

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة مولاي الطاهر، سعيدة
Université MOULAY Tahar, Saida



Faculté des Sciences
قسم الكيمياء
Département de chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master
En chimie
Spécialité : Chimie Théorique et Computationnelle

Thème

Caractère acido-basique d'espèces neutres et chargés en milieu non-aqueux

Présenté par :

■ **IDDOU DEHBIA KAOUTHAR**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Président

Mr. RAHMOUNI Ali

Pr Université de Saida

Examineur

Mr. GUENDOZI Abdelkrim

MCA Université de Saida

Rapporteur

Mr. ARICHE Berkane

MCA Université de Saida

Année universitaire 2021/2022

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes très chers parents.

A mes chers frères : Brahim, Mohammed et Mehdi.

A mes chères sœurs : Farroudja, Karima, Sameh et Warda.

A mes neveux : Ali, Omar et Meriem.

A tous mes chers amis.

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciement

Avant toute chose je tiens à remercier Dieu de m'avoir donné la volonté, la force et le courage d'achever la rédaction de ce mémoire.

Je tiens à exprimer mon profond respect et mes remerciements les plus sincères à mon encadreur, Mr Berkane ARICHE, je le remercie de m'avoir orienté, encadré avec efficacité et avec une disponibilité permanente et de m'avoir fait bénéficier de ses connaissances.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr Ali RAHMOUNI, Professeurs à l'université de Saida, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance.

Je remercie Mr Abdelkrim GUENDOUDI pour ses conseils et remarques, et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également tous les enseignants qui ont contribué à cette formation, en particulier mon enseignante M^{elle} Rekia KADARI.

Finalement, toute ma gratitude va à mes parents, mes frères et mes sœurs qui n'ont jamais douté de moi et qui m'ont aidé et encouragé tout au long de mes études.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

HSAB	Acides et bases durs et mous.
K_a	La constante d'équilibre.
pK_a	La constante d'acidité.
DMSO	Le diméthylsulfoxyde.
DFT	La théorie de la fonctionnelle de densité.
SCRF	Champ de réaction auto-cohérent.
SMD	Modèle de solvation universelle basé sur la densité d'électron de soluté.
ΔG_{gaz}	L'enthalpie libre de déprotonation en phase gazeuse.
G_{gaz} (H⁺)	L'enthalpie libre de proton H ⁺ en phase gazeuse.
G_{gaz} (AH)	L'enthalpie libre de l'acide AH en phase gazeuse.
G_{gaz} (A⁻)	L'enthalpie libre de la base conjuguée A ⁻ en phase gazeuse.
G_{solv} (AH)	L'enthalpie libre de solvation de l'acide AH.
G_{solv} (A⁻)	L'enthalpie libre de solvation de la base conjuguée A ⁻ .
G_{solv} (H⁺)	L'enthalpie libre de solvation de proton H ⁺ .
ΔG_{soln}	L'enthalpie libre en solution.
B3LYP	Fonctionnelle hybride basée sur la théorie de la fonctionnelle de la Density DFT.
M062X	Global hybride fonctionnel : Minnesota.
pK_a(calc)	La valeur calculée par voie quanto-chimique de la constante d'acidité.
pK_a(exp)	La valeur expérimentale de la constante d'acidité.
pK_a(extrap)	La valeur de la constante d'acidité obtenue par extrapolation.
1-SDP	Premier site de déprotonation.
2-SDP	Deuxième site de déprotonation.
AD	La déviation absolue.
MAD	La déviation moyenne absolue.
U-pK_a	Unité de pK _a .
N/A	Non disponible.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.	Valeurs des enthalpies libres de déprotonation en phase gaz, calculées au niveau DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) (les valeurs écrites aux caractères gras sont rejetées).	24
Tableau 2.	Valeurs des enthalpies libres de solvation des acides neutres (AH) et leurs bases conjuguées (A ⁻) dans l'eau, le DMSO et l'ammoniac.	25
Tableau 3.	Valeurs des pK _a s calculées par voie quanto-chimique pK _a (calc) et expérimentales pK _a (exp), des acides de la série étudiée dans l'eau, avec les déviations absolues(AD) et la déviation moyenne absolue (MAD) correspondante, exprimée en unité de pK _a .	28
Tableau 4.	Valeurs expérimentales des pK _a s de quelques phénols dans l'eau, l'ammoniac et le DMSO, trouvées dans la littérature.	29
Tableau 5.	Valeurs des pK _a s des acides de la série étudiée dans le DMSO et l'ammoniac, calculées par voie empirique, en utilisant la relation d'Izmailov et les valeurs expérimentales des pK _a s dans l'eau.	31
Tableau 6.	Valeurs des pK _a s calculées par voie quanto-chimiques (pK _a (calc)) et par extrapolation (pK _a (extrp)), des acides de la série étudiée dans le DMSO, écarts absolus (AD) et moyenne des écarts absolus (MAD).	33
Tableau 7.	Valeurs des pK _a s calculées par voie quanto-chimiques (pK _a (calc)) et par extrapolation (pK _a (extrp)), des acides de la série étudiée dans l'ammoniac, écarts absolus (AD) et moyenne des écarts absolus (MAD).	35
Tableau 8.	Valeurs des pK _a s calculées par voie quanto-chimique, des acides de la série étudiée dans l'eau, le DMSO et l'ammoniac.	36
Tableau 9.	Valeurs des enthalpies libres de déprotonation en phase gaz ($\Delta G_{\text{gaz}} / \text{Kcal.mol}^{-1}$), les écarts absolus des pK _a s pour les trois solvants, exprimés en unité de pK _a .	38
Tableau 10.	Les sites de déprotonation relatifs aux enthalpies libres de déprotonation et les écarts maintenus.	39

LISTE DES FIGURES

Figure 1.	Molécule de phénol et hydroquinone.	8
Figure 2.	Molécule de diméthylsulfoxyde.	9
Figure 3.	Molécule d'eau.	9
Figure 4.	Molécule d'ammoniac.	10
Figure 5.	Evolution globale des enthalpies libres de solvation des espèces neutres dans les trois solvants.	26
Figure 6.	Evolution globale des enthalpies libres de solvation des espèces chargées dans les trois solvants.	27
Figure 7.	Représentation graphique des valeurs expérimentales des pK_{aS} des phénols, dans le DMSO et dans l'ammoniac, par rapport aux valeurs des pK_{aS} dans l'eau.	30
Figure 8.	Evaluation de la constante d'acidité pK_a de la série étudiée dans les trois solvants eau, DMSO et l'ammoniac, calculée empiriquement, en utilisant la relation d'Izmailov.	32
Figure 9.	Corrélation linéaire des valeurs de pK_a calculées par voie quantochimique dans le DMSO et l'ammoniac avec les valeurs pK_{aS} calculées aqueuse.	37

LISTE DES SCHÉMAS

- Schéma 1.** Les différents cycles thermodynamiques utilisés pour évaluer pK_a par les méthodes absolues. **16**
- Schéma 2.** cycle thermodynamique utilisé pour évaluer pK_a par la méthode d'échange de proton H^+ . **17**

Résumé

Les pK_a s de vingt six molécules, dans le DMSO et dans l'ammoniac, ont été évaluées. Aucune valeur théorique ou expérimentale de ces pK_a s n'existe dans la littérature. Une relation simplifiée issue des travaux d'Izmailov, permettant l'estimation des pK_a s en milieux non-aqueux, a été utilisée. Un calcul quanto-chimique des pK_a s a été également réalisé. Les résultats obtenus ont été très satisfaisants ; La déviation absolue moyenne calculée pour le DMSO est de l'ordre de 1.25 U- pK_a , alors que pour l'ammoniac elle est de 1.57 U- pK_a . Ceci rend les valeurs proposées assez crédibles. Par ailleurs, les résultats obtenus ont montré que le caractère acide augmente de l'ammoniac au DMSO. En outre, les calculs quanto-chimiques ont permis d'identifier le site exact de déprotonation. Pour certaines molécules, ce dernier change d'un milieu à l'autre.

Abstract

The pK_as of twenty six molecules, in DMSO and in ammonia, were provided. No theoretical or experimental value of these pK_as exists in the literature. A simplified relation resulting from the work of Izmailov, allowing the estimation of pK_as in non-aqueous media was used. A quantum-chemical calculation of the pK_as was also carried out. The results obtained were very satisfactory; the mean absolute deviation calculated for DMSO is about 1.25 U-pK_a, while for ammonia it is 1.57 U-pK_a. This makes the proposed values quite credible. Furthermore, the results obtained showed that the acid character increases from ammonia to DMSO. In addition, quantum-chemical calculations helped us to identify the exact deprotonation site. For some molecules, this site changes from one medium to another.

ملخص

تم حساب pK_{as} لستة وعشرين جزيئا ، في DMSO و في الأمونيا. لا توجد قيم نظرية أو تجريبية لهذه pK_{as} في ا المراجع. تم استخدام علاقة مبسطة ناتجة عن أعمال إزميلوف ، مما سمح بحساب pK_{as} في المحاليل غير المائية. كما تم إجراء حسابات الكيمياء الكمية ل pK_{as} . لقد كانت النتائج المحصل عليها مرضية جدا؛ متوسط الانحراف المطلق المحسوب ل DMSO يقدر ب 1.25 U-pKa، بينما في الأمونيا هو 1.57 U-pKa. هذا يجعل القيم المقترحة ذات مصداقية كبيرة. بالإضافة إلى ذلك أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الطابع الحمضي يزيد من الأمونيا الى DMSO. من جهة أخرى حسابات الكيمائية الكمية جعلت من الممكن تحديد الموقع الدقيق لانتزاع البروتون. هذا الاخير يتغير من وسط إلى آخر بالنسبة لبعض الجزيئات.

TABLE DE MATIÈRE

Introduction générale.	01
------------------------	----

CHAPITRE I: Synthèse bibliographique

I.1	Introduction.	03
I.2	Généralité sur les acides et les bases.	03
I.3	La réaction acido-basique selon Bronsted-Lowry.	04
I.4	Facteurs affectant l'acidité de Bronsted.	06
I.5	L'effet de solvant.	06
I.6	Phénols et hydroquinones.	07
I.7	propriétés physico-chimique du diméthylsulfoxyde, de l'eau et de l'ammoniac.	08
1.7.1	Le diméthylsulfoxyde.	08
I.7.2	L'eau.	09
I.7.3	L'ammoniac.	10

CHAPITRE II : Méthodologie

II.1	Introduction.	11
II.2	Evaluation quanto-chimique des valeurs de pK_a .	11
II.3	Estimation de l'enthalpie libre de déprotonation en phase gaz.	11
II.4	Estimation de l'enthalpie libre de solvation.	12
II.4.1	Terme non-électrostatique.	13
II.4.1.1	Terme de cavitation.	13
II.4.1.2	Terme de dispersion.	14
II.4.1.3	Terme de répulsion.	15
II.5	Le modèle SMD.	15
II.6	Valeurs de pK_a .	15
II.7	Logiciel utilisé.	18
II.8	Estimation empirique.	18
II.8.1	Approche d'Izmailov.	18

II.9	Détails de calculs.	20
-------------	---------------------	-----------

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1	Structures chimiques des molécules de la série étudiée.	21
III.2	Estimation des enthalpies libres de déprotonation en phase gaz.	23
III.3	Estimation des enthalpies libres de solvatation.	25
III.4	Evaluation des valeurs des pK_a s en milieu aqueux.	27
III.5	Evaluation des pK_a s en milieux non-aqueux.	29
III.5.1	Calculs empiriques.	29
III.6	Calcul quanto-chimique des pK_a s dans le DMSO.	32
III.7	Calcul quanto-chimique des pK_a s dans l'ammoniac.	34
III.8	La relation de linéarité, issue de la relation d'Izmailov, est-elle valable pour les valeurs des pK_a s calculées par voie quanto-chimique?	36
III.9	Caractère acide et sites de déprotonation.	38
	Conclusion générale.	41
	Références bibliographiques.	

Introduction générale

[Introduction générale]

Parmi les propriétés moléculaires physicochimiques fondamentales, la constante d'acidité pK_a , revêt une importance particulière en chimie organique et inorganique. L'intérêt de la détermination des valeurs de pK_a est divers [1] ; elle nous permet dans une réaction acido-basique de quantifier la force d'un couple acide-base, prédire le sens d'équilibre préféré et le degré d'avancement final de la réaction, ainsi que les concentrations des différentes espèces. Elle permet également de classer quantitativement les substituants sur lesquels sont greffées les fonctions acide et base du point de vue des effets électroniques qu'ils exercent.

La majorité des molécules sont aptes de capter et/ou céder un ou plusieurs protons dans la phase gaz et dans les solutions [2]. La réponse de la molécule à la protonation ou à la déprotonation dépend significativement du site concerné par le transfert de proton. La distribution partielle des charges dans la molécule varie également en fonction des sites actifs pour la protonation du couple acide-base. Par conséquent on peut l'utiliser pour déterminer le pK_a d'une molécule.

Il existe plusieurs techniques expérimentales pour déterminer les valeurs de pK_a pour de nombreux types de molécules différents, telles que la spectroscopie UV-visible, la conductimétrie, la titrimétrie, la potentiométrie. Cependant, la précision chimique dans les calculs de pK_a expérimentalement n'est pas facile à atteindre et souvent associé à une grande incertitude dans les résultats. Donc, Il existe un grand intérêt à utiliser des méthodes théoriques, telles que les cycles thermodynamiques, elles sont capables de prédire avec précision le pK_a sans faire appel à des expériences.

Bien qu'il existe ces nombreuses méthodes pour déterminer les valeurs de pK_a , sont généralement disponibles dans les solvants les plus courants comme l'eau. Alors, le développement d'une compréhension fondamentale de la chimie acido-basique et la prédiction des constantes d'acidité dans des solvants non-aqueux font encore l'objet de recherches intensives.

Différentes approches analytiques ont été proposées dans la littérature afin de prédire les valeurs de ces constantes dans un solvant donné, si on connaît ces valeurs dans un autre solvant, en particulier en milieu aqueux. L'une des formules proposées est celle du chimiste Izmailov [3-6]. Cette formule est comme suit :

$$pK_a(s) = pK_a^0 - pK_{SH^+}^0 - \frac{e^2(z-1)}{2.303 r \epsilon_s k T}$$

[Introduction générale]

L'objectif principal de ce travail est d'examiner, d'ajuster et d'utiliser cette dernière relation simplifiée, qui permet d'estimer les pK_{as} dans des solvants non aqueux. Afin de valider cette formule, nous avons fait des calculs quanto-chimique des pK_{as} pour une série de 26 molécules comprenant des phénols et de l'hydroquinone, en utilisant un cycle thermodynamique direct, en milieu aqueux (eau) et non aqueux (diméthylsulfoxyde et ammoniac).

Ce manuscrit est présenté en trois chapitres ; dans Le premier chapitre, une synthèse bibliographique, donne une vue générale des concepts relatifs aux caractères acido-basique et des quelques propriétés physicochimiques des molécules d'acide et des solvants utilisés. Le deuxième chapitre, nous présentons les méthodes et détails de calculs suivis dans le cadre de ce travail et le dernier chapitre est consacré pour la présentation et l'interprétation des résultats obtenus.

Chapitre 1 :
Synthèse bibliographique

I.1 Introduction

La chimie acido-basique est de loin la classe de réactions chimiques la plus courante, elle revêt une importance cruciale, pour presque tous les domaines de la chimie, car à l'exception des réactions red-ox, toute réaction peut être classé comme une réaction acido-basique. Les exemples vont des réactions courantes telles que l'hydrolyse catalysée par un acide ou une base d'esters à des processus complexes tels que l'électrosynthèse industrielle du chlorate, vectrices d'énergie renouvelable et la chimie des nanoparticules [7]. En fait, l'acidité de Brønsted de certains des composés impliqués dans le processus affecte presque tous les processus chimiques, même ceux qui se produisent dans des environnements qui ne sont pas normalement associés à des réactions acido-basiques comme les solvants aprotique et la phase gaz.

I.2 Généralité sur les acides et les bases

Les acides et les bases sont des espèces chimiques qui peuvent être ionique ou non, forme solide ou caractère, plus importants de la chimie et de l'industrie, dont les applications sont multiples, sont connus depuis l'antiquité. La longue histoire de ces deux derniers suit pas à pas l'évolution des connaissances expérimentales et des modèles théorique de la chimie [8]. A la fin du XIX^e siècle jusqu'aux années 1960, quatre approches théorique sont développées, la première est attribuée à Arrhenius (1887), tandis que Lewis est crédité de la plus récente (1923) complète de la classification de Pearson, connu sous le nom HSAB (1963). Cependant, La théorie la plus appliquée en chimie des solutions est celle de Brønsted-Lowry(1923).

En 1887, Le physicien et chimiste suédois Svante Arrhenius à énoncer sa théorie de la dissociation électrolyte pour interpréter les lois physiques de l'électrolyse [9] et à donner la première théorie ionique de l'acido-basicité qui forme la base de notre définition actuelle des acides et des bases. Cette théorie attribuant en solution aqueuse l'acidité aux ions hydrogène (H^+) et la basicité aux ions hydroxyde (OH^-), c'est-à-dire l'acide d'Arrhenius est une substance qui peut libérer des ions hydrogènes lorsqu'il est dissout dans l'eau, il augmente la concentration des protons dans la solution, et la base doit contenir au moins un atome d'oxygène et un d'hydrogène afin de pouvoir générer un ion hydroxyde, elle augmente la concentration des ions (OH^-) dans la solution. Lorsque ces deux réagissent, les produits finaux sont généralement de l'eau et du sel.

[Chapitre I Synthèse bibliographique]

A la base de la définition d'Arrhenius, deux chimistes Johannes Nicolaus Brønsted et Thomas Martin Lowry ont proposé, vers 1923, une théorie plus générale que la précédente [10]. Ils ont développé indépendamment des définitions d'acide et de bases basées sur la capacité des composés à donner ou à accepter des protons (ion hydrogène H^+). Dans cette théorie, l'acide est une espèce susceptible de libérer un ou plusieurs protons et la base est accepteuse de proton(s), elle est capable de fixer un ou des ions H^+ , donc l'ion OH^- ne joue plus de rôle particulier, il devient simplement une base parmi d'autres. On appelle les composés ou ions qui ont la particularité de pouvoir se comporter en acide et en base de Brønsted-Lowry par amphotère (un mot grec qui signifie "les deux"). La même année, Les concepts d'acidité et de basicité ont été considérablement élargis par plusieurs chimistes, en particulier le chimiste Gilbert Lewis, qui définit l'acide par une entité chimique dont un des atomes la constituant possède une lacune électronique sur sa couche de valence, ce qui la rend susceptible d'accepter un doublet d'électrons fourni par la base de Lewis, et par conséquent une liaison covalente se formera entre les deux [11].

Ralph G. Pearson en 1963 s'est basé sur cette dernière définition pour élaborer une théorie des acides et des bases durs et mous (principe HSAB) essayé de rapprocher les réactions organiques et inorganiques [12]. Le principe de cette théorie est que les acides mous réagissent plus rapidement et forment des liaisons plus fortes avec les bases molles, alors que les acides durs réagissent plus vite et forment des liaisons plus fortes avec les bases dures.

I.3 La réaction acido-basique selon Brønsted-Lowry

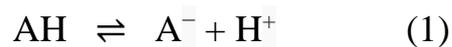
La définition d'une réaction acido-basique selon les deux chercheurs Brønsted et Lowry est reposée sur l'idée de protonation des bases par déprotonation des acides. Cette définition ne fait pas référence à la formation de sel et de solvant comme le modèle d'Arrhenius, mais plutôt à la formation des nouveaux acides et bases appelées acides conjugués et bases conjuguées, produite par le transfert d'un proton de l'acide à la base, donc le concept de neutralisation est absent dans les réactions acide-bases de Brønsted [13].

Le modèle Brønsted-Lowry appelle les acides contenant de l'hydrogène (comme le HCl, HNO_3). Ainsi, En raison du manque d'hydrogène, plusieurs composés que de nombreux chimistes considéraient comme des acides, tels que SO_3 ou BCl_3 , sont exclus de cette catégorisation. L'avantage de cette réaction c'est qu'elle est applicable aussi pour les

[Chapitre I Synthèse bibliographique]

milieux non-aqueux ainsi qu'en phase gazeuse, c'est-à-dire le solvant ne doit pas nécessairement être de l'eau ce qui le rend plus global que le modèle d'Arrhenius [14]. Elle fonctionne très bien dans tous les solvants protiques (eau, ammoniac, acide acétique, etc). Cependant, elle est incapable d'expliquer le comportement acido-basique des solvants aprotiques tels que le benzène et l'acétone.

La dissociation d'un acide de Brønsted donne un proton et la base conjuguée (un anion, si l'acide est un composé neutre) de l'acide:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

Où :

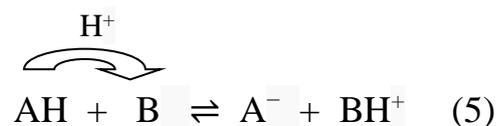
A^- est la base conjuguée d'AH. Inversement, AH est l'acide conjugué de la base A^- . L'acide et sa base conjuguée forment un couple acido-basique AH/ A^- . K_a est une constante d'ionisation de l'acide, exprimée par les concentrations des réactifs et des produits, elle ne dépend que de la température. Le proton H^+ ne se contente pas de se dissocier et de flotter en solution ; la libération de proton par un acide est immédiatement suivie par sa fixation par une base (la protonation de la base) :



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (4)$$

Avec :

BH^+ est l'acide conjugué de la base B. Inversement, B est la base conjuguée de l'acide BH^+ . K_b la constante d'ionisation de la base. La formule générale correspond à l'échange d'un proton H^+ entre l'acide AH et la base B selon la définition de Brønsted–Lowry est :



I.4 Facteurs affectant l'acidité de Brønsted

Acide fort et acide faible se sont deux termes carrément relatifs, car la force d'un acide est effectuée par des facteurs soit des facteurs locaux ou distaux. Les facteurs locaux sont des facteurs internes c'est-à-dire lié seulement à la structure de la molécule d'acide, dans ce cas on peut parler sur la polarisation de la liaison AH résultant de l'effet inductif [15]. Et comme nous l'avons dit précédemment, la dissociation d'un acide de Brønsted entraîne la formation d'une base conjuguée (anion A^-), donc la stabilisation de cette dernière joue un rôle important dans la classification des acides.

D'un côté numérique, on peut utiliser les valeurs de pK_a plutôt que le k_a pour quantifier la force d'un acide. Le pK_a ou la constante d'acidité est une propriété inhérente d'un composé ou d'un groupe fonctionnel, elle mesure à quel point un proton est retenu par l'acide de Brønsted [16]. Il est exprimé par la relation suivante :

$$pK_a = -\log (K_a) \quad (6)$$

La valeur de pK_a est directement liée à la structure du composé donné, elle peut être un petit nombre négatif comme elle peut s'agir d'un nombre positif plus grand. Le pK_a d'un acide de Brønsted est bas signifié que le proton n'est pas fortement attachée à l'acide, donc il l'abandonne facilement qui résulte une dissociation totale de cet acide dans le solvant, et vice versa. En bref, plus le pK_a est élevé plus l'acide est faible et inversement plus le pK_a est petit plus l'acide est fort, une relation inverse avec le k_a .

I.5 L'effet de solvant

La chimie en solution est réalisée dans des solvants ; des liquides purs ou un mélange homogène des liquides, dans lequel les molécules de soluté sont dissoutes et elles peuvent se déplacer facilement, c'est ce qu'on appelle la solvatation ou dissolution. Elle décrit l'interaction du solvant avec les molécules dissoutes, la force et la nature de cette interaction influencent de nombreuses propriétés du soluté notamment la solubilité et la réactivité, ainsi que les propriétés physicochimiques du solvant telles que la densité, la viscosité, la tension de vapeur, point d'ébullition, la tension superficielle et la plus importante c'est la constante diélectrique.

[Chapitre I Synthèse bibliographique]

La constante diélectrique [17] indique la capacité d'un solvant à séparer les charges, autrement dit c'est le pouvoir dissociant d'un solvant. Plus ce paramètre augmente, plus le solvant a un pouvoir d'ionisation élevé ou de solubilisation pour substance ionique. La dissociation de l'acide AH dans le solvant S peut se produire à la suite de la réaction suivante :



La force de l'acide AH est limitée par la basicité du solvant, D'autre part, tous les acides ont tendance à devenir indiscernables en force lorsqu'ils sont dissous dans des solvants fortement basiques en raison de la plus grande affinité des bases fortes pour les protons. C'est ce qu'on appelle l'effet de nivellement [18]. Par contre, un effet de différenciation lorsque les acides fort dissous dans des solvants faiblement basique, les degrés sont différents, alors des forces différentes. Par conséquent, Les bases fortes sont des solvants de nivellement pour les acides et les bases faibles sont des solvants de différenciation pour les acides.

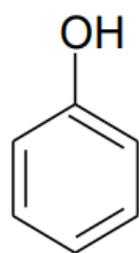
Ainsi, les solvants peuvent être classés selon leurs interactions spécifiques avec le proton : des solvants protophiles, qui ont une plus grande capacité à accepter les protons comme l'eau et l'alcool, des solvants protogènes ou portiques qui ont susceptibles de produire des protons comme l'eau et le chlorure d'hydrogène liquide, des solvants amphiprotiques qui agissent à la fois comme protophiles ou protogènes, c'est-à-dire sont capable de libérer des protons mais aussi bien d'en capter comme l'eau et l'ammoniac et les solvants aprotiques qui ne donnent ni n'acceptent de proton, par exemple le benzène et le tétrachlorure de carbone.

I.6 Phénols et hydroquinones

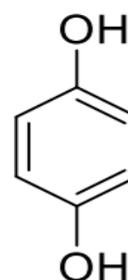
On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe hydroxyle OH est lié à un atome de carbone de cycle benzénique [19]. Le phénol est un solide, a une masse molaire de 94,111 g/mol, fondant à 43 °C et une température d'ébullition de 182 °C, il est très soluble dans nombreux solvants organiques. Les composés phénoliques sont beaucoup plus acides que les alcools, ce qui est dû au noyau aromatique qui permet une délocalisation de la charge négative de l'anion phénolate (bases conjuguées stabilisées par l'effet de la résonance). Ils sont utilisés pour produire des plastiques, en parfumerie, en médecine, en biologie moléculaire et comme un Intermédiaire important pour de nombreuses synthèses de produits pharmaceutiques.

[Chapitre I Synthèse bibliographique]

Les hydroquinones, également appelées benzène-1,4-diol, sont des composés organiques aromatiques apparentés aux phénols [20], ils se présentent sous forme d'une poudre solide dans les conditions normales de température et de pression, caractérisées par une masse molaire de 110,110 g/mol, une température de fusion et d'ébullition égale à 172 °C et 286,5 °C, respectivement. Ils sont largement présents dans la nature et jouent des rôles clés dans les processus chimiques vitaux à la vie sur Terre, y compris la photosynthèse et la respiration [21]. Ces composés sont également utilisés comme médicaments, réactifs en synthèse, colorants et pigments, des agents réducteurs dans l'eau et comme des agents blanchissants, éclaircissants de la peau en cosmétique et médecine.



Phenol simple



hydroquinone

Figure 1 : Molécule de phénol et hydroquinone.

I.7 Propriétés physico-chimique du diméthylsulfoxyde, de l'eau et de l'ammoniac

I.7.1 Le diméthylsulfoxyde

Le diméthylsulfoxyde, noté aussi DMSO, est un composé organosulfuré de formule $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ [22], il provient d'une substance trouvée dans le bois. Ce liquide incolore est un solvant polaire aprotique important qui dissout les deux types de composés polaires et non polaires, et il est miscible dans une large gamme de solvants organiques ainsi que dans l'eau.

Ce dernier possède de nombreuses propriétés physicochimiques, qui en font un solvant important pour différentes réactions chimiques tels que : une masse molaire qui est égale à 78.133 g/mol et une densité d'environ $1,1004 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, il se caractérise également par un point de fusion et d'ébullition qui sont égaux à 19 °C et 189 °C respectivement, il s'évapore lentement à la pression atmosphérique normale.

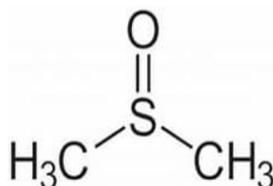


Figure 2 : Molécule de dimethylsulfoxyde.

La polarité de la liaison S=O implique la formation de fortes liaisons hydrogène entre l'eau et le DMSO responsables de cette importante solubilité. Les groupes méthyle (-CH₃) du DMSO ne sont que faiblement acides, avec un pK_a = 35. Pour cette raison, les bases de nombreux composés organiques faiblement basiques ont été examinées dans ce solvant.

Il possède un champ d'utilisation très large comme solvant réactionnel de polymérisation et de filage, solvant pour les réactions de substitution, les réactions à catalyse alcaline et les réactions électrolytique [23]. Il solubilise de nombreux composés organiques, et grâce à sa forte polarité ($\epsilon = 46,7$) et à son caractère aprotique, il peut interagir de façon importante avec ces molécules sans altérer leur structure ou leur structure moléculaire, et pour cela un ensemble de valeurs de constante d'acidité pour ce type de composés dans des solvants non aqueuses ont été déterminées dans une solution de DMSO.

I.7.2 L'eau

L'eau, dite H₂O est un liquide incolore, inodore et insipide, avec une masse molaire égale à 18.015g/mol. Il bout toujours à la même température 100 °C et se congèle à 0 °C, à la pression atmosphérique normale [24]. Il est très stable car il ne se décompose qu'à très haute température, mais aussi très réactif.

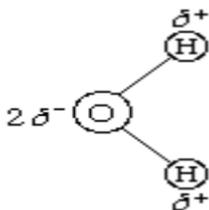


Figure 3 : Molécule d'eau.

La géométrie de molécule d'eau joue un rôle important dans sa polarité, dans lequel les atomes d'hydrogène portant des charges positives partielles et les atome d'oxygène portant des charge négatives partielles, cette différence de charge est appelée un dipôle ou molécule polaire. Donc, grâce à cette forte polarité ($\epsilon = 78.5$) , l'eau est un meilleur solvant polaire

[Chapitre I Synthèse bibliographique]

protique, dissout de très nombreux corps, solides, liquides ou gazeux; leur solution appelée une solution aqueuse. Ainsi que cette structure lui donne un caractère amphotère ou amphiprotiques, c'est-à-dire qu'il peut être une base ou un acide dans les réactions acido-basique, alors il est capable de libérer des protons mais aussi bien d'en capter.

On appelle les molécules qui ne se dissolvent pas dans l'eau par les molécules hydrophobes [25], elles repoussent les molécules d'eau, en raison de leur non-polarité. Tandis que les molécules hydrophiles sont des molécules polaires qui attirent les molécules d'eau, en conséquent, elles se dissolvant dans ce solvant.

I.7.3 L'ammoniac

L'ammoniac est un composé chimique de formule NH_3 [26], bien que normalement compté, dans les conditions normales de température et de pression, comme un gaz, noté $\text{NH}_{3\text{gaz}}$, l'ammoniac existe sous forme liquide entre $-77.7\text{ }^\circ\text{C}$ et $-33.35\text{ }^\circ\text{C}$, soit $\text{NH}_{3\text{liquide}}$ [27]. Ces basse valeurs des points de fusion et d'ébullition est due à la faible liaison hydrogène existe entre les molécules ammoniac.

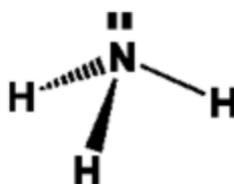


Figure 4 : Molécule d'ammoniac.

L'application de l'ammoniac liquide est multiples, en particulier, utilisé comme un solvant ionisant non aqueux, caractérisé par une faible constante diélectrique ($\epsilon = 16.90$) par rapport à l'eau, Par conséquent, l'ammoniac liquide a la capacité de dissoudre les composés qui sont de nature non polaire tels que les composés organiques comme les alcools et le benzène. Mais il agit comme un mauvais solvant pour les composés ioniques par rapport à l'eau. Exigible à la différence de solubilité de divers composés, il existe des synthèses qui sont limités dans l'eau mais peuvent être facilement réalisés dans l'ammoniac. L'ammoniac est également un solvant très basique. En conséquence, il fonctionne comme un solvant utile pour une variété de substances acides.

Chapitre2 :
Méthodologie

II.1 Introduction

La chimie quantique joue un rôle fondamental pour la description et la compréhension des phénomènes chimiques, physiques et biologiques [28], elle tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger. Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides etc., elles permettent également l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

Dans cette partie, nous allons découvrir les méthodes que nous avons adoptées pour évaluer les constantes d'acidités pK_a s des vingt six molécules étudiées, dont des phénols et des hydroquinones, dans les trois solvants eau, DMSO et l'ammoniac, par voie quantochimique et par voie empirique. Le premier est réalisé en utilisant un cycle thermodynamique direct et la deuxième par l'approche proposée par le chimiste Izmailov.

II.2 Evaluation quanto-chimique des valeurs de pK_a

L'acidité, souvent appelée constante d'acidité pK_a , est une grandeur clé pour comprendre les processus de plusieurs réactions chimiques fondamentales. Ces valeurs révèlent l'état de déprotonation d'une molécule acide dans un solvant particulier [29]. La détermination expérimentale des valeurs de pK_a n'est pas facile à atteindre et souvent associé à une grande incertitude dans les résultats. Donc, Il existe un grand intérêt à utiliser des méthodes théoriques tel que le model de continuum, qui nécessite un cycle thermodynamique. L'application de cette méthode implique la connaissance de l'enthalpie libre de la réaction de déprotonation en phase gaz, ainsi que l'enthalpie libre de solvation d'acide neutre (AH) et sa base conjuguée (A⁻), et l'enthalpie libre de solvation du proton, qui varie en valeur d'un solvant à l'autre.

II.3 Estimation de l'enthalpie libre de déprotonation en phase gaz

L'étude d'un système moléculaire en phase gaz, signifie qu'il n'a pas d'interaction avec le milieu environnant comme le solvant. Et pour cela, l'évaluation de l'enthalpie libre de déprotonation en cette phase, permet de déterminer l'ampleur de l'effet d'un solvant particulier sur l'acide de Brønsted et les ions qui résultent lors de sa dissociation.

[Chapitre II *Méthodologie*]

Soit la réaction de déprotonation d'un acide AH en phase gaz est la suivante :



L'expression de l'enthalpie libre est donnée par :

$$\Delta G_{\text{gaz}} = G_{\text{gaz}}(\text{A}^{-}) + G_{\text{gaz}}(\text{H}^{+}) - G_{\text{gaz}}(\text{AH}) \quad (9)$$

$G_{\text{gaz}}(\text{AH})$ et $G_{\text{gaz}}(\text{A}^{-})$ représente l'enthalpie libre en phase gaz de l'acide et sa base conjuguée respectivement, sont calculés directement par voie quanto-chimique. La valeur de $G_{\text{gaz}}(\text{H}^{+})$ est prise des données expérimentales, elle ne peut être évaluée par voie quanto-chimique, dans ce travail nous avons utilisé la valeur -6.28 kcal/mol, provient de l'équation Sakur-Tetrode et elle est toujours acceptée pour un état standard de 1 atm [30]. Le calcul du ΔG_{gaz} devrait être la plus faible source d'erreur dans les calculs pK_a , parce que des nombreux niveaux élevés des théories peuvent prédire avec précision cette valeur, telle que la DFT et les théories ab initio.

La DFT ou Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [31] forme aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides), elle trouve ses origines dans le modèle développé par Liewellyn Thomas et Enrico Fermi. Elle consiste en la réduction du problème quantique à plusieurs corps en un problème monocorps, dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système [32]. Elle possède l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être prédictive sur l'ensemble des matériaux, d'être utilisable sur des systèmes de très grandes tailles et enfin elle est capable d'introduire les effets de corrélation électronique à un coût moindre par rapport aux méthodes ab-initio traditionnelles. Les résultats de la DFT sont fortement dépendants des systèmes étudiés et de la qualité de la fonctionnelle de corrélation d'échange utilisée.

II.4 Estimation de l'enthalpie libre de solvation

Les calculs de changement d'enthalpie libre de solvation de la réaction sont basés sur le type de modèle de solvation utilisé et le niveau spécifique de la théorie. Le modèle le plus avantageux, le modèle de solvation appelée implicite.

Le modèle implicite [33], est un modèle continuum qui représente les effets macroscopiques du solvant, dans lequel le solvant est considéré comme un milieu continu ou homogène caractérisé par constante diélectrique élevée. Le soluté est une cavité de faible constante diélectrique immergée dans le solvant, avec des charges partielles fixées. Donc,

[Chapitre II Méthodologie]

l'idée générale de ce dernier est de séparer le soluté et le solvant à l'aide de cette cavité qui permettent de traiter directement les interactions solvant-soluté en terme d'énergie libre.

Plusieurs modèles implicite existent, on distingue, les méthodes de continuum qui font partie des méthodes (SCRF) de champ réactionnel auto-cohérent, des méthodes de prise en compte de l'effet d'un solvant polarisable sur le système quantique [34]. Dans ce modèle la polarisation de la surface de la cavité du continuum fait a travers de la distribution de charge du soluté et cela qui résulte l'apparition du charges a l'interface soluté-continuum jusqu'à l'obtention de la convergence électrostatique entre la distribution de charge de soluté et celle de la surface de cavité. Cette interaction s'exprime par la somme d'un terme électrostatique et trois non-électrostatiques [35].

$$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{elec}} + \Delta G_{\text{dis}} + \Delta G_{\text{rep}} \quad (10)$$

Ou $\Delta G_{\text{dis}}/\Delta G_{\text{rep}}$: (dispersion/répulsion) définissent l'interaction du soluté avec le solvant a l'interface de la cavité.

ΔG_{elec} contribution électrostatique, il est toujours négatif.

ΔG_{cav} terme de cavitation.

II.4.1 Terme non-électrostatique

II.4.1.1 Terme de cavitation

Appelée aussi contribution stérique à l'enthalpie libre de solvation [36], la transformation d'une molécule d'une phase gaz à une phase liquide nécessite le passage par deux étapes : la première étape c'est la formation de la cavité dans la solution et la deuxième c'est l'introduction de la molécule de soluté à l'intérieur de la cavité, ces deux dernières résultent en excès d'énergie libre. Le terme de cavitation ΔG_{cav} correspond à la première étape et il est toujours positif et il est souvent évalué indépendamment du traitement quanto-chimique de l'effet de solvant, exprimé selon Uhlig par :

$$\Delta G_{\text{cav}} = \gamma S_m \quad (12)$$

Avec :

- γ est la tension superficielle de surface du liquide.
- S_m est la surface de la cavité.

II.4.1.2 Terme de 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 [37]. Elle est une force faible intermoléculaire créée par des dipôles instantanés, elles ne deviennent significatives que lorsque les molécules sont 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. Ces moments dipolaires instantanés varient très rapidement au cours du temps. Ainsi à chaque distribution inhomogène se crée un moment dipolaire instantané qui peut interagir avec les moments dipolaires qu'il induit sur les molécules voisines. Ce qui permet d'exprimer l'énergie ou potentiel de dispersion par relation :

$$E_{disp}^{vdm}(r) = -C^{st} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \quad (13)$$

II.4.1.3 Terme de répulsion

Ce terme et celui de dispersion ont des origines physiques différentes, ils sont souvent traités conjointement [36]. Il découle de l'expression d'échange qui apparaît dans la méthode des perturbations traitant les interactions intermoléculaires non covalentes. L'une des formules les plus populaires qui permette le calcul des contributions de répulsion est celle de Lennard-Jones, est une fonction rapidement croissante lorsque la distance r séparant les deux atomes, diminue :

$$E_{disp}^{vdm}(r) = \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \quad (14)$$

- Avec une valeur pouvant n allant de 9 à 12.

Une fonction simple exponentielle été proposé pour la représentation la plus simple de terme de répulsive :

$$V_{sm}(r_{sm}) = C_{sm} \exp(-k_{sm} r_{sm}) \quad (15)$$

r_{sm} représente la distance entre le soluté noté m et le solvant noté s , et les deux coefficients C_{sm} et k_{sm} sont des paramètres ajustables.

II.5 Le Modèle SMD : C'est un modèle de solvation continuum universel, basé sur la densité de charge mécanique quantique d'une molécule de soluté interagissant avec une description continue de solvant [38]. Dans ce modèle, la densité électronique réelle du soluté est utilisée sans définir de charges atomiques partielles, et le solvant représenté comme un milieu diélectrique avec une tension superficielle à la frontière soluté-solvant. Il est applicable à tout soluté chargé ou non chargé dans n'importe quel solvant ou milieu liquide, pour lequel le descripteur clé est le constant diélectrique, l'acidité et paramètre de basicité. L'énergie libre de solvation selon ce modèle est décomposé en trois composantes :

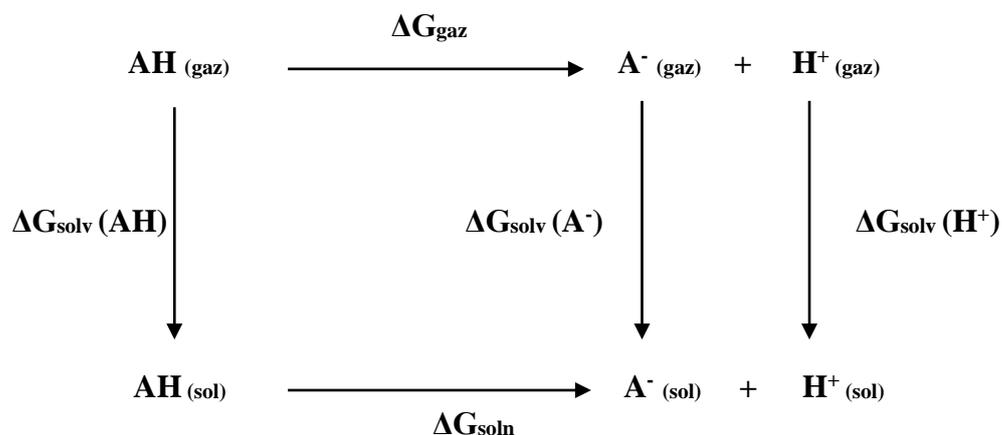
$$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta G_{\text{ENP}} + \Delta G_{\text{CDS}} + \Delta G_{\text{CONC}} \quad (11)$$

L'indice ENP désigne les composantes électroniques (E), nucléaire (N) et polarisation (P) de l'énergie libre. CDS changement d'énergie libre associé à la cavitation du solvant (C), aux changements d'énergie de dispersion (D) et aux changements possibles de la structure locale du solvant (S) et CONC la correction de la variation de l'énergie libre entre l'état standard en phase gazeuse (1 atm) et l'état standard en solution (1M).

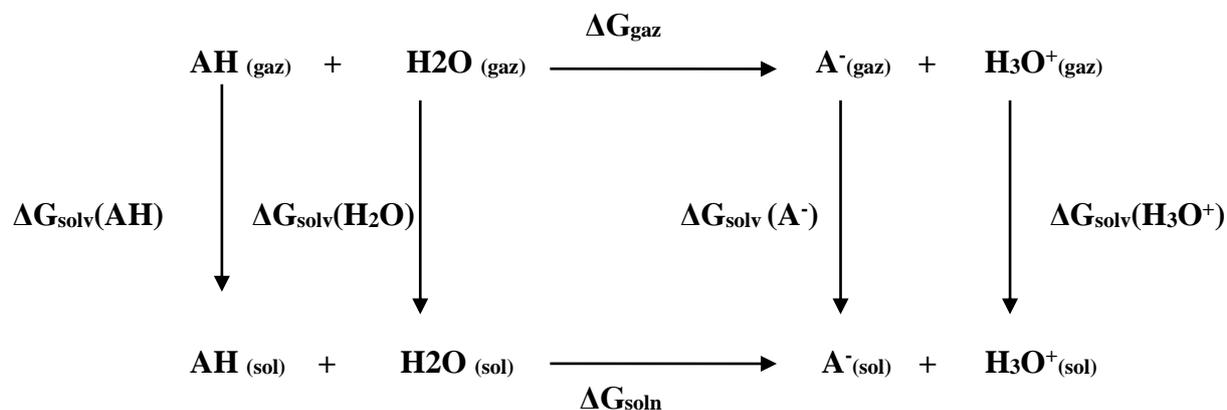
II.6 Valeurs de pK_a

D'un point de vue théorique le calcul des valeurs des pK_a est basé sur une combinaison des approches de mécanique quantique et de principes de la thermodynamique ; en utilisant un cycle thermodynamique, qui représente le passage de la réaction de dissociation d'un acide de Brønsted d'une phase gazeuse en solution. L'intérêt de l'utilisation d'un cycle est pour améliorer la précision sur l'enthalpie libre en solution, et même pour définir les différents types de réaction d'échange de proton. Plusieurs cycles existent tels que représentés sur les deux schémas suivantes (1 et 2).

Cycle A



Cycle B



Cycle c

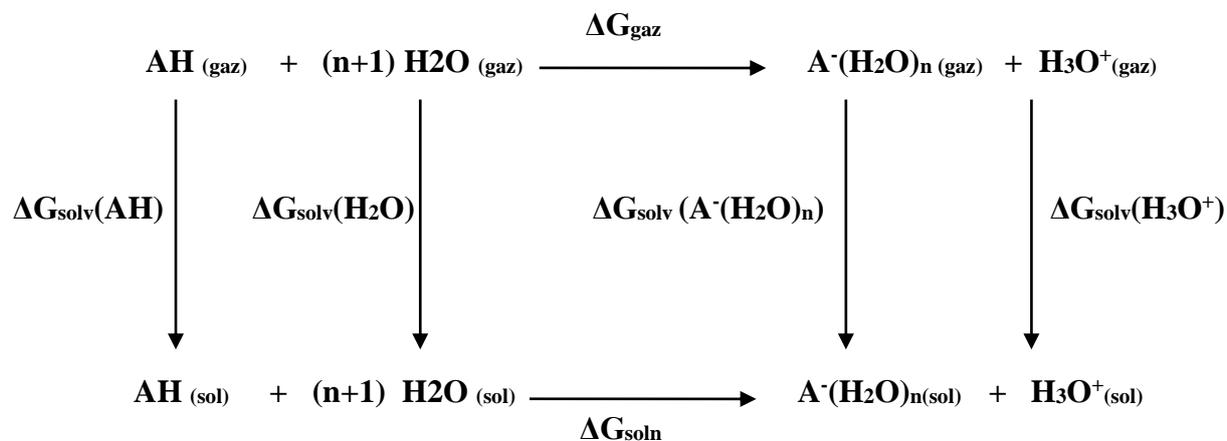


Schéma1: Les différents cycles thermodynamiques utilisés pour évaluer pK_a par les méthodes absolues.

Cycle d

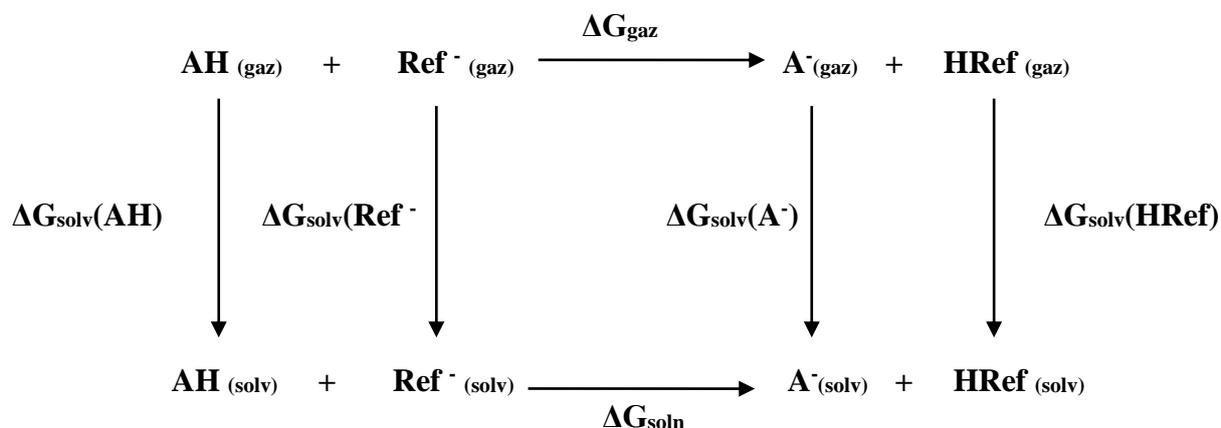


Schéma2: cycle thermodynamique utilisé pour évaluer pK_a par la méthode d'échange de proton H^+ .

Dans les cycles B et C, des molécules d'eau sont incluses afin d'améliorer la modélisation des interactions explicite soluté-solvant, ils ont une forte probabilité d'incertitude dans le calcul de l'énergie libre de solvation de H_3O^+ . La méthode d'échange de protons illustré dans le cycle d (également connu par le calcul relatif de pK_a) nécessite un acide de référence [39], elle est considéré comme plus fiable, parce que le nombre d'espèces chargées est conservé des deux côtés de l'équation, ce qui permet l'annulation de certaines des erreurs encourues dans le calcul d'un solvant continu, et même des erreurs dans l'énergie libre de réaction en phase gazeuse, surtout lorsque on utilise des méthodes des niveaux théoriques moins élevés (p. ex., HF). En raison de la simplicité du cycle A, il est de loin le plus utilisé qui va donner des résultats plus précises.

Quelle que soit la réaction schéma adopté [40], les calculs des énergies libres en solution sont obtenus sous forme de somme de l'énergie libre en phase gazeuse correspondante et de l'énergie libre de solvation

$$\Delta G_{\text{soln}} = \Delta G_{\text{gaz}} + \sum_{i=1}^N \text{produits} n_i \Delta G_{\text{solv},i} - \sum_{j=1}^N \text{réactifs} n_j \Delta G_{\text{solv},j} \quad (16)$$

Basé sur le cycle A, le pK_a est calculée en combinant les contributions des enthalpies libres du cycle, selon les équations suivantes :

$$pK_a = \Delta G_{\text{soln}} / R.T.\ln(10) \quad (17)$$

Et

$$\Delta G_{\text{soln}} = \Delta G_{\text{gaz}} + \Delta G_{\text{solv}}(A^-) + \Delta G_{\text{solv}}(H^+) - \Delta G_{\text{solv}}(AH) \quad (18)$$

ΔG_{soln} correspond à l'enthalpie libre de déprotonation de l'acide dans la solution, ΔG_{gaz} représente l'enthalpie libre de déprotonation en phase gaz. Les valeurs de $\Delta G_{\text{solv}}(H^+)$ pour les trois solvant, eau, dimethylsulfoxyde, ammoniac, dans ce travail, prises à partir des données expérimentales et théoriques, sont respectivement de -265,9 Kcal/mol, -266,4 Kcal/mol et -275 Kcal/mol. Les termes $\Delta G_{\text{solv}}(AH)$ et $\Delta G_{\text{solv}}(A^-)$ exprime les enthalpies libres de solvation de l'acide AH et de sa base conjuguée A^- qui sont calculés directement à l'aide de modèles de continuum SMD.

II.7 Logiciel utilisé

Gaussian 09 est l'un des versions de la série du programme Gaussian, est un logiciel de chimie quantique, basé sur les premières lois de la mécanique quantique, créé par John Pople qui est bien connu pour ses capacités de premier ordre pour la modélisation de structure électronique. Il fournit une variété de méthodes énergétiques très précises pour prédire les quantités thermochimiques, la photochimie et d'autres processus d'état excité, et les effets de solvant peuvent être pris en compte lors de l'optimisation des structures et de la prédiction de la majorité des propriétés moléculaires.

II.8 Estimation empirique

II.8.1 Approche d'Izmailov

Nikolaï Arkadeivich Izmailov [41] un grand physico-chimique russe, en 1992, a commencés ses premiers recherches qui sont liées à la sorption des gaz, et a consacré à l'influence des sels sur adsorption de molécule organique sur l'interface eau / air .Après quelques années, il a changé sa direction de recherche, il est basée sur les équilibres acide-base avec un grand intérêt à l'utilisation des solvants non-aqueux. Le résultat de cette recherche fut qu'il a présenté une classification complète des solvants non-aqueux selon les caractères et leur influence nivelant et différenciant sur la force d'acide, et il a proposé trois types de solvant tel que : les solvants amphotères comme l'eau et alcools, les solvants acides

[Chapitre II Méthodologie]

comme les acides propénoïques et acides sulfuriques et les solvants basiques tels que l'ammoniac et la pyridine.

Il a proposé également des méthodes pour estimer les coefficients d'activités du transfert de l'eau aux solvants non-aqueux, l'énergie de Gibbs de la solvation ionique et généralisé le concept d'échelle d'acidité unique dans différents solvants, et c'est ce qui nous importe dans notre recherche.

Selon la théorie de Brønsted, Izmailov a proposé une équation développée pour expliquer la dissociation d'un acide dans un solvant et pour relier les valeurs de pK_a d'une série d'acide dans différents solvants [42] :



$$pK_a(s) = pK_a^0 - pK_{aSH^+}^0 - \frac{e^2(Z-1)}{2.3 r \epsilon_s KT} \quad (20)$$

Avec :

pK_a^0 et $pK_{aSH^+}^0$ constante de dissociation intrinsèque d'acide et du solvant protoné, respectivement, r le rayon moyens des ions, Z la charge d'acide, ϵ_s la permittivité du solvant, e la charge d'électron et KT l'énergie thermique d'agitation.

L'application de cette équation à deux solvants différents l'un d'eux est l'eau et les soustrayant, a donnée une relation par laquelle nous pouvons prédire la valeur du pK_a d'un acide dans un solvant à partir du pK_a d'acide dans l'eau [43], cette relation est schématisé comme suit :

$$pK_a(s) = D + pK_a(w) \quad (21)$$

Avec :

$$D = \frac{1}{1-p_A(w)} \left[(1-p_A(s)) pK_{aH_3O^+}^0 - (1-p_A(w)) pK_{aSH^+}^0 + \frac{e^2(z-1)}{2.303rKT} \times \left(\frac{1-p_A(s)}{\epsilon_w} - \frac{1-p_A(w)}{\epsilon_s} \right) \right] \quad (22)$$

Où $pK_a(s)$ est la constante d'acidité d'un acide dans un solvant donné, $pK_a(w)$ est la constante d'acidité d'un acide dans l'eau, D est une constante et p_A paramètre dépend du solvant et de la famille particulière d'acides. Après avoir appliquée cette équation à plusieurs acides, une droite de pente égale à 1 à été obtenue, ce qui la rend d'une utilisation limitée, juste pour les solvants ayant les mêmes propriétés physico-chimique.

L'équation (21), a été modifiée et une équation plus précise est simplifiée a été obtenue [44] :

$$pK_a(s) = a pK_a(w) + b \quad (23)$$

Où la valeur de la pente, a, est la force de l'acide et l'ordonnée à l'origine, b, est liée à la solvataion du soluté.

II.9 Détails des calculs

Le cadre de ce travail consiste à évaluer et étudier des propriétés thermodynamiques à l'aide de calculs quanto-chimiques. Tous les calculs effectués ont été réalisés en utilisant le logiciel Gaussian 09 [45]. Tout d'abord, les géométries optimales d'une série des acides (phénols et hydroquinones) et leurs bases conjuguées ont été prises d'un article [46]. Par la suite des calculs de fréquences ont été réalisés sur ces géométrie optimales en utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-31+G(d,p), afin d'évaluer les enthalpies correspondantes à tous les espèces étudiées sauf celle du proton qui ne peut pas être évaluée par voie quanto-chimique. Nous avons utilisé la valeur -6.28 kcal/mol, prise des données expérimentales. L'étape suivante consiste à calculer les enthalpies libres des déprotonation en phase gaz pour tous les acides de la série.

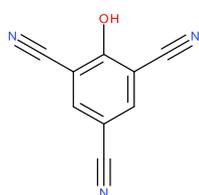
Les calculs des enthalpies libres de solvataion relatifs aux trois solvants (eau, DMSO et ammoniac) sont réalisés avec le modèle de continuum SMD et le niveau de calcul M062X/6-31+g(d,p). La valeur de l'enthalpie libre de solvataion du proton dans l'eau utilisée est la valeur consensuelle de -265.9 kcal/mol, et pour la DMSO et l'ammoniac, deux valeurs d'origines expérimentales et théorique ont été prises : -266,4 Kcal/mol et -275 Kcal/mol respectivement.

Les constantes d'acidités de tous les acides de la série ont été calculées par deux méthodes, la première, méthode quanto-chimique, nécessite l'utilisation d'un cycle thermodynamique approprié et simple tel que le cycle A, qui permet d'évaluer les enthalpies libres de déprotonation en solution, et par lequel nous pouvons calculer les valeurs des pK_a pour tous les acides dans les trois solvants. Les résultats obtenus dans l'eau sont comparées par rapport aux valeurs expérimentales [46]. La deuxième, par la relation simplifiée proposé par le chimiste Izmailov qui permet d'estimer la valeur de pK_a d'un acide dans la DMSO et l'ammoniac à partir de la valeur de pK_a expérimentale du même acide dans l'eau. De plus, afin de valider cette relation, nous avons comparé les résultats obtenus par les deux méthodes, et la précision des résultats dépendra de la faible déviation absolue entre ces deux.

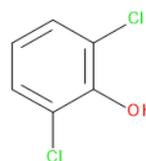
Chapitre 3 :
Résultats et discussions

III.1 Structures chimiques des molécules de la série étudiée

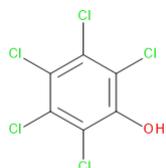
La série de molécules étudiée dans le cadre de ce travail regroupe vingt six dérivés benzéniques, substitués de différentes manières ; dont dix phénols et seize hydroquinones. Les noyaux benzéniques sont substitués essentiellement par des groupements électron-attracteurs tels que le fluore (F), le chlore (Cl), le brome (Br) ou encore le carbonitrile (CN). Ils sont substitués également par des alkyls représentant des groupements électron-donneurs. D'autre part, la série comporte dix-sept molécules monocycliques, sept molécules bi-cycliques et deux molécules tricycliques. Dans ce dernier cas le comportement acide et en particulier les sites de déprotonation, en phase gaz et en solutions, ne sont pas connues avec exactitude.



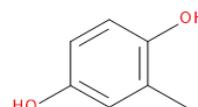
2,4,6-tricyanophenol



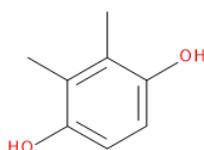
2,6-dichlorophenol



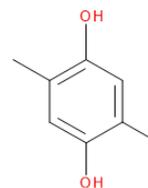
2,3,4,5,6-pentachlorophenol



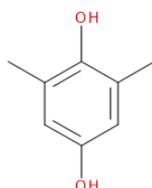
1,4-dihydroxy-2-methylbenzene



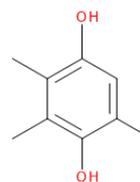
1,4-dihydroxy-2,3-dimethylbenzene



1,4-dihydroxy-2,5-dimethylbenzene

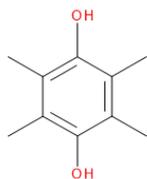


1,4-dihydroxy-2,6-dimethylbenzene

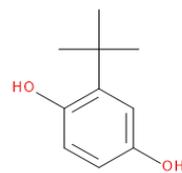


1,4-dihydroxy-2,3,5-trimethylbenzene

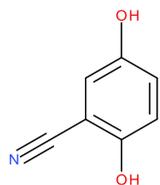
[Chapitre III Résultats et discussions]



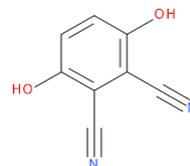
1,4-dihydroxy-2,3,5,6-tetramethylbenzene



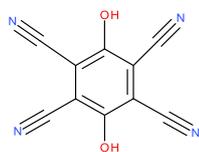
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene



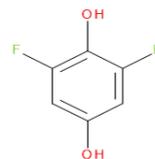
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene



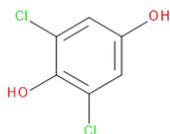
2,3-dicyano-1,4-dihydroxybenzene



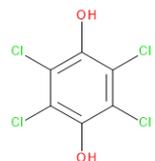
2,3,5,6-tetracyano-1,4-dihydroxybenzene



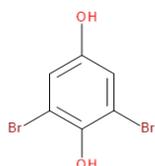
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene



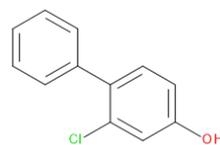
2,6-dichloro-1,4-dihydroxybenzene



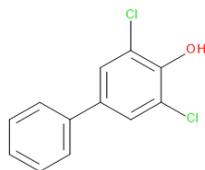
2,3,5,6-tetrachloro-1,4-dihydroxybenzene



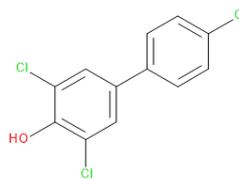
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene



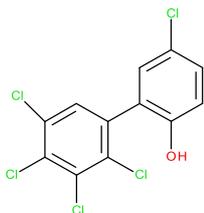
2-chloro-4-hydroxybiphenyl



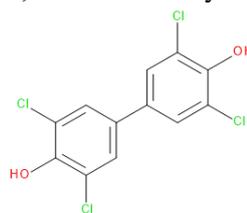
3,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl



3,4,5-trichloro-4-hydroxybiphenyl

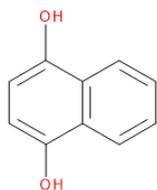


2',3,3',4',5'-pentachloro-2-hydroxybiphenyl

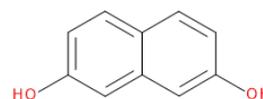


3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dihydroxybiphenyl

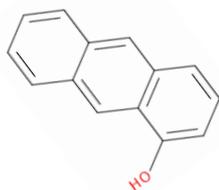
[Chapitre III Résultats et discussions]



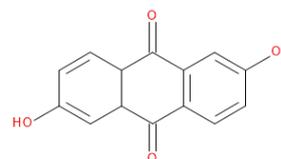
1,4-dihydroxynaphthalene



2,7-dihydroxynaphthalene



1-hydroxyanthracene



2,6-dihydroxynathraquinone

D'après la recherche bibliographique approfondie, qu'on a effectuée, les valeurs des enthalpies libres de déprotonation, de ces espèces chimiques, en phase gaz ne sont pas disponible dans la littérature. De plus, les valeurs expérimentales des pK_{as} qu'on a pu retrouver sont liées uniquement à la solution aqueuse.

III.2 Estimation des enthalpies libres de déprotonation en phase gaz

L'évaluation quato-chimique des pK_{as} , par un cycle thermodynamique directe, requiert la possession des valeurs théoriques ou expérimentales, des enthalpies libres de déprotonation en phase gaz. Le tableau 1 rassemble les valeurs des enthalpies libres de déprotonation en phase gaz, calculées au niveau DFT/B3LYP/6-31+G(d,p). Les valeurs calculées pour l'ensemble des systèmes étudiés sont situées entre 291.84 et 342.44 Kcal.mol⁻¹. Les plus grandes valeurs sont supérieures à 337 Kcal.mol⁻¹, elles correspondent aux phénols substitués par des alkyles, ce qui est peut être dû à leur effet inductif électron-donneur. Les valeurs les plus faibles des enthalpies libres de déprotonation sont inférieures à 295 Kcal.mol⁻¹, elles sont obtenues pour des noyaux tri- et tétra- substitués par des carbonitriles. Ces faibles valeurs peuvent être interprétés par l'effet inductif électron-attracteur remarquable des groupements carbonitrile et aussi par leurs nombres. L'examen général des résultats obtenus a montré l'absence de relation entre la nature des molécules (phénols ou hydroquinones) et l'ordre de grandeur des valeurs calculées qui leurs correspond.

Phénols	$\Delta G_{\text{gaz}} / \text{Kcal.mol}^{-1}$
2,4,6-tricyanophenol	294.23
2,6-dichlorophenol	326.48
2,3,4,5,6-pentchlorophenol	313.11
1,4-dihydroxy-2-methylbenzene (1-SDP)	341.85
1,4-dihydroxy-2-methylbenzene (2-SDP)	340.72
1,4-dihydroxy-2,3-dimethylbenzene	341.66
1,4-dihydroxy-2,5-dimethylbenzene	341.26
1,4-dihydroxy-2,6-dimethylbenzene (1-SDP)	343.03
1,4-dihydroxy-2,6-dimethylbenzene (2-SDP)	341.21
1,4-dihydroxy-2,3,5-trimethylbenzene (1-SDP)	342.44
1,4-dihydroxy-2,3,5-trimethylbenzene (2-SDP)	342.54
1,4-dihydroxy-2,3,5,6-tetramethylbenzene	341.91
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	341.21
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	337.91
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	323.63
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	335.66
2,3-dicyano-1,4-dihydroxybenzene	315.60
2,3,5,6-tetracyano-1,4-dihydroxybenzene	291.84
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	333.17
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	329.97
2,6-dichloro-1,4-dihydroxybenzene	328.64
2,3,5,6-tetrachloro-1,4-dihydroxybenzene	319.46
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	327.61
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	327.47
2-chloro-4-hydroxybiphenyl	328.20
3,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl	322.14
3,4',5-trichloro-4-hydroxybiphenyl	321.08
2',3',3,4',5'-pentachloro-2-hydroxybiphenyl	319.59
3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dihydroxybiphenyl	317.74
1,4-dihydroxynaphthalene	335.05
2,7-dihydroxynaphthalene	333.57
1-hydroxyanthracene	328.65
2,6-dihydroxyanthraquinone	317.62

Tableau 1. Valeurs des enthalpies libres de déprotonation en phase gaz, calculées au niveau DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) (Les valeurs écrites aux caractères gras sont rejetées).

Le calcul des enthalpies libres de déprotonation nous a permis d'identifier le site probable de déprotonation, pour les molécules ayant deux protons labiles. La série comporte sept molécules possédant deux sites potentiels de déprotonation ; le 1,4-dihydroxy-2-methylbenzene, le 1,4-dihydroxy-2,6-dimethylbenzene, le 1,4-dihydroxy-2,3,5-trimethylbenzene, Le 2-cyano-1,4-dihydroxybenzene, le 2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene et le 2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene. Notre jugement, quand à la valeur de l'enthalpie libre de déprotonation et au site de déprotonation, a été basé sur la sélection de la valeur la plus faible calculée. Il est à noter que le choix de ces dernières grandeurs est très important

lors du calcul des pK_{as} . L'absence de données expérimentales relatives à ces grandeurs nous a empêchés de tirer des conclusions sur l'efficacité du niveau de calcul utilisé pour ces estimations.

III.3 Estimation des enthalpies libres de solvation

Les valeurs des enthalpies libres de solvation des molécules (AH), considérés comme des acides neutres, ainsi que celles correspondantes à leurs bases conjuguées (A^-), sont rassemblées dans le tableau 2. Ces valeurs ont été calculées pour l'eau, le DMSO et l'ammoniac.

Acides	Eau		DMSO		Ammoniac	
	$G_{solv}(AH)$	$G_{solv}(A^-)$	$G_{solv}(AH)$	$G_{solv}(A^-)$	$G_{solv}(AH)$	$G_{solv}(A^-)$
2,4,6-tricyanophenol	-14.87	-46.42	-11.94	-41.99	4.75	-25.45
2,6-dichlorophenol	-4.79	-56.29	-3.36	-47.83	10.70	-37.71
2,3,4,5,6-pentchlorophenol	-3.28	-46.57	-2.38	-40.63	15.79	-25.08
1,4-dihydroxy-2-méthylbenzene (1-SDP)	-11.39	-69.71	-5.06	-53.24	5.23	-50.07
1,4-dihydroxy-2-méthylbenzene (2-SDP)	-11.39	-68.32	-5.06	-51.92	5.23	-48.65
1,4-dihydroxy-2,3-diméthylbenzene	-9.42	-66.33	-3.52	-50.38	9.34	-44.50
1,4-dihydroxy-2,5-diméthylbenzene	-9.48	-67.26	-3.23	-50.66	9.66	-45.23
1,4-dihydroxy-2,6-diméthylbenzene (1-SDP)	-9.63	-68.35	-3.67	-52.04	9.31	-46.22
1,4-dihydroxy-2,6-diméthylbenzene (2-SDP)	-9.63	-65.72	-3.67	-49.17	9.31	-43.54
1,4-dihydroxy-2,3,5-triméthylbenzene (1-SDP)	-8.38	-64.07	-2.92	-48.10	12.12	-40.27
1,4-dihydroxy-2,3,5-triméthylbenzene (2-SDP)	-8.38	-65.63	-2.92	-49.75	12.12	-41.91
1,4-dihydroxy-2,3,5,6-tetraméthylbenzene	-7.09	-62.58	-1.94	-46.96	15.02	-36.83
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	-6.89	-63.87	-1.38	-48.23	15.77	-38.23
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	-6.89	-59.56	-1.38	-45.20	15.77	-33.99
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	-16.62	-63.49	-10.27	-51.03	0.34	-44.29
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	-16.62	-69.04	-10.27	-51.69	0.34	-49.49
2,3-dicyano-1,4-dihydroxybenzene	-16.87	-60.81	-10.62	-49.86	1.89	-39.94
2,3,5,6-tetracyano-1,4-dihydroxybenzene	-18.36	-47.74	-11.50	-39.88	4.49	-23.81
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	-11.58	-67.76	-5.65	-53.14	3.88	-49.13
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	-11.58	-61.47	-5.65	-47.90	3.88	-43.64
2,6-dichloro-1,4-dihydroxybenzene	-10.06	-62.48	-5.05	-49.64	6.97	-42.27
2,3,5,6-tetrachloro-1,4-dihydroxybenzene	-6.51	-53.35	-3.09	-43.66	12.45	-31.69
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	-8.78	-56.79	-4.90	-46.28	8.77	-36.21
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	-8.78	-56.10	-4.90	-44.58	8.77	-36.20
2-chloro-4-hydroxybiphenyl	-6.40	-54.81	-4.01	-45.16	16.45	-29.61
3,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl	-4.42	-52.53	-3.34	-44.81	19.30	-25.83
3,4',5'-trichloro-4-hydroxybiphenyl	-4.97	-50.42	-4.06	-43.28	20.24	-22.56
2',3',3,4',5'-pentachloro-2-hydroxybiphenyl	-5.51	-46.08	-3.78	-37.89	22.67	-16.04
3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dihydroxybiphenyl	-7.74	-52.19	-4.49	-42.58	19.90	-22.11
1,4-dihydroxynaphthalene	-11.53	-64.43	-5.91	-50.41	7.71	-42.45
2,7-dihydroxynaphthalene	-13.04	-65.01	-6.93	-50.86	6.62	-42.61
1-hydroxyanthracène	-6.94	-55.27	-4.80	-46.30	15.77	-29.96
2,6-dihydroxyanthraquinone	-18.26	-61.30	-8.13	-44.56	7.35	-33.67

Tableau 2. Valeurs des enthalpies libres de solvation des acides neutres (AH) et leurs bases conjuguées (A^-) dans l'eau, le DMSO et l'ammoniac.

D'après les résultats obtenus on constate que, d'une façon générale, la valeur absolue de l'enthalpie libre de solvation des espèces chimiques neutres est nettement inférieure à celles des entités chargées. Ceci est dû principalement aux interactions électrostatiques. L'exploration des enthalpies libres de solvation des formes neutres a révélé que ces dernières sont négatives dans l'eau et le diméthylsulfoxyde et deviennent positives dans l'ammoniac ce qui est probablement dû à l'ordre de polarité des trois solvants. De plus, on constate que les valeurs calculées pour le DMSO sont supérieures à celles relatives à l'eau, comme l'expose la figure 5. Ceci confirme l'effet direct de la polarité du solvant sur l'ordre de grandeur de ces valeurs. L'analyse des allures générales des enthalpies libres de solvation, des bases conjuguées, montre que l'ordre de grandeur observé pour les formes neutres est conservé. Ceci peut être attribué aux propriétés des espèces solvatées, neutres ou chargées. La comparaison des allures des figures 5 et 6 montre que dans la première le processus de solvation des espèces neutres dans l'eau et le DMSO est semblable. Alors que dans la deuxième, le processus de solvation des espèces chargées dans le DMSO et l'ammoniac est similaire. Cette observation est peut être dû aux propriétés physicochimiques des solvants, en particulier la polarité. Cette dernière agit fortement sur les bases conjuguées puisqu'elles portent une charge négative.

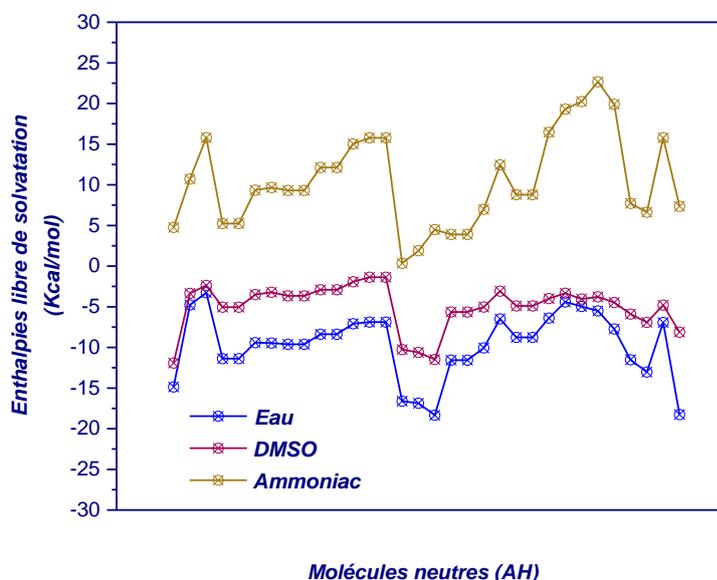


Figure 5. Evolution globale des enthalpies libres de solvation des espèces neutres dans les trois solvants.

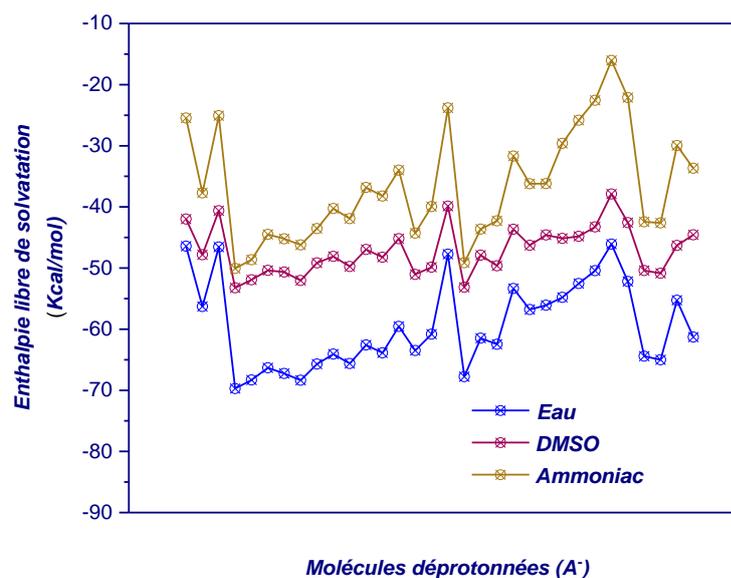


Figure 6. Evolution globale des enthalpies libres de solvation des espèces chargées dans les trois solvants.

III.4 Evaluation des valeurs des pK_a s en milieu aqueux

Les valeurs des pK_a s calculées théoriquement, en milieu aqueux, sont présentées dans le tableau 3, elles sont comparées aux valeurs expérimentales [46]. Les écarts absolus (AD) entre ces deux types de valeurs sont également présentés dans le tableau. Les molécules ayant deux protons labiles ont deux types d'écarts absolus, l'écart le plus important sera écarté et la déprotonation correspondante ne sera pas prise en compte. L'écart le plus faible sera considéré comme étant représentatif de la déprotonation réel dans l'eau. Les écarts maintenus et rejetés sont situés dans les deux dernières colonnes. L'écart absolu moyen (MAD) relatif à l'ensemble des résultats est mentionné dans la dernière ligne.

Acides	$pK_{a(\text{calc})}$	$pK_{a(\text{exp})}$ [46]	AD (U pK_a) Acidité maintenue	AD (U pK_a) Acidité écarté
2,4,6-tricyanophenol	-2.4	1.0	3.4	
2,6-dichlorophenol	6.7	6.8	0.1	
2,3,4,5,6-pentchlorophenol	2.9	4.9	2	
1,4-dihydroxy-2-méthylbenzene (1-SDP)	12.9	10.1	2.8	
1,4-dihydroxy-2-méthylbenzene (2-SDP)	13.1	10.1		3
1,4-dihydroxy-2,3-diméthylbenzene	13.8	10.4	3.4	
1,4-dihydroxy-2,5- diméthylbenzene	12.9	10.4	2.5	
1,4-dihydroxy-2,6-diméthylbenzene (1-SDP)	13.5	10.4	3.1	
1,4-dihydroxy-2,6-diméthylbenzene (2-SDP)	14.1	10.4		3.7
1,4-dihydroxy-2,3,5-triméthylbenzene (1-SDP)	15.3	10.8		4.5
1,4-dihydroxy-2,3,5-triméthylbenzene (2-SDP)	14.2	10.8	3.4	
1,4-dihydroxy-2,3,5,6-tetraméthylbenzene	15.0	11.3	3.7	
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	13.4	10.4	3	
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	14.2	10.4		3.8
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	8.0	7.5	0.5	
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	12.7	7.5		5.2
2,3-dicyano-1,4-dihydroxybenzene	4.2	5.5	1.3	
2,3,5,6-tetracyano-1,4-dihydroxybenzene	-2.5	2.0	4.5	
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	8.1	7.5	0.6	
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	10.4	7.5		2.9
2,6-dichloro-1,4-dihydroxybenzene	7.6	7.3	0.3	
2,3,5,6-tetrachloro-1,4-dihydroxybenzene	4.9	5.6	0.7	
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	10.0	7.3	2.7	
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	10.4	7.3		3.1
2-chloro-4-hydroxybiphenyl	10.2	8.2	2	
3,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl	6.0	7.0	1	
3,4',5-trichloro-4-hydroxybiphenyl	7.1	6.6	0.5	
2',3',3,4',5'-pentachloro-2-hydroxybiphenyl	9.6	8.3	1.3	
3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dihydroxybiphenyl	5.4	6.8	1.4	
1,4-dihydroxynaphthalène	11.9	9.4	2.5	
2,7-dihydroxynaphthalène	11.5	9.5	2	
1-hydroxyanthracène	10.6	9.6	1	
2,6-dihydroxyanthraquinone	6.4	6.2	0.2	
MAD			1.92	

Tableau 3. Valeurs des pK_a s calculées par voie quanto-chimique $pK_a(\text{calc})$ et expérimentales $pK_a(\text{exp})$, des acides de la série étudiée dans l'eau, avec les déviations absolues(AD) et la déviation moyenne absolue (MAD) correspondante, exprimée en unité de pK_a .

Parmi les écarts des acidités maintenus seules deux valeurs sont supérieures à la marge d'erreur permise relative à ce type de calcul de pK_a . Cette marge est de l'ordre de 3.5 U- pK_a [40]. Ces deux valeurs sont de l'ordre de 3.7 et 4.5 U- pK_a , elle correspond aux molécules tétra-substituées par des groupements méthyle et carbonitrile, comme signalé précédemment, ces

substituants agissent fortement sur les propriétés électroniques des noyaux benzéniques, via leurs effets inductifs électron-donneur et électron-accepteur respectivement. Les meilleures estimations de pK_a sont obtenues pour le 2,6-dihydroxyanthraquinone et le 2,6-dichlorophenol, ils sont de l'ordre de 0.1 et 0.2 U- pK_a respectivement. Les déviations absolues relatives aux acidités écartées sont comprises entre 2.9 et 5.2 U- pK_a , ce qui explique que la déprotonation correspondante est peu probable. La moyenne des déviations absolues calculées pour l'ensemble des valeurs théoriques obtenues est de l'ordre de 1.92 U- pK_a . Cette valeur est assez tolérable pour des calculs de pK_a , dans l'eau, utilisant un cycle thermodynamique direct.

III.5 Evaluation des pK_a s en milieux non-aqueux

III.5.1 Calculs empiriques

Notre recherche bibliographique a révélée l'inexistence des valeurs expérimentales des pK_a s des molécules de la série étudiée, dans le DMSO et dans l'ammoniac. Pour surmonter cette carence, on a utilisé une relation simplifiée issue des travaux d'Izmailov [44], afin de prédire ces valeurs par voie empirique.

acids	$pK_a(\text{eau})$ [47]	$pK_a(\text{dmsO})$ [47]	$pK_a(\text{amm})$ [48]
Phenol	9.99	18.0	6.02
1-naphtol	9.37	16.2	4.97
3-chlorophenol	9.02	15.8	4.50
3-nitrophenol	8.36	14.4	3.61
4-chlorophenol	9.20	16.7	4.69
4-carbomethoxyphenol	8.47	N/A	4.04
4-Methoxyphenol	10.27	19.1	6.62
4-Nitrophenol	7.14	10.8	1.10

Tableau 4. Valeurs expérimentales des pK_a s de quelques phénols dans l'eau, l'ammoniac et le DMSO, trouvées dans la littérature.

Le tableau 4 regroupe les quelques valeurs, des pK_a s de phénols dans le DMSO et dans l'ammoniac, qu'on a pu retrouver dans la littérature. La représentation graphique des pK_a s des milieux non-aqueux par rapport aux pK_a s du milieu aqueux est portée dans la figure 7. Cette dernière montre que ces représentations ont des allures linéaires. Les équations des droites ; $pK_a(\text{DMSO}) = f(pK_a(\text{eau}))$ et $pK_a(\text{ammoniac}) = f(pK_a(\text{eau}))$ sont définies comme suit :

$$pK_a^{\text{DMSO}} = 2.54 pK_a^{\text{eau}} - 7.20 \quad (24)$$

$$pK_a^{\text{ammoniac}} = 1.67 pK_a^{\text{eau}} - 10.53 \quad (25)$$

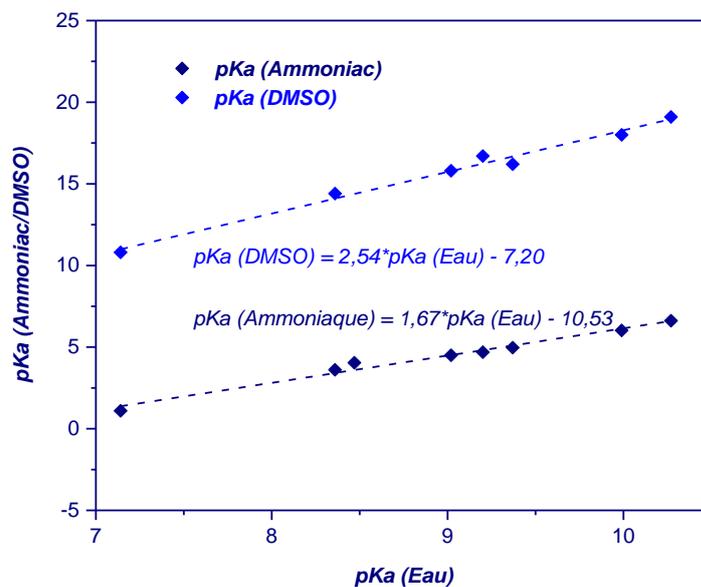


Figure 7. Représentation graphique des valeurs expérimentales des pK_as des phénols, dans le DMSO et dans l'ammoniac, par rapport aux valeurs des pK_as dans l'eau.

L'utilisation des équations (24) et (25), nous a permis, d'effectuer des extrapolations, et de déduire les valeurs des pK_as dans le DMSO et dans l'ammoniac. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 5 et représentées graphiquement sur figure 8.

Acides	pK _a (Eau)	pK _a (DMSO)	pK _a (Ammoniac)
2,4,6-tricyanophenol	1.0	-4.7	-8.9
2,6-dichlorophenol	6.8	10.1	0.8
2,3,4,5,6-pentachlorophenol	4.9	5.3	-2.3
1,4-dihydroxy-2-méthylbenzène (1-SDP)	10.1	18.6	6.3
1,4-dihydroxy-2,3-diméthylbenzène	10.4	19.3	6.8
1,4-dihydroxy-2,5-diméthylbenzène	10.4	19.3	6.8
1,4-dihydroxy-2,6-diméthylbenzène (1-SDP)	10.4	19.3	6.8
1,4-dihydroxy-2,3,5-triméthylbenzène (2-SDP)	10.8	20.3	7.5
1,4-dihydroxy-2,3,5,6-tétraméthylbenzène	11.3	21.6	8.3
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzène (1-SDP)	10.4	19.3	6.8
2-cyano-1,4-dihydroxybenzène (1-SDP)	7.5	11.9	2.0
2,3-dicyano-1,4-dihydroxybenzène	5.5	6.8	-1.3
2,3,5,6-tétracyano-1,4-dihydroxybenzène	2.0	-2.1	-7.1
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzène (1-SDP)	7.5	11.9	2.0
2,6-dichloro-1,4-dihydroxybenzène	7.3	11.4	1.7
2,3,5,6-tétrachloro-1,4-dihydroxybenzène	5.6	7.1	-1.2
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzène (1-SDP)	7.3	11.4	1.7
2-chloro-4-hydroxybiphényle	8.2	13.7	3.2
3,5-dichloro-4-hydroxybiphényle	7.0	10.7	1.2
3,4',5-trichloro-4-hydroxybiphényle	6.6	9.6	0.5
2',3',3,4',5'-pentachloro-2-hydroxybiphényle	8.3	14.0	3.3
3,3',5,5'-tétrachloro-4,4'-dihydroxybiphényle	6.8	10.1	0.8
1,4-dihydroxynaphtalène	9.4	16.8	5.2
2,7-dihydroxynaphtalène	9.5	17.0	5.3
1-hydroxyanthracène	9.6	17.3	5.5
2,6-dihydroxyanthraquinone	6.2	8.6	-0.2

Tableau 5. Valeurs des pK_as des acides de la série étudiée dans le DMSO et l'ammoniac, calculées par voie empirique, en utilisant la relation d'Izmailov et les valeurs expérimentales des pK_as dans l'eau.

Afin de visualiser la conduite générale du caractère acide des molécules de la série, on a représenté les données du tableau 5 dans la figure 8. D'une manière globale, le caractère acide le plus élevé est observé dans l'ammoniac, il est suivi par celui de l'eau et il est moins important dans le DMSO. Etant donné que l'ammoniac possède un caractère basique plus élevé par rapport à l'eau et le DMSO, l'acidité observée dans l'ammoniac est peut-être dû à ce caractère. Ceci est également valable lorsqu'on compare les caractères acides dans l'eau et le DMSO.

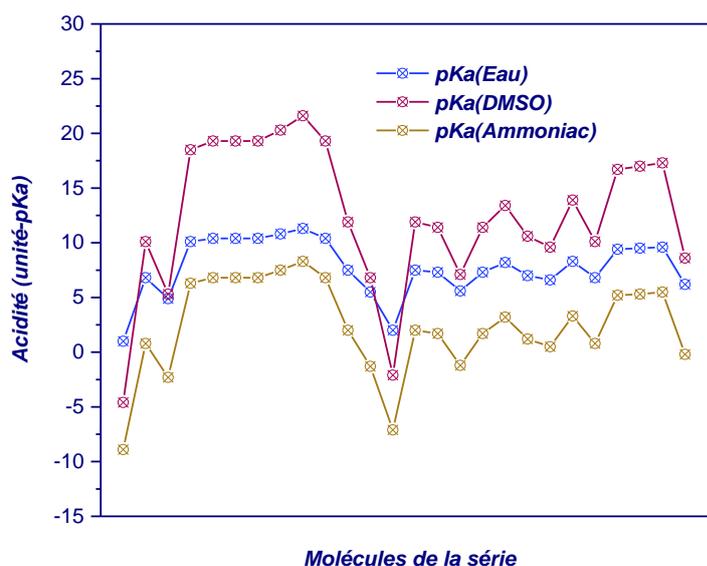


Figure 8. Evolution de la constante d'acidité pK_a de la série étudiée dans les trois solvants eau, DMSO et l'ammoniac, calculées empiriquement, en utilisant la relation d'Izmailov.

Un comportement exceptionnel est observé, dans l'eau et le DMSO, pour les molécules de 2,4,6-tricyanophenol et 2,3,5,6-tetracyano-1,4-dihydroxybenzene; les valeurs des pK_a s de ces deux molécules sont plus faibles dans le DMSO, ce qui signifie que leur acidité augmente lorsqu'on passe de l'eau au DMSO. Ces deux molécules ont la particularité d'être polysubstituées par des groupements carbonitriles. L'une des hypothèses permettant l'explication de cette anomalie est attribuable à l'effet électron-attracteur de ces groupements.

III.6 Calcul quanto-chimique des pK_a s dans le DMSO

Nous avons eu recours aux calculs quanto-chimiques afin de valider l'approche empirique utilisée pour calculer les valeurs des pK_a s. Les valeurs issues de ces calculs sont rassemblées dans le tableau 6. La deuxième et la troisième colonne du tableau contiennent les valeurs calculées par voie quanto-chimique et empirique, respectivement. La série de molécule étudiée contient des molécules possédant deux sites potentiels de déprotonation, pour ces dernières on a effectué deux calculs; les déviations absolues, des valeurs des pK_a s, permettent d'identifier lequel des protons est arraché préférentiellement. La quatrième et la cinquième colonne comportent les déviations relatives aux déprotonations maintenues et écartés, respectivement.

Acides	pK _a (calc)	pK _a (extrp)	AD (U-pK _a) Acidité maintenue	AD (U-pK _a) Acidité écarté
2,4,6-tricyanophenol	-1.1	-4.7	3.6	
2,6-dichlorophenol	11.4	10.1	1.3	
2,3,4,5,6-pentachlorophenol	6.2	5.3	0.9	
1,4-dihydroxy-2-méthylbenzene (1-SDP)	20.0	18.6	1.4	
1,4-dihydroxy-2-méthylbenzene (2-SDP)	20.1	18.6		1.5
1,4-dihydroxy-2,3-diméthylbenzene	20.8	19.3	1.5	
1,4-dihydroxy-2,5-diméthylbenzene	20.1	19.3	0.8	
1,4-dihydroxy-2,6-diméthylbenzene (1-SDP)	20.7	19.3	1.4	
1,4-dihydroxy-2,6-diméthylbenzene (2-SDP)	21.5	19.3		2.2
1,4-dihydroxy-2,3,5-triméthylbenzene (1-SDP)	22.6	20.3		2.3
1,4-dihydroxy-2,3,5-triméthylbenzene (2-SDP)	21.5	20.3	1.2	
1,4-dihydroxy-2,3,5,6-tétraméthylbenzene	22.4	21.6	0.8	
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	20.5	19.3		1.2
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	20.3	19.3	1	
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	12.1	11.9	0.2	
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	20.4	11.9		8.5
2,3-dicyano-1,4-dihydroxybenzene	7.3	6.8	0.5	
2,3,5,6-tétracyano-1,4-dihydroxybenzene	-2.2	-2.1	0.1	
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	14.1	11.9	2.2	
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	15.6	11.9		3.7
2,6-dichloro-1,4-dihydroxybenzene	12.9	11.4	1.5	
2,3,5,6-tétrachloro-1,4-dihydroxybenzene	9.2	7.1	2.1	
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	14.5	11.4	3.1	
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	15.7	11.4		4.3
2-chloro-4-hydroxybiphényl	15.1	13.7	1.4	
3,5-dichloro-4-hydroxybiphényl	10.5	10.7	0.2	
3,4',5'-trichloro-4-hydroxybiphényl	11.3	9.6	1.7	
2',3',3',4',5'-pentachloro-2-hydroxybiphényl	14.0	14.0	0	
3,3',5,5'-tétrachloro-4,4'-dihydroxybiphényl	9.7	10.1	0.4	
1,4-dihydroxynaphthalène	17.7	16.8	0.9	
2,7-dihydroxynaphthalène	17.0	17.0	0	
1-hydroxyanthracène	15.2	17.3	2.1	
2,6-dihydroxyanthraquinone	10.8	8.6	2.2	
MAD			1.25	

Tableau 6. Valeurs des pK_as calculées par voie quanto-chimiques (pK_a (calc)) et par extrapolation (pK_a (extrp)), des acides de la série étudiée dans le DMSO, écarts absolus (AD) et moyenne des écarts absolus (MAD).

En ce qui concerne la précision des calculs quanto-chimiques, ainsi que la cohérence entre les valeurs estimées par les deux voies, les déviations absolues maintenues permettent de juger la fiabilité des calculs quanto-chimiques. Les déviations absolues calculées sont comprises entre 0 et 3.6 U-pK_a. Ce résultat est acceptable, en supposant que les valeurs empiriques sont

exactes. Il est à souligner que la marge d'erreur permise lors du calcul des pK_a s par un cycle thermodynamique direct est de l'ordre de 4.25 U- pK_a , dans le DMSO [49]. D'autre part la déviation absolue moyenne (MAD) est de l'ordre de 1.25 U- pK_a , ce qui est assez satisfaisant pour ce type de calcul.

III.7 Calcul quanto-chimique des pK_a s dans l'ammoniac

Dans le tableau 7, nous avons porté les valeurs des pK_a s relatives à l'ammoniac. Les valeurs calculées par voie quanto-chimique et par extrapolation sont situées dans la deuxième et la troisième colonne, respectivement. La quatrième colonne regroupe les déviations absolues exprimées en unité- pK_a , alors que la dernière colonne indique les déviations larges relatives aux déprotonations écartées. La dernière ligne du tableau contient la déviation absolue moyenne exprimée en unité- pK_a .

Acides	pK _a (calc)	pK _a (extraps)	AD (U-pK _a) Acidité maintenue	AD (U-pK _a) Acidité écarté
2,4,6-tricyanophenol	-8.0	-8.9	0.9	
2,6-dichlorophenol	2.3	0.8	1.5	
2,3,4,5,6-pentchlorophenol	-2.0	-2.3	0.3	
1,4-dihydroxy-2-méthylbenzene (1-SDP)	11.6	6.3		5.3
1,4-dihydroxy-2-méthylbenzene (2-SDP)	8.7	6.3	2.4	
1,4-dihydroxy-2,3-diméthylbenzene	9.4	6.8	2.6	
1,4-dihydroxy-2,5-diméthylbenzene	8.3	6.8	1.5	
1,4-dihydroxy-2,6-diméthylbenzene (1-SDP)	9.2	6.8	2.4	
1,4-dihydroxy-2,6-diméthylbenzene (2-SDP)	9.8	6.8		3.0
1,4-dihydroxy-2,3,5-triméthylbenzene (1-SDP)	11.0	7.5		3.5
1,4-dihydroxy-2,3,5-triméthylbenzene (2-SDP)	9.9	7.5	2.4	
1,4-dihydroxy-2,3,5,6-tetraméthylbenzene	11.0	8.3	2.7	
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	9.0	6.8	2.2	
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	9.6	6.8		2.8
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	2.9	2.0	0.9	
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	7.9	2.0		5.9
2,3-dicyano-1,4-dihydroxybenzene	-0.9	-1.3	0.4	
2,3,5,6-tetracyano-1,4-dihydroxybenzene	-8.4	-7.1	1.3	
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	3.8	2.0	1.8	
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	5.5	2.0		3.5
2,6-dichloro-1,4-dihydroxybenzene	3.2	1.7	1.5	
2,3,5,6-tetrachloro-1,4-dihydroxybenzene	0.2	-1.2	1.4	
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	5.6	1.7		3.9
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	5.5	1.7	3.8	
2-chloro-4-hydroxybiphenyl	5.2	3.2	2.0	
3,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl	1.5	1.2	0.3	
3,4',5-trichloro-4-hydroxybiphenyl	2.4	0.5	1.9	
2',3',3,4',5'-pentachloro-2-hydroxybiphenyl	4.3	3.3	1.0	
3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dihydroxybiphenyl	0.5	0.8	0.3	
1,4-dihydroxynaphthalène	7.3	5.2	2.1	
2,7-dihydroxynaphthalène	6.8	5.3	1.5	
1-hydroxyanthracène	5.8	5.5	0.3	
2,6-dihydroxyanthraquinone	1.2	-0.2	1.4	
MAD			1.57	

Tableau 7. Valeurs des pK_as calculées par voie quanto-chimiques (pK_a(calc)) et par extrapolation (pK_a(extrp)), des acides de la série étudiée dans l'ammoniac, écarts absolus (AD) et moyenne des écarts absolus (MAD).

Une vue d'ensemble, des valeurs calculées par les deux approches, nous montre une assez grande cohérence entre ces dernières. La déviation absolue moyenne est de l'ordre 1.57 U-pK_a, de plus 17 déviations absolues sur les 26 déviations de la série sont inférieures à 2 U-pK_a. L'unique déviation relativement importante est celle de la molécule du 2,6-dibromo-1,4-

dihydroxybenzene, elle est de 3.8 U-pK_a. Cet écart conséquent est probablement dû à un artefact de calcul en solution à cause de la structure de la forme déprotonée.

III.8 La relation de linéarité, issue de la relation d'Izmailov, est-elle valable pour les valeurs des pK_as calculées par voie quanto-chimique ?

Le tableau 8 rassemble les valeurs des pK_as calculées par voie purement quanto-chimique, dans les trois solvants. Ces dernières confirment la tendance générale des caractères acides observés lors des calculs des pK_as dans le DMSO et dans l'ammoniac par voie empirique. Cependant, l'anomalie observée pour les molécules de 2,4,6-tricyanophenol et de 2,3,5,6-tetracyano-1,4-dihydroxybenzene n'a pas été observée. Cette incohérence entre ces valeurs est expliquée soit par une incertitude accompagnant les calculs quanto-chimiques, soit des erreurs comises lors de la détermination expérimentale des pK_as, de ces deux molécules, dans l'eau.

Acides	pK _a (Eau)	pK _a (DMSO)	pK _a (Ammoniac)
2,4,6-tricyanophenol	-2.4	-1.1	-8.0
2,6-dichlorophenol	6.7	11.4	2.3
2,3,4,5,6-pentchlorophenol	2.9	6.2	-2.0
1,4-dihydroxy-2-methylbenzene (1-SDP)	12.9	20.0	8.7
1,4-dihydroxy-2,3-dimethylbenzene	13.8	20.8	9.4
1,4-dihydroxy-2,5-dimethylbenzene	12.9	20.1	8.3
1,4-dihydroxy-2,6-dimethylbenzene (1-SDP)	13.5	20.7	9.2
1,4-dihydroxy-2,3,5-trimethylbenzene (2-SDP)	14.2	21.5	9.9
1,4-dihydroxy-2,3,5,6-tetramethylbenzene	15.0	22.4	11.0
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	13.4	20.3	9.0
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	8.0	12.1	2.9
2,3-dicyano-1,4-dihydroxybenzene	4.2	7.3	-0.9
2,3,5,6-tetracyano-1,4-dihydroxybenzene	-2.5	-2.2	-8.4
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	8.1	14.1	3.8
2,6-dichloro-1,4-dihydroxybenzene	7.6	12.9	3.2
2,3,5,6-tetrachloro-1,4-dihydroxybenzene	4.9	9.2	0.2
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	10.0	14.5	5.5
2-chloro-4-hydroxybiphenyl	10.2	15.1	5.2
3,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl	6.0	10.5	1.5
3,4',5-trichloro-4-hydroxybiphenyl	7.1	11.3	2.4
2',3',3,4',5'-pentachloro-2-hydroxybiphenyl	9.6	14.0	4.3
3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dihydroxybiphenyl	5.4	9.7	0.5
1,4-dihydroxynaphthalene	11.9	17.7	7.3
2,7-dihydroxynaphthalene	11.5	17.0	6.8
1-hydroxyanthracène	10.6	15.2	5.8
2,6-dihydroxyanthraquinone	6.4	10.8	1.2

Tableau 8. Valeurs des pK_as calculées par voie quanto-chimique, des acides de la série étudiée dans l'eau, le DMSO et l'ammoniac.

Afin de pouvoir confirmer la relation linéaire observée dans la figure 3, qui concerne des valeurs purement expérimentales, et de tester en outre l'existence d'une éventuelle corrélation entre les valeurs des pK_a s, calculées par voie quanto-chimique, dans les trois solvants, nous avons porté ces valeurs dans la figure 9.

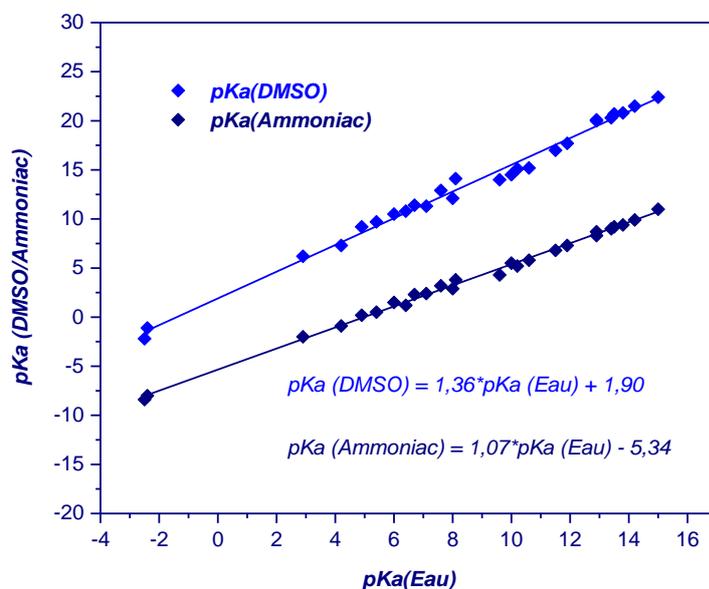


Figure 9. Corrélation linéaire entre les valeurs quanto-chimiques des pK_a s.

La linéarité observée dans cette figure confirme la fiabilité de la méthode théorique utilisée pour estimer et proposer des valeurs de pK_a , pour les molécules de la série étudiée, dans le DMSO et dans l'ammoniac. Néanmoins, les équations des droites observées dans ce cas sont différentes, elles sont exprimées comme suit:

$$pK_a^{DMSO} = 1.36 pK_a^{eau} + 1.90 \quad (26)$$

$$pK_a^{ammoniac} = 1.07 pK_a^{eau} - 5.34 \quad (27)$$

Cette différence entre les équations (24) et (25), (26) et (27) est peut être dû aux valeurs de l'enthalpie libre de solvation de proton présent pour le DMSO et l'ammoniac. Il est à noter que ces grandeurs ne sont, à nos jours, pas connues avec exactitude et plusieurs valeurs sont proposés dans la littérature. A titre d'exemple l'enthalpie libre de solvation de proton dans le DMSO varie de -261.1 à -273.3 Kcal.mol⁻¹.

III.9 Caractère acide et sites de déprotonation

Lors de la réalisation des calculs relatifs à ce travail, on a constaté que la déprotonation des hydroquinones asymétriques ne se fait pas de la même manière en phase gaz et en solution. De plus, au sein de la phase liquide, le site de déprotonation peut également changer d'un solvant à l'autre. Les constatations qui concernent ce comportement sont basées sur les déviations absolues évaluées, entre les valeurs des pK_a s calculées par les approches théorique et empirique. Les tableaux 9 et 10 contiennent les détails qui concernent ces observations.

Acides	$\Delta G_{\text{gaz}} / \text{Kcal.mol}^{-1}$	AD (U- pK_a) Eau	AD (U- pK_a) DMSO	AD (U- pK_a) Ammoniac
1,4-dihydroxy-2-méthylbenzene (1-SDP)	341.85	2,8	1,4	5,3
1,4-dihydroxy-2-méthylbenzene(2-SDP)	340.72	3	1,5	2,4
1,4-dihydroxy-2,6-diméthylbenzene (1-SDP)	343.03	3,1	1,4	2,4
1,4-dihydroxy-2,6-diméthylbenzene(2-SDP)	341.21	3,7	2,2	3,0
1,4-dihydroxy-2,3,5-triméthylbenzene(1-SDP)	342.44	4,5	2,3	3,5
1,4-dihydroxy-2,3,5-triméthylbenzene(2-SDP)	342.54	3,4	1,2	2,4
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	341.21	3	1,2	2,2
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	337.91	3,8	1	2,8
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	323.63	0,5	0,2	0,9
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	335.66	5,2	8,5	5,9
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	333.17	0,6	2,2	1,8
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	329.97	2,9	3,7	3,5
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene (1-SDP)	327.61	2,7	3,1	3,9
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene (2-SDP)	327.47	3,1	4,3	3,8

Tableau 9. Valeurs des enthalpies libres de déprotonation en phase gaz ($\Delta G_{\text{gaz}} / \text{Kcal.mol}^{-1}$), les écarts absolus des pK_a s, pour les trois solvants, exprimés en unité de pK_a .

Les molécules de 1,4-dihydroxy-2,6-diméthylbenzene, 1,4-dihydroxy-2,3,5-triméthylbenzene et 2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene présentent un comportement similaire, leurs sites de déprotonation changent lors du passage de la phase gaz à la phase liquide, mais ils restent identiques pour les trois solvants. Concernant les molécules de 1,4-dihydroxy-2-méthylbenzene et 2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene ; les sites de déprotonations sont identiques, dans la phase gaz et dans l'ammoniac ainsi que dans l'eau et dans le DMSO. La molécule de 2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene possède le même site de déprotonation dans la phase gaz et dans le DMSO ainsi que dans l'eau et dans l'ammoniac. A l'inverse des six hydroquinones cités ci-dessus, la molécule de 2-cyano-1,4-dihydroxybenzene a le même site de déprotonation dans les différentes phases.

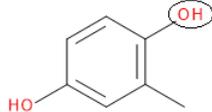
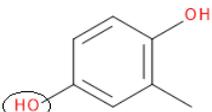
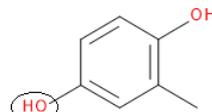
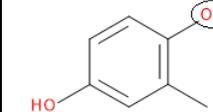
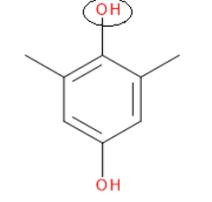
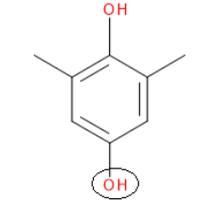
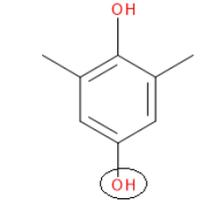
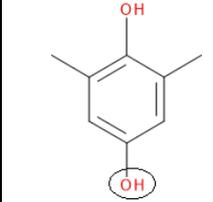
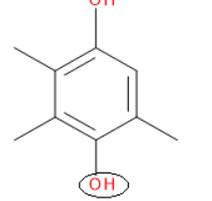
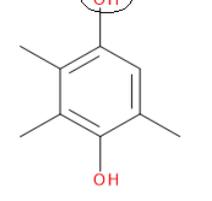
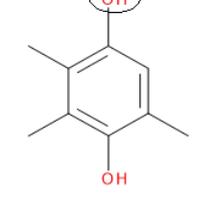
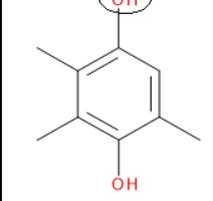
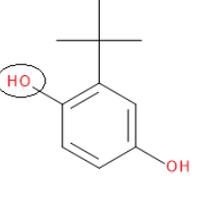
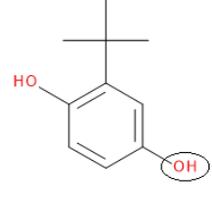
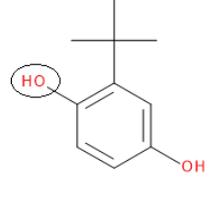
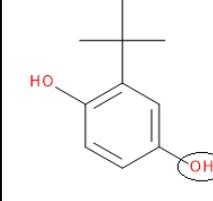
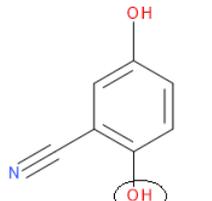
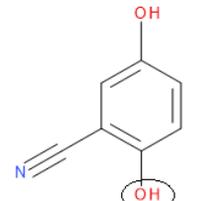
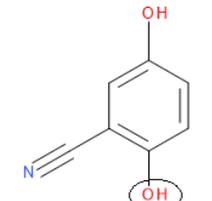
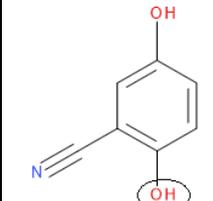
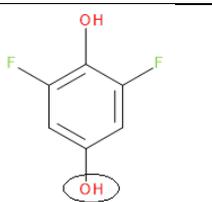
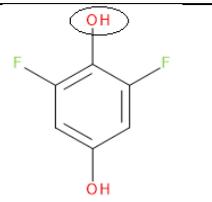
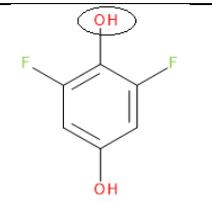
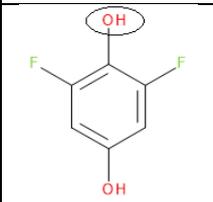
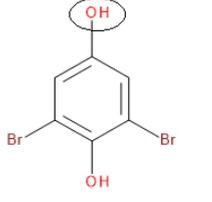
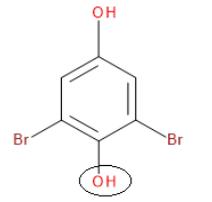
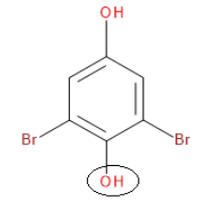
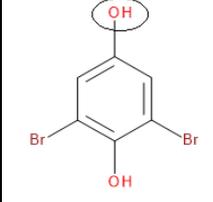
Molécules	Phase gaz	Eau	DMSO	Ammoniac
1,4-dihydroxy-2-methylbenzene				
1,4-dihydroxy-2,6-dimethylbenzene				
1,4-dihydroxy-2,3,5-trimethylbenzene				
2-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene				
2-cyano-1,4-dihydroxybenzene				
2,6-difluoro-1,4-dihydroxybenzene				
2,6-dibromo-1,4-dihydroxybenzene				

Tableau 10. Les sites de déprotonation relatifs aux enthalpies libres de déprotonation et les écarts maintenus.

[Chapitre III Résultats et discussions]

Les explications et les interprétations relatives à ce comportement étrange doivent prendre en considération les détails relatifs aux structures de ces hydroquinones ainsi que les propriétés physico-chimiques des trois solvants. Une telle étude dépasse le cadre de travail de ce projet de fin d'étude et peut faire l'objet d'une étude future.

Conclusion générale

[Conclusion générale]

Le travail réalisé, dans le cadre de ce projet de fin d'étude, avait pour objectif d'examiner, d'ajuster et d'utiliser une relation simplifiée, issue des travaux d'Izmailov [3-6], permettant l'estimation des $pK_{a,s}$:

$$pK_a(s) = pK_a^0 - pK_{SH^+}^0 - \frac{e^2(z-1)}{2.303 r \epsilon_s k T}$$

Où $pK_a(s)$, pK_a^0 et $pK_{SH^+}^0$ représente la valeur de pK_a dans un solvant s , la constante de dissociation intrinsèque de l'acide et la constante de dissociation intrinsèque d'une molécule de solvant protonée, respectivement. z est la charge de l'acide à l'état protoné, e est la charge élémentaire, r est le rayon moyen des ions présent dans la solution, ϵ_s est la permittivité relative du milieu, alors que k et T représentent la constante de Boltzmann et la température absolue, respectivement. La constante de dissociation intrinsèque est donnée par :

$$pK_a^0 = pK_a + \frac{e^2(z-1)}{2.303 r k T}$$

Où le terme pK_a représente la constante de dissociation en phase gaz, alors que le deuxième terme désigne la contribution électrostatique [3-6]. La vérification de cette relation simplifiée par des calculs quanto-chimiques a montré ces limites, ce qui nous a amené à utiliser une forme modifiée de cette relation [44] :

$$pK_a(s) = a pK_a(w) + b$$

Dans ce cas $pK_a(s)$ et $pK_a(w)$ représentent les $pK_{a,s}$ d'un acide donné, dans un solvant s et dans l'eau, respectivement. Les coefficients, a et b , de la relation modifiée ont été évalués en exploitant quelques valeurs expérimentales de pK_a relatives aux phénols. L'utilisation de la formule a permis de proposer des valeurs de $pK_{a,s}$, dans le DMSO et dans l'ammoniac, en utilisant les $pK_{a,s}$ du milieu aqueux.

La série de composés chimiques étudiée, dans le cadre de ce travail, comporte vingt six molécules ; dont dix phénols et seize hydroquinones. Aucune valeur théorique ou expérimentale de pK_a , dans le DMSO et dans l'ammoniac, n'a été trouvée dans la littérature pour ces molécules. Le recours aux évaluations indirectes a été indispensable pour le calcul de ces $pK_{a,s}$. Nous avons donc utilisé deux approches différentes ; une approche théorique basée sur les calculs quanto-chimiques et une approche empirique basée sur la relation d'Izmailov modifiée. Une étude comparative a été menée, afin de valider les résultats issus des deux approches.

[Conclusion générale]

Un très bon accord a été observé entre les pK_a s calculés avec les deux approches, ce qui rend les valeurs proposées crédibles. La déviation absolue moyenne calculée pour l'eau est de l'ordre de 1.92 U- pK_a , pour le DMSO elle est de l'ordre de 1.25 U- pK_a , alors que pour l'ammoniac elle est de 1.57 U- pK_a . Ces déviations sont très satisfaisantes, car la méthode théorique utilisée est souvent accompagnée par une large déviation.

Une vue d'ensemble des valeurs des pK_a s des espèces étudiées, dans les trois solvants, montre que le caractère acide augmente de l'ammoniac à DMSO en passant par l'eau. Ceci est valable pour toutes les molécules de la série. Cette constatation est valable pour les deux approches utilisées. Par ailleurs, les calculs quanto-chimiques ont permis de déterminer les sites de déprotonations pour les molécules possédant deux protons acides, et ce dans la phase gaz ainsi que dans les trois solvants ; nous avons constaté, pour certaines molécules, que le site de déprotonation change d'un milieu à l'autre. L'explication d'un tel comportement doit se faire en se basant sur des calculs plus poussés, en tenant compte de plusieurs paramètres, liés aux solvants mais également aux solutés. Une telle exploration peut faire l'objet d'une étude antérieure.

Références bibliographiques

- [1] Jean-Louis BURGOT.(2015). Détermination des constantes d'acidité en milieu aqueux.
- [2] Toure, O., Dussap, C. G., & Lebert, A. (2013). Comparison of predicted pKa values for some amino-acids, dipeptides and tripeptides, using COSMO-RS, ChemAxon and ACD/LABS methods. *Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles*, 68(2), 281-297.
- [3] L. Sucha, S. KotrlyÂ.(1972). *Solution Equilibria in Analytical Chemistry*, Van Nostrand Reinhold, London.
- [4] Bos, M, & Van Der Linden, W. E. (1996). A knowledge based advisory system for acid/base titrations in non-aqueous solvents. *Analytica chimica acta*, 332(2-3), 201-211.
- [5] Chantooni, M. K., & Kolthoff, I. M. (1979). Resolution of acid strength in tert-butyl alcohol and isopropyl alcohol of substituted benzoic acids, phenols, and aliphatic carboxylic acids. *Analytical Chemistry*, 51(1), 133-140.
- [6] Rived, F., Rosés, M., & Bosch, E. (1998). Dissociation constants of neutral and charged acids in methyl alcohol. The acid strength resolution. *Analytica Chimica Acta*, 374(2-3), 309-324.
- [7] Busch, M., Ahlberg, E., Ahlberg, E., & Laasonen, K. (2022). How to Predict the p K a of Any Compound in Any Solvent. *ACS omega*.
- [8] Bardez, É. (2012). L'acido-basicité. Des observations aux concepts, les étapes-clés du début du xix^e siècle. *Bulletin de la Sabix. Société des amis de la Bibliothèque et de l'Histoire de l'École polytechnique*, (50), 15-29.
- [9] Ouertatani, L., & Dumon, A. (2007). Evolution historique des concepts d'acide et de base. *Actualité Chimique*, 306, 40.
- [10] Yves Gautier, Pierre Souchay, « acides & bases », *Encyclopaedia Universalis* [en ligne], consulté le 11 mai 2022. URL : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/acides-et-bases/>.
- [11] Arnaud, P., Jamart, B., Bodiguel, J., & Brosse, N. (2015). *Chimie organique: les cours de Paul Arnaud* (p. 1). Dunod.
- [12] Pearson, R. G. (1997). *Chemical hardness* (Vol. 10, No. 3527606173). Weinheim: Wiley-VCH.
- [13] Hall, Norris F. (mars 1940). "Systèmes d'acides et de bases". *Journal of Chemical Education*. 17 (3): 124-128. Bibcode : 1940JChEd..17..124H . doi : 10.1021 / ed017p124.
- [14] un b Miessler & Tarr . (1991). pp. 167-169 - Selon cette page, la définition originale était que "les acides ont tendance à perdre un proton.
- [15]Mme M.Beujarou. (2013). *Les effets inductifs et les intermédiaires réactionnels*, EPST-Tlemcen.

- [16] Chris P Schaller, Ph.D , (Collège Saint-Benoît / Université Saint John's).
- [17] D.Bégin, M.Gérin, Les grandes familles de solvant organiques, Utilisation et aspect physico-chimique.
- [18][https://chem.libretexts.org/Courses/Purdue/Purdue%3A_Chem_26505%3A_Organic_Chemistry_I_\(Lipton\)/Chapter_8._Acid-Base_Reactions/8.4_Solvent_Effects](https://chem.libretexts.org/Courses/Purdue/Purdue%3A_Chem_26505%3A_Organic_Chemistry_I_(Lipton)/Chapter_8._Acid-Base_Reactions/8.4_Solvent_Effects).
- [19] Cours de chimie générale et organique - G. Dupuis - Lycée Faidherbe de LILLE.
- [20] Launay, A. (2017). Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales—cinquième édition J. Bruneton, Éditions Lavoisier Tec & Doc, 2016, 1 488 p, 195,00€. *Phytothérapie*, 15(5), 316.
- [21] Bearnais-Barbry, S. (2001). Etude de la photoréactivité de la méthoxy-p-quinone et de phényl-p-benzoquinones en solution (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [22] Wikipédia. Dimethyl sulfoxides sur https://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_sulfoxide.
- [23] Bégin, D., Lavoué, J., & Gérin, M. (2002). BILANS DE CONNAISSANCES.
- [24] André Cros, Initiation à la chimie moderne, Librairie Eugénr Berlin-8 (1968), Rue Férou-Paris-6 , No d'édition :3741,ISBN 2-7011-0058-5.
- [25] «Interactions hydrophobes». Chimie LibreTexts, Libretexts, 14 mai 2017, disponible ici. Consulté le 20 septembre 2017.
- [26] Gilberg, M. R., & Seeley, N. J. (1982). Liquid ammonia as a solvent and reagent in conservation. *Studies in conservation*, 27(1), 38-44.
- [27] Ji, P., Atherton, J., & Page, M. I. (2011). Liquid ammonia as a dipolar aprotic solvent for aliphatic nucleophilic substitution reactions. *The Journal of Organic Chemistry*, 76(5), 1425-1435.
- [28] Claude Cohen-TANNOUDJI, Bernarrd Diu, Franck Laloe. « Ondes et particules »(chap 1), Mécanique quantique , Editeur des sciences et des arts, ISBN 2705 6 6074 7.
- [29] Alongi, K. S., & Shields, G. C. (2010). Theoretical calculations of acid dissociation constants: a review article. *Annual reports in computational chemistry*, 6, 113-138.
- [30] Liptak, M. D., Gross, K. C., Seybold, P. G., Feldgus, S., & Shields, G. C. (2002). Absolute p K a determinations for substituted phenols. *Journal of the American Chemical Society*, 124(22),6421-6427.
- [31]http://www.physiquequantique.wikibis.com/theorie_de_la_fonctionnelle_de_la_densite.php.

- [32] Lardjane, S. (2013). Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt (Doctoral dissertation, Belfort-Montbéliard).
- [33] T. Simonson. (2001). *Curr. Opin. Struct. Biol.* 11, 243-253.
- [34] Donald Bashford. (2011). St. Jude Children's Research Hospital Memphis, SCRF champ de réaction auto-cohérent.
- [35] M^{elle} Chemouri Hafida. (2011). Etude théorique des réactions Diels-Alder : Régiosélectivité, Stéréosélectivité, effet de solvant de catalyseur. Université Abou Bekr Belkaid de Telemcen.
- [36] Ariche Berkane. (2015). Etude théorique des propriétés thermodynamiques et structurales des systèmes micellaires, Université d'ORAN.
- [37] Kevin Roy; Mahdi Zeghal; Jessica M. Thomas; and Kathy-Sarah Focsaneanu, *La Chimie Générale pour les Gee-Gees*.
- [38] 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.
- [39] N.Azrou, M.Hilali, H.Bourzi, L.Bazzi, S.El Issami, D.Peeters. Déterminations théorique des pKa's de la molécule d'histamine. Université Ibn Zohr, Faculté des sciences, D.P. 8106, Agadir, Maroc.
- [40] Ho, J., & Coote, M. L. (2010). A universal approach for continuum solvent pKa calculations: are we there yet?. *Theoretical Chemistry Accounts*, 125(1), 3-21.
- [41] Mchedlov-Petrossyan, N. O. (2009). Nikolai Izmailov and the electrochemistry of solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 145(3), 110-115..
- [42] Budevsky, O. (1989). Effectivity of solvents—A new approach in non-aqueous acid—base titrimetry. *Talanta*, 36(12), 1209-1216.
- [43] Rived, F., Rosés, M., & Bosch, E. (1998). Dissociation constants of neutral and charged acids in methyl alcohol. The acid strength resolution. *Analytica chimica acta*, 374(2-3), 309-324.
- [44] Bosch, E., Rived, F., Rosés, M., & Sales, J. (1999). Hammett-Taft and Drago models in the prediction of acidity constant values of neutral and cationic acids in methanol. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (9), 1953-1958.

- [45] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, (2009), Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [46] Morency, M., Néron, S., Iftimie, R., & Wuest, J. D. (2021). Predicting p K a Values of Quinols and Related Aromatic Compounds with Multiple OH Groups. *The Journal of Organic Chemistry*, 86(21), 14444-14460.
- [47] Ji, P., Atherton, J., & Page, M. I. (2011). Liquid ammonia as a dipolar aprotic solvent for aliphatic nucleophilic substitution reactions. *The Journal of Organic Chemistry*, 76(5), 1425-1435.
- [48] Bordwell, F. G., McCallum, R. J., & Olmstead, W. N. (1984). Acidities and hydrogen bonding of phenols in dimethyl sulfoxide. *The Journal of Organic Chemistry*, 49(8), 1424-1427.
- [49] Ariche, B., & Rahmouni, A. (2018). Theoretical study on the acidities of pyrrole, indole, carbazole and their hydrocarbon analogues in DMSO. *Canadian Journal of Chemistry*, 96(12), 1001-1009.