

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Molay Tahar

Faculté des Sciences

Saida

Mémoire de master

Département de chimie

Spécialité : Chimie Théorique et Computationnelle

Présenté par

Belakermi Oum Saad

Intitulé

Etudes de propriétés de solvation de l'hydrazobenzène dans l'eau, le méthanol et le mélange méthanol-eau

Soutenu le : 26/06/2023

Devant le jury composé de :

Présidente : Mm. MOSTEFIA Asma MCA. Université de Saida

Examineur : Mr. ARICHE Berkane Pr. Université de Saida

Rapporteur : Mr. RAHMOUNI Ali Pr. Université de Saida

Dédicace

Je dédie ce travail

A mon cher père qui n'est plus parmi nous, aujourd'hui, je teins cette mémorable matrice pour toi, qui m'a toujours inspiré ton amour, ta sagesse et ton soutien inconditionnel, ont été ma force et ma lumière tout au long de ce parcours. J'aurais souhaité que tu sois là pour partager avec toi cette étape importante. Allah yarhmah.

A ma mère.

A mes chers frères : Hakim, Mohamed et Youcef.

A mes chères sœurs : Souhila, Ikram et sa fille Malak.

A ma cousine Mona et sa mère.

A Tarek et sa famille.

A toutes mes amies et ma famille.

Remerciement

Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant qui nous éclaire le bon chemin.

Je remercie vivement mon encadreur le professeur Ali RAHMOUNI, qui a contribué à l'élaboration de ce modeste travail, avec ses conseils et ses critiques et sa disponibilité qui m'ont permis d'évoluer mes connaissances acquises et de les approfondir.

J'adresse mes vifs remerciements à Mm Mostefia Asma, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette Soutenance.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères, M r, Ariche Berkane pour avoir accepté de juger et d'examiner mon travail.

Je remercie également tous mes enseignants pour leurs efforts, en particulier le Pr Abdelkrim GUENDOUZI pour leur information, leur conseil et leurs encouragements.

Je tiens remercier mon fiancé du fond du cœur pour aide précieuse. Tu as toujours été là pour moi, dans les bons comme les mauvais moments, et j'apprécie énormément ton soutien sincère et inconditionnel. je suis vraiment reconnaissant d'avoir ton existence merveilleuse que toi dans ma vie. je te souhaite une bonne santé, beaucoup de bonheur et de succès dans tous tes projets futurs, merci encore pour tout TAREK.

Listes des abréviations

UIPAC	International Union Of Pur and Applied Chemistry
DMSO	Diméthylsulfoxyde
PCM	Polarisable Continuum Model
COSMO	Conducator-like Screening Model
CPCM	Cosmo Polarisable Continuum Model.
SMD	Universal solvation model base on soluté électron densité.
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité.
BSSE	Erreur de Superposition de Base.
QM	Mécanique quantique.
MM	Mécanique moléculaire.
DM	Dynamique moléculaire.
EDA	Analyse de décomposition énergétiques.
E_{A-B}	L'énergie totale du système AB.
E_A	L'énergie du fragment A.
E_B	L'énergie du fragment B.
ΔE_{CP}	L'énergie d'interaction corrigée.
ΔG_{ENP}	L'énergie libre (l'électronique (E), nucléaire (N), et La polarisation du continuum (P).
ΔG_{CDS}	L'énergie libre de cavitation C, les variations de l'énergie de dispersion (D), et les changements structurels du solvant (S).
ΔG_{CONC}	Le terme de correction de la variation de l'énergie libre ΔG entre l'état standard en phase gazeuse (1atm) et l'état standard en en solution (1 M).
Me	Méthanol.
Hy	Hydrazobenzène.

Liste des tableaux

Tableau 1	Les propriétés physiques de l'hydrazobenzène.	5
Tableau 2	Les propriétés physico-chimiques des solvant étudiés.	10
Tableau 3	Valeurs d'énergie de système, l'énergie de solvation et l'énergie d'agrégation en UA et Kcal/mol de l'hydrazobenzène dans l'eau.	23
Tableau 4	Valeurs d'énergie de système, l'énergie de solvation et l'énergies d'agrégation en UA et Kcal/mol de l'hydrazobenzène dans le méthanol.	25
Tableau 5	Valeurs d'énergie de système, l'énergie de solvation et l'énergies d'agrégation en UA et Kcal/mol de l'hydrazobenzène dans le mélange (eau+méthanol).	27
Tableau 6	Les géométries optimales de l'hyrazobenzène dans les molécules d'eau.	30
Tableau 7	Les géométries optimales de l'hyrazobenzène dans les molécules de méthanol	32
Tableau 8	Les géométries optimales de l'hyrazobenzène dans le mélange (eau+méthanol)	33
Tableau 9	Les valeurs de l'énergie libre, l'énergie électrostatique et l'énergie non électrostatique de l'hydrazobenzène dans l'eau et dans le méthanol.	45

Liste des figures

Figure 1	La molécule de l'hydrazobenzène.	3
Figure 2	La réduction d'hydrazobenzène par nitrobenzène.	4
Figure 3	La réduction d'hydrazobenzène par l'azobenzène.	4
Figure 4	La réarrangement benzidine.	6
Figure 5	La molécule d'eau.	9
Figure 6	La molécule de méthanol.	10
Figure 7	Représentation explicite du solvant : chaque molécule d'eau triatomique est représentée autour du soluté.	16
Figure 8	Représentation implicite du solvant.	18
Figure 9	Représentation de la cavité dans le modèle continuum.	19
Figure 10	Evolution d'énergie de solvatation et l'énergie d'agrégation de l'hydrazobenzène dans l'eau.	24
Figure 11	Evolution d'énergie de solvatation et l'énergie d'agrégation de l'hydrazobenzène dans le méthanol.	26
Figure 12	Evolution d'énergie de solvatation et l'énergie d'agrégation de l'hydrazobenzène dans les deux solvant.	28
Figure 13	Le nombre de molécules d'eau qui autour de N1 d'hydrazobenzène en fonction de distance.	35
Figure 14	Le nombre de molécules d'eau qui autour de N2 d'hydrazobenzène en fonction de distance.	36
Figure 15	Le nombre de molécules de méthanol qui autour de N1 d'hydrazobenzène en fonction de distance.	38
Figure 16	Le nombre de molécules de méthanol qui autour de N2 d'hydrazobenzène en fonction de distance.	39
Figure 17	Le nombre de molécules d'eau qui autour de N1 d'hydrazobenzène en fonction de distance dans le mélange.	41
Figure 18	Le nombre de molécules de méthanol qui autour de N1 d'hydrazobenzène en fonction de distance dans le mélange.	42
Figure 19	Le nombre de molécules de méthanol qui autour de N2 d'hydrazobenzène en fonction de distance dans le mélange.	43
Figure 20	Le nombre de molécules d'eau qui autour de N2 d'hydrazobenzène en fonction de distance dans le mélange.	44

Résumé

Nous avons étudié théoriquement l'énergie de solvation et l'énergie d'agrégation de la molécule de l'hydrazobenzène dans deux solvants, l'eau et le méthanol. Nous avons déterminé la structure la plus stable des agrégats de l'hydrazobenzène. Cette étude a été faite par une augmentation régulière de nombre de molécules d'eau et de méthanol allant jusqu'à 10. Les calculs ont été effectués au niveau de la fonctionnelle de la densité DFT en utilisant la fonctionnelle WB97XD, et la base 6-31+G (d, p). Les résultats obtenus ont montré une relation proportionnelle entre l'énergie de solvation et l'augmentation de nombre de molécules du solvant, contrairement à ce que nous avons observé dans l'énergie d'agrégation, les résultats fluctuaient entre augmentation et diminution. Nous avons confirmé que la molécule de l'hydrazobenzène caractérisée par l'insolubilité dans l'eau et la solubilité dans le méthanol. Dans la troisième partie de notre étude, nous avons examiné la solvation de l'hydrazobenzène dans un mélange d'eau et de méthanol. Les résultats obtenus dans cette partie sont cohérents avec les conclusions précédemment mentionnées. Dans notre dernière étude de solvation de l'hydrazobenzène, réalisée en utilisant le modèle SMD, nous avons confirmé que l'interaction entre l'hydrazobenzène et le méthanol est plus forte que celle entre l'hydrazobenzène et l'eau. Ces résultats indiquent que, selon notre modèle SMD, les forces d'attraction entre l'hydrazobenzène et les molécules de méthanol sont prédominantes par rapport aux interactions avec les molécules d'eau.

Abstract

We have theoretically studied the solvation energy and aggregation energy of the hydrazobenzene molecule in two solvents, water and methanol. We determined the most stable structures of hydrazobenzene aggregates. This study involved gradually increasing the number of water and methanol molecules up to 10. The calculations were performed at the density functional theory (DFT) level using the WB97XD functional and the 6-31+G (d, p) basis set. Obtained results showed a proportional relationship between the solvation energy and the increase in the number of solvent molecules, contrary to what we observed in the aggregation energy. The results for aggregation energy fluctuated between increase and decrease. We realized that the hydrazobenzene molecule is characterized by insolubility in water and solubility in methanol. In the third part of our study, we investigated the solvation of hydrazobenzene in a mixture of water and methanol. The results obtained in this part are consistent with the previously mentioned conclusions. In our recent solvation study of hydrazobenzene using the SMD model, we confirmed that the interaction between hydrazobenzene and methanol is stronger than that between hydrazobenzene and water. These findings indicate that, according to our SMD model, the attractive forces between hydrazobenzene and methanol molecules prevail over the interactions with water molecules.

ملخص

لقد قمنا بالدراسة نظرية لطاقة الذوبان وطاقة التجميع لجزيء هيدرازوبنزين في مذيبين، الماء والميثانول. لقد حددنا الهيكل الأكثر استقراراً للهيدرازوبنزين. بحيث هذه الأخيرة درست على أساس زيادة منتظمة في عدد جزيئات الماء والميثانول حتى 10. تمت الحسابات باستخدام دالة الكثافة DFT/WB97XD، باستخدام القاعدة 6-31+G (d, p). أظهرت النتائج المحصل عليها بان العلاقة بين طاقة الذوبان والزيادة في عدد جزيئات المذيب، بالاختلاف عن ملاحظتنا في طاقة التجميع، حيث تراوحت النتائج بين الزيادة والنقصان. لقد أدركنا أن جزيء هيدرازوبنزين يتميز بعدم قابلية الذوبان في الماء وقابلية الذوبان في الميثانول. في الجزء الثالث من الدراسة، قمنا بدراسة ذوبان هيدرازوبنزين في مزيج من الماء والميثانول. أظهرت النتائج المحصلة في هذا الجزء توافقاً مع الاستنتاجات المذكورة سابقاً. في دراستنا الأخيرة لذوبان هيدرازوبنزين، باستخدام نموذج SMD، أكدنا أن التفاعل بين هيدرازوبنزين والميثانول أكثر قوة من التفاعل بين هيدرازوبنزين والماء. تشير هذه النتائج إلى أن القوى الجاذبة بين هيدرازوبنزين وجزيئات الميثانول هي الأكثر سيادة مقارنةً بالتفاعلات مع جزيئات الماء وفقاً لنموذجنا SMD.

Table de matière

	Introduction générale.	1
	Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1	Introduction.	3
I.2	Généralité sur l'hydrazobenzène.	3
I.2.1	Méthodes de synthèse d'hydrazobenzène.	3
	I.2.1.1 la réduction de l'hydrazobenzène par nitrobenzène.	3
	I.2.1.2 la réduction de l'hydrazobenzène par l'azobenzène.	4
I.2.2	Propriétés physiques d'hydrazobenzène.	4
I.2.3	Propriétés chimiques d'hydrazobenzène.	5
	Réarrangement benzidine.	5
I.2.4	Utilisation de l'hydrazonenzène.	6
I.3	La solvation.	7
I.4	Le solvant.	7
	I.4.1 Les critères de choix de solvant.	7
	I.4.2 Classification des solvants.	7
	I.4.3 La Solubilité.	8
	I.4.4 Effet du solvant.	8
I.5	Les solvants étudiés et leurs propriétés : l'eau et le méthanol.	9
	I.5.1 L'eau.	9
	I.5.2 Le méthanol.	10
	Chapitre II : Méthodologie	
II.1	Introduction.	11
II.2	Interactions intermoléculaires.	11
	II.2.1 Analyse de décomposition énergétiques.	12
	II.2.1.1 Energie électrostatique.	12
	II.2.1.2 Energie de répulsion.	12
	II.2.1.3 Energie de polarisation.	12
	II.2.1.4 Energie de transfert de charge.	12
	II.2.1.5 Energie dispersion.	12
II.3	Méthodes de calcul d'énergie d'interaction.	13

II.3.1	Méthode de la supermolécule.	13
II.3.1.1	Erreur de Superposition de Base (BSSE).	13
II.3.2	la méthode de la perturbation.	14
II.4	La modélisation de la solvatation.	15
II.4.1	Modèle explicite.	15
II.4.1.1	Au niveau mécanique classique.	15
II.4.1.2	Au niveau mécanique quantique.	16
II.4.2	Modèle implicite.	17
II.4.2.1	la cavité et sa forme.	18
II.4.2.2	Le modèle PCM (Polarisable Continuum Model).	19
II.4.2.3	Le modèle COSMO-PCM (CPCM).	20
II.4.2.4	Le modèle SMD.	20
II.5	Logiciel utilisé.	21

Chapitre III : Calculs, résultats et discussions

III.1	Le détail de calcul.	22
III.2	L'étude théorique d'énergie.	23
III.2.1	Etude de l'énergie de solvatation et l'énergie d'agrégation de l'hydrazobenzène en fonction de nombre de molécules d'eau ajoutées.	23
III.2.2	Etude de l'énergie de solvatation et l'énergie d'agrégation de l'hydrazobenzène en fonction de nombre de molécules de méthanol ajoutées.	25
III.2.3	Etude de l'énergie de solvatation et l'énergie d'agrégation de l'hydrazobenzène en fonction de nombre de molécules d'eau et de méthanol ajoutées.	27
III.3	Les géométries optimales des molécules étudiées.	29
III.3.1	Les géométries optimales de l'hydrazobenzène dans l'eau.	29
III.3.2	Les géométries optimales de l'hydrazobenzène dans le méthanol.	31
III.3.3	Les géométries optimales de l'hydrazobenzène dans le mélange (eau+méthanol).	33
III.4	La formation des clusters d'eau, méthanol et de mélange (eau-	34

	méthanol).	
	III.4.1 L'hydrazobenzène dans l'eau.	34
	III.4.2 L'hydrazobenzène dans le méthanol.	37
	III.4.3 L'hydrazobenzène dans le mélange eau-méthanol.	41
III.5	La solvation de l'hydrazobenzène au niveau de modèle SMD	45
	III.5.1 L'étude théorique d'énergie.	45
	III.5.2 L'interprétation de l'énergie libre de solvation de l'hydrazobenzène dans l'eau et dans le méthanol.	45
	III.5.3 L'interprétation de l'énergie électrostatique de solvation de l'hydrazobenzène dans l'eau et dans le méthanol.	46
	III.5.4 L'interprétation de l'énergie non électrostatique de solvation de l'hydrazobenzène dans l'eau et dans le méthanol.	46
III.6	Le coefficient de partage log p	47
	III.6.1 Relation entre la valeur log P et l'énergie libre de solvation.	47
	Conclusion générale.	48
	Références bibliographiques.	
	Annexe.	

Introduction générale

Introduction générale

Aujourd'hui la recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques sont associées parallèlement à l'étude au moyen de la modélisation moléculaire, cette branche de la chimie nommée aussi chimie computationnelle [1]. Cette dernière permet d'étudier la composition, la structure, les propriétés de molécules et les transformations de la matière à l'échelle moléculaire et atomique [2]. Cette approche offre des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience, complétant ainsi la chimie expérimentale par des algorithmes de calcul.

La solvation est un phénomène important qui se réfère à l'interaction entre une substance dissoute et le solvant. Elle joue un rôle crucial dans nombreux domaines de la chimie. Les effets du solvant sur les propriétés physico-chimiques et sur la réactivité chimique des composés ont longtemps été connus et rationalisés sur la base de modèles empiriques et théoriques [3]. L'état de la technique pour le traitement théorique des interactions soluté-solvant peut être divisé en deux approches principales. Le premier représenté des méthodes basées sur la mécanique quantique dans ce type de modèle toutes forces par lesquelles agissent les molécules du solvant sur les molécules du soluté et vice versa sont prises en compte explicitement. Ces forces sont les forces de coulomb. Dans la deuxième approche, l'analyse des effets des solvants sur la structure nucléaire et électronique de la molécule du soluté est réalisée à l'aide d'un modèle de continuum. Dans lequel les interactions moyennes solutés-solvants sont incluses dans l'hamiltonien du soluté. Ceci consiste essentiellement en la description du solvant en tant que continuum polarisable et diélectrique entourant une cavité dans laquelle le soluté est placé [4].

L'étude des effets du solvant sur la structure d'un soluté est essentielle pour le développement de la chimie des solutions [5-9]. La présence d'une interaction spécifique et non spécifique entre le solvant et les molécules de soluté est responsable de la modification de la géométrie moléculaire.

Il a été noté que la réaction de L'hydrazobenzène avec un acide fort tels que HCl conduit à des résultats différents suivant que ces réactions se déroulent dans un mélange méthanol-eau ou dans l'eau seulement. Pour comprendre les effets des solvants eau et méthanol sur ces résultats il est nécessaire d'étudier la solvation de l'hydrazobenzène dans eau, le méthanol et des mélange eau-méthanol. L'objectif principal de notre travail est l'étude des interactions intermoléculaires entre l'hydrazobenzène dans l'eau, méthanol et le mélange eau-méthanol.

Introduction générale

Après l'introduction générale, le présent mémoire comporte trois chapitres, nous donnerons dans le premier chapitre une étude bibliographique sur la molécule étudiée l'hydrazobenzène et les solvants l'eau et le méthanol.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons brièvement les méthodes théoriques de la solvation.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation et à la discussion de l'essentiel des résultats obtenus.

Nous terminerons par une conclusion générale.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 Introduction :

La solvation est l'ensemble des interactions intermoléculaires entre le soluté et les molécules de solvant. Ces dernières forment des couches qui sont appelées couche de solvation. Le nombre de molécules de la première couche de solvation dépend des types et des orientations préférentielles des interactions entre la molécule de soluté et celle de solvant [10].

I.2 Généralité sur l'hydrazobenzène :

L'hydrazobenzène dont le nom d'après IUPAC est 1,2-diphénylhydrazine, est un composé organique aromatique dérivé de l'hydrazine, qui a été découvert en 1977 [11]. Les usines de fabrication de colorants ont produit des quantités inconnues d'hydrazobenzène en tant qu'intermédiaire dans la production de benzidine, qui est formée par la réduction du nitrobenzène en hydrazobenzène suivie d'un réarrangement de l'hydrazobenzène en benzidine [12].

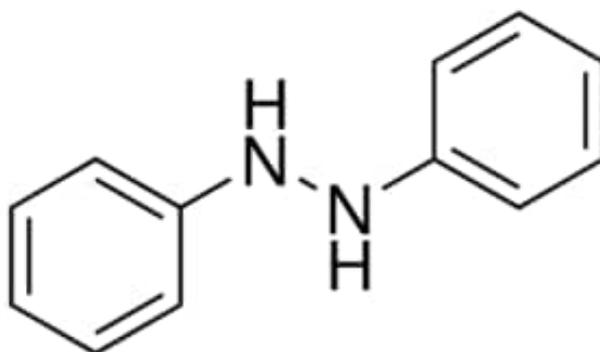


Figure 1 : la molécule de l'hydrazobenzène.

I.2.1 Méthodes de synthèse d'hydrazobenzène :

I.2.1.1 la réduction de l'hydrazobenzène par nitrobenzène :

La réduction de nitrobenzène est intéressante, pouvant conduire à la formation d'une gamme d'intermédiaires tels que l'hydrazobenzène, azobenzène et aminobenzène. Ces intermédiaires jouent un rôle essentiel dans la fabrication de produits pharmaceutiques et de colorants [13,14]. Selon le mécanisme proposé par Haber [15-18], la réduction du nitrobenzène en aminobenzène peut se faire par deux voies principales : la voie directe impliquant les nitrobenzènes et les N-arylhdroxylamines, ou la voie de condensation par l'azoxybenzène, azobenzène et hydrazobenzène.

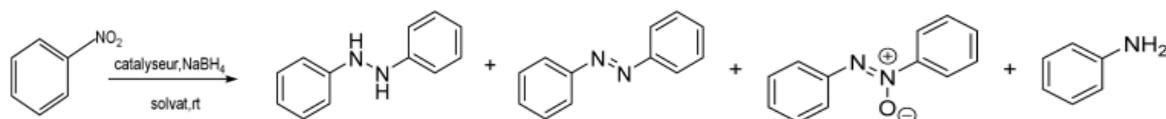


Figure 2 : la réduction d'hydrazobenzène par nitrobenzène.

I.2.1.2 la réduction de l'hydrazobenzène par l'azobenzène :

Les composés azoïques sont des composés qui ont le groupe fonctionnel R-N = N-R' dans lequel R et R' peuvent être alternativement :

Des azoïques aromatiques (R=aryle) sont très colorés, stables, et sont employés comme colorants bon marché.

Des azoïques alkyle ou aliphatiques se décomposent par chauffage en libérant de l'azote et deux radicaux libres.

L'azobenzène, orange vif, est stable thermiquement et n'a pas tendance à prendre d'azote par chauffage, est relativement stable vis-à-vis des oxydants, mais les peroxydes l'oxydent en azobenzène. Il est réduit en hydrazobenzène par de nombreux réducteurs doux, tel le zinc en milieu alcalin.

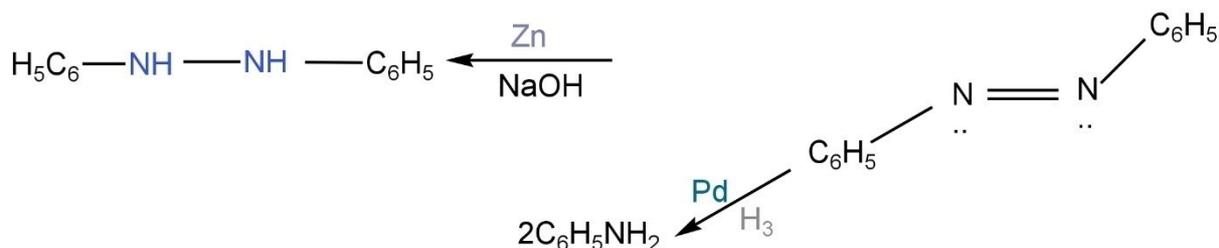


Figure 3 : la réduction d'hydrazobenzène par l'azobenzène.

I.2.2 Propriétés physiques d'hydrazobenzène :

L'hydrazobenzène se présente sous la forme d'un cristal incolore à température ambiante. Il est très soluble dans le méthanol, légèrement soluble dans le benzène et le sulfoxyde de diméthyle deutéré, insoluble dans l'eau [11]. L'hydrazobenzène est stable à des températures et pressions normales [19]. Les propriétés physiques de l'hydrazobenzène sont énumérées dans le tableau suivant :

Chapitre I

Poids moléculaire	184.2
Poids spécifique	1,158 à 16°C/4°C
Poids de fusion	131°C (se décompose)
Point d'ébullition	293°C à 760 mm Hg
Solubilité dans l'eau	221 mg/L à 25°C
Pression de vapeur	0,00044 mm Hg à 25°C
Constante de dissociation (pKa)	-0.65

Tableau 1 : les propriétés physiques de l'hydrazobenzène.

I.2.3 Propriétés chimiques d'hydrazobenzène :

La famille de l'hydrazobenzène est très importante en chimie organique, elles caractérisées par les groupements fonctionnels. Hydrazine substituée qui comportent une liaison C-N. Ce dernier, possédant un groupe amino libre, se condensent avec les aldéhydes et les cétones pour donne des hydrazones substituées qui comportent une liaison C=N. La phénylhydrazine, est un composé chimique organique de formule $C_6H_5NHNH_2$. Il s'agit d'une molécule qui contient un groupe phényl (C_6H_5) lié à un groupe hydrazine (NH_2NH_2) par un atome d'azote.

Réarrangement benzidine :

Les réarrangements de la benzidine catalysés par des acides sur des composés hydrazo-aromatique. En 1863 le chimiste Hofmann [20] a énoncé pour la première fois les réarrangements de l'hydrazobenzène, ce dernier passent par un mécanisme intramoléculaire qui donne les composés Diamino biaryles et aminodiarylamines (figure 4). Les scissions homolytiques et hétérolytique de la liaison N-N ont été proposé. Dans la majorité des cas, elle est accompagnée d'une réaction de disproportionnalité [21-27].

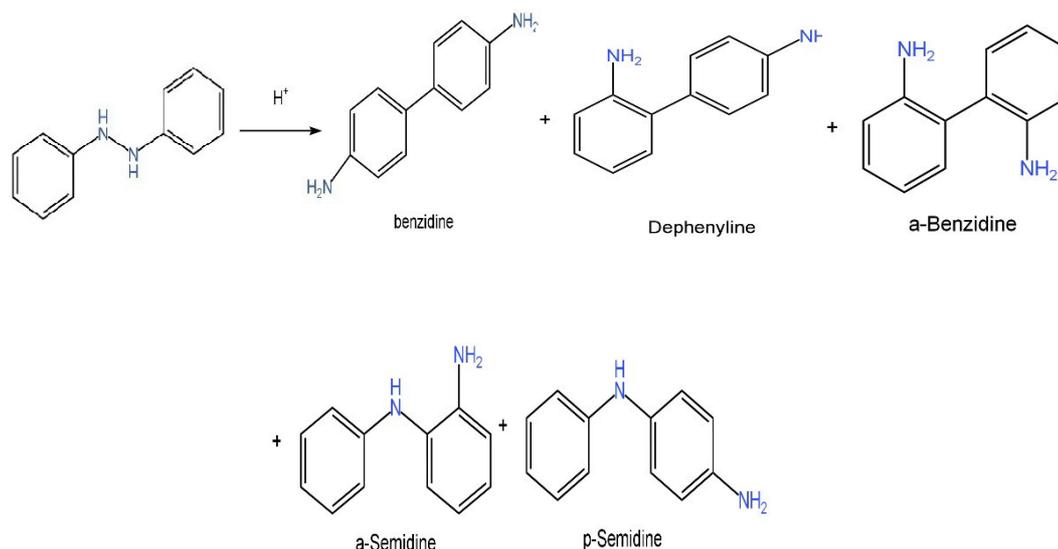


Figure 4 : La réarrangement benzidine

La stœchiométrie de la réaction de disproportionnement est indiquée dans l'équation suivante :



Deux molécules d'hydrazobenzène donnent une molécule d'azoarène et deux molécules d'arylamine. Dans l'hydrazoarène la cinétique de la disproportion est toujours du premier ordre alors que la disproportion et le réarrangement ont toujours le même ordre cinétique dans l'acide, qu'il soit premier ou second.

I.2.4 Utilisation de l'hydrazonenzène :

L'hydrazobenzène a été utilisé principalement dans l'industrie de la teinture comme précurseur du colorant intermédiaire benzidine [11]. Il est également utilisé comme intermédiaire dans la fabrication de produits pharmaceutiques tels que la sulfinpyrazone et la phénylbutazone, qui ont été utilisés pour traiter la goutte [11,28].

Quelques utilisations directes mineures de l'hydrazobenzène sont les réactions de polymérisation et l'utilisation d'un produit anti-boue.

L'hydrazobenzène est utilisé dans les réactions de polymérisation, comme additif anti-boue dans l'huile moteur, comme agent de désucrage pour les plants de tabac et comme réducteur dans la régénération du caoutchouc, composant de polymères organométalliques expérimentaux, et composant de résines photochromiques [11].

Chapitre I

Il est également utilisé dans la fabrication du peroxyde d'hydrogène et son activité insecticide a été évaluée.

I.3 La solvation :

Est le phénomène chimique qui consiste à plonger un composé, le soluté, qu'il soit solide, liquide ou gazeux en solution. Une fois en solution, la stabilité ainsi que le rôle du soluté seront fortement influencées par les molécules de solvant. Afin de mieux comprendre et analyser cette influence, deux aspects de la solvation sont étudiés : l'aspect structural et l'aspect énergétique.

I.4 Le Solvant :

Un solvant est, par définition, un fluide qui a le pouvoir de solubiliser d'autres substances menant à une solution homogène [29]. Les caractéristiques d'un solvant incluent en premier sa miscibilité avec l'eau, sa constante d'acidité (pKa, ou l'aptitude à créer des liaisons hydrogène), sa constante diélectrique (le caractère dissociant du solvant), son moment dipolaire ou son caractère polaire, sa densité et sa volatilité. Enfin, la toxicité du solvant est également un facteur important à considérer.

I.4.1 Les critères de choix de solvant :

Le choix du solvant se fait selon plusieurs critères [30]. Tout d'abord, il faut considérer la solubilité des composants spécifiques dans le solvant choisi, ainsi que la possibilité de régénérer ce dernier afin de prolonger son utilisation. Le solvant sélectionné ne doit pas former d'azéotrope avec un des composés qu'il solubilise et sa chaleur latente (ébullition) doit être faible. Ensuite, il faut tenir compte de la tension interfaciale et la viscosité, car le solvant doit correctement mouiller la matrice solide. Idéalement, le solvant doit être non toxique, stable, non réactif, non inflammable, inoffensif pour l'environnement et peu coûteux [31].

I.4.2 Classification des solvants :

Il n'existe pas de classement officiel des solvants. Ceux-ci peuvent être classés selon leurs similitudes de groupement chimiques [32] : hydrocarbures aromatiques, alcools, esters, cétones, éthers. . .

—**Solvants protiques et polaires** : Ces solvants peuvent former des liaisons H, possèdent un fort moment dipolaire (μ élevé) et un fort pouvoir ionisant. Ils sont souvent miscibles à l'eau.

Chapitre I

Citons comme exemple l'acide formique ou les autres acides carboxyliques. Ce sont des solvants utilisés lors de back-extraction.

→ **Solvants aprotiques et dipolaires** : Ce sont des solvants miscibles à l'eau le plus souvent, qui ne donnent et n'acceptent pas de liaisons H, et qui ont un fort pouvoir ionisant et un caractère dissociant. Ce sont par exemple l'acétonitrile, l'acétone ou le diméthylsulfoxyde (DMSO).

→ **Solvants aprotiques et apolaires** : Ces derniers ne forment pas de liaison H, présentent un moment dipolaire très faible et sont souvent non miscibles dans l'eau : hexane, benzène, toluène ou tétrachlorure de carbone.

. → **Solvants aprotiques et peu polaires** : Ce sont des solvants intermédiaires. Ils possèdent un moment dipolaire faible et ne peuvent pas former de liaisons H. On retrouve dans cette famille l'éther, le Thio éther ou le tétrahydrofurane.

D'autres classifications sont disponibles, comme celle de Rohr Schneider et Snyder [33] qui proposent une classification selon la polarité et la sélectivité, ou celle de Hildebrand selon les solubilités.

I.4.3 La Solubilité :

La capacité d'une substance appelée soluté à se dissoudre dans une autre substance appelée solvant [34], pour former un mélange homogène appelé solution peut être exprimé par la quantité du soluté contenue dans un volume de solvant exprimé par concentration massique ou molalité .la solubilité désigne la concentration massique maximale du soluté dissout dans le solvant à une température donnée. Cette grandeur physique est notée par S, elle s'exprime en g/L ou en mol/L.

I.4.4 Effet du solvant :

Les solvants jouent un rôle important dans des nombreuses phénomènes chimiques telles que l'extraction, la solvatation, les réactions chimiques et dans les spectres UV. Dans le premier cas d'extraction. Les solvants sont utilisés pour extraire des substances d'un mélange, c'est-à-dire la séparation d'un mélange.

D'une manière générale le solvant dissout le soluté mais non diluant, avec ce dernier il forme deux phases liquides non miscibles (comme l'huile et l'eau). En mélangeant au brut du solvant, on obtient un système instable qui se sépare en deux phases, dans lesquelles le

Chapitre I

soluté se répartit en fonction de son affinité propre pour l'une ou pour l'autre (phénomène du partage) [35].

Lorsque les molécules de soluté dissous dans un solvant ce dernier interagira avec le soluté de différentes manières qui influencent les propriétés physiques et chimiques du soluté. Ces interactions dépendent de plusieurs facteurs, notamment la polarité et la structure chimiques des molécules impliquées. L'objectif de notre travail est de comprendre comment interagissent des molécules du solvant qui sont l'eau et le méthanol avec la molécule d'hydrazobenzène.

Les solvants peuvent influencer de manière significative les vitesses de réaction, le rendement de produit et les mécanismes réactionnels.

Les solvants jouent un rôle important dans les spectres UV. La direction des changements de solvants n'est pas toujours la même pour toutes les bandes d'absorption du même composé et il est donc nécessaire de classer ces bandes [36]. L'importance et la nature de l'effet solvatochromique sont encore étudiées de nos jours. Il est associé à la dépendance des spectres d'absorption sur la polarité du solvant.

I.5 Les solvants étudiés et leurs propriétés : l'eau et le méthanol

I.5.1 L'eau :

L'eau est un élément essentiel à la vie [37], sa formule brute est H_2O , elle se présente sous forme de liquide, inodore, incolore, sans goût transparent avec un pH neutre, en tant que solvant, l'eau est capable de dissoudre de nombreux corps ioniques. Cette molécule est composée d'un atome d'oxygène O est relié à deux atomes d'hydrogène H par des liaisons covalentes formant un angle proche de 105° donnant à la molécule une forme V majuscule.



Figure 5 : la molécule d'eau

I.5.2 Le méthanol :

Le méthanol ou alcool méthylique de formule chimique CH_3OH est un liquide incolore, inflammable et toxique, utilise comme solvant carburant et antigel. Dans la nature, il est produit par certaines variétés de bactéries au métabolisme anaérobie, il est produit à partir du méthane CH_4 et de vapeur d'eau pour obtenir le gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$). Ce dernier destiné pour la fabrication du méthanol vers la production du formaldéhyde, et de la matière plastique à l'aide de différents procédés et opération de transformation.

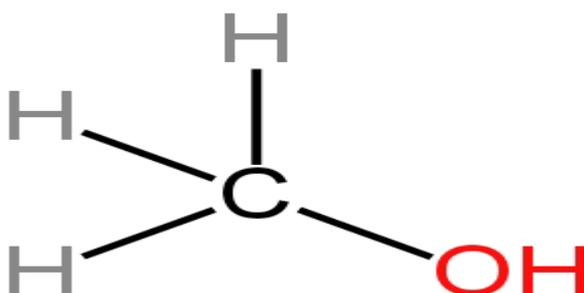


Figure 6 : la molécule de méthanol

Les propriétés des solvants sont rapportés dans le tableau suivant :

	L'eau	Le méthanol
Masse moléculaire	18g/mol	32g/mol
La constante d'acidité pka	14	15.2
La constante diélectrique	80.1	32.7
Moment dipolaire	1.82 D	1.70 D
La densité	0.998g/m ³	0,791 g/cm ³
Solvant	Polaire et protique	Polaire et protique

Tableau 2 : les propriétés physico-chimiques des solvant étudiés

Chapitre II

Méthodologie

II.1 Introduction :

La solvation d'un soluté par des molécules de solvant intervient dans de nombreuses branches de la chimie [38]. Aussi il est important de bien comprendre comment agit la solvation sur les différentes propriétés du soluté. Malgré les nombreuses études théoriques et expérimentales, la compréhension du processus de solvation est loin d'être complète. Dans ce chapitre on présente une manière sommaire les approches de modélisation des effets de solvant et des interactions intermoléculaires.

II.2 Interactions intermoléculaires :

Une solution est un mélange homogène dans lequel une entité chimique est présente en grande quantité (le solvant), et où une ou plusieurs autres entités chimiques (les solutés) sont présentes en plus faible quantité. Bien que les solutions solides existent, elles ne seront pas du tout abordées dans ce manuscrit où on se limitera à l'étude des solutions liquides.

Toute interaction stabilisante d'un soluté et d'un solvant. De telles interactions mettent en jeu généralement des forces électrostatiques et de Van der Waals, ainsi que des effets plus spécifiques chimiquement, tels que la formation de liaisons hydrogènes [39].

En chimie quantique, lorsqu'on étudie les interactions entre noyaux et électrons de manière exhaustive, les force entre une substance dissoute et les molécules du solvant sont entièrement dues à l'interaction électrostatique. Cela soulève des interrogations sur la signification des termes force de Van der Waals et liaisons hydrogène, qui semblent ajouter des interactions supplémentaires à l'interaction électrostatique selon leur définition.

Historiquement, les chimistes ont été confrontés à la complexité des interactions électrostatiques dans le cadre d'une analyse. Pour simplifier ces interactions, ils ont utilisé des modèles tels que les forces de Van-der-Waals et les liaisons hydrogènes. Ces modèles étaient conçus pour représenter de manière plus simple les interactions entre les particules.

La formation d'une phase homogène survient lorsque les interactions qui se développent entre solutés et solvant sont globalement plus favorables que la somme des interactions solutés-solutés et solvant-solvant perdues lors de la dissolution. Ces interactions entre solutés et solvant jouent un rôle clé dans la mise en solution mais aussi dans la mise en œuvre des réactions chimiques qui se produisent en solution.

II.2.1 Analyse de décomposition énergétiques :

II.2.1.1 Energie électrostatique :

L'énergie électrostatique d'interaction est l'interaction entre les distributions électroniques non perturbées des deux fragments A et B. Cette contribution inclut les interactions entre toutes les charges permanentes et les multipôles, comme les interactions dipôle-dipôle, dipôle-quadripôle.

II.2.1.2 Energie de répulsion :

L'énergie de répulsion de Pauli est le résultat de non l'échange d'électrons entre les fragments A et B. Il s'agit une interaction répulsive à courte portée causée par le recouvrement de la distribution électronique de A avec celle de B. Cette interaction implique non l'échange d'électrons entre les orbitales moléculaires occupées.

II.2.1.3 Energie de polarisation :

L'énergie de polarisation du fragment A par B due à l'effet de la distorsion de la distribution électronique de A par B. Ce terme englobe les interactions entre les charges permanentes ou les multipôles et les multipôles induits, tels que les interactions dipôle-dipôle induit, quadripôle-dipôle.

II.2.1.4 Energie de transfert de charge :

L'énergie de transfert de charge de A vers B est due au transfert de charge d'orbitale moléculaire la plus haute occupée de A vers l'orbitale moléculaire virtuelle la plus basse de B.

II.2.1.5 Energie dispersion :

Les forces de dispersions ou les forces de London, sont l'une des forces de Van der Waals qui existent dans toutes les phases condensées, quelle que soit la nature des atomes ou des molécules qui composent la substance [40]. Elle est une force faible intermoléculaire créée par des dipôles instantanés, elles ne deviennent significatives que lorsque les molécules ont très loin. Cette force représente en général la plus importante composante des forces de Van der Waals elles apparaissent lorsque la densité électronique d'une molécule n'est pas équitablement répartie autour de celle-ci, ce qui crée ainsi un léger moment dipolaire.

II.3 Méthodes de calcul d'énergie d'interaction :

Les principales méthodes quantiques de calcul des énergies d'interaction sont celles issues de la méthode de perturbation et celles qui reposent sur le principe de la supermolécule [41].

II.3.1 Méthode de la supermolécule :

L'énergie d'interaction entre deux fragments A et B peut être calculée en se basant sur l'approche supramoléculaire. Elle est exprimée par la différence entre l'énergie de la supermolécule correspondant au complexe formé par l'assemblage des deux fragments du système A-B et de celle des fragments A et B pris séparément et isolés.

$$E = E_{A-B} - E_A - E_B \quad (2)$$

II.3.1.1 Erreur de Superposition de Base (BSSE) :

Dans les calculs de structure électronique moléculaire, dans lesquels une base de taille finie est utilisée, on rencontre souvent un problème provoquant un raccourcissement artificiel des distances intermoléculaires et un abaissement artificiel de l'interaction moléculaire. De tels problèmes sont attribués à l'erreur de superposition de base (BSSE) [42-46]. Cette erreur surgit quand deux fragments chimiques A et B se rapprochent pour former la molécule AB. Le cortège électronique du fragment A présent dans le système AB va donc être décrit non seulement par les fonctions de base de A mais aussi par les fonctions de base de B. Les systèmes isolés seront quant à eux uniquement tributaires de leurs propres bases. Par conséquent, l'énergie de formation de la molécule AB à partir des fragments A et B diminue pour deux raisons : la stabilisation du système due à l'interaction des deux fragments et l'amélioration de la description atomique individuelle. Ce qui provoque une surestimation de l'énergie d'interaction. L'effet peut être significatif dans des systèmes où l'énergie d'interaction est faible, telles que les interactions de Van der Waals. Cette erreur a été plus récemment discutée dans les études des interactions intramoléculaires [47,48]. Pour remédier à ce problème, on se base sur la correction de Boys et Bernardi dite de contreponds [49], où on doit calculer les énergies des fragments et du complexe dans la même base. Pour deux fragments A et B l'énergie d'interaction non corrigée est calculée comme suit :

$$\Delta E = E_{A-B(AB)} - E_{A(A)} - E_{B(B)} \quad (3)$$

Chapitre II

L'énergie d'interaction corrigée est définie par :

$$\Delta E_{CP} = E_{A-B(AB)} - E_{A(AB)} - E_{B(AB)} \quad (4)$$

Où : $E_{A(AB)}$ est l'énergie totale du fragment A calculée dans la base totale du système AB.

$E_{B(AB)}$ est l'énergie totale du fragment B calculée dans la base totale du système AB.

En se basant sur les équations précédentes, on peut définir l'erreur de superposition de base comme la différence suivante :

$$BSSE = \Delta E - \Delta E_{CP} = E_{A(AB)} + E_{B(AB)} + E_{A(A)} - E_{B(B)} \quad (5)$$

Cette erreur est d'autant moins importante que les fragments A et B sont éloignés l'un de l'autre. Dans le cas de très grandes bases, on peut avoir des problèmes de stabilité numérique. En utilisant les équations précédentes, l'énergie potentielle corrigée du complexe AB est :

$$E_{CP} = E_{A-B(AB)} - BSSE = E_{A-B(AB)} - E_{A(A)} - E_{B(AB)} + E_{B(B)} \quad (6)$$

II.3.2 la méthode de la perturbation :

Cette méthode a été utilisée surtout pour la détermination des différents termes d'interactions à grandes distances, c'est-à-dire dans le cas où il n'y a pas recouvrement entre les orbitales moléculaires. Dans cette méthode l'hamiltonien d'interactions est considéré comme une petite perturbation du système des molécules (ou atomes) isolées. Soient Ψ^A et Ψ^B les fonctions propres des hamiltoniens H_A et H_B des molécules A et B isolées [50]. Le système des molécules isolées (distances infinies par rapport aux dimensions des molécules) a un hamiltonien H [51].

$$H_{\text{isolées}} = H^A + H^B + H^{AB} \quad (7)$$

Si les deux molécules sont situées à moyennes ou grandes distances l'une par rapport à l'autre, l'hamiltonien du système devient :

$$H = H^A + H^B + H^{AB} \quad (8)$$

Avec H^{AB} l'hamiltonien de l'interaction intermoléculaire et représente une petite perturbation du système des molécules isolées. Comme fonction d'ordre zéro, on prend le produit $\Psi^A \Psi^B$.

Le développement de la méthode montre que l'énergie de premier ordre correspond au terme électrostatique. L'énergie du second ordre englobe deux termes. Le premier terme,

Chapitre II

obtenu à partir de l'utilisation des fonctions d'onde des états monoexcités, correspond au terme d'induction. L'utilisation des fonctions d'onde des états biexcités donne le deuxième terme et qui est le terme de dispersion.

De nombreux travaux ont montré que cette approximation est insuffisante à courtes distances. En effet à de courtes distances intermoléculaires, le recouvrement des orbitales des deux molécules interagissant est assez important en on ne peut plus le négliger si on veut faire un calcul de précision. Seulement, la prise en compte de ce recouvrement représente la difficulté théorique majeure des méthodes perturbatives. Plusieurs méthodes, dites généralisées, et qui essaient de surmonter cette difficulté ont été proposées [52].

II.4 La modélisation de la solvation :

La modélisation moléculaire [53] permettent aujourd'hui de mieux rationaliser la relation structure/propriétés des systèmes chimiques dont les études expérimentales ne sont pas toujours simples à mettre en œuvre, ni évidentes à interpréter. Vu l'importance des effet dû la solvation sur les propriétés physiques et chimiques du soluté Il apparait essentiel de bien représenter le solvant autour de ce dernier dans les études de modélisation moléculaire [54].

Il existe deux grandes manières de représenter cet environnement : implicite et explicite. La différence fondamentale entre les deux schémas est que le modèle explicite décrit les molécules de solvant de manière explicite par leurs atomes et liaisons ou noyaux et électrons tandis que le modèle implicite représente le solvant comme un milieu homogène dit continuum diélectrique.

II.4.1 Modèle explicite :

II.4.1.1 Au niveau mécanique classique :

Le modèle explicite représente chaque molécule du solvant autour du soluté (figure 3). Ou nommé aussi « super moléculaire » [55] est la première approche à laquelle on pourrait penser afin de quantifier les effets de solvant. Cette approche maintient la nature moléculaire du solvant, elle consiste à introduire autour du système chimique à étudier un nombre défini de molécules explicites individuelles de solvant pour imiter la solvation (représentation atomistique) et offre une image plus proche de la réalité chimique. Cette approche est généralement traitée par l'utilisation de méthodes basées sur la dynamique moléculaire (DM)

[56]. Le principal avantage de cette méthode est la prise en compte d'interactions spécifiques soluté-solvant et surtout si elles sont destinées à être calculées et les interactions qui sont dans certains cas nécessaires pour modéliser certaines propriétés. Cette approche permet également de connaître la structure des différentes couches de solvation qui se positionnent autour du soluté, structure nécessaire à l'étude des couches de solvation [57].

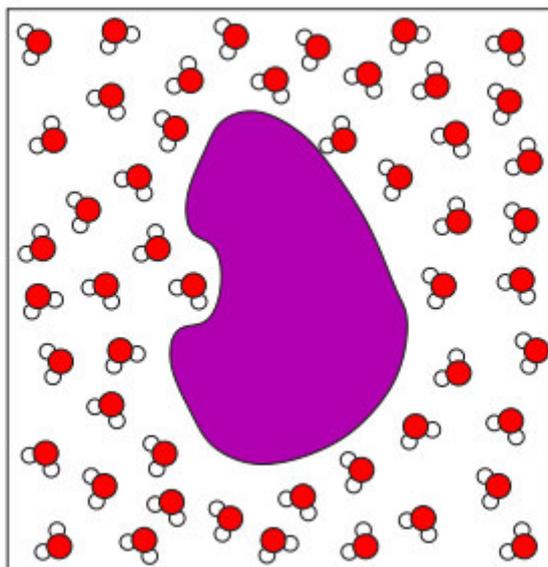


Figure 7 : Représentation explicite du solvant : chaque molécule d'eau triatomique est représentée autour du soluté

Le désavantage majeur de cette approche est la nécessité de tenir compte des molécules de solvant de manière suffisante pour décrire correctement les effets de l'encombrement ou « bulk » et, ainsi, nécessite la prise en compte d'un grand nombre de configurations afin de parvenir à une moyenne statistique d'une propriété donnée et, par conséquent, l'augmentation du nombre de degrés de liberté du système chimique à traiter. L'augmentation de ce dernier va non seulement accroître le temps de calcul d'une façon très importante, mais va également multiplier le nombre de minima de la surface d'énergie potentielle. Le temps de calcul nécessaire peut être diminué par l'utilisation de la mécanique moléculaire ou la méthode QM/MM (DM) [58].

II.4.1.2 Au niveau mécanique quantique :

En général, une molécule du soluté et un nombre n de molécules de solvant constitue le modèle de la solution. Les éléments constitutifs fondamentaux du modèle sont les noyaux, portant des charges positives, et les électrons, portant des charges négatives. Le concept

principal de la mécanique quantique sont utilisés pour examiner les mouvements et les forces impliqués dans les interactions entre ces éléments constitutifs. Les méthodes de chimie quantique à différents niveaux de précision sont alors appliquées pour déterminer les énergies des différentes configurations du modèle. Le même niveau de calcul quantique peut être utilisé pour évaluer la molécule du soluté ainsi que toutes les molécules du solvant. Dans le but d'économiser des ressources informatiques et du temps de calcul, et étant donné que notre intérêt principal se concentre sur les propriétés du soluté, en revanche, les molécules de solvant sont traitées à un niveau de calcul quantique plus bas, car notre objectif est principalement de prendre en compte leurs effet sur les propriétés du soluté.

Pour obtenir une représentation réaliste du système, en plus de la molécule de soluté, le modèle doit inclure un nombre suffisant de molécules de solvant pour solvater complètement le soluté. Le nombre n de ces molécules peut être estimé à partir de données expérimentales telle la solubilité. Effectivement, la qualité des résultats obtenus dépend de nombre de molécules du solvant. En général, on prend en compte uniquement les molécules de solvant qui présentent des interactions significatives avec la molécule de soluté. Pour optimiser ce nombre on fait le calcul de bas niveau quantique l'énergie d'agrégats en augmentant ce nombre par unité. On calcule alors l'énergie d'agrégation qui définit comme la différence entre l'énergie de l'agrégat avec n molécules de solvant et celle de l'agrégat en ayant $n+1$. La valeur optimale du nombre de molécules du solvant serait celle à partir de laquelle cette énergie d'agrégation devient constante.

II.4.2 Modèle implicite :

Le modèle implicite [59] ignore la nature moléculaire du solvant et ne fait intervenir aucune nouvelle entité moléculaire autre que le système chimique considéré (soluté). Ce modèle prévoit la description du solvant comme un milieu continu polarisé par la présence du soluté. Ce dernier étant placé dans une cavité [60].

L'idée à la base de ce modèle est celle de champ de réaction comme réponse électrostatique du milieu polarisé. C'est la présence de ce champ de réaction qui peut induire des variations dans les propriétés, les structures et les énergies des molécules de soluté, avec des charges partielles fixées (figure 4). L'intérêt de cette méthode est qu'elles calculent des grandeurs moyennes et permettent donc de traiter directement les interactions soluté/solvant en termes d'énergie libre. Cependant il est important de bien choisir la cavité qui représente le

mieux la distribution de charge de molécule de soluté. Il est aussi important de bien évaluer l'interaction soluté/solvant qui est principalement une interaction électrostatique.

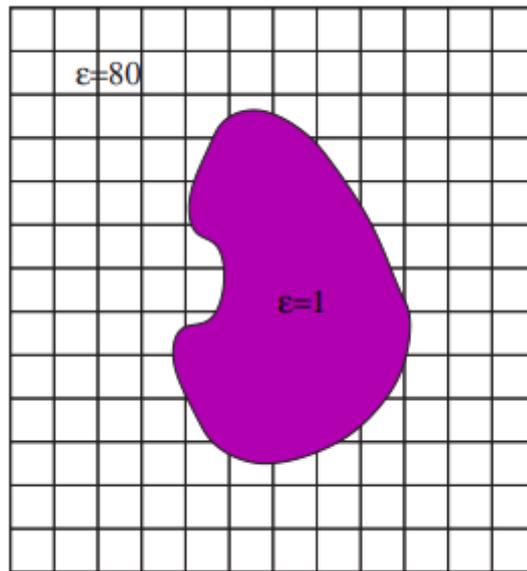


Figure 8 : Représentation implicite du solvant

Remarque :

Le solvant est un milieu continu de constante diélectrique $\epsilon_s = 80$ et le soluté un milieu de constante diélectrique $\epsilon_i = 1$

II.4.2.1 la cavité et sa forme :

La cavité est un espace vide au sens électrostatique. Il est caractérisé par sa permittivité diélectrique dans lequel des molécules sont présentes et peuvent être décrites soit au niveau classique, soit au niveau quantique.

Selon le niveau de la modélisation, il peut y avoir une ou plusieurs molécules de soluté avec ou sans des molécules de solvant. Effectivement, bien que les formes régulières de cavité telles que les sphères et les ellipsoïdes permettent l'exécution de calculs simple et rapide, elles ne conviennent qu'aux petites molécules ayant une distribution de charge de système presque sphérique ou presque elliptique.

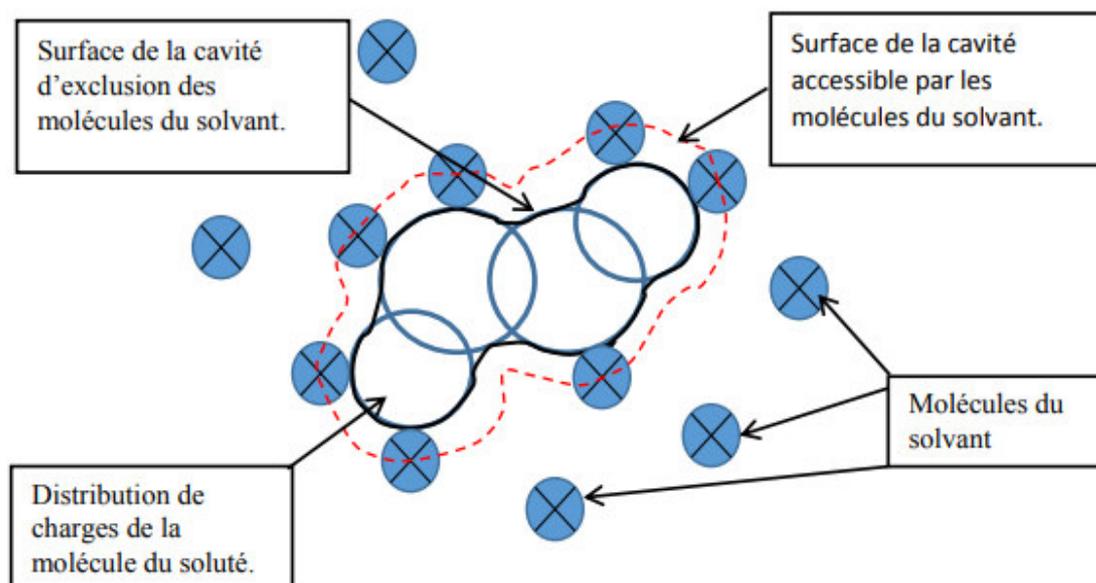


Figure 9 : représentation de la cavité dans le modèle continuum

Il est à noter :

Si la cavité est plus grande ou est conçue de manière à avoir des espaces vides, ces espaces sont retirés du volume occupé par le solvant et ses interactions seront sous-estimées.

Si la cavité est de petite taille de manière à ne pas permettre une distribution de charge adéquate pour représenter correctement la densité de charge des molécules du soluté, des erreurs importantes peuvent survenir lors de l'évaluation des énergies d'interaction entre les éléments, en particulier aux interfaces soluté-solvant.

II.4.2.2 Le modèle PCM (Polarisable Continuum Model) :

Le modèle PCM [61-63] présente une bonne précision, fiabilité, adaptabilité et un effort de calcul réduit pour décrire les effets de solvant. Une méthode plus sophistiquée encore, dénommée « Polarizable Continuum Model » a été développée par Tomasi et ses collaborateurs [64,65], celle-ci permet de travailler avec des cavités de forme plus réaliste, avec une surface découpée en une sorte de mosaïque constituée de petits polygones sphériques.

L'interaction électrostatique entre le soluté et le solvant est dans ce cas décrite par un ensemble de charges ponctuelles polarisables, placées au centre de chaque petit morceau [66]. Ce modèle est donc beaucoup plus versatile en termes de description réaliste de la cavité et

plus précis en ce qui concerne l'énergie due à l'interaction électrique entre le soluté et le milieu environnant.

La méthode PCM place ainsi le soluté dans une cavité formée par l'union de sphères centrées sur chaque atome et le potentiel électrostatique du soluté est décrit par la production d'une charge apparente sur la surface de la cavité, ce qui implique un plus grand réalisme pour l'interaction électrostatique.

II.4.2.3 Le modèle COSMO-PCM (CPCM) :

Le modèle COSMO-PCM (CPCM) représente quant à lui une approche différente basée sur l'implémentation du « Conductor like Screening Model (COSMO) of salvation » [67,68]. Dans le modèle COSMO, le milieu environnant est décrit par un conducteur et non plus par un milieu diélectrique, permettant de fixer les conditions limites initiaux.

Cette technique simplifie les calculs d'interactions électrostatiques et les corrections sont effectuées à posteriori pour le comportement diélectrique. Les implémentations actuelles de ce modèle incluent le calcul de multipôle allant jusqu'aux hexadecapôles pour représenter la densité de charge de soluté.

II.4.2.4 Le modèle SMD :

Le modèle SMD [69] est un modèle continuum de solvation basé sur la densité de charge d'un soluté interagissant avec le milieu diélectrique « continuum » qui est le solvant, d'où « D » Signifie « densité » désigne l'utilisation la densité électronique complète des solutés, calculées par les méthodes quantiques, sans définir les charges partielles des atomes [70]. Le modèle SMD est un modèle universel de solvation, qui peut être appliqué à tout soluté chargé ou non chargé dans n'importe quel solvant ou liquide pour lequel les informations clés telles que : la constante diélectrique, l'indice de réfraction, la tension superficielle et l'acidité doivent être disponibles. Selon le modèle SMD, l'énergie libre de solvation se décompose en trois composantes suivant la relation :

$$\Delta G_s = \Delta G_{ENP} + \Delta G_{CDS} + \Delta G_{CONC} \quad (10)$$

Si la géométrie est être la même dans la phase gazeuse et en solution l'énergie ΔG_{ENP} devienne ΔG_{EP} .

II.5 Logiciel utilisé :

Il existe plusieurs logiciels de calcul dans le domaine de la chimie quantique. Citons quelques-uns : ADF, Abinit, Hyperchem, Gaussian.

Dans le présent travail, nos calculs ont été réalisés au moyen du logiciel de calcul quantique Gaussian09 [71] et de son interface graphique Gauss View [72].

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1 Le détail de calcul :

Les effets de solvant sont modélisés au niveau explicite par des calculs quantique, au niveau du continuum par différents modèles et au niveau hybride explicite quantique et continuum.

Dans un premier temps tous les calculs se font en appliquant la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la fonctionnelle

Les calculs seront appliqués au système $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5(H_2O)_n$, $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5(CH_3OH)_n$ et $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5(H_2O)_m(CH_3OH)_m$ avec n allant de 0 à 10 et m jusqu'à 6. On effectue des optimisations de géométrie. On commence par n et m nulles puis on les augmente par unité. Pour préparer l'input du système avec $n+1$ ou $m+1$, la géométrie du départ est obtenue en ajoutant une molécule de méthanol ou d'eau à la géométrie optimisée du système avec n ou m .

Les effets de solvant seront alors introduits par le modèle du continuum sur chaque cluster en utilisant l'approche SMD. A été utilisée telle qu'elle est implémentée dans le code G09.

III.2 L'étude théorique d'énergie :

III.2.1 Etude des énergies de l'hydrazobenzène en fonction de nombre de molécules d'eau ajoutées :

Le tableau suivant rassemble les valeurs de l'énergie de système (Hy) (H₂O)_n, les énergies de solvation en Kcal/mol, les énergies d'agrégation en UA et Kcal/mol et les énergies d'agrégation divisés sur n de n=0 à n=10 molécules d'eau.

N	Énergie (Hy) (H ₂ O) _n		$\Delta E = E(\text{Hy}) (\text{H}_2\text{O})_n - E(\text{Hy}) (\text{H}_2\text{O})_{n-1} - E (\text{H}_2\text{O})$		
	Energie de système (UA)	E _{solvatation} kcal/mol)	ΔE (UA)	ΔE (Kcal/mol)	$\Delta E/n$
0	-573.800565		/		
1	-650.207327	-5.564121	-0.008867	-5.564121	-5.564121
2	-726.634674	-24.045555	-0.029452	-18.481424	-9.240712
3	-803.045588	-32.215108	-0.013019	-8.169552	-3.723118
4	-879.460997	-43.205318	-0.017514	-10.990210	-2.747552
5	-955.876376	-54.176703	-0.017484	-10.971384	-2.194276
6	-1032.290052	-64.079438	-0.015781	-9.902735	-1.650455
7	-1108.739557	-96.465229	-0.05161	-32.385791	-4.626541
8	-1185.143538	-100.284255	-0.00686	-3.819025	-0.477378
9	-1261.567879	-116.879385	-0.026446	-16.595129	-1.843903
10	-1337.984004	-128.318892	-0.01823	-11.439507	-1.143950

Tableau 3 : Valeurs d'énergie de système, l'énergie de solvation et l'énergie d'agrégation en UA et Kcal/mol de l'hydrazobenzène dans l'eau.

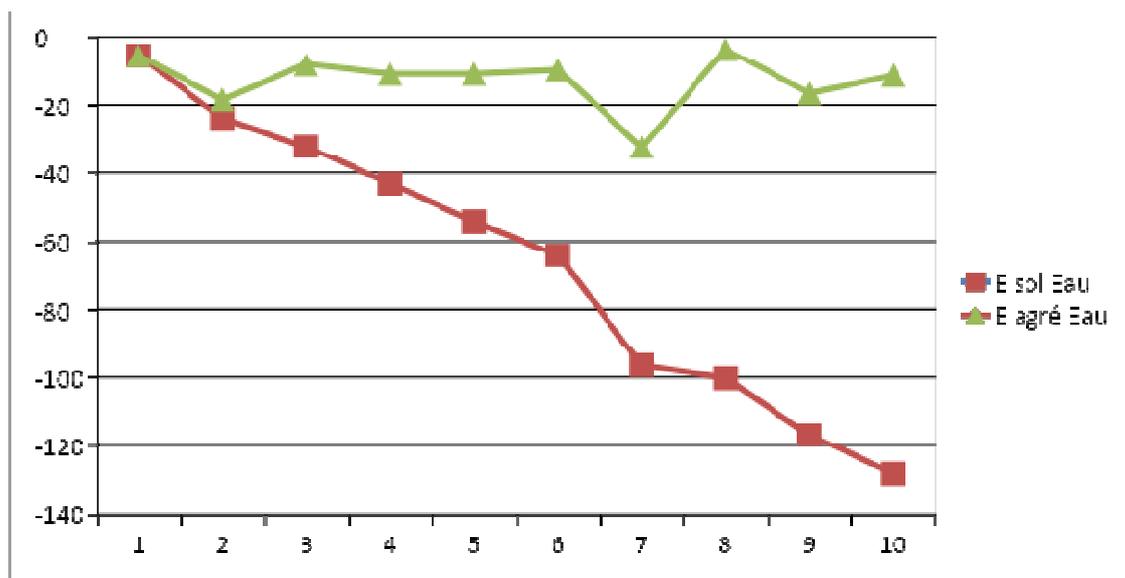


Figure 10 : Evolution d'énergie de solvation et l'énergie d'agrégation de l'hydrazobenzène dans l'eau.

D'après les résultats obtenus de l'énergie de solvation de l'hydrazobenzène dans un cluster allant 10 molécules d'eau, on note qu'ils sont divisés en deux intervalles. Dans le premier intervalle de 0 à 6 molécules d'eau, l'écart entre deux énergies est faible par rapport au deuxième intervalle de 7 à 10 molécules d'eau, ou l'énergie augmente de manière significative. Le saut observé à la septième molécule est peut-être dû à la position ou la distance entre cette molécule et les autres molécules de l'hydrazobenzène et les autres molécules d'eau.

L'énergie d'agrégation est l'énergie nécessaire pour ajouter une molécule de solvant un agrégat contenant n molécule d'eau, elle dépend de l'énergies électrostatiques, les conditions environnementales et des autres facteurs. Ceci confirmé par les résultats obtenus, situé dans la cinquième colonne de tableau 3, dans laquelle on remarque que l'énergie d'agrégation lorsque on ajoute une molécule d'eau (n=1) est nettement plus faible, elle dû à l'interaction électrostatique entre la molécule d'eau et l'hydrazobenzène. Après l'ajout de la deuxième molécule d'eau l'énergie augmente à $-18.48 \text{ kcal.mol}^{-1}$ est à partir de cela les interactions électrostatiques se produisent entre les molécules d'eau donc la stabilité est entre les molécules d'eau.

De n=3 à n=6 les valeurs de l'énergie de solvation sont entre -8.16 Kcal/mol et -10.99 Kcal/mol , cependant, de manière générale l'hydrazobenzène est une molécule hydrophobe ce qui signifie qu'elle a une faible affinité pour les molécules d'eau donc les

Chapitre III

interactions entre les molécules de solvant elles-mêmes peuvent être plus favorables que les interactions soluté-solvant.

III.2.2 Etude des énergies de l'hydrazobenzène en fonction de nombre de molécules de méthanol ajoutées :

Le tableau suivant représente les valeurs de l'énergie de système (Hy) (Me)_n, les énergies de solvation en Kcal/mol, les énergies d'agrégation en UA et Kcal/mol et les énergies d'agrégation sur n de n=0 à n=10 molécules de méthanol.

N	Énergie (Hy)(Me) _n		$\Delta E = E(\text{Hy})(\text{Me})_n - E(\text{Hy})(\text{Me})_{n-1} - E(\text{Me})$		
	Energie de système (UA)	E _{solvatation} (kcal/mol)	ΔE (UA)	ΔE (Kcal/mol)	$\Delta E/n$
0	-573.800565		/		
1	-689.493043	-3.783257	-0.006029	-3.783257	-3.783257
2	-805.188203	-9.249497	-0.008711	-5.466239	-2.733119
3	-920.913522	-33.640811	-0.03887	-24.391313	-8.130437
4	-1036.615554	-43.419299	-0.015583	-9.778488	-2.444622
5	-1152.332294	-62.427204	-0.030291	-19.007905	-3.801581
6	-1268.039308	-75.331947	-0.020556	-12.904743	-2.150790
7	-1383.734570	-80.862193	-0.008813	-2.357565	-0.336795
8	-1499.437817	-91.403106	-0.076798	-10.650912	-1.317614
9	-1615.144197	-103.910008	-0.019931	-12.506901	-1.389655
10	-1730.852326	-117.514425	-0.0268	-13.604416	-1.360441

Tableau 4 : Valeurs d'énergie de système, l'énergie de solvation et l'énergies d'agrégation en UA et Kcal/mol de l'hydrazobenzène dans le méthanol.

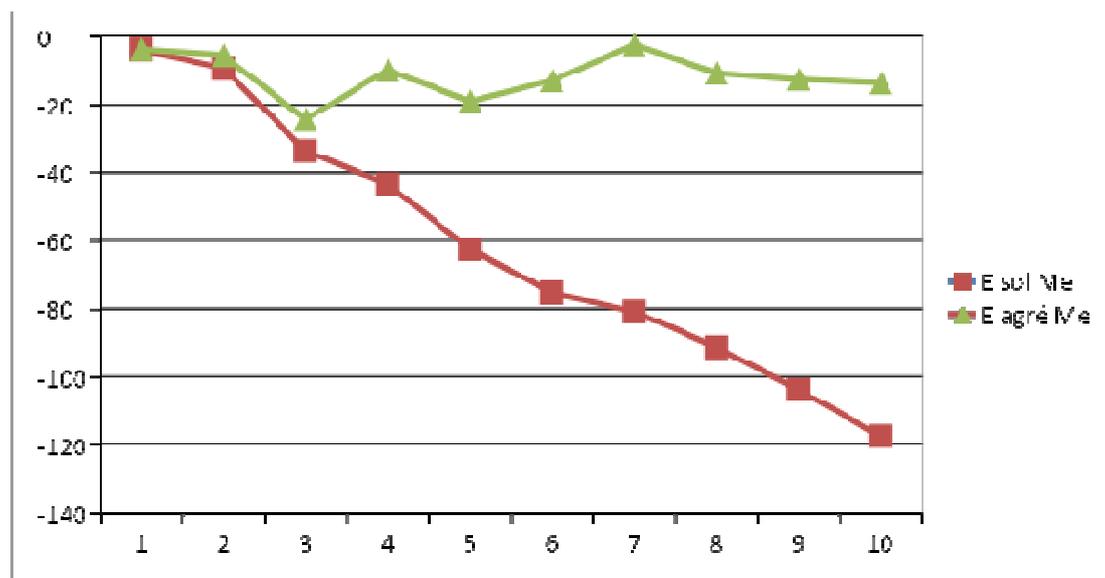


Figure 11 : Evolution d'énergie de solvation et l'énergie d'agrégation de l'hydrazobenzène dans le méthanol.

L'évolution des valeurs d'énergie de solvation et l'énergie d'agrégation de l'hydrazobenzène lorsque on ajoute les molécules de méthanol peut être interpréter de la manière suivante :

Le premier et le deuxième ajout des molécules de méthanol les énergies sont faible varier entre $-3.78 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ et $-9.24 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ donc une interaction non électrostatique entre le groupement méthyl de méthanol et le groupement phényl de hydrazobenzène.

Lors de l'ajout la troisième molécule de méthanol, l'énergie de solvation augmente considérablement à $-33.64 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, et cela est dû à l'interaction entre le groupe OH et les atomes d'azote N et la position de cette molécule joue un rôle important pour signifier cette augmentation.

Dans deuxième colonne de tableau 4 où l'on ajoute 4 à 10 molécules de méthanol l'augmentation de l'énergie de solvation interpréter par la contribution électrostatique, elle peut venir une interaction entre les OH des méthanol et les atomes N-N d'hydrazobenzène où elle peut être les interactions entre les OH des méthanol.

Mais dans la cinquième colonne de tableau 4 lorsque on ajoute 4 à 10 molécules de méthanol les valeurs de l'énergie d'agrégation est perturbée entre $[-9 \text{ Kcal/mol} ; -19 \text{ Kcal/mol}]$ en raison de l'approche entre les molécules de méthanol et la molécule

Chapitre III

d'hydrazobenzène. Sauf la solvation numéro 7 l'énergie d'agrégation démunie a -2.35 Kcal/mol a cause de l'orientation de cette molécule.

III.2.3 Etude des énergies de l'hydrazobenzène en fonction de nombre de molécules d'eau et de méthanol ajoutées :

Le tableau suivant présente mensuellement les valeurs d'énergie de système Énergie (Hy)(Me)_m(H₂O)_m, l'énergie de solvation en Kcal/mol et l'énergie d'agrégation en UA et Kcal/mol.

N	Énergie (Hy)(Me) _m (H ₂ O) _m		$\Delta E = E(\text{Hy})(\text{Me})_n(\text{H}_2\text{O})_n - E(\text{Hy})(\text{Me})_{n-1}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} - (E(\text{Me}) + E(\text{Eau}))$		
	Energie de système (UA)	E solvation kcal/mol	ΔE (UA)	ΔE (Kcal/mol)	$\Delta E/n$
0	-573.800565		/		
1	-765.921122	-22.724019	-0.036213	-22.724019	-22.724019
2	-958.039522	-44.094500	-0.034056	-21.370480	-10.68524
3	-1150.147828	-59.130894	-0.023962	-15.036394	-5.012131
4	-1342.276710	-87.078935	-0.044538	-27.948040	-6.98701
5	-1534.403238	-113.549817	-0.042184	-26.470881	-5.294176
6	-1726.520343	-140.355789	-0.032761	-20.557855	-3.426309

Tableau 5 : Valeurs d'énergie de solvation et l'énergies d'agrégation en UA et Kcal/mol de l'hydrazobenzène dans le mélange (eau+méthanol).

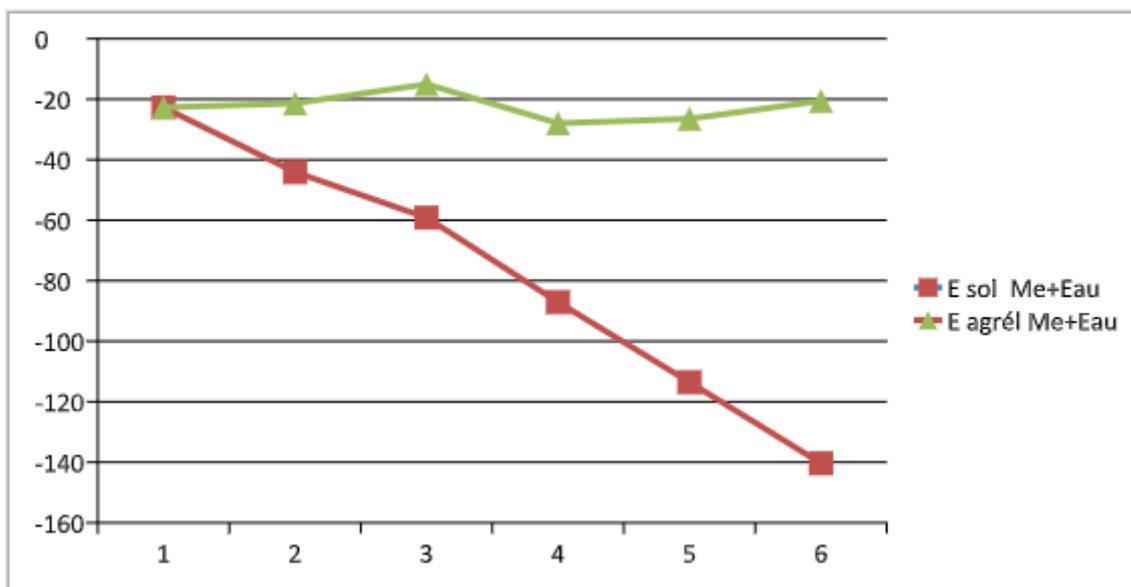


Figure 12 : Evolution d'énergie de solvation et l'énergie d'agrégation de l'hydrazobenzène dans les deux solvant.

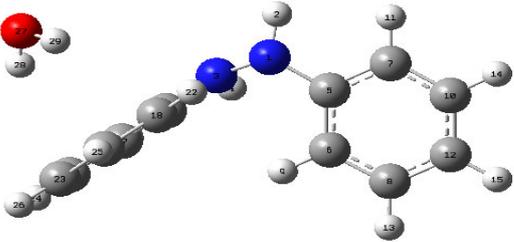
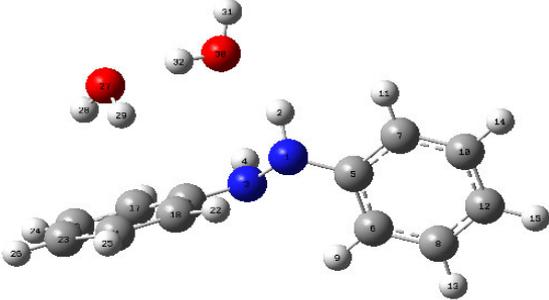
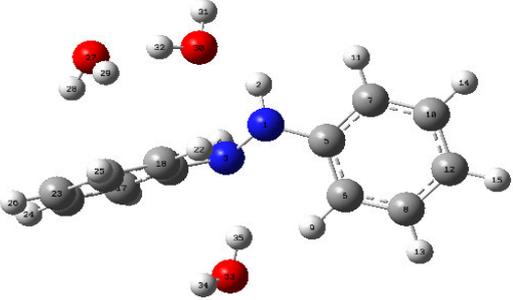
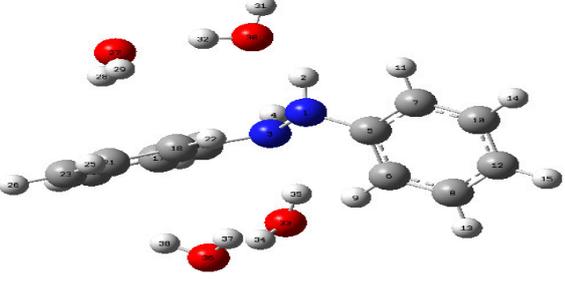
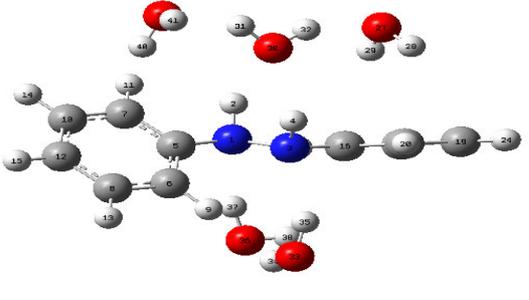
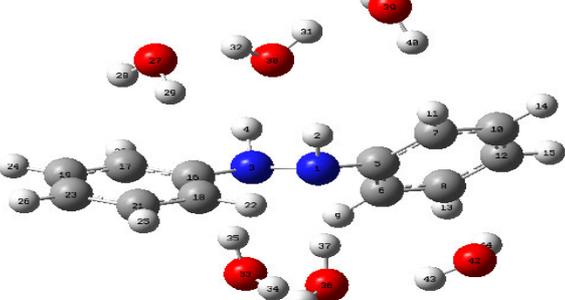
Les résultats de tableau 5 représentent les énergies de solvation d'hydrazobenzène dans le méthanol, ces valeurs augmentent qui peut être considéré d'une manière régulière et l'écart entre deux énergies successives varier entre $[-15.03 ; -27.35]$. Lorsque l'hydrazobenzène est entouré par une plus grande quantité de molécules de solvants elles interagissent. Cette interaction est entre les molécules Eau-Eau, Eau-méthanol, méthanol-méthanol, Eau-hydrazobenzène et méthanol-hydrazobenzène. Ces interactions sont principalement des interactions électrostatiques.

En comparant les valeurs fournies, on peut constater que l'énergie d'agrégation varie dans un intervalle allant de $[-15.03 ; -27.94]$ le premier indique une énergie plus élevée donc une interaction plus forte dans la solvation numéro 3, et dans la solvation numéro 4 une énergie plus attractive. Cela peut être dû à des interactions intermoléculaires telles que les liaisons hydrogène, les interactions de dipôle-dipôle ou les forces de van der Waals.

III.3 Les géométries optimales des molécules étudiées :

III.3.1 Les géométries optimales de l'hydrazobenzène dans l'eau :

Le tableau ci-dessus rassemble les géométries optimales de la solvation d'hydrazobenzène dans les molécules d'eau.

	
<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans une molécule d'eau.</p>	<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans deux molécules d'eau.</p>
	
<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans trois molécules d'eau.</p>	<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans quatre molécules d'eau.</p>
	
<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans cinq molécules d'eau.</p>	<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans six molécules d'eau.</p>

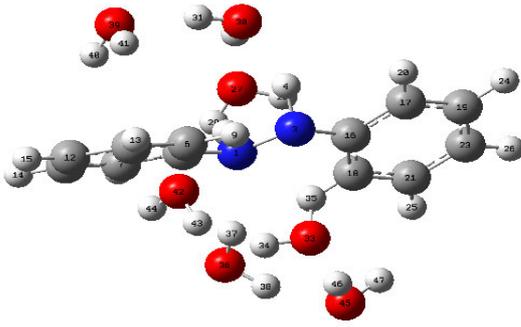
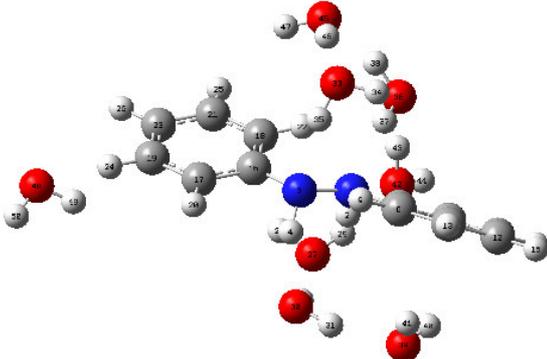
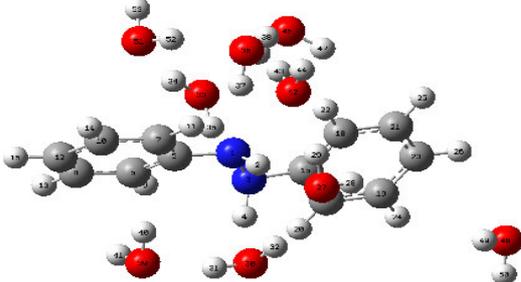
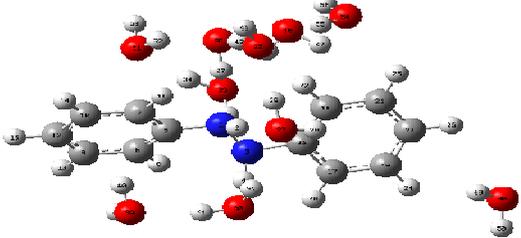
	
<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans sept molécules d'eau.</p>	<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans huit molécules d'eau.</p>
	
<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans neuf molécules d'eau.</p>	<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans dix molécules d'eau.</p>

Tableau 6 : les géométries optimales de l'hydrazobenzène dans les molécules d'eau.

Nous avons examiné les positions et l'orientation des molécules d'eau par rapport la molécule d'hydrazobenzène. En ajoutant progressivement des molécules d'eau à la molécule d'hydrazobenzène, nous avons observé des changements dans la disposition spatiale des molécules d'eau.

Lors l'ajout de la première molécule d'eau nous avons constaté qu'elle se positionne près du le groupement phényl de l'hydrazobenzène donc une interaction favorable, et pour la deuxième molécule d'eau elle était arrivée près de à la molécule d'eau déjà existante, cela une formation de liaison hydrogène entre les molécules d'eau.

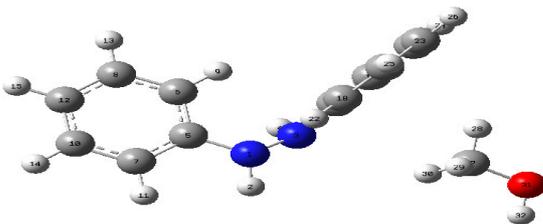
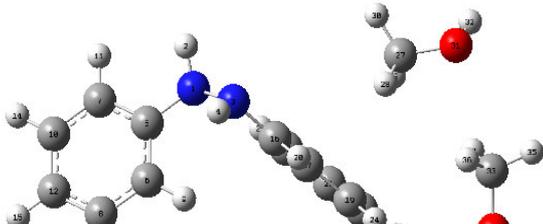
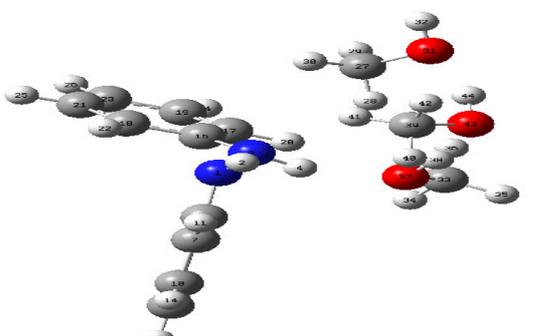
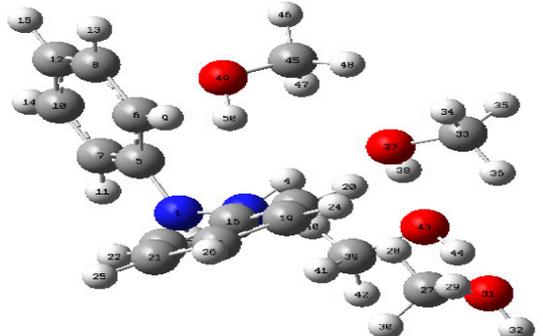
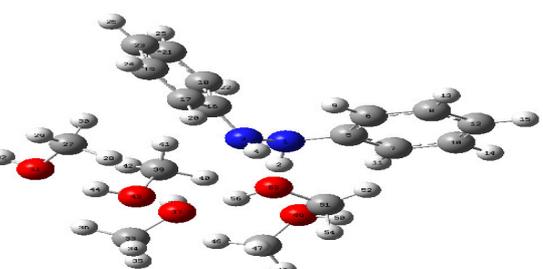
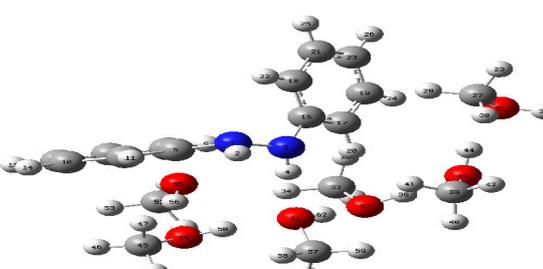
De $n=3$ à $n=6$ molécules d'eau peuvent être les positions de ces molécules d'eau est symétrique par rapport la molécule d'hydrazobenzène, cela suggère une continuité de la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau adjacentes.

Chapitre III

L'observation de la septième molécule d'eau s'éloignant de l'hydrazobenzène et des molécules d'eau existantes peut être expliquée par les interactions préférentielles entre les molécules d'eau elles-mêmes, favorisées par les propriétés hydrophobes de l'hydrazobenzène.

III.3.2 Les géométries optimales de l'hydrazobenzène dans le méthanol :

Le tableau ci-dessus rassemble les géométries optimales de la solvation d'hydrazobenzène dans les molécules de méthanol.

	
La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans une molécule de méthanol.	La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans deux molécules de méthanol.
	
La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans trois molécules de méthanol.	La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans quatre molécules de méthanol.
	
La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans cinq molécules de méthanol.	La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans six molécules de méthanol.

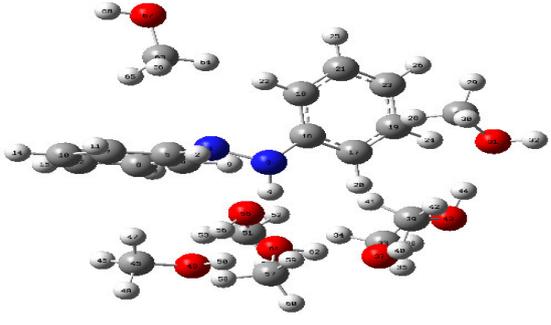
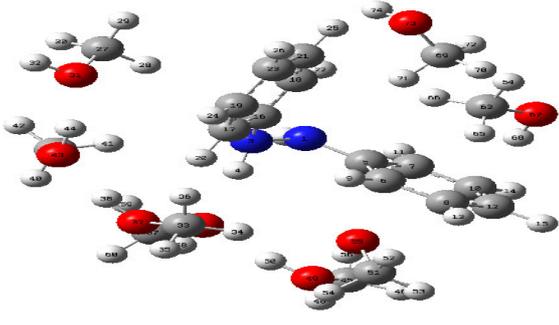
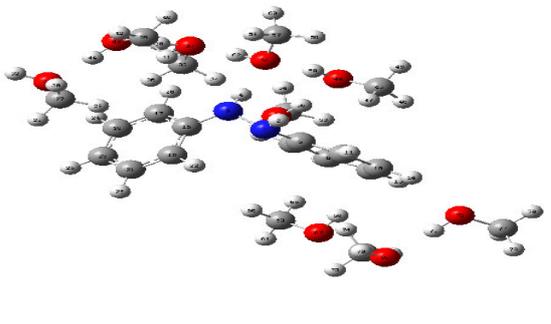
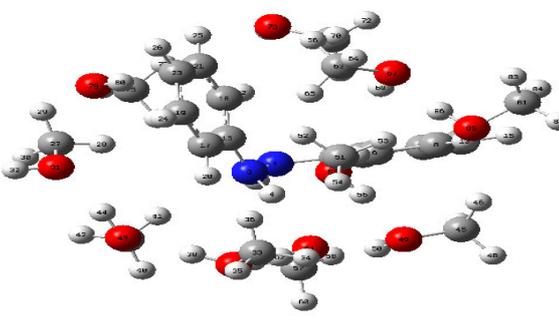
	
<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans sept molécules de méthanol.</p>	<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans huit molécules de méthanol.</p>
	
<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans neuf molécules de méthanol.</p>	<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans dix molécules de méthanol.</p>

Tableau 7 : les géométries optimales de l'hydrazobenzène dans les molécules de méthanol.

Nous avons examiné les positions et l'orientation des molécules de méthanol par rapport la molécule d'hydrazobenzène. En ajoutant progressivement des molécules de méthanol à la molécule d'hydrazobenzène, nous avons observé des changements dans la disposition spatiale des molécules de méthanol.

La première et la deuxième molécule de méthanol une interaction spécifique entre les groupements méthyl de méthanol et le phényl de l'hydrazobenzène.

L'ajout de n=3 à n=6 molécules de méthanol les groupements OH des méthanol arrivent plutôt aux atomes des azotes à cause des interactions plus favorable entre les deux groupements fonctionnels. Après la molécule numéro 7 de méthanol orienté dans un autre côté et plus loïs à la molécules d'hydrazobenzène et les molécules des méthanol déjà existante.

Les molécules numéro 8,9 et 10 sont proche à la molécule 7 qui indique une interaction électrostatique entre les molécules de méthanol de cet espace et une formation

d'une sphère entre toutes les molécules de méthanol qui entourent la molécule d'hydrazobenzène.

III.3.3 Les géométries optimales de l'hydrazobenzène dans le mélange (eau+méthanol) :

Le tableau ci-dessus rassemble les géométries optimales de la solvation d'hydrazobenzène dans les molécules d'eau et les molécules de méthanol.

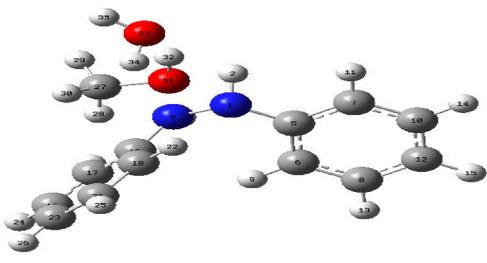
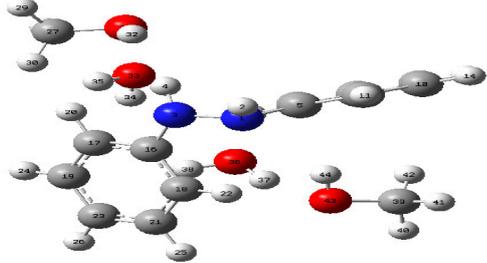
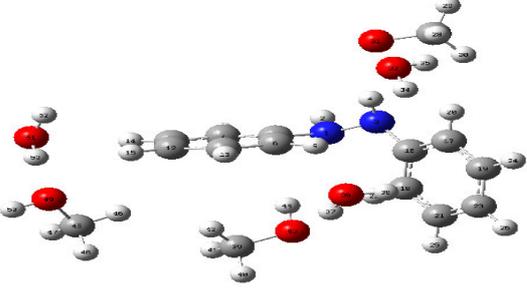
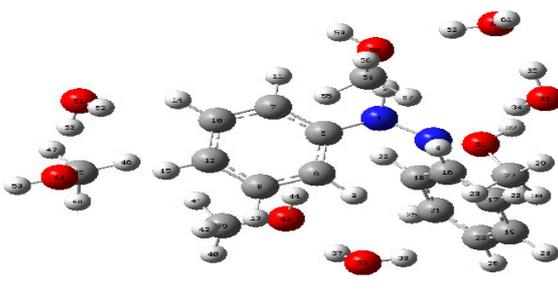
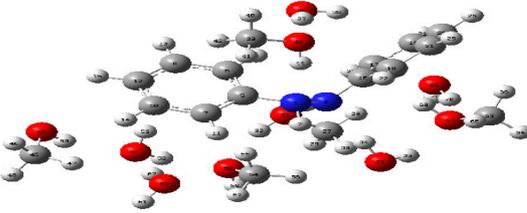
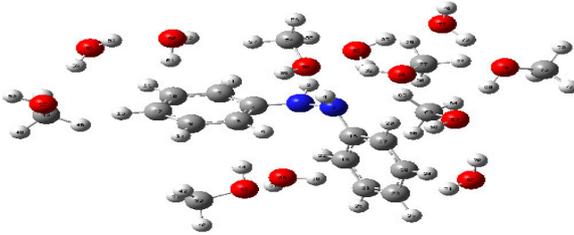
	
<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans une molécule d'eau et un molécule méthanol.</p>	<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans deux molécules d'eau et deux molécules de méthanol.</p>
	
<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans trois molécules d'eau et trois molécules de méthanol.</p>	<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans quatre molécules d'eau et quatre molécules de méthanol.</p>
	
<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans cinq molécules d'eau et cinq molécules de méthanol.</p>	<p>La géométrie optimale de l'hydrazobenzène dans six molécules d'eau et six molécules de méthanol.</p>

Tableau 8 : les géométries optimales de l'hydrazobenzène dans le mélange (eau+méthanol).

Nous avons examiné les positions et l'orientation des molécules d'eau et de méthanol par rapport la molécule d'hydrazobenzène. En ajoutant progressivement des molécules d'eau et de méthanol à la molécule d'hydrazobenzène, nous avons observé des changements dans la disposition spatiale des molécules d'eau et de méthanol.

Tout d'abord, l'eau et le méthanol sont des molécules polaires. Lorsque on ajoute deux molécules (une molécule d'eau et une molécule de méthanol), les principales interactions qui se produisent sont les interactions dipôle-dipôle et les interactions entre les groupes fonctionnels du méthanol et de l'hydrazobenzène. Ces interactions sont plus fortes que les interactions entre la molécule d'eau et la molécule d'hydrazobenzène. En conséquence, la molécule de méthanol se rapproche davantage de l'hydrazobenzène par rapport à la molécule d'eau dans le système

Lorsque on ajoute une molécule d'eau et une molécule de méthanol on a observé une interaction directe entre les molécules d'eau et la molécule d'hydrazobenzène et les molécules de méthanol sont établir formation de liaison hydrogène avec les molécules d'eau.

D'après l'ajoute de $n=6$ (3 molécules d'eau et 3 molécules de méthanol) à $n=12$ on a remarqué que ces molécules supplémentaires se distribuent de manière uniforme autour de la molécule d'hydrazobenzène sans de disperser pour former une sphère de solvation les interactions qui mise en jeu principalement des interactions électrostatiques et formation de liaison hydrogène entre les molécules d'eau et les molécules de méthanol.

III.4 La formation des clusters dans l'eau, méthanol et dans le mélange eau-méthanol :

III.4.1 L'hydrazobenzene dans l'eau :

La formation de cluster lors de la solvation fait référence à la tendance des molécules de solvant à former des agrégats ou des clusters autour de certaines espèces chimiques solvatées. Ces clusters sont constitués de molécules d'eau qui sont orientées spécifiquement autour du l'hydrazobenzène en raison des interactions intermoléculaires.

Les figures 13 et 14 représentent le nombre de molécule d'eau qui autour des atomes N d'hydrazobenzène en fonction de distance.

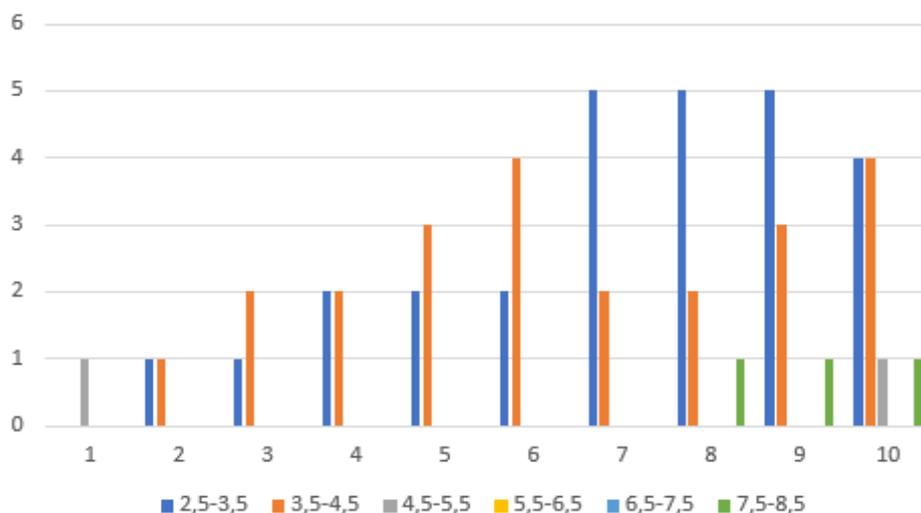


Figure 13 : le nombre de molécules d'eau qui autour de N1 d'hydrazobenzène en fonction de distance.

D'après la figure 13, qui indique le nombre de molécules d'eau autour du premier atome N de l'hydrazobenzène, nous avons noté plusieurs observations.

Tout d'abord, nous avons constaté que la première molécule d'eau située dans l'intervalle [4.5-5.5] Å ce qui indique une interaction de répulsion entre la molécule d'eau et la molécule d'hydrazobenzène. Lors de l'ajout de deux molécules d'eau, nous avons observé une molécule située à des distances plus courte et une molécule dans l'intervalle [3.5-4.5] Å, ce qui indique qu'il y a une interaction électrostatique entre les molécules d'eau.

L'ajout de la troisième molécule d'eau dans la région de 3.5 à 4.5 Å suggère une interaction électrostatique et la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Lorsque la quatrième molécule d'eau est ajoutée, elle se trouve dans l'intervalle 2.5-3.5 Å, ce qui indique une affinité entre les molécules d'eau et la molécule d'hydrazobenzène.

Lorsque la cinquième molécule d'eau est ajoutée, elle se place dans l'intervalle de 3.5 à 4.5 Å, ce qui indique une forte interaction entre les molécules d'eau dans cet espace. Lorsque la sixième molécule d'eau est ajoutée, elle s'oriente à une distance entre 3.5-4.5 Å, ce qui indique une interaction spécifique entre les molécules d'eau elles-mêmes.

Lorsque nous avons ajouté les molécules d'eau numéros 7, 8 et 9 nous avons remarqué que cinq molécules d'eau étaient présentes dans l'intervalle de 2.5-3.5 Å, ce qui indique une forte interaction à cette distance et la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. De plus, nous avons observé la présence de deux molécules dans l'intervalle de 3.5 à 4.5 Å lors

Chapitre III

des ajouts numéros 7 et 8, ainsi qu'une molécule dans l'intervalle de 7.5-8.5 Å lors des ajouts numéros 8 et 9. Cela indique la formation d'une deuxième couche de molécules d'eau.

Lors de l'ajout de dix molécules d'eau, nous avons constaté qu'il n'y a que 4 molécules d'eau à une distance inférieure à 3.5 Å. On peut considérer que ces molécules sont en interaction directe avec la molécule de l'hydrazobenzène. Ces interactions attractives sont essentiellement électrostatiques. Quatre autres molécules d'eau se situent entre 3.5 et 4.5 Å. Ces molécules interagissent avec les molécules d'eau de la première couche de solvation. Une molécule se trouve dans l'intervalle 4.5-5.5 Å elle s'agit d'interactions électrostatiques avec la possibilité de former des liaisons hydrogène avec les molécules précédentes et la dernière molécule qui se trouve dans l'intervalle 7.5-8.5 Å.

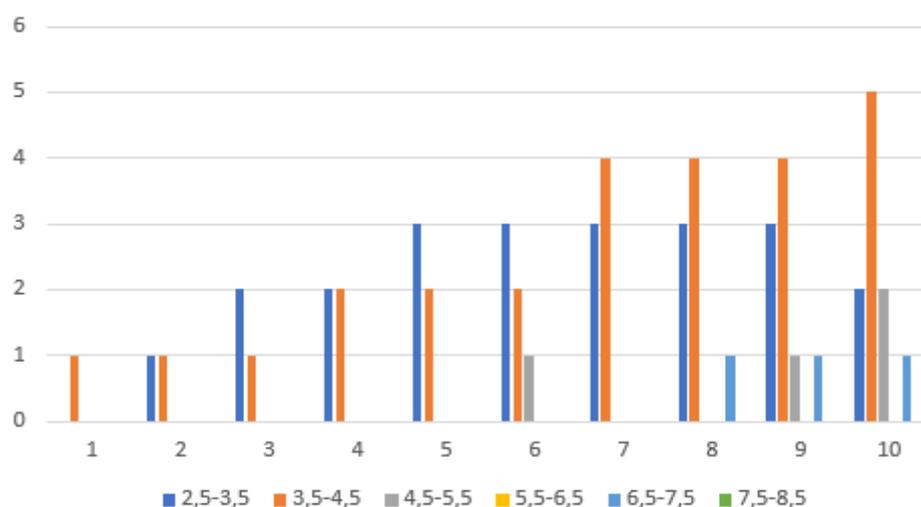


Figure 14 : le nombre de molécules d'eau qui autour de N2 d'hydrazobenzène en fonction de distance

D'après la figure 14, qui indique le nombre de molécules d'eau autour du deuxième atome N de l'hydrazobenzène, nous avons relevé plusieurs observations.

Tout d'abord, lors de l'ajout d'une molécule d'eau, celle-ci se positionne à une distance de 3.5-4.5 Å, préférant occuper une position éloignée du N2 de l'hydrazobenzène. Lors de l'ajout de la deuxième molécule d'eau, elle se positionne dans l'intervalle [2.5-3.5] Å, ce qui indique une distribution préférentielle de molécules d'eau dans cette région spécifique.

Lors de l'ajout de la troisième molécule d'eau, elle se situe à une distance inférieure à 3.5 Å, ce qui suggère que la molécule d'eau déjà présente attire cette molécule, probablement en raison d'interactions électrostatiques entre les molécules d'eau. Lors de l'ajout de quatre

Chapitre III

molécules, nous avons observé que la molécule déjà présente dans l'intervalle 3.5-4.5 Å attire cette molécule nouvellement ajoutée.

Après l'ajout de cinq à neuf molécules d'eau, nous avons remarqué que l'intervalle 2.5-3.5 Å contient trois molécules d'eau, suggérant une interaction directe entre l'atome N2 de l'hydrazobenzène et les molécules d'eau. Deux molécules sont situées dans l'intervalle 2.5-3.5 Å lors de l'ajout des cinquième et sixième molécule, ce qui indique une interaction entre ces molécules et les molécules de la première couche de solvation. Quatre molécules d'eau se trouvent dans l'intervalle 3.5-4.5 Å, ce qui indique une interaction plus forte entre ces molécules et les molécules d'eau de cet intervalle lors des ajouts numéros 7, 8 et 9.

Lors de l'ajout de dix molécules d'eau, dans le premier intervalle [2.5-3.5] Å, il y a deux molécules d'eau, ce qui suggère que les molécules d'eau ont une affinité pour cette région spécifique du composé. Dans le deuxième intervalle [3.5-4.5] Å, le nombre de molécules augmente à cinq, ce qui peut indiquer une augmentation de l'attraction entre N2 de l'hydrazobenzène et les molécules d'eau, ou une configuration spatiale plus favorable à la formation de liaisons hydrogène. Dans le troisième intervalle [4.5-5.5] Å, le nombre de molécules d'eau diminue à deux, ce qui pourrait indiquer une interaction plus faible entre les molécules d'eau et N2. Dans le quatrième intervalle [6.5-7.5] Å, une molécule d'eau est présente, indiquant une interaction légèrement plus faible entre les molécules d'eau et N2. Le cinquième intervalle [7.5-8.5] Å il y'a aucune molécule d'eau indique une distance trop grande entre les molécules d'eau et l'atome d'azote.

III.4.2 L'hydrazobenzène dans le méthanol :

La formation de cluster indique la présence de molécule de méthanol regroupées autour des atomes N de l'hydrazobenzène.

Les figures 15 et 16 représentent le nombre de molécules de méthanol qui autour des atomes N d'hydrazobenzène en fonction de distance.

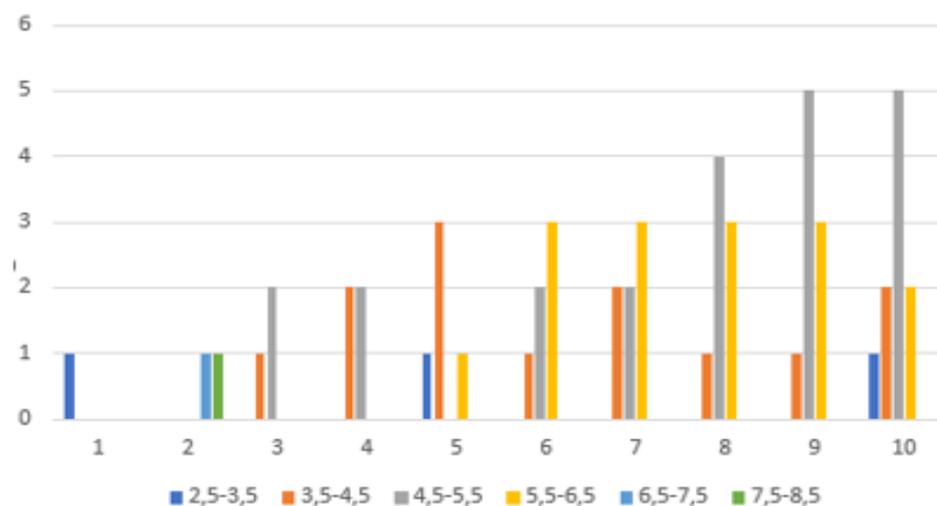


Figure 15 : le nombre de molécules de méthanol qui autour de N1 d'hydrazobenzène en fonction les distance.

D'après la figure 14, qui indique le nombre de molécules de méthanol autour du deuxième atome N de l'hydrazobenzène, nous avons relevé plusieurs observations.

Tout d'abord, lors du premier ajout de molécule de méthanol, il y a une interaction spécifique entre cette molécule de méthanol et la molécule d'hydrazobenzène, avec une distance inférieure à 3.5 Å. Lorsque la deuxième molécule de méthanol est ajoutée, on observe un changement spatial des molécules. Une molécule se situe dans l'intervalle de 6.5 à 7.5 Å, tandis que l'autre molécule se trouve dans l'intervalle de 7.5 à 8.5 Å. Ceci suggère une interaction de répulsion entre les molécules ajoutées et N1 de l'hydrazobenzène.

En ajoutant une troisième molécule de méthanol, on constate que les molécules se rapprochent les unes des autres en raison d'interactions spécifiques. Une molécule est située dans l'intervalle de 3.5 à 4.5 Å, et les deux autres molécules se trouvent dans l'intervalle de 4.5 à 5.5 Å.

Lorsqu'une quatrième molécule de méthanol est ajoutée, elle se place dans l'intervalle de 3.5 à 4.5 Å, ce qui indique une interaction entre cette molécule ajoutée et la molécule déjà présente dans cette région.

Dans le système (Hy) (H₂O)₅, on observe que les cinq molécules d'eau sont réparties de la manière suivante : une molécule se trouve dans l'intervalle de distance de 2.5 à 3.5 Å, trois molécules se situent dans l'intervalle de 3.5 à 4.5 Å, et une autre molécule se trouve dans l'intervalle de 5.5 à 6.5 Å. Cette répartition suggère une interaction moins favorable dans cette dernière plage de distance. Dans le cas où n=6, on remarque qu'il y a une molécule d'environ

Chapitre III

3.5 à 4.5 Å, deux molécules dans l'intervalle de 4.5 à 5.5 Å, et trois molécules dans la plage de 5.5 à 6.5 Å. Dans ces intervalles, les interactions entre les molécules de méthanol sont plus fortes.

Lors de l'ajout de la septième molécule, celle-ci se positionne dans l'intervalle de 3.5 à 4.5 Å, ce qui indique que la molécule déjà présente dans cet intervalle attire cette nouvelle molécule. Lors de l'ajout de la huitième molécule de méthanol, elle se positionne dans l'intervalle de 4.5 à 5.5 Å, tout comme la neuvième molécule ajoutée. Cela suggère que les interactions sont plus fortes dans cette plage de distance entre les molécules de méthanol.

Lors de l'ajout de dix molécules de méthanol, on observe qu'une molécule se trouve dans l'intervalle de distance de 2.5 à 3.5 Å, ce qui suggère une faible attraction. De plus, deux molécules sont situées dans une distance de 3.5 à 4.5 Å, et l'intervalle de 4.5 à 5.5 Å est saturé avec cinq molécules, ce qui indique des interactions fortes dans cette région. Les deux dernières molécules se déposent dans l'intervalle de 5.5 à 6.5 Å, et elles interagissent avec les molécules présentes dans l'intervalle précédent.

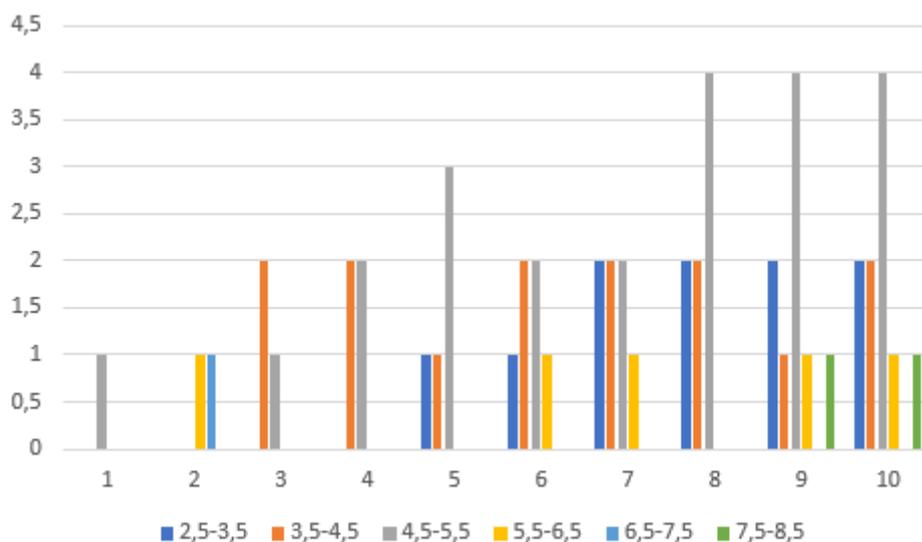


Figure 16 : le nombre de molécules de méthanol qui autour de N2 d'hydrazobenzène en fonction de distance.

D'après la figure 16 qui représente le nombre de molécules de méthanol autour du deuxième atome N de l'hydrazobenzène, les observations sont les suivantes :

Pour une seule molécule de méthanol ajoutée, située à une distance de 4.5 à 5.5 Å, on constate une faible interaction entre cette molécule et l'atome spécifique.

Chapitre III

Lors de l'ajout de deux molécules de méthanol, on observe une molécule positionnée entre 3.5 et 4.5 Å, indiquant une attraction entre la molécule de méthanol et N2 de l'hydrazobenzène, ainsi qu'une molécule située entre 6.5 et 7.5 Å.

En ajoutant trois molécules de méthanol, on remarque que deux molécules se trouvent dans l'intervalle de 3.5 à 4.5 Å, témoignant d'une interaction spécifique entre ces molécules de méthanol, et une molécule à une distance de 4.5 à 5.5 Å.

Lors de l'ajout de la quatrième molécule de méthanol, les molécules déjà présentes conservent leur position, et la molécule située entre 4.5 et 5.5 Å attire cette nouvelle molécule en raison d'une interaction électrostatique.

L'ajout de la cinquième molécule de méthanol révèle la présence d'une molécule à une distance inférieure à 3.5 Å, une autre molécule entre 3.5 et 4.5 Å, ainsi que trois molécules dans l'intervalle de 4.5 à 5.5 Å, ce qui suggère d'interactions fortes entre ces molécules dans cet intervalle.

Lors de l'ajout de la sixième molécule de méthanol, des changements spatiaux ont été observés. Une molécule s'est déposée dans l'intervalle inférieur à 3.5 Å, ce qui indique une faible interaction entre la molécule de méthanol et N2 de l'hydrazobenzène. Deux molécules se trouvent dans l'intervalle de 3.5 à 4.5 Å, et les interactions entre ces molécules sont de nature électrostatique. Deux autres molécules sont situées dans l'intervalle de 4.5 à 5.5 Å, et elles forment des interactions avec les molécules précédentes. Enfin, une molécule se trouve dans l'intervalle de 5.5 à 6.5 Å, ce qui indique une interaction moins favorable

L'ajout de la septième molécule de méthanol conduit à sa proximité la plus proche de N2 d'hydrazobenzène, ce qui suggère une attraction entre cette molécule et N2 d'hydrazobenzène.

Lors de l'ajout de la huitième molécule, on observe que quatre molécules se situent dans l'intervalle de 4.5 à 5.5 Å. Cela indique la présence d'interactions électrostatiques et la formation de liaisons hydrogène. Deux molécules se déposent dans l'intervalle inférieur à 3.5 Å, où les interactions se produisent entre les molécules de méthanol et N2 d'hydrazobenzène. De plus, deux molécules se retrouvent dans l'intervalle de 3.5 à 4.5 Å, avec des interactions à la fois avec les molécules de cet intervalle et les molécules précédentes, ainsi que les molécules de l'intervalle suivant.

Chapitre III

L'ajout de la neuvième molécule de méthanol a entraîné un changement de position d'une molécule de l'intervalle de 3.5 à 4.5 Å vers l'intervalle de 5.5 à 6.5 Å. De plus, la molécule ajoutée s'est déposée à une distance plus éloignée, dans l'intervalle de 7.5 à 8.5 Å.

Lors de l'ajout de la dernière molécule, celle-ci s'est déposée dans l'intervalle de 3.5 à 4.5 Å, ce qui indique une attraction entre les molécules de méthanol dans cet intervalle.

III.4.3 Dans le mélange eau-méthanol :

Les figures 17 et 18 représentent le nombre de molécules d'eau et le nombre de molécules de méthanol qui autour de N1 d'hydrazobenzène dans le mélange eau-méthanol.

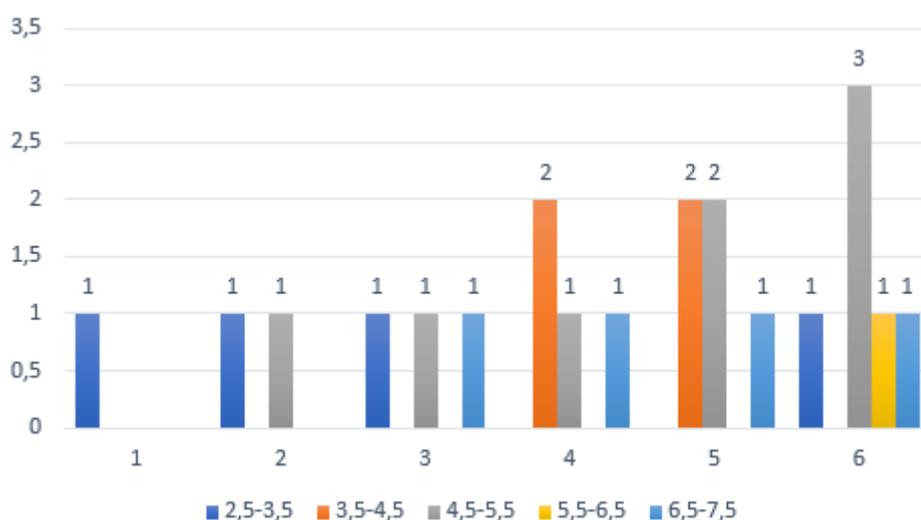


Figure 17 : le nombre de molécules d'eau qui autour de N1 d'hydrazobenzène dans le mélange eau-méthanol en fonction de distance.

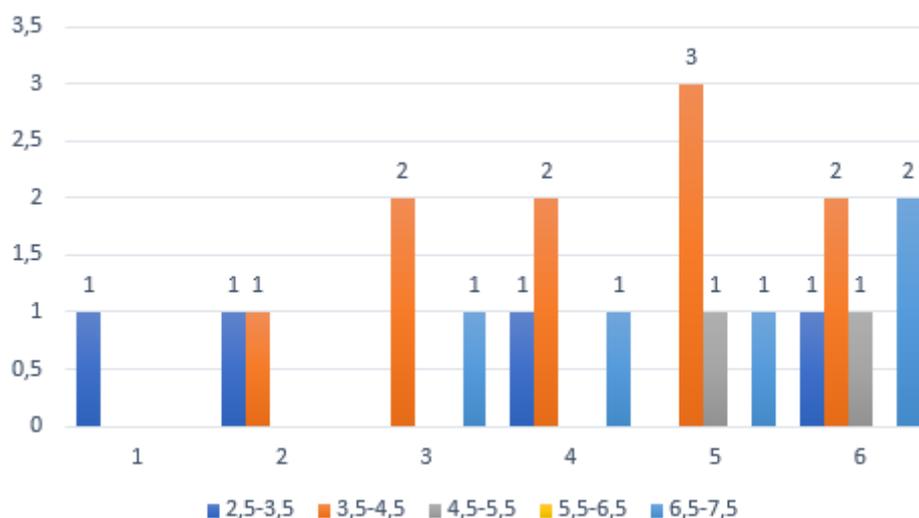


Figure 18 : le nombre de molécules de méthanol qui autour de N1 d'hydrazobenzène dans le mélange eau-mélange en fonction de distance.

Lorsqu'une molécule d'eau et une molécule de méthanol ajoutent on a observé que la molécule d'eau située dans l'intervalle 2.5-3.5 Å cela suggère une interaction possible entre cette molécule d'eau et N1 d'hydrazobenzène et pour la molécule de méthanol se déposent dans l'intervalle 3.5-4.5 Å cette interaction est peut-être entre cette molécule et la molécule d'eau. Lorsque la molécule d'hydrazobenzène est une molécule hydrophobe on a constaté que la deuxième molécule d'eau ajoutée située dans l'intervalle 4.5-5.5 Å et dans le cas de la deuxième molécule de méthanol il existe une attraction entre cette molécule et l'atome N1 d'hydrazobenzène donc se trouve dans l'intervalle inférieure de 3.5 Å. Quand on ajoute la troisième molécule d'eau. Cette dernière positionnée dans la région de l'intervalle 2.5-3.5 Å du a des interactions électrostatiques entre la molécule d'eau et la deuxième molécule de méthanol. En cas d'ajout d'une troisième molécule d'eau, celle-ci se trouve dans l'intervalle de distance entre 3.5 et 4.5 Å. Cette plage indique une forte interaction entre les molécules dans cet intervalle. De plus, la troisième molécule de méthanol se positionne à proximité de la deuxième molécule de méthanol, également dans l'intervalle de 3.5 à 4.5 Å. Dans cette région, les interactions se produisent principalement entre les molécules de méthanol elles-mêmes. L'ajout de la quatrième molécule d'eau a entraîné une modification de l'orientation des molécules d'eau. Deux molécules se sont positionnées dans une plage de distance comprise entre 2.5 et 3.5 Å ce qui suggère la création d'une liaison d'hydrogène. Lors de l'ajout de la cinquième molécule d'eau, les positions de ces molécules restent les mêmes et la molécule nouvellement ajoutée se trouve à une distance comprise entre 4.5 et 5.5 Å indique une attraction entre la molécule ajoutée et la molécule déjà existante dans cet intervalle. Lorsqu'on

Chapitre III

ajoute la dernière molécule d'eau et la dernière molécule de méthanol, des observations ont été faites concernant les intervalles de valeurs. Entre 2.5 et 3.5 Å, cet intervalle comprend une molécule d'eau et une molécule de méthanol, ce qui suggère une interaction moins favorable dans cette plage. Entre 3.5 et 4.5 Å, à l'exception de deux molécules de méthanol, les interactions dans cette région sont principalement des interactions électrostatiques entre les molécules de méthanol. Dans l'intervalle de 4.5 à 5.5 Å, il a été remarqué la présence de trois molécules d'eau et une molécule de méthanol, indiquant des interactions plus fortes entre ces molécules. Dans l'intervalle de 5.5 Å à 6.5 Å, à l'exception d'une molécule d'eau, des interactions spécifiques se produisent. Enfin, dans le dernier intervalle où une molécule d'eau et deux molécules de méthanol sont présentes, il y a une manifestation d'interactions dipôle-dipôle.

Les figures 19 et 20 représentent le nombre de molécules d'eau et le nombre de molécules de méthanol qui autour de N2 d'hydrazobenzène dans le mélange eau-méthanol.

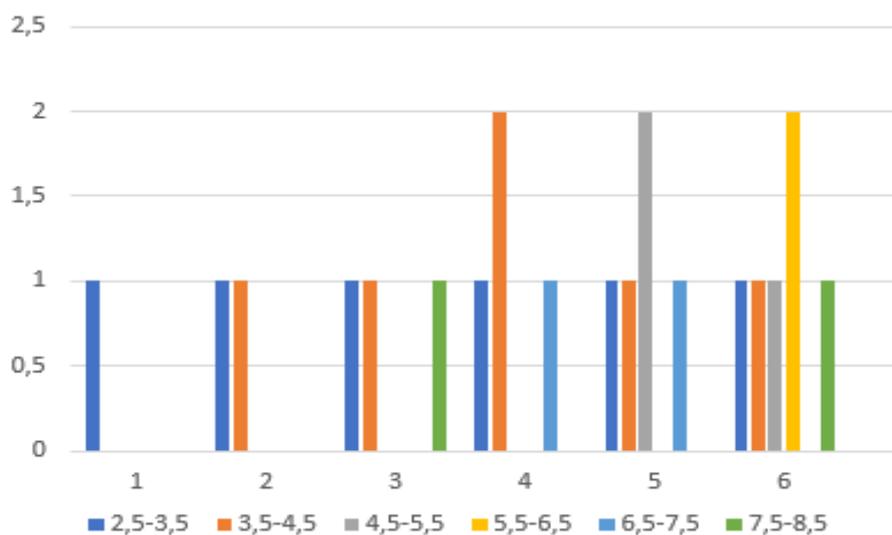


Figure 19 : le nombre de molécules d'eau qui autour de N2 d'hydrazobenzène dans le mélange eau-méthanol en fonction de distance.

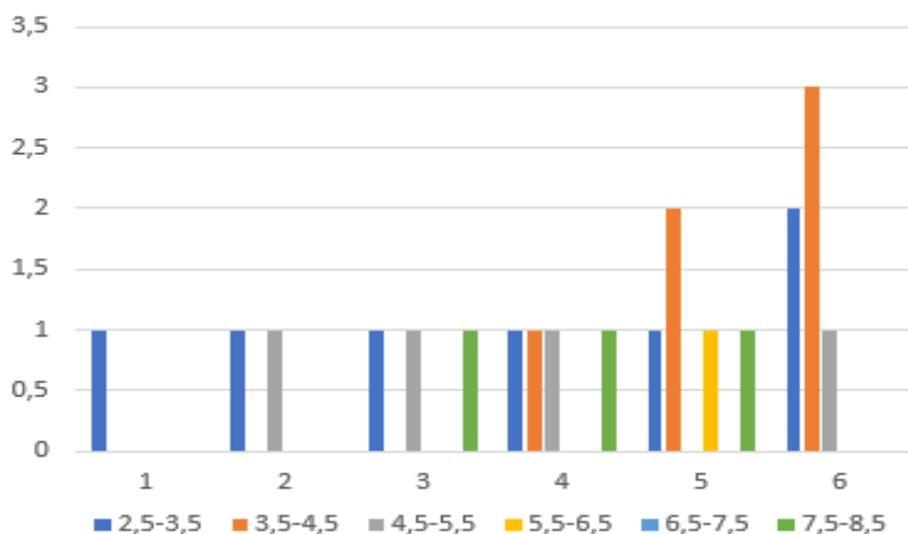


Figure 20 : le nombre de molécules de méthanol qui autour de N2 d'hydrazobenzène dans le mélange eau-méthanol en fonction de distance.

Lors de l'ajout de la première molécule d'eau et de la première molécule de méthanol, une observation a été faite concernant les deux molécules qui se trouvent dans l'intervalle inférieur à 3.5. Cela révèle une interaction favorable entre ces molécules et N2 d'hydrazobenzène.

La deuxième molécule d'eau est insérée dans l'intervalle le plus proche du premier intervalle, entre 3.5 et 4.5 Å. Cela met en évidence une interaction entre cette molécule d'eau nouvellement ajoutée et celle déjà présente, tandis que la deuxième molécule de méthanol est placée dans l'intervalle de 4.5 à 5.5. Cette disposition indique une interaction relativement faible entre les molécules présentes dans cette plage. Lors de l'ajout de la troisième molécule d'eau et de la troisième molécule de méthanol, elles se placent à une distance considérable, entre 7.5 et 8.5 Å. Cela suggère une absence d'attraction entre les molécules déjà présentes, tandis qu'une interaction électrostatique est présente entre les molécules nouvellement ajoutées. Dans le cas qu'on ajoute la quatrième molécule d'eau on a observé que molécule déjà présente dans l'intervalle de 3.5 à 4.5 Å attire cette molécule ajoutée, ce qui peut être dû à la formation de liaisons d'hydrogène et pour la quatrième molécule de méthanol ajouter située dans l'espace 4.5-5.5 Å cela indique interaction entre les molécules de la première couche et la molécule ajouter. Lors de l'ajout de 5 molécules d'eau, on a constaté que dans les intervalles de 2.5-3.5 Å et 3.5-4.5 Å chaque intervalle contenait une molécule d'eau, avec des interactions relativement faibles entre ces deux intervalles. De plus, deux molécules d'eau étaient présentes dans l'intervalle de 4.5-5.5 Å, où les interactions étaient principalement de nature électrostatique. Enfin, la dernière molécule d'eau était située dans l'intervalle de 6.5-7.5

Chapitre III

Å. Lors de l'ajout de 5 molécules d'eau, on a constaté que dans les intervalles de 2.5-3.5 et 3.5-4.5 Å, chaque intervalle contenait une molécule d'eau et une molécule de méthanol, avec des interactions relativement faibles entre ces deux intervalles. De plus, deux molécules d'eau étaient présentes dans l'intervalle de 4.5-5.5 Å, où les interactions étaient principalement de nature électrostatique. Enfin, la dernière molécule d'eau était située dans l'intervalle de 6.5-7.5 Å. Pour la cinquième molécule de méthanol ajoutée située dans l'intervalle 5.5-6.5 Å donc elle s'est approchée à cause d'attraction

III.5 la solvation de l'hydrazobenzène au niveau de modèle SMD :

III.5.1 L'étude théorique d'énergie :

	L'énergie libre	Energie électrostatique	Energie non électrostatique
(Hy) (H ₂ O)	-6.30 Kcal/mol	-11.28 Kcal/mol	4.99 Kcal/mol
(Hy) (Me)	-11.53 Kcal/mol	-10.88 Kcal/mol	-0.65 Kcal/mol

Tableau 9 : les valeurs de l'énergie libre, l'énergie électrostatique et l'énergie non électrostatique de l'hydrazobenzène dans l'eau et dans le méthanol.

III.5.2 L'interprétation de l'énergie libre de solvation de l'hydrazobenzène dans l'eau et dans le méthanol :

L'enthalpie libre de solvation représente l'énergie thermodynamique associée au processus de solvation, c'est-à-dire l'interaction de la molécule avec le solvant pour former une solution stable. Une valeur plus négative de ΔG indique une solvation plus favorable et donc une interaction plus forte entre la molécule et le solvant. Dans ce cas, on peut interpréter que l'hydrazobenzène a une interaction plus favorable avec le méthanol par rapport à l'eau. La valeur plus négative de ΔG dans le méthanol (-11,53kcal/mol) suggère une solvation plus énergétiquement favorable, ce qui indique que les interactions entre l'hydrazobenzène et les molécules de méthanol sont plus fortes que les interactions électrostatiques entre l'hydrazobenzène et les molécules d'eau et une plus grande affinité pour le méthanol en termes d'interactions hydrazobenzène-méthanol.

III.5.3 L'interprétation de l'énergie électrostatique de l'hydrazobenzène dans l'eau et dans le méthanol :

L'énergie électrostatique est principalement influencée par les interactions électriques entre les charges partielles des molécules. Dans le cas de l'hydrazobenzène, cela comprend les interactions entre les groupements fonctionnels de la molécule et les solvants.

La valeur d'énergie électrostatique plus négative dans le méthanol (-10,88 kcal/mol) par rapport à l'eau (-11,28) indique que les interactions électrostatiques entre l'hydrazobenzène et les molécules de méthanol sont plus fortes que celles avec les molécules d'eau.

Cela peut être attribué aux différences dans les propriétés moléculaires des solvants. Le méthanol, bien qu'étant un solvant polaire, peut présenter des interactions électrostatiques plus favorables avec l'hydrazobenzène en raison de sa permittivité diélectrique et de sa polarité particulière. Ces caractéristiques peuvent permettre des interactions plus fortes entre les charges partielles de l'hydrazobenzène et les molécules de méthanol.

D'autre part, l'eau est un solvant très polaire avec une permittivité diélectrique élevée. Malgré cela, la valeur d'énergie électrostatique moins négative dans l'eau (-11,28) suggère que les interactions électrostatiques entre l'hydrazobenzène et les molécules d'eau sont relativement moins fortes que celles avec le méthanol.

III.5.4 L'interprétation de l'énergie non-électrostatique de l'hydrazobenzène dans l'eau et dans le méthanol :

L'énergie non électrostatique englobe les interactions de dispersion, de répulsion et de cavitation et d'autres forces intermoléculaires qui ne sont pas d'origine électrostatique. Lorsque la molécule d'hydrazobenzène est une molécule hydrophobe et d'après les résultats obtenus de tableau 09 on a observé que l'énergie non électrostatique d'hydrazobenzène dans le méthanol (-0.65 kcal/mol) moins que l'énergie non électrostatique dans l'eau (4.99 kcal/mol) qui s'indique que l'attraction entre la molécule d'hydrazobenzène et le méthanol fort que l'attraction entre la molécule d'hydrazobenzène et l'eau.

III.6 Le coefficient de partage log P :

Le log P (logarithm of the octanol/water partition coefficient) est une mesure couramment utilisée en chimie et en pharmacologie pour évaluer la solubilité et l'hydrophobicité d'une substance. Il est largement utilisé dans la conception de médicaments et la prédiction des propriétés physico-chimiques des composés chimiques.

Le log P est défini comme le logarithme du coefficient de partage octanol/eau (P), qui est le rapport des concentrations d'une substance entre l'octanol (une phase organique hydrophobe (dans ce cas dans le méthanol)) et l'eau (une phase aqueuse). Le coefficient de partage octanol/eau mesure la tendance d'une substance à se distribuer entre ces deux phases immiscibles.

III.6.1 Relation entre la valeur log P et l'énergie libre de solvation :

La relation entre le delta G et le coefficient de partage est donnée par l'équation :

$$\text{Log } p = \frac{\Delta G_{\text{wat}} - \Delta G_{\text{oct}}}{2.3RT}$$

Où ΔG_{water} est l'énergie libre de solvation dans l'eau, ΔG_{oct} l'énergie libre de solvation dans méthanol, R est la constante des gaz parfaits (1.987 cal/ (mol. K)) et T est la température en K.

$$\text{Log } p = \frac{-6.30 - (-11.53)}{2.3 * 1.987 * 298} = 0.484$$

Donc, le logarithme du coefficient de partage (log P) pour cette molécule entre l'eau et le méthanol est approximativement égal à 0.484.

Lorsque la valeur positive indique que la molécule d'hydrazobenzène a une plus grande affinité pour le solvant méthanol que pour l'eau. Cela suggère que la molécule est plus soluble dans le méthanol que dans l'eau.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons mené une étude sur les effets du solvant sur la molécule d'hydrazobenzène. Notre objectif principal était d'explorer les interactions entre l'hydrazobenzène et les solvants choisis l'eau et le méthanol. Notre étude a été effectuée au niveau de mécanique quantique avec la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT en utilisant la fonctionnelle WB97XD et la base 6-31+G (d, p). Nous avons réalisé des optimisations géométriques sans calcul de fréquence de clusters de l'hydrazobenzène contenant n ($n=1$ à 10) de molécule d'eau, de méthanol ou de dimère eau-méthanol. Notre travail comporte quatre parties :

Dans la première partie les calculs sont appliqués au système $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5(H_2O)_n$. D'après les valeurs des résultats obtenus de l'énergie de solvation et l'énergie d'agrégation, nous avons conclu que la stabilisation de ces agrégats est due principalement à l'interaction entre les molécules d'eau.

Dans la deuxième partie les calculs sont appliqués au système $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5(Me)_n$. Les résultats obtenus concernant l'énergie de solvation et l'énergie d'agrégation indiquent clairement la présence d'interactions entre les molécules de méthanol et la molécule de l'hydrazobenzène ainsi qu'entre les molécules de méthanol elles-mêmes.

Dans la troisième partie les calculs sont appliqués au système $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5(H_2O)_n (Me)_n$. Les résultats obtenus indiquent la présence d'interactions entre toutes les molécules des solvants et la molécule de soluté. Ces interactions sont essentiellement de nature électrostatique et de liaison hydrogène, mais aussi des interactions de Van der Waals entre le méthyl et de méthanol et le phényle d'hydrazobenzène. Ces interactions multiples favorisent la formation de clusters moléculaires, où les molécules d'eau et de méthanol se mélangent autour de l'hydrazobenzène.

Dans la quatrième partie les calculs sont appliqués sur l'hydrazobenzène au niveau de modèle SMD cette étude est intéressée à l'énergie libre de solvation de l'hydrazobenzène dans l'eau et dans le méthanol, l'énergie électrostatique et non électrostatique de l'hydrazobenzène dans l'eau et le méthanol. Les résultats obtenus confirment que l'hydrazobenzène est une molécule hydrophobe dans l'eau et hydrophile dans le méthanol.

Enfin, nos résultats donnent des variations significatives dans les propriétés et comportements de clusters de l'hydrazobenzène en fonction du solvant utilisé. Nous avons observé des interactions spécifiques entre l'hydrazobenzène et les molécules d'eau qui sont essentiellement électrostatiques, ainsi qu'entre l'hydrazobenzène et les molécules de méthanol

Conclusion générale

ou les interactions de Van der Waals sont plus importantes. Nous avons noté que ces interactions ont peu d'influence sur les propriétés conformationnelles de l'hydrazobenzène.

Les références Bibliographiques

- [1] Kadi, R. (2017). Etude théorique de l'effet de substitution d'un groupement OH par un halogène sur l'acide ascorbique (Doctoral dissertation, UMMTO).
- [2] LAUGIER, A., et DUMON, A. (2004). L'équation de réaction : Un nœud d'obstacles difficilement franchissable. *Chemistry Education Research and Practice*, 5(1), 51-68.
- [3] Badri, M. Étude expérimentale et par modélisation moléculaire de l'effet de solvant sur l'équilibre céto-énolique de certains composés carbonyles.
- [4] Reichardt, C. (1990). *Solvents and Solvent effects in Organic Chemistry*, 2nd edn, ch. 7.
- [5] de Almeida, K. J., Ramalho, T. C., Rinkevicius, Z., Vahtras, O., Ågren, H., & Cesar, A. (2011). Theoretical study of specific solvent effects on the optical and magnetic properties of copper (II) acetylacetonate. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(8), 1331-1339.
- [6] Kosenkov, D., & Slipchenko, L. V. (2011). Solvent effects on the electronic transitions of p-nitroaniline : A QM/EFP study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(4), 392-401.
- [7] Sıdır, Y. G., Sıdır, İ., Taşal, E., & Ermiş, E. (2011). Studies on the electronic absorption spectra of some monoazoderivatives. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78(2), 640-647.
- [8] Adegoke, O. A., & Idowu, O. S. (2010). Solvatochromic behaviours and structure-spectra relationships of 4-carboxyl-2, 6-dinitrophenylazohydroxynaphthalenes. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(2), 719-727.
- [9] Baughman, B. M., Stennett, E., Lipner, R. E., Rudawsky, A. C., & Schmidtke, S. J. (2009). Structural and spectroscopic studies of the photophysical properties of benzophenone derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(28), 8011-8019.
- [10] modélisation des interactions intermoléculaires et effet de solvant (cous Pr Rahmouni Ali).
- [11] Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine.
- [12] Bioassay of Hydrazobenzene for Possible Carcinogenicity. Technical Report Series no. 92. DHEW (NIH) Publication No. 78-1342. Bethesda, MD : National Institutes of Health. 121 pp.

- [13] Karwa, S. L., & Rajadhyaksha, R. A. (1988). Selective catalytic hydrogenation of nitrobenzene to hydrazobenzene. *Industrial & engineering chemistry research*, 27(1), 21-24.
- [14] Shiraishi, Y., Katayama, M., Hashimoto, M., & Hirai, T. (2018). Photocatalytic hydrogenation of azobenzene to hydrazobenzene on cadmium sulfide under visible light irradiation. *Chemical Communications*, 54(5), 452-455.
- [15] Serna, P., & Corma, A. (2015). Transforming nano metal nonselective particulates into chemoselective catalysts for hydrogenation of substituted nitrobenzenes. *Acs Catalysis*, 5(12), 7114-7121.
- [16] Gelder, E. A., Jackson, S. D., & Lok, C. M. (2005). The hydrogenation of nitrobenzene to aniline : a new mechanism. *Chemical communications*, (4), 522-524.
- [17] Corma, A., Concepción, P., & Serna, P. (2007). A different reaction pathway for the reduction of aromatic nitro compounds on gold catalysts. *Angewandte Chemie*, 119(38), 7404-7407.
- [18] Mahata, A., Rai, R. K., Choudhuri, I., Singh, S. K., & Pathak, B. (2014). Direct vs. Indirect pathway for nitrobenzene reduction reaction on a Ni catalyst surface : a density functional study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(47), 26365-26374.
- [19] The Chemical Database. The Department of Chemistry at the University of Akron
- [20] Hofmann, A. W. V. (1863). V. Notes of researches on the polyammonias, No. XXIII.—Hydrazobenzol, a new compound isomeric with benzidine. *Proceedings of the Royal Society of London*, (12), 576-578.
- [21] Banthorpe, D.V., Cooper, A. and Ingold, C.K. (1967) *Nature*, 216, 232.
- [22] Banthorpe, D.V., Hughes, E.D. and Ingold, C.K. (1964) *J. Chem. Soc.*, 2864.
- [23] Shine, H.J. (1969) In : Thyagarajan, B.S. (ed.), *Mechanisms of molecular migrations*, Vol. 1, pp. 191–247. Interscience, New York.
- [24] Cox, R.A. and Bunce, E. (1975) In : Patai, S. (ed.), *The chemistry of the hydrazo, azo, and azoxy groups*, Part 2, Chap. 18. John Wiley and Sons, New York.
- [25] Dewar, M.J. S. and Marchand, A.P. (1965) *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 16, 338.
- [26] Jacobson, P. (1922) *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 428, 76.

- [27] Lukashevich, V.O. (1967) *Tetrahedron*, 23, 1317.
- [28] Roberts, L. I. (2001). Analgesic-antipyretic and anti-inflammatory agents and drugemployed in the treatment of gout. Goodman & Gilman's the pharmacological basis of therapeutics.
- [29] Gérin, M. (2002). *Solvants industriels : Santé, sécurité, substitution*. Masson.
- [30] Malala, T. R., Randriana, N. R., Rakotoniriana, H. J., & de Dieu, J. (2015). Valorisation du grès bitumineux de Bemolanga et caractérisation des produits. *Journal of Mada-Hary*, 4, 104-114.
- [31] Steinsoultz, P. (2021). *Réactions métallo-catalysées en solvants éco-compatibles* (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg).
- [32] BEN ABDALLAH, I., BELATRECHE, I., & TOUATI, R. *Étude des équilibres de phases et de l'extraction liquide-liquide des systèmes ternaires* (Doctoral dissertation, Université KASDI-MERBAH Ouargla).
- [33] Abe, E., Delyle, S. G., & Alvarez, J. C. (2010). Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés. In *Annales de Toxicologie Analytique* (Vol. 22, No. 2, pp. 51-59). EDP Sciences.
- [34] Tébessi, W. B. M. U. L., & Larbi, P. C. B. M. U. Etude de l'effet de l'anti-solvant sur la solubilité de la glycine.
- [35] Badis, B. (2022). Extraction liquide-liquide d'un polluant organique par plusieurs types de solvants (Doctoral dissertation, faculté des sciences et de la technologie univbba).
- [36] Pappalardo, R. R., Sanchez Marcos, E., Ruiz-Lopez, M. F., Rinaldi, D., & Rivail, J. L. (1993). Solvent effects on molecular geometries and isomerization processes : A study of push-pull ethylenes in solution. *Journal of the American Chemical Society*, 115(9), 3722-3730.
- [37] Lebbos, G. A. (1999). *L'eau : ressource strategique au moyen-orient* (Doctoral dissertation, Paris 5).
- [38] Burgot, J. L. (2011). *Chimie analytique et équilibres ioniques* (2e ed.). Lavoisier.
- [39] Jeanmairet, G. (2014). Une théorie de la fonctionnelle de la densité moléculaire pour la solvation dans l'eau (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).

- [40] Kevin Roy ; Mahdi Zeghal ; Jessica M. Thomas ; and Kathy-Sarah Focsaneanu, La Chimie Générale pour les Gee-Gees.
- [41] DINAR, K. (2015). Etudes physico-chimiques de la formation des complexes d'inclusion et de transfert de charge des N-sulfamoyloxazolidinones (Doctoral dissertation).
- [42] ATHMANI, A. S. (2020). Etude par modélisation moléculaire des interactions intermoléculaires dans le système : p-phenylènediamine/acide 3, 5-dinitrosalicylique (Doctoral dissertation).
- [43] Marjolin, A. (2012). Modélisation statique et dynamique de cations lanthanides et actinides en solution (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [44] Kestner, N. R. (1968). He-He interaction in the SCF-MO approximation. The Journal of Chemical Physics, 48(1), 252-257.
- [45] Jansen, H. B., & Ros, P. (1969). Chem Phys Lett 3 : 140. Boys SB, Bernardi F (1970) Mol Phys, 19, 553.
- [46] Liu, B., & McLean, A. D. (1973). Accurate calculation of the attractive interaction of two ground state helium atoms. The Journal of Chemical Physics, 59(8), 4557-4558.
- [47] Jensen, F. (1996). The magnitude of intramolecular basis set superposition error. Chemical physics letters, 261(6), 633-636.
- [48] Senent, M. L., & Wilson, S. (2001). Intramolecular basis set superposition errors. International journal of quantum chemistry, 82(6), 282-292.
- [49] Boys, S. F. (1950). Electronic wavefunctions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 200(1063), 542-554.
- [50] Landon-Cardinal, O. (2010). Évolution des systèmes quantiques ouverts : décohérence et informatique quantique.
- [51] DU, I. (1990). Dynamique moléculaire : du régulier au chaotique, du classique au quantique. J Chim Phys, 87, 623-646.
- [52] Gerber, I. C. (2005). Description des forces de van der Waals dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité par un traitement explicite des interactions de longue portée (Doctoral dissertation, Université Henri Poincaré-Nancy I).

- [53] Fortuné, A. (2006). Techniques de Modélisation Moléculaire appliquées à l'Etude et à l'Optimisation de Molécules Immunogènes et de Modulateurs de la Chimiorésistance (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).
- [54] Soltani, S. (2015). Etude computationnelle de l'interaction hôte-invité de warfarine avec la β -CD et le calix [4] arène.
- [55] Lu, G., Hu, Y., Wang, Q., Qi, J., Gao, F., Li, Y., ... & Gao, G. F. (2013). Molecular basis of binding between novel human coronavirus MERS-CoV and its receptor CD26. *Nature*, 500(7461), 227-231.
- [56] Douma, D. H., M'Passi-Mabiala, B., & Gebauer, R. (2012). Optical properties of an organic dye from time-dependent density functional theory with explicit solvent : The case of alizarin. *The Journal of Chemical Physics*, 137(15), 154314.
- [57] Moreau, Y. (2005). Développement d'une méthode théorique pour l'étude de la réactivité chimique des systèmes moléculaires complexes en solution (Doctoral dissertation, éditeur inconnu).
- [58] BOUMENDIL, S. (2016). Effet de solvant sur les dérivés de l'acide cinnamique. Étude quantique (Doctoral dissertation).
- [59] Corni, S., Cammi, R., Mennucci, B., & Tomasi, J. (2005). Electronic excitation energies of molecules in solution within continuum solvation models : Investigating the discrepancy between state-specific and linear-response methods. *The Journal of chemical physics*, 123(13), 134512.
- [60] LAFIFI, I. (2014). La Réaction de Tautomérisation : Aspect Théorique (Doctoral dissertation).
- [61] Miertuš, S., Scrocco, E., & Tomasi, J. (1981). Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*, 55(1), 117-129.
- [62] Tomasi, J., & Persico, M. (1994). Molecular interactions in solution : an overview of methods based on continuous distributions of the solvent. *Chemical Reviews*, 94(7), 2027-2094.
- [63] Cammi, R., & Tomasi, J. (1995). Remarks on the use of the apparent surface charges (ASC) methods in solvation problems : Iterative versus matrix inversion procedures and the

renormalization of the apparent charges. *Journal of computational chemistry*, 16(12), 1449-1458.

[64] Kovač, B., Klasinc, L., Vukoša, E., Lončar-Tomašković, L., & Mintas, M. (1999). Helium Photoelectron Spectra of *o, o'*-Bridged Biphenyls by 2-X-Propylene (X= O, S, SO, NCH₃) Chains. *Croatian chemical acta*, 72(1), 43-54.

[65] Parr, R. G., & Chattaraj, P. K. (1991). Principle of maximum hardness. *Journal of the American Chemical Society*, 113(5), 1854-1855.

[66] MEZARI, Y. (2022). Étude théorique du complexe d'inclusion de 2-méthyl mercapto phénothiazine avec l'hydroxy propyl β -cyclodextrine par la méthode DFT (Doctoral dissertation).

[67] Cossi, M., Mennucci, B., Pitarch, J., & Tomasi, J. (1998). Correction of cavity-induced errors in polarization charges of continuum solvation models. *Journal of Computational Chemistry*, 19(8), 833-846.

[68] Adamo, C., & Barone, V. (1998). Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters : The mPW and mPW1PW models. *The Journal of chemical physics*, 108(2), 664-675.

[69] Marenich, A. V., Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (2009). Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(18), 6378-6396.

[70] Badri, M. Étude expérimentale et par modélisation moléculaire de l'effet de solvant sur l'équilibre céto-énolique de certains composés carbonyles.

[71] Smadhi, F. (2017). Caractérisation expérimentale et théorique d'une série de ligands hétérocycliques dérivés du Benzoxazole (Doctoral dissertation, UMMTO).

[72] Hafidi, K. H. I. R. E. D. D. I. N. E. (2020). Optimisation et utilisation moléculaire de la synthèse (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA).

Annexe

Les propriétés structurales de la molécule d'hydrazobenzène dans l'eau, le méthanol et le mélange eau-méthanol :

L'hydrazobenzène dans l'eau :

Les tableaux 10 et 11 se représentent les distances entre les atomes N d'hydrazobenzène et les atomes O de molécules d'eau ajoutées.

Les distances des atomes O de n=1 à n=10 molécules eau avec l'atome N1 d'hydrazobenzène									
4.910									
4.126	2.834								
4.184	2.840	4.089							
4.177	2.831	4.183	2.295						
4.393	2.791	3.749	2.986	4.282					
4.405	2.771	3.699	2.850	4.275	3.743				
3.065	2.931	3.140	2.878	4.045	3.292	4.630			
3.072	2.935	3.138	2.880	4.036	3.295	4.173	7.644		
3.047	2.932	3.264	2.788	4.041	3.300	4.138	7.680	3.843	
3.015	2.903	3.266	2.764	4.084	3.544	4.140	7.704	3.868	4.803

Tableau 10 : les distances entre la premier atome N d'hydrazobenzène et les atome O des molécules d'eau.

Les distances des atomes O de n=1 à n=10 molécules eau avec l'atome N2 d'hydrazobenzène									
4.093									
3.908	2.989								
3.896	2.864	3.000							
3.830	2.847	3.064	3.837						
4.009	2.743	3.056	3.274	4.704					
4.019	2.746	3.045	3.304	4.700	4.919				
3.419	2.791	2.911	3.877	4.446	4.456	4.289			
3.419	2.793	2.912	3.882	4.434	4.461	4.301	6.690		
3.473	2.806	2.996	3.757	4.441	4.472	4.219	6.680	4.537	
3.541	2.831	3.019	3.768	4.465	3.672	4.279	6.705	4.537	5.308

Tableau 11 : les distances entre la deuxième atome N d'hydrazobenzène et les atomes O des molécules d'eau.

(Hy)(E) _n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C ₆ C ₅ N ₁ N ₂	-25.29	-24.08	-27.44	-22.45	-39.98	-41.05	-15.66	-15.83	-15.56	-18.07
C ₁₈ C ₁₆ N ₂ N ₁	17.36	-24.95	-20.24	-16.17	-12.67	-12.63	-15.67	-16.62	-9.32	-10.60

Tableau 12 : les angles dièdres entre les atomes N hydrazobenzène et les atomes C voisins

N	Distance max	Distance min	Distance moyenne
1	4.910	4.093	4.501
2	4.126	2.834	3.464
3	4.184	2.840	3.478
4	4.630	2.831	4.510
5	4.704	2.743	3.620
6	4.919	2.746	3.62
7	4.456	2.791	3.583
8	7.644	2.793	4.271
9	7.780	2.788	4.023
10	7.704	2.764	4.110

Tableau 13 : les distances maximales, minimales et moyenne entre N1 et N2 d'hydrazobenzène et les atomes O d'eau.

L'hydrazobenzène dans le méthanol :

Les tableaux 14 et 15 se représentent les distances entre les atomes N d'hydrazobenzène et les atomes O de méthanol ajouté.

Les distances des atomes O de n=1 à n=10 molécules méthanol avec l'atome N1 d'hydrazobenzène									
5.833									
6.577	8.159								
5.469	3.813	4.615							
5.483	3.844	4.456	4.692						
5.501	3.937	3.902	2.987	3.649					
6.332	5.643	5.975	4.834	5.491	3.761				
6.338	5.606	5.824	4.878	5.193	3.736	4.301			
6.344	5.542	5.811	4.586	5.218	3.692	4.772	5.151		
6.366	5.575	5.901	4.862	5.278	3.722	4.742	6.732	6.724	
5.930	5.093	5.195	4.268	5.193	3.403	4.821	4.463	6.034	4.737

Tableau 14 : les distances entre le premier atome N d'hydrazobenzène et l'atome O des molécules de méthanol.

Les distances des atomes O de n=1 à n=10 molécules de méthanol avec l'atome N2 d'hydrazobenzène									
5.086									
5.723	7.280								
4.441	4.774	4.003							
4.515	4.826	3.968	4.035						
4.657	4.890	3.672	5.157	2.902					
5.071	4.467	4.591	4.669	3.773	2.959				
5.087	4.397	4.446	4.683	2.905	2.949	5.931			
5.088	4.344	4.431	4.697	2.919	2.938	5.497	4.934		
5.113	4.374	4.518	4.690	3.186	2.942	5.870	4.610	7.877	
4.580	3.958	4.004	4.683	3.378	2.875	5.064	4.758	7.795	5.824

Tableau 15 : les distances entre le deuxième atome N d'hydrazobenzène et les atomes O des molécules de méthanol.

N	Distance max	Distance min	Distance moyenne
1	5.833	5.086	5.4595
2	8.159	5.723	6.934
3	5.469	2.905	4.732
4	5.483	2.919	4.477
5	5.501	2.902	4.125
6	6.332	2.959	4.797
7	6.338	2.949	4.733
8	6.344	2.938	4.747
9	7.877	2.942	5.171
10	7.795	2.875	4.802

Tableau 16 : les distances maximales, minimales et moyenne entre le premier atome N d'hydrazobenzène et le deuxième N d'hydrazobenzène et les atones O de méthanol.

(Hy)(Me) _n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C ₆ C ₅ N ₁ N ₂	-24.78	-24.31	-22.73	-31.82	-20.19	-22.27	-21.31	-16.78	28.25	23.25
C ₁₈ C ₁₆ N ₂ N ₁	18.61	19.08	25.68	15.68	23.37	27.57	28.56	-17.36	29.60	

Tableau 17 : les angles dièdres entre les atomes N hydrazobenzène et les atomes C voisins dans le méthanol

L'hydrazobenzène dans le mélange (eau+méthanol) :

Les tableaux 18 et 19 se représentent les distances entre les atomes N d'hydrazobenzène et les atomes O de molécules d'eau ajoutées dans le mélange (eau-méthanol).

Les atomes O de chaque molécule H ₂ O						La distance entre O et N1					
1						3.069					
1	2					3.046	4.725				
1	2	3				3.054	4.733	6.888			
1	2	3	4			3.891	4.742	6.872	4.485		
1	2	3	4	5		3.702	4.037	5.048	4.867	6.480	
1	2	3	4	5	6	2.825	4.505	6.518	4.898	6.074	5.375

Tableau 18 : les distances entre la première atome N d'hydrazobenzène et les atome O des molécules d'eau (dans le mélange).

Les atomes O de chaque molécule H ₂ O						La distance entre O et N2					
1						2.757					
1	2					2.758	4.392				
1	2	3				2.759	4.409	8.037			
1	2	3	4			2.973	4.306	8.018	4.404		
1	2	3	4	5		2.954	3.930	7.452	4.531	5.043	
1	2	3	4	5	6	2.863	3.996	7.570	5.562	5.527	5.005

Tableau 19 : les distances entre la deuxième atome N d'hydrazobenzène et les atome O des molécules d'eau (dans le mélange).

N	Distance max		Distance min		Distance moyenne
1	O-N1	3.069	O-N2	2.757	2.913
2	O-N1	4.725	O-N2	2.758	3.7415
3	O-N2	8.037	O-N2	2.759	5.398
4	O-N2	8.018	O-N2	2.973	5.4955
5	O-N2	7.452	O-N2	2.954	5.203
6	O-N2	7.570	O-N1	2.825	5.1975

Tableau 20 : les distances moyennes entre les O de molécules H₂O et N1, N2 de l'hydrazonenzène

Les tableaux 21 et 22 se représentent les distances entre les atomes N d'hydrazobenzène et les atomes O de molécules d'eau ajoutées dans le mélange (eau-méthanol).

Les atomes O de chaque molécule de Me						La distance entre O et N1					
1						3.726					
1	2					3.675	4.089				
1	2	3				3.688	4.048	7.269			
1	2	3	4			3.810	4.262	7.284	3.045		
1	2	3	4	5		3.868	4.854	6.767	3.766	4.271	
1	2	3	4	5	6	3.012	4.121	7.417	3.518	4.522	6.100

Tableau 21 : les distances entre la première atome N d'hydrazobenzène et l'atome O des molécules de méthanol (dans le mélange).

Les atomes O de chaque molécule de Me						La distance entre O et N2					
1						2.946					
1	2					2.931	4.541				
1	2	3				2.933	4.515	8.270			
1	2	3	4			2.911	4.603	8.262	3.676		
1	2	3	4	5		2.911	5.692	7.513	3.787	3.766	
1	2	3	4	5	6	3.613	4.444	3.385	2.886	3.719	5.273

Tableau 22 : les distances entre la deuxième atome N d'hydrazobenzène et les atomes O des molécules de méthanol (dans le mélange)

N	Distance max		Distance min		Distance moyenne
	O-N1		O-N2		
1	O-N1	3.726	O-N2	2.946	3.336
2	O-N2	4.541	O-N2	2.931	3.736
3	O-N2	8.270	O-N2	2.933	5.6015
4	O-N2	8.262	O-N2	2.911	5.5865
5	O-N2	7.513	O-N2	2.911	5.512
6	O-N1	6.100	O-N2	2.886	4.493

Tableau 23 : les distances moyennes entre les O de molécules de méthanol et N1, N2 de l'hydrazonenzène

(Hy)(Me) _n (H ₂ O) _n	1	2	3	4	5	6
C ₆ C ₅ N ₁ N ₂	-24.46	-24.59	-23.49	-17.13	141.74	-20.07
C ₁₈ C ₁₆ N ₂ N ₁	23.65	19.40	20.99	14.04	39.03	8.78

Tableau 24 : les angles dièdres entre les atomes N hydrazobenzène et les atomes C voisins dans le mélange