{1i} + (F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2}) \cdot c_{2i} + \dots + (F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm}) \cdot c_{mi} &= 0 \end{aligned}$$

La résolution de ce système d'équations passe par l'annulation d'un déterminant construit sur les m équations à m+1 inconnues (les coefficients $C_{\mu i}$ et ε_i relatifs), ce qui conduit à l'équation séculaire du système étudié.

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_i \cdot S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{Équation III.29}$$

Sa résolution consiste alors à développer ce déterminant et à en trouver les racines (les ε_i) qui l'annulent. Chaque racine sera ensuite injectée à tour de rôle dans les équations de Hartree-Fock-Roothaan afin d'en obtenir les coefficients $C_{\mu i}$.

Le système n'est linéaire qu'en apparence car les éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ sont quadratiques dans les $C_{\mu i}$. Toutefois, pour pouvoir le résoudre on suppose qu'il est linéaire et on travaille de façon auto-cohérente. On remarque aussi que contrairement aux équations intégral-différentielles de Hartree-Fock, le système d'équations (12) est un système d'équations algébriques. qui peut aussi s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$FC = SCE \quad \text{Équation III.30}$$

par transformation orthogonale ces équations deviennent

$$F^t C^t = C^t E^t \quad \text{Équation III.31}$$

Ce qui n'est rien d'autre qu'une équation aux valeurs propres et vecteurs propres, facilement résoluble par les ordinateurs. C est une matrice carrée des coefficients du développement et E est le vecteur des énergies des orbitales.

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mm} \end{bmatrix} \quad \text{Équation III.32}$$

- Les lignes représentent les orbitales atomiques.
- les colonnes représentent les orbitales moléculaires.

La résolution itérative des équations de Roothaan peut se faire à plusieurs niveaux :

- Soit en calculant rigoureusement l'ensemble $H_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}$ et $G_{\mu\nu}$ par des méthodes numériques appropriées on a dans ce cas une méthode dite ab initio.
- Soit en négligeant un certain nombre d'intégrales, et en paramétrant les intégrales restantes en faisant appel à des données expérimentales. De telles méthodes sont dites semi-empiriques.

III.6. Les fonctions de base.

Les méthodes ab initio permettent d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger sans paramètre de lissage ou de données expérimentales.

Cependant, une des approximations inhérentes à ces méthodes consiste en l'introduction d'un ensemble de fonctions de base.

Les orbitales moléculaires Hartree-Fock sont définies d'après l'approximation LCAO par l'équation (III.23) comme des combinaisons linéaires de fonctions monoélectroniques prédéfinies. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs.

Les types de fonctions de base (également nommées orbitales atomiques) les plus utilisées pour le calcul de structure électronique sont:

- Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais *Slater Type Orbitals* [11].
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais *Gaussian Type Orbitals* [12].

Les orbitales de type Slater, en coordonnées sphériques, sont de la forme :

$$\Psi_{nlm} = N_n r^{n^*-1} \exp(-\zeta r) Y_M(\theta, \phi) \quad \text{Équation III.33}$$

Où N_n est le facteur de normalisation et ζ est l'exponentielle orbitale (exposant de Slater). $Y_M(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques.

Les fonctions de types Slater (STOs) [11] présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires ab initio. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO.

Les programmes ab initio de chimie quantique (Gaussian par exemple), utilisent les fonctions gaussiennes (GTOs) proposées par Boys [12].

$$g(a, \vec{r}) = c X^n y^l z^m \exp(-ar^2) \quad \text{Équation III.34}$$

Dans cette équation, a est une constante déterminant la taille de la fonction. La somme $(n+l+m)$ définit le type de l'orbitale atomique.

A partir de là, les bases dites de Pople [13,14] sont de type Split Valence et définies par :

- ✓ n-ijG pour les bases DZ (pour la valence).
- ✓ n-ijkG pour les bases TZ (pour la valence).

L'ajout de fonctions de polarisation permettra d'accroître la qualité des résultats; ces fonctions décrivant la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

III.7. Théorie de la fonctionnelle densité.

Les méthodes de calcul de la structure électronique des molécules et des solides de cette théorie reposent sur une approche assez différente du type Hartee-Fock (SCF). La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrit un système en considérant la densité électronique $\rho(r)$ comme variable de base. Cela ramène le problème à n électrons, dans l'espace de dimension 3, au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde Ψ . La densité d'un système à n électrons associée à une fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ s'écrit :

$$\rho(r) = \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_1, r_2, \dots, r_n \quad \text{Équation III.36}$$

Où ρ est normée à n . Le fondement des méthodes de DFT se trouve dans deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [15]. Le premier théorème démontre l'existence d'une seule densité ρ associé à un potentiel externe et le deuxième théorème stipule que le principe variationnel peut être étendu à la densité ρ .

Théorème 1 : Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe V ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point $\rho(r)$.

Théorème 2 : L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle $E[\rho]$:

$$E = \min_{\rho(r)} E[\rho(r)] \quad \text{Équation III.37}$$

Ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental non dégénéré. Sans tenir compte du spin, la fonctionnelle énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r)V(r)dr \quad \text{Équation III.38}$$

Où le potentiel externe V est le potentiel créé par les noyaux, $T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique et $V_{ee}[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent l'existence de la fonctionnelle $E[\rho]$ mais n'en donnent pas une forme analytique.

Le problème se ramène à la recherche d'une expression approchée. La contribution cinétique T_0 d'un système d'électrons sans interaction et la contribution coulombienne d'un système classique interviennent dans l'expression de la fonctionnelle $E[\rho]$:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + \int \rho(r)V(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad \text{Équation III.39}$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est une fonctionnelle d'échange-corrélation qui intègre les effets d'échange et de corrélation, et également les contributions cinétiques liées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad \text{Équation III.40}$$

L'application du principe variationnel avec le multiplicateur de Lagrange λ donne :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(r)} + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \lambda \quad \text{Équation III.41}$$

La méthode de Kohn et Sham [16] va permettre de résoudre cette équation. L'équation régissant un système d'électrons sans interaction dans un potentiel externe $V^*(r)$ est la suivante :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(r)} + V^*(r) = \lambda \quad \text{Équation III.42}$$

En comparant les deux équations précédentes :

$$V^*(r) = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \text{Équation III.43}$$

La solution de (III.42) est connue et correspond à la densité calculée avec les orbitales déterminées par l'équation suivante :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V^*(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad \text{Équation III.44}$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(r)|^2 \quad \text{Équation III.45}$$

L'équation (III.41) est résolue en remplaçant le système d'électrons en interaction par un système fictif d'électrons sans interaction évoluant dans un potentiel externe effectif $V^*(r)$. Les équations auto-cohérentes obtenues ont une forme qui rappelle celles de Hartree-Fock. Elles en diffèrent cependant par le fait qu'elles font intervenir la densité électronique totale du système dans les termes d'interaction entre électrons. Les ϕ_i (orbitales de Kohn-Sham) et les ε_i contribuent à déterminer la densité $\rho(r)$.

Il est nécessaire de connaître l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[r]$ pour effectuer des calculs DFT. Cette énergie peut être décomposée comme suit en faisant apparaître des termes d'énergie d'échange et d'énergie de corrélation : $E_{xc}[\rho] = E_x^{HF}[\rho] + E_c[\rho]$

Les différents types de fonctionnelles sont connus dans la littérature et de nouveaux développements sont en cours.

Les principales fonctionnelles de la DFT reposent sur les approximations suivantes:

- **LDA** (Local Density Approximation).
- **GGA** (Generalized Gradient Approximation).

III.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA).

Pour ces fonctionnelles, on considère que la contribution à l'énergie ne dépend que de la densité locale en ce point :

$$E_{XC}^{LDA} = E_x^{gazuniforme} + E_c^{locale} \quad \text{Équation III.46}$$

L'énergie d'échange est celle d'un gaz uniforme d'électrons proposée par Dirac [17] et l'énergie d'échange est une fonction de $\rho^{1/3}$.

L'énergie de corrélation ne dépend que de la densité locale. La fonctionnelle de corrélation la plus connue est la fonctionnelle VWN (Vosko, Wilk et Nusair) [18].

La fonctionnelle LDA donne de bons résultats pour les géométries, toutefois les distances des liaisons impliquées dans des liaisons hydrogènes sont généralement trop courtes. Il se peut que, dans certains cas, que la fonctionnelle LDA donne un état de transition comme un minimum. De plus, au contraire de la méthode Hartree-Fock, la LDA surestime les énergies de liaison, par contre, les fréquences de vibrations sont généralement assez bonnes [19].

III.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).

Ces fonctionnelles dépendent à la fois de la densité et du gradient de la densité.

La fonctionnelle la plus connue pour l'échange est celle de Becke : Be88 [20]. Pour la corrélation, deux fonctionnelles très utilisées sont la fonctionnelle LYP [21] de Lee, Yang et Parr et la fonctionnelle PW91 [22] de Perdew et Wang.

La fonctionnelle GGA permet d'obtenir des géométries et des énergies de liaison plus correctes que la fonctionnelle LDA mais elle n'améliore pas le calcul des fréquences de vibration par rapport à la fonctionnelle LDA. En revanche, les barrières des surfaces d'énergie potentielle sont souvent sous-estimées [19].

III.7.3. Les fonctionnelles hybrides.

Dans les cas où ρ est très inhomogène, la nécessité de considérer l'échange exact (Hartree-Fock) E_x^{HF} est requis. C'est l'idée des fonctionnelles hybrides et c'est là où un degré de précision est atteint en combinant des fonctionnelles d'échange et de corrélation de la GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie HF. La fonctionnelle hybride la plus populaire est, B3LYP, [23] utilise la fonctionnelle d'échange E_x^{B88} de Becke apparue en 1988 et la fonctionnelle de corrélation E_c^{LYP} de Lee, Yang et Parr utilisées toutes les deux comme corrections du gradient de la fonctionnelle d'échange et de corrélation LDA. Dans cette fonctionnelle B3LYP le nombre de paramètres impliqués est mentionné, B3LYP signifie Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr, et est décrite comme :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad \text{Équation III.47}$$

avec : $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$, $a_c = 0,81$

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

Bien que de nombreuses fonctionnelles sont actuellement disponibles et peuvent fournir des résultats très précis, comme la fonctionnelle PBE0 (PBE1PBE) [24] proposée par Adamo et Barone. Cette fonctionnelle ne contient aucun paramètre ajustable, elle a été testée sur un jeu de molécules de référence ainsi que pour des molécules faisant intervenir des métaux.

$$E_{XC}^{PBE} = E_{XC}^{GGA} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad \text{Équation III.48}$$

E_x^{PBE} C'est l'échange de la fonctionnelle PBE développé par Perdew, Burke et Ernzerhof [25]

$$E_x^{PBE} = \frac{bx^2}{1+ax^2} \quad \text{Équation III.49}$$

et : $a = 0,00449$ $b = 0,00336$

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

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

Les méthodes DFT ne sont pas considérées comme des méthodes ab initio pures, car la plupart des fonctionnelles contiennent des paramètres empiriques ; cependant on rencontre aussi des fonctionnelles purement théoriques [24, 26, 27].

III.8. Les Orbitales naturelles de liaison (NBO)

L'idée originale de la NBO est de proposer un découpage de la densité électronique d'un système moléculaire pour décrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis. Ainsi la densité est décrite sur et entre les atomes avec des doublets non-liants (LP), des doublets de cœur (CR), des doublets de liaison (BD) résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons dans des orbitales hybrides. En effet, la diagonalisation de la matrice densité d'ordre un conduit à l'obtention des orbitales naturelles qui sont les fonctions propres de cette matrice. Les valeurs propres représentent donc les occupations fractionnaires des orbitales naturelles. Cette approche permet de calculer correctement les diverses propriétés monoélectroniques. [28]

Inspiré par cette approche, Weinhold [29] a proposé l'analyse NBO dont la procédure se déroule en trois étapes. La première étape consiste à diagonaliser la matrice densité d'ordre un en blocs monocentriques atomiques sans diagonaliser la matrice dans son entier (orbitales atomiques naturelles NAO). La seconde étape du processus NBO consiste à orthogonaliser les orbitales NAO. La dernière étape est une recherche d'orbitales naturelles hybrides, processus qui diagonalise des blocs bicentriques ou tricentriques d'orbitales naturelles orthogonalisées. Cette analyse est cohérente en général avec les structures de Lewis, car la troisième étape commence par sélectionner les blocs monocentriques avec une occupation $\geq 1,90$, ce qui correspond aux orbitales monocentriques de cœur ou de valences (paires libres et liaisons). Les autres orbitales sont ensuite orthogonalisées par blocs bicentriques.

Une analyse perturbative des interactions "donneur-accepteur", appelée "analyse perturbative au second-ordre" est effectuée 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 :

$$E_2 = \Delta E_{ij} = q_i \frac{(F(i,j))^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad \text{Équation III.50}$$

Références du Chapitre III

1. Schrödinger. E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.* 1926;79: 361. Doi: 10.1002/andp.19263840404.
2. Born M, Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* 1927; 84: 457-484. Doi: 10.1002/andp.19273892002.
3. Hartree DR. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Proc. Cambridge Philos.* 1928; 24(1): 89-110. Doi:10.1017/S0305004100011919.
4. Pauli W. The Connection Between Spin and Statistics. *Phys. Rev.*1940; 58: 716-722. Doi: 10.1103/PhysRev.58.716.
5. Slater JC. Cohesion in Monovalent Metals. *Phys. Rev.* 1930; 35: 509-529. Doi: 10.1103/PhysRev.35.509.
6. Slater JC. Statistical Exchange-Correlation in the Self-Consistent Field. *Adv. Quantum Chem.* 1972; 6: 1-29. Doi: 10.1016/S0065-3276(08)60541-9.
7. Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Phys.* 1930; 61 (1): 126-148. Doi: 10.1007/BF01340294
8. Slater JC. *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, Quantum Theory of Molecular and Solids*, Vol. 4. McGraw-Hill, New York, 1974.
9. Mulliken RS. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. *J. Chem. Phys.* 1955; 23: 1833-1840.
10. Roothaan CCJ. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* 1951; 23: 69-89. Doi: 10.1103/RevModPhys.23.69.
11. Slater JC. Atomic Shielding Constants. *Phys. Rev.* 1930; 36: 57-64. Doi: 10.1103/PhysRev.36.57
12. Boys SF. Electronic wavefunctions. I. A general method of calculation for stationary states of any molecular system. *Proc. Roy. Soc. (London)*. 1950; A200: 542-554.
13. Ditchfield R, Hehre WJ, Pople JA. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 9. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*1971; 54: 724.
14. Hehre WJ, Ditchfield R, Pople JA. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 12. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic-molecules. *J. Chem. Phys.*1972; 56: 2257.

-
15. Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*,1964; 136: B864-B871.
 16. Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 1965; 140: A1133–A1138.
 17. Dirac PA. Exchange phenomena in the Thomas atom. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1930; 26, 376-385.
 18. Vosko, S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Can. J. Phys.* 1980; 58 : 1200-1211.
 19. Chermette H. Density functional theory: A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 1998; 699: 178-180. Doi: 10.1016/S0010-8545(98)00179-9.
 20. Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Phys. Rev. A.* 1988; 38 :3098-3100.
 21. Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988; 37: 785-789. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
 22. Perdew JP. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B.*1986; 33: 8822-8824.
 23. Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993; 98: 5648-5652. doi: 10.1063/1.464913
 24. Adamo C, Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* 1999; 110 :6158-6169.
 25. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Errata: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1997; 78: 1396-1396. doi: 10.1103/PhysRevLett.78.1396.
 26. Adamo C, Barone V. Toward reliable adiabatic connection models free from adjustable parameters. *Chem. Phys. Lett.* 1997; 274: 242-250.
 27. Adamo C, Barone V. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models. *J. Chem. Phys.* 1998 ; 108 : 664-675.
 28. Marzouk A. Étude de la réduction de N₂O par le mono- et dimère de titane à l'échelle moléculaire : Étude combinée expérimentale par la technique d'isolation en matrice de néon – FTIR et la chimie quantique. Thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, 2014.

29. Weinhold F, Carpenter JE. In *The Structure of Small Molecules and Ions* ; R.Naaman and Z.Vager, Eds. ; Springer US, 1989: 227.

Chapitre IV

Détermination de la structure par méthodes expérimentales de caractérisation

IV. 1. Présentation du composé (2Z, 5Z) -3-N (4- méthoxyphényl) -2-N'(4-méthoxyphénylimino) -5- (E) -3- (2-nitrophényl) allylidène) thiazolidin-4-one (MNTZ) :

Le composé étudié MNTZ est un cristal de couleur jaune (Figure IV.1.), sa formule brute est $C_{26}H_{21}N_3O_5S$. Ce composé est un dérivé des thiazolidinones et a été synthétisé au niveau du Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) à l'université d'Oran.



Figure IV.1. Le composé cristallin MNTZ.

IV. 2. Synthèse du MNTZ

La synthèse du composé MNTZ a été effectuée comme indiqué ci-dessous dans la Fig. IV.2.

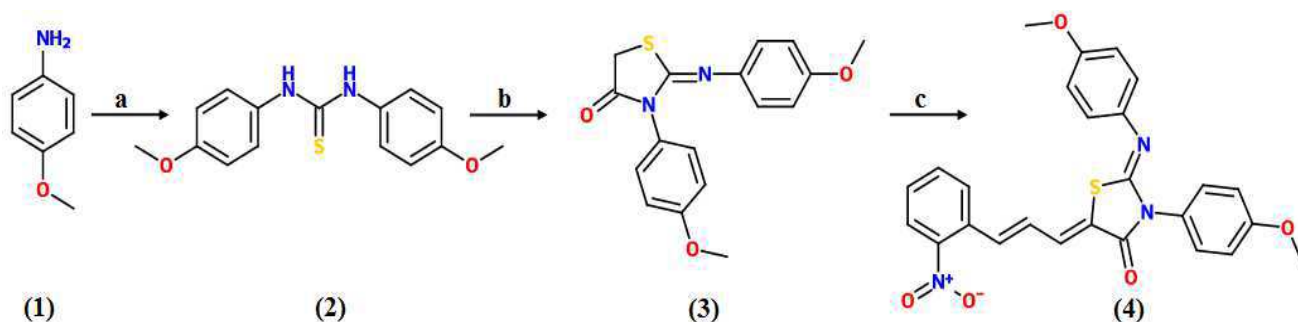


Figure IV.2. Synthèse de la molécule MNTZ.

Réactifs et conditions:

(a) CS_2 , EtOH, $73^\circ C$.

(b) $CH_2BrCOOC_2H_5$, EtOH, CH_3COONa $75^\circ C$.

(c) $NO_2C_6H_4C_2H_2CHO$; CH_3COOH ; CH_3COONa , $92^\circ C$.

IV.2.1. Synthèse de 1,3-bis(4-méthoxyphényl)thiourea (thiourée) (2):

La thiourée est obtenue par la condensation du 4-méthoxy aniline ou 4-méthoxybenzenamine (1) et le disulfure de carbone CS₂ dans l'éthanol selon la réaction de Hantzsch.[1]

IV.2.2. Synthèse de 3-N (4-méthoxyphényl) -2-N'(4-méthoxyphénylimino) -thiazolidin-4-one (Imino thiazolidinone) (3):

L'imino thiazolidinone (3) est préparée par la condensation de la thiourée (2) et la bromo acétate d'éthyle en milieu basique dans l'éthanol absolu. Après trois heures de réaction, le précipité obtenu a été filtré, recristallisé dans l'éthanol et séché pour donner 3-N (4-méthoxyphényl) -2-N '(4-méthoxyphénylimino) -thiazolidin-4-one (3) sous forme de cristaux blancs.

IV.2.3. Synthèse de (2Z, 5Z) -3- N- (4-méthoxyphényl) -2- N'- (4-méthoxyphénylimino) -5- ((E) -3- (2-nitrophényl) allylidène) thiazolidin-4-one (4):

Le composé (2Z, 5Z) -3-N (4- méthoxyphényl) -2-N '(4- méthoxyphénylimino) -5- (E) -3- (2-nitrophényl) allylidène) thiazolidin-4-one (4) est préparé à partir de la condensation de l'imino thiazolidinone (3) et l'aldéhyde NO₂C₆H₄C₂H₂CHO dans l'acide acétique, en présence d'une base faible (CH₃COONa). Le mélange est porté au reflux pendant 24 heures. Le produit obtenu sous forme de poudre jaune est purifié par recristallisation dans l'éthanol.

IV.3. Caractérisation structurale

La structure de la molécule MNTZ synthétisée est mise en évidence par la spectroscopie IR, RMN-¹H et RMN-¹³C.

IV.3.1. Spectroscopie infrarouge (IR) :

Le composé synthétisé (MNTZ) présente en infrarouge des bandes principales caractéristiques à 2951, 1712, 1654, 1510, 1374 et 591 cm⁻¹. La bande de vibration remarquée à 2951 cm⁻¹ correspond à l'élongation C-H, la fréquence de vibration notée à 1712 cm⁻¹ caractérise le groupement carbonyle (C=O), la bande de vibration d'élongation située à 1654 cm⁻¹ est attribuée à la fonction imine (C=N) et les fréquences de vibrations mesurées à 1510, 1374 et 591 cm⁻¹ sont attribuées à la double liaison C=C, la liaison simples C-N et la liaison simple C-S, respectivement. Ces valeurs sont en accord avec celles données dans des composés similaires. [2-5]

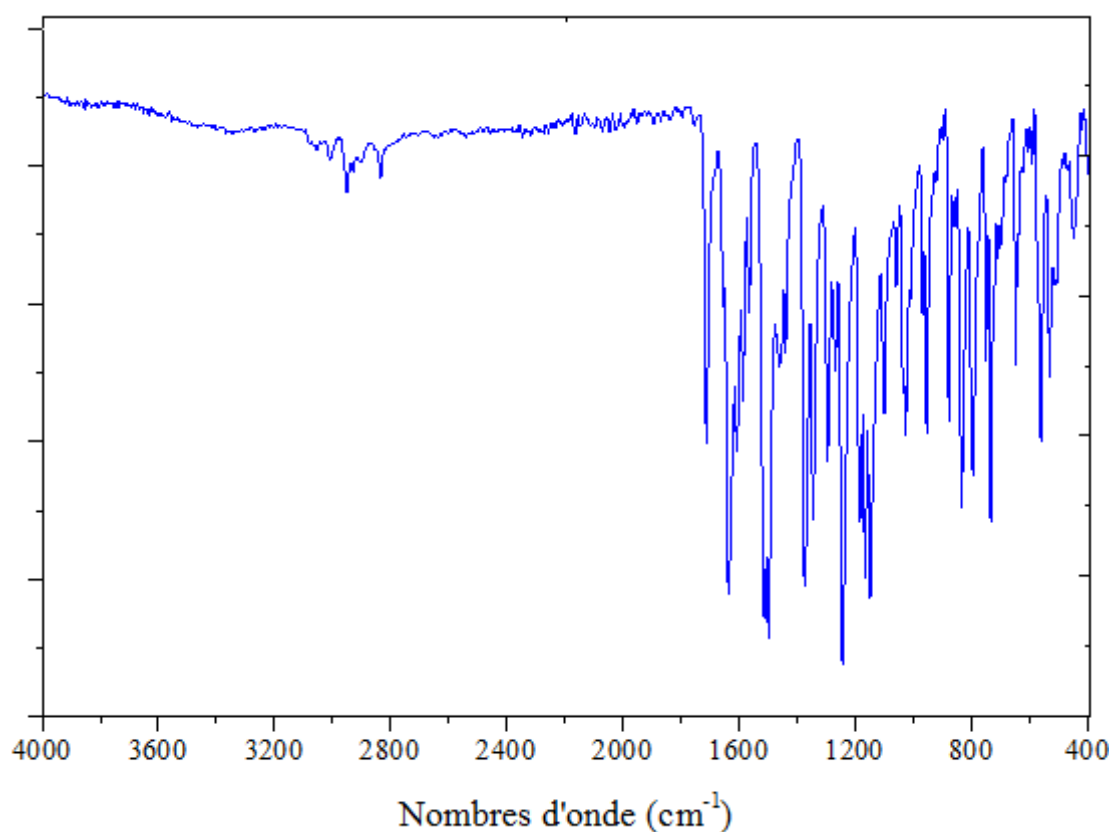


Figure. IV.3. Spectre FT-IR de la molécule étudiée

IV.3.2. Spectroscopie de Résonance magnétique nucléaire (RMN)

IV.3.2.1. Spectroscopie RMN du proton (RMN ^1H)

Les résultats de la spectroscopie RMN ^1H obtenus pour la molécule MNTZ sont cités ci-après et le spectre expérimental est représenté sur la figure IV.4.

RMN ^1H , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) J (Hz)

3.81 (s, 3H, CH_3), 3.85 (s, 3H, CH_3), 6.71 (dd, 1H, $J = 15.0$ Hz, $J = 11.55$ Hz, CH), 6.90 (s, 4H, Ar-H), 7.04 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, Ar-H), 7.35 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, Ar-H), 7.43-7.67 (m, 5H, Ar-H), 8.0 (d, 1H, $J = 8.72$ Hz, CH).

Les résultats de la spectroscopie RMN ^1H obtenus pour la molécule MNTZ fournissent huit déplacements chimiques différents. Les deux déplacements chimiques situés à 3,81 ppm (s, 3H) et 3,85 ppm apparaissent chacun sous forme d'un singulet et ils sont attribués aux protons des groupements méthoxy (O-CH_3). Celui qui apparaît à 6,71 ppm sous forme d'un doublet dédoublé (dd, 1H), désigne le proton H8 du fragment allylidène. Les protons des cycles aromatiques et les deux protons du fragment allylidène (H7 et H9) résonnent dans l'intervalle 6,90-7,67 ppm, alors que le proton du cycle aromatique (C1-C6) le plus proche du groupement nitro résonne sous forme doublet à 8,0 ppm.

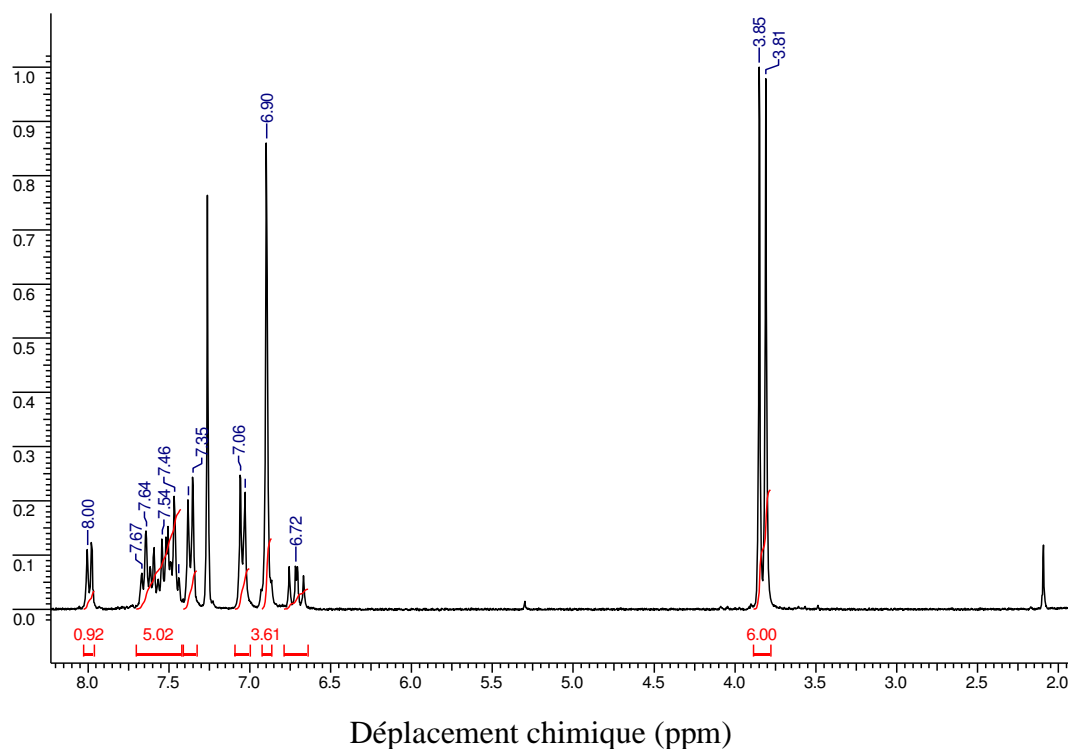


Figure IV.4. Spectre RMN ^1H de la molécule MNTZ

IV.3.2.2. Spectroscopie RMN du carbone (^{13}C)

Les résultats de la spectroscopie RMN ^{13}C obtenus pour la molécule étudiée sont cités ci-dessous et le spectre expérimental est illustré sur la figure IV.5.

RMN ^{13}C , (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm):

55.57 (O-CH₃), 55.65 (O-CH₃), 114.57, 114.85, 122.34, 125.22, 126.37, 127.35, 127.99, 128.50, 129.20, 129.57, 129.60, 131.61, 133.36, 135.79, 141.83, 148.13, 150.72, 157.20, 159.90, 165.87(C=O).

Les résultats de la spectroscopie RMN ^{13}C obtenus pour la molécule étudiée révèlent la présence de vingt-deux déplacements chimiques différents. Les deux déplacements chimiques situés à 55,57 et 55,65 ppm sont attribués aux deux carbones des groupements (O-CH₃). Les carbones aromatiques C16 et C22 liés aux groupements methoxy résonnent à 159,9 ppm tandis que le carbone C11 du groupement carbonyle (C=O) résonne à 165,87 ppm. Les autres signaux qui apparaissent dans l'intervalle 114,57-157,20 ppm correspondent aux atomes de carbone restants.

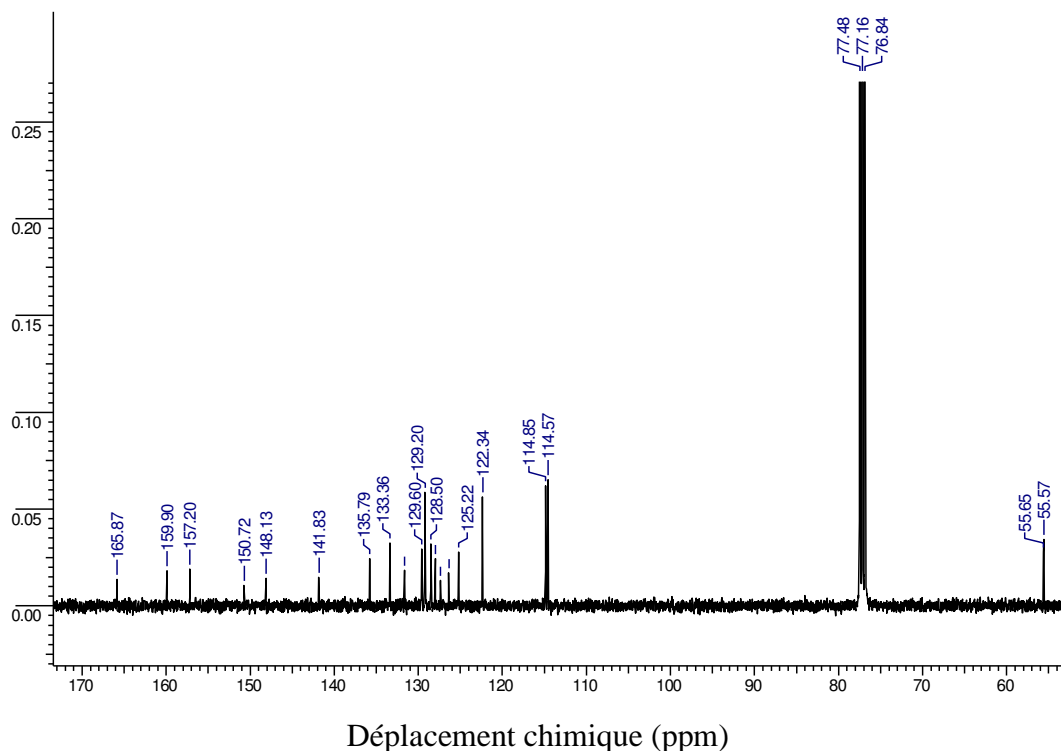


Figure IV.5. Spectre RMN ^{13}C de la molécule MNTZ

Les résultats obtenus à l'aide des deux techniques d'analyses (IR et RMN) confirment la structure proposée. La figure ci-dessous illustre la formule développée de la molécule étudiée.

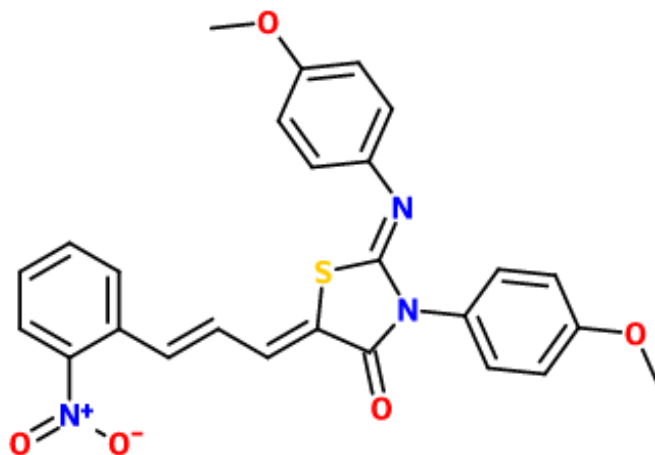


Figure IV.6. Formule développée de la molécule MNTZ.

IV.4. Détermination de la structure par diffraction X.

IV.4.1. Résolution structurale de la molécule MNTZ.

IV.4.1.1. Calcul du nombre de molécules par maille (Z)

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

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

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

Equation IV.1.

Où :

ρ : Masse volumique,

V : Volume de la maille,

N : Nombre d'Avogadro,

M : Masse moléculaire.

➤ Les paramètres de maille de la molécule étudiée sont donnés ci-après :

$$a = 13,2727 \text{ \AA}, \quad b = 8,6401 \text{ \AA}, \quad c = 21,3018 \text{ \AA}.$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \quad \beta = 105,316^\circ.$$

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

$$V = a.b.c (\sin \beta) \quad \text{Equation IV.2.}$$

Donc :

$$V = 2356.1 \text{ \AA}^3$$

- La masse volumique de la molécule MNTZ est de $1,374 \text{ g/cm}^3$.
- La formule chimique de la molécule étudiée est $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ et sa masse molaire est égale à $487,52 \text{ g/mol}$.

En utilisant la formule (IV.1) nous trouvons : $Z=4$ ce qui signifie que nous avons quatre molécule par maille.

IV.4.1.2. Détermination du groupe d'espace

L'examen systématique du fichier de données contenant les réflexions mesurées a révélé l'existence des conditions de réflexions suivantes :

$$0k0 \quad k=2n ; \text{ correspond à un axe hélicoïdal } 2_1$$

$$h0l \quad l=2n ; \text{ correspond à un plan de glissement « c »}$$

Le groupe d'espace étant alors : $P2_1/c$

Système cristallin : Monoclinique

Groupe ponctuel : $2/m$

Les positions équivalentes qui correspondent à ce groupe d'espace sont [6]:

1. x, y, z

2. $x, -y, z+1/2$

3. $-x, y+1/2, -z$

4. $-x, 1/2-y, z-1/2$

Les données cristallographiques de la maille élémentaire de la molécule MNTZ et les conditions d'enregistrements des données sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.1. Paramètres cristallographiques et conditions d'enregistrement des données

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₅ S
Masse molaire (g/mol)	487,52
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
Température (K)	173 (2)
<i>a</i> (Å)	13,2727(10)
<i>b</i> (Å)	8,6401(4)
<i>c</i> (Å)	21,3018(12)
β (°)	105,316(7)
Volume (Å ³)	2356,1(2)
Densité (g/cm ³)	1,374
Z	4
Coefficient d'absorption (μ) (mm ⁻¹)	0,181
Dimensions du cristal (mm)	0,12 × 0,21 × 0,25
Couleur	Jaune
Enregistrement des données	
Diffractomètre	Kappa CCD Nonius
Type de radiation	MoK α
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Nombre de réflexions mesurées	26882
Nombre de réflexions indépendantes	5954
Nombre de réflexions utilisées	3690
<i>h</i>	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17
<i>k</i>	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11
<i>l</i>	-29 ≤ <i>l</i> ≤ 27
θ_{\min} (°)	2,9
θ_{\max} (°)	29,5

IV.4.1.3. Procédure de la résolution structurale

La résolution structurale de la molécule étudiée est effectuée à l'aide du programme SHELXS [7] implémenté dans le programme WinGX [8]. Deux fichiers sont nécessaires pour le lancement de cette procédure. Un fichier contenant les réflexions mesurées et un second fichier contenant les données cristallographiques de la molécule avec les instructions correspondantes.

L'exécution du programme SHELXS a donné les différents pics de densité. Les maxima de ces pics correspondent aux positions des différents atomes de la molécule étudiée. La figure IV.7 illustre les pics de densité de la molécule obtenue à l'aide du programme Mercury [9] après élimination des pics parasites.

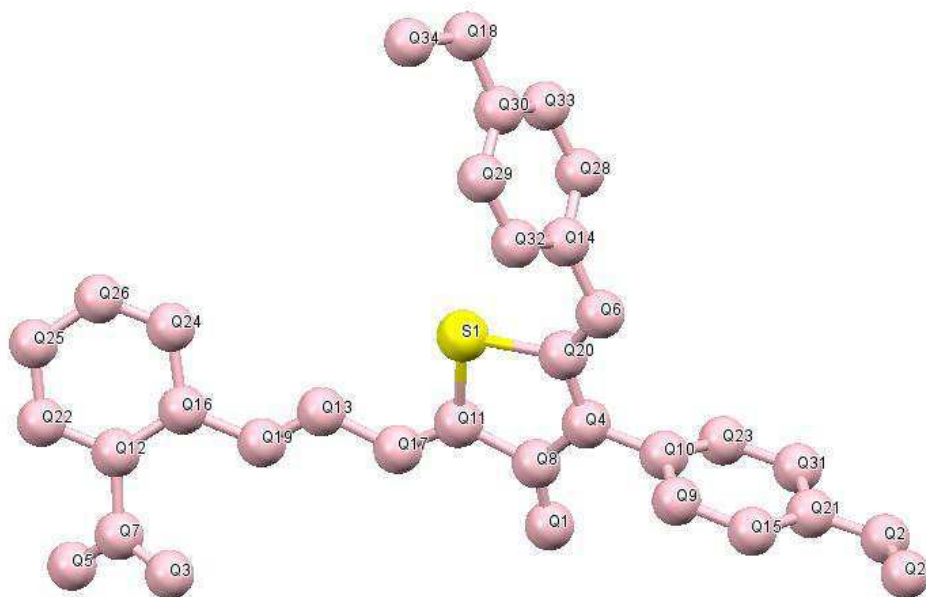


Figure IV.7. Pics de densité de la molécule étudiée

Par une simple examination, nous avons pu obtenir les positions des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote. L'atome de soufre est identifié dès le départ vu que son nombre d'électron est important, cet atome est considéré comme un atome lourd par rapport aux autres atomes.

Le squelette de la molécule obtenue à l'aide du programme Cameron [10] après l'identification des pics est illustré dans la figure IV.8.

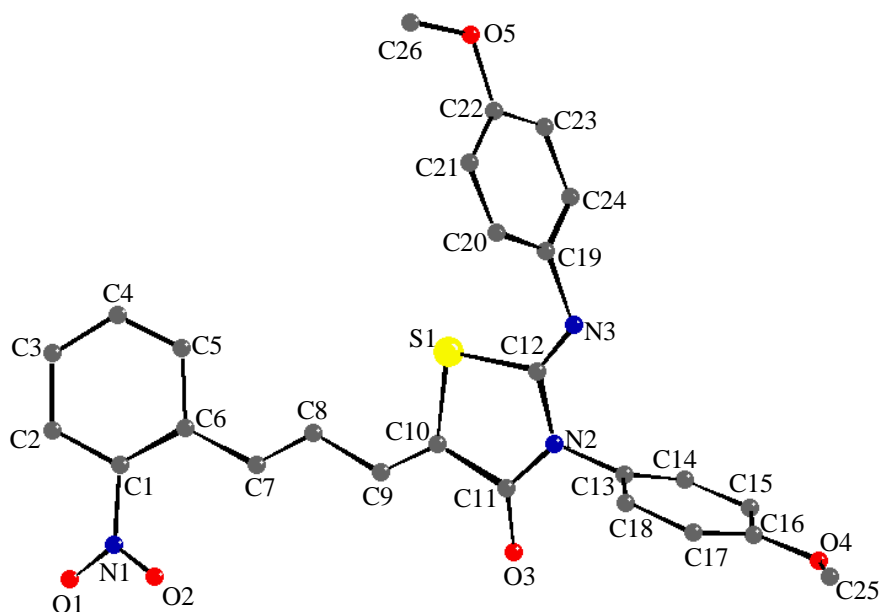


Figure IV.8. Structure de la molécule MNTZ après résolution (sans atomes d'hydrogène)

IV.4.2. Affinement de la structure

L'affinement de la structure permet d'améliorer les positions des atomes de la molécule obtenue lors de la résolution de structure. Il est effectué à l'aide de la méthode des moindres carrés. Cette méthode permet de minimiser la quantité donnée par l'équation IV.3 en faisant varier les paramètres structuraux.

$$\sum w \| |F_{o_i}| - |F_{c_i}| \|^2 \quad \text{Equation IV.3.}$$

Dans cette équation, F_o est le facteur de structure observé, F_c est le facteur de structure calculé et w est la pondération. Ce dernier paramètre permet de mettre en valeur les réflexions les plus importantes.

Le facteur de structure est donné par la formule générale suivante :

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

Cette formule se présente sous la forme d'une équation à $9N$ variables. Chaque atome N a 9 paramètres. Pour résoudre ce problème, il nous faut donc $9N$ équations. Les paramètres suivants doivent être affinés d'une manière successive et individuelle :

- Facteur d'échelle
- Positions atomiques
- Paramètres d'agitation thermique

L'affinement de structure a été réalisé en utilisant le programme SHELXL-2014 [11]. L'exécution de ce programme nécessite la préparation de deux fichiers, un fichier contenant les intensités des réflexions ainsi que leurs indices de Miller correspondants (nommé fichier.hkl) et un autre fichier qui contient les coordonnées des atomes obtenues lors de la résolution structurale et les instructions de l'affinement (nommé fichier.ins).

L'évolution de l'affinement a été suivie par le facteur de reliabilité (R) donné par la formule définie dans la section 1.5.1. du chapitre 2 :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i \left| |F_o|_i - k|F_c|_i \right|}{\sum_{i=1}^N \omega_i |F_o|_i}$$

La première étape de l'affinement consiste à ramener les facteurs d'échelle observés et calculés à la même échelle en fixant les positions atomiques.

Après l'affinement, la valeur de R obtenu est de l'ordre de 15,83%.

La deuxième étape comporte l'affinement des positions atomiques x_j , y_j et z_j des atomes de la molécule. Par conséquent, le nombre de variable N_v devient alors $3N$. Dans notre cas $N = 35$ (26 atomes de carbone, 5 atomes d'oxygène, 3 atomes d'azote et 1 atome de soufre) donc $N_v = 105$.

L'affinement des paramètres positionnels des différents atomes a permis de réduire la valeur de R à 12,28 %. A cette étape d'affinement, une nette amélioration des positions atomiques a été remarquée. Les positions des atomes obtenues seront fixées pour permettre l'affinement des autres paramètres.

L'étape suivante consiste à effectuer un affinement de structure en considérant une agitation thermique isotrope pour tous les atomes. Dans cette étape, nous avons introduit un

facteur de température propre à chaque type d'atome. A ce stade d'affinement, le nombre de paramètres à affiner s'élève à $Nv = 140$ (trois coordonnées x, y, z et la composante du facteur de température pour $4N$ atomes). A la fin de cette étape, la valeur de R diminue à 10%. En outre, une diminution de la valeur de R a été constatée lors de l'utilisation de l'isotropie et l'augmentation du nombre des variables affinales.

L'étape qui suit directement l'affinement isotrope c'est l'affinement anisotrope. Cet affinement se fait par l'introduction de six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes de la molécule étudiée. En plus des positions atomiques, le nombre de variables s'élève à $9N$ (trois coordonnées x, y, z et six paramètres d'agitation thermique). Ceci nous a permis d'obtenir une valeur réduite de R de **8,95%**.

Pour clôturer cette procédure d'affinement de structure, nous avons localisé les atomes hydrogènes dans leurs positions théoriques en tenant en compte de l'hybridation de l'atome porteur de ces hydrogènes. En effet, comme nous l'avons précisé auparavant, il est difficile d'obtenir les positions des atomes d'hydrogène par diffraction des rayons X car ils sont pauvres en électrons. Par conséquent, ces atomes sont fixés dans leurs positions théoriques avec les distances C-H = 0,96 Å pour les hydrogènes des groupements méthyle et C-H = 0,93 Å pour les hydrogènes des cycles aromatiques et le groupement allylidène. Les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes hydrogènes ont été définis tel que $U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(X)$, avec X l'atome porteur de l'atome d'hydrogène.

La procédure d'affinement se termine avec la convergence du facteur R à la valeur finale $R = 6,38\%$

L'examen du fichier de réflexions (hkl) a révélé l'existence de quelques mauvaises réflexions. L'élimination de ces réflexions en utilisant l'instruction OMIT a pu réduire la valeur de R à 4,72%.

A la fin de cette procédure d'affinement, tous les résultats sont présentés ci-dessous. Ainsi, la figure IV.9 montre la structure du composé MNTZ avec les atomes d'hydrogène représentés par des sphères de diamètre arbitraire.

La structure obtenue a fait l'objet d'une déposition légale au *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) sous le code CCDC 14022626

Tableau IV.2. Les coordonnées fractionnelles des atomes avec leur facteur de température isotrope équivalent.

Atome	x	y	Z	U_{eq}
S1	0.28021 (6)	0.41003 (7)	0.22265 (3)	0.0319 (2)
O1	-0.00471 (18)	1.3059 (2)	0.14899 (10)	0.0500 (6)
O2	0.08864 (16)	1.1504 (2)	0.22010 (8)	0.0392 (5)
O3	0.14136 (16)	0.4595 (2)	0.35874 (9)	0.0358 (5)
O4	0.29887 (17)	-0.0889 (2)	0.54702 (9)	0.0450 (5)
O5	0.5431 (2)	0.0887 (3)	0.07391 (10)	0.0620 (7)
N1	0.05423 (18)	1.1947 (2)	0.16352 (11)	0.0338 (5)
N2	0.25989 (18)	0.2956 (2)	0.33221 (9)	0.0296 (5)
N3	0.37139 (19)	0.1521 (2)	0.28521 (10)	0.0346 (5)
C1	0.0854 (2)	1.1147 (3)	0.11193 (11)	0.0278 (6)
C2	0.0962 (2)	1.2058 (3)	0.06008 (13)	0.0373 (7)
C3	0.1275 (2)	1.1394 (3)	0.00919 (12)	0.0368 (7)
C4	0.1471 (2)	0.9813 (4)	0.01072 (13)	0.0414 (7)
C5	0.1365 (2)	0.8925 (3)	0.06229 (12)	0.0363 (6)
C6	0.1071 (2)	0.9552 (3)	0.11535 (12)	0.0292 (6)
C7	0.0979 (2)	0.8569 (3)	0.16962 (12)	0.0305 (6)
C8	0.1515 (2)	0.7252 (3)	0.18672 (12)	0.0327 (6)
C9	0.1449 (2)	0.6358 (3)	0.24240 (13)	0.0326 (6)
C10	0.1968 (2)	0.5044 (3)	0.26176 (12)	0.0296 (6)
C11	0.1929 (2)	0.4215 (3)	0.32243 (12)	0.0288 (6)
C12	0.3111 (2)	0.2662 (3)	0.28441 (12)	0.0302 (6)
C13	0.2708 (2)	0.1963 (3)	0.38780 (11)	0.0285 (6)
C14	0.2003 (2)	0.0780 (3)	0.38674 (13)	0.0398 (7)
C15	0.2106 (2)	-0.0143 (3)	0.44109 (13)	0.0426 (7)
C16	0.2929 (2)	0.0105 (3)	0.49637 (12)	0.0326 (6)
C17	0.3631 (2)	0.1318 (3)	0.49736 (12)	0.0297 (6)
C18	0.3513 (2)	0.2233 (3)	0.44294 (12)	0.0322 (6)
C19	0.4159 (2)	0.1406 (3)	0.23138 (12)	0.0338 (6)
C20	0.5029 (3)	0.2266 (3)	0.22883 (14)	0.0413 (7)
C21	0.5481 (2)	0.2158 (4)	0.17753 (14)	0.0439 (7)
C22	0.5053 (3)	0.1118 (3)	0.12735 (13)	0.0414 (7)
C23	0.4174 (3)	0.0305 (3)	0.12804 (13)	0.0458 (8)
C24	0.3733 (3)	0.0413 (3)	0.18018 (14)	0.0425 (7)
C25	0.3914 (2)	-0.0808 (3)	0.59981 (12)	0.0407 (7)
C26	0.6246 (3)	0.1806 (5)	0.06635 (18)	0.0721 (12)

Tableau IV.3. Les positions des atomes d'hydrogène avec leur facteur de température isotrope.

Atome	x	y	z	U_{iso}
H2	0.0824	1.3114	0.0597	0.045
H3	0.1353	1.1996	-0.0254	0.044
H4	0.1675	0.9350	-0.0234	0.050
H5	0.1494	0.7868	0.0618	0.044
H7	0.0485 (15)	0.8903 (10)	0.1956 (8)	0.037
H8	0.1951 (14)	0.6897 (12)	0.1612 (8)	0.039
H9	0.0997 (15)	0.6733 (13)	0.2676 (8)	0.039
H14	0.1461	0.0605	0.3496	0.048
H15	0.1627	-0.0930	0.4408	0.051
H17	0.4172	0.1505	0.5344	0.036
H18	0.3978	0.3039	0.4433	0.039
H20	0.5319	0.2939	0.2629	0.050
H21	0.6056	0.2763	0.1764	0.053
H23	0.3865	-0.0331	0.0930	0.055
H24	0.3152	-0.0182	0.1807	0.051
H25A	0.4516	-0.0954	0.5835	0.061
H25B	0.3894	-0.1602	0.6310	0.061
H25C	0.3952	0.0188	0.6203	0.061
H26A	0.6055	0.2876	0.0669	0.108
H26B	0.6391	0.1569	0.0256	0.108
H26C	0.6857	0.1608	0.1013	0.108

Tableau IV.4. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å) des différents atomes de la molécule MNTZ.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.0422 (4)	0.0290 (3)	0.0287 (4)	0.0034 (3)	0.0166 (3)	0.0052 (3)
O1	0.0571 (15)	0.0424 (11)	0.0522 (13)	0.0191 (11)	0.0172 (11)	0.0055 (10)
O2	0.0463 (13)	0.0445 (11)	0.0262 (10)	-0.0015 (9)	0.0085 (9)	0.0006 (8)
O3	0.0421 (12)	0.0382 (10)	0.0316 (10)	0.0025 (9)	0.0179 (9)	0.0017 (8)
O4	0.0508 (14)	0.0465 (11)	0.0338 (10)	-0.0113 (10)	0.0042 (10)	0.0161 (9)
O5	0.090 (2)	0.0628 (14)	0.0469 (13)	0.0302 (14)	0.0414 (13)	0.0102 (11)
N1	0.0331 (14)	0.0306 (11)	0.0370 (13)	-0.0009 (10)	0.0081 (10)	0.0020 (10)
N2	0.0370 (13)	0.0304 (11)	0.0232 (10)	0.0012 (9)	0.0111 (9)	0.0046 (8)
N3	0.0393 (14)	0.0350 (12)	0.0332 (12)	0.0077 (10)	0.0158 (10)	0.0088 (10)
C1	0.0250 (14)	0.0339 (13)	0.0228 (12)	-0.0028 (10)	0.0033 (10)	0.0021 (10)
C2	0.0368 (17)	0.0382 (15)	0.0360 (15)	-0.0017 (12)	0.0081 (13)	0.0088 (12)
C3	0.0362 (17)	0.0499 (16)	0.0251 (13)	-0.0067 (13)	0.0094 (12)	0.0085 (12)
C4	0.0391 (18)	0.0614 (19)	0.0263 (14)	0.0011 (14)	0.0133 (12)	-0.0010 (13)
C5	0.0342 (16)	0.0419 (15)	0.0335 (14)	0.0058 (12)	0.0101 (12)	-0.0002 (12)
C6	0.0246 (14)	0.0364 (13)	0.0264 (13)	0.0025 (11)	0.0064 (11)	0.0043 (10)
C7	0.0297 (15)	0.0335 (13)	0.0295 (13)	0.0018 (11)	0.0099 (11)	0.0041 (11)
C8	0.0355 (16)	0.0330 (13)	0.0327 (15)	0.0046 (11)	0.0142 (12)	0.0035 (11)
C9	0.0351 (16)	0.0332 (13)	0.0323 (14)	0.0014 (12)	0.0138 (12)	0.0035 (11)
C10	0.0335 (15)	0.0286 (12)	0.0284 (13)	-0.0025 (11)	0.0110 (11)	-0.0012 (10)
C11	0.0328 (15)	0.0288 (12)	0.0256 (13)	-0.0040 (11)	0.0092 (11)	-0.0009 (10)
C12	0.0346 (16)	0.0293 (13)	0.0255 (13)	-0.0030 (11)	0.0059 (11)	0.0042 (10)
C13	0.0352 (15)	0.0287 (12)	0.0232 (12)	0.0005 (11)	0.0106 (11)	0.0027 (10)
C14	0.0439 (18)	0.0405 (15)	0.0281 (14)	-0.0111 (13)	-0.0024 (13)	0.0030 (12)
C15	0.0466 (19)	0.0374 (15)	0.0397 (16)	-0.0173 (13)	0.0044 (14)	0.0067 (12)
C16	0.0378 (16)	0.0325 (13)	0.0270 (13)	-0.0029 (11)	0.0076 (12)	0.0059 (11)
C17	0.0279 (15)	0.0368 (13)	0.0221 (12)	-0.0029 (11)	0.0026 (11)	0.0010 (10)
C18	0.0322 (16)	0.0312 (13)	0.0343 (15)	-0.0072 (11)	0.0109 (12)	0.0002 (11)
C19	0.0386 (17)	0.0323 (13)	0.0292 (14)	0.0071 (12)	0.0069 (12)	0.0058 (11)
C20	0.0435 (19)	0.0414 (15)	0.0379 (16)	-0.0005 (13)	0.0086 (14)	-0.0008 (12)
C21	0.0328 (17)	0.0582 (19)	0.0427 (17)	0.0042 (14)	0.0135 (14)	0.0135 (14)
C22	0.055 (2)	0.0396 (15)	0.0336 (15)	0.0209 (14)	0.0185 (14)	0.0101 (12)
C23	0.058 (2)	0.0450 (16)	0.0300 (15)	-0.0015 (15)	0.0045 (15)	-0.0069 (13)
C24	0.0422 (18)	0.0428 (16)	0.0407 (16)	-0.0020 (13)	0.0079 (14)	0.0026 (13)
C25	0.0493 (19)	0.0483 (16)	0.0231 (13)	0.0060 (14)	0.0070 (13)	0.0088 (12)
C26	0.065 (3)	0.100 (3)	0.066 (2)	0.041 (2)	0.042 (2)	0.040 (2)

La figure IV.9 représente les ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule MNTZ après l'affinement obtenu à l'aide du programme ORTEP [8]. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des petites sphères de diamètre arbitraire.

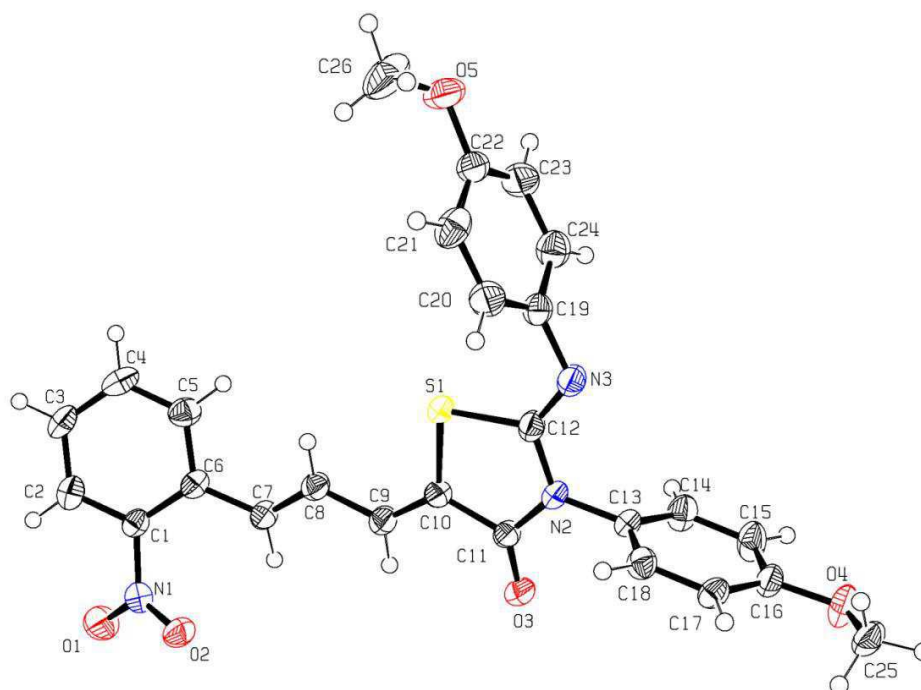


Figure IV.9. Les ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule MNTZ après l'affinement et l'introduction des atomes d'hydrogène avec numérotation des atomes.

L'étude par diffraction des rayons X nous a permis de confirmer la structure prédites par la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13.

IV.5. Analyse structurale de la molécule MNTZ

La structure finale de la molécule MNTZ obtenue par diffraction des rayons X avec la numérotation des atomes a été donnée dans la figure IV.9.

Les paramètres géométriques tels que les distances, les angles de valence et les angles dièdres de la molécule étudiée sont regroupés dans les tableaux IV.5, IV.6 et IV.7, respectivement.

IV.5.1. Longueurs de liaison

IV.5.1.1. Liaison N-O

Les deux longueurs de liaison N1-O1 et N1-O2 sont de l'ordre de 1,232(3) et 1,226(3) Å. Les valeurs de ces liaisons ne correspondent ni à la liaison simple N-O qui est de l'ordre de 1,36 Å, ni à la liaison double N=O qui vaut 1,14 Å. [12] Cependant, ces deux distances correspondent parfaitement à une liaison Nitrogène-Oxygène d'un groupement nitro attaché à un cycle aromatique qui est de l'ordre de 1.227 ± 0.0015 Å.[13]

IV.5.1.2. Liaison C-N

Dans la molécule MNTZ, il existe deux types de liaison C-N simple et double. La distance entre le carbone et l'azote du fragment imine C12-N3 est de l'ordre de 1,267(3) Å ce qui confirme le caractère double de cette liaison (C=N : 1,27 Å). En outre, les distances entre les atomes d'azote et les atomes de carbone aromatique N1-C1, N2-C13 et N3-C19 qui valent successivement 1,449 ; 1,439 et 1,426 Å montrent un caractère simple de ces liaisons avec une légère sous-estimation par rapport à la valeur standard (C-N : 1,47 Å). [14] Cependant, les distances carbone-azote du groupement thiazolidinone C11-N2 (1,385 Å) et C12-N2 (1,389 Å) ont des valeurs intermédiaires entre les liaisons C-N de types simple et double. Ces résultats indiquent que ces deux liaisons sont délocalisées.

IV.5.1.3. Liaison C-S

Les longueurs de liaison entre les atomes de carbone et l'atome de soufre du cycle thiazolidinone S1-C10 (1,753 (3) Å) et S1-C12 (1,777 (3) Å) concordent avec la liaison simple S-Csp² qui est égale à 1,76 Å. [15]

IV.5.1.4. Liaison C-O

Dans la molécule étudiée, il y a deux types de liaison C-O simple et double. La distance entre le carbone et l'oxygène du groupement carbonyle C11-O3 est égale à 1,206 Å. Cette liaison a un caractère double C=O et sa valeur est en bon accord avec celles des composés similaires.[16-18] D'autre part, la longueur de la liaison C25-O4 égale à 1,431 (3) Å concorde avec la liaison simple C-O (1,427 Å).[19] Par contre, les valeurs des distances C16-O4 (1,365 (3) Å) et C22-O5 (1,375 (3) Å) sont remarquablement inférieures à celle de la liaison simple C-O et supérieures à la valeur de la liaison double C=O ce qui indique qu'il y a une conjugaison entre les orbitales p occupées par les doublets libres des atomes d'oxygène des deux groupement methoxy et les orbitales π des cycles phényle attachés. Cette conjugaison est de type p- π . De même, la longueur de liaison C26-O5 qui vaut 1,385 (5) Å est légèrement inférieure à la liaison carbone-oxygène simple. Ceci peut être du à la délocalisation électronique du cycle benzénique.

IV.5.1.5. Liaison C-C

Les longueurs de liaison Carbone-Carbone des trois cycles aromatiques varient entre 1,365 (4) Å et 1,406 (3) Å et elles sont en accord avec la littérature ($C_{ar}-C_{ar}=1,39$ Å). Les valeurs des distances C-C du fragment allylidène (C6-C7 = 1,465 (3) Å, C7-C8 = 1,341 (3) Å, C8-C9 = 1,438 (3) et C9-C10 = 1,336 (4) Å) dévoilent la présence d'une alternance entre la liaison simple C-C et la liaison double C=C. En outre, la liaison C10-C11 du groupement thiazolidinone montre un caractère simple avec une valeur égale 1,490 (3) Å.

Les résultats des longueurs de liaison C-N, C-O, C-S et C-C obtenus pour la molécule étudiée sont en excellent accord avec la littérature et ils montrent qu'il y a une délocalisation parfaite le long de la molécule ce qui favorise le transfert de charge au sein de la molécule.

IV.5.2. Angles de valence

Les angles de valence du cycle thiazolidinone sont aux alentours de 108°. En outre, toutes les valeurs des angles de valences qui sont de type O-N-O, O-N-C, N-C-C, C-C-C, C-N-C, C-C-O et C-O-C sont aux alentours de 120°. Ceci confirme la délocalisation électronique et favorise d'avantage le transfert de charge au sein de la molécule.

IV.5.3. Angles dièdres

A partir des résultats des angles dièdres reportés dans le tableau IV.7, il est important de remarquer que le cycle thiazolidinone n'est pas dans le même plan avec les trois cycles aromatiques. En effet, la déviation entre le groupement thiazolidinone et les groupements nitro-phényle (C1-C6) et les deux methoxy phényle (C13-C18) et (C19-C24) est de l'ordre de 25,52 (12), 85,77 (12) et 81,85 (13)°, respectivement. En revanche, l'atome d'oxygène O3 du groupement carbonyle sort légèrement du plan du cycle thiazolidinone.

Tableau IV.5. Longueurs de liaison de la molécule MNTZ obtenues par diffraction des rayons X.

Longueurs de liaison (Å)			
S1—C10	1.752 (3)	O5—C22	1.374 (3)
S1—C12	1.777 (2)	O5—C26	1.385 (5)
O3—C11	1.206 (3)	C16—C15	1.395 (4)
O4—C16	1.365 (3)	C2—C3	1.384 (4)
O4—C25	1.431 (3)	C14—C15	1.383 (4)
O2—N1	1.232 (3)	C5—C4	1.377 (4)
N2—C11	1.385 (3)	C3—C4	1.390 (4)
N2—C12	1.389 (3)	C24—C23	1.388 (4)
N2—C13	1.439 (3)	C21—C20	1.382 (4)
O1—N1	1.226 (3)	C21—C22	1.398 (4)
N3—C12	1.267 (3)	C22—C23	1.365 (4)
N3—C19	1.426 (4)	C17—C16	1.399 (4)
N1—C1	1.447 (3)	C6—C5	1.398 (4)
C11—C10	1.490 (3)	C6—C7	1.465 (3)
C18—C17	1.378 (3)	C1—C6	1.406 (3)
C18—C13	1.383 (4)	C8—C7	1.340 (3)
C13—C14	1.382 (4)	C8—C9	1.437 (4)
C10—C9	1.336 (4)	C19—C24	1.386 (4)
C1—C2	1.394 (3)	C19—C20	1.386 (4)

Tableau IV.6. Angles de valence de la molécule MNTZ obtenus par diffraction des rayons X.

Angles de valence (°)			
C10—S1—C12	91.42 (12)	O4—C16—C17	124.1 (2)
C16—O4—C25	116.7 (2)	C15—C16—C17	119.8 (2)
C11—N2—C12	116.9 (2)	C3—C2—C1	120.1 (3)
C11—N2—C13	120.9 (2)	C13—C14—C15	119.7 (2)
C12—N2—C13	122.1 (2)	C4—C5—C6	122.6 (3)
C12—N3—C19	115.9 (2)	C2—C3—C4	118.8 (2)
O1—N1—O2	122.5 (2)	C5—C4—C3	120.6 (3)
O1—N1—C1	118.3 (2)	C19—C24—C23	120.1 (3)
O2—N1—C1	119.2 (2)	C20—C21—C22	118.3 (3)
O3—C11—N2	124.6 (2)	C23—C22—O5	115.8 (3)
O3—C11—C10	125.5 (2)	C23—C22—C21	119.9 (3)
N2—C11—C10	109.9 (2)	O5—C22—C21	124.2 (3)
C17—C18—C13	120.6 (2)	C14—C15—C16	120.0 (2)
C14—C13—C18	120.4 (2)	C21—C20—C19	122.4 (3)
C14—C13—N2	120.5 (2)	C22—C23—C24	121.1 (3)
C18—C13—N2	119.1 (2)	C1—C6—C7	123.4 (2)
C9—C10—C11	122.9 (2)	C10—C9—C8	124.9 (3)
C9—C10—S1	126.0 (2)	C22—O5—C26	118.7 (3)
C11—C10—S1	111.08 (18)	C8—C7—C6	123.9 (3)
C2—C1—C6	122.1 (2)	N3—C12—N2	124.2 (2)
C2—C1—N1	116.2 (2)	N3—C12—S1	125.1 (2)
C6—C1—N1	121.6 (2)	C24—C19—N3	120.4 (3)
C7—C8—C9	122.5 (3)	C20—C19—N3	121.4 (2)
C24—C19—C20	118.1 (3)	C18—C17—C16	119.3 (2)
N2—C12—S1	110.64 (18)	C5—C6—C1	115.8 (2)
O4—C16—C15	116.1 (2)	C5—C6—C7	120.8 (2)

Tableau IV.7. Angles dièdres de la molécule MNTZ obtenus par diffraction des rayons X.

Angles dièdres (°)			
C12—N2—C11—O3	178.2 (2)	C11—N2—C12—N3	-177.1 (2)
C13—N2—C11—O3	1.4 (4)	C13—N2—C12—N3	-0.3 (4)
C12—N2—C11—C10	-3.3 (3)	C11—N2—C12—S1	2.9 (3)
C13—N2—C11—C10	179.8 (2)	C13—N2—C12—S1	179.66 (18)
C17—C18—C13—C14	0.7 (4)	C10—S1—C12—N3	178.9 (2)
C17—C18—C13—N2	179.1 (2)	C10—S1—C12—N2	-1.15 (19)
C11—N2—C13—C14	83.3 (3)	C25—O4—C16—C15	170.5 (3)
C12—N2—C13—C14	-93.4 (3)	C25—O4—C16—C17	-9.5 (4)
C11—N2—C13—C18	-95.1 (3)	C18—C17—C16—O4	178.5 (3)
C12—N2—C13—C18	88.2 (3)	C18—C17—C16—C15	-1.4 (4)
O3—C11—C10—C9	2.5 (4)	C6—C1—C2—C3	1.1 (4)
N2—C11—C10—C9	-175.9 (2)	N1—C1—C2—C3	178.9 (2)
O3—C11—C10—S1	-179.3 (2)	C18—C13—C14—C15	-0.3 (4)
N2—C11—C10—S1	2.3 (3)	N2—C13—C14—C15	-178.6 (3)
C12—S1—C10—C9	177.4 (3)	C1—C6—C5—C4	2.1 (4)
C12—S1—C10—C11	-0.64 (19)	C7—C6—C5—C4	-179.3 (3)
O1—N1—C1—C2	33.5 (4)	C1—C2—C3—C4	0.4 (4)
O2—N1—C1—C2	-145.6 (2)	C6—C5—C4—C3	-0.7 (5)
O1—N1—C1—C6	-148.8 (3)	C2—C3—C4—C5	-0.6 (4)
O2—N1—C1—C6	32.2 (4)	C20—C19—C24—C23	-0.4 (4)
C12—N3—C19—C24	-99.3 (3)	N3—C19—C24—C23	-179.8 (2)
C12—N3—C19—C20	81.3 (3)	C26—O5—C22—C23	172.6 (3)
C13—C18—C17—C16	0.2 (4)	C26—O5—C22—C21	-4.4 (4)
C2—C1—C6—C5	-2.3 (4)	C20—C21—C22—C23	3.7 (4)
N1—C1—C6—C5	-179.9 (2)	C20—C21—C22—O5	-179.4 (3)
C2—C1—C6—C7	179.1 (3)	C13—C14—C15—C16	-1.0 (5)
N1—C1—C6—C7	1.5 (4)	O4—C16—C15—C14	-178.1 (3)
C11—C10—C9—C8	175.7 (2)	C17—C16—C15—C14	1.9 (5)
S1—C10—C9—C8	-2.1 (4)	C22—C21—C20—C19	-1.4 (4)
C7—C8—C9—C10	-179.6 (3)	C24—C19—C20—C21	-0.3 (4)
C9—C8—C7—C6	176.6 (2)	N3—C19—C20—C21	179.1 (3)
C5—C6—C7—C8	26.8 (4)	O5—C22—C23—C24	178.4 (3)
C1—C6—C7—C8	-154.7 (3)	C21—C22—C23—C24	-4.5 (4)
C19—N3—C12—N2	179.4 (2)	C19—C24—C23—C22	2.8 (4)
C19—N3—C12—S1	-0.6 (4)		

IV.6. Interactions intermoléculaires

Les variables qui définissent la liaison hydrogène tels que, la distance entre l'atome donneur et l'atome d'hydrogène (D—H), l'interaction entre l'hydrogène et l'atome accepteur (H...A) et l'angle formé par l'atome donneur, l'hydrogène et l'atome accepteur (D—H...A) sont regroupés dans le tableau IV.8. Les différentes liaisons hydrogène du tableau IV.8 ont été obtenus à l'aide du programme PARST [20]. Ces résultats montrent que toutes les interactions présentes dans la molécule étudiée sont des interactions intermoléculaires de type liaison hydrogène. A titre d'exemple les interactions intermoléculaires assurées par le biais des deux liaisons hydrogènes (C5—H5...O4 et C15—H15...O1) sont présentées dans la figure IV.10.

Tableau IV.8. Liaisons hydrogène C—H...O et C—H...N de la molécule MNTZ

$D-H...A$	$D-H$ (Å)	$H...A$ (Å)	$D...A$ (Å)	$D-H...A$ (°)
C18—H18...O5 ⁱ	0.93	2.64	3.511 (3)	156.8
C26—H26...O4 ⁱ	0.96	2.92	3.483 (4)	118.2
C17—H17...O5 ⁱⁱ	0.93	2.80	3.484 (3)	131.3
C9—H9...O1 ⁱⁱⁱ	0.97	2.69	3.638 (4)	169.4
C9—H9...N1 ⁱⁱⁱ	0.97	2.81	3.747 (4)	163.3
C9—H9...O2 ⁱⁱⁱ	0.97	2.58	3.400 (4)	142.3
C7—H7...O3 ⁱⁱⁱ	1.01	2.55	3.197 (3)	121.8
C14—H14...O2 ^v	0.93	2.77	3.522 (3)	138.5
C15—H15...O1 ^{vi}	0.93	2.59	3.285 (3)	132.1
C14—H14...O1 ^{vi}	0.93	2.90	3.435 (3)	118.1
C5—H5...O4 ^{vii}	0.93	2.70	3.464 (3)	140.0
C3—H3...O3 ^{viii}	0.93	2.84	3.368 (3)	116.9
C4—H4...O3 ^{viii}	0.93	2.61	3.258 (3)	127.6

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

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

(vii) $x, -y+1/2, +z-1/2$, (viii) $x, -y+1/2+1, +z-1/2$

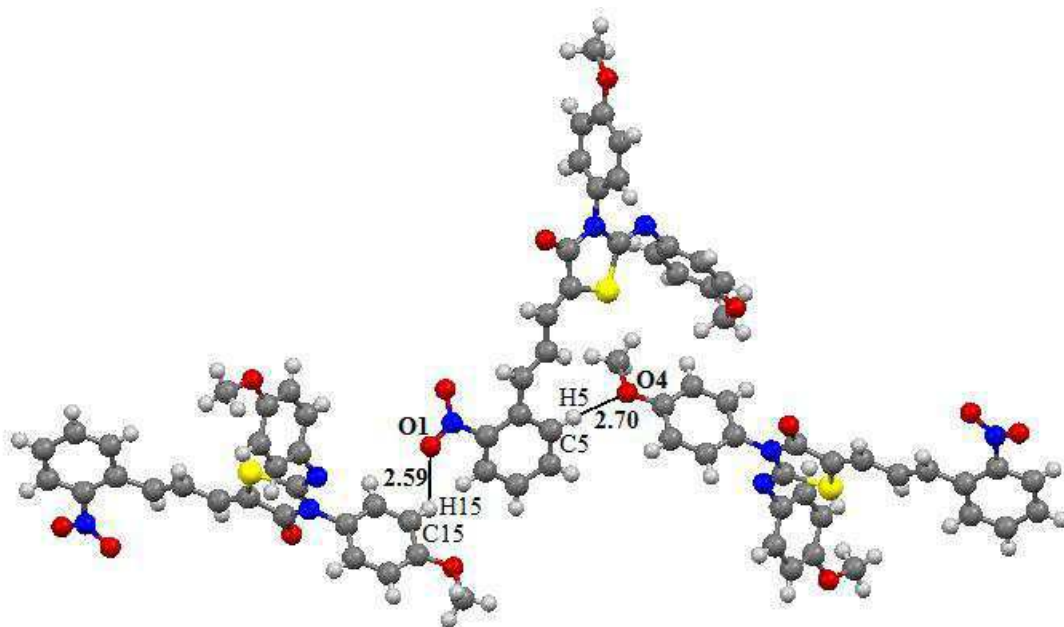


Figure IV.10. Représentation des deux liaisons intermoléculaires C5—H5...O4 et C15—H15...O1 dans le cristal.

IV.8. Empilement moléculaire cristallin

L'empilement moléculaire dans la maille élémentaire est représenté dans la figure IV.11 et celui qui montre les interactions entre les cycles nitrobenzène est illustré dans la figure IV.12. D'après la figure IV.11, nous remarquons que l'empilement dans le cristal étudié est assuré par les interactions intermoléculaires de type liaison hydrogène (C—H...O et C—H...N) entre un atome donneur d'électron et un atome accepteur d'électron. D'autre part la figure IV.12 montre qu'il y a des interactions intermoléculaires de type π - π entre les cycles nitro-phényle des molécules voisines. En plus, les deux figures IV.11 et IV.12 montrent clairement qu'il y a quatre molécules dans la maille élémentaire du composé étudié. Ce résultat confirme ce que nous avons trouvé précédemment (paragraphe IV.4.1.1) et il se concorde avec le groupe d'espace $P2_1/c$.

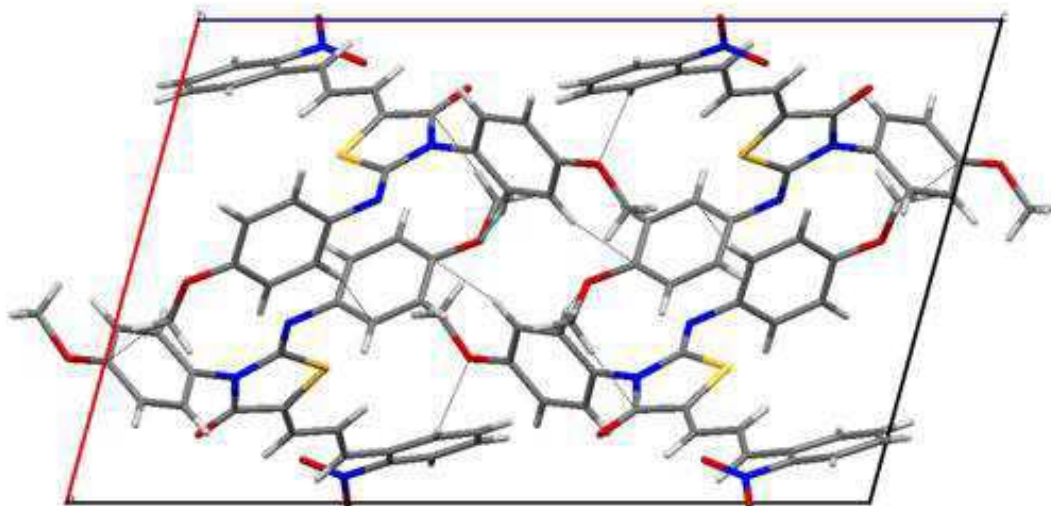


Figure IV.11. Empilement moléculaire dans la maille.

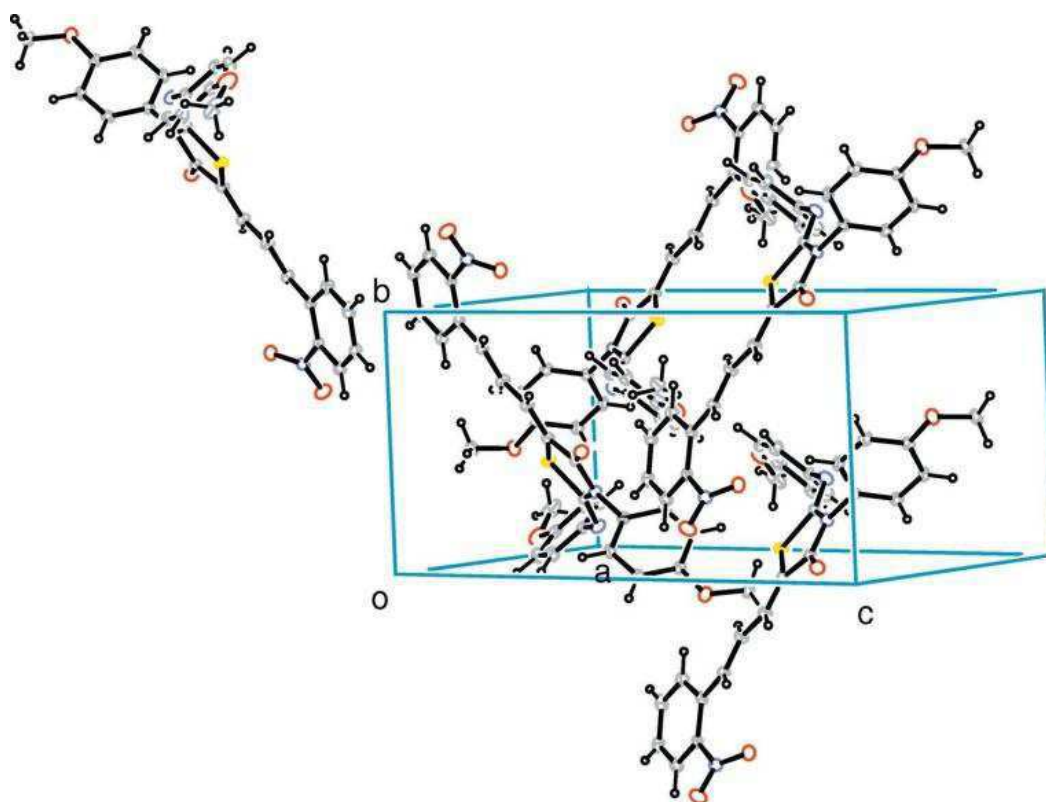


Figure IV.12. Empilement cristallin montrant les interactions π - π entre les cycles nitrobenzène des molécules voisines.

Références du chapitre IV

1. Hantzsch A, Weber JH. Ueber Verbindungen der Thiazols (Pyridins der Thiophenreihe) Berichte der Dtsch Chem Gesellschaft. 1887;20(2):3118-3132. doi:10.1002/cber.188702002200
2. Socrates G, Infrared and Raman characteristic group frequencies_ tables and charts. 2001, John Wiley & Sons, Chichester, England.
3. Barbara H. Stuart, infrared spectroscopy: fundamentals applications. 2004, John Wiley & Sons, Chichester, England.
4. Roeges NPG. A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures, 1994, Wiley, New York.
5. Pretsch E, Buhlmann P, Badertscher M. Structure Determination of Organic Compounds. 2009, Springer-Verlag Berlin Heidelberg,.
6. Wilson AJC, Prince E. International tables of crystallography, vol. III, second edition. 1999, Kluwer Academic Publishers.
7. Sheldrick GM. A short history of SHELX. Acta Cryst. 2008; A64: 112-122. doi: 10.1107/S0108767307043930
8. Farrugia LJ. WinGX and ORTEP for Windows: an update. J. Appl. Cryst. 2012; 45: 849-854. doi: 10.1107/S0021889812029111
9. Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. J. Appl. Cryst. 2006; 39: 453-457. doi: 10.1107/S002188980600731X
10. Watkin, DJ, Prout CK, Pearce LJ. (1996). CAMERON. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England.
11. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with *SHELXL*. Acta Cryst. 2015; C71: 3-8. doi: 10.1107/S2053229614024218
12. Lister T, Renshaw J. Understanding Chemistry for Advanced Level, Third Edition. Edt. Nelson Thornes. 2000, Illustrations, Stanley Thornes (publishers) Ltd
13. Robert A. W. Johnstone, Rui M. S. Loureiro, M. Lurdes S. Cristiano, Gaël Labat. Bond energy/bond order relationships for N–O linkages and a quantitative measure of ionicity: the role of nitro groups in hydrogen-bonding. ARKIVOC. 2010; 142-169.

-
14. Bhagavan NB. Medical biochemistry, Fourth Edition. 2002, Academic press, London.
 15. Sarkar PB, Sengupta SP. Conformations of four compounds containing cyclopentane and cyclopentene rings. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1984; 168: 19-24.
 16. Benhalima N, Toubal K, Chouaih A, Chita G, Maggi S, Djafri A, Hamzaoui F. Synthesis and Molecular Structure Investigation by DFT and X-Ray Diffraction of ARNO. *J. Chem. Crystallogr.* 2011; 41: 1729-1736. doi: 10.1007/s10870-011-0165-9.
 17. Ooi CW, Fun H-K, Quah CK, Sathishkumar M, Ponnuswamy A. (Z)-3-(4-Bromophenyl)-2-[(2-phenylcyclohex-2-en-1-yl)imino]-1,3-thiazolidin-4-one. *Acta Cryst. E.* 2012; 68: o1994. doi:10.1107/S1600536812024646
 18. Ooi CW, Fun H-K, Quah CK, Sathishkumar M, Ponnuswamy A. (Z)-3-(4-Chlorophenyl)-2-(2-phenylcyclohex-2-en-1-ylimino)thiazolidin-4-one. *Acta Cryst. E.* 2012; 68: o1999-o2000. doi: 10.1107/S1600536812024294
 19. Wan R, Yin L-H, Han F, Wang B, Wang J-T. 2-(2,4-Dichlorophenyl)-3-[5-(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1,3-thiazolidin-4-one. *Acta Cryst. E.* 2008 ; 64 : o795. doi : 10.1107/S1600536808008465
 20. Nardelli M. PARST95 - an update to PARST: a system of Fortran routines for calculating molecular structure parameters from the results of crystal structure analyses. *J. Appl. Cryst.* 1999 ; 28 : 659. Doi : 10.1107/S0021889895007138.

Chapitre V

Etude structurale et spectroscopique par calcul théorique

V.1. Méthodologie de calcul

Le travail que nous avons réalisé dans cette deuxième partie concerne l'étude théorique des propriétés structurales et spectroscopiques d'un nouveau composé organique de la famille des thiazolidinones, il s'agit du composé MNTZ. Les calculs étant effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans un premier temps, nous avons fait une optimisation de la géométrie de la molécule étudiée. L'optimisation étant réalisée au niveau DFT en utilisant les deux fonctionnelles B3LYP [1,2] et GGA-PBE. [3] La base de calcul employée est 6-31G avec des orbitales de polarisation d et p. Des calculs de fréquences ont été réalisés après chaque optimisation pour s'assurer que les structures optimales obtenues sont des minimums dans les surfaces de potentiel.

Dans un second temps, nous avons fait une étude détaillée des propriétés spectroscopiques de la molécule étudiée par spectroscopies infrarouge, Raman et résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13.

Cette partie du travail nous servira à dresser une comparaison entre les résultats théoriques obtenus avec les deux fonctionnelles de calcul (B3LYP et GGA-PBE) et ceux expérimentaux et confirmer d'avantage la structure de la molécule étudiée.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du software Gaussian 09, [4] et les géométries optimisées ont été visualisées à l'aide du logiciel GaussView version 5.0.8. [5]

V.2. Etude de la géométrie de la molécule MNTZ

La numérotation des différents atomes de la molécule MNTZ est donnée dans la figure suivante :

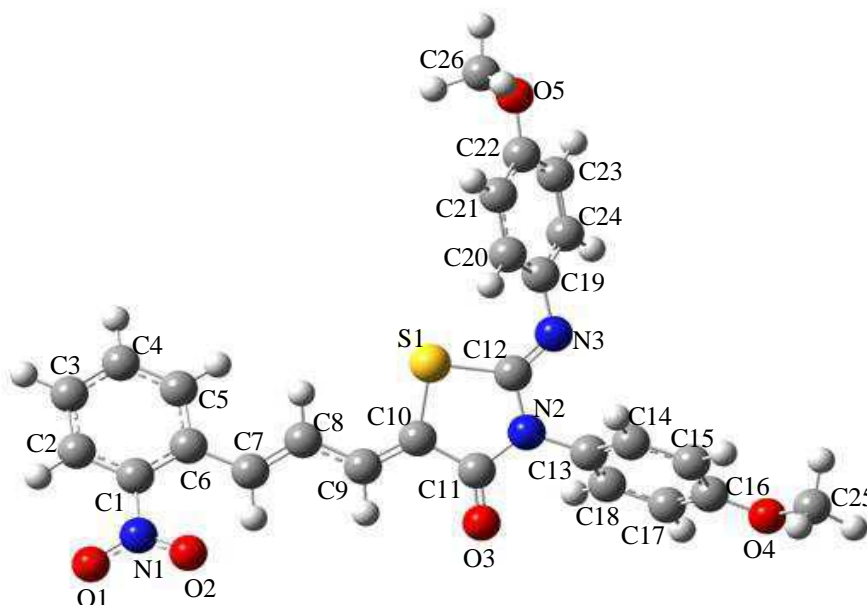


Figure V.1. Structure optimale de la molécule MNTZ obtenue avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p)

Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de cette molécule déterminés théoriquement à l'aide des deux fonctionnelles B3LYP, GGA-PBE et ceux obtenus par diffraction des rayons X sont reportés dans les tableaux ci-dessous.

Comme l'illustre le tableau V.1, les distances optimales obtenues par les deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base de calcul 6-31G(d,p) sont identiques. Nous remarquons d'abord que la plus grande différence notée est de l'ordre de 0,01 Å pour quelques distances seulement et pour le reste des distances la différence varie entre 0,001 et 0,008 Å.

Les résultats regroupés dans le tableau V.2 et qui représentent les angles de liaison de la molécule MNTZ montrent que la différence entre les valeurs obtenues par la DFT/B3LYP et la DFT/GGA-PBE ne dépasse pas 1° ce qui confirme que les résultats obtenus par les deux fonctionnelles sont similaires.

En ce qui concerne les angles dièdres (tableau V.3.), les écarts entre les valeurs obtenues par la fonctionnelle hybride B3LYP et la fonctionnelle GGA-PBE sont plus au moins importants. La B3LYP donne des résultats un peu plus élevés par rapport à la GGA-PBE. L'écart le plus significatif est de l'ordre de 7° noté pour les deux angles dièdres C12–N3–C19–C20 et C12–N3–C19–C24. Une notable différence de l'ordre de 6° est remarquée pour les angles dièdres entre le cycle thiazolidinone et le groupement phényle (C13–C18). Pour les angles dièdres entre le groupement nitro et le phényle (C1–C6), une différence de l'ordre de 3° est marquée. Et pour les autres angles dièdres, la différence est inférieure à 1°.

Les valeurs des angles dièdres présentées dans le tableau ci-dessus montrent que la géométrie du MNTZ n'est pas plane et ceci avec les deux fonctionnelles de calculs utilisées.

A partir de tout ce qui précède, nous déduisons que les résultats obtenus par la fonctionnelle hybride B3LYP et la fonctionnelle GGA-PBE sont comparables. Ces résultats montrent que le changement de la fonctionnelle de calcul n'a pas une grande influence sur les paramètres géométriques.

Tableau V.1. Distances (en Angstrom) théoriques (DFT/B3LYP et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule MNTZ.

Longueurs de liaison (Å)	6-31G(d,p)		Exp.
	B3LYP	GGA-PBE	
S1-C10	1,766	1,761	1,753 (3)
S1-C12	1,816	1,821	1,777 (2)
O1-N1	1,231	1,242	1,225 (3)
O2-N1	1,232	1,244	1,232 (3)
O3-C11	1,218	1,229	1,206 (3)
O4-C16	1,363	1,368	1,365 (3)
O4-C25	1,420	1,426	1,431 (3)
O5-C22	1,366	1,370	1,374 (4)
O5-C26	1,418	1,425	1,385 (5)
N1-C1	1,474	1,480	1,448 (3)
N2-C11	1,402	1,414	1,384 (3)
N2-C12	1,399	1,400	1,388 (3)
N2-C13	1,437	1,436	1,440 (3)
N3-C12	1,267	1,279	1,267 (3)
N3-C19	1,406	1,402	1,426 (4)
C1-C2	1,396	1,402	1,394 (3)
C1-C6	1,415	1,424	1,406 (3)
C2-C3	1,389	1,395	1,385 (4)
C3-C4	1,397	1,405	1,390 (4)
C4-C5	1,389	1,394	1,377 (4)
C5-C6	1,411	1,420	1,399 (4)
C6-C7	1,465	1,461	1,465 (3)
C7-C8	1,355	1,369	1,341 (3)
C8-C9	1,437	1,431	1,438 (3)
C9-C10	1,354	1,369	1,336 (4)
C10-C11	1,486	1,484	1,491 (4)
C13-C14	1,399	1,407	1,381 (4)
C13-C18	1,392	1,401	1,383 (4)
C14-C15	1,387	1,393	1,383 (4)
C15-C16	1,403	1,409	1,394 (4)
C16-C17	1,400	1,408	1,399 (4)
C17-C18	1,395	1,400	1,379 (3)
C19-C20	1,401	1,411	1,384 (4)
C19-C24	1,407	1,416	1,386 (4)
C20-C21	1,398	1,402	1,382 (4)
C21-C22	1,398	1,406	1,398 (4)
C22-C23	1,404	1,411	1,364 (5)
C23-C24	1,385	1,391	1,388 (4)

Tableau V.2. Angles de liaison (en Degrés) théoriques (DFT/B3LYP et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule MNTZ.

Bond angles (Å)	6-31G(d,p)		Exp.
	B3LYP	GGA-PBE	
S1-C10-C9	127,36	127,10	126,1 (2)
S1-C10-C11	111,50	111,94	111,0 (2)
S1-C12-N2	109,93	109,95	110,7 (2)
S1-C12-N3	126,99	127,07	125,0 (2)
O1-N1-O2	124,08	124,17	122,5 (2)
O1-N1-C1	117,44	117,42	118,4 (2)
O2-N1-C1	118,47	118,40	119,2 (2)
O3-C11-C10	125,22	125,40	125,5 (2)
O3-C11-N2	124,34	124,39	124,6 (2)
O4-C16-C15	115,67	115,54	116,1 (2)
O4-C16-C17	124,64	124,78	124,0 (2)
O5-C22-C21	124,87	124,96	124,2 (3)
O5-C22-C23	115,69	115,58	115,8 (3)
N1-C1-C2	115,67	115,59	116,1 (2)
N1-C1-C6	121,86	122,03	121,6 (2)
N2-C11-C10	110,44	110,21	109,9 (2)
N2-C12-N3	123,06	122,91	124,3 (2)
N2-C13-C14	119,74	119,56	120,5 (2)
N2-C13-C18	120,36	120,49	119,0 (2)
N3-C19-C20	123,08	123,66	121,4 (3)
N3-C19-C24	118,33	117,92	120,3 (3)
C1-C2-C3	119,94	120,10	120,0 (3)
C1-C6-C5	115,71	115,59	115,7 (2)
C1-C6-C7	124,42	124,49	123,4 (2)
C2-C3-C4	119,28	119,25	118,9 (2)
C2-C1-C6	122,45	122,35	122,2 (2)
C3-C4-C5	120,30	120,27	120,5 (3)
C4-C5-C6	122,29	122,42	122,7 (3)
C5-C6-C7	119,78	119,83	120,9 (2)
C6-C7-C8	124,41	124,53	123,9 (3)
C7-C8-C9	122,66	122,72	122,5 (3)
C8-C9-C10	126,15	126,27	124,8 (3)
C9-C10-C11	121,13	120,96	122,9 (2)
C10-S1-C12	91,15	91,16	91,4 (1)
C11-N2-C12	116,91	116,67	116,9 (2)
C11-N2-C13	121,19	121,22	120,9 (2)
C12-N2-C13	121,87	122,09	122,1 (2)
C12-N3-C19	123,45	123,83	116,1 (2)
C13-C14-C15	119,99	119,91	119,8 (2)
C13-C18-C17	120,43	120,36	120,5 (2)

Tableau V.2. (Suite)

Bond angles (Å)	6-31G(d,p)		Exp.
	B3LYP	GGA-PBE	
C14–C15–C16	120,29	120,35	120,0 (3)
C14–C13–C18	119,89	119,94	120,5 (2)
C15–C16–C17	119,68	119,68	120,0 (2)
C16–C17–C18	119,71	119,75	119,3 (2)
C16–O4–C25	118,30	117,41	116,7 (2)
C19–C20–C21	121,03	121,08	122,4 (3)
C19–C24–C23	120,78	120,89	119,8 (3)
C20–C21–C22	119,88	119,88	118,3 (3)
C20–C19–C24	118,44	118,28	118,3 (3)
C21–C22–C23	119,43	119,46	119,9 (3)
C22–C23–C24	120,40	120,36	121,2 (3)
C22–O5–C26	118,15	117,28	118,8 (3)

Tableau V.3. Angles dièdres (en Degrés) théoriques (DFT/B3LYP et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule MNTZ.

Dihedral angles (°)	6-31G(d,p)		Exp.
	B3LYP	GGA-PBE	
S1–C10–C9–C8	0,65	0,72	–2,1 (4)
S1–C10–C11–O3	–179,88	–179,86	–179,3 (2)
S1–C10–C11–N2	–0,38	–0,37	2,3 (3)
S1–C12–N2–C11	2,71	2,79	2,8 (3)
S1–C12–N2–C13	–179,22	–178,97	179,61 (18)
S1–C12–N3–C19	3,95	5,55	–0,6 (4)
O1–N1–C1–C2	21,18	18,01	33,4 (4)
O1–N1–C1–C6	–160,41	–163,85	–148,8 (3)
O2–N1–C1–C2	–157,77	–160,90	–145,6 (2)
O2–N1–C1–C6	20,64	17,24	32,1 (4)
O3–C11–C10–C9	0,40	0,60	2,5 (4)
O3–C11–N2–C12	177,96	177,88	178,3 (2)
O3–C11–N2–C13	–0,13	–0,38	1,4 (4)
O4–C16–C15–C14	–179,69	–179,78	–178,1 (3)
O4–C16–C17–C18	–179,79	–179,77	178,5 (3)
O5–C22–C21–C20	179,69	179,56	–179,3 (3)
O5–C22–C23–C24	179,65	179,66	178,5 (3)
N1–C1–C2–C3	177,36	176,89	178,8 (2)
N1–C1–C6–C5	–178,45	–177,86	–179,8 (2)
N1–C1–C6–C7	4,88	5,51	1,6 (4)
N2–C11–C10–C9	179,90	–179,91	–175,9 (2)
N2–C12–S1–C10	–2,37	–2,43	–1,1 (2)
N2–C12–N3–C19	–177,68	–176,70	179,3 (2)
N2–C13–C14–C15	–179,04	–178,90	–178,6 (3)
N2–C13–C18–C17	179,56	179,34	179,1 (2)

Tableau V.3. (Suite)

Dihedral angles (°)	6-31G(d,p)		Exp.
	B3LYP	GGA-PBE	
N3-C12-S1-C10	176,13	175,56	178,8 (2)
N3-C12-N2-C11	-175,91	-175,31	-177,1 (2)
N3-C12-N2-C13	2,16	2,94	-0,3 (4)
N3-C19-C20-C21	177,02	177,30	179,3 (3)
N3-C19-C24-C23	-177,96	-178,43	-179,8 (3)
C1-C2-C3-C4	1,02	1,02	0,3 (4)
C2-C3-C4-C5	0,16	0,26	-0,5 (4)
C3-C4-C5-C6	-1,42	-1,41	-0,7 (5)
C4-C5-C6-C1	1,37	1,18	2,0 (4)
C5-C6-C1-C2	-0,15	0,15	-2,2 (4)
C6-C1-C2-C3	-1,04	-1,24	1,1 (4)
C2-C1-C6-C7	-176,81	-176,47	179,2 (3)
C4-C5-C6-C7	178,20	177,97	-179,3 (3)
C1-C6-C7-C8	-154,48	-156,42	-154,6 (3)
C5-C6-C7-C8	28,98	27,09	26,8 (4)
C6-C7-C8-C9	-177,45	-177,32	176,5 (2)
C7-C8-C9-C10	-179,61	-179,09	-179,7 (3)
C8-C9-C10-C11	-179,68	-179,82	175,8 (2)
C9-C10-S1-C12	-178,75	-178,91	177,4 (3)
C10-C11-N2-C12	-1,55	-1,62	-3,3 (3)
C10-C11-N2-C13	-179,64	-179,87	179,8 (2)
C11-N2-C13-C14	55,36	49,26	83,3 (3)
C11-N2-C13-C18	-123,71	-129,66	-95,1 (3)
C12-S1-C10-C11	1,56	1,59	-0,7 (2)
C12-N2-C13-C14	-122,63	-128,90	-93,4 (3)
C12-N2-C13-C18	58,29	52,17	88,2 (3)
C12-N3-C19-C20	54,91	47,61	81,2 (3)
C12-N3-C19-C24	-129,63	-136,85	-99,1 (3)
C13-C14-C15-C16	-0,42	-0,35	-1,0 (5)
C13-C18-C17-C16	-0,62	-0,56	0,2 (4)
C14-C15-C16-C17	0,29	0,21	1,9 (5)
C14-C13-C18-C17	0,49	0,43	0,7 (4)
C15-C16-C17-C18	0,23	0,24	-1,5 (4)
C15-C14-C13-C18	0,04	0,03	-0,3 (5)
C19-C20-C21-C22	0,02	0,15	-1,4 (4)
C20-C21-C22-C23	-0,93	-1,25	3,8 (4)
C21-C22-C23-C24	0,21	0,40	-4,4 (4)
C22-C23-C24-C19	1,42	1,59	2,5 (5)
C23-C24-C19-C20	-2,29	-2,65	-0,1 (4)
C24-C19-C20-C21	1,57	1,78	-0,4 (4)
C25-O4-C16-C15	-179,58	-179,66	170,5 (3)
C25-O4-C16-C17	0,43	0,34	-9,4 (4)
C26-O5-C22-C21	-0,47	-0,88	-4,4 (4)
C26-O5-C22-C23	-179,88	179,90	172,6 (3)

La fiabilité des résultats obtenus dépend de la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales. Pour cette raison on a réalisé une comparaison entre les paramètres géométriques théoriques et ceux obtenus par la diffraction des rayons X pour cette molécule.

Pour obtenir une meilleure comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux calculés théoriquement, des graphes de corrélation ont été tracés. Les Figures V.2, V.3 et V.4 montrent la corrélation entre les paramètres calculés et expérimentaux des longueurs de liaisons, des angles de liaison ainsi que des angles dièdres, respectivement. Les coefficients de corrélation R^2 obtenus par les deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base de calcul 6-31G(d,p) sont 0,99 et 0,98 pour les longueurs de liaison, 0,94 et 0,93 pour les angles de liaison et 0,99 et 0,99 pour les angles dièdres. Il apparaît de façon significative que les calculs obtenus sont en accord parfait avec les données expérimentales. Les faibles écarts notés entre les valeurs calculées et expérimentales peuvent être dues au fait que les calculs sont effectués en phase gazeuse où aucune interaction moléculaire n'est prise en compte, tandis que les données expérimentales sont collectées à l'état solide et à l'état cristallin où toutes les interactions sont prises en compte par exemple les interactions de Van de Waals et les interactions des liaisons hydrogènes.

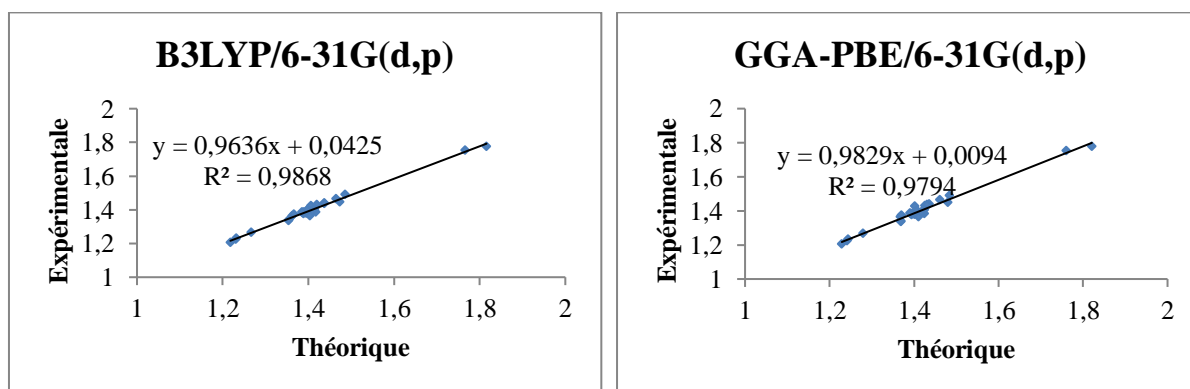


Figure V.2. Courbe de corrélation des longueurs de liaison expérimentales et théoriques de la molécule MNTZ.

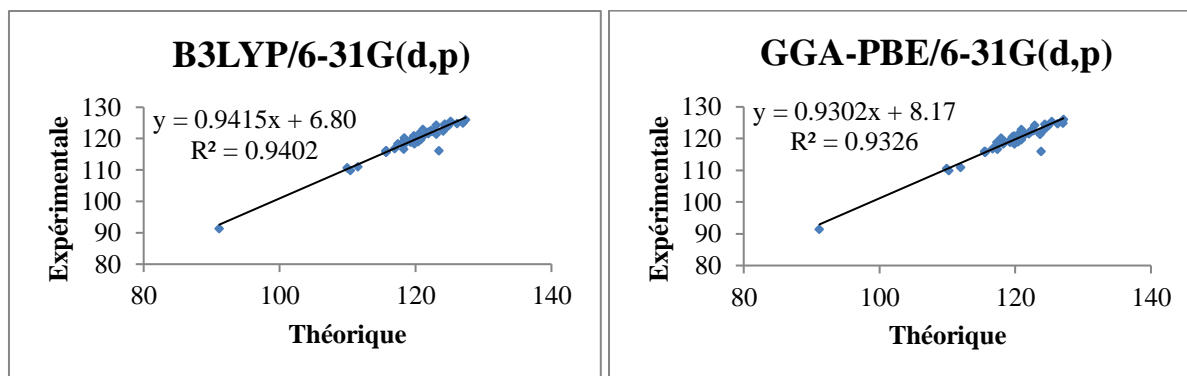


Figure V.3. Courbe de corrélation des angles de valence expérimentaux et théoriques de la molécule MNTZ.

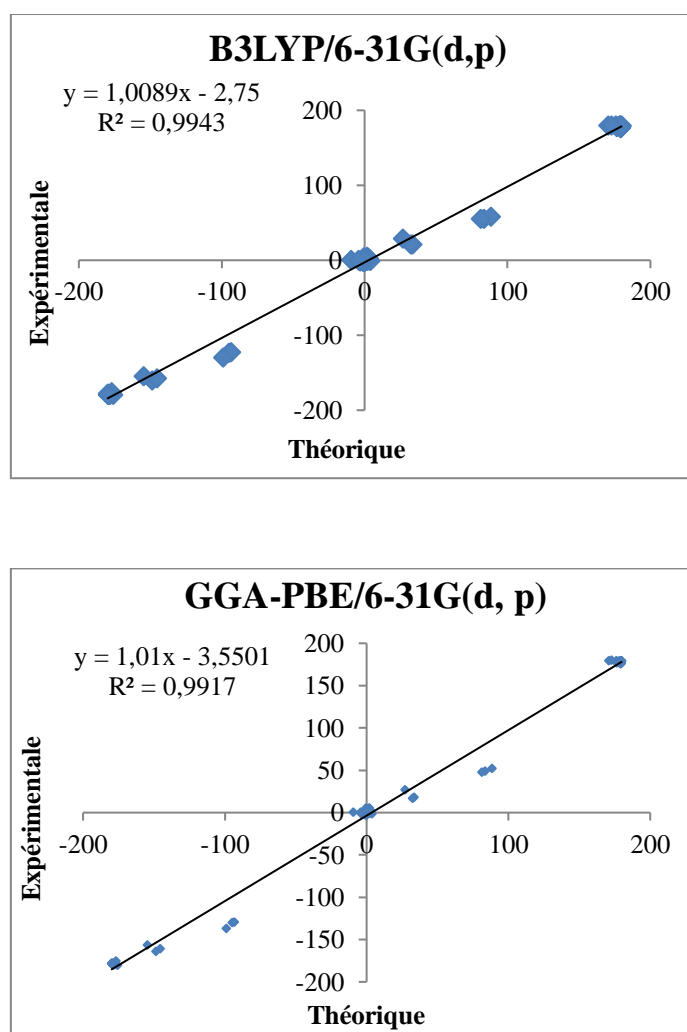


Figure V.4. Courbe de corrélation des angles dièdres expérimentaux et théoriques de la molécule MNTZ.

V.3. Spectroscopie infrarouge

La molécule étudiée est constituée de 56 atomes, elle possède donc 162 modes de vibration **6** qui sont actifs dans l'absorption infrarouge et la diffusion Raman. Les fréquences de vibration calculées avec les deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE accompagnées de la distribution d'énergie potentielle (PED) et comparées aux fréquences observées sont rassemblées dans le tableau V.4. Le PED a été calculé à l'aide du programme VEDA.7 Aucune fréquence négative n'a été trouvée ce qui confirme que la géométrie optimale de la molécule est située dans un minimum local dans la surface d'énergie potentielle. Les fréquences de vibration calculées par les deux fonctionnelles ont des valeurs supérieures à celles obtenues expérimentalement pour la majorité des modes normaux de vibration, pour cette raison les facteurs d'échelles 0,961 et 0,986 sont utilisés pour la fonctionnelle hybride B3LYP et la fonctionnelle GGA-PBE, [8,9] respectivement. Les spectres d'absorption infrarouge (expérimentale et théoriques) et les spectres Raman (théoriques) sont représentés dans les figures V.5 et V.6, respectivement.

V.3.1. Les vibrations C-H

Les vibrations d'élongation C-H des composés aromatiques apparaissent dans la région 3100-3000 cm^{-1} . [10] Dans cette étude, les vibrations d'élongation C-H des groupements phényle ont été trouvées dans l'intervalle 3120-3070 cm^{-1} avec la fonctionnelle B3LYP et dans l'intervalle 3128-3084 cm^{-1} avec la fonctionnelle GGA-PBE avec la même base de calcul 6-31G(d,p). Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs observées à 3057,7 et 3008,8 cm^{-1} dans le spectre FT-IR.

Les fréquences expérimentales d'élongation C-H du fragment allylidène sont observées à 2951 et 2930 cm^{-1} dans le spectre FT-IR. Les valeurs théoriques correspondantes ont été calculées dans les intervalles 3058-3039 cm^{-1} et 3064-3048 cm^{-1} pour les fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE, respectivement.

Les vibrations de déformation CH dans le plan se trouvent dans la région 1300-1000 cm^{-1} . [11] Cette vibration de déformation a été calculée dans la plage de longueur d'onde 1460-985 cm^{-1} par la B3LYP et 1448-978 cm^{-1} par la GGA-PBE. Les valeurs expérimentales correspondantes sont trouvées dans la région 1296-1009 cm^{-1} dans le spectre FT-IR.

Les vibrations de déformation CH hors du plan donnent lieu à des bandes dans la région 1000-700 cm^{-1} . [12] Cette vibration a été prédite dans les intervalles 967-520 et 950-512 cm^{-1} avec les deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE, respectivement, et observées dans la région 968-647 cm^{-1} dans le FT-IR.

V.3.2. Les vibrations C=C

Généralement, les vibrations d'élongation C=C dans les composés aromatiques se produisent dans la région 1650-1430 cm^{-1} . [13] Dans la présente étude, les vibrations d'élongation C=C des groupements phényles apparaissent à 1637, 1608, 1510 et 1439,8 cm^{-1} dans le spectre FT-IR. Les valeurs calculées correspondantes sont 1609, 1542 et 1423 cm^{-1} pour le cycle phényle 1 (C1-C6), 1605, 1573 et 1409 cm^{-1} pour le cycle phényle 2 (C13-C18) et 1601, 1557 et 1404 cm^{-1} pour le cycle phényle 3 (C19-C24). D'autre part, la bande observée à 1587 cm^{-1} dans le spectre FT-IR est attribuée à la vibration d'élongation C=C du fragment allylidène. Les valeurs prédites correspondantes avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p) sont 1593 et 1583 cm^{-1} pour C7=C8 et C9=C10, respectivement.

V.3.3. La vibration C=N

La fréquence de vibration observée à 1654 cm^{-1} dans le spectre infrarouge expérimental est attribuée à la vibration d'élongation C=N de la fonction imine. Cette vibration apparaît à 1658 cm^{-1} dans le spectre infrarouge théorique obtenu par le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p) avec une distribution d'énergie potentielle de 74 %. Cette vibration est estimée à 1652 cm^{-1} dans le spectre Raman.

V.3.4. Les vibrations du groupement nitro

V.3.4.1. Les vibrations d'élongation (Stretching)

Les bandes les plus caractéristiques du groupement nitro dans les spectres des molécules organiques sont dues aux vibrations d'élongation ν_{NO_2} . Dans les composés aromatiques contenant un groupement nitro, les vibrations d'élongation asymétriques sont toujours observées à un nombre d'ondes plus élevé que les vibrations d'élongation symétriques. Les vibrations d'élongation asymétriques du nitrobenzène substitué se produisent dans la région 1560-1490 cm^{-1} par contre, les vibrations d'élongation symétriques apparaissent dans la région 1370-1310 cm^{-1} . [14] Notre spectre FT-IR permet de distinguer deux vibrations

à 1566 et 1374 cm^{-1} , qui sont attribuées à des vibrations d'élongation asymétrique ($\nu_{\text{as NO}_2}$) et symétrique ($\nu_{\text{s NO}_2}$). Les valeurs observées de ces fréquences caractéristiques sont en excellent accord avec les valeurs simulées par la fonctionnelle B3LYP, 1566 cm^{-1} pour $\nu_{\text{as NO}_2}$ (mode 133) et 1369 cm^{-1} pour $\nu_{\text{s NO}_2}$ (mode 118).

V.3.4.2. Les vibrations de déformation (Bending)

Les vibrations de déformation dans le plan et hors du plan des nitrobenzènes sont attendues au dessous de 852 cm^{-1} . [15] La bande observée à 841 cm^{-1} dans le spectre FT-IR correspond à la vibration de déformation symétrique dans le plan (scissoring) du groupe nitro. Cette vibration est estimée à 842 et 814 cm^{-1} avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p) et qui est en bon accord avec l'expérimental. Tandis que, la vibration de déformation asymétrique dans le plan (rocking) du groupe nitro est remarquée à 561 cm^{-1} et calculée à 556 et 545 cm^{-1} avec la fonctionnelle B3LYP.

D'autre part, la vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging) du groupement nitro a été calculée à 771 et 707 cm^{-1} avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p), alors que la vibration de déformation asymétrique hors du plan (twisting) du groupement nitro est estimée à 62, 44 et 42 cm^{-1} avec le même niveau de calcul.

V.3.5. Les vibrations du groupement methoxy (O-CH₃)

Les vibrations d'élongation (ν_{CH}) asymétriques et symétriques des deux groupements méthyle ont été calculées dans les intervalles 3029-2954 et 2900-2896 cm^{-1} avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p). Ces vibrations ont été observées dans la région 2930-2834 cm^{-1} dans le spectre FT-IR.

Les absorptions à 1461 et 1166 cm^{-1} dans le spectre FT-IR sont dues aux vibrations de déformation angulaire asymétrique du groupe méthyle. Ces vibrations ont été évaluées à 1460 et 1165 cm^{-1} pour les deux groupements méthyle avec la fonctionnelle B3LYP ce qui confirme le bon accord entre les résultats obtenus par cette fonctionnelle et ceux expérimentaux. Les modes normaux de vibration 123 et 122 qui correspondent aux fréquences de vibration 1431 et 1430 cm^{-1} avec la fonctionnelle B3LYP sont attribués aux vibrations de déformation angulaire symétrique du groupement CH₃ avec une distribution d'énergie potentielle supérieure à 80%.

Les vibrations calculées avec la B3LYP dans les gammes 1036-1035(1035 in FT-IR), 280-227 et 156-85 cm^{-1} sont attribuées respectivement à la vibration d'élongation ν_{OC} et les deux vibrations de déformation angulaire C-OCH₃ dans le plan et hors du plan. Ces vibrations confirment la présence des groupements methoxy dans la molécule étudiée. [16,17]

V.3.6. Les vibrations associées au groupe thiazolidinone

L'analyse vibrationnelle du groupe thiazolidinone est faite principalement sur la base des vibrations C=O, C-N et C-S. Le spectre infrarouge expérimental présent une bande d'absorption intense et caractéristique à 1712 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du groupe carbonyle ($\nu_{\text{C=O}}$). Cette vibration est estimée à 1725 et 1711 cm^{-1} avec les deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE, respectivement.

La vibration d'élongation C-N (ν_{CN}) donne lieu à une bande d'absorption à 1345 cm^{-1} dans le spectre FT-IR. Les valeurs théoriques correspondantes sont 1327 et 1351 cm^{-1} avec les fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE, respectivement.

Les bandes d'absorption observées à 591 et 447 cm^{-1} dans le spectre FT-IR sont attribuable respectivement à la vibration d'élongation C-S (ν_{CS}) et à la vibration de déformation angulaire δ_{CSC} . Ces vibrations ont été calculées à 588 et 446 cm^{-1} avec la B3LYP et 585 et 442 cm^{-1} avec la GGA-PBE. Tous ces résultats sont en bon accord avec la littérature. [18-20]

Tableau V.4. Fréquences de vibration expérimentales et théoriques obtenus en utilisant les fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base 6-31g(d,p).

Mode	Exp.	B3LYP/6-31G(d,p)				GGA-PBE/6-31G(d,p)				Assignements des Vibrations (PED \geq 10%)
	FT-IR	Unscaled	Scaled	Int	Raman	unscaled	Scaled	Int	Raman	
162		3246,7	3120,1	1,90	216,8	3172,9	3128,5	2,61	309,5	v _{CH} R1 (86)
161		3232,8	3106,7	5,54	134,3	3168,6	3124,2	0,60	81,5	v _{CH} R2 (92)
160		3228,8	3102,9	3,95	67,7	3165,3	3120,9	3,86	75,0	v _{CH} R2 (90)
159		3223,3	3097,6	9,16	96,4	3153,8	3109,7	8,87	103,7	v _{CH} R3 (99)
158		3222,2	3096,5	6,36	45,9	3151,5	3107,4	9,12	76,9	v _{CH} (88)
157		3219,2	3093,6	9,27	136,7	3151,1	3107	8,65	154,8	v _{CH} R1 (84)
156		3217,1	3091,6	12,71	106,4	3150,4	3106,3	4,88	221,9	v _{CH} R2 (91)
155		3217,0	3091,6	4,51	116,7	3149,7	3105,6	16,65	67,1	v _{CH} R2 (90)
154		3212,0	3086,7	9,53	90,9	3146,8	3102,8	9,84	124,4	v _{CH} R2 (89)
153		3211,9	3086,6	8,67	138,8	3142,3	3098,3	3,66	86,4	v _{CH} R1 (92)
152		3202,3	3077,4	2,56	100,0	3136,5	3092,5	3,07	127,4	v _{CH} R3 (93)
151		3199,2	3074,5	14,55	14,6	3130,7	3086,9	11,14	23,2	v _{CH} R3 (94)
150		3195,2	3070,6	2,31	57	3128,2	3084,4	1,86	59,1	v _{CH} R1 (91)
149		3182,2	3058,1	1,97	32,3	3107,8	3064,3	1,11	58,2	v _{CH} (92)
148		3163,3	3039,9	5,35	47,7	3091,5	3048,2	23,86	206,5	v _{CH} (87)
147		3151,9	3029	29,51	191,4	3090,2	3046,9	25,11	201,5	v _{CH3} (99)
146	3008,8	3148,6	3025,8	30,94	183,7	3084	3040,8	5,18	48,4	v _{CH3} (100)
145		3080,8	2960,7	37,90	55,7	3013,5	2971,3	33,56	69,6	v _{CH3} (99)
144	2951,1	3074,1	2954,2	40,97	51,2	3008,8	2966,6	35,30	64,5	v _{CH3} (100)
143	2929,7	3018,1	2900,4	65,21	136,2	2947,1	2905,8	78,39	128,1	v _{CH3} (99)
142		3013,4	2895,9	62,60	110,4	2943,9	2902,7	74,64	122,6	v _{CH3} (100)
141	1712,0	1795,6	1725,5	120,31	538,3	1734,9	1710,6	114,73	1634,1	v _{C=O} (79)
140	1654,2	1725,1	1657,8	865,85	2839,9	1665,4	1642,1	569,07	8492,3	v _{C=N} (74)

Tableau V.4. (Suite)

Mode	Exp.	B3LYP/6-31G(d,p)				GGA-PBE/6-31G(d,p)				Assignements des Vibrations (PED \geq 10%)
	FT-IR	Unscaled	Scaled	Int	Raman	unscaled	Scaled	Int	Raman	
139	1637,0	1674,0	1608,7	66,40	8715,5	1624,9	1602,2	98,27	627,9	ν_{CC} R1 (68)
138	1608,0	1670,2	1605,1	65,84	441,2	1619,9	1597,3	11,78	2136,5	ν_{CC} R2 (69)
137		1665,6	1600,7	23,05	1528,4	1616,9	1594,3	35,92	6876,7	ν_{CC} R3 (81)
136		1657,6	1592,9	133,76	10288	1597,1	1574,8	127,83	22325	$\nu_{C=C}$ (58)
135	1587,0	1647,6	1583,4	53,92	6987,8	1591,4	1569,2	22,78	14,1	$\nu_{C=C}$ (69)
134		1636,9	1573,1	20,03	12,9	1588	1565,7	51,72	17709	ν_{CC} R2 (63)
133	1566,1	1629,6	1566	133,88	859,8	1573,4	1551,4	116,23	66,9	ν_{as} NO2 (58)
132		1619,8	1556,7	2,58	5,3	1571,1	1549,1	2,32	136,1	ν_{CC} R3 (66) + δ_{HCC} (10)
131	1513,7	1605,5	1542,9	60,83	38,7	1551	1529,3	99,09	200,2	ν_{CC} R1 (52) + δ_{HCC} (12)
130	1498,7	1559,5	1498,6	248,61	76,7	1510,6	1489,5	240,58	342,5	ν_{C-O} R2 (44) + δ_{CCC} (14)
129		1551,6	1491,1	208,84	193,5	1502,8	1481,8	192,01	694,7	ν_{C-O} R3 (61) + δ_{CCC} (12)
128	1461,1	1519,6	1460,3	45,52	10,4	1468,7	1448,1	50,00	13,0	δ_{HCH} (75) + τ_{HCOC} (16)
127		1519,1	1459,9	78,93	12,8	1468,2	1447,7	97,37	16,5	δ_{HCH} (75) + τ_{HCOC} (16)
126		1514,1	1455	18,83	923,7	1465,1	1444,6	35,38	2172,3	δ_{HCC} (40)
125		1505,4	1446,7	5,74	32,0	1451,9	1431,6	5,93	31,2	δ_{HCH} (74) + τ_{HCOC} (25)
124		1504,4	1445,8	5,15	29,0	1451,8	1431,5	6,69	36,4	δ_{HCH} (75) + τ_{HCOC} (24)
123		1489,3	1431,3	33,08	14,5	1436,4	1416,3	7,15	69,0	δ_{HCH} (84)
122		1488,3	1430,3	27,20	9,5	1436,1	1416	43,38	45,4	δ_{HCH} (82)
121	1439,8	1481,2	1423,4	7,26	109,0	1434,1	1414	22,87	46,8	ν_{CC} R1 (26) + δ_{HCC} (48)
120		1465,9	1408,8	0,57	6,8	1428,2	1408,2	9,63	172,7	ν_{CC} R2 (47) + δ_{HCC} (18)
119		1461,3	1404,3	6,46	36,4	1426,5	1406,5	0,99	55,3	ν_{CC} R3 (48) + δ_{HCC} (24)
118	1374,4	1393,1	1368,8	208,70	691,5	1371,9	1352,7	35,30	81,4	ν_s NO2 (61)
117	1345,4	1381,0	1327,2	421,52	740,0	1370,2	1351	9,54	174,4	ν_{N-C} (42) + δ_{CNC} (-10)
116		1374,2	1320,6	31,66	140,6	1347	1328,1	37,48	192,9	ν_{CC} R1 (32) + δ_{HCC} (15)
115		1360,5	1307,4	157,86	38,6	1335,9	1317,2	202,29	5377,2	ν_{CC} R2 (55)

Tableau V.4. (Suite)

Mode	Exp.	B3LYP/6-31G(d,p)				GGA-PBE/6-31G(d,p)				Assignements des Vibrations (PED \geq 10%)
	FT-IR	Unscaled	Scaled	Int	Raman	unscaled	Scaled	Int	Raman	
114		1349,4	1296,7	31,18	251,8	1322,8	1304,2	396,79	2045,1	δ_{HCC} R1 (49)
113	1295,9	1348,2	1295,6	84,99	83,9	1306,3	1288	15,72	312,7	ν_{CC} R3 (57)
112		1339,4	1287,1	62,47	737,8	1295,9	1277,8	51,55	109,8	δ_{HCC} R2 (-22) + δ_{HCC} (27)
111		1338,3	1286,2	19,87	755,4	1290,2	1272,1	50,55	3637,7	δ_{HCC} R2 (20) + δ_{HCC} (28)
110	1268,8	1327,7	1275,9	5,33	38,8	1280,4	1262,5	60,15	166,3	δ_{HCC} R3 (74)
109		1307,5	1256,5	42,99	1936,2	1275,8	1257,9	155,30	261,8	ν_{CC} R1 (12) + δ_{HCC} (47)
108		1303,7	1252,9	219,42	255,7	1267,2	1249,5	103,94	2878,2	ν_{N3C19} (41) + ν_{CC} (10)
107	1243,5	1298,2	1247,6	497,80	34,1	1264,8	1247,1	566,32	1241,9	$\nu_{\text{O-C}}$ (40)
106		1289,6	1239,3	151,96	557,7	1254,4	1236,8	172,32	757,3	$\nu_{\text{C-O}}$ (33) + δ_{HCC} (20)
105		1286,2	1236	102,56	386,1	1244,4	1227	29,91	659,2	δ_{HCC} (41)
104	1183,5	1245,3	1196,7	2,05	21,9	1219,1	1202	7,16	193,8	δ_{HCC} (34)
103		1215,2	1167,8	85,81	109,1	1185,2	1168,6	135,13	130,3	ν_{NC} (10) + δ_{HCC} (28)
102	1166,6	1212,3	1165,1	10,15	8,8	1174,4	1158	21,64	329,8	δ_{HCH} (10) + τ_{HCOC} (62)
101		1211,3	1164,1	87,97	95,0	1171,8	1155,4	10,89	58,7	τ_{HCOC} (40)
100		1201,9	1155	58,33	275,4	1168,6	1152,3	1,44	677,6	δ_{HCC} (32)
99	1148,3	1196,3	1149,7	44,02	126,9	1159,6	1143,4	110,11	160,6	δ_{HCC} (66)
98		1191,1	1144,6	77,40	60,6	1155,6	1139,4	240,57	946,2	δ_{HCC} (58)
97		1185,5	1139,3	227,32	950,9	1151,5	1135,4	26,34	629,8	δ_{HCC} (11)
96		1178,7	1132,7	0,59	4,1	1136,1	1120,2	0,62	3,6	δ_{HCH} (25) + τ_{HCOC} (74)
95		1178,5	1132,6	0,69	4,21	1135,6	1119,7	1,81	22,5	δ_{HCH} (25) + τ_{HCOC} (74)
94		1168,5	1122,9	116,57	564,8	1134,2	1118,3	84,42	2037,5	ν_{NC} (30)
93		1162,7	1117,4	5,53	2282,4	1127,8	1112	14,27	5623,6	ν_{NC} (21) + δ_{HCC} R1 (16)
92	1100,4	1139,5	1095,1	7,87	72,7	1107	1091,5	5,81	483,8	δ_{HCC} R2 (62)
91		1133,1	1088,9	16,28	2,69	1098,9	1083,5	17,21	10,0	δ_{HCC} R3 (87)
90	1058,2	1095,7	1053	11,15	10,1	1059,4	1044,6	17,83	26,4	ν_{NC} (10) + δ_{HCC} (14) + δ_{CCC} (47)

Tableau V.4. (Suite)

Mode	Exp.	B3LYP/6-31G(d,p)				GGA-PBE/6-31G(d,p)				Assignements des Vibrations (PED \geq 10%)
	FT-IR	Unscaled	Scaled	Int	Raman	unscaled	Scaled	Int	Raman	
89		1078,3	1036,2	20,56	31,1	1050,2	1035,5	17,34	281,5	$\nu_{\text{O-CH}_3}$ (51)
88	1035,3	1077,1	1035,1	71,17	10,4	1047,9	1033,2	68,60	4,9	$\nu_{\text{O-CH}_3}$ (73)
87		1074,6	1032,7	5,04	170,1	1046,3	1031,6	40,54	568,8	ν_{CC} (53) + δ_{HCC} (11)
86	1026,1	1069,2	1027,5	63,56	14,4	1043,6	1029	62,06	47,6	$\nu_{\text{C}_{10}\text{-C}_{11}}$ (30) + ν_{OC} (12)
85	1009,7	1029,2	989	1,98	1,9	997,5	983,5	1,34	5,3	δ_{CCC} R2 (67)
84		1024,8	984,9	1,16	0,8	991,8	977,9	0,67	0,3	δ_{HCC} R3(11) + δ_{CCC} (64)
83	968,2	1006,8	967,5	24,71	427,0	963,1	949,6	37,62	1067,8	τ_{HCCC} (76)
82		1001,4	962,3	12,34	239,5	956,9	943,5	7,36	178,3	τ_{HCCC} (70)
81	954,2	979,1	940,9	1,92	1,1	936,7	923,5	2,01	1,7	τ_{HCCC} (87)
80	921,6	963,3	925,7	0,18	7,5	921,2	908,3	0,27	13,2	τ_{HCCC} (77) + τ_{CCCC} (20)
79		954,2	917	0,99	2,6	908,7	895,9	1,29	3,4	τ_{HCCC} (77) + τ_{CCCC} (12)
78		940,1	903,5	0,66	2,0	893,5	881	0,23	7,5	τ_{HCCC} (66) + τ_{CCCC} (-15)
77		933,4	897	5,05	48,6	890,5	878	11,24	20,7	τ_{HCCC} (-68)
76		933,0	896,6	3,09	12,0	885,9	873,5	2,20	68,4	τ_{HCCC} (69)
75	877,8	907,1	871,8	1,15	11,4	868,6	856,4	1,61	5,5	τ_{HCCC} (61)
74	859,0	882,5	848,1	47,11	9,4	855,9	844	29,15	28,8	δ_{NCN} (11)
73	841	876,1	842	14,48	76,1	849,3	837,4	5,51	120,9	δ_{ONO} (18) + δ_{CCC} (10)
72		871,3	837,3	6,22	219,2	843,8	832	30,55	138,7	τ_{HCCC} (75)
71	833,1	867,5	833,7	25,67	139,8	833,4	821,7	1,15	555,4	ν_{NC} (20) + τ_{HCCC} (12)
70		850,2	817,1	58,93	19,5	820,5	809	77,22	27,6	τ_{HCCC} (48)
69		847,8	814,7	17,82	13,6	815,2	803,7	30,72	25,2	τ_{HCCC} (58) + γ_{OCCC} (11)
68		846,8	813,8	38,62	6,1	811,2	799,8	29,13	18,1	δ_{ONO} (19) + τ_{HCCC} (12)
67	795,2	818,6	786,7	16,00	86,5	787,2	776,2	21,13	104,8	τ_{HCCC} (67)
66		815,6	783,8	3,13	2,7	779,2	768,3	26,76	110,8	τ_{HCCC} (75)
65		810,4	778,8	20,55	59,2	774,3	763,5	5,78	77,5	δ_{CCO} (-12) + τ_{HCCC} (42)

Tableau V.4. (Suite)

Mode	Exp.	B3LYP/6-31G(d,p)				GGA-PBE/6-31G(d,p)				Assignements des Vibrations (PED $\geq 10\%$)
	FT-IR	Unscaled	Scaled	Int	Raman	unscaled	Scaled	Int	Raman	
64		802,3	771	9,62	22,2	769,5	758,7	11,68	41,4	τ_{HCCC} (51) + γ_{NCCC} (-33)
63	750,3	787,7	757	8,79	16,1	765,2	754,5	7,10	62,3	$\nu_{\text{C-O}}$ (17) + δ_{CCC} (13)
62	733,5	760,8	731,1	24,12	2,7	734	723,7	5,21	37,4	τ_{HCCC} (33) + γ_{OCON} (30)
61		752,4	723,1	9,69	8,3	729,5	719,3	27,93	33,0	τ_{HCCC} (20)
60	707,9	736,1	707,4	20,47	9,4	703,3	693,5	13,76	30,2	γ_{ONCC} (71)
59	696,9	725,3	697	2,51	2,3	698,8	689	3,35	33,7	τ_{CCCC} (57)
58		715,2	687,3	9,03	3,3	689,7	680	4,84	26,1	τ_{CCCC} (22) + γ_{OCCC} (12)
57	683	710,4	682,7	12,53	8,4	683,5	673,9	11,97	74,0	τ_{CCCC} (46)
56		694,2	667,1	1,82	6,5	671,3	662	0,78	4,8	δ_{CCC} (23) + τ_{CCCC} (14)
55	647,1	665,3	639,4	11,48	20,7	646,8	637,7	10,12	28,8	δ_{CCC} (44)
54		659,3	633,6	9,19	11,4	640,1	631,1	7,42	11,7	δ_{CCC} (27)
53		650,6	625,2	2,63	19,1	627,3	618,5	1,63	44,0	δ_{CCC} (62)
52		625,1	600,7	2,51	11,7	603,6	595,2	1,15	12,3	δ_{CCC} (12)
51	591,0	611,5	587,7	6,67	5,2	593,2	584,9	7,70	17,8	ν_{SC} (10) + δ_{CNC} (11)
50		589,4	566,4	4,57	84,1	565,1	557,2	26,21	138,1	τ_{CNCN} (47) + γ_{CCCN} (20)
49	560,7	578,6	556	24,15	4,1	557,8	549,9	5,04	124,0	δ_{CNO} (19)
48		567,0	544,8	34,51	9,6	548	540,3	30,02	107,0	δ_{CNO} (17)
47		564,1	542,1	31,48	12,0	544,5	536,9	33,64	216,3	δ_{CCN} (20) + γ_{OCCC} (18)
46	531,1	541,6	520,5	22,07	9,0	520,1	512,8	22,97	63,2	τ_{HCCC} (20) + γ_{OCCC} (22)
45	514,1	534,6	513,8	2,02	10,3	515,3	508,1	3,45	11,3	τ_{CCCC} (16)
44		524,8	504,3	5,50	1,5	508,7	501,6	5,98	2,7	δ_{CCC} (15) + γ_{OCCC} (32)
43		517,4	497,2	11,51	62,6	502,5	495,4	11,37	236,0	ν_{SC} (17) + δ_{CCS} (28)
42	469,1	486,6	467,6	5,32	8,4	473,1	466,5	6,04	25,3	τ_{CCOC} (32)
41		474,5	456	6,57	31,8	457,9	451,5	4,65	57,3	τ_{CCCC} (31)

Tableau V.4. (Suite)

Mode	Exp.	B3LYP/6-31G(d,p)				GGA-PBE/6-31G(d,p)				Assignements des Vibrations (PED $\geq 10\%$)
		FT-IR	Unscaled	Scaled	Int	Raman	unscaled	Scaled	Int	
40	446,9	464,7	446,5	4,81	21,7	448,7	442,4	3,07	35,9	ν_{SC} (10) + δ_{CCN} (21)
39		450,9	433,3	4,69	126,2	436,8	430,6	3,39	389,8	δ_{CCS} (16) + τ_{CCCC} (12)
38		437,5	420,5	2,58	8,4	421,8	415,9	3,95	9,2	τ_{CCCN} (13) + τ_{CCCC} (14)
37		428,0	411,3	0,32	15,8	412,9	407,1	7,93	88,2	τ_{HCCC} (11) + τ_{CCCC} (67)
36		425,9	409,3	6,41	29,1	412,2	406,4	3,74	13,2	τ_{CCCC} (50)
35	397,6	422,4	405,9	9,16	12,6	409	403,3	1,80	91,6	δ_{CNO} (10)
34		404,6	388,8	0,36	5,6	391	385,5	1,43	54,7	ν_{NC} (14)
33		393,5	378,2	0,41	7,3	380,7	375,4	0,43	24,0	τ_{CCCC} (11) + γ_{CCCN} (10)
32		381,1	366,2	0,71	3,8	366,9	361,7	0,28	9,4	δ_{CNC} (38)
31		359,0	345	10,18	5,2	348,7	343,8	9,90	9,6	ν_{NC} (10) + δ_{CCC} (23)
30		347,7	334,2	2,55	11,7	333,8	329,2	2,62	24,3	δ_{CCS} (12) + τ_{CCCC} (17)
29		304,3	292,4	0,35	40,0	298,7	294,5	1,04	129,4	δ_{CCN} (17) + τ_{CCCC} (22)
28		299,1	287,4	5,24	28,7	292,4	288,3	1,13	18,6	δ_{CCN} (41) + τ_{CCCC} (15)
27		291,4	280,1	4,72	3,4	283,5	279,5	5,11	25,6	τ_{CCCC} (12) + τ_{HCOC} (23)
26		266,7	256,3	2,72	4,8	263,3	259,7	2,45	10,0	τ_{HCOC} (33)
25		257,1	247,1	3,68	39,1	254,7	251,1	1,36	17,2	δ_{COC} (23) + τ_{HCOC} (28)
24		249,9	240,2	0,96	5,1	248,9	245,5	2,32	18,0	δ_{COC} (37) + τ_{HCOC} (35)
23		243,9	234,4	1,71	38,3	234,5	231,3	3,56	95,9	τ_{HCOC} (21) + τ_{CCCC} (14)
22		237,0	227,7	1,76	36,6	231,3	228	5,65	113,0	τ_{HCOC} (18)
21		227,3	218,4	6,40	1,6	223,4	220,3	4,96	13,0	τ_{HCOC} (15)
20		180,8	173,7	1,24	9,0	178,2	175,7	1,60	32,8	τ_{CCCC} (36) + γ_{NCCC} (14)
19		169,6	162,9	1,83	21,9	166	163,7	2,41	54,2	τ_{CCCC} (18)
18		162,7	156,3	0,12	5,1	162,5	160,2	0,06	0,5	τ_{COCC} (10)
17		145,0	139,3	2,15	21,1	142,1	140,1	3,23	38,1	τ_{CCCC} (17)
16		133,6	128,4	3,23	9,9	134,9	133,1	2,38	1,1	τ_{CCCN} (15)

Tableau V.4. (Suite)

Mode	Exp.	B3LYP/6-31G(d,p)				GGA-PBE/6-31G(d,p)				Assignements des Vibrations (PED \geq 10%)
	FT-IR	Unscaled	Scaled	Int	Raman	unscaled	Scaled	Int	Raman	
15		125,5	120,6	0,83	38,0	126,9	125,1	1,72	71,1	τ_{CCCC} (10) + γ_{CCCN} (10)
14		112,8	108,4	5,20	2,9	112,7	111,1	4,86	4,8	δ_{CCC} (18) + τ_{COCC} (14)
13		93,1	89,5	1,08	12,0	96	94,7	1,03	17,1	τ_{COCC} (44)
12		88,7	85,3	1,78	5,6	91,2	89,9	0,33	16,9	τ_{COCC} (45)
11		76,8	73,8	0,61	6,2	82,1	81	0,92	11,6	τ_{CCCN} (41)
10		64,7	62,2	0,15	16,4	63,8	62,9	0,46	59,0	τ_{ONCC} (22)
9		62,7	60,2	0,62	3,4	62,2	61,4	0,79	9,3	τ_{CNCC} (13) + τ_{CCCC} (42)
8		45,7	43,9	0,36	7,3	45,2	44,6	0,55	26,6	τ_{ONCC} (31)
7		43,9	42,2	0,41	4,7	42,3	41,7	0,81	26,1	τ_{ONCC} (22) + τ_{CNCC} (21)
6		33,8	32,5	1,24	17,8	39,8	39,2	0,85	9,1	τ_{CNCC} (68)
5		29,5	28,3	0,60	2,0	29,8	29,4	0,52	2,9	τ_{CNCC} (20) + τ_{CNCC} (33)
4		24,6	23,7	0,46	9,1	25,4	25,1	0,58	13,0	τ_{CNCC} (55)
3		18,5	17,7	1,51	6,9	18,8	18,5	1,44	9,3	δ_{CNC} (12) + τ_{CCCC} (41)
2		16,1	15,4	0,51	9,9	16,9	16,7	0,30	9,3	δ_{CNC} (30) + τ_{CCCC} (-15)
1		14,7	14,1	0,84	3,6	15,6	15,4	0,85	12,8	τ_{CCCC} (57)

v: Elongation (Stretching), **δ** : Déformation angulaire (Bending), **τ** : Torsion, **γ** : Hors du plan (Out-of-plane).

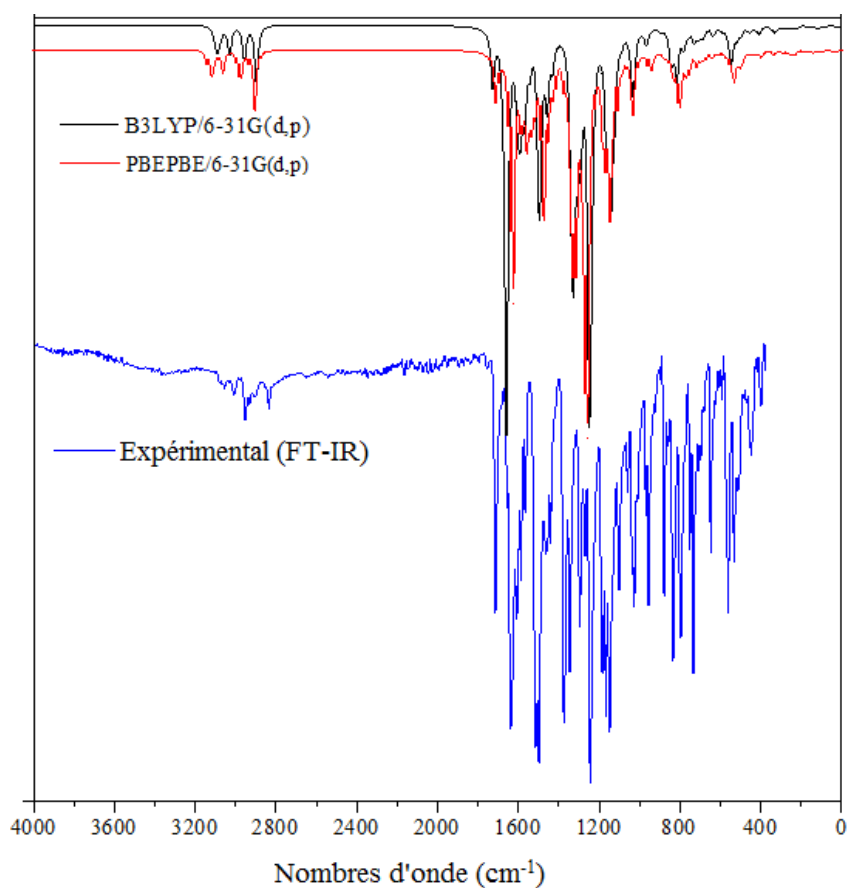


Figure V.5. Les spectres infrarouges : expérimental (FT-IR) et théoriques de la molécule MNTZ.

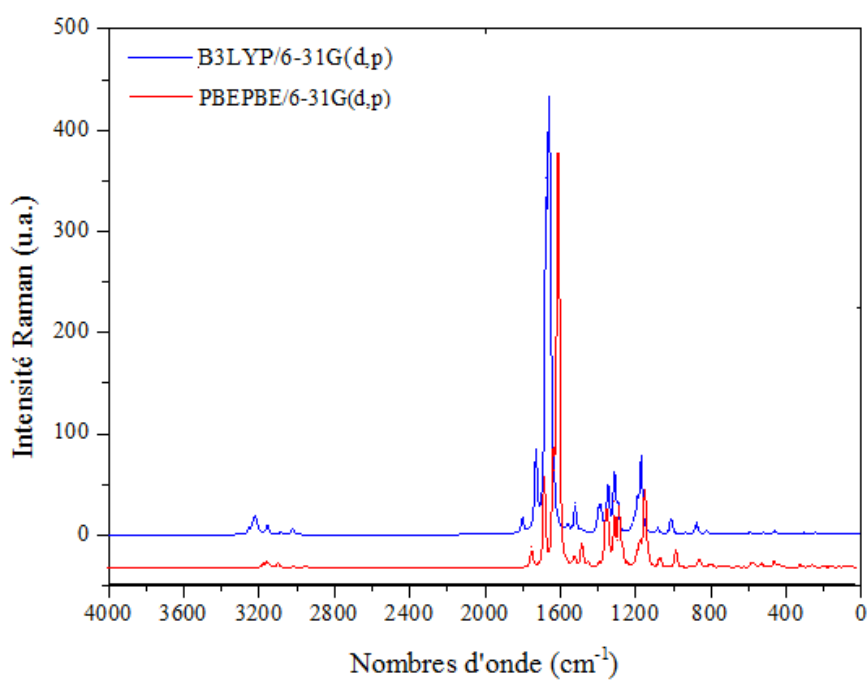


Figure V.6. Spectres Raman théoriques de la molécule MNTZ estimés avec les niveaux de calcul B3LYP/6-31g(d,p) et GGA-PBE/6-31g(d,p).

V.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les déplacements chimiques théoriques de la RMN ^1H et ^{13}C pour la molécule étudiée ont été déduits à partir des calculs réalisés avec le niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G(d,p) en utilisant la méthode des Orbitales Atomiques Invariantes de Jauge (GIAO : gauge-independent atomic orbital).[21] Le chloroforme a été introduit comme solvant à l'aide du modèle de solvation CPCM. Le but de cette étude est de produire des informations précises et fiables concernant les valeurs théoriques des paramètres RMN et de les analyser par rapport aux données expérimentales.

Afin d'obtenir le déplacement chimique en (ppm) de la molécule étudiée, il est nécessaire de calculer ses tenseurs d'écran électroniques isotropes et ceux de la molécule référence. Dans notre cas, nous avons utilisés la molécule tétra-méthyle silane comme modèle de référence.

La géométrie de la molécule référence (TMS) a été d'abord optimisé avec le même niveau de calcul et en utilisant le même modèle de solvation. Un calcul de fréquence a été réalisé afin de s'assurer qu'il n'y a pas de fréquence imaginaire. Ces calculs ont été suivis par un calcul des paramètres RMN de la TMS. A partir de cela, les constantes d'écran de la molécule TMS obtenus avec le niveau de calcul B3LYP/GIAO/6-31G(d,p) sont 31,74 ppm et 192,12 ppm pour la RMN ^1H et ^{13}C , respectivement.

Par la suite, nous nous sommes servis de la géométrie optimale de la molécule MNTZ pour effectuer le calcul des tenseurs d'écran électronique isotrope.

Le calcul des déplacements chimiques de la MNTZ (δ_{MNTZ}), est donné par la relation :

$$\delta_{(\text{MNTZ})} = \sigma_{(\text{TMS})} - \sigma_{(\text{MNTZ})}$$

Où $\sigma_{(\text{TMS})}$ et $\sigma_{(\text{MNTZ})}$ sont les tenseurs d'écran correspondants à la substance de référence (TMS) et à la molécule MNTZ, respectivement. [22]

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures V.7 et V.8 pour la RMN ^1H et RMN ^{13}C , respectivement.

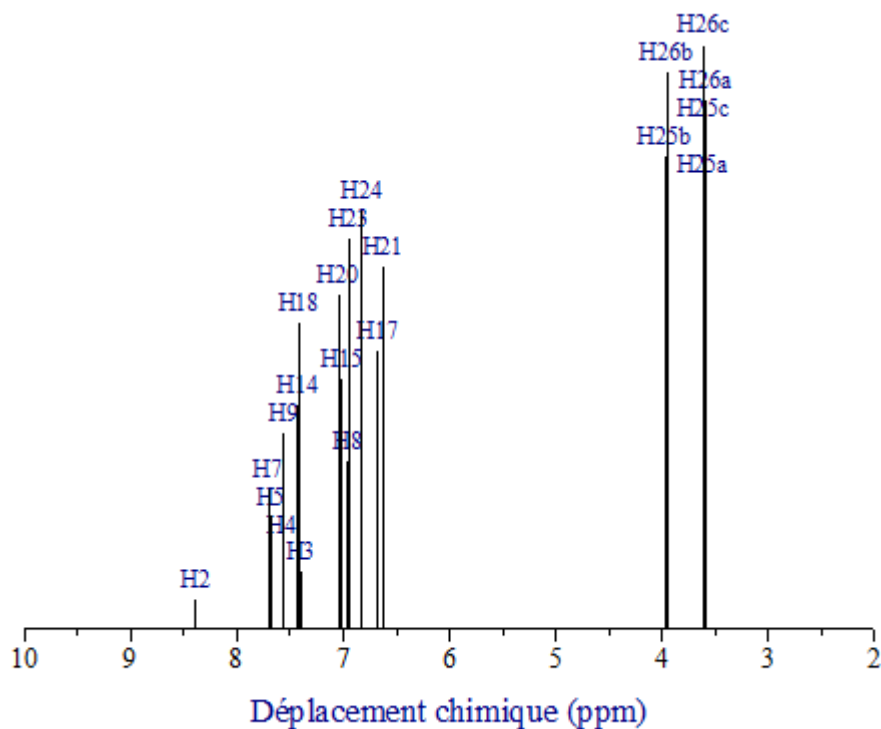


Figure V.7. Spectre RMN ^1H calculé avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p) de la molécule MNTZ.

Le spectre RMN ^1H théorique (figure V.7) de la molécule étudiée indique la présence de deux signaux qui correspondent aux protons des deux groupements methoxy. Le spectre révèle ainsi qu'il y a un chevauchement entre les signaux des protons aromatiques et ceux du fragment allylidène dans l'intervalle allant de 6,6 jusqu'à 8,4 ppm. Les signaux estimés à 6,82 ; 6,67 ; 6,62 ; 6,94 ppm sont attribués aux protons H15, H17, H21 et H23, respectivement. En outre, les protons du fragment allylidène, H7, H8 et H9 résonnent respectivement à 7,70 ; 6,95 et 7,55 ppm. Le signal doublet estimé à 7,4 ppm correspond aux deux protons H14 et H18 et celui calculé à 7 ppm est attribué aux protons H20 et H24. Le pic singlet calculé à 8,38 ppm est attribué au proton H2. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (Paragraphe IV.3.2.1.)

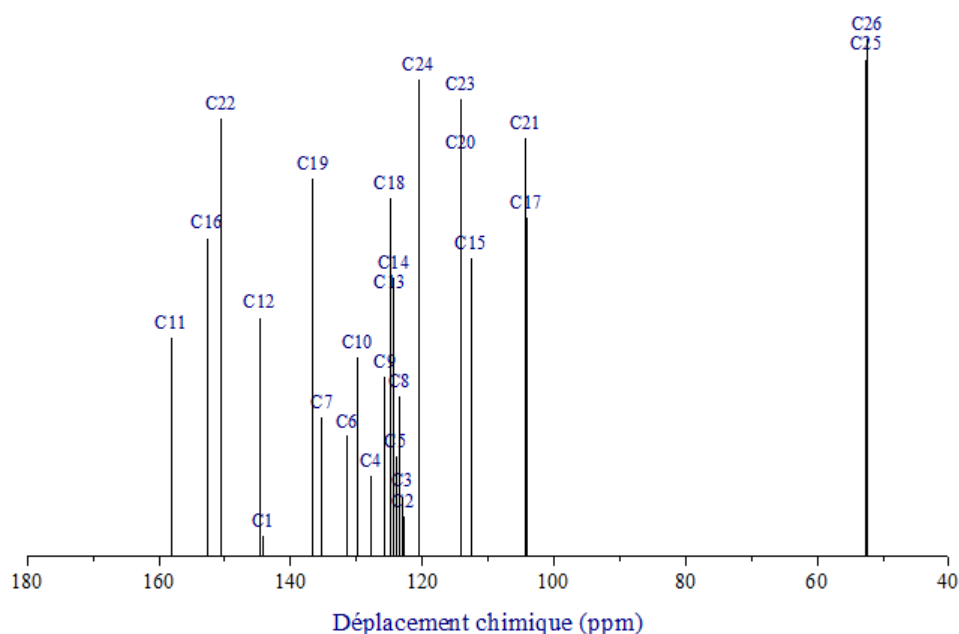


Figure V.8. Spectre RMN ^{13}C calculé avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p) de la molécule MNTZ.

Le spectre RMN ^{13}C théorique (figure V.8) de la molécule étudiée montre la présence d'un pic à 53 ppm dû à la résonance des deux carbones (C25 et C26) des groupements methoxy. La valeur du déplacement chimique estimée pour l'atome de carbone C11 et qui est de l'ordre de 159,32 ppm est la plus élevée, en raison de l'effet du groupement carbonyle (C=O). Les déplacements chimiques des carbones C16 estimé à 153,4 ppm et C22 estimé à 151,1 ppm sont plus élevés que les autres carbones aromatiques en raison de l'électronégativité des atomes d'oxygènes voisins. En outre, les déplacements chimiques des carbones C1 et C12 apparaissent dans la région de résonance élevée à 144,74 et 146,01 ppm vu qu'ils sont directement liés aux atomes d'azote. Les pics estimés à 123,3 ; 124,7 ; 129,9 ; 125,1 ; 131,3 ; 128,9 ; 124,8 ; 124,1 ; 112,7 ; 105,4 ; 125,3 ; 136,5 ; 114,9 ; 105,5 ; 114,0 et 120,4 ppm sont attribués aux carbones C2, C3, C4, C5, C6, C10, C13, C14, C15, C17, C18, C19, C20, C21, C23 et C24, respectivement. Les pics situés à 136,9 ; 123,6 et 127,0 ppm sont assignés respectivement aux protons du fragment allylidène (C7, C8 et C9), les déplacements chimiques correspondant observés expérimentalement sont 141,8 ; 125,2 et 129,6 ppm. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et avec la littérature. [23]

Ces résultats et les résultats de la RMN ^1H montrent ainsi que la fonction B3LYP avec la méthode GIAO et la base 6-31G (d, p), en utilisant le chloroforme comme solvant prédisent bien les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C .

Références du chapitre V

1. Becke AD, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993; 98: 5648-5652.
2. Lee C, Yang W, Parr RG, Development of the Colle-Salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B.* 1988; 37: 785-789.
3. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1997; 78: 1396-1396.
4. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov FA, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery Jr JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
5. Dennington R, Keith T, Millam J, GaussView, Version 5., Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
6. Nyquist RA, *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. Volume 1.* 2001, Academic Press, USA.
7. Jamroz MH, *Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4,* Warsaw, 2004.
8. Pulay P, Fogarasi G, Pongor G, Boggs JE, Vargha V. Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene. *J. Am. Chem. Soc.* 1983; 10: 7037-7074. doi: 10.1021/ja00362a005
9. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database NIST Standard Reference Database Number 101 Release 16a, August 2013, Editor: Russell D. Johnson III <http://cccbdb.nist.gov/>
10. Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies_ tables and charts.* 2001, John Wiley & Sons, Chichester, England.

11. Renuga S, Karthikesan M, Muthu S. FTIR and Raman spectra, electronic spectra and normal coordinate analysis of N,N-dimethyl-3-phenyl-3-pyridin-2-yl-propan-1-amine by DFT. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014; 127: 439-453. doi: 10.1016/j.saa.2014.02.068.
12. Margoshes M, Passel VA. The infrared spectra of aromatic compounds: I. The out-of-plane C-H bending vibrations in the region 625–900 cm⁻¹. *Spectrochimica Acta*. 1955; 7: 14-24. Doi: 0.1016/0371-1951(55)80003-3
13. Barbara H. Stuart, *infrared spectroscopy: fundamentals applications*. 2004, Wiley, Chichester, England.
14. Shamsuzzaman, Abdul Baqi KAA, Ali A, Asif M, Mashrai A, Khanam H, Sherwani A, Yaseen Z, Owais M. Synthesis, characterization, biological evaluation and molecular docking of steroidal spirothiazolidinones *Journal of Molecular Structure*. 2015; 1085:104-114. Doi: 10.1016/j.molstruc.2014.12.036
15. Roeges NPG. *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*. 1994, Wiley, New York.
16. Pretsch E, Buhlmann P, Badertscher M. *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*. 2009, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
17. Balachandran V, Santhi G, Karpagam V, Revathi B, Karabacak M. Spectroscopic investigation, natural bond orbital analysis, HOMO–LUMO and thermodynamic functions of 2-tert-butyl-5-methyl anisole using DFT (B3LYP) calculations. *Spectrochimica Acta Part A*. 136, Part B, 2015, 451–463. Doi: 10.1016/j.saa.2014.09.057
18. Mehta P, Dawedra P, Goswami V, Joshi HS. Synthesis and characterization of some thiazolidinone derivatives possessing benzimidazole nucleus. *Int. lett. chem. phys. Astron*. 2014; 30: 1-8. Doi: 10.18052/www.scipress.com/ILCPA.30.1.
19. Wolszleger (Drăgan) M, Stan CD, Pânzariu A-T, Jităreanu A, Profire L. New Thiazolidine-4-Ones of Ferulic Acid with antioxidant potential. *Farmacia*. 2015; 63(1): 150-154.
20. Pânzariu A-T, Apotrosoaei M, Vasincu IM, Drăgan M, Constantin S, Buron F, Routier S, Profire L, Tuchilus C. Synthesis and biological evaluation of new 1,3-thiazolidine-4-one derivatives of nitro-l-arginine methyl ester. *Chemistry Central Journal*. 2016; 10(6): 1-14. Doi: 10.1186/s13065-016-0151-6.

21. Wolinski K, Hilton JF, Pulay P. Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations J. Am. Chem. Soc. 1990; 112: 8251-8260.
22. Bohmann JA, Weinhold F, Farrar TC. Natural Chemical Shielding Analysis of Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors from Gauge-Including Atomic Orbital Calculations. J. Chem. Phys. 1997; 107: 1173-1184. Doi: 10.1063/1.474464.
23. Field LD, Sternhell S, Kalman JR. Organic Structures from Spectra. 4th Ed. 2008, John Wiley And Sons, LTD. Chichester, England.

Chapitre VI

Propriétés moléculaires et transfert de charge

VI.1. Charges de Mulliken

Le calcul des charges atomiques de Mulliken joue un rôle important dans l'application du calcul de chimie quantique des systèmes moléculaires en raison de l'effet des charges atomiques sur le moment dipolaire, la polarisabilité, la structure électronique et plusieurs d'autres propriétés des systèmes moléculaires. La distribution des charges sur les atomes suggèrent la formation des paires donneur et accepteur impliquant le transfert de charge dans la molécule. Les valeurs de la charge atomique ont été obtenues par l'analyse de la population de Mulliken. [1] Les charges atomiques de Mulliken du MNTZ obtenues par les fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base de calcul 6-31G(d,p) sont regroupées dans le Tableau VI.1.

Les résultats du tableau VI.1 révèlent l'effet de la fonctionnelle sur les valeurs des charges de Mulliken. Le même comportement est observé pour la fonctionnelle hybride B3LYP et la fonctionnelle GGA-PBE. En effet, pour les atomes d'hydrogène, la différence est d'environ 0,01 e et pour les autres atomes, l'écart ne dépasse pas 0,04 e. L'analyse de la charge atomique de Mulliken montre que les deux atomes d'azote N2 et N3 ont des valeurs maximales de charge négative ce qui imposent des charges positives à tous les atomes de carbone liés à ces deux atomes très électronégatifs, tandis que l'atome d'azote N1 possède une charge positive imposée par les atomes d'oxygène O1 et O2. D'autre part, la valeur de la charge positive maximale est obtenue pour l'atome C11 dû à la charge négative de l'oxygène O3 du groupement carbonyle. En outre, les atomes d'oxygène O4 et O5 portent des charges négatives importantes ce qui imposent des charges positives aux atomes de carbone C16 et C22 attachés aux oxygènes O4 et O5, respectivement. De plus, tous les atomes d'hydrogène ont des charges positives nettes de sorte que tous les atomes de carbone liés à ces atomes électropositifs présentent des charges négatives.

Tableau VI.1. Les charges de Mulliken de la molécule MNTZ optimisée aux niveaux de calcul B3LYP/6-31g(d,p) et GGA-PBE/6-31g(d,p).

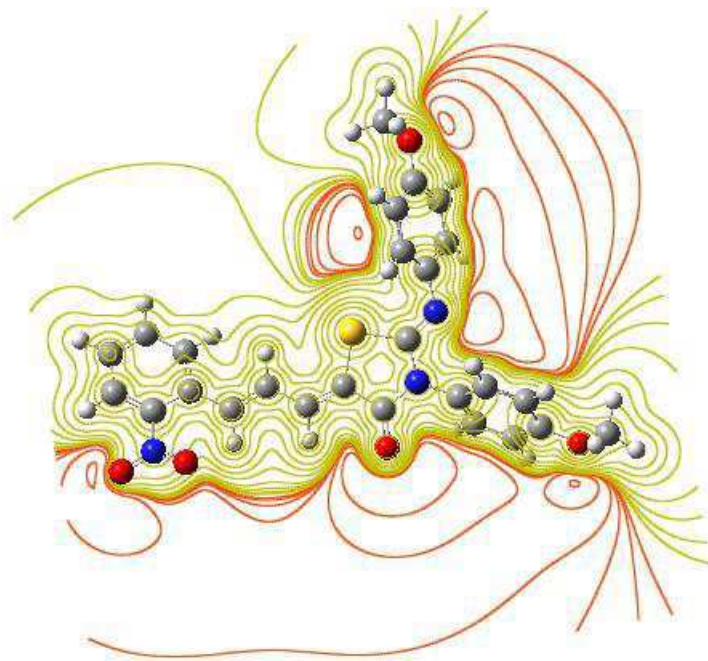
Atomes	6-31G (d,p)		Atomes	6-31G (d,p)	
	B3LYP	GGA-PBE		B3LYP	GGA-PBE
S1	0,213	0,241	C20	-0,105	-0,117
O1	-0,386	-0,358	C21	-0,145	-0,156
O2	-0,391	-0,363	C22	0,352	0,329
O3	-0,488	-0,454	C23	-0,122	-0,134
O4	-0,517	-0,478	C24	-0,093	-0,106
O5	-0,519	-0,479	C25	-0,081	-0,149
N1	0,359	0,323	C26	-0,078	-0,147
N2	-0,605	-0,568	H2	0,141	0,147
N3	-0,524	-0,499	H3	0,108	0,117
C1	0,191	0,188	H4	0,106	0,116
C2	-0,081	-0,097	H5	0,107	0,114
C3	-0,097	-0,110	H7	0,127	0,137
C4	-0,069	-0,083	H8	0,101	0,111
C5	-0,133	-0,140	H9	0,137	0,144
C6	0,115	0,110	H14	0,106	0,120
C7	-0,088	-0,105	H15	0,101	0,112
C8	-0,088	-0,101	H17	0,091	0,101
C9	-0,065	-0,075	H18	0,101	0,114
C10	-0,227	-0,246	H20	0,100	0,115
C11	0,624	0,585	H21	0,087	0,098
C12	0,325	0,283	H23	0,097	0,109
C13	0,248	0,233	H24	0,097	0,109
C14	-0,058	-0,071	H25a	0,114	0,131
C15	-0,134	-0,147	H25b	0,127	0,143
C16	0,363	0,339	H25c	0,115	0,131
C17	-0,151	-0,161	H26a	0,111	0,128
C18	-0,062	-0,075	H26b	0,125	0,141
C19	0,209	0,203	H26c	0,112	0,129

VI.2. Potentiel électrostatique

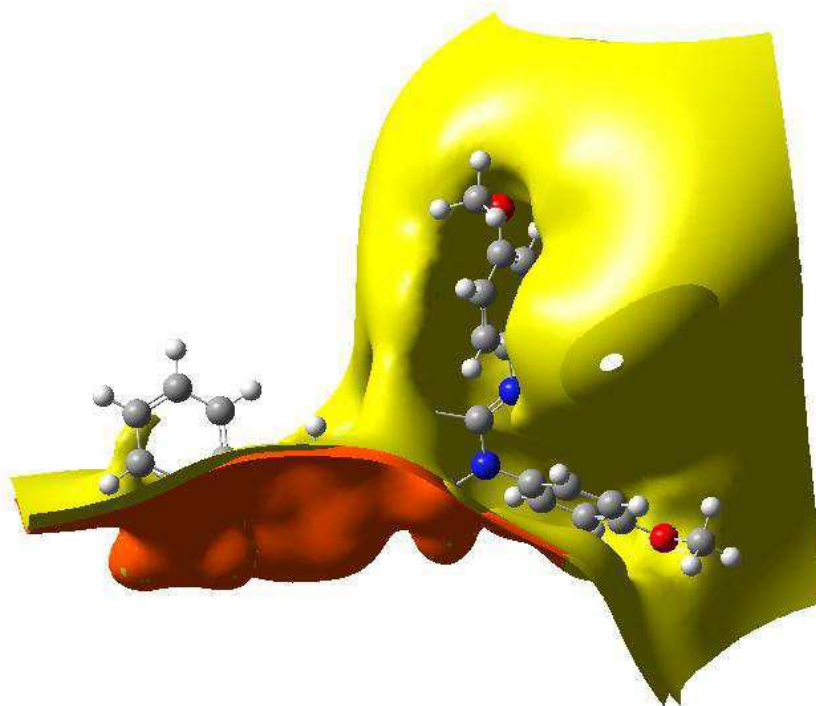
Une façon courante pour visualiser la distribution de charge dans une molécule est de cartographier le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour à deux dimensions ou de la distribution du potentiel électrostatique de surface (ESP) ou du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) à trois dimensions. Le MEP est très important et plus largement utilisés. Son importance réside dans le fait qu'il présente simultanément la taille moléculaire, la forme ainsi que les régions de potentiel électrostatique positif, négatif et neutre en termes de graduation de couleur. Cette propriété physique est très utile dans l'étude de la structure moléculaire. [2] En général, les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Pour notre molécule ces valeurs sont comprises entre $-0,0547$ u.a, et $+0,0547$ u.a, en allant du rouge le plus intense vers le bleu le plus foncé. Le rouge représente les régions les plus négatives, le vert et le jaune montrent les régions les moins électrostatiques et le bleu indique les régions les plus positives du potentiel électrostatique.

En outre, le potentiel électrostatique est un concept très utile dans la compréhension des sites pour l'attaque électrophile et nucléophile ainsi que les interactions de liaison hydrogène. [3]

Le graphique (2D) du contour et les graphiques (3D) du ESP et MEP de la MNTZ obtenus avec la géométrie optimisée par le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d, p) sont illustrés sur les figures VI.1.a, VI.1.b et VI.1.c.



(a)



(b)

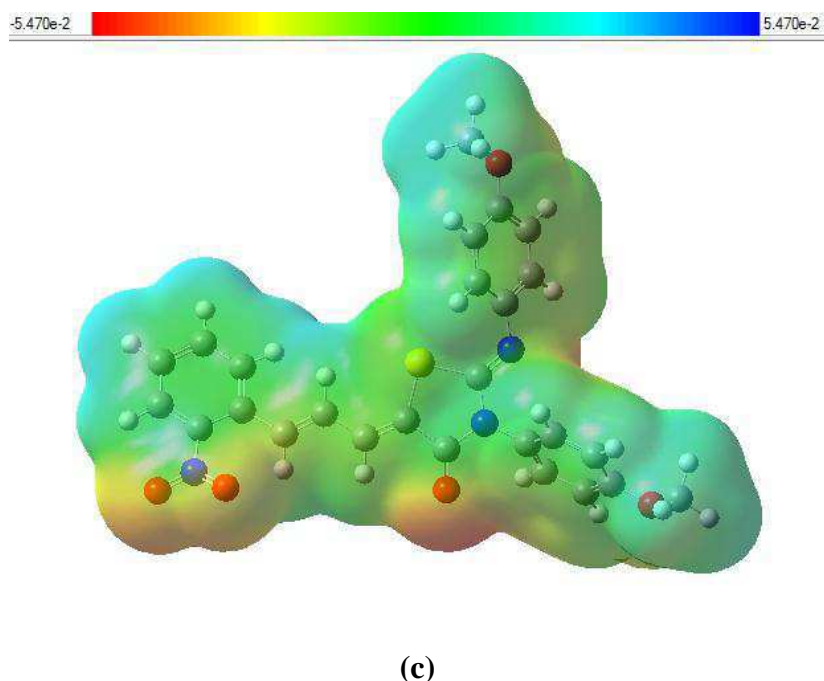


Figure VI.1. Potentiel électrostatique de la molécule MNTZ.

(a) : contour 2D, (b) : PES, (c) : MEP

D'après les figures VI.1.a, VI.1.b et VI.1.c, nous avons facilement remarqué que la molécule étudiée peut avoir plusieurs sites possibles pour les attaques électrophiles et nucléophiles.

Selon Les résultats obtenus, les cartes (contour 2D, ESP et MEP) montrent que les sites potentiels négatifs sont situés sur les atomes d'oxygène par contre les sites potentiels positifs sont localisés autour des atomes d'hydrogène. A partir de la carte MEP, on peut dire que les atomes d'oxygène du groupement nitro (O1 et O2) et l'atome d'oxygène du groupement thiazolidinone (O3) représentent la région négative maximale, ce qui favorise l'attaque électrophile dans ces sites. Cependant, les atomes d'hydrogène indiquent la région positive maximale rendant le site favorable pour une attaque nucléophile.

Ces résultats montrent ainsi que les sites les plus réactifs de la molécule MNTZ sont les sites contenant les atomes d'oxygène et d'hydrogène. Ces sites donnent des indications de l'effet électrostatique obtenu par la distribution de charge de la molécule et corrèle avec le moment dipolaire, l'électronégativité, les charges de Mulliken, la réactivité chimique de la molécule et les interactions intermoléculaires dans le cristal.

VI.3. Moment dipolaire

Le moment dipolaire est une mesure de la distribution de la charge moléculaire. [4] Il est donné en tant que vecteur en trois dimensions. Par conséquent, il peut être utilisé comme indicateur de mouvement de charge à travers la molécule. La direction du vecteur moment dipolaire dans une molécule dépend des centres de charges positives et négatives.

Dans cette étude, le moment dipolaire de la molécule MNTZ est calculé par les deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base de calcul 6-31G(d,p). La figure VI.2 montre l'orientation du moment dipolaire obtenue par les deux niveaux de calcul. L'origine est choisie au centre de masse de la molécule et le système d'axes moléculaires est orthogonal.

La valeur du moment dipolaire calculée avec la fonctionnelle B3LYP et qui est de l'ordre de 5,949 D est légèrement inférieure à celles obtenue par la fonctionnelle GGA-PBE qui vaut 6,258 D, donc l'écart est de 0,31 D. Une valeur assez importante du moment dipolaire suggère fortement un mécanisme de transfert de charge.

D'après la figure VI.2, nous remarquons que le moment dipolaire est orienté de la région du groupement nitro, fragment allylidène et groupement carbonyle vers la région du groupement methoxy. Ce résultat confirme les résultats obtenus précédemment par les charges de Mulliken et le potentiel électrostatique.

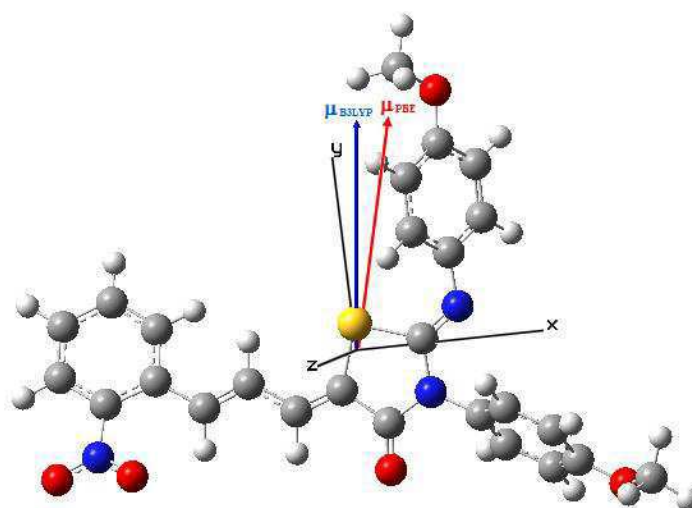


Figure VI.2. Orientation du moment dipolaire moléculaire de la MNTZ

VI.4. Les Orbitales moléculaires frontières (FMO)

Les Orbitales moléculaires frontières jouent un rôle crucial dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité de la molécule, le spectre UV-Visible, les réactions chimiques ainsi que les propriétés électriques et optiques. [5,6] Les Orbitales moléculaires les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO). Conventionnellement, La HOMO représente la capacité de donner un électron tandis que la LUMO représente la capacité d'accepter un électron. L'écart entre ces deux orbitales donne le gap énergétique. L'écart énergétique entre HOMO et LUMO détermine également la réactivité chimique, la polarisabilité optique et la dureté-douceur chimique d'une molécule. Une molécule avec un petit intervalle entre les orbitales frontières est plus polarisable et est généralement associée à une réactivité chimique élevée, une faible stabilité cinétique et elle est également appelée molécule douce. [7]

A partir de la structure optimisée avec les deux niveaux de calcul, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires. Les calculs indiquent que la molécule MNTZ contient 634 orbitales moléculaires, dont 127 orbitales sont occupées. Les énergies de la HOMO, la LUMO et du gap calculées à l'aide des deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base 6-31G(d,p) sont reportées dans le tableau ci-dessous.

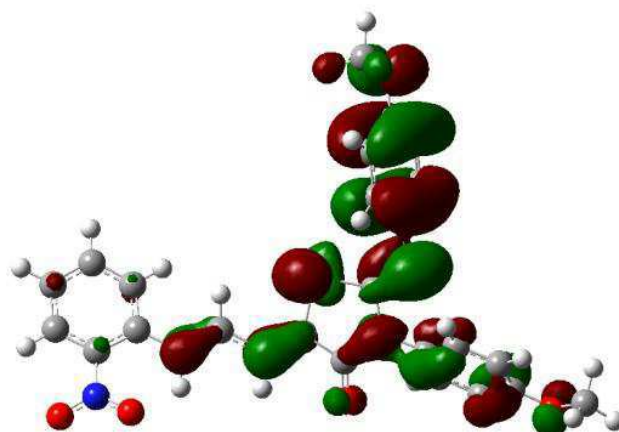
Tableau VI.2. Les énergies de la molécule MNTZ estimées par les niveaux de calcul B3LYP/6-31g(d,p) et GGA-PBE/6-31g(d,p) .

Paramètres	6-31G (d,p)	
	B3LYP	GGA-PBE
E (u.a.)	-1941,88	-1939,89
E _{HOMO} (eV)	-5,4295	-4,6806
E _{LUMO} (eV)	-2,7130	-3,3323
$\Delta E_{ HOMO-LUMO \text{ gap}}$ (eV)	2,7165	1,3483

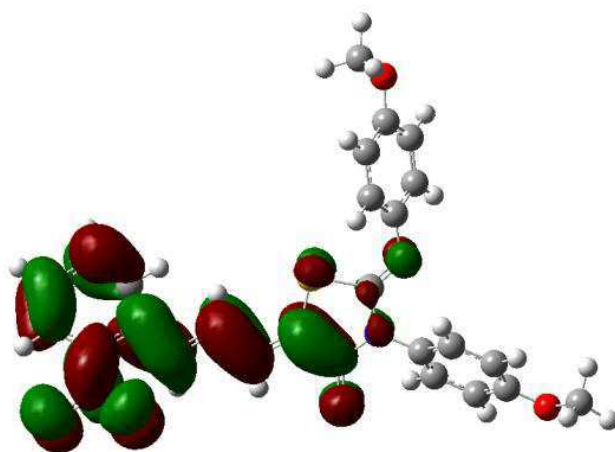
Selon les résultats du tableau VI.2, l'énergie obtenue par la fonctionnelle B3LYP pour l'orbitale HOMO est inférieure à celle calculée par GGA-PBE. Cependant, l'énergie de l'orbitale LUMO obtenue par la B3LYP est élevée par rapport à celle obtenus par la fonctionnelle GGA-PBE. Par conséquent, la valeur absolue du gap énergétique obtenue par la B3LYP qui est de l'ordre de 2,72 eV est supérieure à celle obtenue par la GGA-PBE qui vaut 1,35 eV. La faible valeur du gap énergétique obtenue permettra un écoulement facile des électrons. Par conséquent, ce gap facilite ainsi le transfert de charge intramoléculaire qui se produit dans la molécule à travers le trajet π -conjugué. Cette absorption électronique correspond à la transition de l'état fondamental au premier état excité et c'est une excitation électronique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée à l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée.

Afin de mieux comprendre la différence entre les deux niveaux HOMO et LUMO, la nature des orbitales frontières effectuée par la fonctionnelle B3LYP va constituer un outil essentiel (même représentation pour la GGA-PBE). La figure VI.3 illustre ces orbitales pour la molécule étudiée.

Comme le montre la Figure VI.3, les deux orbitales sont sensiblement réparties sur le plan de la conjugaison. Comme on peut le voir aussi sur la même figure, l'orbitale HOMO est fortement délocalisée sur les deux groupements méthoxy phényle et le groupement imino-thiazolidinone tandis que l'orbitale LUMO est principalement localisée sur le groupement nitro-phényle et le fragment allylidène.



(HOMO)



(LUMO)

Figure VI.3. Représentation des orbitales HOMO et LUMO de la molécule MNTZ.

VI.5. Spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-Visible expérimental de la molécule MNTZ a été enregistré dans le chloroforme à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre marque Optizen Pop. Le spectre théorique correspondant a été obtenu en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) [8,9] avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p) et la géométrie optimisée comme décrits dans la partie étude de la géométrie (paragraphe V.1). Les résultats obtenus tels que, les valeurs des longueurs d'onde (λ) en nm, les valeurs des forces de l'oscillateur (f), les énergies des transitions (E_{ex}) en eV ainsi que les contributions des orbitales moléculaires dans chaque transition sont regroupés dans le tableau VI.3. Les figures VI.4.a et VI.4.b représentent respectivement les spectres UV-Visible expérimental et théorique de la molécule étudiée.

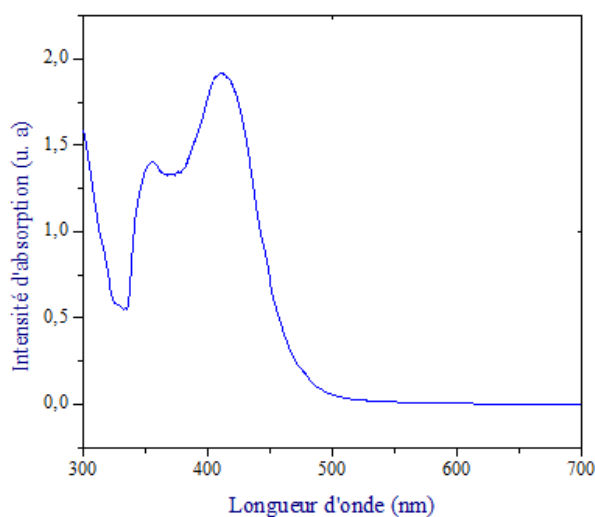


Figure VI.4.a. Spectre UV-Visible expérimental du composé MNTZ.

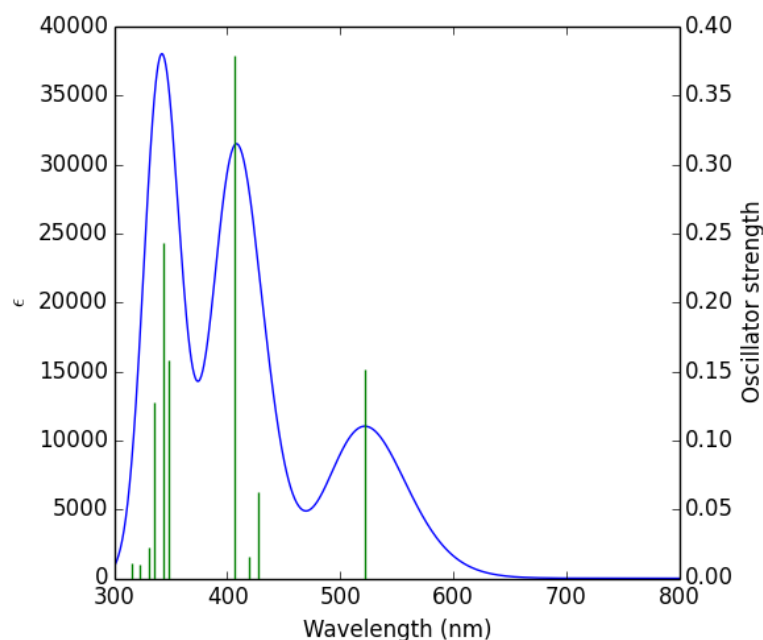


Figure VI.4.b. Spectre UV-Visible théorique du composé MNTZ calculé avec la méthode de calcul TD-B3LYP et la base 6-31G(d,p).

Le spectre UV-Visible expérimental (Fig. VI.4.a) révèle la présence de deux bandes de longueurs d'onde égales à 356 et 411 nm. La bande la plus intense correspond à la longueur d'onde maximale (celle observée à 411 nm) et elle confirme la couleur jaune de la molécule MNTZ. Les longueurs d'onde théoriques correspondantes sont estimées à $\lambda = 342,90$ nm, $f = 0,2430$ et $\lambda = 405,85$ nm, $f = 0,378$ selon la figure VI.4.b. En plus de ces deux bandes, le spectre UV-Visible théorique dévoile la présence d'une autre transition à $\lambda = 522,01$ nm avec une force d'oscillateur $f = 0,1519$. Les résultats obtenus expérimentalement et théoriquement avec la TD-B3LYP/6-31G(d,p) sont comparables.

Le tableau suivant regroupe les transitions électroniques de l'état fondamental de la molécule (S0) aux états excités qui sont au nombre de 10 (S1, S2, ...S10).

Tableau VI.3. Transitions électroniques de la molécule MNTZ obtenues par la méthode TD-DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base de calcul 6-31g(d,p).

Transitions électroniques	λ_{abs} (nm)	E_{ex} (ev)	f	Contribution	Caractère des OM
S0→S1	522,01	2,3751	0,1519	0,70183 (98%)	HOMO → LUMO
S0→S2	427,31	2,9015	0,0630	0,18010 (6%)	HOMO-2 → LUMO
				0,10943 (2%)	HOMO-2 → LUMO+1
				0,56660 (64%)	HOMO-1 → LUMO
				0,35613 (25%)	HOMO → LUMO+1
S0→S3	419,50	2,9555	0,0159	0,47193 (44%)	HOMO-2 → LUMO
				-0,37404 (28%)	HOMO-1 → LUMO
				0,10987 (2%)	HOMO-1 → LUMO+1
				0,34586 (24%)	HOMO → LUMO+1
S0→S4	405,85	3,0549	0,3786	-0,45961 (42%)	HOMO-2 → LUMO
				-0,14365 (4%)	HOMO-1 → LUMO
				-0,10099 (2%)	HOMO-1 → LUMO+1
				0,49585 (49%)	HOMO → LUMO+1
S0→S5	348,64	3,5562	0,1584	-0,11418 (3%)	HOMO-8 → LUMO
				-0,15344 (5%)	HOMO-2 → LUMO
				0,66565 (89%)	HOMO-1 → LUMO+1
S0→S6	342,90	3,6158	0,2430	-0,19883 (8%)	HOMO-10 → LUMO
				-0,10563 (2%)	HOMO-10 → LUMO+1
				-0,26366 (14%)	HOMO-8 → LUMO
				-0,12000 (3%)	HOMO-8 → LUMO+1
				0,55581 (62%)	HOMO-2 → LUMO+1
				-0,11044 (2%)	HOMO-1 → LUMO
-0,10052 (2%)	HOMO-1 → LUMO+1				

Tableau VI.3. (Suite)

Transitions électroniques	λ_{abs} (nm)	E_{ex} (eV)	f	Contribution	Caractère des OM
S0→S7	335,18	3,6991	0,1280	-0,13972 (4%)	HOMO-11 → LUMO
				0,30382 (18%)	HOMO-10 → LUMO
				0,15789 (5%)	HOMO-10 → LUMO+1
				0,33298 (22%)	HOMO-8 → LUMO
				0,18559 (7%)	HOMO-8 → LUMO+1
				-0,13392 (4%)	HOMO-7 → LUMO
				0,11239 (3%)	HOMO-5 → LUMO
				0,36345 (26%)	HOMO-2 → LUMO+1
				0,1115 (3%)	HOMO-1 → LUMO+1
S0→S8	331,19	3,7436	0,0226	0,22609 (10%)	HOMO-6 → LUMO
				-0,10707 (2%)	HOMO-6 → LUMO+1
				-0,13378 (4%)	HOMO-5 → LUMO
				0,21253 (9%)	HOMO-4 → LUMO
				0,55699 (62%)	HOMO-3 → LUMO
				-0,12400 (3%)	HOMO-3 → LUMO+1
S0→S9	322,74	3,8416	0,0104	0,63259 (80%)	HOMO-4 → LUMO
				-0,28700 (16%)	HOMO-3 → LUMO
				-0,13398 (4%)	HOMO-2 → LUMO+1
S0→S10	315,86	3,9253	0,0110	0,38522 (30%)	HOMO-6 → LUMO
				-0,17286 (6%)	HOMO-6 → LUMO+1
				0,37148 (28%)	HOMO-5 → LUMO
				-0,12256 (3%)	HOMO-5 → LUMO+1
				-0,19040 (7%)	HOMO-4 → LUMO
				-0,28354 (16%)	HOMO-3 → LUMO
				-0,31070 (3%)	HOMO → LUMO+2

D'après le tableau VI.3, la transition la plus intense correspondante à la force d'oscillateur la plus importante est celle estimée à 405,8 nm. Elle se produit de l'état fondamental vers le quatrième état excité $S_0 \rightarrow S_4$. Cette transition est principalement liée aux transitions $HOMO \rightarrow LUMO+1$ avec un taux de participation de 49% et $HOMO-2 \rightarrow LUMO$ avec une contribution de 42% et elle a un caractère de type $\pi-\pi^*$. La transition $S_0 \rightarrow S_6$ calculée à 342,9 nm est associée à plusieurs transitions de $HOMO-10$, $HOMO-8$, $HOMO-2$ et $HOMO-1$ vers la $LUMO$ et la $LUMO+1$ avec des contributions allant de 2 jusqu'à 62%. Cette transition est de type $n-\pi^*$. En outre, la transition qui se passe de l'état fondamental au premier état excité ($S_0 \rightarrow S_1$) à 522 nm correspond à la transition de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée vers l'orbitale moléculaire la plus basse vacante $HOMO \rightarrow LUMO$ avec un taux de participation de 98%. Cette transition élucide le transfert de charge intramoléculaire (ICT) au sein de la molécule MNTZ.

VI.6. Orbitales naturelles de liaison (NBO)

Une analyse NBO a été réalisée afin de décrire la structure électronique et d'élucider le processus de délocalisation électronique de la molécule étudiée. Ceci donne une indication sur la force du transfert de charge intramoléculaire (ICT) dans la molécule MNTZ.

Les calculs NBO ont été utilisés pour calculer les énergies de stabilisation E (2) en utilisant la formule suivante :

$$E_2 = \Delta E_{ij} = q_i \frac{(F(i,j))^2}{\epsilon_i - \epsilon_j}$$

Une valeur élevée de E (2) indique une forte délocalisation électronique du donneur NBO vers l'accepteur NBO [10,11], c'est-à-dire que la tendance à donner des électrons des donneurs d'électrons aux accepteurs d'électrons est plus grande et plus grande est la conjugaison du système entier. Dans la présente étude, les énergies de stabilisation ont été calculées à l'aide de la théorie de perturbation du second ordre en utilisant le programme NBO 3.1 [12] implémenté dans le programme Gaussian 09 au niveau de calcul B3LYP/6-31G(d, p) et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.4. Dans ce tableau, nous avons choisi les interactions ICT les plus importantes qui ont des énergies de stabilisation supérieures à 10 kcal/mol.

La délocalisation de la charge dans la molécule MNTZ peut être expliquée par, d'une part, les interactions donneur-accepteur entre les orbitales $\pi(\text{C}-\text{C})$ et les orbitales anti-liantes $\pi^*(\text{C}-\text{C})$ avec des valeurs d'énergie qui varient entre 10,16 et 24,25 Kcal/mol. D'autre part, les interactions entre les doublets libres des atomes d'oxygène, d'azote et de soufre et les orbitales anti-liantes (C-C), (C-N), (O-N) et (C-O). Ces interactions contribuent de façon significative à la stabilisation du système avec des valeurs d'énergie très importantes. Parmi ces interactions, l'interaction intramoléculaire $n(\text{O1}) \rightarrow \pi^*(\text{O2}-\text{N1})$ entre le doublet libre de l'oxygène $n(\text{O1})$ et l'orbitale vacante anti-liante $\pi^*(\text{O2}-\text{N1})$ est la plus forte avec une énergie de stabilisation de l'ordre de 156,71 Kcal/mol. De même, l'interaction entre le doublet non liant de l'atome d'azote du cycle thiazolidinone N2 et les orbitales anti-liantes $\pi^*(\text{C11}-\text{O3})$ et $\pi^*(\text{C12}-\text{N3})$ participe à la stabilisation du système avec des énergies considérables qui sont égales à 53,95 et 44,47 Kcal / mol, respectivement.

En outre, les interactions les plus remarquables se produisent principalement entre les orbitales anti-liantes $\pi^*(\text{C21}-\text{C22})$ et $\pi^*(\text{C16}-\text{C17})$ comme donneur et les orbitales anti-liantes $\pi^*(\text{C23}-\text{C24})$ et $\pi^*(\text{C14}-\text{C15})$ comme accepteur avec une très forte énergie de stabilisation de l'ordre de 261,82 et 243,66 Kcal/mol, respectivement.

Toutes ces interactions intramoléculaires confirment la conjugaison du système étudié et entraînent un transfert de charge intramoléculaire (ICT) provoquant sa stabilisation.

Tableau VI.4. Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule MNTZ optimisée au niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

Type	Donneur (i)	Occupation	Accepteur (j)	Occupation	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (u.a.)	F(i,j) (u.a.)
$\pi-\pi^*$	C1-C2	1,651	C3-C4	0,335	17,21	0,29	0,064
			C5-C6	0,362	20,40	0,29	0,069
			O2-N1	0,625	26,28	0,15	0,061
$\pi-\pi^*$	C3-C4	1,618	C1-C2	0,374	24,25	0,27	0,073
			C5-C6	0,362	20,28	0,28	0,067
$\pi-\pi^*$	C5-C6	1,606	C1-C2	0,374	19,18	0,27	0,065
			C3-C4	0,335	21,69	0,28	0,070
			C7-C8	0,141	10,16	0,30	0,053
$\pi-\pi^*$	C7-C8	1,819	C5-C6	0,362	10,88	0,29	0,052
			C9-C10	0,232	19,22	0,30	0,068
$\pi-\pi^*$	C9-C10	1,827	C7-C8	0,141	13,41	0,32	0,059
			C11-O3	0,301	19,78	0,29	0,070
$\pi-\pi^*$	C13-C18	1,688	C14-C15	0,311	21,93	0,29	0,071
			C16-C17	0,394	16,26	0,28	0,062
$\pi-\pi^*$	C14-C15	1,701	C13-C18	0,371	17,54	0,28	0,064
			C16-C17	0,394	22,15	0,28	0,071
$\pi-\pi^*$	C16-C17	1,656	C13-C18	0,371	23,48	0,29	0,074
			C14-C15	0,311	16,22	0,30	0,062
$\pi-\pi^*$	C19-C20	1,672	C21-C22	0,394	17,91	0,28	0,064
			C23-C24	0,309	19,35	0,29	0,067
$\pi-\pi^*$	C21-C22	1,669	C19-C20	0,387	20,83	0,29	0,070
			C23-C24	0,309	17,00	0,30	0,064
$\pi-\pi^*$	C23-C24	1,719	C19-C20	0,387	17,91	0,28	0,065
			C21-C22	0,394	20,49	0,28	0,069
$\pi-\pi^*$	O2-N1	1,983	LP(3)O1	1,442	11,79	0,18	0,078

Tableau VI.4. (Suite)

Type	Donneur (i)	Occupation	Accepteur (j)	Occupation	E(2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (u.a.)	F(i,j) (u.a.)
n- π^*	LP(2) S1	1,771	C9-C10	0,232	21,14	0,28	0,069
			C12-N3	0,296	22,15	0,27	0,071
n- σ^*	LP(2) O1	1,896	C1-N1	0,101	12,86	0,56	0,076
			O2-N1	0,065	19,04	0,69	0,104
n- π^*	LP(3) O1	1,442	O2-N1	0,625	156,71	0,15	0,139
n- σ^*	LP(2) O2	1,896	C1-N1	0,101	12,00	0,57	0,074
			O1-N1	0,061	19,52	0,70	0,106
n- σ^*	LP(2) O3	1,843	C10-C11	0,077	20,89	0,67	0,108
			C11-N2	0,095	29,61	0,66	0,127
n- π^*	LP(2) O4	1,837	C16-C17	0,394	31,39	0,34	0,098
n- π^*	LP(2) O5	1,842	C21-C22	0,394	30,36	0,34	0,096
n- π^*	LP(1) N2	1,622	C11-O3	0,301	53,95	0,27	0,111
			C12-N3	0,296	44,47	0,28	0,102
n- σ^*	LP(1) N3	1,817	C12-S1	0,107	25,65	0,46	0,099
π^* - π^*	C5-C6	0,362	C7-C8	0,141	50,24	0,02	0,062
π^* - π^*	C9-C10	0,232	C7-C8	0,141	84,32	0,01	0,068
π^* - π^*	C11-O3	0,301	C9-C10	0,232	124,94	0,01	0,073
π^* - π^*	C12-N3	0,296	C19-C20	0,387	36,22	0,02	0,043
π^* - π^*	C16-C17	0,394	C14-C15	0,311	243,66	0,01	0,081
π^* - π^*	C21-C22	0,394	C23-C24	0,309	261,82	0,01	0,082
π^* - π^*	O2-N1	0,625	C1-C2	0,374	15,29	0,13	0,057

E(2) : Energie de stabilisation.

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

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

LP : Doublets non-liants de type Lewis.

VI.7. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques sont la clé dans la compréhension et la conception des processus chimiques. Les calculs DFT permettent également de prédire les propriétés thermodynamiques des systèmes pour lesquels il n'existe pas de données expérimentales ou pour lesquelles l'obtention des données expérimentales est difficile ou impossible. [13]

Sur la base de l'analyse vibrationnelle, l'analyse thermodynamique du MNTZ est réalisée par les deux niveaux de calcul théorique B3LYP/6-31G(d,p) et GGA-PBE/6-31G(d,p), considérant que la molécule est à température ambiante de 298,15 K et une pression atmosphérique.

Les paramètres thermodynamiques, comme l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPVE), les constantes de rotation, les températures de rotation, l'énergie thermique, la capacité calorifique à volume constant, l'entropie, la correction au point zéro et les corrections thermiques en énergie, enthalpie, et énergie libre de Gibbs ont été obtenues à partir des fréquences harmoniques théoriques en phase gazeuse. Les facteurs d'échelle sont recommandés pour une prédiction précise de ces paramètres. [14] Les facteurs d'échelles 0,961 et 0,986 sont utilisés pour les deux fonctionnelle B3LYP et GGA-PBE, respectivement. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI.5.

D'après les résultats du tableau 9, il est clair que l'énergie thermique totale de la molécule MNTZ est égale à la somme des énergies électronique, translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle (même observation pour l'entropie et la capacité calorifique à volume constant). D'autre part la variation de l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPVE) semble être significative. La valeur du ZPVE obtenu à partir de la fonctionnelle B3LYP est plus élevée par rapport à la valeur obtenue à partir de la fonctionnelle GGA-PBE. Cependant, aucun changement n'a été observé pour la constante de rotation et la température de rotation en utilisant les deux fonctions.

Tableau VI.5. Les paramètres thermodynamiques de la molécule MNTZ calculés par les deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base de calcul 6-31G(d,p) à la température 298,15 K.

Paramètres Thermodynamiques	6-31G(d,p)	
	B3LYP	GGA-PBE
Energie vibrationnelle au point Zéro (Kcal.mol ⁻¹)	266,941	259,507
Constante de rotation (GHZ)	0,111	0,111
	0,048	0,048
	0,035	0,034
Température de rotation (Kelvin)	0,005	0,005
	0,002	0,002
	0,002	0,002
Energie (Kcal.mol ⁻¹)		
Totale	286,474	279,483
Translationnelle	0,889	0,889
Rotationnelle	0,889	0,889
Vibrationnelle	284,697	277,706
Capacité thermique à volume constant (cal. mol ⁻¹ K ⁻¹)		
Totale	117,661	121,162
Translationnelle	2,981	2,981
Rotationnelle	2,981	2,981
Vibrationnelle	111,699	115,201
Entropie (cal. mol ⁻¹ K ⁻¹)		
Totale	210,554	212,237
Translationnelle	44,438	44,438
Rotationnelle	38,688	38,708
Vibrationnelle	127,428	129,091
Correction au point Zéro (Hartree/Particule)	0,425	0,414
Correction Thermique de l'énergie	0,457	0,445
Correction Thermique de l'enthalpie	0,457	0,446
Correction Thermique de l'énergie de Gibbs	0,357	0,346

Les variations des fonctions thermodynamiques telles que l'entropie, la capacité calorifique à pression constante et l'enthalpie à différentes températures allant de 100 jusqu'à 1000 K sont rapportées dans Tableau VI.6 et représentées graphiquement sur la Figure VI.5. Tous les paramètres thermodynamiques calculés (S, Cp et ΔH) augmentent avec l'augmentation de la température, du fait que les vibrations moléculaires augmentent avec la température. En revanche, le changement de la fonctionnelle n'a aucune influence sur les propriétés thermodynamiques à différentes températures.

Toutes ces données thermodynamiques fournissent des informations utiles pour des études supplémentaires sur la molécule MNTZ. Elles peuvent être utilisées pour calculer les autres paramètres thermodynamiques à partir des relations des fonctions thermodynamiques et pour déterminer les directions des réactions chimiques selon la deuxième loi de la thermodynamique.

Tableau VI.6. Les paramètres thermodynamiques de la molécule MNTZ calculés par les deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base de calcul 6-31G(d,p) à différentes températures.

T(K)	B3LYP/6-31G(d,p)			GGA-PBE/6-31G(d,p)		
	S(J/mol.K)	Cp(J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	S(J/mol.K)	Cp(J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)
100	526,08	220,18	13,92	520,47	219,42	13,73
200	724,85	368,74	43,30	718,64	370,83	43,19
298,15	900,00	517,98	86,84	894,95	521,51	87,02
300	903,21	520,73	87,80	898,18	524,27	87,99
400	1072,57	659,85	147,01	1068,61	663,65	147,56
500	1232,68	775,41	218,97	1229,54	778,92	219,9
600	1382,54	867,85	301,31	1380,01	870,87	302,57
700	1522,08	941,77	391,93	1519,97	944,27	393,46
800	1651,88	1001,66	489,20	1650,07	1003,68	490,95
900	1772,79	1050,87	591,90	1771,2	1052,5	593,84
1000	1885,70	1091,81	699,10	1884,26	1093,1	701,18

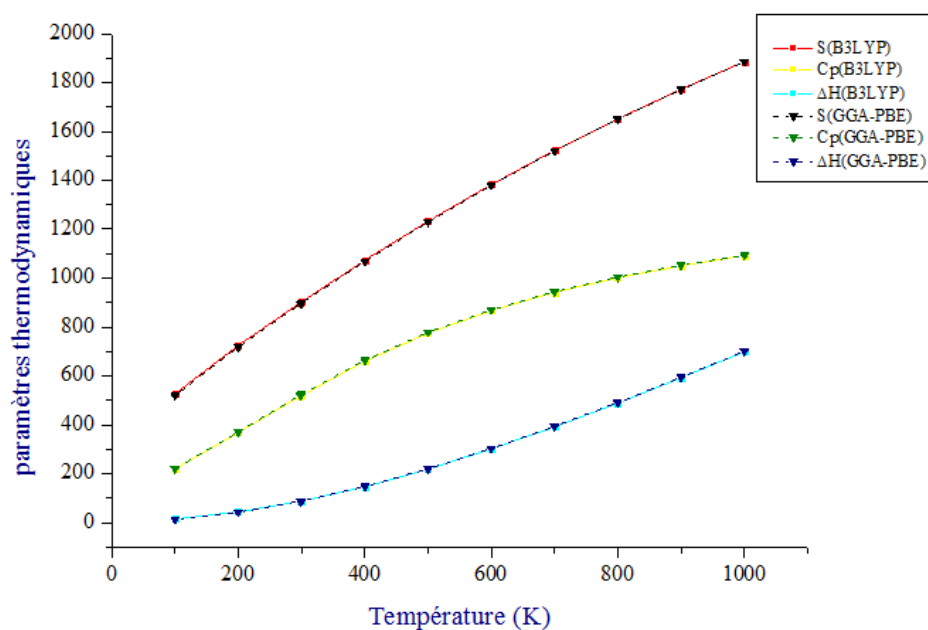


Figure VI.5. Les paramètres thermodynamiques de la molécule MNTZ calculés par les deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base de calcul 6-31G(d,p) à différentes températures.

VI.8. Transfert de charge

Les composés organiques π -conjugués sont connus par leur transfert de charge inter- et intramoléculaire liée directement à leurs propriétés moléculaires. Dans ce type de composés, le transfert de charge peut être utile dans plusieurs domaines d'application tels que l'activité biologique, le domaine d'optique non linéaire et le photovoltaïque.

Les résultats obtenus dans cette étude, montrent que le transfert de charge dans la molécule MNTZ est très important vu la délocalisation au niveau de toute la molécule. Ce caractère est mis en évidence par les valeurs des longueurs de liaison, les angles de valences ainsi que les angles de torsion.

Le calcul des énergies des orbitales frontières (HOMO-LUMO) a permis de déduire la valeur du gap énergétique de la molécule étudiée qui est de l'ordre de 2,7 eV par la fonctionnelle B3LYP, tandis que cette valeur est de 1,3 eV par la fonctionnelle GGA-PBE. Cette valeur est comparable au gap de molécules connus pour leurs propriétés photovoltaïques [15,16]. Ce résultat montre que notre molécule peut avoir des applications dans ce domaine.

D'autres paramètres peuvent confirmer d'avantage le transfert de charge au sein de la molécule en l'occurrence la valeur et l'orientation du moment dipolaire, les transitions électroniques et les orbitales naturelles de liaison (NBO). Ainsi, les résultats de l'étude NBO ont dévoilé le transfert de charge intramoléculaire et ont mis en évidence la délocalisation dans la molécule étudiée. La figure VI.6 montre le transfert de charge intramoléculaire dans la molécule MNTZ déduit à partir des résultats des orbitales moléculaires frontières et le spectre d'absorption UV-Visible.

Transfert de charge intramoléculaire

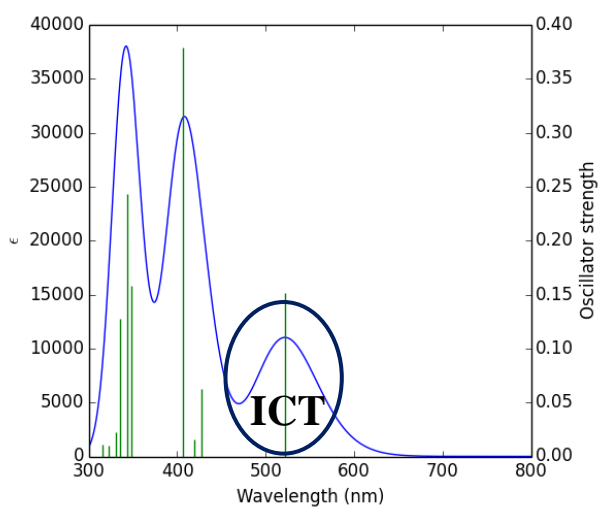
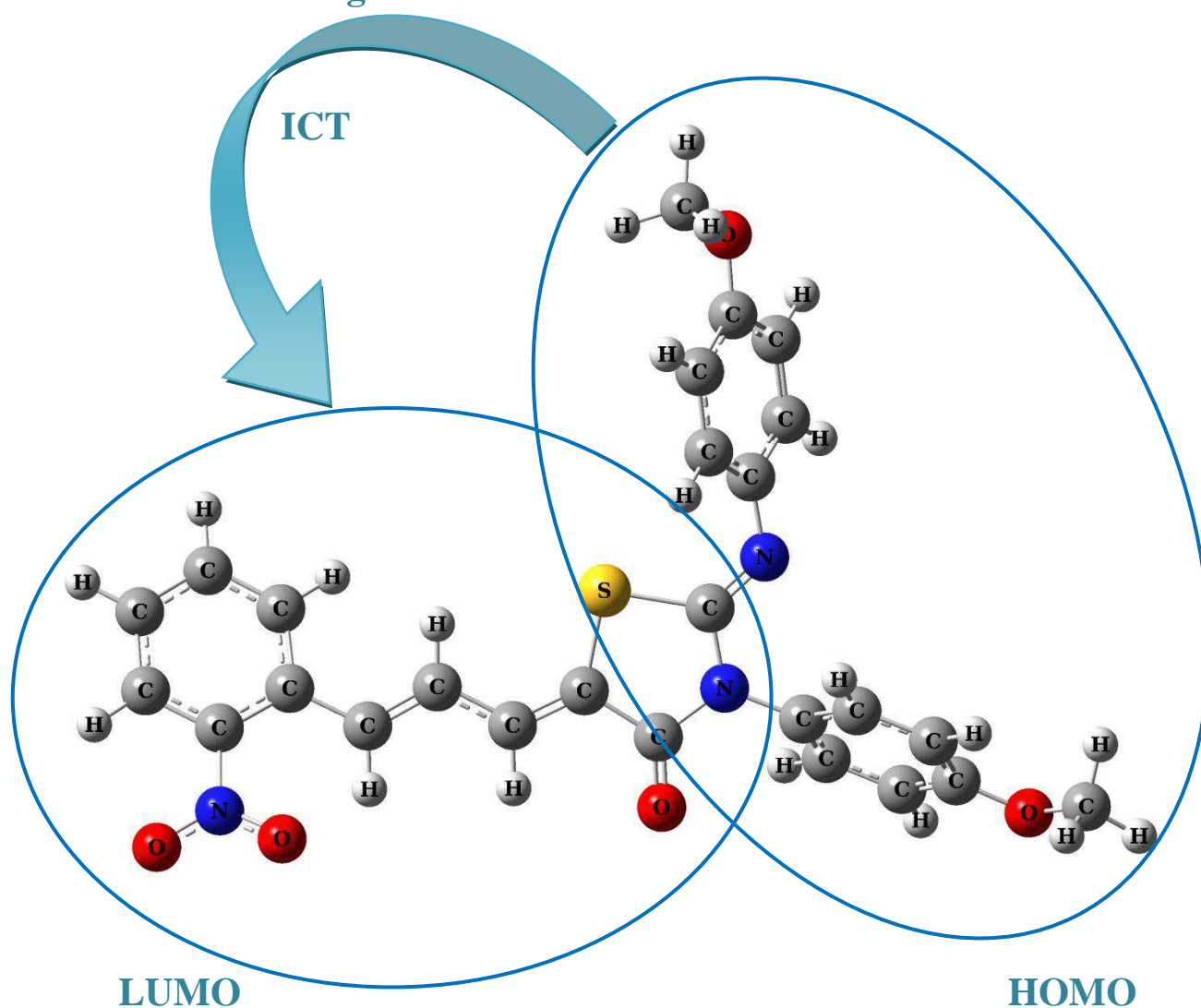


Figure VI.6. Transfert de charge intramoléculaire dans la molécule MNTZ.

Références du Chapitre VI

1. Mulliken RS, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions, *J. Chem. Phys.* 1955;23:1833-1840.
2. Drissi M, Chouaih A, Megrouss Y, Hamzaoui F. Electron Charge Density Distribution from X-Ray Diffraction Study of the 4-Methoxybenzenecarbothioamide Compound. *Journal of Crystallography*, 2013;2013 : 1-7.
3. Scrocco E, Tomasi J. Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials. *Adv. Quantum Chem.* 1978;11:115-193. doi: 10.1016/S0065-3276(08)60236-1
4. David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (84th ed.). 2004, CRC Press.
5. Saravanan RR, Seshadri S, Gunasekaran S, Mendoza-Meroño R , Garcia-Granda S. Crystallographic, experimental (FT-IR and FT-RS) and theoretical (DFT) investigation, UV-Vis, MEP, HOMO-LUMO and NBO/NLMO of (E)-1-[1-(4-Chlorophenyl) ethylidene] thiosemicarbazide. *Spectrochim. Acta Part A.* 2014;121: 268-275.
6. Fleming I. *Frontier Orbitals, Organic Chemical Reactions.* 1976, Wiley, London.
7. PEARSON RG. Chemical hardness and density functional theory. *J. Chem. Sci.* 2005; 117(5): 369–377.
8. Furche F, Rappoport D. Density Functional Methods for Excited States" Equilibrium Structure and Electronic Spectra, in M. Olivucci (Eds.), *Computational Photochemistry Theoretical and Computational Chemistry*, Vol. 16. 2005, Elsevier, Amsterdam.
9. Miguel AL. Marques, Neepa T. Maitra, Fernando MS. Nogueira, Gross EKV, Rubio A, *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory.* 2012, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
10. Weinhold F, Landis CR. *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals.* 2012, John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, USA.
11. Shankar Rao YB, Prasad MVS, Udaya Sri N, Veeraiah V. Vibrational (FT-IR, FT-Raman) and UV-Visible spectroscopic studies, HOMO-LUMO, NBO, NLO and MEP analysis of Benzyl (imino (1H-pyrazol-1-yl) methyl) carbamate using DFT calculaions. *Journal of Molecular Structure.*2016;1108:567-582
12. Glendening ED, Reed AE, Carpenter JE, Weinhold F. *NBO 3.1 Program Manual*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI.

-
13. Leach AR. *Molecular Modelling-Principles and Applications*, second ed. 2001, Prentice Hall, Harlow.
 14. Sakthivel S, Alagesan T, Al-Saadi AA, Renuga S, Muthu S. Vibrational spectra of 3,5-diamino-6-chloro-N-(diaminomethylene)pyrazine-2-carboxamide: Combined experimental and theoretical studies. *Spectrochim. Acta Part A*. 2014; 127: 157-167. Doi: 10.1016/j.saa.2014.02.066.
 15. Toumi AL, Khelil A, Bernède JC, et al. Optimum Compromise Between Optical Absorption and Electrical Property of the Planar Multi-Heterojunction Organic Solar Cells Based With New Thiazol Derivative, the (2-Thioxo-3-N-(2-Methoxyphenyl) Thiazolidin-4-One), As Electron Donor. *Surf Rev Lett*. 2015;22(2):1550025_1-8. doi:10.1142/S0218625X15500250.
 16. Yapi AS, Toumi L, Lare Y, et al. On the influence of the exciton-blocking layer on the organic multilayer cells properties. *Eur Phys J Appl Phys*. 2010;50(3):30403. doi:10.1051/epjap/2010062.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif premier de ce travail consistait en l'étude structurale d'un composé organique appartenant à la famille des thiazolidinones : le (2Z, 5Z) -3- N- (4-méthoxyphényl) -2- N'- (4-méthoxyphénylimino) -5- ((E) -3- (2-nitrophényl) allylidène) thiazolidin-4-one (MNTZ), connu dans la littérature pour la diversité de ses applications industrielles. Cette étude a été menée en faisant appel à l'ensemble des techniques expérimentales de caractérisation qui ont été à leur tour confrontées aux résultats des calculs théoriques type *ab initio* utilisant le programme GAUSSIAN.

Dans un premier temps, nous avons réalisé et exploité les différents spectres issus des différentes techniques spectrales de l'infrarouge, RMN (^{13}C et ^1H) et la diffraction des rayons X pour l'obtention de la structure tridimensionnelle directement liée à la fonctionnalité de ce composé. Une analyse structurale détaillée a été réalisée en confrontant les résultats expérimentaux obtenus à ceux déduits également des méthodes de calcul théorique.

Un objectif sous-jacent de notre étude est la détermination des propriétés physiques moléculaires du composé MNTZ telles que : les charges nette atomiques, le moment dipolaire moléculaire ainsi que le gradient électrostatique autour des différents groupements du composé investi, en vue de mettre en évidence le phénomène de transfert de charge existant au sein de cette molécule en utilisant les méthodes de chimie quantique.

Les résultats expérimentaux issus des techniques de l'IR et de la RMN (^{13}C et ^1H) ont permis de consolider la description de la structure proposée par la technique de diffraction X sur monocristal. La structure ainsi décrite vient valider la molécule synthétisée et proposée par nos collègues chimistes.

Un spectre de 26 882 réflexions au total a été mesuré sur un diffractomètre automatique de géométrie Kappa CCD. Les intensités brutes obtenues ont fait l'objet d'une correction systématique des différentes erreurs physiques liées au phénomène de la diffraction des rayons X par les cristaux tels que : l'absorption, l'extinction et le phénomène de Lorentz-polarisation. Pour ce faire, nous avons utilisé le package « BGLP-REFPK » de B. Blessing

qui permet d'obtention du spectre corrigé de l'ensemble des erreurs expérimentales améliorant ainsi la statistique de comptage. Par la suite, ce spectre corrigé a été introduit dans le programme SHELXS qui a permis la résolution de la structure cristalline.

Le composé MNTZ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec quatre molécules par maille. Les résultats de l'affinement de la structure ont été obtenus à l'aide du programme ShelxL. La structure finale obtenue a été validée et a fait l'objet d'une déposition légale à *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)* sous le code CCDC 14022626. Les paramètres géométriques expérimentaux tels que les distances, les angles de valence et les angles dièdres de la molécule étudiée correspondent parfaitement aux valeurs standards de la littérature. Ces paramètres montrent l'existence d'une délocalisation électronique à travers la molécule ce qui favorise le transfert de charge au sein de cette molécule.

Par ailleurs, l'analyse structurale du composé a montré l'existence d'interactions intermoléculaires de type liaison hydrogène et des interactions de type π - π entre les cycles nitrobenzène des molécules voisines. C'est ces interactions sont à l'origine de l'empilement moléculaire dans la maille.

Parallèlement à l'étude expérimentale, nous avons procédé à une étude théorique détaillée utilisant les méthodes de chimie quantique afin de déterminer les propriétés structurales et spectroscopiques de la molécule de MNTZ. Les calculs étant effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les deux fonctionnelles B3LYP et GGA-PBE avec la base de calcul 6-31G (d,p) implémentées dans le programme Gaussian 09.

Nous avons réalisé une comparaison entre les paramètres géométriques théoriques et ceux obtenus par diffraction des rayons X. Il apparaît de façon significative que les calculs obtenus sont en parfait accord avec les données expérimentales. En outre, les résultats spectroscopiques théoriques ont montré que les calculs théoriques reproduisent bien les spectres expérimentaux IR où toutes les vibrations ont été identifiées.

Dans ce travail, nous avons montré qu'il est possible de calculer les propriétés moléculaires à partir des paramètres structuraux et spectroscopiques et de mettre en évidence le transfert de charge dans ce type de molécules. Ainsi, pour visualiser la distribution de charges dans la molécule du composé MNTZ, nous avons calculé les charges de Mulliken pour chaque atome. La représentation du potentiel électrostatique moléculaire nous a permis

de déduire les sites électrophiles et les sites nucléophiles directement liés à la fonctionnalité de ce composé. Ces résultats ont montré que les sites potentiels négatifs sont situés sur les atomes d'oxygène du groupement nitro (O1 et O2) et l'atome d'oxygène du groupement thiazolidinone (O3), par contre les sites potentiels positifs sont localisés autour des atomes d'hydrogène. Ainsi, les sites les plus réactifs de la molécule MNTZ sont les sites contenant les atomes d'oxygène et d'hydrogène. Dans le même contexte, la valeur du moment dipolaire obtenue, de l'ordre de 6 D, confirme l'existence d'un transfert de charge le long de la molécule.

L'étude théorique nous a permis de déterminer les orbitales moléculaires (HOMO et LUMO). La HOMO est fortement délocalisée sur les deux groupements méthoxy-phényle et le groupement imino-thiazolidinone tandis que la LUMO est principalement délocalisée sur le groupement nitro-phényle et le fragment allylidène. Les différentes transitions électroniques dans le composé étudié ont été déterminées par la méthode TD-DFT au niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p). Les longueurs d'onde théoriques obtenues sont estimées à 342,9 ; 405,85 et 522,01 nm. Ces résultats sont en accord avec les transitions électroniques observées dans le spectre UV-Visible expérimental.

On note au passage que la transition qui se passe entre l'état fondamental et le premier état excité ($S_0 \rightarrow S_1$) à 522 nm correspond à la transition de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée vers l'orbitale moléculaire la plus basse vacante HOMO \rightarrow LUMO avec un taux de participation de 98%. Cette transition élucide le transfert de charge intramoléculaire (ICT) au sein de la molécule MNTZ. D'un autre côté, les résultats de l'analyse NBO ont montré que les interactions $\pi(C-C) \rightarrow \pi^*(C-C)$ ainsi que les interactions $n(O)$, $n(N)$ et $n(S) \rightarrow \pi^*(C-C)$, $\pi^*(C-N)$, $\pi^*(O-N)$ et $\pi^*(C-O)$ ont conduit à une délocalisation dans la molécule MNTZ. Ces interactions confirment la conjugaison du système étudié et entraînent un transfert de charge intramoléculaire (ICT) provoquant sa stabilisation.

Sur la base de l'analyse vibrationnelle, une analyse thermodynamique du MNTZ a été réalisée par calcul théorique dans un intervalle de température allant de 100 à 1000 K. D'après les résultats, tous les paramètres thermodynamiques calculés augmentent avec l'augmentation de la température. Les paramètres thermodynamiques peuvent être utiles pour prédire les directions des réactions chimiques ainsi que leurs conditions.

En perspective et dans le but de compléter l'étude théorique sur les propriétés électrostatiques de la molécule, une étude expérimentale de la distribution de la densité de charge dans le composé MNTZ est envisagée. En effet, l'étude théorique étant réalisée sur la molécule supposée isolée et ne tient pas compte de son environnement cristallin. Il est donc préférable de recalculer les différentes propriétés électrostatiques moléculaires tenant compte de l'environnement immédiat de la molécule. Une telle étude peut être envisagée au laboratoire qui travaille déjà depuis de nombreuses années sur la détermination de la répartition de la densité de charge dans les composés organiques moléculaires. Cette étude nécessitera un enregistrement des données de diffraction X à haute résolution et à très basse température afin d'éliminer l'effet de l'agitation thermique et de réduire l'impact des erreurs systématiques liées au phénomène de diffraction X.

Par ailleurs étant donné la valeur de l'énergie du gap théorique obtenue qui est de l'ordre de 2,7 eV, le MNTZ peut être ainsi un candidat potentiel pour des applications dans le domaine du photovoltaïque que nous envisageons également d'exploiter à l'avenir.

Résumé

Notre travail est consacré à l'étude comparative de l'analyse structurale obtenue par diffraction des rayons X et calcul théorique de type ab initio du composé (2Z, 5Z) -3-N (4-méthoxyphényl) -2-N '(4- méthoxy phénylimino) -5- ((E) -3- (2-nitrophényl) allylidène) thiazolidine-4-one (MNTZ). Le composé étudié a été synthétisé par réaction de condensation de thiazolidinone et d'aldéhyde dans des conditions basiques en utilisant l'éthanol comme solvant. Sa structure cristalline a été déterminée par analyse de diffraction des rayons X. L'étude structurale expérimentale a été complétée par une étude théorique réalisée à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec les fonctionnels B3LYP et GGA-PBE en utilisant la base de calcul 6-31G (d, p). La méthode DFT avec les deux fonctionnelles utilisées pour les calculs théoriques donne des résultats en bon accord avec ceux de l'expérimentation. En outre, les propriétés moléculaires de la molécule MNTZ sont déterminées par une combinaison de caractérisation spectroscopique (déplacements chimiques RMN de FT-IR, ¹H et ¹³C) et les calculs théoriques. Les fréquences de vibration, les valeurs des déplacements chimiques ¹H et ¹³C de l'orbitale atomique indépendante de Gauge (GIAO) sont étudiés en utilisant les fonctionnels B3LYP et GGA-PBE avec la base 6-31G (d, p) dans l'état fondamental et comparés aux valeurs expérimentales. Chaque fréquence de vibration est attribuée sur la base de la distribution d'énergie potentielle (PED). Les transitions électroniques sont calculées par la théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). Le gap énergétique entre les énergies des orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HOMO) et les énergies des orbitales moléculaires les plus basses vacantes (LUMO) est obtenu en calculant les orbitales moléculaires frontières en utilisant les niveaux de calcul B3LYP / 6-31G (d, p) et GGA-PBE / 6-31G (d, p). Les énergies HOMO et LUMO calculées, leurs distributions ainsi que les orbitales naturelles de liaison (NBO) ont révélé que le transfert de charge se produit dans la molécule. Les charges atomiques de Mulliken et le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) sont déterminés afin de trouver les sites les plus réactifs pour les attaques électrophiles et nucléophiles. Enfin, les fonctions thermodynamiques (capacité thermique, entropie et enthalpie) calculées à partir des données spectroscopiques sont obtenues et discutées dans l'intervalle de température de 100 à 1000 K.

Abstract

Our work is devoted to a comparative study between X-ray experimental and theoretical ab-initio structural analysis of the (2Z, 5Z) -3- N (4- methoxy phenyl) -2- N' (4- methoxy phenyl imino) -5- ((E) -3-(2-nitrophenyl) allylidene) thiazolidin-4-one (MNTZ) molecule. The investigated compound has been synthesized by the reaction of thiazolidinones and appropriate aldehydes under basic conditions in ethanol solvent. Its crystal structure has been determined by X-ray diffraction analysis. The structural experimental investigation was completed by a theoretical investigation performed using the Density Functional Theory with B3LYP and GGA-PBE functionals at 6-31G(d, p) basis set. The DFT method with the two used functionals for the theoretical calculations gives results with good agreement to the experimental ones.

Furthermore, Molecular properties of MNTZ molecule are performed by a combination of spectroscopic characterization (FT-IR, ¹H and ¹³C NMR chemical shifts) and theoretical calculations. Vibrational wavenumbers, gauge independent atomic orbital (GIAO) ¹H and ¹³C chemical shift values are investigated by using B3LYP and PBE functionals with the 6-31G(d,p) basis set in the ground state and compared with the experimental values. Each vibrational frequency is assigned on the basis of potential energy distribution (PED). The electronic transitions are calculated by time-dependent density functional theory (TDDFT). The energy band gap between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies are obtained by computing the frontier molecular orbitals using the B3LYP/6-31G(d,p) and PBE/6-31G(d,p) levels. The calculated HOMO and LUMO energies and NBO analysis revealed that charge transfer occurs within the molecule. Mulliken atomic charges and molecular electrostatic potential (MEP) are simulated using both functionals to find more reactive sites for electrophilic and nucleophilic attack. Finally, the thermodynamic functions (heat capacity, entropy and enthalpy) from spectroscopic data are obtained and discussed in the range of 100–1000 K.

لقد خصصنا عملنا هذا لدراسة مقارنة بين البنية البلورية الناتجة عن انعراج الأشعة السينية و الناتجة عن الدراسة النظرية بطريقة *ab initio* للمركب (MNTZ)، المركب المعني بالدراسة قد تم اصطناعه انطلاقا من تفاعل تكثيف لثيازوليدينيون (thiazolidinone) و الألدheid في وسط قاعدي و باستعمال الإيثانول كمذيب. لقد تمت معرفة بنيته البلورية عن طريق انعراج الأشعة السينية و التي تم تدعيمها بدراسة نظرية تابع دالة الكثافة (DFT) مع التوابع B3LYP و GGA-PBE و القاعدة 6-31G(d,p). إن الدراسة النظرية DFT باستعمال التابعين السالفي الذكر أعطت نتائج متطابقة مع تلك المستقاة من التجربة.

بالإضافة إلى دراسة الخواص الجزيئية للمركب (MNTZ) عن طريق (IR, RMN ¹H, RMN ¹³C) و الدراسة النظرية، تمت دراسة توترات الاهتزازات و قيم الانتقال الكيميائي للمدار الذري المستقل ل Gauge باستعمال التوابع B3LYP و GGA-PBE و القاعدة 6-31G(d,p) في الحالة الأساسية للجزيء و مقارنتها بالنتائج التجريبية. تم أيضا حساب تردد كل اهتزاز على أساس توزيع الطاقة الكامنة. أما الانتقالات الإلكترونية فقد تمت دراستها باستعمال نظرية تابع دالة الكثافة المرتبطة بالزمن (TD-DFT). إن فجوة الطاقة بين المدارات الجزيئية العليا المملوءة (HOMO) و المدارات الجزيئية السفلى الفارغة (LUMO) تحصلنا عليها بدراسة المدارات الجزيئية الحدودية (FMO) باستعمال طريقتي الحساب B3LYP/6-31G(d,p) و GGA-PBE/6-31G(d,p). إن الطاقات HOMO و LUMO و توزيعها بالإضافة إلى المدارات الطبيعية للرابطة (NBO) بينت أن هناك انتقال للشحن في الجزيء. و لقد تم أيضا حساب الشحن الذرية لميلكان و الكمون الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP) من أجل معرفة المواقع النيكلوفيلية و الإلكتروفيلية الفعالة.

و في الأخير، فإن الخواص الترموديناميكية (السعة الحرارية, الأنتروبي و الأنتالبي) المحسوبة انطلاقا من معطيات طيفية قد تم الحصول عليها و مناقشتها في المجال الحراري بين 100 و 1000 k.

PUBLICATIONS

1. **Rahmani R**, Djafri A, Daran J-C, Djafri A, Chouaih A and Hamzaoui F. Crystal structure of (2Z,5Z)-3-(4-methoxyphenyl)-2-[(4-methoxyphenyl)imino]-5-[(E)-3-(2-nitrophenyl)-allylidene]-1,3-thiazolidin-4-one. *Acta Cryst.* (2016). E72, 155–157.
2. Khelloul N, Toubal K, Benhalima N, **Rahmani R**, Chouaih A, Djafri A, Hamzaoui F, Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analysis and Computational Studies of Thiazolidin-4-one derivative: (Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one, *Acta Chim. Slov.* 63: 619-626, 2016.
3. N. Boukabcha, N. Benhalima, **R. Rahmani**, A. Chouaih and F. Hamzaoui. Theoretical investigation of electrostatic potential and non linear optical properties of m-nitroacetanilide. *Rasayan J. Chem.* Vol. 8 | No.4 | 509 - 516 | October - December | 2015
4. Drissi, M.; Benhalima, N.; Megrouss, Y.; **Rahmani, R.**; Chouaih, A.; Hamzaoui, F. Theoretical and Experimental Electrostatic Potential around the m-Nitrophenol Molecule. *Molecules* 2015, 20, 4042-4054

COMMUNICATIONS

1. Etude structurale et spectroscopique d'un composé hétérocyclique : approche théorique et expérimentale.
Rachida Rahmani, Ahmed Djafri, Abdelkader Chouaih, Ayada Djafri, Fodil Hamzaoui
Les Premières Journées de Chimie Hétérocyclique et ses Applications JCHA 1-2016, Les 1 & 2 Juin 2016, l'ISEFC Le Bardo – Tunis.
 2. 1ère École Tuniso-Algérienne de Dynamique Moléculaire, 26 au 29 Mai 2016, Sousse, Tunisie.
 3. Synthesis and crystal structure of (2Z, 5Z) -3- N (4- methoxy phenyl) -2- N' (4- methoxy phenyl imino) -5- ((E) -3-(2-nitrophenyl) allylidene) thiazolidin-4-one
R. Rahmani, A, Djafri, A. Chouaih, F. Hamzaoui
4^{ème} Journée des doctorants, 28 Avril 2016, Mostaganem (ALGERIE).
 4. Molecular and solid-state structure of 5-(5-nitro furan-2-ylmethylene), 3-N-(2-methoxy phenyl),2-N'-(2-methoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one.
R. Rahmani, D. Ahmed, A. Chouaih and F. Hamzaoui.
-

23rd Annual Conference of the Germany Crystallographic Society (DGK), 16 - 19 March 2015, the Georg-August-University Göttingen (GERMANY)

5. Structure et propriétés électrostatiques d'un nouveau composé de la famille des mérocyanines.

R. Rahmani, N. Khelloul, N. Benhlima, A. Chouaih, F. Hamzaoui.

Matériaux 2014, 24 – 28 Novembre 2014, Montpellier (FRANCE)

6. Molecular structure, Vibrational frequencies and frontier molecular orbital calculations on C₂₀H₁₅S₃N₂O₂F compound using Hartree Fock and Density Functional Theory.

R. Rahmani, K. Toubal, A. Chouaih and F. Hamzaoui.

Theory and Computation in Sciences and Bio-Sciences, 15 – 18 Nov 2014, Tlemcen (ALGERIA).

7. Molecular structure and physical properties study of organic photovoltaic compound using theoretical calculations.

R. Rahmani, R.I. Bahoussi, N. Benhalima, A. Chouaih, F. Hamzaoui.

North African Workshop on Dielectric Materials for Photovoltaic Systems, 26–27 October 2014, Tlemcen (ALGERIA).

8. **X-ray diffraction School, 28 – 30 September 2014, Oran (ALGERIA).**

9. Détermination de la structure et propriétés électrostatiques par calcul théorique d'un nouveau composé de la famille des mérocyanines.

R. Rahmani, N. Benhlima, A. Chouaih, F. Hamzaoui.

3^{ème} Journée des doctorants, 19 Mai 2014, Mostaganem (ALGERIE).

Crystal structure of (2*Z*,5*Z*)-3-(4-methoxyphenyl)-2-[(4-methoxyphenyl)imino]-5-[(*E*)-3-(2-nitrophenyl)allylidene]-1,3-thiazolidin-4-oneRachida Rahmani,^a Ahmed Djafri,^a Jean-Claude Daran,^b Ayada Djafri,^c Abdelkader Chouaih^{a*} and Fodil Hamzaoui^a

Received 19 November 2015

Accepted 5 January 2016

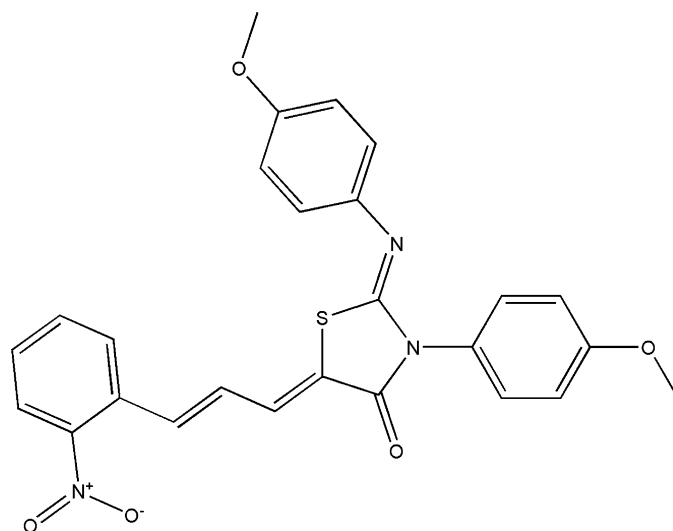
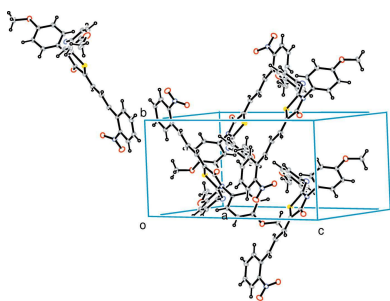
Edited by D.-J. Xu, Zhejiang University (Yuquan Campus), China

^aLaboratory of Technology and Properties of Solids, Abdelhamid Ibn Badis University, BP 227 Mostaganem 27000, Algeria, ^bLaboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France, and ^cLaboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA), Département de Chimie, Faculté de Sciences, University of Oran Es-Sénia, 31000 Oran, Algeria. *Correspondence e-mail: achouaih@gmail.com**Keywords:** crystal structure; thiazolidinone; hydrogen bonding; π - π stacking**CCDC reference:** 1402626**Supporting information:** this article has supporting information at journals.iucr.org/e

In the title compound, C₂₆H₂₁N₃O₅S, the thiazole ring is nearly planar with a maximum deviation of 0.017 (2) Å, and is twisted with respect to the three benzene rings, making dihedral angles of 25.52 (12), 85.77 (12) and 81.85 (13)°. In the crystal, weak C—H...O hydrogen bonds and C—H... π interactions link the molecules into a three-dimensional supramolecular architecture. Aromatic π - π stacking is also observed between the parallel nitrobenzene rings of neighbouring molecules, the centroid-to-centroid distance being 3.5872 (15) Å.

1. Chemical context

Heterocycles containing a thiazole ring are found to exhibit a wide spectrum of biological activities (Gautam *et al.*, 2015; Asif, 2015; Abhinit *et al.*, 2009). The thiazolidinones that are used widely in medication are derived from thiazolidines containing sulfur and nitrogen in a five-membered ring (Meera *et al.*, 2014; Nowaczyk *et al.*, 2014; Toubal *et al.*, 2012). Knowledge of the crystal structures of these compounds is crucial for understanding the related biological phenomena (Singh *et al.*, 1981; Ameta *et al.*, 2014; Gouda *et al.*, 2011). As part of our studies in this area, we herein report the synthesis and crystal structure of the title compound.



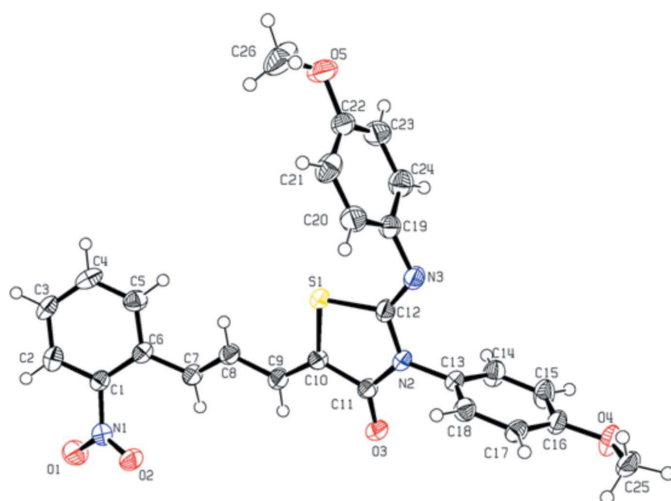


Figure 1
The molecular structure of the title compound showing the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

2. Structural commentary

The molecular structure with atomic numbering scheme for the title compound is given in Fig. 1. The N2—C11 and N2—C12 bond lengths [1.385 (3) and 1.389 (3) Å] are intermediate between the classical C—N single-bond length (1.47 Å) and C=N double-bond length (1.27 Å) (Bhagavan, 2002), indicating that the thiazole moiety is an effective electron-conjugated substructure. The C—S bond lengths in the thiazole rings [S1—C10 = 1.753 (3) and S1—C12 = 1.777 (2) Å] are consistent with the normal Csp^2 —S single bond length of 1.76 Å (Sarkar *et al.*, 1984). The C16—O4 bond length [1.365 (3) Å] and C22—O5 bond length [1.375 (3) Å] are notably shorter than the normal O—C single bond (1.427 Å) (Rong Wan *et al.*, 2008), indicating that the *p* orbital occupied lone pair electrons

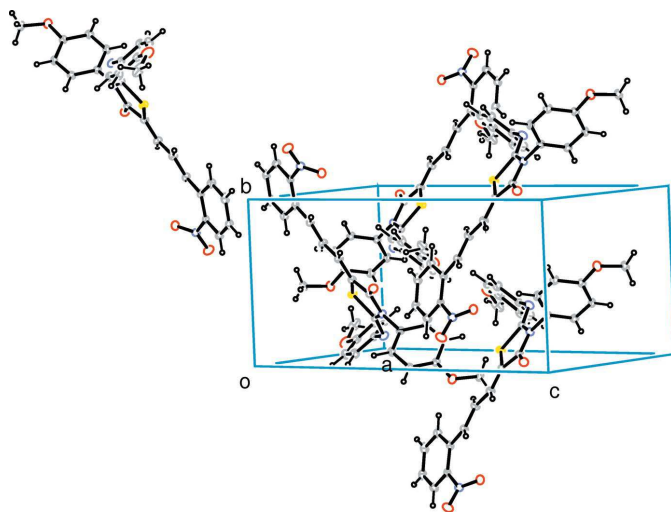


Figure 2
The crystal packing diagram showing π - π stacking between the nitrobenzene rings of the neighbouring molecules.

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

Cg3 is the centroid of the C13—C18 ring.

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
C7—H7...O3 ⁱ	1.00 (2)	2.55 (2)	3.197 (3)	122 (1)
C9—H9...O2 ⁱⁱ	0.97 (2)	2.58 (2)	3.400 (3)	142 (1)
C15—H15...O1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.59	3.286 (3)	132
C3—H3...Cg3 ^{iv}	0.93	2.80	3.560 (3)	140

Symmetry codes: (i) $-x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (ii) $-x, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (iii) $-x, y - \frac{3}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (iv) $x, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{3}{2}$.

of the oxygen atom in CH₃O and the π orbital in the benzene ring has *p*- π conjugation. The shorter bond length of C26—O5 [1.385 (5) Å] might be also caused by the delocalized electron density of the conjugated benzene ring. The C25—O4 [1.431 (3) Å] bond length is normal for a C—O single bond.

The thiazole ring is nearly planar with a maximum deviation of 0.017 (2) Å, and is twisted with respect to the three benzene rings, making dihedral angles of 25.52 (12), 85.77 (12) and 81.85 (13)° with the C1—C6, C13—C18 and C19—C24 rings, respectively.

3. Supramolecular features

In the crystal, weak C—H...O hydrogen bonds and C—H... π interactions (Table 1, Fig. 2) link the molecules into a three-dimensional supramolecular architecture. π - π stacking is also observed between the nearly parallel benzene rings of neighbouring molecules, the centroid-to-centroid distance being 3.5872 (15) Å.

4. Synthesis and crystallization

The synthesis of the title compound was performed according to the scheme in Fig. 3. To a solution of **3** (0.01 mol) in 10 mL of acetic acid and three equivalents of anhydrous sodium acetate was added 2-nitrophenylcinamaldehyde (0.01 mol). The mixture was heated at reflux with stirring, using CH₂Cl₂ (20 mL) for 4 h. The reaction was monitored by TLC using CH₂Cl₂/CH₃CO₂C₂H₅ (9/1) as solvent system. The separated solid was filtered, washed with cold water and dried to give a yellow solid with a moderate yield 75% and melting point 484 K. Single crystals of the title compound suitable for X-ray diffraction were obtained from an ethanol solution.

IR (KBr, cm⁻¹): 3423.03, 2951 (C—H), 1712 (C=O), 1640.16 (C=N), 1509.93 (C=C), 1030 (C—N), 741 (C—S). ¹H NMR, (CDCl₃, 300 MHz) δ (p.p.m.) *J* (Hz): 3.81 (*s*, 3H, OCH₃), 3.85 (*s*, 3H, OCH₃), 6.71 (*dd*, 1H, *J* = 15.0 Hz, *J* = 11.55 Hz, CH), 6.90 (*s*, 4H, Ar-H), 7.04 (*d*, 2H, *J* = 8.8 Hz, Ar-H), 7.35 (*d*, 2H, *J* = 8.8 Hz, Ar-H), 7.43–7.67 (*m*, 5H, Ar-H), 8.0 (*d*, 1H, *J* = 8.72 Hz, Chet=CH). ¹³C NMR, (CDCl₃, 300 MHz) δ (p.p.m.): 55.57 (O—CH₃), 55.65 (O—CH₃), 114.57, 114.85, 122.34, 125.22, 126.37, 127.35, 127.99, 128.50, 129.20, 129.57, 129.60, 131.61, 133.36, 135.79, 141.83, 148.13, 150.72, 157.20 (Chet=C), 159.90 (C=N), 165.87 (C=O).

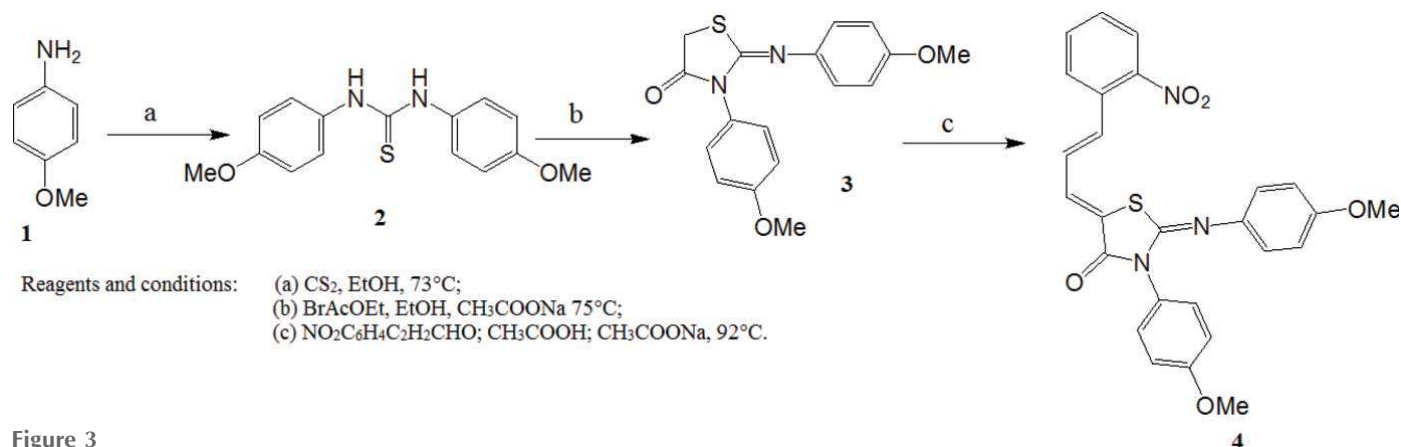


Figure 3
Chemical pathway showing the formation of the title compound.

5. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. H atoms in the title compound were placed in calculated positions ($C-H = 0.96-1.08 \text{ \AA}$) and allowed to ride on their parent atoms with $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ for methyl H atoms and $1.2U_{eq}(C)$ for other H atoms.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge financial support from the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESRS) via the CNEPRU project.

References

- Abhinit, M., Ghodke, M. & Pratima, N. A. (2009). *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **1**, 47–64.
- Ameta, K. L. & Dandia, A. (2014). *Green Chemistry: Synthesis of Bioactive Heterocycles*. India: Springer.
- Asif, M. (2015). *Chem. Int.* **1**, 1–11.
- Bhagavan, N. B. (2002). *Medical Biochemistry*, 4th ed. London: Academic Press.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Gautam, D. & Chaudhary, R. P. (2015). *Spectrochim. Acta Part A*, **135**, 219–226.
- Gouda, M. A. & Abu-Hashem, A. A. (2011). *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* **344**, 170–177.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 453–457.
- Meera, R., Devi, P., Muthumani, P. & Sundari, K. J. (2014). *Int. J. Biol. & Pharm. Res.* **5**, 843–847.
- Nonius (1998). *KappaCCD Reference Manual*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Nowaczyk, A., Kowiel, M., Gzella, A., Fijałkowski, Ł., Horishny, V. & Lesyk, R. (2014). *J. Mol. Model.* **20**, 2366–2374.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.

Table 2

Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₅ S
M_r	487.52
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/c$
Temperature (K)	173
a, b, c (Å)	13.2727 (10), 8.6401 (4), 21.3018 (12)
β (°)	105.316 (7)
V (Å ³)	2356.1 (3)
Z	4
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.18
Crystal size (mm)	0.25 × 0.21 × 0.12
Data collection	
Diffractometer	Nonius Kappa CCD
Absorption correction	ψ scan (North <i>et al.</i> , 1968)
T_{min}, T_{max}	0.856, 0.919
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	26882, 5954, 3690
R_{int}	0.062
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.692
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.064, 0.166, 1.02
No. of reflections	5954
No. of parameters	322
H-atom treatment	H-atom parameters not refined
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.49, -0.34

Computer programs: *KappaCCD* (Nonius, 1998), *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997), *SHELXS97* (Sheldrick, 2008), *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2015), *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012), and *Mercury* (Macrae *et al.*, 2006).

- Sarkar, P. B. & Sengupta, S. P. (1984). *Z. Kristallogr.* **168**, 19–23.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Singh, S. P., Parmar, S. S., Raman, K. & Stenberg, V. I. (1981). *Chem. Rev.* **81**, 175–203.
- Toubal, K., Djafri, A., Chouaih, A. & Talbi, A. (2012). *Molecules*, **17**, 3501–3509.
- Wan, R., Yin, L.-H., Han, F., Wang, B. & Wang, J.-T. (2008). *Acta Cryst.* **E64**, o795.

supporting information

Acta Cryst. (2016). E72, 155-157 [doi:10.1107/S2056989016000207]

Crystal structure of (2*Z*,5*Z*)-3-(4-methoxyphenyl)-2-[(4-methoxyphenyl)-imino]-5-[(*E*)-3-(2-nitrophenyl)allylidene]-1,3-thiazolidin-4-one

Rachida Rahmani, Ahmed Djafri, Jean-Claude Daran, Ayada Djafri, Abdelkader Chouaih and Fodil Hamzaoui

Computing details

Data collection: Kappa CCD (Nonius, 1998); cell refinement: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL2014/7* (Sheldrick, 2015); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012), *Mercury* (Macrae *et al.*, 2006); software used to prepare material for publication: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015).

(2*Z*,5*Z*)-3-(4-Methoxyphenyl)-2-[(4-methoxyphenyl)imino]-5-[(*E*)-3-(2-nitrophenyl)allylidene]-1,3-thiazolidin-4-one

Crystal data

C₂₆H₂₁N₃O₅S

M_r = 487.52

Monoclinic, *P*2₁/*c*

a = 13.2727 (10) Å

b = 8.6401 (4) Å

c = 21.3018 (12) Å

β = 105.316 (7)°

V = 2356.1 (3) Å³

Z = 4

F(000) = 1016

D_x = 1.374 Mg m⁻³

Mo *K*α radiation, λ = 0.71073 Å

Cell parameters from 100 reflections

θ = 2–29°

μ = 0.18 mm⁻¹

T = 173 K

Prism, yellow

0.25 × 0.21 × 0.12 mm

Data collection

Nonius Kappa CCD
diffractometer

θ/2θ scans

Absorption correction: ψ scan
(North *et al.*, 1968)

T_{min} = 0.856, *T_{max}* = 0.919

26882 measured reflections

5954 independent reflections

3690 reflections with *I* > 2σ(*I*)

R_{int} = 0.062

θ_{max} = 29.5°, θ_{min} = 2.9°

h = -17→17

k = -11→11

l = -29→27

Refinement

Refinement on *F*²

Least-squares matrix: full

R[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.064

wR(*F*²) = 0.166

S = 1.02

5954 reflections

322 parameters

0 restraints

Hydrogen site location: inferred from
neighbouring sites

H-atom parameters not refined

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0731P)^2 + 0.7139P]$$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.49 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.34 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
S1	0.28022 (6)	0.41002 (7)	0.22265 (3)	0.0317 (2)
O3	0.14135 (16)	0.4595 (2)	0.35874 (8)	0.0356 (5)
O4	0.29886 (17)	-0.0889 (2)	0.54702 (9)	0.0448 (5)
O2	0.08864 (16)	1.1504 (2)	0.22010 (8)	0.0389 (5)
N2	0.25988 (18)	0.2956 (2)	0.33219 (9)	0.0294 (5)
O1	-0.00470 (18)	1.3059 (2)	0.14901 (10)	0.0498 (6)
N3	0.37138 (19)	0.1521 (2)	0.28522 (10)	0.0345 (5)
N1	0.05420 (18)	1.1947 (2)	0.16354 (11)	0.0335 (5)
C11	0.1930 (2)	0.4215 (3)	0.32243 (12)	0.0287 (6)
C18	0.3513 (2)	0.2234 (3)	0.44293 (12)	0.0320 (6)
H18	0.3978	0.3040	0.4433	0.038*
C13	0.2708 (2)	0.1963 (3)	0.38783 (11)	0.0283 (6)
C10	0.1968 (2)	0.5044 (3)	0.26177 (12)	0.0295 (6)
C1	0.0854 (2)	1.1147 (3)	0.11192 (11)	0.0277 (6)
C8	0.1515 (2)	0.7251 (3)	0.18670 (12)	0.0326 (6)
H8	0.1950 (14)	0.6898 (12)	0.1613 (8)	0.039*
C19	0.4160 (2)	0.1407 (3)	0.23137 (12)	0.0335 (6)
C17	0.3631 (2)	0.1318 (3)	0.49738 (12)	0.0295 (6)
H17	0.4172	0.1505	0.5344	0.035*
C6	0.1071 (2)	0.9552 (3)	0.11536 (11)	0.0290 (6)
C9	0.1448 (2)	0.6358 (3)	0.24244 (12)	0.0324 (6)
H9	0.0994 (15)	0.6736 (12)	0.2677 (8)	0.039*
O5	0.5431 (2)	0.0888 (3)	0.07390 (10)	0.0618 (7)
C7	0.0979 (2)	0.8569 (3)	0.16964 (12)	0.0304 (6)
H7	0.0486 (15)	0.8903 (10)	0.1956 (8)	0.037*
C12	0.3111 (2)	0.2662 (3)	0.28442 (11)	0.0300 (6)
C16	0.2929 (2)	0.0105 (3)	0.49635 (12)	0.0325 (6)
C2	0.0961 (2)	1.2058 (3)	0.06006 (12)	0.0370 (7)
H2	0.0823	1.3114	0.0597	0.044*
C14	0.2003 (2)	0.0780 (3)	0.38674 (13)	0.0396 (7)
H14	0.1461	0.0606	0.3496	0.047*
C5	0.1365 (2)	0.8925 (3)	0.06228 (12)	0.0363 (6)
H5	0.1494	0.7867	0.0618	0.044*
C3	0.1275 (2)	1.1394 (3)	0.00918 (12)	0.0368 (7)
H3	0.1354	1.1995	-0.0254	0.044*
C4	0.1471 (2)	0.9813 (4)	0.01070 (13)	0.0412 (7)

H4	0.1675	0.9350	-0.0234	0.049*
C25	0.3914 (2)	-0.0808 (3)	0.59982 (12)	0.0404 (7)
H25A	0.4516	-0.0953	0.5835	0.061*
H25B	0.3894	-0.1603	0.6310	0.061*
H25C	0.3952	0.0187	0.6204	0.061*
C24	0.3733 (2)	0.0413 (3)	0.18017 (14)	0.0422 (7)
H24	0.3152	-0.0181	0.1807	0.051*
C21	0.5481 (2)	0.2158 (4)	0.17753 (14)	0.0438 (7)
H21	0.6056	0.2763	0.1764	0.053*
C22	0.5053 (3)	0.1118 (3)	0.12736 (13)	0.0414 (7)
C15	0.2106 (2)	-0.0143 (3)	0.44110 (13)	0.0424 (7)
H15	0.1627	-0.0930	0.4408	0.051*
C20	0.5029 (2)	0.2266 (3)	0.22887 (14)	0.0410 (7)
H20	0.5319	0.2939	0.2629	0.049*
C23	0.4174 (3)	0.0305 (3)	0.12806 (13)	0.0457 (8)
H23	0.3865	-0.0331	0.0931	0.055*
C26	0.6246 (3)	0.1806 (5)	0.06639 (18)	0.0720 (12)
H26A	0.6056	0.2876	0.0670	0.108*
H26B	0.6391	0.1571	0.0256	0.108*
H26C	0.6857	0.1606	0.1013	0.108*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.0421 (4)	0.0288 (3)	0.0284 (3)	0.0034 (3)	0.0165 (3)	0.0052 (3)
O3	0.0422 (12)	0.0378 (10)	0.0313 (10)	0.0025 (8)	0.0177 (9)	0.0018 (8)
O4	0.0505 (14)	0.0465 (11)	0.0335 (10)	-0.0113 (10)	0.0043 (10)	0.0158 (9)
O2	0.0459 (13)	0.0443 (10)	0.0261 (10)	-0.0015 (9)	0.0085 (9)	0.0007 (8)
N2	0.0369 (13)	0.0303 (10)	0.0229 (10)	0.0013 (9)	0.0111 (9)	0.0047 (8)
O1	0.0568 (15)	0.0421 (11)	0.0519 (12)	0.0192 (10)	0.0171 (11)	0.0056 (9)
N3	0.0391 (14)	0.0349 (11)	0.0330 (12)	0.0076 (10)	0.0156 (10)	0.0088 (9)
N1	0.0333 (14)	0.0305 (11)	0.0363 (13)	-0.0008 (10)	0.0083 (10)	0.0018 (9)
C11	0.0331 (15)	0.0287 (12)	0.0250 (12)	-0.0039 (11)	0.0094 (11)	-0.0006 (10)
C18	0.0321 (16)	0.0310 (13)	0.0339 (14)	-0.0072 (11)	0.0108 (12)	0.0003 (10)
C13	0.0353 (15)	0.0286 (12)	0.0228 (12)	0.0006 (11)	0.0108 (11)	0.0028 (9)
C10	0.0336 (15)	0.0283 (12)	0.0282 (13)	-0.0023 (11)	0.0113 (11)	-0.0012 (10)
C1	0.0249 (14)	0.0339 (13)	0.0228 (12)	-0.0027 (10)	0.0033 (10)	0.0022 (10)
C8	0.0355 (16)	0.0331 (13)	0.0323 (14)	0.0046 (11)	0.0145 (12)	0.0038 (11)
C19	0.0382 (17)	0.0325 (13)	0.0287 (14)	0.0069 (12)	0.0070 (12)	0.0057 (11)
C17	0.0277 (14)	0.0369 (13)	0.0220 (12)	-0.0031 (11)	0.0029 (10)	0.0009 (10)
C6	0.0246 (14)	0.0360 (13)	0.0262 (13)	0.0024 (11)	0.0066 (11)	0.0043 (10)
C9	0.0350 (16)	0.0328 (13)	0.0320 (14)	0.0012 (11)	0.0136 (12)	0.0034 (11)
O5	0.089 (2)	0.0627 (14)	0.0466 (13)	0.0304 (14)	0.0413 (13)	0.0104 (11)
C7	0.0301 (15)	0.0332 (13)	0.0292 (13)	0.0020 (11)	0.0099 (11)	0.0042 (10)
C12	0.0347 (16)	0.0289 (12)	0.0251 (13)	-0.0029 (11)	0.0057 (11)	0.0043 (10)
C16	0.0380 (16)	0.0322 (13)	0.0267 (13)	-0.0032 (11)	0.0076 (12)	0.0060 (10)
C2	0.0367 (17)	0.0378 (14)	0.0358 (15)	-0.0016 (12)	0.0083 (13)	0.0088 (12)
C14	0.0439 (18)	0.0400 (14)	0.0280 (14)	-0.0110 (13)	-0.0023 (12)	0.0029 (11)

C5	0.0344 (16)	0.0417 (15)	0.0334 (14)	0.0056 (12)	0.0102 (12)	-0.0001 (11)
C3	0.0363 (17)	0.0498 (16)	0.0250 (13)	-0.0067 (13)	0.0095 (12)	0.0083 (12)
C4	0.0393 (18)	0.0611 (18)	0.0259 (14)	0.0010 (14)	0.0134 (12)	-0.0010 (13)
C25	0.0487 (19)	0.0479 (16)	0.0231 (13)	0.0058 (14)	0.0069 (13)	0.0086 (11)
C24	0.0420 (18)	0.0426 (15)	0.0404 (16)	-0.0018 (13)	0.0081 (14)	0.0027 (13)
C21	0.0327 (17)	0.0575 (18)	0.0430 (17)	0.0041 (14)	0.0133 (14)	0.0133 (14)
C22	0.055 (2)	0.0394 (15)	0.0338 (15)	0.0207 (14)	0.0188 (14)	0.0103 (12)
C15	0.0464 (19)	0.0370 (14)	0.0399 (16)	-0.0170 (13)	0.0044 (14)	0.0069 (12)
C20	0.0431 (18)	0.0414 (15)	0.0373 (16)	-0.0006 (13)	0.0086 (14)	-0.0011 (12)
C23	0.059 (2)	0.0449 (16)	0.0297 (15)	-0.0013 (15)	0.0048 (14)	-0.0069 (12)
C26	0.065 (3)	0.100 (3)	0.065 (2)	0.041 (2)	0.042 (2)	0.040 (2)

Geometric parameters (Å, °)

S1—C10	1.753 (3)	C9—H9	0.96 (3)
S1—C12	1.777 (2)	O5—C22	1.375 (3)
O3—C11	1.206 (3)	O5—C26	1.385 (5)
O4—C16	1.365 (3)	C7—H7	1.00 (3)
O4—C25	1.431 (3)	C16—C15	1.395 (4)
O2—N1	1.232 (3)	C2—C3	1.384 (4)
N2—C11	1.385 (3)	C2—H2	0.9300
N2—C12	1.389 (3)	C14—C15	1.383 (4)
N2—C13	1.439 (3)	C14—H14	0.9300
O1—N1	1.226 (3)	C5—C4	1.377 (4)
N3—C12	1.267 (3)	C5—H5	0.9300
N3—C19	1.426 (3)	C3—C4	1.389 (4)
N1—C1	1.449 (3)	C3—H3	0.9300
C11—C10	1.490 (3)	C4—H4	0.9300
C18—C17	1.378 (3)	C25—H25A	0.9600
C18—C13	1.383 (4)	C25—H25B	0.9600
C18—H18	0.9300	C25—H25C	0.9600
C13—C14	1.382 (4)	C24—C23	1.388 (4)
C10—C9	1.336 (4)	C24—H24	0.9300
C1—C2	1.394 (3)	C21—C20	1.383 (4)
C1—C6	1.406 (3)	C21—C22	1.397 (4)
C8—C7	1.341 (3)	C21—H21	0.9300
C8—C9	1.438 (3)	C22—C23	1.365 (4)
C8—H8	0.94 (3)	C15—H15	0.9300
C19—C20	1.385 (4)	C20—H20	0.9300
C19—C24	1.386 (4)	C23—H23	0.9300
C17—C16	1.399 (4)	C26—H26A	0.9600
C17—H17	0.9300	C26—H26B	0.9600
C6—C5	1.399 (4)	C26—H26C	0.9600
C6—C7	1.465 (3)		
C10—S1—C12	91.41 (12)	O4—C16—C17	124.0 (2)
C16—O4—C25	116.7 (2)	C15—C16—C17	119.9 (2)
C11—N2—C12	116.9 (2)	C3—C2—C1	120.1 (3)

C11—N2—C13	120.9 (2)	C3—C2—H2	120.0
C12—N2—C13	122.1 (2)	C1—C2—H2	120.0
C12—N3—C19	116.0 (2)	C13—C14—C15	119.7 (2)
O1—N1—O2	122.5 (2)	C13—C14—H14	120.1
O1—N1—C1	118.3 (2)	C15—C14—H14	120.1
O2—N1—C1	119.2 (2)	C4—C5—C6	122.5 (3)
O3—C11—N2	124.6 (2)	C4—C5—H5	118.7
O3—C11—C10	125.5 (2)	C6—C5—H5	118.7
N2—C11—C10	109.9 (2)	C2—C3—C4	118.9 (2)
C17—C18—C13	120.5 (2)	C2—C3—H3	120.6
C17—C18—H18	119.7	C4—C3—H3	120.6
C13—C18—H18	119.8	C5—C4—C3	120.6 (3)
C14—C13—C18	120.5 (2)	C5—C4—H4	119.7
C14—C13—N2	120.5 (2)	C3—C4—H4	119.7
C18—C13—N2	119.0 (2)	O4—C25—H25A	109.5
C9—C10—C11	122.8 (2)	O4—C25—H25B	109.5
C9—C10—S1	126.1 (2)	H25A—C25—H25B	109.5
C11—C10—S1	111.07 (18)	O4—C25—H25C	109.5
C2—C1—C6	122.2 (2)	H25A—C25—H25C	109.5
C2—C1—N1	116.2 (2)	H25B—C25—H25C	109.5
C6—C1—N1	121.6 (2)	C19—C24—C23	120.0 (3)
C7—C8—C9	122.4 (3)	C19—C24—H24	120.0
C7—C8—H8	118.8	C23—C24—H24	120.0
C9—C8—H8	118.8	C20—C21—C22	118.3 (3)
C20—C19—C24	118.2 (3)	C20—C21—H21	120.8
C20—C19—N3	121.4 (2)	C22—C21—H21	120.8
C24—C19—N3	120.4 (3)	C23—C22—O5	115.8 (3)
C18—C17—C16	119.3 (2)	C23—C22—C21	119.9 (3)
C18—C17—H17	120.3	O5—C22—C21	124.3 (3)
C16—C17—H17	120.3	C14—C15—C16	120.0 (2)
C5—C6—C1	115.8 (2)	C14—C15—H15	120.0
C5—C6—C7	120.8 (2)	C16—C15—H15	120.0
C1—C6—C7	123.4 (2)	C21—C20—C19	122.3 (3)
C10—C9—C8	124.8 (3)	C21—C20—H20	118.8
C10—C9—H9	117.6	C19—C20—H20	118.8
C8—C9—H9	117.6	C22—C23—C24	121.1 (3)
C22—O5—C26	118.7 (3)	C22—C23—H23	119.5
C8—C7—C6	123.9 (3)	C24—C23—H23	119.5
C8—C7—H7	118.1	O5—C26—H26A	109.5
C6—C7—H7	118.0	O5—C26—H26B	109.5
N3—C12—N2	124.2 (2)	H26A—C26—H26B	109.5
N3—C12—S1	125.1 (2)	O5—C26—H26C	109.5
N2—C12—S1	110.65 (18)	H26A—C26—H26C	109.5
O4—C16—C15	116.1 (2)	H26B—C26—H26C	109.5
C12—N2—C11—O3	178.2 (2)	C11—N2—C12—N3	-177.1 (2)
C13—N2—C11—O3	1.4 (4)	C13—N2—C12—N3	-0.3 (4)
C12—N2—C11—C10	-3.3 (3)	C11—N2—C12—S1	2.9 (3)

C13—N2—C11—C10	179.8 (2)	C13—N2—C12—S1	179.67 (18)
C17—C18—C13—C14	0.7 (4)	C10—S1—C12—N3	178.9 (2)
C17—C18—C13—N2	179.1 (2)	C10—S1—C12—N2	-1.16 (19)
C11—N2—C13—C14	83.3 (3)	C25—O4—C16—C15	170.5 (3)
C12—N2—C13—C14	-93.4 (3)	C25—O4—C16—C17	-9.6 (4)
C11—N2—C13—C18	-95.1 (3)	C18—C17—C16—O4	178.6 (3)
C12—N2—C13—C18	88.2 (3)	C18—C17—C16—C15	-1.5 (4)
O3—C11—C10—C9	2.6 (4)	C6—C1—C2—C3	1.1 (4)
N2—C11—C10—C9	-175.9 (2)	N1—C1—C2—C3	178.8 (2)
O3—C11—C10—S1	-179.3 (2)	C18—C13—C14—C15	-0.3 (4)
N2—C11—C10—S1	2.3 (3)	N2—C13—C14—C15	-178.7 (3)
C12—S1—C10—C9	177.4 (3)	C1—C6—C5—C4	2.1 (4)
C12—S1—C10—C11	-0.63 (19)	C7—C6—C5—C4	-179.2 (3)
O1—N1—C1—C2	33.4 (4)	C1—C2—C3—C4	0.4 (4)
O2—N1—C1—C2	-145.6 (2)	C6—C5—C4—C3	-0.7 (5)
O1—N1—C1—C6	-148.8 (2)	C2—C3—C4—C5	-0.7 (4)
O2—N1—C1—C6	32.2 (4)	C20—C19—C24—C23	-0.4 (4)
C12—N3—C19—C20	81.3 (3)	N3—C19—C24—C23	-179.8 (2)
C12—N3—C19—C24	-99.3 (3)	C26—O5—C22—C23	172.6 (3)
C13—C18—C17—C16	0.2 (4)	C26—O5—C22—C21	-4.3 (4)
C2—C1—C6—C5	-2.3 (4)	C20—C21—C22—C23	3.7 (4)
N1—C1—C6—C5	-179.9 (2)	C20—C21—C22—O5	-179.4 (3)
C2—C1—C6—C7	179.1 (2)	C13—C14—C15—C16	-1.0 (5)
N1—C1—C6—C7	1.5 (4)	O4—C16—C15—C14	-178.1 (3)
C11—C10—C9—C8	175.7 (2)	C17—C16—C15—C14	1.9 (5)
S1—C10—C9—C8	-2.1 (4)	C22—C21—C20—C19	-1.4 (4)
C7—C8—C9—C10	-179.6 (3)	C24—C19—C20—C21	-0.3 (4)
C9—C8—C7—C6	176.6 (2)	N3—C19—C20—C21	179.2 (2)
C5—C6—C7—C8	26.7 (4)	O5—C22—C23—C24	178.5 (3)
C1—C6—C7—C8	-154.7 (3)	C21—C22—C23—C24	-4.4 (4)
C19—N3—C12—N2	179.4 (2)	C19—C24—C23—C22	2.7 (4)
C19—N3—C12—S1	-0.6 (4)		

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

Cg3 is the centroid of the C13–C18 ring.

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
C7—H7...O3 ⁱ	1.00 (2)	2.55 (2)	3.197 (3)	122 (1)
C9—H9...O2 ⁱⁱ	0.97 (2)	2.58 (2)	3.400 (3)	142 (1)
C15—H15...O1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.59	3.286 (3)	132
C3—H3...Cg3 ^{iv}	0.93	2.80	3.560 (3)	140

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