

Université MUSTAPHA Stambouli  
Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي  
معسكر

Faculté des sciences exacte

Département de chimie

Laboratoire de chimie organique, macromoléculaire et des matériaux (LCOMM)

## THESE de DOCTORAT 3<sup>ème</sup> cycle

Spécialité : Chimie

Option : chimie macromoléculaire et matériaux

Intitulée

**Synthèse et caractérisation des nouveaux dérivés  
Thiazolique et leurs applications électroniques**

*Présentée par : BAROUDI Benamar*

**Le 21/06/2023**

**Devant le jury :**

Président	BEKHTI Mohamed amine	MCA	Université de Mascara
Examineur	MEKKI Soufiane	MCA	Ecole ESGEE Oran
Examineur	CHOUIAH Abdelkader	Pr	Université de Mostaganem
Encadreur	BENKOUIDER Ali Mustapha	Pr	Université de Mascara
Co-encadreur	ARGOUB Kadda	MCA	Université de Mascara

**Année Universitaire : 2022-2023**

« قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ »

سورة البقرة الآية 32

## Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier **ALLAH** le tout puissant pour m'avoir donné la force, la patience et la volonté à finaliser ce travail.

Le présent travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie organique macromoléculaire et des matériaux de la faculté des sciences exactes de l'université de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara sous la direction du Professeur **BENKOUIDER Ali Mustapha**.

Je tiens à remercier vivement le professeur **BENKOUIDER Ali Mustapha**. Pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la direction scientifique de mes travaux. Je lui suis reconnaissante de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais. Soyez assuré de mon attachement et de ma profonde gratitude.

Je voudrais également remercier mon codirecteur, Monsieur **Kadda ARGOUB**, pour l'opportunité qu'il m'a donnée d'accomplir ce travail de doctorat.

Je voudrais également remercier le professeur **YAHIAOUI Ahmed** Doyen de la faculté.

Je voudrais également remercier le professeur **HACHEMAOUI Aicha** Directrice de laboratoire (LCOMM).

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur **BEKHTI Mohamed Amine**, Maître de conférences A à l'Université de Mascara, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Monsieur **CHOUIAH Abdelkader** Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de faire le déplacement pour participer au jury.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à Monsieur **MEKKI Soufiane** Maître de conférences A à l'école ESGEE d'Oran, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de juger mon travail.

Je tiens à remercier également toutes celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail, à savoir : **TOUBAL Khaled, HADJI Djébar, KENANE Abdelbassat**

Pour finir, je tiens surtout à remercier mes parents et toute ma famille, pour leur soutien inconditionnel, leurs encouragements, et l'immense aide qu'ils m'ont fournie pour en arriver jusqu'ici.

## Dédicace

**À mes chers :**

*Parents, pour leurs supports et leurs encouragements. Ils ont toujours été derrière moi et j'ai toujours su que je pouvais compter sur eux.*

*Frères et sœurs pour leurs soutiens.*

# Sommaire

---

Remerciment.....	i
Dédicace .....	ii
Sommaire.....	iii
Liste des figures: .....	iv
Liste des schémas.....	v
Liste des tableaux.....	vi
Liste des abréviations.....	vii
INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	1
Référence Bibliographiques .....	4

## **CHAPITRE I: RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES DÉRIVÉS THIAZOLIQUES**

I.1-Introduction.....	8
I.2-Thiazoles.....	8
I.3-Les propriétés structurales du noyau thiazolique.....	9
I.3.1- Propriétés physiques.....	10
I.4-Méthodes de synthèse du thiazole.....	10
I.4.1-Méthode de Hantzsch.....	10
I.4.2-Méthode de Miollatti :.....	10
I.4.3-Réactions avec les thioamides : .....	11
I.4.4 Réactions avec des thiourées N-substituées.....	11
I.4.5-Synthèse à partir de dithiourée .....	12
I.4.6 Synthèse à partir de thio-urée avec un alcyne.....	12
I.4.7-Synthèse par réaction avec les esters de l'acide thiocarbamique : .....	12
I.4.8-Méthode du Cook-Heilbron.....	12
I.4.9-Réaction avec les esters et les sels de dithioacides :.....	13

I.4.10-Méthode du Gabriel.....	13
I.4.11-Synthèse de Tcherniac.....	14
I.4.12-Synthèse de Dubs.....	14
I.4.13-Synthèse des thiazoles à partir des aldéhydes.....	15
I.4.14-Synthèse à partir du carbonate de diméthyle cyano dithioimido :.....	15
I.4.15-Synthèse avec des méthodes respectueuses de l'environnement .....	15
a) Utilisation de la synthèse assistée par micro-ondes (MAOS).....	15
b) Utilisation de l'acide tungstosilicique sur support de silice .....	16
I.4.16-La synthèse par l'action d'agents oxydants et de thiourée.....	16
I.4.17-La synthèse à partir de base de Schiff de l'hydrazide de l'acide cyanoacétique .....	17
I.4.18-Synthèse du Thiazoles à partir du bromure de vinyle .....	17
I.5-Préparation des dérivées thiazolidinones :.....	18
I.5.1-Synthèse de thiazolidinones à partir de 2-aminothiazole :.....	18
I.5.2-Préparation par l'hydrolyse acide 2-iminothiazolidines : .....	18
I.6-La réactivité chimique des dérivés thiazolique .....	18
I.6.1-Réactions électrophiles au niveau de l'atome d'azote .....	19
I.6.2-N-Alkylation (Réaction avec des halogénures d'alkyle) .....	19
I.6.3-Réaction de Nitration .....	19
I.6.4-Réaction de sulfonation.....	20
I.6.5-Réaction d'halogénéation.....	20
I.6.6-Les réactions de dimérisation .....	21
I.6.7-Réaction de condensation .....	21
I.7-Rhodanine .....	22
I.7.1-La synthèse des rhodanine (2-thioxo-4-thiazolidinone).....	22
a) La méthode de la synthèse par dithiocarbamate.....	22
b) La synthèse par la méthode cyclocondensation .....	23
c) La synthèse à partir chloroacétamides et de Éthylxanthate de sodium.....	23

d) La synthèse par la méthode de Holmberg.....	23
e) La méthode de synthèse à partir de la réaction d'un isothiocyanate et l'acide $\alpha$ -mercaptoacétique. ....	24
f) La méthode de synthèse à partir de la réaction de méthyl thioglycolate avec un isothiocyanate. ....	24
g) La synthèse de Pirki et Podstat.....	24
I.7.2-La réactivité du rhodanine (2-thioxo-4-thiazolidinone) et ces dérivés .....	25
a) Réactions dépendant de l'activité nucléophile de l'atome de carbone du méthylène.	26
b) Condensation des aldéhydes sur le noyau rhodanine : .....	26
c) Réaction du Rhodanine avec dialkyloxalate .....	27
d) Réaction du Rhodanine avec des aldéhydes aromatiques.....	27
I.7.3-La tautomérie et la stabilité du rhodanine .....	28
I.8-Conclusion : .....	30
Références bibliographique.....	31

**CHAPITRE II LES MÉTHODES DE LA MODÉLISATION MOLÉCULAIRE,  
APPLICATION EN PROPRIÉTÉS ONL**

II.1-Introduction.....	39
II.2-Les équations de Maxwell .....	39
II.3-La polarisation microscopique et macroscopique.....	41
II.4-Génération de seconde harmonique (SHG).....	44
II.5-Ingénierie moléculaire : Dipôles et octupôles .....	46
II.6-Diffusion Hyper-Rayleigh .....	47
II.7-Les Méthode de chimie quantique .....	50
II.7.1-L'équation de Schrödinger.....	50
a) L'approximation Born-Oppenheimer.....	53
II.8-L'approximation de Hartree-Fock : .....	55

II.8.1-Les équations de Hartree-Fock .....	58
II.9-Les équations de Hartree-Fock-Roothaan .....	60
II.10-Le Problème de la corrélation électronique : .....	64
II.11-Les méthodes post Hartree-Fock.....	65
II.11.1-Méthode d'interaction de configuration (IC) .....	65
II.11.2-La méthode Coupled-Cluster (CC) .....	67
II.11.3-Théorie de perturbation de Møller-Plesset .....	68
II.12-La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	71
II.12.1-Théorème de Hohenberg et Kohn.....	72
a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn .....	72
b) Second théorème de Hohenberg et Kohn .....	73
c) La méthode de Kohn-Sham .....	73
II.13-Les fonctionnelles d'échange-corrélation.....	74
II.13.1-L'approximation de la densité locale : .....	74
II.13.2-L'approximation des gradients généralisés GGA.....	75
II.13.3-Les Fonctionnelles hybrides .....	76
II.14-La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).....	76
II.15-Conclusion : .....	77
Références bibliographiques .....	78

<p><b>CHAPITRE III PARTIE EXPÉRIMENTALE : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION DES NOUVEAUX DÉRIVÉS 5- ARYLIDENETHIAZOLIDINONES</b></p>
--

III.1-Introduction .....	85
III.2-Technique Experimentales .....	85
III.2.1-Réactifs et solvants .....	85
III.2.2-Températures de fusion.....	87
III.2.3-Spectroscopie UV-Visible .....	87
III.2.4-Spectroscopie Infrarouge (IR).....	87

III.2.5-Spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	87
III.3- Synthèse du N-aryldithiocarbamate de triéthyle d'ammonium :.....	88
III.3.1-Mode opératoire .....	88
III.4-Synthèse du N-aryl,thioxothiazolidinones .....	88
III.4.1- Mode opératoire général :.....	88
a) Mécanisme réactionnel de la synthèse du rhodanine 3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one .....	89
b) caractéristiques physiques.....	90
c) Données spectroscopique :.....	91
III.5-Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) .....	93
III.6-Microscopie électronique à balayage (MEB).....	94
III.7-Voltampérométrie cyclique .....	96
III.8-Synthèse de (Z) 5-Arylidène-3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one .....	96
III.8.1- Mode opératoire .....	96
a) Mécanisme réactionnel de la 5-Arylidène-3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one .....	97
III.8.2 -caractérisation du (Z) 5-Arylidène-3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one .....	98
III.8- Conclusion :.....	109
Références bibliographique.....	110

<p><b>CHAPITRE IV : ÉTUDE THÉORIQUE PAR LA MÉTHODE DFT DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES LINÉAIRE ET NONLINÉAIRE DU 2-THIOXO-3N, (4-METHYLPHENYL) THIAZOLIDIN-4-ONE</b></p>
---

IV.1- Introduction.....	111
IV.2- Résultat et Discussion :.....	112
IV.2.1- Propriétés optiques .....	112
IV.3- Résultats des propriétés électriques statiques :.....	114

IV.3.1- Détails computationnels .....	114
IV.4-Moment dipolaire .....	119
IV.5-Polarisabilité :.....	120
IV.6-Hyperpolarisabilité : .....	122
IV.7-Analyse des Orbitales moléculaires frontières (FMO) et de gap énergétique : .....	125
IV.8-Conclusion: .....	128
Références bibliographique .....	129
CONCLUSION GÉNÉRALE .....	136
LISTE DES PUBLICATIONS .....	137
LISTE DES COMMUNICATIONS .....	138

## Liste des figures

<b>Figure I-1:</b> Exemples de molécules thiazoliques dans divers produits pharmaceutiques., thiamine et de pénicilline.....	8
<b>Figure I-2:</b> Structure chimique de la molécule thiazole et de ses dérivées .....	9
<b>Figure I-3:</b> Formes tautomère du rhodanine .....	29
<b>Figure II-1:</b> Principe de la polarisation électronique .....	43
<b>Figure II.2:</b> (a) Géométrie de la génération de second harmonique. (b) Diagramme de niveau d'énergie décrivant la génération de second harmonique .....	45
<b>Figure II-3:</b> Exemples de structure électronique de molécules non linéaires, dipolaires, de type push-pull (A = groupe accepteur, D = groupe donneur.) .....	46
<b>Figure II-4:</b> Exemples de groupes donneurs et accepteurs associés à un système conjugué. .	47
<b>Figure II-5:</b> représentation de la géométrie classique de la diffusion Hyper-Rayleigh à 90°.. .....	49
<b>Figure III-1 :</b> spectre infrarouge de 2-Thioxo-3N, (4-Méthylphényl) Thiazolidin-4-one .....	91
<b>Figure III-2 :</b> spectre d'absorption uv-visible du 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one.....	91
<b>Figure III-3 :</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one. ...	92
<b>Figure III-4:</b> Ecart de 7 à 7,75 ppm .....	93
<b>Figure III-5 :</b> Spectre de RMN <sup>13</sup> C de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one. .....	93
<b>Figure III-6 :</b> Spectre EDX de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one. ....	94
<b>Figure III-7 :</b> Images MEB de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one. ....	95
<b>Figure III-8 :</b> Voltamogramme de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one.....	96
<b>Figure IV-1 :</b> Spectre d'absorption optique de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one. .....	113
<b>Figure IV.2:</b> Spectre d'absorption de la 2-thioxo-3-N,(4-méthylphényl) thiazolidine-4-one en fonction de l'énergie.....	114

---

<b>Figure IV-3:</b> Géométrie moléculaire optimisée de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one obtenue au niveau B3LYP/6-311+G(d,p).....	117
<b>Figure IV-4:</b> Représentation schématique l'orientation du système moléculaire.....	124
<b>Figure IV-5:</b> Représentation des Orbitales frontières HOMO et LUMO de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one et leurs $\Delta\varepsilon$ (en eV) estimés par plusieurs fonctionnelles DFT combinée à la base 6-311+G(d,p). ....	126
<b>Figure IV-6:</b> $\beta(//)$ (gauche) et $\beta_{HRS}$ (droite) de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one déterminés à différent niveaux d'approximation. ....	127

---

---

**Liste des schémas**

<b>Schéma I-1:</b> synthèse de Miollatti.....	11
<b>Schéma I-2:</b> Synthèse du thiazole 2,4,5- trisubstitué .....	11
<b>Schéma I-3:</b> Synthèse d'aminothiazoles substitués. ....	11
<b>Schéma I-4:</b> synthèse de 2-thiazolylthiourée à partir de dithiourée .....	12
<b>Schéma I-5:</b> synthèse du 2-aminothiazoles à partir de thio-urée avec un alcyne .....	12
<b>Schéma I-6:</b> Synthèse de dérivés du 2-hydroxythiazole.....	12
<b>Schéma I-7:</b> La synthèse du Cook-Heilbron.....	13
<b>Schéma I-8:</b> Synthèse de thiazole à partir de réaction avec les esters et les sels de dithioacides .....	13
<b>Schéma I-9:</b> La synthèse du Gabriel.....	14
<b>Schéma I-10:</b> La synthèse du Tcherniac.....	14
<b>Schéma I-11:</b> Méthode de Synthèse de Dubs .....	15
<b>Schéma I-12:</b> Synthèse des dérivés thiazolique à partir des aldéhydes.....	15
<b>Schéma I-13:</b> synthèse des dérivées thiazoliques à partir du carbonate de diméthyle cyano dithioimido.....	15
<b>Schéma I-14:</b> Synthèse de thiazoles sous irradiation micro-ondes. ....	16
<b>Schéma I-15:</b> Synthèse de dérivés thiazolique à l'aide de silice. ....	16
<b>Schéma I-16:</b> La synthèse des dérivés thiazolique à partir de l'action de d'agents oxydants et de thiourée.....	16
<b>Schéma I-17:</b> Synthèse du thiazole partir de base de Schiff de l'hydrazide de l'acide cyanoacétique .....	17
<b>Schéma I-18:</b> Synthèse du Thiazoles à partir du bromure de vinyle.....	17
<b>Schéma I-19:</b> Synthèse de thiazolidinones à partir de 2-aminothiazole.....	18
<b>Schéma I-20:</b> Synthèse de thiazolidinone à partir de 2-iminothiazolidines .....	18
<b>Schéma I-21:</b> Formes de résonance du composé thiazole .....	19
<b>Schéma I-22:</b> Réaction d'Alkylation du Thiazole.....	19

---

---

<b>Schéma I-23:</b> Réaction de nitration du 4-méthylthiazole et 5-méthylthiazole .....	20
<b>Schéma I-24:</b> Réaction de la sulfonation du thiazole .....	20
<b>Schéma I-25:</b> Réaction d'halogénéation du thiazole.....	21
<b>Schéma I-26:</b> La synthèse du 2,2-bisthiazole par la réaction dimérisation catalysée par l'acétate de palladium du 2-Bromothiazole.....	21
<b>Schéma I-27:</b> La réaction de condensation du 2,4-diméthyle thiazole avec le Benzaldéhyde	21
<b>Schéma I-28:</b> Structures chimiques de la rhodanine et de ses analogues .....	22
<b>Schéma I-29:</b> La synthèse du rhodanine par la méthode dithiocarbamate .....	22
<b>Schéma I-30:</b> synthèse par cyclocondensation.....	23
<b>Schéma I-31:</b> Réaction à partir chloroacétamides et de Éthylxanthate de sodium. ....	23
<b>Schéma I-32:</b> La méthode de Holmberg.....	23
<b>Schéma I-33:</b> Réaction d'un isothiocyanate et l'acide $\alpha$ -mercaptoacétique. ....	24
<b>Schéma I-34:</b> Réaction de méthyl thioglycolate sur un isothiocyanate.....	24
<b>Schéma I-35:</b> Réaction de synthèse par la méthode du thiocyanate .....	24
<b>Schéma I-36:</b> synthèse des rhodanines N-substituées à partir les amines et l'acide trithiocarbonyle .....	25
<b>Schéma I-37:</b> Stabilisation de la résonance du méthylène.....	25
<b>Schéma I-38:</b> condensation aldolique du groupe méthylène. ....	26
<b>Schéma I-39:</b> Condensation de Knoevenagel de 4-thiazolidinones avec des aldéhydes aromatiques .....	27
<b>Schéma I-40:</b> Synthèse de la 2,4-thiazolidinedione avec des résidus 29 d'acide glyoxalique en position 5.....	27
<b>Schéma I-41:</b> réaction du rhodanine avec des aldéhydes aromatiques.....	27
<b>Schéma II-1:</b> représentation schématique du principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité .....	77
<b>Schéma III-1:</b> Synthèse et mécanisme réactionnelle pour l'obtention la Dithiocarbamate de triéthyle d'ammonium.....	88
<b>Schéma III-2:</b> La synthèse du rhodanine 3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one .	89

---

**Schéma III-3:** Mécanisme réactionnel de la synthèse du rhodanine 3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one.....90

**Schéma III-4:** Synthèse des arylidène-thiazolidinones .....97

**Schéma III-5:** Mécanisme réactionnel de formation des 5-arylidènesrhodanine par condensation de Knoevenagel des aldéhydes aromatique et la 3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one.....98

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1:</b> Paramètres structuraux du noyau thiazolique.....	10
<b>Tableau III-1:</b> caractéristique des réactifs et solvants utilisés .....	85
<b>Tableau III-2:</b> Résultats EDX pour la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one. .....	94
<b>Tableau IV-1:</b> Les coordonnées de la structure minimisée de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d,p).....	118
<b>Tableau IV-2:</b> Moment dipolaire $\mu$ , polarisabilité moyenne $\alpha$ , anisotropie de la polarisabilité $ \alpha $ , <i>EFISHG</i> en phase gazeuse. $\beta(//)$ , la première hyperpolarisabilité $\beta_{HRS}$ et les rapports de dépolarisation <i>DR</i> obtenus en utilisant huit différentes fonctionnelles DFT à l'ensemble de base 6-311+G (d,p) .....	120
<b>Tableau IV-3:</b> HOMO, LUMO, gap  HOMO-LUMO  et le $\beta_{HRS}$ obtenus en utilisant huit niveaux DFT combinée à la base 6-311+G(d,p).....	123
<b>Tableau IV-4:</b> Premières contributions de l'hyperpolarisabilité $\beta$ et de l' <i>EFISHG</i> en phase gazeuse $\beta(//)$ obtenues en utilisant huit fonctionnelles DFT à l'ensemble de base 6-311+G(d,p) .....	127

**List des abréviations**

<b>VIH</b>	Le virus de l'immunodéficience humaine
<b>Ev</b>	Électronvolt
<b>D</b>	Debye
<b>mg</b>	milligramme
<b>DTC</b>	Dithiocarbamate
<b>CS<sub>2</sub></b>	Disulfure de carbone
<b>DIPEA</b>	Diisopropyléthylamine
<b>DMF</b>	Diméthylformamide
<b>MW</b>	Microonde
<b>W</b>	Watt
<b>t a</b>	Température ambiante
<b>THF</b>	Tétrahydrofurane
<b>Rdt</b>	Rendement
<b>TEA</b>	Triéthylamine
<b>EtOH</b>	Éthanol
<b>ONL</b>	Optique non linéaire.
<b>SHG</b>	La génération de second harmonique
<b>SFG</b>	Génération de fréquence somme
<b>DFG</b>	La génération de différence de fréquence
<b>RO</b>	Rectification optique
<b>ICT</b>	transitions de transfert de charge intramoléculaire
<b><math>\mu_0</math></b>	Le moment dipolaire permanent
<b><math>\langle\alpha\rangle</math></b>	polarisabilité moyenne.
<b><math>\Delta\alpha</math></b>	anisotropie de la polarisabilité
<b><math>\alpha</math></b>	La polarisabilité
<b><math>\beta</math></b>	l'Hyperpolarisabilité.
<b><math>\gamma</math></b>	la polarisabilité non linéaire de troisième ordre.
<b>HF</b>	Hartree Fock
<b>SCF</b>	Self Consistent Field
<b>OM</b>	Orbitale moléculaire

---

<b>STO</b>	Slater Type Orbital
<b>GTO</b>	Gaussian Type Orbital
<b>CI</b>	L'interaction de configuration
$\omega$	fréquence.
<b>HOMO</b>	Orbitale haute occupée
<b>LUMO</b>	LUMO : Orbitale basse vacante
$\epsilon_0$	La permittivité diélectrique du vide = 8,85. 1012 FM
<b>a.u</b>	unités d'énergie atomique (Hartrees)
<b>B3LYP</b>	Fonctionnelle hybride à trois paramètres de Becke avec la méthode fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr.
<b>CC</b>	coupled cluster
<b>CCSD</b>	Coupled Cluster, Singles et Doubles seulement
<b>CCSD(T)</b>	Coupled Cluster, simples et doubles avec triples traités de manière approximative (Coupled Cluster avec excitations simples et doubles et triplés perturbatifs)
<b>CCSDT</b>	coupled cluster avec des excitations simples, doubles et triples
<b>CI</b>	Interaction de Configuration
<b>CISD</b>	Interaction de configuration, simple et double Substitution seulement
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>MHz</b>	Mégahertz
<b>cm</b>	centimètre
$\rho$	densité électronique
<b>M06-2X</b>	Corrélation d'échange du Minnesota, 2006 avec échange HF doublé, à 54%.
<b>MP2</b>	Perturbation de Møller-Plesset au second ordre
<b>MCSCF</b>	Champ auto-cohérent multiconfigurationnelle
<b>CLAO</b>	Combinaison linéaire des orbitale atomique
<b>MP4</b>	Théorie de Moller-Plesset, quatrième ordre
<b>MP3</b>	Perturbation de Møller-Plesset au Troisième ordre
<b>LDA</b>	l'approximation de la densité locale
<b>GGA</b>	l'approximation du gradient généralisé
<b>TD-DFT :</b>	La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps
<b>IR</b>	Infrarouge

---

<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Chloroforme
<b>ppm</b>	parte par million
<b>J</b>	Constante de couplage
<b>S</b>	Singulet
<b>UV</b>	Ultraviolet Visible
<b>δ</b>	Déplacement chimique
<b>Pf</b>	Point de fusion

---

# ***INTRODUCTION GÉNÉRALE***

La chimie, en tant que science, s'intéresse à l'étude de la matière, et plus particulièrement aux substances dont la matière est composée. En définitive, ces substances - les molécules sont des collections d'atomes de différents éléments et leur composition et leur structure sont au cœur de la chimie en tant que domaine d'étude.

L'application de la modélisation moléculaire en chimie organique s'intéresse à la conception et développement des nouveaux dérivés à partir de précurseurs préexistants[1]. Les composés organiques conçus trouvent des applications émergentes dans les médicaments[2], l'agriculture, l'industrie, les explosifs, les polymères et la pétrochimie[3], ces composés sont obtenus à la suite des réactions chimiques par des procédés de synthèse spécifiques, La chimie organique synthétique joue un rôle primordial dans l'augmentation et l'amélioration de l'économie, du bien-être, du confort et du luxe pour la population croissante. L'objectif principal de la synthèse organique est de synthétiser de nouveaux dérivés organiques multifonctionnelles ayant une large gamme d'applications. Les nouvelles technologies de la synthèse organique sont basées sur la synthèse des matériaux hétérocycliques, ces dernières constituent le plus grand groupe de composés organiques synthétiques et naturels, avec une grande variété de propriétés, et prennent de plus en plus d'importance dans tous les aspects de la chimie pure et appliquée, ce type des matériaux organique cycliques ayant au moins un hétéroatome dans sa construction structurale, (c'est-à-dire un atome différent que le carbone) dans le système cyclique. Les hétéroatomes les plus courants et les plus existants dans les systèmes cycliques, sont l'azote (N), l'oxygène (O) et le soufre (S)[4][5][6]. Jusqu'à présent, de nombreuses utilisations des composés hétérocycliques ont été reconnues, et ces composés sont largement utilisés en chimie et en sciences des matériaux. De plus, les composés hétérocycliques jouent un rôle essentiel dans le système biologique de l'homme. En outre, si l'on considère les médicaments tels que les antibiotiques, l'antivirus, les antidiabétiques et les antifongiques, on peut facilement comprendre que les composés hétérocycliques sont présents dans un grand nombre de ces médicaments. Parmi lesquelles le thiazole et leurs dérivés analogues, font partie des classes de composés les plus actifs qui sont connus pour leur large gamme d'applications dans différents domaines, d'ailleurs La thiazolidinone est utilisée sans cesse pour synthétiser et aussi pour concevoir de nouveaux composés. En raison des différentes activités biologiques, en plus, elle est devenue l'un des noyaux hétérocycliques les plus puissants et les plus importants [7]. En fait, en raison du groupe de médicaments antidiabétiques. la thiazolidine-2,4-dione est considérée comme une catégorie connue de composés biologiques actifs[8] [9] [10]. La thiazolidine-2,4-dione possède une large gamme

d'activités biologiques intéressantes, notamment, antioxydants [11][12], anti-inflammatoires [13], antibactériennes antifongiques [14], et la plus importante est anticancéreuse [15]. La rhodanine est un dérivé de la thiazolidine et largement utilisée [16]. Récemment, les scientifiques se sont attachés à synthétiser des facteurs antimicrobiens et à améliorer ses caractéristiques [8-12]. Les rhodanines (2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-ones) sont des hétérocycles à cinq chaînons qui constituent un point attractif pour la fabrication de diverses particules énergétiques biotiques, des propriétés applicables telles que des effets antifongiques [18], des effets antidiabétiques [19], des effets antibactériens [20], des effets antipaludéens [21] et des effets anti-inflammatoires [22], appartiennent tous à des dérivés précieux de la rhodanine qui jouent un rôle majeur dans les matériaux pharmaceutiques et médicaux et ont également la capacité de prévenir de nombreux organismes. [23]. Il est intéressant de noter que l'une des raisons pour lesquelles la rhodanine est utilisée dans le domaine d'optoélectronique [24][25] et pour fabriquer les cellules solaires et différents dispositifs électroniques [26], et la synthèse des colorants organiques [27], et pour but de réguler et manipuler les caractéristiques électrochimiques et spectrales des dispositifs [28]. En tant que matériaux inhibiteurs de la corrosion [29], et dans le domaine d'optique non-linéaire (ONL) [30] [31][32][33], Ces composés possèdent des fonctions biologiques différentes et qui manifestent très indiscernables au premier coup d'œil. Compte tenu des besoins des pays développés d'aujourd'hui, des médicaments antibactériens sont apparus et leur taux d'utilisation a récemment augmenté [22]

L'objectif général de ce travail de thèse est la synthèse, la caractérisation par différentes méthodes spectroscopiques à savoir IR, UV-visible, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , MEB et l'EDX des nouveaux dérivés thiazoliques hétérocyclique à base à Cinq chaînons tel que la rhodanine et leurs dérivées (5-arylidène-rhodanine), ainsi la recherche des applications électroniques liées de ces nouveaux dérivés passe par une étude théorique préliminaire en utilisant différentes méthodes de la modélisation moléculaire.

Le présent travail de thèse s'articule en quatre chapitres qui abordent les points suivants :

**Le premier chapitre** sera consacré à une étude bibliographique sur les différentes dérivées thiazoliques ainsi que les méthodes de synthèse et ses réactivités

Dans le **deuxième chapitre** nous avons abordé la présentation des outils théoriques nécessaires à la compréhension des processus physico-chimiques dans le domaine étudié au cours de ce travail. Tout d'abord, une description générale de l'optique linéaire et non linéaire

sera donnée. Et nous nous citons quelques notions de base, concernent la résolution de l'équation de Schrödinger et aussi l'approximation de Born Oppenheimer Puis, nous détaillons les méthodes de calcul de la modélisation moléculaire utilisées lors de ce manuscrit, telles que : la méthode HF et la théorie de la fonctionnelle de la densité dite DFT, la fonctionnelle PBE0 et la fonctionnelle B3LYP a été prise en considération.

Dans **le troisième chapitre** nous rapportons la synthèse de quelque dérivé thiazoliques de type 5-Arylidène 3- N-(4-méthyl phényle thioxothiazolidin-4-one à partir de 4 amino-1-méthylbenzène / paratoluidine et de disulfure de carbone, suivie par une condensation de Knoevenagel en utilisant l'acide acétique comme un solvant avec la présence d'acétate de sodium et une base forte. Cette méthode est simple et efficace offre des rendements variantes et leurs déterminations structurelle est mise en évidence par les méthodes spectroscopiques IR, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C et UV-visible.

Dans **le quatrième chapitre** nous présentons les résultats de calcul de chimie quantique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec huit fonctionnelles d'échange-corrélation à l'aide de la base 6-311+G (d,p) pour évaluer les propriétés ONL, tel que moment dipolaire, la polarisabilité, le gap énergétique et l'hyperpolarisabilité de la diffusion hyper Rayleigh  $\beta_{HRS}$  de la rhodanine 2-thio-3-N,(4-méthylphényl) thiazolidine-4-one

Cette étude a permis d'aboutir à quelques conclusions que nous avons regroupées dans la conclusion générale de cette thèse.

**Référence Bibliographiques**

- [1] H. J. Warren, A. J. Shusterman, and J. E. Nelson, *The molecular modeling workbook for organic chemistry*. Irvine: Wavefunction Inc, 1998.
- [2] V. Nenajdenko, *Fluorine in Heterocyclic Chemistry Volume 1: 5-Membered Heterocycles and Macrocycles*, vol. 1. Springer, 2014.
- [3] Y.-C. Su *et al.*, “Source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) by positive matrix factorization (PMF) supported by model simulation and source markers-using petrochemical emissions as a showcase,” *Environ. Pollut.*, vol. 254, p. 112848, 2019.
- [4] D. J. Brown, *Quinoxalines - Supplement II*, vol. 60. 2004.
- [5] G. A. Shvekhgeimer, “Synthesis of heterocyclic compounds based on trichloroacetonitrile (review),” *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 29, no. 11, pp. 1241–1264, 1993, doi: 10.1007/BF00532020.
- [6] Y. S. Tsantrizos, *Synthetic Challenges in the Assembly of Macrocyclic HCV NS3/NS4A Protease Inhibitors: The Case of BILN 2061 and Its Analogs*. 2015.
- [7] S. Kaur Manjal *et al.*, “Synthetic and medicinal perspective of thiazolidinones: A review,” *Bioorg. Chem.*, vol. 75, pp. 406–423, 2017, doi: 10.1016/j.bioorg.2017.10.014.
- [8] T. Shiro, T. Fukaya, and M. Tobe, “The chemistry and biological activity of heterocycle-fused quinolinone derivatives: A review,” *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 97, no. 1, pp. 397–408, 2015, doi: 10.1016/j.ejmech.2014.12.004.
- [9] N. Trotsko, U. Kosikowska, A. Paneth, T. Plech, A. Malm, and M. Wujec, “Synthesis and antibacterial activity of new thiazolidine-2,4-dione-based chlorophenylthiosemicarbazone hybrids,” *Molecules*, vol. 23, no. 5, 2018, doi: 10.3390/molecules23051023.
- [10] S. V. Laxmi, P. Anil, G. Rajitha, A. J. Rao, P. A. Crooks, and B. Rajitha, “Synthesis of thiazolidine-2,4-dione derivatives: anticancer, antimicrobial and DNA cleavage studies,” *J. Chem. Biol.*, vol. 9, no. 4, pp. 97–106, 2016, doi: 10.1007/s12154-016-0154-8.
- [11] T. S. Jeong, J. R. Kim, K. S. Kim, K. H. Cho, K. H. Bae, and W. S. Lee, “Inhibitory effects of multi-substituted benzylidenethiazolidine-2,4-diones on LDL oxidation,” *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 12, no. 15, pp. 4017–4023, 2004, doi: 10.1016/j.bmc.2004.06.001.

- [12] V. S. Jain, D. K. Vora, and C. S. Ramaa, "Thiazolidine-2,4-diones: Progress towards multifarious applications," *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 21, no. 7, pp. 1599–1620, 2013, doi: 10.1016/j.bmc.2013.01.029.
- [13] C. D. Barros *et al.*, "Synthesis and anti-inflammatory activity of new arylidene-thiazolidine-2,4-diones as PPAR $\gamma$  ligands," *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 18, no. 11, pp. 3805–3811, 2010, doi: 10.1016/j.bmc.2010.04.045.
- [14] M. Duma, B. Ş A. Tiperciuc, and O. Oniga, "MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS OF 3 , 5-DISUBSTITUTED THIAZOLIDINE-2 , 4-DIONES WITH ANTIFUNGAL ACTIVITY . SCREENING," vol. 65, 2017.
- [15] S. Salamone *et al.*, "Synthesis of new troglitazone derivatives: Anti-proliferative activity in breast cancer cell lines and preliminary toxicological study," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 51, pp. 206–215, 2012, doi: 10.1016/j.ejmech.2012.02.044.
- [16] A. B. Rostam, M. Peyravi, M. Ghorbani, and M. Jahanshahi, "Antibacterial surface modified of novel nanocomposite sulfonated polyethersulfone/polyrhodanine membrane," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 17–28, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.08.025.
- [17] J. M. Hwang, S. H. Yeom, and K. Y. Jung, "Synthesis of oxazolidinone phosphonates as antibacterial agents," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 13, no. 3, pp. 474–479, 2007.
- [18] Y. Inamori *et al.*, "Insecticidal and antifungle activities of Aminno rhodanin.pdf," *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, vol. 62, no. 5, pp. 1025–1027, 1998.
- [19] H. Terashima *et al.*, "Effects of a new aldose reductase inhibitor on various tissues in vitro.," *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, vol. 229, no. 1, pp. 226–230, 1984, [Online]. Available: <https://jpet.aspetjournals.org/content/229/1/226>.
- [20] R. T. Pardasani, P. Pardasani, D. Sherry, and V. Chaturvedi, "Synthetic and antibacterial studies of rhodanine derivatives with indol-2,3-diones," *Indian J. Chem. - Sect. B Org. Med. Chem.*, vol. 40, no. 12, pp. 1275–1278, 2001.
- [21] 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.
- [22] A. A. R. E Silva, A. J. Da Silva Góes, W. T. De Lima, and M. B. De Souza Maia, "Antiedematogenic activity of two thiazolidine derivatives: N-tryptophyl-5-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylidene) rhodanine (GS26) and N-tryptophyl-5-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylidene)-2,4-thiazolidinedione (GS28)," *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 51,

- no. 12, pp. 1351–1355, 2003, doi: 10.1248/cpb.51.1351.
- [23] T. T. Talele *et al.*, “Structure-based virtual screening, synthesis and SAR of novel inhibitors of hepatitis C virus NS5B polymerase,” *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 18, no. 13, pp. 4630–4638, 2010, doi: 10.1016/j.bmc.2010.05.030.
- [24] K. Toubal, A. Djafri, A. Chouaih, and A. Talbi, “Synthesis and structural determination of novel 5-arylidene-3-n(2-alkyloxyaryl)-2-thioxothiazolidin-4-ones,” *Molecules*, vol. 17, no. 3, pp. 3501–3509, 2012, doi: 10.3390/molecules17033501.
- [25] 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, 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2014.12.031.
- [26] X. Qian, L. Lu, Y. Z. Zhu, H. H. Gao, and J. Y. Zheng, “Triazatruxene-based organic dyes containing a rhodanine-3-acetic acid acceptor for dye-sensitized solar cells,” *Dye. Pigment.*, vol. 113, pp. 737–742, 2015, doi: 10.1016/j.dyepig.2014.10.007.
- [27] A. Insuasty, A. Ortiz, A. Tigreros, E. Solarte, B. Insuasty, and N. Martín, “2-(1,1-dicyanomethylene)rhodanine: A novel, efficient electron acceptor,” *Dye. Pigment.*, vol. 88, no. 3, pp. 385–390, 2011, doi: 10.1016/j.dyepig.2010.08.011.
- [28] B. Marydasan, A. K. Nair, and D. Ramaiah, “Optimization of triplet excited state and singlet oxygen quantum yields of picolylamine-porphyrin conjugates through zinc insertion,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 43, pp. 13515–13522, 2013, doi: 10.1021/jp407524w.
- [29] R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı, and M. Erbil, “The Rhodanine inhibition effect on the corrosion of a mild steel in acid along the exposure time,” *Prot. Met.*, vol. 43, no. 5, pp. 476–482, 2007, doi: 10.1134/S0033173207050104.
- [30] D. Madrid-Úsuga, C. A. Melo-Luna, A. Insuasty, A. Ortiz, and J. H. Reina, “Optical and electronic properties of molecular systems derived from rhodanine,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 122, no. 43, pp. 8469–8476, 2018.
- [31] 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  $\pi$ -conjugated heterocyclic systems bearing cyanoacetic or rhodanine-3-acetic acid acceptors for SHG nonlinear optical applications,” *Dye. Pigment.*, vol. 149, pp. 566–573, 2018.
- [32] K. C. Avhad, D. S. Patil, S. Chitrambalam, M. C. Sreenath, I. H. Joe, and N. Sekar, “Extensive Study of Rhodanine-Arylamine-Based Chromophores: Consolidated

- Optical, DFT/TD-DFT and Non-Linear Optical Properties,” *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 1, pp. 211–221, 2019.
- [33] N. Benhalima *et al.*, “Synthesis and molecular structure investigation by DFT and X-ray diffraction of ARNO,” *J. Chem. Crystallogr.*, vol. 41, no. 11, pp. 1729–1736, 2011, doi: 10.1007/s10870-011-0165-9.
- [34] D. M. Livermore, “Has the era of untreatable infections arrived?,” *J. Antimicrob. Chemother.*, vol. 64, no. SUPPL.1, pp. 29–36, 2009, doi: 10.1093/jac/dkp255.

# ***CHAPITRE I***

## ***RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES DÉRIVÉS THIAZOLIQUES***

## I.1-Introduction

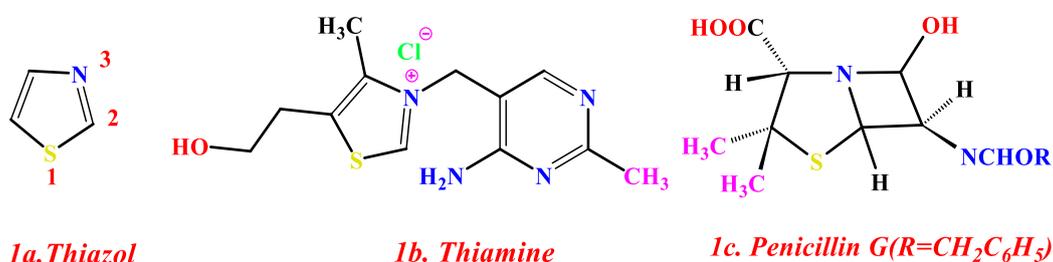
La classe des hétérocycles azolés comprend les thiazoles et leurs dérivés. Ce sont des hétérocycles aromatiques à cinq chaînons qui contiennent un atome de soufre et un atome d'azote. Les dérivés thiazoliques et les isomères apparentés ont suscité beaucoup d'intérêt récemment en raison de leurs diverses applications dans différents secteurs scientifique et technologique, comme l'agrochimie, l'industrie de fabrication des sensibilisateurs photographiques. Ils présentent également une gamme étendue d'activités biologiques pharmacologiques importants, telles que les activités antibactériens[1], antitumoral[2], antimicrobiennes, antihypertenseurs[3], antifongiques[4], anticancéreuses, antidiabétiques, anti-inflammatoires[5], anti-VIH[6], et antiprolifératives. et dans un certain nombre de produits naturels pour le traitement d'Alzheimer, les composés comportent des fragments thiazoliques dans lesquelles, présentent des caractéristiques structurales importantes.

## I.2-Thiazoles

Les thiazoles (1,3-thiazoles) sont des composés hétérocycliques à cinq chaînons dont la formule moléculaire est  $C_3H_3NS$ , peuvent être considérés comme dérivés du benzène en remplaçant un groupe CH par un atome d'azote, et en remplaçant un groupe CH à double liaison en positions 3 et 4 par un atome de soufre. Par conséquent, le thiazole présente une certaine similitude chimique avec les systèmes aromatiques à cinq et six chaînons, notamment avec la pyridine et le thiophène. Les cycles thiazole sont également planaires et aromatiques.

Le noyau thiazolique se retrouve dans de nombreux produits naturels[7][8][9], et dans divers produits pharmaceutiques et médicamenteuses [10][11][12][13][14], par exemple Le thiazole est présent à l'état naturel dans la vitamine essentielle B1(Thiamine) et de penicilline.

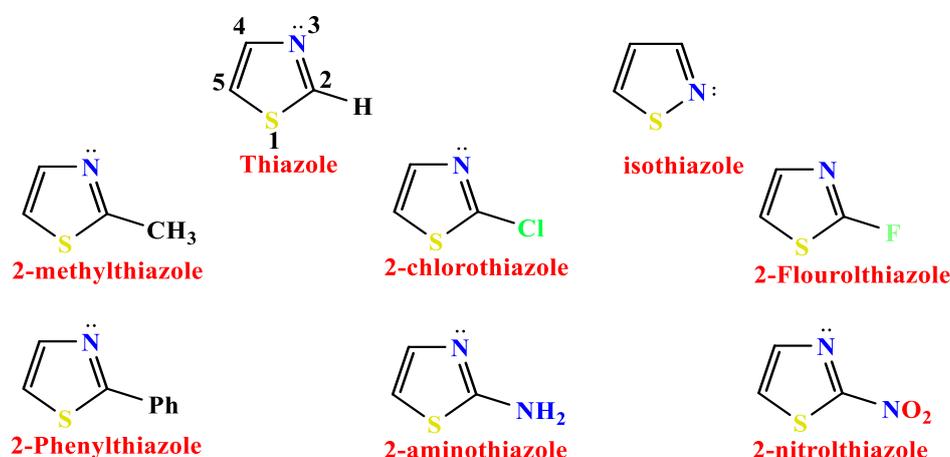
Le système de numérotation est présenté ci-dessous pour nomenclature des dérivés thiazoliques (Schéma I-1).



**Figure I-1 :** Exemples de molécules thiazoliques dans divers produits Pharmaceutiques., thiamine et de pénicilline

Les thiazoles et ses dérivés apparaissent fréquemment dans la recherche sur les peptides. Le noyau Thiazoliques est également joue un role très important dans la synthèse organique [15] Les thiazoles sont des pharmacophores nécessaires que l'on retrouve dans de nombreuses molécules biologiquement actives, telles que l'abafungine, la bléomycine et la tiazofurine, le sulfathiazol, le talipexole, le riluzole, le méloxicam et le ritonavir [16]. On peut dénombrer deux sous-groupes de thiazoles

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

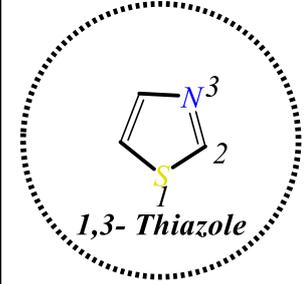


**Figure I-2 :** Structure chimique de la molécule thiazole et de ses dérivées

### I.3-Les propriétés structurales du noyau thiazolique

Le thiazole est considéré comme dérivé du thiophène par le remplacement du groupe -CH= par l'azote de type pyridine (azométhine) en position 3. On s'attend à ce que le thiazole soit structurellement lié au thiophène et à la pyridine, mais géométriquement, la structure du thiazole est très proche de la moyenne des structures du thiophène et du 1,3,4-thiadiazole. La molécule de thiazole est de géométrie moléculaire planaire et aromatique, caractérisés par une délocalisation pi-électron importante et ont donc une grande aromaticité. Cette aromaticité est due à la forte délocalisation d'une paire solitaire d'électrons de soufre à travers le cycle, mettant évidence par les déplacements chimiques des protons dans la spectroscopie RMN.

Le tableau suivant présent les paramètres structurels du noyau thiazolique

Longueur des liaisons (Å)		Angles de liaison (°)
$C_2-S = 1.724$ $C_2-N = 1.304$ $C_4-N = 1.372$ $C_4-C_5 = 1.367$ $C_5-S = 1.713$		$C_2-S-C_5 = 89.3^\circ$ $S-C_2-N = 115.2$ $C_2-N-C_4 = 110.8$ $N-C_4-C_5 = 115.8$ $C_4-C_5-S = 109.6$

**Tableau I-1 :** Paramètres structurels du noyau thiazolique

### 1.3.1-Propriétés physiques

- Le thiazole est un liquide inflammable de couleur jaune pâle.
- Il a une odeur de pyridine.
- Il est assez soluble dans l'éther et l'alcool mais peu soluble dans l'eau.
- Il a un point d'ébullition de 116-118°C et un pKa de 2,5. (acide conjugué).
- Sa densité est de 1,2 mg/cm<sup>3</sup> et son potentiel d'ionisation est de 9,50 eV.
- Il a un moment dipolaire de 1,61D

### I.4-Méthodes de synthèse du thiazole

Les premières synthèses du cycle thiazolique ont été réalisées à la fin du XIXe siècle, un certain nombre de méthodes ont été utilisées pour synthétiser des dérivés du thiazole, comme la synthèse de *Hantzsch* [17][18], la synthèse de *Cook-Heilborn* [19] et la synthèse de *Gabriel*.

#### I.4.1-Méthode de Hantzsch

La méthode la plus populaire pour synthétiser le thiazole est la synthèse du thiazole de Hantzsch [20][21] qui a été inventée en 1887 par le chimiste allemand *Hantzsch*. Cette méthode utilise la réaction de condensation de  $\alpha$ -halocétone avec des réactifs nucléophiles tels que le thioamide, la thiourée, le thiocarbamate d'ammoniac ou les dérivés du dithiocarbamate [22][23]. De plus, la synthèse du thiazole de Hantzsch a été suggérée comme étant la méthode la plus productive pour la synthèse des dérivés du thiazole [24].

#### I.4.2-Méthode de Miollatti

Miollatti [25] fut le premier à mettre en œuvre la cyclisation de Hantzsch qu'il a développée notamment par la synthèse à partir des thiocarbamates, La thioamide est remplacée

par le dithiocarbamate d'ammonium (*DTC*), dans cette méthode, 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  $\alpha$ -halogénocétone se cyclise, après élimination de HX et de H<sub>2</sub>O en milieu acide il donne la thiazoline-2-thione

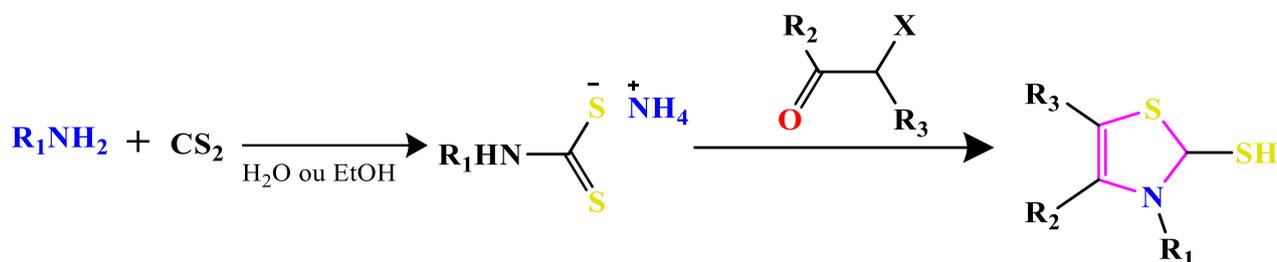


Schéma I-1 : synthèse de Miollatti

#### I.4.3-Réactions avec les thioamides

Cette méthode implique la condensation et cyclisation entre Les thioamides et divers composés  $\alpha$ -halocarbonylés et de thio-urée qui ont été mis en réaction pour former de nombreux dérivées thiazoliques avec un alkyle, un aryle, un arylalkyle, ou un hétéroaryle de plusieurs groupements fonctionnels en position 2, 4 ou 5 [26]. Ce type de réaction se fait par une La réaction implique une attaque nucléophile de l'atome de soufre du thioamide sur l'atome de carbone d' $\alpha$ -halo carbonyle avec formation l'intermédiaire et après la déshydratation pour donner thiazole substitué[27][28]

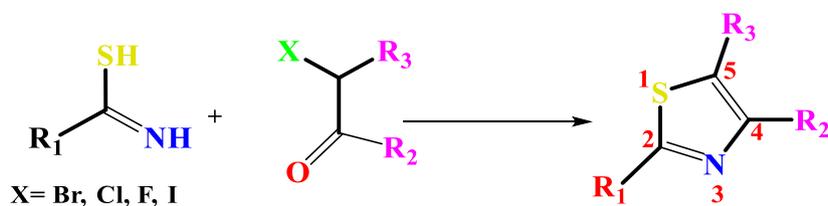


Schéma I-2 : Synthèse du thiazole 2,4,5- trisubstitué

#### I.4.4 Réactions avec des thiourées N-substituées

Des aminothiazoles 2-monosubstitués ou disubstitués ont été obtenus par la réaction de composés halocarbonylés avec des composés thiourées N-substitués [29], cette méthode a été proposée pour la première fois par Popp[30] et Traumann [31]

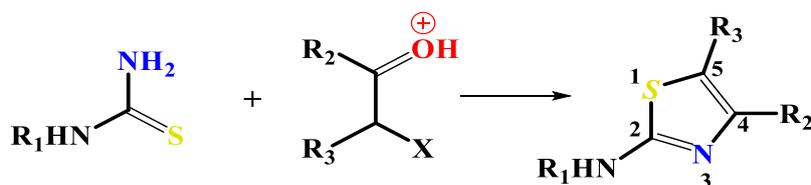


Schéma I-3 : Synthèse d'aminothiazoles substitués.

### I.4.5-Synthèse à partir de dithiourée

Le 2-thiazolylthiourée ou la bis (2-thiazolyl) amine a été préparée à partir de la condensation de la dithiourée avec les composés  $\alpha$ -halogénocétone aliphatiques ou aromatiques dans une solution alcoolique ou cétonique [32]

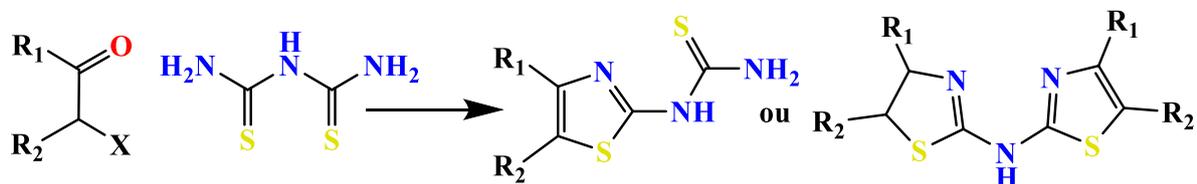
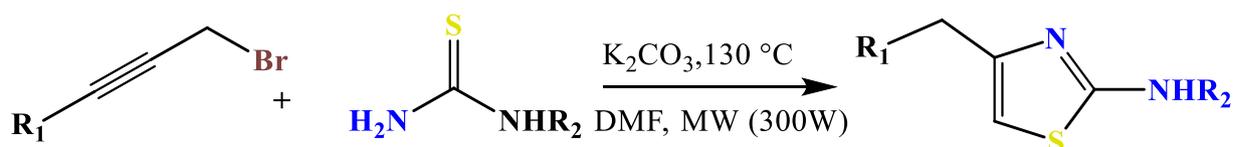


Schéma I-4: synthèse de 2-thiazolylthiourée à partir de dithiourée

### I.4.6 Synthèse à partir de thio-urée avec un alcyne

La réaction d'Alkylation-cyclisation de bromures de propargyle avec de la thiourée pour produit des dérivés 2-aminothiazoles sous irradiation par micro-ondes avec de bonne rendement [33]



$R_1, R_2 =$  alkyle ou aryle

Schéma I-5 : synthèse du 2-aminothiazoles à partir de thio-urée avec un alcyne

### I.4.7-Synthèse par réaction avec les esters de l'acide thiocarbamique

La condensation de composés  $\alpha$ -halocarbonylés avec des thiocarbamates a donné des dérivés de 2-hydroxythiazole [34][35]

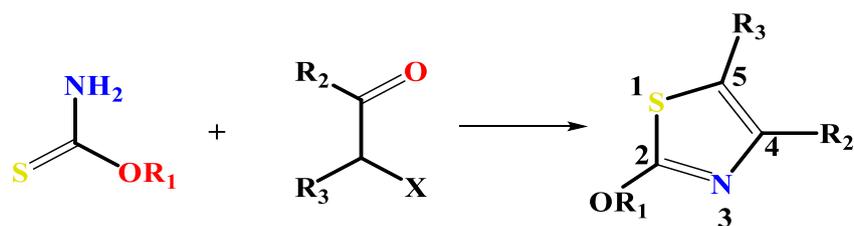


Schéma I-6: Synthèse de dérivés du 2-hydroxythiazole.

### I.4.8-Méthode du Cook-Heilbron

Le protocole polyvalent, pour la synthèse du cycle thiazolique à partir d'aminonitriles ou d' $\alpha$ -aminoamides et de disulfure de carbone comme réactifs cette méthode de synthèse a été découverte en 1947 par Alan Cook-Heilbron, [19], qui produit des composés 5-aminothiazoles dans lesquels la substitution a lieu en position 2 par la réaction de l'aminonitrile avec des sels et des esters de thioacides, du disulfure de carbone ou des isothiocyanates de manière

significative dans des conditions douces ou aqueuses [36]. Ce type de réaction se fait par l'attaque nucléophile d'atome d'azote d'aminonitrile sur l'atome de carbone thioacide pour former l'intermédiaire thioamide suivi la cyclisation intramoléculaire, La variation des substituants en 2ème et 4ème position du thiazole est introduite en sélectionnant différentes combinaisons de réactifs de départ[37], Le schéma illustre la réaction des  $\alpha$ -aminonitriles avec le disulfure de carbone pour former le 5-amino-2-mercaptothiazole [38][39]

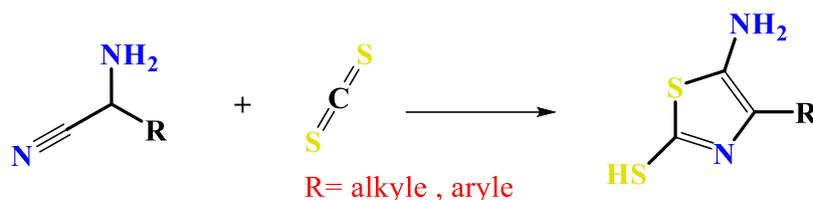
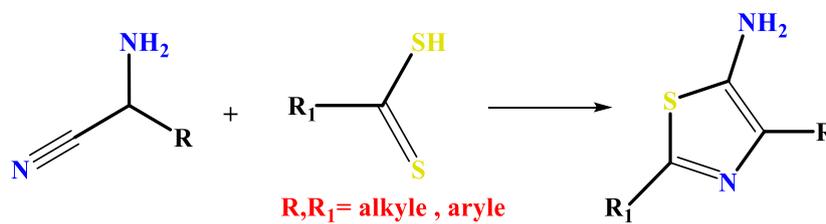


Schéma I-7: La synthèse du Cook-Heilbron

#### I.4.9-Réaction avec les esters et les sels de dithioacides :

Les sels ou les esters des acides dithioformique et dithiophénacétique ont été mis en réaction avec des  $\alpha$ -aminonitriles pour donner des composés 5-aminothiazoles avec de bons rendements



s

Schéma I-8 : Synthèse de thiazole à partir de réaction avec les esters et les sels de dithioacides

#### I.4.10-Méthode du Robinson-Gabriel

La synthèse de Gabriel est une autre méthode de synthèse des dérivés de Thiazole. a été initialement désignée par Gabriel en 1910. Cette méthode se concentre sur la fermeture du cycle thiazole en faisant réagir une cyclaminocétone avec une quantité stœchiométrique de pentasulfure de phosphore pour produire des dérivés de thiazole 2,5-disubstitués avec un bon rendement [40][41][42]

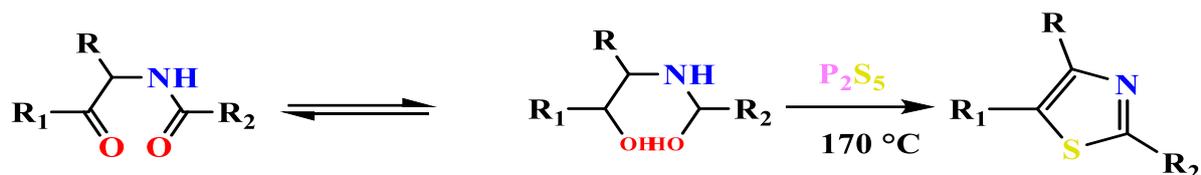


Schéma I-9 : La synthèse du Robinson-Gabriel

#### I.4.11-Synthèse de Tcherniac

La cyclisation de  $\alpha$ -thiocyanatocétone dans un acide aqueux (HCl) ou dans un alcali aqueux a donné le 2-hydroxy-4-aryl/alkylthiazole, tandis que la cyclisation dans un HCl étheré sec a donné le 2-chloro-4-aryl/alkylthiazole. La cyclisation des  $\alpha$ -thiocyanocétone en utilisant la méthylamine comme base dans l'éther à 0°C a donné le 2-méthylamino-4-aryl/alkylthiazole. Cependant, la cyclisation en présence de thioacide a donné le 2-mercapto-4-arylthiazole.[41]

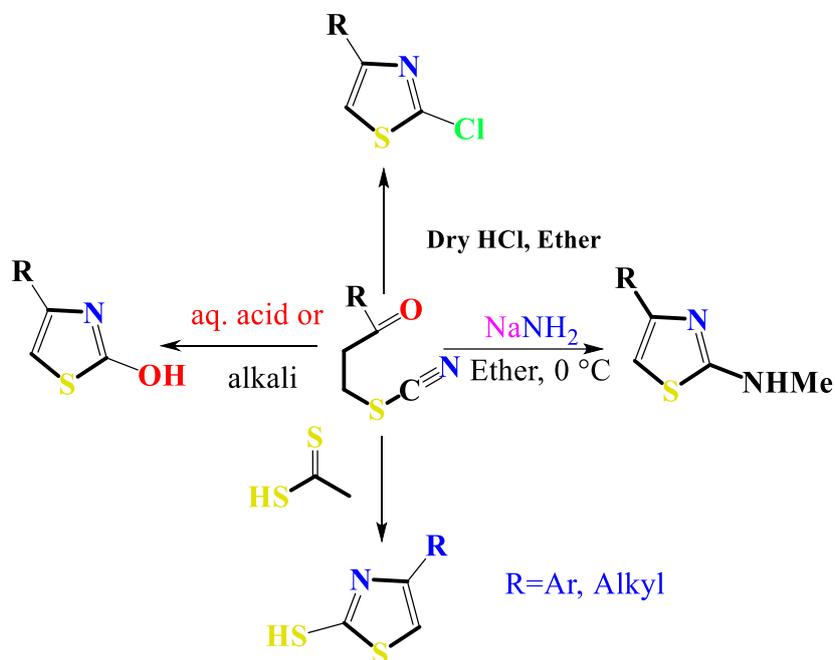


Schéma I-10 : La synthèse du Tcherniac

#### I.4.12-Synthèse de Dubs

La synthèse de Dubs basé sur la réaction entre les acides thiocarboxyliques et leurs dérivés avec les composés  $\alpha$ -bromocétone en présence d'acétate d'ammonium dans l'acide acétique au reflux pour donner les dérivés du 1,3- thiazole [43]

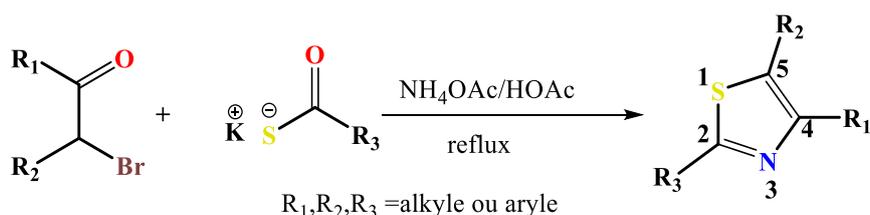
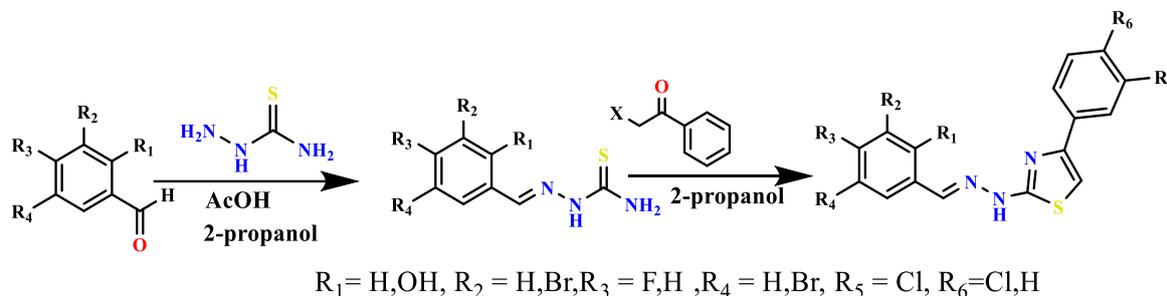


Schéma I-11 : Méthode de Synthèse de Dubs

### I.4.13-Synthèse des thiazoles à partir des aldéhydes

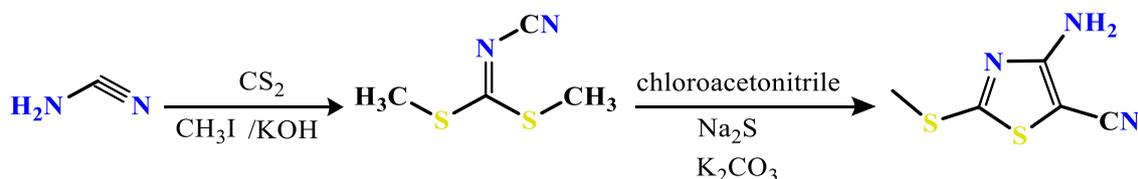
En 2009, Peng-Cheng et al [44] ont rapporté la réaction de l'aldéhyde substitué avec le thiosemicarbazide, pour obtenir la thiosemicarbazone qui a ensuite été mise en réaction avec une 2-haloacétophénone appropriée pour donner le dérivé thiazole 2,4-disubstitué.



**Schéma I-12** : Synthèse des dérivés thiazolique à partir des aldéhydes

### I.4.14-Synthèse à partir du carbonate de diméthyle cyano dithioimido

En 2009, Thomae et son équipe [45] ont développé une nouvelle condition pour la préparation du cyanodithioimidocarbonate de diméthyle obtenu à partir de cyanamide en présence d'hydroxyde de potassium, de disulfure de carbone et d'iodure de méthyle, qui a été engagé dans une procédure "one pot" et en trois étapes, a été mis en réaction successivement avec du sulfure de sodium, du chloroacétonitrile et du carbonate de potassium pour obtenir le dérivé thiazolique substitué.

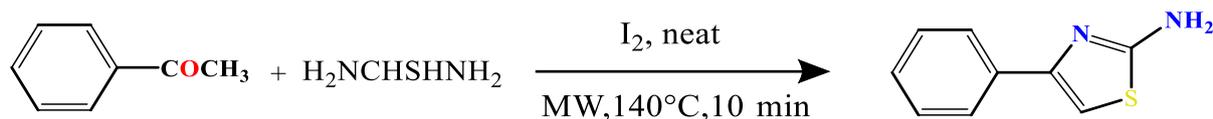


**Schéma I-13** : synthèse des dérivées thiazoliques à partir du carbonate de diméthyle cyano dithioimido

### I.4.15-Synthèse avec des méthodes respectueuses de l'environnement

#### a) Utilisation de la synthèse assistée par micro-ondes (MAOS)

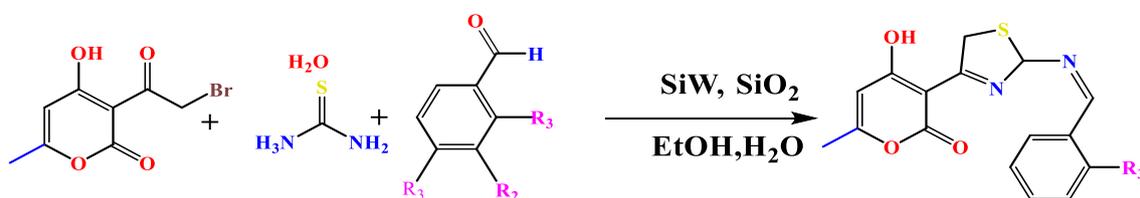
La synthèse des dérivés thiazolique implique des conditions réactionnelles vigoureuses et le gaspillage de solvants et de catalyseurs. Pour surmonter ces inconvénients, des méthodes respectueuses de l'environnement comme la technique d'irradiation par micro-ondes sont couramment utilisées pour la synthèse des dérivés thiazoliques [46]. La synthèse rapide et élégante d'une série des dérivés thiazoliques utilise le chauffage par micro-ondes dans des conditions sans solvant [47][48]



**Schéma I-14 :** Synthèse de thiazoles sous irradiation micro-ondes.

### b) Utilisation de l'acide tungstosilicique sur support de silice

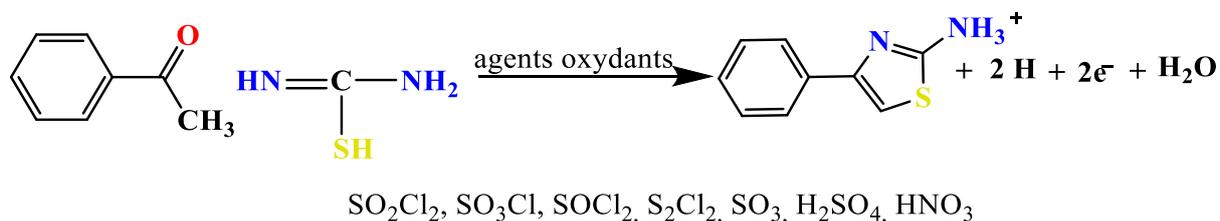
Une méthode efficace et écologique a été développée pour la synthèse de nouveaux dérivés substitués du thiazole de Hantzsch par une procédure multi composants à un seul pot (one pot). La 3-(bromoacétyl)-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one a été mise en réaction avec de la thiourée et des benzaldéhydes substitués en présence d'acide tungstosilicique supporté par de la silice comme catalyseur, sous chauffage conventionnel ou sous irradiation ultrasonique [49][50].



**Schéma I-15 :** Synthèse de dérivés thiazolique à l'aide de silice.

### I.4.16-La synthèse par l'action d'agents oxydants et de thiourée

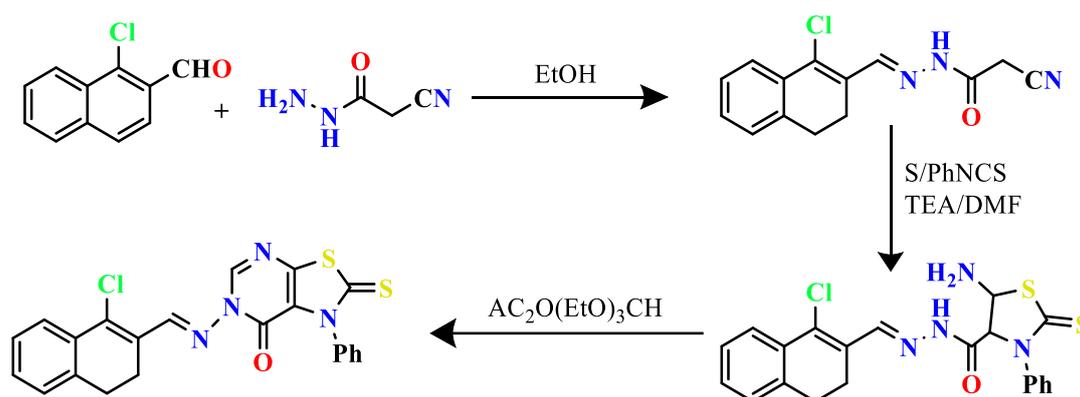
Les mélanges de thiourée et d'acétophénone ont été traités avec différents agents oxydants comme le chlorure de sulfuryle, l'acide chlorosulfonique, le chlorure de thionyle, le monochlorure de soufre, le trioxyde de soufre, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et le soufre. Dans chaque cas, une grande quantité de 2-amino-4-phénylthiazole a été obtenue [51]



**Schéma I-16 :** La synthèse des dérivés thiazolique à partir de l'action de d'agents oxydants et de thiourée

#### I.4.17-La synthèse à partir de base de Schiff de l'hydrazide de l'acide cyanoacétique

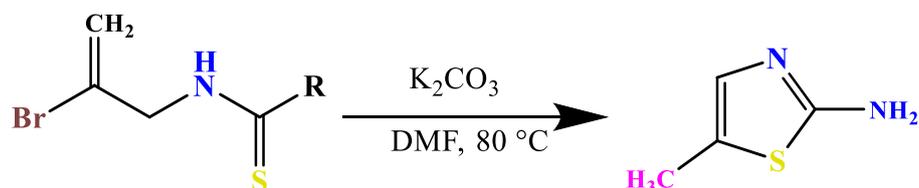
Bondock et ces groupe de recherche [52], ont rapporté que la préparation du 5-amino-N-[1-chloro-3,4-dihydronaphtalène-2-yl)méthylène]-3-phényl-2-thioxo-2,3-dihydro-1,3-thiazole-4-carbohydrazide a été synthétisé via la réaction de la base de Schiff de l'hydrazide d'acide cyanoacétique avec du soufre et de l'isothiocyanate de phényle en présence de triéthylamine comme catalyseur basique. Le dérivé thiazolo [5,4-d] pyrimidinone a été préparé par chauffage avec un mélange d'orthoformiate de triéthyle et d'anhydride acétique



**Schéma I-17 :** Synthèse du thiazole partir de base de Schiff de l'hydrazide de l'acide cyanoacétique

#### I.4.18-Synthèse du Thiazoles à partir du bromure de vinyle

Un processus de substitution nucléophile intramoléculaire de N-(2-bromoprop-2-ényl) thioamides peut être utilisé pour synthétisés des dérivés thiazoliques avec une variété de substituants, y compris des groupes aliphatiques, aromatiques, hétérocycliques ou alcényles [53]. Pour une variété d'hétérocycles, cette stratégie de substitution vinylique fournirait une méthode de synthèse exclusive.



**Shéma I-18:** Synthèse du Thiazoles à partir du bromure de vinyle

## I.5-Préparation des dérivés thiazolidinones

Ces dernières années, plusieurs nouvelles méthodes de préparation de dérivés de la thiazolidinone et de réactions ont été rapportées dans la littérature. Les thiazolidinones, en présence de divers réactifs, subissent différents types de réactions pour donner d'autres composés hétérocycliques

### I.5.1-Synthèse de thiazolidinones à partir de 2-aminothiazole

Le dérivé de thiazolidinone a été synthétisés à partir de la réaction du 2-aminothiazole avec du chlorure de chloroacétyle dans du diméthylformamide à température ambiante pendant deux heures, puis le produits obtenue a été chauffé à reflux avec du thiocyanate d'ammonium dans l'éthanol pendant une heure[54].

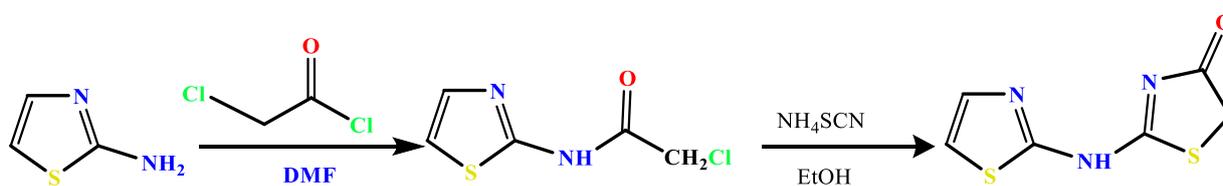
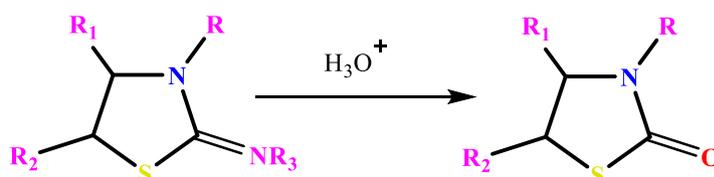


Schéma I-19 : Synthèse de thiazolidinones à partir de 2-aminothiazole

### I.5.2-Préparation par l'hydrolyse acide 2-iminothiazolidines

L'hydrolyse acide des 2-iminothiazolidines donne la 2-thiazolidinone avec de bons rendements [55][56].



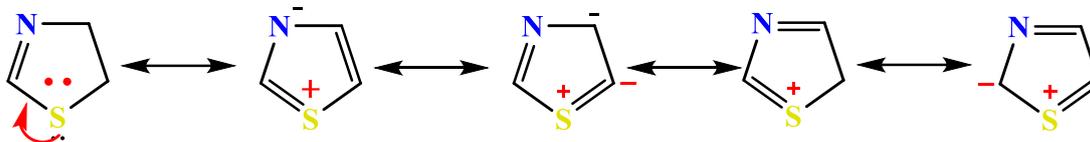
R= p-NO<sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>, p-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> = H, CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>3</sub> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Figure I-20 : Synthèse de thiazolidinone à partir de 2-iminothiazolidines

## I.6-La réactivité chimique des dérivés thiazolique

Le noyau thiazolique est plus basique que l'oxazole mais moins basique que la pyridine. Le pKa du thiazole est de 2,52[57]. La protonation se produit sur l'atome d'azote. Contrairement aux oxazoles, les thiazoles forment des sels cristallins et stables de forme picrates. Sa réactivité chimique est très similaire à celle du thiophène et de la pyridine en raison de la présence d'un atome de soufre de type thiophène en position 1 et d'un atome d'azote de type pyridine en position 3 du cycle thiazole. Il existe trois sites possibles, le soufre, l'azote et le C5, pour les

réactions électrophiles. Cependant, le site C2, pauvre en électrons, est enclin à l'attaque nucléophile.



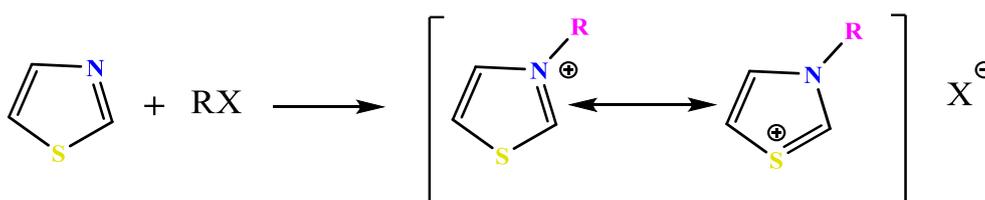
**Schéma I-21** : Formes de résonance du composé thiazole

### I.6.1-Réactions électrophiles au niveau de l'atome d'azote

L'attaque électrophile sur l'azote dépend de la présence d'une densité électronique sur l'azote ainsi que de la position et de la nature du substituant lié au cycle thiazole. L'azote du thiazole est hybridé en  $sp^2$  et le couple d'électrons solitaires localisé sur l'azote est moins réactif en raison de l'augmentation du caractère aromatique et de la diminution de la basicité. Il est protoné et alkylé/acylé sur l'azote, formant un chlorhydrate et un sel de thiazolium quaternaire.

### I.6.2-N-Alkylation (Réaction avec des halogénures d'alkyle)

Les thiazoles subissent une réaction de N-alkylation avec des halogénures d'alkyle pour la formation de sels de thiazolium. Le cation thiazolium résultant est stabilisé par résonance et la charge positive réside de manière prédominante sur l'atome de soufre. La présence des substituants alkyles aux positions 2 et 4, en ortho de l'atome d'azote, accélère inductivement la réaction mais retarde stériquement la réaction. En raison de la structure dissymétrique du cycle thiazolique, l'effet stérique du substituant alkyle en C-4 est plus important que lorsqu'il est en C-2, car l'angle de liaison R-C<sub>2</sub>-N ( $123,6^\circ$ ) est supérieur à l'angle de liaison R-C<sub>4</sub>-N ( $119,4^\circ$ ).



**Schéma I-22** : Réaction d'Alkylation du Thiazole

### I.6.3-Réaction de Nitration

Le thiazole est beaucoup moins réactif et ne subit pas de réaction de nitration avec des réactifs nitrants. Cependant, le 4-méthylthiazole est nitré en position-5 dans des conditions relativement douces. Si la position 5 est occupée, la nitration a lieu en position 4, mais la réactivité de la position 5 dans le cycle thiazole est plus deux à trois fois supérieure à celle de la position 4

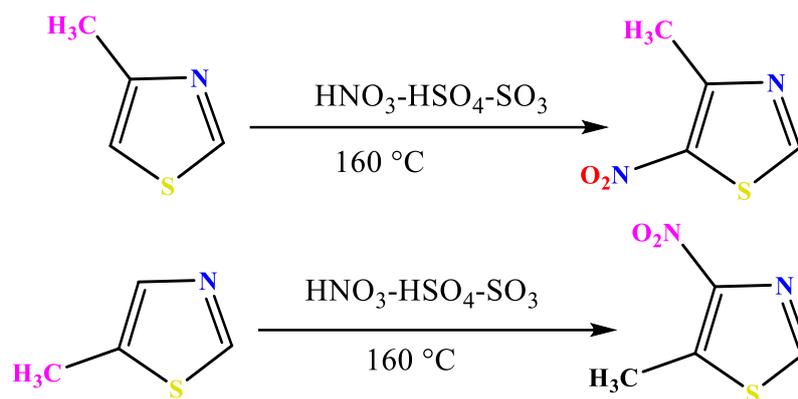


Schéma I-23 : réaction de nitration du 4-méthylthiazole et 5-méthylthiazole

### I.6.4-Réaction de sulfonation

Des études sur la réaction de sulfonation des dérivés thiazoliques ont été rapportées. La sulfonation du thiazole ne se produit que dans des conditions de forçage : l'action de l'oléum à 250 °C pendant 3 heures en présence de sulfate de mercure (II) conduit à la formation de 65% d'acide 5-thiazole sulfonique. Les 4-méthyl- et 2,4-diméthyl-thiazoles subissent à une de sulfonation en position 5 dans des conditions également forçantes (oléum, 200 °C). Le 2-Aminothiazole est sulfoné à basse température (0 °C) donnant d'abord l'acide 2-sulfamique qui, en chauffant, se réarrange en acide 2-amino-5-sulfonique.

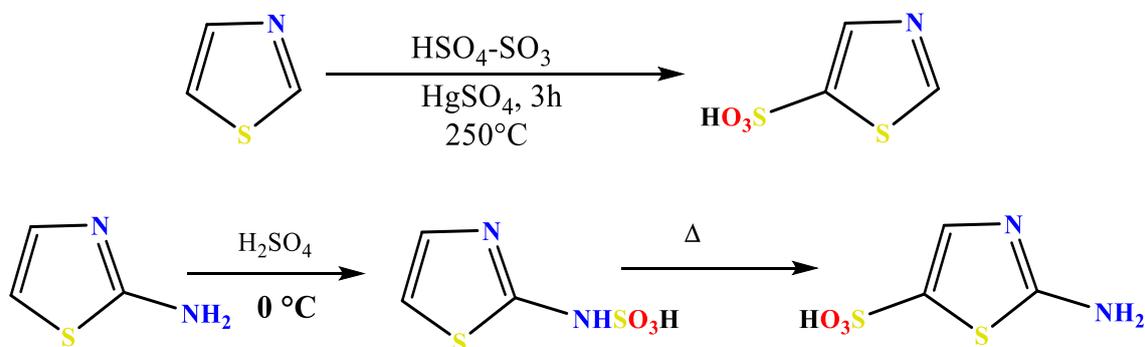


Schéma I-24 : Réaction de la sulfonation du thiazole

### I.6.5-Réaction d'halogénéation

Le thiazole ne réagit pas avec le brome ou le chlore dans un solvant inerte, mais le 2-méthylthiazole subit une réaction de Bromation en position 5 donnant un dérivé 5-bromo. Si la position 5 est occupée, la Bromation ne se produit pas. Cependant, la présence d'un substituant libérant des électrons en position 2 facilite la Bromation en position 5, même dans des conditions douces.

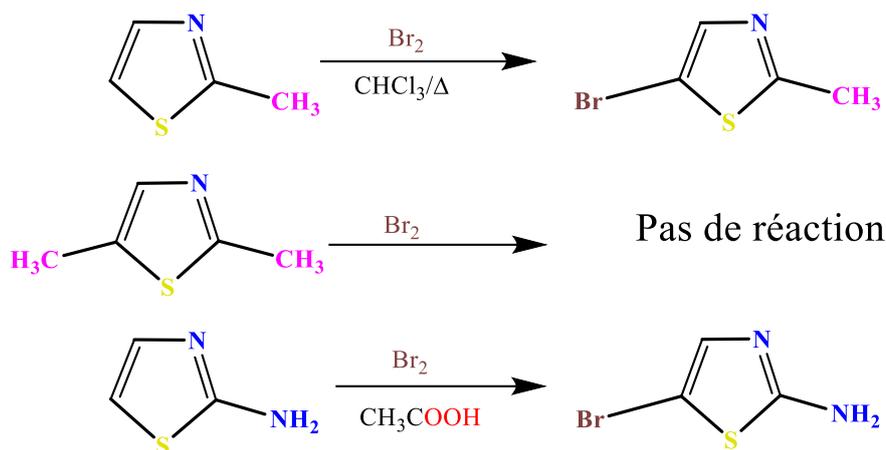


Schéma I-25 : réaction d'halogénéation du thiazole

### I.6.6-Les réactions de dimérisation

Le 2,2-bisthiazole a été synthétisés dans le toluène à 105°C pendant 23 heures par la réaction dimérisation catalysée par l'acétate de palladium du 2-Bromothiazole en présence d'un catalyseur de transfert de phase ( $\text{Bu}_4\text{NBr}$ ) et de diisopropyléthylamine (DIPEA) [58](schéma I-26).

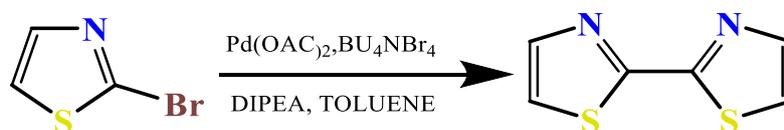


Schéma I-26: la synthèse du 2,2-bisthiazole par la réaction dimérisation catalysée par l'acétate de palladium du 2-Bromothiazole

### I.6.7-Réaction de condensation

La position 2 du cycle thiazolique est déficiente en électrons et les substituants de cette position présentent une réactivité supérieure à celle des substituants des positions 4 et 5. Bien que la position 4 soit également liée à l'atome d'azote, elle est peu influencée par la quaternisation en raison de la fixation de la liaison. En raison de leur haut niveau de réactivité, les 2-méthylthiazoles peuvent se condenser avec les aldéhydes (schéma I-28).

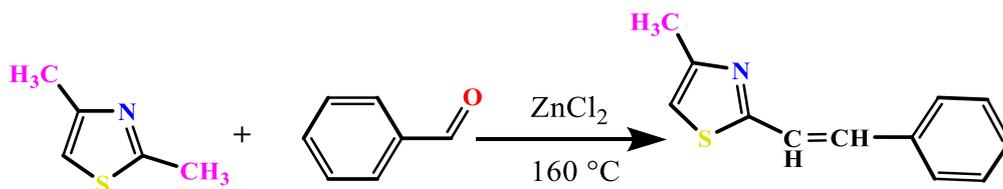


Schéma I-27: La réaction de condensation du 2,4-diméthyle thiazole avec le Benzaldéhyde

## I.7-Rhodanine

La rhodanine est une molécule hétérocyclique à cinq chaînons a été découverte pour la première fois en 1877 par le chercheur russe Marceli Nencki, qui la nommée "Rhodaninsaire". Contenant des groupes thioéther et amino en positions 1 et 3, respectivement. Elle 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. Elle 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 [59]

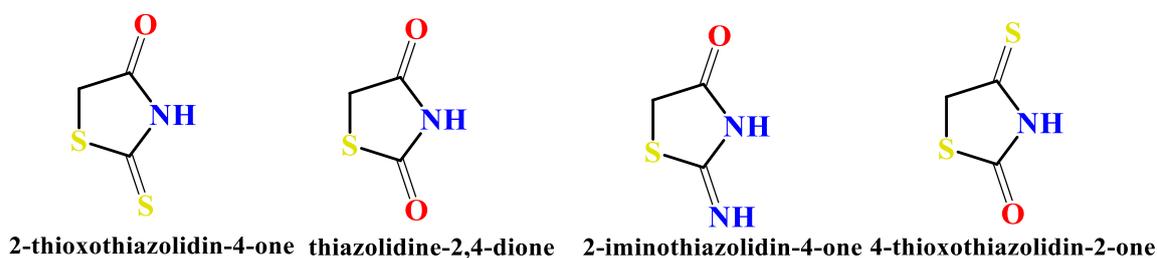


Schéma I-28 : Structures chimiques de la rhodanine et de ses analogues

### I.7.1-La synthèse des rhodanine (2-thioxo-4-thiazolidinone)

#### a) La méthode de la synthèse par dithiocarbamate

Les méthodes utilisées pour la synthèse du noyau de rhodanine et de ses dérivés étaient bien connues et décrites dans cette étude. Les approches chimiques de leur synthèse étaient pour la plupart similaires à celles utilisées pour les autres sous-types des composés de 4-thiazolidinone, parmi ces méthodes connues sous le nom méthode de synthèse par dithiocarbamate, dans cette méthode la première étape consiste à la réaction entre le disulfure de carbone, de l'ammoniac ou de l'amine et de l'acide  $\alpha$ -halogencarboxylique pour former du dithiocarbamate suivi par une réaction de cyclisation sous condition expérimentale de température [60], réactifs et solvant comme illustrée dans le schéma réactionnel suivant

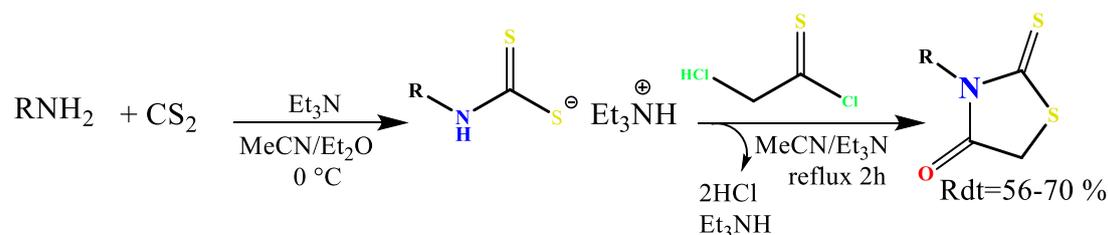


Schéma I-29 : La synthèse de la rhodanine par la méthode dithiocarbamate

### b) La synthèse par la méthode cyclocondensation

D'autre méthode a été utilisée pour la préparation du rhodanine connue sous le nom la méthode de cyclocondensation, cette méthode d'écrit par Singh et Brown[61][62], cette dernier passe par la formation du sel dithiocarbamate par la réaction exothermique entre une amine primaire et disulfure de carbone dans une milieu basique qui ensuite consiste à faire réagir avec l'acide chloroacétique pour obtenir le cycle rhodanine avec faible rendement.

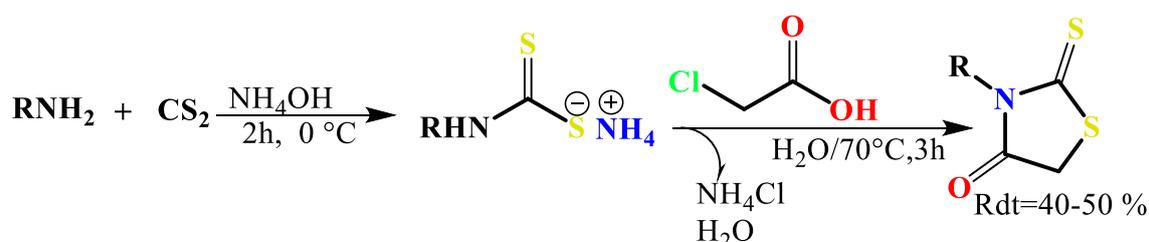


Schéma I-30 : synthèse par cyclocondensation

### c) La synthèse à partir chloroacétamides et de Éthylxanthate de sodium

Une méthode semblable a été employée pour la synthèse des rhodanine à partir de la réaction des chloroacétamides et de Éthylxanthate de sodium en présence du système  $\text{CS}_2$ /tertiobutyl de sodium dans du DMF à  $-10^\circ\text{C}$  pour former des dérivés d'alkylrhodanines [63]

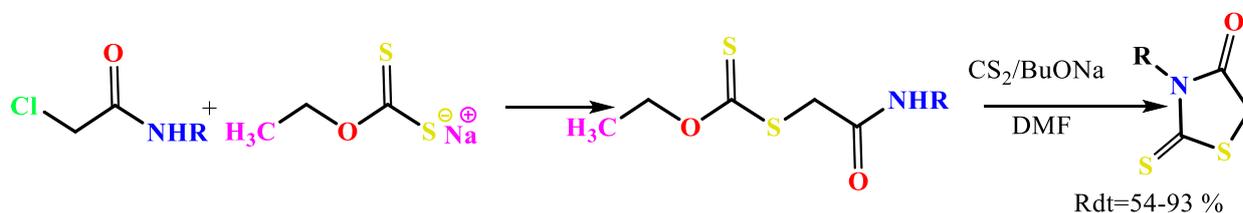


Schéma I-31 : Réaction à partir chloroacétamides et de Éthylxanthate de sodium.

### d) La synthèse par la méthode de Holmberg

Dans la réaction de Holmberg[64][65], l'acide thiocarbonyl bithio glycolique doit être réagir avec différentes amines dans de l'éthanol avec un rendement qui varie entre 56 et 87 %

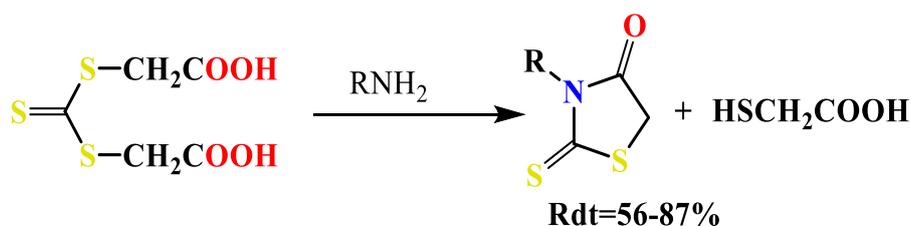
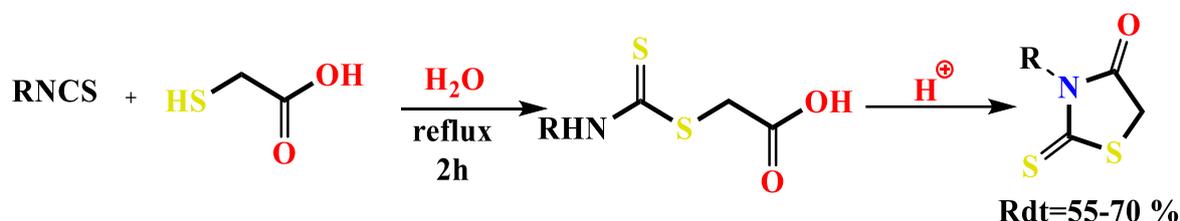


Schéma I-32 : La méthode de Holmberg

e) **La méthode de synthèse à partir de la réaction d'un isothiocyanate et l'acide  $\alpha$ -mercaptoacétique.**

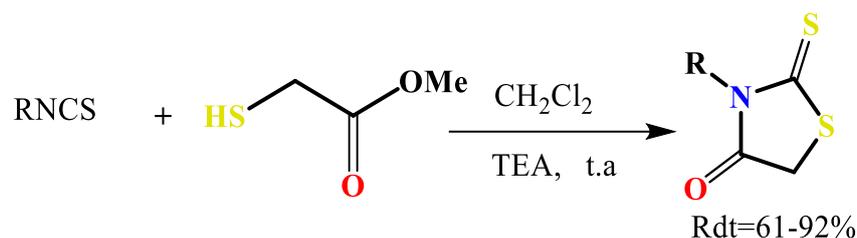
À partir d'un isothiocyanate et de l'acide  $\alpha$ -mercaptoacétique, on obtient par cyclisation avec l'acide thiocarbamoyl en milieu acide les rhodanines



**Schéma I-33:** Réaction d'un isothiocyanate et l'acide  $\alpha$ -mercaptoacétique.

f) **La méthode de synthèse à partir de la réaction de méthyl thioglycolate avec un isothiocyanate**

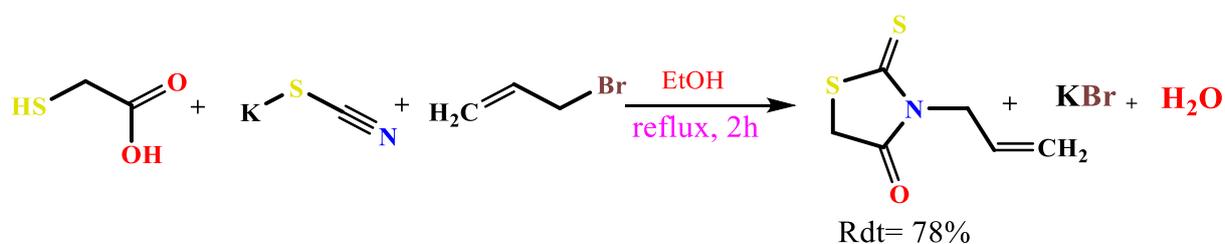
Selon un procédé analogue et populaire, les rhodanines sont préparé à partir d'un méthyl thioglycolate avec un isothiocyanate dans le dichlorométhane, utilisant le triéthylamine comme un catalyseur basique sous température ambiante[66].



**Schéma I-34 :** Réaction de méthyl thioglycolate sur un isothiocyanate.

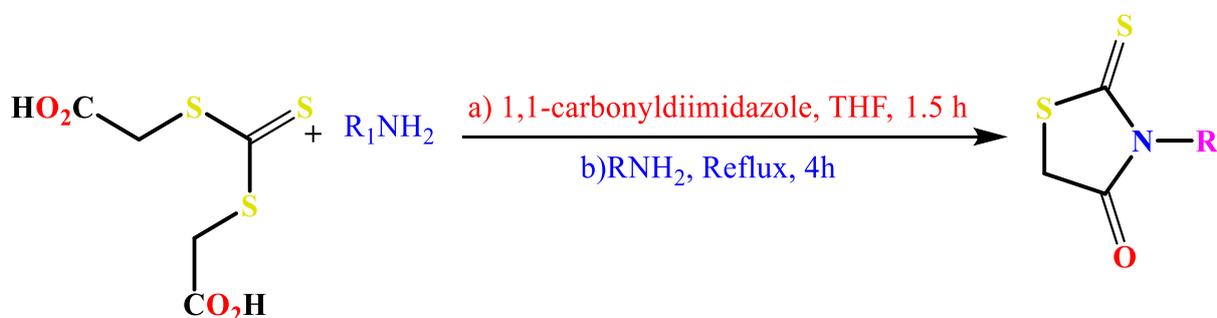
g) **La synthèse de Pirki et Podstat**

Pirki et Podstat [67] furent et mettre en œuvre la synthèse des 3-allylrhodanines à partir de la réaction de L'acide thioglycolique avec bromure d'allyle en présence du thiocyanate de potassium.



**Schéma I-35 :** Réaction de synthèse par la méthode du thiocyanate

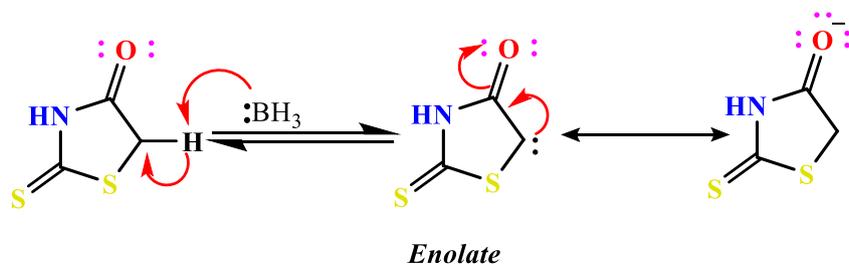
En 2006 Yarovenko et ses collaborateurs [68] ont développé une méthode pour la synthèse des rhodanines N-substituées en utilisant la réaction des amines, des hydrazides ou des acides thiohydrazides avec l'acide trithiocarbonyle diglycolique en présence de 1,1'-carbonyldiimidazole



**Schéma I-36** : synthèse des rhodanines N-substituées  
à partir des amines et l'acide trithiocarbonyle

### I.7.2-La réactivité du rhodanine (2-thioxo-4-thiazolidinone) et ces dérivés

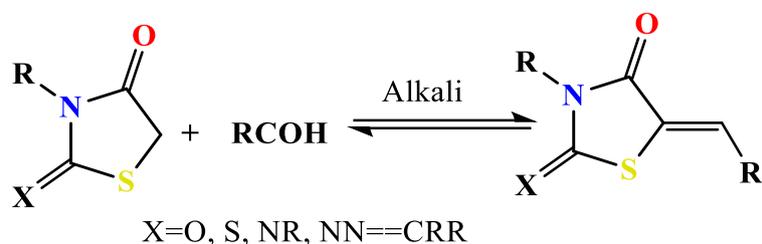
Les positions les plus réactives dans la 4-thiazolidinone sont les positions 3 et 5, qui déterminent les principales directions de modification de l'hétérocycle. Les approches de la synthèse des 4-thiazolidinones 3,5-disubstituées comprennent en général deux voies. La première était tout au long la synthèse de 4-thiazolidinones 3,5-disubstituées par différentes réactions en position 3 du cycle de la thiazolidinone. La seconde était la synthèse de 4-thiazolidinones 3,5-disubstituées par diverses réactions en position 5 du cycle de la thiazolidinone. Le groupe méthylène en position 5 des 4-thiazolidinones est suffisamment actif pour faciliter la réaction chimique. Cela pourrait être attribué à l'acidité de l'atome de carbone du méthylène actif qui pourrait être facilement déprotoné. En outre, la base conjuguée serait stabilisée par résonance via la délocalisation de la charge négative vers l'atome d'oxygène plus électronégatif. Par conséquent, la plupart des réactions étudiées des 4-thiazolidinones se sont concentrées sur la modification de la position 3 et 5.



**Schéma I-37** : Stabilisation de la résonance du méthylène

### a) Réactions dépendant de l'activité nucléophile de l'atome de carbone du méthylène

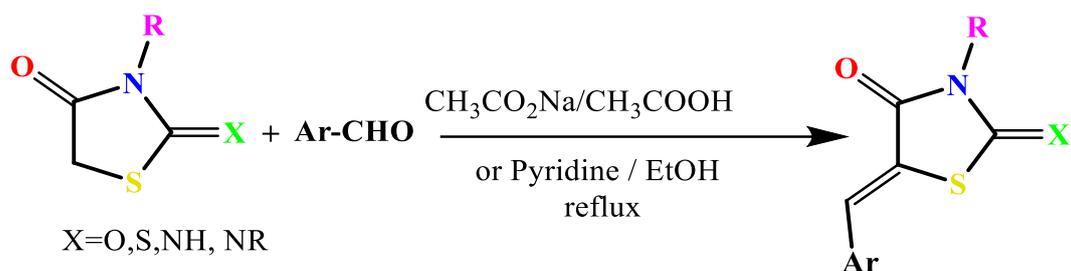
La condensation aldolique est la première réaction de ce type à être étudiée. Le produit de la réaction contenait un composé  $\alpha, \beta$ -insaturé[69].



**Schéma I-38** : condensation aldolique du groupe méthylène.

### b) Condensation des aldéhydes sur le noyau rhodanine

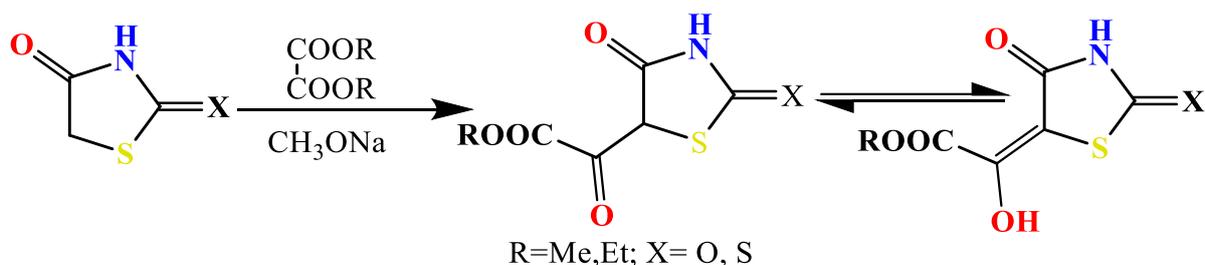
Le groupe  $CH_2$  en cinquième position du cycle thiazolidin-4-one, en raison de son acidité, subit une réaction de condensation avec des aldéhydes ou des cétones dans la réaction d'addition de Knoevenagel. Dans cette réaction, la formation d'un intermédiaire énolate est stabilisée, ce qui dépend davantage de l'effet d'attraction électronique du groupe  $C=O$  adjacent au groupe  $CH_2$  et de la présence d'un groupe attracteur d'électrons en deuxième position du cycle thiazolidin-4-one[70]. La réaction de condensation se produit généralement en présence d'acide acétique glacial et d'acétate de sodium où l'acétate de sodium fonctionne à la fois comme un alcali et comme un agent déshydratant dans une solution de pipéridine ou d'éthanol[71]. Cette réaction est généralement suivie d'une déshydratation spontanée donnant lieu à un produit insaturé. Ce type de réaction a permis d'obtenir des structures complexes avec une efficacité et une stéréosélectivité élevée. En même temps, la quantité des produits restants a été réduite de manière significative [72]. La réaction de Knoevenagel de 4-thiazolidinones avec des composés oxo sous catalyse basique a donné des dérivés de 5-arylidène-4-thiazolidinones. Cette réaction a constitué un moyen efficace de synthétiser de nouvelles substances biologiquement actives. Il était connu que cette réaction pouvait être catalysée par différentes bases. De nombreux solvants ont été sélectionnés pour optimiser les conditions de réaction[73]



**Schéma I-39 :** Condensation de Knoevenagel de 4-thiazolidinones avec des aldéhydes aromatiques

### c) Réaction du Rhodanine avec dialkyloxalate

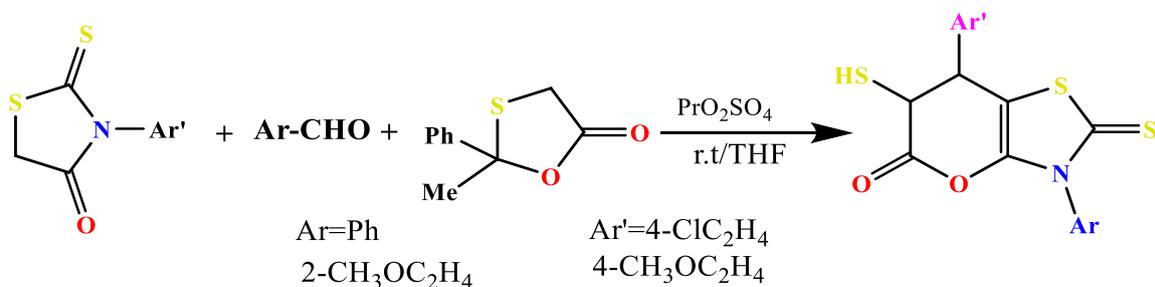
Au cours de la réaction de la thiazolidinedione et du dialkyloxalate en présence d'alcoolate de sodium, un groupe alcoxy a réagi, donnant le composé 2,4-thiazolidinedione avec des résidus d'acide glyoxalique en position 5 [67].



**Schéma I-40 :** Synthèse de la 2,4-thiazolidinedione avec des résidus d'acide glyoxalique en position 5.

### d) Réaction du Rhodanine avec des aldéhydes aromatiques

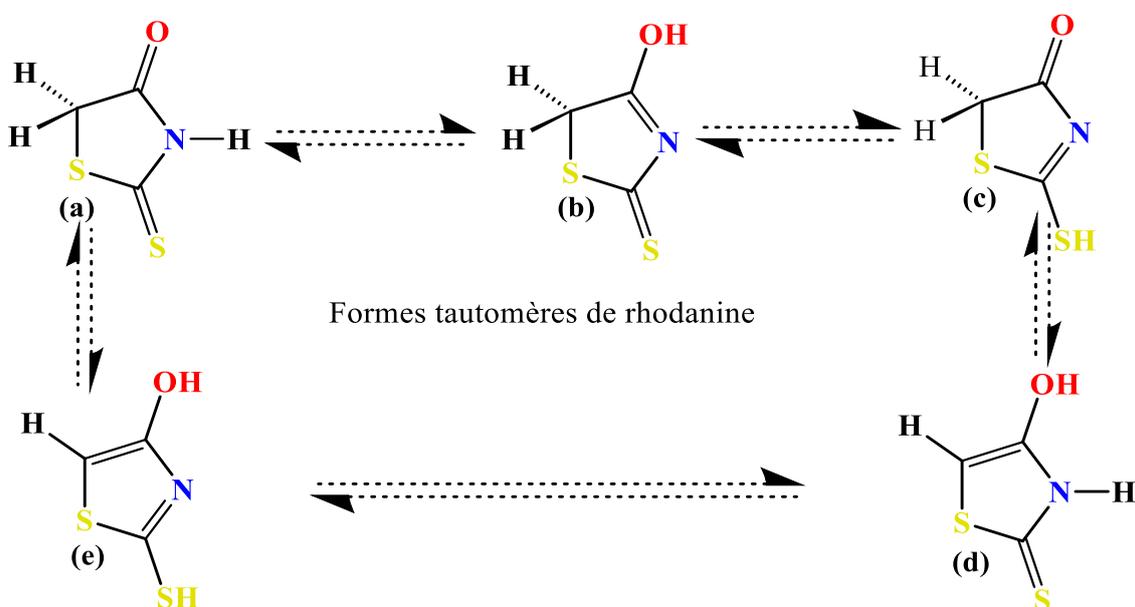
L'action de 3-arylrhodanines avec d'aldéhyde aromatique et de 2-méthyl-2-phényl-1,3-oxathiolan-5-one donne le pyranothiazole en présence le sulfate de prolinium comme catalyseur[74]



**Schéma I-41 :** réaction du rhodanine avec des aldéhydes aromatiques

### I.7.3-La tautomérie et la stabilité du rhodanine

Une propriété intéressante de Rhodanine est son tautomérisme. Auparavant, cinq formes tautomères potentielles de Rhodanine ont été étudiées de manière approfondie par des méthodes théoriques et expérimentales [75][76][77][78][79][80][81][82] (Figure I-3). Ces études ont révélé que le tautomère a est la forme la plus stable. Des études théoriques partielles des formes tautomères potentielles de Rhodanine, d'isorhodanine, de thiazolidine- 2-4-dione et de thio Rhodanine ont été réalisées au moyen de méthodes semi-empiriques (AMI, PM3, MNDO) et ab initio de bas niveau (HF et MP2)[83]. Les calculs de mécanique quantique ont été exploités pour l'évaluation théorique des spectres IR expérimentaux afin d'attribuer des bandes vibrationnelles à la forme tautomère a la plus stable.



**Figure I-3:** Formes tautomère du rhodanine [80]

Dans une autre étude de mécanique quantique, les imidiazoles 2,4-substitués ont été comparés aux thiazoles en termes d'hyperpolarizibilités[84]. Il a été suggéré que les hétéroatomes exocycliques ont beaucoup plus d'influence sur les hyperpolarizibilités calculées que les hétéroatomes du cycle.

## **I.8-Conclusion**

Dans ce premier chapitre, nous avons décrit un rappelle de synthèse bibliographique sur les dérivées thiazoliques et leurs méthode de synthèse et ces réactivité chimique, ces méthodes de synthèse, Vu l'intérêt grandissant que suscitent ces composés thiazoliques, il nous a semblé intéressant de les synthétiser par une voie classique ou par une voie d'activation micro-onde, ces méthodes de synthèse dépendent de la nature des produits réactifs et des propriétés catalyseurs engagées dans la réaction.

**Références bibliographiques**

- [1] 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, doi: 10.1016/j.ejmech.2009.11.008.
- [2] X. H. Gu, X. Z. Wan, and B. Jiang, "Syntheses and biological activities of bis(3-indolyl)thiazoles, analogues of marine bis(indole)alkaloid nortopsentins," *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 569–572, 1999, doi: 10.1016/S0960-894X(99)00037-2.
- [3] W. C. Patt *et al.*, "Structure-Activity Relationships of a Series of 2-Amino-4-thiazole-Containing Renin Inhibitors," *J. Med. Chem.*, vol. 35, no. 14, pp. 2562–2572, 1992, doi: 10.1021/jm00092a006.
- [4] K. J. Wilson *et al.*, "Synthesis of thiophene-2-carboxamidines containing 2-aminothiazoles and their biological evaluation as urokinase inhibitors," *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 7, pp. 915–918, 2001, doi: 10.1016/S0960-894X(01)00102-0.
- [5] F. Haviv *et al.*, "3-[1-(2-Benzoxazolyl)Hydrazino]Propanenitrile Derivatives: Inhibitors of Immune Complex Induced Inflammation," *J. Med. Chem.*, vol. 31, no. 9, pp. 1719–1728, 1988, doi: 10.1021/jm00117a010.
- [6] F. W. Bell *et al.*, "Phenethylthiazolethiourea (PETT) Compounds, a New Class of HIV-1 Reverse Transcriptase Inhibitors. 1. Synthesis and Basic Structure-Activity Relationship Studies of PETT Analogs," *J. Med. Chem.*, vol. 38, no. 25, pp. 4929–4936, 1995, doi: 10.1021/jm00025a010.
- [7] M. Takahashi and T. Shibamoto, "Chemical compositions and antioxidant/anti-inflammatory activities of steam distillate from freeze-dried onion (*Allium cepa* L.) sprout," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, no. 22, pp. 10462–10467, 2008.
- [8] D. S. Nielsen, H. N. Hoang, R.-J. Lohman, F. Diness, and D. P. Fairlie, "Total synthesis, structure, and oral absorption of a thiazole cyclic peptide, sanguinamide A," *Org. Lett.*, vol. 14, no. 22, pp. 5720–5723, 2012.
- [9] Z. Xu and T. Ye, "Thiazoline and Thiazole and their Derivatives," *Heterocycles in Natural Product Synthesis*, vol. 459. Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
- [10] A. Andreani *et al.*, "Potential antitumor agents. 24. Synthesis and pharmacological behavior of imidazo [2, 1-b] thiazole guanylhydrazones bearing at least one chlorine," *J. Med. Chem.*, vol. 39, no. 14, pp. 2852–2855, 1996.
- [11] W. L. Kelly, N. J. Hillson, and C. T. Walsh, "Excision of the epothilone synthetase B

- cyclization domain and demonstration of in trans condensation/cyclodehydration activity,” *Biochemistry*, vol. 44, no. 40, pp. 13385–13393, 2005.
- [12] M. Al Hariri, K. Jouve, F. Pautet, M. Domard, B. Fenet, and H. Fillion, “Generation and Trapping of 4-Methylene-5-(bromomethylene)-4, 5-dihydrothiazole with Dienophiles,” *J. Org. Chem.*, vol. 62, no. 2, pp. 405–410, 1997.
- [13] D. Meng *et al.*, “Total syntheses of epothilones A and B,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, no. 42, pp. 10073–10092, 1997.
- [14] A. Le Flohic, C. Meyer, and J. Cossy, “Total synthesis of ( $\pm$ )-mycothiazole and formal enantioselective approach,” *Org. Lett.*, vol. 7, no. 2, pp. 339–342, 2005.
- [15] A. Dondoni and A. Marra, “Thiazole-mediated synthetic methodology,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 5, pp. 2557–2599, 2004, doi: 10.1021/cr020079l.
- [16] N. Siddiqui, M. F. Arshad, W. Ahsan, and M. S. Alam, “Thiazoles : A Valuable Insight into the Recent Advances and Biological Activities,” vol. 1, no. 3, pp. 136–143, 2009.
- [17] S. Eryilmaz *et al.*, “Derivatives of pyridine and thiazole hybrid: Synthesis, DFT, biological evaluation via antimicrobial and DNA cleavage activity,” *Bioorg. Chem.*, vol. 95, 2020, doi: 10.1016/j.bioorg.2019.103476.
- [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, 1887, doi: 10.1002/cber.188702002200.
- [19] 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, 2015, doi: 10.1016/j.ejmech.2015.04.015.
- [20] B. S. Dawane, S. G. Konda, V. T. Kamble, S. A. Chavan, R. B. Bhosale, and S. B. M., “Multicomponent One-Pot Synthesis of Substituted Hantzsch Thiazole Derivatives Under Solvent Free Conditions,” *E-Journal Chem.*, vol. 6, no. s1, pp. S358–S362, 2009, doi: 10.1155/2009/752580.
- [21] 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.
- [22] Y. B. Yu, H. L. Chen, L. Y. Wang, X. Z. Chen, and B. Fu, “A facile synthesis of 2,4-disubstituted thiazoles using MnO<sub>2</sub>,” *Molecules*, vol. 14, no. 12, pp. 4858–4865, 2009, doi: 10.3390/molecules14124858.

- [23] V. Mickevičius *et al.*, “Synthesis and biological activity of 3-[Phenyl(1,3-thiazol-2-yl)-amino] propanoic acids and their derivatives,” *Molecules*, vol. 18, no. 12, pp. 15000–15018, 2013, doi: 10.3390/molecules181215000.
- [24] S. Bondock, T. Naser, and Y. A. Ammar, “Synthesis of some new 2-(3-pyridyl)-4,5-disubstituted thiazoles as potent antimicrobial agents,” *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 62, pp. 270–279, 2013, doi: 10.1016/j.ejmech.2012.12.050.
- [25] V. Rajeswar 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. December, pp. 293–298, 2000, doi: 10.1080/10426500008045254.
- [26] R. Willstätter and T. Wirth, “Über Thioformamid,” *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 42, no. 2, pp. 1908–1922, 1909, doi: 10.1002/cber.19090420267.
- [27] V. Dupplin and D. G. C. Goberdhan, “+ (2) + (2) 5,” vol. 2, no. 4, pp. 2–6, 1987.
- [28] C. B. Mishra, S. Kumari, and M. Tiwari, “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.
- [29] A. Leoni, A. Locatelli, R. Morigi, and M. Rambaldi, “Novel thiazole derivatives: A patent review (2008-2012. Part 2),” *Expert Opin. Ther. Pat.*, vol. 24, no. 7, pp. 759–777, 2014, doi: 10.1517/13543776.2014.910196.
- [30] G. Popp, “Thiazole aus Amidothiazolen,” *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 250, no. 3, pp. 273–280, 1889, doi: 10.1002/jlac.18892500303.
- [31] V. Traumann, “Ueber Amidothiazole und Isomere derselben,” *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 249, no. 1, pp. 31–53, 1888, doi: 10.1002/jlac.18882490105.
- [32] I. Iwataki, “Studies of Dithiobiurets. I. Some New Cyclization Reactions of 1,1-Dimethyl-2,4-dithiobiuret,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 45, no. 10, pp. 3218–3220, 1972, doi: 10.1246/bcsj.45.3218.
- [33] D. Castagnolo, M. Pagano, M. Bernardini, and M. Botta, “Domino alkylation-cyclization reaction of propargyl bromides with thioureas/thiopyrimidinones: A new facile synthesis of 2-aminothiazoles and 5H-thiazolo[3,2- $\alpha$ ]pyrimidin-5-ones,” *Synlett*, no. 13, pp. 2093–2096, 2009, doi: 10.1055/s-0029-1217700.
- [34] A. W. Erian, S. M. Sherif, and H. M. Gaber, “The chemistry of  $\alpha$ -haloketones and their utility in heterocyclic synthesis,” *Molecules*, vol. 8, no. 11, pp. 793–865, 2003, doi: 10.3390/81100793.

- [35] S. Pola, "Significance of Thiazole-based Heterocycles for Bioactive Systems," *Scope Sel. Heterocycles from Org. Pharm. Perspect.*, pp. 0–10, 2016, doi: 10.5772/62077.
- [36] L. M. T. Frija, A. J. L. Pombeiro, and M. N. Kopylovich, "Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 308, pp. 32–55, 2016, doi: 10.1016/j.ccr.2015.10.003.
- [37] J. J. Li, *Heterocyclic chemistry in drug discovery*. John Wiley & Sons, 2013.
- [38] M. Pz, B. A. H. Cook, S. I. R. Ian, and A. P. Mahadevan, "Cook, Heilbron, Macdonald, and Mahadeva.Pz : 226. Studies in the Axole Xeries. Part X I I .," no. 1064, pp. 1064–1068, 1947.
- [39] H. Cyclization *et al.*, "Catalyst-Free Synthesis of Polysubstituted," vol. 3, no. Figure 2.
- [40] "Synthesis of 2 , 4 , 5-Trisubstituted Thiazoles via Lawesson ' s Reagent Mediated Chemoselective Thionation-Cyclization of Functionalized Enamides," 2013.
- [41] R. R. Gupta, M. Kumar, and V. Gupta, *Heterocyclic Chemistry: Volume II: Five-Membered Heterocycles*. 2013.
- [42] G. Vernin, "General Synthetic Methods for Thiazole and Thiazolium Salts," vol. 34, 1979.
- [43] J. Klenc *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. November, pp. 1259–1265, 2009, doi: 10.1002/jhet.
- [44] P. C. Lv *et al.*, "Design, synthesis and biological evaluation of novel thiazole derivatives as potent FabH inhibitors," *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 19, no. 23, pp. 6750–6754, 2009, doi: 10.1016/j.bmcl.2009.09.111.
- [45] D. Thomae *et al.*, "One-pot synthesis of new 2,4,5-trisubstituted 1,3-thiazoles and 1,3-selenazoles," *Tetrahedron*, vol. 65, no. 15, pp. 2982–2988, 2009, doi: 10.1016/j.tet.2009.01.104.
- [46] S. Kamila, K. Mendoza, and E. R. Biehl, "Microwave-assisted Hantzsch thiazole synthesis of N-phenyl-4-(6- phenylimidazo[2,1-b]thiazol-5-yl)thiazol-2-amines from the reaction of 2-chloro-1-(6-phenylimidazo[2,1-b]thiazol-5-yl)ethanones and thioureas," *Tetrahedron Lett.*, vol. 53, no. 37, pp. 4921–4924, 2012, doi: 10.1016/j.tetlet.2012.06.116.
- [47] G. W. Kabalka and A. R. Mereddy, "Microwave promoted synthesis of functionalized 2-aminothiazoles," *Tetrahedron Lett.*, vol. 47, no. 29, pp. 5171–5172, 2006, doi: 10.1016/j.tetlet.2006.05.053.

- [48] D. Cáceres-Castillo, R. M. Carballo, J. A. Tzec-Interián, and G. J. Mena-Rejón, "Solvent-free synthesis of 2-amino-4-arylthiazoles under microwave irradiation," *Tetrahedron Lett.*, vol. 53, no. 30, pp. 3934–3936, 2012, doi: 10.1016/j.tetlet.2012.05.093.
- [49] S. Nayak and S. L. Gaonkar, "A Review on Recent Synthetic Strategies and Pharmacological Importance of 1,3-Thiazole Derivatives.," *Mini Rev. Med. Chem.*, vol. 19 3, pp. 215–238, 2019.
- [50] Y. Rachedi, F. Dumas, and A. Demenceau, "Synthesis and Biological Evaluation of New Substituted Hantzsch Thiazole Derivatives from Environmentally Benign One-Pot Synthesis Using Silica Supported Tungstosilicic Acid as Reusable Catalyst," doi: 10.3390/molecules22050757.
- [51] "The Reaction of Acetophenone with Thiourea and Oxidizing Agents," vol. 31, no. 2, p. 1946, 1946.
- [52] S. Bondock, W. Khalifa, and A. A. Fadda, "Synthesis and antimicrobial evaluation of some new thiazole, thiazolidinone and thiazoline derivatives starting from 1-chloro-3,4-dihydronaphthalene-2-carboxaldehyde," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 42, no. 7, pp. 948–954, 2007, doi: 10.1016/j.ejmech.2006.12.025.
- [53] S.-S. Shen *et al.*, "Intramolecular nucleophilic substitution at an sp<sup>2</sup> carbon: synthesis of substituted thiazoles and imidazole-2-thiones," *Tetrahedron Lett.*, vol. 50, no. 26, pp. 3161–3163, 2009.
- [54] P. Vicini and A. Geroniki, "K.. Anastasia, M. Incerti, Zani, F.," *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 14, pp. 3859–3864, 2006.
- [55] J. H. Hunter and H. G. Kolloff, "Sulfanilamide Compounds. VII. Thiazoline Derivatives1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 65, no. 2, pp. 156–159, 1943.
- [56] G. W. Raiziss and L. W. Clemence, "2-Sulfanilyl-aminothiazoline," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, no. 11, pp. 3124–3126, 1941.
- [57] S. Cacchi, *The Chemistry of Heterocycles By Theophil Eicher and Siegfried Hauptmann*, vol. 1, no. 14. 2003.
- [58] V. J. Ram, A. Sethi, M. Nath, and R. Pratap, *The Chemistry of Heterocycles: Nomenclature and Chemistry of Three to Five Membered Heterocycles*. Elsevier, 2019.
- [59] A. B. Patel and P. Kumari, "Recent Advances in the Biological Importance of Rhodanine Derivatives," *Scope Sel. Heterocycles from Org. Pharm. Perspect.*, no. Figure 2, 2016, doi: 10.5772/62835.

- [60] K. Toubal, A. Djafri, A. Chouaih, and A. Talbi, "Synthesis and structural determination of novel 5-arylidene-3-n(2-alkyloxyaryl)-2-thioxothiazolidin-4-ones," *Molecules*, vol. 17, no. 3, pp. 3501–3509, 2012, doi: 10.3390/molecules17033501.
- [61] 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, 1981, doi: 10.1021/cr00042a003.
- [62] F. C. Brown, "4-Thiazolidinones," *Chem. Rev.*, vol. 61, no. 5, pp. 463–521, 1961, doi: 10.1021/cr60213a002.
- [63] W. Dölling, K. Friedem, F. Heinemann, and H. Hartung, "pm, a = 104.22(2)," vol. 4, 1991.
- [64] E. Amidderivate, "einige Amidderivate von Thiocarbonglykolslnren ;," vol. 253, no. 1909, pp. 440–450, 1910.
- [65] 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, Dec. 2019, doi: 10.1080/21691401.2019.1573824.
- [66] 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.
- [67] R. B. Lesyk and B. S. Zimenkovsky, "4-Thiazolidones : Centenarian History , Current Status and Perspectives for Modern Organic and Medicinal Chemistry," pp. 1547–1577, 2004.
- [68] V. N. Yarovenko, A. S. Nikitina, I. V. Zavarzin, M. M. Krayushkin, and L. V. Kovalenko, "A convenient synthesis of N-substituted 2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-ones," *Synthesis (Stuttg.)*, no. 8, pp. 1246–1248, 2006, doi: 10.1055/s-2006-926409.
- [69] S. Burial, "JH3 , = A," vol. 45, no. 5, pp. 1030–1033.
- [70] B. Prabha, M. Senthilraja, and M. Vijayabaskaran, "Synthesis and invitro anti-cancer evaluation of some novel 2, 3 disubstituted thiazolidinones," *J. Pharm. Sci. Res.*, vol. 12, no. 3, pp. 387–401, 2020, [Online]. Available: <http://www.jpsr.pharmainfo.in/Documents/Volumes/vol12issue03/jpsr12032008.pdf%0Ahttp://ovidsp.ovid.com/ovidweb.cgi?T=JS&PAGE=reference&D=emexa&NEWS=N&AN=2005456037>.

- [71] A. S. Valarezo, X. Y. Sun, T. S. Ge, Y. J. Dai, and R. Z. Wang, "Experimental investigation on performance of a novel composite desiccant coated heat exchanger in summer and winter seasons," *Energy*, vol. 166, pp. 506–518, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.092>.
- [72] A. O. Bryhas, V. S. Matiychuk, T. Lis, V. Kinzhybalov, V. V. Smalius, and M. D. Obushak, "A four-step domino Knoevenagel-hetero-Diels-Alder reaction," *Tetrahedron Lett.*, vol. 54, no. 42, pp. 5667–5670, 2013, doi: 10.1016/j.tetlet.2013.07.161.
- [73] M. T. et Tadashi Gomi, "NII-Electronic Library Service," *Chem. Pharm. Bull.*, no. 43, p. 2091, 2002, [Online]. Available: <http://www.mendeley.com/research/geology-volcanic-history-eruptive-style-yakedake-volcano-group-central-japan/>.
- [74] L. D. S. Yadav, B. S. Yadav, and V. K. Rai, "Multicomponent reactions in chiral ionic liquids: A stereocontrolled route to mercaptopyranothiazoles," *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 45, no. 5, pp. 1315–1319, 2008, doi: 10.1002/jhet.5570450510.
- [75] V. Enchev, I. Petkov, and S. Chorbadjiev, "Tautomerism of rhodanine," *Struct. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 225–231, 1994.
- [76] R. Hilal, H. Ead, and A. Osman, "A molecular orbital treatment of the electronic structure and spectra of tautomeric rhodanines," *Appl. Spectrosc.*, vol. 32, no. 6, pp. 557–563, 1978.
- [77] J. Elguero, *Advances in Heterocyclic Chemistry: The Tautomerism of Heterocycles. Suppl. 1*. Academic Press, 1976.
- [78] J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky, and P. Linda, "The Tautomerism of Heterocycles. Advances in Heterocyclic Chemistry, Suppl. 1," by AR Katritzky AJ Boulton, *Acad. Press. New York*, pp. 87–102, 1976.
- [79] J. S. Kwiatkowski, T. J. Zielinski, and R. Rein, "Adv Quant Chem, 1986; 18: 85.(b) Gould IR, Green DVS, Young P, Hiller IH," *J Org Chem*, vol. 57, p. 4434, 1992.
- [80] D. Tahmassebi, "Theoretical studies of the tautomerism in oxazolidine and thiazolidine heterocyclic systems," *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 638, no. 1–3, pp. 11–20, 2003.
- [81] A. Güven and N. Kani\eskan, "A study on the pyrazoles: tautomerism, conformation, acidity, and basicity by means of AM1 semiempirical method in the gas and aqueous solution," *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 488, no. 1–3, pp. 125–134, 1999.
- [82] M. V Andreocci, C. Cauletti, and L. Sestili, "Electronic structure of some penta-atomic heterocyclic molecules studied by gas-phase HeI and HeII photoelectron spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 40, no. 11–12, pp. 1087–1093, 1984.

- [83] V. Enchev, S. Chorbadjiev, and B. Jordanov, "Comparative study of the structure of rhodanine, isorhodanine, thiazolidine-2, 4-dione, and thiorhodanine," *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 38, no. 9, pp. 1110–1120, 2002.
- [84] M. Spassova and V. Enchev, "Ab initio investigation of the structure and nonlinear optical properties of five-membered heterocycles containing sulfur," *Chem. Phys.*, vol. 298, no. 1–3, pp. 29–36, 2004.

***CHAPITRE II***  
***LES MÉTHODES DE LA***  
***MODÉLISATION MOLÉCULAIRE,***  
***APPLICATION EN PROPRIÉTÉS ONL***

## II.1-Introduction

L'optique moléculaire non linéaire est l'étude des phénomènes liés à la modification des propriétés optiques d'une molécule ou d'un système matériel par la présence d'un champ lumineux intense. Cependant, seule la lumière laser est suffisamment intense pour modifier les propriétés optiques d'un système matériel. Par conséquent, les effets d'optique non linéaire (ONL) tout optique n'ont pas été découverts avant la découverte des lasers. Le point de départ de l'optique non linéaire expérimentale est associé à la première mise en évidence de la génération de seconde harmonique (SHG) par Franken et al. (1961)[1] à partir d'un cristal de quartz bombardé par un faisceau laser au rubis, peu après l'invention du laser par Maiman en 1960 [2]. L'optique non linéaire est l'étude des interactions de la lumière avec la matière dans des conditions impliquant une modification significative de la réponse optique de la matière induite par la lumière elle-même. La propagation d'une onde à travers un matériau produit des changements dans la distribution spatiale et temporelle des charges électriques, car les électrons et les atomes interagissent avec les champs électromagnétiques de l'onde. Le principal effet des forces exercées par le champ sur les particules chargées est le déplacement des électrons de valence de leurs orbites normales. Cette perturbation crée des dipôles électriques dont la manifestation macroscopique est la polarisation. Ainsi, l'interaction d'un champ électromagnétique intense avec des matériaux produit des champs modifiés qui sont différents du champ d'entrée en phase, en fréquence ou en amplitude. Par exemple, le SHG se produit en raison de la partie de la réponse atomique qui s'échelonne quadratiquement avec l'intensité du champ optique appliqué. Par conséquent, l'intensité de la lumière générée à la fréquence de la seconde harmonique tend à augmenter comme le carré de l'intensité de la lumière laser appliquée[3].

## II.2-Les équations de Maxwell

Les équations de Maxwell sont des équations différentielles locales qui permettent l'expression des lois de base des champs électriques  $E$  et magnétiques  $B$  en tout point d'espace et à chaque instant  $t$ , elles décrivent le phénomène de propagation d'une onde des rayonnements électromagnétiques dans un milieu matériel optiquement non linéaire, L'interaction entre le champ électrique d'une onde lumineuse avec un matériau crée un déplacement non linéaire 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 ( $\rho$ ) et de courant électrique  $j$  sont nulles , Les équations de Maxwell peuvent être s'écrivent dans le système internationale des unités de manière suivantes[4][5]

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

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

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{II, 3})$$

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

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{II, 5})$$

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

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (\text{II, 6})$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (\text{II, 7})$$

Ou  $\mu_0$  est la perméabilité du vide et  $\vec{P}$  est la polarisation électrique

Le champ électrique  $E$  (Volt/m)

Le champ magnétique  $H$  (Ampère/m)

La densité du flux électrique  $D$  (Coulomb/m<sup>2</sup>)

La densité de flux magnétique  $B$  (Webber/m<sup>2</sup>)

Ces dernières équations peuvent être combinées pour produire l'expression de l'équation de propagation du champ électromagnétique, qui a la forme suivante [6]

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{C^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (\text{II, 8})$$

C'est l'équation de propagation du champ électrique. Le côté droit de cette équation est lié à la réponse du milieu au champ électrique, comme on peut le constater en l'observant. Nous revenons à l'équation de l'équation de Helmholtz, qui prédit la présence d'ondes électromagnétiques dans le vide, c'est-à-dire un milieu nul, en supposant que le second membre est nul.

### II.3-La polarisation microscopique et macroscopique

Les milieux diélectriques peuvent être considérés comme des noyaux d'atomes chargés positivement entourés par des nuages électroniques chargés négativement ; Les charges positives compensent exactement les charges négatives. Cela explique que La matière soit électriquement neutre. Lorsqu'un milieu diélectrique (supposé non magnétique (isolant)) est soumis à un champ électrique extérieur  $E$  [ $V.cm^{-1}$ ] d'une onde lumineuse. Le matériau diélectrique répond par un décalage de la distribution de densité des charges sous l'action de la force coulombienne. Les charges positives s'alignant vers le sens du champ électrique et les charges négatives s'alignant vers le sens opposé, cela conduit à une création d'un moment dipolaire en raison de leur poids plus important, ce phénomène est dite "La polarisation" noté  $P$ , et par définition représente le moment dipolaire par unité de volume. La polarisation induite est proportionnelle et dépend au l'amplitude du champ électrique appliqué, d'ailleurs la relation entre la polarisation induite et le champ optique appliqué peut être d'écrive comme suit :

$$p = \alpha E \quad (II, 9)$$

Avec  $\alpha$  représente la polarisabilité linéaire (c'est une grandeur microscopique) En général la relation le plus usuelle pour d'écrire l'expression de la polarisation macroscopique est :

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

Ou  $P^L$  est la polarisation linéaire Son unité dans le Système international est le  $C/m^2$   
 $\varepsilon_0$  Est La permittivité ou le coefficient diélectrique du vide,  $\chi^{(1)}$  Est la susceptibilité électrique linéaire du premier ordre, qui représente une caractéristique intrinsèque du matériau. C'est une grandeur macroscopique sans unité. Elle désigne la quantité tenseur des nombres complexes de rang deux pour le milieu anisotrope, qui est permet de décrire et d'expliqué les concepts et les effets optiques classiques, tels que la réfraction, réflexion, polarisation, diffraction, interférence, absorption, etc. Cette grandeur est responsable de l'absorption linéaire et est le seul terme non négligeable lorsque l'intensité de rayonnement électromagnétique est faible. Ce paramètre est associé à l'indice de réfraction linéaire des matériaux par la relation :

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

L'expression qui relie la susceptibilité linéaire et la permittivité électrique relative du milieu  $\varepsilon_r$  est :

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

Dans le cas de l'optique conventionnelle (c'est-à-dire linéaire), la polarisation induite est directement proportionnelle à l'intensité du champ électrique d'une onde lumineuse appliquée. Tandis que dans le cas où la lumière incidente est un rayonnement généré par un laser, créant un champ avec une intensité est beaucoup plus élevée que la lumière ordinaire dans plusieurs ordres de grandeur, le déplacement du nuage électronique est suffisamment important pour que les atomes adjacents influencent et la réponse n'est plus linéaire les termes non linéaires ne sont pas négligeables. La polarisation non linéaire notée  $P^{NL}$  est alors peut être décrite comme une série de Taylor dans l'intensité du champ électrique appliqué [7]

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

$\chi^{(2)}, \chi^{(3)}$  Sont respectivement les susceptibilités optiques non linéaires d'ordre deux et trois, sont des tenseur de rang trois et quatre respectivement, de plus ils sont des propriétés caractéristiques d'un milieu qui dépendent de la structure électronique et moléculaire du milieu.[8]

, D'une manière général les susceptibilités non linéaires optiques  $\chi^{(n)}$  d'ordre (n) et qui sont en réalité des tenseurs de rang  $(n + 1)$ .

La polarisation totale P peut s'écrire dans le cas général comme la somme de deux termes, la polarisation linéaire  $P^L$  et une polarisation non linéaire  $P^{NL}$  :

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

La polarisation induite peut être exprimée sous la forme d'une expansion de Taylor[9][10]

$$P = \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots \quad (\text{II, 15})$$

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

Où,

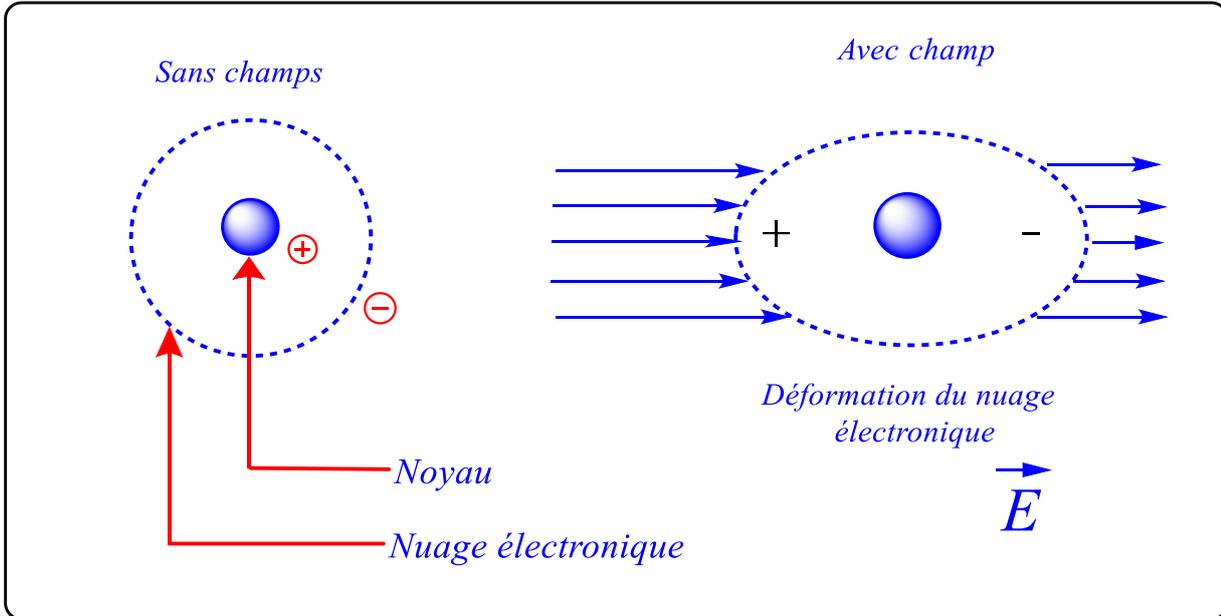
$\alpha_{ij}$  = polarisations linéaires

$\beta_{ijk}$  = Première hyperpolarisabilité (effets de second ordre)

$\gamma_{ijkl}$  = Deuxième hyperpolarisabilité (effets de troisième ordre)

$i, j, k, l$  Correspondent aux coordonnées moléculaires.

Dans cette expression, chaque terme correspond à la manifestation d'un certain effet physique dans l'environnement. Par exemple, la diffusion élastique ( $\omega = \omega + 0$ ) correspond à la contribution prépondérante du premier terme. De même, la génération des deuxième ( $2\omega = \omega + \omega$ ) et troisième ( $3\omega = \omega + \omega + \omega$ ) harmoniques optiques, sont décrites par le deuxième et troisième terme, respectivement.



**Figure II-1:** Principe de la polarisation électronique

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

$$P^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E \quad (\text{II, 17})$$

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} |E| E \quad (\text{II, 18})$$

$$P^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} |E|^2 E \quad (\text{II, 19})$$

Les polarisations non linéaires de différents ordres  $P^{(2)}(t), P^{(3)}(t)$  comme terme source peuvent stimuler différents processus physiques non linéaires. 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  $\mu_0$  est le moment dipolaire permanent de la molécule en l'absence de  $E$ . Les coefficients,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont respectivement la polarisabilité linéaire, la polarisabilité non linéaire de deuxième ordre et la polarisabilité non linéaire de troisième ordre. Parfois,  $\beta$  et  $\gamma$  sont également appelés première et deuxième hyperpolarisabilité. En fait,  $\alpha$  est un tenseur de second rang,  $\beta$  est un tenseur de troisième rang.

Les première, deuxième et troisième dérivations du moment dipolaire produit sur le champ induit  $E$  définissent les tenseurs  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  [11][12]

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

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

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

D'ailleurs, le tenseur  $\alpha$  présente 9 termes et s'écrit

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

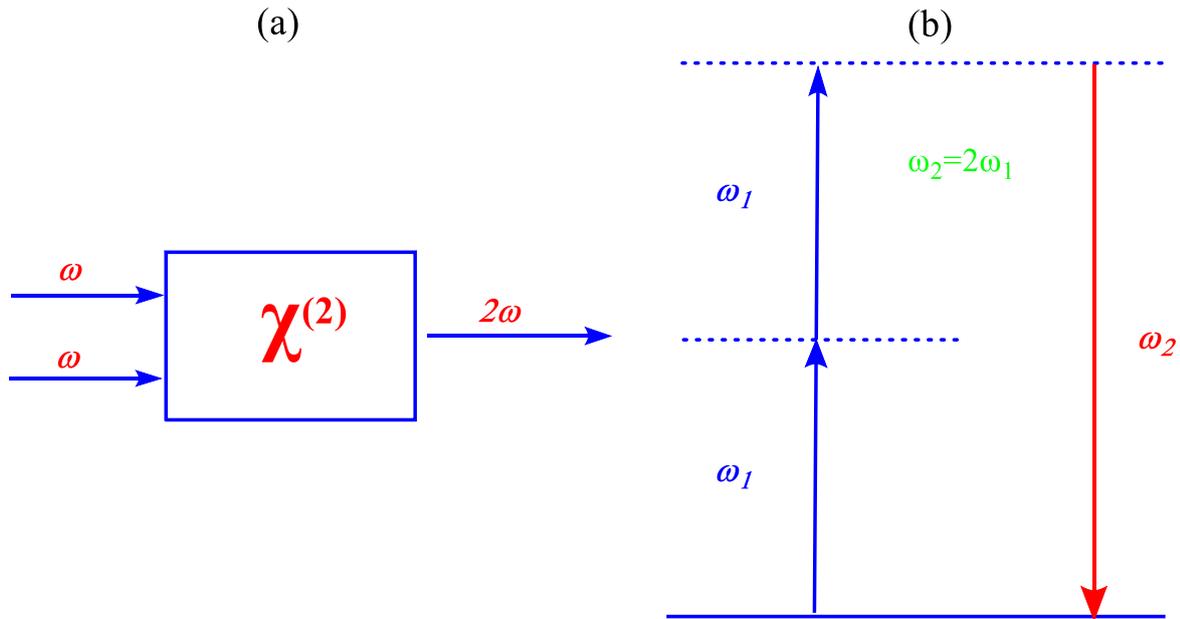
D'autre part le tenseur  $\beta$  présente 27 termes et s'écrit

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

#### II.4-Génération de seconde harmonique (SHG)

Au cours des dernières décennies, divers types de processus d'ONL du second ordre, dont la SHG, la SFG ou la génération de fréquences différentielles, l'effet électro-optique linéaire ou l'effet Pockels et la rectification optique, ont été observés dans des nanostructures plasmoniques, soulignant leur grand potentiel pour concevoir des nanosources de lumière non linéaires avancées et pour manipuler la lumière à petite échelle.

L'un des phénomènes d'ONL les plus étudiés est le SHG, qui correspond aux propriétés d'ONL du second ordre. Le SHG est un processus optique non linéaire du second ordre, par lequel deux photons à la fréquence fondamentale  $\omega_1$  (correspondant à la fréquence de la lumière incidente) sont convertis en un photon à la fréquence de la seconde harmonique ( $\omega_2 = 2\omega_1$ ) (voir la figure II-2).



**Figure II.2:** (a) Géométrie de la génération de second harmonique. (b) Diagramme de niveau d'énergie décrivant la génération de second harmonique

Selon une description électromagnétique classique, la source de la lumière *SHG* est la polarisation non linéaire  $P^{(2)}(\omega_2)$  oscillant à la fréquence de la seconde harmonique [3]. 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,

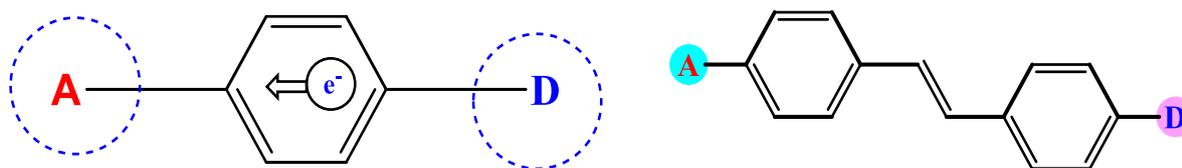
$$-P^{(2)}(\omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} [-E\omega_1]^2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(\omega_1) \quad (\text{II, 27})$$

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 non linéaire  $\chi^{(2)}$  doit disparaître dans les milieux centrosymétriques, les matériaux non centrosymétriques possèdent un  $\chi^{(2)}$  non nul, ce qui entraîne l'émission de signaux *SHG*.

### II.5-L'ingénierie moléculaire : Dipôles et octupôles

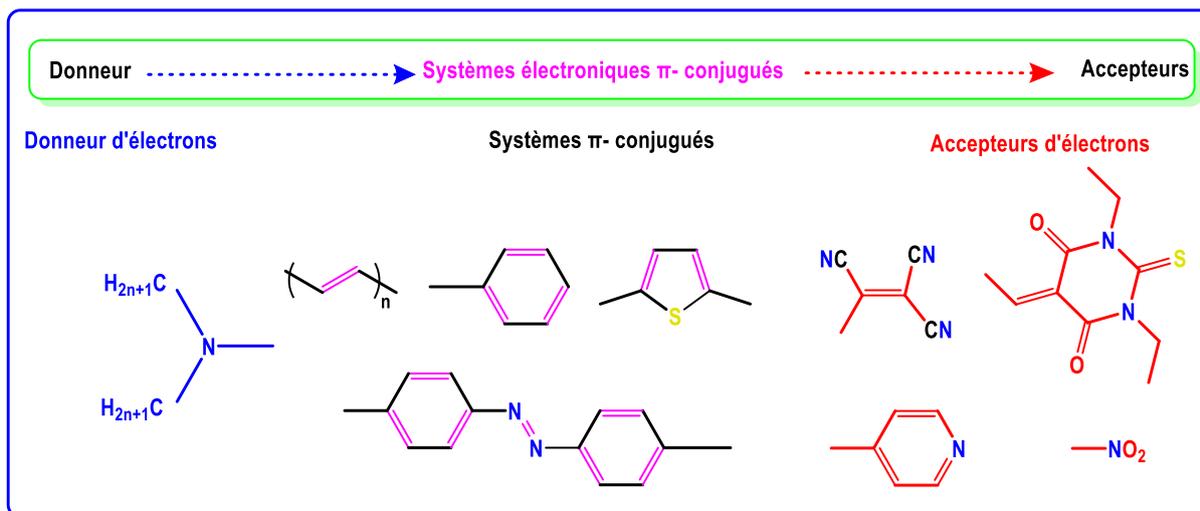
Les propriétés d'ONL des matériaux moléculaires sont principalement régies par les caractéristiques d'ONL des unités moléculaires individuelles. Les chromophores contenant des fragments donneurs d'électrons (D) et accepteurs d'électrons (A) liés par un squelette  $\pi$  – conjugués (figure II-3) présentent des réponses ONL élevées, selon le schéma classique d'ingénierie moléculaire limité aux composés dipolaires avec des transitions de transfert de charge intramoléculaire (*ICT*) unidimensionnelles de faible énergie.

Les non-linéarités des molécules et des matériaux dépendent de leur symétrie. Si les molécules ou les matériaux sont centrosymétriques, alors leur réponse ONL quadratique s'annule comme c'est le cas pour toute propriété physique quadratique.



**Figure II-3 :** Exemples de structure électronique de molécules non linéaires, dipolaires, de type push-pull (A = groupe accepteur, D = groupe donneur.)

Les non-linéarités peuvent être améliorées soit par l'augmentation de la longueur de conjugaison entre le groupe donneur et le groupe accepteur (amélioration de la délocalisation), soit par l'augmentation de la force des groupes donneurs ou accepteurs (amélioration de la symétrie électronique). La position et le nombre de groupes accepteurs et donneurs dans la molécule jouent également un rôle important[13].



**Figure II-4:** Exemples de groupes donneurs et accepteurs associés à un système conjugué.

La combinaison des groupements donneurs d'électrons forts et d'accepteurs forts donne une valeur d'hyperpolarisabilité  $\beta$  élevée. Cependant, lorsque les groupes donneurs et accepteurs sont très forts, l'état fondamental a tendance à devenir un état à charge séparée, affichant une mauvaise polarisabilité et donc diminuant la valeur ONL. De plus, la différence des moments dipolaires entre cet état fondamental et l'état excité par transfert de charge peut devenir faible, ce qui entraîne de mauvaises valeurs de  $\beta$ .

## II.6-Diffusion Hyper-Rayleigh

La diffusion Hyper-Rayleigh est l'équivalent non linéaire de la diffusion Rayleigh où les termes non linéaires de la fonction de réponse moléculaire sont introduits

$$I_i^{(2\omega)} = C\omega^4 \sum_j \beta_{ijj}^2(-2\omega; \omega, \omega) \left(I_j^{(\omega)}\right)^2 = \frac{C'}{\lambda^4} \sum_j \beta_{ijj}^2(-2\omega; \omega, \omega) \left(I_{j,0}^{(\omega)}\right)^2 \quad (\text{II, 28})$$

$$I_i^{(3\omega)} = C\omega^4 \sum_j \gamma_{ijj}^2(-3\omega; \omega, \omega) \left(I_j^{(\omega)}\right)^3 = \frac{C'}{\lambda^4} \sum_j \gamma_{ijj}^2(-3\omega; \omega, \omega) \left(I_{j,0}^{(\omega)}\right)^3 \quad (\text{II, 29})$$

Une expérience de diffusion Hyper-Rayleigh est réalisée en mesurant l'intensité de la lumière doublée en fréquence diffusée de manière incohérente par un faisceau laser intense à partir d'une solution isotrope [14][15]. L'intensité diffusée d'une seule molécule à la longueur d'onde harmonique peut être calculée en effectuant une moyenne d'orientation sur  $\beta_{HRS}$

$$I_{2\omega} = \frac{32\pi^2}{\epsilon_0^3 \lambda^4 r^2} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I_{\omega}^2 \quad (\text{II, 30})$$

où les parenthèses indiquent la moyenne d'orientation,  $\lambda$  est la longueur d'onde fondamentale et  $r$  est la distance à la molécule diffusante. Nous avons utilisé les unités MKS, donc  $C$  la vitesse de la lumière dans le vide ( $C = 2.998 \times 10^8 m/S$ ) et  $\epsilon_0$  est la permittivité de l'espace libre ( $\epsilon_0 = 2.85 \times 10^{-12} F/m$ ), En supposant que les molécules du volume de diffusion sont indépendantes, l'intensité totale est proportionnelle à la somme des intensités diffusées par les différentes molécules :

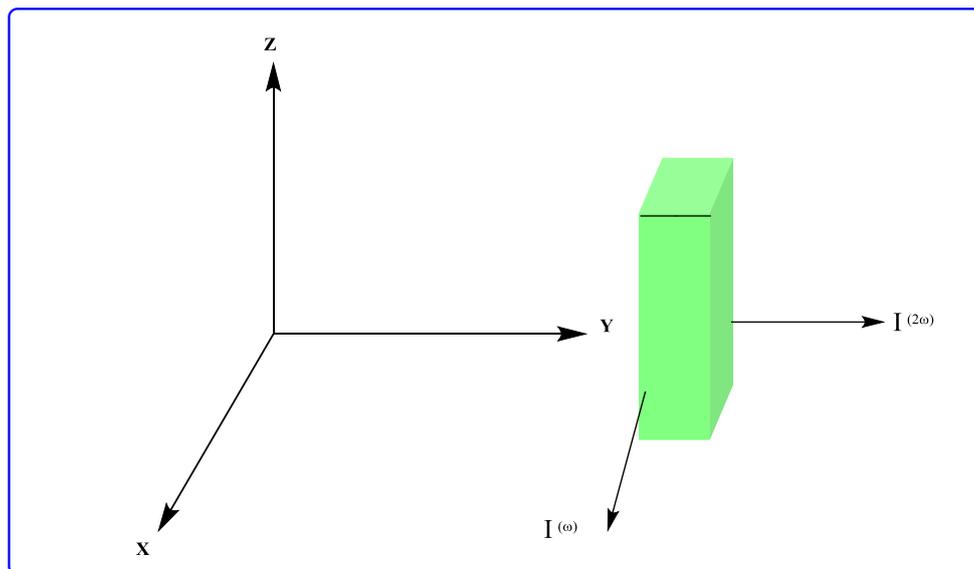
$$I_{2\omega} = \frac{32\pi^2}{\epsilon_0^3 \lambda^4 r^2} N (f_\omega)^4 (f_{2\omega})^2 \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I_\omega^2 \quad (\text{II, 31})$$

où  $N$  est la concentration de chromophores, et  $f_\omega$ ,  $f_{2\omega}$  sont les facteurs de champ locaux qui prennent en compte les effets diélectriques de l'environnement autour des molécules. L'évidence expérimentale montre que, jusqu'à présent, les molécules individuelles en solution sont bien traitées comme des diffuseurs non corrélés.

La géométrie de diffusion et l'état de polarisation des faisceaux lumineux fondamental et harmonique déterminent la relation entre  $\beta_{HRS}$  et les composantes du tenseur moléculaire  $\beta_{ijk}$ . Dans les expériences classiques de diffusion Hyper-Rayleigh, la géométrie à angle de  $90^\circ$  est principalement utilisée. Le montage est construit de telle sorte que le faisceau lumineux fondamental se propage dans la direction  $\hat{X}$  et est polarisé dans la direction  $\hat{Z}$ , et que la lumière diffusée est collectée dans la direction  $\hat{Y}$  (voir Figure. II-5), la relation entre les composantes tensorielles moyennées en fonction de l'orientation et les composantes tensorielles moléculaires peut être exprimée comme suit :

$$\langle \beta_{zzz}^2 \rangle = \frac{1}{7} \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{6}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{iij}^2 - \frac{6}{35} \sum_{i,j,k,cyclic} \beta_{iij} \beta_{jkk} + \frac{12}{35} \beta_{ijk}^2 \quad (\text{II, 32})$$

$$\langle \beta_{xzz}^2 \rangle = \frac{1}{35} \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{11}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{iij}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i,j,k,cyclic} \beta_{iij} \beta_{jkk} + \frac{8}{35} \beta_{ijk}^2 \quad (\text{II, 33})$$



**Figure II-5:** représentation de la géométrie classique de la diffusion Hyper-Rayleigh à 90°.

Le premier indice (X ou Z) fait référence à l'état de polarisation de la lumière doublée en fréquence comme les deux polarisations sont détectées avec la même sensibilité et que le faisceau lumineux fondamental est polarisé verticalement, la moyenne d'orientation sur B est la somme des deux contributions :

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle \quad (\text{II, 34})$$

L'hyperpolarisabilité moyenne orientée au carré  $\beta_{HRS}$  est liée aux composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaire selon les équations (II, 32) et (II, 33). lorsque le chemin conjugué de la molécule est unidimensionnel, ces équations se réduisent à :

$$\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = \frac{1}{7} \beta_{zzz}^2 + \frac{6}{35} \beta_{zzz} \beta_{zyy} + \frac{9}{35} \beta_{zyy}^2 \approx \frac{1}{7} \beta_{zzz}^2 \quad (\text{II, 35})$$

et

$$\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle = \frac{1}{35} \beta_{zzz}^2 - \frac{2}{105} \beta_{zzz} \beta_{zyy} + \frac{11}{105} \beta_{zyy}^2 \approx \frac{1}{35} \beta_{zzz}^2 \quad (\text{II, 36})$$

Par conséquent, pour une molécule de symétrie  $C_{1v}$ , la racine carrée de l'hyperpolarisabilité moyenne en fonction de l'orientation se réduit à :

$$\sqrt{\langle \beta_{HRS}^2 \rangle} = \sqrt{\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle} \approx \sqrt{\left(\frac{1}{7} + \frac{1}{35}\right) \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{6}{35}} \langle \beta_{ZZZ} \rangle \quad (\text{II, 37})$$

D'autre part, pour une molécule octupolaire (avec une symétrie  $D_{3h}$ ), seules 4 composantes tensorielles égales ne sont pas nulles :  $\beta_{zzz} = -\beta_{zzx} = -\beta_{xzx} = -\beta_{xxz}$  et les équations

(II, 35) et (II, 36) se réduisent à :

$$\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = \frac{1}{7} \beta_{ZZZ}^2 - \frac{6}{35} \beta_{ZZZ} (-\beta_{ZXX}) + \frac{9}{35} \beta_{ZXX}^2 \approx \frac{8}{35} \beta_{ZZZ}^2 \quad (\text{II, 38})$$

et

$$\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle = \frac{1}{35} \beta_{ZZZ}^2 - \frac{2}{105} \beta_{ZZZ} (-\beta_{ZXX}) + \frac{11}{105} \beta_{ZXX}^2 \approx \frac{16}{105} \beta_{ZZZ}^2 \quad (\text{II, 39})$$

Donc pour une molécule octupolaire (avec une symétrie D3h) :

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \frac{8}{21} \beta_{ZZZ}^2 \quad (\text{II, 40})$$

Ces deux cas illustrent comment l'hyperpolarisabilité moyenne en fonction de l'orientation dépend de la symétrie de la molécule étudiée et que différentes relations avec les éléments tenseurs moléculaires doivent être utilisées.

## II.7-Les méthode de chimie quantique

### II.7.1-L'équation de Schrödinger

À la fin du XVII<sup>ème</sup> siècle, Isaac Newton a découvert la mécanique classique qui clarifier les lois de la dynamique classique des objets macroscopiques. Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, les physiciens ont découvert que ces lois ne soient pas valables pour expliquer le comportement des particules à l'échelle microscopique, comme les électrons et les noyaux des atomes et des molécules. Afin de décrire le comportement de ces particules, une naissance d'un ensemble des lois nouvelles appelées la mécanique quantique.

La chimie quantique applique la mécanique quantique aux problèmes de la chimie. L'influence de la chimie quantique est évidente dans toutes les branches de la chimie. Les chercheurs physicienne et les chimistes utilisent la mécanique quantique pour calculer les propriétés thermodynamiques des gaz ; pour interpréter les spectres moléculaires, permettant ainsi la détermination expérimentale des propriétés moléculaires (par exemple, la longueur des liaisons, les angles de liaison, les moments dipolaires) ; pour calculer les propriétés des états de transition dans les réactions chimiques, permettant ainsi l'estimation des constantes de vitesse ; pour comprendre les forces intermoléculaires ; et pour traiter les liaisons dans les solides.

Les méthodes de la mécanique quantique sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger, elle a été établie en 1926 par le physicien autrichien *Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger* [16][17][18][19][20][21], Cette équation est similaire au principe de base de la

dynamique en mécanique classique. Elle décrit l'évolution du système moléculaire réel ou hypothétique de  $N$  Particules au cours du temps  $t$  en termes de fonction d'onde.

La fonction d'onde  $\psi$  ne présente aucune 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 (et du temps), ces particules ou édifice moléculaire sont définies par leurs vecteurs de position dans l'espace par  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$

$$|\psi|^2 = \psi * \psi \quad (\text{II, 41})$$

$$dP(r) = |\psi(r)|^2 dr \quad (\text{II, 42})$$

$$\int |\psi|^2 dr = \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (\text{II, 43})$$

D'une manière générale l'équation de Schrödinger dépend du temps s'écrit sous la forme d'une équation différentielle de second ordre reliée avec sa solution générale comme suite :

$$\left\{ - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + V \right\} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (\text{II, 44})$$

$$= i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)}{\partial t}$$

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

L'opérateur laplacien  $\nabla_i^2$  représente le mouvement du  $i^{ime}$  particules en trois dimensions dans l'espace est défini comme suit :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{II, 45})$$

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

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II, 46})$$

Avec :

$$H = T + V \quad (\text{II, 47})$$

Ou:

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

$\psi$  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

$$\psi = \psi(r_1, \omega_1, r_2, \omega_2 \dots r_N, \omega_N) \quad (\text{II, 48})$$

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

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

$$T = \sum_{i=1}^N T_i = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \quad (\text{II, 49})$$

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

$$V = \sum_i^N \sum_j^N \left( \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) \quad (\text{II, 50})$$

$E$  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  $2\pi$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js} \quad (\text{II, 51})$$

$q_i, q_j$ : Définie les charges des particules  $i, j$  respectivement

$r_{ij}$  =Est vecteur de position définir la distance séparant des particules  $i$  et  $j$

$$\text{Avec } r_{ij} = |r_i - r_j| = \left[ (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II, 52})$$

Selon la description de Wolfgang Pauli en 1925 qui 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  $\alpha$  et  $\beta$  (par convention  $\alpha$  et  $\beta$  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 [22]

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (\text{II, 53})$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (\text{II, 54})$$

### a) L'approximation Born-Oppenheimer

La première approximation de base de la chimie quantique est l'approximation de Born-Oppenheimer. [23]. Elle a également été proposée en 1927 pour but de simplifier et améliorer la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans sa part elle représente la base de plusieurs calculs en mécanique quantique et appliquée régulièrement en raison de sa simplicité et de sa haute précision retenue, cette approximation s'avère que dans des conditions physiques typiques la masse des électrons est beaucoup plus légers par rapport à la masse des noyaux, ça signifie que les noyaux des systèmes moléculaires se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons ; les premiers supposent et occuper des positions fixes dans l'espace alors que les derniers sont ainsi considérés comme se déplacent dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles (rappelons que les protons et les neutrons sont environ 1800 fois plus massifs que les électrons). Cette approximation est basée sur la séparation du mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approximation suppose que les noyaux ne sont pas affectés par les électrons. Cette hypothèse s'effondre dans le cas d'états rotationnels et vibrationnels fortement excités [24]. Dans le cadre de l'approximation de Born et Oppenheimer, la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps, pour un système moléculaire de  $M$  noyaux et  $N$  électrons. La fonction d'onde total  $\psi_{tot}$  d'un système quantique est décrit sous la forme d'une combinaison de deux fonctions, la première : une fonction d'onde électronique  $\psi_R^{ele}$  qui dépend paramétriquement de la position des noyaux et explicitement du mouvement d'électrons et l'autre, une fonction d'onde nucléaire  $\psi^{nuc}$  qui dépend uniquement de mouvement des noyaux.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \psi_R^{ele}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi^{nuc}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \quad (\text{II, 55})$$

$$H_{tot}(R, r)\psi_{tot}(R, r) = E_{tot}\psi_{tot}(R, r) \quad (\text{II, 56})$$

Où  $r = r_i = (x_i, y_i, z_i)$  et  $R = R_i = (X_i, Y_i, Z_i)$  sont des variables collectives représentent les coordonnées électroniques et nucléaires respectivement,  $E_{tot}$  Est l'énergie totale du système moléculaire, qui détermine les structures d'équilibre et d'état de transition d'une molécule, ainsi que les coordonnées normales et les fréquences vibratoires,  $\psi_{tot}$  Est la fonction d'onde total des  $3n$  coordonnées électroniques  $r$  et des  $3N$  coordonnées des noyaux  $R$  ( $\psi_{tot} = \psi(r, R)$ ) : est une fonction de  $3(N + M)$  variables, qui permet de déterminer la densité électronique et

diverses propriétés telles que le moment dipolaire et le potentiel électrostatique. L'Hamiltonien total du système moléculaire  $H_{tot}$  s'écrit sous forme de somme des opérateurs de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle (électrostatique) des noyaux et des électrons en fonction de ces coordonnées dans l'espace comme suite :

$$H_{tot}(R, r) = T_n(R) + T_e(r) + V_{ne}(R, r) + V_{ee}(r) + V_{nn}(R) \quad (\text{II, 57})$$

Pour un système moléculaire constitué de  $N$  électrons et  $M$  noyaux atomique, L'hamiltonien moléculaire non-relativiste indépendante du temps s'exprimer en Cinque termes [25]

$$H_{tot} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^N \left( \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 \right)}_{T_n} + \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \right)}_{T_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \left( \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} \right)}_{V_{ne}} \quad (\text{II, 58})$$

$$+ \underbrace{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left( \frac{e^2}{r_{ij}} \right)}_{V_{ee}} + \underbrace{\sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \left( \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \right)}_{V_{nn}}$$

Avec :

$r_{iA}$  : La distance entre l'électron  $i$  et le noyau  $A$ .

$r_{ij}$  : La distance entre les électrons  $i$  et  $j$

$R_{AB}$  : La distance entre les noyaux  $A$  et  $B$

$m_A, m_B$  : Les masses des noyaux  $A$

$Z_A, Z_B$  : Numéro atomique des atomes  $A$  et  $B$  respectivement

$e$  Est la charge élémentaire de l'électron

Avec  $e = 1,602\ 176\ 634 \times 10^{-19}$  C.

La forme typique de l'opérateur hamiltonien prend en compte Cinque contributions à l'énergie totale d'un système moléculaire, Le premier terme de cette hamiltonien  $T_n(R)$  représente l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux, le second terme  $T_e(r)$  désigne l'énergie cinétique des électrons, le troisième terme  $V_{ne}(R, r)$  représente l'énergie d'attraction coulombienne des électrons vers les noyaux, et enfin les quatrième et cinquième contributions,  $V_{ee}(r)$  et  $V_{nn}(R)$ , décrivent respectivement les énergies de répulsion coulombienne entre les électrons et les énergies de répulsion coulombienne entre les noyaux.

Cette approximation suppose que les noyaux ne sont pas affectés par les électrons et, elle sert à négliger le premier terme de ce hamiltonien  $T_n(R)$  dont il représente l'énergie cinétique des noyaux et à être considéré que le terme d'énergie de répulsion coulombienne noyau-noyau  $V_{nn}(R)$  devient une constante pour une géométrie donnée. la forme classique de L'hamiltonien peut prend la forme suivante dans le cadre dans Cette approche :

$$H_{tot} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II, 59})$$

$$H_{tot} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \right)}_{T_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \left( \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} \right)}_{V_{ne}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \left( \frac{e^2}{r_{ij}} \right)}_{V_{ee}} + Cst \quad (\text{II, 60})$$

$$H_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II, 61})$$

Pour les systèmes de plus de deux particules en interaction, l'équation de Schrödinger ne peut être résolue exactement. Par conséquent, tous les calculs *ab initio* pour les systèmes à plusieurs corps (molécules) impliquent un certain niveau d'approximation. Les différentes méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger comprennent les méthodes *d'orbitales moléculaires (OM)* semi-empiriques, les méthodes *ab initio* et les méthodes de *théorie fonctionnelle de la densité (DFT)*

## II.8-L'approximation de Hartree-Fock

L'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue analytiquement pour un système quantique compliqué à plusieurs particules, à cause de la difficulté de déterminer simultanément l'énergie de chaque électron en présence de tous les autres électrons, car ces problèmes impliquent un certain nombre d'électrons autour d'un certain nombre de noyaux atomiques. L'approximation de *Hartree-Fock (HF)* appelée également approximation du champ auto-cohérent (en Anglais *SCF : Self Consistent Field*) est l'un des méthodes les plus importantes en mécanique quantique pour améliorer et donner des résolutions approchées de ce problème. Elle a été développée par Hartree[26] et Fock [27], représente la base fondamentale de la théorie des orbitales moléculaires (*OM*) qui postule que le mouvement de chaque électron qui se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux (supposées immobiles) et la densité électronique moyenne des autres électrons, ce mouvement peut être décrit approximativement par une seule fonction particulière (orbitale) qui ne dépend pas explicitement des mouvements instantanés des autres électrons, cela explique que les électrons « orbitent » autour du noyau indépendamment les uns par rapport des autres et n'interagissent pas entre eux (c'est-à-dire dans ce cas, le terme de l'énergie d'interaction entre les électrons a été négligé pour les électrons de spin opposées et pris en considération les électrons de spin parallèles), Cette approche est appliqué le principe variationnel pour approximer de manière la fonction d'onde et l'énergie du niveau fondamental stationnaire du système considéré, Cette approximation postule que la

fonction d'onde complète d'un système poly-électronique  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  peut exprimer sous la forme d'un produit antisymétrique de  $N$  fonctions d'ondes mono-électroniques  $\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N)$  décrivant les états stationnaires des électrons et elles sont appelées également « orbitales » qui représentent la distribution d'un seul électron dans l'espace et peut être approximée par un seul déterminant de Slater dans le cas où les particules sont des fermions (particule à spin demi entier) ou par un seul permanent dans le cas des bosons (particule à spin entier), Avec  $|\psi_i(r)|^2 dr$  égal à la probabilité de trouver un tel électron dans l'élément de volume ( $dr$ ). Les fonctions d'onde mono-électronique sont choisies pour être orthonormées. Deux électrons sont définis par une orbitale spatiale, qui est divisée en spin-orbitales.

Le principe d'antisymétrie fournit un moyen d'incorporer le spin électronique dans la fonction d'onde, de plus Une fonction d'onde poly-électronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons quelconques, deux types de fonctions de spin telles que  $\alpha(\omega)$  et  $\beta(\omega)$  sont introduites.  $\omega$  Est un paramètre défini les coordonnées de spin. Les deux fonctions de spin sont normalisées et elles ne peuvent pas avoir le même ensemble de nombres quantiques (principe d'exclusion de Pauli) qui possèdent les caractéristiques suivantes

$$\int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = 1 \quad (\text{II, 62})$$

En utilisant les symboles bra et ket pour réécrire l'équation :

$$\langle \alpha^*(\omega) | \alpha(\omega) \rangle = \langle \beta^*(\omega) | \beta(\omega) \rangle = 1 \quad (\text{II, 63})$$

Les deux fonctions de spin satisfont l'orthogonalité.

$$\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = 0 \quad (\text{II, 64})$$

Le spin-orbitale  $\chi$  est définée par le produit entre fonction d'onde d'espace  $\psi(r)$  et la fonction de spin  $\alpha(\omega)$  ou  $\beta(\omega)$ , Lorsqu'un électron a un spin  $\alpha$ , il s'exprime comme suit

$$\chi(x) = \psi(r)\alpha(\omega) \quad (\text{II, 65})$$

D'autre part, l'état fondamental du système présente les deux spin-orbitales, où le cas de l'électron a un spin  $\beta$ , le spin-orbitale  $\chi$  est exprimé comme suit :

$$\chi(x) = \psi(r)\beta(\omega) \quad (\text{II, 66})$$

On note que l'on suppose que les spins  $\alpha$  et  $\beta$  sont autorisés dans une même orbitale spatiale. Les différentes orbitales spatiales sont également orthonormées, où  $\delta_{ij}$  est appelé le delta de Kronecker, qui est égal à un si  $i = j$  et à zéro si  $i \neq j$ . La fonction d'onde correspondant à

l'énergie la plus basse représente l'énergie de l'état fondamental du système, tandis que d'autres représentent les états excités.

$$\int \psi_i^*(r)\psi_j(r)dr = \delta_{ij} \quad (\text{II, 67})$$

Avec

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } (i = j) \\ 0 & \text{si } (i \neq j) \end{cases} \quad (\text{II, 68})$$

Par conséquent, les différentes orbitales-spin sont orthonormées

$$\int \chi_i^*(r)\chi_j(r)dr = \delta_{ij} \quad (\text{II, 69})$$

La fonction d'onde totale  $\phi$  qui décrit tous les électrons d'un système quantique polyélectronique s'écrit comme une combinaison des fonctions d'ondes monoélectroniques est connue sous le nom de produit de Hartree

$$\phi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \chi_1(x_1) \cdot \chi_2(x_2) \cdots \chi_n(x_n) \quad (\text{II, 70})$$

Dans le cas d'où il y a aucune interaction entre les électrons,  $\phi^{HP}$  est la fonction propre de l'équation de Schrödinger. Alors que, s'il en prit en considération l'existence d'une interaction électron-électron, le produit de Hartree est différent de la fonction d'onde totale exacte. L'électron appartient au fermion : c'est-à-dire une particule quantique avec un nombre quantique demi-entier pour le moment angulaire de spin. Le fermion doit satisfaire au principe inverse selon lequel la fonction d'onde totale change le signe lorsque les deux fermions identiques sont échangés

$$\phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = -\phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_n) \quad (\text{II, 71})$$

Afin de satisfaire le principe d'exclusion de Pauli[28], en utilisant le déterminant de Slater[29] qui construit à partir de  $N$  spin-orbitales. Pour le cas général de  $N$  électrons et  $N$  spin-orbitales, La fonction d'onde totale correspond est exprimée comme suit

$$\phi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_n(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_n) & \chi_2(x_n) & \cdots & \chi_n(x_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II, 72})$$

Où les variables  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$  représentent les coordonnées d'espace et de spin, d'autre part le terme  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  Est représenté le facteur de normalisation résultant de développement du déterminant, le déterminant de Slater peut s'exprimer sous une forme développée, tel que

$$\Phi^S(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{p_q} P_q \{ \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \dots \chi_n(x_n) \} \quad (\text{II, 73})$$

où  $P_q$  est représenté l'opérateur de permutation,  $p_q$  est désigné le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

### II.8.1-Les équations de Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock (HF) [30][31] c'est une procédure itérative représentée la méthode la plus courante et la mise en œuvre dans presque tous les programmes de chimie computationnelle, a été développée pour la première fois par *Douglas Hartree*. Elle a joué un rôle important dans l'élucidation de la chimie moderne et considérée comme le point de départ et la base de nombreux calculs en mécanique quantique, elle utilise les spin-orbitales au lieu des orbitales spatiales de la théorie *SCF*[32], bien que les interactions électron-électron précises ne soient pas reproduites en raison d'une approximation moyenne, elles fournissent des résultats qualitativement corrects. Les présentes méthodes de calcul précises ont été théoriquement construites sur la base de la révision de la méthode Hartree-Fock. L'équation de Schrödinger polyélectronique est transformée mathématiquement en équations de Hartree-Fock à un électron en minimisant l'énergie totale de l'équation de Schrödinger. Ces équations sont des équations intégral-différentielle non linéaires et doivent être résolues itérativement

par la méthode *SCF*, et on rappelle que pour cette méthode, l'énergie va être calculée pour une fonction d'onde d'essai est toujours supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. Le principe variationnel stipule que la meilleure fonction d'onde de cette fonction est celle qui donne l'énergie la plus faible possible.

$$E = \int \phi_{HP} \hat{H} \phi_{HP} dr \quad (\text{II, 74})$$

Dans le cas des systèmes à couches fermées, les équations de Hartree-Fock ont été simplifiées en ne prenant en compte que les orbitales spatiales.

$$f_i \chi_i(x_i) = \varepsilon_i \chi_i(x_i) \quad (\text{II, 75})$$

Où  $f_i$  appelé l'opérateur ou l'hamiltonien de Fock, c'est un opérateur effectif associé à la variation de l'énergie et représente l'influence moyenne du champ électrostatique généré par l'ensemble du cortège électronique sur l'électron considéré et utilisé pour trouver les orbitales moléculaires optimales,  $\varepsilon_i$  est une valeur propre qui représente l'énergie de l'orbitale atomique (*OA*) ou moléculaire (*OM*) sont données comme solution respectivement. L'opérateur de Fock,

qui est un opérateur monoélectronique pour une spin-orbitale, et définit en unité atomique comme suit.

$$\hat{f}_i = \hat{h}_i + \sum_j^N [\hat{J}_i(i) - \hat{K}_j(i)] \quad (\text{II, 76})$$

Donc L'hamiltonien 'électronique du système peut alors s'exprime en deux termes, l'un est le terme monoélectronique et appelé l'hamiltonien du cœur et l'autre est le terme biélectronique

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=2}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II, 77})$$

Où  $h_i$  représente l'hamiltonien de cœur relatif monoélectronique qui désigne l'énergie cinétique et l'énergie d'attraction Coulombienne moyenne entre le noyau atomique et les électrons pour le  $i^{\text{ème}}$  électron du système,  $J_j$  et  $K_j$  sont l'opérateur coulombien et l'opérateur d'échange entre les  $i^{\text{ème}}$  et  $j^{\text{ème}}$  électrons respectivement, qui caractérisent les répulsions entre électrons. Les intégrales d'échange définissant les effets de l'échange entre deux électrons et résultent de la nature antisymétrique de la fonction d'onde polyélectronique. On note que les termes  $h_i$ ,  $J_j$  et  $K_j$  sont reliés par la relation :

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (\text{II, 78})$$

Donc l'opérateur de Fock peut être exprimé pour chaque électron  $i$  comme suite :

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_i^{HF} \quad (\text{II, 79})$$

Où  $V_i^{HF}$  est le *potentiel de Hartree-Fock* dépend fonctionnellement des spin-orbitales et désigne le potentiel de répulsion moyen subi par chaque électron du fait  $N - 1$  en raison de la présence des autres électrons. Ce potentiel est construit à l'aide de deux termes monoélectroniques  $J_j, K_j$  et donné par la relation :

$$V_i^{HF} = \sum_j^N (J_j - K_j) \quad (\text{II, 80})$$

$J_j$  est l'opérateur de coulomb qui pris en compte les répulsions entre les électrons et défini par l'expression

$$J_i \chi_i(x_i) = \int \chi_j^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(x_j) d\chi_j \cdot \chi_i(x_i) \quad (\text{II, 81})$$

$K_j$  est l'opérateur d'échange à la fois appelé également appelé opérateur de permutation qui décrit la modification de l'énergie qui peut être attribuée aux effets de la corrélation de spin et défini par l'expression :

$$K_i \chi_i(x_i) = \int \chi_j^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(x_j) d\chi_j \cdot \chi_j(x_i) \quad (\text{II, 82})$$

Afin de résoudre l'équation de Hartree-Fock, deux méthodes peuvent être utilisées. Si le système contient un nombre pair d'électrons tous appariés. Le système est résolu via l'utilisation du formalisme *RHF* (*Hartree-Fock restreint*) [33] ou s'il y a un nombre impair d'électrons ou un nombre pair mais avec certains électrons non appariés, donc le formalisme *UHF* (*Hartree-Fock non restreint*) peut être utilisé, dans le premier cas, *RHF*, les équations de Roothan-Hall sont utilisées pour résoudre l'équation, dans le deuxième cas, *UHF* l'équation est résolue à l'aide des équations de *Berthier-Pople-Nesbert* [34][35].

Dans le cadre de la méthode *HF*, qui obéit au principe variationnel L'énergie de l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons peut être écrite en termes des opérateurs mono et bioélectroniques et répulsions nucléaires comme suit

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (\text{II, 83})$$

## II.9-Les équations de Hartree-Fock-Roothaan

La résolution directe par des techniques d'analyse numérique des équations de Hartree-Fock est trop complexe. La procédure *HF-SCF* est relativement simple à mettre en œuvre pour les calculs atomiques, car leur symétrie sphérique signifie que les équations HF peuvent être résolues numériquement pour les spinorbitales, Cependant, pour les calculs des systèmes moléculaires, la procédure n'est pas aisée et des simplifications supplémentaires sont nécessaires. Pour cela, L'application de la méthode variationnelle du champ auto-cohérent aux équations de Hartree-Fock avec une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO* : *Linear Combination of Atomic Orbitals*) [36][37][38] conduit à l'ensemble d'équations de Roothaan-Hall indépendante par *C.C.J. Roothaan* [39] et *G.G. Hall* en 1951 [40], ont démontré que, en développant les orbitales moléculaires en termes d'orbitales atomiques (ou tout ensemble de fonctions de base spatiales centrées sur chaque atome), C'est-à-dire chaque orbitale moléculaire  $\psi_i$  est développée en termes de fonctions de base  $\chi$  (fonctions gaussiennes)

appelées conventionnellement orbitales atomiques. Les équations intégral-différentielles de Hartree-Fock peuvent transformées en un système d'équations algébriques et résolues par des techniques matricielles standards. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont appelées les équations de Hartree-Fock-Roothan. Elles s'appliquent à des systèmes moléculaire ou atomique à couches fermées, dans lesquels toutes les orbitales moléculaires ou atomiques sont doublement occupées. Les orbitales atomiques étaient souvent considérées comme les orbitales *HF* d'atomes séparés ou comme des orbitales simples, et, généralement de type Slater (*STO : Slater Type Orbital*) [41]. Deux types de fonctions de base, chacun ayant ses propres avantages et inconvénients, sont couramment utilisés pour la construction des *OM*, celles les fonctions de type Slater et les fonctions de type Gaussien (*GTO : Gaussian Type Orbital*) [42]. Chaque atome peut contribuer à plusieurs orbitales atomiques dans la construction des orbitales moléculaire. Généralement Cette méthode présente l'avantage supplémentaire que les résultats du calcul peuvent être interprétés en termes d'atomes constitutifs des molécules. Dans le cadre de cette approche, chaque orbitale moléculaire est écrit sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (\text{II, 84})$$

Dans cette équation,  $m$  étant le nombre d'orbitales atomique combinés,  $\chi_{\mu}$  L'ensemble des fonctions de base atomiques monoélectroniques qui sont normées mais non orthogonales et associées aux coefficients des orbitales moléculaires  $C_{\mu i}$ . La quantité du module carré  $|C_{\mu i}|^2$  représente la contribution de l'orbitale atomique  $\chi_{\mu}$  dans développement du orbitale Moléculaire  $\psi_i$ , En introduisant l'ensemble de base. Equation de Hartree-Fock est réécrite comme suit :

$$f_i \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (\text{II, 85})$$

Le problème du calcul des orbitales moléculaires de Hartree-Fock se réduit au problème du calcul de l'ensemble des coefficients du développement  $C_{\mu i}$ . Nous pouvons obtenir une équation matricielle pour le  $C_{\mu i}$  en substituant le développement linéaire dans l'équation de Hartree-Fock, en utilisant l'indice  $\nu$ , à partir de l'équation précédente, il est possible de réécrire l'égalité sous la forme :

$$\sum_v C_{vi} \int \chi_\mu^*(1) f(1) \chi_v(1) dr_1 = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} \int \chi_\mu^*(1) \chi_v(1) dr_1 \quad (\text{II, 86})$$

Pour les systèmes moléculaires, la base numérique n'est pas efficace ; il faut donc utiliser un ensemble de bases centrées sur les atomes pour décrire l'orbitale moléculaire. On peut définir deux types de matrices :

La matrice  $S$  est la matrice de recouvrement: est une matrice carrée hermitienne, elle est généralement réelle et symétrique et définie comme une intégrale de recouvrement des orbitales atomique  $\chi_\mu$  et  $\chi_v$  est donnée par :

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu d\tau \quad (\text{II, 87})$$

La matrice de Fock  $f$  est la représentation matricielle de l'opérateur de Fock avec l'ensemble de la fonction de base  $\chi_\mu$ , qui désigne l'effet moyen du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale. Elle utilisée exactement de la même manière que pour la RHF régulière, pour obtenir les orbitales qui correspondent au minimum d'énergie variationnel et peut définir rigoureusement par les éléments de matrice comme suite :

$$f_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c + \sum_v \sum_\eta P_{v\eta} \left[ (\lambda\mu|v\eta) - \frac{1}{2} (\lambda\eta|v\mu) \right] \quad (\text{II, 88})$$

Avec

$$H_{\mu\nu}^c = \langle \chi_\mu(1) | H^c(1) | \chi_\nu(1) \rangle \quad (\text{II, 89})$$

Où  $H_{\mu\nu}^c$  est l'intégrale monoélectronique de cœur qui d'écrite l'énergie cinétique  $T$  et l'énergie d'attraction nucléaire  $V$  d'un seul électron avec tous les noyaux.

$P_{v\eta}$ ,  $(\lambda\mu|v\eta)$  Étant respectivement, les éléments de la matrice densité (la matrice de population pour un système à couches fermées) et les intégrales de répulsion dites biélectroniques, qui sont également dans un formalisme *RHF* s'écrit par la relation suivantes

$$P_{v\eta} = 2 \sum_{j=1}^n C_{vj} C_{\eta j} \quad (\text{II, 90})$$

$$\langle \lambda\mu|v\eta \rangle = \int \int \chi_\lambda(i) \chi_\mu(i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_v(j) \chi_\eta(j) d\tau_i d\tau_j \quad (\text{II, 91})$$

Dans l'état fondamental, les électrons d'un système neutre à couche fermée sont appariés de telle sorte qu'il y ait  $N/2$  orbitales occupées de plus basses énergies. En conséquence, selon le formalisme dit « *Hartree-Fock restreint (RHF)* ». L'expression de l'énergie prend la forme :

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \sum_{\lambda} \sum_{\mu} C_{\lambda i} C_{\mu i} H_{\lambda\mu}^c \quad (\text{II, 92})$$

$$+ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\eta} C_{\lambda i} C_{\mu i} C_{\nu j} C_{\eta j} [2(\lambda\mu|\nu\eta) - (\lambda\eta|\nu\mu)]$$

L'application de la méthode variationnelle conduit à exprimer les équations de Hartree-Fock sous la forme dite « *Roothaan-Hall* ». À partir de la définition de la matrice  $f$  et  $S$ , nous pouvons maintenant récrire l'équation de Hartree-Fock intégrée comme suit :

$$\sum_{\nu} [f_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] C_{\mu i} = 0 \quad (\text{II, 93})$$

$i = 1, 2, \dots, m$  Étant les coefficients des orbitales moléculaires,  $\mu = 1, 2, \dots, m$  étant les coefficients des orbitales atomiques

Le système algébrique d'équations de *Hartree-Fock-Roothaan* peut se mettre sous la forme déterminantale suivante :

$$|f_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}| = 0 \quad (\text{II, 94})$$

Enfin, ce système d'équations non-linéaire peut être écrit de manière plus compacte comme une équation matricielle.

$$[f][C] = [S][C][\varepsilon] \quad (\text{II, 95})$$

Où  $C$  est la matrice carrée constituée des coefficients de développement des orbitales moléculaires sur les fonctions de base,

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mm} \end{pmatrix} \quad (\text{II, 96})$$

$\varepsilon$  Est la matrice diagonale contenant les énergies mono-électroniques de chaque orbitale  $\varepsilon_i$ , qui représente l'énergie orbitale d'un électron de l'OM  $\psi_i$

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_m \end{pmatrix} \quad (\text{II, 97})$$

Les équations de Hartree-Fock-Roothaan sont des équations aux valeurs propres ne sont pas linéaires et ne peuvent pas être simplement diagonalisées. Elles doivent être résolues de manière itérative par la méthode dite « méthode du champ auto-cohérent SCF », Le problème est converti pour obtenir les coefficients du développement et les énergies orbitales numériquement par calcul de champ auto-cohérent (*SCF*), en utilisant un ensemble arbitraire

de coefficients de développement, le nouvel ensemble de coefficients de développement est obtenu (cycle). Le processus cyclique se poursuit jusqu'à ce que le critère de convergence soit satisfait. Enfin, les coefficients du développement convergés et les énergies orbitales sont données. Les coefficients optimisés finaux représentent alors les orbitales *HF* et sont des vecteurs propres simultanés à la fois de la matrice densité et de la matrice de Fock correspondante.

### II.10-Le Problème de la corrélation électronique

Le problème majeur qui ressort la résolution de l'équation de Schrödinger par la méthode de Hartree-Fock est que l'énergie totale du système obtenue par cette méthode est toujours supérieure à l'énergie réelle de l'état fondamental. À cet égard, l'approximation des orbitales moléculaires introduit une imprécision. De plus, elle ne traite en compte pas les interactions coulombiennes instantanées entre les électrons ; elle ne tient pas non plus compte des effets de la mécanique quantique sur les distributions d'électrons. Ceci est principalement dû au fait que dans la méthode Hartree-Fock les électrons sont considérés comme se déplaçant dans un champ électronique moyen, où chaque électron subit une répulsion moyenne dans l'espace de tous les autres électrons. Donc le mouvement corrélé de chaque électron avec les autres est omis. L'énergie de corrélation électronique également appelée corrélation dynamique est définie conventionnellement[43] comme la différence entre l'énergie non relativiste exacte et l'énergie totale de Hartree-Fock

$$E_{Corr} = E_{Total} - E_{HF} \quad (\text{II, 98})$$

Cette énergie est toujours négative et liée directement au mouvement instantané des électrons individuels et elle augmente évidemment lorsque la distance entre deux électrons devient proche. D'un point de vue pratique, l'énergie de corrélation est particulièrement importante dans le cas d'interactions faibles (van der Waals). Dans ces interactions, le potentiel inter particulaire à longue distance est régi par les forces de dispersion, qui à leur tour ne sont prises en compte que lorsque l'énergie de corrélation est évaluée. La procédure utilisée pour calculer ce type d'énergie est connue sous le nom l'interaction (ou superposition) de configurations. Il s'agit en fait de représenter la fonction d'onde totale par une combinaison linéaire de déterminants de Slater au lieu d'un seul, comme c'est le cas dans l'approximation *HF*.

## II.11-Les méthodes post Hartree-Fock

Dans la théorie de Hartree-Fock, chaque électron se déplace dans un champ de potentiel moyen de tous les noyaux et des autres électrons restants, et l'influence prompte des électrons qui se rapprochent à un moment donné n'est pas prise en compte. Les électrons se repoussent mutuellement et essaient de rester éloignés les uns des autres. Par conséquent, leur mouvement est corrélé et donc cette énergie de corrélation réduit l'énergie du système car elle réduit la répulsion électron-électron. Les méthodes post-Hartree-Fock sont développées pour améliorer la méthode du champ auto-cohérent de Hartree-Fock (*HF-SCF*) afin de déterminer l'énergie de corrélation des électrons. Il existe de nombreuses méthodes différentes pour approximer et optimiser la fonction d'onde corrélée, comme la théorie de perturbation de Möller-Plesset (MP), l'interaction de configuration (*IC*) ou les méthodes de clusters couplés (*CC*). Les méthodes de la théorie fonctionnelle de la densité (*DFT*), prennent également en compte la corrélation électronique, même si c'est d'une manière moins systématique et moins bien définie que les méthodes *Ab Initio*.

### II.11.1-Méthode d'interaction de configuration (IC)

L'interaction de configuration (*CI* : en anglais: configuration interaction)[44] [45] est une méthode post-Hartree-Fock linéaire représente la méthode la plus complète pour décrire la corrélation électronique, a pour but de retrouver et de récupérer une partie de l'énergie de corrélation et inclut la corrélation électronique instantanée, C'est la méthode la plus évidente et la plus facile à comprendre, est basée sur le principe variationnel similaire à la méthode *HF*. Elle donne la meilleure solution possible de l'équation de Schrödinger indépendante du temps dans un ensemble de base donné, cette approche consiste à d'écrire La fonction d'onde de l'état fondamental de Hartree-Fock comme une combinaison linéaire de fonction d'état de configurations à N électrons. Ces dernières correspondent à l'excitation d'un, de deux ou plus électrons d'une orbitale occupée à une virtuelle. Les *OM* utilisés pour construire les déterminants de Slater excités sont issus d'un calcul Hartree-Fock et maintenus fixés. Chaque état est décrit par un déterminant de Slater, et la combinaison de ceux-ci donne la nouvelle fonction d'essai qui devrait être plus proche du système réel que le déterminant original, La fonction d'onde d'*IC* totale (notée *FCI* pour "*Full Configuration Interaction*") est écrite sous la forme d'un développement sur tous ces déterminants

$$\psi(CI) = \psi(HF) + \sum_{a,p} C_a^p \psi_a^p(HF) + \sum_{\substack{a<b \\ p<q}} C_{ab}^{pq} \psi_{ab}^{pq}(HF) + \dots \quad (\text{II, 99})$$

Où la somme porte sur toutes les configurations électroniques possibles,  $\psi(HF)$  est le déterminant de référence de l'état fondamental, appelée la configuration de Hartree-Fock,  $a, b, c, \dots$  sont les orbitales occupées dans le calcul  $HF$  et  $p, q, \dots$  les orbitales virtuelles,  $C_a^p, C_{ab}^{pq}, \dots$  sont les coefficients définissant la contribution de chaque configuration " état excité " à la fonction d'onde. Les déterminants sont classés selon le nombre d'électrons excités en états (configurations) à excitation simple, double, triple, ..., avec un, deux, trois, ...,  $n$ -électrons excités des orbitales occupées aux orbitales virtuelles, respectivement, La fonction d'onde d'Interaction de Configuration est supposée être la solution exacte de l'équation de Hartree-Fock.

$$H\psi(CI) = E^{CI}\psi(CI) \quad (\text{II, 100})$$

Avec  $H$  représente l'hamiltonien du système considéré;  $E^{CI}$  représente l'énergie totale de l'interaction de configuration totale.

$$\langle \psi(CI) | \psi(CI) \rangle = 1 + \sum_{a,p} (C_a^p)^2 + \sum_{\substack{a < b \\ p < q}} (C_{ab}^{pq})^2 + \dots \quad (\text{II, 101})$$

L'énergie de corrélation peut alors être obtenue après soustraction de l'énergie de Hartree-Fock  $E^{HF}$  de l'énergie électronique totale  $E^{CI}$

$$E_{corr}^{CI} = \langle \psi^{CI} | \hat{H} | \psi^{CI} \rangle - \langle \psi^{HF} | \hat{H} | \psi^{HF} \rangle = E^{CI} - E^{HF} \quad (\text{II, 102})$$

Lorsque les configurations sont générées à partir d'un déterminant de référence unique permettant les excitations simples et doubles ( $SD$ ), on obtient alors la méthode dite  $SD-IC$ . Sinon, lorsque la génération des configurations par les excitations  $SD$  se fait par rapport à plusieurs configurations de référence, le développement  $IC$  est appelée alors la méthode  $MRD-IC$  à excitations multi références. Cette méthode présente en général plusieurs avantages, par exemple, inclure des excitations plus élevées que les doubles et convient au calcul de plus d'une racine de l'équation séculaire.

### II.11.2-La méthode Coupled-Cluster (CC)

La méthode Coupled-Cluster (CC)[46][47][48][49][50] parmi les méthodes ab initio les plus puissantes a été développée pour la première fois à la fin des années 1960 par Cizek [51] et Shavit et al[52] Fournit la solution exacte de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et actuellement largement utilisée pour la prédiction et calculs d'énergies et de propriétés moléculaires, Cette méthode est équivalente à la méthode CI totale, La fonction d'onde utilisée en cette approche s'écrit comme un Ansatz exponentiel

$$\psi_{cc} = e^{\hat{T}}\psi_{HF} \quad (\text{II, 103})$$

L'opérateur exponentiel est définie par un développement en série de Taylor.

$$e^{\hat{T}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (\text{II, 104})$$

Et l'opérateur *coupled-cluster* noté  $\hat{T}$  est définie comme par l'équation

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n \quad (\text{II, 105})$$

Où  $n$  est le nombre d'électrons dans la molécule,  $\hat{T}_1$  est l'opérateur effectue toutes les excitations simples,  $\hat{T}_2$  effectue toutes les configurations doublement excitées et ainsi de suite jusqu'à ce que les  $n$  électrons aient été promus occupé en spin orbitales virtuelles. L'effet de l'opérateur exponentiel sur la fonction d'onde HF est de l'exprimer comme une combinaison linéaire qui contient  $\psi^{HF}$  et toutes les excitations possibles des électrons, des spinorbitales occupées aux spinorbitales virtuelles. Nous écrivons

$$\hat{T}_1\psi^{HF} = \sum_{A,X} C_A^X \psi_A^X \quad (\text{II, 106})$$

$$\hat{T}_2\psi^{HF} = \sum_{A,BX,Y} C_{AB}^{XY} \psi_{AB}^{XY} \quad (\text{II, 107})$$

Où  $C_A^X$  a et  $C_{AB}^{XY}$  sont les coefficients. Dans les clusters simples et doubles couplés (CCSD), comme la configuration des électrons excités est tronquée jusqu'à l'excitation à deux électrons,  $T_1$  et  $T_2$  sont employés. Dans les clusters doubles couplés (CCD), comme la configuration excitée à deux électrons est seulement considérée,  $T_2$  est employé. En utilisant l'expansion de Taylor, la fonction d'onde CCD s'écrit comme suit

$$\psi(CCD) = (1 + T_2 + \frac{1}{2!}T_2^2 + \frac{1}{3!}T_2^3 + \dots)\psi(HF) \quad (\text{II, 108})$$

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots \quad (\text{II, 109})$$

### II.11.3-Théorie de perturbation de Møller–Plesset

Dans le contexte de la chimie théorique et computationnelle, la forme la plus largement utilisée de la théorie des perturbations est due à *Møller et Plesset (MP)* aussi connue sous le nom « *Many-Body Perturbation Theory* »[53] est l'une des principales méthodes ab initio post-HF : elle tente de retrouver l'énergie de corrélation des électrons. Cette méthode est basée sur la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger (*RSPT*)[54], qui développe la fonction d'onde de référence (c'est-à-dire la fonction d'onde *HF* non perturbée) et ses énergies correspondantes comme une série de Taylor du paramètre de perturbation  $\lambda$ . La RSPT prend en compte toutes les excitations autorisées tronquées selon l'ordre donné, et elle est étendue à la taille. Cette propriété est essentielle pour les applications chimiques, car elle permet d'obtenir des propriétés significatives telles que la chaleur de réaction, l'énergie d'activation, une énergie relative précise le long de la surface d'énergie potentielle (*PES*), ainsi qu'entre différents états électroniques. Dans le cas du problème électronique complet, l'opérateur hamiltonien du système polyélectronique  $\hat{H}$ , est divisée en une partie d'ordre zéro,  $\hat{H}_0$ , (le système modèle) et une perturbation,  $V$ . Cette définition a été introduite pour la première fois par *Møller et Plesset* en 1934, et développée dans les années 1970 par Pople et Bartlett et ses groupes de recherche

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda(\hat{H} - \hat{H}_0) = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \quad (\text{II, 110})$$

Où  $\hat{H}_0$  est l'hamiltonien de Hartree-Fock et  $\hat{V}$  est l'opérateur de perturbation, qui est la différence entre l'hamiltonien exact  $\hat{H}$  et l'hamiltonien de Hartree-Fock  $\hat{H}_0$ .  $\lambda$  est un paramètre sans dimension qui varie entre 0 et 1

$$\begin{aligned} \hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 &= \sum_i^N \hat{h}(i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \hat{h}(i) - \sum_{ij}^N (\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)) \\ &= \sum_i^N \hat{h}(i) - \sum_{ij}^N (\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)) \end{aligned} \quad (\text{II, 111})$$

Dans le cas de la théorie des perturbations de Møller–Plesset à l'ordre  $n$  ( $MP_n$ ) l'hamiltonien de référence est donné par la relation

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N f_i \quad (\text{II, 112})$$

Lorsque  $\lambda=1$ , nous avons le problème de référence ou modèle de Hartree-Fock.

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 \quad \lambda = 0 \quad (\text{II, 113})$$

et quand  $\lambda = 1$  nous avons l'hamiltonien exact

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad \lambda = 1 \quad (\text{II, 114})$$

L'énergie d'ordre zéro  $E^{(0)}$  c'est l'énergie non perturbée n'est pas l'énergie de Hartree-Fock mais plutôt la somme des énergies des spin-orbitales occupées

$$E^{(0)} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (\text{II, 115})$$

On suppose que le facteur de correction est petit par rapport à l'hamiltonien initial, de sorte que la fonction d'onde et l'énergie perturbées peuvent être exprimées sous la forme d'un développement de Taylor en puissances du paramètre de perturbation. Ensuite, nous écrivons les valeurs propres et les fonctions propres du système perturbé comme suit :

$$E = E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (\text{II, 116})$$

$$\psi = \psi^0 + \lambda \psi^1 + \lambda^2 \psi^2 + \lambda^3 \psi^3 + \dots \quad (\text{II, 117})$$

Les deux premiers termes d'énergie constituent l'énergie *HF* qui est utilisée pour évaluer la fonction d'onde  $\psi^{(1)}$ . La correction de premier ordre de la fonction d'onde  $\psi^{(1)}$  est ensuite utilisée pour calculer la correction de second ordre de l'énergie totale  $E^{(2)}$  et ainsi de suite jusqu'à ce que l'ordre de correction souhaité soit atteint. En conséquence, la méthode *MP* est désignée par les termes *MP2*, *MP3*, *MP4*, et ainsi de suite, car la correction de second ordre  $E^{(2)}$  est la première correction de l'énergie *HF*.

Ces développements sont ensuite replacés dans l'équation de Schrödinger

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})(\psi^0 + \lambda \psi^1 + \lambda^2 \psi^2 + \lambda^3 \psi^3 + \dots) \\ = (E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots)(\psi^0 + \lambda \psi^1 + \lambda^2 \psi^2 \\ + \lambda^3 \psi^3 + \dots) \end{aligned} \quad (\text{II, 118})$$

Ces termes sont regroupés pour un ordre donné en  $\lambda$  produisant une série d'équations qui peuvent être résolues pour l'énergie et la fonction d'onde à n'importe quel ordre dans  $\lambda$ ,

$$\hat{H}_0 \psi^{(0)} = E^0 \psi^{(0)} \quad (\text{II, 119})$$

$$\hat{H}_0 \psi^{(1)} + \hat{V} \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(1)} + E^{(1)} \psi^{(0)} \quad (\text{II, 120})$$

$$\hat{H}_0 \psi^{(2)} + \hat{V} \psi^{(1)} = E^{(0)} \psi^{(2)} + E^{(1)} \psi^{(1)} + E^{(2)} \psi^{(0)} \quad (\text{II, 121})$$

En utilisant les résultats de la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger, l'énergie de premier ordre

$$\begin{aligned}
 E^{(1)} &= \langle \psi_0 \left| \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right| \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 \left| \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_0 \rangle - \langle \psi_0 \left| \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right| \psi_0 \rangle \\
 &\quad - \langle \psi_0 \left| \sum_{ij}^N (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \right| \psi_0 \rangle \\
 &= \langle \psi_0 \left| \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_0 \rangle - \langle \psi_0 \left| \sum_{ij}^N (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \right| \psi_0 \rangle
 \end{aligned} \tag{II, 122}$$

Après l'application de la règle de Slater, On constate donc que la somme de l'énergie non perturbée de la perturbation du premier ordre est équivalent à l'énergie Hartree-Fock du système

$$E^{HF} = E^{(0)} + E^{(1)} = \sum_I^N \varepsilon_I - \frac{1}{2} \sum_{ij}^N [(ii|jj) - (ij|ji)] \tag{II, 123}$$

En conséquence, la méthode *MP* est désignée par les termes *MP2*, *MP3*, *MP4*, et ainsi de suite, car la correction de second ordre  $E^{(2)}$  est la première correction de l'énergie *HF*. La formule explicite de la correction de Møller-Plesset du second ordre est donnée

$$E^{(2)} = \sum_{j \neq 0} \frac{|\langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_j^{(0)} \rangle|^2}{(E_0 - E_j^{(0)})} = \sum_{j \neq 0} \frac{|\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_j^{(0)} \rangle - \langle \psi_0 | \hat{H}_0 | \psi_j^{(0)} \rangle|^2}{(E_0 - E_j^{(0)})} \tag{II, 124}$$

$$E^{(2)} = \sum_{i<j}^{N_{occ}} \sum_{a<b}^{N_{virt}} \frac{|\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)} = \sum_{i<j}^{N_{occ}} \sum_{a<b}^{N_{virt}} \frac{[ia||jb]^2}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)} \tag{II, 125}$$

En remarquant que cette expression est symétrique, en  $i$  et  $j$  (spinorbitales occupées) d'une part,  $a$  et  $b$  (spinorbitales inoccupées) d'autre part, et qu'elle s'annule lorsque  $i = j$  ou  $a = b$ , on peut l'écrire sous la forme

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{i,j}^{N_{occ}} \sum_{a,b}^{N_{virt}} \frac{[ij||ab]^2}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)} \tag{II, 126}$$

Dans cette expression de l'énergie de corrélation au second ordre de la théorie de Møller-Plesset. Il s'agit de la méthode de corrélation plus économique en termes de calcul, car elle ne nécessite qu'un sous-ensemble des *ab initio* les intégrales transformées à deux électrons. Cependant cette

méthode présente un certain nombre d'inconvénients, tels que la nécessité de disposer de grands ensembles de base pour obtenir des résultats convergents fiables, Dans la correction *MP2*, seule l'énergie de second ordre est prise en compte. Cette méthode peut être étendue à des ordres plus élevés moyennant une dépense de calcul plus importante, mais on constate que *MP3* a tendance à offrir peu d'amélioration par rapport à *MP2*. *MP4* peut fournir des résultats en meilleur accord avec les données empiriques mais l'effort de calcul est significativement plus important que pour *MP2*.

La correction au troisième ordre *MP3* s'obtient par un calcul analogue quoique beaucoup plus lourd et qui conduit à l'expression suivante :

$$E^{(3)} = \frac{1}{8} \sum_{ijkl}^{N_{occ} N_{virt}} \frac{\langle ij||ab \rangle \langle kl||ij \rangle \langle ab||kl \rangle}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)(\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_b)} \quad (\text{II, 127})$$

$$+ \frac{1}{8} \sum_{ij}^{N_{occ} N_{virt}} \sum_{abcd} \frac{\langle ij||ab \rangle \langle ab||cd \rangle \langle cd||ij \rangle}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_c - \varepsilon_d)}$$

$$+ \frac{1}{8} \sum_{ijkl}^{N_{occ} N_{virt}} \frac{\langle ij||ab \rangle \langle kb||cj \rangle \langle ac||ik \rangle}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)(\varepsilon_i + \varepsilon_k + \varepsilon_a - \varepsilon_b)}$$

Les calculs *MP* ne sont pas applicables aux états excités. Pour les états excités, les calculs *CI* sont largement utilisés. Au lieu de commencer avec une fonction d'onde *SCF* comme fonction d'onde d'ordre zéro, nous pouvons commencer avec *MCSCF* d'ordre zéro, nous pouvons commencer par une fonction d'onde *MCSCF*. *CASSCF* est le type le plus courant parmi eux.

## II.12-La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT : Density Funtional Theory*) [55] est basée sur le postulat proposé par *Thomas*[56] et *Fermi*[57] est une méthode de structure électronique utilisée pour la prédiction et la modélisation des propriétés cristallines, moléculaires et atomiques des systèmes en chimie, en physique et en science des matériaux[58][59], où l'objectif est d'extraire toutes les informations de la densité (par rapport à la fonction d'onde) d'un système polyélectronique à l'état fondamental non dégénéré. Aujourd'hui, la *DFT* est l'un des outils les plus couramment utilisés en chimie théorique en raison de son coût de calcul plus faible exigeante en termes de calcul que d'autres méthodes ayant une précision similaire. Le principe de la *DFT* est que l'énergie d'une molécule peut être déterminée à partir de la densité électronique au lieu d'une fonction d'onde. Cette théorie trouve son origine dans un théorème de *Hohenberg* et *Kohn* qui affirmait que cela était possible

(Hünenberg et Kohn 1964).[60] Kohn et Sham, qui ont formulé une méthode similaire en structure à la méthode Hartree-Fock (Kohn et Sham 1965), ont développé une application pratique de cette théorie

### II.12.1-Théorème de Hohenberg et Kohn

En 1964, le concept de la méthode *Thomas-Fermi*[61] a été relancé par un théorème appelé d'existence de Hohenberg-Kohn. Dans ce théorème, il prouve que l'énergie de l'état fondamental de tout système électronique est déterminée par une fonctionnelle de la densité électronique. Ce théorème signifie qu'en principe, il suffit de connaître la densité électronique dans l'espace tridimensionnel et non la fonction d'onde complète pour calculer toutes propriétés relatives de l'état fondamental. . Il a également été établi que la densité électronique obéit à un principe variationnel, analogue à celui de la théorie des *OM*. Si l'on considère  $N$  est le nombre d'électrons du système  $r$  les coordonnées des électrons, on a:

$$N = \int \rho(r) dr \quad (\text{II, 128})$$

Où  $\rho(r)$  est la densité électronique est définie par

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II, 129})$$

Ce théorème se compose des deux théorèmes subsidiaires suivants pour les états électroniques fondamentaux non dégénérés.

#### a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème Hohenberg et Kohn établit que le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  appliqué sur le système électronique ( $V_{ext}$  est le potentiel externe au système qui est dû à la présence des noyaux) peut être représenté non pas par la fonction d'onde (orbitales dans l'approximation de l'électron indépendant) mais par une fonctionnelle unique de la densité électronique, notée  $\rho(r)$ . Cette dernière est une fonction positive qui dépend de trois variables seulement, les coordonnées d'espace. Cette quantité, intégrée sur tout l'espace est égale au nombre total des électrons et s'annule à l'infini. Dans le cadre de ce théorème, L'énergie totale de l'état fondamental d'un système électronique  $E_V[\rho]$  peut être écrite comme une somme de trois fonctionnelles

$$E_V[\rho] = T[\rho] + \int \rho v(r) dr + V_{ee}[\rho] = \int \rho v(r) dr + F_{HK}[\rho] \quad (\text{II, 130})$$

Avec  $T[\rho]$  la fonctionnelle d'énergie cinétique,  $V_{ee}[\rho]$  le potentiel d'interaction et  $F_{HK}[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn

Avec

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II, 131})$$

La fonctionnelle  $F_{HK}$  est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets interélectroniques, Si la fonctionnelle  $F_{HK}$  était connue exactement, elle permettrait le calcul de  $E_V$ . Cependant les formes explicites des deux termes qui composent cette fonctionnelle sont inconnues. Le terme  $V_{ee}$  peut être séparé en deux termes : une partie d'interaction coulombienne classique  $J[\rho]$  et un terme contenant toutes les contributions non classiques sont appelées « énergie d'échange et de corrélation  $K[\rho]$  ». tel que

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 \quad (\text{II, 132})$$

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1, r_2) \rho(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (\text{II, 133})$$

### b) Second théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème prouve le principe variationnel selon lequel l'opérateur hamiltonien représenté par la densité électronique a bien une solution d'énergie minimale qui correspond l'énergie totale de l'état fondamentale du système, Le second théorème peut donc être énoncé que pour une densité électronique d'essai  $\tilde{\rho}(r)$  on a toujours

$$E_0 \leq E_V[\rho] = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (\text{II, 134})$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n \chi_i^*(r) \chi_i(r) \quad (\text{II, 135})$$

### c) La méthode de Kohn-Sham

La méthode de Kohn-Sham est utilisée en physique de l'état solide depuis environ cinquante ans. Aujourd'hui, en grande partie grâce au développement de fonctions de densité de plus en plus précises, la méthode a également gagné en popularité auprès des physiciens et des chimistes, notamment parce qu'elle permet, dans de nombreux cas, de traiter avec précision des systèmes moléculaires impossibles à atteindre par les méthodes de mécanique quantique plus traditionnelles[62][63]. Il a été signalé dans la section précédente que l'obtention de la

densité de l'état fondamental conduit au calcul de l'énergie de l'état fondamental. En général, le terme cinétique et les énergies internes des particules en interaction ne peuvent pas être exprimés comme des fonctionnelles de la densité.

Kohn et Sham en 1965[64], ont eu l'idée qu'il était possible de remplacer l'hamiltonien original du système par un hamiltonien effectif de particules sans interaction dans un potentiel externe effectif, qui donne lieu à la même densité d'état fondamental que le système original [65][66]. La forme de la fonctionnelle énergétique de l'ansatz de Kohn-Sham est :

$$E_{KS}[\rho] = T_{KS}[\rho] + \int dr V_{ext}(r)\rho(r) + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II, 136})$$

Où  $T_{KS}$  représente l'énergie cinétique du système sans interaction  $E_H$  Est représenté la fonction de Hartree, qui décrit l'interaction électron-électron par la méthode de Hartree-Fock[33][67][68][31][69], et elle est donnée par :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (\text{II, 137})$$

### II.13-Les fonctionnelles d'échange-corrélation

Le plus grand défi de la DFT de Kohn-Sham est de trouver des approximations précises de l'énergie de corrélation d'échange  $E_{XC}$ . La meilleure compréhension de la fonction exacte pourrait être obtenue par la meilleure approximation pourrait être conçue[70]. De nombreux efforts ont été consacrés à la recherche de la meilleure approximation pour la fonction d'échange-corrélation, et de nombreuses formes ont été proposées. Cette section présente un bref résumé de deux des formes d'approximation les plus populaires. La première est l'approximation de la densité locale (LDA)[71]. La seconde est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [72]. La comparaison en termes de précision entre la LDA et la GGA montre que la GGA est une approximation plus précise, car elle est conçue sur la base de la densité et des gradients de densité, tandis que la LDA est la plus simple, car elle est basée sur la densité locale.

#### II.13.1-L'approximation de la densité locale

La plupart des fonctions d'échange-corrélation approximatives sont basées sur l'approximation de la densité locale (*LDA : Local Density Approximation*). Qui suppose que l'énergie d'un électron en un point  $\mathbf{r}$  dans l'espace ne dépend que de la densité électronique en ce point. Généralement, les fonctions de ce type sont dérivées du gaz homogène d'électrons. un système à densité électronique constante où le potentiel externe est une charge de fond positive

constante et neutralisante, de sorte que la charge nette de ce système infini est nulle. Dans le cadre de l'approximation *LDA*, l'énergie d'échange-corrélation,  $E_{XC}$  peut-être s'écrire de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (\text{II, 138})$$

Où  $\rho_{XC}(r)$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut se scinder en une somme sur l'énergie d'échange et sur l'énergie de corrélation.

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_X(\rho(r)) + \varepsilon_C(\rho(r)) \quad (\text{II, 139})$$

Dirac [73][74] a dérivé la partie échange comme suite

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II, 140})$$

Pour la composante de corrélation, il existe une paramétrisation, due à Vosko, Wilk et Nusair (VWN)[75], de simulations Monte-Carlo [76] quantiques exactes du gaz d'électrons homogène.

Le LDA donne les longueurs de liaison pour les molécules et les solides avec une grande précision (~2%). Cependant, sa précision pour les énergies d'ionisation des atomes et les énergies de dissociation est inférieure à celle de Hartree-Fock et elle peut échouer dans les systèmes à forte corrélation électronique.

### II.13.2-L'approximation des gradients généralisés GGA

L'approche de la densité locale LDA est basée sur le modèle de gaz homogène d'électrons et suppose que la densité d'énergie d'échange-corrélation au point  $\mathbf{r}$  dans l'espace ne dépend que de la densité électronique en ce point. Elle échoue donc lorsque la densité électronique change rapidement, comme c'est le cas dans les atomes et les molécules est donne une mauvaise description pour les systèmes chimique. Pour inclure les effets des changements de la densité électronique au point, on peut exprimer la densité d'énergie d'échange-corrélation comme une fonction de la magnitude du gradient de la densité ainsi que de la densité au point. Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (*GGA* : pour *Generalized Gradient Approximation*)[77], qui correspond à l'expression suivante :

$$\varepsilon^{GGA}[\rho; \mathbf{r}] = \varepsilon^{GGA}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) \quad (\text{II, 141})$$

En principe, il n'existe pas de forme analytique pour l'énergie d'échange dans l'approximation *GGA*, et elle a donc été calculée numériquement avec le terme de corrélation.

De nos jours, plusieurs paramétrisations sont utilisées dans cette approximation ; l'une des plus populaires et des plus fiables est la forme fonctionnelle *PBE*, proposée en 1996 par *Perdew, Burke et Ernzerhof* [78]

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA}[\rho] + E_C^{GGA}[\rho] \quad (\text{II, 142})$$

### II.13.3-Les Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnalités hybrides contiennent une partie de l'échange exact de la méthode HF avec celle de DFT. La fonctionnelle B3 est un exemple d'une fonction d'échange populaire lorsqu'elle est combinée à LYP pour produire B3LYP, dont la forme est illustrée dans l'équation (II, 143)

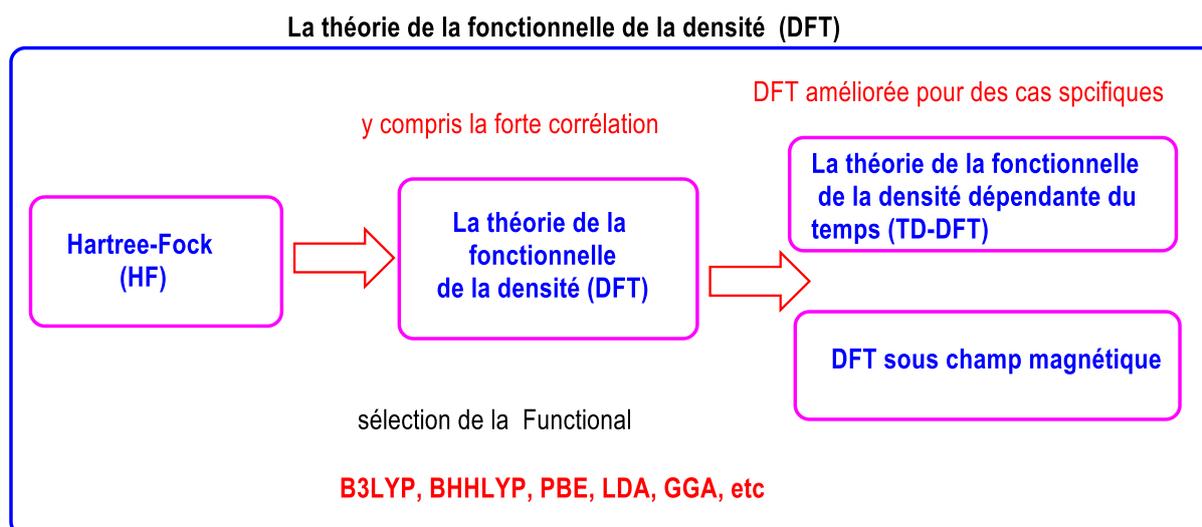
$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^B + (1 - c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (\text{II, 143})$$

Les trois paramètres a, b et c ont été tirés directement du B3PW91 fonctionnel et n'ont pas été optimisés. Par hasard, B3LYP s'est avéré très efficace pour l'étude d'un large éventail de systèmes [22]

### II.14-La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) est une méthode permet de calculer fonctionnement les propriétés des états excités d'un système moléculaire, Comparable au premier théorème de Hohenberg et au théorème de Kohn de la DFT. Dans cette approche, on suppose que tous les potentiels sont constants dans le temps. Si l'on veut calculer les états excités d'une molécule, le potentiel n'est plus constant dans le temps. L'interaction du système avec la lumière, une onde électromagnétique entrante, peut être décrite en utilisant un potentiel externe dépendant du temps. Les orbitales de Kohn-Sham dépendantes du temps sont évaluées à l'aide de l'équation de Schrödinger, pour un système à N électrons dans l'approximation de Born-Oppenheimer, en fonction du temps.

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}[\rho](r) \right] \psi_i \quad (\text{II,144})$$



**Schéma II-1:** représentation schématique du principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité [79]

## II.15-Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé les fondements théoriques et les outils de calcul nécessaires à la compréhension des processus physico-chimique utilisés au cours de réalisation de ce travail. Tout d'abord, nous avons fait une description générale de l'optique linéaire et non linéaire. Et nous nous citons quelques notions de base, concernant la résolution de l'équation de Schrödinger et aussi l'approximation de Born Oppenheimer Puis, nous détaillons les méthodes de calcul de la modélisation moléculaire utilisées lors de réalisation de ce manuscrit, telles que : la méthode HF et la théorie de la fonctionnelle de la densité dite DFT, la fonctionnelle CAM- B3LYP et la fonctionnelle B3LYP a été prise en considération.

Les méthodes et les équations présentées ici sont mentionnées au besoin tout au long de la thèse, mais ne doivent pas être nouvelles pour tout lecteur ayant de l'expérience dans le domaine.

### Références bibliographiques

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. el Peters, and G. Weinreich, "Generation of optical harmonics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, no. 4, p. 118, 1961.
- [2] T. H. Maiman and others, "Stimulated optical radiation in ruby," 1960.
- [3] R. W. Boyd, "Nonlinear optics Academic press," *San Diego*, vol. 155, 1992.
- [4] D. A. Kleinman, "Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media," *Phys. Rev.*, vol. 126, no. 6, pp. 1977–1979, Jun. 1962, doi: 10.1103/PhysRev.126.1977.
- [5] D. A. Kleinman, "Nonlinear dielectric polarization in optical media," *Phys. Rev.*, vol. 126, no. 6, p. 1977, 1962.
- [6] H. Haken, "Laser theory," in *Light and Matter Ic/Licht und Materie Ic*, Springer, 1970, pp. 1–304.
- [7] H. El Ouazzani, "Propriétés optiques non linéaires du deuxième et troisième ordre de nouveaux systèmes organiques conjugués de type push-pull," Université d'Angers, 2012.
- [8] F. Raineri, "Optique non linéaire dans les cristaux photoniques en semiconducteurs III-V," Université Paris Sud-Paris XI, 2004.
- [9] K. Monroe, C. Lampros-Monroe, and J. Pellecchia, "For My Family," *A Darkling Plain*, pp. 133–142, 2014, doi: 10.1017/cbo9781139542449.013.
- [10] S. BEA and M. C. Teich, "Fundamentals of photonics," *Wiley*, p. 313, 1991.
- [11] F. Mançois, "Nouveaux composés photochimiques dédiés aux applications optiques non linéaires," Bordeaux 1, 2009.
- [12] 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.
- [13] D. S. Chemla, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals VI*, vol. 1. Elsevier, 2012.
- [14] E. Hendrickx, "Clays K. Persoons A," *Acc. Chem. Res.*, vol. 31, pp. 675–683, 1998.
- [15] K. Clays and A. Persoons, "Hyper-Rayleigh scattering in solution," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, no. 23, p. 2980, 1991.
- [16] E. Schrödinger, "Quantisierung als Eigenwertproblem," *Ann. Phys.*, vol. 385, no. 13, pp. 437–490, 1926, doi: 10.1002/andp.19263851302.
- [17] E. Schrödinger, "Zweite Mitteilung," *Ann. Phys.*, vol. 79, pp. 489–527, 1926.

- [18] E. Schrödinger, “Quantisierung als Eigenwertproblem III. Störungstheorie,” *mit anwendung auf den starkeffekt der Balmerlinien*, *Ann. der Phys.*, vol. 80, pp. 437–490, 1926.
- [19] E. Schrödinger, “Der stetige Übergang von der Mikro-zur Makromechanik,” *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 28, pp. 664–666, 1926.
- [20] E. Schrödinger, “An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 28, no. 6, p. 1049, 1926.
- [21] E. Schrödinger, “An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules,” *Uspekhi Fiz. Nauk*, vol. 7, no. 3, pp. 176–201, 1927.
- [22] “Chapter 1. Computational Quantum Chemistry,” pp. 1–62.
- [23] D. Terme, S. Beitrag, D. Grund, and V. Standpunkte, “Born Oppenheimer,” *Gridbridge*, vol. 24, no. August, pp. 480–484, 1927.
- [24] P. Atkins and R. Friedman, “The Pauli Principle,” in *Lectures on Quantum Mechanics*, New York, NY: Springer New York, 2007, pp. 229–245.
- [25] *Attila Szabo, Neil S. .*
- [26] D. R. Hartree, “Some Relations between the Optical Spectra of Different Atoms of the same Electronic Structure. II. Aluminium-like and Copper-like Atoms,” vol. xxv, no. 1925, 1926.
- [27] V. V. F. Leningrad, “N~herungsmethode zur LSsung des quantenmechanischen Mehrk~rperproblems \*),” pp. 126–148, 1930.
- [28] W. Pauli, “Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 31, no. 1, pp. 765–783, 1925, doi: 10.1007/BF02980631.
- [29] J. C. Slater, “Quantum Theory of Molecular and Solids,” *self-Consistent F. Mol. solids*, vol. 4, 1974.
- [30] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods,” in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, vol. 24, no. 1, pp. 89–110.
- [31] V. Fock, “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 61, no. 1, pp. 126–148, 1930.
- [32] S. M. Blinder, “Basic Concepts of SCF theory,” *American Journal of Physics*, vol. 33, no. 6, p. 431, 1965.
- [33] 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, doi: 10.1017/S0305004100011919.
- [34] J. A. Pople and R. K. Nesbet, “Self-consistent orbitals for radicals,” *J. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 3, pp. 571–572, 1954.
- [35] G. Berthier, “Configurations électroniques incomplètes,” *J. Chim. Phys.*, vol. 51, pp. 363–371, 1954.
- [36] R. S. Mulliken, “The assignment of quantum numbers for electrons in molecules. I,” *Phys. Rev.*, vol. 32, no. 2, p. 186, 1928.
- [37] 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.
- [38] R. S. Mulliken, “The assignment of quantum numbers for electrons in molecules. III. Diatomic hydrides,” *Phys. Rev.*, vol. 33, no. 5, p. 730, 1929.
- [39] C. C. J. Roothaan, “New developments in molecular orbital theory,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 23, no. 2, pp. 69–89, 1951, doi: 10.1103/RevModPhys.23.69.
- [40] G. G. Hall and P. R. S. L. A, “The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 205, no. 1083, pp. 541–552, 1951, doi: 10.1098/rspa.1951.0048.
- [41] J. C. Slater, “Atomic shielding constants,” *Phys. Rev.*, vol. 36, no. 1, p. 57, 1930.
- [42] S. F. Boys, “Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 200, no. 1063, pp. 542–554, 1950.
- [43] E. Wigner, “On the interaction of electrons in metals,” *Phys. Rev.*, vol. 46, no. 11, pp. 1002–1011, 1934, doi: 10.1103/PhysRev.46.1002.
- [44] S. F. Boys, G. B. Cook, C. M. Reeves, and I. Shavitt, “Automatic fundamental calculations of molecular structure,” *Nature*, vol. 178, no. 4544, pp. 1207–1209, 1956, doi: 10.1038/1781207a0.
- [45] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [46] F. Coester, “Bound states of a many-particle system,” *Nucl. Phys.*, vol. 7, pp. 421–424, 1958.
- [47] F. Coester and H. Kümmel, “Short-range correlations in nuclear wave functions,” *Nucl. Phys.*, vol. 17, pp. 477–485, 1960.

- [48] J. Čížek, “On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods,” *J. Chem. Phys.*, vol. 45, no. 11, pp. 4256–4266, 1966.
- [49] J. Paldus, “Coupled cluster theory,” in *Methods in computational molecular physics*, Springer, 1992, pp. 99–194.
- [50] C. J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons, 2013.
- [51] I. Jiř and E. K. Číž, “On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods,” *J. Chem. Phys.*, vol. 45, no. 11, pp. 4256–4266, 1966, doi: 10.1063/1.1727484.
- [52] I. Shavitt and R. J. Bartlett, *Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory*. Cambridge university press, 2009.
- [53] M. Systems, “Note on an Approximation,” vol. 240, no. 1, 1934.
- [54] E. Schrödinger, “Quantifizierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung), *Annalen der Physik*, vol. 79, p. 361-376,” *Über das Verhältnis der Heisenb. Born Jordanischen Quantenmechanik zu der meinen* , *Ann. der Phys.*, vol. 79, pp. 734–756, 1926.
- [55] G. Giuliani and G. Vignale, “Density functional theory,” *Quantum Theory Electron Liq.*, pp. 327–404, 2010, doi: 10.1017/cbo9780511619915.008.
- [56] L. H. Thomas, “The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on their stopping of  $\alpha$ -particles,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 23, no. 6, pp. 713–716, 1927, doi: 10.1017/S0305004100011221.
- [57] E. Fermi, “Atti Accad. Naz. Lincei, Cl,” *Sci. Fis. Mat. Nat.*, 1927.
- [58] P. W. Ayers and W. Yang, “Density functional theory (eds) P Bultinck, H de Winter, W Langenaeker and J P Tollenaere.” New York: Dekker, 2003.
- [59] J.-L. Calais, “Density-functional theory of atoms and molecules. RG Parr and W. Yang, Oxford University Press, New York, Oxford, 1989. IX+ 333 pp. Price£45.00.” Wiley Online Library, 1993.
- [60] C. H. Chu and C. W. Leung, “The convolution equation of Choquet and Deny on [IN]-groups,” *Integr. Equations Oper. Theory*, vol. 40, no. 4, pp. 391–402, 2001, doi: 10.1007/BF01198136.
- [61] A. Gregorio and F. Sebastiani, “Enrico Fermi and the Old Quantum Physics,” *Quad. di Stor. della Fis.*, vol. 16, pp. 81–101, 2010.

- [62] R. G. Parr, "Density functional theory of atoms and molecules," in *Horizons of quantum chemistry*, Springer, 1980, pp. 5–15.
- [63] E. K. U. Gross, C. A. Ullrich, and U. J. Gossmann, "Density functional theory of time-dependent systems," in *Density functional theory*, Springer, 1995, pp. 149–171.
- [64] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [65] M. Levy, "Electron densities in search of Hamiltonians," *Phys. Rev. A*, vol. 26, no. 3, p. 1200, 1982.
- [66] E. H. Lieb, "Erratum: Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 54, no. 1, p. 311, 1982.
- [67] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, vol. 24, no. 1, pp. 111–132.
- [68] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, vol. 24, no. 3, pp. 426–437.
- [69] D. R. Hartree and H. C. W. P. P. Fund, *The calculation of atomic structures*. J. Wiley, 1957.
- [70] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, p. 3098, 1988.
- [71] D. C. Langreth and J. P. Perdew, "The exchange-correlation energy of a metallic surface," *Solid State Commun.*, vol. 17, no. 11, pp. 1425–1429, 1975.
- [72] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 11, p. 7413, 1999.
- [73] 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.
- [74] J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 3, p. 385, 1951.
- [75] 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.
- [76] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic

- method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.
- [77] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, “Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 23, p. 16533, 1996.
- [78] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [79] T. Onishi, *Theoretical chemistry for advanced nanomaterials: Functional analysis by computation and experiment*. 2020.

## ***CHAPITRE III***

***PARTIE EXPÉRIMENTALE :  
SYNTHESE, CARACTÉRISATION DES  
NOUVEAUX DÉRIVÉS (Z)-5-  
ARYLIDENE-3-N (4-METHYLPHENYL) -  
2- THIOXOTHIAZOLIDIN-4-ONE***

### III.1-Introduction

Au cours des deux dernières décennies, les composés 5-arylidène-2-thioxothiazolidine-4-ones [1] et les dérivés de la 5-arylidène rhodanine ont fait l'objet de recherches intensives de la part des chercheurs chimistes et biologistes dans divers laboratoires de recherche dans le monde entier. Ces composés représentent un intérêt particulier en chimie organique et en science des matériaux, des propriétés souhaitables pour des applications techniques et des matériaux indispensables dans de multiples utilisations tel que la conception et développement des médicaments, la fabrication des dispositifs électroniques, l'examen de la littérature montre que les composés contenant le motif rhodanine ont montré une large gamme d'application pharmaceutiques et électroniques important [2][3][4][5][6]. Dans ce chapitre nous décrivons, la synthèse et la caractérisation d'un dérivé de rhodanine à partir de l'intermédiaire dithiocarbamate de triéthyle d'ammonium utilisé dans la conception des dérivés 5-Arylidène rhodanine

### III.2-TECHNIQUE EXPERIMENTALES

#### III.2.1-Réactifs et solvants

Les réactifs solides utilisés et les solvants commerciaux sont utilisés sans aucune purification.

**Tableau III-1:** caractéristique des réactifs et solvants utilisés

Produits (pureté (%))	Formule brute	M(g/mol)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>eb</sub> (°C)	D( g/cm <sup>3</sup> )
<b>Les solvants</b>					
Acide éthanoïque (acétique)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,052	16,64	117,9	1,0492
Chloroforme (99.6)	CHCl <sub>3</sub>	119.38	-63.5	61.2	1.48
Dichlorométhane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.93	-95,1	40	1.33
Éther diéthylique	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74,121	-116	35	0,714
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	-117	79	0,78
Méthanol (99%)	CH <sub>3</sub> OH	32.04	-98	64.5	0.79

<b>Réactifs et catalyseurs</b>					
p-Toluidine	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	107,15	43,7	200	1,05
carbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,988	851	se décompose avant	2,532
Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106,121	-26	179	3,66
2-Nitrocinnamaldehyde	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> N	177,16	124126	124-126	1,3
Acide chlorhydrique	HCl	36,461	-30	48	1,19
Aldéhyde cinnamique	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	132,16	-7,5	248	1,05
4-hydroxybenzaldéhyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122,12	117	310	1,23
3-Nitrobenzaldéhyde	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	151,119	57,1	164,05	1,27
p-Anisaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	136,15	0	248	1,12
Vanilline (p-vanilline)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152,15	81,5	285	1,06
2,4-Dimethoxybenzaldehyde	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166,176	67	307,8	1,114
2-Methoxybenzaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	136,150	34-40	268	1,127
4-Hydroxy-1-naphthaldehyde	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	172,18	179182	364,9	1,288
Acétate de sodium	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	82,033	324	122	1,42
Disulfure de carbone	CS <sub>2</sub>	76,141	-111C	46 °C	1,26
Acide chloroacétique	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub>	94,497	63	189	1,58
4-chlorobenzaldéhyde	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClO	140,57	45-50	213-214	1,19
4-(Diethylamino)benzaldehyde	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO	177,24	37-41	174	1,03
4-Diméthylaminobenzaldéhyde	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO	149,193	74	176-177	1,1
2-furaldehyde/ Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96,085	-37	162	1,160
Formaldehyde /méthanal	CH <sub>2</sub> O	30,026	-92	-19,5	0,8

### III.2.2-Températures de fusion

Les points de fusion (Pf), exprimés en degré Celsius (°C), sont mesurés sur un appareil banc Köfler et ne sont pas corrigés.

### III.2.3-Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie est basée sur l'étude de l'interaction entre le rayonnement et la matière. La spectroscopie UV-Vis a été largement utilisée pour la caractérisation des matériaux. Cette méthode spectroscopique d'absorption utilise des radiations électromagnétiques comprises entre 190 nm et 800 nm et se divise dans les régions ultraviolette (UV, 190-400 nm) et visible (Vis, 400-800 nm).

Les éléments de base d'un spectrophotomètre sont une source de lumière, un porte échantillon, un réseau de diffraction ou un monochromateur pour séparer les différentes longueurs d'onde, et un détecteur, Le faisceau optique est divisé en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon l'un d'eux est utilisé comme faisceau lumineux de l'échantillon (Intensité I) et l'autre est un faisceau lumineux de référence (Intensité). Les intensités transmises par les faisceaux d'échantillon et de référence sont mesurées simultanément par des photodétecteurs. La spectrophotométrie est utilisée pour les études qualitatives et quantitatives des échantillons[7]

Les spectres électroniques de nos échantillons ont été enregistrés sur un spectrophotomètre SP-UV 200 S avec une cellule en quartz de 10 mm à 25 °C.

### III.2.4-Spectroscopie Infrarouge (IR)

En IR la rhodanine 3-N (4-méthylphényl) -2-thioxothiazolidin-4-one et les (Z) 5-Arylidène-3-N (4-méthylphényl) -2-thioxothiazolidin-4-one sont caractérisées par les Bande de vibrations C=O, C=S et par du groupement méthylène

### III.2.5-Spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN)

L'identification structurale des produits synthétisés a été déterminée à l'aide de la mesure des déplacements chimiques et la multiplicité des signaux de résonances Les spectres de RMN du proton (RMN <sup>1</sup>H) et du carbone (RMN <sup>13</sup>C) sont enregistrés sur un spectromètre un appareil de type BRUCKER dans le D<sub>2</sub>O, comme solvant. et les spectres <sup>13</sup>C sur le même appareil.

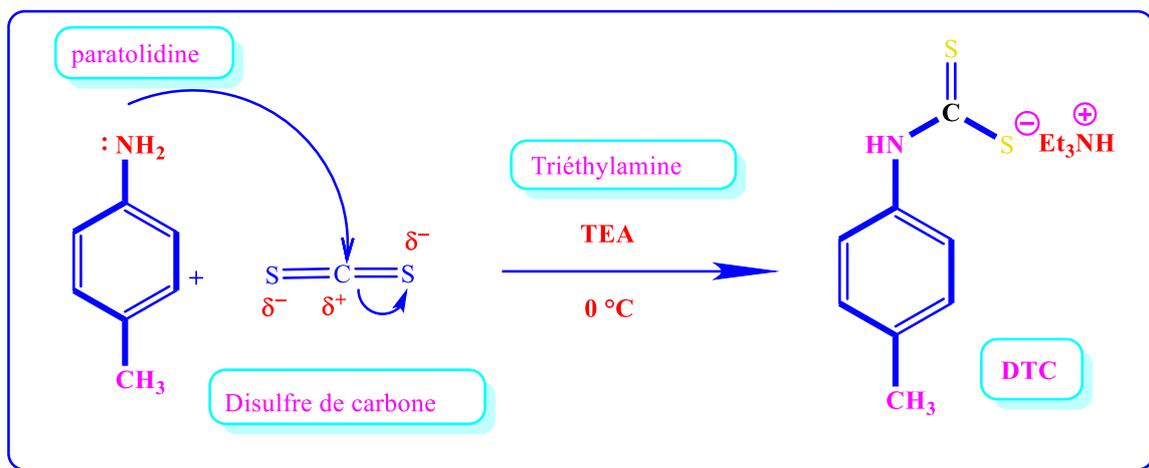
Les solvants utilisés (CDCl<sub>3</sub>, DMSO) : Les solvants deutérés utilisés sont le chloroforme (99.8 % D) et le DMSO (99.5 % D) Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport à une référence interne (CDCl<sub>3</sub>).

Les abréviations suivantes sont utilisées : s : singulet, , d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, m : multiplet.

### III.3- Synthèse du N-aryldithiocarbamate de triéthyle d'ammonium

#### III.3.1-Mode opératoire

Dans un ballon de 250 ml muni d'une agitation mécanique, on introduit (0,11mole) de CS<sub>2</sub> et on ajoute la para toluidine comme une amine primaire (0.1mole) on ajoute 20ml d'une solution de triméthylamine. le mélange est ensuite laissé sous agitation mécanique jusqu'à l'apparition de cristaux (15min-30min). Ces cristaux récupérés, sont lavés par l'éther éthylique et séchés seulement avec du papier filtre. Le dithiocarbamate est obtenu avec un excellent rendement [8]



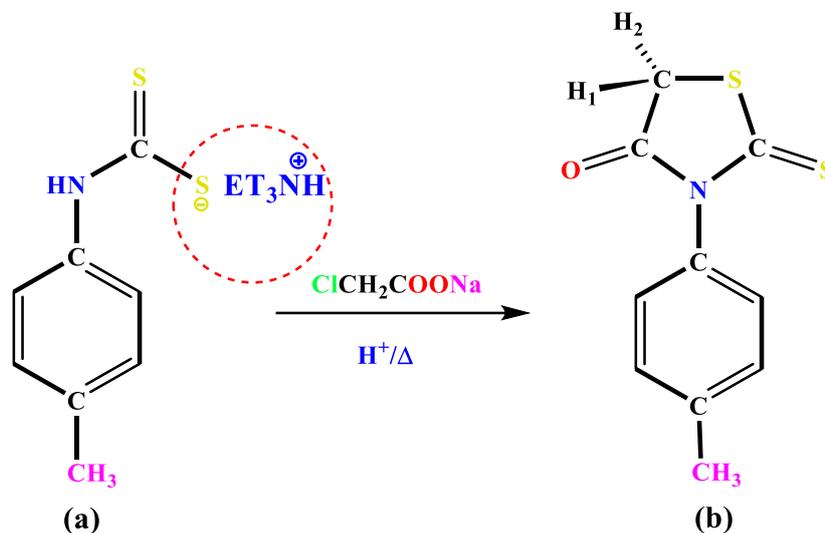
**Schéma III-1** : Synthèse et mécanisme réactionnelle pour l'obtention la Dithiocarbamate de triéthyle d'ammonium

### III.4-Synthèse du N-aryl,thioxothiazolidinones

#### III.4.1- Mode opératoire général

La synthèse du rhodanine 2-Thioxo-3N, (4-Methylphenyl) thiazolidin-4-one a été réalisée selon les schémas III-3, Le sel dithiocarbamate (b) a été solubilisé dans 50ml d'eau sous agitation magnétique pendant une heure à 0°C. Le chloroacetate de sodium a ensuite été ajouté. Le mélange est mis sous agitation mécanique pendant 15min à 0°C. L'acide chlorhydrique (HCl) concentré (0.1-0.2 N) a été ajouté pour acidifier le milieu. Le mélange

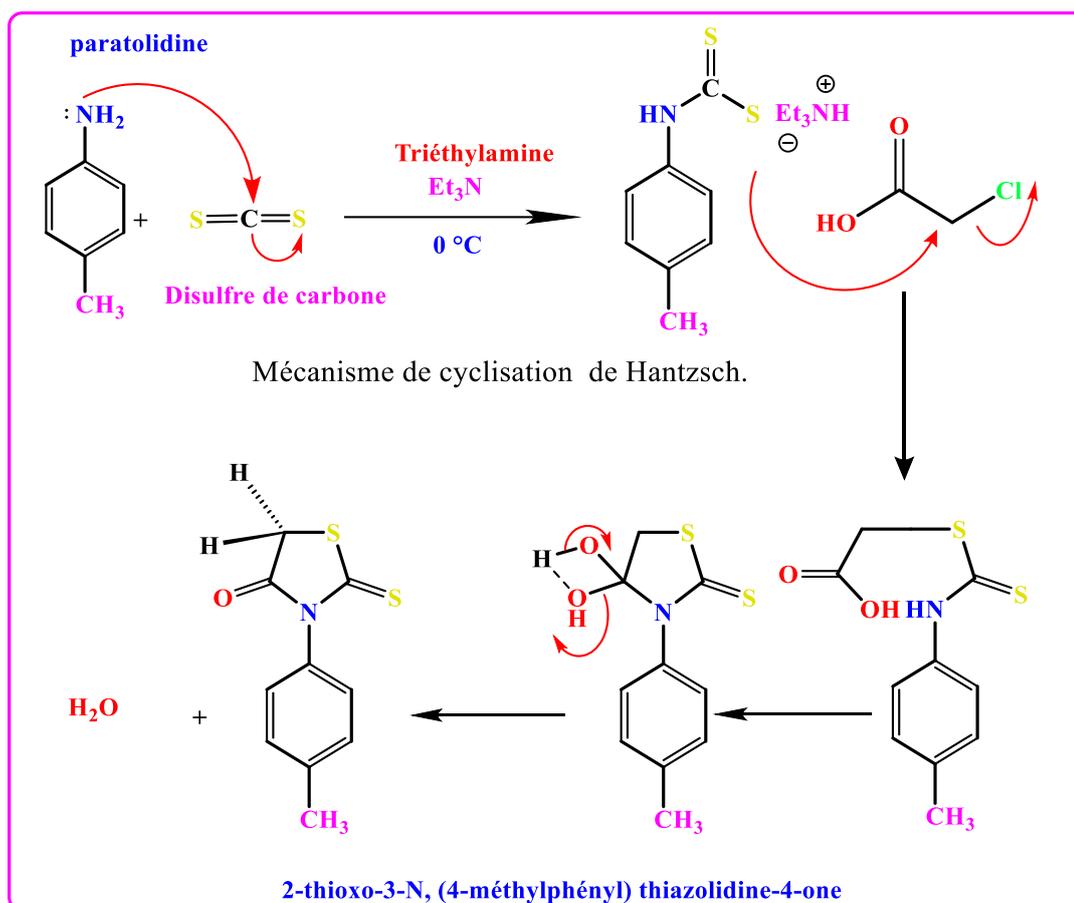
réactionnel a été porté à reflux (100°C). Le précipité a été filtré pour donner le composé synthétisé avec un bon rendement



**Schéma III-2** : La synthèse du rhodanine 3-N (4-méthylphényl) -2-thioxothiazolidin-4-one

**a) Mécanisme réactionnel de la synthèse du rhodanine 3-N (4-méthylphényl) -2-thioxothiazolidin-4-one**

La première étape consiste en une addition nucléophile de l'azote de l'amine aromatique (paratouidine) sur le carbone électrophile de disulfure de carbone pour donner l'intermédiaire, le sel dithiocarbamate. Ce dernier réagit avec un équivalent d'acide chloroacétique par l'attaque nucléophile du soufre sur le carbone électrophile porteur de l'halogène, selon une réaction de substitution nucléophile. Il s'ensuit une cyclisation intramoléculaire dite cyclisation de Hantzsch par addition nucléophile de l'azote sur le carbonyle. L'intermédiaire chargé subit par chauffage une déshydratation en milieu acide. (Figure III-4)

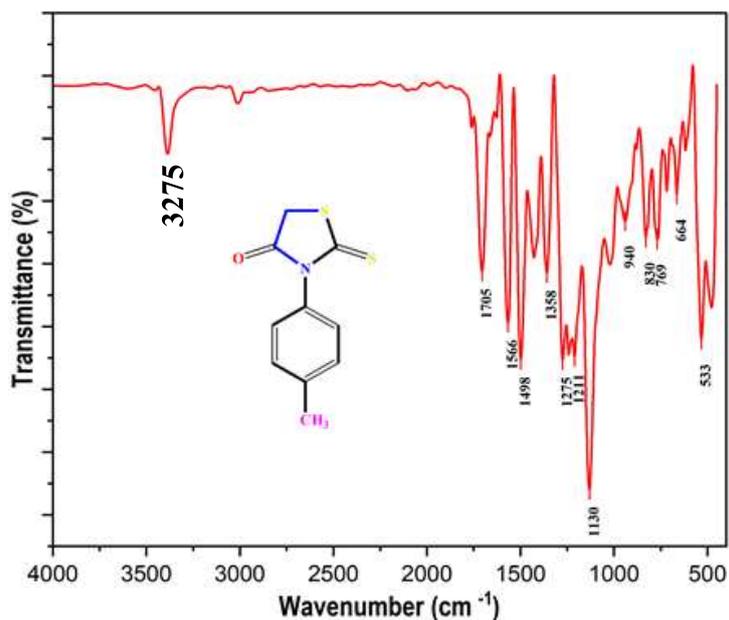


**Schéma III-3:** Mécanisme réactionnel de la synthèse du rhodanine 3-N (4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one

**b) caractéristiques physiques**

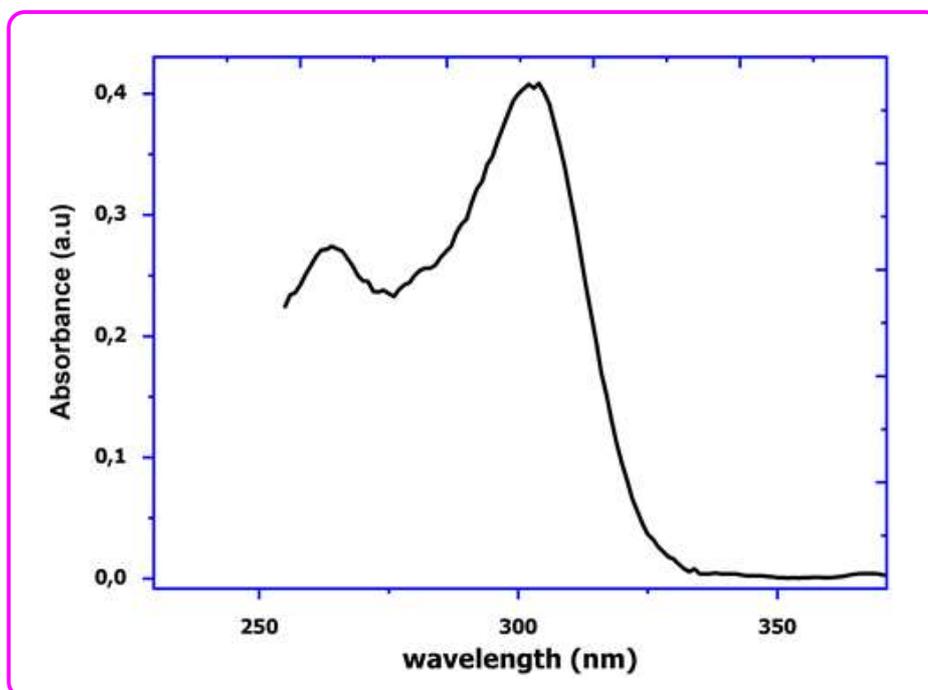
- Apparence : poudre blanche
- Formule brute : C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NOS<sub>2</sub>
- Masse molaire : 223.31 g/mole
- Rdt = 75 %
- Pf = 152 °C

c) Données spectroscopique



**Figure III-1:** spectre d'absorption infrarouge du 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one

IR (cm<sup>-1</sup>): 1705 (C=O), 1211(C=S), 1130 (C-S-C), 1510 (C=C), 3275 (C-N)



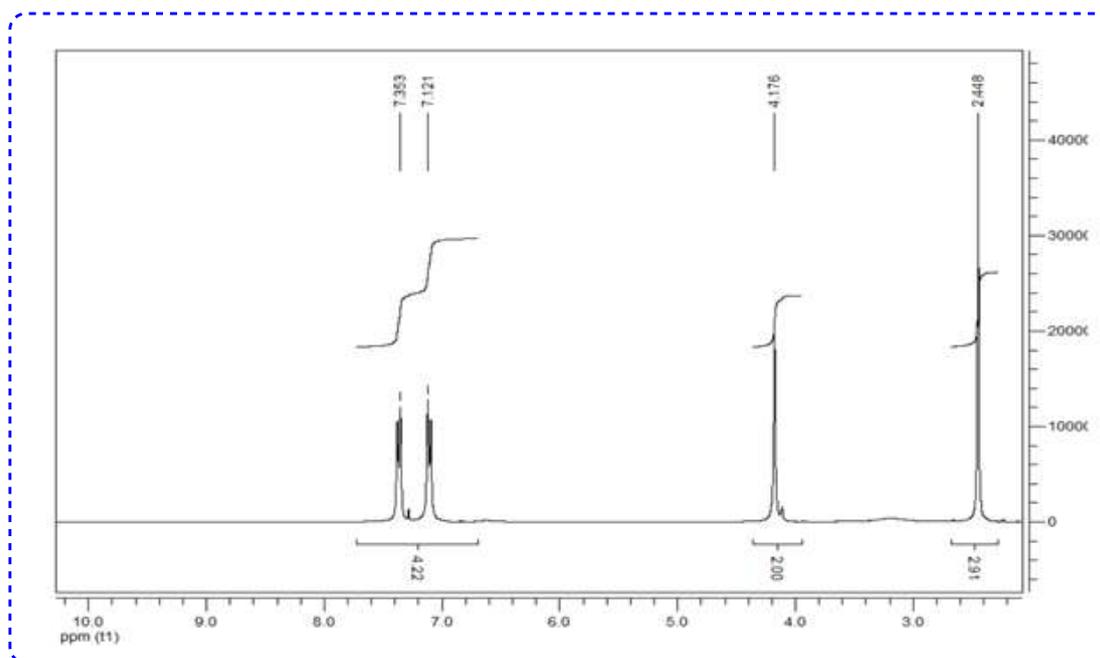
**Figure III-2:** spectre d'absorption Uv-visible du 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one

**UV-Visible :**

Bande 1 : elle apparaît vers 264 nm, attribuée à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Bande 2 : elle apparaît vers 282 nm, elle correspond à la transition  $n \rightarrow \sigma^*$

Bande 3 : elle apparaît vers 304 nm ; elle correspond à la transition  $n \rightarrow \pi^*$



**Figure III-3 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one.

**RMN  $^1\text{H}$ , (300 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta\text{ppm}$ , J Hz:** 2.44 (s, 3H), 4.17 (s, 2H), 7.21– 7.35 (dd, 4H, AB, J=7.75)

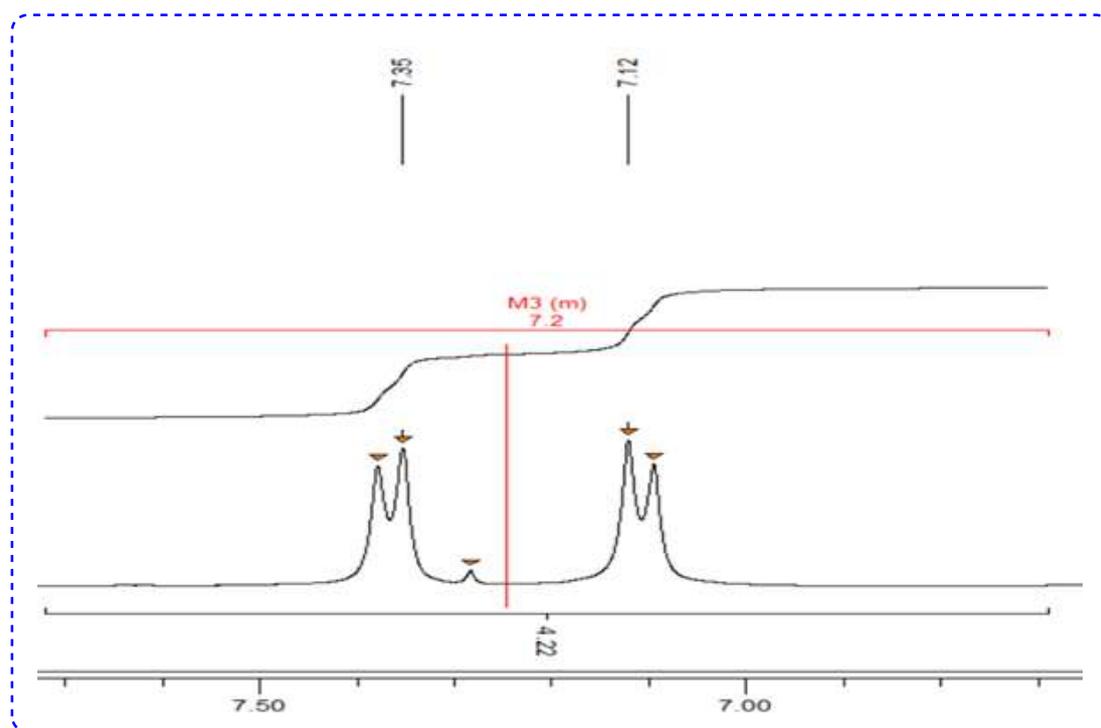


Figure III-4: Ecart de 7 à 7,75 ppm

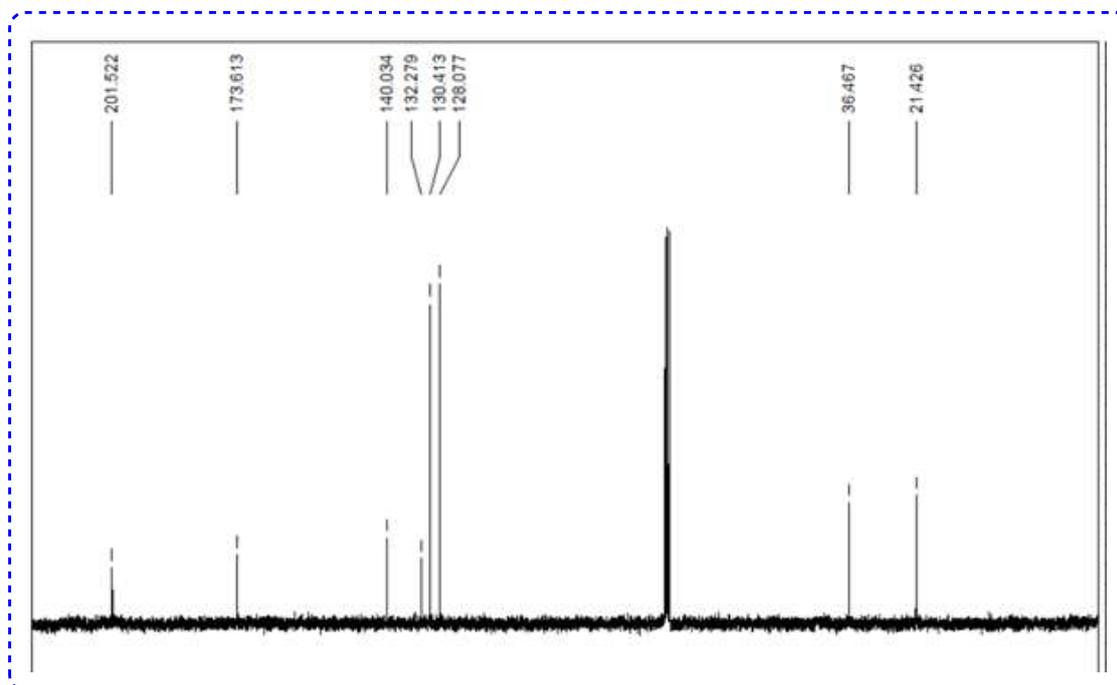


Figure III-5 : Spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one.

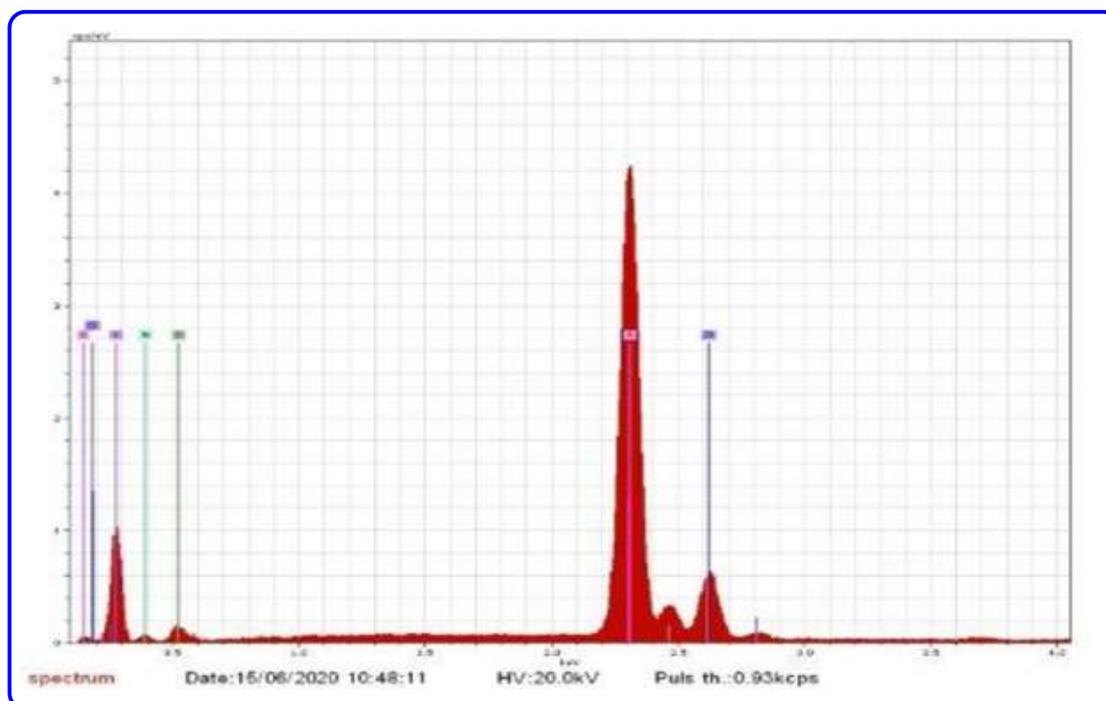
RMN  $^{13}\text{C}$ , (300 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  ppm 21.42( $\text{CH}_3$ ); 36.46 ( $\text{CH}_2$ ); (128.07; 130.41; 132.41; 140.03); (C-aryl); 173.61(C=S); 201.52(C=O).

### III.5-Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

L'analyse EDX du rhodanine synthétisé est présentée dans le tableau III-2. Ces résultats sont visualisés sur la figure III-6. L'analyse EDX du Rhodanine 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one montre la présence cruciale de carbone (24,80 % en poids). L'élément soufre (25,67 % en poids) a été détecté avec la présence d'oxygène (20,11 % en poids) et l'azote (15,89 % en poids) avec des traces de chlore 5,42 % en poids)

**Tableau III-2:** Résultats EDX pour la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one.

Element	Series	Unn. C	(wt, Norm. C	(wt, Atom C (at, %)	Error (%)
<b>Carbon</b>	K – series	24.80	26.99	38.17	3.7
<b>Sulfur</b>	K – series	25.67	27.94	14.80	0.9
<b>Nitrogen</b>	K – series	15.89	17.29	20.97	3.9
<b>Chlorine</b>	K – series	5.42	5.29	2.82	0.2
<b>Oxygen</b>	K – series	20.11	21.89	23.24	3.8
	Total	91.11	100.00	100.00	



**Figure III-6:** Spectre EDX de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one.

### III.6-Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer une zone d'intérêt d'une manière complètement différente de celle de l'œil nu ou même de la microscopie optique normale. Les images MEB montrent des contrastes simples entre les matériaux à base organique et ceux à base métallique et fournissent ainsi instantanément une grande quantité d'informations sur la zone inspectée. Les images suivantes donnent une vision différente de notre composé à différentes échelles. Les images révèlent clairement que les particules sont de forme des feuilles agglomérées, avec une distribution de taille irrégulière

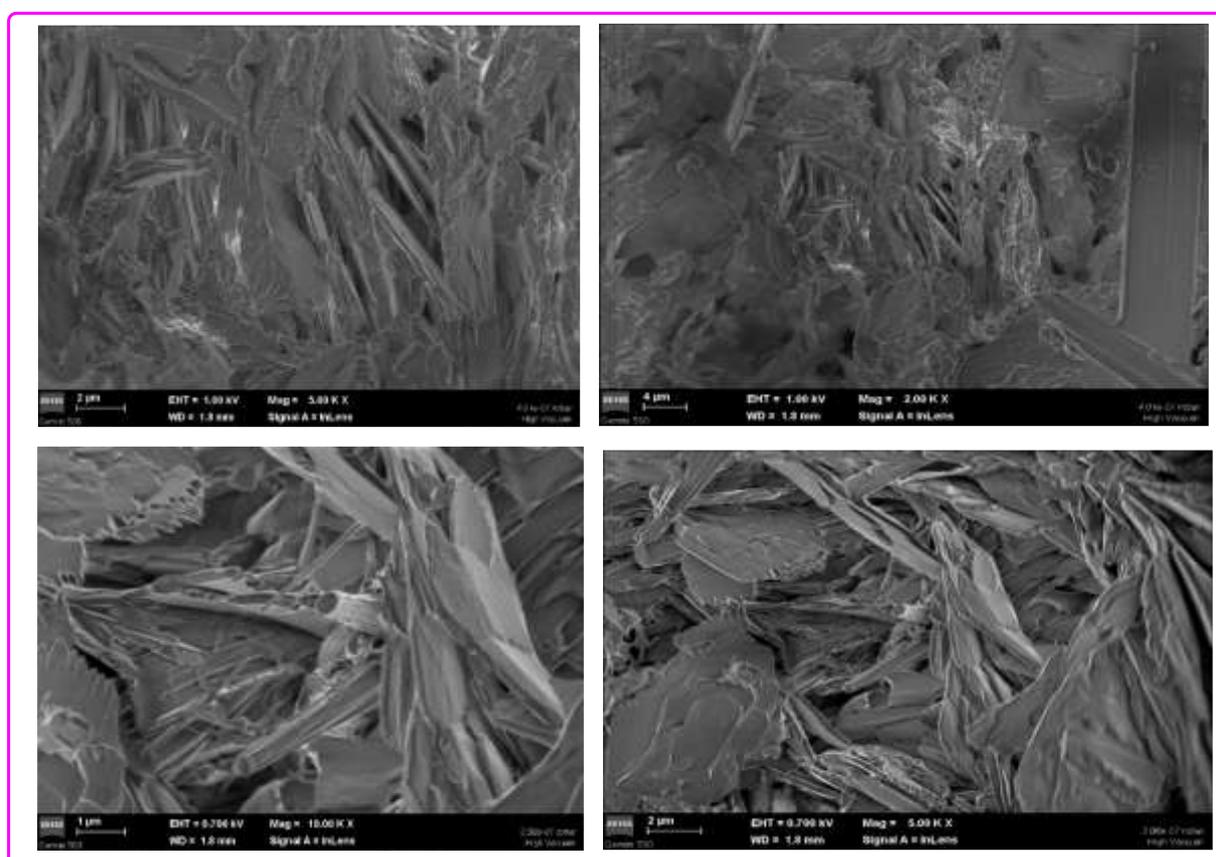


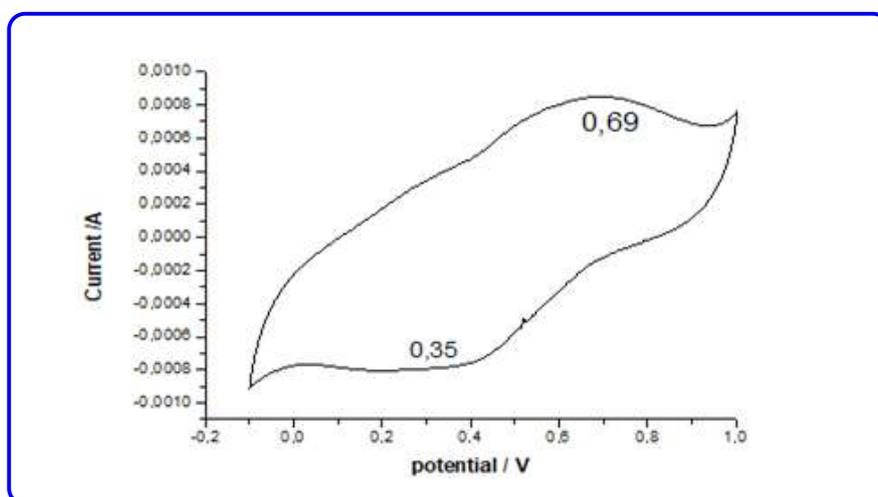
Figure III-7 : Images MEB de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one.

### III.7-Voltampérométrie cyclique

La Voltampérométrie cyclique (cv) est une technique électrochimique utilisée pour étudier les propriétés électrochimiques liées aux surfaces électroactives. La CV est une méthode électrochimique très polyvalente qui permet de comprendre les mécanismes des réactions d'oxydoréduction, la réversibilité d'une réaction et la cinétique de transfert d'électrons d'une espèce électroactive en solution

Le comportement électrochimique du Rhodanine a été étudié par la voltammétrie cyclique (Figure III-8). Il est déposé sur du graphite ; le voltammogramme montre un couple redox ox/red, qui se trouve être de 0,69 et 0,35 V respectivement.

La CV fournit des informations rapides sur les processus thermodynamiques d'oxydoréduction, sur la cinétique des réactions hétérogènes de transfert d'électrons et sur les réactions chimiques couplées ou les processus d'adsorption. C'est la principale expérience électrochimique réalisée pour caractériser le matériau d'électrode pour chaque type d'application.



**Figure III-8** : Voltammogramme de la 2-thio-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one.

### III.8-Synthèse de (Z) 5-Arylidène-3-N (4-méthylphényl) -2-thioxothiazolidin-4-one

#### III.8.1-Mode opératoire

Dans un ballon de 150 ml, on met 0.1 mole de thiazolidinone, 0.1mole d'aldéhyde, 20 ml d'acide acétique et 0.15mole d'acétate de sodium. A ce mélange une base est ajoutée. Le système est porté au reflux pendant 7 h. Un solide sous forme de cristaux est obtenu par

filtration et recristallisés dans l'éthanol. Quinze arylidènes rhodanine sont synthétisés et caractérisés selon ce mode opératoire[8][9].

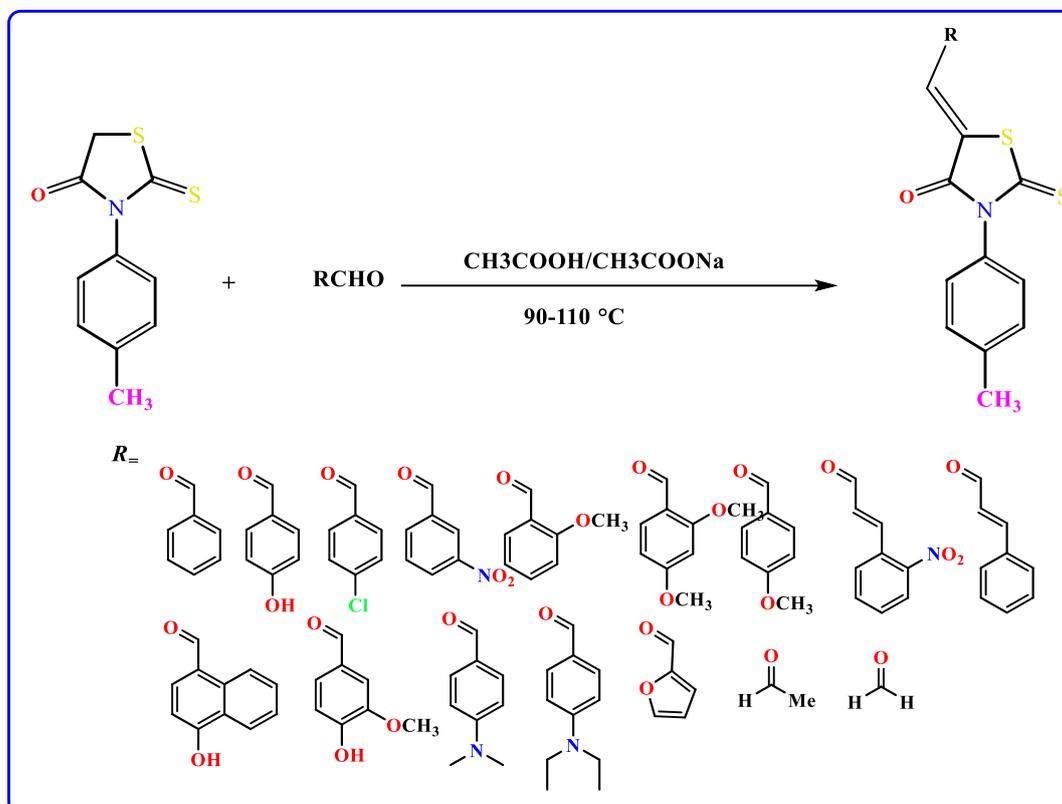
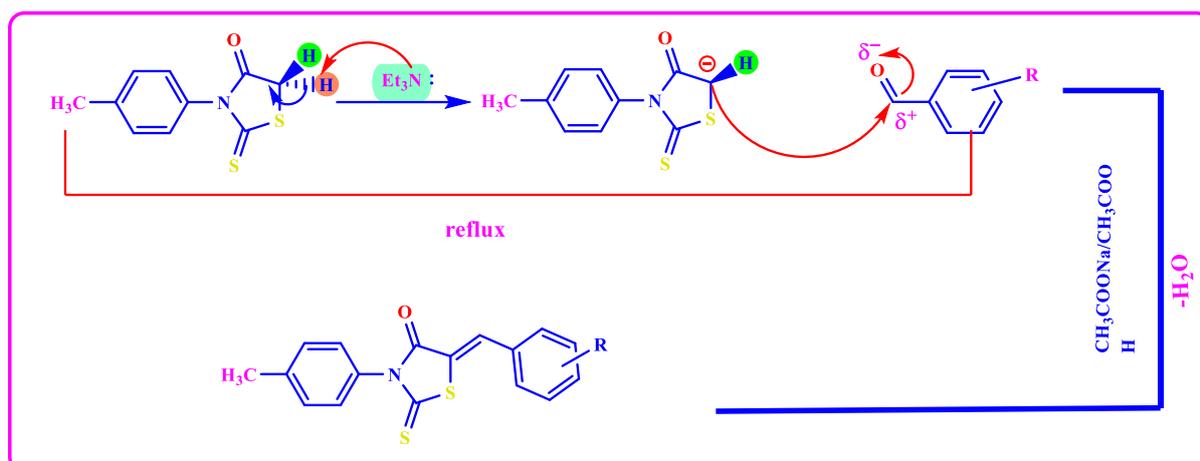


Schéma III-4 : Synthèse des arylidène-thiazolidinones

a) Mécanisme réactionnel de la (Z)-5-Arylidène-3-N (4-méthylphényl) -2-thioxothiazolidin-4-one

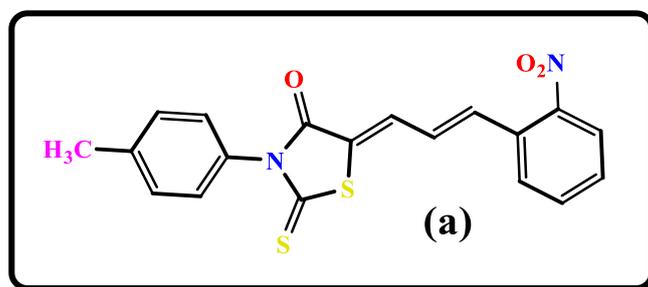
La première étape consiste à former un carbanion par arrachage d'un proton labile de la rhodanine en présence d'un équivalent de la triméthylamine ( $\text{Et}_3\text{N}$ ). Le carbanion formé attaque le carbone électrophile du carbonyle de l'aldéhyde (un équivalent) selon une addition nucléophile, avec éliminations d'une molécule d'eau (Figure III-5)



**Schéma III-5** : Mécanisme réactionnel de formation des 5-arylidènesrhodanine par condensation de Knoevenagel des aldéhydes aromatiques et la 3-N (4-méthylphényl) -2-thioxothiazolidin-4-one.

### III.8.2 -caractérisation du (Z) 5-Arylidène-3-N (4-méthylphényl) -2-thioxothiazolidin-4-one

- (Z)-5-((E)-3-(3-nitrophenyl) allylidene)-3-N (4-méthylphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one:



#### Caractéristiques physiques

- Apparence : solide jaune
- Formule brute : C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>
- Masse molaire : 382,45 g/mole
- Rdt= 80 %
- Pf=215°C

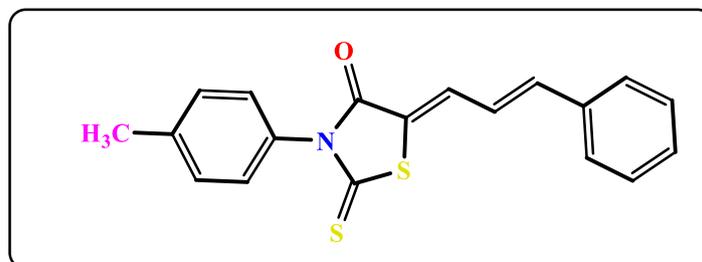
#### Données spectroscopiques

IR (cm<sup>-1</sup>): 1743 (C=O), 1239 (C=S).

RMN <sup>1</sup>H, (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) δ (ppm) 2.41 (s, 3H), 6.7 (m, 1H), 7.08-7.27 (m, 3H), 7.39-7.7 (6H, m), 7.97 (1H, CH=C)

RMN<sup>13</sup>C, (60MHZ, CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm) 21.23 (CH<sub>3</sub>) ; 124.67; 127.64;128.19; 129.01; 129.90; 130.62; 131.64; 131.82; 132.76; 133.98;134.65; 135.13; 137.56; 147.08; 166.48 (C=S) ;190.23(C=O)

- (Z)-5-((E)-3-(phenyl)allylidene)-3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one



### caractéristiques physiques

- Apparence : solide jaune
- Formule brute : C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NOS<sub>2</sub>
- Masse molaire : 337.45 g/mole
- Rdt= 76 %
- Pf=165 °C

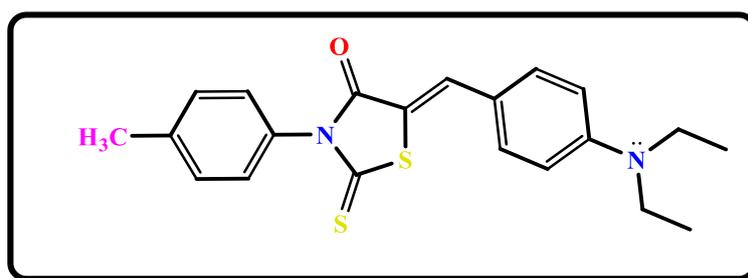
### Données spectroscopique

IR (cm<sup>-1</sup>), 1726 (C=O), 1233 (C=S), 1052 (C-S-C), 1510 (C=C)

RMN <sup>1</sup>H, (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) δ (ppm) 2.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.65 (d, 1H, C=CH), 6.71-7.69 (m, 10H), 7.06 (m, 1H)

RMN<sup>13</sup>C, (60MHZ, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ (ppm) 21.22 (CH<sub>3</sub>); 124.85; 127.23; 127.58; 128.54; 128.89; 129.74; 129.90; 132.28; 132.79; 135.13; 136.67; 137.56; 140.23; 166.93 (C=S); 189.63 (C=O)

- (Z)-5-(4-(diethylamino)benzylidene)-3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one



### caractéristiques physiques

- Apparence : solide orange
- Formule brute :  $C_{21}H_{22}N_2OS_2$
- Masse molaire : 382.54 g/mole
- Rdt= 68%
- Pf= 182 °C

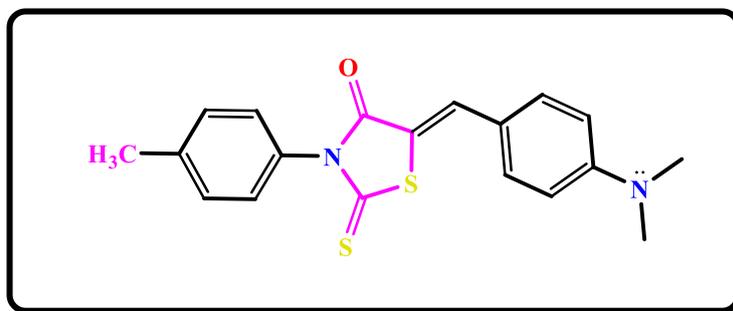
### Données spectroscopique

IR ( $cm^{-1}$ ), 1733 (C=O), 1210 (C=S), 1043 (C-S-C), 1495 (C=C)

RMN  $^1H$ , ( $CDCl_3$ , 60MHz)  $\delta$  (ppm) 1.19 (t, 6H, N-(CH $_2$ ) $_2$ -(CH $_3$ ) $_2$ ), 2.67 (s, 3H), 3.48 (s, 4H, N-(CH $_2$ ) $_2$ -(CH $_3$ ) $_2$ ), 6.39-7.27 (m, 8H), 7.72 (s, 1H, C=C-H)

RMN  $^{13}C$ , (60MHZ,  $CDCl_3/TMS$ )  $\delta$  (ppm) 12.62 (N-CH $_2$ -CH $_3$ ); 21.34 (CH $_3$ ); 44.59 (N-CH $_2$ -CH $_3$ ); 111.61; 128.03; 130.11; 133.57; 134.85; 139.46; 141.81, 144.79; 145.17; 147.56; 154.56; 166.12(C=S); 192.185(C=O)

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



### caractéristiques physiques

- Apparence : solide orange
- Formule brute :  $C_{19}H_{18}N_2OS_2$
- Masse molaire : 354.49 g/mole
- Rdt= 60%
- Pf=173°C

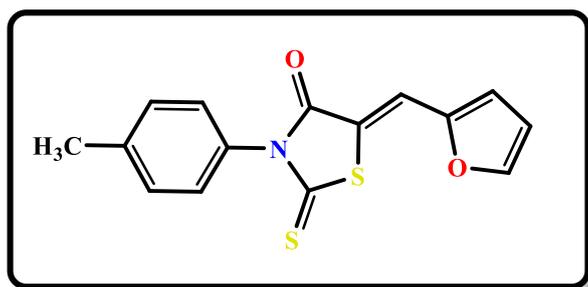
### Données spectroscopique

IR ( $cm^{-1}$ ) 1718 (C=O), 1227 (C=S), 1050 (C-S-C), 1517 (C=C)

**RMN <sup>1</sup>H, (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) δ (ppm)** 2.35 (s, 3H), 3.12 (s, 6H, N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.49(s, 1H, C=C-H), 6.84-7.75 (m, 8H)

**RMN <sup>13</sup>C, (60MHZ, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ (ppm)** 21.02 (Ar-CH<sub>3</sub>); 39.63 (N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 111.64; 120.54; 127.65; 129.72; 132.82; 134.54; 134.94; 137.56; 151.67(C=CH.); 167.38(C=S); 187.97 (C=O)

- (Z)-5-(furan-2-ylmethylene)--3N-(4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one:



#### caractéristiques physiques

- Apparence : Solide Marron
- Formule brute : C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>
- Masse molaire : 301.38 g/mole
- Rdt= 70 %
- Pf=178°C

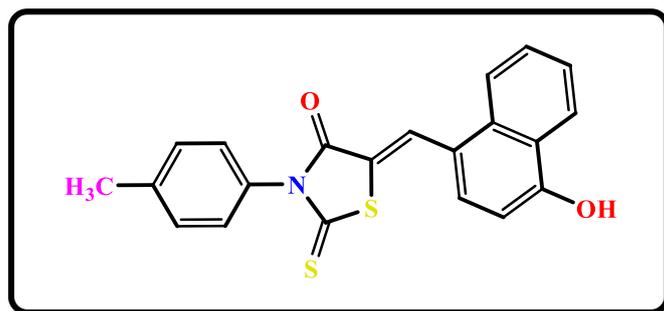
#### Données spectroscopique

**IR (cm<sup>-1</sup>)** 1711 (C=O), 1221 (C=S), 1052 (C-S-C), 1513 (C=C)

**RMN <sup>1</sup>H, (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) δ (ppm)** 2.33 (s, 3H), 6.78-7.90 (m, 7H), 7.45 (s, 1H)

**RMN <sup>13</sup>C, (60MHZ, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ (ppm)** 21.29 (CH<sub>3</sub>); 74.62; 76.71; 78.75; 113.44; 118.39; 118.63; 127.91; 130.13, 139.67; 150.01; 165,87 (C=S); 188, 91 (C=O)

- (Z)-5-((4-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene)-3N-(4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one



### caractéristiques physiques

- Apparence : solide jaune
- Formule brute :  $C_{21}H_{15}NO_2S_2$
- Masse molaire : 377.48 g/mole
- Rdt= 40 %
- Pf=180 °C

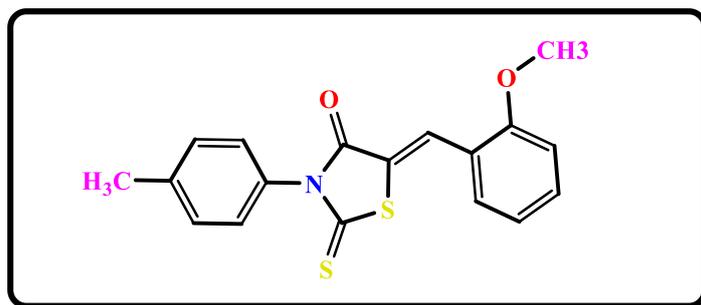
### Données spectroscopique

**IR (cm<sup>-1</sup>)**, 1729 (C=O), 1238 (C=S), 1058 (C-S-C), 1546 (C=C)

**RMN <sup>1</sup>H**, (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) δ (ppm) 2.36 (s, 3H), 7.24-8.14 (m, 10H), 7.76 (s, 1H), 8.33 (s, 1H, OH)

**RMN <sup>13</sup>C**, (60MHZ, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ (ppm) 21.66 (CH<sub>3</sub>); 112.75; 123.78; 124.67; 124.92; 126.11; 126.79; 127.73; 128.42; 128.37; 128.93; 129.57; 129.89; 132.91; 135.17; 137.56; 154.27; 166.34 (C=S); 192.57(C=O)

- *(Z)-5-(2-methoxybenzylidene)-3N-(4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one*



### caractéristiques physiques

- Apparence : solide jaune
- Formule brute :  $C_{18}H_{15}NO_2S_2$
- Masse molaire : 341.44 g/mole
- Rdt= 75 %
- Pf=185 °C

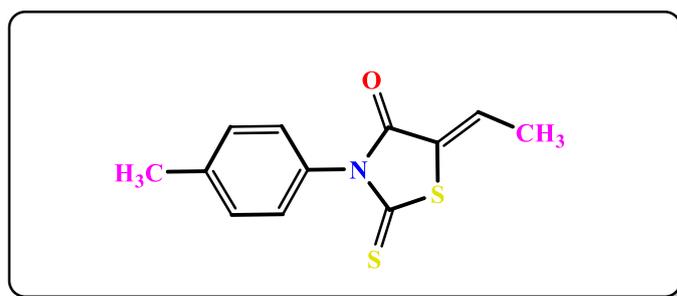
### Données spectroscopiques

**IR (cm<sup>-1</sup>)** 1741 (C=O), 1231 (C=S), 1025 (C-S-C), 1506 (C=C)

**RMN <sup>1</sup>H**, (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) δ (ppm) 2.46 (s, 3H), 3.96 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 6.93-7.47 (m, 4H), 8.18 (s, 1H, C=C-H)

**RMN<sup>13</sup>C (60MHZ, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ (ppm)** 21.09 (CH<sub>3</sub>); 55.25 (O-CH<sub>3</sub>); 74.68; 76.73; 78.80; 110.95; 120.79; 127.72; 129.33; 129.94; 132.40; 139.46; 160.32 (C=S); 166.23 (C-O-CH<sub>3</sub>); 191.78 (C=O)

- *(Z)-5-ethylidene)-3N-(4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one*



### caractéristiques physiques

- Apparence : solide marron
- Formule brute : C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NOS<sub>2</sub>
- Masse molaire : 249.35 g/mole
- Rdt= 35 %
- Pf=160 °C

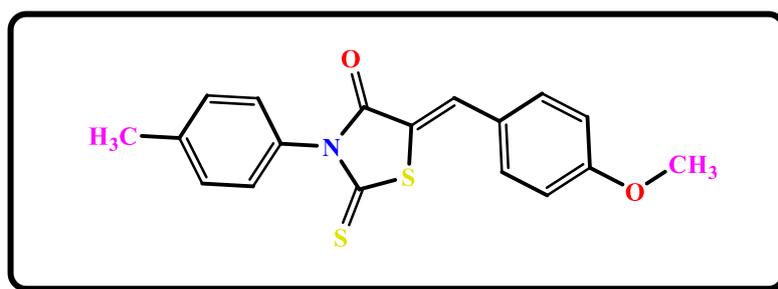
### Données spectroscopique

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 1715 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1233 (C=S), 1040 (C-S-C), 1514 (C=C)

**RMN <sup>1</sup>H, (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) δ (ppm)** 2.09 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 7.21-7.46 (m, 4H), 7.04 (q, 1H, C=CH)

**RMN<sup>13</sup>C, (60MHZ, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ (ppm)** 12.41 (CH<sub>3</sub>); 21.24 (CH<sub>3</sub>), 126.95; 127.72; 129.90; 130.89; 135.13; 137.56; 166.07 (C=S); 190.61 (C=O)

- *(Z)-5-(4-methoxybenzylidene)-3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one*



### caractéristiques physiques

- Apparence : Solide jaune
- Formule brute :  $C_{18}H_{15}NO_2S_2$
- Masse molaire : 341.44 g/mole
- Rdt= 60%
- Pf=142°C

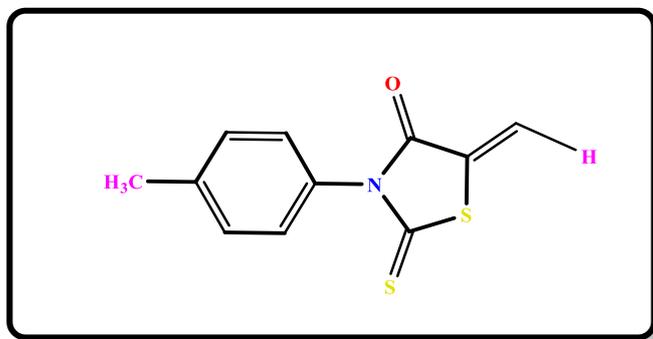
### Données spectroscopique

**IR ( $cm^{-1}$ ):** 1694 (C=O), 1237 (C=S), 1018 (C-S-C), 1501 (C=C)

**RMN  $^1H$ , ( $CDCl_3$ , 60 MHz)  $\delta$  (ppm)** 2.38 (s, 3H, Ar- $CH_3$ ), 4.02 (s, 3H, O- $CH_3$ ), 7.27 (d, 2H, Ar-H), 7.79 (d, 2H, Ar-H), 7.03-7.49 (m, 4H), 7.32 (s, 1H, C=C-H)

**RMN  $^{13}C$ , (60 MHz,  $CDCl_3/TMS$ )  $\delta$  (ppm)** 21.29 ( $CH_3$ ); 55.38 (O $CH_3$ ); 74.46; 76.93; 78.75; 111.05; 120.68; 127.28; 129.35; 130.94; 132.48; 139.56; 161.12; 166.23 (C=S); 191.78 (C=O)

- *5-methylene-3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one*



### caractéristiques physiques

- Apparence : solide jaune
- Formule brute :  $C_{11}H_9NOS_2$
- Masse molaire : 235.32 g/mole
- Rdt= 60 %
- Pf=156 °C

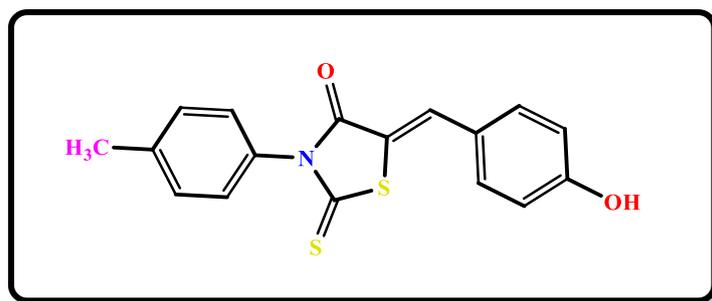
### Données spectroscopique

**IR ( $cm^{-1}$ ):** 1725  $cm^{-1}$ (C=O), 1233  $cm^{-1}$ (C=S).

**RMN <sup>1</sup>H, (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) δ (ppm)** 2.32 (s, 3H), 7.23-7.36 (m, 4H), 5.32 (s,1H), 6,03 (s,1H)

**RMN <sup>13</sup>C, (60MHZ, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ (ppm)** 20.69 (CH<sub>3</sub>); 112.89; 128.79; 131.90; 135.76; 136.84; 138.69; 166.24 (C=S); 189.95 (C=O)

- *(Z)-5-(4-hydroxybenzylidene)-3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one*



#### caractéristiques physiques

- Apparence : solide jaune
- Formule brute : C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>
- Masse molaire : 327.42 g/mole
- Rdt= 65 %
- Pf=126 °C

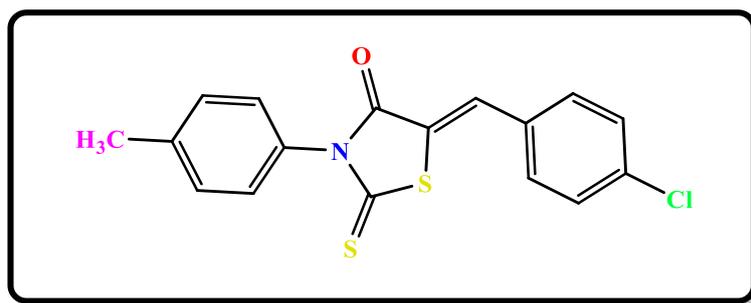
#### Données spectroscopique

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 1709 (C=O), 1222 (C=S), 1041 (C-S-C), 1486 (C=C)

**RMN <sup>1</sup>H, (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz) δ (ppm)** 2.28 (s, 3H), 5.73 (s,1H, OH), 7.22-7.61 (m,8H), 7.64 (s,1H)

**RMN <sup>13</sup>C, (60 MHZ, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ (ppm)** 20.89 (CH<sub>3</sub>); 116.70; 124.69; 127.73; 127.94; 129.90; 132.83; 135.08; 135.13; 137.56; 159.38; 165.94 (C=S); 191.70 (C=O)

- *(Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one*



### caractéristiques physiques

- Apparence : solide jaune
- Formule brute :  $C_{17}H_{12}ClNOS_2$
- Masse molaire : 345.86 g/mole
- Rdt= 78%
- Pf=145 °C

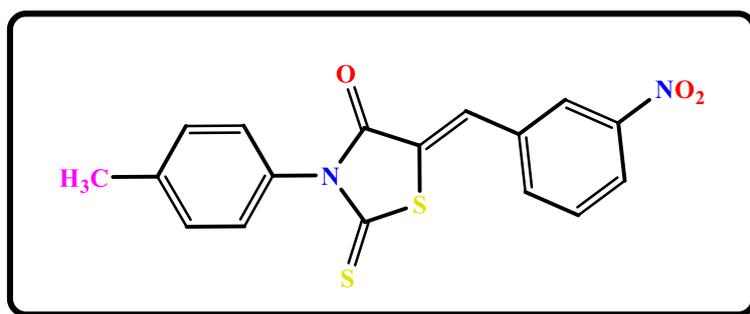
### Données Spectroscopique

**IR** ( $cm^{-1}$ ): 1696  $cm^{-1}$  (C=O); 1239  $cm^{-1}$  (C=S), 1029  $cm^{-1}$  (C-S-C), 1581  $cm^{-1}$  (C=C)

**RMN  $^1H$** , ( $CDCl_3$ , 300MHz)  $\delta$  (ppm): 2.46 (s, 3H), 7.17-7.51 (m, 8H), 7.76 (s, 1H)

**RMN  $^{13}C$** , (300MHZ,  $CDCl_3/TMS$ )  $\delta$  (ppm): 21.46 ( $CH_3$ ); 76.64; 76.89; 77.06; 77.26; 77.48; 123.93; 127.98; 129.78; 130.41; 131.76; 131.82, 132.03; 140.08; 167.61(C=S);193.05(C=O)

- (Z)-5-(3-nitrobenzylidene)-3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one



### caractéristiques physiques

- Apparence : cristaux jaune
- Formule brute :  $C_{17}H_{13}NO_2S_2$
- Masse molaire: 311.42 g /mole
- Rdt= 80 %

- Pf=220 °C

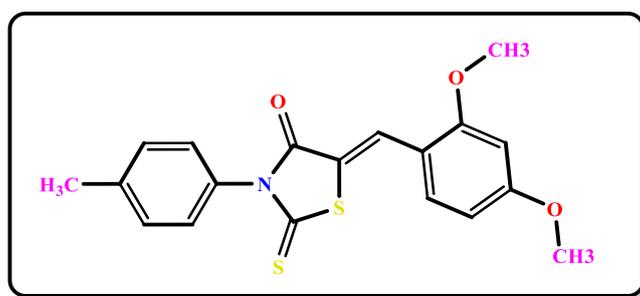
### Données Spectroscopique

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 1711 (C=O), 1233 (C=S), 1052 (C-S-C), 1510 (C=C)

**RMN <sup>1</sup>H, (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) δ (ppm)** 2.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.16-7.39 (m, 4H), 7.72-7.81 (m, 4H aryl), 8.42 (s, 1H C=C-H)

**RMN<sup>13</sup>C, (300MHZ, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ (ppm)** 21.46 (CH<sub>3</sub>-aryl); 123.83; 125.52; 127.73; 125.52, 128.23; 129.90; 133.23; 133.77; 135.17; 136.23; 137.56; 148.28; 167.30 (C=S); 192.16 (C=O).

- (Z)-5-(2,4-dimethoxybenzylidene)-3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one



### caractéristiques physiques

- Apparence : solide jaune
- Formule brute : C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub>
- Masse molaire : 371,47 g/mole
- Rdt= 87 %
- Pf=165 °C

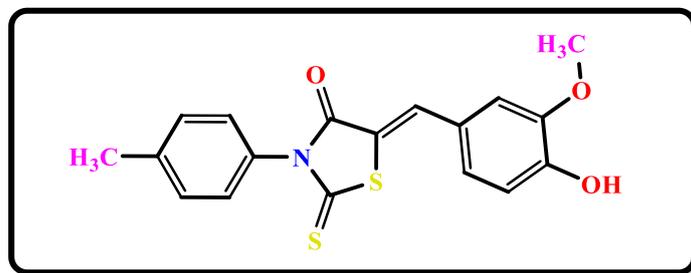
### Données spectroscopiques

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 1745 (C=O), 1239 (C=S), 1044 (C-S-C), 1526 (C=C)

**RMN <sup>1</sup>H, (CDCl<sub>3</sub>, 60MHz) δ (ppm)** 2.42 (s,3H,CH<sub>3</sub>), 3.88 (s,3H,O-CH<sub>3</sub>), 3.90 (s,3H, O-CH<sub>3</sub>), 8.09 (s,1H,C=C-H), 6,45-7,47 (m,7H)

**RMN<sup>13</sup>C (60 MHZ, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ (ppm)** 21,82 (CH<sub>3</sub>); 56.13 (O-CH<sub>3</sub>); 55.48 (O-CH<sub>3</sub>); 74.57; 76.61; 78.69; 98.39; 105.66; 119.66; 127.85; 129.52; 129.99; 131.91; 139.43; 160.18; 165.65 (C=O); 192.87 (C=S)

- (Z)-5-(4-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-3-N (4-methylphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one:



### caractéristiques physiques

- Apparence : solide jaune
- Formule brute : C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub>
- Masse molaire : 357,44 g/mole
- Rdt= 65 %
- Pf=130°C

### Données Spectroscopique

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 3387cm<sup>-1</sup> (O-H) 1705 (C=O) 1233 (C=S), 1052 (C-S-C), 1510 (C=C)

**RMN <sup>1</sup>H, (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz) δ (ppm):** 2.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.96 (s, H, O-CH<sub>3</sub>); 6.09-7.48 (m, 11H); 7.76(s,1H, C=C-H); 7.39 (s,1H, OH),

**RMN<sup>13</sup>C, (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ (ppm):** 21.32 (CH<sub>3</sub>), 56.05, 115.79, 118.01, 126.32, 127.82, 129.73, 130.34, 131.90, 135.08, 137.17, 139.56, 148.46, 148.91, 168.05 (C=S), 190.78 (C=O)

### III.8- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit la synthèse simple d'une série des dérivés 5-arylidène-rhodanines selon la méthode de cyclisation de Hantzsch suivie par la réaction de condensation de Knoevenagel en utilisant l'acétate de sodium comme un catalyseur basique sous condition au reflux dans l'acide acétique comme solvant. Cette stratégie offre plusieurs avantages, notamment de bons d'excellents de rendement, des conditions de réaction propres et une procédure de traitement facile. Un certain nombre de nouvelles rhodanines fonctionnalisées sont obtenues par simple filtration. Tous les composés ont été entièrement caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques à savoir RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , UV-visible et la spectroscopie Infra-rouge.

L'étalement des signaux du spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la régiosélectivité de cette réaction, l'isomère Z est obtenu avec tous les aldéhydes utilisés.

La configuration (Z) de la liaison C=C exocyclique dans les dérivés (Z)-5-arylidene-3-N (4-methylphenyl) -2- thioxothiazolidin-4-one a été confirmée par le signal d'un proton de méthine qui a résonné à déplacement chimique plus élevé (7-8 ppm) comme un singulet et les carbones des fonction thione (C=S) et carbonyle avec la double liaison exocyclique de méthine en RMN de  $^{13}\text{C}$ . La présence de cette configuration est déjà signalée dans la littérature[8][9][10].

### Références bibliographiques :

- [1] M. El Zein, "Derivatives of Rhodanine as Potential Antifungal Drugs," 2011.
- [2] S. K. Mallick, A. R. Martin, and R. G. Lingard, "Synthesis and antimicrobial evaluation of some 5-(5-nitrofurylidene) rhodanines, 5-(5-nitrofurylidene) thiazolidine-2, 4-diones, and their vinylogs," *J. Med. Chem.*, vol. 14, no. 6, pp. 528–532, 1971.
- [3] J. Dolezel *et al.*, "Rhodanineacetic acid derivatives as potential drugs: preparation, hydrophobic properties and antifungal activity of (5-arylalkylidene-4-oxo-2-thioxo-1, 3-thiazolidin-3-yl) acetic acids," *Molecules*, vol. 14, no. 10, pp. 4197–4212, 2009.
- [4] T. Tomasic and L. P. Masic, "Rhodanine as a privileged scaffold in drug discovery," *Curr. Med. Chem.*, vol. 16, no. 13, pp. 1596–1629, 2009.
- [5] M. Sortino *et al.*, "Synthesis and antifungal activity of (Z)-5-arylidenerhodanines," *Bioorganic & Med. Chem.*, vol. 15, no. 1, pp. 484–494, 2007.
- [6] D. Madrid-Úsuga, C. A. Melo-Luna, A. Insuasty, A. Ortiz, and J. H. Reina, "Optical and electronic properties of molecular systems derived from rhodanine," *J. Phys. Chem. A*, vol. 122, no. 43, pp. 8469–8476, 2018.
- [7] C. S. S. R. Kumar, *UV-VIS and photoluminescence spectroscopy for nanomaterials characterization*. Springer, 2013.
- [8] K. Toubal, A. Djafri, A. Chouaih, and A. Talbi, "Synthesis and structural determination of novel 5-arylidene-3-n(2- alkyloxyaryl)-2-thioxothiazolidin-4-ones," *Molecules*, vol. 17, no. 3, pp. 3501–3509, 2012, doi: 10.3390/molecules17033501.
- [9] N. Khelloul *et al.*, "Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and computational studies of thiazolidin-4-one derivative: (Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one," *Acta Chim. Slov.*, vol. 63, no. 3, pp. 619–626, 2016, doi: 10.17344/acsi.2016.2362.
- [10] N. Benhalima *et al.*, "Synthesis and molecular structure investigation by DFT and X-ray diffraction of ARNO," *J. Chem. Crystallogr.*, vol. 41, no. 11, pp. 1729–1736, 2011, doi: 10.1007/s10870-011-0165-9.

## ***CHAPITRE IV***

***ÉTUDE THÉORIQUE PAR LA MÉTHODE  
DFT DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES  
LINÉAIRE ET NONLINÉAIRE DU  
2-THIOXO-3N, (4-METHYLPHENYL)  
THIAZOLIDIN-4-ONE***

## IV.1- Introduction

La chimie computationnelle est un domaine en pleine expansion, un appui pour l'interprétation des résultats expérimentaux et pour objectif de comprendre, de quantifier et de prédire les phénomènes chimiques à partir des équations fondamentales afin d'assurer la conception et développement de nouveaux matériaux possédant des propriétés souhaitables. L'optique non linéaire est un nouveau domaine de recherche actif en chimie expérimentale et définie comme l'ensemble des phénomènes qui résultent de la non-linéarité de la réponse diélectrique d'un milieu matériel sous l'action d'une onde électromagnétique intense du domaine optique pour produire une onde de fréquence différente. Les propriétés (ONL) du matériau organique ont attiré l'attention de nombreux chercheurs expérimentaux et théoriques dans les dernières années grâce à leurs applications dans différents domaines tel que le domaine photonique et optoélectronique[1]. Ce phénomène (ONL) a été réalisé et développer en première temps par l'observation expérimentale, en 1961 par *Franken et al.* [2], qui ont mené une expérience de génération de second d'harmoniques (SHG) sur le matériau. Cette expérience a été affectée par des ondes lumineuses d'une longueur d'onde de 694,3nm. Par la suite de nombreuses études ont portés et développés de manière théorique par *N. Bloembergen et al*[3] sur propriétés (ONL) des matériaux, dans lesquelles favorisent la modification de l'amplitude, de la phase et de la fréquence des signaux optiques, tels que la génération de deuxième harmonique (GSH), le stockage d'informations et les guides d'ondes optiques [4][5][6][7][8][9][10]

Les outils théoriques possèdent un rôle particulièrement important dans ces études, car ils peuvent donner un aperçu des caractéristiques moléculaires spécifiques qui conduisent à des propriétés ONL souhaitables, et donc guider la conception de nouvelles molécules et de nouveaux matériaux actifs en ONL.[11][12][13][14]. Généralement, Les matériaux présentant des propriétés ONL élevées sont des structures organiques. Les méthodes de chimie quantique de référence de haute précision ont été appliquées sur ce type de matériaux.

Une compréhension approfondie des moments dipolaires, des polarisabilités hyperpolarisabilité, moléculaires et de leurs relations structure-propriété reste un domaine de recherche ouvert et actif pour la chimie théorique[15][16][17][18][19][20][21][22][23][24].

La comparaison des performances des différentes méthodes de calcul des propriétés optique devrait permettre de mieux comprendre la nature de ces propriétés et de révéler la contribution des facteurs moléculaires locaux et de la structure, et ainsi aider à concevoir des matériaux présentant les propriétés de réponse électrique souhaitées. Elle devrait également

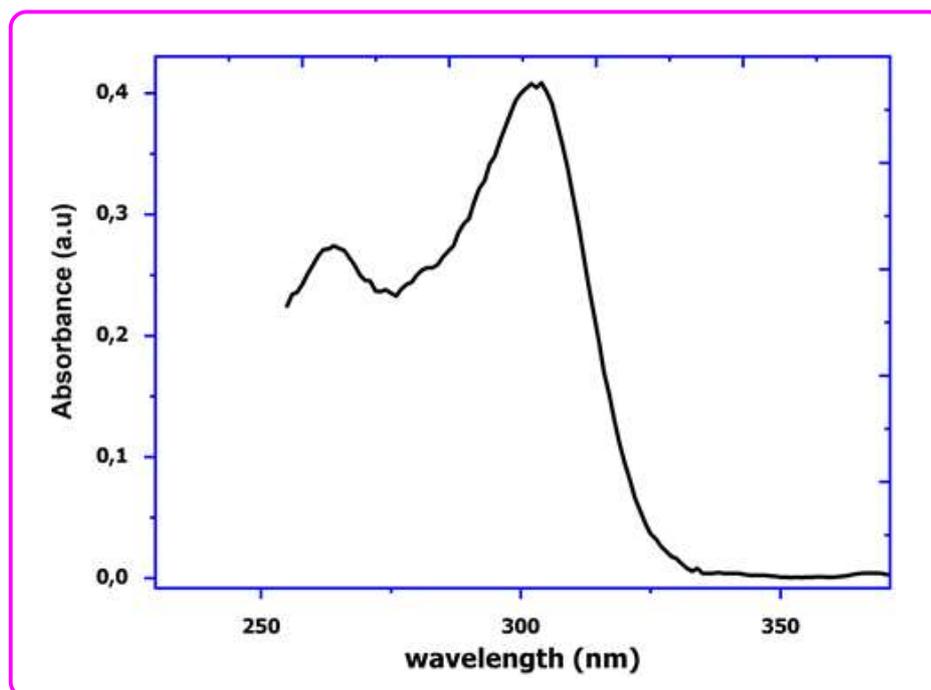
être utile pour évaluer les méthodes théoriques elles-mêmes et donner un aperçu de la manière dont on peut développer des méthodes de structure électronique améliorées

Dans cette partie de notre travail, Nous avons décrit et discuté les résultats des études expérimentales et théoriques de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one. Des calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été adoptés pour l'optimisation de la géométrie de ce composé et pour évaluer leur polarisabilité statique (la polarisation moyenne  $\alpha$  et l'anisotropie de la polarisation  $\alpha$ ) et leur première hyperpolarisabilité statique (la génération de seconde harmonique induite par le champ électrique (EFISHG)  $\beta_{//}$  et la diffusion hyper-Rayleigh (HRS)  $\beta_{HRS}$  en utilisant plusieurs fonctionnelles. Ces propriétés électriques statiques sont étudiées en détail. Une relation inverse entre la première hyperpolarisabilité et le gap HOMO-LUMO a été obtenue pour la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one

## IV.2- Résultat et Discussion

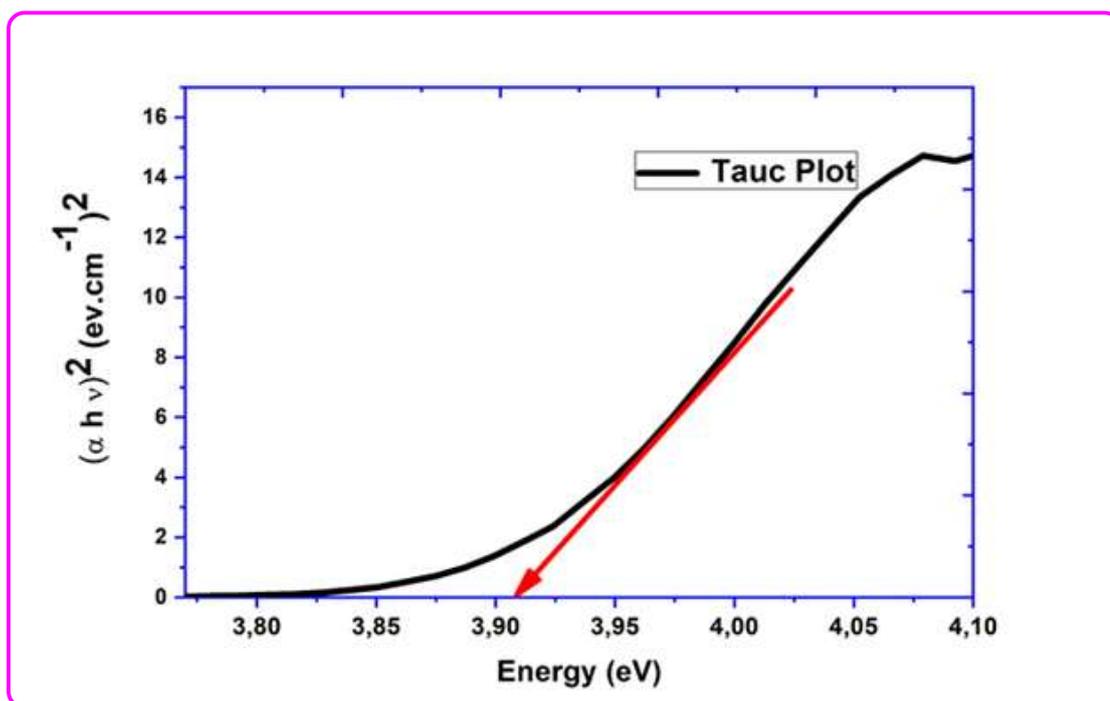
### IV.2.1- Propriétés optiques

Dans ce travail, le gap énergétique a été calculé à partir du spectre *UV-vis* (Figure IV-1). D'après ce spectre nous avons observé Un maximum d'absorption à plus de 4 eV (qui correspond à la région du proche ultraviolet), ce qui met en évidence la transition  $\pi - \pi^*$  entre la bande électronique occupée la plus élevée et la bande électronique vacante de plus basse niveau énergétique de ce composé. Comme le montre la figure IV-1, la spectroscopie *UV-vis* confirme que le composé étudié présente une bonne absorption optique avec des intensités et des régions accordables.



**Figure IV-1:** Spectre d'absorption optique de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one.

La figure IV-2 montre la courbe d'évolution du coefficient d'absorption  $\alpha$  du composé de rhodanine synthétisé en fonction de l'énergie photonique incidente  $E$ . En se référant à cette figure ; nous avons calculé l'énergie de la bande interdite ( $\Delta\varepsilon$ ) en utilisant la méthode de diagramme de Tauc (*Tauc plot method*) [25][26][27][28] qui présente la quantité  $h\nu$  (l'énergie du photon) en abscisse et la quantité  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en ordonnée et basée sur l'ajustement linéaire de l'ordonnée à l'origine de l'axe X, qui se repère autour de 3,91 eV. En utilisant une cellule de quartz de 10 mm d'épaisseur pour obtenir le spectre d'absorption. Cette valeur  $\Delta\varepsilon$  calculée reflète la nature semi-conductrice de la molécule 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one. Le spectre d'absorption révèle que la rhodanine 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one, est capable d'absorber le rayonnement visible. Par conséquent, il peut être très approprié pour les applications des dispositifs optoélectroniques.



**Figure IV.2:** Spectre d'absorption de la 2-thioxo-3-N,(4-méthylphényl) thiazolidine-4-one en fonction de l'énergie.

### IV.3- Résultats des propriétés électriques statiques

Les calculs précis des interactions des champs électromagnétiques avec les molécules sont importants pour le développement de divers dispositifs optiques. Plusieurs méthodes sont disponibles pour calculer les propriétés d'ONL, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité.

#### IV.3.1- Détails computationnels

Dans ce travail, La géométrie moléculaire de ce composé a été optimisée à la fonctionnelle *B3LYP* [29] en adaptant l'ensemble de base d'orbitale atomique *6-311+G (d,p)* mis en œuvre dans Gaussian 09 [30]. La géométrie moléculaire optimisée et ses coordonnées sont présentées dans la Figure (IV-3) et le Tableau (IV-1), respectivement. La suite de programmes *Gaussian 09* [31] a été employée pour tous les calculs des propriétés électriques statiques. Le programme *GaussView 5.1* [32] comme interface graphique, a été utilisé pour visualiser la structure et les orbitales *HOMO* et *LUMO*. Nous nous intéressons au calcul et à l'étude théorique du moment dipolaire  $\mu$ , de la polarisabilité statique  $\alpha$  et de la première

hyperpolarisabilité statique  $\beta$  de la 2-thioxo-3-N choix de passerelle pour prédire les propriétés *ONL* des petites molécules [33]. Le calcul de ces propriétés électriques statiques a été effectué à l'aide de plusieurs fonctionnelles d'échanges corrélation (PBE0, B3PW91[34], B3LYP [35], CAM-B3LYP [36], M06 [37], M05-2X et M06-2X [38]). De nombreux études théoriques ont montré que les fonctionnelles d'échange-correlation (XC) corrigées sont plus fiables par rapport aux fonctionnelles traditionnelles pour prédire la polarisabilité et la première hyperpolarisabilité [39][40][41].

La génération de second harmonique induite par un champ électrique (*EFISHG* : *electric-field induced second-harmonic generation*) décrite par le coefficient  $\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ . Elle est utilisée pour obtenir des informations sur les premières hyperpolarisations moléculaires  $\beta$  (polarisations quadratiques) en solution. Le champ électrique tend à orienter les molécules par l'intermédiaire de leurs moments dipolaires électriques permanents, qui sont nécessairement non nuls, si  $\beta$  est non nul, puisque chacun nécessite une molécule non centrosymétrique. La solution orientée n'est plus isotrope et présente un *SHG* dont l'intensité dépend des composantes de  $\beta$  projetées le long de l'axe du moment dipolaire (multipliée par un facteur de 3/5)

Nous avons calculé la polarisabilité moyenne  $\langle\alpha\rangle$  et l'anisotropie de la polarisabilité  $\Delta\alpha$ . Pour la première hyperpolarisabilité statique  $\beta$ , On met l'accent sur les valeurs de *EFISHG* $\beta//$  et aux phénomènes  $\beta_{HRS}$ . La fonctionnelle *B3LYP* est généralement considérée comme un

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

La quantité centrale dans la génération de seconde harmonique induite par le champ électrique (*EFISHG*) est  $\beta//$ , la composante vectorielle de  $\beta$  projetée le long de l'axe du moment dipolaire (multipliée par un facteur de 3/5).

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

$$\beta// = \frac{3}{5} \sum_{i=x,y,z} \frac{\mu_i \beta_i}{|\vec{\mu}|} \quad (\text{IV, 2})$$

$|\vec{\mu}|$  Est la norme du moment dipolaire, calculés comme suit

$$\beta = \sqrt{(\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)} \quad (\text{IV, 3})$$

$\mu_i$  et  $\beta_i$  les  $i^{\text{ème}}$  composantes des vecteurs  $\mu$  et  $\beta$ , respectivement, avec :

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (\text{IV}, 4)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz} \quad (\text{IV}, 5)$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zzy} \quad (\text{IV}, 6)$$

Toutes les contributions ( $\beta_{xxx}, \beta_{xyy}, \beta_{xzz}, \beta_{yyy}, \beta_{yxx}, \beta_{yzz}, \beta_{xzy}, \beta_{yyz}, \beta_{xzz}, \beta_{yzz}$ , et  $\beta_{zzz}$ ) peuvent être calculées à l'aide de *Gaussian 09*[30]. pour les huit calculs *DFT*. Dans *HRS*, les rapports de dépolarisation *DR* ont également été calculés. Pour un signal incident non polarisé, et pour la raison que les deux polarisations sont détectées avec la même sensibilité, le rapport de dépolarisation *DR* est calculé avec le Moyenne d'orientation sur  $\beta$ .

Dans la diffusion hyper-Rayleigh (*HRS*), on peut évaluer l'hyperpolarisabilité  $\beta_{HRS}$  et ses rapports de dépolarisation *DR*. La  $\beta_{HRS}(-2\omega; \omega, \omega)$  est ici liée à l'intensité de la *HRS* pour une lumière incidente non polarisée et l'observation de la lumière diffusée à polarisation plane faite perpendiculairement au plan de propagation. Le  $\beta_{HRS}$  complet se lit comme suit

$$|\beta_{HRS}| = \sqrt{\beta_{HRS}^2} = \sqrt{\beta_{ZZZ}^2 + \beta_{ZXX}^2} \quad (\text{IV}, 7)$$

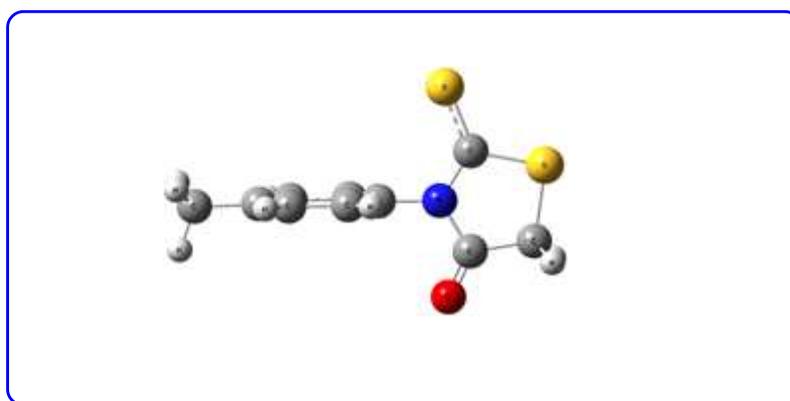
$$DR = \frac{I_{VV}^{2\omega}}{I_{HV}^{2\omega}} = \frac{\beta_{ZZZ}^2}{\beta_{ZXX}^2} \quad (\text{IV}, 8)$$

$\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$  et  $\langle \beta_{ZXX}^2 \rangle$  sont des moyennes d'orientation des composantes du tenseur  $\beta$ , décrivant les intensités *HRS*, lorsque la lumière incidente est polarisée verticalement ou horizontalement, respectivement. Ces deux invariants  $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$  et  $\langle \beta_{ZXX}^2 \rangle$  sont calculés sans supposer les conditions de *Kleinman* et sont définis respectivement par les sommes suivantes :

$$\begin{aligned} \beta_{zzz}^2 = & \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\ & + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} \\ & + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\varepsilon\varepsilon\eta} + \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 \\ & + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \end{aligned} \quad (\text{IV, 9})$$

$$\begin{aligned} \beta_{xzz}^2 = & \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 \\ & + \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\zeta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\varepsilon\varepsilon} \\ & - d \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\varepsilon\varepsilon} + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon}^2 \\ & - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \varepsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\varepsilon} \beta_{\eta\zeta\varepsilon} \end{aligned} \quad (\text{IV, 10})$$

Un programme en Fortran a été réalisé pour faciliter le calcul de cette propriété.



**Figure IV-3:** Géométrie moléculaire optimisée de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one obtenue au niveau B3LYP/6-311+G(d,p).

**Tableau IV-1:** Les coordonnées de la structure minimisée de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one obtenues au niveau B3LYP/6-311+G(d,p).

Atom type	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
C	1.63500700	0.81070800	-0.00037800
N	0.80290500	-0.30269300	0.00035700
C	-0.63567500	-0.18554300	0.00047400
C	-1.32313600	-0.13825600	1.20737400
C	-1.32361200	-0.14227700	-1.20670800
C	-2.71114400	-0.04154100	1.20101100
H	-0.77655000	-0.16895500	2.14234700
C	-2.71124700	-0.04561700	-1.20036600
H	-0.77713100	-0.17615400	-2.14163800
C	-3.42775900	0.00444400	0.00049100
H	-3.24390700	0.00141400	2.14499000
H	-3.24427000	-0.00600500	-2.14440800
C	-4.93486400	0.07965300	-0.00062800
H	-5.37453600	-0.92282400	-0.04142800
H	-5.31033500	0.56598500	0.90223400
H	-5.30532900	0.63472400	-0.86539900
O	0.79579000	-2.61148500	0.00119200
S	1.17178200	2.38305000	-0.00118000
C	2.91966900	-1.46458000	0.00050000
H	3.31332300	-1.96193000	-0.88667600
H	3.31351600	-1.96110400	0.88805400
S	3.33281700	0.31529300	-0.00039100

#### IV.4-Moment dipolaire

À l'échelle microscopique, La non-linéarité peut être définie par le moment dipolaire induit des matériaux actifs en *ONL*, d'où le moment dipolaire total s'écrit comme un développement en série de Taylor du champ  $\mathbf{E}$  dans le formalisme semi-classique comme suit

$$\mu_i(E) = \mu_i^0 + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l \quad (\text{IV, 11})$$

Le moment dipolaire total peut être calculé par l'équation suivante :

$$\mu = \sqrt{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)} \quad (\text{IV, 12})$$

Les valeurs de moment dipolaire  $\mu$  obtenues à l'aide du niveau B3LYP/6-311+G(d, p) agissent en parallèle avec les résultats d'hyperpolarisabilité et sont regroupées dans (Tableau IV-1). Nous pouvons constater que les valeurs de moment dipolaire obtenues avec la fonctionnelle *M06-2X* sont systématiquement plus petites que celles obtenues avec les autres fonctionnelles. Les résultats montrent qu'en utilisant les fonctionnelles hybrides *B3LYP*, *PBE0* et *B3PW91*, les valeurs de  $\mu$  sont variées de 1,62 et 1,77 D. En fait, la fonctionnelle *PBE0* donne la valeur de moment dipolaire la plus élevée. Les variations du moment dipolaire en fonction des fonctions d'échange-corrélation (*B3LYP*, *PBE0*, *B3PW91*, *CAM-B3LYP*,  $\omega$ *B97X-D*, *M06*, *M05-2X* et *M06-2X*) atteignent 15%. *Kulinich et al* [42] ont montré que le moment dipolaire des dérivés de la rhodanine augmente sous excitation. Dans ce travail, nous calculons le moment dipolaire à l'état fondamental et non à l'état excité

**Tableau IV-2:** Moment dipolaire  $\mu$ , polarisabilité moyenne  $\langle\alpha\rangle$ , anisotropie de la polarisabilité  $|\alpha|$ , EFISHG en phase gazeuse.  $\beta_{//}$ , La première hyperpolarisabilité  $\beta_{HRS}$  et les rapports de dépolarisation DR obtenus en utilisant huit différentes fonctionnelles d'échange corrélées combinées avec l'ensemble de base 6-311+G (d, p)

	$\mu$	$\langle\alpha\rangle$	$ \alpha $	$\beta_{//}$	$\beta_{tot}$	$\beta_{HRS}$ (DR)
<b>B3LYP</b>	1.62	167.89	75.55	-234.24	435.45	212.56 (3.61)
	1.64 <sup>a</sup>	171.28 <sup>a</sup>			509.71 <sup>a</sup>	212.56 (3.61)
<b>PBE0</b>	1.77	173.12	82.67	-281.34	535.42	248.17 (3.97)
<b>B3PW91</b>	1.69	166.14	75.62	-230.17	427.73	206.52 (3.37)
<b>CAM-B3L</b>	1.61	164.11	70.15	-208.71	363.72	192.61 (2.88)
<b><math>\omega</math>B97X-D</b>	1.69	163.91	70.17	-228.24	396.63	200.66 (3.10)
<b>M06</b>	1.25	167.39	75.42	-234.27	434.44	210.87 (3.34)
<b>M05-2X</b>	1.56	163.26	71.17	-223.59	381.06	190.75 (3.22)
<b>M06-2X</b>	1.59	163.78	71.52	-204.66	349.76	188.00 (2.82)

[43]<sup>a</sup>

#### IV.5-Polarisabilité

La polarisabilité moléculaire d'une molécule caractérise la capacité de son système électronique à être déformé sous l'influence d'un champ électrique externe, la molécule subit une certaine déformation et acquiert un moment électrique dipolaire induit proportionnel au champ, elle joue un rôle important dans la modélisation de nombreuses propriétés moléculaires et activités biologiques, selon le principe de symétrie  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ , par conséquent le nombre de composantes se réduit à six :  $(\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zz})$

La polarisabilité moyenne a été calculée à partir des composants de la polarisabilité par la formule mathématique suivante [11][44]

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3} \sum_{i=x,y,z} \alpha_{ii} \quad (\text{IV, 13})$$

La polarisabilité moyenne est le tiers de la trace de la matrice  $\alpha$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (\text{IV, 14})$$

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

$$|\Delta\alpha| = \sqrt{\frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2]} \quad (\text{IV, 15})$$

Dans le présent calcul, En utilisant différent fonctionnelles d'échange corrélation au même ensemble de base d'orbitale atomique 6-311+G (d, p), les valeurs de la polarisabilité moyennes  $\alpha$  pour la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one sont présentées dans le (tableau IV-2). L'analyse de ces résultats montre que, comme pour les moments dipolaires, les valeurs de la polarisabilité  $\alpha$  dépendent de la méthode utilisée. En utilisant les fonctionnelles *B3LYP*, *PBE0* et *B3PW91*, les valeurs  $\alpha$  sont variées dans l'intervalle de 166 et 173 u.a. Les fonctionnelles corrigées *CAM-B3LYP* et  *$\omega$ B97X-D* montrent des valeurs  $\alpha$  dans la gamme de 163-164 u.a.

Il n'y a pas de différence significative entre les résultats obtenus avec les deux fonctionnelles *M05-2X* et *M06-2X*.

Une amélioration inhabituelle de la polarisabilité moyenne  $\alpha$  et de l'anisotropie de polarisabilité  $\Delta\alpha$  est illustrée à l'aide du calcul de *Perdew – Burke – Ernzerhof* (*PBE0*). Des travaux théoriques [45][46] montrent l'efficacité de la fonctionnelle *PBE0* pour prédire la polarisabilité moyenne  $\alpha$  et l'anisotropie de polarisabilité  $\Delta\alpha$ . Un calcul *PBE0* est plus approprié selon les travaux d'Adamo et al. [45]. De plus, *Sabirov et al* [46] ont montré que pour toutes les nanostructures multi-cages étudiées, la fonctionnelle *PBE0* donne une polarisabilité avec une grande précision et est en parfait accord avec les valeurs mesurées. Nos résultats montrent que, lors du passage des fonctionnelles traditionnelles *B3LYP*, *PBE0* et *B3PW91* aux fonctionnelles à longue portée *CAM-B3LYP* et  *$\omega$ B97X-D*, de petits changements sont observés. Dans le cas de  $C_{60}$  [47], la valeur de polarisabilité *PBE0* est en accord extraordinaire avec la valeur expérimentale utilisant des sections efficaces de photo absorption expérimentales et la technique de densité d'états. Les auteurs ont montré que cette fonctionnelle donne une polarisabilité précise par rapport aux autres fonctionnelles *XC*

utilisées dans leur niveau papier et MP2. D'autres exemples de la fiabilité de la fonctionnelle PBE0 pour reproduire les valeurs de polarisabilité comme les travaux de *Hornberger et al.* [48] et *Sabirov et al.* [49], les auteurs ont montré que la méthode PBE0 reproduit  $\Delta\alpha$  mesuré des halogénures de fullerène  $C_{60}F_{36}$  et  $C_{60}F_{48}$ .

#### IV.6-Hyperpolarisabilité

Il est bien connu que les molécules conjuguées ont généralement un effet ONL beaucoup plus important que les molécules non conjuguées, ce qui indique une contribution dominante des électrons  $\pi$ -délocalisés. Pour le  $\beta_{HRS}$ , la moyenne  $\langle\beta_{HRS}\rangle$  faite sur les orientations équiprobables prises par une molécule. Les calculs d'hyperpolarisabilité montrent que les contributions le long de l'axe  $x$  sont majoritaires, aussi, parce que l'axe  $x$  est l'axe majeur de transfert de charge dans notre composé conçu. La molécule est placée dans le plan  $xy$  avec les groupes le long de l'axe  $x$  (Figure IV-3).

Dans notre molécule, les valeurs  $\beta$  calculées théoriquement pour la 2-thioxo-3-N,(4-méthylphényl) thiazolidine-4-one (Tableau IV-1 et Figure IV-3) sont 5,8 fois plus grandes que Les valeurs d'hyperpolarisabilité de l'urée [50]. *Bureš* [51] a montré dans son étude des relations structure-propriétés dans les composés push-pull que les composés avec accepteur thiazole ont une première hyperpolarisabilité  $\beta$  élevée. En effet, l'auteur a montré que la substitution du 4-nitrophényle par le 5-nitrothiazole et le 6-nitrobenzo[d]thiazole augmente les premières valeurs d'hyperpolarisabilité  $\beta$  de 50 à 70 esu. Il a noté que les composés push-pull connectés à l'accepteur thiazole sont thermiquement stables (près de 300°C). Dans cette étude, nous avons également confirmé que la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one est thermiquement stable, En raison de leur importante distribution de charges et des premières hyperpolarizabilités  $\beta$  élevées de ce type de cadre moléculaire, des études récentes [52][53] ont montré l'importance des dérivés de la rhodanine dans la synthèse et la conception de composés ONL. *Anbarasan et al.* [52] ont montré que la valeur de la première hyperpolarisabilité totale de la (E)-5-benzylidene-2-thioxothiazolidine-4-one (*E5BTTO*) est douze fois supérieure à celle de l'urée. Les résultats d'hyperpolarisabilité totale obtenus sont en bon accord avec nos résultats pour la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one en utilisant le même niveau de théorie *B3LYP/6-311+G(d,p)*. En effet, le moment dipolaire  $\mu$  obtenu et la polarisabilité moyenne  $\langle\alpha\rangle$  obtenue pour le dérivé de la rhodanine (*E5BTTO*) [52] sont en parfait accord avec nos résultats (Tableau IV-1). L'étude [52] montre l'importance de la présence de dérivés de la rhodanine dans les matériaux pour les applications de l'ONL. Si nous comparons les résultats obtenus avec les différents fonctionnels, nous constatons qu'il

y a peu de différences entre les fonctionnels *CAM-B3LYP*, *M05-2X* et *M06-2X*. La même évaluation a été obtenue par Hadji et Champagne [54] dans leur étude détaillée de la première hyperpolarisabilité  $\beta_{HRS}$  en utilisant plusieurs fonctionnelles XC. Les auteurs ont montré que les valeurs de  $\beta_{HRS}$  obtenues en utilisant les fonctionnelles XC *M05-2X* et *M06-2X* au même ensemble de base aug-cc-pVDZ sont assez similaires. Dans cette étude, la fonction *PBE0* contenant une quantité de 40% d'échange HF affiche les valeurs  $\beta_{HRS}$  de première hyperpolarisabilité les plus élevées, tandis que la fonctionnelle *M06-2X*, qui contient une quantité de 54% d'échange HF, donne les plus petites valeurs  $\beta_{HRS}$  (Tableau IV-3 et Figure IV-5).

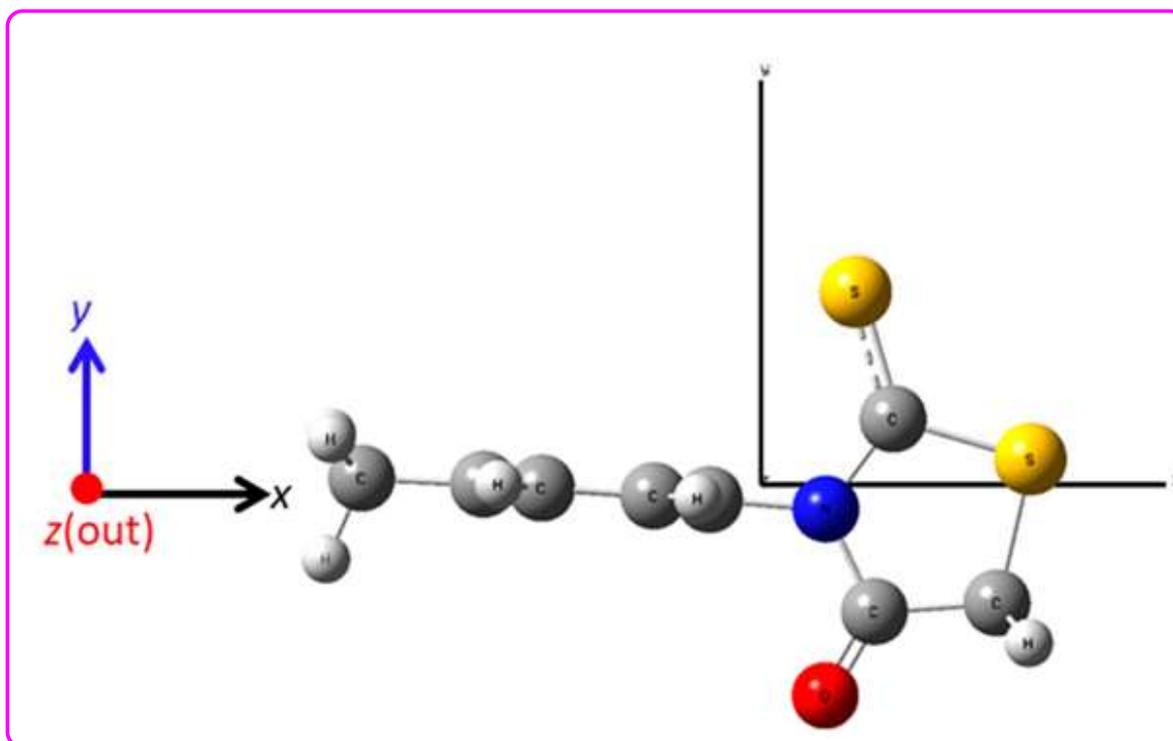
**Tableau IV-3** : HOMO, LUMO, gap |HOMO-LUMO| et le  $\beta_{HRS}$  obtenus en utilisant huit niveaux DFT à l'ensemble de base 6-311+G(d,p).

	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	gap[HOMO – LUMO]	$\beta_{HRS}$
<i>B3LYP</i>	-6.14	-1.76	4.38	212.56
<i>PBE0</i>	-5.19	-2.39	2.80	248.17
<i>B3PW91</i>	-6.26	-1.85	4.74	206.52
<i>CAM</i> <i>– B3LYP</i>	-7.70	-0.51	7.18	192.61
$\omega$ <i>B97X – D</i>	-8.29	0.01	8.31	200.66
<i>M06</i>	-6.34	-1.52	4.81	210.87
<i>M05-2X</i>	-7.70	-0.73	6.96	190.75
<i>M06-2X</i>	-7.64	-0.81	6.83	188.00
<i>Exp</i>			3.91	

Parmi les applications de l'ONL qui ont été étudiées pour les dérivés de la rhodanine, nous pouvons citer l'étude de *Svetlichnyi et al.*[55]. Les auteurs ont montré l'aptitude des dérivés de la rhodanine pour les applications de l'ONL en utilisant des études d'absorption à deux photons. En effet, l'étude [55] a montré que les sections efficaces d'absorption à deux photons de deux dérivés de la rhodanine sont mesurées et égales à 115 et 125 GM, respectivement. Nos calculs statiques de première hyperpolarisabilité montrent que le  $\beta_{HRS}$  est inversement proportionnel aux valeurs  $\beta_{//}$ . Les valeurs  $\beta_{HRS}$  de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one est de 248,17 u.a. en utilisant le calcul *M06-2X/6-311+G(d,p)*, ce qui est la plus faible valeur  $\beta_{HRS}$  obtenue pour ce dérivé de la rhodanine, alors

que la valeur  $\beta_{//}$  du même composé devient la plus grande (-204,66 u.a.) en utilisant le même niveau de calcul (Tableau IV-1 et Figure IV-2).

Une situation similaire est trouvée pour les rapports de dépolarisation  $DR$ . Les fonctionnelles d'échange corrélation utilisées dans ce travail donnent des valeurs de  $DR$  proches pour le même composé étudié. Ces données, combinées à la topologie chimique de la structure de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one, sont en accord avec le groupe de points moléculaires  $C_s$  représentatif. En effet, en général, la propriété  $DR$  couvre une large gamme de caractères octupolaires-dipolaires des composés ; ce facteur permet de caractériser la symétrie microscopique de la molécule lorsqu'elle possède quelques éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité non nul.

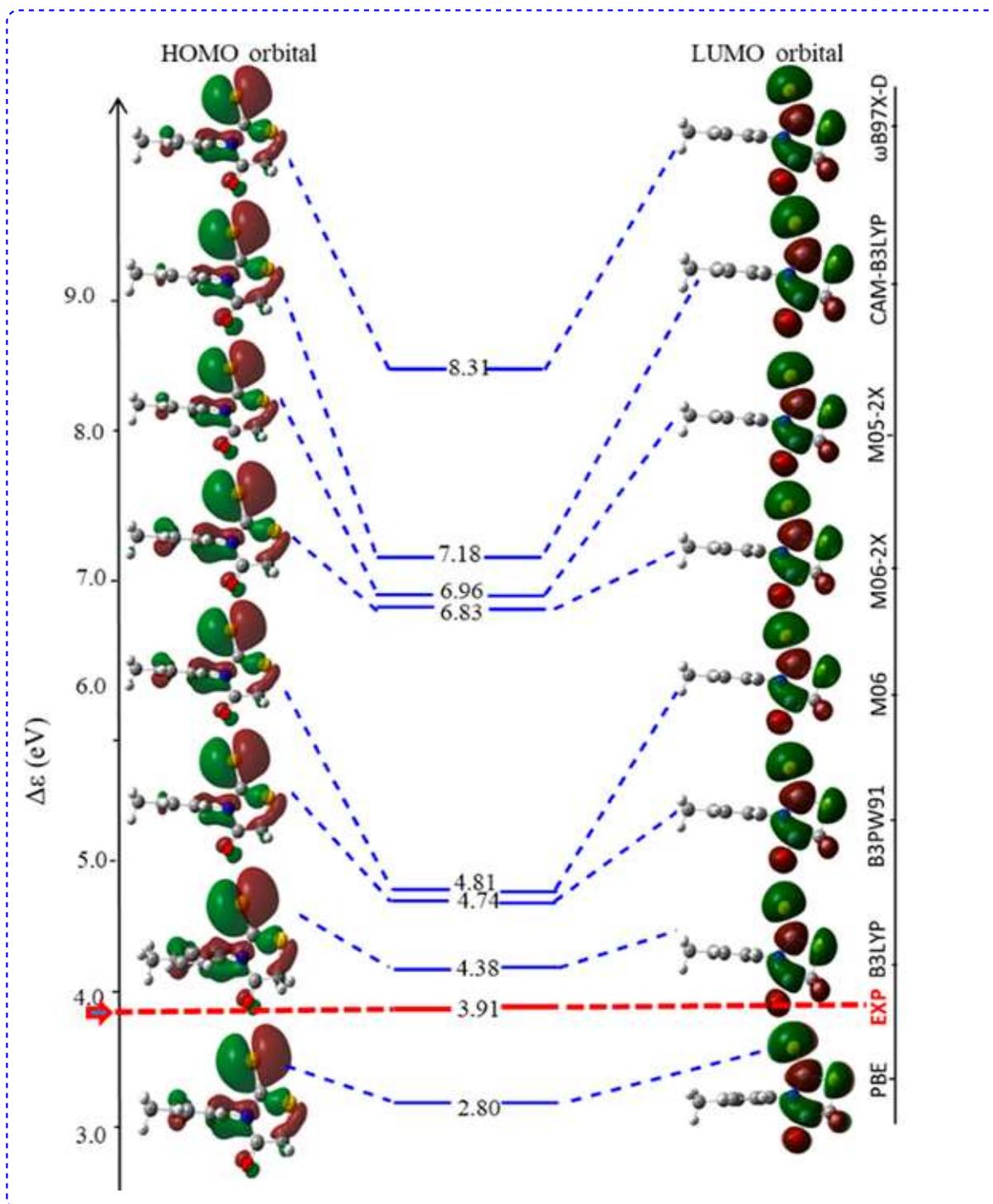


**Figure IV-4:** Représentation schématique l'orientation du système moléculaire étudié pendant les calculs.

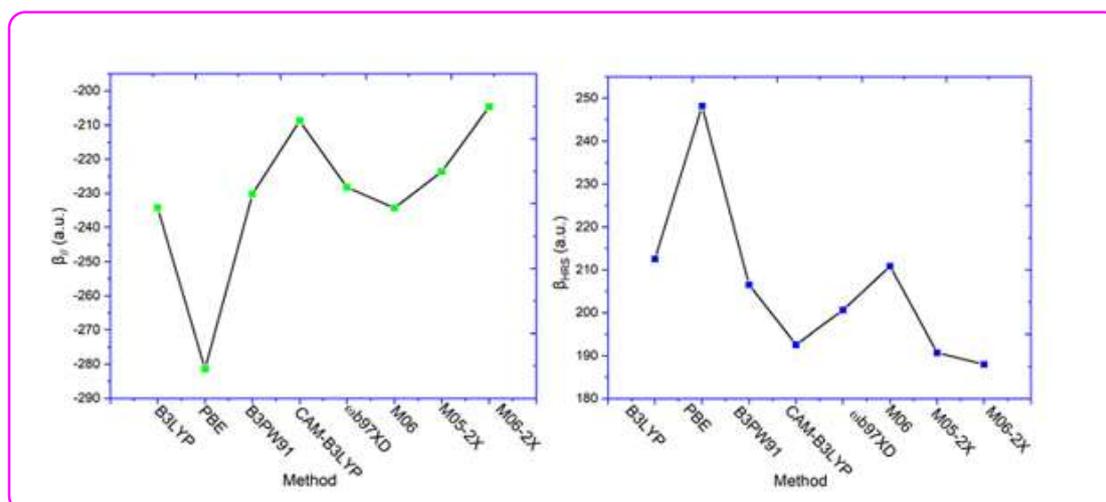
#### IV.7-Analyse des Orbitales moléculaires frontières (FMO) et de gap énergétique

Cette étude théorique a montré que le gap  $/HOMO-LUMO/$  ou  $(\Delta\varepsilon)$  variait de 2,80 à 8,31 eV en utilisant les fonctionnelles PBE0 et  $\omega$ B97X-D (Tableau IV-2 et Figure IV-4), respectivement, ce qui implique l'éventuelle interaction de transfert de charge ayant lieu au sein du dérivé de la rhodanine : La 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one étudiée dans ce travail. La plus faible valeur  $\Delta\varepsilon$  (2,80 eV) a été obtenue lorsque on utilise le niveau PBE0 combinée à la base 6-311+G (d, p). Un bon accord a été obtenu entre les valeurs obtenues expérimentalement par la méthode du diagramme de Tauc (*Tauc plot Method*)[56][57][58][59] notées ci-dessus ( $\Delta\varepsilon_{Exp} = 3.91 eV$ ) et celles obtenues quand nous utilisons les niveaux théoriques *B3LYP*, *B3PW91* et les fonctionnelles PBE0 combinée à la base 6-311+G(d,p) en phase gazeuse ( $\Delta\varepsilon_{PBE0} = 2.38, 2.80$  et  $4.74 eV$ ) respectivement. Une étude théorique récente[60] du  $\beta_{HRS}$  et du gap  $/HOMO-LUMO/$  d'un complexe d'iridium (III) bis-cyclométallisé hétéroleptique contenant des ligands 2-phénylpyridine et picolinate a montré que la fonctionnelle PBE0 donne des valeurs de gap expérimentales similaires par rapport aux niveaux *CAM-B3LYP* et *M06-2X*. La même évaluation a été obtenue dans cette étude.

Les Orbitales moléculaires frontières (*FMO*) illustrés dans la Figure IV-5, la densité électronique dans *HOMO* est délocalisée sur le cycle portant les deux atomes de soufre et le phényle. Les deux fonctionnelles *PBE0*, *B3LYP*, *M05-2X* et *M06-2X* représentent bien cette délocalisation (Figure IV-5). Alors que, toutes les fonctionnelles d'échange corrélation utilisées dans ces études ont montré que la densité électronique du *LUMO* est localisée sur le cycle porte les deux atomes de soufre. L'étude a montré que des valeurs les plus élevées de la  $\beta_{HRS}$  ainsi qu'un gap énergétique plus faible ( $\Delta\varepsilon$ ) pour la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one (Tableau IV-3). Par conséquent, une relation inverse entre le gap  $/HOMO-LUMO/$  et la première hyperpolarisabilité  $\beta_{HRS}$  a été obtenue. Les mêmes conclusions ont été obtenues dans nos études précédentes[54][60][61][62].



**Figure IV-5 :** Représentation des Orbitales frontières HOMO et LUMO de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one et leurs  $\Delta\epsilon$  (en eV) estimés par plusieurs fonctionnelles d'échange corrélation combinée à la base 6-311+G (d, p).



**Figure IV-6:**  $\beta_{//}$  (gauche) et  $\beta_{HRS}$  (droite) de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one déterminés à différent niveaux d'approximation.

**Tableau IV-4:** Premières contributions de l'hyperpolarisabilité  $\beta$  et de l'EFISHG en phase gazeuse  $\beta_{//}$  obtenues en utilisant huit fonctionnelles d'échange corrélation combinées avec l'ensemble de base 6-311+G(d,p)

	<i>B3LYP</i>	<i>PBE0</i>	<i>B3PW91</i>	<i>CAM-B3LY</i>	<i><math>\omega</math>B97X-1</i>	<i>M06</i>	<i>M05-2<math>\lambda</math></i>	<i>M06-2<math>\lambda</math></i>
$\beta_{xxx}$	97.87	221.66	106.52	9.59	19.66	100.19	15.058	8.15
$\beta_{xxy}$	194.49	191.66	190.44	197.93	207.64	188.67	198.64	199.53
$\beta_{xyy}$	248.73	277.85	239.44	228.69	227.35	249.48	214.07	220.36
$\beta_{yyy}$	14.29	-1.58	13.80	27.19	46.28	34.20	50.75	33.05
$\beta_{xxz}$	-0.22	-0.13	-0.10	-0.13	-0.08	-0.12	-0.24	-0.09
$\beta_{xyz}$	-0.24	-0.27	-0.24	-0.23	-0.22	-0.31	-0.16	-0.23
$\beta_{yyz}$	-0.94	-0.97	-0.96	-0.89	-0.95	-0.72	-1.10	-0.85
$\beta_{xzz}$	-2.46	-5.55	-5.66	-3.82	-1.56	-18.27	-1.150	-16.25
$\beta_{yzz}$	58.00	59.46	54.89	52.93	57.63	58.02	55.93	45.40
$\beta_{zzz}$	1.08	1.08	1.07	1.04	1.08	0.74	0.85	0.78
$\beta_{//}$	-234.24	-281.34	-230.17	-208.71	-228.24	-234.27	-223.59	-204.66

## IV.8-Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rapporté l'étude théorique des propriétés *ONL* de la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one, en utilisant plusieurs fonctionnelles d'échange corrélation. Pour cela, nous utilisons huit fonctionnelle avec même base d'orbitale atomique  $6-311+G(d, p)$ . Les valeurs élevées des hyperpolarisabilité du première ordre  $\beta_{HRS}$  obtenues montrent la pertinence de cette rhodanine dans le domaine d '*ONL*, où les valeurs  $\beta$  pour la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one est 5,8 fois supérieure à celle de l'urée en utilisant le calcul  $PBE0/6-311+G(d,p)$ [63]. La fonctionnelle *PBE0* donne la première hyperpolarisabilité  $\beta_{HRS}$  la plus élevée, et le gap énergétique  $|HOMO - LUMO|$  le plus faible par rapport aux autres fonctionnelles utilisées dans cette étude. Une relation inverse entre les deux propriétés ( $\Delta\epsilon$  et  $\beta_{HRS}$ ,) a été obtenue. La fonctionnelle *B3LYP* a mieux performé pour estimer le gap  $|HOMO - LUMO|$ , en effet, une faible différence a été obtenue entre les valeurs calculées( $\Delta\epsilon_{B3LYP}$ ) et celle de l'expérience. Pour améliorer la première hyperpolarisabilité de

ce composé, une stratégie consiste à étudier la configuration push-pull, qui est un principe rudimentaire pour concevoir des *ONL*-phores efficaces, comme cela a été réalisé par Muhammad et al [64][65][66] dans le cas des dérivés de chalcone et des dérivés de dinitrophénol [67]. Ces dérivés ont déjà été synthétisés et les relations structure-propriété *ONL* ont été étudiées à l'aide de la méthode *DFT* et *TD-DFT*. Sur la base de l'étude expérimentale et théorique, dans cette étude, les calculs sont faits sur une molécule isolée, et ne tiennent pas compte de l'effet de l'environnement. Ou ce dernier a un grand effet sur les propriétés optiques linéaires et d'*ONL* des molécules. Un accord acceptable entre nous résultats et celle de l'expérimentale montre la fiabilité de la méthode *DFT* pour la prédiction de ces propriétés. Nous concluons que les dérivés rhodanine semblent être l'un des candidats les plus potentiels pour l'*ONL* du second ordre et pour application dans le domaine des cellules solaires et de l'optique non linéaire.

## Références bibliographiques

- [1] O.-P. Kwon *et al.*, “First hyperpolarizability orientation in asymmetric pyrrole-based polyene chromophores,” *Dye. Pigment.*, vol. 85, no. 3, pp. 162–170, 2010.
- [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, 1961, doi: 10.1103/PhysRevLett.7.118.
- [3] 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.
- [4] H.-J. Werner and W. Meyer, “Finite perturbation calculations for the static dipole polarizabilities of the first-row atoms,” *Phys. Rev. A*, vol. 13, no. 1, p. 13, 1976.
- [5] E.-A. Reinsch and W. Meyer, “Finite perturbation calculation for the static dipole polarizabilities of the atoms Na through Ca,” *Phys. Rev. A*, vol. 14, no. 3, p. 915, 1976.
- [6] H. Kahlert, O. Leitner, and G. Leising, “Structural properties of trans-and cis-(CH) x,” *Synth. Met.*, vol. 17, no. 1–3, pp. 467–472, 1987.
- [7] B. J. Coe *et al.*, “Syntheses and properties of two-dimensional charged nonlinear optical chromophores incorporating redox-switchable cis-tetraammineruthenium (II) centers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 13, pp. 4845–4859, 2005.
- [8] F. Mançois *et al.*, “Acido-triggered nonlinear optical switches: Benzazolo-oxazolidines,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 33, pp. 9795–9802, 2007.
- [9] S. Salustro, L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, and R. Dovesi, “Third-order electric field response of infinite linear chains composed of phenalenyl radicals,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 12, pp. 6756–6761, 2016.
- [10] P. A. Limacher, K. V Mikkelsen, and H. P. Lüthi, “On the accurate calculation of polarizabilities and second hyperpolarizabilities of polyacetylene oligomer chains using the CAM-B3LYP density functional,” *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 19, p. 194114, 2009.
- [11] D. R. Kanis, M. A. Ratner, and T. J. Marks, “Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects,” *Chem. Rev.*, vol. 94, no. 1, pp. 195–242, 1994.
- [12] M. E. Casida, C. Jamorski, F. Bohr, J. Guan, and D. R. Salahub, “Theoretical and Computational modeling of NLO and Electronic Materials,” *Recent Adv. Density*

- Funct. Methods*, vol. 628, p. 145, 1996.
- [13] B. Champagne and B. Kirtman, “Theoretical approach to the design of organic molecular and polymeric nonlinear optical materials,” in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Elsevier, 2001, pp. 63–126.
- [14] K. Y. Suponitsky, T. V Timofeeva, and M. Y. Antipin, “Molecular and crystal design of nonlinear optical organic materials,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 75, no. 6, p. 457, 2006.
- [15] J. B. Robinson and P. J. Knowles, “Application of the quasi-variational coupled cluster method to the nonlinear optical properties of model hydrogen systems,” *J. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 5, p. 54301, 2012.
- [16] L. M. Abreu, T. L. Fonseca, and M. A. Castro, “Electron correlation effects on the electric properties of fluorinated polyacetylene,” *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 23, p. 234311, 2012.
- [17] M. de Wergifosse *et al.*, “Challenging compounds for calculating hyperpolarizabilities: p-quinodimethane derivatives,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, no. 22, pp. 4709–4715, 2013.
- [18] M. de Wergifosse, “Approximate Spin-Projected Density-Based Romberg Differentiation Procedure to Evaluate the Second-Hyperpolarizability of p-Quinodimethane and Twisted Ethylene and Their Diradical Character Dependence,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, no. 17, pp. 2727–2736, 2016.
- [19] H. Matsui, K. Fukuda, S. Ito, T. Nagami, and M. Nakano, “Open-Shell Singlet Nature and  $\sigma$ - $\pi$ -Conjugation Effects on the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Si Chains: Polysilane and Poly (disilene-1, 2-diyl),” *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, no. 6, pp. 948–955, 2016.
- [20] S. Wouters, V. Van Speybroeck, and D. Van Neck, “DMRG-CASPT2 study of the longitudinal static second hyperpolarizability of all-trans polyenes,” *J. Chem. Phys.*, vol. 145, no. 5, p. 54120, 2016.
- [21] M. de Wergifosse and B. Champagne, “Electron correlation effects on the first hyperpolarizability of push--pull  $\pi$ -conjugated systems,” *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 7, p. 74113, 2011.
- [22] A. A. K. Mohammed, P. A. Limacher, and B. Champagne, “Finding optimal finite field strengths allowing for a maximum of precision in the calculation of polarizabilities and hyperpolarizabilities,” *J. Comput. Chem.*, vol. 34, no. 17, pp. 1497–1507, 2013.
- [23] T. Wu, Y. N. Kalugina, and A. J. Thakkar, “Choosing a density functional for static

- molecular polarizabilities,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 635, pp. 257–261, 2015.
- [24] A. A. K. Mohammed, P. A. Limacher, and P. W. Ayers, “Predicting optimal finite field strengths for calculating the first and second hyperpolarizabilities using simple molecular descriptors,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 682, pp. 160–167, 2017.
- [25] 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, 2016.
- [26] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie III, “Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system,” *Phys. status solidi*, vol. 252, no. 8, pp. 1700–1710, 2015.
- [27] M.-B. Bouzourâa, Y. Battie, A. E. Naciri, F. Araiedh, F. Ducos, and N. Chaoui, “N<sub>2</sub><sup>+</sup> ion bombardment effect on the band gap of anatase TiO<sub>2</sub> ultrathin films,” *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 88, pp. 282–288, 2019.
- [28] A. Ibrahim and S. K. J. Al-Ani, “Models of optical absorption in amorphous semiconductors at the absorption edge—a review and re-evaluation,” *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 44, no. 8, pp. 785–797, 1994.
- [29] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, p. 3098, 1988.
- [30] M. J. ea Frisch *et al.*, “Gaussian, Inc., Wallingford CT,” *Wallingford CT*, 2009.
- [31] C. L. Christenholz, D. A. Obenchain, R. A. Peebles, and S. A. Peebles, “Supporting Information for Rotational Spectroscopic Studies of C – H ... F Interactions in the Vinyl Fluoride ... Difluoromethane Complex,” 2009.
- [32] R. Dennington, T. Keith, and J. M. Millam, “GaussView, version 5. Shawnee Mission, KS: Semichem.” Inc, 2009.
- [33] M. Shkir *et al.*, “A comparative study of key properties of glycine glycinium picrate (GGP) and glycinium picrate (GP): A combined experimental and quantum chemical approach,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 22, no. 3, pp. 352–362, 2018, doi: 10.1016/j.jscs.2016.05.003.
- [34] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, and P. Novák, “Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, no. 15, pp. 1–10, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.155108.

- [35] L. S. Kassel, “The limiting high temperature rotational partition function of nonrigid molecules: I. General theory. II. CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. III. Benzene and its eleven methyl derivatives,” *J. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 4, pp. 276–282, 1936, doi: 10.1063/1.1749835.
- [36] 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.
- [37] Y. Zhao and D. G. Truhlar, “The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function,” *Theor. Chem. Acc.*, vol. 120, no. 1–3, pp. 215–241, 2008, doi: 10.1007/s00214-007-0310-x.
- [38] 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, 2006, doi: 10.1021/jp066479k.
- [39] S. Muhammad, A. R. Chaudhry, and A. G. Al-Sehemi, “A comparative analysis of the optical and nonlinear optical properties of cross-shaped chromophores: Quantum chemical approach,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 147, pp. 439–445, 2017, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.08.104.
- [40] A. G. Ioannou, S. M. Colwell, and R. D. Amos, “The calculation of frequency-dependent polarizabilities using current density functional theory,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 278, no. 4–6, pp. 278–284, 1997, doi: 10.1016/S0009-2614(97)00978-0.
- [41] 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, 2016, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.10.033.
- [42] A. V. Kulinich and A. A. Ishchenko, “Structures and Fluorescence Spectra of Merocyanine Dyes in Polymer Films,” *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 86, no. 1, pp. 35–42, 2019, doi: 10.1007/s10812-019-00777-6.
- [43] 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, 2015.

- [44] A. D. Buckingham and B. J. Orr, "Molecular hyperpolarisabilities," *Q. Rev. Chem. Soc.*, vol. 21, no. 2, pp. 195–212, 1967, doi: 10.1039/QR9672100195.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] A. J. Thakkar and T. Wu, "How well do static electronic dipole polarizabilities from gas-phase experiments compare with density functional and MP2 computations?," *J. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 14, 2015, doi: 10.1063/1.4932594.
- [48] K. Hornberger *et al.*, "Theory and experimental verification of Kapitza-Dirac-Talbot-Lau interferometry," *New J. Phys.*, vol. 11, 2009, doi: 10.1088/1367-2630/11/4/043032.
- [49] D. S. Sabirov and R. G. Bulgakov, "Polarizability of oxygen-containing fullerene derivatives 60n and 70 with epoxide/oxidoannulene moieties," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 506, no. 1–3, pp. 52–56, 2011, doi: 10.1016/j.cplett.2011.02.040.
- [50] I. Ledoux and J. Zyss, "Influence of the molecular environment in solution measurements of the Second-order optical susceptibility for urea and derivatives," *Chem. Phys.*, vol. 73, no. 1–2, pp. 203–213, 1982, doi: 10.1016/0301-0104(82)85161-6.
- [51] F. Bureš, "Fundamental aspects of property tuning in push-pull molecules," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 102, pp. 58826–58851, 2014, doi: 10.1039/c4ra11264d.
- [52] 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, 2015, doi: 10.1016/j.saa.2015.02.097.
- [53] L. Dalton, "Nonlinear optical polymeric materials: From chromophore design to commercial applications," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 158, pp. 1–86, 2002, doi: 10.1007/3-540-44608-7\_1.
- [54] 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.
- [55] V. A. Svetlichnyi, A. A. Ishchenko, E. A. Vaitulevich, N. A. Derevyanko, and A. V. Kulinich, “Nonlinear optical characteristics and lasing ability of merocyanine dyes having different solvatochromic behaviour,” *Opt. Commun.*, vol. 281, no. 24, pp. 6072–6079, 2008, doi: 10.1016/j.optcom.2008.09.067.
- [56] 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, 2016, doi: 10.1016/j.jssc.2016.05.010.
- [57] 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, 2015, doi: 10.1002/pssb.201552007.
- [58] M. B. Bouzourâa, Y. Battie, A. En Naciri, F. Araiedh, F. Ducos, and N. Chaoui, “N<sub>2</sub><sup>+</sup> ion bombardment effect on the band gap of anatase TiO<sub>2</sub> ultrathin films,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 88, no. November 2018, pp. 282–288, 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2018.11.045.
- [59] A. Society, “Re a ( w ) = 21re ’ ha12 f,” *Physics (College. Park. Md.)*, vol. 44, no. 8, pp. 785–797, 1994.
- [60] 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, 2018, doi: 10.1007/s00214-018-2396-8.
- [61] 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, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.110939.
- [62] D. Hadji and A. Rahmouni, “Theoretical study of nonlinear optical properties of some azoic dyes,” *Mediterr. J. Chem.*, vol. 4, no. 4, pp. 185–192, 2015, doi: 10.13171/mjc.4.4.2015.15.07.22.50/hadji.
- [63] I. Ledoux and J. Zyss, “Influence of the molecular environment in solution measurements of the Second-order optical susceptibility for urea and derivatives,” *Chem. Phys.*, vol. 73, no. 1–2, pp. 203–213, 1982.

- [64] S. Muhammad, A. G. Al-Sehemi, A. Irfan, and A. R. Chaudhry, “Tuning the push–pull configuration for efficient second-order nonlinear optical properties in some chalcone derivatives,” *J. Mol. Graph. Model.*, vol. 68, pp. 95–105, 2016, doi: 10.1016/j.jmgm.2016.06.012.
- [65] S. Muhammad, A. G. Al-Sehemi, Z. Su, H. Xu, A. Irfan, and A. R. Chaudhry, “First principles study for the key electronic, optical and nonlinear optical properties of novel donor-acceptor chalcones,” *J. Mol. Graph. Model.*, vol. 72, pp. 58–69, 2017, doi: 10.1016/j.jmgm.2016.12.009.
- [66] S. Muhammad *et al.*, “The substitution effect of heterocyclic rings to tune the optical and nonlinear optical properties of hybrid chalcones: A comparative study,” *J. Mol. Graph. Model.*, vol. 81, pp. 25–31, 2018, doi: 10.1016/j.jmgm.2018.02.005.
- [67] S. Muhammad *et al.*, “How does hybrid bridging core modification enhance the nonlinear optical properties in donor-p-acceptor configuration? A case study of dinitrophenol derivatives,” *J. Comput. Chem.*, vol. 36, no. 2, pp. 118–128, 2015, doi: 10.1002/jcc.23777.

# ***CONCLUSION GÉNÉRALE***

## Conclusion générale

La synthèse des composés hétérocycliques est une partie importante de la chimie organique synthétique qui constitue une part considérable des recherches modernes menées actuellement dans le monde entier. La chimie des substrats hétérocycliques est aussi importante que celle des composés aliphatiques ou aromatiques. Au cours de ces travaux de thèse, nous avons réalisé la synthèse de certains nombres de dérivés thiazoliques par des méthodes simples avec des rendements satisfaisants. Dans un premier temps nous avons préparé la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one à partir d'une amine aromatique passant par une étape intermédiaire pour la formation d'un sel dithiocarbamate de triéthylammonium, ensuite nous avons préparé une série de 5-arylidène, 3-N-Aryl-2-thioxothiazolidin-4-one à partir de la réaction de condensation de Knoevenagel en utilisant l'acide acétique comme solvant avec la présence d'acétate de sodium et une base forte. Ces produits hétérocycliques sont obtenus par simple traitement de filtration et leurs structures sont caractérisées par différentes méthodes spectroscopiques à savoir la spectroscopie IR et la résonance magnétique nucléaire RMN<sup>13</sup>C et RMN<sup>1</sup>H. En deuxième point, des calculs chimiques quantiques ont été effectués sur la 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one à l'aide de la méthode DFT pour déterminer les propriétés structural de la molécule C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NOS<sub>2</sub> pour avoir une optimisation de la géométrie et évaluer leur polarisabilité statique (la polarisation moyenne  $\alpha$  et l'anisotropie de la polarisation  $\alpha$ ) et leur première hyperpolarisabilité statique (la génération de seconde harmonique induite par le champ électrique (EFISHG)  $\beta_{//}$  et la diffusion hyper-Rayleigh (HRS)  $\beta_{HRS}$ ) en utilisant le programme Gaussian 09. La spectroscopie UV-visible a été employé pour définir les types de transitions électroniques au sein de notre rhodanine et calculé le gap énergétique qui est de 3.91 eV. Un accord acceptable a été obtenu entre le gap expérimental et théorique.

## Perspectives

- Des travaux sur l'application électronique restent encore à explorer.
- La fonctionnalisation des dérivés rhodanine synthétisés pour d'autres applications dans le domaine biologique reste à réaliser.
- Penser à choisir d'autres ponts conjugués à la place du rhodanine moitié dans le but d'améliorer l'extension de la délocalisation électronique, et donc maximiser l'activité

**ONL**

**Publications Internationales:**

1. Baroudi, B.; Argoub, K.; Hadji, D.; Benkouider, A.M.; Toubal, K.; Yahiaoui, A.; Djafri, A. *Synthesis and DFT Calculations of Linear and Nonlinear Optical Responses of Novel 2-Thioxo-3-N-(4-Methylphenyl) Thiazolidine-4 One.* *J. Sulfur Chem.*, 2020, 41 (3), 310–325. <https://doi.org/10.1080/17415993.2020.1736073>.
2. 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:**

1. *BAROUDI Benamar, ARGOUB Kadda, BENKOUIDER Ali Mustapha, YAHIAOUI Ahmed, TOUBAL Khaled, AYADA Djafri, synthesis, characterization and theoretical study of 3-3 chlorophylthioxothiazolidin-4-one by DFT, Conférence Internationale sur les Sciences et Génie des Matériaux et leurs Impacts sur l'Environnement (ICMSE-19), 26-28 novembre 2019, in Sidi Bel-Abbès, Algeria.*
2. *ARGOUB Kadda, BAROUDI Benamar, BENKOUIDER Ali Mustapha, YAHIAOUI Ahmed, TOUBAL Khaled, AYADA Djafri, Étude conformationnelle et calcul de l'énergie de gap de la molécule de TURANOSE [O-A-D-GLUCOSYL-(L→3)-B-D-FRUCTOSE] par la méthode DFT, Fifth International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution (ICEMAEP-19), October 22-24, Constantine, Algeria.*
3. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebbar, 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.*
4. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebbar, BENKOUIDER Ali Mutapha, YAHIAOUI Ahmed, HACHEMAOUI Aïcha , 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. 1<sup>st</sup> International Conference of Environmental Biotechnology and Biodiversity (ICEBB 2021), 14–16 December 2021, Ecole normale supérieure El Bachir El Ibrahimi de Kouba, Algeria*
5. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebbar, BENKOUIDER Ali Mutapha, YAHIAOUI Ahmed, HACHEMAOUI Aïcha , DJAFRI Ayada, Design, Synthesis, characterization and Biological Evaluations 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*
6. *Kadda ARGOUB, Khaled TOUBAL, Benameur BAROUDI, Hadji DJABBAR, Ayada DJAFRI, Aïcha HACHEMAOUI, Ali Mustapha BENKOUIDER & Ahmed YAHIAOUI, Synthèse caractérisation et évaluation biologique de quelques hétérocycles à base de Rhodanine pour purification de l'eau pollué par des agents pathogène, First International Conference on Geo-Sciences & Environment, September 25 & 26, 2021, Mustapha Stambouli University of Mascara, Algérie.*
7. *BENSAFI Toufik, Hadji Djebbar, Yahiaoui Ahmed, BAROUDI Benamar Argoub Kadda, Toubal Khaled and Djafri Ayada, Synthesis, Characterization, Crystal structure and nonlinéar optical properties of some novel 4-thiazolidinones, 2<sup>nd</sup> International symposium on Materials chemistry 16-20 May\_2021, Boumerdes\_Algeria.*
8. *BENSAFI Toufik, BAROUDI Benamar, ARGOUB Kadda, YAHIAOUI Ahmed, HADJI Djebbar, 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*
9. *BENSAFI Toufik, BAROUDI Benamar, ARGOUB Kadda, TOUBAL Khaled, HADJI Djebbar, 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.*

Communications nationales:

1. *BAROUDI Benamar, ARGOUB Kadda, BENKOUIDER Ali Mustapha, TOUBAL Khaled, YAHIAOUI Ahmed, HADJI Djebbar, DJAFRI Ayada, Etude théorique sur les sucres (Turanose) et la recherche leurs application, Conférence nationale sur l'environnement et le développement Durable (CNEDD-20), 22-23 Janvier 2020, Mascara*
2. *BAROUDI Benamar, Etude du polyvinyle alcool sur le comportement mécanique du ciment, La 1<sup>er</sup> Journée de la chimie vert et l'environnement (PJCVE-2019), 27 Avril 2019, Centre Universitaire EL-wancharissi de Tissemsilt, Algérie.*
3. *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-Laghouat, Algeria*
4. *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, 1<sup>er</sup> conférence National de synthèse et catalyse, 26 october 202, université Ibn Khaldoun-Tiaret, Algeria*
5. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebbar, BENKOUIDER Ali Mutapha, YAHIAOUI Ahmed, , DJAFRI Ayada, Synthesis, characterization and theoretical study of novel rhodanine using DFT approaches for optoelectronic applications, 1<sup>er</sup> Séminaire National En Génie Des Procédés Sngp2021, 18-19 october 2021, University of Kasdi-Merbah, ouargla, Algeria*
6. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebbar, 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.*
7. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebbar, 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, 1<sup>er</sup> Séminaire National en Biologie Végétal et Environnement, 24-25 Novembre 2021, Université Mohamed chérif Messaadia-Souk Ahras, Algérie.*
8. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebbar, 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*
9. *BAROUDI Benamar, BENSAFI Toufik, TOUBAL Khaled, ARGOUB Kadda, HADJI Djebbar, BENKOUIDER Ali Mutapha, YAHIAOUI Ahmed, HACHEMAOUI Aicha , DJAFRI Ayada, Synthèse, caractérisation, et étude théorique par la méthode DFT des propriétés optique linéaire et non linéaire d'un nouveau matériaux à base d'un dérivé thiazolique et leur application dans le domaine optoélectronique, 1<sup>er</sup> journée National de chimie El-Tarf (JNCET-22), 29 Septembre 2022 université Chadli Bendjedid d'Eltarf.*
10. *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.*

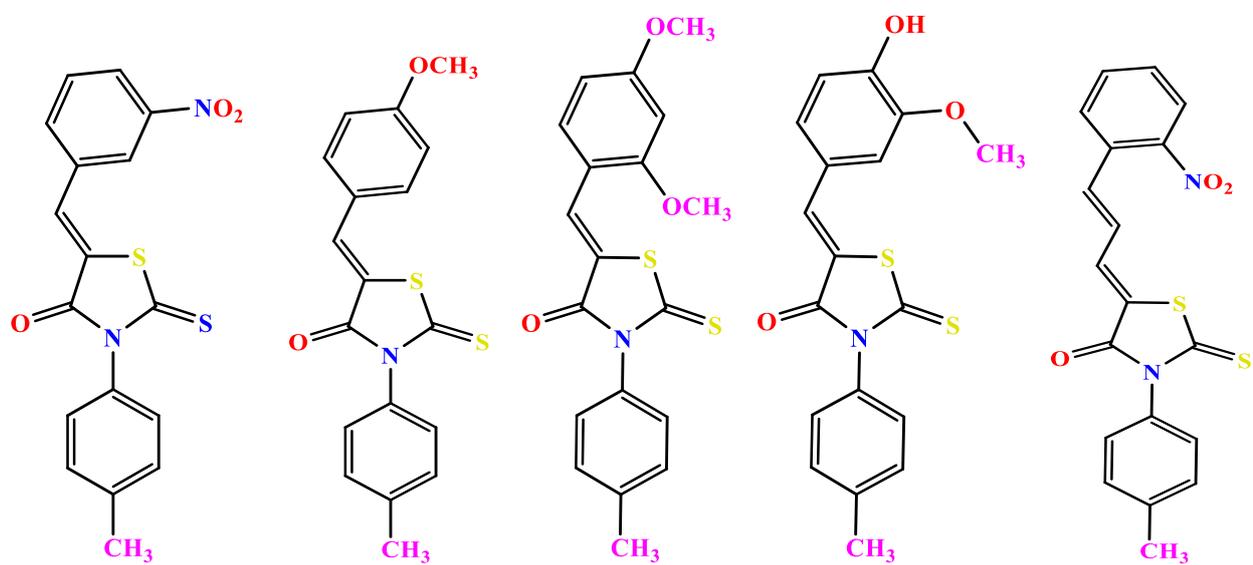
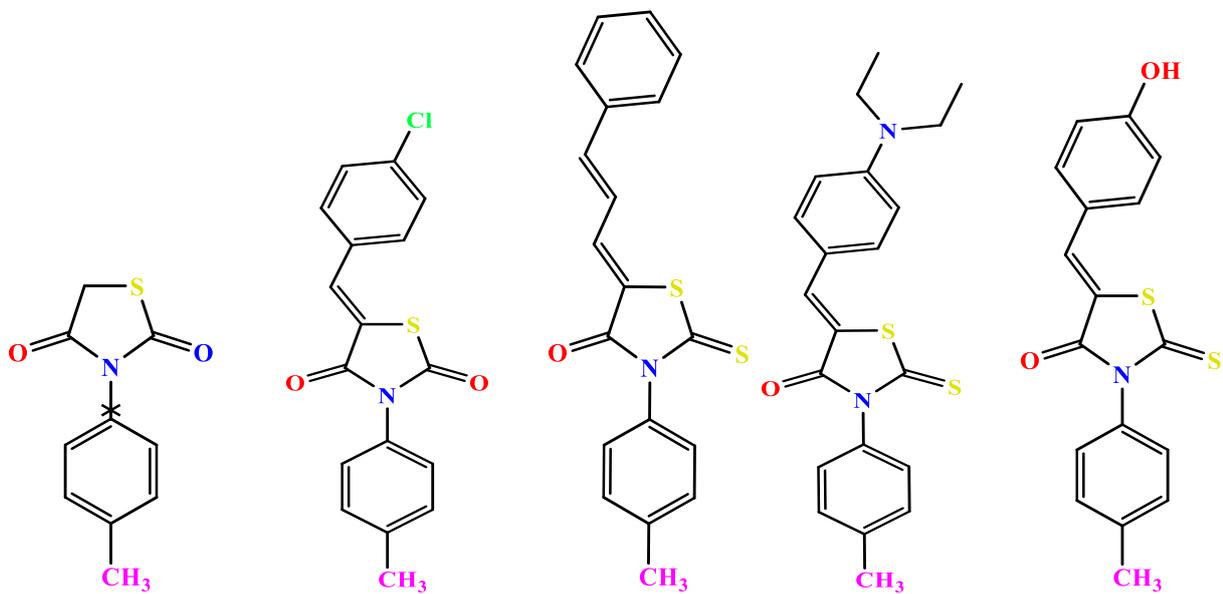
11. BENSAFI Toufik, ARGOUB Kadda, YAHIAOUI Ahmed, BAROUDI Benamar, HADJI Djebbar, TOUBAL Khaled, DJAFRI Ayada, « Design and synthesis of certain Novel Substituted 4-Thiazolidinone derivatives as antifungal agents », Séminaire National sur les Pesticides: Législation, Environnement et Santé (SNP). 24 – 25 Novembre 2021. université M'hamed Bougara de Boumerdes, Algérie
12. 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<sup>er</sup> SÉMINAIRE NATIONAL EN GÉNIE DES PROCÉDÉS SNGP2021" 18-19 OCTOBRE 2021, Univeristy of KASDI-MERBAH, OUARGLA Prix de la meilleure présentation
13. 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.
14. 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 la relation entre leurs structures et leurs réactivité optique, , 1<sup>er</sup> journée National de chimie El-Tarf (JNCET-22),29 Septembre 2022 université Chadli Bendjedid d'Eltarf.

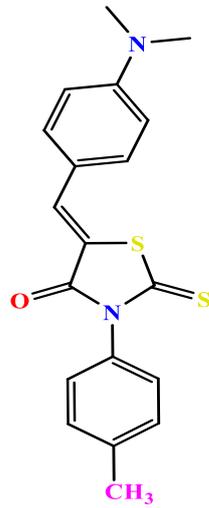
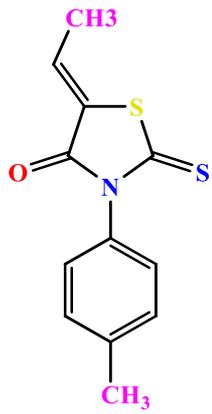
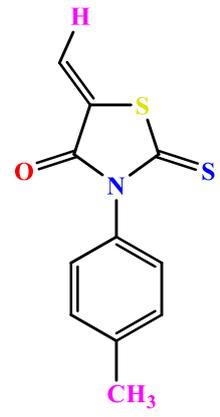
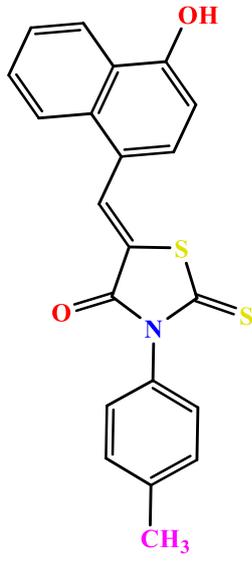
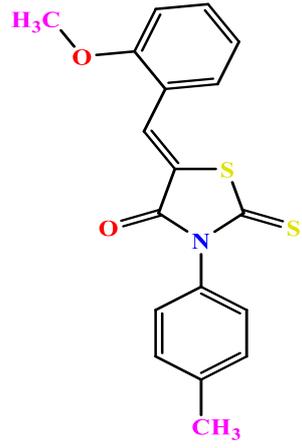
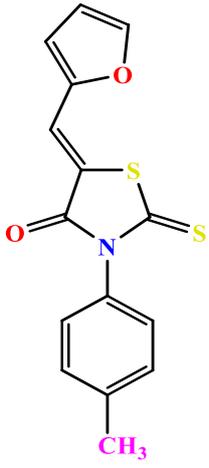
-----

Formation durant la thèse : Formation sur le thème RMN qui s'est déroulée à l'université Aboubekar Belkaid de Tlemcen, Le 20 avril 2021, dans le cadre de la première école de caractérisation et d'expertise en analyse physico-chimique.

## *Liste des produits synthétisés*

---





---

## Résumé

Cette thèse s'appuie sur la synthèse et la caractérisation d'une série des composés hétérocycliques de type 5-arylidène, 3-N-Aryl-2-thioxothiazolidin-4-one à partir de la réaction de condensation de Knoevenagel en utilisant l'acide acétique comme un solvant avec la présence d'acétate de sodium et une base forte passant par une étape intermédiaire c'est le concept du 2-thioxo-3-N, (4-méthylphényl) thiazolidine-4-one synthétisé à partir de paratoluidine et disulfure de carbone, cette méthode est simple et efficace offre des rendements variés et satisfaisants. Suivi par une étude théorique détaillée en utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec huit fonctionnelles d'échange-corrélation différentes (B3LYP, PBE0, B3PW91, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97X-D, M06, M05-2X et M06-2X) avec la base 6-311+G (d,p). Afin d'obtenir l'optimisation de la géométrie et évaluer leur polarisabilité, la polarisation moyenne  $\alpha$  et l'anisotropie de la polarisation  $\alpha$  et leur génération de seconde harmonique induite par le champ électrique (EFISHG)  $\beta_{//}$  (première hyperpolarisabilité statique) et la diffusion hyper-Rayleigh  $\beta_{HRS}$  en utilisant le programme Gaussian 09. Le résultat de calcul effectué montre que la fonctionnelle PBE0 donne la première hyperpolarisabilité  $\beta_{HRS}$  la plus élevée, et le gap  $|HOMO - LUMO|$  le plus faible par rapport aux autres fonctionnelles utilisées dans cette étude. Une relation inverse entre les deux propriétés ( $\Delta\varepsilon$  et  $\beta_{HRS}$ ) a été obtenue. La fonctionnelle B3LYP a mieux performé pour estimer le gap  $|HOMO - LUMO|$ , en effet, une faible différence a été obtenue entre les valeurs calculées ( $\Delta\varepsilon_{B3LYP}$ ) et celle de l'expérience. Les résultats indiquent que le thiazole et ses dérivés se comportent comme des bases azotées avec une force modérée. Les résultats théoriques montrent un bon accord avec les données expérimentales. Une bonne corrélation linéaire entre les données expérimentales et les données calculées est obtenue. Les résultats montrent également que les fonctionnelles PBE0 et B3LYP sont les meilleures méthodes, qui sont compatibles avec les données expérimentales disponibles.

**Mots clés :** *Thiazolidinone, DFT, ONL rhodanine, RMN, IR, cellules solaire organiques, polarisabilité, hyperpolarisabilité*

---

---

## ***Abstract***

This thesis is based on the synthesis and characterization of a series of heterocyclic compounds of the 5-arylidene type, 3-N-Aryl-2-thioxothiazolidin-4-one from the Knoevenagel condensation reaction using acetic acid as a solvent with the presence of sodium acetate and a strong base passing through an intermediate step is the concept of 2-thioxo-3-N, (4-methylphenyl) thiazolidine-4-one synthesized from paratoluidine and carbon disulfide, this method is simple and effective offering various and satisfactory yields. Followed by a detailed theoretical study using the density functional method (DFT) with eight different exchange-correlation functional (B3LYP, PBE0, B3PW91, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97X-D, M06, M05-2X and M06-2X) with the base 6-311+G (d,p). In order to obtain the optimization of the geometry and evaluate their polarizability, average polarization  $\alpha$  and polarization anisotropy  $\alpha$  and their electric field induced second harmonic generation (EFISHG)  $\beta_{//}$  (first static hyperpolarizability) and hyper-Rayleigh scattering ( $\beta_{HRS}$ ) using the Gaussian 09 program. The computational result performed shows that the PBE0 functional gives the highest first hyperpolarizability  $\beta_{HRS}$ , and the lowest  $|HOMO - LUMO|$  gap compared to the other functionals used in this study. An inverse relationship between the two properties ( $\Delta\epsilon$  and  $\beta_{HRS}$ ,) was obtained. The B3LYP functional performed better in estimating the  $|HOMO - LUMO|$  gap, indeed, a small difference was obtained between the calculated ( $\Delta\epsilon$  et  $\beta_{HRS}$ ,) and experimental values. The results indicate that thiazole and its derivatives behave as nitrogenous bases with moderate strength. The theoretical results show good agreement with the experimental data. A good linear correlation between the experimental and calculated data is obtained. The results also show that the PBE0 and B3LYP functionals are the best methods, which are compatible with the available experimental data.

***Keywords:*** *Thiazolidinone, DFT, ONL rhodanine, NMR, IR, organic solar cells, polarizability, hyperpolarizability*

---

## المخلص :

تهدف هذه الأطروحة إلى توليف وتوصيف سلسلة من المركبات الخلقية غير المتجانسة من النوع ( 3-arylidine-5 N-Ary-2-thioxothiazolidin-4-one ) انطلاقا من تفاعل تكتيف (Knovenagal) باستخدام حمض الأستيك كمذيب في وجود أستبات الصوديوم وقاعدة قوية، مروراً بخطوة وسيطية تتمثل في توليف مركب (3--4--thioxo-2 N, (4-methylphenyl) thiazolidine-4-one) انطلاقا من تفاعل ثنائي كبريتيد الكربون (CS<sub>2</sub>) وباراتولويدين (p-toluidine) هذه الطريقة بسيطة وفعالة وذات مردود فعال وبنسب متفاوتة. هذه الدراسة متبوعة بدراسة نظرية باستخدام طريقة نظرية دالة الكثافة الوظيفية (DFT) مقرونة مع ثمانية وظائف مختلفة للارتباط التبادلي

(B3LYP, PBE0, B3PW91, CAM-B3LYP, ωB97X-D, M06, M05-2X and M06-2X) مع المجموعة الأساس 6-311+G (d,p). وذلك من أجل الحصول على التحسين الأمثل للهندسة الفراغية وتقييم استقطابيتها، متوسط الاستقطاب وتباين الاستقطاب وتوليد التوافقي الثاني الناجم عن المحال الكهربائي (EFISHG) // وفرط الاستقطاب الساكن الأول وتشتت فرط رايلي  $\beta_{HRS}$  تمت هذه الحسابات باستخدام برنامج (Gaussian 09) ، حيث أظهرت نتائج الحسابات أن الدالة الوظيفية PBE0 تعطي أول فرط قطبية  $\beta_{HRS}$  يعطي PBE0 الوظيفي أعلى استقطاب  $\beta_{HRS}$  ، والفرق الطاقوي بين أعلى مدار حزيني مشغول وأدنى مدار جزئي غير مشغول - HOMO - LUMO الأقل مقارنة بالوظائف الأخرى المستخدمة في هذه الدراسة. تم الحصول على علاقة عكسية بين الخاصيتين  $\Delta\varepsilon$  و  $\beta_{HRS}$ . كان أداء الوظيفية B3LYP أفضل لتقدير الفرق الطاقوي HOMO - LUMO في التجربة تم الحصول على فرق بين القيم التجريبية والقيم المحسوبة .

تشير النتائج إلى أن مركب التيازول ومشتقاته تتصرف كقواعد نيتروجين ذات قوة معتدلة، كما تظهر النتائج النظرية اتفاقا جيدا مع البيانات التجريبية. يتم الحصول على تناسب طردي جيد بين البيانات التجريبية والبيانات المحسوبة. تظهر النتائج أيضا أن الدالتين من أحسن الطرق التي تتناسب مع القيم التجريبية المتاحة

## الكلمات المفتاحية:

ياروليدينون - رودانين - الرنين المغناطيسي النووي - نظرية دالة الكثافة الوظيفية - مطيافية الأشعة تحت الحمراء - مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - الخلايا الضوئية الشمسية - فرط القطبية - تشتت فرط رايلي.