

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire et Matériaux (LCOMM)

THESE de DOCTORAT 3^{ème} cycle

Spécialité : Chimie

Option : Matériaux

Intitulée

Synthèse des hétérocycles à forte délocalisation électronique pour les applications optoélectroniques

Présentée par : Mr BENSAFI Toufik

Le 21/06/2023

Devant le jury :

Président	GHERRAS Hammou	Grade	Université de Mascara
Examineur	MEKKI Soufiane	MCA	Ecole ESGEE Oran
Examineur	CHOUAIIH Abdelkader	Pr	Université de Mostaganem
Encadreur	YAHIAOUI Ahmed	Pr	Université de Mascara
Co- Encadreur	HADJI Djebar	MCA	Université Dr Moulay-Tahar Saida

Année Universitaire : 2022-2023

« -Voyez-vous, pour qu'il y ait passion, c'est-à-dire réaction explosive, il faut que l'union soit brutale, que l'un des corps soit très avide de ce dont il est privé et que l'autre en possède en très grande quantité.

- Mon cher jeune homme, dit Aglaé en souriant, j'ai été professeur de chimie et je vous ferai remarquer qu'il peut y avoir des réactions en chaîne, qui partent très doucement et, s'alimentant elles-mêmes, peuvent se terminer de façon violente.

- Mes principes constituaient un solide ensemble d'anticatalyseurs, dit Wolf en souriant à son tour. Pas de réaction en chaîne non plus dans ce cas là.

- Alors pas de passion ? dit Héloïse, visiblement déçue. »

Extrait de L'herbe rouge, Boris Vian

« - Tu connais le dicton: "C'est une perte de temps de réfléchir quand on ne sait pas penser".

- C'est bien dit, ça.

- En effet, c'est plein de sens.

- Il y a aussi: "Tâche que les tasses de thé tachetées que tu as achetées soient attachées et tassées."

- Qu'est-ce que c'est que ça?

- Une phrase difficile à dire, je l'ai inventée.

- Et, as-tu une raison particulière de la lancer maintenant?

- Aucune, j'avais juste envie de la dire. » *Extrait de Kafka sur le rivage, Haruki Murakami*

Remerciements

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
و الصلاة والسلام على سيدنا محمد

Tout d’abord, Je remercie le bon Dieu pour nous avoir menés jusqu’ici. Pourquoi ne pas le dire, dans cette épreuve où seuls le courage et la maîtrise des connaissances ne suffisent pas, la force qui donne l’impulsion ne peut provenir que de Dieu

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire «Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire et Matériaux (LCOMM) » l’Université MUSTAPHA Stambouli Mascara. Tout d’abord, je tiens à exprimer toute ma gratitude à la directrice de ce laboratoire, Professeur **HACHEMAOUI Aicha**. Merci Professeur, de m’avoir accueillie au sein de votre équipe de recherche et pour m’avoir surtout permis de mener à bien ce travail en mettant à ma disposition tous les moyens matériels et réactifs.

Je réserve une attention toute particulière à mon encadreur **Mr. YAHIAOUI AHMED** Professeur A à l’université « Mustapha Stambouli Mascara », je vous reconnais de votre gentillesse et spontanéité avec lesquelles vous avez bien voulu diriger ce travail .vous êtes grandement impliqué par vos directives, vos remarques, vos écoutes, vos suggestions et votre disponibilité, mais aussi vos encouragements dans les moments clés de vos élaborations. Je tiens à vous remercier aussi pour la liberté que vous m’avez permise, vous m’avez inculqué la manière de penser et procéder.

Un remerciement spécial et s’incère au mon Co-encadreur, **Mr. HADJI DJEBAR** Maitre de conférences A à l’université « Dr. Tahar Moulay » Saida, je vous remercie d’avoir enrichir mes connaissances, d’avoir guidé, pour votre enseignement et votre soutien toutes aux longues années. Vous exercez une influence durable dans la vie de vos étudiants .votre compétence scientifique et humaine n’est pas décrite par des mots. J’insisterai non seulement sur sa maitrise des aspects scientifiques mais aussi et surtout sur ses immenses qualités humaines.

Nos remerciements s'adressent également à Mr "**GHERRAS Hammou**" Maitre de conférences A à l'université de mascara, aussi que nous honorons de sa présence et pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de présider le juger.

Nous étions très sensibles à l'honneur qu'il nous a fait Mr "**CHOUAIIH Abdelkader**" professeur à l'université ""de Mostaganem, pour nous avoir honorés de sa présence en acceptant d'être examinateur de ce travail et de le juger.

Nous remercions infiniment Mr "**MEKKI Soufiane**" Maitre de conférences A à l'Ecole ESGEE Oran, pour nous avoir honorés de sa présence en acceptant d'être examinateur de ce travail et de le juger

Pour finir, je remercie tous les amies et collègues qui m'ont soutenu et encouragé. A toutes et à tous je leurs dis merci.

Merci...

Dédicace

Je dédie cette thèse :

A la mémoire de mes grands-pères

A mes parents

***A ma femme, à mes frères et mes
sœurs***

A mes amis

Et à tous ceux qui ont

***contribués de prêt ou de loin à la
réalisation de ce travail***

A tous ceux qui me sont chers

Sommaire

Remerciements	i
Dédicace	ii
Sommaire.....	iii
Liste des figures.....	iv
Listes des schémas.....	v
Liste des tableaux	vi
Liste des abréviations et des symboles	vii

<i>Introduction générale.....</i>	<i>1</i>
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE ET LES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DES THIAZOLES

I.1–Introduction	10
I.2-Thiazoles	11
I.2.1-Propriétés	13
I.2.1.1-Propriétés physico-chimiques.....	13
I.3-Réactivité chimique	14
I.4-Résonance du thiazole.....	14
I.5-Préparation de dérivés thiazoliques	15
I.5.1-Méthode de Hantzsch	15
I.5.2-Méthode de Herz	15
I.5.3-Synthèse de Tcherniac.....	16
I.5.4-Synthèse de Dubs	16
I.5.5-Méthode de Miollatti.....	17
I.5.6-Réactions avec les thioamides.....	17
I.5.7-Synthèse du bithiazole	18
I.5.8-Réactions avec les thiourées.....	18
a) Synthèse à partir des thiourées	18

b) Synthèse à partir des thiourées N-substituées	19
c) Synthèse à partir des thiourées N,N- disubstitués	19
I.5.9-Méthode de Robinson-Gabriel	20
I.5.10-Méthode de Cook-Heilbron (Alan Cook-Heilbron-1947)	20
I.5.11- partir des nitriles et α -mercaptoketones	21
a) Dérivés d'aminothiazoliques A partir des α -halonitriles et thiourées	21
b) Thiazoles trisubstitués à partir de α -mercaptoketones et nitriles	22
I.5.12- partir de dérivés isocyanurés et de dithioates carboxyméthyliques	22
I.5.13-Synthèse de 2,4-disubstitué-5-acétoxythiazoles	22
I.5.14- A partir de bromure de vinyle	23
I.5.15- Synthèse avec des méthodes écologiques	23
a) Synthèse du 2-aminothiazole en milieu aqueux (one pot).....	23
b) Synthèse de thiazole Hantzsch sous irradiation par micro-ondes:	24
c) Utilisation de l'acide tungstosilicique sur support de silice.....	24
I.5.16- La synthèse par l'action d'agents oxydants et de thiourée	25
I.5.17-Synthèse de thiazoles à partir d'oximes, d'anhydrides et de KSC :.....	25
I.5.18-Synthèse de thiazoles à partir des aldéhydes, d'amines et d'éléments sulfurés :.....	26
I.5.19-Réactions électrophiles au carbone	26
I.5.20-Réactions électrophiles à l'azote	27
I.5.21-Réaction de substitution nucléophile.....	27
a) Réaction de Réduction	27
b) Réaction d'oxydation.....	27
c) Réaction de dimérisation.....	28
I.6-Domains d'application	28
I.6.1-Activité biologique	28
I.6.2-Activité photovoltaïque	30
I.7-Synthèse de thiazolidinone	32

I.8-Les 2-thioxo-4-thiazolidinone.....	33
a) La méthode de dithiocarbamate	33
b) Synthèse par cyclocondensation	34
c) La Méthode de Holmberg	34
d) Synthèse à partir du thiocyanate	35
I.9-Synthèse de l'iminothiazolidine-4-one	35
a) Synthèse à partir de thio-urées « one pot »	35
b) Synthèse assistée par micro-ondes	36
c) Synthèse à partir d'aldéhyde aromatique	37
d) Synthèse à partir A partir de thiosemicarbazide	37
e) Synthèse à partir A partir d'isothiocyanate de potassium.....	37
I.10-Conclusion	39
Références	40

CHAPITRE II: APERÇU THÉORIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES LINÉAIRES ET ONL DES MATÉRIAUX

II-1. Introduction	48
II.2- Les équations de Maxwell.....	50
II.3–Les phénomènes d'optique linéaire et ONL macroscopiques	51
II.3.1–Polarisation microscopique.....	51
II.3.2– Polarisation macroscopique	52
II.4–. Génération de seconde harmonique (GSH)	57
II.5– Structure électronique des molécules avec des propriétés ONL.....	58
II.6 Génération de diffusion harmonique de lumière (diffusion hyper Rayleigh).....	60
II.7 Les méthodes <i>ab initio</i>	64
II.7.1 L'équation de Schrödinger	64
a) L'approximation Born-Oppenheimer	67
II.8 L'approximation Hartree-Fock.....	69

II.9 Les équations de Hartree-Fock-Roothaan	71
II.10 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	73
II.10.1 Théorème de Hohenberg et Kohn.....	74
a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn	74
b) Second théorème de Hohenberg et Kohn	75
c) Les équations de Kohn-Sham.....	76
II.11 Le formalisme d'échange-corrélation.....	78
II.11.1 L'approximation de la densité locale	78
II.11.2 L'approximation des gradients généralisés (Generalized Gradient Approximation) GGA	79
II.11.3 Les fonctionnelles hybrides	80
II.12–Conclusion	82
Références	83

CHAPITRE III: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX DÉRIVÉS THIAZOLIQUES

III.1-Techniques et appareillages utilisés	88
a) Spectroscopie infra rouge	88
b) Spectroscopie ultraviolet-visible	88
c) Température de fusion	88
d) La pesée	88
e) Chauffage.....	88
f) Résonance magnétique nucléaire RMN ^1H , ^{13}C	88
g) Analyse SEM et EDX.....	88
h) La liste des produits chimiques utilisés	89
III.2-Introduction	90
III.3-Synthèse de (N, N')-1,3-bis-(2-méthylphényl) thiourée	91
III.3.1-Mode opératoire.....	92

III.3.2-Résultats et discussion	93
a) Les caractéristiques physiques	93
b) Données spectroscopiques	93
III.4-Synthèse de (Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one ..	94
III.4.1-Mode opératoire.....	94
III.4.2-Résultats.....	95
a) Les caractéristiques physiques	95
b) Données spectroscopiques	95
III.4.3-Discussion des résultats	96
a) Spectroscopie infrarouge.....	96
b) Résonance magnétique nucléaire	96
III.4.4-Mécanisme réactionnel	96
Discussion du mécanisme réactionnel.....	96
III.5-Synthèse des 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones	97
III.5.1-Mode opératoire.....	98
III.5.2- Résultats.....	98
a) Les caractéristiques physiques	98
b) Données spectroscopiques	99
III.5.3-Mécanisme réactionnel	110
Discussion du mécanisme réactionnel.....	110
III.5.4-Discussion des résultats	110
a) Spectroscopie infrarouge.....	110
b) Résonance magnétique nucléaire	111
III.6-Synthèse et caractérisation chimique du (Z)-5-benzylidene-3-N (4-methylphenyl)-2- thioxothiazolidin-4-one	112
III.6.1-Mode opératoire.....	112
III.6.2-Résultats	113

a) Les caractéristiques physiques	115
b) Données spectroscopiques	115
III.6.3-Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)	118
III.6.4-Microscopie électronique à balayage (MEB)	119
III.6.5-Mécanisme réactionnel	121
Discussion du mécanisme réactionnel et Données spectroscopiques	122
III.7-Conclusion.....	123
Références	124

***CHAPITRE IV: ÉTUDE THÉORIQUE DES PROPRIÉTÉS
OPTIQUES LINÉAIRE ET ONL DE (Z)-5-BENZYLIDENE-3-N(4-
METHYLPHENYL)-2-THIOXOTHIAZOLIDIN-4-ONE***

IV.1–Introduction	126
IV.2–Résultat et Discussion	127
IV.2.1–Détails du calcul	127
IV.2.2–Détails du calcul β_{HRS}	128
IV.3–Propriétés optiques	133
IV.4–Etude structurelles	136
IV.5–Moment dipolaire	136
IV.6–Polarisabilité	141
IV.7–Hyperpolarisabilité	139
IV.8–Analyse des orbitales moléculaires frontières (FMOs)	143
IV.9–Les spectres prédit de RMN ^1H et ^{13}C utilisant le niveau B3LYP/6-311++G(d,p)..	146
IV.10–Conclusion.....	148
Références	150

<i>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</i>	157
Publications Internationales	159
Communications Internationales.....	160
Communications nationales:	162
Formations durant la période de cette thèse	163

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système π conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A).	Page 10
Figure I.1	Structure chimique de thiamine et de pénicilline	Page 11
Figure I. 2	Structure chimique de thiazole	Page 12
Figure I.3	Protonation de l'anneau de thiazole	Page 12
Figure I.4	Structure 3-D du thiazole (1,3-thiazole)	Page 12
Figure I.5	Structure des dérivés du thiazole possédant un caractère amphiphile	Page 13
Figure I.6	Les Propriétés physico-chimiques du thiazole	Page 13
Figure I.7	Les structures de résonance du thiazole	Page 14
Figure I.8	La densité d'électrons π calculée du thiazole	Page 14
Figure II.1	Arrangement expérimental pour la détection de la deuxième génération harmonique (SHG) de lumière	Page 48
Figure II.2	La déformation du nuage électronique d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant r : déplacement	Page 52
Figure II.3	Effet du champ E sur le nuage électronique	Page 55
Figure II.4	(1) Principe de la génération de second harmonique GSH. (2) Diagramme de niveau d'énergie décrivant la GSH	Page 58
Figure II.5	Exemples de structure électronique de molécules à des propriétés ONL, avec des groupements D-A liés par une chaîne conjuguée (push-pull)	Page 59

Figure II.6	Exemples de groupes donneurs et accepteurs associés à un système conjugué	Page 60
Figure II.7	Transition caractéristique du phénomène hyper Rayleigh	Page 79
Figure II.8	Assemblage de la géométrie HRS de diffusion à 90°	Page 80
Figure III.1	Structure de (N, N')-1,3-bis-(2-méthylphényl) thiourée (a)	Page 96
Figure III.2	Structure de (Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one	Page 98
Figure III.3	La configuration syn(Z) et anti(E) des arylidènes imino thiazolidinones basé sur les déplacements chimiques en RMN ¹³ C et ¹ H	Page 113
Figure III.4	Structure de 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one	Page 116
Figure III.5	Structure de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one	Page 117
Figure III.6	Le spectre infrarouge de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one	Page 118
Figure III.7	Le spectre RMN ¹³ C de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one	Page 118
Figure III.8	Le spectre RMN ¹ H de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one	Page 119
Figure III.9	Le Spectre d'absorption de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one en fonction de l'énergie	Page 119
Figure III.10	Spectre EDX de la (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one.	Page 121
Figure III.11	Images MEB de la (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one	Page 122

Figure IV.1	La géométrie moléculaire optimisée du (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one obtenue au niveau B3LYP/6-311++G(d,p)	Page 128
Figure IV.2	Le Spectre d'absorption de (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one en fonction de l'énergie.	Page 132
Figure IV.3	Le spectre d'absorbance optique de (Z)-5-(benzylidène), N-4-méthylphényl thioxothiazoline-4-one	Page 132
Figure IV.4	β_{HRS} (panneau supérieur) et $\beta_{//}$ (panneau inférieur) de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2thioxothiazolidine-4-one déterminés à différents niveaux DFT.	Page 142
Figure IV.5	La première hyperpolarisabilité β_{HRS} en a.u et $\Delta\epsilon$ en eV de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one	Page 144
Figure IV.6	Les orbitales HOMO et LUMO de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine 4-one et leur $\Delta\epsilon$ (en eV) estimés par cinq fonctionnelles avec la base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p)	Page 145
Figure IV.7	Spectre prédit de la RMN ^{13}C (panneau supérieur) pour le (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine 4-one en utilisant le niveau B3LYP/6-311++G(d,p) et le spectre expérimental correspondant (panneau inférieur).	Page 146
Figure IV.8	Spectre prédit de la RMN de ^1H (panneau supérieur) pour le (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine 4-one en utilisant le niveau B3LYP/6-311++G(d,p) et le spectre expérimental correspondant (panneau inférieur).	Page 147

Figure IV.9 Intérêts dérivés de notre étude combinée expérimentale et théorique (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxo thiazolidin-4-one

Page 149

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma I.1	Mécanisme de réaction de la synthèse du thiazole par Méthode de Hantzsch	Page 15
Schéma I.2	Méthode de Herz	Page 16
Schéma I.3	La synthèse du Tcherniac	Page 16
Schéma I.4	Méthode de Synthèse de Dubs	Page 17
Schéma I.5	Synthèse de Miollatti	Page 17
Schéma I.6	Réaction d'un thioamide avec des composés α - halocarbonyliques	Page 18
Schéma I.7	Synthèse du bisthiazole	Page 18
Schéma I.8	Synthèse des 2-aminothiazoles	Page 19
Schéma I.9	Synthèse des aminothiazoles monosubstitués	Page 19
Schéma I.10	synthèse d'aminothiazoles 2- disubstitués	Page 20
Schéma I.11	Méthode de Robinson-Gabriel	Page 20
Schéma I.12	Synthèse du thiazole par réaction de Gabriel	Page 20
Schéma I.13	Synthèse de 5-aminothiazoles (cook-Heilbron)	Page 21
Schéma I.14	Synthèse de 5-amino-2-mercaptothiazoles (cook- Heilbron)	Page 21
Schéma I.15	Synthèse des dérivés diaminothiazoliques à partir des α - halonitriles et thiourées	Page 22
Schéma I.16	Synthèse de thiazoles à partir de de α -mercaptoketones et nitriles	Page 22
Schéma I.17	Synthèse de thiazoles à partir de dérivés isocyanurés et de dithioates carboxyméthyliques	Page 22
Schéma I.18	Synthèse de 2,4-disubstitué-5-acétoxythiazoles	Page 23
Schéma I.19	Synthèse de thiazoles à partir de bromure de vinyle	Page 23

Schéma I.20	Synthèse du 2-aminothiazole en milieu aqueux	Page 20
Schéma I.21	Synthèse de thiazole Hantzsch assistée par micro-ondes	Page 24
Schéma I.22	Synthèse de dérivés thiazolique à l'aide de silice	Page 25
Schéma I.23	La synthèse des dérivés thiazolique par l'action d'agents oxydants et de thiourée	Page 25
Schéma I.24	Synthèse de thiazoles à partir d'oximes, d'anhydrides et de KSCN	Page 26
Schéma I.25	Synthèse de thiazoles à partir des aldéhydes, d'amines et d'éléments sulfurés	Page 26
Schéma I.26	La synthèse nitration de 2-aminothiazole par Réaction électrophiles au carbone	Page 27
Schéma I.27	Réaction électrophiles à l'azote	Page 27
Schéma I.28	Réaction de Réduction	Page 27
Schéma I.29	Réaction d'oxydation	Page 28
Schéma I.30	la synthèse de 2,2'-bis (4-bromothiazole) par la réaction de dimérisation	Page 28
Schéma I.31	Structures chimiques de la rhodanine et de ses analogues	Page 33
Schéma I.32	Voie synthétique courante pour la synthèse des dérivés de la 4-thiazolidinone.	Page 33
Schéma I.33	La synthèse par la méthode de dithiocarbamate	Page 34
Schéma I.34	La synthèse par cyclocondensation	Page 34
Schéma I.35	Méthode de Holmberg	Page 35
Schéma I.36	Synthèse à partir du thiocyanate	Page 35
Schéma I.37	Synthèse à partir de thio-urées « one pot »	Page 36
Schéma I.38	Synthèse assistée par micro-ondes	Page 36
Schéma I.39	Synthèse à partir d'aldéhyde aromatique	Page 37
Schéma I.40	Synthèse à partir A partir de thiosemicarbazide	Page 37
Schéma I.41	Synthèse à partir A partir d'isothiocyanate de potassium	Page 38
Schéma III.1	Les voies classiques de synthèse des dérivés 5-	Page 90

	arylidène-2-iminothiazolidine-4-one	
Schéma III.2	Route de synthèse des 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones	Page 91
Schéma III.3	synthèse de (N, N')-1,3-bis-(2-méthylphényl) thiourée	Page 92
Schéma III.4	synthèse de (Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one	Page 94
Schéma III.5	Premier mécanisme plausible pour la formation du 2-imino-4-thiazolidinone	Page 97
Schéma III.6	deuxième mécanisme plausible pour la formation du 2-imino-4-thiazolidinone	Page 97
Schéma III.7	Synthèse des dérivés de 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinone	Page 98
Schéma III.8	Le mécanisme général de la synthèse des 5-arylidène-2-iminothiazolidin-4-one	Page 110
Schéma III.9	Synthèse du (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one (d)	Page 112
Schéma III.10	Synthèse de dithiocarbamate de N paraméthyltoluidine triéthylammonium	Page 112
Schéma III.11	Synthèse de 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one	Page 113
Schéma III.12	Synthèse de (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one (d)	Page 114
Schéma III.13	Mécanisme plausible pour la formation du (Z)-5-benzylidene-3-N (4-méthylphényl)-2- thioxothiazolidin-4-one	Page 121

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Quelques dérivés du thiazole et leurs activités biologiques	Page 29
Tableau I.2	Quelques dérivés du thiazole et leur activité photovoltaïque.	Page 31
Tableau III.1	Liste des produits chimiques utilisés	Page 89
Tableau III.2	Les caractéristiques physiques et les rendements des arylidènes iminothiazolidinones synthétisés	Page 99
Tableau III.3	Résultats EDX pour la (Z)-5-benzylidene-3-N(4-methylphenyl)-2- thioxothiazolidin-4-one	Page 118
Tableau IV.1	Les coordonnées cartésiennes de la structure optimisée du (Z)-5-(benzylidène), N-4-méthylphényl thioxothiazoline-4-one obtenues au niveau B3LYP/6-311++G(d,p)	Page 134
Tableau IV.2	Paramètres géométriques du (Z)-5-benzylidene-3-N(4-methylphenyl)-2- thioxothiazolidin-4-one comparé calculés au niveau B3LYP/6-311++G(d,p) avec les paramètres expérimentaux (entre parenthèses) d'un composé similaire	Page 135
Tableau IV.3	le moment dipolaire μ en D, polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$, polarisabilité d'anisotropie $\Delta\alpha$, $\beta_{//}$, β_{HRS} et les rapports de dépolarisation DR (entre parenthèses) obtenus au niveau PBE0 en utilisant plusieurs bases d'orbitales atomiques.	Page 137

Tableau IV.4	Moment dipolaire μ , polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$, polarisabilité d'anisotropie $\Delta\alpha$, EFISHG $\beta_{//}$, première hyperpolarisabilité β_{HRS} et les rapports de dépolarisation DR obtenus à l'aide de Cinq fonctionnelles DFT avec la base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p).	Page 139
Tableau IV.5	$E_{HOMO}, E_{LUMO}, \Delta_\varepsilon$ en eV, et β_{HRS} en a.u. obtenus en utilisant cinq fonctionnelles avec la base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p)	Page 143

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

RMN	Résonance magnétique nucléaire
Rdt	Rendement
ppm	partie par million
éq	Equivalent
Et₃N	Triéthylamine
Ar	aryle
UV	Ultraviolet
ONL	L'optique non linéaire
IR	Infrarouge
M.O	Micro-ondes (Micro-wave)
Fig	figure
CDCl₃	Chloroforme deutéré
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
cm	Centimetre
h	Heure
Pf	Point de fusion
MHz	Mégahertz
CS₂	Sulfure de carbone
OAC	Acétate
CLOA	Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques
B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
DFT	Density Functional Theory
TD-DFT	La théorié de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps
FMO	Les orbitales moléculaires frontiers
VIH	Virus de l'immunodéficience humain

GGA	l'approximation de gradient généralisé
GTO	Gaussian Type Orbital
TCI	Transfert de charge intramoléculaire
E	Energie du système
H	Opérateur de l'hamiltonien du système
Ψ	Fonction d'onde du système
ω_i	pulsations non linéaires
LUMO	La plus basse orbitale moléculaire inoccupée
HOMO	La plus haute orbitale moléculaire occupée
HF	Hartree-Fock
KS	Kohn, Sham
LDA	l'approximation de la densité locale
VCH	inflammation du foie causée par le virus de l'hépatite C
PRL-3	PTP4A3 est une protéine associée à la métastase
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
SCF	L'approximation du champ auto-cohérent (Self-Consistent Field)
HRS	La Génération de diffusion harmonique de lumière (Hyper Rayleigh Scattering)
STO	Slater Type Orbital
MP2	Perturbation de Møller-Plesset au second ordre
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
OM	Orbitale moléculaire
MP4	Théorie de Moller-Plesset, quatrième ordre
MP3	Perturbation de Møller-Plesset au Troisième ordre
SHG	La génération de second harmonique
SFG	La génération de la fréquence somme

DFG	La génération de différence de fréquence
RO	Rectification optique
μ_0	Le moment dipolaire permanent
$\langle \alpha \rangle$	Polarisabilité moyenne.
$\Delta \alpha$	Anisotropie de la polarisabilité
α	La polarisabilité
β	l'Hyperpolarisabilité.
γ	La polarisabilité non linéaire de troisième ordre.
J	Constante de couplage
ω	fréquence.
ϵ_0	La permittivité diélectrique du vide = $8,85 \cdot 10^{12}$ FM
δ	Déplacement chimique
S	Singulet
TMS	Tétraméthylsilane
a.u	unités d'énergie atomique (Hartree)
ρ	Densité électronique

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Durant des siècles, L'histoire de la chimie organique a montré la complexité de l'interaction entre la connaissance et la synthèse chimique. Les résultats obtenus par les chimistes dans l'activité expérimentale ou la théorie nécessitent une médiation entre l'équipement de laboratoire et la réalité industrielle et sont souvent imprévisibles. L'industrie chimique était initialement basée sur les concepts chimiques du laboratoire. Mais la fabrication ultérieure des procédés chimiques les plus divers, transmis en raison des besoins continus du marché qui exigeaient toujours une plus grande quantité de produits, suggère que l'image de ce chimiste rejoint l'image de l'ingénieur, Ingénieur agricole et médecin et avec une interférence sans fin, la civilisation industrielle a complètement prévalu sur un siècles, tant dans les aspects de production que dans la vie quotidienne.

La chimie des hétérocycles fait partie intégrante des sciences chimiques et de la vie et la quantité considérable de la recherche moderne. Les composés hétérocycliques sont également intéressants pour ses théories d'implications, pour la diversité de ses procédés synthétiques, et pour ses importances physiologique et industrielle. Une attention particulière est accordée aux composés hétérocycliques à cinq chaînons contenant de l'azote et du soufre. Cet attirance est du à leurs diverses applications dans le domaine scientifique, leurs présence dans une grande variété de médicaments, la plupart des vitamines, de nombreux produits naturels, des biomolécules et des composés biologiquement actifs, y compris les antibiotiques [1], antitumoraux [2], anti-inflammatoires [3], antipaludiques [4], antidépresseurs, anti-VIH [5], antibactériens [6], antimicrobiens [7], antifongiques [8], antiviraux [9], antidiabétiques, insecticides [10], herbicides [11], et fongicides [12].

Les thiazolidinones sont des hétérocycles à cinq chainons dérivés de la thiazolidine. Ces composés ont un atome de soufre à la position 1, un atome d'azote à la position 3 et un groupe carbonyle aux positions 2, 4 ou 5. Ses dérivés appartiennent à l'ensemble des moitiés les plus étudiées [13]. La pénicilline a été sa première présence dans la nature [14].

Au cours des 15 dernières années, les dérivés thiazoliques ont gagné beaucoup d'attention en raison de leurs activités biologiques exceptionnelles et ont subi un développement rapide comme antidiabétiques [15], antifongiques [16], antipaludiques [16], antiprolifératifs [17], anti-hépatite

C (VHC) [18], anticancéreux [19], antimicrobien [20], anti-apoptotique [21] et antibactérien [22]. Ces dérivés sont largement utilisés comme antimicrobiens anti-VIH et microbicides anti-VIH puissants [23][24]. En outre, ces dérivés ont été utilisés comme inhibiteurs de l'UDP-N-acétylmuramate/L-alanine ligase [25], de la phosphatase oncolytique (PRL-3/PTP4A3) [26], de la phosphatase stimuloire JNK-1 (JSP-1) [27], de la cholphosphate mannose synthase [28], de la tyrosinase [29], de la β -lactamase [30], de la 15-lipoxygénase [31], de la Mur ligase [32] et de la histidine décarboxylase [33] ont également été signalées. Depuis plusieurs années, un grand effort a été consacré à l'étude des anneaux à cinq membres avec des atomes d'azote, de soufre et d'oxygène comme centres actifs; ils sont des inhibiteurs efficaces pour la corrosion des métaux [34][35][36].

De nos jours, le développement de la chimie computationnelle a donné un aperçu des structures électroniques et des propriétés des molécules tel que leurs moments dipolaires, leurs polarisabilités linéaires et leurs hyperpolarisabilités. Plusieurs études ont été menées sur les dérivés thiazoliques à forte délocalisation électronique en vue de leurs propriétés optiques non-linéaires [37][38] et leurs applications dans l'optoélectronique. Ces molécules π conjuguées ou push-pull sont caractérisées par un pont conjugué (chromophore) lié à un groupement donneur (D) à une extrémité et à un groupement accepteur (A) à l'autre extrémité (D- π -A). Les propriétés ONL de ce type de molécules sont caractérisées par un fort transfert de charge intramoléculaire (TCI) entre les deux groupements [39][40] et l'amplitude de la réponse ONL au niveau des dérivés thiazoliques étudiés est en relation avec l'allongement du chromophore et la variation des groupements donneurs et accepteurs positionnés aux extrémités des chromophores [41][42].

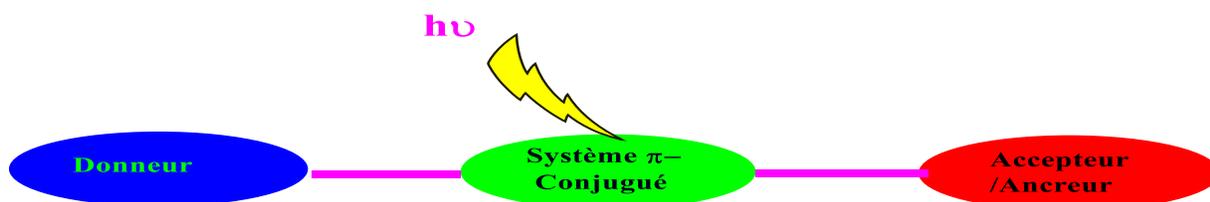


Figure 1 Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système π conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A).

Par suite de toutes ces observations, nous avons synthétisé une série des dérivés thiazoliques comprend deux types des molécules: les arylidènes iminothiazolidinones et les

arylidénethiazolidinones à partir de deux amines aromatiques : ortho-Toluidine / para-Toluidine, par réaction de condensation de thiazolidinone possédant un groupement méthylène actif et les aldéhydes dans des conditions basiques en utilisant l'acide acétique comme solvant, Suite par une étude de la structure et de propriétés électriques telles que le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre en utilisant des méthodes expérimentales et théoriques ainsi que une analyses des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO avec une discussions détaillés de la relation entre le gap énergétique |HOMO-LUMO| et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β

Les composés organiques synthétisés sont caractérisés par les différentes méthodes expérimentales comme : la spectroscopie infrarouge (FT-IR), UV-Visible, la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du carbone, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

Le manuscrit comporte quatre chapitres principaux :

Dans Le premier chapitre, nous avons abordé une étude bibliographique sur les différentes voies de synthèse des thiazoles leurs réactivités ainsi que leurs domaines d'applications.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons quelques généralités sur les polarisabilités et les hyperpolarisabilités et leurs liens avec les propriétés ONL au niveau macroscopique. On passe ensuite à une présentation des méthodes théoriques de calcul de ces propriétés. Ce qui nécessite la présentation des méthodes de chimie quantique utilisées dans les travaux de cette thèse. Des aspects généraux de l'approche Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT sont présentés. Par la suite, deux approches de calcul des polarisabilités et des hyperpolarisabilités sont détaillées

Le troisième chapitre est consacré en premier lieu à nos résultats expérimentaux relatifs la synthèse des dérivés thiazole (arylidènes iminothiazolidinones et arylidénethiazolidinones) à partir de la condensation des thiazolidinones possédant un groupement méthylène actif et les aldéhydes aromatiques dans l'acide acétique. Nous citons les modes opératoires décrivant la synthèse des différents composés ainsi que leurs données spectroscopiques IR, RMN ^{13}C , RMN ^1H

Le dernier chapitre nous présentons une étude expérimentale et théorique combinée du composé (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one synthétisée par la condensation de Knoevenagel. Nous exposons les résultats obtenus cinq différentes fonctionnelles (*B3LYP, CAM - B3LYP, M05 - 2X, PBE0 et ω B97X - D*) tels que les propriétés moléculaires: le moment dipolaire μ , la polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité β , les orbitales moléculaires frontières HOMO-LUMO et le gap énergétique |HOMO-LUMO| avec leurs discussions détaillées. L'ensemble de nos calculs ont été effectués en utilisant Gaussian 09, un programme utilise Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul. Le programme GaussView 5.1 comme interface graphique, a été utilisé pour visualiser la structure et les orbitales HOMO et LUMO

Les résultats obtenus ont été comparés avec des résultats expérimentaux et théoriques antécédents. Une conclusion partielle vient clore cette partie.

Ce présent travail de thèse se termine comme de coutume par une conclusion générale et perspectives

Références

- [1] S. Cascioferro *et al.*, “Thiazoles, Their Benzofused Systems, and Thiazolidinone Derivatives: Versatile and Promising Tools to Combat Antibiotic Resistance,” *J. Med. Chem.*, vol. 63, no. 15, pp. 7923–7956, 2020, doi: 10.1021/acs.jmedchem.9b01245.
- [2] S. Avdieiev *et al.*, “Bradykinin antagonists and thiazolidinone derivatives as new potential anti-cancer compounds,” *Bioorganic & Med. Chem.*, vol. 22, no. 15, pp. 3815–3823, 2014.
- [3] R. Ottana *et al.*, “5-Arylidene-2-imino-4-thiazolidinones: design and synthesis of novel anti-inflammatory agents,” *Bioorganic & Med. Chem.*, vol. 13, no. 13, pp. 4243–4252, 2005.
- [4] A. Bhatt, R. K. Singh, and R. Kant, “Synthesis, antimicrobial and antimalarial study of novel 1, 3, 4-thiadiazole derivatives incorporating imidazo [1, 2-b] pyridazine and thiazolidinone moieties,” *Chem. Biol. Lett.*, vol. 4, no. 2, pp. 73–80, 2017.
- [5] E. Pitta, A. Geronikaki, S. Surmava, P. Eleftheriou, V. P. Mehta, and E. V der Eycken, “Synthesis and HIV-1 RT inhibitory action of novel (4/6-substituted benzo [d] thiazol-2-yl) thiazolidin-4-ones. Divergence from the non-competitive inhibition mechanism,” *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, vol. 28, no. 1, pp. 113–122, 2013.
- [6] P. Mishra, T. Lukose, and S. K. Kashaw, “Synthesis and antimicrobial evaluation of some novel 2-imino-3-(4'-carboxamido pyridyl)-5-arylidene-4-thiazolidinones and their brominated derivatives,” *Indian J. Pharm. Sci.*, vol. 69, no. 5, p. 665, 2007.
- [7] A. A. Chavan and N. R. Pai, “Synthesis and antimicrobial screening of 5-arylidene-2-imino-4-thiazolidinones,” *Arkivoc*, vol. 16, pp. 148–155, 2007.
- [8] K. Omar *et al.*, “Novel 4-thiazolidinone derivatives as potential antifungal and antibacterial drugs,” *Bioorganic & Med. Chem.*, vol. 18, no. 1, pp. 426–432, 2010.
- [9] M. Isaoglu and N. Cesur, “Synthesis, Characterization and Antiviral Activities of Some Novel 4-Thiazolidinones Derived from Imidazo[2,1-b][1,3]thiazole-5-carbohydrazone Hydrazones,” vol. 1, no. Figure 1, pp. 22–30, 2020.
- [10] A. K. Jain, A. Vaidya, V. Ravichandran, S. K. Kashaw, and R. K. Agrawal, “Recent developments and biological activities of thiazolidinone derivatives: A review,” *Bioorganic & Med. Chem.*, vol. 20, no. 11, pp. 3378–3395, 2012.

- [11] W.-R. Scheible, R. Eshed, T. Richmond, D. Delmer, and C. Somerville, “Modifications of cellulose synthase confer resistance to isoxaben and thiazolidinone herbicides in *Arabidopsis* *Ixr1* mutants,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 98, no. 18, pp. 10079–10084, 2001.
- [12] R. Lakhan and R. L. Singh, “Synthesis and evaluation of 2-imino-3-(4-arylthiazol-2-yl)-4-thiazolidinones and their 5-arylidene derivatives as potential fungicides,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 39, no. 3, pp. 580–583, 1991.
- [13] S. P. Singh, S. S. Parmar, K. Raman, and V. I. Stenberg, “Chemistry and biological activity of thiazolidinones,” *Chem. Rev.*, vol. 81, no. 2, pp. 175–203, Apr. 1981, doi: 10.1021/cr00042a003.
- [14] F. C. Brown, “4-Thiazolidinones,” *Chem. Rev.*, vol. 61, no. 5, pp. 463–521, 1961.
- [15] H. Andleeb, Y. Tehseen, S. J. Ali Shah, I. Khan, J. Iqbal, and S. Hameed, “Identification of novel pyrazole-rhodanine hybrid scaffolds as potent inhibitors of aldose reductase: Design, synthesis, biological evaluation and molecular docking analysis,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 81, pp. 77688–77700, 2016, doi: 10.1039/c6ra14531k.
- [16] K. Chauhan *et al.*, “Discovery of a new class of dithiocarbamates and rhodanine scaffolds as potent antifungal agents: Synthesis, biology and molecular docking,” *Medchemcomm*, vol. 3, no. 9, pp. 1104–1110, 2012, doi: 10.1039/c2md20109g.
- [17] S. A. Muhammad, S. Ravi, A. Thangamani, B. Chandrasekaran, and M. Ramesh, “Synthesis, antiproliferative activity and docking study of novel rhodanine derivatives as Bcr-Abl T1351 inhibitors,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 43, no. 10, pp. 5871–5887, 2017, doi: 10.1007/s11164-017-2968-6.
- [18] W. T. Sing, C. L. Lee, S. L. Yeo, S. P. Lim, and M. M. Sim, “Arylalkylidene rhodanine with bulky and hydrophobic functional group as selective HCV NS3 protease inhibitor,” *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 91–94, 2001, doi: 10.1016/S0960-894X(00)00610-7.
- [19] S. El-Sayed, K. Metwally, A. A. El-Shanawani, L. M. Abdel-Aziz, H. Pratsinis, and D. Kletsas, “Synthesis and anticancer activity of novel quinazolinone-based rhodanines,” *Chem. Cent. J.*, vol. 11, no. 1, p. 102, Dec. 2017, doi: 10.1186/s13065-017-0333-x.
- [20] M. Krátký, J. Vinšová, and J. Stolaříková, “Antimicrobial activity of rhodanine-3-acetic acid derivatives,” *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 25, no. 6, pp. 1839–1845, 2017, doi: 10.1016/j.bmc.2017.01.045.

- [21] L. Wang, F. Kong, C. L. Kokoski, D. W. Andrews, and C. Xing, “Development of dimeric modulators for anti-apoptotic Bcl-2 proteins,” *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 18, no. 1, pp. 236–240, 2008, doi: 10.1016/j.bmcl.2007.10.088.
- [22] W. Tejchman, I. Korona-Glowniak, A. Malm, M. Zylewski, and P. Suder, “Antibacterial properties of 5-substituted derivatives of rhodanine-3-carboxyalkyl acids,” *Med. Chem. Res.*, vol. 26, no. 6, pp. 1316–1324, Jun. 2017, doi: 10.1007/s00044-017-1852-7.
- [23] C. Tintori *et al.*, “Rhodanine derivatives as potent anti-HIV and anti-HSV microbicides,” *PLoS One*, vol. 13, no. 6, p. e0198478, Jun. 2018, doi: 10.1371/journal.pone.0198478.
- [24] S. Rajamaki *et al.*, “Exploration of novel thiobarbituric acid-, rhodanine- and thiohydantoin-based HIV-1 integrase inhibitors,” *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 19, no. 13, pp. 3615–3618, 2009, doi: 10.1016/j.bmcl.2009.04.132.
- [25] M. M. Sim, S. B. Ng, A. D. Buss, S. C. Crasta, K. L. Goh, and S. K. Lee, “Benzylidene rhodanines as novel inhibitors of UDP-N-acetylmuramate/L-alanine ligase,” *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 12, no. 4, pp. 697–699, 2002, doi: 10.1016/S0960-894X(01)00832-0.
- [26] J. H. Ahn *et al.*, “Synthesis and biological evaluation of rhodanine derivatives as PRL-3 inhibitors,” *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 16, no. 11, pp. 2996–2999, 2006, doi: 10.1016/j.bmcl.2006.02.060.
- [27] N. S. Cutshall, C. O’Day, and M. Prezhdo, “Rhodanine derivatives as inhibitors of JSP-1,” *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 15, no. 14, pp. 3374–9, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.bmcl.2005.05.034.
- [28] T. K. Smith, B. L. Young, H. Denton, D. L. Hughes, and G. K. Wagner, “First small molecular inhibitors of *T. brucei* dolicholphosphate mannose synthase (DPMS), a validated drug target in African sleeping sickness,” *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 19, no. 6, pp. 1749–1752, 2009, doi: 10.1016/j.bmcl.2009.01.083.
- [29] J. Liu *et al.*, “Evaluation of dihydropyrimidin-(2H)-one analogues and rhodanine derivatives as tyrosinase inhibitors,” *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 21, no. 8, pp. 2376–2379, 2011, doi: 10.1016/j.bmcl.2011.02.076.
- [30] E. B. Grant *et al.*, “The synthesis and SAR of rhodanines as novel class C β -lactamase inhibitors,” *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 10, no. 19, pp. 2179–2182, 2000, doi: 10.1016/S0960-894X(00)00444-3.

- [31] N. Shafii *et al.*, “Synthesis and biological evaluation of 5-benzylidenerhodanine-3-acetic acid derivatives as AChE and 15-LOX inhibitors,” *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, vol. 30, no. 3, pp. 389–395, 2015, doi: 10.3109/14756366.2014.940935.
- [32] N. Zidar *et al.*, “Discovery of Novel 5-Benzylidenerhodanine and 5-Benzylidenethiazolidine-2,4-dione Inhibitors of MurD Ligase,” *J. Med. Chem.*, vol. 53, no. 18, pp. 6584–6594, Sep. 2010, doi: 10.1021/jm100285g.
- [33] S. D. Furdas, S. Shekfeh, S. Kannan, W. Sippl, and M. Jung, “Rhodanine carboxylic acids as novel inhibitors of histone acetyltransferases,” *Medchemcomm*, vol. 3, no. 3, pp. 305–311, 2012, doi: 10.1039/c2md00211f.
- [34] A. M. Eldesoky, M. A. El-Bindary, A. Z. El-Sonbati, and S. M. Morgan, “New eco-friendly corrosion inhibitors based on azo rhodanine derivatives for protection copper corrosion,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 6, no. 8, pp. 2260–2276, 2015.
- [35] R. Solmaz, G. Kardaš, B. Yažiči, and M. Erbil, “Inhibition effect of rhodanine for corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution,” *Prot. Met.*, vol. 41, no. 6, pp. 581–585, 2005, doi: 10.1007/s11124-005-0083-3.
- [36] M. Abdallah, “Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution,” *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 4, pp. 717–728, 2002, doi: 10.1016/S0010-938X(01)00100-7.
- [37] C. A. Echeverry *et al.*, “Organic dyes containing 2-(1,1-dicyanomethylene)rhodanine as an efficient electron acceptor and anchoring unit for dye-sensitized solar cells,” *Dye. Pigment.*, vol. 107, pp. 9–14, 2014, doi: 10.1016/j.dyepig.2014.03.010.
- [38] R. Anbarasan, A. Dhandapani, S. Manivarman, S. Subashchandrabose, and H. Saleem, “Synthesis and spectroscopical study of rhodanine derivative using DFT approaches,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 146, pp. 261–272, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.saa.2015.02.097.
- [39] R. V. Pereira and M. H. Gehlen, “Photoinduced intramolecular charge transfer in 9-aminoacridinium derivatives assisted by intramolecular H-bond,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, no. 24, pp. 7539–7546, 2006.
- [40] Z. Xu, G. Bai, and C. Dong, “Spectral and photophysical properties of intramolecular charge transfer fluorescence probe: 4'-Dimethylamino-2, 5-dihydroxychalcone,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 62, no. 4–5, pp. 987–990, 2005.

- [41] S. S. M. Fernandes, C. Herbivo, J. Aires-de-Sousa, A. Comel, M. Belsley, and M. M. M. Raposo, “Theoretical and experimental studies of aryl-bithiophene based push-pull π -conjugated heterocyclic systems bearing cyanoacetic or rhodanine-3-acetic acid acceptors for SHG nonlinear optical applications,” *Dye. Pigment.*, vol. 149, pp. 566–573, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.10.001.
- [42] D. Paschoal and H. F. Dos Santos, “Computational protocol to predict hyperpolarizabilities of large π -conjugated organic push--pull molecules,” *Org. Electron.*, vol. 28, pp. 111–117, 2016.

CHAPITRE I
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE
SUR LA SYNTHÈSE ET LES
PROPRIÉTÉS
STRUCTURELES DES
THIAZOLES

I.1–Introduction

L'étude des systèmes hétérocycliques a connu une progression considérable, dû à la mise en évidence de leur large spectre d'activité qu'ils présentent dans des domaines très variés: biochimie [1], médecine [2], enzymologie [3], industrie [4], agrochimie [5]. Les hétérocycles comptent parmi eux beaucoup de produits naturels tels que vitamines (B1, B6, Biotine...), hormones (cortisone), et toutes sortes d'alcaloïdes, ainsi que produits pharmaceutique et d'autres d'importance technique (inhibiteurs de corrosion) [6].

Les thiazoles font partie des dérivés hétérocycliques aromatiques les plus connus et les plus intéressants, aussi bien sur le plan de leur réactivité que celui de leurs innombrables applications dans les domaines les plus divers. Il s'agit de composés mono-hétérocycliques azotés à cinq chaînons, dont la stabilité et les innombrables vertus leur permettent d'occuper une place chaque jour plus importante en chimie organique. Le motif thiazole est présent à l'état naturel dans la Thiamine (une vitamine hydrosoluble de la famille des vitamines B1) et de pénicilline G.

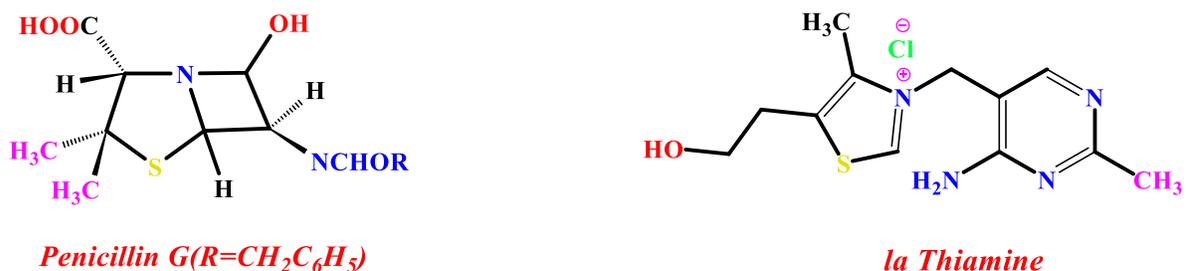
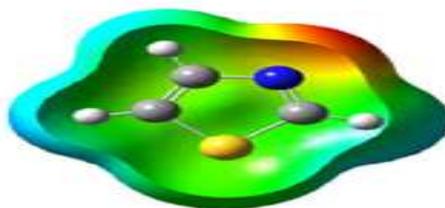


Figure I-1 : Structure chimique de thiamine et de pénicilline

La chimie du thiazole s'est développée régulièrement après les travaux pionniers de Hoffmann et Hantzsch. Bogert et ses collègues ont apporté une contribution importante à l'expansion de ce domaine.



I.2-Thiazoles

Le thiazole (1,3 thiazole) est un composé organique hétérocyclique aromatique à cinq chaînons de la formule chimique C_3H_3NS (Figure I-2). Le thiazole a été décrit pour la première fois par Hantzsch et Weber en 1887 [7]. Prop a confirmé sa structure en 1889. Le thiazole est présent à l'état naturel dans la vitamine essentielle B1 (Thiamine) et la pénicilline. La numérotation du thiazole commence à partir de l'atome de soufre. Les thiazoles peuvent exister dans l'un des deux isomères (même formule chimique mais connectivité atomique différente), Les deux formes étant simplement différentes les unes des autres par le placement des atomes de soufre et d'azote dans l'anneau. Les deux isomères sont appelés thiazole/1,3-thiazole ou isothiazole/1,2-thiazole... L'isomère 1,3 a tous le soufre et l'azote sont séparés par un atome de carbone, tandis que l'isomère 1,2, le soufre et l'azote sont directement liés.

De nombreux rapports ont paru dans la littérature qui met en évidence leurs utilisations chimiques et pharmacologiques. La densité p-électron calculée indique que C-5 position est le site principal pour la substitution électrophile, et la position C-2 est le site de substitution nucléophile. Il y a une plus grande délocalisation de Pi-électron dans les thiazoles par rapport aux autres familles hétérocycliques [8] Le caractère aromatique du cycle du thiazole est mise en évidence par le déplacement chimique des protons circulaires dans la spectroscopie de RMN de proton indiquant clairement un fort courant diamagnétique (Le déplacement chimique des hydrogènes du cycle est entre 7,27 et 8,77 ppm). La plupart des recherches ont maintenu leur intérêt pour les composés hétérocycliques contenant de l'azote et du soufre à travers des décennies de développement historique de chimie organique.[9]

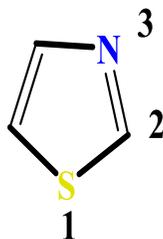


Figure I-2: Structure chimique de thiazole

Le thiazole est protoné sous les conditions acides [9] [10].

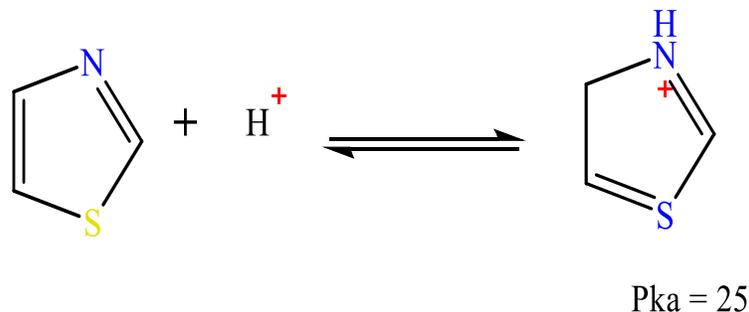


Figure I-3 Protonation de l'anneau de thiazole

Le thiazole et ses dérivés sont des composés très utiles dans divers domaines de la chimie, y compris la médecine et l'agriculture. En outre, les thiazoles sont des intermédiaires synthétiques et des sous-structures communes dans un certain nombre de composés biologiquement actifs tels que divers dérivés des pénicillines.

Les dérivés du thiazoliques montrés dans la **Figure I-5** possédée un caractère amphiphile en raison des parties l'hydrophobie (lipophilie) et hydrophiles (lipophobes). Cette propriété augmente sa capacité à se diffuser facialement dans la membrane cellulaire de bactéries pour l'activité inhibitrice [11].

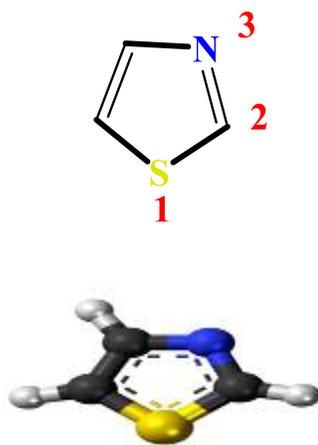


Figure I-4 Structure 3-D du thiazole (1,3-thiazole)

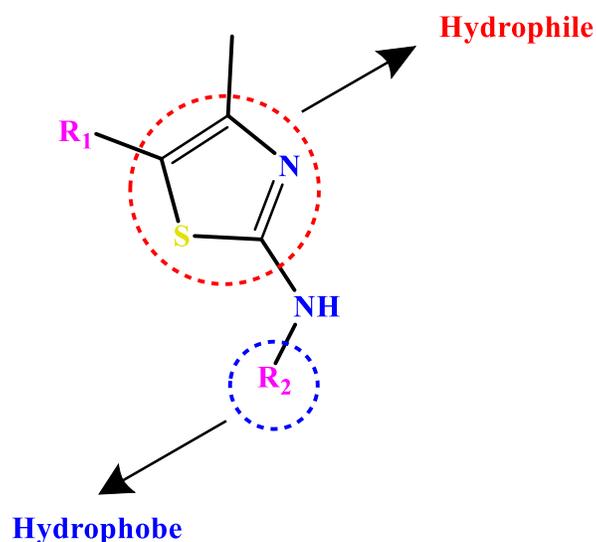


Figure I-5 Structure des dérivés du thiazole possédant un caractère amphiphile [11].

I.2.1-Propriétés

I.2.1.1-Propriétés physico-chimiques

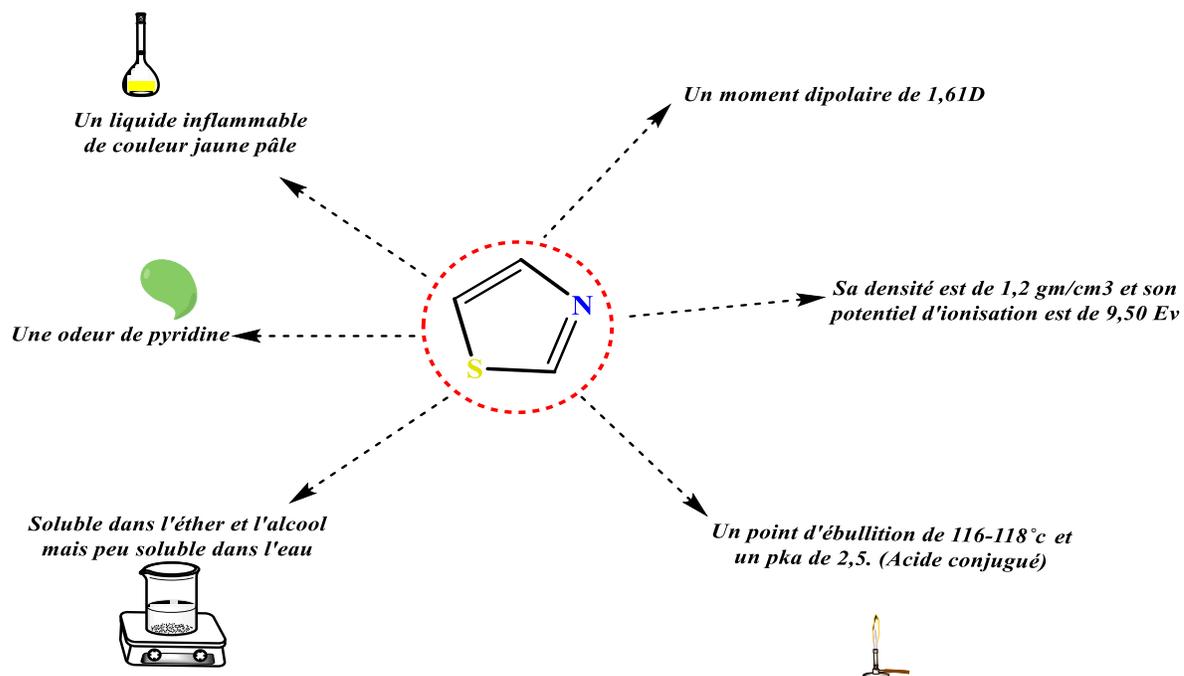


Figure I-6 Les Propriétés physico-chimiques du thiazole [12]

UV (éthanol), λ_{nm} (ϵ): 207.5 (3.41), 233.0 (3.57). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): C₂-H, 8.88; C₃-H, 7.41; C₄-H, 7.98. $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): C₂, 153.6; C₄, 143.3; C₅, 119.6.

I.3-Réactivité chimique

Sa réactivité chimique est très semblable à celle du thiophène et de la pyridine en raison de la présence de soufre de type thiophène à la position 1 et d'azote de type pyridine à la position 3 de thiazole. Le thiazole est plus basique que l'oxazole, mais moins basique que la pyridine. Il existe trois sites possibles, le soufre, l'azote et le C5, pour les réactions électrophiles. Cependant, site électroniquement pauvre C2 (attaques nucléophiles).

I.4-Résonance du thiazole

Le thiazole libre est un liquide inflammable jaune pâle, avec une odeur de pyridine et un point d'ébullition compris entre 116 et 118 °C. Il a un caractère aromatique, en raison de la délocalisation d'une seule paire d'électrons de l'atome de soufre, résultant en un système 6π -électron. De plus, sa forte aromaticité est mise en évidence par la résonance magnétique nucléaire des protons, les valeurs de déplacement chimique de chaque proton dans l'anneau de thiazole étant situées entre 7.27 et 8.77 ppm. Les structures de résonance du thiazole sont illustrées à la **Figure I-7** [13][14].

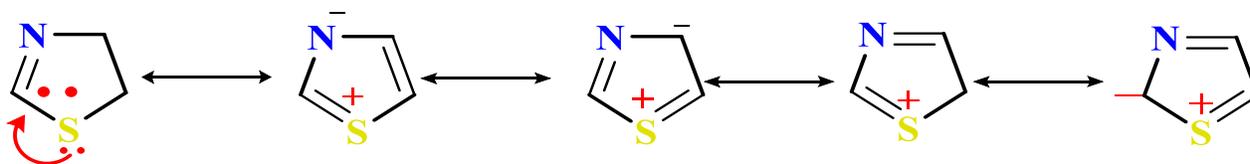


Figure I-7 Les structures de résonance du thiazole.

La densité π -électron calculée a révélé que la substitution électrophile a lieu préférentiellement à la position C-5, suivie de la position C4 (**Figure I-8**). La substitution nucléophile se produit en position C-2. [10]

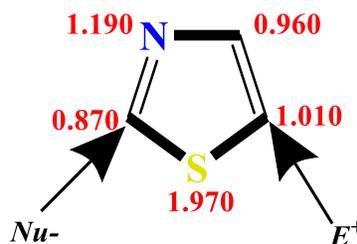


Figure I-8. La densité d'électrons π calculée du thiazole.

Le thiazole est un cycle aromatique basé sur la délocalisation d'une seule paire d'électrons de l'atome de soufre, comme le montre la **Figure I-7**. Les ordres de liaison ρ quantifiés par des méthodes orbitales moléculaires ont spécifié que la molécule de thiazole est aromatique avec une certaine nature diénique [15].

I.5-Préparation de dérivés thiazoliques

Dans l'évaluation de l'importance de noyau thiazolique et de leurs dérivés diversement substitués, des nombreuses stratégies de synthèse ont été établies par divers groupes de recherche et sont décrites dans la littérature. Nous citerons dans ce qui suit quelques références bibliographiques concernant les méthodes les plus importantes et surtout, celles qui ont trait directement à nos propres travaux tels que Hantzsch [7], Tchernic [15], Cook-Heilborn [13] et Gabriel [16].

I.5.1-Méthode de Hantzsch

La synthèse de hantzsch est la méthode la plus ancienne et la plus connue pour la synthèse d'un anneau de thiazole. Cette méthode inventée en 1887 par un chimiste allemand nommé Hantzsch. la méthode consiste en une réaction de cyclisation entre les composés alpha-halocarbonyliques et divers réactifs contenant le fragment N-C-S. Les thiourées, les thioamides, les thiosemicarbazides et les thiosemicarbazones sont des exemples. [17]

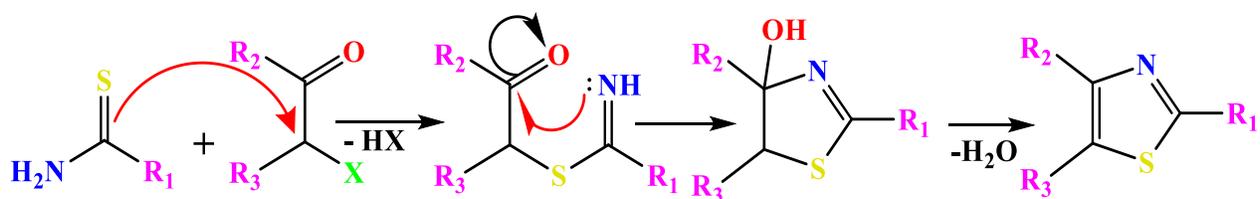


Schéma I.1 Mécanisme de réaction de la synthèse du thiazole par Méthode de Hantzsch

I.5.2-Méthode de Herz

La formation de thiolate de sodium par la conversion de 4-chloroaniline en sel de Herz en présence de chlorure de soufre suivie par l'élimination de ce sel c'est la réaction de Herz [18]

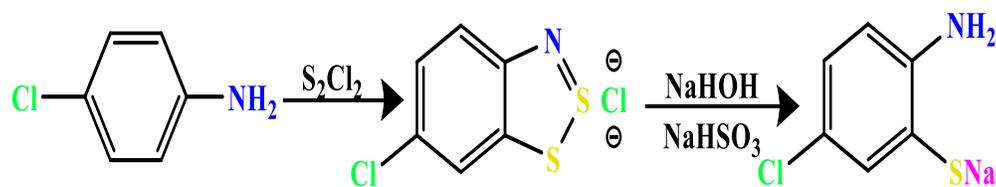


Schéma I.2 Méthode de Herz

I.5.3-Synthèse de Tcherniac

La réaction de cyclisation de α -thiocyanatocétone dans un acide aqueux (HCl) ou dans un alcali aqueux a donné le 2-hydroxy-4-aryl/alkylthiazole, pourtant que la cyclisation dans un HCl étheré sec a donné le 2-chloro-4-aryl/alkylthiazole. La réaction de cyclisation des α -thiocyanatocétones en utilisant la méthylamine comme base dans l'éther à 0°C a donné le 2-méthylamino-4-aryl/alkylthiazole. Par contre, la cyclisation en présence de thioacide a donné le 2-mercapto-4-arylthiazole [15].

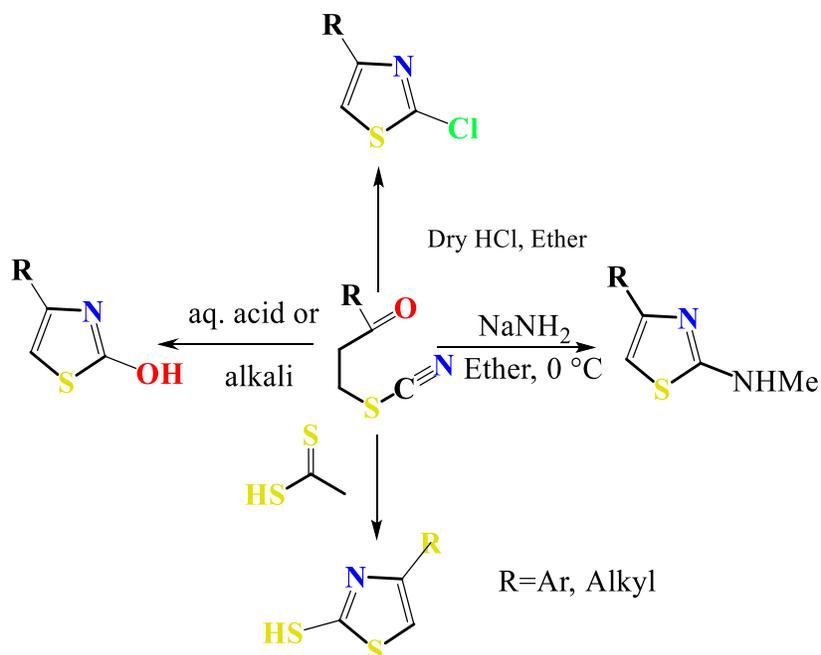


Schéma I-3 La synthèse du Tcherniac

I.5.4-Synthèse de Dubs

Cette méthode est basé sur la réaction entre les acides thiocarboxyliques et leurs dérivés avec les composées α -bromocétone en présence d'acétate d'ammonium dans l'acide acétique au reflux pour donner les dérivés du 1,3- thiazole [19]

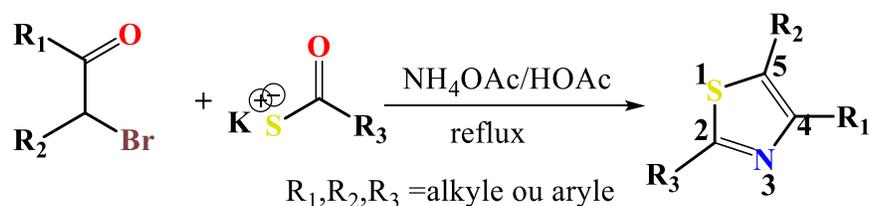


Schéma I-4 Méthode de Synthèse de Dubs

I.5.5-Méthode de Miollatti

Miollatti [20] a choisi une nouvelle voie de synthèse, ou il a été le premier à mettre en œuvre et développer la cyclisation de Hantzsch. Dans cette réaction, la thioamide est remplacée par le dithiocarbamate d'ammonium (DTC). L'addition nucléophile d'amines primaire au disulfure de carbone dans un milieu alcoolique donne le sel dithiocarbamate d'ammonium qui par addition d'une α -halogénocétone se cyclise, après élimination de HX et de H₂O en milieu acide il donne la thiazoline-2-thione

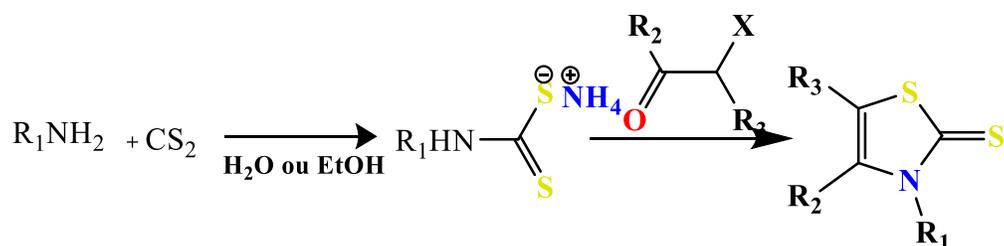


Schéma I-5 synthèse de Miollatti

I.5.6-Réactions avec les thioamides

La condensation des thioamides avec divers composés α -halocarbonyliques est couramment utilisée [21]. De nombreux thiazoles avec des substituants alkyles, aryles ou hétéroaryles aux positions 2, 4 ou 5 peuvent être obtenus par cette réaction qui repose sur l'attaque nucléophile de l'atome de sulfure de thioamide sur le carbone α de l' α -halocarbonyle, avec la formation d'un composé intermédiaire qui, par déshydratation subséquente, conduit au thiazole correspondant [8].

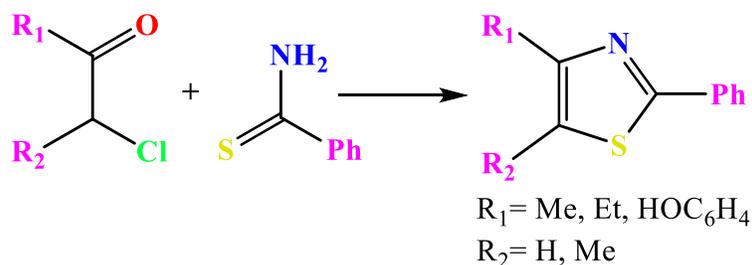


Schéma I.6 Réaction d'un thioamide avec des composés α -halocarbonyliques

I.5.7-Synthèse du bisthiazole

La cyclisation de deux moles de 2-bromo-1-phényléthane-1-un avec le benzène-1,4-bis(carbothioamide) donne lieu à 1,4-bis(4-phénylthiazole-2-yl)benzène 13 en excellent rendement (schéma I-7) [22].

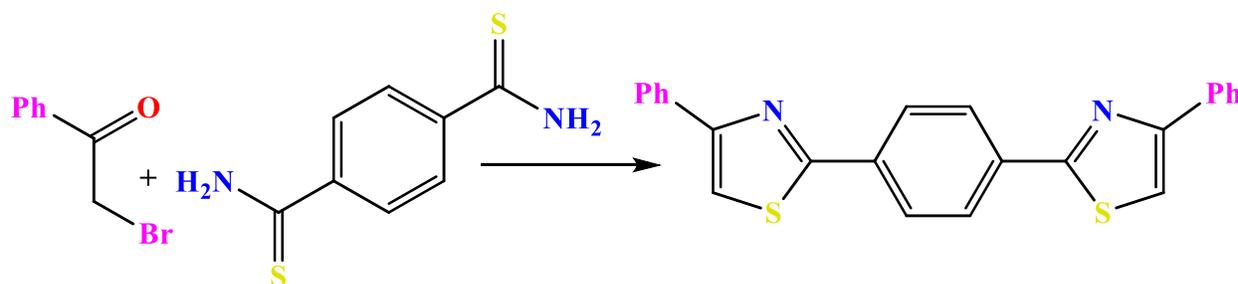


Schéma I-7 Synthèse du bisthiazole

I.5.8-Réactions avec les thiourées

Cette méthode a été proposée pour la première fois par Traumann [23] et Popp [24] elle est basée sur le remplacement d'un thioamide dans la synthèse de Hantzsch par des thiourées. Par réaction de thiourée avec des composés α -halocarbonyliques, on peut obtenir des 2-aminothiazoles monosubstitués ou disubstitués mais avec des faibles rendements (30 –70 %), tandis qu'on peut utiliser d'autres composés contenant des moitiés de thioamide, tels que thiosemicarbazides et thiosemicarbazones, 2-hydrazinothiazole et thiazole-Les dérivés 2-yl-hydrazone peuvent être synthétisés en bons rendements. Les réactions de condensation se produisent par l'intermédiaire d'imino-thioéther et d'hydroxythiazoline, qui sont parfois stables et isolables. Le composant α -halocarbonyle peut être représenté par des α -halocétone et des α -haloesters [25] [26].

a) Synthèse à partir des thiourées

La condensation des quantités équimolaires de thiourea avec alpha—halocétone ou alpha—haloaldéhydes conduits a des 2—aminothiazoles [27] avec un bon rendement (**Schéma I-8**) sans sous—produits.

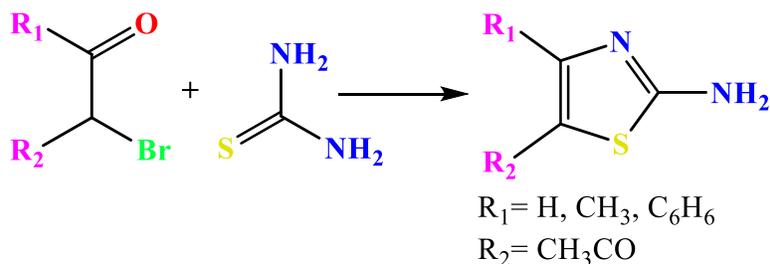


Schéma I-8 Synthèse des 2—aminothiazoles

b) Synthèse à partir des thiourées N—substituées

La cyclisation des thiourées N—substituées avec des composés halocarbonyliques donne des aminothiazoles 2—monosubstitués [27] (**Schéma I-9**)

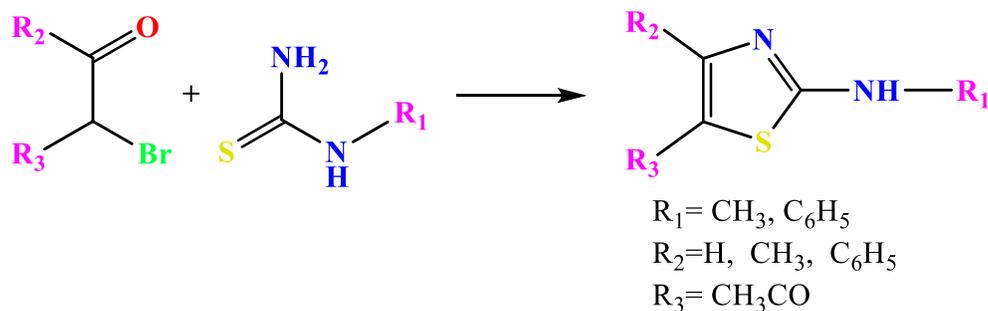


Schéma I-9 Synthèse des aminothiazoles monosubstitués

c) Synthèse à partir des thiourées N,N— disubstitués

La réaction de thioureas N,N— disubstitués avec alpha—halocarbonyl produit 2—disubstituted aminothiazoles avec des rendements moyenne [28]. Cette technique, originaire de Marchesini, en 1893 implique la condensation d'un composé α halocarbonyle avec du thiocarbamate d'ammonium pour donner des dérivés 2—hydroxythiazole.

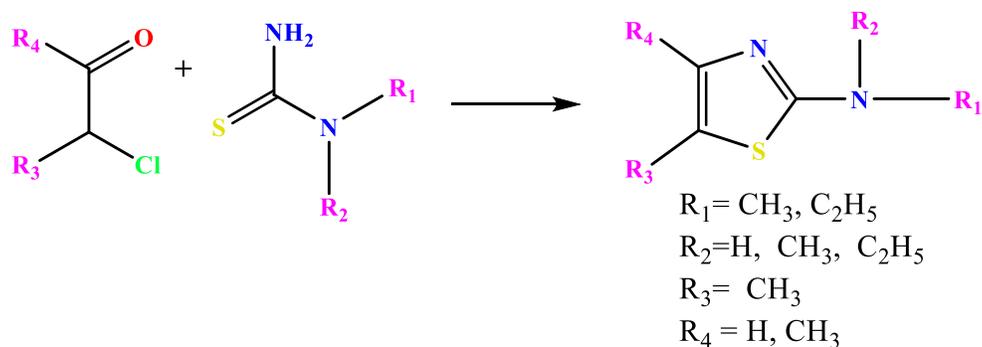


Schéma I-10 synthèse d'aminothiazoles 2-disubstitués

I.5.9-Méthode de Robinson-Gabriel

En 1910, une autre méthode d'obtention des thiazoles a été décrite par Gabriel [29]. Cette dernière se concentre sur la fermeture de l'anneau de thiazole en réagissant acylamino-cétone avec pentasulfure de phosphore à 170 °C pour la synthèse de 5-alkyl-thiazoles [13].

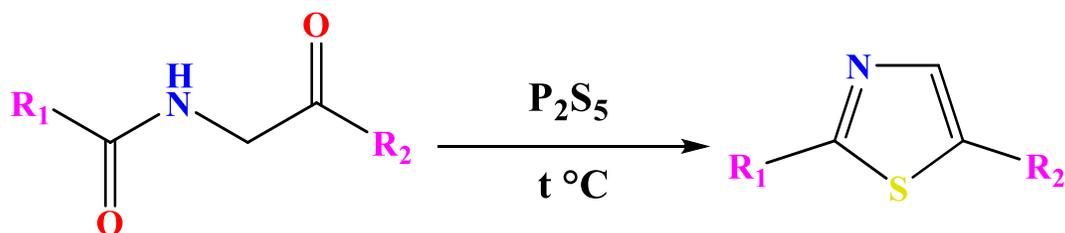


Schéma I-11 Méthode de Robinson-Gabriel

Cette étude a été promue par Kotadiya [30] La cyclisation a été effectuée par chauffage de N-(2-oxopropyl) acétamide avec du pentasulfure de phosphore pour produire du 2,5-diméthylazole comme indiqué dans Schéma I-12.

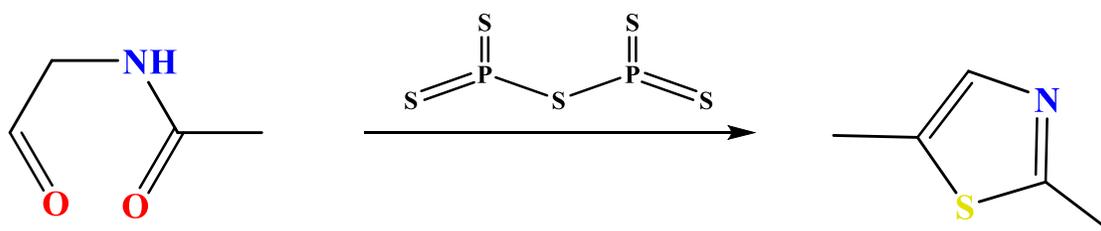


Schéma I-12 Synthèse du thiazole par réaction de Gabriel

I.5.10-Méthode de Cook–Heilbron (Alan Cook-Heilbron–1947)

La synthèse Cook–Heilbron [31] conduit à des dérivés 5–aminothiazoles 2,4–disubstitués par la réaction d’une α –aminonitrile et de dithioacides ou d’esters de dithioacides, de disulfure de carbone, d’oxysulfure de carbone ou d’isothiocyanates dans des conditions de réaction légère (**schéma I-13**). Lorsque le disulfure de carbone est utilisé dans la réaction, des composés 5–amino–2–mercaptothiazole sont formés (**schéma I-14**) [13][25][26].

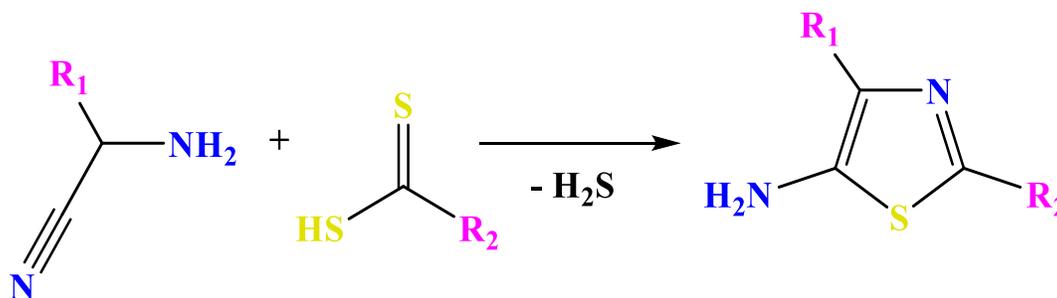


Schéma I-13 Synthèse de 5–aminothiazoles (cook–Heilbron)

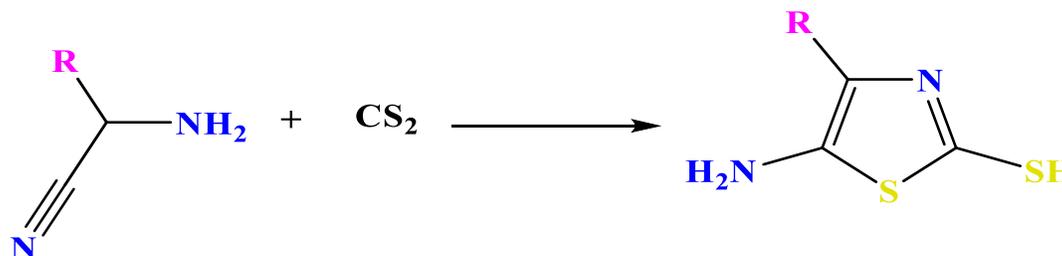


Schéma I-14 Synthèse de 5–amino–2–mercaptothiazoles (cook–Heilbron)

I.5.11- partir des nitriles et α –mercaptoketones

En outre, les composés α –halocarbonyle et les α mercaptoketones réagissent avec les nitriles et l’aldéhyde oximes en présence d’un acide comme réaction catalysée pour la synthèse des thiazoles.

a) Dérivés diaminothiazoliques A partir des α –halonitriles et thiourées

Le α –halonitrile peut remplacer les composés α –halogénocarbonyle dans la synthèse de Hantzsch [32][33][34], ainsi, la réaction de thiourée avec un α –halonitrile dans l’alcool de reflux fournit 2,4–diaminothiazoles

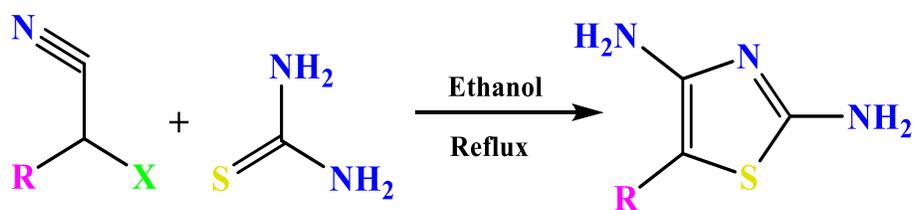


Schéma I-15 Synthèse des dérivés diaminothiazoliques à partir des α -halonitriles et thiourées

b) Thiazoles trisubstitués à partir de α -mercaptoketones et nitriles

Miyatake et Yashikawa ont synthétisé de nombreux thiazoles 2,4,5-trisubstitués et ont donné un faible rendement (16 à 40 %) par l'interaction des α -mercaptoketones sur les nitriles. Asinger et Thiel [35] ont utilisé un aldéhyde et de l'ammoniac comme solution de rechange au nitrile

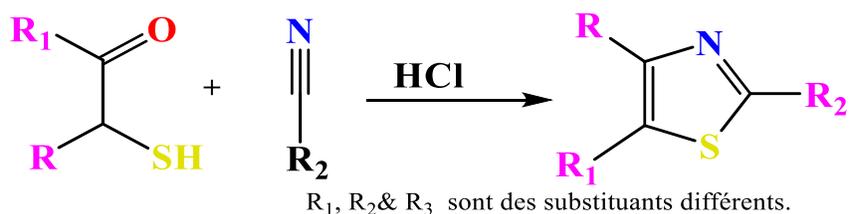


Schéma I-16 Synthèse de thiazoles à partir de α -mercaptoketones et nitriles

I.5.12- partir de dérivés isocyanurés et de dithioates carboxyméthyliques

Dans des travaux récents, Lingaraju et son équipe [36] ont décrit une voie efficace pour obtenir une série de dérivés du thiazole 4,5-disubstitué à partir d'isocyanures de méthylène actifs et de carbodithioates de méthyle (schéma I-17). La réaction s'est produite en présence d'hydruide de sodium comme une base forte et de diméthylformamide (DMF) comme solvant. Le temps de réaction court (10–30 min) et l'obtention de produits finis suffisamment purs et de bons rendements sont les principaux avantages de cette méthode.

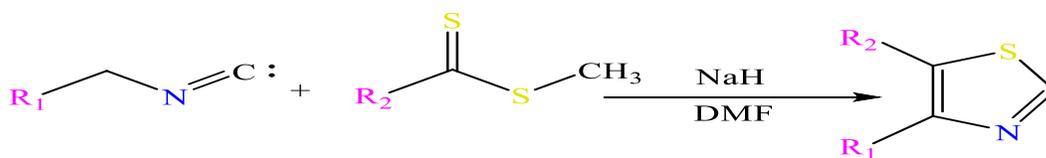


Schéma I-17 Synthèse de thiazoles à partir de dérivés isocyanurés et de dithioates carboxyméthyliques

Cette procédure a permis d'obtenir 2-thiazoles non substitués, qui ne peuvent pas être facilement synthétisés par d'autres approches comme Hantzsch ou Cook-Heilbron.

I.5.13-Synthèse de 2,4-disubstitué-5-acétoxythiazoles

Parmi les dérivés viables existants du benzoate de méthyle et avec la glycine de phényle racémique, une plage de 2,4-disubstitués-5-acétoxythiazoles a été obtenue en rendements dignes à raisonnables, épuisant le schéma suivant [37]. En raison de l'excellente stabilité thermique du noyau de thiazole, les polymères intégrant le protocole d'anneau de thiazole ont également été préparés

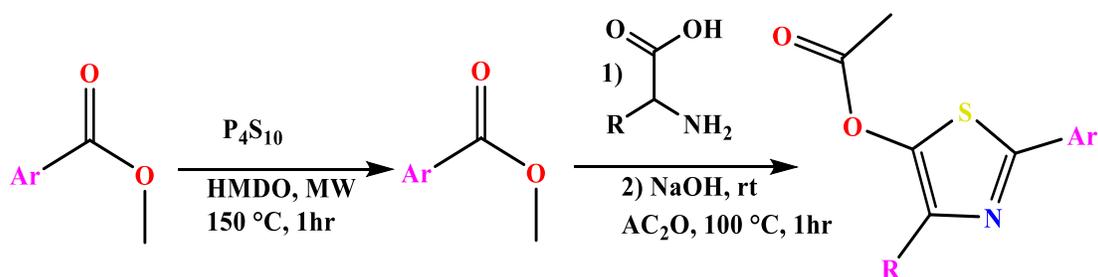


Schéma I-18 Synthèse de 2,4-disubstitué-5-acétoxythiazoles

I.5.14- A partir de bromure de vinyle

Les thiazoles contenant une variabilité de substituants tels que les groupes aliphatiques, aromatiques, hétérocycliques ou alkényles peuvent être synthétisés par une réaction de substitution nucléophile intramoléculaire de N-(2-bromoprop-2-ényl) thioamides [38]. Cette technique de substitution vinylique offrirait une méthode synthétique exclusive pour une gamme d'hétérocycles.

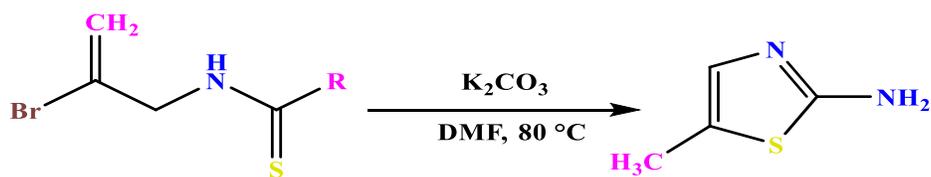


Schéma I-19 Synthèse de thiazoles à partir de bromure de vinyle

I.5.15- Synthèse avec des méthodes écologiques

a) Synthèse du 2-aminothiazole en milieu aqueux (one pot)

L'eau apparaît comme le solvant le plus vert qu'il soit. Bien qu'utilisée comme solvant depuis les débuts de la synthèse organique, l'émergence du concept de chimie verte a généré un regain d'intérêt pour l'eau en tant que solvant. Madhav et coll. [39] ont rapporté une synthèse rapide et simple en milieux aqueux des dérivés de thiazole substitués par réaction direct « one pot » de phénylacétylène avec le N-bromosuccinimide et la thiourée (**Schéma I-20**).

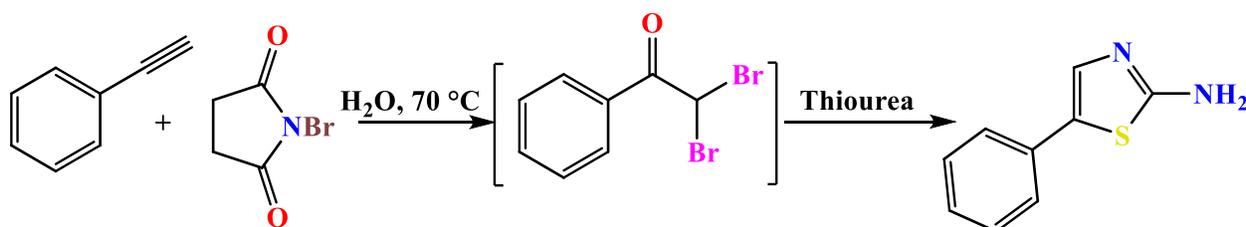


Schéma I-20 Synthèse du 2-aminothiazole en milieu aqueux

b) Synthèse de thiazole Hantzsch sous irradiation par micro-ondes:

Dans des travaux récents, deau et al [40] ont rapporté une synthèse rapide et simple de nouveaux N-(4-phénylthiazol-2-yl)-carboximidamides **3** (**Schéma I-21**). Les intermédiaires 4-phénylthiazole-2-amines ont été préparés sous irradiation par micro-ondes d'un mélange de thiourée et d' α -bromoacétophénone substitué, dans de l'éthanol pendant 15 min. et les produits finaux sont obtenus avec des excellents rendements.

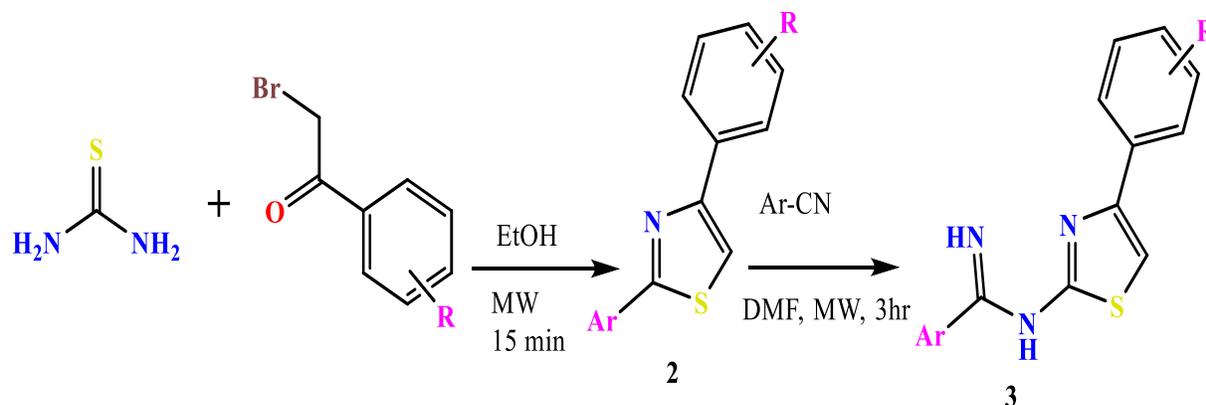


Schéma I-21 Synthèse de thiazole Hantzsch assistée par micro-ondes

c) Utilisation de l'acide tungstosilicique sur support de silice

Dans une étude récente, la synthèse de nouveaux dérivés substitués du thiazole de Hantzsch par une procédure efficace et écologique multi composants à un seul pot a été développée. La 3-(bromoacétyl)-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one a été mise en réaction avec de la thiourée et des benzaldéhydes substitués en présence d'acide tungstosilicique supporté par de la silice comme catalyseur, sous chauffage conventionnel ou sous irradiation ultrasonique [41][42].

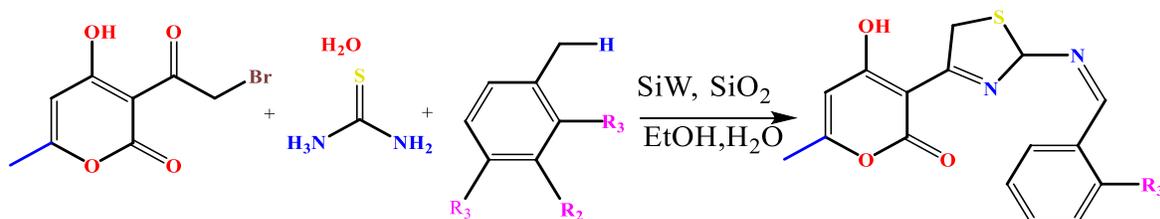


Schéma I-22 Synthèse de dérivés thiazolique à l'aide de silice

I.5.16- La synthèse par l'action d'agents oxydants et de thiourée

Le traitement des mélanges d'acétophénone et de thiourée avec différents agents oxydants comme le soufre, le chlorure de thionyle, l'acide chlorosulfonique, le chlorure de sulfuryle, le monochlorure de soufre, le trioxyde de soufre, l'acide nitrique et l'acide sulfurique Dans chaque cas, une grande quantité de 2-amino-4-phénylthiazole a été obtenue [43].

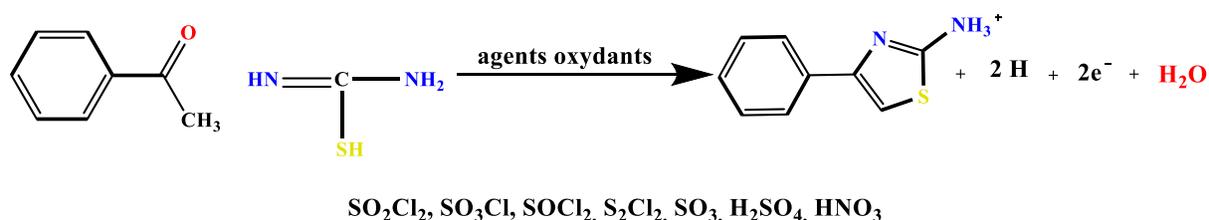


Schéma I-23 La synthèse des dérivés thiazolique par l'action d'agents oxydants et de thiourée

I.5.17-Synthèse de thiazoles à partir d'oximes, d'anhydrides et de KSC :

Un protocole amélioré a été rapporté par Tang [24] et son équipe ont décrit une voie efficace pour obtenir les thiazoles substitués par une réaction de cyclisation catalysée par le cuivre à partir d'oximes, d'anhydrides et de thiocyanate de potassium. Pour optimiser les conditions de réaction, ils ont examiné divers solvants, comme le toluène, l'acétonitrile, le 1,2-dichloroéthane, et le 1,4-dioxane, différents sels de cuivre tels que (CuI, Cu(OAc)₂, CuBr₂, CuCl,

CuBr, et Cu(OTf)₂) et leur remplacement par d'autres sels métalliques tels que (Fe(OAc)₂, FeBr₂, FeBr₃, FeCl₃, PdCl₂ et AgCl), et différentes sources de soufre telles que KSCN, NaSCN, Na₂S, S et NH₄SCN [44].

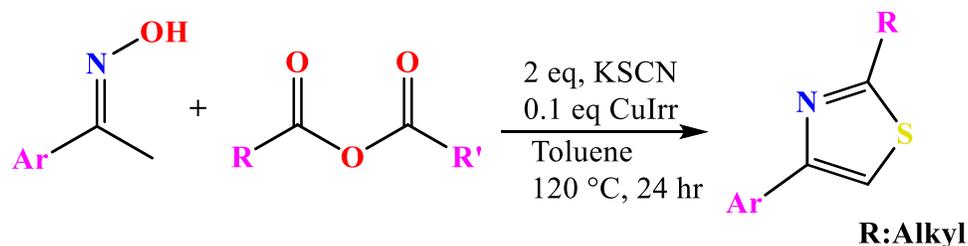


Schéma I-24 Synthèse de thiazoles à partir d'oximes, d'anhydrides et de KSCN

I.5.18-Synthèse de thiazoles à partir des aldéhydes, d'amines et d'éléments sulfurés :

Dans des travaux récents, Wang et al. [45] ont préparé Une nouvelle série de de dérivés du thiazole à partir d'aldéhydes, d'amines et d'éléments sulfurés par une réaction d'oxydation catalysée par des sels de cuivre en présence d'oxygène moléculaire (**schéma I-25**). Les principaux avantages de cette méthode sont la grande disponibilité des matières premières, le catalyseur à faible coût, et l'utilisation d'un oxydant vert.

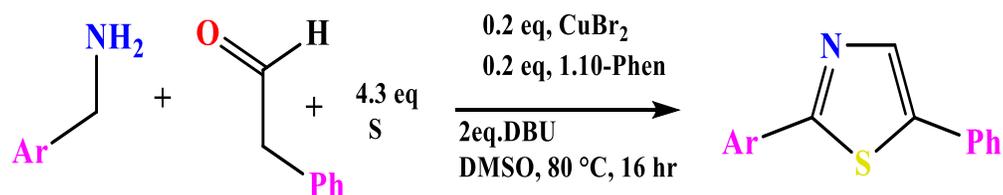


Schéma I-25 Synthèse de thiazoles à partir des aldéhydes, d'amines et d'éléments sulfurés

I.5.19-Réactions électrophiles au carbone

La nitration de 2-aminothiazole se fait par mélanger l'acide nitrique concentré avec Acide sulfurique pour former le 2-amino 5-nitro thiazole. La substitution électrophile se déroule au niveau de la position 5 ou à la position 4 si le 5 est occupée.

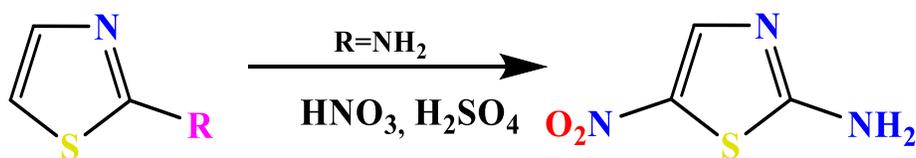


Schéma I-26 la synthèse nitration de 2-aminothiazole par Réaction électrophiles au carbone

I.5.20-Réactions électrophiles à l'azote

L'azote est hybridé sp² et le pair d'électrons localisée sur l'azote est moins réactive en raison d'un caractère aromatique et d'une basicité réduite. Il est protoné et alkylé/acylé au chlorhydrate azoté et au sel de thiazolium quaternaire

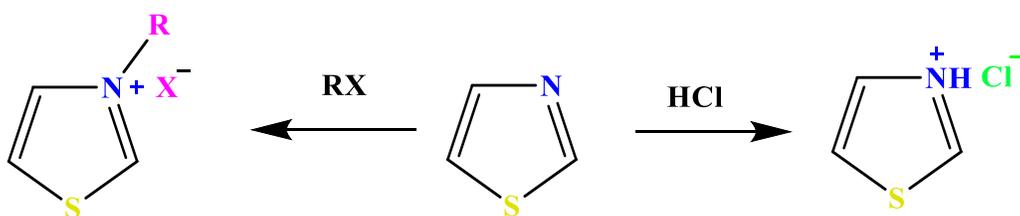


Schéma I-27 Réaction électrophiles à l'azote

I.5.21-Réaction de substitution nucléophile

Comme mentionné précédemment dans ce chapitre, la partie de « Réactivité chimique du thiazole », le centre électroniquement pauvre en carbone alors c'est le site privilégié pour la substitution nucléophile.

a) Réaction de réduction

La réduction des thiazoles est une méthode très utile pour la préparation des aldéhydes en trois étapes. La première étape est la préparation du sel de N-méthylthiazolium et la deuxième étape est la réduction du cation de thiazolium avec NaBH₄. Enfin, la formation d'aldéhyde.

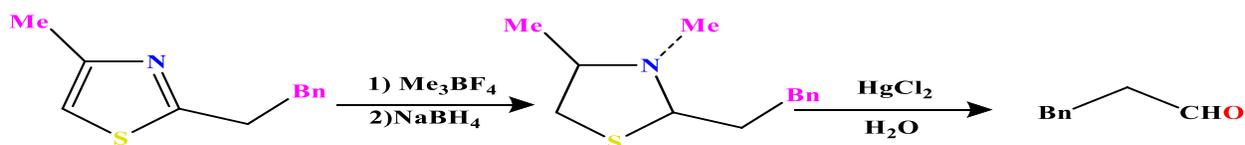


Schéma I-28 Réaction de Réduction

b) Réaction d'oxydation

Les thiazoles sont résistants aux agents oxydants, mais ils s'oxydent avec les peracides comme l'acide perbenzoïque ou l'acétone peroxyde au thiazole-N-oxyle ou du peroxyde d'hydrogène

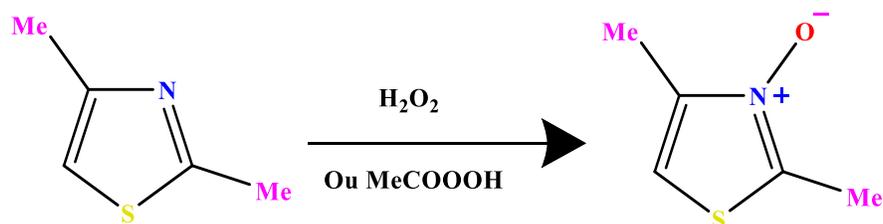


Schéma I-29 Réaction d'oxydation

c) Réaction de dimérisation

Le 2,2'-bis (4-bromothiazole) a également été préparé par échange lithium-brome suivi d'un couplage oxydatif avec le chlorure de Cu(II)

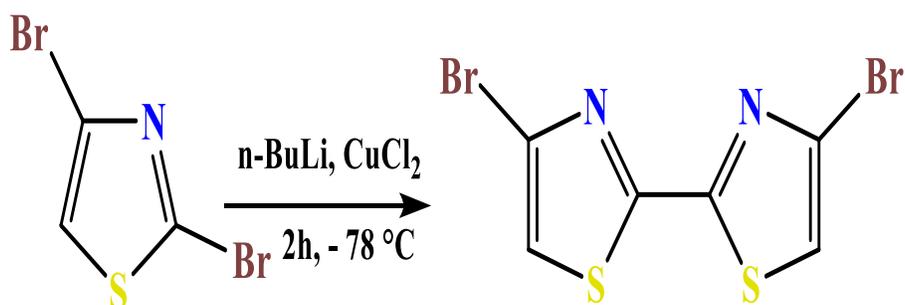


Schéma I-30 la synthèse de 2,2'-bis (4-bromothiazole) par la réaction de dimérisation

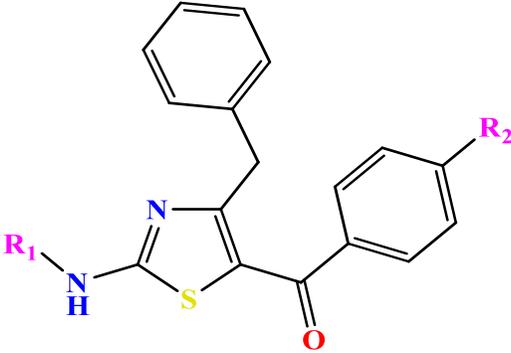
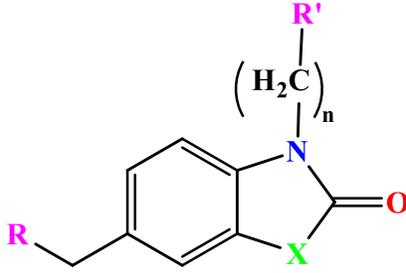
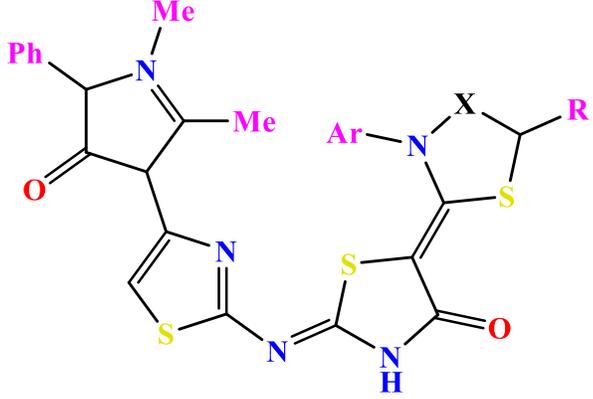
I.6-Domains d'application

I.6.1-Activité biologique

Le noyau thiazole et ses dérivés sont parmi les classes les plus actives de composés connus pour leur large spectre d'activité dans des domaines très variés. On se limitera ici à donner quelques exemples illustrés dans le **tableau I.1**.

Tableau I.1 Quelques dérivés du thiazole et leurs activités biologiques

Structure	Activité biologique
<p>The structure shows a thiazole ring (5-membered ring with one sulfur and one nitrogen) fused to a pyridine ring (6-membered aromatic ring with one nitrogen). A carbonyl group (C=O) is attached to the thiazole ring, and an 'R' group is attached to the pyridine ring.</p>	Antimicrobien[46]
<p>The structure features a thiazole ring fused to a benzene ring. A nitro group (O₂N) is attached to the benzene ring. The thiazole ring is connected via a diazo group (-N=N-) to another benzene ring. This second benzene ring has substituents R₁, R₂, and an N(R₃)(R₄) group.</p>	Antioxydante [47]
<p>The structure shows a thiazole ring with a chlorine atom (Cl) at the 4-position. It is connected at the 5-position to a benzene ring. The benzene ring has a methoxy group (H₃C-O) at the 3-position and an amide group (-C(=O)-NH₂) at the 4-position.</p>	Antifongique[48]
<p>The structure consists of a thiazole ring with a methyl group at the 4-position and a benzene ring at the 5-position. The benzene ring has an 'R' substituent. The thiazole ring is connected via a methylene group (-CH₂-) to a secondary amine (-NH-), which is further connected to a pyrimidine ring. The pyrimidine ring has an isopropylamino group (-NH-CH₂-CH(CH₃)₂) at the 2-position.</p>	Anti-tumorale [49]
<p>The structure shows a thiazole ring with chlorine atoms (Cl) at the 4 and 5 positions. It is connected at the 2-position to a carbon atom (C) which is double-bonded to a carbonyl group (C=O) and single-bonded to a nitrogen atom (N). The nitrogen atom is part of a five-membered ring containing another carbonyl group (C=O) and a benzene ring with two 'Y' substituents. A CH₂ group is also attached to the nitrogen atom.</p>	Antidiabétique [50]

	<p>Anti-inflammatoire [51]</p>
	<p>Anticonvulsivant [52]</p>
	<p>Antiviral [53]</p>

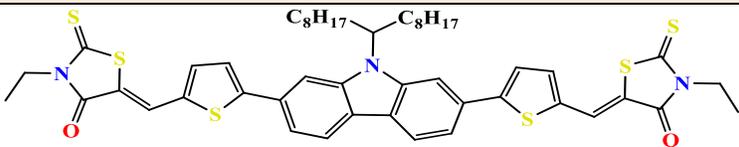
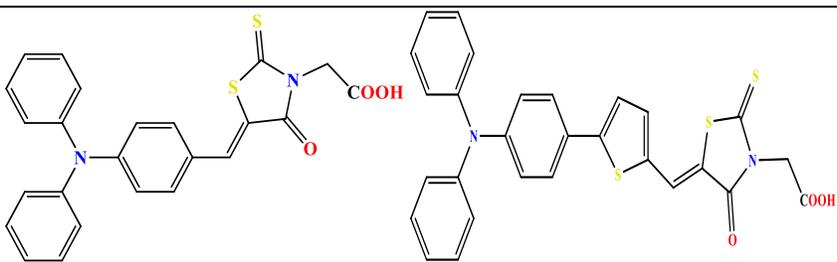
I.6.2-Activité photovoltaïque

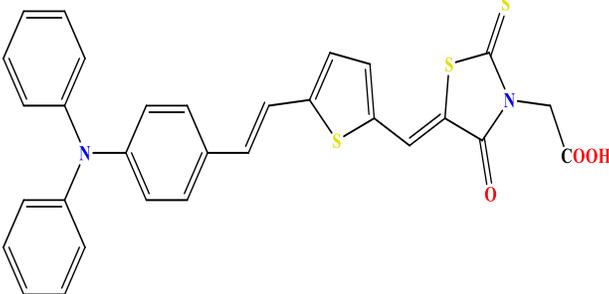
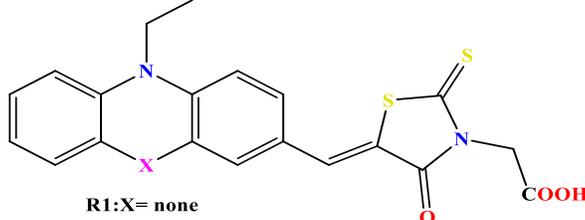
Les petites molécules de transfert de charge «molécules push-pull» dont le noyau porte une unité donneur D et accepteur d'électrons A en alternance sont hautement polarisables et possèdent des hyperpolarisabilités très élevées, c'est pour cette raison qu'elles ont été explorées en profondeur dans l'optique non linéaire (ONL) et l'optoélectronique. En règle générale, les processus de transfert de charge intramoléculaire (TIC) existant dans les molécules de transfert de charge se produisent par l'interaction D-A, qui incite la formation d'une nouvelle orbitale moléculaire composée de très petite énergie. Sous excitation, les électrons présents dans ces

orbitales de MO s'excitent et émettent la longueur d'onde particulière de la lumière visible, ainsi elle devrait être colorée et indiquée comme transfert de charge.

Les dérivés thiazoliques pourraient être considérés comme un des meilleures alternatives en raison de leur stabilité thermique et chimique élevée, de leur polarisabilité et de l'écart de bande HOMO-LUMO, haute non-linéarité optique, etc. les molécules aromatiques hétérocycliques de ONL comme les rhodanines présentent de nombreux avantages tels que : excellente qualité de traitement et tunability, temps de réponse ultrarapide, faibles constantes diélectriques, forte polarisabilité des π -molécules conjuguées avec des réponses ONL louables, viabilité synthétique et fonctionnalisation permettant de peaufiner leurs caractéristiques ONL. On se limitera ici à donner quelques exemples illustrés dans le **Tableau I.2**.

Tableau I.2. Quelques dérivés du thiazole et leur activité photovoltaïque.

Structure	Activité
	Accepteurs dans les cellules photovoltaïques organiques (OPVs) [54]
	
	Colorants pour cellules solaires sensibilisées aux colorants [55]

	
 <p>R1:X= none R2:X= CH₂CH₂ R3:X=S</p>	<p>Accepteur/ancrage d'électrons [56]</p>

I.7-Synthèse de thiazolidinone

Le 2-thioxo-1,3-thiazolidine-4-ones (2-thioxo-4-thiazolidinones/2-thio-2,4- thiazolidinediones) communément appelé rhodanine au début "Rhodaninsauere". Un des sous-types de 4-thiazolidinones dérivés de la thiazolidine est un composé hétérocyclique à cinq chaînons, il est structurellement appartient à la thiazolidine-2,4-dione et à la 2-iminothiazolidine-4-one qui contiennent un groupe oxo ou imino, respectivement, à la place du groupe thioxo en position 2. il est également apparentée à la 4-thioxothiazolidine-2-one, qui porte des groupes oxo et thioxo à des positions opposées à celles de la rhodanine [57]. Ces analogues (**Schéma I-31**) diffèrent dans leurs activités biologiques. La structure rhodanienne n'est pas répandue dans la nature. Au cours des 15 dernières années, les dérivés rhodaniens ont gagné beaucoup d'attention en raison de leurs activités biologiques exceptionnelles et ont subi un développement rapide comme antidiabétique [58] [59], antifongique [60], antipaludique [61], antiprolifératif [62], antihépatite C (VHC) [63], anticancéreux [64], antimicrobien [64], anti-apoptotique [65] et antibactérien [66]

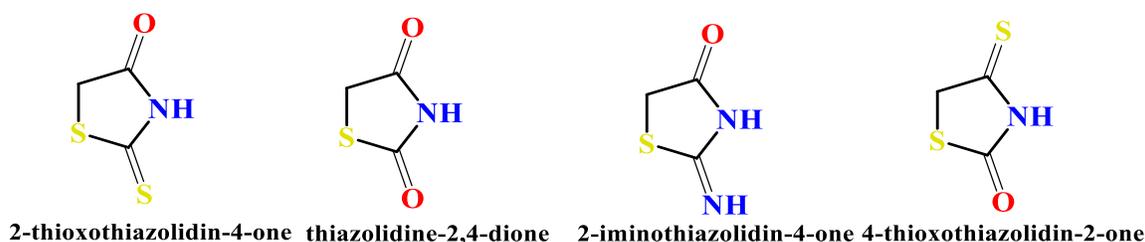


Schéma I-31 Structures chimiques de la rhodanine et de ses analogues

I.8-Les 2-thioxo-4-thiazolidinone

Plusieurs méthodes de synthèse des 4-thiazolidinones sont largement rapportées dans la littérature. Les principales voies synthétiques pour 1,3-thiazolidine-4-ones impliquent trois composants qui est une amine, un composé carbonyle et un acide mercapto. La synthèse classique peut être une condensation d'un seul pot à trois composants ou un processus en deux étapes (schéma I-32). Les réactions commencent par la formation d'un imine (l'azote de l'amine attaque le carbonyle de l'aldéhyde cétone), qui subit une attaque par nucléophile sulfurique généré, suivie par la cyclisation intramoléculaire et l'élimination de l'eau [67] [68].

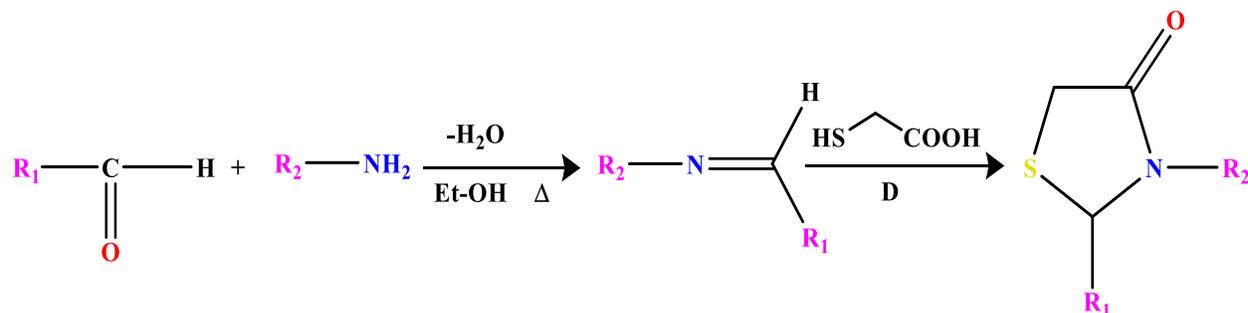


Schéma I-32 Voie synthétique courante pour la synthèse des dérivés de la 4-thiazolidinone.

a) La méthode de dithiocarbamate

La méthode consiste en cyclocondensation du chlorure de chloroacétyl avec dithiocarbamate obtenu à partir de disulfure de carbone et d'une amine primaire. Avec ester α haloalcanoïque (chloromalonate de diéthyl), ce qui aboutit à la formation de la 5 carbéthoxyrhodanine [69]

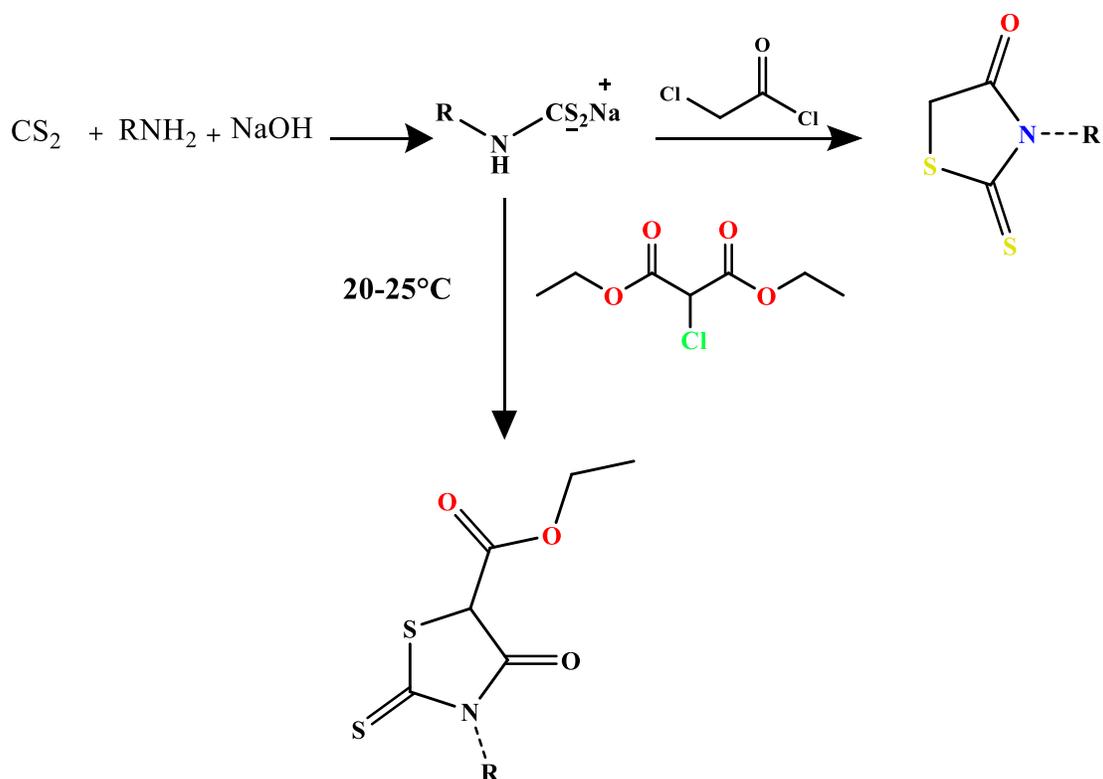


Schéma I-33 La synthèse par la méthode de dithiocarbamate

b) Synthèse par cyclocondensation

Une autre méthode a été décrite par Brown et Singh pour la synthèse des rhodanines à partir de sel de dithiocarbamates pré-préparé à partir de disulfure de carbone et une amine primaire [70].

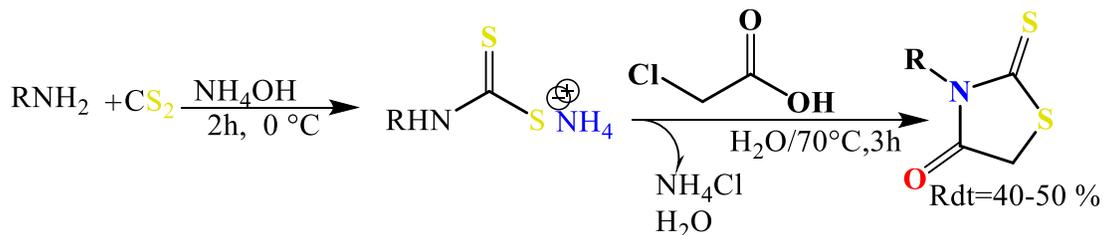


Schéma I-34 La synthèse par cyclocondensation

c) La Méthode de Holmberg

La méthode consiste à faire réagir l'acide trithiocarbonyl diglycolique et de 1,1'-carbonyldiimidazole dans le THF, ce qui aboutit à la formation des rhodanines N substituées après l'ajout d'une amine [71] avec un rendement variable.

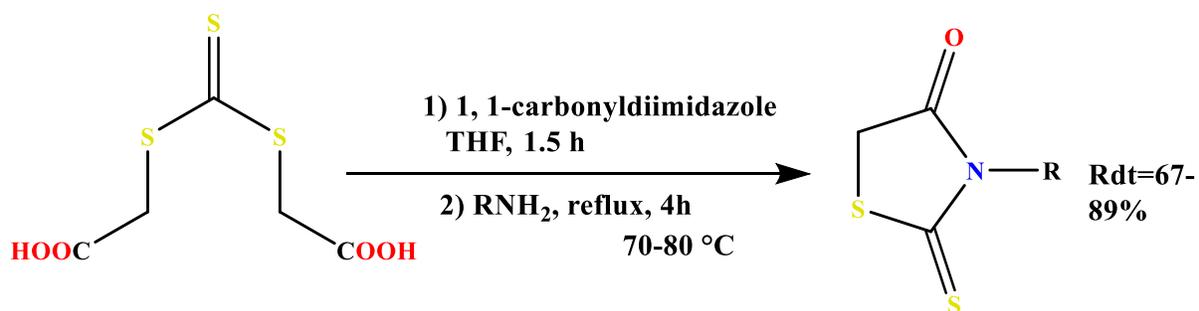


Schéma I-35 Méthode de Holmberg

d) Synthèse à partir du thiocyanate

Une autre méthode a été décrite par Pirki et Podstat [72] pour la synthèse des 3-allylthio-4-thiazolidinone par la réaction de l'acide thioglycolique avec le bromure d'allyle en présence du thiocyanate de potassium

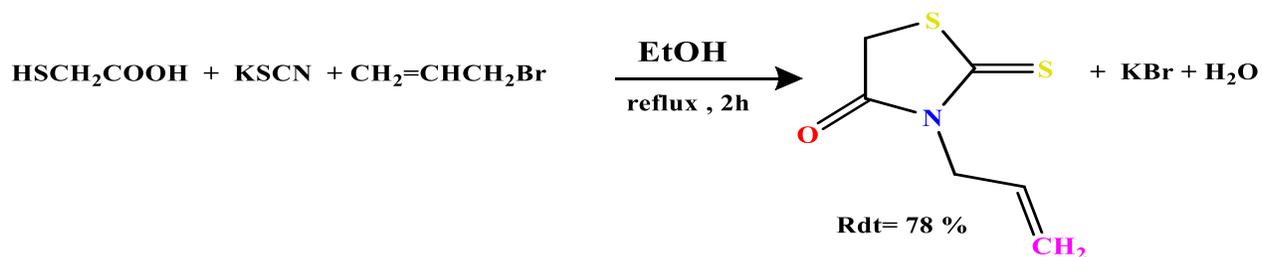


Schéma I-36 Synthèse à partir du thiocyanate

I.9-Synthèse de l'iminothiazolidine-4-one

a) Synthèse à partir de thio-urées « one pot »

La réalisation des réactions organiques en absence des solvants est un des objectifs les plus importants dans la synthèse propre. Kasmi-Mir et al. [73] ont rapporté une synthèse rapide et simple sans solvant de 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinone par condensation des thiourées avec l'acide chloroacétique et les aldéhydes aromatiques sous irradiation par micro-ondes.

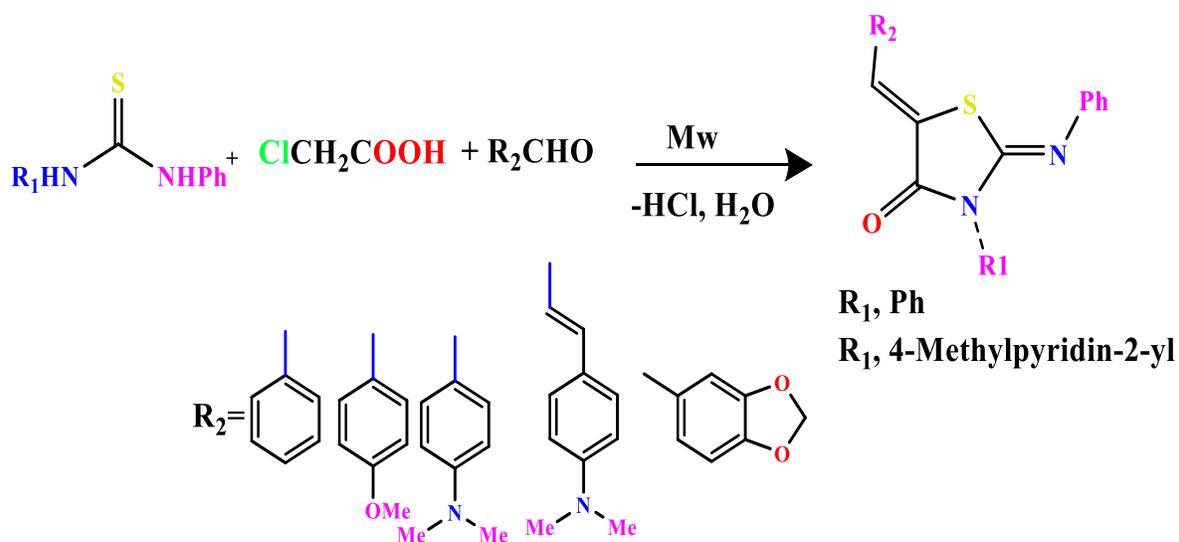


Schéma I-37 Synthèse à partir de thio-urées « one pot »

b) Synthèse assistée par micro-ondes

Bolognese et son équipe [74] ont préparé une gamme de dérivés de 1,3-thiazolidine-4-one par la réaction assistée par micro-ondes entre les anilines benzylidène et l'acide mercaptoacétique dans le benzène à 30°C pendant 10 min. Après purification par chromatographie, le 1,3-thiazolidine-4-one sont isolés dans un rendement de 65 à 90% (Schéma I-38).

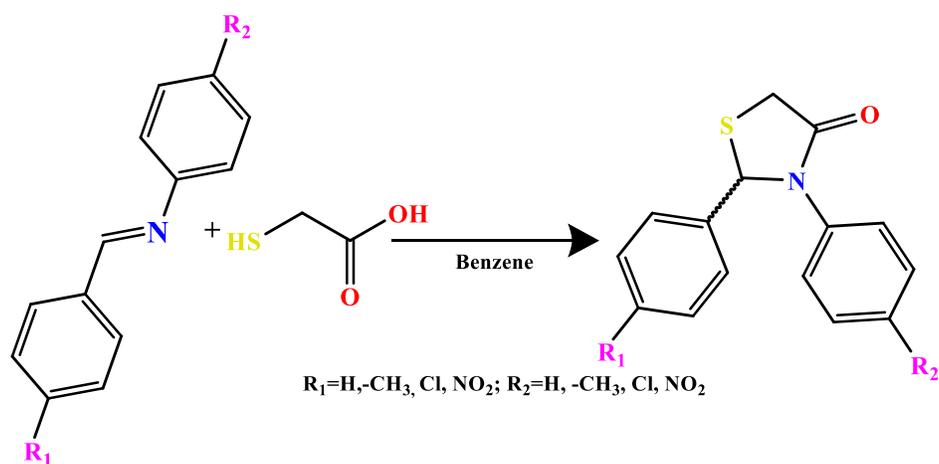


Schéma I-38 Synthèse assistée par micro-ondes

c) Synthèse à partir d'aldéhyde aromatique

Jérôme Blanchet and Jieping Zhu ont rapporté une synthèse efficace à partir d'aldéhyde, de chloroforme et de thiourée en une seule étape en présence des différentes bases fortes comme le NaH ou le tBuOK dans des conditions douces (Schéma I-39) [75].

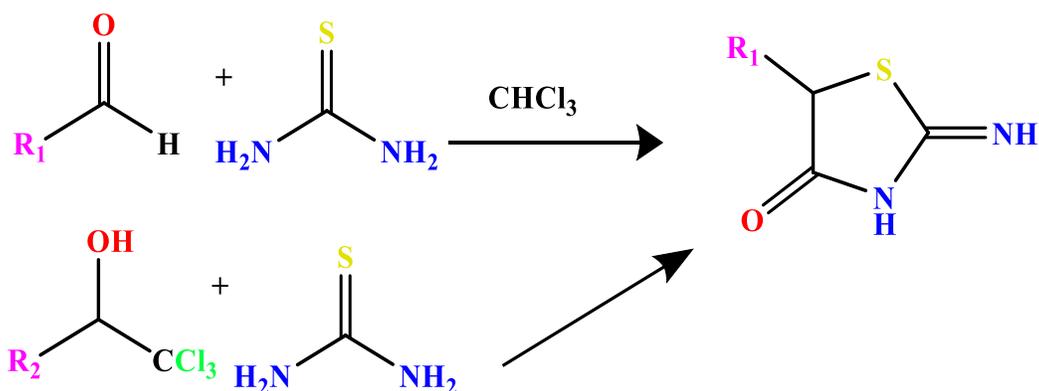


Schéma I-39 Synthèse à partir d'aldéhyde aromatique

d) Synthèse à partir A partir de thiosemicarbazide

La 2-isonicotinoylhydrazido-1,3-thiazolidine-4-one a été obtenue par la réaction de thiosemicarbazide d'isonicotinoyl avec l'acide chloroacétique en présence de l'acétate de sodium anhydre dans l'éthanol absolu [76]

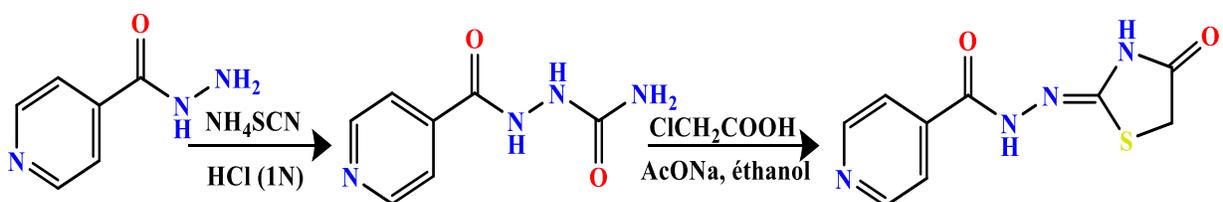


Schéma I-40 Synthèse à partir A partir de thiosemicarbazide

e) Synthèse à partir A partir d'isothiocyanate de potassium

Un groupe de chercheurs a préparé une série de dérivés de 2-iminothiazolidine-4-ones à partir d'amide 2-halogéné et isothiocyanate de potassium [72]

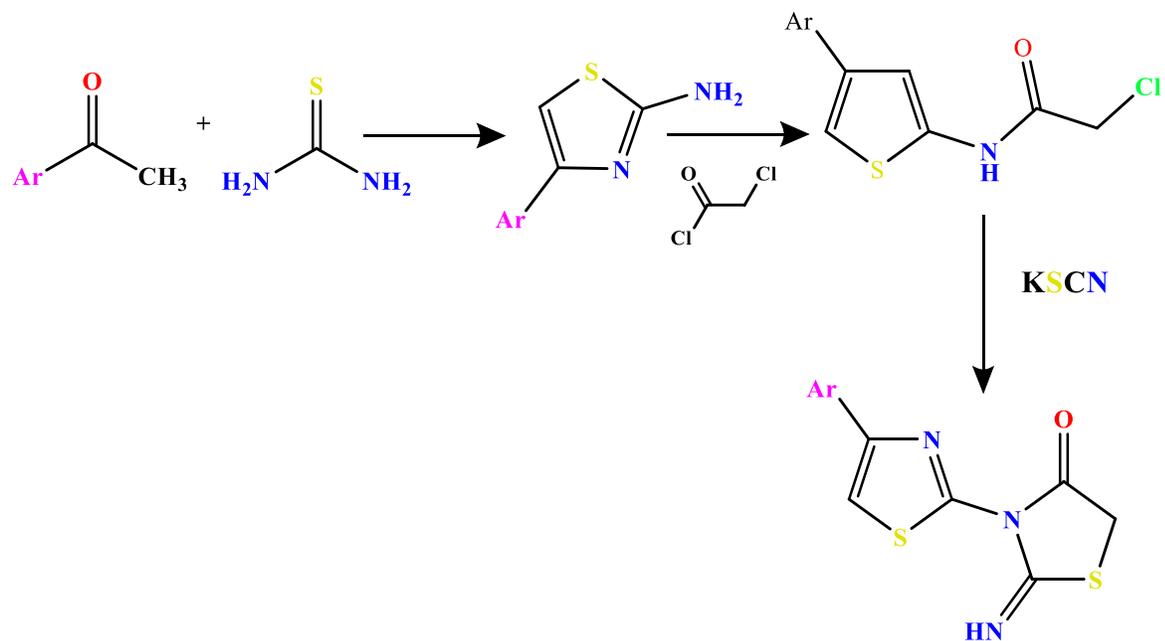


Schéma I-41 Synthèse à partir A partir d'isothiocyanate de potassium

I.10-Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu bibliographique sur les différentes voies de synthèse des thiazoles et de leurs dérivés qui ont été publiées au cours des six dernières décennies. De nombreux dérivés thiazoliques ont été obtenus à partir de la réaction Hantzsch, la réaction de Tchernich, la réaction de Cook-Heilbron, la réaction de Gabriel, et la réaction de Dubs. Les composés carbonylés fondamentalement α -halo et les thiourées substituées, thiosemicarbazide l'isocyanate, l'isothiocyanate ou le carbone disulfure sont des précurseurs potentiels pour la création d'un large éventail de thiazoles analogues en tant que principaux constituants de synthèse pour la génération de plusieurs hétérocycles divers. La plupart de ces réactifs sont disponibles auprès de sources simples ou commerciales. Ce chapitre a vérifié également la caractéristique notable à l'avancement d'une technique expérimentale écologique pour la synthèse de dérivés thiazolique. Nous avons aussi décrit leurs principales propriétés électroniques et mis en évidence leur réactivité chimique. C'est dans cette optique que s'inscrit notre travail où nous avons synthétisé une série des dérivés du thiazole (arylidènes iminothiazolidinones et arylidénethiazolidinones) à partir de la condensation des thiazolidinones possédant un groupement méthylène actif et différentes aldéhydes dans l'acide acétique.

Références

- [1] J. C. Milne, A. C. Eliot, N. L. Kelleher, and C. T. Walsh, "ATP/GTP hydrolysis is required for oxazole and thiazole biosynthesis in the peptide antibiotic microcin B17," *Biochemistry*, vol. 37, no. 38, pp. 13250–13261, 1998.
- [2] K. N. Venugopala and B. S. Jayashree, "Synthesis of carboxamides of 2'-amino-4'-(6-bromo-3-coumarinyl) thiazole as analgesic and antiinflammatory agents," *Indian J. Heterocycl. Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 307–310, 2003.
- [3] J. Y. Al-Humaidi *et al.*, "Evaluation of the Binding Relationship of the RdRp Enzyme to Novel Thiazole/Acid Hydrazone Hybrids Obtainable through Green Synthetic Procedure," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 15, p. 3160, 2022.
- [4] M. Verma, M. Verma, and P. Kumar, "Studies on biological aspects of complexes of transition metal (copper) with active sulphur donor ligand-thiazole," *Progress. Agric.*, vol. 22, no. 1, pp. 89–93, 2022.
- [5] C. Lamberth, "Organic Isocyanates and Isothiocyanates: Versatile Intermediates in Agrochemistry," *Synthesis (Stuttg.)*, vol. 54, no. 05, pp. 1250–1260, 2022.
- [6] R. Idouhli *et al.*, "Electrochemical and theoretical studies of some monoterpenic thiazolidinones as corrosion inhibitors for steel in acidic media," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 13, pp. 1404–1425, 2021.
- [7] A. Hantzsch and J. H. Weber, "Ueber Verbindungen des Thiazols (Pyridins der Thiophenreihe)," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 20, no. 2, pp. 3118–3132, Jul. 1887, doi: 10.1002/cber.188702002200.
- [8] V. Gupta and V. Kant, "A Review on Biological Activity of Imidazole and Thiazole Moieties and their Derivatives," *Sci. Int.*, vol. 1, no. 7, pp. 253–260, Jul. 2013, doi: 10.17311/sciintl.2013.253.260.
- [9] A. Mustafa, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Volume 23: Furopyrans and Fuopyrones*, vol. 35. John Wiley & Sons, 2007.
- [10] Eicher and S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*. Wiley VCH, 2003.
- [11] I. H. A. Ripain and N. Ngah, "A brief review on the thiazole derivatives: Synthesis methods and biological activities," *Malaysian J. Anal. Sci.*, vol. 25, no. 2, pp. 257–267, 2021.

- [12] N. TH, S. S. Nair, D. A. Kumar, D. V. B, and D. D. P A, "A Review on Synthesis and Biological Activity of Thiazole and its Derivatives," *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, vol. 70, no. 1, pp. 189–193, 2021, doi: 10.47583/ijpsrr.2021.v70i01.029.
- [13] A. Ayati, S. Emami, A. Asadipour, A. Shafiee, and A. Foroumadi, "Recent applications of 1,3-thiazole core structure in the identification of new lead compounds and drug discovery.," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 97, no. 1, pp. 699–718, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.ejmech.2015.04.015.
- [14] P. K. N. Sarangi, J. Sahoo, B. D. Swain, S. K. Paidesetty, and G. P. Mohanta, "THIAZOLES AS POTENT ANTICANCER AGENTS: A REVIEW," *INDIAN DRUGS*, vol. 53, no. 11, pp. 5–11, Nov. 2016, doi: 10.53879/id.53.11.10755.
- [15] P. G. Sammes, *Comprehensive Organic Chemistry, Volume 4: Heterocyclic Compounds*. Pergamon, 1979.
- [16] R. Elderfield, "Heterocyclic Compounds [Russian translation], Vol. 5," *Inostr. Lit., Moscow*, p. 214, 1961.
- [17] A. Leoni, A. Locatelli, and R. Morigi, "Novel thiazole derivatives : A patent review (2008-2012 . Part 2)," no. November 2013, 2014, doi: 10.1517/13543776.2014.858121.
- [18] W. K. Warburton, "Arylthiazathiolium Salts and o-Aminoaryl Thiols-The Herz Reaction," *Chem. Rev.*, vol. 57, no. 5, pp. 1011–1020, 1957.
- [19] J. Saczewski *et al.*, "Synthesis of 4-substituted 2-(4-methylpiperazino)pyrimidines and quinazoline analogs as serotonin 5-HT_{2A} receptor ligands," *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 46, no. 6, pp. 1259–1265, 2009, doi: 10.1002/jhet.236.
- [20] V. R. Rao, V. Adityavardhan, and K. Srimanth, "SYNTHESIS OF 3-(2-MERCAPTO-4-THIAZOLYL)-2H-1-BENZOPYRAN-2-ONE AND ITS DERIVATIVES," *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.*, vol. 164, no. 1, pp. 293–298, Jan. 2000, doi: 10.1080/10426500008045254.
- [21] R. Willstätter and T. Wirth, "Über Thioformamid," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 42, no. 2, pp. 1908–1922, 1909.
- [22] A. Ater, "No Title," vol. IV, no. JANUARY, pp. 1959–1961, 1961.
- [23] "Ueber Amidothiazole und Isomere derselben;"
- [24] A. Der Chemie, "Thiazole aus Amidothiazolen ;," pp. 273–280.
- [25] C. B. Mishra, S. Kumari, and M. Tiwari, "European Journal of Medicinal Chemistry

- Thiazole : A promising heterocycle for the development of potent CNS active agents,” *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 92, pp. 1–34, 2015, doi: 10.1016/j.ejmech.2014.12.031.
- [26] S. H. Ali and A. R. Sayed, “Review of the synthesis and biological activity of thiazoles,” *Synth. Commun.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–31, 2020, doi: 10.1080/00397911.2020.1854787.
- [27] L. Cited, “Preparation and Spectral Characterization of Substituted 2-Aminothiazoles,” vol. 18, no. 1, pp. 99–102, 1973.
- [28] E. Yocng and E. D. Amstutz, “Halogen Reactivities. Certain Heterocyclic Iminohalide Systems,” vol. 231, no. 1934, pp. 1934–1936, 1951.
- [29] S. Gabriel, “Synthesis of oxazolones and of thiazoles. I Ber,” *Deutsch. Chem. Ges*, vol. 43, pp. 134–138, 1910.
- [30] M. Kotadiya, “Thiazoles: Past, present and future,” *Int. J. Adv. Eng. Technol. Manag. Appl. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 24–44, 2017.
- [31] A. H. Cook, I. Heilbron, S. F. MacDonald, and A. P. Mahadevan, “Synthesis and cytotoxicity evaluation of thiazole derivatives obtained from 2-amino-4, 5, 6, 7-tetrahydrobenzo [b] thiophene-3-carbonitrile,” *J. chem. Soc.*, vol. 67, pp. 1064–1068, 1949.
- [32] B. H. Chase and J. Walker, “A novel reaction of thiourea, the structure of Jaffé’s base, and related studies,” *J. Chem. Soc.*, pp. 4443–4450, 1955, doi: 10.1039/JR9550004443.
- [33] A. Dondoni and A. Marra, “Thiazole-Mediated Synthetic Methodology,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 5, pp. 2557–2600, May 2004, doi: 10.1021/cr020079l.
- [34] W. Davies, J. A. Maclaren, and L. R. Wilkinson, “687. The synthesis and properties of 2:4-diaminothiazoles,” *J. Chem. Soc.*, pp. 3491–3494, 1950.
- [35] F. Asinger, M. Thiel, and E. Pallas, “Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone I. Die Gemeinsame Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Diäthylketon,” *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 602, no. 1, pp. 37–49, Feb. 1957, doi: 10.1002/jlac.19576020104.
- [36] M. P. Sadashiva and K. S. Rangappa, “An Easy Access to 4 , 5-Disubstituted Thiazoles via Base-Induced Click Reaction of Active Methylene Isocyanides with Methyl Dithiocarboxylates,” no. Scheme 2, 2012, doi: 10.1055/s-0031-1290762.
- [37] Q. Qiao, R. Dominique, and R. Goodnow, “2,4-Disubstituted-5-acetoxythiazoles: useful intermediates for the synthesis of thiazolones and 2,4,5-trisubstituted thiazoles,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 49, no. 22, pp. 3682–3686, May 2008, doi:

- 10.1016/j.tetlet.2008.03.140.
- [38] S. Shen *et al.*, “Intramolecular nucleophilic substitution at an sp² carbon: synthesis of substituted thiazoles and imidazole-2-thiones,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 50, no. 26, pp. 3161–3163, 2009, doi: 10.1016/j.tetlet.2008.12.118.
- [39] B. S. P. A. Kumar, C. Abst, O. Synt, and G. Kirsch, “A tandem one-pot aqueous phase synthesis of thiazoles / selenazoles.”
- [40] E. Deau, C. Dubouilh-Benard, V. Levacher, and T. Besson, “Microwave-assisted synthesis of novel N-(4-phenylthiazol-2-yl)-benzo[d]thiazole-, thiazolo[4,5-b]pyridine-, thiazolo[5,4-b]pyridine- and benzo[d]oxazole-2-carboximidamides inspired by marine topsentines and nortopsentines,” *Tetrahedron*, vol. 70, no. 35, pp. 5532–5540, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.tet.2014.06.102.
- [41] S. Nayak and S. L. Gaonkar, “A Review on Recent Synthetic Strategies and Pharmacological Importance of 1,3-Thiazole Derivatives,” *Mini-Reviews Med. Chem.*, vol. 19, no. 3, pp. 215–238, 2018, doi: 10.2174/1389557518666180816112151.
- [42] H. Bouherrou *et al.*, “Synthesis and Biological Evaluation of New Substituted Hantzsch Thiazole Derivatives from Environmentally Benign One-Pot Synthesis Using Silica Supported Tungstosilicic Acid as Reusable Catalyst,” *Molecules*, vol. 22, no. 5, p. 757, May 2017, doi: 10.3390/molecules22050757.
- [43] R. M. DODSON and L. C. KING, “The reaction of acetophenone with thiourea and oxidizing agents,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 68, no. 5, p. 871, May 1946, doi: 10.1021/ja01209a049.
- [44] A. Petrou, M. Fesatidou, and A. Geronikaki, “Thiazole Ring—A Biologically Active Scaffold,” 2021.
- [45] X. Wang *et al.*, “Cu-Catalyzed Aerobic Oxidative Sulfuration/Annulation Approach to Thiazoles via Multiple Csp³ – H Bond Cleavage,” no. 1, 2018, doi: 10.1021/acs.orglett.8b00840.
- [46] T. A. R. dos Santos *et al.*, “Antitumor and immunomodulatory activities of thiosemicarbazones and 1,3-Thiazoles in Jurkat and HT-29 cells,” *Biomed. Pharmacother.*, vol. 82, pp. 555–560, 2016, doi: 10.1016/j.biopha.2016.05.038.
- [47] O. Bozdağ-Dünder, T. Çoban, M. Ceylan-Ünlüsoy, and R. Ertan, “Radical scavenging capacities of some thiazolylthiazolidine-2, 4-dione derivatives,” *Med. Chem. Res.*, vol. 18,

- no. 1, pp. 1–7, 2009.
- [48] S. K. Bharti, G. Nath, R. Tilak, and S. K. Singh, “Synthesis, anti-bacterial and anti-fungal activities of some novel Schiff bases containing 2, 4-disubstituted thiazole ring,” *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 45, no. 2, pp. 651–660, 2010.
- [49] A. Mohammadi-Farani, A. Foroumadi, M. R. Kashani, and A. Aliabadi, “N-Phenyl-2-p-tolylthiazole-4-carboxamide derivatives: Synthesis and cytotoxicity evaluation as anticancer agents,” *Iran. J. Basic Med. Sci.*, vol. 17, no. 7, p. 502, 2014.
- [50] O. Bozdağ-Dündar, M. Ceylan-Uenluesoy, V. J. Eugen, and R. Ertan, “Synthesis and antidiabetic activity of novel 2, 4-thiazolidinedione derivatives containing a thiazole ring,” *Arzneimittelforschung*, vol. 56, no. 09, pp. 621–625, 2006.
- [51] R. N. Sharma, F. P. Xavier, K. K. Vasu, S. C. Chaturvedi, and S. S. Pancholi, “Synthesis of 4-benzyl-1, 3-thiazole derivatives as potential anti-inflammatory agents: an analogue-based drug design approach,” *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, vol. 24, no. 3, pp. 890–897, 2009.
- [52] H. Ucar *et al.*, “Synthesis and anticonvulsant activity of 2 (3 H)-benzoxazolone and 2 (3 H)-benzothiazolone derivatives,” *J. Med. Chem.*, vol. 41, no. 7, pp. 1138–1145, 1998.
- [53] K. M. Dawood, T. M. A. Eldebss, H. S. A. El-Zahabi, and M. H. Yousef, “Synthesis and antiviral activity of some new bis-1, 3-thiazole derivatives,” *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 102, pp. 266–276, 2015.
- [54] Y. Kim, C. E. Song, S. J. Moon, and E. Lim, “Rhodanine dye-based small molecule acceptors for organic photovoltaic cells,” *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 60, pp. 8235–8238, 2014, doi: 10.1039/c4cc01695e.
- [55] T. Marinado *et al.*, “Rhodanine dyes for dye-sensitized solar cells: spectroscopy, energy levels and photovoltaic performance,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 1, pp. 133–141, 2009.
- [56] T. Y. Wu *et al.*, “Synthesis and characterization of three organic dyes with various donors and rhodanine ring acceptor for use in dye-sensitized solar cells,” *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 7, no. 3, pp. 707–720, 2010.
- [57] S. M. Mousavi, M. Zarei, S. A. Hashemi, A. Babapoor, and A. M. Amani, “A conceptual review of rhodanine: current applications of antiviral drugs, anticancer and antimicrobial activities,” *Artif. cells, nanomedicine, Biotechnol.*, vol. 47, no. 1, pp. 1132–1148, 2019.

- [58] Y. P. Agrawal, M. Y. Agrawal, and A. K. Gupta, "Design, synthesis and evaluation of rhodanine derivatives as aldose reductase inhibitors," *Chem. Biol. Drug Des.*, vol. 85, no. 2, pp. 172–180, 2015, doi: 10.1111/cbdd.12369.
- [59] H. Andleeb, Y. Tehseen, S. J. Ali Shah, I. Khan, J. Iqbal, and S. Hameed, "Identification of novel pyrazole-rhodanine hybrid scaffolds as potent inhibitors of aldose reductase: Design, synthesis, biological evaluation and molecular docking analysis," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 81, pp. 77688–77700, 2016, doi: 10.1039/c6ra14531k.
- [60] K. Chauhan *et al.*, "Discovery of a new class of dithiocarbamates and rhodanine scaffolds as potent antifungal agents: Synthesis, biology and molecular docking," *Medchemcomm*, vol. 3, no. 9, pp. 1104–1110, 2012, doi: 10.1039/c2md20109g.
- [61] G. Kumar *et al.*, "Discovery of a rhodanine class of compounds as inhibitors of Plasmodium falciparum enoyl-acyl carrier protein reductase," *J. Med. Chem.*, vol. 50, no. 11, pp. 2665–2675, 2007, doi: 10.1021/jm061257w.
- [62] S. A. Muhammad, S. Ravi, A. Thangamani, B. Chandrasekaran, and M. Ramesh, "Synthesis, antiproliferative activity and docking study of novel rhodanine derivatives as Bcr-Abl T1351 inhibitors," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 43, no. 10, pp. 5871–5887, 2017, doi: 10.1007/s11164-017-2968-6.
- [63] W. T. Sing, C. L. Lee, S. L. Yeo, S. P. Lim, and M. M. Sim, "Arylalkylidene rhodanine with bulky and hydrophobic functional group as selective HCV NS3 protease inhibitor," *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 91–94, 2001, doi: 10.1016/S0960-894X(00)00610-7.
- [64] S. El-Sayed, K. Metwally, A. A. El-Shanawani, L. M. Abdel-Aziz, H. Pratsinis, and D. Kletsas, "Synthesis and anticancer activity of novel quinazolinone-based rhodanines," *Chem. Cent. J.*, vol. 11, no. 1, p. 102, Dec. 2017, doi: 10.1186/s13065-017-0333-x.
- [65] L. Wang, F. Kong, C. L. Kokoski, D. W. Andrews, and C. Xing, "Development of dimeric modulators for anti-apoptotic Bcl-2 proteins," *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 18, no. 1, pp. 236–240, 2008, doi: 10.1016/j.bmcl.2007.10.088.
- [66] W. Tejchman, I. Korona-Glowniak, A. Malm, M. Zylewski, and P. Suder, "Antibacterial properties of 5-substituted derivatives of rhodanine-3-carboxyalkyl acids," *Med. Chem. Res.*, vol. 26, no. 6, pp. 1316–1324, Jun. 2017, doi: 10.1007/s00044-017-1852-7.
- [67] A. K. Jain, A. Vaidya, V. Ravichandran, S. K. Kashaw, and R. K. Agrawal, "Recent

- developments and biological activities of thiazolidinone derivatives: A review,” *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 20, no. 11, pp. 3378–3395, 2012, doi: 10.1016/j.bmc.2012.03.069.
- [68] M. Stojanovi, “STEREOCONTROLLED SYNTHESIS OF NEW,” vol. 65, no. 11, pp. 2635–2647, 2005.
- [69] W. Harman and W. Harman, “No Title,” vol. 102, no. 1, pp. 4–6, 1953.
- [70] F. C. Brown, “4-Thiazolidinones,” *Chem. Rev.*, vol. 61, no. 5, pp. 463–521, 1961.
- [71] B. Holmberg, “Estersäuren von schwefelsubstituierter kohlenensäure mit aliphatischen alkoholsäuren,” *J. für Prakt. Chemie*, vol. 81, no. 1, pp. 451–465, 1910.
- [72] R. Lesyk and B. Zimenkovsky, “4-Thiazolidones: Centenarian History, Current Status and Perspectives for Modern Organic and Medicinal Chemistry,” *Curr. Org. Chem.*, vol. 8, no. 16, pp. 1547–1577, Nov. 2004, doi: 10.2174/1385272043369773.
- [73] S. Kasmi-Mir, A. Djafri, L. Paquin, J. Hamelin, and M. Rahmouni, “One-pot synthesis of 5-arylidene-2-imino-4-thiazolidinones under microwave irradiation,” *Molecules*, vol. 11, no. 8, pp. 597–602, 2006, doi: 10.3390/11080597.
- [74] A. Bolognese, G. Correale, M. Manfra, A. Lavecchia, M. S. Angelo, and I. Napoli, “and Conventional Heating,” *Synthesis (Stuttg.)*, pp. 2809–2813, 2004.
- [75] J. Blanchet and J. Zhu, “Reeve’s synthesis of 2-imino-4-thiazolidinone from alkyl (aryl) trichloromethylcarbinol revisited, a three-component process from aldehyde, chloroform and thiourea,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 45, no. 23, pp. 4449–4452, 2004, doi: 10.1016/j.tetlet.2004.04.055.
- [76] R. Sharma, D. P. Nagda, and G. L. Talesara, “Synthesis of various isoniazidothiazolidinones and their imidoxy derivatives of potential biological interest,” *Arkivoc*, vol. 2006, no. 1, pp. 1–12, 2005, doi: 10.3998/ark.5550190.0007.101.

Chapitre II

*APERÇU THEORIQUE SUR LES
PROPRIETES OPTIQUES LINEAIRES ET
ONL DES MATERIAUX*

II-1. Introduction

Les quatre équations de Maxwell (Maxwell–Gauss, Maxwell–Faraday, Maxwell–Flux et Maxwell–Ampère) et les prédictions d’Albert Einstein sur la désexcitation d’un atome par émission induite (stimulée) étaient la pierre angulaire de l’invention du laser en 1960 par le physicien américain Maiman [1], peu après Franken [2] a établi la première démonstration expérimentale du doublement de fréquences du laser à rubis en 1961 « Amplification de la lumière par émission stimulée de radiation–laser (light amplification by stimulated emission of radiation) ». C’est ce qui a donné l’avènement d’une nouvelle discipline de l’optique appelée « optique nonlinéaire (ONL) » s’intéresse par l’interaction entre un faisceau lumineux et l’intermédiaire des milieux qu’ils traversent. Plus clairement, Franken et ses collègues ont détecté de la lumière ultraviolette ($\lambda = 3470 \text{ \AA}$) deux fois la fréquence d’un faisceau laser à rubis ($\lambda = 6940 \text{ \AA}$) lorsque ce faisceau traversait un cristal de quartz. La figure II-1 présente un schéma de l’arrangement expérimental [3].

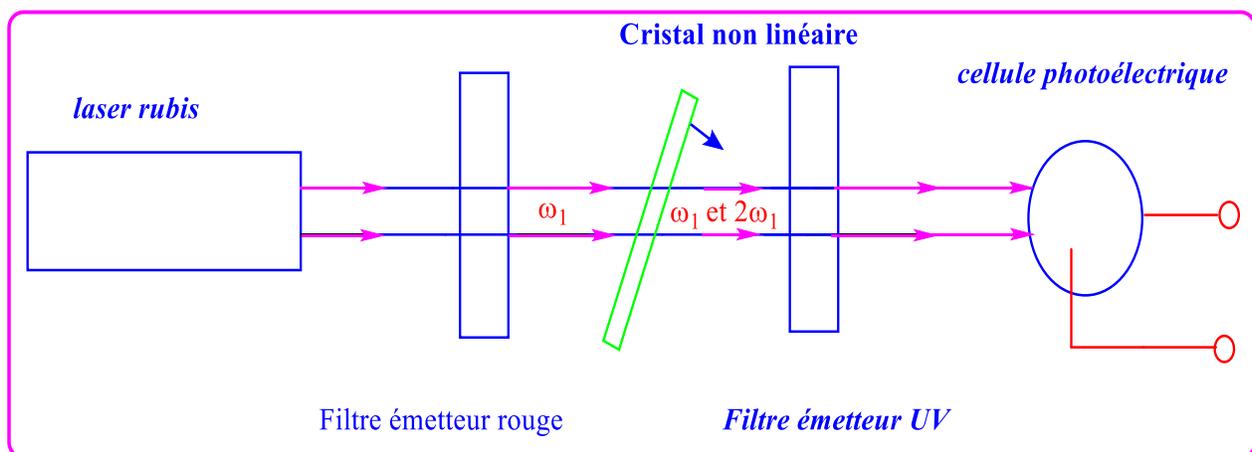


Figure II-1. Arrangement expérimental pour la détection de la deuxième génération harmonique (SHG) de lumière [4].

Cette expérience a marqué le début d’une grande activité dans les propriétés ONL expérimentales et théoriques. En 1962, Nicolaas Bloembergen [5], lauréat du prix Nobel de physique (Pour leurs contributions décisives à la spectroscopie laser), a donné un véritable départ au domaine d’ONL et une référence incontournable pour ceux qui travaillent en ONL et les processus multi–photoniques par l’élaboration des bases théoriques de cette branche.

La vitalité de l'ONL est évidente par le nombre toujours croissant de scientifiques et d'ingénieurs engagés dans l'étude de nouveaux phénomènes nonlinéaires et dans le développement de nouveaux dispositifs dans le domaine de l'optoélectronique.

A l'heure actuelle, les champs des investigations et ceux des applications de l'ONL sont extrêmement larges. Ils influencent presque tous les domaines de la physique. En plus des domaines proprement ONL comme les diffusions stimulées, la propagation nonlinéaire, les phénomènes d'absorption multiphotonique, modulateurs et démodulateurs sont utilisés dans les systèmes de communications optiques. L'absorption saturée joue un rôle essentiel dans l'obtention d'impulsions ultracourtes. Le domaine de la spectroscopie nonlinéaire (interaction structure-matière) a rapidement mûri et les travaux dans ce domaine s'améliorent, permettant une meilleure compréhension des phénomènes nonlinéaires. Plusieurs rapports sont décrits dans la conception et synthèse des matériaux, dans la technologie des lasers à grandes puissances, les domaines de l'énergie, de la communication, l'imagerie, la médecineToutes ses propriétés ONL incluent tous les phénomènes optiques avec des réponses nonlinéaires au champ électrique intense.

II.2- Les équations de Maxwell

Les équations de Maxwell aussi appelées équations de Maxwell-Lorentz sont des équations différentielles locales. À partir d'une distribution de charge et de courant ces équations permettent de déterminer E, B dans tout point d'espace à chaque instant t . Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu matériel, elle est décrite suivant les équations de Maxwell. Le milieu étudié étant sans charges et électriquement neutre [6]. L'interaction entre le champ électrique d'une onde lumineuse avec un matériau crée un déplacement nonlinéaire des charges et leur distribution dans les constituants atomiques, donnant lieu à des polarisations locales et macroscopiques induites qui dépendent de l'ordre du degré de champ appliqué. Dans un milieu électriquement neutre qui caractérise par la disparition du charge et du courant électrique (la densité de charge (ρ) et de courant électrique \mathbf{j} sont nulles, les équations de Maxwell s'écrivent sous la forme simplifiée suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{II.1})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{II.2})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{II.3})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{II.4})$$

$\vec{E}(\vec{r}, t)$ est le champ électrique, $\vec{D}(\vec{r}, t)$ le déplacement (ou induction) électrique, $\vec{B}(\vec{r}, t)$ le champ (ou induction) magnétique, $\vec{H}(\vec{r}, t)$ l'excitation (ou champ) magnétique.

Dans un milieu diélectrique, la réponse du milieu aux excitations $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et $\vec{H}(\vec{r}, t)$ est donné par

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (\text{II.5})$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (\text{II.6})$$

Ou μ_0 est la perméabilité du vide et \vec{P} est la polarisation électrique

Le champ électrique $E(\text{Volt/m})$

Le champ magnétique H (Ampère/m)

La densité du flux électrique D (Coulomb/m²)

La densité de flux magnétique B (Webber/m²)

La combinaison de ces équations produire l'expression de l'équation de propagation du champ électromagnétique, et peut être exprimée par la formule suivante:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{C^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (\text{II.7})$$

Le côté droit de l'équation de propagation du champ électrique est lié à la réponse du milieu au champ électrique, cette relation est facilement perceptible.

II.3–Les phénomènes d'optique linéaire et d'ONL macroscopiques

II.3.1–Polarisation microscopique

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le nuage d'électrons de chaque atome se déforme (**Figure II–3**) sous l'effet du champ électrique extérieur créant ainsi un moment dipolaire induit. Sous l'effet de la polarisation du milieu, le moment dipolaire de l'entité polarisable dépend alors d'un champ électrique local E_{loc} plutôt que du champ électrique associé à l'onde électromagnétique. Par conséquent, nous pouvons lier l'amplitude de l'onde au dipôle créé par le concept de polarisabilité, une propriété unique à chaque atome.

La polarisation microscopique peut s'écrire en fonction du champ électrique local E_{loc} suivant la relation ci-dessous:

$$\vec{P} = N(\alpha \vec{E}_{loc} + \beta \vec{E}_{loc}^2 + \gamma \vec{E}_{loc}^3 + \dots) \quad (\text{II.8})$$

Où,

Le terme N désigne nombre de particules par unité de volume (la densité volumique des particules). α représente le tenseur de polarisabilité linéaire. Les termes β et γ sont les tenseurs de polarisabilité nonlinéaires respectivement d'ordre deux et trois, également appelés tenseurs d'hyperpolarisabilité nonlinéaire.

L'hyperpolarisabilité du premier ordre β , caractérise la réponse nonlinéaire du premier ordre d'une unité élémentaire (molécule) du matériau. Faible pour les liaisons métal-oxyde des cristaux inorganiques, et elle est beaucoup plus importante pour des molécules organiques conjuguées comme le cas des dérivées du thiazole.

II.3.2– Polarisation macroscopique

Dans les phénomènes physiques, la réponse nonlinéaire peuvent être enregistrées suite à des excitations des contraintes mécaniques, d'un champ magnétique, électromagnétique, ou électrique. Mais Dans l'optique, la réponse nonlinéaire du milieu avec un champ appliqué apparaît lorsque l'on irradie un matériau avec un faisceau laser intense. L'interaction d'un rayonnement laser avec un matériau révèle ses propriétés ONL. Ces lasers ont la capacité de perturber l'interaction entre les électrons et le noyau et de crée une modification de la fréquence du faisceau traversant le milieu.

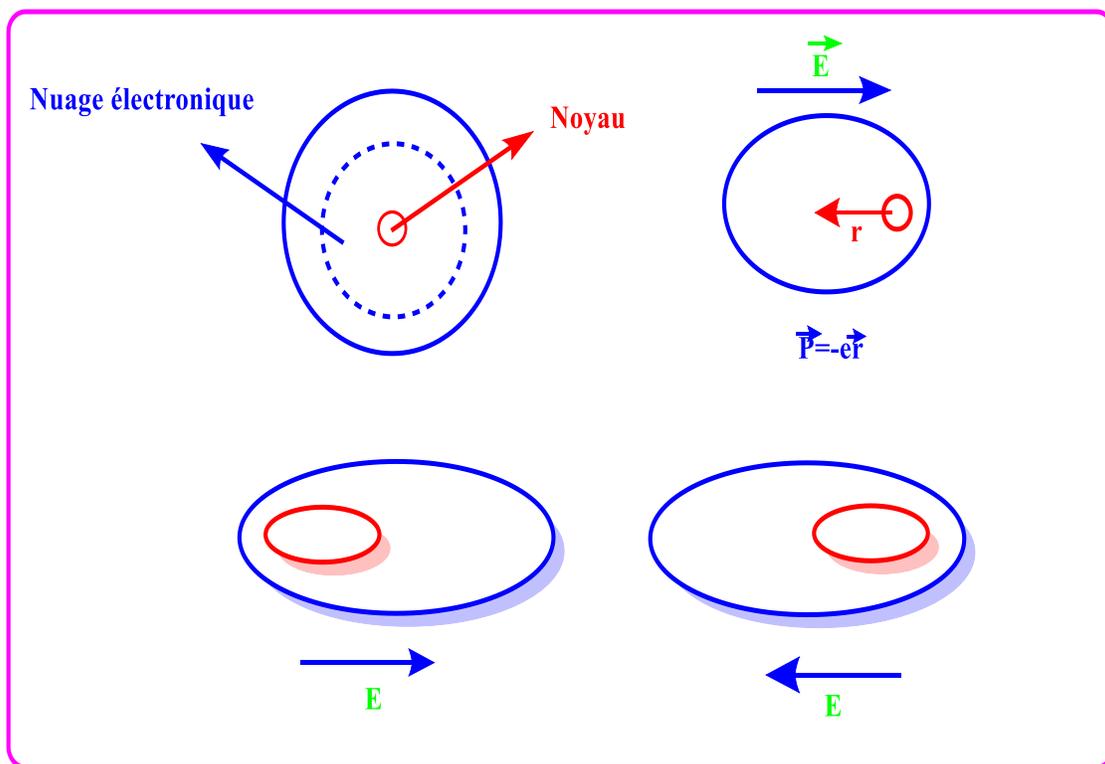


Figure II–2 La déformation du nuage électronique d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant \vec{E} , r : déplacement

"La polarisation" noté P , définit par la densité volumique de dipôles induits dans le matériau. La polarisation est une propriété fondamentale de la lumière et elle est fondamentalement liée à la géométrie interne d'une source de rayonnement [7]. Dans le cas de l'optique classique linéaire la polarisation induite \vec{P} d'un système matériel dépend linéairement au l'amplitude du champ électrique appliqué \vec{E} . Dans le cas des champs E extérieurs faibles, la polarisation électronique induite du milieu, cette relation s'exprime de la façon suivante :

$$p = \alpha E \quad (\text{II.9})$$

Avec α représente la polarisabilité linéaire. L'expression la plus utilisée afin d'exprimer la polarisation macroscopique est :

$$P = P^L = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (\text{II.10})$$

Où P^L est la polarisation linéaire, son unité dans le système international est le C/m^2 .

ε_0 est la permittivité du vide ou le coefficient diélectrique du vide.

$\chi^{(1)}$ est la susceptibilité électrique linéaire du $n^{\text{ième}}$ ordre du matériau (grandeur macroscopique sans unité), une quantité tenseur de rang deux. Il est directement relié à l'indice de réfraction linéaire du milieu également responsable de l'absorption linéaire et est le seul terme non négligeable lorsque l'intensité de l'onde électromagnétique est faible. Ce paramètre est lié à l'indice de réfraction linéaire du matériau par la relation :

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} \quad (\text{II.11})$$

La relation entre la susceptibilité linéaire et la permittivité électrique relative du milieu ε_r , s'exprimer sous la forme suivante :

$$\chi^{(1)} = \varepsilon_r - 1 \quad (\text{II.12})$$

Lorsqu'on excite le matériau avec un champ électromagnétique fort (élevé), beaucoup plus élevée que la lumière ordinaire, la réponse macroscopique du milieu n'a plus la forme linéaire, mais elle devient quadratique, cubique. Ce fut la naissance de terme « nonlinéaire » et l'écriture de la nouvelle expression de la polarisation dépendant du champ électrique comme en série de Taylor en fonction de l'intensité de l'onde incidente.

$$P^{NL} = \varepsilon_0(\chi^{(2)} E^2 + (\chi^{(2)} E^3 + \dots) \quad (\text{II.13})$$

La polarisation électronique nonlinéaire notée P^{NL}

$\chi^{(2)}$, la susceptibilité ONL d'ordre deux.

$\chi^{(3)}$ la susceptibilité ONL d'ordre trois.

Le 2^{ème} terme $\chi^{(2)}E^2$ correspond à l'ONL pour générer des effets de second ordre, comme la génération de secondes harmoniques. Cela dépend en grande partie de la symétrie du milieu.

Le 3^{ème} terme $\chi^{(3)}E^3$ correspond à l'ONL pour générer des effets du troisième ordre. Ces effets ne dépendent pas de la symétrie du milieu car ils peuvent intervenir même dans les milieux possédant un centre d'inversion, à titre d'exemple: diffusion Raman et la génération de la troisième harmonique.

En somme, la polarisation totale P s'écrit comme la somme d'une polarisation linéaire P^L et d'une polarisation nonlinéaire P^{NL} . Cette dernière fait intervenir les susceptibilités nonlinéaires optiques $\chi^{(n)}$ d'ordre (n) et qui sont en réalité des tenseurs de rang (n+1).

$$P = P^L + P^{NL} = (\varepsilon_0\chi^{(1)}E + \varepsilon_0\chi^{(2)}E^2 + \varepsilon_0\chi^{(3)}E^3 + \dots) \quad (\text{II.14})$$

La forme en série de Taylor, est donnée par la formule suit :

$$P = \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} E_j E_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (\text{II.15})$$

$$= P_i = \varepsilon_0 \left(\sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad (\text{II.16})$$

Où,

α_{ij} = polarisabilité linéaire

β_{ijk} = première hyperpolarisabilité

γ_{ijkl} = deuxième hyperpolarisabilité

i, j, k, l correspondent aux coordonnées moléculaires.

Dans cette formule, chaque terme correspond à un certain effet physique dans l'environnement à titre d'exemple, la diffusion élastique ($\omega = \omega + 0$) correspond à la contribution prépondérante du premier terme, aussi, la génération des deuxième ($2\omega = \omega + \omega$) et troisième ($3\omega = \omega + \omega + \omega$) harmoniques optiques, sont décrites par les deuxième et troisième termes, respectivement,

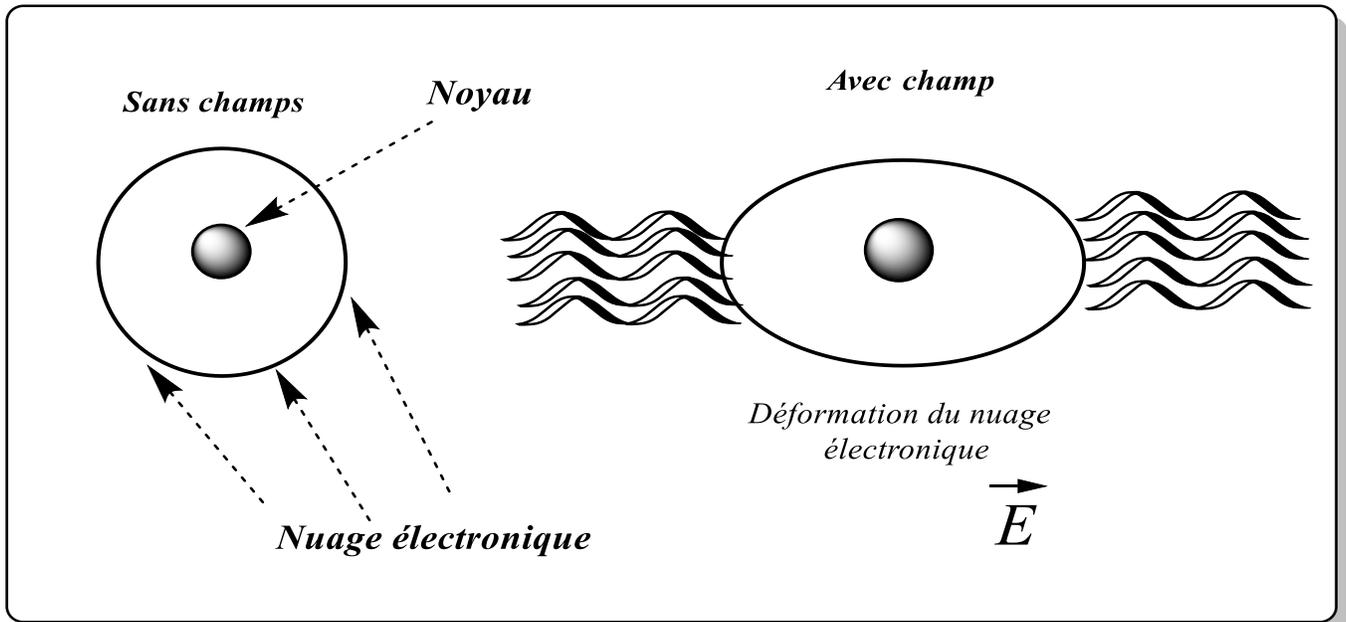


Figure II-3 Effet du champ E sur le nuage électronique

La polarisation linéaire, la polarisation nonlinéaire de deuxième ordre, et la polarisation nonlinéaire de troisième ordre peuvent être exprimées par les formules suivantes

$$P^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E \quad (\text{II.17})$$

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} |E| E \quad (\text{II.18})$$

$$P^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} |E|^2 E \quad (\text{II.19})$$

Les polarisations nonlinéaires de différents ordres $P^{(2)}(t), P^{(3)}(t)$ peuvent stimuler différents processus physiques nonlinéaires. Par exemple, la polarisation de second ordre $P^{(2)}(t)$ peut

induire la génération de second harmonique (*SHG*), la génération de la fréquence somme (*SFG*) génération de différence de fréquence (*DFG*) et rectification optique (OR). La polarisation microscopique correspond au moment dipolaire induit qui peut être développé en fonction du champ électrique appliqué.

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \frac{1}{2!}\beta E^2 + \frac{1}{3!}\gamma E^3 + \dots \quad (\text{II.20})$$

Où μ_0 est le moment dipolaire permanent de la molécule en l'absence de E . Les coefficients, α, β et γ sont respectivement la polarisabilité linéaire, la polarisabilité nonlinéaire de deuxième ordre, et la polarisabilité nonlinéaire de troisième ordre. Parfois, β et γ sont également appelés première et deuxième hyperpolarisabilité.

Les première, deuxième, et troisième dérivations du moment dipolaire produit sur le champ induit E définissent les tenseurs α, β et γ [8][9]

$$\alpha(\omega) = \left(\frac{\partial(\mu(\omega))}{\partial E} \right)_{eq} \quad (\text{II.21})$$

$$\beta(\omega) = \left(\frac{\partial(\mu(\omega))^2}{\partial E} \right)_{eq} \quad (\text{II.22})$$

$$\gamma(\omega) = \left(\frac{\partial(\mu(\omega))^3}{\partial E} \right)_{eq} \quad (\text{II.23})$$

D'ailleurs, le tenseur α présente 9 termes et s'écrit

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{II.24})$$

D'autre part le tenseur β présent 27 termes et s'écrit

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xyy} & \beta_{xzz} & \beta_{xyz} & \beta_{xzy} & \beta_{xxz} & \beta_{xxz} & \beta_{xxy} & \beta_{xyx} \\ \beta_{yxx} & \beta_{yyy} & \beta_{yzz} & \beta_{yyz} & \beta_{yzy} & \beta_{yzz} & \beta_{yzz} & \beta_{yyx} & \beta_{yyx} \\ \beta_{zxx} & \beta_{zyy} & \beta_{zzz} & \beta_{zyz} & \beta_{zzy} & \beta_{zxx} & \beta_{zxx} & \beta_{zxy} & \beta_{zyx} \end{bmatrix} \quad (\text{II.25})$$

II.4.– Génération de seconde harmonique (GSH)

Un des phénomènes d'ONL les plus étudiés est la génération de second harmonique (GSH), ce phénomène correspond à la sommation de fréquence et permet le doublage de fréquence ω de l'onde incidente $\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ qui se propageant dans le matériau non linéaire considéré (Figure II–4). Ce phénomène ne peut avoir lieu que dans des matériaux non centrosymétriques (les milieux sans centre d'inversion). Pour des matériaux centrosymétriques, le tenseur de la GSH $\chi^{(2)}$ est nul.

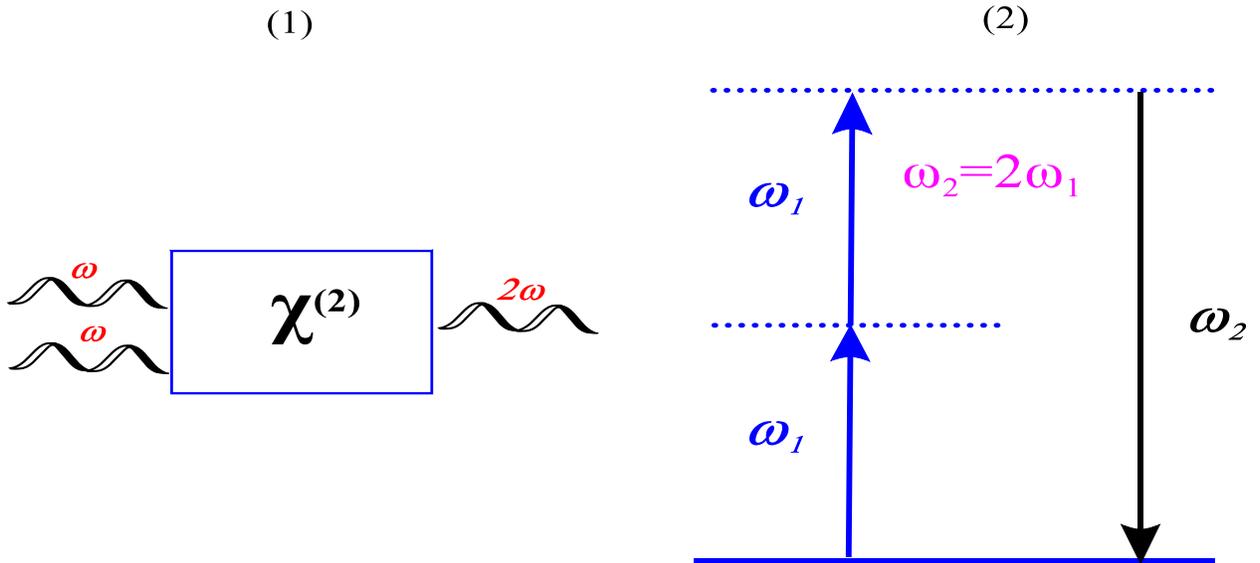


Figure II–4 (1) Principe de la génération de second harmonique GSH. (2) Diagramme de niveau d'énergie décrivant la GSH

Selon une description électromagnétique classique [10], la source de la lumière SHG est la polarisation non linéaire $P^{(2)}(\omega_2)$ oscillant à la fréquence de la seconde harmonique. Dans l'approximation du dipôle électrique, la polarisation non linéaire résulte de l'interaction du champ électrique fondamental $E(\omega_1)$ avec le milieu non linéaire, via le tenseur de susceptibilité non linéaire du second ordre $\chi^{(2)}$.

$$P^{(2)}(\omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(\omega_1) \quad (\text{II.26})$$

Pour un matériau centrosymétrique, si le signe du champ optique passe de E à -E, le signe de la polarisation doit également changer en sens inverse en raison de la symétrie d'inversion. Par conséquent,

$$-P^{(2)}(\omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} [-E\omega_1]^2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(\omega_1) \quad (\text{II.27})$$

Où $-P^{(2)}(\omega_2) = P^{(2)}(\omega_2)$ qui ne peut se produire que si $P^{(2)}(\omega_2) = 0$. Ceci démontre que la susceptibilité nonlinéaire $\chi^{(2)}$ doit disparaître dans les milieux centrosymétriques. Ainsi, la GSH est interdite dans les métaux cubiques à faces centrées par exemple. Au contraire, les matériaux non centrosymétriques possèdent un $\chi^{(2)}$ non nul.

II.5– Structure électronique des molécules avec des propriétés ONL

Les molécules conjuguées type push-pull (D–A) dont le noyau porte des unités donneur et accepteur en alternance ont été explorées en profondeur dans le domaine de l'ONL et l'optoélectronique, à cause de est la facilité de réglage du niveau d'énergie électronique en modifiant la force du donneur–accepteur pour contrôler les processus de transfert de charge intramoléculaire (TCI) induits par la lumière [11]. De manière générale, les processus de transfert de charge intramoléculaire existant dans les molécules push-pull se produisent par l'interaction D-A, qui provoque la formation d'une nouvelle orbitale moléculaire (MO) composée de très petite énergie. Sous excitation, les électrons présents dans ces orbitales s'excitent et émettent la longueur d'onde particulière de la lumière visible, ainsi, elle devrait être colorée et indiquée comme transfert de charge.

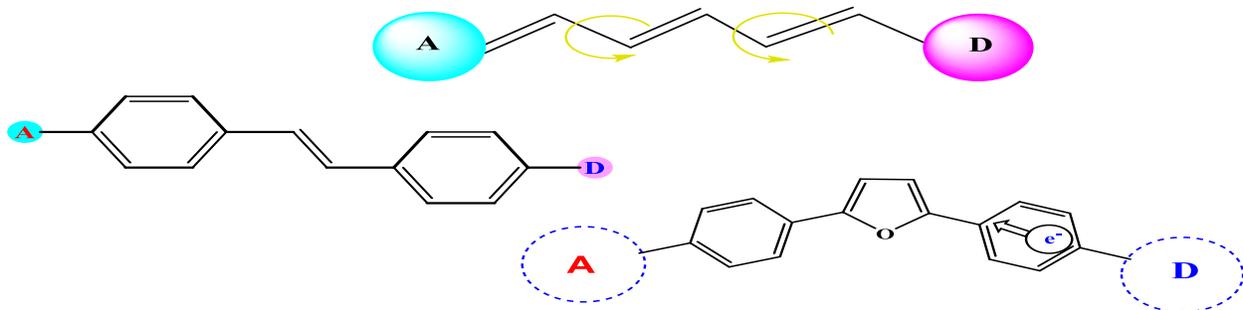


Figure II-5 Exemples de structure électronique de molécules à des propriétés ONL, avec des groupements D–A liés par une chaîne conjuguée (push-pull)

La nonlinéarité du système moléculaire augmente en changeant la capacité des substituants donneur-accepteur [12], qui affectent le transfert de charge à l'intérieur de la molécule et qui entraînent un mouvement de nuage d'électrons à travers un système π . L'une des principales conditions dans la conception et l'optimisation des matériaux ONL hétérocycliques conjugués avec des susceptibilités élevées [13] consiste à attacher des groupements donneur-accepteur forts.

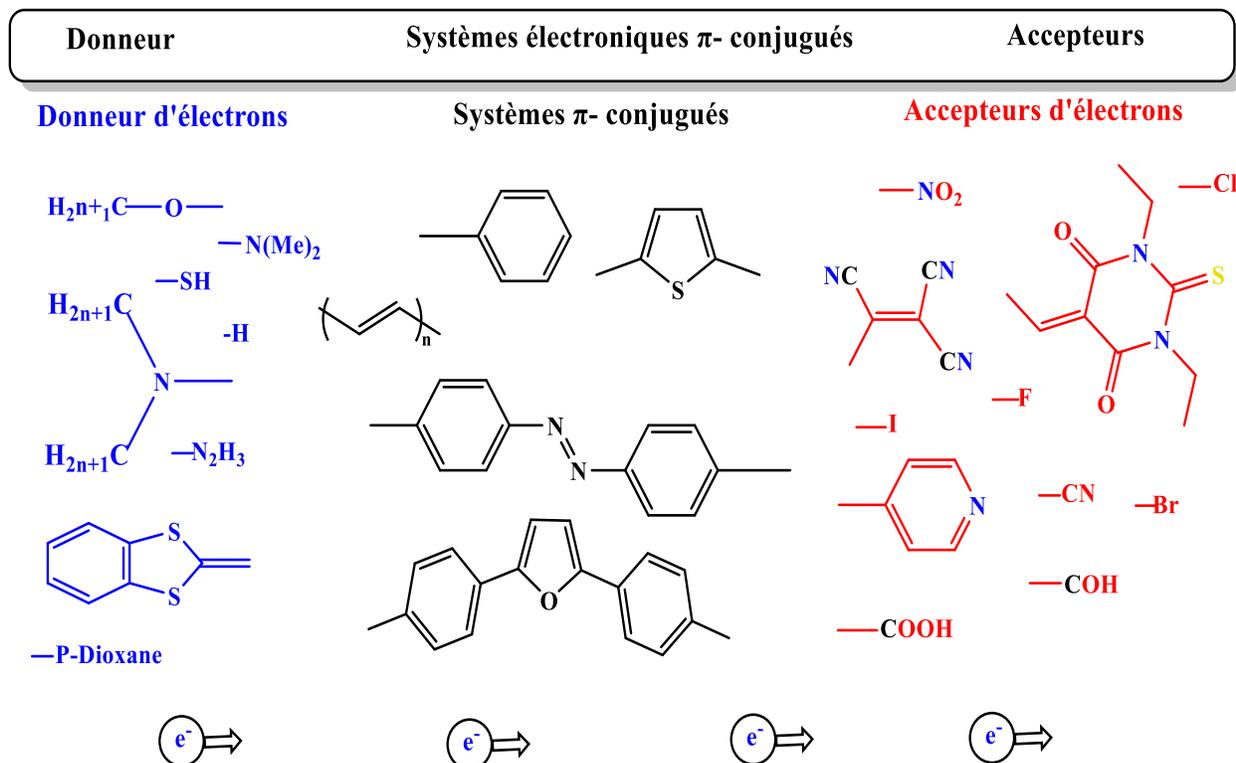


Figure II-6 Exemples de groupes donneurs et accepteurs associés à un système conjugué.

La molécule centrale π -conjuguée utilisée pour fabriquer de chromophore D- π -A, à titre d'exemple : benzène, benzimidazole, thiophène, triphénylamine, bioxazoles, pyrazine ... etc, montre un avenir prometteur dans les applications optoélectroniques [14][15]. Afin d'obtenir des propriétés ONL accordables et fascinantes, le pont π -conjugué joue un rôle essentiel des molécules push-pull connectées avec différents groupements D-A [12]. Ces chromophores push-pull peuvent être focalisés sur les propriétés ONL de deuxième ordre, les propriétés ONL de troisième ordre, les OLED [16], la photocatalyse [17], les Cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSCs) [18], et les fluorophores [19]. L'extension du système π -conjugué au sein de

la molécule type push-pull affecte directement les propriétés ONL de deuxième et troisième ordre [20]. La polarisation résultante le long du système π -conjugué peut être adaptée par plusieurs facteurs tels que l'interaction donneur-acceptant bien organisée, les caractéristiques électroniques et optiques du D-A attaché, arrangement spatial différent de système π -conjugué (les ponts), la planéité structurale et aussi en diminuant la longueur de liaison des ponts [21]. En effet, les molécules hétérocycliques type push-pull comme les dérivés arylbithio-phéniques contenant de l'acide rhodanine-3-acétique en tant que accepteur d'électrons montrent une grande hyperpolarisabilité de premier ordre β avec des valeurs allant de 277 à 2255 10^{-30} esu [22].

II.6 Génération de diffusion harmonique de lumière (diffusion hyper Rayleigh)

La génération de diffusion harmonique de lumière ou diffusion hyper Rayleigh, (Hyper Rayleigh Scattering (HRS)) est un phénomène de dispersion élastique nonlinéaire [23][24]. Dans la technique HRS, le système est éclairé avec des photons de fréquence ω tandis que des photons dispersés de fréquence 2ω sont détectés (**Figure II-7**). Dans ce cas, seuls les systèmes non centrosymétriques donneront une réponse. En effet, aucune diffusion de lumière harmonique ne peut provenir d'une diffusion centrosymétrique $\mu(-E) = -\mu(E) \rightarrow \beta = 0$. En utilisant une molécule dipolaire ou octupolaire typique D- π -A, cette règle est respectée.[25]

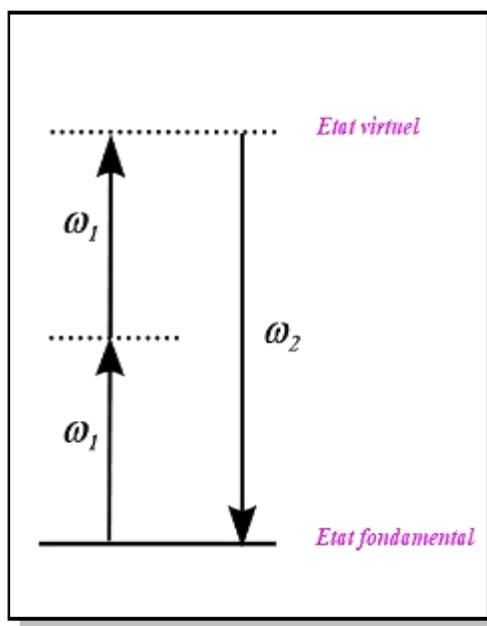


Figure II-7 Transition caractéristique du phénomène hyper Rayleigh.

L'intensité lumineuse HRS, $I_{2\omega}$, est proportionnelle au carré de la lumière incidente, I_ω , et au carré de la moyenne sur toutes les orientations de la première hyperpolarisabilité, $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$, de molécules par l'expression suivante [26] :

$$x = \frac{16\pi^5}{c\lambda^4 r^2} N f_\omega^4 f_{2\omega}^2 \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I_\omega^2 \quad (\text{II.88})$$

Où c 'est la vitesse de la lumière dans le vide, λ la longueur d'onde du faisceau incident, r la distance échantillon-détecteur, N la concentration de chromophore, et $f_\omega^4 f_{2\omega}^2$ englobe les facteurs de champ locaux et définit un facteur Lorenz-Lorentz, F_L , approximé par :

$$f_\omega^4 f_{2\omega}^2 = F_L = \left(\frac{(n_s^\omega)^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{(n_s^{2\omega})^2 + 2}{3} \right) \quad (\text{II.89})$$

Où n_s^ω et $n_s^{2\omega}$ sont les indices de réfraction aux fréquences optiques ω et 2ω , respectivement.

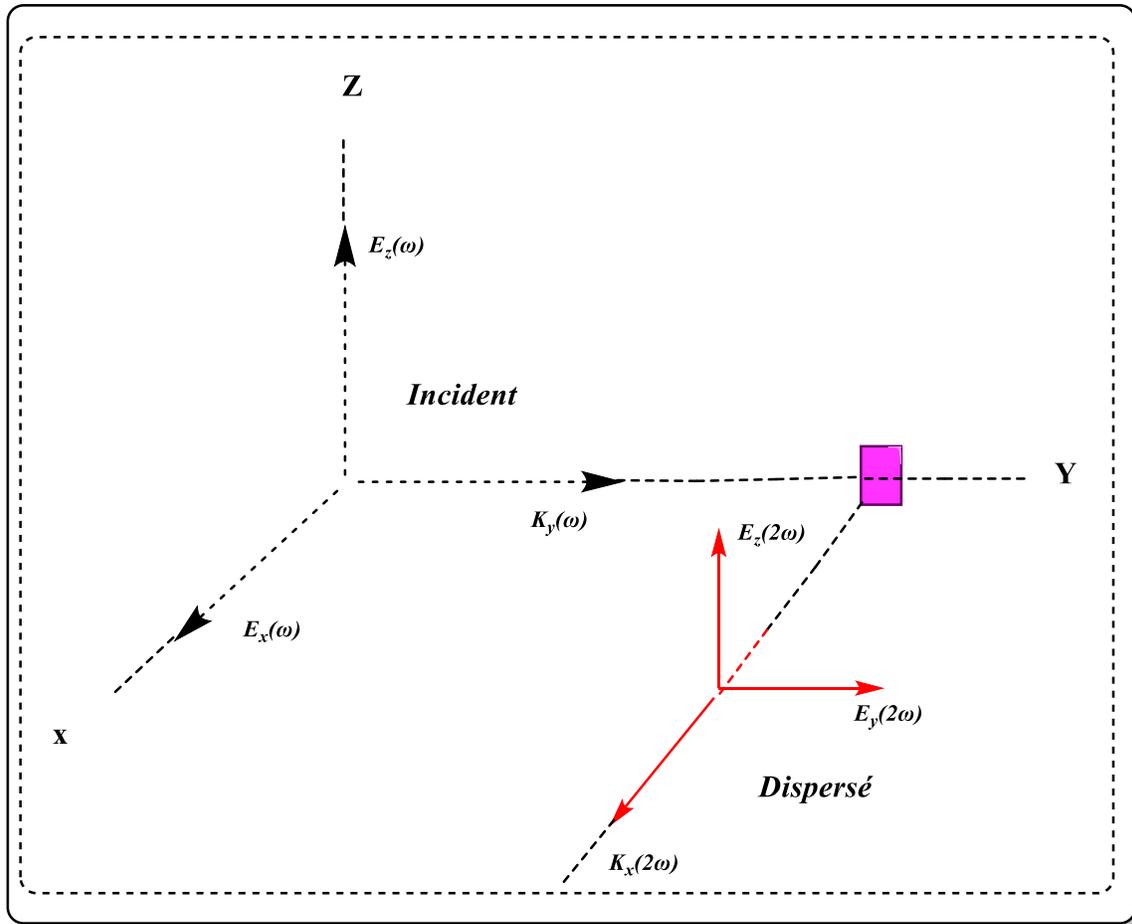


Figure II-8 Assemblage de la géométrie HRS de diffusion à 90°

Dans une expérience HRS classique, la lumière diffusée est analysée à 90° , si le faisceau lumineux incident se propage dans la direction $-Y$ (polarisation verticale, axe Z), la lumière diffusée est recueillie dans la direction $-X$ (**Figure II-7**, **Figure II-8**). Deux configurations sont utilisées, HV et VV : HV pour une lumière incidente polarisée horizontalement et une lumière dispersée polarisée verticalement et VV pour les lumières incidentes et dispersées polarisées verticalement. Si la lumière incidente est polarisée horizontalement, HV $I_{2\omega}^{HV}$ est proportionnelle à $\langle \beta_{ZZXX}^2 \rangle$ alors que dans l'autre cas, la lumière incidente polarisée verticalement, VV $I_{2\omega}^{VV}$ est proportionnelle à $\langle \beta_{ZZZZ}^2 \rangle$. Notez que le système de coordonnées moléculaires est représenté par les symboles x , y et z .

les moyennes de $\langle \beta_{ZZZZ}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{XXZZ}^2 \rangle$ sont exprimées en fonction des premiers composants tenseurs d'hyperpolarisabilité [27]

$$\begin{aligned}
 \langle \beta_{ZZZZ}^2 \rangle = & \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} \\
 & + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\
 & + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} \\
 & + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} \\
 & + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\epsilon\eta\epsilon} + \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon} \beta_{\eta\zeta\epsilon}
 \end{aligned} \tag{II.28}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \beta_{XXZZ}^2 \rangle = & \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} \\
 & + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 \\
 & + \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\zeta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\epsilon\epsilon} \\
 & - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon} \beta_{\eta\zeta\epsilon}
 \end{aligned} \tag{II.29}$$

Dans le cas d'une lumière incidente polarisée dans le plan et d'une observation perpendiculaire au plan de propagation sans analyse de polarisation du faisceau diffusé, la réponse ONL de deuxième ordre qui peut être extraite des données HRS se lit comme suit :

$$\beta_{HRS}^2 = \sqrt{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle (1 + 1/DR)} \quad (\text{II. 30})$$

Où DR, le rapport de dépolarisation (DR), est le rapport entre les équations (II.28) et (II.29) :

$$DR = \frac{I_{VV}^{2\omega}}{I_{HV}^{2\omega}} = \frac{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle}{\langle \beta_{ZXX}^2 \rangle} \quad (\text{II.31})$$

La valeur DR donne de l'information sur la géométrie de l'ophore ONL, c'est-à-dire la partie de la molécule responsable de la réponse ONL. Pour un système D- π -A 1D idéal, le composant principal du tenseur est β_{iii} avec l'axe moléculaire longitudinal, et le rapport de dépolarisation est égal à

$$DR = \frac{\frac{1}{7} \beta_{iii}^2}{\frac{1}{35} \beta_{iii}^2} = 5 \quad (\text{II.32})$$

Pour une molécule octupolaire, le composant dominant est β_{ijk} , de sorte que

$$DR = \frac{\frac{3 \times 4}{35} \beta_{ijk}^2}{\frac{3 \times 8}{105} \beta_{ijk}^2} = 5 \quad (\text{II.33})$$

Plusieurs groupes chercheurs ont démontré les avantages de la diffusion hyper Rayleigh afin de déterminer la réponse optique moléculaire nonlinéaire de second ordre [28]. Une autre technique fréquemment utilisée pour déterminer la première hyperpolarisabilité est la technique de deuxième génération d'harmoniques induites par le champ électrique (EFISHG). Les mesures EFISHG nécessitent l'application d'un champ électrique externe pour orienter les molécules en solution afin de créer le non centrosymétrie. EFISHG permet la caractérisation des composés dipolaires neutres via la projection du premier vecteur d'hyperpolarisabilité sur le vecteur de moment dipolaire [29]

$$\beta_{//}(-2\omega, \omega, \omega) = \beta_{//} = \frac{1}{5} \sum_i^{x,y,z} A \frac{\mu_i}{\|\mu\|} \sum_i^{x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jji} + \beta_{jjj}) = \frac{1}{5} \sum_i^{x,y,z} \frac{\mu_i \beta_i}{\|\mu\|} \quad (\text{II.34})$$

Où $\|\mu\|$ est la norme du moment dipôle et μ_i et β_i les composants des vecteurs μ et β . Cette technique permet donc l'évaluation des valeurs $\beta_{//}$ mais pas des différents composants β -tenseur. En revanche, avec HRS, quelques composants dominants du tenseur β peuvent être déduits des

mesures de $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$. L'autre avantage de la technique HRS est qu'elle permet de caractériser les molécules ioniques ou non polaires, qui sont hors de portée de l'EFISHG. L'utilisation des HR a donc augmenté ces dernières années, en raison de ses nombreux avantages, y compris les espèces ioniques [30], les molécules dipolaires [31] ou octupolaires.

II.7 Les méthodes *ab initio*

Les méthodes *ab initio* sont des méthodes *quantiques* qui décrivent le système étudié par la résolution de l'équation de Schrödinger. Parmi ces méthodes on cite la méthode Hartree-Fock (HF) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation électronique) qui seront utilisées dans ce travail de thèse.

II.7.1 L'équation de Schrödinger

À la fin du *XIX^{ème}* siècle, les phénomènes scientifiques ont commencé à être expliqués en utilisant les lois de Newton du mouvement et les lois de la mécanique classique, et ces lois pourraient être appliquées à des objets relativement grands. Par la suite, les lois de la thermodynamique ont émergé et les propriétés générales des matériaux pourraient être expliquées. Après la découverte des molécules, des atomes, et leur composition de protons et des électrons, il est devenu obligatoire d'étudier le dynamisme des phénomènes scientifiques selon le concept de microparticules. En 1900, Planck détermine la loi de répartition spectrale du rayonnement thermique du corps noir sans en maîtriser l'interprétation physique. Peu après, Einstein a révélé sa théorie révolutionnaire de la nature particulière de la lumière après ses travaux sur l'effet photoélectrique. Il a poursuivi l'approche de Planck et prouvé que la lumière se comporte simultanément comme une onde et un flux de particules. La mécanique quantique postule sur cette dualité (onde-particule) de la matière et définit une particule comme une onde. C'est à dire distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie. Le physicien autrichien *Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger* [32] (1887–1961) en (1925) proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. Cette équation qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, exprime l'évolution au cours du temps t du système. Pour une molécule de N noyaux dont les positions sont indiquées par RI et n électrons dont les positions sont indiquées par ri . [33][34][35]. D'une autre façon, cette équation

est l'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons [36].

La fonction d'onde ψ n'a pas de signification physique, mais le carré de module de cette fonction est proportionnel à la densité de probabilité dP de trouver une particule en un point particulière de l'espace

$$|\psi|^2 = \psi * \psi \quad (\text{II.35})$$

$$dP(r) = |\psi(r)|^2 dr \quad (\text{II.36})$$

$$\int |\psi|^2 dr = \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (\text{II.37})$$

L'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit comme une équation différentielle du second ordre reliée avec sa solution générale comme suite [37]:

$$\left\{ - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + V \right\} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)}{\partial t} \quad (\text{II.38})$$

Les deux membres de cette équation différentielle sont définis par les termes suivants :

L'opérateur laplacien ∇_i^2 représente le mouvement de i^{ime} particules en trois dimensions dans l'espace est défini comme suit :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{II.39})$$

Puis d'une façon plus claire, l'équation de Schrödinger peut d'écrire tout simplement en termes de fonction d'onde comme suite :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.40})$$

avec $H = T + V$

Où,

\hat{H} : est l'opérateur Hamiltonien associé au système est d'écrit les interactions entre les particules constituant d'un système quantique.

ψ est la fonction d'onde, est une fonction de position spatiale et des spins des électrons, alors cette fonction d'onde est décrite à la fois par une composante spatiale et une composante de spin

$$\psi = \psi(r_1, \omega_1, r_2, \omega_2 \dots r_N, \omega_N) \quad (\text{II.41})$$

Avec le vecteur $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ est le vecteur de position de l'électron i et ω_i est le spin de l'électron i .

T :est l'énergie cinétique du système et s'écrit sous la forme

$$T = \sum_{i=1}^N T_i = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \quad (\text{II.42})$$

V : l'énergie potentiel du système quantique et s'écrit

$$V = \sum_i^N \sum_j^N \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) \quad (\text{II.43})$$

E est l'énergie total du système en unités atomiques

m_i est la masse de la particule i

\hbar est la constante de Planck réduite aussi appelé la constante de Dirac, égale à la constante de Planck divisée par 2π

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \times 10^{-34} \text{Js} \quad (\text{II.44})$$

q_i, q_j : définie les charges des particules i, j , respectivement

r_{ij} = est le vecteur de position définit la distance séparant des particules i et j avec

$$r_{ij} = |r_i - r_j| = \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.45})$$

En 1925, Wolfgang Pauli a donné une description fondée sur le fait que chaque électron se caractérise par le nombre quantique magnétique de spin noté m_s , qui prend deux valeurs

propres possibles $-\frac{1}{2}$ ou $+\frac{1}{2}$ qui sont définis par l'alignement du spin par rapport à un axe arbitraire. Ces deux types de spin sont appelés α et β (par convention α et β sont les fonctions de spin pour $m_s = -\frac{1}{2}$ et $+\frac{1}{2}$. Ces états sont décrits comme *spin-up* et *spin-down*, respectivement) et sont orthonormés

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (\text{II.46})$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (\text{II.47})$$

a) L'approximation Born-Oppenheimer

La première approximation de base de la chimie quantique est l'approximation de Born-Oppenheimer [38]. Max Born (1882–1970) et Robert Oppenheimer (1904–1967) ont formulé une approximation pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger. L'approximation de Born Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux peut être considéré comme une constante. Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutive du noyau (protons et neutrons) et les électrons, c-à-d les noyaux 2000 fois plus lourds que les électrons donc le déplacement des électrons seront beaucoup plus rapidement que les noyaux (dans le solide). Par conséquent, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante. Cette approche conduit à un hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux.

L'hamiltonien électronique peut ainsi être défini suivant la relation ci-dessous

$$\hat{H} = H_e + T_n \quad (\text{II.48})$$

Sachant que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés :

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r) \varphi_r(R) \quad (\text{II.49})$$

Avec

$$H_e \Psi(r, R) = E_e \Psi(r, R) \quad (\text{II. 50})$$

Et

$$T_n \phi_r(r, R) = E_n \phi_r(r, R) \quad (\text{II. 51})$$

Où

$\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux.

$\Psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre; $\phi_r(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux.

r symbolisant les coordonnées des électrons

R symbolisant les coordonnées des noyaux, [38]

La fonction d'onde électronique $\Psi_R(\vec{r})$ ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

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

$$\begin{aligned} H \Psi_R(\vec{r})\phi(R) = & -\frac{1}{2} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \phi(\vec{r}) + V_{ne} \Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{r}) + V_{ee} \Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{r}) \\ & - \sum_{\nu}^N \frac{1}{2M_{\nu}} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}} \Psi_R(r) - \sum_{\nu}^N \frac{1}{2M_{\nu}} \left(2 \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}^2} \phi(\vec{r}) \right) \\ & + V_{nn} \Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{II. 52})$$

$$\begin{aligned} H \Psi_R(\vec{r})\phi(R) = & (T_e + V_{ne} + V_{ee}) + \Psi_R(\vec{r})\phi_r(\vec{r}) + (T_{nn} + V_{nn})\Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{r}) \\ = & (E^e + T_{nn} + V_{nn})\Psi_R(\vec{r})\phi_R(\vec{r}) = E \Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{II. 53})$$

$$H^e \Psi_R(\vec{r}) = E^e \Psi_R(\vec{r}) \quad (\text{II. 54})$$

Avec

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_{\nu}^N \frac{Z_{\nu}}{r_{k\nu}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{r_{kl}} \quad (\text{II. 55})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer a simplifié la résolution de l'équation Schrödinger par le traitement des électrons et des noyaux séparément, une partie électronique et une partie nucléaire, mais Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron. Ce hamiltonien électronique ne prend donc pas en considération les interactions (électrons—champs extérieurs) au système à titre d'exemple la résonance paramagnétique électronique RPE ou interactions (électrons—spins nucléaires) comme la résonance magnétique nucléaire RMN. Il mène aux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où, pour un différent choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

II.8 L'approximation Hartree-Fock

Après l'approximation de Born-Oppenheimer qui était un traitement partiel pour la partie électronique, Douglas Rayner Hartree (1927) [39] proposait une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes, c'était la base fondamentale de la théorie des orbitales moléculaires (OM). Cette approximation orbitalaire appelée également approximation du champ auto-cohérent (en Anglais SCF : Self Consistent Field) présenté la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales). Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion inter-électronique de l'hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à n électrons décrite de cette façon ne satisfait pas au principe de Wolfgang Ernest Pauli [40] (l'antisymétrie de la fonction d'onde d'un ensemble polyélectronique), car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de John Clark Slater [41] construit à partir des n spin-orbitales (les n spin-orbitales Ψ proviennent des $n/2$ orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin α et β).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(1) & \dots & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 56})$$

La théorie HF utilise la méthode variationnelle qui indique le choix du spin-orbitales optimal correspond à la valeur minimale de l'énergie électronique (E^e). Ce principe montré que l'énergie calculé par cette fonction d'onde optimal/ fonction d'onde variationnelle est toujours plus élevé par rapport à l'énergie calculé par une fonction d'onde exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente passe par la résolution des équations de Hartree-Fock en utilisant une fonction d'onde par exemple de type Slater (φ). Les équations Hartree-Fock peuvent être considérées comme les équations de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'ondes qui sont, dans ce cas, les orbitales.

$$H^{HF}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (\text{II. 57})$$

L'énergie calculée avec l'hamiltonien électronique \hat{H} du système a pour expression :

$$E = \sum_k \langle \chi_k(1) | H^c(1) | \chi_k(1) \rangle + \sum_k \sum_{l>k} \left[\langle \chi_k(1)\chi_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_k(1)\chi_l(2) \rangle - \langle \chi_k(1)\chi_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_k(2)\chi_l(1) \rangle \right] \quad (\text{II.58})$$

Soit χ_l la spinorbitale que l'on a choisi de modifier. La modification peut se mettre sous la forme

$$\chi'_l = \chi_l + \varepsilon_l \chi_t \quad (\text{II. 59})$$

La fonction Ψ est alors modifiée en Ψ' qui, conformément aux propriétés des déterminants, peut s'écrire :

$$\Psi' = \Psi + \varepsilon_l \Psi_l^t \quad (\text{II. 60})$$

Où Ψ_l^t est le déterminant Ψ dans lequel la colonne χ_l est remplacée par la colonne χ_t

La variation de $\langle E \rangle$ s'écrit, au premier ordre en ε_t :

$$\delta E = 2\varepsilon_t \langle \Psi | H | \Psi_l^t \rangle \quad (\text{II. 61})$$

On pose :

$$F_{lt} = \langle \Psi | H | \Psi_l^t \rangle \quad (\text{II. 62})$$

L'expression F_{lt} se développe en :

$$F_{lt} = \langle \chi_l(1) | H^c | \chi_t(1) \rangle + \left[\sum_i \left\langle \chi_l(1) \chi_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(1) \chi_i(2) \right\rangle - \left\langle \chi_l(1) \chi_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(2) \chi_i(1) \right\rangle \right] \quad (\text{II. 63})$$

On définit l'opérateur ou l'hamiltonien de Fock par la relation:

$$F(1) = \hat{H}^c(1) + \sum_i [J_i(1) - K_i(1)] \quad (\text{II. 64})$$

Où $\hat{H}_c(1)$ est l'hamiltonien relatif à un électron, $J_i(1)$ est un *opérateur coulombien* défini par :

$$J_i(1) = \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \quad (\text{II. 65})$$

$K_i(1)$ est un *opérateur d'échange* défini par son action sur une fonction $\chi_i(1)$

$$K_i(1)\chi_i(1) = \chi_i(1) \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_t(2) d\tau_2 \quad (\text{II. 66})$$

Les équations Hartree-Fock, prennent la forme :

$$F\chi_k = e_k\chi_k \quad (\text{II. 67})$$

II.9 Les équations de Hartree-Fock-Roothaan

D'après les résolutions d'ensemble d'équations différentielles nonlinéaires qui nous ont menés aux orbitales moléculaires optimales, La résolution numérique exacte des équations HF avec l'obtention des orbitales atomiques, a été possible pour les atomes comprenant un électron et un noyau mais des développements supplémentaires sont nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes poly-électroniques. En 1951, Roothaan [42] et Hall [43] ont proposé un ensemble des équations appelé les équations de Roothaan-Hall plus précisément « les équations de Hartee-Fook-Roothan » ou bien « La méthode de Roothan ». Cette méthode est basé sur la méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) proposée par Mulliken [44][45][46] qui décrit les orbitales moléculaires en terme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Les orbitales atomiques utilisées pour représenter les orbitales moléculaires constituent ce qui est appelé les "bases " du système; plus ces bases sont étendues plus les

orbitales moléculaires seront proches de celles obtenues par la résolution directe des équations HF, avec la limite HF pour des bases de dimensions infinies. Roothan et hall ont démontré que chaque orbitales moléculaire ψ_i est développée en termes de fonctions de base χ « fonctions gaussiennes » appelées conventionnellement orbitales atomiques et les équations intégral-différentielles de Hartree-Fock peuvent transformer en des équations algébriques et résolues par les matrices standards. Dans le cadre de cette approche, on considère un ensemble de N orbitales atomiques : $\{\varphi_\lambda, \dots \varphi_\mu, \dots \varphi_\nu, \dots \varphi_\eta \dots\}$ servant de base au développement des n orbitales moléculaires Ψ_i d'un système à couches fermées comportant $2n$ électrons.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \varphi_\mu \quad (\text{II.68})$$

Où les coefficients $c_{\mu i}$ seront supposés réels.

Nous introduisons les notations suivantes :

$$H_{\mu\nu}^c = \langle \varphi_\mu(1) | H^c(1) | \varphi_\nu(1) \rangle \quad (\text{II. 69})$$

et :

$$(\lambda\mu|\nu\eta) = \iint \varphi_\lambda(1)\varphi_\mu(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\nu(2)\varphi_\eta(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II. 70})$$

de sorte que, dans le cas où chaque orbitale moléculaire est occupée par deux électrons, l'une de spin α et l'autre de spin β , l'expression (2.23) de l'énergie prend la forme :

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \sum_{\lambda} \sum_{\mu} c_{\lambda i} c_{\mu i} H_{\lambda\mu}^c + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\eta} c_{\lambda i} c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\eta j} [2(\lambda\mu|\nu\eta) - (\lambda\eta|\nu\mu)] \quad (\text{II. 71})$$

et l'opérateur de Fock s'écrit comme suit :

$$F_{\lambda\mu} = H_{\lambda\mu}^c + \sum_{i=1}^n \sum_{\nu} \sum_{\eta} c_{\nu i} c_{\eta i} [2(\lambda\mu|\nu\eta) - (\lambda\eta|\nu\mu)] \quad (\text{II. 72})$$

Ou encore introduisant les éléments de la matrice densité

$$p_{\lambda\mu} = 2 \sum_{j=1}^n c_{\nu j} c_{\eta j} \quad (\text{II.73})$$

$$F_{\lambda\mu} = H_{\lambda\mu}^c + \sum_{\nu} \sum_{\eta} P_{\nu\eta} \left[(\lambda\mu|\nu\eta) - \frac{1}{2} (\lambda\eta|\nu\mu) \right] \quad (\text{II. 74})$$

on constate que :

$$F_{\lambda\mu} = \langle \varphi_{\lambda}(1) | F(1) | \varphi_{\mu}(1) \rangle \quad (\text{II. 75})$$

et donc

$$\sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} = \langle \varphi_{\lambda} | F(1) | \varphi_{\mu} \rangle e_{\mu} \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \langle \varphi_{\lambda} | \varphi_{\mu} \rangle \quad (\text{II.76})$$

En supposant que le problème est résolu et tous les coefficients $c_{\mu i}$ sont connus, ce qui nous permet de calculer tous les éléments $F_{\lambda\mu}$ de la matrice carrée $[F]$ construits avec ces éléments. On appellera de même $[S]$ la matrice carrée regroupant les intégrales de recouvrement. Enfin, on peut ranger en colonnes d'une matrice $[C]$ les coefficients $c_{\mu i}$ correspondants aux diverses orbitales moléculaires et définir une matrice diagonale $[e]$ avec les valeurs propres e_i .

$$[F][C] = [S][C][e] \quad (\text{II.77})$$

Ces équations sont nommées les équations de Roothaan.

II.10 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: Density Funtional Theory en anglais) [47] a été le postulat de Thomas (1927) [48], Fermi (1927, 1928) [49] qui indique que l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle d'une densité électronique au lieu d'une fonction d'onde mais ils ont négligé les effets d'échange-corrélation entre les électrons. En 1930, Dirac [50] a apporté une solution à ce problème par l'introduction de l'approximation d'échange locale. Cependant, la vraie révolution débutée avec les théorèmes fondamentaux de

Hohenberg et Kohn en 1964 [51] qui ont énoncé et démontré une relation fonctionnelle $E = F[\rho(\vec{r})]$ entre l'énergie de l'état fondamental d'un système E et sa densité électronique $P(r)$. Cette formule est applicable à tout système de particules en interaction évoluant sous l'action d'un potentiel externe on considère que ce potentiel est indépendant du temps et correspond au potentiel d'interaction électrons-noyaux. Grâce à ces développements que la théorie de la fonctionnelle de la densité a acquis son statut actuel pour l'étude de la structure électronique

II.10.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont illustré que dans un système électronique le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelée la densité électronique pour cet état Cette quantité est désignée par $\rho(\vec{r})$ et sa formule, en terme de Ψ , pour l'électron un, est :

$$\rho(\vec{r}_1) = \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n \quad (\text{II.78})$$

S_1 coordonnée de spin. Cela correspond à une simple fonction à trois variables x, y, et z intégrant sur le nombre total d'électrons. La densité électronique possède la propriété suivante :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (\text{II.79})$$

Ils ont démontré [52] que l'énergie moléculaire fondamentale E_0 , la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en chaque point \vec{r} du volume moléculaire. E_0 est une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$ et est représentée par $E_0[\rho]$ avec $\rho = \rho(\vec{r})$ En d'autres termes, les propriétés de l'état fondamental sont totalement déterminées par le nombre n et le potentiel externe dû au champ des noyaux $v(\vec{r})$.

Ce formalisme théorique se compose des deux théorèmes subsidiaires valables pour les états électroniques fondamentaux non dégénérés Sans tenir compte du spin.

a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn

- ✓ montre l'existence d'une seule densité ρ associée à un potentiel externe.

La densité électronique $\rho(\vec{r})$, pour l'état fondamental non dégénéré d'un système à n électrons, détermine $v(\vec{r})$ c'est-à-dire, $\rho(\vec{r})$ détermine de manière unique la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ et de là toutes les autres propriétés du système.

$$E[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{II.80})$$

Pour prouver le premier formalisme, la densité d'électrons est suffisante pour déterminer le potentiel $v(\vec{r})$ à une constante additive près, en utilisant uniquement le principe variationnel (énergie minimale) de l'état fondamental (énergie minimale) [53] [54]. Donc ρ détermine n et v de toutes les propriétés de l'état fondamental.

b) Second théorème de Hohenberg et Kohn

✓ stipule que le principe variationnel peut être étendu à la densité ρ .

Le second théorème de H-K maintient la même postula du premier théorème H-K et réexaminé le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique Il dit que pour une densité d'essai, telle que $\rho(r) \geq 0$ et $\int \rho(r) = n$.

$$E_0 \leq E_v[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{II.81})$$

Où $E_v[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie de $E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.82})$$

Cependant les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne nous explique pas comment calculer E_0 à partir de ρ , ou comment trouver ρ sans trouver Ψ en premier. Jusqu'à maintenant, il n'y pas une procédure pour tirer exactement E_0 de r et une approximation doit être faite.

L'avantage de travailler avec ρ , bien que des expressions approchées pour $E_0[\rho]$ doivent être utilisées, réside dans la résolution plus facile, pour un niveau comparable de précision, des équations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) amenant à ρ par rapport aux méthodes *abinitio* correspondantes. De plus, les théorèmes de Hohenberg et Kohn fournissent les bases théoriques pour pour obtenir des méthodes de calcul plus précises

c) Les équations de Kohn-Sham

Comme nous avons vu dans la section précédente, les théorèmes de Hohenberg-Kohn sont au cœur de la DFT moderne, mais un problème apparaît dans le modèle sans orbitale de Hohenberg-Kohn: il donne une mauvaise représentation de l'énergie cinétique. En 1965, Kohn et Sham [51], ont réalisé que la plupart des problèmes étaient liés à la façon dont l'énergie cinétique était décrite. Ils ont donc proposé de résoudre le problème en introduisant l'idée d'un système fictif construit à partir d'un ensemble d'orbitales (fonctions à un électron) où les électrons ne sont pas en interaction, c'est-à-dire que chaque électron est soumis à un champ de répulsion moyen provenant des autres électrons. Ils ont divisé l'énergie totale en plusieurs parties :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int [\hat{V}_{ext}(r) + \hat{j}(r)]\rho(r)dr + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II.83})$$

$T_S[\rho]$ correspond à l'énergie cinétique des électrons pour le système hypothétique, avec ρ équivalent au système réel mais pour des électrons n'interagissant pas. $\hat{j}(\vec{r})$ représente l'interaction coulombienne classique entre les électrons et \hat{V}_{ext} , comme indiqué précédemment, est le potentiel provenant des noyaux :

$$\hat{j}(r) = \int \frac{\rho(r')}{r' - r} dr' \quad (\text{II.84})$$

$$\hat{V}_{ext} = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} \quad (\text{II.85})$$

r et r' représentent les coordonnées des 2 électrons. Le calcul de l'énergie cinétique peut être exprimé en termes de fonction d'un seul électron

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (\text{II.86})$$

E_{XC} est un terme qui englobe toutes les autres contributions à l'énergie qui ne sont pas prises en compte dans les termes précédents, comme l'échange d'électrons, l'énergie de corrélation et la correction pour l'auto-interaction incluse dans le terme de Coulomb et la partie de l'énergie cinétique qui correspond aux différences entre le système sans interaction et le système réel.

Un nouvel hamiltonien peut être créé en ne prenant en compte que le système sans interaction. non interactif :

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_S(\vec{r}_i) \quad (\text{II.87})$$

Les fonctions à un électron sont réintroduites dans la théorie fonctionnelle de la densité sous la forme d'orbitales de Kohn-Sham, φ_i . Comme pour la HF, ces orbitales sont déterminées par :

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (\text{II.88})$$

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}) \quad (\text{II.89})$$

Où \hat{f}^{KS} est un opérateur à un électron, appelé opérateur de Kohn-Sham et les orbitales de réponse cor sont appelées orbitales de Kohn-Sham. $V_S(\vec{r})$ décrit le potentiel effectif du système de référence sans interaction. Le système sans interaction est relié au système réel en choisissant un potentiel effectif, V_S , tel que

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (\text{II.90})$$

Ensuite, nous revenons au système initial :

$$E_{DET}[\rho] = T_S[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{EX}[\rho] \quad (\text{II.91})$$

Où

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (\text{II.92})$$

De cette façon, il devient possible de calculer la majeure partie de l'énergie cinétique (le reste étant fusionné avec la répulsion électron-électron non classique). La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn devient alors :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.93})$$

où E_{XC} contient l'énergie cinétique résiduelle ainsi que les termes de répulsion.

Comme indiqué précédemment, E_{XC} est le seul terme inconnu de l'équation. Pour le modéliser, il est nécessaire de l'approximer. Dans la section suivante, les différentes méthodes d'approximation méthodes d'approximation utilisées pour modéliser la fonctionnelle seront décrites.

II.11 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

La fonction $E_{XC}[\rho]$ contient les contributions non classiques à l'énergie potentielle due à l'interaction électron-électron et la différence entre l'énergie cinétique liée au système sans interaction et l'énergie cinétique du système réel. Les "fonctionnelles" décrites ici représentent différentes approximations de cette fonctionnelle d'échange-corrélation. Le développement de nouvelles fonctionnelles est un domaine de recherche actif et continu.

II.11.1 L'approximation de la densité locale

C'est la base de la plupart des fonctions de corrélation d'échange, et elle est définie en utilisant la densité électronique d'un gaz d'électrons uniforme. La valeur constante de la densité électronique ne reflète pas la variation rapide des densités dans une molécule. Bien que le LDA soit une approximation grossière, c'est le seul système pour lequel la densité est définie par $\rho = \frac{N}{V}$ (N représente le nombre d'électrons et V le volume du gaz), et la forme des fonctions d'énergie d'échange et de corrélation est connue exactement ou avec une très grande précision. Dans le cas des systèmes à enveloppe ouverte, la densité électronique, ρ est remplacée par les densités électroniques de spin, ρ_α et ρ_β telles que, $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$. Cette approximation est appelée approximation locale de densité de spin : LSDA. Un exemple célèbre de fonction LDA est celle développée par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) basée sur des calculs de Monte Carlo quantiques de haut niveau pour des gaz d'électrons uniformes [55]. L'utilisation de la LDA donne des résultats plus précis pour la détermination des propriétés moléculaires (structures, fréquences vibratoires, moments de charge, modules élastiques) que la méthode HF mais montre quelques défauts dans le cas des détails énergétiques (énergies de liaison, barrières énergétiques dans la réaction chimique) qui sont mal caractérisés en utilisant ce type de fonction.

II.11.2 L'approximation des gradients généralisés (Generalized Gradient Approximation)

GGA

La LDA peut être considérée comme une approximation d'ordre zéro, mais la LDA décrit assez mal les énergies, c'est pourquoi un nouveau type de fonctionnelle a été introduit: l'approximation du gradient généralisé. Ces fonctionnelles incluent le gradient de la densité électronique, $\nabla\rho$. Cette utilisation du gradient de la densité électronique décrit plutôt mieux la non-homogénéité de la véritable densité électronique.

Le GGA est généralement divisé en termes d'échange et de corrélation qui peuvent, alors, être résolus individuellement :

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (\text{II.94})$$

Voici quelque exemples non exhaustifs de certaines des fonctions GGA les plus efficaces couramment utilisées en chimie computationnelle

PBE est une fonction d'échange-corrélation développée par Perdew, Burke et Ernzerhof [56]

LYP est une fonction de corrélation développée par Lee, Yang et Parr [57]. Il s'agit de la fonction de corrélation GGA la plus utilisée. Elle contient quatre paramètres empiriques empiriques ajustés à l'atome d'hélium.

P86 est une fonctionnelle de corrélation développée par Perdew [58]. Il s'agit d'une correction populaire du gradient populaire du LSDA qui inclut un paramètre empirique ajusté pour l'atome du néon.

PW91 est une fonctionnelle d'échange-corrélation développée par Perdew puis Perdew, Wang et Burke [59][60]. Il s'agit d'une modification de la fonction P86.

A partir des fonctions GGA précédentes, une combinaison entre les fonctions d'échange et de corrélation est effectuée afin d'essayer de décrire complètement les systèmes. Certaines des combinaisons les plus courantes sont : BLYP, BP86 et BPW91.

méta-GGA Les fonctions méta-GGA sont une expansion de la GGA normale. Contrairement à la GGA, la méta-GGA inclut le laplacien de la densité électronique ou la densité d'énergie cinétique locale, $\nabla^2\rho$. Les fonctions méta-GGA courantes sont BB95 [61] et PBEKCIS [62]

II.11.3 Les fonctionnelles hybrides

Les types fonctionnels précédents présentent tous un problème car la partie échange est très mal décrite en raison d'un problème d'auto-interaction électronique. D'autre part, la partie échange dans HF est définie exactement. Une approche alternative serait donc d'utiliser un mélange de DFT et de HF pour décrire l'énergie d'échange. Cependant, en prenant la partie corrélation de la DFT et la partie échange de la HF, on obtient de mauvais résultats (moins bons que ceux de la GGA). Une première approche de ce problème consisterait à regrouper les parties échange et corrélation, afin d'obtenir une fonctionnelle qui décrit le système mieux que les fonctionnelles GGA [63].

La solution finale à ce problème est l'utilisation d'une combinaison de fonctions HF, GGA et LSDA pour décrire la partie échange exact et corrélation de la fonction hybride. Habituellement, les fonctionnelles hybrides sont composés d'un mélange d'échange exact et de DFT. L'élément principal de ces fonctionnelles provient des fonctionnelles GGA, elles sont donc souvent appelées fonctionnelles hybrides GGA.

PBE0, également appelé PBE1PBE, a été développé par Adamo et Barone [64]. Il s'agit d'une combinaison de 75% de fonction d'échange PBE GGA et de 25% d'échange HF.

B97 et B98 ont été développées d'abord par Becke (B97) [65], puis modifiées par Becke et Schmider (B98) [66]. Contrairement aux fonctionnelles PBE0 et B3, B98 et B97 sont des fonctionnelles hybrides méta-GGA au lieu d'hybrides GGA. Elles contiennent une partie d'échange prise dans la méthode HF

pour décrire correctement le terme d'échange-corrélation, il est nécessaire de combiner les fonctions d'échange et de corrélation pour obtenir une fonction hybride telle que: B1B95 [61], B1LYP [67] ou B3P86 [67].

Un exemple célèbre de combinaison d'échange et de corrélation est la fonctionnelle hybride la plus souvent utilisée: B3LYP [68]. La fonctionnelle B3LYP est un mélange entre les fonctionnelles LDA et GGA issues des méthodes DFT et HF, dans une certaine mesure, comme indiqué ci-dessous:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x \underbrace{(E_X^{GGA} - E_X^{LDA})}_{B88(B)} + a_c \underbrace{(E_C^{GGA} - E_{XC}^{LDA})}_{LYP} \quad (II.95)$$

Où $a_0 = 0,20$, $a_x=0,72$ et $a_c= 0,81$ sont trois paramètres empiriques déterminés par l'ajustement des valeurs prédites à un ensemble d'énergies d'atomisation, de potentiels d'ionisation, d'affinités protoniques et d'énergies atomiques totales.

II.12–Conclusion

Pour clarifier théoriquement le sujet de notre étude, nous avons abordé la totalité des notions fondamentales pour la compréhension des phénomènes non-linéaires basés principalement sur l'interaction rayonnement–matière dans un matériau soumis à des intensités d'éclairement élevées. Nous avons aussi présenté brièvement au cours de ce chapitre une description de la polarisation microscopique et macroscopique ainsi que les méthodes de chimie quantique «les méthodes *ab initio*» utilisées pour la réalisation de notre travail de recherche avec un aperçu sur la génération de diffusion harmonique de lumière ou diffusion hyper Rayleigh (HRS) une technique fréquemment utilisée pour déterminer la première hyperpolarisabilité. En outre, nous avons consacré une partie à décrire des généralités sur les différentes approches rapportées dans la littérature telle que l'approche Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et les deux approches de calcul des polarisabilités et des hyperpolarisabilités. L'essentiel de nos résultats et la partie pratique réalisée sont reportés sur les deux chapitres qui suivent.

Références

- [1] T. H. Maiman and others, “Stimulated optical radiation in ruby,” 1960.
- [2] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Generation of Optical Harmonics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, no. 4, pp. 118–119, Aug. 1961, doi: 10.1103/PhysRevLett.7.118.
- [3] P. S. Pershan and N. Bloembergen, “Frequency response of the photomixing process,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 2, no. 6, pp. 117–119, 1963.
- [4] V. Lakshminarayanan, “Nonlinear optics, by Nicolaas Bloembergen,” *Opt. & Photonics News*, vol. 8, no. 3, p. 54, 1997.
- [5] N. Bloembergen and P. S. Pershan, “Light waves at the boundary of nonlinear media,” *Phys. Rev.*, vol. 128, no. 2, pp. 606–622, 1962, doi: 10.1103/PhysRev.128.606.
- [6] D. A. Kleinman, “Nonlinear dielectric polarization in optical media,” *Phys. Rev.*, vol. 126, no. 6, p. 1977, 1962.
- [7] S. Trippe, “Polarization and polarimetry: a review,” *arXiv Prepr. arXiv1401.1911*, 2014.
- [8] F. Mançois, “Nouveaux composés photochimiques dédiés aux applications optiques non linéaires,” Bordeaux 1, 2009.
- [9] H. Christophe, “Développement d’une nouvelle spectroscopie optique non-linéaire utilisant la génération de fréquence-somme doublement résonnante. Application à l’étude des couplages vibrationnels et électroniques aux interfaces films minces-métaux,” Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix (Université de Namur), 2003.
- [10] R. W. Boyd, “Nonlinear optics Academic press,” *San Diego*, vol. 155, 1992.
- [11] Y. Zhou *et al.*, “Synthesis and photovoltaic properties of new small molecules with rhodanine derivative as the end-capped blocks,” *Org. Electron.*, vol. 17, pp. 355–363, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2014.12.031.
- [12] X. Yang, X. Jiang, C. Zhao, R. Chen, P. Qin, and L. Sun, “Donor–acceptor molecules containing thiophene chromophore: synthesis, spectroscopic study and electrogenerated chemiluminescence,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 47, no. 28, pp. 4961–4964, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.tetlet.2006.04.154.
- [13] D. S. Chemla, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals VI*, vol. 1. Elsevier, 2012.

- [14] J.-X. Qiu *et al.*, “Substitution degree engineering the crystal packing and optoelectronic properties of benzofuranvinyl-substituted benzene-cored derivatives,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 29, pp. 5954–5962, 2014.
- [15] P. Meti, H.-H. Park, and Y.-D. Gong, “Recent developments in pyrazine functionalized π -conjugated materials for optoelectronic applications,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 2, pp. 352–379, 2020.
- [16] M. Jahnel, B. Beyer, M. Thomschke, K. Fehse, F. Krujatz, and K. Leo, “Narrow Bandwidth Top-Emitting OLEDs Designed for Rhodamine 6G Excitation in Biological Sensing Applications,” *Electronics*, vol. 4, no. 4, pp. 982–994, 2015.
- [17] M. Hosseini-Sarvari, Z. Hosseinpour, and M. Koohgard, “Visible light thiocyanation of N-bearing aromatic and heteroaromatic compounds using Ag/TiO₂ nanotube photocatalyst,” *New J. Chem.*, vol. 42, no. 23, pp. 19237–19244, 2018.
- [18] T. Marinado *et al.*, “Rhodamine dyes for dye-sensitized solar cells: spectroscopy, energy levels and photovoltaic performance,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 1, pp. 133–141, 2009.
- [19] L. Wang, W. Du, Z. Hu, K. Uvdal, L. Li, and W. Huang, “Hybrid rhodamine fluorophores in the visible/NIR region for biological imaging,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 58, no. 40, pp. 14026–14043, 2019.
- [20] Y. Bekki, D. Hadji, A. Guendouzi, B. Houari, and M. Elkeurti, “Linear and nonlinear optical properties of anhydride derivatives: A theoretical investigation,” *Chem. Data Collect.*, vol. 37, p. 100809, 2022.
- [21] D. Hadji, A. Rahmouni, D. Hammoutène, and O. Zekri, “First theoretical study of linear and nonlinear optical properties of diphenyl ferrocenyl butene derivatives,” *J. Mol. Liq.*, vol. 286, p. 110939, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.110939.
- [22] S. S. M. Fernandes, C. Herbivo, J. Aires-de-Sousa, A. Comel, M. Belsley, and M. M. M. Raposo, “Theoretical and experimental studies of aryl-bithiophene based push-pull π -conjugated heterocyclic systems bearing cyanoacetic or rhodamine-3-acetic acid acceptors for SHG nonlinear optical applications,” *Dye. Pigment.*, vol. 149, pp. 566–573, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.10.001.
- [23] T. Verbiest, K. Clays, and V. Rodriguez, *Second-order nonlinear optical characterization techniques: an introduction*. CRC press, 2009.

- [24] K. Clays and A. Persoons, “Hyper-Rayleigh scattering in solution,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, no. 23, p. 2980, 1991.
- [25] R. W. Terhune, P. D. Maker, and C. M. Savage, “Measurements of nonlinear light scattering,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 14, no. 17, p. 681, 1965.
- [26] K. Clays, A. Persoons, and L. De Maeyer, “Hyper-Rayleigh scattering in solution,” *Adv. Chem. Phys.*, vol. 85, pp. 455–498, 1994.
- [27] O. Quinet, B. Champagne, and V. Rodriguez, “Polarization effects on the hyper-Raman spectra of carbon tetrachloride: A joint experimental-theoretical study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 10, pp. 4705–4710, 2004.
- [28] J. Zyss and I. Ledoux, “Nonlinear optics in multipolar media: theory and experiments,” *Chem. Rev.*, vol. 94, no. 1, pp. 77–105, 1994.
- [29] M. H. Wu, K. Clays, and A. Persoons, “High-resolution electric-field-induced second-harmonic generation with ultrafast Ti: sapphire laser,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 67, no. 9, pp. 3005–3009, 1996.
- [30] H. Umezawa, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi, “Synthesis and nonlinear optical properties of new ionic species: tolan and diphenylbutadiyne with trimethylammonio and dimethylamino groups,” *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 18, no. 5, pp. 468–472, 2005.
- [31] P. Kaatz and D. P. Shelton, “Polarized hyper-Rayleigh light scattering measurements of nonlinear optical chromophores,” *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 10, pp. 3918–3929, 1996.
- [32] W. Moore, *Schrodinger*. Cambridge University Press, 2015.
- [33] E. Schrödinger, “Quantisierung als Eigenwertproblem (Zweite Mitteilung),” *Ann. der Phys. (Fierte Folge)*, vol. 79, p. 489, 1926.
- [34] E. Schrödinger, “Quantisierung als Eigenwertproblem [Quantisation as a Problem of Proper Values (Part IV)],” *Ann. Phys.*, vol. 386, no. 18, pp. 109–139, 1926, [Online]. Available:<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/andp.19263861802%0Ahttps://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19263861802%0Ahttps://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19263861802>.
- [35] “1926_Schrödinger_Phys_Rev_.pdf.”
- [36] E. Schrödinger, *Collected papers on wave mechanics*, vol. 302. American Mathematical Soc., 2003.

- [37] E. Schrödinger, “An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules,” *Uspekhi Fiz. Nauk*, vol. 7, no. 3, pp. 176–201, 1927.
- [38] M. Born, “Born-oppenheimer approximation,” *Ann. Phys*, vol. 84, pp. 457–484, 1927.
- [39] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and methods,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 89–110, 1928.
- [40] W. Pauli, “Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren,” *Einführung und Orig.*, p. 229, 1925.
- [41] J. C. Slater, “The theory of complex spectra,” *Phys. Rev.*, vol. 34, no. 10, p. 1293, 1929.
- [42] “Root51Rmp.” pp. 1–21, 2004, [Online]. Available: papers://dc5b7a66-c191-4125-90d3-2536c98d4438/Paper/p1344.
- [43] T. Chemistry and S. John, “The molecular orbital theory of chemical valency. X. A method of calculating the ionization potentials of conjugated molecules,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 213, no. 1112, pp. 102–113, Jun. 1952, doi: 10.1098/rspa.1952.0113.
- [44] R. S. Mulliken, “The assignment of quantum numbers for electrons in molecules. I,” *Phys. Rev.*, vol. 32, no. 2, p. 186, 1928.
- [45] R. S. Mulliken, “The assignment of quantum numbers for electrons in molecules. ii. correlation of molecular and atomic electron states,” *Phys. Rev.*, vol. 32, no. 5, p. 761, 1928.
- [46] R. S. Mulliken, “The assignment of quantum numbers for electrons in molecules. III. Diatomic hydrides,” *Phys. Rev.*, vol. 33, no. 5, p. 730, 1929.
- [47] L. J. Sham, *Density functional theory*, vol. 35, no. 2. 1982.
- [48] L. H. Thomas, “The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on their stopping of α -particles,” in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, vol. 23, no. 6, pp. 713–716.
- [49] E. Fermi, “Atti Accad. Naz. Lincei, Cl,” *Sci. Fis. Mat. Nat.*, 1927.
- [50] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas atom,” in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, 1930, vol. 26, no. 3, pp. 376–385.
- [51] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.

- [52] P. Hohenberg and W. Kohn, “Phys. Rev. 136,” *B864* <https://doi.org/10.1103/physrev>, vol. 136, p. b864, 1964.
- [53] R. G. Parr and W. Yang, “Density-functional theory of atoms and molecules Oxford Univ. Press,” *ed Oxford*, 1989.
- [54] P. Hohenberg and W. Kohn, “Phys Rev B 136: 864. doi: 10.1103/PhysRev. 136,” *B864*, 1964.
- [55] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,” *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [56] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [57] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, p. 785, 1988.
- [58] J. P. Perdew and Y. Wang, “Erratum: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)],” *Phys. Rev. B*, vol. 98, no. 7, p. 79904, 2018.
- [59] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 23, p. 13244, 1992.
- [60] J. P. Perdew *et al.*, “Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 7, p. 4978, 1993.
- [61] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing,” *J. Chem. Phys.*, vol. 104, no. 3, pp. 1040–1046, 1996.
- [62] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Perdew, burke, and ernzerhof reply,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 4, p. 891, 1998.
- [63] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 22, pp. 9982–9985, 1996, doi: 10.1063/1.472933.

- [64] C. Adamo and V. Barone, "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model," *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 13, pp. 6158–6170, 1999, doi: 10.1063/1.478522.
- [65] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals," *J. Chem. Phys.*, vol. 107, no. 20, pp. 8554–8560, 1997.
- [66] H. L. Schmider and A. D. Becke, "Optimized density functionals from the extended G2 test set," *J. Chem. Phys.*, vol. 108, no. 23, pp. 9624–9631, 1998.
- [67] C. Adamo and V. Barone, "Chem Phys Lett 274: 242 [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00009-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00009-2), pp. 651–659, 1997.
- [68] K. E. Riley, B. T. Op't Holt, and K. M. Merz, "Critical assessment of the performance of density functional methods for several atomic and molecular properties," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 3, no. 2, pp. 407–433, 2007.

CHAPITRE III
SYNTHESE ET
CARACTERISATION DE
NOUVEAUX DERIVES
THIAZOLIQUES

III.1-Techniques et appareillages utilisés

a) Spectroscopie infra rouge

Les spectres ont été réalisés sur un spectromètre à transformée de « Fourier IFS 66 », au laboratoire de chimie organique macromoléculaire et des matériaux de l'Université de Mascara, dans une gamme de 500 à 4000 cm^{-1}

b) Spectroscopie ultraviolet-visible

Un spectrophotomètre SP-UV 200 S avec une cellule de quartz de 10 mm à 25 °C est utilisé pour mesurer les spectres électroniques

c) Température de fusion

Tous les points de fusion des produits synthétisés ont été déterminés à l'aide d'un banc Köfler

d) La pesée

La pesée des réactifs a été effectuée par l'emploi d'une balance électrique analytique précise de type SCALTEC. Sa précision est de 10^{-4} g.

e) Chauffage

Le mélange réactionnel est porté à reflux sur bain d'huile, sur un appareil de type HEIDOLPH muni d'un régularisateur de température.

f) Résonance magnétique nucléaire RMN ^1H , ^{13}C

Les spectres RMN des produits, ont été enregistrés sur un appareil de type BRUCKER AM dans le CDCl_3 comme solvant.

g) Analyse SEM et EDX

L'étude en microscopie électronique à balayage a été réalisée à l'aide de FE-SEM Gemini 500-ZEISS couplé avec l'instrument d'analyse EDX.

h) La liste des produits chimiques utilisés

Tous les solvants et les réactifs chimique utilisés durant cette thèse sont obtenue de sigma Aldrich et Biochem.

Tableau III-1 Liste des produits chimiques utilisés

<i>Produits (pureté %)</i>	<i>Formule brute</i>	<i>Mg/mol</i>	<i>T_f °C</i>	<i>T_{eb} °C</i>	<i>d</i>
<i>Les solvants</i>					
Acide éthanique (acétique)	C ₂ H ₄ O ₂	60,052	16,64	117,9	1,0492
Chloroforme (99.6)	CHCl ₃	119.38	-63.5	61.2	1.48
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	84.93	-95,1	40	1.33
Éther diéthylique	C ₄ H ₁₀ O	74,121	-116	35	0,714
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	-117	79	0,78
Méthanol (99%)	CH ₃ OH	32.04	-98	64.5	0.79
<i>Réactifs et catalyseurs</i>					
o-toluidine (o-méthylaniline)	C ₇ H ₉ N	107,17	-24,4	200	1
carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	105,988	851	<i>se décompose avant</i>	2,532
Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	106,121	-26	179	3,66
2-Nitrocinnamaldehyde	C ₉ H ₇ O ₃ N	177,16	124-126	124-126	1,3
Acide chlorhydrique	HCl	36,461	-30	48	1,19
Aldéhyde cinnamique	C ₉ H ₈ O	132,16	-7,5	248	1,05
4-hydroxybenzaldéhyde	C ₇ H ₆ O ₂	122,12	117	310	1,23
3-Nitrobenzaldéhyde	C ₇ H ₅ NO ₃	151,119	57,1	164,05	1,27
p-Anisaldehyde	C ₈ H ₈ O ₂	136,15	0	248	1,12
Vanilline (p-vanilline)	C ₈ H ₈ O ₃	152,15	81,5	285	1,06
2,4-Dimethoxybenzaldehyde	C ₉ H ₁₀ O ₃	166.176	67	307.8	1.114
2-Methoxybenzaldehyde	C ₈ H ₈ O ₂	136.150	34-40	268	1.127
4-Hydroxy-1-naphthaldehyde	C ₁₁ H ₈ O ₂	172.18	179-182	364,9	1,288
Acétate de sodium	C ₂ H ₃ NaO ₂	82,033	324	122	1,42
Disulfure de carbone	CS ₂	76,141	-111C	46	1,26
Acide chloroacétique	C ₂ H ₃ ClO ₂	94,497	63	189	1.58
4-chlorobenzaldéhyde	C ₇ H ₅ ClO	140,57	45-50	213-214	1.19
4-Diethylaminobenzaldéhyde	C ₁₁ H ₁₅ NO	177.24	37-41	174	1.03
4-Diméthylaminobenzaldéhyde	C ₉ H ₁₁ NO	149.193	74	176-177	1.1
2-furaldéhyde/ Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96.085	-37	162	1.160
Formaldéhyde /méthanal	CH ₂ O	30,026	-92	-19,5	0,8

III.2-Introduction

Au cours des dernières années, la synthèse des dérivés 5-arylidène-2-iminothiazolidine-4-one (schéma III.1) a été largement explorée et deux voies sont généralement suivies par les chercheurs [1] [2]. Les deux voies synthétiques impliquent la formation initiale du noyau de 2-iminothiazolidinone suivie par une condensation de Knoevenagel. Dans la première procédure (A), l'anneau de 2-iminothiazolidinone est obtenu par cyclisation d'une thiourée en présence d'un dérivé de l'acide α haloacétique. Dans cette étape, le dérivé de l'acide α -haloacétique, la nature de R^1 et R^2 , et les conditions de réaction sont décisif pour la régionalisation de la cyclisation [3]. Dans la deuxième procédure (B), la condensation entre une amine primaire et du chlorure de chloroacétyl conduit à la formation du dérivé de l'amide qui peut réagir avec un isothiocyanate pour la construction d'anneau de 2-iminothiazolidinone. Dans les deux procédures, ces approches n'ont été appliquées qu'à un nombre très limité d'arylthiourée qui ont été préparées par les chercheurs ou qui étaient disponibles sur le marché de produits chimiques et cela a ouvert la porte à d'autres travaux et nous a incités à chercher de nouvelles procédures et synthèses. Les méthodes de préparations varient selon le type de thio-urées visé, symétriques [4-6] et dissymétriques [7][8].

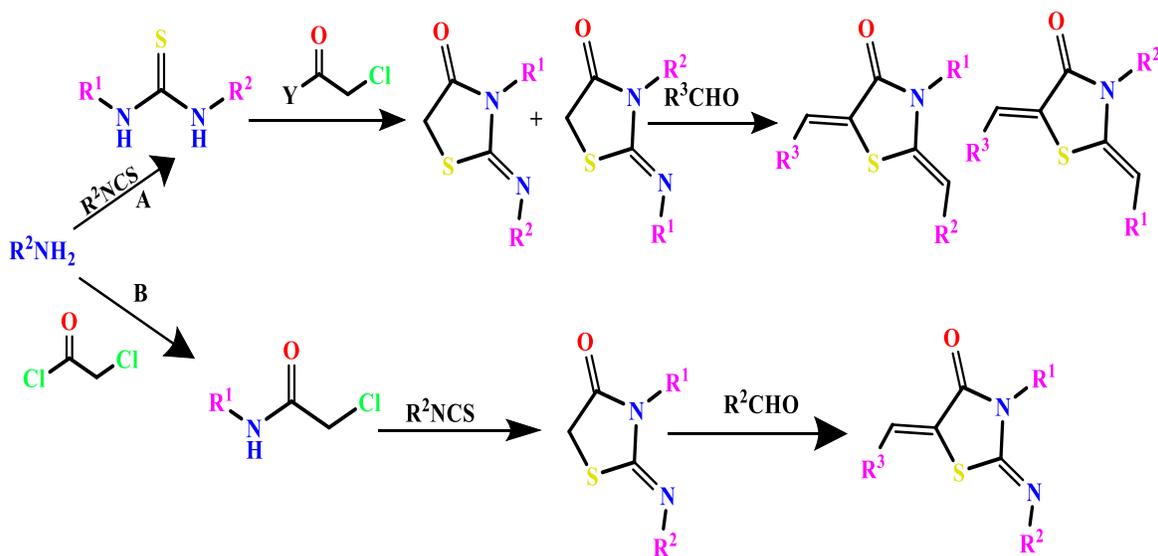


Schéma III.1 Les voies classiques de synthèse des dérivés 5-arylidène-2-iminothiazolidine-4-one [3]

Dans cette partie de notre travail de recherche, nous présentons une méthode pratique pour la synthèse des 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones de type A par la réaction de condensation de Knoevenagel de 2-imino-4-thiazolidinones avec une série des aldéhydes dans l'acide acétique en milieu basique et le temps de réaction est variable selon l'aldéhyde utilisé à chaque fois. Le 2-imino-4-thiazolidinone a été obtenu par la réaction de condensation de thiourée symétrique avec l'acide α chloroacétique dans l'éthanol comme solvant. Il convient de mentionner que nous avons préparé la thiourée symétrique initialement pour éviter la réactivité entre l'amine et l'acide α chloroacétique.

Le schéma réactionnel général pour l'obtention des 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones est le suivant :

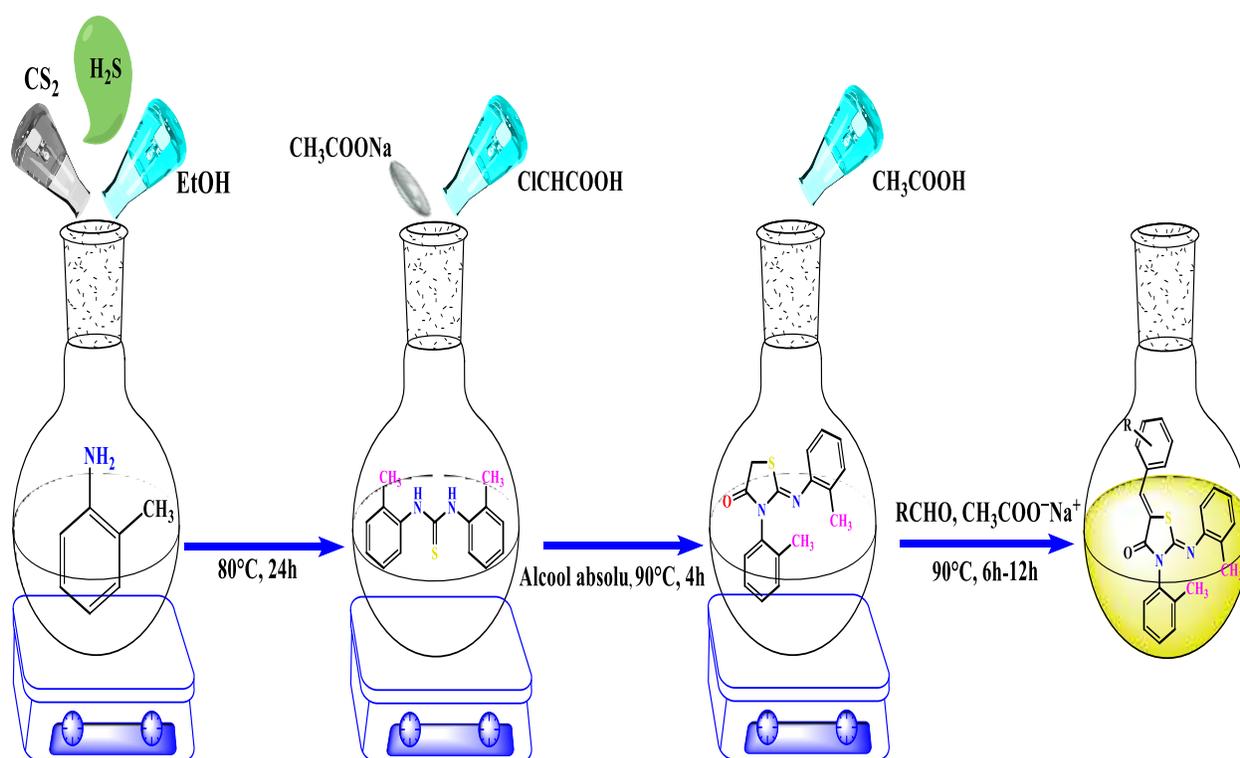


Schéma III.2 Route de synthèse des 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones

III.3-Synthèse de (N, N')-1,3-bis-(2-méthylphényl) thiourée

La littérature concernant la thiourée et ses dérivés est volumineuse. Ces composés ont trouvé leur place presque dans toutes les branches de la chimie. La thiourée est un élément de base important dans la synthèse des composés hétérocycliques [9]. Commercialement, ils sont utilisés dans les teintures [10], les élastomères [11], les films photographique [12], les plastiques

[13], et Certains dérivés du thiourée sont des insecticides [14], des conservateurs [15], des rodenticides [16] et des produits pharmaceutiques [17]. Dans le domaine académique, ces ressources sont d'une grande valeur dans la caractérisation des composés du fait que les amines peuvent facilement être converties en thiourées substituées solides à forte fusion en leur permettant de réagir avec un isothiocyanate approprié.

La thiourée N, N'- diaryles est obtenue à partir de la réaction d'ortho-toluidine (o-Toluidine) et le disulfure de carbone (CS_2) dans l'éthanol comme solvant selon le schéma réactionnel suivant :

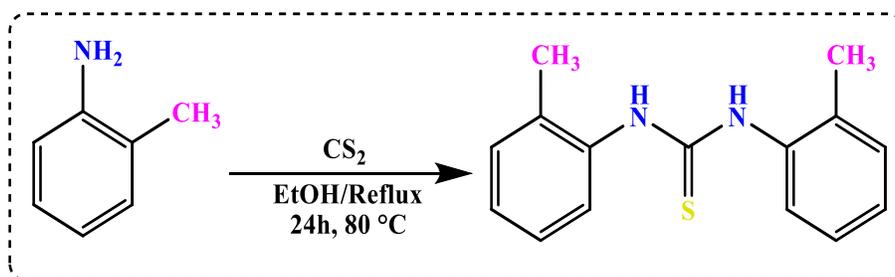


Schéma III.3 synthèse de (N, N')-1,3-bis-(2-méthylphényl) thiourée

III.3.1-Mode opératoire

Le mode opératoire utilisé pour la synthèse de (N, N')-1,3-bis-(2-méthylphényl) thiourée est décrit comme suit :

Dans un bicolle de 250 ml muni d'un réfrigérant à serpentins on mélange deux moles d'ortho-toluidine avec une mole de disulfure de carbone et un excès d'éthanol absolu 50 ml comme solvant. Le mélange est porté au reflux sous agitation mécanique pendant 24h. Le réfrigérant du bicolle est équipé d'un piège d'eau pour le dégagement gazeux de sulfure d'hydrogène (H_2S) aussi appelé «hydrogène sulfuré ». Ce gaz est caractérisé par son odeur nauséabonde d'œuf pourri. On laisse le mélange reposer jusqu'à l'apparition des cristaux. Les cristaux récupérés sont filtrés, lavés, séchés puis recristallisés dans l'éthanol. Le (N, N')-1,3-bis-(2-méthylphényl) thiourée est obtenu avec un très bon rendement.

On notera que nous avons fait une série d'essais de synthèse de la thiourée N, N'- diaryles substituées à partir d'une série des amines aliphatiques et aromatiques, primaires et secondaires et nous avons remarqué que: les amines primaires aromatiques en premier lieu et les amines primaires aliphatiques possèdent des groupements donneurs donne des thio-urées avec un très

bon rendement par contre les amines secondaires donnent très faible rendement et généralement ne forme pas de thio-urée en raison de leur faible nucléophilie, par exemple: 4-nitroaniline, 4-Iodoaniline, 3-Iodoaniline, 4,4'-Oxydianiline, et l'éthylamine.

III.3.2-Résultats et discussion

a) Les caractéristiques physiques

- Apparence : Solide blanc
- Formule brute : $C_{15}H_{16}N_2S$
- Masse molaire : 256,37 g/mole
- Rdt = 87 %
- Pf = 159 °C

b) Données spectroscopiques

- *(N, N')*-1,3-bis-(2-méthylphényl) thiourée (a)

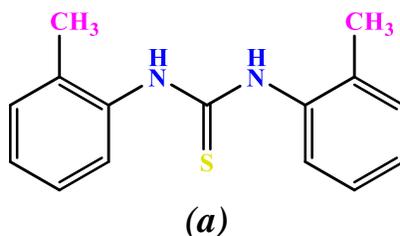


Figure III.1 Structure de *(N, N')*-1,3-bis-(2-méthylphényl) thiourée (a)

- Spectroscopie Infra-Rouge

IR (cm^{-1}): 3340 (N-H), 1626 (C=C), 1210 (C-N), 1522 (C=S)

- Résonance magnétique nucléaire

RMN H^1 , ($CDCl_3$, 60 MHz) δ (PPM): 9,2 (s, 2H N-H); 7,11-7,27 (m, 8H, Ar-H); 2,29 (s, 6H Me)

RMN C^{13} , ($CDCl_3$, 60 MHz) δ (PPM): 17,92 (CH_3); 126,04; 127,32; 129,67; 130,68; 135,81; 136,51 (C-N); 179,85 (C=S)

III.4-Synthèse de (Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one

La synthèse de noyau thiazolique et leurs dérivés diversement substitués peut se faire par des nombreuses stratégies de synthèse qui ont été établies par divers groupes de recherche et sont décrites dans la littérature comme la synthèse de Hantzsch [18], synthèse Robinson-Gabriel [18], synthèse Cook-Heilbron [19] ainsi que, la méthode de Herz mais la réaction de hantzsch reste la principale voie, la plus remarquable, la plus utilisée et la plus productive pour synthétiser les iminothiazolidinones. Cette méthode a été inventée en 1887 par un chimiste allemand nommé Hantzsch. Elle repose sur la réaction de condensation de α halocétone avec des réactifs nucléophiles tels que le thioamide, la thiourée, le dithiocarbamate d'ammonium ou les dérivés dithiocarbamates. La synthèse de Hantzsch a été améliorée par Pop et Traumann, le thioamide est remplacé par la thio-urée en milieu aqueux ou alcoolique. La synthèse est très productive avec les cétones α - halogénée.

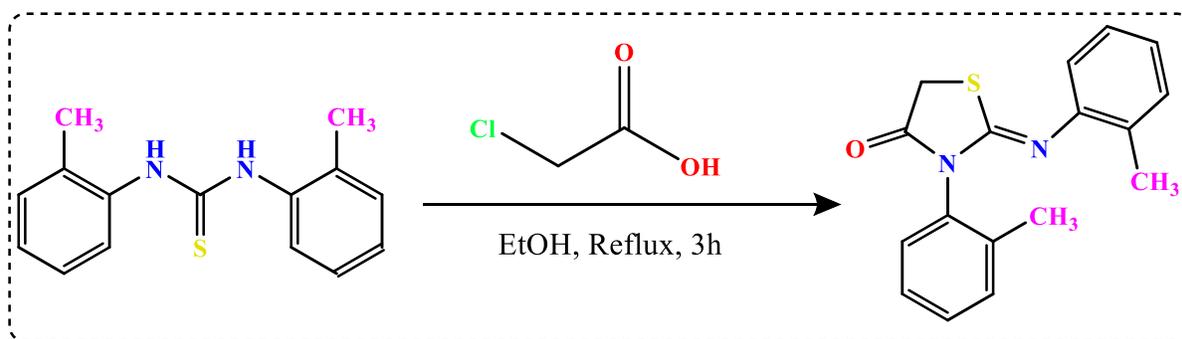


Schéma III.4 synthèse de (Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one

III.4.1-Mode opératoire

Dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant surmonté d'un desséchant (CaCl_2) on introduit un mélange équimolaire de (N, N')-1,3-bis-(2-méthylphényl) thiourée (0.1mol) et l'acide α chloroacétique (0.1mol) en présence d'acétate de sodium (0.15mol) dans un excès d'éthanol (50 ml) comme solvant. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 3h. Une fois la réaction terminée on arrête le chauffage et on laisse la réaction refroidir à température ambiante jusqu'à l'apparition d'un solide blanc. On filtre le précipité blanc avec un papier filtre et on lave avec l'eau chaude après pour éliminer l'excès de réactifs restants (l'acétate et l'acide α chloroacétique), on laisse le précipité sécher on le gardant dans un dessiccateur chauffé à vide. Les cristaux récupérés sont purifiés par recristallisation dans l'éthanol.

III.4.2-Résultats

a) Les caractéristiques physiques

- Apparence : Solide blanc
- Formule brute : $C_{17}H_{16}N_2OS$
- Masse molaire : 296,39 g/mole
- Rdt = 74 %
- Pf = 139 °C

b) Données spectroscopiques

(Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one (b)

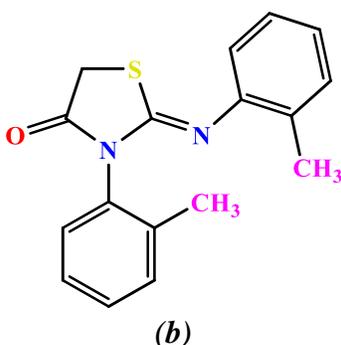


Figure III.2 Structure de (Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one

• Spectroscopie Infra-Rouge

- 2969 cm^{-1} qui correspond à la fréquence de vibration de la fonction C-H.
- 1724 cm^{-1} qui correspond à la fréquence de vibration de la fonction C=O.
- 1536 cm^{-1} qui correspond à la fréquence de vibration de la fonction C=N.
- $884\text{-}829\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la fréquence de déformation de la liaison C=C-H du noyau benzénique.

• Résonance magnétique nucléaire

RMN H^1 , (CDCl₃ /TMS, 60MHZ) δ (PPM) :7.45-6.80 (m, 8H.aromatique); 3.98-3.95 (AB, 2H, AB.JAB= 17.29); 2.30 (s, 3H); 2.11 (s, 3H).

RMNC¹³ (CDCl₃/TMS, 60MHZ) δ (PPM) :172.10(C=O); 155.70(C=N); 33,41; 123.00; 125.90; 127.07; 127.20; 128.50, 128.00; 128.90; 130.10; 130.70; 134.02; 138.00; 146.90 (CH₂);17.80 (CH₃);17.19 (CH₃).

III.4.3-Discussion des résultats

a) Spectroscopie infrarouge

La bande de vibration attribuée à la double liaison (C=S) de (N, N')-1,3-bis-(2-méthylphényl) thiourée (a) située à 1522 cm^{-1} est voisine de celle trouvée pour une série de thiourées symétriques [20]. Le (Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one (b) est caractérisée par l'apparition des bandes de vibrations C=O et C=N qui confirme la cyclisation et la formation du 3-N Aryl, 2-iminothiazolidine-4-one avec la disparition totale de thiourée symétrique.

b) Résonance magnétique nucléaire

L'analyse spectrale de RMN ^1H des composés montre la disparition de signal N-H de (N, N')-1,3-bis-(2-méthylphényl) thiourée (a) et l'apparition du groupement méthylène CH_2 ce qui confirme la formation de (Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one (b). D'après la RMN ^{13}C , on constate la présence d'un pic à 155,70 (C=N) au groupement imine C=N, ainsi que le carbone du groupement carbonyle (C=O) résonnent à 172,10 ppm.

III.4.4-Mécanisme réactionnel

➤ Discussion du mécanisme réactionnel

Cette cyclisation est basée sur le pouvoir nucléophile renforcé du soufre par rapport au pouvoir nucléophile d'azote. Le carbone porteur du chlore est plus électrophile que celui de carbonyle. En termes plus explicites, l'atome de soufre (nucléophile mou) de la thiourée attaquera préférentiellement le carbone porteur de chlore de l'acide α chloroacétique (électrophile mou) et le NH (nucléophile dur) attaquera le centre carbonyle de l'acide α chloroacétique (électrophile dur) suivie par une déshydratation. Cette cyclisation sélective nous permet de produire majoritairement l'alcène Z qui plus stable en comparaison avec E en raison de l'encombrement stérique (**Schéma III.5**).

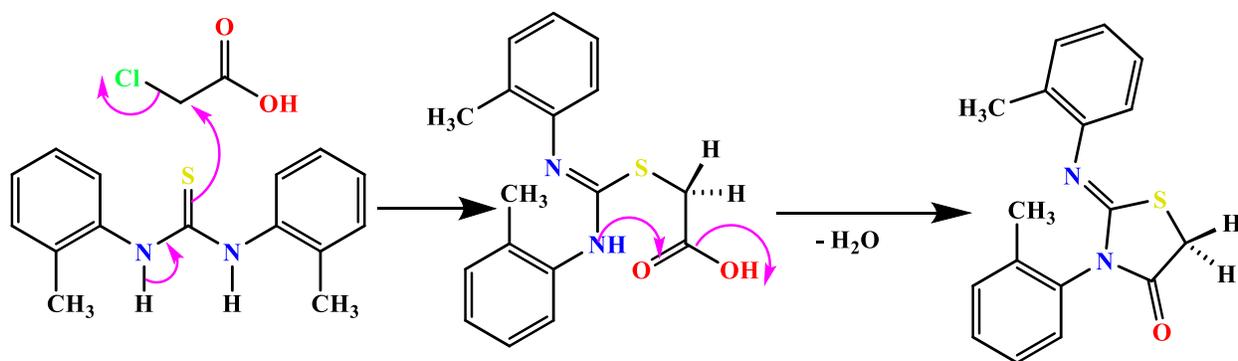


Schéma III.5 Premier mécanisme plausible pour la formation du 2-imino-4-thiazolidinone

Un deuxième mécanisme plausible pour la formation 2-imino-4-thiazolidinone ne peut pas être exclu où le nucléophile dur NH attaquera d'abord le carbone carbonyle électrophile dur donnant un intermédiaire comme le montre le **Schéma III.6**. Suivi d'une attaque intramoléculaire de soufre sur le groupe chlorométhyle.

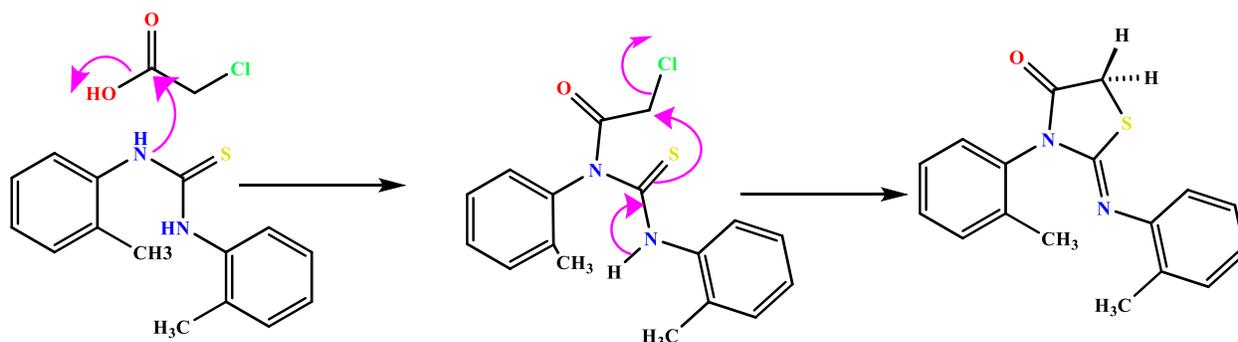


Schéma III.6 deuxième mécanisme plausible pour la formation du 2-imino-4-thiazolidinone

III.5-Synthèse des « 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones »

Les dérivés de 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones ont été synthétisés par la réaction de condensation knovenagal de (Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one avec une série des aldéhydes dans l'acide acétique selon le schéma réactionnel suivant:

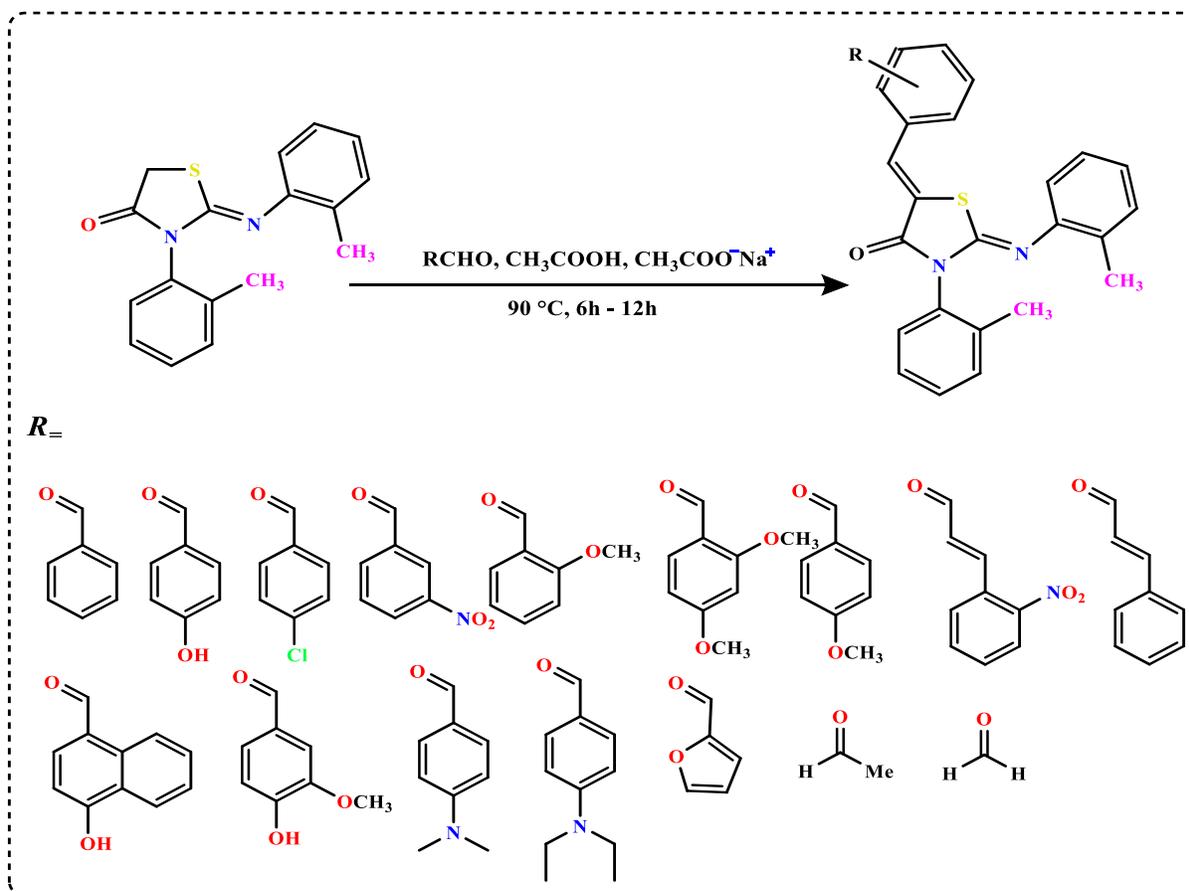


Schéma III.7 Synthèse des dérivés de 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinone

III.5.1-Mode opératoire

Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un réfrigérant on introduit un mélange équimolaire de (Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one (0.1 mol) et les aldéhydes substitués (0.1mol) dans un excès d'acide acétique (15 ml) en présence de 0.15 mol d'acétate de sodium. Le mélange est porté au reflux et le temps de réaction est variable selon l'aldéhyde utilisé à chaque fois de 6h jusqu'à 12h. Toutes les 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones obtenus par filtration sont lavé avec l'eau, sécher et purifiés par recristallisation dans l'éthanol.

III.5.2- Résultats

a) Les caractéristiques physiques

Tableau III.2 Les caractéristiques physiques et les rendements des arylidènes iminothiazolidinones synthétisés sont illustrées dans le tableau suivant :

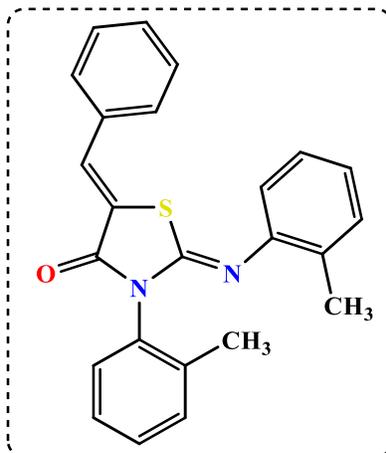
<i>Produits</i>	<i>Apparence</i>	<i>Formule</i>	<i>Pf (°C)</i>	<i>Rdt (%)</i>	<i>Masse molaire</i>
c1	Solide blanc	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ OS	160	70	384,49
c2	Solide jaune	C ₂₄ H ₁₄ ClN ₂ OS	132	78	418,93
c3	Solide orange	C ₂₆ H ₂₂ N ₂ OS	190	64	410,53
c4	Solide orange	C ₂₈ H ₂₉ N ₃ OS	156	40	455,61
c5	Solide blanc	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	98	48	400,49
c6	Cristaux jaune	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₃ S	120	40	429,49
c7	Solide jaune	C ₂₅ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	132	65	414,51
c8	Solide orange	C ₂₆ H ₂₅ N ₃ OS	118	50	427,56
c9	Solide blanc	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	162	40	444,54
c10	Solide blanc	C ₂₅ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	180	69	430,51
c11	Solide jaune	C ₂₆ H ₂₃ N ₃ O ₃ S	210	50	457,54
c12	Solide marron	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	180	39	374,45
c13	Solide jaune	C ₂₅ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	130	80	414,51
c14	Solide jaune	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	185	47	450,55
c15	Solide jaune	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ OS	155	50	308,39
c16	Solide jaune	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ OS	120	42	322,42

Les arylidènes iminothiazolidinone synthétisés (c1–c16) sont obtenus avec un rendement chimique très raisonnable. Un effet remarquable de la position et la nature des substituants sur les valeurs des rendements et les caractéristiques physiques de différents arylidènes iminothiazolidinones synthétisés ainsi que ses réactivités chimiques. Ces substituants peuvent entraîner des nombreux effets sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de ce type de molécule.

a) Données spectroscopiques

Les structures des 5-arylidène-2-imino-thiazolidin-4-ones synthétisés précédemment ont été caractérisées par les méthodes spectroscopiques à savoir IR et RMN (¹H, ¹³C). La caractérisation et l'interprétation de l'ensemble de résultats des synthèses, sont exposées et discutés, dans la partie qui suit :

(2Z,5Z)-5-(benzylidene)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2-méthylphénylimino)thiazolidine-4-one.(c1)

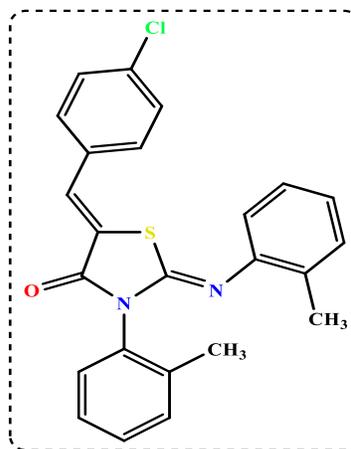


IR (cm⁻¹): 2934(C-H), 1714 (C=O), 1639 (C=N), 1518 (C=C), 1112 (C-N), 659 (C-S)

RMN H¹, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 7.82 (s, 1H, C=CH), 6.72-7.85 (m, 13H); 2.31 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃).

RMN C¹³, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 17,67 (CH₃), 17,85 (CH₃), 117,27; 123,03; 125,97; 126,21; 127,41; 128,1; 128,54; 128,61; 128,67; 129,33, 130,18; 130,22; 134,09; 135,38; 135,22; 135,91; 136,54; 143,36; 158,42 (C=N); 167,81 (C=O)

(2Z,5Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2-méthylphénylimino)thiazolidine-4-one. (c2)

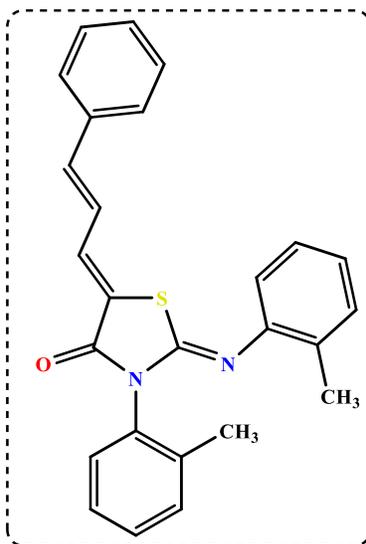


IR (cm⁻¹): 2939 (C-H), 1729 (C=O), 1653 (C=N), 1546 (C=C), 1124 (C-N), 685 (C-S)

RMN H¹, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 7.87 (s, 1H, C=CH), 6.81-7.65 (m, 12H); 2.19 (s, 3H, CH₃), 2.47 (s, 3H, CH₃).

RMN C¹³, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 17,65 (CH₃), 17,88 (CH₃), 117,84; 122,94; 125,58; 126,62; 127,80; 129,13; 129,58; 128,61; 128,93; 129,33, 130,58; 130,61; 132,59; 133,38; 134,37; 134,76; 135,61; 146,35; 158,49 (C=N); 167,87 (C=O)

(2Z,5Z)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2-méthylphénylimino)-5-((E)-3(phényl) allylidène) thiazolidin-4-one (c3)

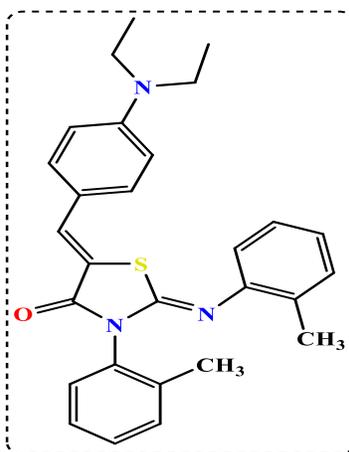


IR (cm⁻¹): 3056 (C-H), 1734 (C=O), 1626 (C=N), 1134 (C-N), 659 (C-S)

RMN H¹, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 7.76 (s, 1H), 7.01-7.85 (m, 13H); 2.27 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 7,64 (d, 1H, C=CH), 7,10 (m, 1H)

RMN C¹³, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 17,64 (CH₃), 17,84 (CH₃), 125,58; 126,17; 126,62; 126,81; 127,21; 128,31; 128,80; 129,13; 129,47; 129,56, 129,92,; 130,32; 132,61; 134,52; 134,65; 136,81 (C=C); 140,15 (C=C); 146,35; 158,15 (C=N); 165,59 (C=O)

(2Z,5Z)-5-(4-diéthylaminobenzylidène)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2-méthylphénylimino) thiazolidine-4-one. (c4)

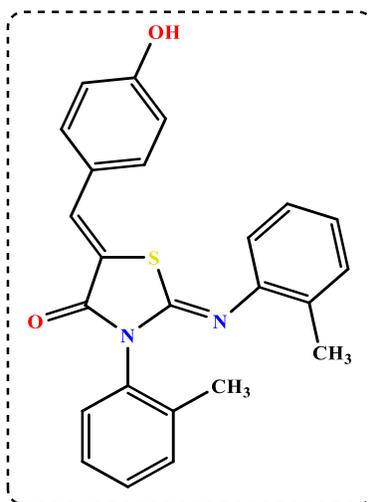


IR (cm⁻¹): 2965 (C-H), 1725 (C=O), 1650 (C=N), 1120 (C-N), 654 (C-S)

RMN H¹, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 1,35 (t, 6H, N-(CH₂)₂-(CH₃)₂), 2,29 (s, 3H, CH₃), 2,37 (s, 3H, CH₃), 3,69 (q, 4H, N-(CH₂)₂-(CH₃)₂), 6,34-7,68 (m, 12H), 7,80 (s, 1H, C=CH)

RMN C¹³, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 12,46 (N-CH₂-CH₃); 17,64 (CH₃); 17,84 (CH₃), 44,56 (N-CH₂-CH₃); 113,23; 117,84; 122,38; 122,81; 125,58; 126,62; 126,80; 129,13; 129,53; 129,93; 130,58; 130,62; 132,69; 133,70; 134,37; 134,77; 146,36; 150,25; 158,49 (C=N); 167,89 (C=O)

(2Z,5Z)-5-(4-hydroxybenzylidene)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2-méthylphénylimino)thiazolidine-4-one. (c5)

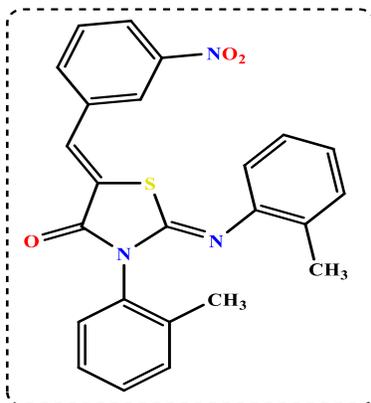


IR (cm⁻¹): 2941 (C-H), 3043 (O-H), 1709 (C=O), 1613 (C=N), 1187 (C-N), 683 (C-S), 959-827 (C=C-H)

RMN H^1 , ($CDCl_3$, 60 MHz) δ (PPM): 2.31 (s, 3H, CH_3), 2.10 (s, 3H, CH_3), 5,79 (s, 1H, OH), 6.68-6,97 (m, 10H, Ar-H), 7,25 (s, 1H, C=CH), 7,41 (d, 2H, Ar-H)

RMN C^{13} , ($CDCl_3$, 60 MHz) δ (PPM): 17,63 (CH_3), 17,84 (CH_3), 122,87; 125,47; 126,58; 126,82; 128,16; 129,23; 129,51; 128,91; 130,53; 130,61; 132,69; 133,65; 134,48; 134,81; 146,61; 158,49 (C-OH); 159,12 (C=N); 167,87 (C=O)

(2Z,5Z)-5-(4-nitrobenzylidène)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2-méthylphénylimino)thiazolidine-4-one. (c6)

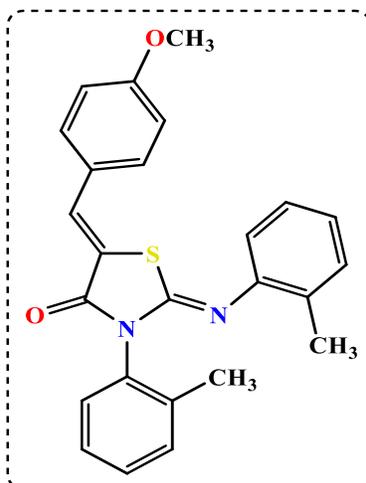


IR (cm^{-1}): 2986 (C-H), 1722 (C=O), 1562 (C=N), 1114 (C-N), 636 (C-S)

RMN H^1 , ($CDCl_3$, 60 MHz) δ (PPM): 2.08 (s, 3H, CH_3), 2.45 (s, 3H, CH_3), 6,86-7,14 (m, 3H, Ar-H), 7,18-7,40 (m, 3H, Ar-H), 7,42-7,51 (m, 2H, Ar-H), 7,73 (t, 1H, ArH), 7,84 (d, 1H, Ar-H), 7,96 (s, 1H, C=CH), 8,25 (dd, 1H, Ar-H), 8,40 (s, 1H, Ar-H).

RMN C^{13} , ($CDCl_3$, 60 MHz) δ (PPM): 17,56 (CH_3), 17,78 (CH_3), 118,84; 123,38; 123,81; 126,58; 127,62; 127,80; 129,34; 129,68; 129,98; 131,58; 131,62; 132,89; 134,70; 135,37; 135,86; 146,36; 150,25; 158,49 (C=N); 168,92 (C=O)

(2Z,5Z)-5-(4-méthoxybenzylidène)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2-méthylphénylimino)thiazolidine-4-one. (c7)

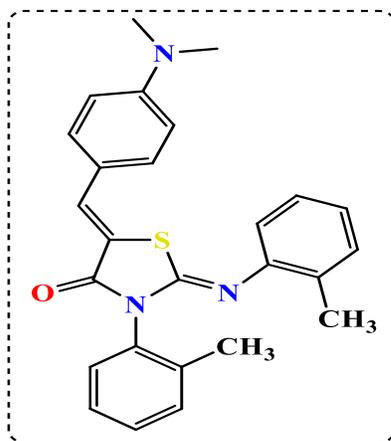


IR (cm^{-1}): 2986 (C-H), 1702 (C=O), 1526 (C=N), 1154 (C-N), 664 (C-S)

RMN ^1H , (CDCl_3 , 60 MHz) δ (PPM): 2.38 (s, 3H, CH_3), 2.18 (s, 3H, CH_3), 4.02 (s, 3H, O- CH_3), 6.79-6.96 (m, 3H, Ar-H), 7.05-7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.23-7.30 (m, 2H, Ar-H), 7.33 (d, 2H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, C=C-H), 7.48 (d, 2H, Ar-H)

RMN ^{13}C , (CDCl_3 , 60 MHz) δ (PPM): 17.66 (CH_3), 17.94 (CH_3), 55.49 (O- CH_3); 115.39; 117.99; 122.92; 125.52; 126.66; 126.80; 128.96; 129.03; 129.42; 129.93; 130.29; 130.44; 131.69; 133.93; 134.55; 134.71; 146.44; 158.65 ($\text{C}=\text{N}$); 160.83 ($\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$); 166.97 (C=O)

(2Z,5Z)-5-(4-diméthylaminobenzylidène)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2-méthylphénylimino) thiazolidine-4-one. (c8)



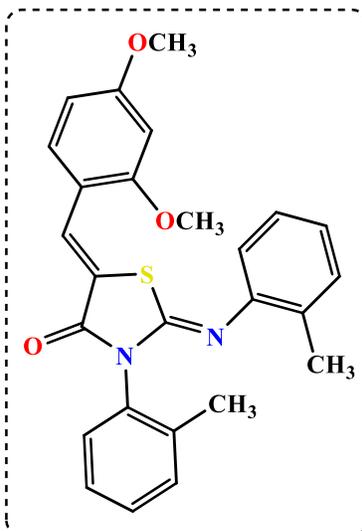
IR (cm^{-1}): 2981 (C-H), 1712 (C=O), 1496 (C=N), 1134 (C-N), 658 (C-S), 971-847 (C=C-H)

RMN ^1H , (CDCl_3 , 60 MHz) δ (PPM): 3.02 (6H, N-(CH_3) $_2$), 7.69 (s, 1H, C=CH), 6.84-7.69. (m, 12H), 2.38 (s, 3H), 2.18 (s, 3H)

RMN ^{13}C , (CDCl_3 , 60 MHz) δ (PPM): 17.38 (CH_3), 17.69 (CH_3), 40.49 (N- CH_3); 112.39;

117,81; 122,52; 125,92; 125,88; 126,87; 129,21; 129,53; 129,93; 130,29; 130,64; 133,69;
134,43;134,75; 146,41; 152,65 ($\underline{\text{C}}\text{-N}$);157,83 ($\underline{\text{C}}\text{=N}$);166,47 (C=O)

(2Z,5Z)-5-(2,4-dimethoxybenzylidène)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2méthylphénylimino) thiazolidine-4-one. (c9)

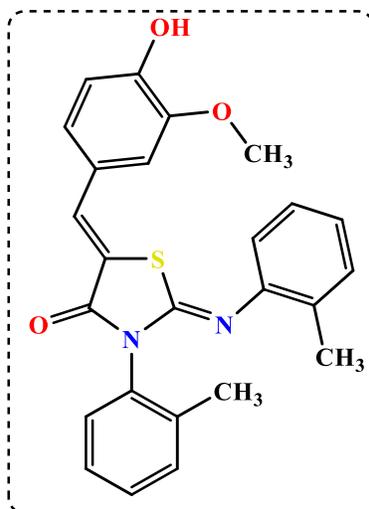


IR (cm^{-1}): 2954(C-H), 1721 (C=O), 1539 (C=N), 1578 (C=C), 1102 (C-N), 689(C-S)

RMN H^1 , (CDCl_3 , 60 MHz) δ (PPM): 3.84 (s, 3H, O- CH_3), 3.92 (s, 3H, O- CH_3), 8,01 (s, 1H, C=CH), 6.73-7.74 (m, 11H), 2.29 (s, 3H, CH_3), 2.07 (s, 3H, CH_3).

RMN C^{13} , (CDCl_3 , 60 MHz) δ (PPM): 17,55 (CH_3); 17,73 (CH_3); 55,69 (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 55,91 (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 98,59; 109,46; 117,82; 121,99; 123,62; 125,57; 126,02; 126,66; 128,86; 129,23; 129,52; 129,98; 130,59; 130,61; 131,22; 134,37; 134,76; 146,33; 157,44; 161,67 ($\underline{\text{C}}\text{=N}$); 162,83 ($\underline{\text{C}}\text{-O-CH}_3$); 167,78 (C=O)

(2Z,5Z)-5-(4-hydroxy-3-methoxybenzylidène)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2méthylphénylimino) thiazolidine-4-one. (c10)

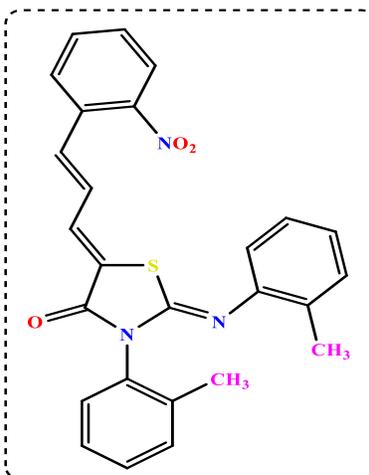


IR (cm⁻¹): 3323(O-H), 1728 (C=O), 1612 (C= N), 1121 (C-N), 661 (C-S).

RMN H¹, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 2.07 (s, 3H, CH₃); 2.29 (s, 3H, CH₃), 3.84. (s, 3H,O-CH₃), 7,56 (s, 1H, C=CH), 6.73-7.74 (m,11H), 7,45 (s, 1H, OH)

RMN C¹³, (CDCl₃ , 60 MHz) δ(PPM): 17,65 (CH₃); 17,83 (CH₃); 56,09 (O-CH₃); 55,91; 99,39; 110,99; 117,76; 121,22; 123,52; 125,51; 126,12; 126,62; 128,85; 129,13; 129,56; 129,91; 130,41;130,59; 131,36; 134,22; 134,67; 146,56; 158,34; 161,17; 162,18 (C=N);167,97 (C=O)

(2Z,5Z)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2-méthylphénylimino)-5-((E)-3(2nitrophényl) allylidène) thiazolidin-4-one (c11)



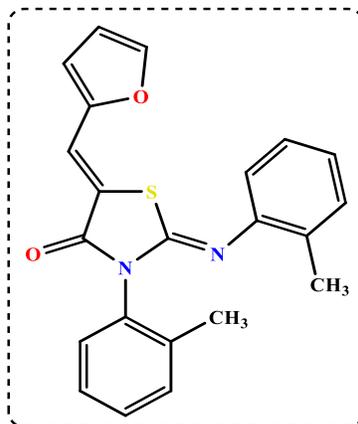
IR (cm⁻¹): 1715 (C=O), 1644 (C= N), 1102 (C-N), 637 (C-S).

RMN H¹, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 2,08 (s, 3H, CH₃), 2,29 (s, 3H, CH₃), 6,84-7,04 (m, 3H, Ar-H), 7,08-7,22 (m, 3H, Ar-H), 7,24 (s, 1H, C=C-H), 7,37-7,65 (m, 7H, Ar-H), 7,91 (d, 1H, CH=CH)

RMN C¹³, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 17,33 (CH₃), 17,99 (CH₃); 45.93; 90.10 (C-N); 117.88;

125.62; 126.66; 126.75; 126.84; 127.04; 127.96; 128.08; 128.28; 129.17; 129.57; 129.74; 129.94;
130.61; 130.78; 131.21; 134.56; 134.76; 137.47; 146.42; 158.25 (C=N); 166.43 (C=O)

(2Z,5Z)-5-(furan-2-ylmethylene)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2-méthylphénylimino)thiazolidine-4-one. (c12)

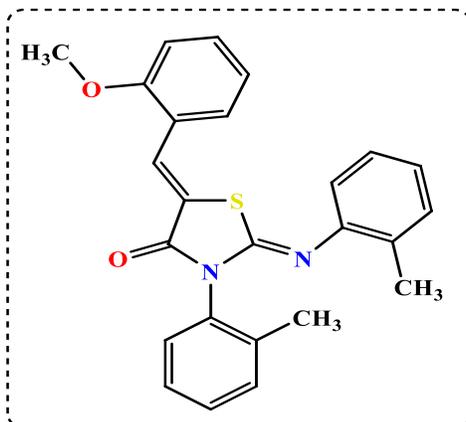


IR (cm⁻¹): 2976 (C-H), 1717 (C=O), 1637(C=N), 1654 (C=C), 1143(C-N)

RMN H¹, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 7.31 (s, 1H), 6.39-7.53 (m, 11H), 2.24 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃)

RMN C¹³, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 17,75 (CH₃), 17,97 (CH₃), 112,09; 114,39; 117,49; 117,99; 122,76; 125,22; 126,52; 126,71; 129,12; 129,62; 129,85; 130,13; 130,56; 134,91; 135,41;145,59; 146,36; 151,22; 159,67 (C=N); 165,71 (C=O)

(2Z,5Z)-5-(2-methoxybenzylidène)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2-méthylphénylimino)thiazolidine-4-one. (c13)



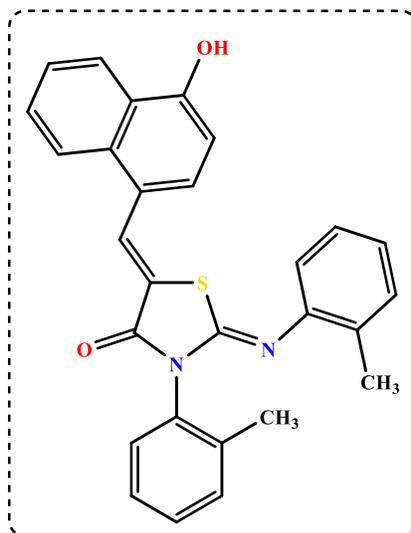
IR (cm⁻¹): 1726 (C=O), 1665(C=N), 1539 (C=C), 1089 (C-N), 678 (C-S).

RMN H¹, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 3,86 (s, 3H, O-CH₃), 8.14 (s, 1H, C=CH) 6.67-7.33 (m,12H);2.23 (s, 3H,CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃).

RMN C¹³, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 17,47 (CH₃), 17,83 (CH₃), 55,91 (O-CH₃); 114,89;

117,72; 123,49; 123,72; 125,44; 125,62; 126,52; 126,82; 127,03; 129,12; 129,68; 129,91; 130,49; 130,71; 130,92; 132,35; 134,33; 134,76; 146,33; 158,44 (C=N); 160,28 (C-O-CH₃); 167,78 (C=O)

(2Z,5Z)-5-(4-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2-méthylphénylimino) thiazolidine-4-one. (c14)

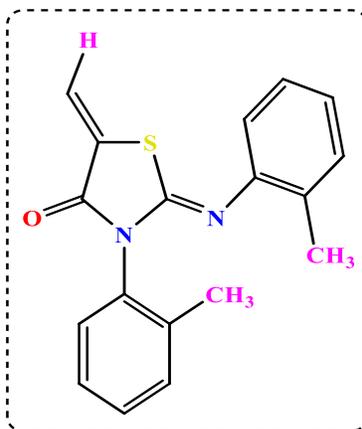


IR (cm⁻¹): 3413 (O-H), 1724 (C=O), 1568 (C=C), 1139 (C-N), 665(C-S).

RMN H¹, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 2.33 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃) 5,59 (s, 1H, OH) 8.41 (s, 1H), 7,86 (s, 1H, C=CH), 6.68-7.39 (m, 13H)

RMN C¹³, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 17,33 (CH₃), 17,99 (CH₃), 112.70; 117.84; 123.79; 124.70; 124.77; 124.86; 125.58; 125.75; 126.62; 126.80; 128.03; 128.14; 128.37; 128.62; 129.13; 129.53; 129.93; 130.58; 130.61; 134.37; 134.76; 135.43; 146.35; 153,79 (C-OH); 158,32 (C=N); 166,94 (C=O)

(2Z)-5-(methylene)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N'-(2-méthylphénylimino) thiazolidine-4-one. (c15)

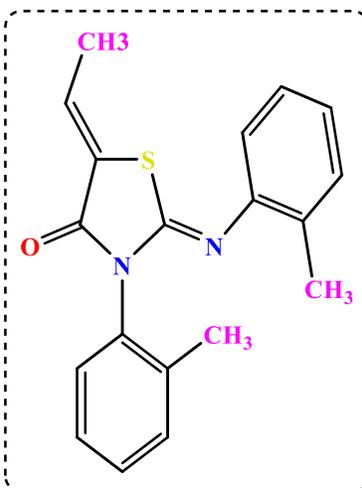


IR (cm⁻¹): 3061 (C-H), 1701 (C=O), 1527(C=N), 1103(C-N)

RMN H¹, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 2.34 (s, 3H, CH₃), 2.17 (s, 3H, CH₃), 5.72 (d, 1H), 6,94 (d, 1H, C=CH) 6.90-7.54 (m, 8H);

RMN C¹³, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 17,32 (CH₃); 17,65 (CH₃); 112,63; 117,49; 125,36; 126,54; 126,76; 129,48; 129,73; 129,96; 130,48; 130,61; 133,14; 134,11; 134,58; 146,38; 158,87 (C=N); 165,90 (C=O)

(2Z)-5-(ethylidene)-3-N-(2-méthylphényl)-2-N²-(2-méthylphénylimino) thiazolidine-4-one.
(c16)



IR (cm⁻¹): 3021 (C-H), 1715 (C=O), 1517(C=N), 1109 (C-N)

RMN H¹, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 1,97 (s, 3H, CH₃), 7,01 (q, 1H, C=CH), 6.86-7.68. (m, 8H); 2.35 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃)

RMN C¹³, (CDCl₃, 60 MHz) δ(PPM): 15,48 (C=C-CH₃); 17,38 (CH₃); 17,64 (CH₃); 117,84; 125,56; 126,62; 126,80; 127,76; 129,09; 129,17; 129,25; 129,95; 130,69; 130,71; 134,51; 134,68; 145,38; 157,86 (C=N); 165,98 (C=O)

III.5.3-Mécanisme réactionnel

Le schéma suivant représente le mécanisme général de la synthèse des 5-arylidène-2-iminothiazolidin-4-ones :

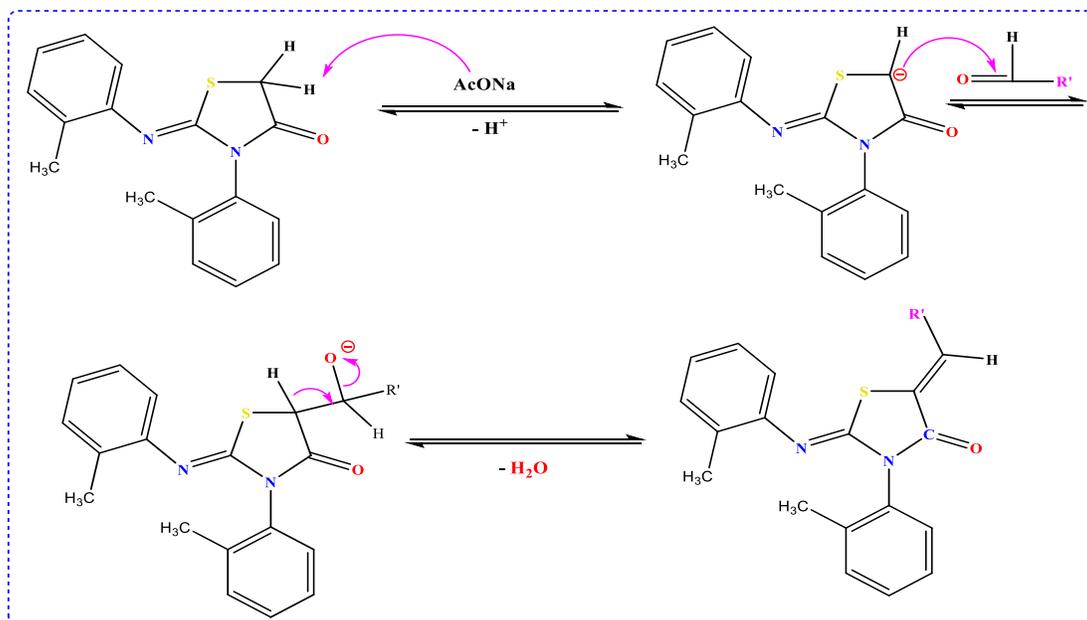


Schéma III.8 Le mécanisme général de la synthèse des 5-arylidène-2-iminothiazolidin-4-one

➤ Discussion du mécanisme réactionnel

Ce type de dérivés thiazoliques peut être fonctionnalisée dans diverses positions. Au position cinq (5) le méthylène activée par le carbonyle (C=O) de position quatre (4) qui est très stable permet de stimuler la réaction de condensation de Knoevenagel de (Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one sur les aldéhydes pour former Les arylidènes iminothiazolidine-4-ones. L'alcène Z est obtenu ce qui prouve la sélectivité de cette réaction de condensation.

III.5.4-Discussion des résultats

a) Spectroscopie infrarouge

En Infrarouge, les 5-arylidènes-2-imino-4-thiazolidinones sont caractérisées par la présence des bandes de vibration de la fonction imine C(2)=N, la double liaison C=O et la fonction C–S. la littérature montre des valeurs voisine de celle trouvé dans notre travail de recherche [21][22][23].

b) Résonance magnétique nucléaire

L'étalement des signaux du spectre de RMN ^1H des composés obtenu à partir de (Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one montre la régiosélectivité de cette réaction, l'isomère Z est obtenu avec tous les aldéhydes utilisés. Nous observons que pour tous les 5-arylidène-2-imino-thiazolidin-4-ones synthétisés nous donne un signal résonne sous forme de singulet entre 7 et 8 ppm correspond au proton de la double liaison exocyclique C=C-H du carbone 5, tandis que L'étalement des signaux du spectre de RMN ^{13}C indique la présence d'un pic entre 157,83 et 162,18 ppm correspondant au carbone du groupement (C=N). L'observation la plus importante est la disparition du groupement méthylène des iminothiazolidinones, c'est le signe de la condensation. Le résonnement du carbone de groupement carbonyle (C=O) varié entre 165,59 et 168,92 ppm.

Suite à toutes ces observations et selon l'examen de la littérature [23][24][25], la détermination de configuration syn (Z) et anti(E) des 5-arylidène-2-iminothiazolidin-4-ones est attribuée sur la base des déplacements chimiques en RMN du proton et du carbone 13 de la fonction imine(-C=N-) et C-H de méthine (Figure III.3). Cette configuration (Z) est plus stable que la configuration Anti (E) et le proton du méthine occupe le même côté que le carbonyle, la raison est l'encombrement stérique entre : le thiazole-N-aryl et imino-aryl même entre le carbonyle du cycle thiazolique et l'arylidène. [26][27][28]

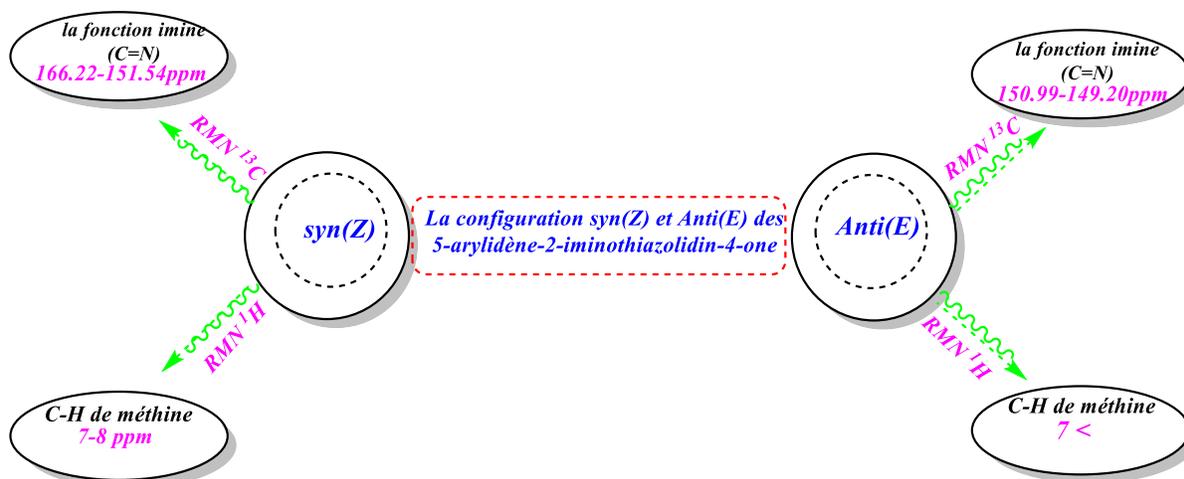


Figure III.3 : La configuration syn(Z) et anti(E) des arylidènes imino thiazolidinones basé sur les déplacements chimiques en RMN ^{13}C et ^1H [23][24]

III.6-Synthèse et caractérisation chimique du (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one

La synthèse du (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one (d) a été réalisée selon la schéma réactionnel (schéma III.9) présentée ci-dessous:

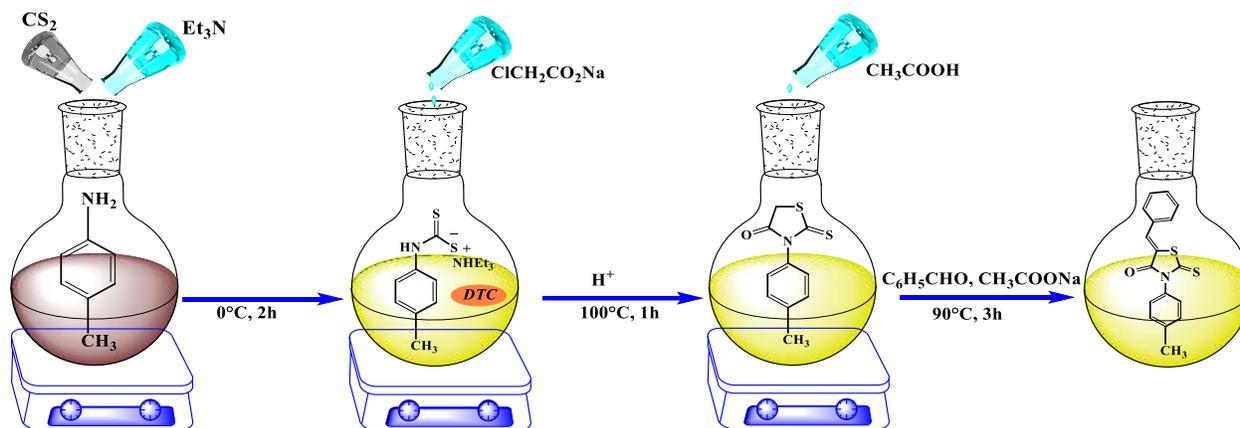


Schéma III.9 Synthèse du (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one (d)

III.6.1-Mode opératoire

La synthèse a été réalisée en trois étapes:

La première étape était la préparation du dithiocarbamate de N paraméthyltoluidine triéthylammonium (b).

La première étape: on introduit 0,1 mole de paratoluidine (a) et 10 ml de triéthylamine dans un ballon à fond rond de 250 ml, on a ajouté goutte à goutte 0,11 mole du disulfure de carbone. On plonge le mélange réactionnel dans un bain de glace sous une vive agitation pendant 2 h. Le produit solide résultant est filtré par un papier filtre, lavé avec l'éther éthylique et séché pour l'utiliser dans la deuxième étape sans purification (**Schéma III.10**)

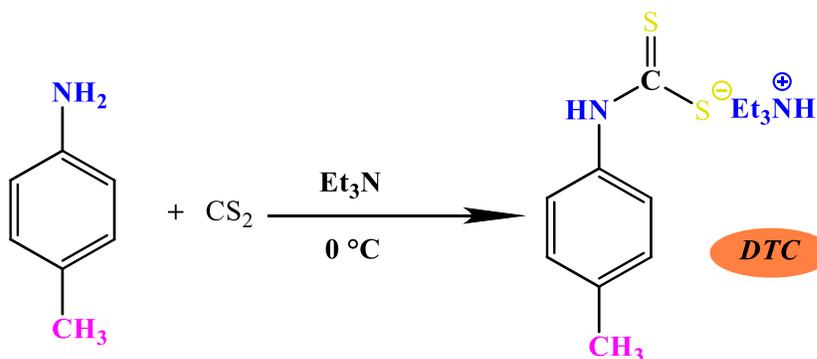


Schéma III.10 Synthèse de dithiocarbamate de N paraméthyltoluidine triéthylammonium

La deuxième étape: le dithiocarbamate de N paraméthyltoluidine triéthylammonium (b) est solubilisé dans 50 ml d'eau sous agitation magnétique pendant 1h à 0°C. Ensuite le chloroacétate de sodium est ajouté. Après 20 min d'agitation à 0°C, 0,1-0,2N de l'acide chlorhydrique concentré est ajouté pour acidifier le milieu. Le mélange réactionnel a été chauffé au reflux (100°C) comme indiqué dans le **Schéma III.11**. Un solide blanc se forme, on le filtre par un papier filtre puis le lavé plusieurs fois. Ensuite, Le solide est recristallisé dans l'éthanol. Le 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one (c) est obtenu avec un rendement modéré de 65 %.

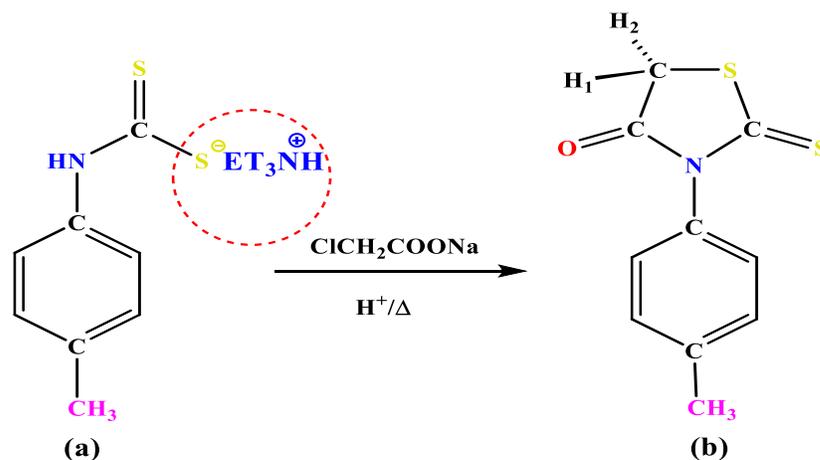


Schéma III.11 Synthèse de 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one

III.6.2-Résultats

a) Les caractéristiques physiques

- Apparence : Solide blanc
- Formule brute : C₁₀H₉NOS₂
- Masse molaire : 223,31 g/mole
- Rdt = 65 %
- Pf = 152 °C

b) Données spectroscopiques

- 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one

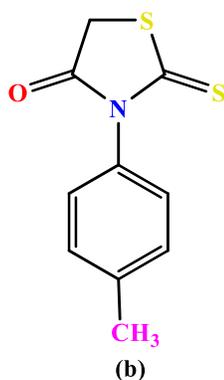


Figure III.4 Structure de 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one

RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3/TMS) δppm : 21.42 (CH_3); 36,46 (CH_2); (128.07; 130.41; 132.41; 140.03) (C-aryl); 173.61 (C=S); 201.52 (C=O).

NMR ^1H (300 MHz, CDCl_3/TMS) δppm , J Hz: 2.44 (s, 3H); 4.17 (s, 2H); 7.21–7.35 (dd, 4H, AB, J=7.75).

La troisième étape: Le 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one (c) est utilisé dans la troisième étape pour synthétiser le (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one (d) comme suit: dans un ballon de 50ml muni d'un réfrigérant on mélange 0,01 mole de N paratoluidine thioxothiazolidinone, 0,01 mole de benzaldéhyde, 20 ml d'acide acétique et 0,02 mole d'acétate de sodium. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 4 h. Un solide jaune se forme, ce solide est récupéré par filtration, lavé avec l'eau et recristallisé dans un solvant approprié (**Schéma III.12**).

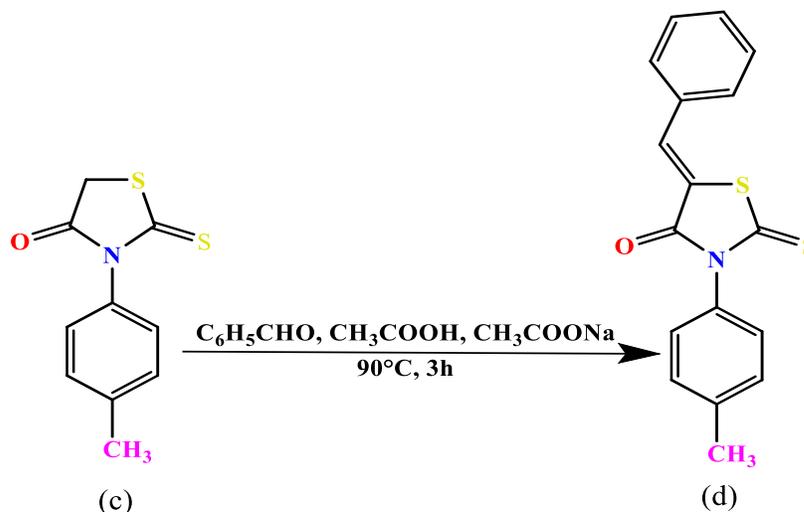


Schéma III.12 Synthèse de (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one (d)

c) Les caractéristiques physiques

- Apparence : Solide Jaune
- Formule brute : $C_{17}H_{13}NOS_2$
- Masse molaire : 311,43 g/mole
- Rdt = 60 %
- Pf = 163 °C

d) Données spectroscopiques

- (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one

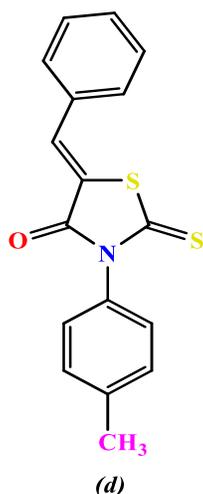


Figure III.5 Structure de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one

La caractérisation structurale du (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one a été réalisée par des méthodes analytiques disponibles, notamment la résonance magnétique nucléaire RMN 1H et ^{13}C , la spectroscopie UV-vis, la Spectroscopie infra rouge. Le spectre IR a été réalisé sur un spectromètre à transformée de « Fourier IFS 66 », au laboratoire de chimie organique macromoléculaire et des matériaux, dans une gamme de 500 à 4000 cm^{-1} (**Figure III.6**). Un spectrophotomètre SP-UV 200 S avec cellule de quartz de 10 mm à 25 °C est utilisé pour mesurer les spectres électroniques. Les spectres RMN 1H et ^{13}C dans une solution de $CDCl_3$ ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC-DPX-200 (300 MHz) à 25 °C. L'analyse UV-vis et les caractérisations RMN, SEM et EDX de la molécule synthétisée sont les suivantes et présentées dans la figure **III.7**, la figure **III.8**, la figure **III.9**.

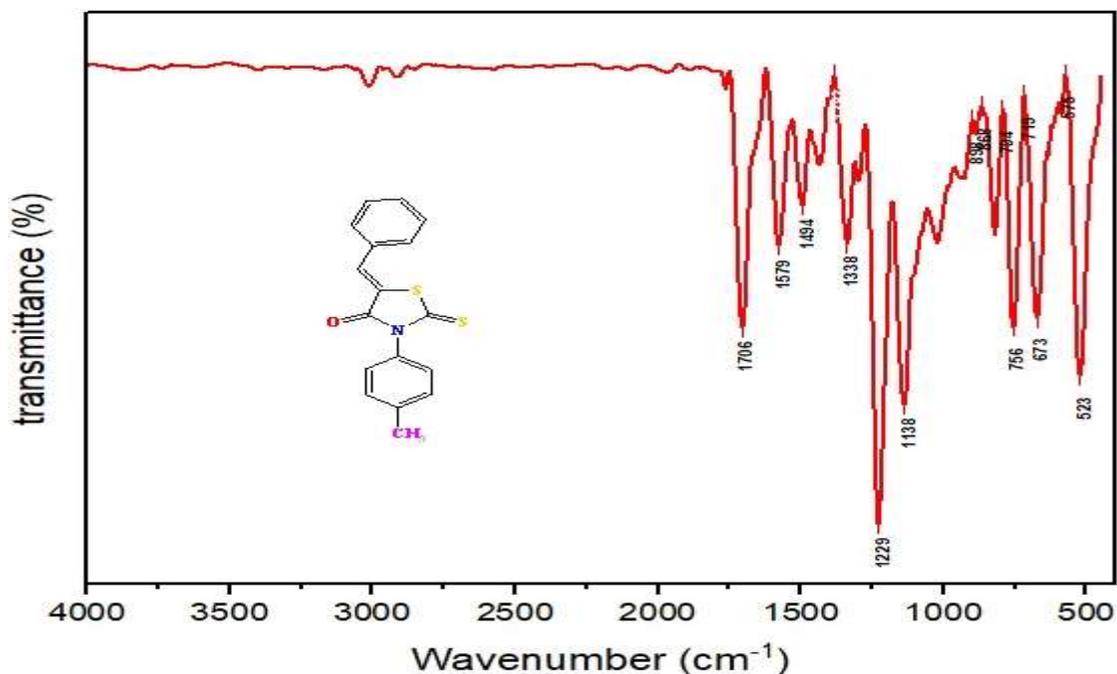


Figure III.6 Le spectre infrarouge du (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one

IR (cm⁻¹): 1706 (C=O), 1229 (C=S), 1138 (C-S), 1579 (C=C)

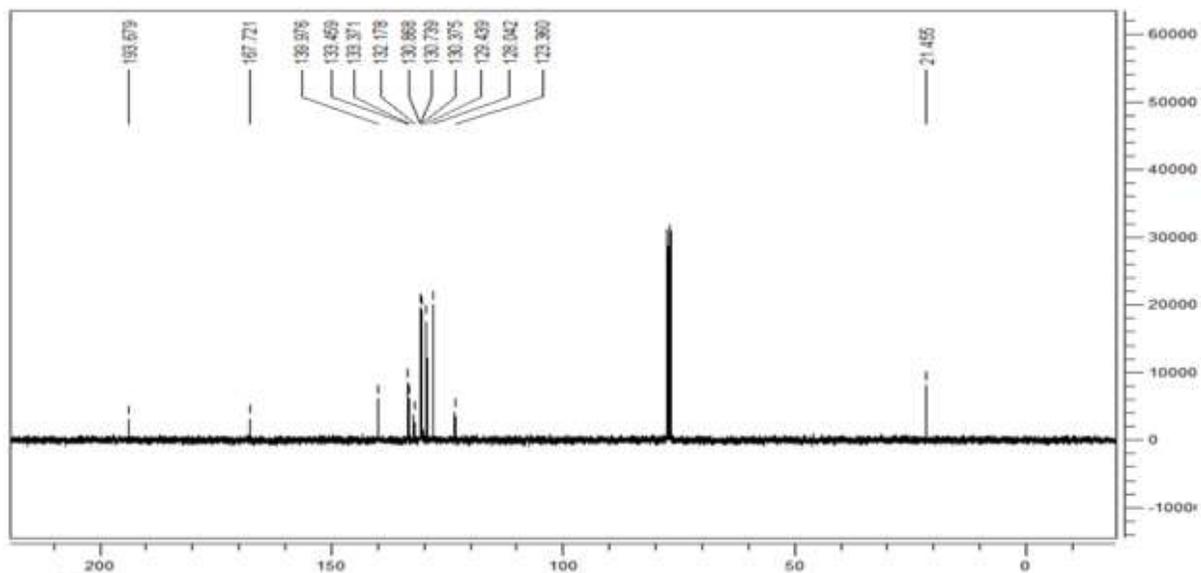


Figure III.7 Le spectre RMN ¹³C de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one

RMN C¹³, (300 MHz, CDCl₃/TMS) δ(PPM): 21.45 (CH₃-Ar); 123.36 (C=CH); 128.04 (HC=C) [129.43; 130.37; 130.73; 130.86] (Ar-CH₃); [132.17; 133.37; 133.47; 139.97] (Ar-CH); 167.72 (C=S); 193.67 (C=O).

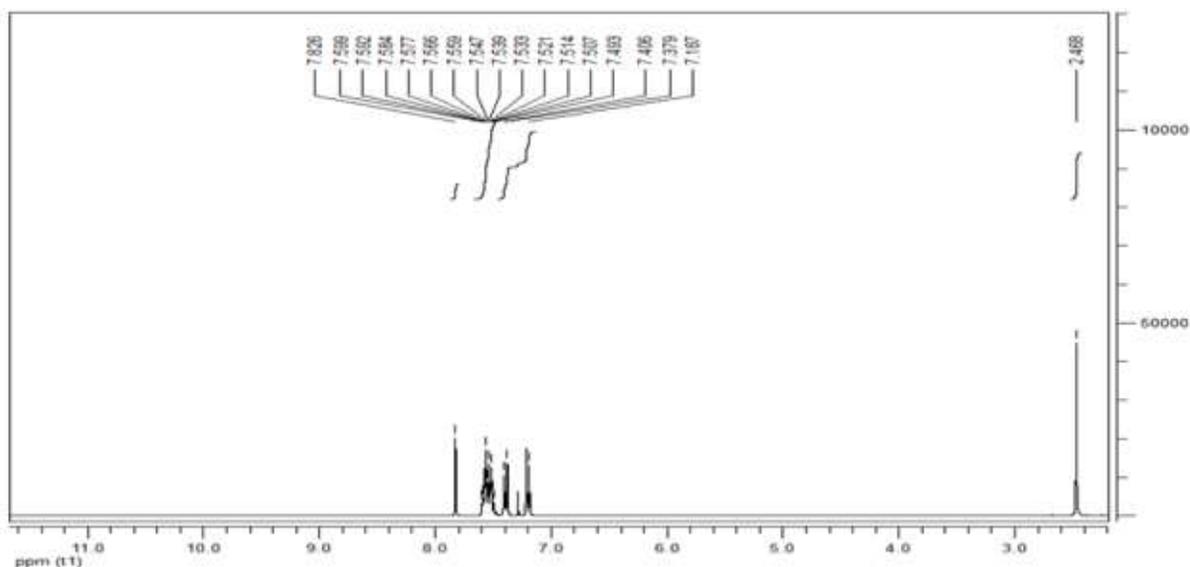


Figure III.8. Le spectre RMN ^1H de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one

RMN H^1 (300 MHz, CDCl_3/TMS) δ (PPM): J Hz: 2.46 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$); 7.18–7.40 (system AB) (Ar-CH); 7.49–7.59 (system AB) (Ar-CH_3); 7.82 (s, 1H, CH=C).

UV-visible

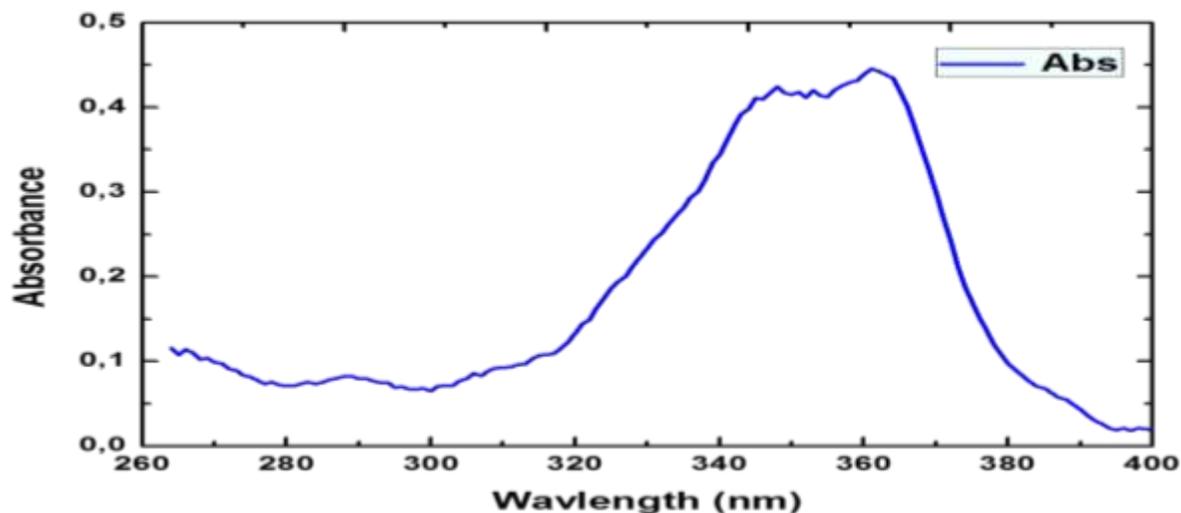


Figure III.9 Le spectre d'absorption de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one en fonction de l'énergie

La spectroscopie UV-Visible montre la présence de trois bandes :

Bande 1: elle apparaît vers 290 nm, attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Bande 2: elle apparaît vers 345 nm, elle correspond à la transition $n \rightarrow \sigma^*$

Bande 3: elle apparaît vers 365 nm ; elle correspond à la transition $n \rightarrow \pi^*$

III.6.3-Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

L'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX) a été utilisée pour étudier les compositions chimiques et sa distribution à la surface du composé synthétisé. Ainsi, C, S, N, Na et O ont été détectés sur la base des résultats de la Figure III.10. Ces résultats sont résumés dans le tableau III.3. L'analyse EDX du (Z)-5-(benzylidène), N-4-méthylphényl thioxothiazolin-4-one montre la présence importante d'élément carbone (31,55 % en poids) et oxygène (24,38 % en poids). L'élément soufre (22,38 % en poids) a été également détecté avec la présence d'azote (10,99 % en poids). Tandis que le sodium à l'état de traces (1,74 % en poids). D'après les résultats ci-dessus, on peut conclure que la 5-(benzylidène), N-4-méthylphényl thioxothiazolin-4-one a été synthétisée avec succès.

Tableau III.3: Résultats EDX pour la (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one

Element	Series	Unn. C(wt, %)	Norm. C(wt, %)	Atom C(at, %)	Error (%)
Carbon	K-series	31.55	34.65	46.01	4.3
Sulfur	K-series	22.38	24.58	12.23	0.8
Nitrogen	K-series	10.99	12.07	13.74	3.3
Sodium	K-series	1.74	1.91	1.33	0.2
Oxygen	K-series	24.38	26.78	26.69	4.4
Total		91.04	100.00	100.00	

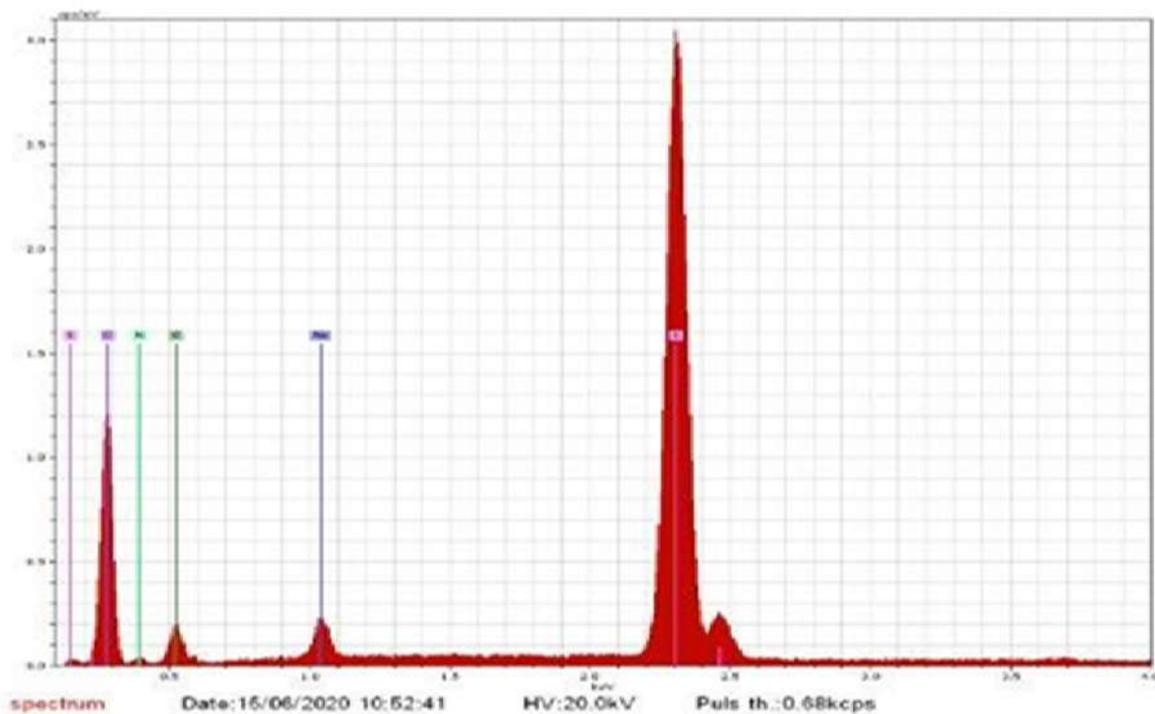


Figure III.10 Spectre EDX de la (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one.

III.6.4-Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour caractériser la morphologie de surface du composé synthétisé. Les images MEB du 5-(benzylidène), N-4-méthylphényl thioxothiazolin-4-one avec différents grossissements obtenues à partir de FE-SEM Gemini 500 (ZEISS) sont présentées à la **Figure III.11**. Les images révèlent clairement que les particules sont de forme des feuilles longitudinales, de tissu avec une distribution de taille irrégulière.

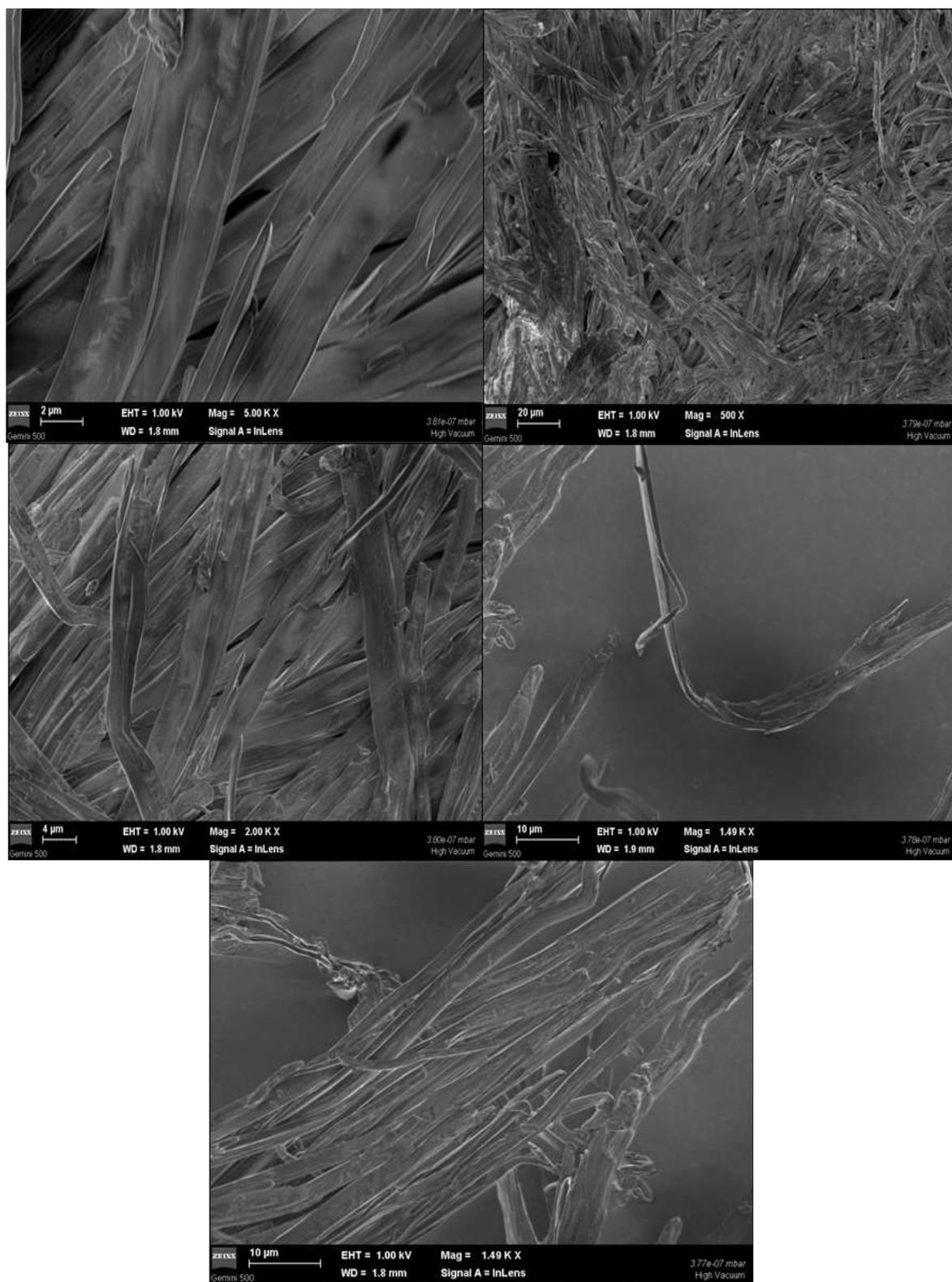


Figure III-11 Images MEB de la (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2- thioxothiazolidin-4-one

III.6.5-Mécanisme réactionnel

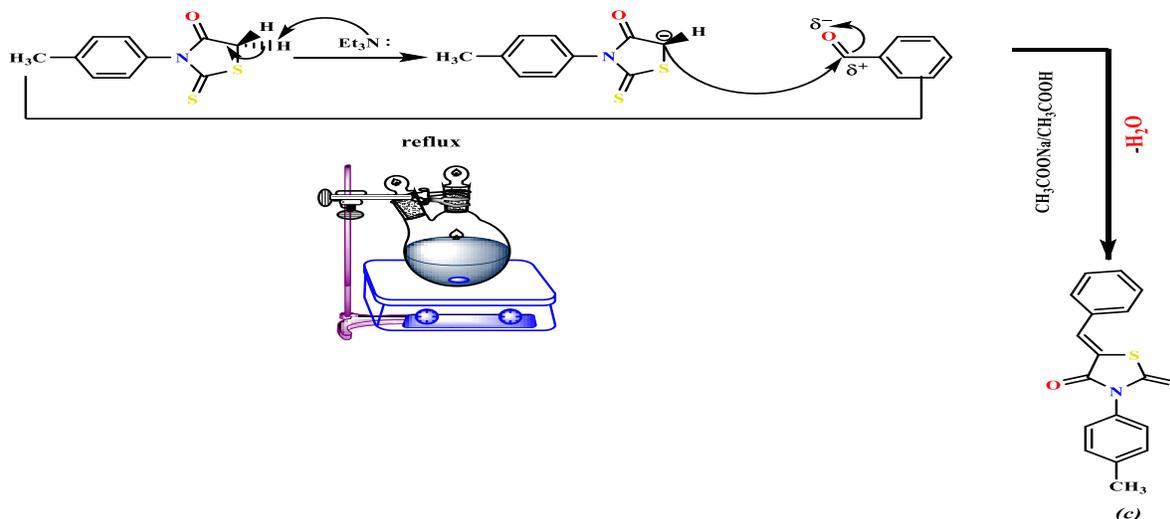
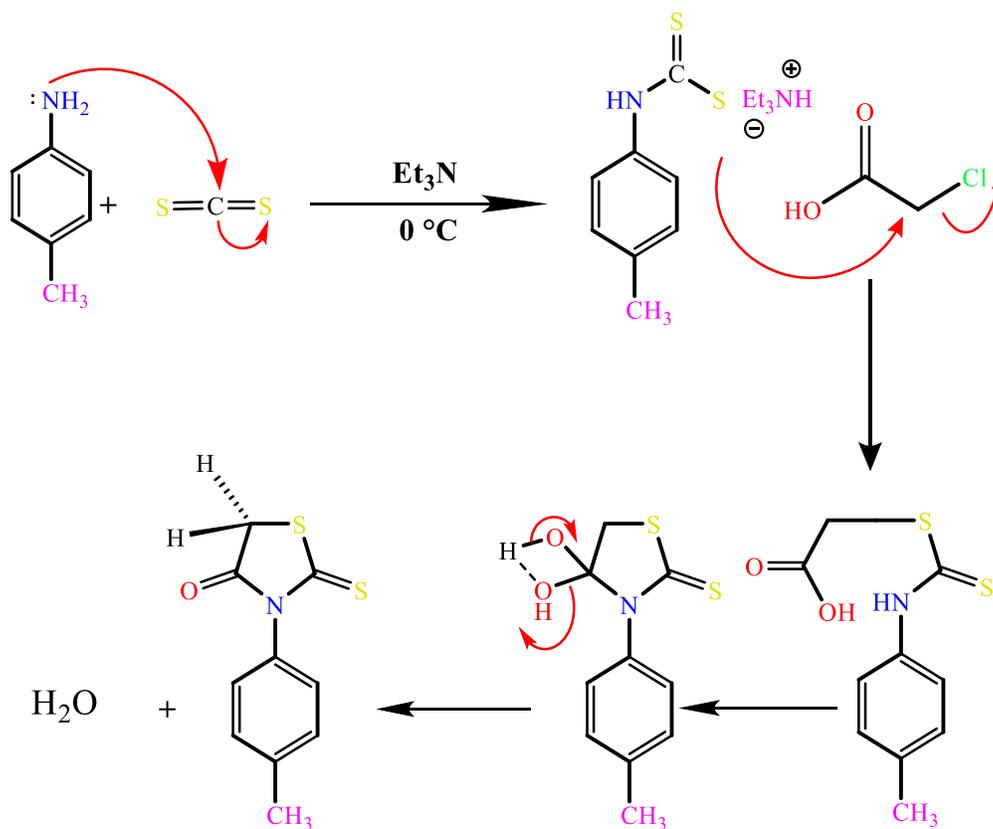


Schéma III.13 Mécanisme plausible pour la formation de la (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one

➤ **Discussion du mécanisme réactionnel et Données spectroscopiques**

Le 2-thioxo-3-N,(4-méthylphényl)thiazolidine-4-one (c) a été obtenu selon la réaction de condensation de Hantzsch (**Schéma III.13**). Cette réaction est basée sur le pouvoir nucléophile du soufre et l'électrophile du carbone porteur d'halogène suivi d'une cyclisation avec un départ de proton lié à l'atome d'azote. La déshydratation se fait par chauffage en milieu acide.

Le composé cible (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one (d) est synthétisé par la condensation de Knoevenagel entre le benzaldéhyde sous forme de composé carbonyle et le N-arylthiazolidine-4-one (c) avec un méthylène actif en position 5. La formation du dérivé condensé de la rhodanine a été confirmée par résonance magnétique nucléaire. (RMN ^1H , RMN ^{13}C), où il n'y a pas de pic de rhodanine $-\text{CH}_2-$ autour de 4,17 ppm remarqué dans le composé synthétisé. De plus, de nouveaux pics apparaissent dans le composé synthétisé et sont attribués aux protons aromatiques du substituant 7,18–7,40 ppm, ainsi qu'au proton $=\text{CH}-$. Le proton méthine $=\text{CH}-$ déblindé par l'effet électroattracteur du groupement carbonyle ($\text{C}=\text{O}$), apparaît à 7,82 ppm. Si ce proton est affecté par le soufre endocyclique, le déblindage serait faible par rapport à celui de l'oxygène. Dans les spectres RMN ^{13}C , la (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one est caractérisée par des déplacements chimiques des carbones $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{Ar}-\text{CH}$ et $\text{H}-\text{C}=\text{CHet}$.

III.7-Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons décrit la synthèse d'un N,N -Diaryl thiourée c'est le (N, N')-1,3-bis-(2-méthylphényl) thiourée par réaction d'un mélange équimolaire de disulfure de carbone avec l'ortho-toluidine qui est la plus importante des trois toluidines isomériques dans l'éthanol absolu, puis nous l'avons utilisé pour synthétiser un dérivé N,N -Diaryl-2-iminothiazoline c'est le (Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one par une réaction éprouvée avec l'acide α chloroacétique. La synthèse est facile, générale et le même substituant est situé sur le groupe exocyclique imino et sur l'atome d'azote intracyclique. L'inspection de la littérature montre clairement l'intérêt structural de l'existence du méthylène activé par la présence du groupement (C=O) en position cinq de l'hétérocycle donne ce composé une parfaite nucléophilie en présence d'une base forte ce que nous a incité à synthétiser une série de (Z) 5-arylidène-2-iminothiazolidinones par la réaction de condensation de (Z) 3-N' (2-méthyl phényl) ,2-N (2-méthyl phényl) imino thiazolidine-4-one avec les aldéhydes dans l'acide acétique. Cette méthode nous a donné des bons rendements affectés par l'aldéhyde utilisé à chaque fois, plus précisément, ils sont affecté par la nature du substituant électro-attracteur ou bien électro-donneur. Sachant que, les groupements électro-attracteurs améliorent la réactivité.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one à partir de la réaction de méthylaniline « para-Toluidine » avec le disulfure de carbone. Ce composé a été produit en trois étapes avec un bon rendement et sa structure a été étudiée via les techniques RMN (^1H et ^{13}C), UV-visible, SEM et EDX. La structure géométrique et les propriétés électriques de cette molécule ont également été étudiées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) employant plusieurs niveaux théoriques et les résultats sont discutés dans le chapitre suivant.

Référence

- [1] F. C. Brown, "4-Thiazolidinones," *Chem. Rev.*, vol. 61, no. 5, pp. 463–521, 1961.
- [2] S. P. Singh, S. S. Parmar, K. Raman, and V. I. Stenberg, "Chemistry and biological activity of thiazolidinones," *Chem. Rev.*, vol. 81, no. 2, pp. 175–203, Apr. 1981, doi: 10.1021/cr00042a003.
- [3] M. Sarkis, D. N. Tran, M. C. Dasso Lang, C. Garbay, and E. Braud, "Convenient synthesis of 5-arylidene-2-imino-4-thiazolidinone derivatives using microwave irradiation," *Synlett*, vol. 25, no. 9, pp. 1257–1262, 2014, doi: 10.1055/s-0033-1341108.
- [4] S. Perveen, S. M. Abdul Hai, R. A. Khan, K. M. Khan, N. Afza, and T. B. Sarfaraz, "Expedient method for synthesis of symmetrical 1, 3-disubstituted ureas and thioureas," *Synth. Commun.*, vol. 35, no. 12, pp. 1663–1674, 2005.
- [5] K. Ramadas, N. Janarthanan, and S. Velmathi, "LAC sulfur assisted synthesis of symmetrical thioureas," *Synth. Commun.*, vol. 27, no. 13, pp. 2255–2260, 1997.
- [6] G.-P. Lu and C. Cai, "An odorless and efficient synthesis of symmetrical thioethers using organic halides and thiourea in triton x10 aqueous micelles," *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 5, no. 3, pp. 481–485, 2012.
- [7] P. Manivel, K. Prabakaran, V. Krishnakumar, F.-R. Nawaz Khan, and T. Maiyalagan, "Thiourea-mediated regioselective synthesis of symmetrical and unsymmetrical diversified thioethers," *Ind. & Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 19, pp. 7866–7870, 2014.
- [8] Z. Zhang, H.-H. Wu, and Y.-J. Tan, "A simple and straightforward synthesis of phenyl isothiocyanates, symmetrical and unsymmetrical thioureas under ball milling," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 38, pp. 16940–16944, 2013.
- [9] H. Ghosh, "1, 3-disubstituted thioureas: versatile building blocks for the construction of heterocycles," *Synlett*, vol. 2009, no. 17, pp. 2882–2883, 2009.
- [10] Z. Wu, Z. An, X. Chen, and P. Chen, "Cyclic thiourea/urea functionalized triphenylamine-based dyes for high-performance dye-sensitized solar cells," *Org. Lett.*, vol. 15, no. 7, pp. 1456–1459, 2013.
- [11] H. Feng *et al.*, "Upcycling of dynamic thiourea thermoset polymers by intrinsic chemical strengthening," *Nat. Commun.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–7, 2022.
- [12] Y. B. K. Kumar, P. U. Bhaskar, G. S. Babu, and V. S. Raja, "Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by spray pyrolysis,"

- Phys. status solidi*, vol. 207, no. 1, pp. 149–156, 2010.
- [13] P. Nanda, K. Rao, R. Kar, and P. Nayak, “Biodegradable polymers: part VI. Biodegradable plastics of soy protein isolate modified with thiourea,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 89, no. 3, pp. 935–940, 2007.
- [14] F. J. Ruder, W. Guyer, J. A. Benson, and H. Kayser, “The thiourea insecticide/acaricide diafenthiuron has a novel mode of action: inhibition of mitochondrial respiration by its carbodiimide product,” *Pestic. Biochem. Physiol.*, vol. 41, no. 2, pp. 207–219, 1991.
- [15] S. Antunes, C. Douat, and G. Guichard, “Solid-Phase Synthesis of Hybrid Urea Oligomers Containing Conservative Thiourea Mutations,” *European J. Org. Chem.*, vol. 2016, no. 12, pp. 2131–2138, 2016.
- [16] T. KUSANO, Y. KASAHARA, and Y. KAWAMURA, “Utilizing sugars to improve the taste-effectiveness of Thiourea derivatives for use as Rodenticides,” *Appl. Entomol. Zool.*, vol. 10, no. 1, pp. 19–29, 1975.
- [17] R. Ronchetti, G. Moroni, A. Carotti, A. Gioiello, and E. Camaioni, “Recent advances in urea-and thiourea-containing compounds: focus on innovative approaches in medicinal chemistry and organic synthesis,” *RSC Med. Chem.*, 2021.
- [18] A. Hantzsch and J. H. Weber, “Ueber Verbindungen des Thiazols (Pyridins der Thiophenreihe),” *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 20, no. 2, pp. 3118–3132, Jul. 1887, doi: 10.1002/cber.188702002200.
- [19] A. H. Cook, I. Heilbron, S. F. MacDonald, and A. P. Mahadevan, “Synthesis and cytotoxicity evaluation of thiazole derivatives obtained from 2-amino-4, 5, 6, 7-tetrahydrobenzo [b] thiophene-3-carbonitrile,” *J. chem. Soc.*, vol. 67, pp. 1064–1068, 1949.
- [20] P. P. Kumavat, A. D. Jangale, D. R. Patil, K. S. Dalal, J. S. Meshram, and D. S. Dalal, “Green synthesis of symmetrical N, N'-disubstituted thiourea derivatives in water using solar energy,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 177–182, 2013, doi: 10.1007/s10311-012-0394-y.
- [21] G. Bruno *et al.*, “Synthesis and aldose reductase inhibitory activity of 5-arylidene-2, 4-thiazolidinediones,” *Bioorganic & Med. Chem.*, vol. 10, no. 4, pp. 1077–1084, 2002.
- [22] P. Vicini, A. Geronikaki, K. Anastasia, M. Incerti, and F. Zani, “Synthesis and antimicrobial activity of novel 2-thiazolylimino-5-arylidene-4-thiazolidinones,” *Bioorganic & Med. Chem.*, vol. 14, no. 11, pp. 3859–3864, 2006.

- [23] R. Ottana *et al.*, “5-Arylidene-2-imino-4-thiazolidinones: design and synthesis of novel anti-inflammatory agents,” *Bioorganic & Med. Chem.*, vol. 13, no. 13, pp. 4243–4252, 2005.
- [24] S. M. Ramsh, S. Y. Solov’eva, and A. I. Ginak, “Structure of 2-imino-5-arylidene-4-thiazolidinones,” *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 19, no. 6, pp. 611–614, 1983.
- [25] S. Y. Solov’eva-Yavits, S. M. Ramsh, and A. I. Ginak, “Investigation of the reactivities and tautomerism of azolidines. 40. 2-iminothiazolidin-4-one in the mannich reaction,” *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 17, no. 4, pp. 340–343, 1981.
- [26] A. R. A. Raouf, M. T. Omar, and M. M. El-Attal, “4-THIAZOLIDINONES. IV. STEREOCHEMISTRY AND REACTIONS OF 5-ARYLIDENE-4-THIAZOLIDINONES,” *Chem. Informationsd.*, vol. 7, no. 7, p. no--no, 1976.
- [27] R. Knorr, “Empirical substituent parameters for E/Z equilibrium constants,” *Chem. Ber.*, vol. 113, no. 7, pp. 2441–2461, 1980.
- [28] A. Arcadi, O. A. Attanasi, G. Giorgi, P. Filippone, E. Rossi, and S. Santeusano, “Synthesis of 2-iminothiazoline derivatives by sequential conjugate addition/annulation/ring-opening reactions,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 44, no. 46, pp. 8391–8394, Nov. 2003, doi: 10.1016/j.tetlet.2003.09.123.

CHAPITRE IV

***ÉTUDE THÉORIQUE DES PROPRIÉTÉS
OPTIQUES LINÉAIRE ET ONL DE (Z)-5-
BENZYLIDENE-3-N(4-METHYLPHENYL)-2-
THIOXOTHIAZOLIDIN-4-ONE***

IV.1–Introduction

Le développement de la chimie computationnelle nous a permis de mieux comprendre les structures électroniques, d'optimiser le choix des molécules et d'orienter la synthèse chimique vers des systèmes π -conjugués plus performants en optoélectronique. La symétrie moléculaire et la conjugaison jouent un rôle non négligeable sur les propriétés électriques des molécules. Dans plusieurs classes de molécules organiques les électrons π au lieu d'être localisés sur des liaisons indépendantes, il délocalise complètement au sein de la molécule. Cette délocalisation des électrons conduit généralement à la stabilité du système moléculaire. Cela semble être la raison de la planéité des molécules conjuguées bien qu'elle puisse être opposée à d'autres effets tels que l'effet de la conformation d'une molécule sur son potentiel comme substrat. Lorsqu'un groupement d'atomes est substitué dans ce type de molécule soit électro-donneur soit électro-attracteur, il se produit un changement de distribution des charges électroniques asymétriques qui peut entraîner des effets importants sur les propriétés électriques et optoélectroniques et peut aussi augmenter sa réactivité chimique. Récemment, les molécules dérivées de la rhodanine, en particulier les 5-arylidène-2-thio-1,3-thiazolidin-4-ones, ont attiré beaucoup d'attention pour leurs applications potentielles en ONL, en raison de leur large conjugaison π , leur distribution de charge asymétrique et de leurs grandes hyperpolarisabilités moléculaires. L'inspection de la littérature montre un énorme nombre de travaux dans la prédiction de ces propriétés pour cette famille de molécules [1][2][3].

Dans la présente chapitre, nous rapportons une étude théorique de la structure et de propriétés électriques de la (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one tels que le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre après avoir réalisé l'optimisation de la géométrie. Les énergies des orbitales moléculaires de frontière et le gap énergétique obtenus par la méthode de la théorie de la densité de fonctionnelle (DFT) dans l'état fondamental en utilisant cinq différentes fonctionnelles (*B3LYP*, *CAM – B3LYP*, *M05 – 2X*, *PBE0* et *ω B97X – D*) avec la base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p) ont été exposés avec leurs discussions détaillées. L'écart énergétique *HOMO – LUMO* obtenu à partir de la fonctionnelle *PBE0* est en accord avec les données expérimentales déduites de la mesure UV-vis. Ce dérivé thiazolique montre une forte dispersion hyper-Rayleigh (HRS) première hyperpolarisabilité, ce qui le rend un très bon candidat pour les dispositifs optiques et optoélectroniques.

IV.2–Résultat et Discussion

IV.2.1–Détails du calcul

La fonctionnelle B3LYP [4] combinée avec la base 6-311++G(d,p) implémenté dans Gaussian 09 [5] a été utilisée pour optimiser la géométrie. Dans la Figure IV.1 et le Tableau IV.1, nous avons montré la géométrie optimisée et leurs coordonnées, respectivement. Cette géométrie a été utilisée pour prédire les propriétés électriques telles que le moment dipolaire μ , la polarisabilité moyenne α , l'anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha$, et la première hyperpolarisabilité statique β en utilisant les fonctionnelles B3LYP [4], PBE0 [6], CAM-B3LYP [7], ω B97X-D [8], et M05-2X [9]. Le moment dipolaire total est défini comme suit:

$$\mu = \sqrt{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)} \quad (\text{IV.1})$$

Pour la polarisabilité α , nous nous intéressons à la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ et à l'anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha$ a été calculé à partir des composantes α_{ii} comme [10]

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3} \sum_{i=x,y,z} \alpha_{ii} \quad (\text{IV.2})$$

La polarisabilité moyenne est le tiers de la trace de la matrice α

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (\text{IV.4})$$

Autrement, l'équation correspondante au calcul de l'anisotropie de la polarisabilité est comme suit:

$$\Delta\alpha = \left[\frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2] \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.5})$$

Pour la première hyperpolarisabilité statique β , nous nous intéressons aux valeurs de la génération de seconde harmonique induite par le champ électrique (EFISHG) $\beta_{//}$ et aux phénomènes diffusion hyper Rayleigh (acronyme anglais usuel HRS pour hyper Rayleigh Scattering) β_{HRS} . L'adéquation des fonctionnelles d'échange-corrélation (XC) corrigées pour prédire α et β est confirmée dans plusieurs études [11][12][13][14][15][16]. La $\beta_{//}$ est la quantité centrale de l'hyperpolarisabilité, le vecteur β projeté le long de l'axe du moment dipolaire est calculé à l'aide de la formule suivante,

$$\beta_{//}(-2\omega; \omega, \omega) = \beta_{//} = \frac{1}{5} \sum_i \frac{\mu_i}{|\vec{\mu}|} \sum_j (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (IV.6)$$

Dans les limites statiques, le composant $\beta_{ij} = \beta_{jij} = \beta_{jji}$ et ainsi de suite,

$$\beta_{//} = \frac{3}{5} \sum_{i=x,y,z} \frac{\mu_i \beta_i}{|\vec{\mu}|} \quad (IV.7)$$

$|\vec{\mu}|$ est la norme du moment dipolaire, μ_i et β_i sont les composantes des vecteurs μ et β . La β_{HRS} est liée à l'intensité du HRS pour une lumière incidente non polarisée et l'observation de la lumière diffusée faite perpendiculairement au plan de propagation[17].

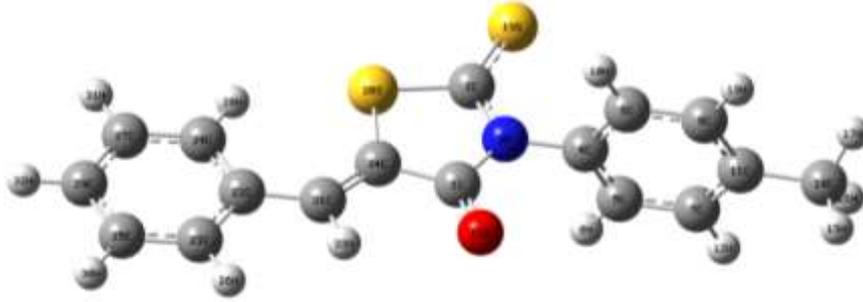


Figure IV.1 La géométrie moléculaire optimisée du (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one obtenue au niveau B3LYP 6-311++G(d,p)

IV.2.2-Détails du calcul de β_{HRS}

$$|\beta_{HRS}| = \sqrt{\langle \beta_{HRS}^2 \rangle} = \sqrt{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{ZXX}^2 \rangle} \quad (IV.8)$$

Et

$$DR = \frac{I_{VV}^{2\omega}}{I_{HV}^{2\omega}} = \frac{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle}{\langle \beta_{ZXX}^2 \rangle} \quad (IV.9)$$

Ces invariants $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{ZXX}^2 \rangle$ sont des moyennes orientationnelles du tenseur, et calculés sans supposer les conditions de Kleinman. $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{ZXX}^2 \rangle$ sont définies comme [17]:

$$\begin{aligned} \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = & \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\ & + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} \\ & + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\epsilon\eta\epsilon} + \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon} \beta_{\eta\zeta\epsilon} \end{aligned} \quad (IV.10)$$

$$\begin{aligned}
 \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle = & \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 \\
 & + \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\zeta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\epsilon\epsilon} \\
 & - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon} \beta_{\eta\zeta\epsilon}
 \end{aligned} \quad (IV. 11)$$

Les expressions complètes de β_{HRS} se trouvent dans la référence: [60]:

$$\sqrt{\langle \beta_{HRS}^2 \rangle} = \sqrt{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{ZZX}^2 \rangle} \quad (IV. 12)$$

Pour l'invariant $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$:

$$\begin{aligned}
 \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = & \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\
 & + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} \\
 & + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} \\
 & + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\epsilon\epsilon\eta} + \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon} \beta_{\eta\zeta\epsilon}
 \end{aligned} \quad (IV. 13)$$

Pour l'invariant $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$:

$$\begin{aligned}
 \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle = & \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 \\
 & + \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\zeta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\epsilon\epsilon} \\
 & - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon} \beta_{\eta\zeta\epsilon}
 \end{aligned} \quad (IV. 14)$$

Après, nous détaillons chaque somme séparément:

$$\frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 = \frac{1}{7} [\beta_{xxx}^2 + \beta_{yy}^2 + \beta_{zzz}^2]$$

$$\frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 = \frac{4}{35} [\beta_{xxy}^2 + \beta_{xxz}^2 + \beta_{yyx}^2 + \beta_{yyz}^2 + \beta_{zzx}^2 + \beta_{zzy}^2]$$

$$\begin{aligned} \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} \\ = \frac{2}{35} [\beta_{xxx}\beta_{xyy} + \beta_{xxx}\beta_{xzz} + \beta_{yyy}\beta_{yzz} + \beta_{yyy}\beta_{yxx} + \beta_{zzz}\beta_{zxx} + \beta_{zzz}\beta_{zyy}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\ = \frac{4}{35} [\beta_{xyy}\beta_{yyx} + \beta_{yxx}\beta_{xxy} + \beta_{zxx}\beta_{xxz} + \beta_{zyy}\beta_{yyz} + \beta_{yzz}\beta_{zzy} + \beta_{xzz}\beta_{xxz}] \\ = \frac{4}{35} [\beta_{xyy}^2 + \beta_{yxx}^2 + \beta_{zxx}^2 + \beta_{zyy}^2 + \beta_{yzz}^2 + \beta_{xzz}^2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} \\ = \frac{4}{35} [\beta_{xxx}\beta_{yyx} + \beta_{xxx}\beta_{zxx} + \beta_{yyy}\beta_{xxy} + \beta_{yyy}\beta_{zzy} + \beta_{zzz}\beta_{xxz} + \beta_{zzz}\beta_{yyz}] \end{aligned}$$

$$\frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 = \frac{1}{35} [\beta_{xyy}^2 + \beta_{xzz}^2 + \beta_{yxx}^2 + \beta_{yzz}^2 + \beta_{zxx}^2 + \beta_{zyy}^2]$$

$$\begin{aligned} \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\ = \frac{4}{105} [\beta_{xxy}\beta_{yzz} + \beta_{xxz}\beta_{zyy} + \beta_{yyx}\beta_{xzz} + \beta_{yyz}\beta_{zxx} + \beta_{zzx}\beta_{xyy} + \beta_{zzy}\beta_{yxx}] \\ = \frac{4}{105} [2\beta_{xxy}\beta_{yzz} + 2\beta_{xxz}\beta_{zyy} + 2\beta_{yyx}\beta_{xzz}] \\ = \frac{8}{105} [\beta_{xxy}\beta_{yzz} + \beta_{xxz}\beta_{zyy} + \beta_{yyx}\beta_{xzz}] \end{aligned}$$

$$\frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} = \frac{2}{105} [\beta_{xyy}\beta_{xzz} + \beta_{yxx}\beta_{yzz} + \beta_{zxx}\beta_{zyy}]$$

$$\begin{aligned} \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\varepsilon\varepsilon\eta} \\ = \frac{4}{105} [\beta_{xxy}\beta_{zzy} + \beta_{xxz}\beta_{yyz} + \beta_{yyx}\beta_{zxx} + \beta_{yyz}\beta_{xxz} + \beta_{zzx}\beta_{yyx} + \beta_{zzy}\beta_{xxy}] \\ = \frac{8}{105} [\beta_{xxy}\beta_{zzy} + \beta_{xxz}\beta_{yyz} + \beta_{yyx}\beta_{zxx}] \end{aligned}$$

$$\frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 = \frac{2}{105} [\beta_{xyz}^2 + \beta_{xzy}^2 + \beta_{yxz}^2 + \beta_{yzx}^2 + \beta_{zxy}^2 + \beta_{zyx}^2] = \frac{12}{105} \beta_{xyz}^2$$

$$\frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\varepsilon\zeta} = \frac{24}{105} \beta_{xyz}^2$$

et la même chose pour le deuxième terme $\langle \beta_{xzz}^2 \rangle$.

IV.3–Propriétés optiques

Dans cette étude, le gap énergétique de (Z)-5-benzylidene-3-N(4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one est déterminé à partir du spectre UV–vis représenté dans la Figure IV.2. Une absorption maximale autour de 4 eV (correspondant à la région proche des UV) a été observée, ce qui met en évidence la transition $\pi - \pi^*$ entre les bandes d'électrons les plus occupées et les moins occupées de ce composé. Comme le montre la Figure IV.2, la spectroscopie UV-vis confirme que le composé synthétisé a une bonne absorption optique avec une intensité et des régions accordables.

La Figure IV.2 montre les courbes d'évolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie photonique incidente E du (Z)-5-benzylidene-3-N(4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one. Selon cette Figure, nous avons calculé l'écart énergétique $\Delta\varepsilon$ à l'aide de la méthode «Tauc Plot» [18][19][20][21], La valeur de $\Delta\varepsilon$ obtenu est 3.31 eV. Une cellule de quartz de 10 mm d'épaisseur a été utilisée pour obtenir le spectre d'absorption. Cette valeur calculée révèle que le (Z)-5-benzylidene-3-N(4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one est capable d'absorber le rayonnement visible. Les résultats obtenus montrent clairement la nature semi-conductrice de notre dérivé.

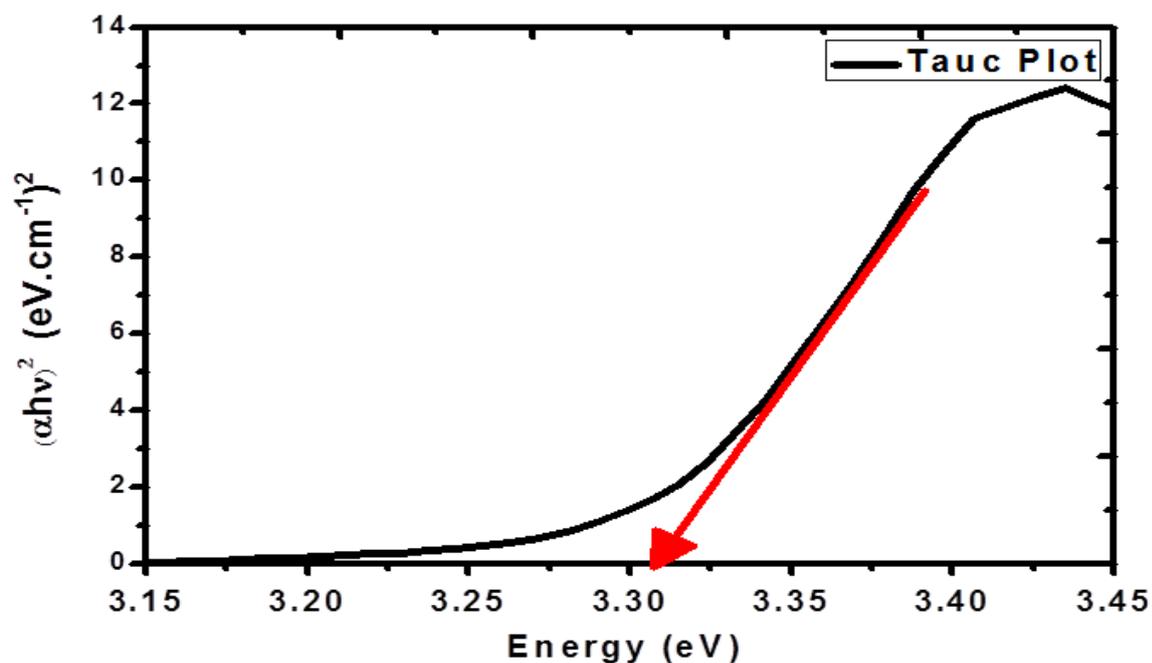


Figure IV.2 Le Spectre d'absorption de (Z)-5-benzylidene-3-N(4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one en fonction de l'énergie.

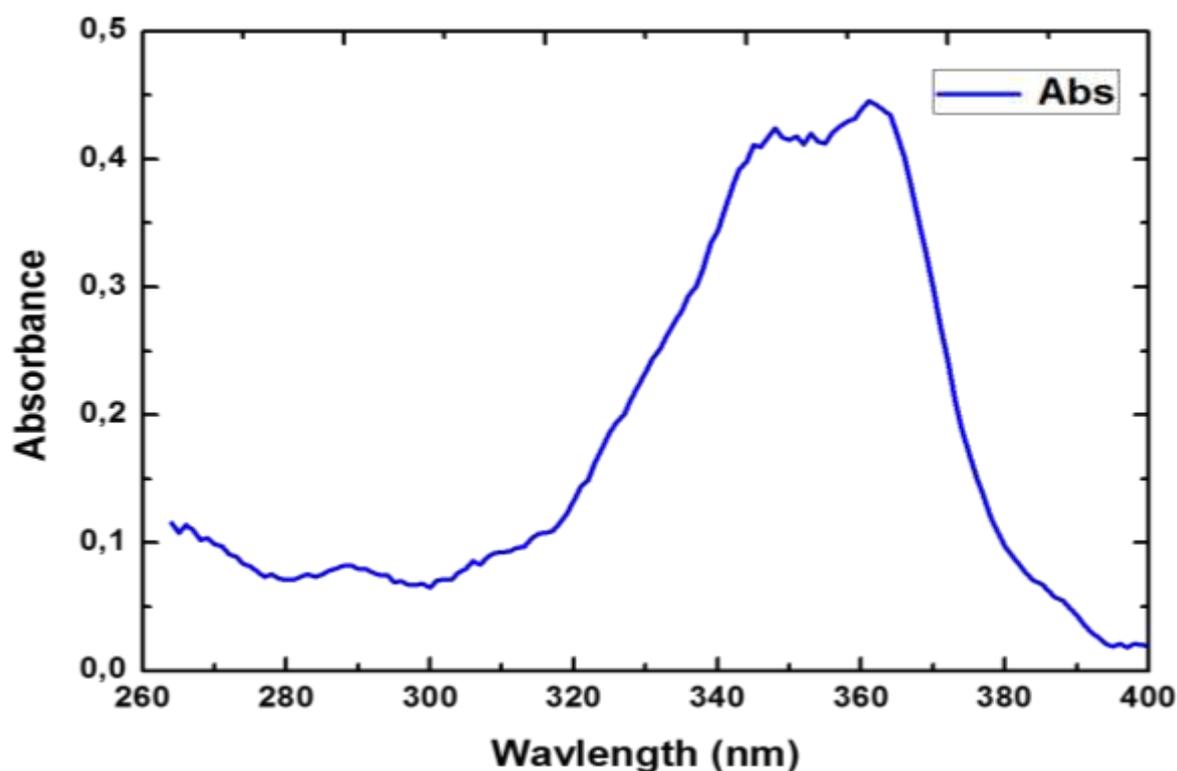


Figure IV.3 Le spectre d'absorbance optique de (Z)-5-(benzylidène), N-4-méthylphényl thioxothiazoline-4-one

IV.4–Etude structurale

Les longueurs de liaison, les angles de valence, et les angles dièdres des paramètres structuraux sélectionnés sont résumés dans le Tableau IV.2 avec les données respectives des rayons X du composé similaire 5-(4-nitrobenzyliden)-3-N(2-éthoxyphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one [22]. Comme on peut le voir dans le Tableau IV.1, les paramètres calculés avec le niveau B3LYP/6-311++G(d,p) sont tous en accord acceptable avec les paramètres expérimentaux déterminés sur la base de la diffraction des rayons X. La longueur de la liaison C=O est identifiée comme étant la longueur de la liaison C=O. La longueur de la liaison C=O est identifiée comme étant de 1. 211 Å [22]. La longueur de cette liaison est 1.208 Å en utilisant le niveau B3LYP/6-311++G(d,p). La longueur de la liaison C=S de 1. 640 Å est comparable à celle trouvée dans la 5-(4-nitrobenzyliden)-3-N(2-éthoxyphényl)-2- thioxothiazolidin-4-one (1.640Å) [22]. Les longueurs des liaisons C-C calculées du cycle phényle varient entre 1.389 à 1.399 Å en utilisant le niveau B3LYP/6-311++G(d,p). Ces longueurs de liaison sont également en accord avec celles trouvées (1.378-1. 404 Å) dans la structure citée ci-dessus. Les longueurs des liaisons C-S du cycle thiazole C2-S20 et S20-C34 ont été trouvées expérimentalement à 1. 753 Å [22], les calculs montrent que ces longueurs de liaison ont 1.777 et 1.765 Å, respectivement. D'autre part, les angles de liaison pour C2-S20-C34, C1-N3-C2, et C21-C34-C1 sont 92.8°, 117.4° et 119.8°, respectivement. Les valeurs expérimentales correspondantes sont de 93.1°, 117,1° et 121.8°, respectivement [22]. L'angle de torsion C2-N3-C1-O18 rapporté à 178.2° a été calculé à 179.9°, et l'angle de torsion C2-S20-C34-C21 observé à -170.7° a également été calculé à -179.9° en utilisant le même niveau.

Les valeurs expérimentales des angles de torsion C2-N3-C1-O18 et C2-S20-C34-C21 sont de 178.2° et -170.7°, respectivement. Leurs valeurs théoriques sont de 179.9° et -179.9° calculés en utilisant le même niveau.

Tableau IV.1. Les coordonnées cartésiennes de la structure optimisée du (Z)-5-(benzylidène), N-4-méthylphényl thioxothiazoline-4-one obtenues au niveau B3LYP/6-311++G(d,p)

Atom Type	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
C	0.11369400	-0.81104800	0.00018800
C	0.66587800	1.51171500	0.00000600
N	1.10006600	0.20360900	0.00013100
C	2.49940700	-0.14657900	0.00011800
C	3.16516800	-0.32477100	-1.20698400
C	3.16534600	-0.32418800	1.20710500
C	4.51018200	-0.68015900	-1.20065000
H	2.63633400	-0.18093700	-2.14158200
C	4.51045100	-0.67959300	1.20068600
H	2.63670600	-0.17991600	2.14174500
C	5.20405600	-0.86578400	0.00003900
H	5.02783300	-0.81329100	-2.14471900
H	5.02828500	-0.81225300	2.14470500
C	6.65439700	-1.28283000	-0.00029200
H	6.74521000	-2.37445300	-0.01114800
H	7.17855200	-0.90196000	-0.87964100
H	7.17390400	-0.91969600	0.88917900
O	0.37364300	-1.99145000	0.00027100
S	1.57865300	2.87524200	-0.00008300
S	-1.11072300	1.55736200	-0.00002500
C	-2.33557500	-0.99845600	0.00008100
C	-3.75623900	-0.69025500	-0.00002600
C	-4.65626800	-1.77515100	0.00012700
C	-4.29359600	0.61173400	-0.00019500
C	-6.03005400	-1.57179600	0.00008000
H	-4.26161700	-2.78545700	0.00027400
C	-5.66880300	0.81265700	-0.00023200
H	-3.64490900	1.47747900	-0.00030100
C	-6.54272100	-0.27479700	-0.00010000
H	-6.70126700	-2.42293700	0.00018400
H	-6.06077800	1.82326100	-0.00036800
H	-7.61436200	-0.11176400	-0.00012500
H	-2.08956000	-2.05777700	0.00015400
C	-1.24379500	-0.20330500	0.00009500

Tableau IV.2 Paramètres géométriques du (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one comparé calculés au niveau B3LYP/6-311++G(d,p) avec les paramètres expérimentaux (entre parenthèses) d'un composé similaire [22]

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de liaison (°)		Angles de torsions (°)	
C1-O18	1.208 (1.211)	C1-N3-C2	117.4 (117.1)	C2-N3-C4-C5	-90.5 (98.4)
C1-N3	1.415 (1.398)	C2-S20-C34	92.8 (93.12)	C34-C21-C22-C23	-179.9 (159.7)
C1-C34	1.487 (1.494)	S20-C34-C21	130.3 (128.5)	C21-C22-C24-C27	-179.9 (-179.8)
N3-C2	1.378 (1.384)	C34-C21-C22	131.6 (128.8)	C22-C23-C25-C29	-0.0 (-1.3)
C2-S19	1.640 (1.626)	C24-C22-C23	117.8 (118.2)	C23-C25-C29-C27	0.0 (0.4)
C2-S20	1.777 (1.753)	C25-C29-C27	119.6 (122.1)	C25-C23-C22-C24	0.0 (1.3)
S20-C34	1.765 (1.753)	N3-C4-C5	119.7 (117.7)	C2-N3-C1-O18	179.9 (178.2)
C34-C21	1.350 (1.331)	C2-N3-C4	122.4 (122.1)	C2-S20-C34-C21	-179.9 (-170.7)
C21-C22	1.453 (1.472)	C1-N3-C4	120.1 (120.8)	C2-N3-C4-C6	90.5 (-82.7)
C22-C24	1.408 (1.390)	C25-C23-C22	121.2 (121.4)	C1-N3-C4-C6	-89.4 (99.2)
C24-C27	1.389 (1.394)	C29-C25-C23	119.9 (118.6)	C1-N3-C4-C5	89.4 (-79.7)
C27-C29	1.395 (1.379)	C29-C27-C24	120.4 (118.0)		
C29-C25	1.394 (1.382)	C22-C24-C27	120.7 (121.6)		
C25-C23	1.388 (1.383)	C24-C22-C21	124.6 (123.1)		
C23-C22	1.409 (1.392)	C23-C22-C21	117.4 (118.7)		
N3-C4	1.442 (1.439)	C21-C34-C1	119.8 (121.8)		
C4-C6	1.389 (1.373)	C1-C34-S20	109.7 (109.4)		
C5-C7	1.391 (1.399)	O18-C1-N3	123.3 (122.8)		
C7-C11	1.399 (1.380)	O18-C1-C34	126.5 (127.2)		
C11-C9	1.399 (1.378)	N3-C1-C34	110.0 (110.0)		
C9-C6	1.391 (1.390)				
C4-C5	1.389 (1.404)				

IV.5–Moment dipolaire

Le moment dipolaire dans une molécule est une propriété électrique qui résulte de la distribution non uniforme des charges sur les différents atomes de la molécule [23]. Les différentes valeurs de μ de la molécule étudiée obtenues en utilisant les cinq fonctionnelle DFT avec la base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p) sont regroupées dans le Tableau IV.4. Tous les résultats ont été obtenus en utilisant la géométrie optimisée. L'analyse de ces résultats montre que la fonctionnelle ω B97X-D donne la valeur du μ la plus élevée. Alors que les fonctionnelles M05-2X, CAM-B3LYP, et B3LYP présentent des valeurs systématiquement plus petites, et égales à 2.25, 2.25 et 2.37 D, respectivement. Comme on peut le constater, la plus petite valeur du μ est obtenue avec la fonctionnelle PBE0. Le μ calculé de la (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one étudiée varie entre 2.04 et 2.43 D. Al-Sehemi et al. [24] ont étudié 11 tautomères et rotamères de la rhodanine et ont constaté que les μ varient de 2.10 à 7.8 D en utilisant le niveau de théorie B3LYP/6-311+G(d,p). Il a également utilisé différents niveaux de calcul. Nous obtenons les déviations suivantes par rapport à la fonctionnelle ω B97X-D comme référence : 2% pour CAM-B3LYP, 7% pour B3LYP et M05-2X, et 16% pour la fonctionnelle PBE0. Fernandes et ses collègues [25] ont observé une augmentation générale des valeurs μ de cinq systèmes hétérocycliques push-pull à base d'arylbithiophène portant l'acide rhodanine-3-acétique comme groupe attracteur d'électrons. Dans notre étude, les valeurs μ suivent l'ordre :

$$\mu_{PBE0} < \mu_{B3LYP} \leq \mu_{M05-2X} < \mu_{CAM-B3LYP} < \mu_{\omega B97X-D}$$

Afin de produire des résultats précis, nous avons utilisé des ensembles de base appropriés. Les résultats de aug-cc-pVDZ sont utilisés comme référence pour évaluer les performances des différents bases d'orbitales atomiques (Tableau IV.3). L'ensemble de base 6-311+G(d,p) donne la valeur la plus proche par rapport à la base aug-cc-pVDZ. Lorsque l'on effectue les calculs en utilisant les bases de Pople avec des fonctions diffuses 6-31+G(d), 6-31+G(d,p) et 6-311+G(d). Une différence d'environ 6%, 5% et 3% est obtenue respectivement, tandis qu'une forte augmentation de 20 % a été obtenue en utilisant la base 6-31G(d,p) sans fonctions diffuses. De même, l'ensemble de base 6-31G donne une différence significative de 25%. Nos résultats montrent que l'extension de l'ensemble de base (passage de 6-31G à aug-cc-pVDZ) induit une diminution des valeurs du μ . Les valeurs du μ obtenues deviennent plus petites avec l'inclusion de la corrélation électronique des niveaux supérieurs.

Une observation similaire a été faite par Al-Sehemi et al [24]. Les auteurs ont montré que les valeurs calculées du moment dipolaire sont assez sensibles aux choix des bases d'orbitales atomiques.

Tableau IV.3 : le moment dipolaire μ en D, polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$, polarisabilité d'anisotropie $\Delta\alpha$, $\beta_{//}$, β_{HRS} et les rapports de dépolarisation DR (entre parenthèses) obtenus au niveau PBE0 en utilisant plusieurs bases d'orbitales atomiques.

	μ	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	$\beta_{//}$	$\beta_{HRS}(\text{DR})$
6-31G	2.54	255.21	277.80	79.13	695.23 (2.23)
6-31G(d)	2.45	262.91	284.80	133.95	580.20 (2.21)
6-311G	2.40	267.90	282.00	-27.25	701.94 (2.36)
6-311G(d)	2.32	276.39	290.57	36.02	568.74 (2.31)
6-31G(d,p)	2.43	264.13	285.38	145.43	582.36 (2.48)
6-311G(d,p)	2.28	277.85	291.08	55.00	558.45 (2.36)
6-31+G(d)	2.16	296.75	283.97	-97.50	635.08 (2.34)
6-311+G(d)	2.08	297.72	285.25	-82.50	616.32 (2.45)
6-31+G(d,p)	2.13	298.01	284.87	-83.38	631.58 (2.22)
6-311+G(d,p)	2.04	299.18	286.17	-87.01	610.94 (2.13)
cc-pVDZ	1.98	268.85	289.82	-61.01	537.70 (2.12)
cc-pVTZ	2.00	289.87	293.98	153.66	544.25 (2.00)
cc-pVQZ	1.99	300.23	293.44	31.33	544.14 (1.99)
aug-cc-pVDZ	2.02	924.01	290.48	-136.44	571.65 (1.97)

Note : Tous les résultats sont donnés en a.u. et ont été obtenus en utilisant la géométrie optimisée au niveau B3LYP/6-311++G(d,p).

IV.6–Polarisabilité

Afin d'étudier la précision de nos calculs et de révéler la relation structure-propriété, nous avons calculé les polarisabilités en utilisant les fonctionnelles B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP, ω B97X-D, et M05-2X avec la base 6-311++G(d,p). Le Tableau IV.3 et le Tableau IV.4 présentent les valeurs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité de la (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one. L'inspection du Tableau IV.4 montre qu'il y a une augmentation graduelle de α lorsqu'on passe des fonctionnelles hybrides corrigées à longue portée CAM – B3LYP, ω B97X-D et M05 – 2X aux fonctionnelles traditionnelles B3LYP et PBE0. la différence est très faible entre les valeurs de $\langle\alpha\rangle$ et de $\Delta\alpha$ obtenus avec les fonctionnelles corrigées CAM – B3LYP, si on les compare aux différences observées entre les autres fonctionnelles DFT utilisées. La valeur de α la plus élevée est obtenue avec la fonctionnelle PBE0. Cette valeur est égale à 299.52 u.a. La valeur de $\langle\alpha\rangle$ de la (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one est de 275.18 u.a. au niveau M05-2X/6-311++G(d,p), ce qui est la plus faible valeur obtenue. Une observation similaire a été faite pour la polarisabilité moyenne de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one. Les auteurs [26] ont montré que la PBE0 est la fonctionnelle la plus satisfaite pour prédire la polarisabilité moyenne et polarisabilité d'anisotrope des dérivés de la rhodanine. En comparaison, la valeur α la plus élevée de notre composé est presque 1.73 fois plus grande que la valeur correspondante montrée dans la référence (173.12 u.a.) [26], et la valeur la plus basse est de 1.68 fois plus grande que la valeur correspondante du même composé (163.26 u.a.). Dans ce travail, et suivant Adamo et al. [6] et d'autres études [27], il a été observé que l'utilisation de la fonctionnelle PBE0 pour le calcul de la polarisabilité DFT donne effectivement des résultats parmi toutes les méthodes théoriques. De plus, Hadji et al. [28] ont montré dans leur étude des dérivés du diphenylferrocényl butène que les résultats de la fonctionnelle PBE0 sont entièrement cohérents avec les calculs MP2. Dans la référence [29], la fonctionnelle PBE0 a été utilisée pour prédire la polarisabilité de la molécule de C₅₀Cl₁₀.

Pour une bonne compréhension de l'effet des bases d'orbitales atomiques sur les valeurs de α , nous combinons plusieurs bases avec la fonctionnelle PBE0 pour calculer α et $\Delta\alpha$ pour notre composé. Toutes les valeurs calculées sont listées dans le Tableau IV.3. L'analyse des résultats montre que α est influencé par le choix de base d'orbitale atomique. En effectuant le calcul de α pour le (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-

4-one en utilisant la base 6-31+G(d,p) en comparaison avec la base aug-cc-pVDZ, une différence significative d'environ 68% et 2% a été obtenue pour $\langle\alpha\rangle$ et $\Delta\alpha$, respectivement. Une différence comparable est également obtenue (de 68% pour $\langle\alpha\rangle$ et 4% pour $\Delta\alpha$) lorsque la base 6-311+G(d,p) est utilisée. Sans fonctions diffuses, la base 6-31G(d,p) donne une différence de 71% pour α et 2% pour $\Delta\alpha$.

Tableau IV.4: Moment dipolaire μ , polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$, polarisabilité d'anisotropie $\Delta\alpha$, EFISHG $\beta_{//}$, première hyperpolarisabilité β_{HRS} et les rapports de dépolarisation DR obtenus à l'aide de Cinq fonctionnelles DFT avec la base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p).

	μ	$\langle\alpha\rangle$	$\Delta\alpha$	$\beta_{//}$	β_{HRS}
B3LYP	2.25	287.75	262.37	-326.91	721.39 (2.10)
PBE0	2.04	299.52	286.24	-338.06	724.71 (2.11)
	1.77	173.12	82.67	-281.34	248.17 (3.97) ^a
CAM-B3LYP	2.37	276.72	239.07	-207.73	691.23 (2.31)
ωB97X-D	2.43	276.31	238.08	-297.86	691.23 (2.31)
M05-2X	2.25	275.18	239.17	-63.89	692.91 (2.09)

Remarque : Des comparaisons avec des valeurs théoriques pour une rhodanine similaire sont effectuées. Résultats ^aPBE0 pour un composé similaire [26]

IV.7–Hyperpolarisabilité

Les hyperpolarisabilités du premier ordre $\beta_{//}$ et β_{HRS} de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one ont été calculées à cinq niveaux d'approximation différents (B3LYP, CAM-B3LYP, M05-2X, PBE0, et ω B97X-D) afin d'évaluer l'impact de la corrélation électronique. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau IV.3, Tableau IV.4, et la Figure IV.4. Comme on peut le constater, des valeurs β_{HRS} plus élevées ont été obtenues pour ce dérivé de la rhodanine en utilisant des fonctionnelles hybrides qui incluent une fraction mineure d'échange Hartree-Fock (HF). Alors que les fonctionnelles contenant de plus grande quantité d'échange HF, telles que M05-2X, ω B97X-D et CAM-B3LYP, donnent les valeurs de β_{HRS} les plus faibles. Les valeurs obtenus par les fonctionnelles CAM-B3LYP et ω B97X-D sont très comparables, et plus petites que celles de B3LYP qui contient la plus petite quantité d'échange HF (20%). La fonctionnelle PBE0 avec 40% d'échange HF donne les valeurs de β_{HRS} les plus élevées, et égales à 724.71 u.a., tandis que la fonctionnelle hybride

méta-GGA M05-2X avec 56% d'échange HF, donne les valeurs de β_{HRS} les plus faibles, et égales à 614.25 u.a. Récemment, plusieurs recherches théoriques [26][25][30] ont montré que les rhodanines sont caractérisées par de grandes valeurs de β . Gopi et al. [30] ont montré dans leur étude des molécules push-pull basées sur des colorants organiques tels que la 3-éthyl rhodanine (QFR) et la 1.3 indandione (QFI), que la rhodanine (QFR) attaché à un groupement accepteur ayant des premières hyperpolarisabilité élevées β obtenue par la technique HRS (84.64×10^{-30} esu) près de 1.8 fois plus grande que celle attaché à l'indandione (48.00×10^{-30} esu). Les deux rhodanines donnent des valeurs de β_{HRS} comparables à celle de p-nitroaniline (pNA) comme composé de référence dans leur travail. De plus, il a noté que le QFR à base de 3-éthyl rhodanine donne une stabilité thermique plus élevée (309°C) que le QFI (290°C). La même observation peut être faite à propos de notre composé pour la stabilité thermique. La combinaison d'une grande stabilité thermique et la forte hyperpolarisabilité des dérivés de la rhodanine en font de bons candidats pour les cellules solaires et d'autres applications optoélectroniques. Des variations opposées ont été obtenues entre les EFISHG $\beta_{//}$ et β_{HRS} (Figure IV.4 et Tableau IV.4). Les fonctionnelles PBE0 et M05-2X fournissent les valeurs $\beta_{//}$ les plus petites et les plus grandes, respectivement. De ce point de vue, nous pouvons proposer une classification croissante/décroissante, relativement à β_{HRS} et $\beta_{//}$, respectivement.

L'ordre établi est le suivant :

$$\beta_{HRS \text{ PBE0}} < \beta_{HRS \text{ B3LYP}} < \beta_{HRS \text{ CAM-B3LYP}} < \beta_{HRS \text{ } \omega\text{B97X-D}} < \beta_{HRS \text{ M05-2X}}$$

$$\beta_{// \text{ PBE0}} > \beta_{// \text{ B3LYP}} > \beta_{// \text{ } \omega\text{B97X-D}} > \beta_{// \text{ CAM-B3LYP}} > \beta_{// \text{ M05-2X}}$$

Fernandes et leurs collaborateurs [25] ont montré que l'estimation des $\beta_{//}$ pour les dérivés arylbithio-phéniques contenant de l'acide rhodanine-3-acétique en tant que accepteur d'électrons donnait des valeurs de $\beta_{//}$ élevées par rapport à celles obtenues avec les chromophores cyanoacétiques. Les premières valeurs d'hyperpolarisabilité obtenues sont comprises entre 277 et 2255 10^{-30} esu. Les auteurs ont attribué cette augmentation à la longueur du système π -conjugué introduite par le groupe acide rhodanine-acétique.

Le Tableau IV.4 compare les valeurs calculées des $\beta_{//}$ et β_{HRS} pour la molécule étudiée utilisant les niveaux B3LYP, CAM-B3LYP, M05-2X, PBE0, et ω B97X-D avec la même base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p). En partant du base la plus petite 6-31G jusqu'à la base

augmented correlation consistent double zeta (aug-cc-pVDZ), les valeurs de β_{HRS} variaient entre 537.70 et 701.94 a.u. En examinant le Tableau IV.3, on constate que l'effet des fonctions diffuses et de polarisation est perceptible. La base 6-311G et la double ζ cc-pVDZ fournissent respectivement la valeur de β_{HRS} la plus grande (701.94 a.u.) et la plus petite (537.70 a.u.). Les résultats obtenus avec la base aug-cc-pVDZ sont pris comme valeur de référence (571.65 a.u.). Les valeurs de β_{HRS} calculées avec les bases cc-pVQZ et cc-pVDZ ont montré une légère diminution (5% et 6%) par rapport à la base de référence aug-cc-pVDZ.

Les bases cc-pVTZ et cc-pVQZ fournissent des valeurs de β_{HRS} très similaires. Utilisant une petite base de Pople avec des fonctions de polarisation et des fonctions diffuses conduit à une sous-estimation de β_{HRS} qui atteint un maximum de 10% avec la base 6-31+G(d). Les ensembles de base de Pople avec les fonctions polarisées et diffuses réduisent la sous-estimation. Alors que l'absence de fonctions diffuses conduit à de fortes sous-estimations de 17% et 18% avec les bases 6-31G et 6-311G, respectivement. Pour le cas de $\beta_{//}$, les bases d'orbitale atomique affectent fortement l'amplitude de $\beta_{//}$. Les bases de Pople avec des fonctions diffuses surestiment la $\beta_{//}$ (trop négatif), alors que l'absence des fonctions diffuses conduit à des valeurs positives en comparaison avec la base de référence aug-cc-pVDZ. En outre, l'information de géométrie moléculaire est donnée par le rapport de dépolarisation DR qui est exprimé par $DR = \frac{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle}{\langle \beta_{ZZX}^2 \rangle}$. Leurs valeurs obtenues avec les cinq fonctionnelles DFT utilisées dans cette thèse sont similaires et varient de 2.09 à 2.35

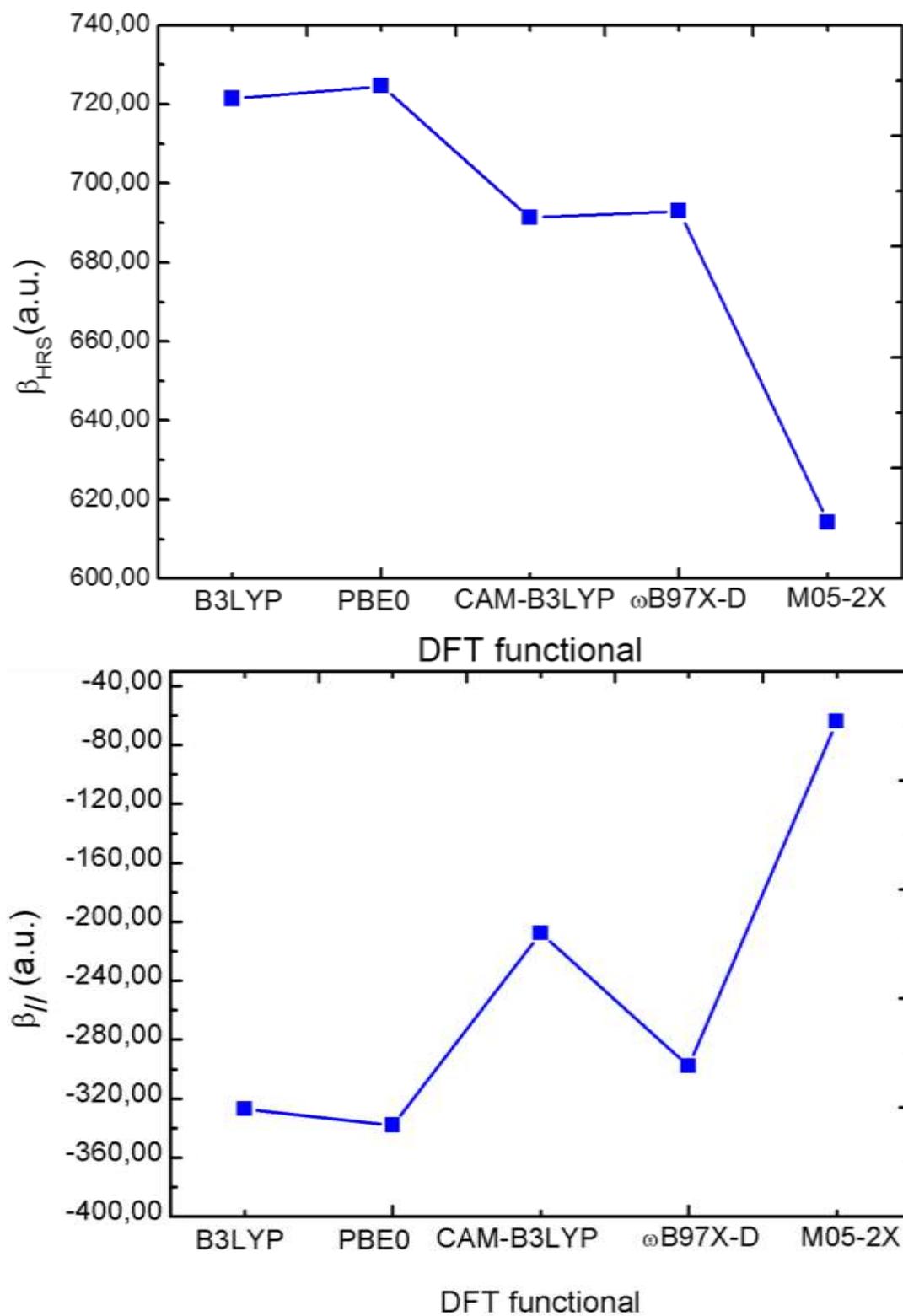


Figure IV.4 β_{HRS} (panneau supérieur) et $\beta_{||}$ (panneau inférieur) de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one déterminés à différents niveaux DFT.

IV.8–Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs)

Dans cette partie, nous avons étudié les OMFs et leurs énergies du gap, qui sont l'orbitale moléculaire la haute occupée en anglais «Highest Occupied Molecular orbital (HOMO)» et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante («Lowest Unoccupied Molecular orbital (LUMO)»). L'énergie du gap HOMO-LUMO ($\Delta\varepsilon$) joue un rôle décisif dans la stabilité chimique de la molécule [31] et constitue un paramètre essentiel dans la détermination des propriétés électriques moléculaires. Dans ce travail, l'écart énergétique $\Delta\varepsilon$ de la molécule étudié est varié de 3.12 à 6.10 eV en utilisant les fonctionnelles PBE0 et M05-2X, respectivement (Tableau IV.4, Figures IV.5, et IV.6). Nous avons observé que la première hyperpolarisabilité β_{HRS} présente une corrélation inverse avec l'écart |HOMO-LUMO|, une première hyperpolarisabilité β_{HRS} élevée a été obtenue pour une faible valeur du gap énergétique (Figure IV.5). La même corrélation a été obtenue dans des études précédentes [24][32][33].

La faible valeur du gap (3.12 eV) a été obtenue en utilisant la fonctionnelle PBE0 avec la base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p). Cette fonctionnelle donne des écarts $\Delta\varepsilon$ avec une précision et un accord acceptable avec les valeurs expérimentales mesurées par UV-vis (Figure IV.6 et Tableau IV.4) et pour des composés similaires de la rhodanine [34][35]. Nous pouvons noter que la fonctionnelle PBE0 est une fonctionnelle fiable pour prédire l'écart énergétique pour cette classe de composés. En raison de la faible valeur du gap de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one étudiée dans ce travail, cette molécule présente une forte réactivité chimique. Nous pouvons conclure que la molécule synthétisée possède des propriétés électroniques intéressantes.

Tableau IV.5: E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta\varepsilon$ en eV, et β_{HRS} en a.u. obtenus en utilisant cinq fonctionnelles DFT avec la base d'orbitale atomique 6–311++G(d,p)

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta\varepsilon$	$\beta_{//}$	β_{HRS}
B3LYP	-6.36	-2.80	3.56	-326.91	721.39
PBE0	-6.47	-3.35	3.12	-338.06	724.71
CAM-B3LYP	-7.65	-1.68	5.97	-207.73	691.23
ωB97X-D	-7.20	-1.10	5.57	-297.86	692.91
M05-2X	-7.54	-1.97	6.10	-63.89	614.25
Exp			3.31		

Note: Des comparaisons avec l'expérimentale sont faites [1].

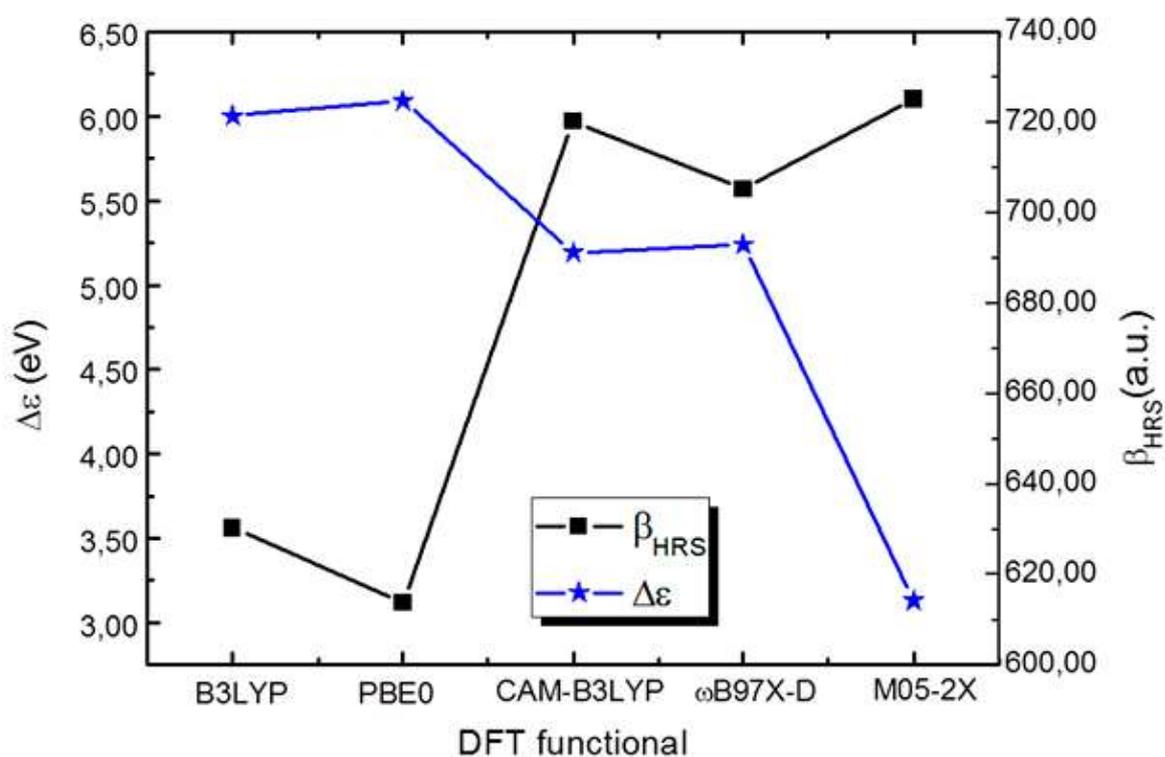


Figure IV.5 La première hyperpolarisabilité β_{HRS} en a.u et $\Delta\epsilon$ en eV de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one

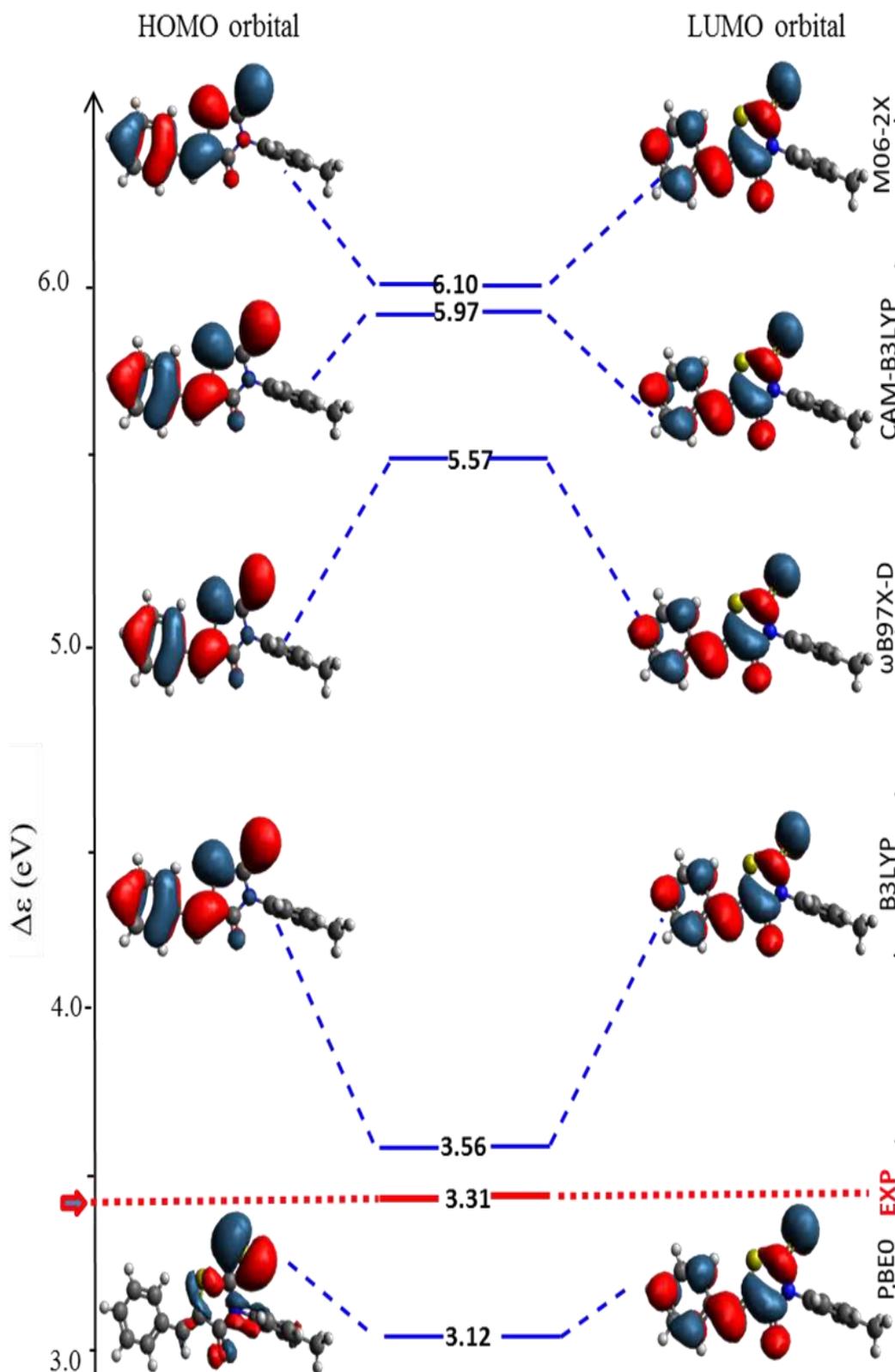


Figure IV.6 Les orbitales HOMO et LUMO de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one et leur $\Delta\varepsilon$ (en eV) estimés par cinq fonctionnelles avec la base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p)

IV.9–Les spectres prédit de RMN ^1H et ^{13}C utilisant le niveau B3LYP/6-311++G(d,p)

Il est important de noter que les spectres prédit de RMN ^1H et ^{13}C utilisant le niveau B3LYP/6-311++G(d,p) en phase gazeuse ont été comparés à ceux obtenus dans la solution CDCl_3 . Les deux spectres sont cohérents sur le plan de la forme et des pics (Figure IV.7 et Figure IV.8). La présence d'un seul signal pour le proton de méthine dans les spectres ^1H -RMN du composé (d) suggère qu'un seul isomère était présent, auquel on a attribué la configuration Z.

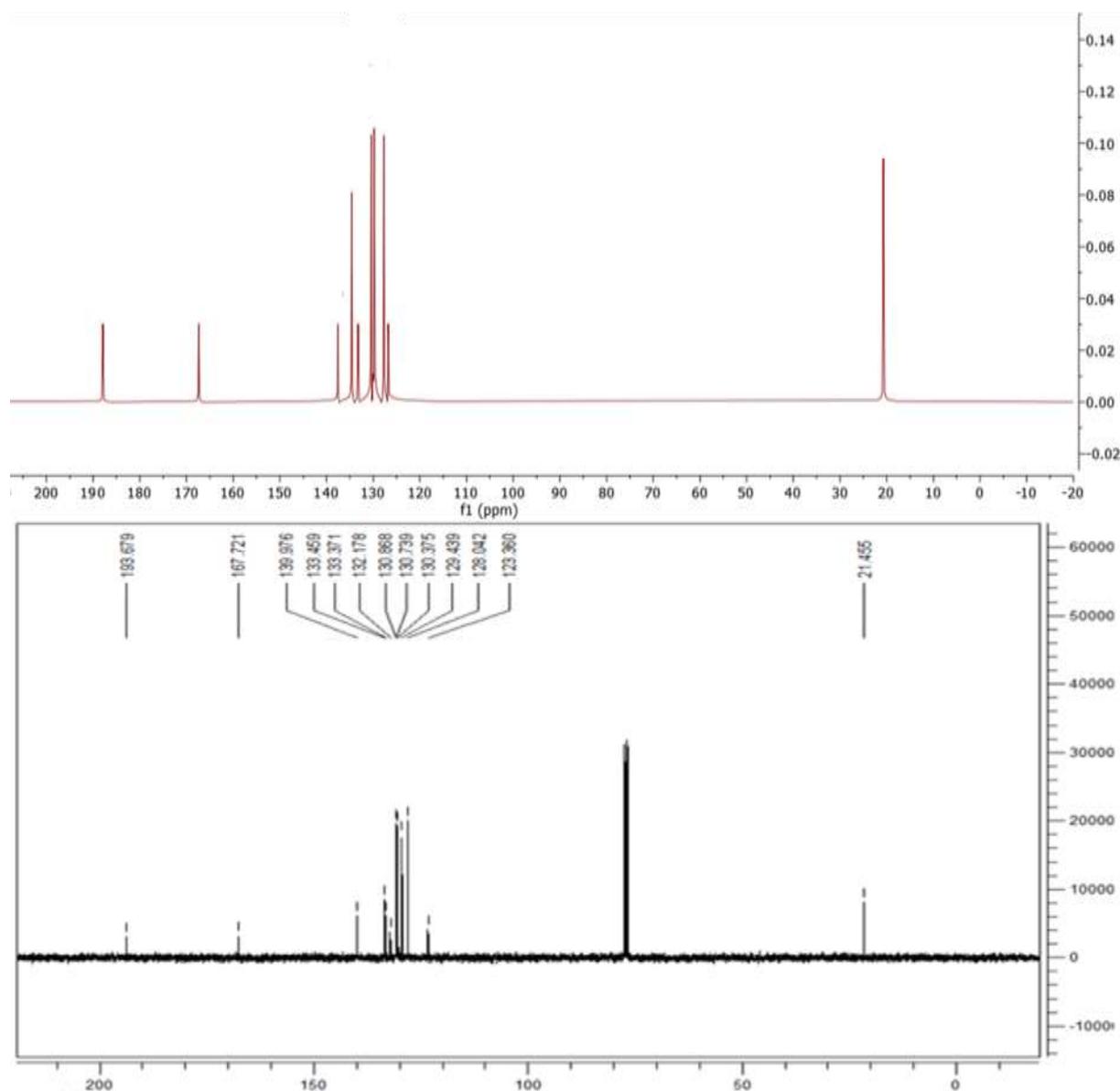


Figure IV.7 Spectre prédit de la RMN ^{13}C (panneau supérieur) pour le (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one en utilisant le niveau B3LYP/6-311++G(d,p) et le spectre expérimental correspondant (panneau inférieur).

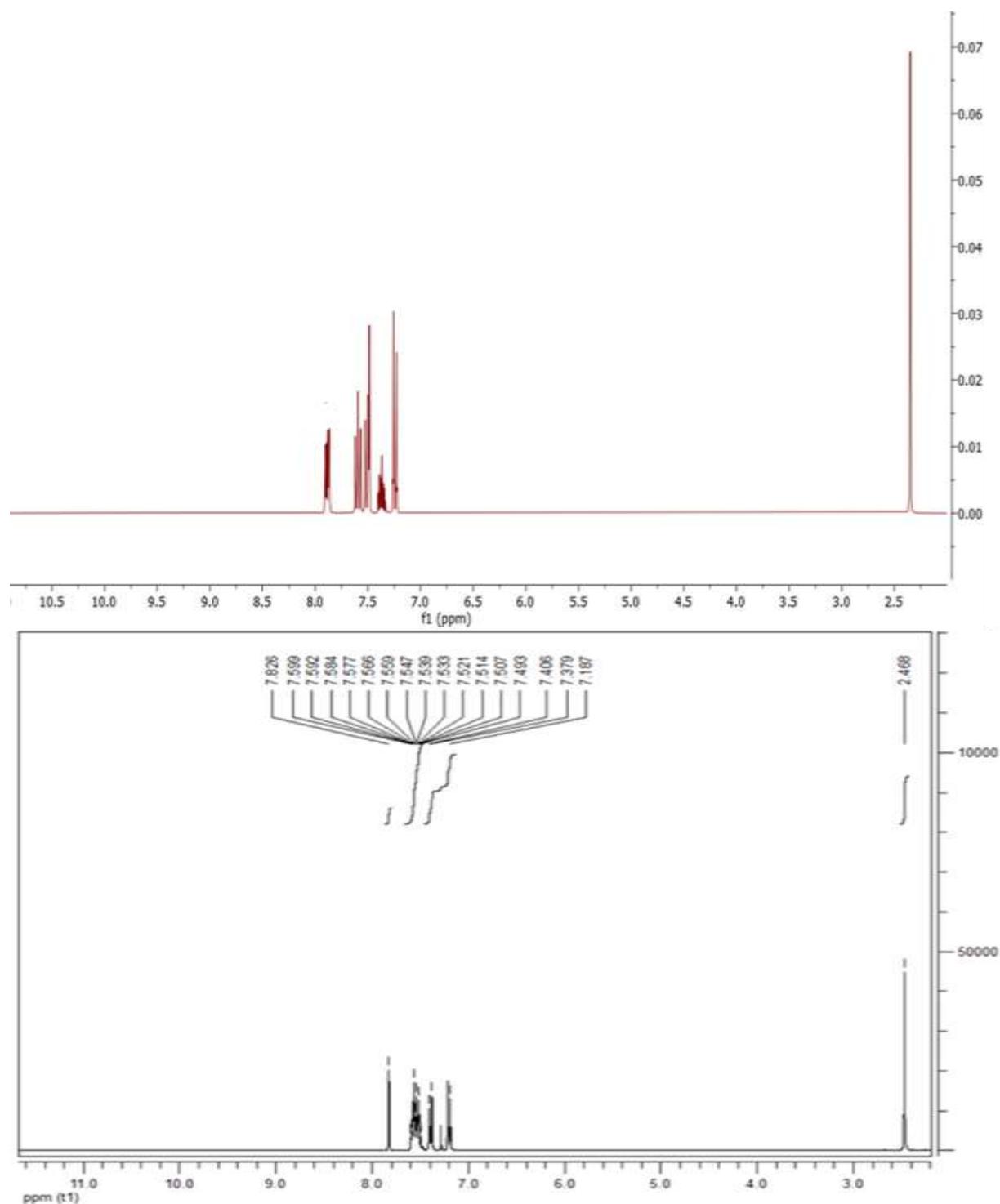


Figure IV.8 Spectre prédit de la RMN de ¹H (panneau supérieur) pour le (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one en utilisant le niveau B3LYP/6-311++G(d,p) et le spectre expérimental correspondant (panneau inférieur).

IV.10–Conclusion

Dans ce travail, la synthèse de la (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one a été réalisée. Ce composé a été produit en trois étapes avec un rendement bons à excellent et sa structure a été étudiée par des techniques de RMN (^1H et ^{13}C), UV-vis, SEM, et EDX. La structure géométrique et les propriétés électriques de la molécule titre ont également été étudiées à l'aide de la théorie de la densité de fonctionnelle en utilisant plusieurs niveaux et les résultats ont été discutés : **(I)** Le moment dipolaire calculé avec la fonctionnelle $\omega\text{B97X-D}$ du composé titre est plus élevé par rapport à celui prédit avec d'autres fonctionnelles (B3LYP, CAM-B3LYP, M05-2X, et PBE0) utilisant la base 6-311++G(d,p), alors que la plus petite valeur de μ est obtenue avec la fonctionnelle PBE0 avec la même base 6-311++G(d,p). **(II)** **(III)** Les valeurs de $\langle\alpha\rangle$ et $\Delta\alpha$ augmentent lorsqu'on passe des fonctionnelles hybrides corrigées à longue portée CAM-B3LYP, $\omega\text{B97X-D}$, et M05-2X aux fonctionnelles traditionnelles B3LYP et PBE0. **(IV)** Le niveau de calcul PBE0/6-311++G(d,p) a donné de meilleurs résultats pour polarisabilités moyennes et d'anisotropies des dérivés de la rhodanine. **(V)** Des valeurs de β_{HRS} plus élevées ont été obtenues pour ce dérivé de rhodanine en utilisant des fonctionnelles hybrides qui incluent une fraction mineure d'échange HF, alors que les fonctionnelles XC contenant de plus grandes quantités d'échange HF donnent les valeurs de β_{HRS} les plus faibles. **(VI)** Une différence significative sur les valeurs de la première hyperpolarisabilité $\beta_{//}$ et de la première hyperpolarisabilité β_{HRS} a été obtenue en utilisant une petite base de Pople avec des fonctions diffuses et de polarisation. **(VII)** Une relation inverse entre β_{HRS} et le gap énergétique a été obtenue. **(VIII)** Les résultats obtenus ont montré que le (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one est caractérisé par des grandes valeurs de β_{HRS} qui impliquent qu'il peut être utilisé comme un bon matériau ONL. **(IX)** Les valeurs de $\Delta\varepsilon$ calculées confirment que la charge se produit dans le dérivé de la rhodanine. **(X)** Un accord acceptable a été obtenu entre l'écart énergétique calculés avec la PBE0 et la valeur expérimentale. Les résultats obtenus révèlent que la fonctionnelle PBE0 est la plus appropriée de toutes les cinq méthodes employées dans l'étude pour prédire la géométrie moléculaire de thiazole et ses dérivés. En résumé, une caractérisation très complète de ce nouveau composé a été donnée dans la présente thèse. En outre, les calculs DFT sont en mesure de fournir une variété de propriétés moléculaires très fiables (Figure IV.8). Nous espérons que les résultats de cette étude aideront les chercheurs à concevoir et à synthétiser de nouveaux matériaux.

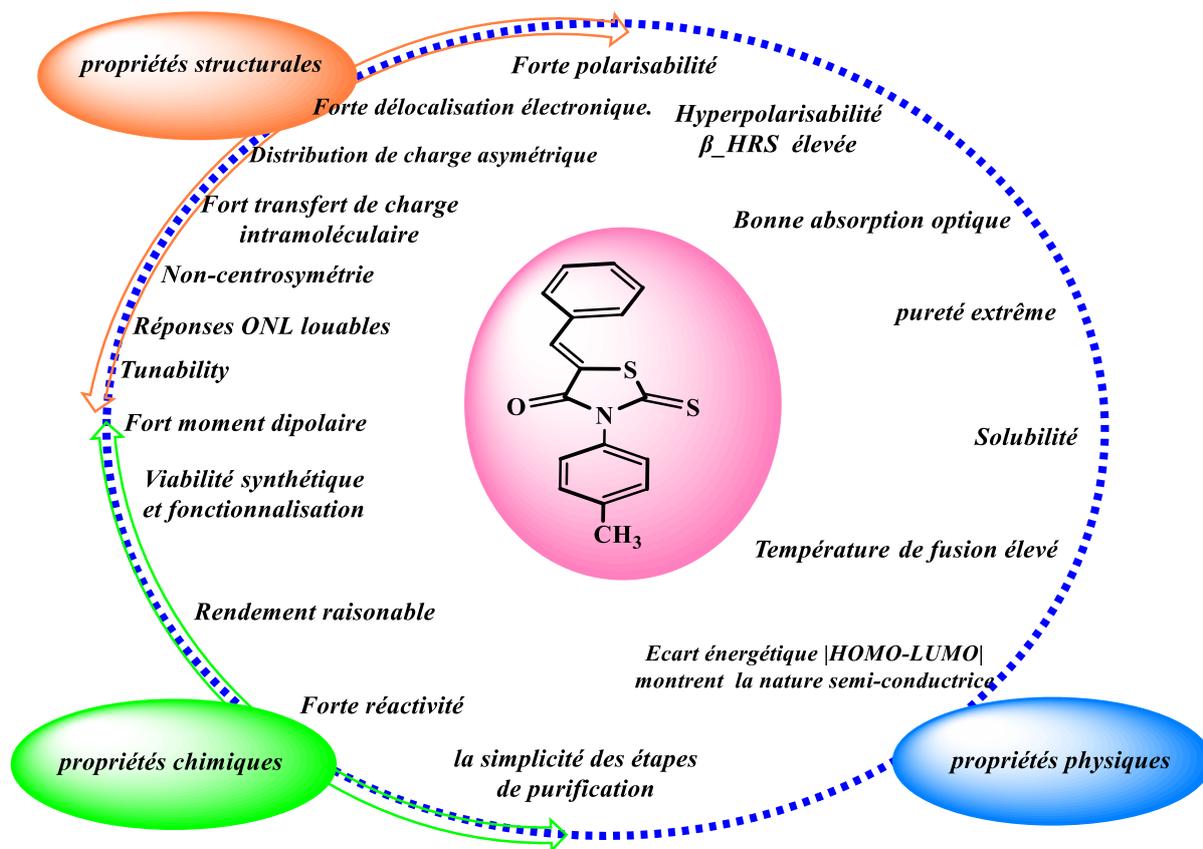


Figure IV.8 Intérêts dérivés de notre étude combinée expérimentale et théorique de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one

Références

- [1] R. Anbarasan, A. Dhandapani, S. Manivarman, S. Subashchandrabose, and H. Saleem, "Synthesis and spectroscopical study of rhodanine derivative using DFT approaches," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 146, pp. 261–272, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.saa.2015.02.097.
- [2] G. Ramesh *et al.*, "Synthesis, DFT computations, molecular docking studies and anticancer activity of 2-(4-fluorophenyl)-3-(5-methylisoxazol-3-yl) thiazolidin-4-one," *Chem. Data Collect.*, vol. 39, p. 100859, 2022.
- [3] M. Haroon *et al.*, "Synthesized thiazole-based hydrazides and their spectral characterization along with biological studies: Promising quantum chemical insights," *J. Mol. Struct.*, vol. 1270, p. 133923, 2022.
- [4] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, 1988, doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [5] M. J. Frisch *et al.*, "Gaussian 09 (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009)," *Google Sch. There is no Corresp. Rec. this Ref.*, 2020.
- [6] C. Adamo, M. Cossi, G. Scalmani, and V. Barone, "Accurate static polarizabilities by density functional theory: Assessment of the PBE0 model," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 307, no. 3–4, pp. 265–271, 1999, doi: 10.1016/S0009-2614(99)00515-1.
- [7] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, "A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 393, no. 1–3, pp. 51–57, 2004, doi: 10.1016/j.cplett.2004.06.011.
- [8] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, "Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals," *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 8, p. 084106, Feb. 2008, doi: 10.1063/1.2834918.
- [9] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "Density functional for spectroscopy: No long-range self-interaction error, good performance for Rydberg and charge-transfer states, and better performance on average than B3LYP for ground states," *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, no. 49, pp. 13126–13130, Dec. 2006, doi: 10.1021/jp066479k.
- [10] D. M. Bishop and P. Norman, "Calculations of dynamic hyperpolarizabilities for small and medium-sized molecules," in *Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices*, Elsevier, 2001, pp. 1–62.

- [11] D. Hadji and B. Champagne, "First Principles Investigation of the Polarizability and First Hyperpolarizability of Anhydride Derivatives," *Chem. Africa*, vol. 2, no. 3, pp. 443–453, 2019, doi: 10.1007/s42250-019-00060-3.
- [12] D. Hadji and A. Rahmouni, "Molecular structure, linear and nonlinear optical properties of some cyclic phosphazenes: A theoretical investigation," *J. Mol. Struct.*, vol. 1106, pp. 343–351, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.10.033.
- [13] S. A. Abdel-Latif and H. Moustafa, "Synthesis, spectroscopic properties, density functional theory calculations and nonlinear optical properties of novel complexes of 5-hydroxy-4,7-dimethyl-6-(phenylazo)coumarin with Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) metal ions," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 32, no. 4, p. e4269, Apr. 2018, doi: 10.1002/aoc.4269.
- [14] S. A. Abdel-Latif and A. A. Mohamed, "Novel Zn(II) complexes of 1,3-diphenyl-4-(aryloxy)pyrazol-5-one derivatives: Synthesis, spectroscopic properties, DFT calculations and first order nonlinear optical properties," *J. Mol. Struct.*, vol. 1156, pp. 712–725, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.12.028.
- [15] N. S. Abdel-Kader, S. A. Abdel-Latif, A. L. El-Ansary, and A. G. Sayed, "Combined experimental, DFT theoretical calculations and biological activity of sulfaclozine azo dye with 1-hydroxy-2-naphthoic acid and its complexes with some metal ions," *New J. Chem.*, vol. 43, no. 44, pp. 17466–17485, 2019, doi: 10.1039/C9NJ04594E.
- [16] N. S. Abdel-Kader, S. A. Abdel-Latif, A. L. El-Ansary, and A. G. Sayed, "Spectroscopic studies, density functional theory calculations, non-linear optical properties, biological activity of 1-hydroxy-4-((4-(N-(pyrimidin-2-yl)sulfamoyl)phenyl)diazanyl)-2-naphthoic acid and its chelates with Nickel (II), Copper (II), Zinc (II) a," *J. Mol. Struct.*, vol. 1223, p. 129203, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129203.
- [17] R. Bersohn, P. A. O. Yoh-Han, and H. L. Frisch, "Double-quantum light scattering by molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 45, no. 9, pp. 3184–3198, 1966, doi: 10.1063/1.1728092.
- [18] A. Dolgonos, T. O. Mason, and K. R. Poeppelmeier, "Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method," *J. Solid State Chem.*, vol. 240, pp. 43–48, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jssc.2016.05.010.
- [19] M.-B. Bouzourâa, Y. Battie, A. E. Naciri, F. Araiedh, F. Ducos, and N. Chaoui, "N²⁺ ion bombardment effect on the band gap of anatase TiO₂ ultrathin films," *Opt. Mater.*

- (Amst)., vol. 88, pp. 282–288, 2019.
- [20] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie, “Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 252, no. 8, pp. 1700–1710, Aug. 2015, doi: 10.1002/pssb.201552007.
- [21] A. Ibrahim and S. K. J. Al-Ani, “Models of optical absorption in amorphous semiconductors at the absorption edge - A review and re-evaluation,” *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 44, no. 8, pp. 785–797, 1994, doi: 10.1007/BF01700645.
- [22] K. Toubal *et al.*, “Spectroscopic (FT-IR, ¹H and ¹³C NMR) characterization and density functional theory calculations for (Z)-5-(4-nitrobenzyliden)-3-N (2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO),” *J. Mol. Struct.*, vol. 1147, pp. 569–581, 2017.
- [23] D. Pegu, “Solvent Effects on Nonlinear Optical Properties of Novel Para-nitroaniline Derivatives : A Density Functional Approach,” vol. 3, no. 7, pp. 469–474, 2014.
- [24] A. G. Al-Sehemi and T. M. EL-Gogary, “Geometry and thermodynamic stabilities of rhodanine tautomers and rotamers: Quantum chemical study,” *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 907, no. 1–3, pp. 66–73, 2009, doi: 10.1016/j.theochem.2009.04.025.
- [25] S. S. M. Fernandes, C. Herbivo, J. Aires-de-Sousa, A. Comel, M. Belsley, and M. M. Raposo, “Theoretical and experimental studies of aryl-bithiophene based push-pull π -conjugated heterocyclic systems bearing cyanoacetic or rhodanine-3-acetic acid acceptors for SHG nonlinear optical applications,” *Dye. Pigment.*, vol. 149, pp. 566–573, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.10.001.
- [26] B. Baroudi *et al.*, “Synthesis and DFT calculations of linear and nonlinear optical responses of novel 2-thioxo-3-N,(4-methylphenyl) thiazolidine-4 one,” *J. Sulfur Chem.*, vol. 41, no. 3, pp. 310–325, 2020, doi: 10.1080/17415993.2020.1736073.
- [27] D. S. Sabirov, “Polarizability of C60 fullerene dimer and oligomers: The unexpected enhancement and its use for rational design of fullerene-based nanostructures with adjustable properties,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 42, pp. 19430–19439, 2013, doi: 10.1039/c3ra42498g.
- [28] D. Hadji, A. Rahmouni, D. Hammoutène, and O. Zekri, “First theoretical study of linear and nonlinear optical properties of diphenyl ferrocenyl butene derivatives,” *J. Mol. Liq.*, vol. 286, p. 110939, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.110939.

- [29] Y. Yang, F.-H. Wang, Y.-S. Zhou, L. Yuan, and J. Yang, "Density functional calculations of the polarizability and second-order hyperpolarizability of C₅₀Cl₁₀," *Phys. Rev. A*, vol. 71, no. 1, p. 13202, 2005.
- [30] V. Gopi, S. Subbiahraj, K. Chemmanghattu, and P. C. Ramamurthy, "2,3-di(2-furyl) quinoxaline bearing 3-ethyl rhodanine and 1,3-indandione based heteroaromatic conjugated T-shaped push-pull chromophores: Design, synthesis, photophysical and non-linear optical investigations," *Dye. Pigment.*, vol. 173, p. 107887, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.dyepig.2019.107887.
- [31] J. I. Aihara, "Reduced HOMO-LUMO Gap as an Index of Kinetic Stability for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, no. 37, pp. 7487–7495, 1999, doi: 10.1021/jp990092i.
- [32] D. Hadji *et al.*, "Synthesis, NMR, Raman, thermal and nonlinear optical properties of dicationic ionic liquids from experimental and theoretical studies," *J. Mol. Struct.*, vol. 1220, p. 128713, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128713.
- [33] D. Hadji and H. Brahim, "Structural, optical and nonlinear optical properties and TD-DFT analysis of heteroleptic bis-cyclometalated iridium(III) complex containing 2-phenylpyridine and picolinate ligands," *Theor. Chem. Acc.*, vol. 137, no. 12, p. 180, Dec. 2018, doi: 10.1007/s00214-018-2396-8.
- [34] A. Bolognese, G. Correale, M. Manfra, A. Lavecchia, M. S. Angelo, and I. Napoli, "and Conventional Heating," *Synthesis (Stuttg.)*, pp. 2809–2813, 2004.
- [35] S. El-Taher and M. Metwaly, "DFT and PCM-TD-DFT investigation of the electronic structures and spectra of 5-(3-phenyl-2-propenylidene)-2-thioxo-4-thiazolidinone derivatives," *J. Mol. Struct.*, vol. 1134, pp. 840–850, 2017.

***CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES***

Conclusion générale et perspectives

Les composés hétérocycliques font partie intégrante des sciences chimiques et de la vie et la quantité considérable de la recherche moderne qui est actuellement menée autour du monde. Les dérivés thiazoliques font partie des dérivés hétérocycliques aromatiques les plus connus et les plus intéressants, aussi bien sur le plan de leur réactivité que celui de leurs innombrables applications dans les domaines les plus divers. Dans cette optique, nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation d'une série de dérivés thiazoliques, des structures à forte délocalisation électronique comprend deux sortes de molécules: les 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones et un (Z) 5-Arylidène-3-N (4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one à partir de réaction du type Knoevenagel, une condensation des thiazolidinones possédant un groupement méthylène actif avec les aldéhydes aromatiques dans l'acide acétique en présence d'acétate de sodium. Les structures et les propriétés physiques de tous les composés synthétisés ont été caractérisées par les méthodes d'analyse physico-chimiques est spectroscopique à savoir Tf, IR, et RMN du proton et du carbone. Après, nous avons entamé une étude expérimentale et théorique combinée du composé (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one de la formule chimique (C₁₇H₁₃NOS₂) synthétisée par la condensation de Knoevenagel. Cette étude basé sur la théorie fonctionnelle de la densité DFT avec les différentes fonctionnelles (B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP, ω B97X-D, et M05-2X) en utilisant la base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p). Ces calculs nous a permis d'obtenir la géométrie optimale, les énergies des orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HOMO), les énergies des orbitales moléculaires les plus basses vacantes (LUMO), et l'écart entre les orbitales moléculaire. Parmi les propriétés électriques ciblés durant ce travail de thèse : le moment dipolaire μ , la polarisabilité α , et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β . Le but de l'étude est d'élucider l'activité optique non linéaire (ONL) de ce 5-arylidène 3-Naryl, 2-Naryl iminothiazolidinone. Nous avons calculé le gap énergétique expérimentalement et définit les transitions électroniques au sein de notre dérivé à partir du spectre UV-vis en utilisant la méthode Tauc plot. Les paramètres géométriques aussi ont été déterminé au niveau B3LYP/6-311++G(d,p). Les calculs sont effectués sur des molécules isolées.

Des faibles valeurs du gap ont été obtenues pour ce composé. Les calculs montrent un accord acceptable entre les écarts d'énergie calculés avec la PBE0 et celle obtenus expérimentalement. Les résultats obtenus de la DFT révèlent que la fonctionnelle PBE0 est la fonctionnelle la plus appropriée de toutes les méthodes employées dans l'étude pour prédire le

gap énergétique de thiazole et ses dérivés. Il convient de noter aussi que l'hyperpolarisabilité de (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one est directement liée à l'écart énergétique entre l'HOMO et la LUMO. Une relation inverse a été trouvée entre le gap ($E_{\text{gap}} = |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$) et la première hyperpolarisabilité. Le (Z)-5-benzylidène-3-N(4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one est caractérisée par de grandes valeurs de β_{HRS} qui impliquent qu'il peut être utilisée comme un bon matériau ONL.

Ce type d'hétérocycle présente un fort moment dipolaire, ainsi qu'un fort transfert de charge intramoléculaire, ce qui correspond à une redistribution de charge. Par conséquent, cette molécule peut présenter des non-linéarités très élevées.

Les dérivés synthétisés présentent de nombreux avantages tels que : excellente qualité de traitement et tunabilité, temps de réponse ultrarapide, faibles constantes diélectriques, forte polarisabilité avec des réponses ONL louables, viabilité synthétique et fonctionnalisation permettant de peaufiner leurs caractéristiques ONL, ce qui nous a incités à identifier cette orientation synthétiques comme une priorités pour les chercheurs en optique nonlinéaire et l'optoélectronique.

Publications Internationales

1. **Bensafi, T.; Hadji, D.; Yahiaoui, A.; Argoub, K.; Hachemaoui, A.; Kenane, A.; Baroudi, B.; Toubal, K.; Djafri, A.; Benkouider, A. M.** *Synthesis, Characterization and DFT Calculations of Linear and NLO Properties of Novel (Z)-5-Benzylidene-3-N(4-Methylphenyl)-2-Thioxothiazolidin-4-One.* *J. Sulfur Chem,* 2021,119.<https://doi.org/10.1080/17415993.2021.1951729>.

Communications Internationales

Publications dans des actes de congrès avec comité de lecture :

1. *BENSAFI Toufik, Hadji Djebar, Yahiaoui Ahmed, Baroudi Benamar, Argoub Kadda, Toubal Khaled and Djafri Ayada, Synthesis, Characterization, Crystal structure and nonlinéar optical properties of some novel 4-thiazolidinones, 2nd International symposium on Materials chemistry 16-20 May_2021, Boumerdes_Algeria.*
2. *BENSAFI Toufik, Certificate of Attendance in International symposium University of HOUSTON , An Earth, energy, and Environment (E3) Student Conference and technical Presentations Contest held virtually On 8-9 NOVEMBER 2021.*
3. *BENSAFI Toufik, BAROUDI Benamar, ARGOUB Kadda, YAHIAOUI Ahmed, HADJI Djebar, TOUBAL Khaled, DJAFRI Ayada, Novel 5-arylidene-2,4-thiazolidinone: design, synthesis, characterization and anti-microbial Assessments, The 1st International E-Day on Microbial Biotechnology held online on November 18th, 2021 in Algeria, university of Algiers 1 - ben youcef benkhedda*
4. *BENSAFI Toufik, Benamar Baroudi, ARGOUB Kadda, TOUBAL Khaled, HADJI Djebar, YAHIAOUI Ahmed, DJAFRI Ayada, « A NOVEL ONE-POT SOLVENT-FREE SYNTHESIS OF 4-THIAZOLIDINONE DERIVATIVES FROM RENEWABLE RESOURCES», “The first International Seminar on Materials Synthesis and Environmental Monitoring”, ISMSEM 2022 07-09 FEBRURY, Univeristy of KASDI-MERBAH, OUARGLA.*
5. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebar, BENKOUIDER Ali Mutapha, YAHIAOUI Ahmed, , DJAFRI Ayada, , Development and characterization of novel material of the elimination of organic pollutants in liquid phase for environmental protection based a metal supported on plant material, First International Conference on Geo-Sciences & Environment, September 25 & 26, 2021, Mustapha Stambouli University of Mascara, Algeria.*
6. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebar, BENKOUIDER Ali Mutapha, YAHIAOUI Ahmed, HACHEMAOUI Aicha , DJAFRI Ayada, Elaboration and characterization of novel catalyst absorber of organic pollutants in liquid phase for environmental protection based on a metal supported on plant material. 1st International Conference of Environmental Biotechnology and Biodiversity (ICEBB 2021), 14–16 December 2021, Ecole normale supérieure El Bachir El Ibrahimi de Kouba, Algeria*
7. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebar, BENKOUIDER Ali Mutapha, YAHIAOUI Ahmed, HACHEMAOUI Aicha , DJAFRI Ayada, Design, Synthesis, characterization and Biological Evalautions of Novel Antibiotic Based on Heterocycles Derivatives, 1st International Days of Natural and life Sciences (INDNS2022), 1-2 March 2022, Ecole Normale Supérieure de Ouargla, Algérie*

Communications nationales:

1. *BENSAFI Toufik, Yahiaoui Ahmed, Hadji Djebbar, Baroudi Benamar, Argoub Kadda, Toubal Khaled and Djafri Ayada, Conception, synthèse et étude de nouveaux dérivés de 2-imino-4-thiazolidinone: détermination de relation entre leurs structures et leurs propriétés optiques, 1ère Journée Nationale de Chimie (JONCET-2022) le 24 février 2022, Université Chadli Benjeddid-El Taref, Algeria*
2. *BENSAFI Toufik, Hadji Djebbar, Yahiaoui Ahmed, Baroudi Benamar, Argoub Kadda, Toubal Khaled and Djafri Ayada, 5-arylidene-2-imino-4-thiazolidinones : synthesis, reactivity, spectral characterisation and biological study, National doctoral day and research posters FNSV 15 December 2021, Mohamed cherif Messaadia University, Souk Ahras, Algeria.*
3. *BENSAFI Toufik, Hadji Djebbar, Yahiaoui Ahmed, Argoub Kadda, " synthèse, caractérisation et activité antifongique des hétérocycles ", 1ere journée National d'Entomologie et de parasitologie «tenu le 11mars 2020, Université de MUSTPHA STAMBOULI de Mascara Algeria*
4. *BENSAFI Toufik, ARGOUB Kadda, YAHIAOUI Ahmed, HADJI Djebbar, BAROUDI Benamar, TOUBAL Khaled, DJAFRI Ayada, « Design and synthesis of certain Novel Substituted 4-Thiazolidinone derivatives as antifungal agents », Séminaire National sur les Pesticides: Législation, Environnement et Santé (SNP). 24 – 25 Novembre 2021. université M'hamed Bougara de Boumerdes, Algérie*
5. *BENSAFI Toufik, BAROUDI Benamar, YAHIAOUI Ahmed, HADJI Djebbar, TOUBAL khaled, ARGOUB Kadda, DJAFRI Ayada, « Synthesis and Characterization of New Substituted 4-Thiazolidinone for photovoltaic applications », "1^{er} SÉMINAIRE NATIONAL EN GÉNIE DES PROCÉDÉS SNGP2021" 18-19 OCTOBRE 2021, Univeristy of KASDI-MERBAH, OUARGLA **Prix de la meilleure présentation***
6. *BENSAFI Toufik, Baroudi Benamar, Hadji Djebbar, Yahiaoui Ahmed, Argoub Kadda, Toubal Khaled and Djafri Ayada, «Synthesis and characterization of novel 2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-ones with promising antibacterial activity against different strains », Séminaire National Hybride « La Biotechnologie au Service de l'Innovation » (BSI-21), la Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie (FSNV) et le Centre de Recherche en Biotechnologie (C.R.B.t) à l'université de Bejaia les 08 et 09 Décembre 2021.*
7. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebbar, BENKOUIDER Ali Mutapha, YAHIAOUI Ahmed, , DJAFRI Ayada, Synthesis, Characterization and study of antibacterial activity of new antibiotics based on sulfur and nitrogen heterocycles, Second National Webinar on Biodeversity, Biochemistry & Environmental Microbiology, 17 October 2021, Amar Thelidji University-Laghout, Algeria*
8. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebbar, BENKOUIDER Ali Mutapha, YAHIAOUI Ahmed, HACHEMAOUI Aicha , DJAFRI Ayada, Synthesis, Characterization and theoretical Study by DFT of novel Sulfide derivatives, 1er conférence National de synthèse et catalyse, 26 october 202, université Ibn Khaldoun-Tiaret, Algeria*

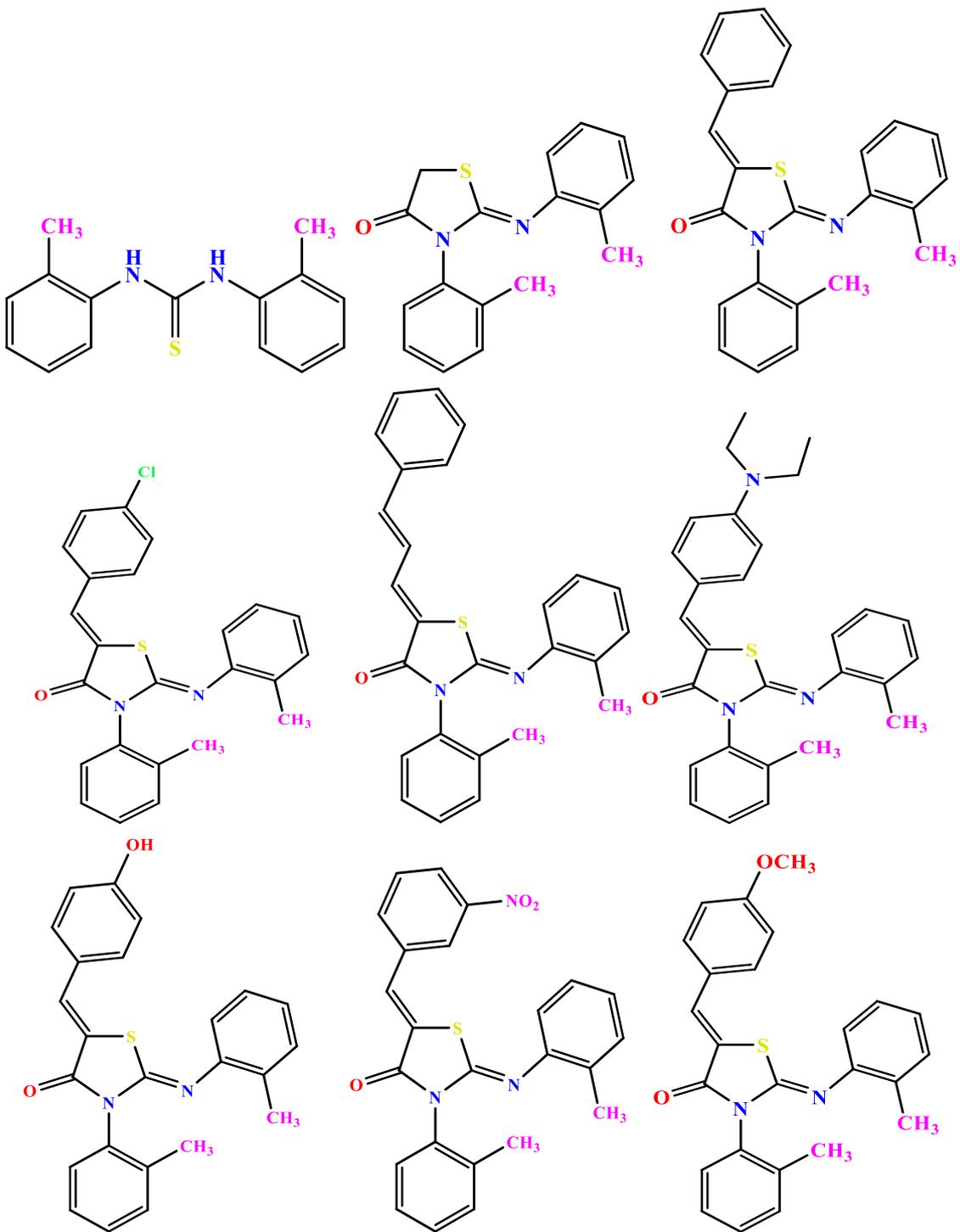
9. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebar, BENKOUIDER Ali Mutapha, YAHIAOUI Ahmed, , DJAFRI Ayada, Synthesis, characterization and theoretical study of novel rhodanine using DFT approaches for optoelectronic applications, 1^{er} Séminaire National En Génie Des Procédés Sngp2021, 18-19 october 2021, University of Kasdi-Merbah, ouargla, Algeria*
10. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebar, BENKOUIDER Ali Mutapha, YAHIAOUI Ahmed, HACHEMAOUI Aicha, Design, synthesis, characterization and biological evaluations of novel antibiotic based on aromatic heterocycles derivatives, Séminaire National Hybride « La Biotechnologie au Service de l'Innovation » (BSI- 21), 08-09 Décembre 2021, 'université de Bejaia, Algérie.*
11. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebar, BENKOUIDER Ali Mutapha, YAHIAOUI Ahmed, HACHEMAOUI Aicha , DJAFRI Ayada, Elaboration and characterization of novel hybrid material for elimination of organic pollutants in liquid phase based on a metal supported on plant material and their applications in wastewater treatment, 1er Séminaire National en Biologie Végétal et Environnement, 24-25 Novembre 2021, Université Mohamed chérif Messaadia-Souk Ahras, Algérie.*
12. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebar, BENKOUIDER Ali Mutapha, YAHIAOUI Ahmed, HACHEMAOUI Aicha , DJAFRI Ayada, Synthesis, Spectroscopic properties and computational study by DFT of Novel rhodanine and their optoelectronic applications, First National Virtual Conference on Chemical Process and Environmental Engineering NVCPEE2021, December 15-16, 2021, Biskra University, Algeria*

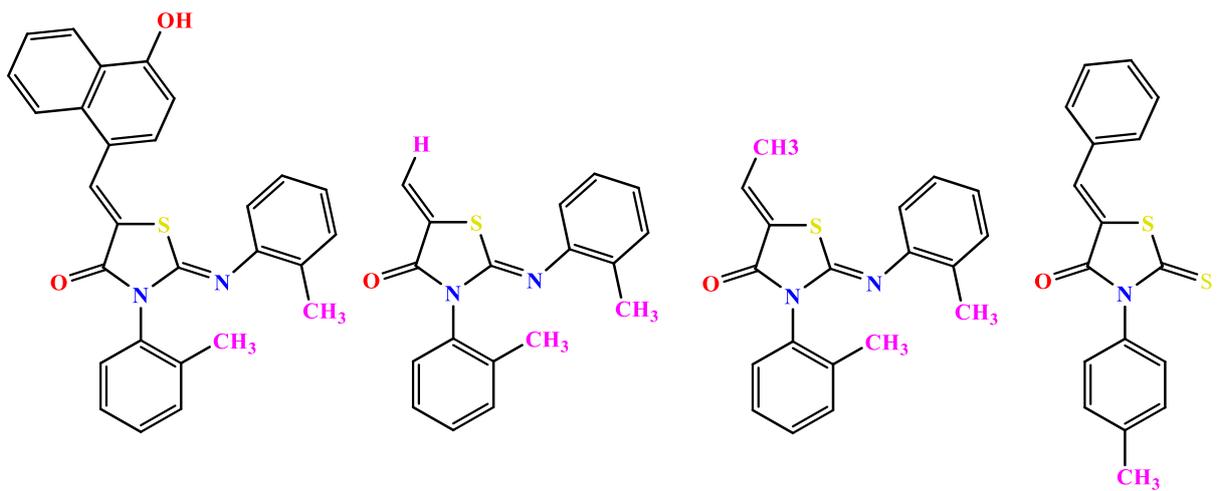
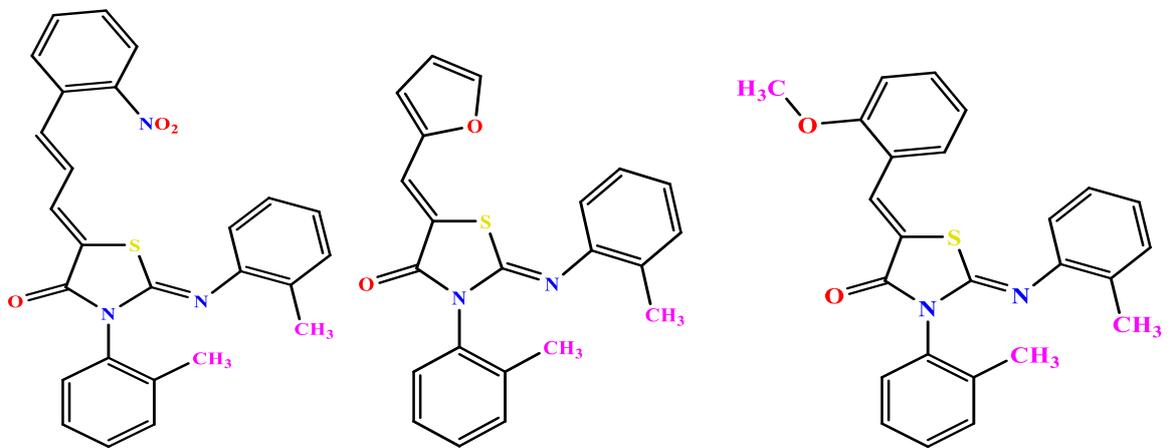
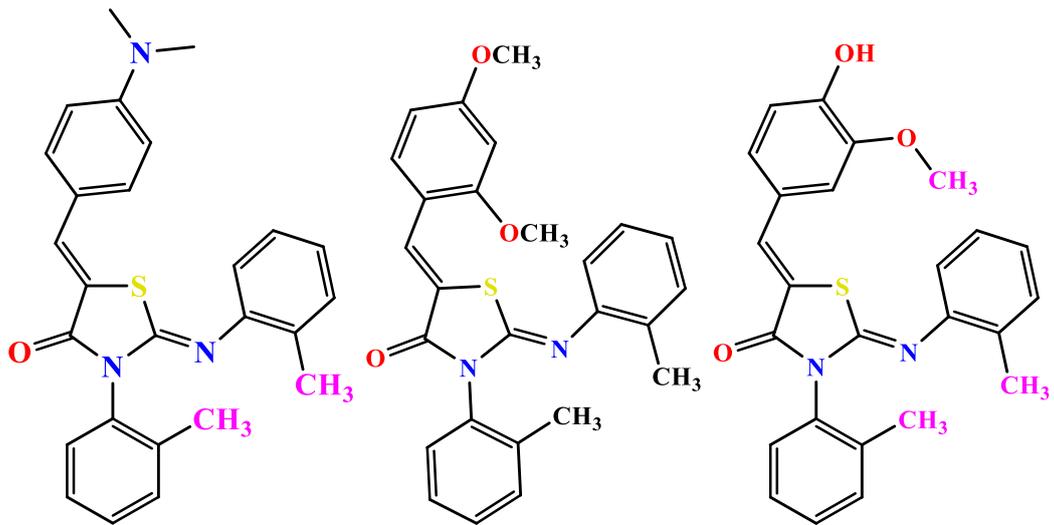
Formations durant la période de cette thèse

- ✓ Formation DES METHODES D'ANALYSES SPECTROSCOPIQUES Qui s'est déroulée au plateau technique en analyse physico-chimique (P.T.P.A.C–Ouargla) 22-23 NOVEMBER 2021

- ✓ Formation sur le thème « RMN » Qui s'est déroulée à l'université Aboubekr Belkaid de Tlemcen w-Tlemcen, le 20 Avril 2021 dans le cadre de la 1^{ère} école de caractérisation et d'expertise en Analyse physico-chimiques

Liste des produits synthétisés





Résumé

Notre travail est consacré à la synthèse et la caractérisation d'une série de dérivés thiazoliques à forte délocalisation électronique comprend deux sortes de molécules: les 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones et les 5-Arylidène-3-N(4-méthylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one à partir de la condensation des thiazolidinones possédant un groupement méthylène actif et les aldéhydes dans l'acide acétique. La synthèse et la caractérisation complète de ces dérivés est suivi par une étude théorique pour le composé (Z)-5-benzylidene-3-N(4-méthylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one de la formule chimique $C_{17}H_{13}NOS_2$. Cette étude théorique est basée sur la théorie fonctionnelle de la densité DFT avec les différentes fonctionnelles (B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP, ω B97X-D, et M05-2X) en utilisant la base d'orbitale atomique 6-311++G(d,p) pour obtenir la géométrie optimale, les énergies des orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HOMO) et les énergies des orbitales moléculaires les plus basses vacantes (LUMO) et l'écart entre les orbitales moléculaires le gap énergétique $|HOMO-LUMO|$. Nous avons calculé le gap énergétique expérimentalement à partir du spectre UV-Visible en utilisant la méthode Tauc plot basée sur l'ajustement linéaire de l'interception de l'axe X. Les paramètres géométriques tels que les distances, les angles de valence, et les angles dièdres de la molécule étudiée ont été déterminés au niveau B3LYP/6-311++G(d,p). Une étude et discussion détaillée des propriétés optiques linéaires et nonlinéaires tels que le moment dipolaire μ , la polarisabilité moyenne α , l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$, et l'hyperpolarisabilité du premier ordre β a été réalisée afin de vérifier le transfert de charge intramoléculaire au sein de cette molécule ce qui correspond à une distribution de charge asymétrique. Les résultats de calcul ont été comparés avec celles dans la littérature pour la même famille de molécule ou des molécules similaires. Une compatibilité significative entre ces résultats a été observée. Ces propriétés électriques constituent l'intérêt principal dans ce travail de recherche.

Mots clés : Dérivés thiazolique, iminothiazolidinone, thiazolidinone, RMN, DFT, optique nonlinéaire.

Abstract

Our work is devoted to the synthesis and characterization of a series of thiazolic derivatives with strong electronic delocalization includes two kinds of molecules: 5-arylidene-2-imino-4-thiazolidinones and 5-Arylidene-3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one from the condensation of thiazolidinones with active methylene moiety and aromatic aldehydes in acetic acid, followed by a combined experimental and theoretical study of the compound (Z)-5-benzylidene-3-N(4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one of the chemical formula $C_{17}H_{13}NOS_2$ based on the Hatree-Fock HF method and the functional theory of DFT density with the different functionals (B3LYP, CAM-B3LYP, M05-2X, PBE0 and ω B97X-D) using the 6-311++G(d,p) atomic orbital base to obtain the optimal geometry, the energies of the highest occupied molecular orbitals (HOMO) and the energies of the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO) and the gap between the molecular orbitals says the energy gap $|HOMO-LUMO|$. We calculated the energy gap experimentally from the UV-Visible spectrum using the Tauc plot method based on the linear adjustment of the X-axis interception, in addition, a detailed study and discussion of the calculation of linear and nonlinear optical properties such as dipole moment μ , linear polarizability α , and first-order hyperpolarizability β was performed to verify intermolecular transfer of charge within this molecule corresponding to an asymmetric charge distribution. The calculation results were compared with those in the literature for the same molecule family or similar molecules. Significant compatibility between these results was observed. Geometric parameters such as distances, valence angles and dihedral angles of the molecule studied were determined at the B3LYP/6-311++G(d,p) level of calculation. The calculations were made on isolated molecules. These electrical properties are the main interest in this research work

Keywords: Thiazolic derivatives, iminothiazolidinone, thiazolidinone, NMR, DFT, nonlinear optics.

الملخص

هذه الأطروحة هي عمل بحثي منظم يهدف الى توليف وتوصيف سلسلة من المشتقات الثيازولية الجديدة ذات النقل الالكتروني العالي تشمل نوعين من هذه المركبات الحلقية انطلاقا من تكثيف الثيازوليدين الذي يحتوي على ميثيلان نشط وقابل للتفاعل بشدة من هذه الجهة مع الالديهات في حمض الخليك تحت شروط مكيفة مخبريا ومحددة استنادا الى دراسات وبحوث سابقة لها نفس التوجه التوليفي والمخبري هذه المشتقات هي 5-arylidène-2-imino-4-thiazolidinones و 5-Arylidène-3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one و نظرية مشتركة للمركب (Z)-5-benzylidene-3-N(4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one الصيغة الكيميائية $C_{17}H_{13}NOS_2$ باستعمال برنامج غوصيان للحسابات النظرية بتقريب Hatree-Fock HF والنظرية الوظيفية للكثافة DFT مع الوظائف التالية (B3LYP, CAM-B3LYP, M05-2X, PBE0 et ω B97X-D) باستعمال القاعدة المدارية الذرية 6-311++G(d,p) للحصول على الوضعية الهندسية المثلى، طاقات أعلى المدارات الجزيئية المشغولة (HOMO)، طاقات أدنى المدارات الجزيئية الشاغرة (LUMO) والفجوة بين المدارات الجزيئية |HOMO-LUMO| او فجوة الطاقة. قمنا ايضا بحساب فجوة الطاقة تجريبيا من الطيف المرئي فوق البنفسجي باستخدام طريقة مخطط طووك بناءً على التعديل الخطي لاعتراض المحور X. بالإضافة إلى دراسة مفصلة ومناقشة لحساب الخصائص البصرية الخطية وغير الخطية مثل العزم الثنائي القطب μ ، α القطبية، وفرط القطبية من الدرجة الأولى β للتحقق من نقل الحمل داخل هذا الجزيء المقابل لتوزيع الحمل غير المتماثل. تمت مقارنة نتائج الحساب مع تلك الموجودة في بحوث سابقة لنفس عائلة المركبات أو لمركبات مماثلة تقريبا. لوحظ توافق كبير بين هذه النتائج. تم تحديد المعلمات الهندسية مثل المسافات وزوايا التكافؤ والزوايا الثنائية للمركب المدروس باستخدام مستوى الحساب B3LYP/6-311++G(d,p). تم إجراء الحسابات على الجزيئات المعزولة اي بإهمال تأثير الوسط الخارجي. هذه الخصائص الكهربائية هي المحور الرئيسي بهذا العمل البحثي جنبا الى جنب مع التوليف العضوي. كل المركبات العضوية المحضرة تم وصفها بمطيافية الاشعة تحت الحمراء والرنين المغناطيسي النووي

الكلمات المفتاحية: مشتقات الثيازوليك، إيمينوثيازوليدينون، ثيازوليدينون، NMR، DFT، البصريات غير الخطية.