



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique
Univrsité de Tissemsilt
Faculté des sciences et techniques
Département des sciences de la matière



Mémoire de master
Secteur : Chimie
Spécialité : Chimie moléculaire
Présenté par :BehililHadjer
Thème :Étude DFT de la Structure Cristalline, Analyse HOMO-LUMO,
Spectroscopie IR et Propriétés Vibratoires d'un Dérivé de Thiazole.
Soutenu le 04 /06/2025

Devant le Jury :

Bakhtaoui Naima	Président	M CB U. Tissemsilt
Mostefai Mohamed Examineur		MAA U. Tissemsilt
Kaas sidahmed	Encadreur	MAA U. Tissemsilt

Année Universitaire : 2024 – 2025

Remerciements

Je remercie d'abord ALLAH de m'avoir permis de terminer cet travail, et je voudrais remercier le superviseur Mr Kaas pour son aide ,ses conseils et la bon gestion du travail ,et je n'oublie pas les membre du jury MrMoustfai Mmebakhtaoui et tous les collègues .

dedicaces

Je dédie ce travail a toute ma famille qui ma soutenu pendant cette période ,en particulier mon conjoint mes filles et je prie de ALLAH de vous voir dans des positions plus élevées et meilleures dans le futur

Table des matières

Introduction générale :	7
Chapitre I : Théorie de détermination de structure par la diffraction RX et modélisation moléculaire	12
Introduction :	12
I.1 Théorie de la modélisation moléculaire :	12
I.1.1 Objectifs de la modélisation moléculaire :	13
I.1.2 Equation de Schrödinger :	13
I.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	15
II.1.5 principales méthodes de la DFT :	16
I.2 Théorie de la diffraction des rayons X :	17
I.2.1 Principe de production :	17
I.2.2 Détermination de la structure par diffraction X :	18
I.3 Logiciels utilisé :	22
I.3.2 GaussView :	23
I.3.3 Gaussian 09 :	23
I.4 Conclusion :	25
Références :	27

Chapitre2 : Diffraction des Rayons X.....	30
II.1 Introduction :	30
II.2 Définition de la technique de diffraction des rayons X (DRX) :	30
II.2.1 Loi de Bragg :	31
II.2.2 Diffractomètre Bragg- Brentano :	34
II.3 .Principe de la diffraction des rayons X :	35
II.3.1 production de la DRX :	36
II.3.2 Interaction rayon matière :	37
II.3.3 Position des raies de diffraction :	38
II.4 Diffractomètre Nonius Kappa CCD :	38
II.5 Principe de la détermination structurale :	39
II -5-1-Introduction :	39
II -5-2Enregistrement des données :	40
II-5-3Réduction des données et correction d'absorption :	40
II.6 Conclusion :	40
Références	41
Chapitre III : Généralités sur les Thiazoles	43
III.1 Introduction :	43
III.2 Les Thiazole :	44
III.2.1 Structure des thiazoles :	45
III.3. Préparation de dérivés thiazoliques :	46
III.3.1 Synthèse de Hantzsch :	46
III.3.2. Réaction de Dodson, King et Lavacek	47
III.3.3 Réaction de Mane :	47
III.3.4 Synthèse de Gouvêa	48
III.4 les thiazolidinediones :	48
III.5.Le développement des thiazolidinediones :	49
III.6. Effets biologiques :	50
III.7 Domaines d'application :	50
III.7.1 Activité biologique :	50
III.7 Activité photovoltaïque :.2	50
III.7.3 Activité optique non linéaire	51

Conclusion :	51
Références	52
Résultats et discussion :	56
I. Analyse structurale :	57
Étude de la géométrie de la molécule	57
Structure de la molécule :	58
Longueurs des liaisons :	58
Interprétation :	59
Conclusion sur l'analyse structurale :	64
II. Étude spectroscopique :	65
II.1 INFRA ROUGE :	65
Comparaison ^{13}C RMN (ppm)	68
Étude des Orbitales Frontières : Analyse HOMO–LUMO	69
Conclusion :	70
Conclusion générale :	73

Introduction générale :

Les molécules organiques hétérocycliques, telles que les dérivés de thiazole, jouent un rôle fondamental dans divers domaines scientifiques, notamment en chimie médicinale, en biologie et dans le développement de matériaux fonctionnels. Ces composés sont particulièrement prisés pour leurs propriétés biologiques variées (activités antivirales, antibactériennes, anticancéreuses) ainsi que pour leurs applications dans les technologies modernes, comme les dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques. Parmi ces dérivés, le 2-(2,5-diméthoxyphényl)-benzo[d]thiazole présente un intérêt particulier en raison de sa structure complexe combinant des cycles aromatiques conjugués et des groupements substituants potentiellement réactifs.

Cependant, la compréhension approfondie des propriétés structurales, spectroscopiques et électroniques de cette molécule reste un défi majeur. En effet, les interactions intermoléculaires, les effets électroniques induits par les substituants et les caractéristiques vibrationnelles nécessitent une investigation précise à la fois expérimentale et théorique. La diffraction des rayons X (DRX) permet d'accéder à une description atomique détaillée de la structure cristalline, tandis que les méthodes de modélisation moléculaire basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offrent une vision complémentaire en prédiction des propriétés physico-chimiques.

Problématique

Malgré les avancées récentes dans les techniques de caractérisation moléculaire, les études combinant des données expérimentales et des calculs théoriques pour des molécules complexes comme le 2-(2,5-diméthoxyphényl)-benzo[d]thiazole restent limitées. Les écarts observés entre les résultats expérimentaux et théoriques soulèvent plusieurs questions :

- Quelle est la fiabilité des méthodes DFT pour reproduire les paramètres géométriques, spectroscopiques et électroniques de cette molécule ?
- Comment les substituants méthoxy influencent-ils les propriétés électroniques et vibrationnelles du système ?
- Quelles sont les implications potentielles de ces propriétés pour des applications biologiques ou technologiques ?

Objectifs de l'Étude

L'objectif principal de ce travail est de fournir une analyse complète et cohérente des propriétés structurales, spectroscopiques et électroniques du 2-(2,5-diméthoxyphényl)-benzo[d]thiazole en combinant des approches expérimentales et théoriques. Plus précisément, cette étude vise à :

1. Déterminer la structure cristalline de la molécule à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) et comparer les résultats avec ceux obtenus par calculs DFT.
2. Évaluer les caractéristiques spectroscopiques infrarouges (IR) et les modes vibrationnels à travers des simulations théoriques et leur validation expérimentale.
3. Analyser les propriétés électroniques, notamment les orbitales frontières HOMO et LUMO, afin de comprendre la réactivité chimique et les interactions possibles dans des contextes biologiques ou technologiques.
4. Identifier les limitations des méthodes utilisées et proposer des pistes d'amélioration pour affiner les prédictions théoriques.

Contenu des Chapitres

Chapitre 1 : Théorie de détermination de structure par la diffraction RX et modélisation moléculaire

Ce chapitre présente les bases théoriques et méthodologiques utilisées dans cette étude. Il explique les principes de la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure cristalline des molécules, ainsi que les concepts fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les approximations clés, telles que celle de Born-Oppenheimer et les fonctionnelles hybrides (B3LYP), sont discutées pour justifier leur utilisation dans les calculs théoriques. Le chapitre aborde également les logiciels de

modélisation moléculaire, notamment Gaussian et GaussView , qui permettent de visualiser et d'analyser les résultats des simulations.

Chapitre 2 : Généralités sur les thiazoles

Ce chapitre explore les propriétés chimiques, biologiques et physiques des thiazoles et de leurs dérivés. Ces composés hétérocycliques à cinq chaînons, contenant un atome de soufre et un atome d'azote, jouent un rôle clé dans divers domaines, notamment en chimie médicinale (activité anti-VIH, antituberculeuse, etc.) et en optoélectronique (propriétés photovoltaïques et optiques non linéaires). Les différentes méthodes de synthèse, telles que la réaction de Hantzsch et les approches modernes catalysées, sont décrites pour souligner la versatilité de ces dérivés. Ce chapitre contextualise notre molécule d'intérêt dans le cadre plus large des applications biologiques et technologiques des thiazoles.

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Ce chapitre présente les résultats obtenus dans cette étude, en comparant les données expérimentales issues de la DRX avec les prédictions théoriques réalisées par DFT. Les analyses portent sur :

- Structure géométrique : Comparaison des distances interatomiques, angles de valence et angles dièdres entre les données expérimentales et théoriques.
- Spectroscopie infrarouge (IR) : Validation des bandes vibrationnelles caractéristiques, notamment $\nu(\text{C}=\text{N})$ et $\nu(\text{C}=\text{C})$.
- Propriétés électroniques : Analyse des orbitales HOMO et LUMO, ainsi que du gap HOMO-LUMO, pour comprendre la réactivité chimique et les interactions possibles.

Limitations et perspectives : Discussion des écarts observés et des améliorations possibles pour les méthodes théoriques

party
bibliography

Chapitre I : Théorie de détermination de structure par la diffraction RX et modélisation moléculaire

Chapitre I :Théorie de détermination de structure par la diffraction RX et modélisation moléculaire

Introduction :

La chimie quantique consiste en l'application de la mécanique quantique aux systèmes moléculaires afin d'extraire diverses propriétés chimiques et physiques, telles que les propriétés structurales (géométries, fréquences de vibration, etc.) et énergétiques (énergies de liaison, énergies d'excitation, etc.). Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien allemand Max Planck, suivie de l'explication de l'effet photoélectrique par Albert Einstein. À la suite de ce phénomène et de ses implications, le modèle atomique de Bohr (1913) [1,2] a marqué une révolution par l'application des idées de Planck et d'Einstein sur la quantification de l'énergie. Dans les années 1920, Erwin Schrödinger a formalisé mathématiquement le mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est la pierre angulaire de la physique quantique et de la chimie quantique. Cependant, elle possède une solution exacte uniquement pour les systèmes atomiques ou moléculaires contenant un seul électron. Par conséquent, dans la majorité des cas, l'équation est trop complexe pour admettre une solution analytique, ce qui rend sa résolution approchée et/ou numérique. Autrement dit, pour les systèmes comportant un plus grand nombre d'électrons, il est nécessaire de se contenter d'une solution approximative [3].

I.1 Théorie de la modélisation moléculaire : La modélisation moléculaire est un terme général qui englobe diverses techniques de graphisme moléculaire et de chimie computationnelle permettant d'afficher, simuler, analyser, calculer et stocker les propriétés des molécules [4]. La taille des systèmes étudiés peut varier d'une simple molécule

diatomique à des macromolécules biologiques comprenant plusieurs dizaines de milliers d'atomes. 24 Chapitre 2 théorie de détermination de structure par la diffraction RX et modélisation moléculaire La modélisation moléculaire peut être définie comme l'application de l'informatique pour créer, manipuler, calculer et prédire les structures moléculaires ainsi que les propriétés associées [5]. Elle permet ainsi de décrire le comportement électronique des atomes et des molécules afin d'expliquer leurs réactivités, de comprendre les processus intervenant dans les protéines, ou encore d'illustrer l'importance de certains acides aminés dans un site catalytique enzymatique [6]. La modélisation moléculaire, comprenant la

mécanique et la dynamique moléculaires, est une méthode permettant de déterminer la structure et l'énergie des entités moléculaires [7].

I.1.1 Objectifs de la modélisation moléculaire :

Il sert de pont entre la théorie et expérience pour :

1. Extraire résultats pour un modèle particulier.
2. Comparer les résultats expérimentaux du système.
3. Comparer les prédictions théoriques du modèle.
4. Aide à comprendre et interpréter les observations expérimentales.
5. Corrélation entre détails microscopiques au niveau atomique et moléculaire et les propriétés macroscopiques.
6. Fournir de l'information non disponible à partir d'expériences réelles. [8] La modélisation moléculaire est une application des méthodes théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique [9]. Ces méthodes peuvent être relativement simples et rapidement utilisables, ou, au contraire, extrêmement complexes, nécessitant des centaines d'heures de calcul, même sur un superordinateur. De plus, elles utilisent souvent des moyens infographiques très sophistiqués qui facilitent grandement la transformation d'un grand nombre de données en représentations graphiques facilement interprétables [10].

Les méthodes de modélisation moléculaire peuvent être classées en trois catégories [10] :

- Les méthodes quantiques.
- La mécanique moléculaire.
- La dynamique moléculaire.

I.1.2 Equation de Schrödinger :

Les méthodes de modélisation basées sur la mécanique quantique [11] visent à décrire le système étudié par une fonction d'onde qui peut théoriquement être déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps [12].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Avec : H : Hamiltonien

Ψ : fonctions propres H

E : valeurs propres de H

L'hamiltonien H total est défini par la somme de cinq termes (Énergie cinétique des électrons, énergie d'attractions électrons-noyaux, énergie de répulsions électrons-électrons, énergie cinétique des noyaux et énergie de répulsions noyaux-noyaux).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k \nabla_k^2 \Psi - \sum_A \sum_N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} \Psi + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k' \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kk'}} \Psi - \frac{\hbar^2}{2M_A} \sum_A \nabla_A^2 \Psi$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \Psi \quad (\text{II-2}) \quad H = T_e + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn}$$

Avec : m_e et e : la masse et la charge de l'électron.

M_A : la masse du noyau

r : la distance séparant les électrons.

R : la distance séparant les noyaux.

Z : charges des noyaux.

∇^2 : est le Laplacien.

$\hbar$: est la constante de Planck ; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

ϵ_0 :est la constante de permittivité du vide.

La résolution exacte de l'équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

I.1.3 Les approximations fondamentales :

I.1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé une simplification pour résoudre l'équation (I.1) en découplant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ [13].

Cette approximation repose sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, ce qui équivaut à considérer que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux fixes dans l'espace. Dans le cadre de cette approximation, l'hamiltonien H peut se réduire à la forme suivante : II-3)

II.1.3.2 L'approximation orbitale :

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 (Pauli, 1940), correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes où 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 l'influence des autres électrons de manière moyenne, constituant ainsi une approximation.

I.1.3.3 Approximation de Hartree-Fock : L'approximation de Hartree-Fock est une méthode couramment utilisée en chimie quantique et constitue souvent la première étape de tout calcul *ab initio*. Elle sert généralement de point de départ aux méthodes plus avancées, connues sous le nom de méthodes post-Hartree-Fock. Le principe fondamental de cette méthode est de remplacer le problème polyélectronique par un problème à un seul électron, lequel est soumis à un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. [14,15]. La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme : (II-4) : est le facteur de normalisation. Par construction, le déterminant de Slater respecte la propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde, à condition que tous les spin-orbitales occupés soient distincts. Si ce n'est pas le cas, le déterminant s'annule. Ainsi, dans un déterminant, deux spin-orbitales ne peuvent pas être identiques et doivent différer par au moins un nombre quantique, conformément au principe de Pauli. [16].

I.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Hohenberg et Kohn, 1964 ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il 27

Chapitre 2 théorie de détermination de structure par la diffraction RX et modélisation

moléculaire existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(R)]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [17]. Qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale. (II-5) Le principe de la théorie de la

fonctionnelle de la densité (DFT) est d'exprimer l'énergie d'un système à plusieurs électrons à partir de la densité électronique, donc cette dernière va remplacer la fonction d'onde afin de calculer l'énergie. Tandis que la fonction d'onde d'un système à N électrons, dépend de $4N$ variables; $3N$ coordonnées d'espace et N coordonnées de spin donc sa complexité augmente avec le nombre de variables.

II.1.5 principales méthodes de la DFT :

➤ **Les fonctionnelles locales (LDA)** : dépendent uniquement de la densité électronique en chaque point du système et négligent toute influence de l'inhomogénéité du système. Cette approximation est correcte lorsque la densité varie suffisamment lentement [18]. ➤ Les fonctionnelles à correction de gradient (GGA) : qui introduisent dans leur expression le gradient de la densité permettent de tenir compte de l'inhomogénéité de la distribution électronique.

➤ **Introduction du terme de spin (LSDA)** : La LSDA (Local spin densité approximation) est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation LDA. La densité électronique se divise en deux populations $\rho(\uparrow)$ spin haut et $\rho(\downarrow)$ spin bas.

➤ **Les fonctionnelles hybrides HF-DFT** : apparues récemment, qui incluent pour l'énergie d'échange un mélange Hartree-Fock et DFT. Ces fonctionnelles apparaissent comme étant les plus fiables du moment.

➤ Les fonctionnels hybrides

De nos jours la classe de fonctionnelles la plus utilisée par chimistes est ce qu'on appelle les fonctionnels hybrides, La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF; c'est la fonctionnelles «half and half» [18,19]. La fonctionnel hybride actuellement la plus 28 Chapitre 2 théorie de détermination de structure par la diffraction RX et modélisation moléculaire utilisée est celle sous l'acronyme B3LYP [19,20]. Pour la partie échange, elle contient les fonctionnelles d'échange locale, d'échange de Becke et d'échange HF. Pour la partie corrélation elle utilise les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr. L'énergie totale d'échange corrélation de B3LYP peut être représentée par l'équation suivante [21].

II-6)

Les valeurs suivantes pour les trois paramètres $a=0.20$, $b=0.72$, et $c=0.81$ ont été déterminées par optimisation des énergies d'atomisation, énergies d'ionisation, affinités électroniques ou protoniques d'un ensemble de molécules tests. Ces paramètres peuvent également être considérés comme des paramètres variationnels. Ces méthodes sont employées sous forme de codes (Gaussian) informatiques afin de déterminer les propriétés physicochimiques des espèces moléculaires de manière théorique.

I.2 Théorie de la diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive qui permet d'obtenir des informations sur la structure des composés en déterminant leur distribution électronique. La diffraction des rayons X implique l'application d'un rayonnement de longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10 \text{ nm}$) sur un échantillon d'argile, qu'il soit orienté ou non. Lorsque le rayonnement pénètre dans le cristal [22], une partie de son énergie est absorbée, provoquant l'excitation des atomes et l'émission de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par les plans atomiques en phase produisent un faisceau cohérent qui peut être détecté. Lorsque le faisceau de rayons X interagit avec la matière, il provoque la vibration des électrons des atomes. Cette vibration, due au champ électrique associé au faisceau incident, se caractérise par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde. Les nœuds du réseau cristallin agissent comme des sources cohérentes, et les ondes diffusées interagissent, créant ainsi des pics de diffraction dans des directions spécifiques. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

I.2.1 Principe de production :

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) mais que l'on appelle anticathode. Le rendement est faible comme l'indique la formule empirique suivante :

Dans laquelle Z est le numéro atomique de la cible et V le potentiel accélérateur des électrons (en Volts).

Les rayons X sont produits, tout comme la lumière, à travers des ondes électromagnétiques, mais avec des longueurs d'onde beaucoup plus courtes. Ils sont générés dans un tube contenant deux électrodes. Un fil est chauffé par un courant électrique faible, ce qui entraîne l'émission d'électrons qui sont ensuite accélérés de manière significative grâce à une

différence de potentiel très élevée (habituellement de plusieurs kilovolts) établie entre la cathode (le fil) et l'autre électrode, appelée l'anticathode. Les électrons se dirigent vers cette dernière à une vitesse accrue à mesure que la différence de potentiel augmente. Lorsque les électrons entrent en collision avec l'anticathode, les rayons X sont émis. Il est important de souligner que l'efficacité de ce processus est très faible, avec seulement 0,5 % de l'énergie se transformant en rayons X. Le reste de l'énergie est dissipé sous forme de chaleur, qui doit être évacuée en faisant circuler de l'eau à travers l'anticathode. Pour cette raison, l'anticathode est maintenue à un potentiel nul (mise à la terre), tandis que le fil est exposé à une haute tension négative. Le tube dans lequel se déroule ce processus fonctionne dans un vide très poussé conformément à la loi de Bragg, afin d'éviter les réactions indésirables et d'améliorer la production de rayons X[23].

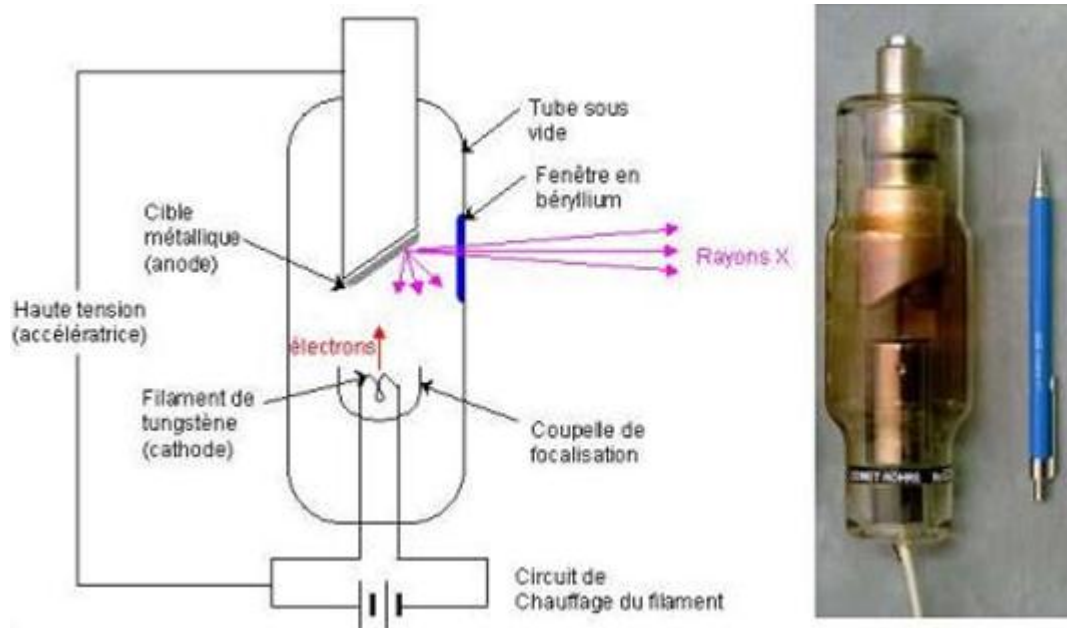
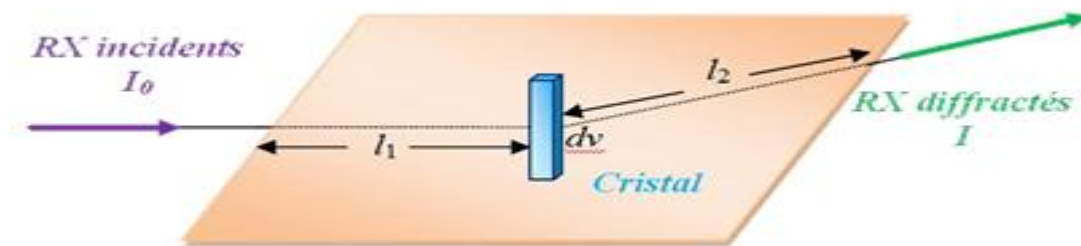


Figure II. 1. Tube à rayons X

I.2.2 Détermination de la structure par diffraction X :

I.2.2.1 Intensité diffractée :

Lorsqu'ils sont soumis à des rayons X, les matériaux cristallins déclenchent un phénomène discontinu en ne réfléchissant le faisceau incident que dans des directions spécifiques. Ce phénomène de diffraction est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans le cristal.



Lorsque les rayons X interagissent avec la matière, les nœuds du réseau cristallin agissent comme des sources cohérentes, et les ondes diffusées interfèrent pour produire des pics de diffraction dans des directions précises. L'intensité (I_{hkl}) de ces pics est déterminée en fonction de l'angle de diffraction (angle de Bragg). Cette intensité mesurée, également appelée intensité intégrée, fournit des informations sur 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 :

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

Où: I_0 est l'intensité du faisceau incident ;

λ la 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 ;

?? 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 ;

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

I.2.2.2 Loi de Bragg : La loi de Bragg est illustrée dans la figure 2, représentant une coupe des plans réticulaires tridimensionnels passant par les centres des éléments (atomes ou molécules), symbolisés par des disques noirs. L'angle de Bragg, noté θ , détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Il est important de noter que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence habituel en optique. La différence de chemin optique entre deux rayons lumineux particuliers représentés est égale à $AC + CB = 2d \sin \theta$, où ils interfèrent de manière constructive lorsque cette différence de marche correspond à un nombre entier n de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg : $2d \sin \theta = n \lambda$ (II-9)

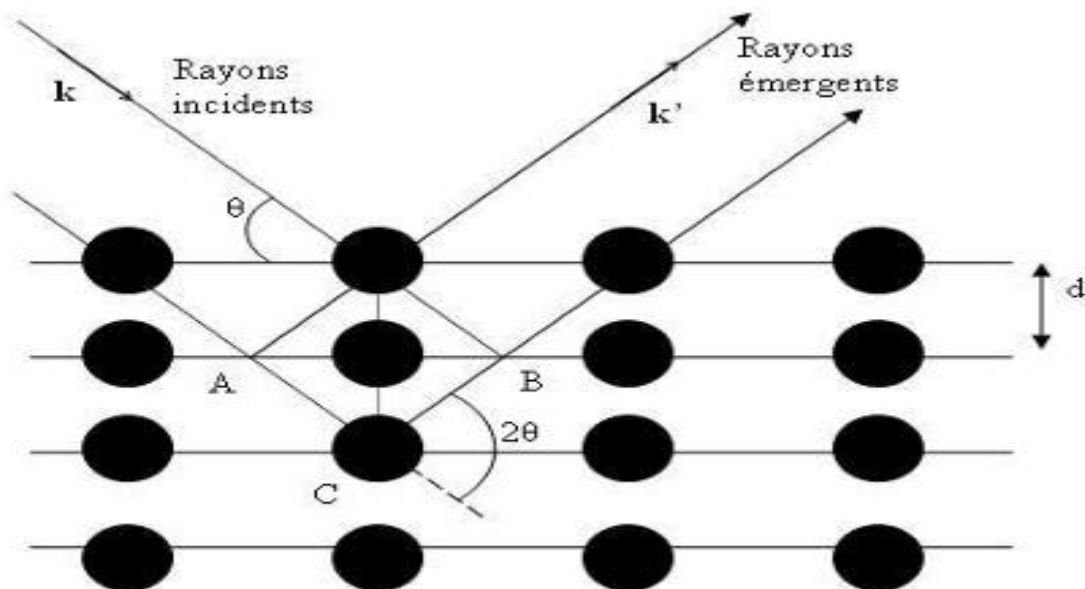


Figure II. 2. schéma descriptif de la loi de Bragg.

Grâce à la mesure de toutes les intensités diffractées par un monocristal, on peut déterminer la forme et la symétrie de la maille (groupe d'espace) ainsi que la position des atomes dans cette maille. Une fois les positions atomiques déterminées, il devient facile de calculer les distances et les angles entre les atomes. La symétrie de la maille fournit des informations sur les positions relatives des différents complexes présents. Les interactions intra- et intermoléculaires ainsi identifiées permettent de mieux comprendre les propriétés macroscopiques du matériau [24].

+

Au niveau expérimental, les mesures de ces intensités sont sujettes à plusieurs types d'erreurs. Certaines sont liées à l'angle de diffraction, telles que la polarisation et le facteur de Lorentz, tandis que d'autres dépendent de la nature du cristal. Pour comparer les intensités diffractées avec les intensités calculées, il est nécessaire d'appliquer des corrections aux intensités mesurées[25].

➤ **Correction de Lorentz-polarisation :**

Le facteur de Lorentz intervient lorsque le cristal est en rotation d'un angle 2θ . Dans cette configuration, les nœuds du réseau réciproque rencontrent la sphère d'Ewald avec des vitesses différentes.

➤ **Correction d'absorption :** Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un matériau, une partie de ce rayonnement est absorbée, ce qui se traduit par une diminution de son intensité. L'intensité diffusée peut être déterminée à l'aide de la formule de Beer-Lambert. (II-11)

➤ **Correction d'extinction :** L'extinction est un phénomène purement expérimental qui a pour effet d'affaiblir les réflexions fortes en raison d'une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son trajet à travers le cristal.

Où :

Y : représente le coefficient d'extinction

I.2.2.4 Enregistrement des données :

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction consistait à sélectionner un cristal de qualité, présentant une faible mosaïcité, une taille adéquate et une morphologie aussi isotrope que possible. L'enregistrement des données s'est déroulé en deux phases : d'abord, une mesure rapide a été réalisée pour déterminer la matrice d'orientation nécessaire à l'acquisition globale des données, obtenir les paramètres de la maille, évaluer la qualité du cristal et déterminer les conditions optimales d'enregistrement des données. Ensuite, les mesures ont été effectuées. Chaque image a été enregistrée deux fois afin d'éliminer les rayonnements parasites ou les décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels successifs du CCD. L'image résultante ne contient ainsi que les valeurs communes aux deux enregistrements [26].

I.3 Logiciels utilisé :

Gaussian, basé sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, permet de prédire les énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'anticiper leurs propriétés chimiques. Les molécules et réactions peuvent être étudiées dans une gamme étendue de conditions, non seulement pour des espèces stables ou des composés complexes, mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, tels que des intermédiaires éphémères ou des états de transition. Dans le monde scientifique, le programme Gaussian a introduit la chimie quantique dans les laboratoires de chimie, de biochimie, de biotechnologie, de physique et de pharmacologie [27].

Ce logiciel est fondé sur le travail de John Pople, qui consistait à développer des simplifications de l'équation de Schrödinger afin de la rendre facilement applicable à l'étude des molécules, simples ou complexes. Grâce à ces simplifications, John Pople a développé en 1970 un programme informatique nommé Gaussian, permettant de calculer la conformation moléculaire des molécules, incluant les longueurs des liaisons chimiques et les angles de liaison entre les atomes. Ce programme a été amélioré progressivement.

En 1992, la théorie de Walter Kohn a été intégrée. Différentes approches de la chimie quantique ont été ajoutées depuis 1992 à ce programme, notamment celle des fonctions de densité électronique de Walter Kohn [28].

Le programme Gaussian09 a révolutionné les méthodes de travail en permettant aux chercheurs de prévoir et de visualiser par le calcul, avec des images virtuelles, l'évolution d'une réaction chimique sans recourir à l'expérience [29] .

Un logiciel de modélisation moléculaire comprend de manière générale les modules suivants:✓ Construction, visualisation et manipulation des molécules.

✓ Calculs.

✓ Sauvegarde des structures et gestion des fichiers.

✓ Etude des propriétés moléculaires.

I.3.1 La visualisation des molécules :

La visualisation tridimensionnelle des molécules, également appelée infographie moléculaire, consiste à représenter l'image dans l'espace d'un modèle moléculaire sur un écran d'ordinateur. Pour cela, chaque atome constituant la molécule est identifié par ses coordonnées spatiales.

Depuis près de deux siècles, les chimistes, inspirés par les cristallographes (avec R.J. Haüy comme précurseur dans ce domaine), ont rivalisé d'imagination pour représenter les molécules et les cristaux à des fins d'enseignement et de recherche. Pour illustrer l'importance accordée par les chimistes à la modélisation, rappelons que c'est en partie grâce à des modèles construits en fil de fer que J. Watson et F. Crick ont eu l'intuition de la structure en double hélice de l'ADN. Les progrès réalisés en informatique au cours des vingt dernières années permettent désormais à tout chimiste de visualiser des molécules à l'aide d'un micro-ordinateur, grâce à des programmes appartenant soit au domaine public, soit libres d'utilisation. Ces programmes ne se contentent pas d'offrir une simple représentation statique ; ils permettent également de déplacer la molécule en trois dimensions et d'afficher les principaux paramètres moléculaires tels que les distances interatomiques, les angles entre les liaisons, les rayons de Van der Waals, etc. De nombreuses bases de données, réparties à travers le monde, proposent des fichiers décrivant les caractéristiques de molécules inorganiques et organiques. Ces fichiers, qu'ils représentent des molécules simples ou complexes comportant plusieurs centaines d'atomes, sont facilement accessibles via le réseau Internet.

I.3.2 GaussView :

GaussView représente l'interface graphique la plus sophistiquée et puissante disponible pour Gaussian. Avec GaussView, les utilisateurs peuvent importer ou construire les structures moléculaires pertinentes, lancer, surveiller et contrôler les calculs de Gauss, et récupérer et afficher les résultats, le tout sans quitter l'application. GaussView 5 offre de nombreuses nouvelles fonctionnalités conçues pour faciliter le travail avec des systèmes complexes d'intérêt chimique. Il offre également un support complet pour toutes les nouvelles méthodes et fonctions de modélisation introduites dans Gaussian 09.

I.3.3 Gaussian 09 :

De nombreux chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens et autres professionnels ont choisi Gaussian 09, la dernière version disponible de ce logiciel

mondialement reconnu pour ses capacités de pointe en modélisation électronique de structures moléculaire chimiques. Disponible sur la plupart des systèmes d'exploitation du marché (Windows, Macintosh, Linux, etc.), Gaussian 09 vous permet d'explorer de nouveaux horizons sans autres limites que vos ressources informatiques.

Basé sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique, Gaussian, généralement considéré comme le meilleur logiciel de chimie numérique, permet de prédire les énergies, les structures moléculaires, les fréquences de vibration des systèmes moléculaires complexes et d'anticiper leurs autres propriétés chimiques. Les molécules et les réactions peuvent être étudiées dans une gamme étendue de conditions, non seulement pour des espèces stables ou des composés complexes, mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, tels que des intermédiaires éphémères ou des états de transition. De plus, Gaussian vous permet de modéliser :

- La réactivité et les spectres des grosses molécules (notamment avec la méthode ONIOM).
- Les propriétés magnétiques (déplacements chimiques, constantes de couplage RMN, etc.).
- Les rotations optiques des molécules chirales, ainsi que les énergies grâce aux méthodes simples Hartree-Fock et Coupled Cluster. En outre, Gaussian vous offre la possibilité d'affiner vos analyses grâce à des méthodes de haute précision telles que G3 et CBS-QB3.
- Les spectres de vibrations (Raman pré et non résonants), les couplages vibration/rotation [30].

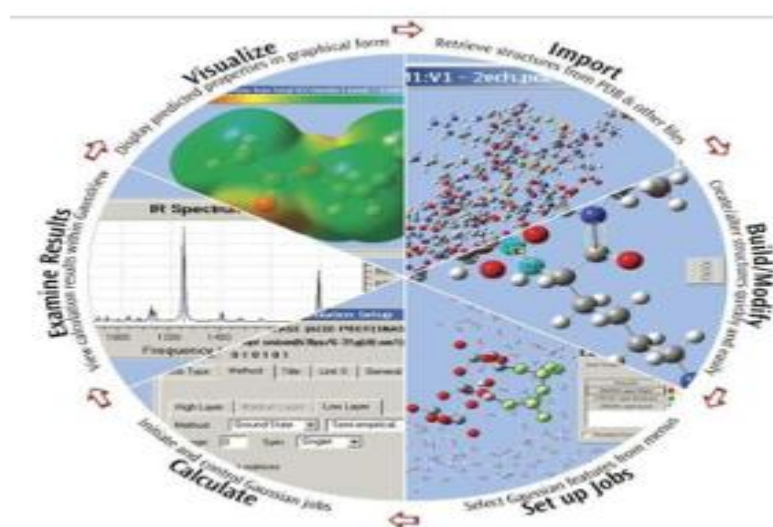


Figure II. 3. Cycle de l'étude d'une molécule par modélisation moléculaire.

I.3.4 Types de bases : Il existe en effet de nombreuses bases de fonctions gaussiennes possibles. Les bases développées par Pople et ses collaborateurs, notamment Hehre et al. en 1980, sont parmi les plus communément utilisées en chimie computationnelle. La plus simple de ces bases est la base STO-3G, également connue sous le nom de « base minimale ». Le sigle « 3G » indique que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes.. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de coeur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de Gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six Gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 Gaussienne pour représenter les orbitales 2p. La base 6-31G(d) ou 6-311G(d P) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes(H) [31].

I.4 Conclusion :

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est un outil efficace pour étudier les propriétés des systèmes complexes, car elle fournit souvent des résultats proches de la précision des calculs 38 Chapitre 2 théorie de détermination de structure par la diffraction RX et modélisation moléculaire avancés à moindre coût. Grâce à sa capacité à traiter des systèmes de grande taille, elle est largement utilisée aujourd'hui pour étudier les propriétés moléculaires et même biologiques. Les recherches récentes ont montré que la DFT donne des résultats satisfaisants pour les états fondamentaux d'une large gamme de systèmes, y compris ceux contenant des métaux de transition, couvrant ainsi les structures moléculaires, et les fréquences vibratoires. De plus, la modélisation moléculaire implique la construction de modèles tridimensionnels à partir de données disponibles. Cette méthode est importante en raison des limitations expérimentales dans la détermination des structures protéiques et de l'incapacité actuelle à prédire la structure 3D uniquement à partir de la séquence d'acides aminés. Elle permet également d'étudier les changements de conformation liés aux mutations en analysant les structures tridimensionnelles expérimentales.

Tableau II. 1. Quelques jeux de bases utilisés dans Gaussian.

Basis set	Appliqué sur	Fonctions de Polarisation	Fonctions de Diffusion
STO-3G	H-Xe	*	+
3-21G	H-Xe	* or **	
6-21G	H-Cl	(d)	
4-31G	H-Ne	(d) or (d,p)	
6-31G	H-Kr	(3df, 3pd)	++
6-311G	H-Kr	(3df, 3pd)	++
D95	H-Cl	(3df, 3pd)	++
D95V	□	(d) or (d,p)	++
SHC	H-Ne	*	
CEP-4G	H-Cl	*	
CEP-31G	H-Rn	*	
CEP-121G	H-Rn	*	
LanL2MB	H-Rn		
LanL2DZ	H-Ba,La-Bi		
SDD	H,Li-Ba,La-Bi		
	All but Fr and Ra		

Références :

- [1] N. Bohr, Phil. Mag., vol. I, p. 26:1, 1913.
- [2] N. Bohr, Phil. Mag., vol. I, p. 26:857, 1913.
- [3] A. Bahnes, Mémoire de Magister en Physique, Université d'Oran, 2014.
- [4] P. Kollman, Accounts of Chemical Research, vol. 29, p. 462, 1996.
- [5] D. Harkati, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2015.
- [6] H. Dugas, Principes de base en modélisation moléculaire: Aspects théoriques et pratiques 4^{ème} édition, Librairie de l'Université de Montréal, Canada, 1996.
- [7] M. Mellaoui, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2009
- [8] N. Melkemi, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2013.
- [9] D. Liotta (Éd.), Advances in Molecular Modeling, Jai Press, 1988.
- [10] D. Berbouche, Mémoire de fin d'étude en Master, Université de Biskra, 2014.
- [11] A. R. Leach, Quantum mechanical Models, in Molecular Modeling: Principles and Applications, Addison Wesley Longman Ltd., Harlow, 1996, pp. 25-130.
- [12] E. Schrodinger, Ann. Phys. Leipzig, 1926, pp. 76-361.
- [13] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik, 1927, vol. 84, p. 457.
- [14] Thibault Delahay, Thèse de doctorat en optique et milieux dilués, Université de Reims Champagne-Ardenne, U.F.R. Sciences exactes et naturelles, 2014, p. 37.
- [15] A. Djafri, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2018.
- [16] W. Z. Pauli, Ann. Physik, 1925, vol. 31, p. 765.
- [17] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., 1965, vol. 140, p. 1133.
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 1964, vol. 136, p. 864.
- [19] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 1993, vol. 98, p. 1372.
- [20] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 1993, vol. 98, p. 5648.
- [21] H. Maddi, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2014.
- [22] S. Bondock, W. Khalifa, A. Fadda, "Synthesis and antimicrobial evaluation of some new thiazole, thiazolidinone and thiazoline derivatives starting from 1-chloro-3,4 dihydronaphthalene-2-carboxaldehyde," Eur. J. Med. Chem., vol. 42, pp. 948–954, 2007.
- [23] Badis, A. Ibn, Diplôme de Magister, Université de Mostaganem, 2012.

[24] V. Ariste Bolivard, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Paris, 2018.

[25] K. Hammou, R. Sadouki, "Simulation et modélisation d'un nouveau composé organique à propriétés moléculaires."

40

Chapitre 2

théorie de détermination de structure par la diffraction

RX et modélisation moléculaire

[26] Z. Benbernou, Génie des procédés spécialité : Génie des procédés des matériaux, Université de Mostaganem, 2022.

[27] P. Bordet, Collection SFN, vol. 9, pp. 1–17, EDP Sciences, Les Ulis, DOI: 10.1051/sfn:2008002, Institut Néel, CNRS-UJF, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France, 2008.

[28] A. Boukaoud, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2005.

[29] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," Phys. Rev., 1964, vol. 136, pp. 864–871.

[30] S. Kellou, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2009.

[31] F. Z. Fadel, Mémoire de Magister, 2014.

Chapitre II: Diffraction des Rayons X

Chapitre2 : Diffraction des Rayons X

II.1 Introduction :

Les rayons X ont été découverts Par Röntgen en 1895. Leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérée par Max Von Laue [1]. La diffraction des rayons X par les cristaux est un phénomène important pouvant servir à indiquer les positions relatives des atomes dans un solide [2]. Les techniques utilisant la diffraction des rayons X sont universellement utilisées pour identifier la nature chimique et la structure des composés cristallisés. En effet, ces techniques ne s'appliquent qu'ades produits (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est -à- dire un arrangement périodique tridimensionnel des atomes. Ces derniers s'organisent en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs indices de Miller (h, k, l) dans un système de repère de l'espace. Ces techniques permettant aussi de distinguer les produits cristallisés des produits amorphes (ex : verres) lesquels ne donnent pas de diffraction de rayons X. En effet, la découverte des RX était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. Cette découverte a permis le développement des méthodes d'analyse grâce aux appareilles de diffraction. Depuis, les méthodes de diffraction de rayons X sont devenues un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à des méthodes de caractérisation par rayons X [3,5].

II.2 Définition de la technique de diffraction des rayons X (DRX) :

La découverte des rayons X était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. La diffraction des rayons X consiste a applique un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal [6], il ya absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans les toutes les directions.les radiations émises par des plans atomiques qui

sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg. Les rayons X proviennent du tube scellé, au niveau de l'anticathode, à partir de fenêtres en béryllium, matériau transparent à ce rayonnement. Un exemple de tube scellé est représenté dans la (figure. I.1) la cathode est un filament de tungstène. La partie de l'anticathode, cible des rayons X, est une plaquette métallique très pure. En effet comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, les propriétés des rayons X émis dépendent de la nature de l'anticathode. Toute impureté peut perturber ces propriétés et doit donc être éliminé [7].

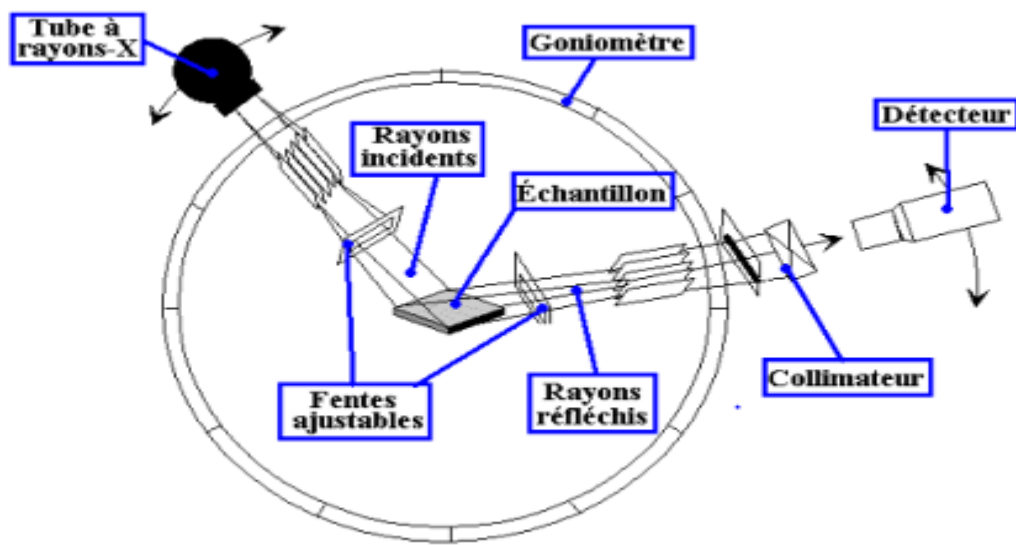


Figure I.1 : Schéma d'un spectromètre (SIEMENS D500) de diffraction des rayons X.

II.2.1 Loi de Bragg :

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple: si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle (d) la distance entre ces plans (ou « distance inter-réticulaire »), alors les interférences sont constructives si

$$2 d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (I.1)$$

Avec :

d: distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques,
 θ : angle de Bragg (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),
n : ordre de diffraction (nombre entier),
 λ : longueur d'onde des rayons X,

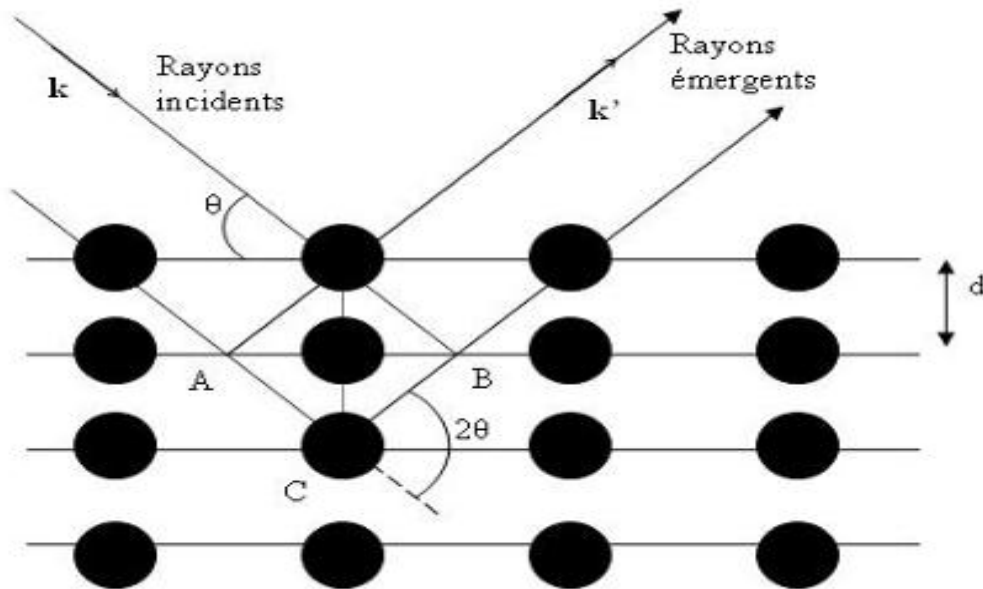


Figure I.2: schéma descriptif de la loi de Bragg

Grâce à la mesure de toutes les intensités diffractées par un monocristal, il est possible de trouver la forme et la symétrie de la maille (groupe d'espace) ainsi que la position des atomes dans la maille. Une fois la position des atomes trouvée, il est facile de trouver les distances et les angles entre atomes. La symétrie de la maille nous informera sur les positions relatives des différents complexes présents dans la maille. Les interactions intra et intermoléculaires nous permettront une meilleure compréhension des propriétés macroscopiques du matériau [8]. Si le faisceau de rayons [9,10] qui éclaire l'échantillon est ponctuel (ou tout du moins est un cylindre), il y a alors une symétrie de révolution autour de l'axe du faisceau. Les rayons diffractés forment donc des cônes dont l'axe est le faisceau incident. Dans le cas d'une chambre de Debye qui impressionne le film sont les traces de ces cônes.

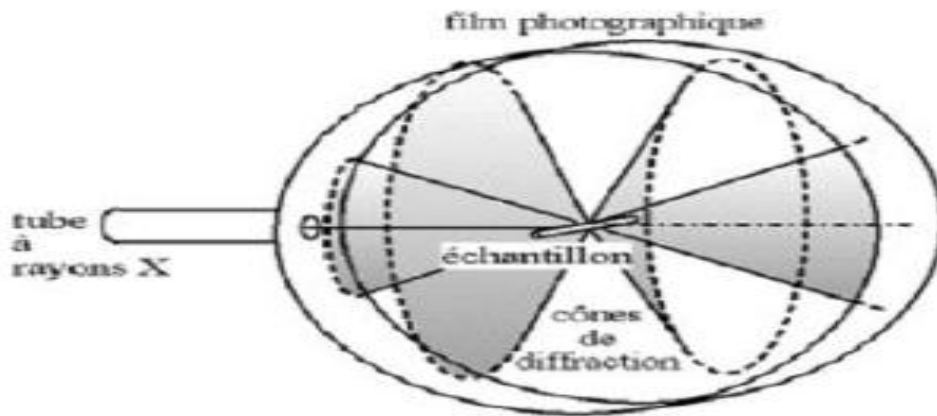


Figure I.3 : Cône de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le détecteur de rayons X enregistre un maximum lorsqu'il se trouve sur un cône. (Sur l'image ci-dessous, les cônes devraient bien sûr être tronqués l'échantillon, car les rayons X sont absorbés par l'échantillon et le porte d'échantillon. Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices Miller (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'indexation des pics

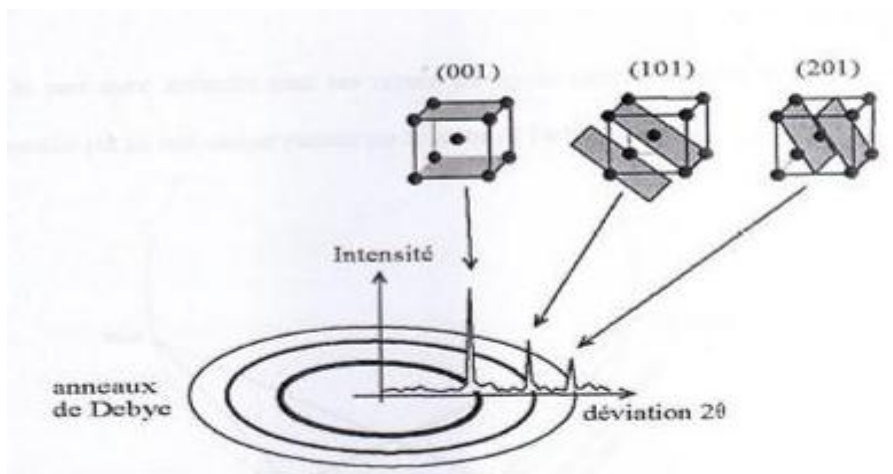


Figure I.4 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) note :
forme du faisceau incident.

II.2.2 Diffractomètre Bragg- Brentano :

C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan. L'échantillon est horizontal et immobile, le tube et détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si $2\theta_{hkl}$ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ_{hkl} de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage. Comme le tube à rayon X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit $(\theta_{hkl}, 2\theta_{hkl})$, puisque le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle $2\theta_{hkl}$ avec le même faisceau.

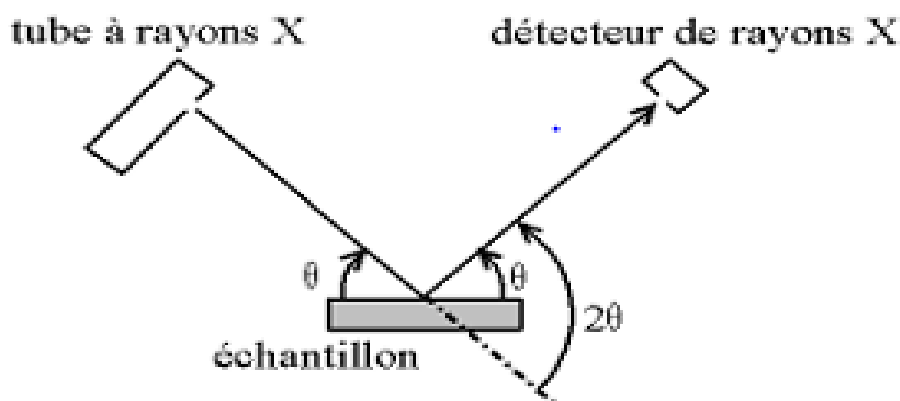


Figure I.6: Montage de θ_{hkl} et $2\theta_{hkl}$.

Le montage de Bragg- Brentano présente l'avantage de récolter le plus l'intensité ; en effet, le faisceau sort divergent du tube, et du fait de la géométrie, il recouvre sur le détecteur. En effet, la convergence n'est pas parfaite (il faudrait un échantillon courbe et non pas plan), on parle donc de focalisation approchée (parafocussing). Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon ($\theta_{hkl}, 2\theta_{hkl}$) ou pour le tube de rayons X ($\theta_{hkl}, 2\theta_{hkl}$). Ce dispositif s'appelle un « goniomètre », puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.

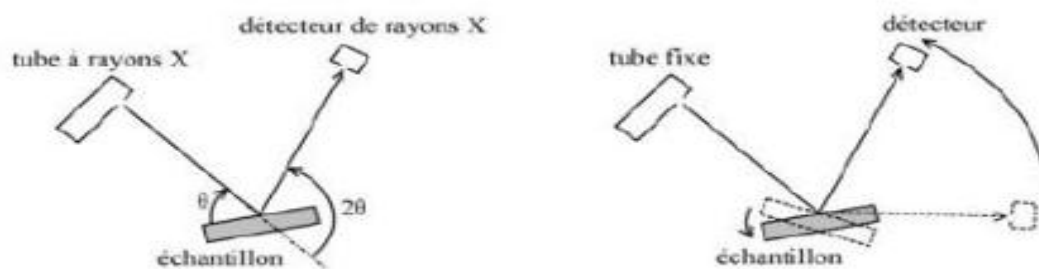


Figure I.7: Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.

Le tout est bien entendu enfermé dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X (une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer cancers).

II.3 .Principe de la diffraction des rayons X :

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral. Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes [12].

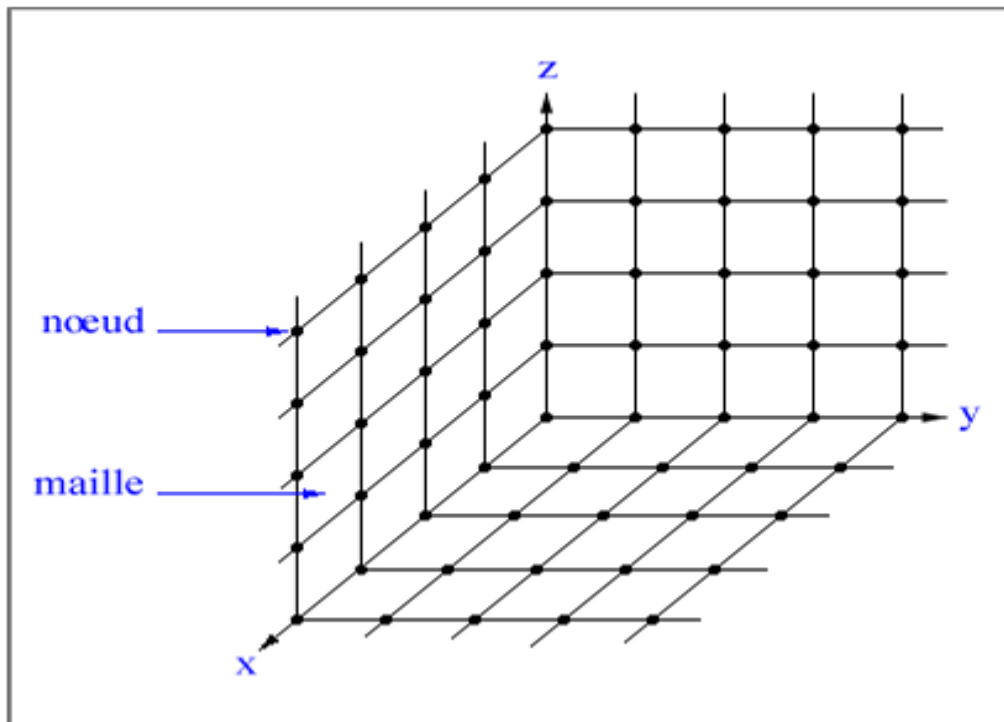


Figure I.8-: Organisation tri périodique d'un cristal

II.3.1 production de la DRX :

Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique comme les ondes radio, la lumière visible, ou l'infrarouge. Cependant, ils peuvent être produits de deux manières très spécifiques [13] : Par des changements d'orbite d'électrons provenant des couches électroniques ; du fait de l'énergie importante de photons, les rayons X sont produits par des transitions électroniques faisant intervenir les couches internes, proches du noyau ; l'excitation donnant la transition peut être provoquée par des rayons X ou bien par un bombardement d'électrons, c'est notamment le principe de la spectrométrie de fluorescence X et de la microsonde de Castaing Par accélération d'électrons (accélération au sens large : freinage, changement de trajectoire); on utilise deux systèmes :

1. le freinage des électrons sur une cible dans un tube à rayons X : les électrons sont extraits d'une cathode de tungstène chauffée, accélérés par une tension électrique dans un tube sous vide, ce faisceau sert à bombarder une cible métallique (appelée anode ou anticathode) ; le ralentissement des électrons par les atomes de la cible provoque un rayonnement continu de freinage.

2. la courbure de la trajectoire dans des accélérateurs de particule, c'est le rayonnement dit « Synchrotron ». Dans le cas d'un tube à rayons X, on a à la fois un rayonnement continu et un phénomène de fluorescence de la cible [14].

II.3.2 Interaction rayon matière :

Les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes dans la (Figure I. 9) . Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intra-cristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg.

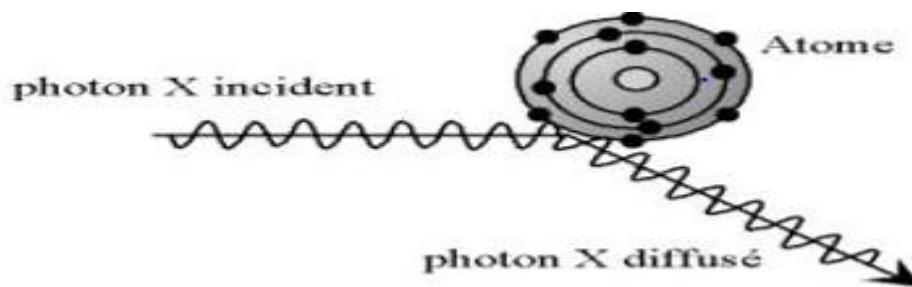


Figure I.9 : Diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie.

Pour résumer, la diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme dans la (Figure I. 10) et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de

caractériser les cristallites présents dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes.

Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes.

Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle [15].

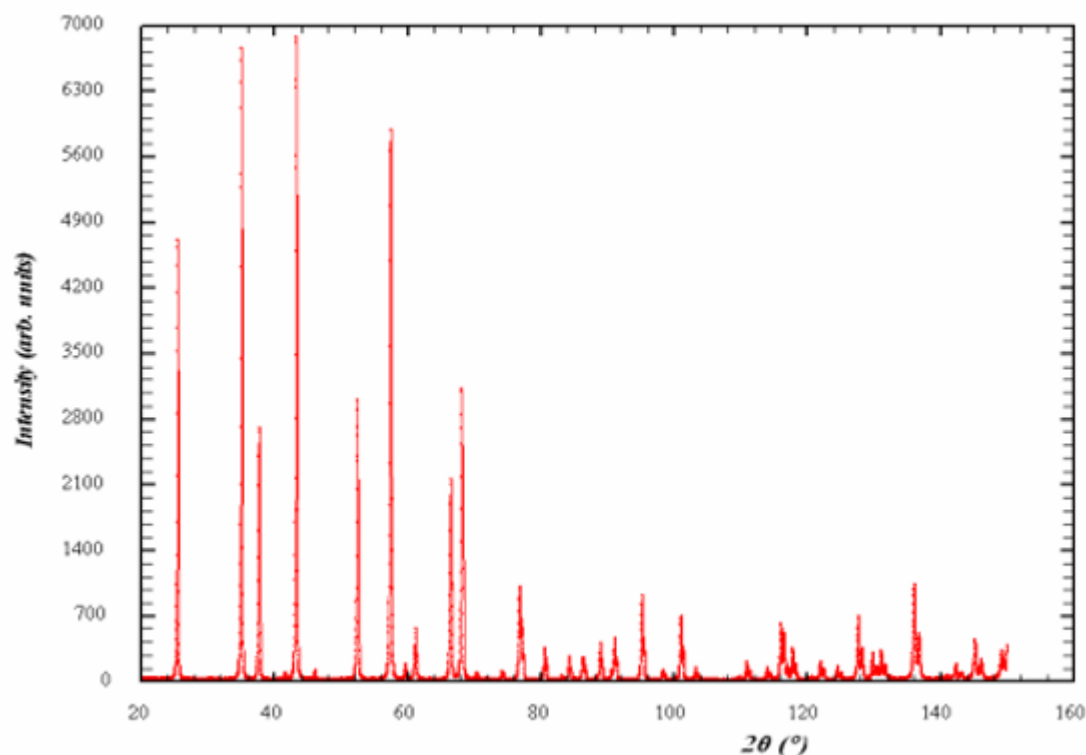


Figure I.10 : Exemple de diffractogramme.

II.3.3 Position des raies de diffraction :

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg.

De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances inter-réticulaires d_{hkl} on peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances interréticulaires Calculées avec celles stockées dans les bases de données (fichier JCPDS) par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié.

II.4 Diffractomètre Nonius Kappa CCD :

Le diffractomètre kappa CCD à 4-cercles Bruker (Nonius) est dédié à l'étude de monocristaux. Cependant il permet aussi l'étude des textures de matériaux polycristallins en mode par réflexion et par transmission, de films minces par exemple. Il est constitué d'un

goniomètre kappa, d'une source classique de rayons X et d'un détecteur CCD bidimensionnel.

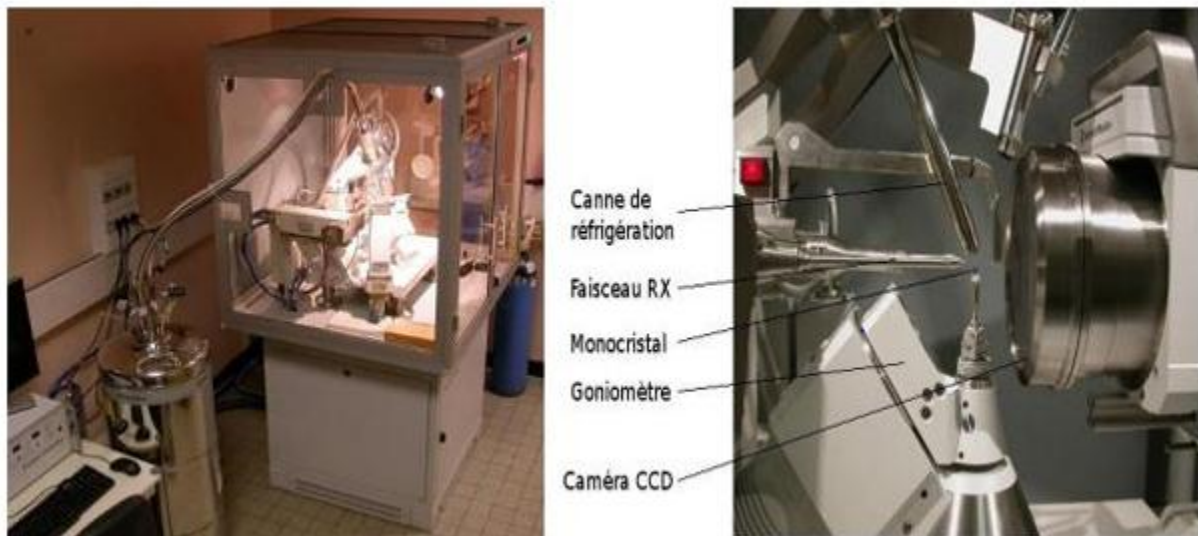


Figure I.11 : Diffractomètre Kappa CCD.

Le diffractomètre est un appareil permettant de mesurer la diffraction d'une onde sur une Cible ou un échantillon. Le terme est utilisé exclusivement pour la diffractométrie de rayons X.

Le diffractomètre est composé de cinq grands éléments :

1. Générateur de rayons X
2. Monochromateur
3. Collimateur
4. Ensemble Goniomètre
5. Détecteur [16].

II.5 Principe de la détermination structurale :

II-5-1-Introduction :

Déterminer une structure cristalline, c'est pouvoir identifier la nature de chacun des atomes et fixer leurs coordonnées dans la maille élémentaire. Le problème serait simple si on pouvait connaître à la fois les modules des facteurs de structure et leur phase, rapportée à une origine déterminée. Alors, il suffirait par transformation de Fourier, de calculer la fonction « densité électronique » dans tout le volume de la maille et de localiser chacun des maxima de la fonction. Malheureusement, la seule quantité directement observable est l'intensité

diffractée $I(H)$. Par conséquent seuls les modules $|F(H)|$ sont connus, et l'information de phase a été perdue. Déterminer une structure reviendra donc à déterminer les phases des facteurs de structure dont les modules sont connus [17]. Il faut trouver des artifices pour reconstituer, à partir des données expérimentales, la phase de l'onde diffractée. C'est un problème délicat mais pendant les 15 dernières années, les techniques de résolution des structures des monocristaux ont considérablement évolué. Les avancées récentes (technologiques et informatiques) permettent maintenant de localiser des molécules plus complexes (protéines) et accélérer le temps d'exécution [18].

II-5-2 Enregistrement des données :

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction a consisté à sélectionner un bon cristal, de faible mosaïcité, d'une taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible. L'enregistrement des données a été effectué en deux temps, tout d'abord une mesure rapide a permis de déterminer la matrice d'orientation nécessaire pour l'acquisition globale de données, d'obtenir les paramètres de maille, d'apprécier la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales d'enregistrements des données. Ensuite on lance les mesures. Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels successifs du CCD, et l'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images.

II-5-3 Réduction des données et correction d'absorption :

L'acquisition des données a été effectuée par l'intermédiaire du programme COLLECT [19]. Les intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont été réalisées par les 10 deux programmes SCALEPACK et DENZO [20] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction. Finalement on aura un fichier qui contient la liste des intensités de réflexion avec leur indice de Miller (hkl).

II.6 Conclusion :

L'objectif d'une telle étude théorique est la compréhension des méthodes de résolution d'une structure. Dans notre cas nous avons centré notre étude expérimentale sur un cristal moléculaire organiques de petite taille par l'application des données expérimentales de diffraction des rayons X et des logiciels les plus récentes dans ce domaine. Obtention de la maille élémentaire à partir des positions des pics de BRAGG mesurés par l'utilisation d'un modèle d'indexation automatique.

Références

- [1] Rousseau, J. J. (2000) cristallographie géométrique et radiocristallographie Edition Dunon.
- [2] Bruce. H. Mahan, Chimie, 1986, P96.
- [3] Moghimi A., Ranjbar M., Aghabozorg H., Jalali F., Shamsipur M., Chadha Kaj K., (2002).
Can. j. chem., vol. 80, no12, pp. 1687-1696.
- [4] Lin Q., Guet J. M. (1948).Elsevier, Oxford, Royaume-Uni
- [5] Marka, Z.; Singh, S.K.; Wang, W.; Lee, S.C.; Kavich, J.; Glebov, B.; Rashkeev, S.N.; Karmarkar, A.P.; Albridge, R.C.; Pantelides, S.T.; Schrimpf, R.D.; Fleetwood, D.M.; Tolk, N.H.
(2000) Nuclear Science, 47, 2256 . 2261.
- [6] J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography Et Radiographie, 2000
- [7] R.Ouahes . élémentsde radio- cristallographique ; office des publications universitaires.
Alger : paris ,1984 ; pp 70
- [8] V.AristeBolivard,these de doctorat, université de lorraine. Pari, 2018
- [9] M. W. Buerger, In X-R Cristallographie, J. Wilen and Sons New York , INC, 1958.
- [10] J. Krier, N. Broil, Envasais. Laboratoire Métallurgie, Corresion, Matériaux, 24 boulevard de la Victoire 67000Strasbourg.
- [11] B. Makhoukhi, Modification de la bentonite par divers sels organiques Application à la décoloration des huiles et l'adsorption des colorants textiles , thèse doctorat, Université Abou Baker Belkaid, Tlemcen, 2008
- [12]Christophe. A, Erwann. J, Catherine. S, diffraction des rayons X, techniques et études des structures cristallines, école normale supérieure de lyon, 2009.
- [13]: Langer V. &Huml K. (1978b).ActaCryst. B34, 1157–1163.
- [14] Compton and Allison (1954).X-Rays in Theory and Experiment, Arthur, chap.1, p.1
- [15] Isabelle Bihannic, Renaud Gley, diffraction des rayons X sur poudres, université de lorraine.
- [16] Jaffrey. J. W, (1971). Method in X-Rays Crystallography Academic Press., London.

[17] Karim. F, compte rendu diffractomètre et le logiciel Maud, IUT de CAEN – licence ATI.

[18] Lien sur internet : Axe « génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des mines de Saint Etienne-Cours sur les méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation : diffraction des rayons x

[19] Trifa. C (2005), Mémoire magister en chimie-Option cristallographie- Synthèse, caractérisation de structure par diffraction des rayons X d'oxalates mixtes de Baryum, Calcium, Strontium P 1, 4,10. Université Constantine

[20] Nonius (1998). KappaCCD Server Software . Nonius BV, Delft, The Netherlands.

Chapitre

III: Généralités sur les

Thiazoles

Chapitre III : Généralités sur les Thiazoles

III.1 Introduction :

Le noyau thiazolique se retrouve dans de nombreux produits naturels, ainsi que dans divers produits pharmaceutiques. Par exemple, certains dérivés de l'acide 4-arylthiazole-5 ylacétique ont été montrés une forte activité anti-inflammatoire. D'autre part, (5Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-1,3-thiazolidine-2,4-dione pyridines comportant le motif amonithiazole ont aussi montré une activité antioxydante [1].

Thiazole est un composé présent à l'état naturel aussi dans l'huile de sésame et le poulet [2]. Les thiazoles ont été utilisés pour créer de nouveaux motifs de reconnaissance pour l'interaction avec les ions métalliques divalents et trivalents dans les sidérophores ou les antibiotiques [2].

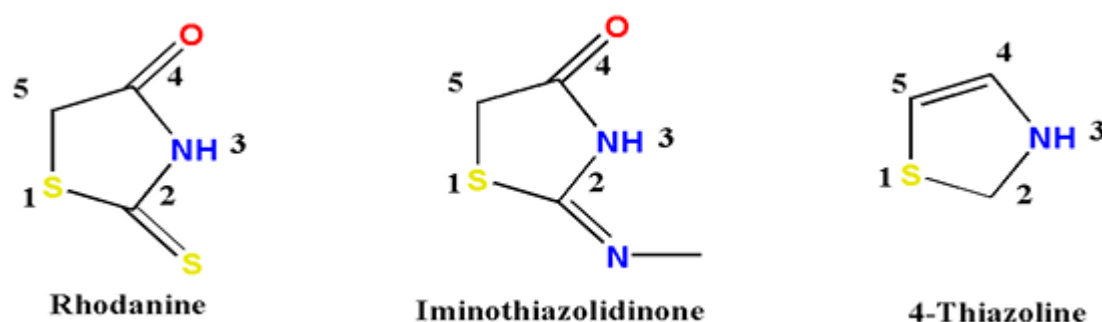
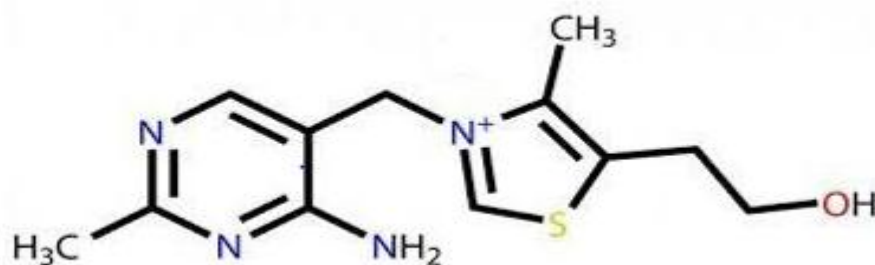


Figure II.1. La structure du thiazole et ses principaux dérivés.

III.2 Les Thiazole :

Les thiazoles sont l'une des classes les plus étudiées des hétérocycles aromatiques à cinq chaînons. Ce motif est présent dans de nombreux produits naturels par exemple la vitamine B1 [3], (Fig.II.2), ainsi que dans divers produits pharmaceutiques.



FigureII.2. Structure de la vitamine B1 (Thiamine).

Ces dernières années le noyau thiazole et ses dérivés sont également utilisés dans la préparation des matériaux supraconducteurs [4]. Et pour leurs propriétés optiques non-

linéaires et leurs applications dans les cellules photovoltaïques [5].

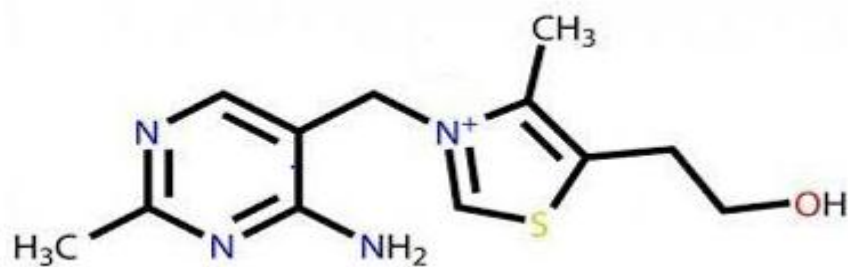


Figure II.3. Molécules dotées de propriétés thérapeutiques (anti VIH et Anti tuberculose).

III.2.1 Structure des thiazoles :

Le thiazole est le composé chimique le plus simple du groupe des thiazoles, c'est-à-dire des composés hétérocycliques à cinq atomes dont trois de carbone, un d'azote et un de soufre et un atome d'azote aux positions 1 et 3, respectivement. Les thiazoles sont aussi nommés 1,3 thiazole.

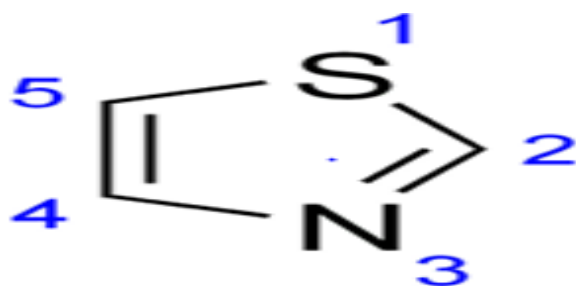


Figure III.4. Structure du thiazole.

Tableau II.1. Données générale de cycle thiazolique.

Formule	C_3H_3NS
Point d'ébullition	117 °c
Masse molaire	85,13 g/mol
Formule brute	C_3H_3NS
Nom UICPA	1,3-Thiazole
Solubilité	très peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcools et les éthers
Classification	Hétérocycles thiazoles

Formule C_3H_3NS Point d'ébullition $117\text{ }^{\circ}C$ Masse molaire $85,13\text{ g/mol}$ Formule brute C_3H_3NS Nom UICPA 1,3-Thiazole Solubilité très peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcools et les éthers Classification Hétérocycles thiazoles - 19 - Chapitre II Généralités sur les Thiazoles Le cycle thiazoline se trouve en trois classes selon l'emplacement de la double liaison dans le noyau hétérocyclique.

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

La figure II.5 illustre les trois isomères du cycle thiazoline qui peuvent être inclus dans les structures moléculaires organiques.



Figure II.5. Structure des isomères du cycle thiazoline.

La seule différence entre eux consiste de la nature et de la position des groupements fonctionnels ainsi que leurs distances interatomiques.

III.3. Préparation de dérivés thiazoliques :

III.3.1 Synthèse de Hantzsch :

La synthèse de Hantzsch est l'avenue d'accès la plus immédiat pour l'élaboration de nombreux thiazoles et leurs dérivés [6], elle repose sur la condensation d'un composé portant deux hétéroatomes géminés avec des dérivés carbonylés α halogénés. Hantzsch reste en générale la méthode la plus ordinairement 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.

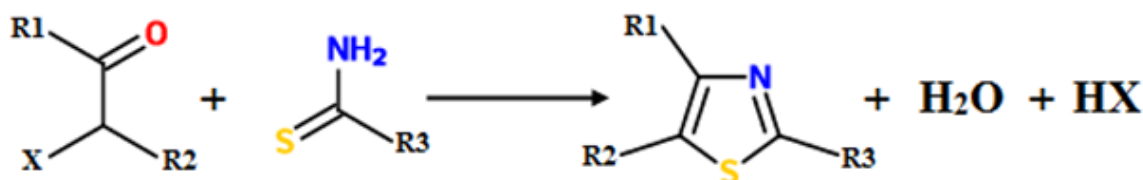


Figure III.6. la synthèse de Hantzsch.

Après Hantzsch, il y a plusieurs synthèses préparées. Cette méthode a été utilisée par Traumann pour la synthèse des iminothiazolidinones à partir des thiourées afin d'obtenir de meilleurs rendements [7].

III.3.2. Réaction de Dodson, King et Lavacek

Une nouvelle voie de synthèse des 2-aminothiazoles à partir de la thiourée et des cétones a été développée par Dodson [7] et elle a été améliorée par King et Lavacek [8]. Cette dernière méthode consiste à traiter 2 moles de thiourée avec 1 mole de cétone possédant un groupement méthylène adjacent au carbonyle et 1 mole d'iode

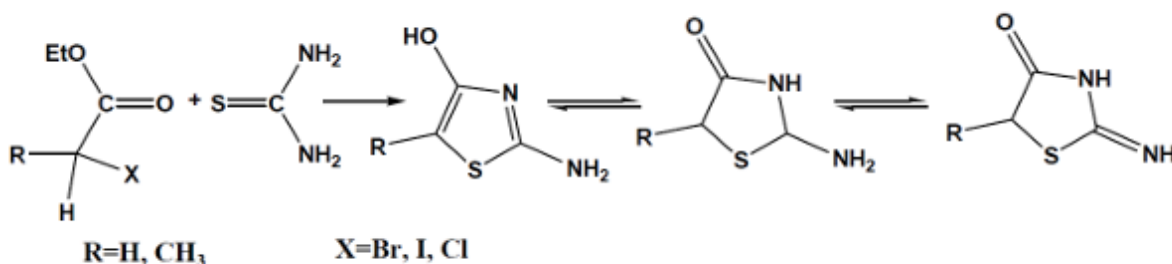


Figure II.7. la synthèse de Dodson, King et Lavacek.

III.3.3 Réaction de Mane :

MANE et son équipe ont décrit une méthode efficace pour acquérir les 4-thiazolidinones substituées par une réaction de cyclo-condensation sans solvant de l'acide mercaptoacétique avec le quinazolinylazométhine substitué en utilisant du chlorure de silice comme catalyseur.

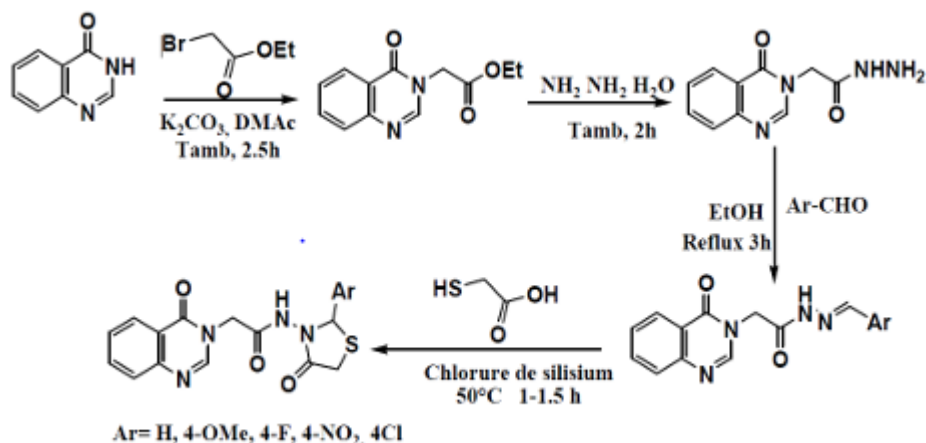


Figure II.8. la synthèse Mane.

III.3.4 Synthèse de Gouvêa

Une autre méthode a été décrite par Gouvêa et coll. Ils ont appliqué cette méthodologie pour la synthèse des 2-aryl-3-(pyridin-2-yl)-1,3-thiazolidin-4-ones. La réaction consiste à dissoudre l'acide thioacétique, les aldéhydes aromatiques et le 2-picolilamine dans le toluène anhydre [9].

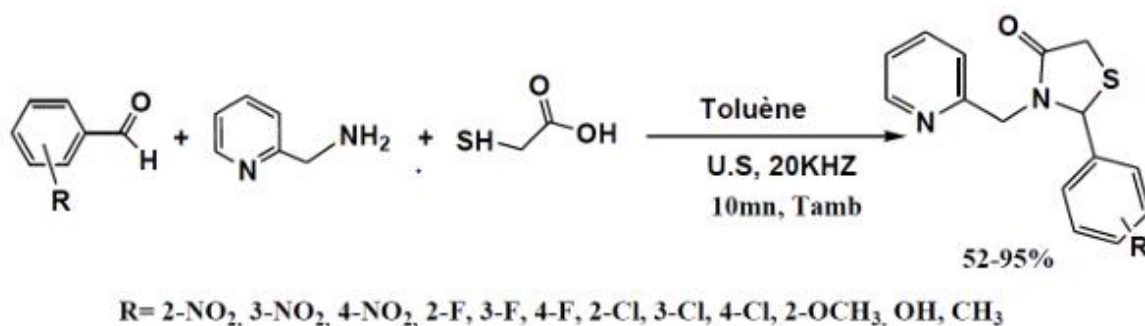


Figure III.9. la synthèse de Gouvêa.

Les chimistes poursuivent encore avec la synthèse et l'évaluation des activités des dérivés thiazolidinones. La synthèse des composés contenant le noyau 4-thiazolidinone est bien détaillé dans la littérature.

III.4 les thiazolidinediones :

Malgré l'explosion de la prévalence du diabète de type 2 au cours des 50 dernières années, le développement de nouvelles thérapies n'a guère progressé. Avec la diminution de la sécrétion d'insuline, l'insulinorésistance, ou la réduction de l'activité biologique de l'insuline endogène,

est un élément clé du développement du diabète de type 2 et des "états prédiabétiques" - 22 -

Chapitre II Généralités sur les Thiazoles tels que l'intolérance au glucose. Comme les thiazolidinediones (ou "glitazones") améliorent la sensibilité à l'insuline par des actions complètement différentes de celles des autres hypoglycémisants oraux, leur rôle potentiel dans le diabète de type 2 a suscité un grand intérêt [10].

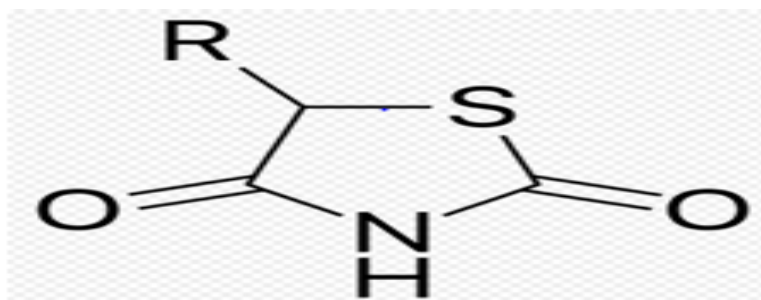


Figure II.10 cycle thiazolidinediones

III.5.Le développement des thiazolidinediones :

La découverte des thiazolidinediones et une grande partie des premiers travaux de développement ont eu lieu au Japon. Le premier composé, la ciglitazone, a amélioré le contrôle glycémique dans des modèles animaux de résistance à l'insuline, mais son mécanisme d'action était mal compris et sa toxicité a empêché les essais chez l'homme. D'autres composés ont été développés par la suite, avec une toxicité moindre chez les animaux, et deux découvertes importantes ont permis d'améliorer rapidement notre compréhension de leur mode d'action. Ces découvertes étaient que les thiazolidinediones : se lient avidement au récepteur gamma activé par les proliférateurs de peroxysomes (PPAR γ)[11] améliorent la sensibilité à l'insuline parallèlement à une modification importante du métabolisme des graisses, notamment une réduction substantielle des acides gras libres circulants[12].

Trois composés - la troglitazone, la pioglitazone et la rosiglitazone - sont entrés dans la pratique clinique et la compréhension des multiples effets biologiques de ces médicaments n'a cessé de progresser. Malheureusement, la troglitazone a provoqué une toxicité hépatique rare mais grave, ce qui a conduit à son retrait du marché. Il semble probable que cette toxicité était liée à la partie de la molécule qui ressemble à la vitamine E.[13] L'hépatotoxicité ne semble pas être associée aux deux autres composés, mais des tests réguliers de la fonction hépatique sont recommandés.[13].

III.6. Effets biologiques :

Les thiazolidinediones ont plusieurs actions biologiques. Bien que le mécanisme précis par lequel les thiazolidinediones améliorent la sensibilité à l'insuline ne soit pas encore complètement compris, on pense qu'une grande partie de leur action est médiée par des changements dans la graisse corporelle et sa distribution.

III.7 Domaines d'application :

Les nouveaux matériaux thiazoliques ont marqué un large spectre d'activité et d'application, les structures moléculaires à base de rhodanine, thiazoline ou iminothiazolidinone, se sont révélés des activités biologiques et des activités photovoltaïques considérables.

III.7.1 Activité biologique :

o Hétérocycle thiazoline

Les matériaux hétérocycle thiazoline ont été associés à de nombreuses activités biologiques. Quelques exemples des structures moléculaires organiques à base de thiazoline et leurs activités biologiques.

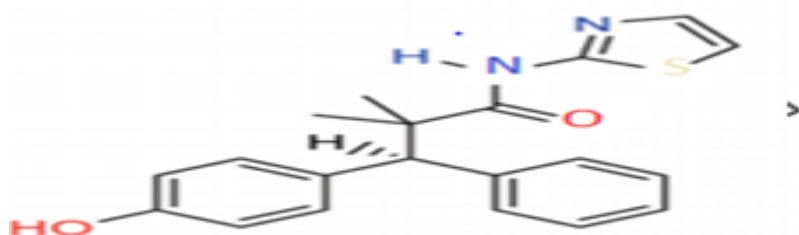


Figure.I11. Anti-inflammatoire [14].

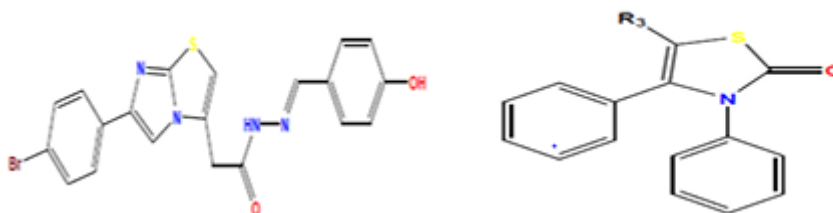


Figure III.12. Anti- Anticancéreuse [15].

III.7Activité photovoltaïque :.2

o Hétérocycle thiazolidinone :

Les composés organiques comportant le motif thiazolidinone et ses dérivés ont montré une Activité photovoltaïque importante.

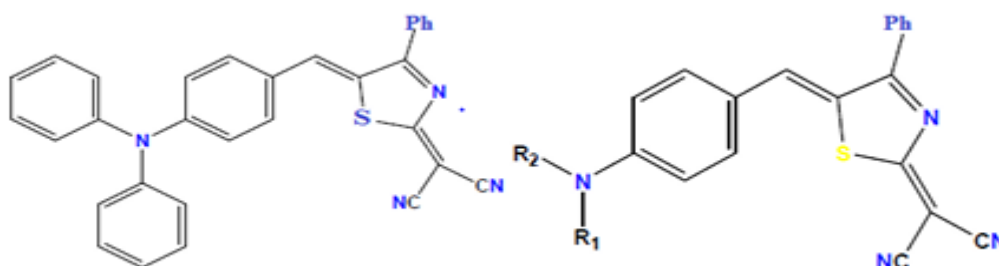


Figure II.13. Cellule hétérojonction [16].

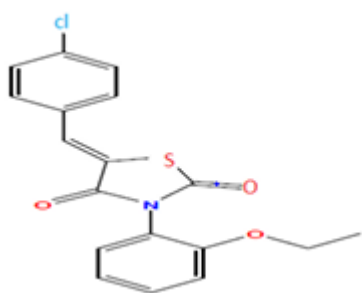


Figure II.14. Couche tampon [17]

III.7.3 Activité optique non linéaire

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 [18].

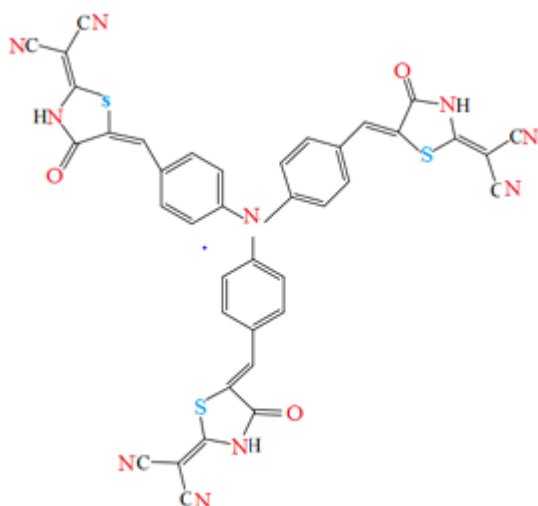


Figure II.15. la formule de dérive de rhodanines [19].

Conclusion :

Dans cette recherche bibliographique, nous avons mentionné les différentes familles des de la thiazolidinone, leurs dérivés et leurs applications et différentes méthodes pour la synthèse des dérivés. Les réactions de synthèse des thiazolidinones et leurs dérivés ont été réalisées dans des conditions différentes, par condensation avec différents réactifs suivie d'une cyclisation ou par réaction directe. La majorité des méthodes de synthèse des thiazolidinones et de leurs dérivés conduit à des excellents rendements.

Références

- [1] Zhanjie. X, Thèse de doctorat, l'université de lorraine, 2014.
- [2] M. K. Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved. Reproduction of any materials from the site is strictly forbidden without permission. Sigma-Aldrich Products are sold exclusively through Sigma-Aldrich, Inc. Copyright Consent, Site Use Terms, Privacy, 2021.
- [3] R. RAHMANI, Thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2017.
- [4] A. DJAFRI, Thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2018.
- [5] A. Hantzsch; Ann. 1888, 31. 249.
- [6] V. Trauman; Ann.Chem., 1888, 29, 3.
- [7] R. M. Dodson, L. C. King, J. Amer. Chem. Soc; 1945, 69, 2242.
- [8] L. C. King, R. H. Lavacek, J. Amer. Chem. Soc; 1950, 72, 3722.

- [9] J. R. Mali, U.R. Pratap, P. D. Netankar, R. A. Mane ; Tetrahedron Lett., 2009, 50 5025 5027.
- [10] Schoonjans K, Auwerx J. Thiazolidinediones : an update. Lancet 2000;355:1008-10
- [11] Gurnell M, Savage DB, Chatterjee VK, ORahilly S. The metabolic syndrome : peroxisome proliferator-activated receptor gamma and its therapeutic modulation. J Clin Endocrinol Metab 2003;88:2412-21.
- [12] Oakes ND, Kennedy CJ, Jenkins AB, Laybutt DR, Chisholm DJ, Kraegen EW. A new antidiabetic agent, BRL 49653, reduces lipid availability and improves insulin action and glucoregulation in the rat. Diabetes 1994;43:1203-10.
- [13] Mudaliar S, Henry RR. Nouvelles thérapies orales pour le diabète sucré de type 2 : Les glitazones ou les sensibilisateurs à l'insuline. Annu Rev Med 2001;52:239-57.
- [14] D. P. Gouvêa, V. D. O. Bareo, J. Bosenbecker, B. B. Drawanz, P.D. Neuenfeldt, G.M. Siqueira, W. Cunico;UltrasonicsSonochemistry, 2012, 19, 1127.
- [15] 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.
- [16] Z. Y. Liu, Y. M. Wang, Z.R Li, J. D Jiang, D. W Boykin. Synthesis and anticancer activity of novel 3,4-diarylthiazol-2(3H)-ones (imines). Bioorganic & Medicinal Chemistry. 19 (2009) 5661-5664. - 27 -
- [17] K. W Chen, C-W Huang, S-Y Lin, Y-H Liu, T. Chatterjee, W-Y Hung, S-W Liu, K-T. Wonga, Merocyanines for vacuum-deposited small-molecule organic solar cells, Organic Electronics 26 (2015) 319–326.
- [18] A.S. Yapi, L. Toumi, Y. Lare, G.M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Djafri, M. Morsli, A. Khelil, M.A. Del Valle, J-C. Bernède, on the influence of the exciton-blocking layer on the organic multilayer cells properties, The European Physical Journal Applied Physics. 50 (2010) 30403–30411.

[19] K. TOUBL, Thèse de doctorat, université d'Oran, 2016.

Deuxieme party.

Partie pratique

Résultats et discussion :

Nous présentons ici une analyse détaillée de la molécule 2-(2,5-diméthoxyphényl) - benzo[d]thiazole, une structure chimique d'intérêt pour ses propriétés potentielles en chimie médicinale. Cette molécule a été étudiée à l'aide de deux sources principales de données

complémentaires : des données expérimentales cristallographiques et des résultats théoriques calculés.

Les données expérimentales proviennent de la Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), une référence mondiale dans le domaine de la cristallographie et de la chimie structurale. Comme mentionné par le Dr Martin Stahl, CSO de Zenith Therapeutics, "la profondeur et l'étendue des données du CCDC sont énormes aujourd'hui", et elles couvrent un large éventail d'espaces d'intérêt pour la chimie médicinale. La structure cristalline de notre molécule a été extraite de la base de données CCDC sous la référence 2161465, et le fichier CIF (Crystallographic Information File) correspondant a été téléchargé pour analyse. Ces données expérimentales, obtenues par diffraction des rayons X (DRX), garantissent une grande fiabilité car elles reposent sur des mesures physiques directes issues de l'expérience

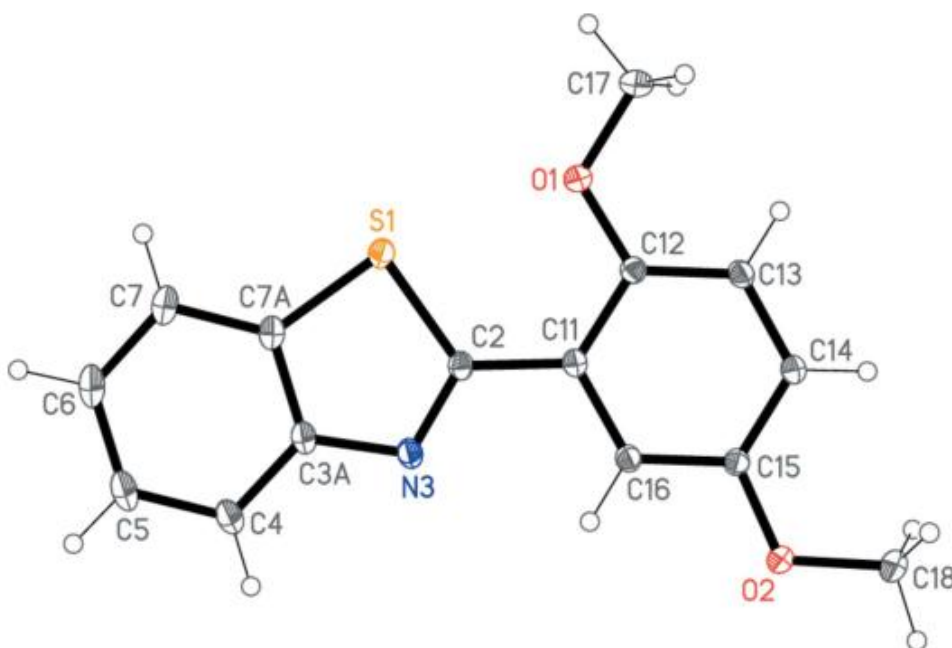
En complément des données expérimentales, les informations supplémentaires concernant cette molécule ont été extraites de l'article scientifique publié sous le DOI : ****<https://doi.org/10.1107/S2056989022003279> ****. Cet article fournit une description approfondie des caractéristiques structurales, spectroscopiques et chimiques de la molécule 2-(2,5-diméthoxyphényl)-benzo[d]thiazole, permettant ainsi une interprétation plus complète des résultats théoriques et expérimentaux.

Cette combinaison de données expérimentales issues du CCDC et des analyses publiées dans la littérature scientifique offre une vision robuste et validée de la géométrie et des propriétés de cette molécule, consolidant son étude aussi bien d'un point de vue théorique que pratique.

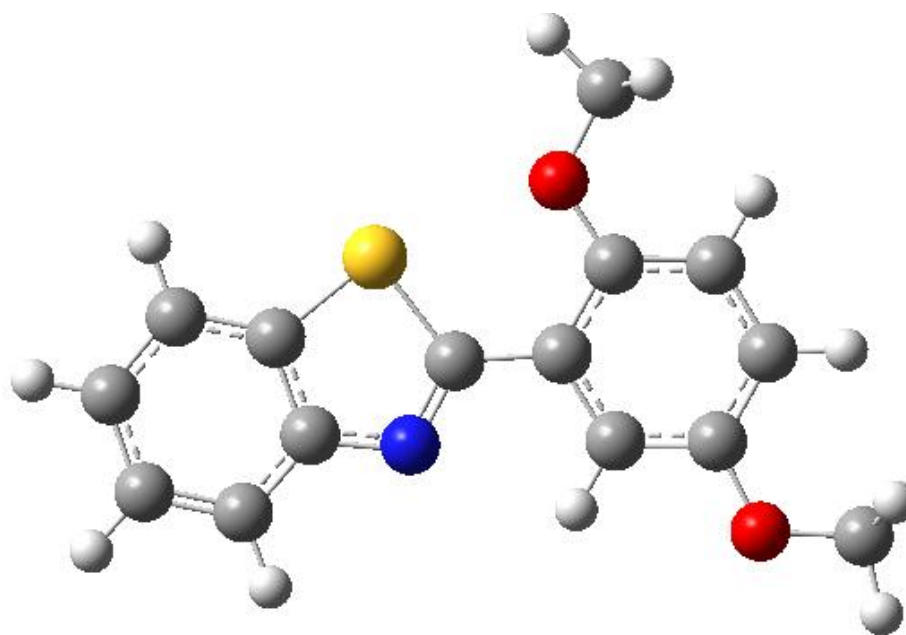
I. Analyse structurale :

Étude de la géométrie de la molécule

Après avoir déterminé la structure de notre composé par diffraction des rayons X, nous allons maintenant procéder à une détermination structurale à l'aide de la chimie quantique. Pour cela, nous utiliserons la méthode B3LYP avec l'ensemble de base 6-311G (d,p). L'optimisation moléculaire a été réalisée à l'aide des programmes Gaussian pour les calculs et GaussView pour la visualisation des résultats. L'optimisation moléculaire est une étape cruciale, indispensable dès le début de toute étude théorique des paramètres physico-chimiques, quelle que soit la nature de la molécule. Le résultat de l'optimisation indique la position optimale de chaque atome. La convergence de cette optimisation géométrique mène à une configuration où l'énergie totale est minimale. Dans notre cas, nous avons obtenu une structure optimisée avec une énergie de -1183,021339 Hartree. La structure obtenue par diffraction des rayons X, avec les ellipsoïdes thermiques des différents atomes, ainsi que la structure optimisée du composé étudié, sont présentées dans la Figure



a) Structure expérimentale



b) Structure théorique.

Structure de la molécule :

Longueurs des liaisons :

Les liaisons entre les atomes dans un édifice moléculaire ont souvent tendance à s'allonger ou à se contracter. Le calcul des distances interatomiques a été effectué à l'aide du programme de GAUSSIAN par la méthode DFT, utilisant la base 6-311G(d, p) et le programme WingX.

Distances de liaison Tableau. Distances interatomiques de la molécule

Liaison	DFT (Å)	DRX (Å)	Écart (Å)
S1–C2	1.78806	1.76431	+0.02375
C2–N3	1.29919	1.30637	–0.00718
N3–C4	1.37555	1.38209	–0.00654
C4–C5	1.40279	1.40259	+0.00020
C5–C7	1.38534	1.38627	–0.00093
C7–C9	1.40520	1.40428	+0.00092
C9–C11	1.38870	1.39124	–0.00254
C11–C13	1.39610	1.40327	–0.00717
C13–C14	1.47234	1.47042	+0.00192
C14–C15	1.41520	1.40904	+0.00616
C15–C16	1.39136	1.38962	+0.00174
C16–C18	1.39636	1.39685	–0.00049
C18–C20	1.39456	1.39309	+0.00147
C20–C21	1.39362	1.39414	–0.00052

C15–O23	1.36420	1.37282	–0.00862
C20–O28	1.36670	1.36857	–0.00187

Interprétation :

Accord global :

- La plupart des liaisons sont prédites avec une très grande précision (± 0.001 à ± 0.002 Å).
- Les écarts supérieurs à ± 0.005 Å concernent principalement :
 - S1–C2 : $+0.02375$ Å $\rightarrow$ surestimation notable
 - C11–C13 , C14–C15 , C15–O23 : sous- ou sur-estimations modérées

Comparaison par type de liaison :

1. Liaisons S–C

- S
- 1–C2 : DFT = 1.78806 Å, DRX = 1.76431 Å $\rightarrow$ Écart = $+0.02375$ Å
 - Interprétation : le calcul DFT surestime cette liaison.
 - Cela peut indiquer que la méthode utilisée a une légère difficulté à bien reproduire les interactions entre soufre et carbone.

2. Liaisons C–N

- C2–N3 , N3–C4 : écarts de -0.007 à -0.006 Å
 - Interprétation : légères sous-estimations $\rightarrow$ DFT prévoit une liaison un peu plus forte que celle observée expérimentalement.

3. Liaisons C–C aromatiques

- C4–C5 , C5–C7 , C7–C9 , etc.
 - Interprétation : très bons accords, avec des écarts $< \pm 0.001$ Å dans plusieurs cas.
 - Preuve d’une bonne description des systèmes aromatiques par la méthode DFT utilisée.

4. Liaisons C=O

- C15–O23 , C20–O28
 - C15–O23 : DFT = 1.36420 Å, DRX = 1.37282 Å $\rightarrow$ écart = -0.00862 Å
 - C20–O28 : DFT = 1.36670 Å, DRX = 1.36857 Å $\rightarrow$ écart = -0.00187 Å

- Interprétation : tendance à sous-estimer ces liaisons doubles (surtout pour C15–O23), ce qui suggère une légère surestimation de l'effet double-liaison en DFT.

Déformation des angles de valence :

La fluctuation des atomes autour de leur position d'équilibre engendre une déformation des angles de valence. Les valeurs des angles de valence obtenues par diffraction des rayons

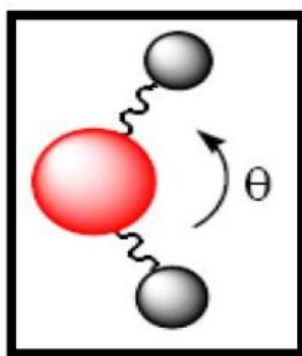


Figure III. 4. Angle de valence.

Le résultat expérimental des angles de valence obtenus par la DRX et le calcul théorique Sont présentées dans le **Tableau**.

Tableau Angles de valence de la molécule.

Angle (a-b-c)	DFT °	DRX °	Écart °
C2–S1–C13	91.82	91.40	+0.42
S1–C2–N3	114.37	114.72	–0.35
C2–N3–C4	112.39	111.39	+1.00
N3–C4–C5	125.28	124.55	+0.73
C4–C5–C7	119.01	118.50	+0.51
C5–C7–C9	120.89	121.05	–0.16
C7–C9–C11	120.98	121.30	–0.32
C9–C11–C13	118.20	117.66	+0.54
C11–C13–C14	123.77	123.86	–0.09
C13–C14–C15	123.89	123.47	+0.42
C14–C15–C16	119.69	120.02	–0.33
C15–C16–C18	120.99	120.87	+0.12
C16–C18–C20	119.77	119.54	+0.23

C18–C20–C21	119.31	119.85	–0.54
C14–C15–O23	116.55	116.72	–0.17
C18–C20–O28	124.93	124.25	+0.68

Interprétation :

Accord global :

- La plupart des angles sont prédits avec une précision élevée, avec des écarts inférieurs à $\pm 1^\circ$.
- Les écarts supérieurs à $\pm 0.5^\circ$ concernent quelques angles spécifiques, mais restent dans des marges acceptables.

Analyse par type d'angle :

1. Angles impliquant le soufre (S) :

- C2–S1–C13 : DFT = 91.82° , DRX = 91.40° → Écart = $+0.42^\circ$
- Interprétation : légère sur-estimation, probablement due à la description imparfaite des interactions S–C en DFT.

2. Angles impliquant l'azote (N) :

- S1–C2–N3 : DFT = 114.37° , DRX = 114.72° → Écart = -0.35°
 - Interprétation : très bon accord, indiquant que l'hybridation sp^2 de l'azote est bien capturée.
- C2–N3–C4 : DFT = 112.39° , DRX = 111.39° → Écart = $+1.00^\circ$
 - Interprétation : sur-estimation notable, peut-être due à une interaction stérique mal modélisée ou à un effet cristallin non pris en compte.

3. Angles impliquant des carbones aromatiques (C–C–C) :

- N3–C4–C5, C4–C5–C7, C5–C7–C9, etc.
 - Interprétation : excellente reproduction des angles caractéristiques des cycles aromatiques ($\sim 120^\circ$).
 - Exemple : C5–C7–C9 = DFT = 120.89° , DRX = 121.05° → écart = -0.16° .

4. Angles impliquant des groupements oxygénés (C=O) :

- C14–C15–O23 : DFT = 116.55° , DRX = 116.72° → Écart = -0.17°
 - Interprétation : très bon accord, indiquant que la géométrie autour des liaisons C=O est bien reproduite.

- C18–C20–O28 : DFT = 124.93°, DRX = 124.25° → Écart = +0.68°
 - Interprétation : légère sur-estimation, peut-être due à une description imparfaite des effets conjugués ou des interactions stériques locales.

Angle de torsion

Dans la description des molécules, on fait souvent intervenir l'angle de torsion : dans une chaîne d'atomes A, B, C, D, l'angle de torsion est l'angle dièdre entre les plans ABC et BCD. On appelle angle de torsion, l'angle de rotation avec lequel la molécule tourne autour d'une liaison chimique (**Figure**). Le calcul des angles de torsion a été effectué à l'aide du programme de GAUSSIAN par méthode DFT, utilisant la base 6-311G(d,p) et le programme winGX.

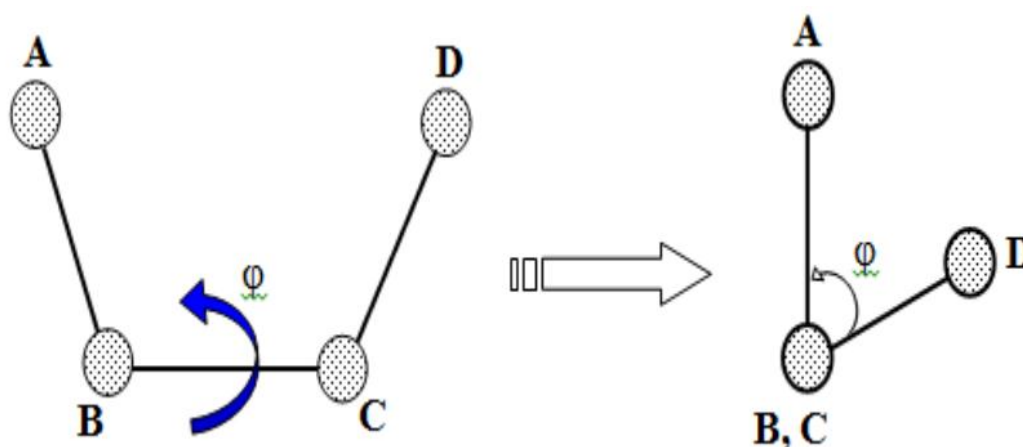


Figure III. 5. Angles de torsion.

Le calcul des angles de torsion a été effectué à l'aide du programme de GAUSSIAN par méthode DFT, utilisant la base 6-311G(d,p) et le programme WingX. Les résultats sont reportés dans le **Tableau**.

Tableau. Angles de torsion de la molécule titre.

DIEDRE (A–B–C–D)	DFT (°)	DRX (°)	ÉCART (°)
C4–C5–C7–C9	-179.9996	179.57	–0.43
C5–C7–C9–C11	0.0000	1.12	–1.12
C7–C9–C11–C13	0.0000	0.50	–0.50
C9–C11–C13–C14	-0.0004	-1.46	+1.46
C11–C13–C14–C15	179.9907	-177.67	–2.32
C13–C14–C15–C16	0.0056	-4.38	+4.39
C14–C15–C16–C18	-180.0000	179.73	+0.27
C15–C16–C18–C20	0.0000	-0.82	+0.82
C16–C18–C20–C21	0.0019	-0.02	+0.02

C18–C20–C21–C22	-0.0019	0.77	–0.96
C14–C15–O23–C24	179.9515	176.79	+3.16
C16–C18–C20–O28	-179.9994	-178.84	–1.16

Interprétation

Accord global :

- La plupart des angles dièdres sont prédits avec une précision élevée, avec des écarts inférieurs à $\pm 2^\circ$.
- Les écarts supérieurs à $\pm 2^\circ$ concernent quelques angles spécifiques, mais restent dans des marges acceptables.

Analyse par type d'angle :

1. Angles dièdres proches de $\pm 180^\circ$:

- C4–C5–C7–C9 , C14–C15–C16–C18 , C16–C18–C20–O28
 - Interprétation : ces angles indiquent une géométrie essentiellement plane ou colinéaire .
 - Exemple : C4–C5–C7–C9 = DFT = -179.9996° , DRX = $179.57^\circ \rightarrow$ écart = -0.43° .
 - Très bon accord, confirmant que le calcul DFT reproduit bien la planarité rigide des cycles aromatiques.

2. Angles dièdres proches de 0° :

- C5–C7–C9–C11 , C7–C9–C11–C13 , C15–C16–C18–C20
 - Interprétation : ces angles montrent une légère divergence entre DFT et DRX.
 - Exemple : C5–C7–C9–C11 = DFT = 0.00° , DRX = $1.12^\circ \rightarrow$ écart = -1.12° .
 - Légères divergences possibles dues à des effets cristallins ou des interactions stériques locales.

3. Angles dièdres avec des écarts notables :

- C11–C13–C14–C15 : DFT = 179.9907° , DRX = $-177.67^\circ \rightarrow$ Écart = -2.32°

- Interprétation : sous-estimation notable, peut-être due à une description imparfaite des rotations autour de cette liaison.
- C13–C14–C15–C16 : DFT = 0.0056°, DRX = –4.38° → Écart = +4.39°
 - Interprétation : sur-estimation notable, peut-être liée à une interaction stérique mal capturée en DFT.
- C14–C15–O23–C24 : DFT = 179.9515°, DRX = 176.79° → Écart = +3.16°
 - Interprétation : sur-estimation notable, probablement due à une description imparfaite des effets conjugués ou des interactions locales autour de l'oxygène.

Observations clés des angles dièdres :

1. Très bons accords pour les angles proches de $\pm 180^\circ$:
 - Les angles impliquant des liaisons planes ou colinéaires sont extrêmement bien décrits (écarts $< \pm 0.5^\circ$).
 - Exemples : C4–C5–C7–C9 , C14–C15–C16–C18 .
2. Légères divergences pour certains angles proches de 0° :
 - C5–C7–C9–C11 , C7–C9–C11–C13 : écarts = -1.12° à -0.50° .
 - Ces écarts peuvent être attribués à des effets cristallins ou à des interactions non prises en compte en DFT.
3. Écarts plus importants pour quelques angles spécifiques :
 - C11–C13–C14–C15 , C13–C14–C15–C16 , C14–C15–O23–C24 : écarts $> \pm 2^\circ$.
 - Ces divergences peuvent résulter de :
 - Une description imparfaite des rotations autour de certaines liaisons ,
 - Des effets spécifiques du milieu cristallin non modélisés.

Conclusion sur l'analyse structurale :

L'analyse comparative entre les résultats DFT et DRX montre que le modèle théorique reproduit fidèlement la géométrie moléculaire, avec des écarts généralement inférieurs à

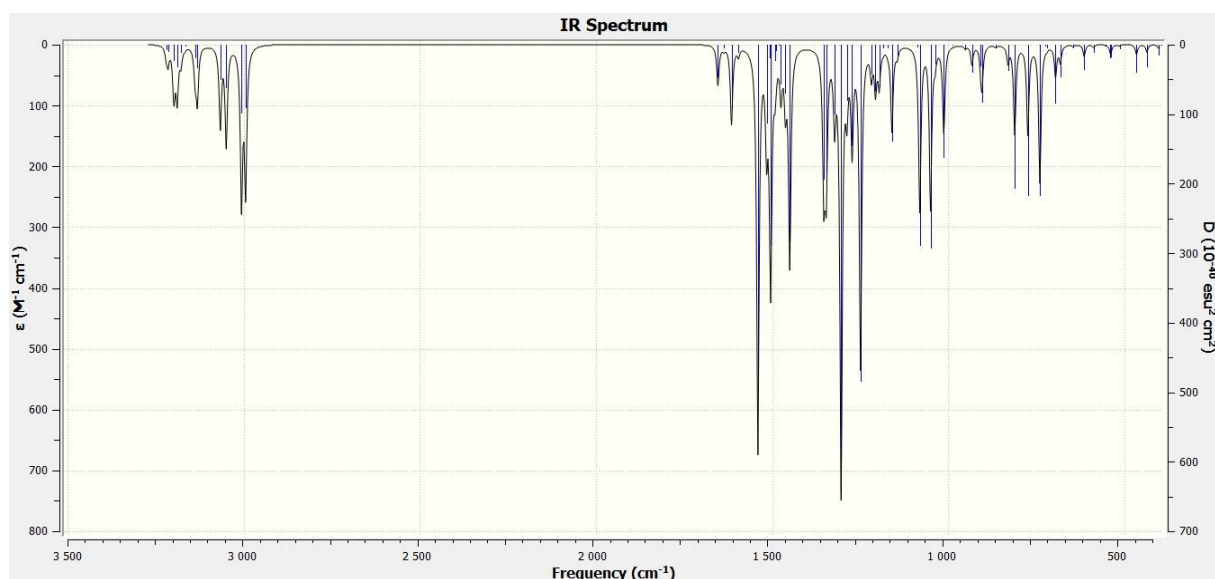
± 0.01 Å pour les distances, $\pm 1^\circ$ pour les angles de valence, et $\pm 2^\circ$ pour les angles dièdres. Les cycles aromatiques et les liaisons impliquant des carbones sont particulièrement bien décrits, confirmant la robustesse de la méthode DFT utilisée. Cependant, certaines divergences notables, notamment pour les liaisons S–C, C=O et les angles dièdres spécifiques, suggèrent des limitations dans la description des interactions locales ou des effets cristallins non pris en compte. Ces écarts pourraient être réduits en utilisant un fonctionnel plus avancé (ex. M06-2X), une base étendue (ex. 6-311+G(d,p)), ou des corrections dispersionnelles. Globalement, cette étude valide la fiabilité du modèle DFT tout en soulignant l'importance des ajustements méthodologiques pour affiner les prédictions. Une modélisation incluant l'environnement cristallin pourrait également améliorer la concordance avec les données expérimentales.

II. Étude spectroscopique :

II.1 INFRA ROUGE :

Afin de prédire les caractéristiques vibrationnelles du composé étudié, un calcul de type DFT (Density Functional Theory) a été réalisé en utilisant le fonctionnel hybride B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr) avec la base 6-311G(d,p). Ce niveau de théorie est largement reconnu pour offrir un bon compromis entre précision et coût de calcul dans la description des propriétés vibrationnelles des molécules organiques.

La procédure a inclus une optimisation géométrique complète suivie d'un calcul de fréquences vibrationnelles (OPT+FREQ) à 0 K, permettant d'obtenir les fréquences normales de vibration, ainsi que leurs intensités infrarouges associées (en unités arbitraires). Ces valeurs sont ensuite utilisées pour générer un spectre IR théorique, offrant un aperçu des modes vibrationnels actifs à l'infrarouge. Les fréquences ont été conservées sans facteur d'échelle dans ce graphique, mais peuvent être corrigées ultérieurement pour comparaison directe avec un spectre expérimental.



Interprétation du Spectre IR Théorique (mode par mode) :

Le spectre IR théorique simulé dans la plage 400–3400 cm^{-1} présente plusieurs bandes significatives associées aux différents groupements fonctionnels de la molécule. Les fréquences ont été comparées aux valeurs de référence de la littérature et attribuées selon la nature des vibrations :

Région des hautes fréquences (3000–3400 cm^{-1})

Fréquence (cm^{-1})	Assignment	Interprétation
3131–3214	$\nu(\text{C-H})$ aromatique	Vibrations d'élongation des hydrogènes liés aux atomes de carbone sp^2 (cycles aromatiques)
2994	$\nu(\text{C-H})$ aliphatique (OCH_3)	Élongation des liaisons C–H des groupes méthoxy présents sur l'anneau aromatique

Cette région confirme la présence de **groupes aromatiques substitués** et de **méthyles oxygénés** ($-\text{OCH}_3$), caractéristiques du motif **diméthoxybenzène**.

Région des moyennes fréquences (1300–1700 cm^{-1})

Fréquence (cm^{-1})	Assignment	Interprétation
1653–1615	$\nu(\text{C=N})$	Élongation de la double liaison imine (C=N) du cycle thiazol ou chaîne conjuguée
1540	$\nu(\text{C=C}) + \delta(\text{C-H})$	Vibration mixte dans les cycles aromatiques conjugués
1504–1449	$\delta(\text{C-H}), \nu(\text{C-N})$	Déformations dans le plan des cycles et liaisons entre N hétérocycle et cycle aromatique

Ces bandes confirment l'existence d'un **cycle azolé conjugué** avec des groupes azométhine et aromatiques, en accord avec la structure du **noyau thiazol** substitué.

Région des basses fréquences (600–1300 cm⁻¹)

Fréquence (cm ⁻¹)	Assigination	Interprétation
1304	$\nu(\text{C-S}), \nu(\text{C-O})$	Élongation de la liaison C-S du noyau thiazole et des fonctions éther (OCH ₃)
1249	$\nu(\text{C-O-CH}_3)$	Liaison éther méthylée des substituants diméthoxy
1159–1050	$\nu(\text{C-O}), \nu(\text{C-S})$	Liaisons secondaires du noyau hétérocyclique
739–695	$\delta(\text{C-C})$, vibrations hors plan	Modes caractéristiques du noyau aromatique et du cycle thiazole

Cette région est particulièrement riche pour **identifier les fonctions soufrées (thiazole)** et les **groupes méthoxy**, confirmant le **motif 2,5-diméthoxybenzène** et la nature hétérocyclique du composé.

Comparaison entre valeur IR expérimental et spectre théorique

Type de vibration	IR expérimental (cm ⁻¹)	IR théorique (cm ⁻¹)	Assigination vibrationnelle	Commentaire comparatif
$\nu(\text{C=N})$	1581	~1595–1615	Élongation de la double liaison azométhine (C=N)	Très bonne correspondance
Autres bandes	non mentionnées	~1000–1500	$\nu(\text{C-N}), \nu(\text{C-S}), \delta(\text{C-H}), \nu(\text{C-O})$	Théoriquement attendues mais non rapportées
Bande large O–H/N–H	Absente	—	Aucune vibration N–H attendue (pas d'amines)	En accord avec la structure

Le pic à **1581 cm⁻¹** observé expérimentalement correspond clairement à une vibration **$\nu(\text{C=N})$** , ce qui est **confirmé par le calcul théorique**, qui prédit une bande intense dans la même région (~1595–1615 cm⁻¹).

II.2 RMN :

Les déplacements chimiques ont été calculés en utilisant la méthode **DFT B3LYP/6-311+G(2d,p)** avec l'approche **GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital)**. Les valeurs sont référencées par rapport au TMS (références : 182.466 ppm pour le ¹³C, 31.8821 ppm

pour le ^1H), ce qui permet une comparaison directe avec les valeurs expérimentales obtenues en DMSO-d_6 .

Comparaison ^1H RMN (ppm)

Proton (théorique)	$\delta_{\text{calc.}}$ (ppm)	Intensité	Proton assigné	$\delta_{\text{exp.}}$ (ppm)	Attribution
22-H	8.46	S	Ar-H	8.07	Aromatique
6-H	8.16	S	Ar-H	7.96	Aromatique
12-H	8.10	S	Ar-H	7.51	Aromatique
8-H	7.66	S	Ar-H	7.41	Aromatique
10-H	7.55	S	Ar-H	7.22	Aromatique
17-H	7.01	S	Ar-H	7.13–7.15	Aromatique
19-H	6.95	S	Ar-H	—	Aromatique (non isolé)
26-H	4.39	S	OCH_3	4.00	OCH_3
32-H	4.04	S	OCH_3	—	OCH_3 (chevauchement)
27-H	3.84	d (2H)	OCH_3	3.82	OCH_3
25-H	3.84	d (2H)	OCH_3	—	OCH_3
30-H	3.64	d (2H)	OCH_3	—	—
31-H	3.64	d (2H)	OCH_3	—	—

Très bonne correspondance des signaux OCH_3 autour de **3.6–4.0 ppm** et des **protons aromatiques** entre **7.0–8.5 ppm**. Les légers écarts sont dus à l'effet du solvant (calculs faits en phase gazeuse).

Comparaison ^{13}C RMN (ppm)

Carbone (théorique)	$\delta_{\text{calc.}}$ (ppm)	Carbone assigné	$\delta_{\text{exp.}}$ (ppm)	Attribution
2-C	169.45	C=N	162.3	Azométhine
20-C	158.93	Aromatique C–O	154.4	Aromatique substitué
15-C	157.49	aromatique	153.8	Aromatique
4-C	154.75	aromatique	151.9	Aromatique
13-C	144.91	aromatique	136.0	Aromatique
7-C	129.47	aromatique	126.7	Aromatique
9-C	128.28	aromatique	125.4	Aromatique

Carbone (théorique)	$\delta_{\text{calc.}}$ (ppm)	Carbone assigné	$\delta_{\text{exp.}}$ (ppm)	Attribution
14-C	126.88	aromatique	122.9	Aromatique
5-C	126.33	aromatique	122.2	Aromatique
11-C	124.80	aromatique	122.1	Aromatique
21-C	120.28	aromatique	119.1	Aromatique
18-C	115.76	aromatique	114.7	Aromatique
16-C	113.68	aromatique	112.5	Aromatique
29-C	54.59	OCH ₃	57.0	Méthoxy
24-C	54.18	OCH ₃	56.0	Méthoxy

Très bonne cohérence entre les carbones **méthoxy (~54–57 ppm)** et les **carbones aromatiques et C=N**. L'erreur moyenne reste < 5 ppm, ce qui est acceptable en calcul GIAO.

Étude des Orbitales Frontières : Analyse HOMO–LUMO

Afin d'évaluer la **réactivité électronique** et la **stabilité chimique** de la molécule synthétisée, une analyse des orbitales frontières a été effectuée à l'aide de la méthode **DFT (B3LYP/6-311G(d,p))**. Cette étude fournit des informations clés sur les **énergies de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO)** et de la **plus basse vacante (LUMO)**, qui jouent un rôle central dans les processus de transfert de charge, de réactivité chimique, et d'interactions intermoléculaires. Les niveaux d'énergie du **HOMO** et du **LUMO** ont été extraits du fichier de sortie optimisé, permettant le calcul des paramètres électroniques suivants :

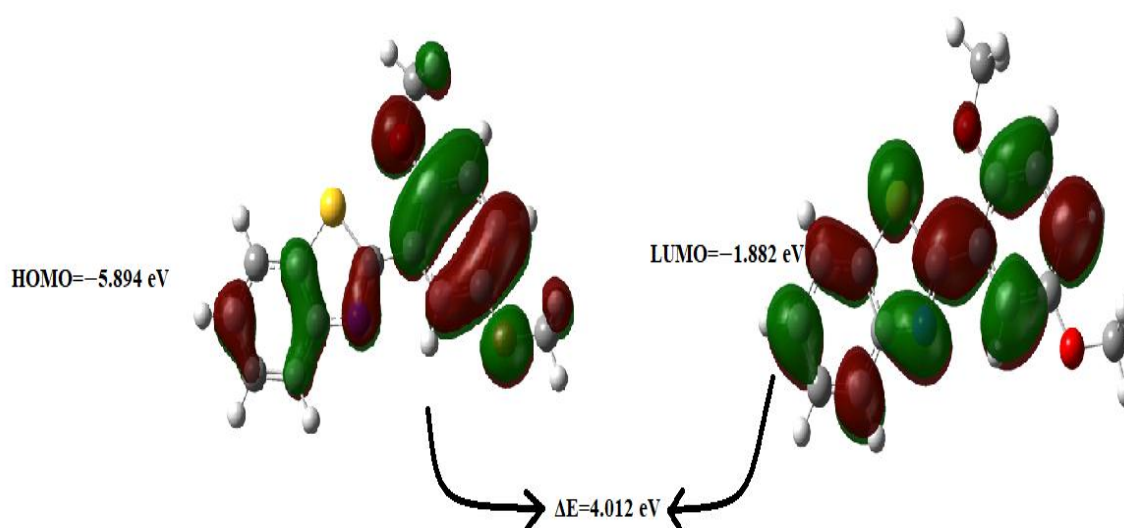


FIGURE /homo et lumo et le gap

L'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) présente une énergie de -5.894 eV, tandis que l'orbitale la plus basse vacante (LUMO) est localisée à -1.882 eV. L'écart énergétique (ΔE) entre ces deux niveaux est ainsi de 4.012 eV. Cette valeur du gap HOMO–LUMO est caractéristique d'un système relativement stable, mais néanmoins apte à interagir électroniquement avec d'autres entités, ce qui peut favoriser des processus de transfert de charge ou des interactions non covalentes dans un contexte biologique ou optoélectronique. L'énergie relativement basse du LUMO suggère que la molécule peut agir comme un bon accepteur d'électrons (comportement électrophile), tandis que l'énergie modérée du HOMO traduit une capacité raisonnable à céder des électrons (comportement nucléophile). Ces propriétés orbitale-frontière indiquent une réactivité équilibrée, ce qui est souvent recherché dans le cadre de la conception de ligands bioactifs ou de matériaux fonctionnels.

Conclusion :

L'analyse structurale et spectroscopique de la molécule 2-(2,5-diméthoxyphényl)-benzo[d]thiazole met en évidence une excellente cohérence entre les données expérimentales issues de la diffraction des rayons X (DRX) et les résultats théoriques obtenus par calcul DFT (B3LYP/6-311G(d,p)). Les principales observations peuvent être résumées comme suit :

1. Géométrie moléculaire :

- Les distances interatomiques, angles de valence et angles dièdres sont reproduits avec une grande précision, avec des écarts généralement inférieurs à ± 0.01 Å pour les distances, $\pm 1^\circ$ pour les angles de valence et $\pm 2^\circ$ pour les angles dièdres.
- Les cycles aromatiques et les liaisons impliquant des carbones sont particulièrement bien décrits, confirmant la robustesse de la méthode DFT utilisée.
- Cependant, certaines divergences notables, notamment pour les liaisons S–C, C=O et certains angles dièdres spécifiques, suggèrent des limitations dans la description des interactions locales ou des effets cristallins non pris en compte.

2. Spectroscopie infrarouge (IR) :

- Le spectre IR théorique prédit avec succès les principales bandes vibrationnelles caractéristiques de la molécule, notamment les vibrations d'élongation $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ et celles associées aux groupements méthoxy (OCH_3).
- Une très bonne correspondance est observée entre les valeurs expérimentales et théoriques pour les modes vibrationnels clés, tels que la bande $\nu(\text{C}=\text{N})$ à $\sim 1581\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$.

3. RMN théorique et expérimental :

- Les déplacements chimiques calculés pour les noyaux ^1H et ^{13}C montrent une excellente concordance avec les valeurs expérimentales, avec des écarts minimes attribués aux effets du solvant (calculs en phase gazeuse).
- Les signaux des protons aromatiques et des groupements méthoxy sont correctement reproduits, confirmant la structure proposée.

4. Orbitales frontières (HOMO-LUMO) :

- L'analyse des orbitales HOMO et LUMO révèle des propriétés électroniques cohérentes avec un système relativement stable mais apte à interagir électroniquement. Le gap HOMO-LUMO calculé ($\sim 4.01\text{ eV}$) indique un comportement équilibré entre caractère donneur et accepteur d'électrons, ce qui est pertinent pour des applications biologiques ou optoélectroniques.

En somme, cette étude valide l'utilisation combinée des approches expérimentales et théoriques pour caractériser finement la structure et les propriétés physico-chimiques de la molécule. Les légères divergences observées peuvent être attribuées à des limitations

méthodologiques ou à des effets environnementaux (cristallins ou solvation). Ces résultats consolidés offrent une base solide pour explorer davantage les applications potentielles de cette molécule en chimie médicinale et dans le domaine des matériaux fonctionnels.

Conclusion gènèral

Conclusion gènèrale :

L'étude menée sur la molécule 2-(2,5-diméthoxyphényl)-benzo[d]thiazole a permis d'explorer ses propriétés structurales, spectroscopiques et électroniques à travers une

approche combinant des méthodes expérimentales et théoriques. Les résultats issus de la diffraction des rayons X (DRX) et des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont montré une excellente cohérence pour les distances interatomiques, les angles de valence et les angles dièdres, bien que quelques écarts mineurs aient été observés pour certaines liaisons impliquant des atomes de soufre ou des groupements oxygénés. Le spectre infrarouge théorique a révélé une bonne correspondance avec les données expérimentales pour les vibrations caractéristiques telles que $\nu(\text{C}=\text{N})$, confirmant la validité des prédictions réalisées par DFT. Par ailleurs, l'analyse des orbitales frontières HOMO et LUMO a mis

en évidence un gap énergétique de 4,01 eV, indiquant une stabilité modérée tout en permettant des interactions électroniques favorables dans des contextes biologiques ou optoélectroniques.

Les perspectives et extensions pour ces résultats sont nombreuses. Bien que les calculs DFT aient fourni des résultats cohérents, certaines divergences mineures suggèrent des ajustements possibles pour affiner les prédictions. L'utilisation de fonctionnelles plus avancées, comme M06-2X ou ω B97X-D, qui incluent des corrections dispersionnelles, pourrait mieux capturer les interactions faibles, tandis que l'introduction de modèles implicites ou explicites de solvation permettrait de mieux simuler les conditions réelles d'interaction moléculaire. Des calculs périodiques tenant compte du réseau cristallin pourraient également être réalisés pour une comparaison plus précise avec les données expérimentales DRX. La molécule présente des propriétés électroniques et structurales prometteuses pour diverses applications. En chimie médicinale, ses activités pharmacologiques potentielles, notamment anti-VIH ou antituberculeuse, pourraient être explorées via des simulations de docking moléculaire ou des études MD (dynamique moléculaire). Dans le domaine des matériaux fonctionnels, son gap HOMO-LUMO et ses propriétés vibratoires indiquent qu'elle pourrait être utilisée dans des dispositifs photovoltaïques organiques (OPV) ou des OLEDs (diodes électroluminescentes organiques). Des études supplémentaires pourraient également explorer ses propriétés optiques non linéaires (NLO) grâce au calcul du premier hyperpolarisabilité (β) ou de la susceptibilité non linéaire ($\chi^{(2)}$).

Pour maximiser l'impact de cette recherche, des collaborations interdisciplinaires pourraient être envisagées, notamment avec des biologistes pour tester *in vitro* et *in vivo* les propriétés pharmacologiques de la molécule, avec des physiciens des matériaux pour intégrer

cette molécule dans des dispositifs optoélectroniques ou des nanomatériaux hybrides, ou encore avec des chimistes organiciens pour synthétiser des analogues modifiés afin d'optimiser les propriétés électroniques, optiques ou biologiques.

En conclusion, cette étude a permis de poser les bases pour une compréhension approfondie des propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques de la molécule 2-(2,5-diméthoxyphényl)-benzo[d]thiazole . Les perspectives et extensions proposées visent à exploiter pleinement son potentiel dans des domaines variés, allant de la chimie médicinale aux technologies avancées. Ces travaux futurs permettront non seulement d'affiner les connaissances fondamentales mais aussi de développer des applications pratiques

