

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة
Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم
Faculté des Sciences
قسم الكيمياء
Département de chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie Théorique et Computationnelle

Thème

Test de la relation de Hammett, en milieu non aqueux, pour l'étude du caractère acide

Présenté par :

▪ HARBI BOUCHRA

Devant le jury composé de :

Président

Mr. BRAHIM Houari

Pr. Université de saida

Examinateur

Mr. HADJI Djebar

MCA. Université de saida

Rapporteur

Mr. ARICHE Berkane

MCA. Université de saida

Année universitaire 2021-2022

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à mère DJELTI Yamina qui m'a donnée tout son amour pour mener à bien mes études et qui a tout fait pour ma réussite.

A ma grand-mère oum Elkhir j'aurais aimé qu'elle soit présente. Que son ame repose en paix.

A mon très cher père HARBI Bouanani.

A mes chères sœurs : Ikram et Nawal.

A mes chers frères : Sid Ahmed et Djamel.

A mes neveux Adnan et Lina.

A tous mes amies : Amel, Maroua, Chaima, Zahra, Abir et Yousra

A ma grand-mère que dieu la protège.

A tous mes enseignants.

A tous ceux que j'aime et je respecte.

Enfin a tout la promotion CTC 2021-2022

Remerciement

Je remercie « Allah », le tout puissant, de m'avoir donné le courage et la santé pour réaliser ce modeste travail.

*Tout d'abord, je tiens à exprimer mes vifs remerciements envers mon encadreur **Dr Berkane ARICHE**, pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa rigueur, sa disponibilité et sa patience durant la préparation de ce mémoire*

*Je remercie le professeur **Ali RAHMOUNI**, directeur du Laboratoire LMMC pour son aide pratique et ses précieux conseils*

*Je voudrais également , exprimer ma reconnaissance à **Mr BRAHIM Houari** et **Mr HADJI Djebbar** qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce mémoire.*

*Je tiens particulièrement à remercier **Dr KADARI Rekia**, qu'elle trouve ici ma profonde gratitude pour ses encouragements. Je la remercie vivement pour ses efforts, sa patience et sa gentillesse.*

Je tiens à remercier aussi tous mes amis et ceux qui ont été avec moi durant mes études en particulier ma copine kawther.

Merci enfin à mes parents, ma sœur et mes frères d'être

Toujours Là pour moi.

Liste Des Abréviations

DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité.
SMD	Modèle universel de solvation basé sur la densité électronique du soluté.
DMSO	Diméthylsulfoxyde.
M062X	Fonctionnelle de Minnesota.
pK_a	Constante d'acidité.
K_a	Constante d'équilibre.
ΔG_{gaz}	Enthalpie libre de déprotonation en phase gaz.
ΔG_{solv}	Enthalpie libre de solvation.
ΔG_{sol}	Enthalpie libre de déprotonation dans la phase liquide.
ΔG_{solv}(H⁺)	Enthalpie libre de solvation du proton.
G°(HA)	Enthalpie libre de l'acide en phase gazeuse.
G°(A⁻)	Enthalpie libre de la base conjuguée en phase gaz.
G*_{sol}(HA)	Enthalpie libre de l'acide en solution.
G*_{sol}(A⁻)	Enthalpie libre de la base conjuguée en solution.
AD	Déviations absolues.
MAD	Déviations moyennes absolues.
Exp(pK_a)	Valeur expérimentale de la constante d'acidité.
pK_a Hamm	Valeur de la constante d'acidité calculée par l'équation de Hammett.
PK_a fitt	Valeur de la constante d'acidité calculée par extrapolation.

Liste des tableaux

Tableau I.1. Quelques propriétés physiques de l'eau.	12
Tableau I.2. Quelques propriétés physiques le diméthylsulfoxyde.	12
Tableau I.3. Quelques propriétés physiques de l'ammoniac.	13
Tableau III.1. Structure des molécules de la série étudiée.	24
Tableau III.2. Le calcul de l'enthalpie libre de déprotonation en phase gaz (kcal/mol) et déviations absolues maximales.	26
Tableau III.3. Les valeurs des enthalpies libres de solvation.	28
Tableau III.4. Les valeurs des pK _a s calculé par voie quantochimique, les valeurs expérimentales des pK _a s et les déviations absolues (AD) exprimées en unité-pka.	29
Tableau III.5. Les valeurs de l'enthalpie libre de solvation dans le solvant DMSO, pK _a s calculées et les deux valeurs expérimentales de pK _a expérimentale.	30
Tableau III.6. Les enthalpies libres de solvation, des formes neutres et déprotonées dans le l'ammoniac et les valeurs des pK _a s calculées.	31
Tableau III.7. Valeurs expérimentales des pK _a s des séries d'acides dans l'eau, le diméthylsulfoxyde et ammoniac.	32
Tableau III.8. Paramètres σ l et valeurs des pK _a relatives à l'ammoniac, calculées par voies empiriques et théorique.	35
Tableau III.9. Paramètres σ l et valeurs des pK _a relatives à DMSO, calculées par voies empiriques et théorique.	38

Liste Des Figures

Figure I.1. La molécule d'Eau.	03
Figure I.2. La molécule de la diméthylsulfoxyde.	04
FigureI.3. Réaction soluté solvant.	05
Figure I.4. Réaction d'ionisation des acides benzoïques para-substitués utilisée comme référence pour la détermination des coefficients ρ de Hammett.	10
FigureI.5 : Le phénol, le plus simple des composés phénoliques.	11
FigureII.1 Modèle de continuum.	16
FigureIII.1. Corrélations linéaires entre les valeurs expérimentales des pK_a s	33
Figure III.2. Déviations absolues, des pK_a s calculées par des approches théoriques et empiriques dans le DMSO	36
Figure III.3. Déviations absolues, des pK_a s calculées par des approches théoriques et empiriques, dans l'ammoniac.	39

Liste Des Schémas

Schéma II.1. Cycle thermodynamique reliant la phase gazeuse et la phase liquide **19**
lors de la dissociation des protons.

Résumé

L'objectif du travail, réalisé dans le cadre de ce projet de fin d'étude, consiste à tester la validité de la relation de Hammett, dans le DMSO et dans l'ammoniac, pour une série de phénols substitués. Une évaluation quantochimique a permis de proposer des valeurs préliminaires de pK_{aS} dans le DMSO et dans l'ammoniac en plus de ceux relatives à l'eau. Le recours à une relation empirique, issue des travaux d'Izmailov, a permis une estimation empirique des pK_{aS} dans le DMSO et dans l'ammoniac et ce en utilisant les pK_{aS} relatifs à l'eau. Cette méthode nous a permis également de calculer les paramètres ρ_i de la relation de Hammett pour le DMSO et l'ammoniac. En fin la relation de Hammett a été testée avec succès pour la série de phénols dans les deux solvants non-aqueux considérés.

Abstract

The objective of the work, carried out as part of this final study project, is to test the validity of the Hammett relationship in DMSO and ammonia for a series of substituted phenols. Quantum-chemical calculations suggested preliminary pK_as values for DMSO and ammonia in addition to those related to water. The use of an empirical relationship, resulting from Izmailov's work, allowed an empirical estimation of pK_as in DMSO and ammonia using water-related pK_as. This method also allowed us to calculate the ρ_i parameters of the Hammett relationship for DMSO and ammonia. The Hammett's relationship was successfully tested for the series of phenols in the two non-aqueous solvents considered.

ملخص

يتمثل الهدف من العمل ، الذي تم تنفيذه في إطار هذا المشروع ، في اختبار صلاحية علاقة هاميت ، في DMSO وفي الأمونيا ، لسلسلة من الفينولات المركبة .الحساب الكيمياء-الكمي أتاح اقتراح القيم الأولية لـ pK_{as} في DMSO وفي الأمونيا بالإضافة إلى تلك المتعلقة بالماء .سمح استخدام العلاقة التجريبية ، الناتجة عن عمل اسماعيلوف ، بتقدير تجريبي لـ pK_{as} في DMSO وفي الأمونيا ، باستخدام pK_{as} المتعلقة بالماء .سمحت لنا هذه الطريقة أيضًا بحساب المعاملات ρ الخاصة بعلاقة هاميت لـ DMSO والأمونيا .أخيرًا تم اختبار علاقة هاميت بنجاح لسلسلة الفينولات في المذيبات غير المائية التي تم اخذها في الحساب.

Table de matière

Introduction générale	01
CHAPITRE I : Synthèse bibliographique	
I.1. Introduction	03
I.2. Classification des solvants selon leur structure moléculaire	03
I.3. Classification des solvants selon leur composition	04
I.3.1 Les solvants inorganiques	04
I.3.2 Les solvants organiques	04
I.3.3 Les solvants oxygénés	04
I.3.4 Les solvants halogénés	04
I.4. La solvation	04
I.5. Etude de la solvation par les méthodes théoriques	05
I.6. L'effet de solvant	05
I.6.1 La Solvation implicite	06
I.6.2 La Solvation explicite	06
I.7. Les acides et les bases	07

I.8. Les réactions acide–base	08
I.9. Relations d'enthalpie libre	08
I.10. L'équation de Hammett	09
I.11. La constante de réaction rho (ρ)	10
I.12 La constante de substituant sigma(σ)	10
I.13 les phénols	11
I.14. Les solvants utilisés dans ce cadre de travail	11
I.14.1 l'eau	11
I.14.2. Le diméthylsulfoxyde	12
I.14.3. l'ammoniac	12
CHAPITRE II : Méthodologie	
II.1. introduction	15
II.2. Evaluation quato-chimique de la valeur de pK_a	15
II.2.1. Estimation de l'enthalpie libre en phase gazeuse	15
II.2.2. Estimation théorique des constantes d'acidité	16
II.2.2.1. La méthode du « continuum solvation »	16
II.2.2.2. L'électrostatique	17
II.2.2.3. La cavitation	17
II.2.2.4. La répulsion-dispersion	18

II.2.3. Modèle SCRF (Self-Consistent Reaction Field)	18
II.2.4. Le modèle SMD	18
II.2.5.Évaluation de pK_a	19
II.2.6. Estimation empirique	21
II.3. Détails de calculs	21
CHAPITRE III : Résultats et discussions	
III.1. Structure des phénols de la série étudiée	24
III.2. Enthalpie libre de déprotonation en phase gazeuse	25
III.3. Calcul des $pK_{a,s}$ en milieu aqueux	27
III.4. Calcul des $pK_{a,s}$ dans le DMSO	30
III.5. Calculs des $pK_{a,s}$ dans l'ammoniac	31
III.6. Prédiction empiriques des $pK_{a,s}$ en milieux non-aqueux	32
III.7. Estimation empirique des $pK_{a,s}$ dans le DMSO	34
III.8. Estimation empirique des $pK_{a,s}$ dans l'ammoniac	34
Conclusion générale	41
Références bibliographiques	44

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Ces dernières années les ordinateurs ont pris beaucoup de place dans la science, la chimie computationnelle est un domaine de la chimie qui développe des outils et méthodes informatiques de manière théorique.

Il existe plusieurs méthodes théoriques pour calculer les enthalpies libres de déprotonation en phase gazeuse et donc tous les calculs dans ce travail sont réalisés par la méthode DFT M062X/6-31+G(d,p), aussi les enthalpies libres standard de solvation par la même méthode avec le modèle SMD de différents solvants l'eau, le DMSO et l'ammoniac.

Constant d'acidité est l'un des propriétés physico-chimiques moléculaires les plus importants dans la chimie. La compréhension des valeurs de pKa nous permet dans une réaction acide-base de prévoir les sens favoriser de l'équilibre acide-base.

D'autre part elles peuvent être également utilisées pour prédire l'effet des substituants sur l'acidité. Ainsi une corrélation de type linéaire qui permette d'évaluer quantitativement cet effet dans différents solvants une formule a été proposée par Hammett [1].

L'équation de Hammett est l'une des relations linéaires d'énergie libre les plus simples et les plus populaires, L'équation décrivant la corrélation linéaire entre une série de réactions avec des aromatiques substitués et l'hydrolyse des acides benzoïques avec la nature des meta ou para substituant cette relation est exprimée comme suit :

$$\text{Log}(k/k_0) = \rho \sigma \quad [2]$$

L'objectif de ce travail de fin d'étude, concerne l'évaluation des paramètres ρ et σ pour des molécules acides dans un milieu non aqueux et possiblement prédire les constantes de dissociation pour des molécules acides dont le pK_a n'est pas disponible dans la littérature.

Ce manuscrit est présenté en trois chapitres. le premier chapitre présente une synthèse bibliographique concernant la solvation et l'équation de Hammett. Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes théoriques et détails de calculs utilisés dans le cadre de ce travail. Le dernier chapitre regroupe l'interprétation des résultats obtenues avec la discussion et les conclusions.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

I.1 Introduction :

Les solvants sont indispensables au bon fonctionnement de nombreux produits de notre vie quotidienne. Chaque jour, nous profitons des avantages d'un large éventail de solvants ayant chacun ses qualités propres. L'industrie des solvants s'engage à veiller au respect des principes de bonne gestion des produits ainsi qu'à la santé et à la sécurité de tous les utilisateurs.

Un solvant est une substance, liquide ou supercritique à sa température d'utilisation, qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. Les solvants permettent de dissoudre les réactifs et d'amener les réactifs en contact. Ils ne réagissent pas chimiquement avec le composé dissous : ils sont inertes. Les solvants peuvent aussi être utilisés pour extraire les composés solubles d'un mélange.

Il existe de nombreuses classifications des solvants : en fonction de la nature chimique du composé, de sa polarité, de ses propriétés physico-chimiques, de son secteur d'utilisation, de sa toxicité, de son origine (pétrolière ou agrosourcée), etc [3].

I.2. Classification des solvants selon leur structure moléculaire :

Les solvants polaires possédant un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptibles de former des liaisons hydrogènes. Par exemple, l'eau, le méthanol, l'éthanol, etc.

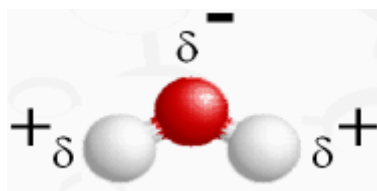


Figure I.1. La molécule d'eau

Les solvants aprotiques polaires possédant un moment dipolaire non nul et dénué d'atomes d'hydrogènes susceptibles de former des liaisons hydrogènes. Par exemple, l'acétonitrile (CH_3CN), le diméthylesulfoxyde (DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), le tétrahydrofurane (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), etc.

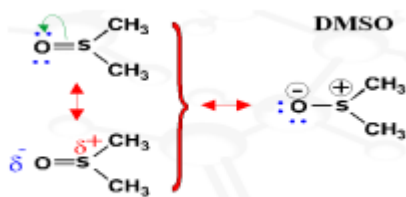


Figure I.2. La molécule du diméthylsulfoxyde.

Les solvants aprotiques apolaires : possédant un moment dipolaire permanent nul. Par exemple, le benzène, les hydrocarbures: alcanes ramifiés ou linéaires, alcanes cycliques, alcènes, etc [4].

I.3. Classification des solvants selon leur composition :

I.3.1 Les solvants inorganiques : Ce sont des solvants ne contenant pas de carbone. L'eau, les solutions aqueuses contenant des additives (tensioactifs, solution tampon...) et l'acide sulfurique concentré sont les solvants inorganiques les plus connus.

I.3.2 Les solvants organiques : Ce sont des solvants contenant du carbone. Ils sont classés en trois familles : Les solvants hydrocarbures : Les hydrocarbures aliphatiques (alcanes, alcènes), Les hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, xylène).

I.3.3 Les solvants oxygénés : Les alcools (éthanol, méthanol), les cétones (acétone), les acides (acide acétique), les esters (acétate d'éthyle), les éthers (éther... mais aussi les éthers de glycol), les autres solvants oxygénés (DMF, DMSO et HMPT).

I.3.4 Les solvants halogénés : Les hydrocarbures halogénés (fluorés, chlorés, bromés ou iodés): perchloroéthylène, trichloréthylène, dichlorométhane chloroforme, tétrachlorométhane (nocifs pour la couche d'ozone) [4].

I.4. La solvation :

La solvation est le phénomène physico-chimique observé lors de la dissolution d'une substance dans un solvant. Lors de l'introduction d'une espèce chimique initialement à l'état solide (sous forme de cristal ou amorphe), liquide ou gazeuse dans un solvant, les atomes, ions ou molécules de l'espèce chimique se dispersent dans la solution et interagissent avec les molécules de solvant. Cette interaction s'appelle la solvation. Elle est de différente nature suivant le soluté et le solvant et recouvre des phénomènes aussi différents

que des interactions ion-dipôle (soluté : Na^+ , solvant : eau), des liaisons hydrogène (soluté alcool, solvant eau) ou des liaisons de van der Waals (soluté méthane, solvant cyclohexane)[5].

Quand le soluté est en phase condensée (liquide ou solide), la solvation entre dans le bilan énergétique qui met en jeu la séparation des molécules ou des ions dans le soluté avant sa dispersion dans le solvant. Le soluté ne se dissout que si les interactions soluté-solvant compensent la perte des interactions soluté-soluté et solvant-solvant [6].

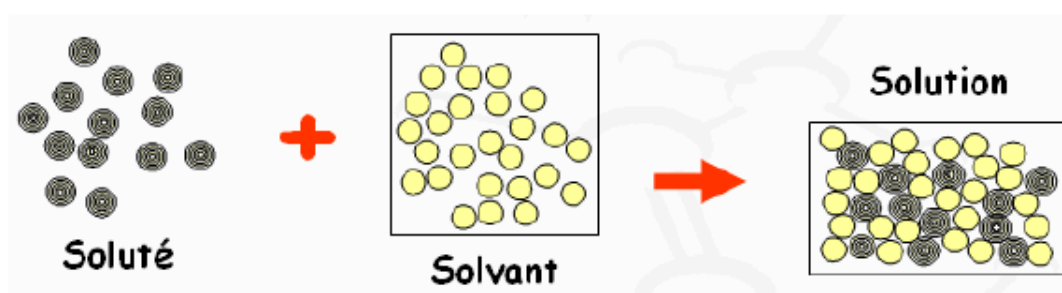


Figure I.3 Réaction soluté solvant [7].

Le liquide qui reçoit est le solvant, la substance qu'on y dissout est le soluté, le mélange obtenu est la solution, l'opération porte le nom souvent de solvation.

I.5. Etude de la solvation par les méthodes théoriques :

Les méthodes théoriques, telles que la modélisation moléculaire permettent aujourd'hui de préciser au niveau atomique et de mieux rationaliser la relation structure/fonction des systèmes biologiques complexes dont les études expérimentales ne sont pas toujours simples à mettre en œuvre, ni évidentes à interpréter.

L'eau joue un rôle très important dans la structure des édifices biomoléculaires et il apparait donc essentiel de bien représenter le solvant autour des solutés dans les études de modélisation moléculaire. Deux grandes stratégies se distinguent pour représenter le solvant en modélisation, les méthodes explicites, qui représentent le solvant de façon microscopique, et les méthodes implicites, qui représentent les effets du solvant de façon macroscopique. [6]

I.6. L'effet de solvant :

Il existe plusieurs approches pour la modélisation de l'effet de solvant en solution. Le choix de la méthode appliquée à la modélisation de l'effet solvant est généralement basé sur un équilibre entre le temps de calcul et la précision requise; un ensemble de données

expérimentales comparant les prédictions des différentes approches est nécessaire pour prendre une telle décision.

I.6.1 La Solvation implicite (solvation continuum) :

La Solvation implicite est une méthode de représentation des solvants comme un milieu continu au lieu de la personne "explicite" des molécules de solvant le plus souvent utilisé dans la dynamique moléculaire et de simulations dans d'autres applications de la mécanique moléculaire. La méthode est souvent utilisée pour estimer l'énergie libre du soluté - solvant et des interactions dans les processus chimiques structurales.

Parmi les méthodes implicites qui permettent le calcul de la contribution électrostatique de l'énergie libre de solvation, on distingue plusieurs approches, dont nous présenterons brièvement les principes fondamentaux :

1. Les méthodes de continuum considèrent le solvant comme un milieu continu de constant diélectrique élevé : on trouve d'une part les méthodes basées sur l'équation de Poisson-Boltzmann, et d'autre part celles basées sur les interactions de paires effectives ;
2. Les méthodes hybrides prennent en compte l'aspect moléculaire du solvant tout en restant implicites : nous verrons d'une part celles des dipôles de Langevin, qui traitent le solvant comme un fluide dipolaire, dont les équations sont basées sur les propriétés de polarisation du solvant, et d'autre part les méthodes reposant sur la théorie de la densité fonctionnelle des liquides, qui prennent en compte les variations de la densité du solvant [8].

I.6.2. La Solvation explicite :

Le modèle explicite ou aussi nommé « super moléculaire » est la première approche à laquelle on pourrait penser afin de quantifier les effets de solvant. Cette approche maintient la nature moléculaire du solvant, elle consiste à introduire autour du système chimique à étudier un nombre défini de molécules explicites individuelles de solvant pour imiter la solvation (représentation atomistique) et offre une image plus proche de la réalité chimique. Cette approche est généralement traitée par l'utilisation de méthodes basées sur la dynamique moléculaire [9].

I.7. Les acides et les bases :

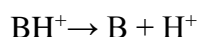
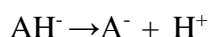
Selon Arrhenius : Un acide est une substance capable de libérer des protons (H^+) lors de sa dissolution dans l'eau,

Une base est une substance qui libère des ions hydroxydes (HO^-) dans les mêmes conditions. Une telle définition de l'acidité et de la basicité reste insuffisante car : de nombreuses réactions s'effectuant en milieu non aqueux sont des interactions acide-base.

Cette définition trop restrictive est maintenant abandonnée.

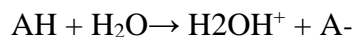
Selon Bronsted et Lowry : Pour ces deux chimistes un acide est une entité chimique susceptible de céder un proton.

Une base est une entité capable de fixer un proton. Une conséquence importante de cette nouvelle approche, provient du fait que tous les processus de perte ou de gain de proton sont réversibles, Ainsi que à tout acide AH , correspond une base A^- appelée sa base conjuguée; à toute base B correspond un acide BH^+ appelé acide conjugué. On peut en général écrire :



Un acide et sa base conjuguée forment un couple acide-base.

Dans ce concept, on définit en règle générale la force d'un acide (ou d'une base) par sa constante de dissociation dans un solvant portique qui est généralement l'eau.



$$K_{eq} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad (1)$$

Selon Lewis : Toute substance capable d'accepter un doublet électronique libre est un acide. Elle possède dans sa structure, un atome ayant une lacune électronique (case quantique ou orbitale atomique vide). Toute espèce chimique capable de donner un doublet électronique est une base. Une base selon Lewis est une entité possédant un ou plusieurs doublets électroniques non-liants.

Les acides selon le concept de LEWIS peuvent être des ions (cations) ou des molécules neutres (H^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+}) (BH_3 , BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$).

Les bases dans la théorie de LEWIS peuvent être des ions (anions) ou des molécules neutres (HO^- , RO^- , RS^- , SO_4^{--} , $RCOO^-$) (H_2O , ROH , RSH , R_2O , R_2S).

Cette dernière notion est la plus large des trois et permet d'associer un caractère acide ou basique à des entités inclassables suivant les autres critères [10].

I.8. Les réactions acido-basiques :

Selon Arrhénius ou Brønsted et Lowry, l'interaction entre un acide et une base se traduit par un échange de proton (s) : prototropie. La réaction conduit à la formation d'un composé de nature ionique appelé sel.

Selon Lewis, l'interaction d'un acide et d'une base conduit à l'établissement d'une liaison par coordination : échange d'électrons. La réaction donne un composé d'addition appelé adduit de Lewis possédant un caractère ionique plus ou moins prononcé [10].

I.9. Relations d'enthalpie libre :

En chimie organique, une relation d'enthalpie libre ou relation énergie Gibbs relie le logarithme d'une constante de vitesse de réaction ou d'équilibre pour une série de réactions avec le logarithme de la constante de vitesse ou d'équilibre pour une série de réactions connexes. Les relations d'enthalpie libre établissent la mesure dans laquelle la formation d'une liaison et la rupture d'une liaison se produisent dans l'état de transition d'une réaction, et en combinaison avec des expériences d'isotopes cinétiques, un mécanisme de réaction peut être déterminé. Les relations d'enthalpie libre sont souvent utilisées pour calculer les constantes d'équilibre puisqu'elles sont expérimentalement difficiles à déterminer.

L'équation de catalyse de Brønsted décrit la relation entre la constante d'ionisation d'une série de catalyseurs et la constante de vitesse de réaction pour une réaction sur laquelle le catalyseur fonctionne.

L'équation d'Edwards relie la puissance nucléophile à la polarisabilité et à la basicité. L'équation de Marcus est un exemple de relation quadratique d'énergie libre.

L'équation de Hammett prédit la constante d'équilibre ou le taux de réaction d'une réaction à partir d'une constante substituant et d'une constante de type de réaction [11]. Autrement dit est une relation linéaire d'énergie libre qui étudie l'effet des changements substituants dans les réactions.

L'UPAC a suggéré que ce nom devrait être remplacé par une relation énergétique linéaire de Gibbs, mais à l'heure actuelle il y a peu de signes d'acceptation de ce changement.

I.10. L'équation de Hammett :

L'équation de Hammett, en chimie organique, est un équation linéaire permet de relier les rendements ou les constantes d'équilibre d'un grand nombre de réactions impliquant des dérivés de l'acide benzoïque avec la nature des meta- ou para-substituants. Cette équation décrit la variation linéaire d'enthalpie libre comme une fonction de seulement deux paramètres, l'un caractéristique de la réaction et l'autre du substituant. Cette équation a été développée et publiée par Louis Plack Hammett en 1937 la suite de ses observations qualitatives publiées en 1935.

L'idée est que pour deux réactions sur deux composés aromatiques différents uniquement par le type de substituant, la variation d'énergie d'activation est proportionnelle à celle d'enthalpie libre⁵. Cette notion ne découle pas des concepts élémentaires de thermochimie ou de cinétique mais a été introduite intuitivement par Hammett [12].

L'équation de base est :

$$\log (k/k_0)=\rho \sigma \quad (2)$$

Avec :

- k: Constante d'acidité d'un phénol substitué.
- K_0 : Constante d'acidité d'un phénol non-substitué.
- ρ est la constante de réaction.
- σ est la constante qui caractérise le substituant [1].

Dans l'équation de Hammett, l'influence du substituant R est décrite par une unique constante σ (définie par rapport à l'hydrogène) et le paramètre ρ décrit la sensibilité de la réaction aux effets de substituants.

La procédure de détermination des deux ensembles de constantes σ et ρ est la suivante : la valeur de ρ est fixée par convention à 1.00 pour l'ionisation des acides benzoïques RC_6H_4COOH Dans l'eau à 25°C [Fig. 4].



Figure I.4 : Réaction d'ionisation des acides benzoïques para-substitués utilisée comme référence pour la détermination des coefficients ρ de Hammett [13].

L'équation de Hammett s'applique également à de nombreuses grandeurs physicochimiques (Fréquences infra-rouge, déplacements chimiques RMN) et pour des systèmes chimiques de taille importante, comme les molécules d'intérêt biologique. Le large champ de validité de l'équation de Hammett en a fait une des équations fondamentales de la chimie organique physique, avec d'autres équations de type LFER (linear free-energy relationship, relations linéaires d'enthalpie libre) [14].

I.11. La constante de réaction rho (ρ) :

La constante de réaction rho (ρ) est un nombre caractéristique d'une réaction donnée, il dépend de la sensibilité d'une réaction aux effets électroniques, inductifs et mésomère, ainsi que les conditions expérimentales dans lesquelles la réaction se produit, est un nombre pour une caractéristique de réaction donnée, qui dépend de la sensibilité des réactions aux effets et conditions électroniques, inductifs et mésomère expérimental avec la réaction, De plus ρ est positif pour toute réaction favorisée par un groupe attracteur, négatif pour toute réaction favorisée par un groupe donneur [1].

I.12. La constante de substituant sigma (σ) :

Le constant sigma de Hammett est une estimation du caractère électroattracteur ou électrodonneur d'un substituant. σ est lié à la nature du substituant et caractérise son effet (inductif ou mésomère) sur la constante d'acidité ou la constante de vitesse de la réaction. Le constant sigma caractériser par la position de substituant σ_m et σ_p selon la position de substituant sur le cycle (en méta ou para). Si la valeur de σ est positive ($K > K_0$), le substituant

est un groupement électroattracteur, s'elle est négative ($K < K_0$), le substituant est un groupement électrodonneur [1].

I.13. Les phénols :

Les phénols sont des composés constitués d'un cycle aromatique hydrocarboné (arène) et d'un ou plusieurs groupes hydroxyle $-OH$ fixé sur un carbone d'un cycle benzénique de formule C_6H_6O . Les polyphénols, composés constitués par exemple de plus d'un cycle phénolique, font partie des phénols. Certains phénols ont des fonctions biologiques importantes (défense biochimique contre les micro-organismes et champignons chez les végétaux notamment) chez certaines espèces, mais ils peuvent être toxiques pour l'être humain et pour d'autres espèces animales. Quand ils sont anormalement disséminés dans l'environnement, les phénols sont des polluants de l'air, du sol ou de l'eau. De nombreux phénols sont écotoxiques et toxiques. Certains métiers de l'industrie y sont particulièrement exposés [13].

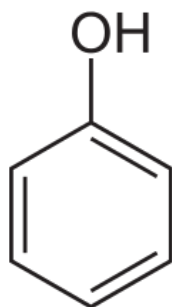


Figure I.5 : Le phénol, le plus simple des composés phénoliques [15].

I.14. Les solvants utilisés dans ce cadre de travail :

I.14.1. L'eau :

L'eau est un excellent solvant il dissout de nombreux solides et certains gaz. Facile à former un mélange homogène. L'eau contient naturellement des sels minéraux dissous, mais également du gaz dissous comme l'oxygène, sans lequel les poissons ne pourraient pas respirer [15]. Il constitue un dipôle électrique permanent (un dipôle électrique est un ensemble de deux charges égales et de signes opposés, à distance fixe l'une de l'autre). Ceci explique pourquoi c'est un bon solvant pour les électrolytes solides, liquides ou gazeux tels que les molécules polaires comme le HCl ou les solides ioniques cristallins comme les sels. En fait,

l'eau peut dissoudre tous les solides ioniques cristallins, ce qui donne des solutions contenant des ions solvatés. C'est pourquoi l'eau est associée à de nombreux phénomènes géologiques [16].

Formule brute	H ₂ O
Masse molaire	18,01 g/mol
Point de fusion	0°C
Point d'ébullition	100°C

Tableau I.1 Quelques propriétés physiques de l'eau [17].

I.14.2. Le diméthylsulfoxyde :

Le diméthylsulfoxyde également noté DMSO, est un solvant organique polaire aprotique de formule C₂H₆OS. C'est un liquide incolore qui dissout les composés polaires et non polaires et qui est miscible avec de nombreux solvants organiques et l'eau. [18]

Il est utilisé en pharmacutique et en chimie, pour ses propriétés de solubilisation des composés organiques. Il est également employé comme dégraissant industriel.

Formule brute	C ₂ H ₆ OS
Masse molaire	78,133 g/mol
Point de fusion	18,5 °C
Point d'ébullition	190,85

Tableau I.2 : Quelques propriétés physiques de le diméthylsulfoxyde [19]

I.14.3L'ammoniac :

L'ammoniac est un composé chimique de formule NH₃ est un incolore, L'ammoniac liquide est le solvant non-aqueux le plus largement utilisé de tous. De façon similaire à l'eau, il est polaire, mais dans une moindre mesure. Il peut cependant se retrouver tel quel dans des cristaux. [20] C'est l'un des composés les plus synthétisés au monde, utilisé comme réfrigérant, et pour la synthèse de nombreux autres composés (dont un grand tonnage d'engrais). C'est aussi un solvant liquide en usage pur, à 20 °C et 8 bars, soit NH₃liquide. [21].

Formule brute	NH ₃
Masse molaire	17,030 g /mol
Point de fusion	-77,7 °C
Point d'ébullition	-33,35

Tableau I.2 : Quelques propriétés physiques de l'ammoniac [21]

Chapitre 2
Méthodologie

II.1. Introduction :

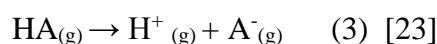
Les fonctions thermodynamiques de dissociation des protons des acides et des bases ont été largement mesurées et évaluées ces dernières années. Beaucoup d'intérêt dans ces études découlait de la célèbre Hammett rho-sigma équation qui a prédit l'ampleur de l'effet d'un substituant sur la force d'un acide Hammett travail original, bien sûr, utilisé l'acide benzoïque lui-même comme l'acide de référence, et " ρ " a été appelé la constante de réaction et " σ " la constante substituant. Le paramètre thermodynamique impliqué était l'énergie libre valeur de changement et la relation entre ΔG et σ a été largement étudié et discuté comme la relation linéaire d'énergie libre.

L'énergie libre de Gibbs, aussi connue sous le nom de fonction de Gibbs, l'énergie de Gibbs, ou enthalpie libre, est une quantité qui est utilisée pour mesurer la quantité maximale de travail effectuée dans un système thermodynamique lorsque la température et la pression sont maintenues constantes. L'énergie libre de Gibbs est indiquée par le symbole « ΔG ». Sa valeur est habituellement exprimée en joules ou en kilojoules. L'énergie libre de Gibbs peut être définie comme la quantité maximale de travail qui peut être extraite d'un système fermé. [22]

II.2. Evaluation quanto-chimique de la valeur de pK_a :

II.2.1. Estimation de l'enthalpie libre en phase gazeuse :

Les enthalpies de déprotonation définies comme étant celles de la réaction (eq 3) Peut-être inversement proportionnel à la force acide de Bronsted, calculée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).



Où :

- (HA) est un acide.
- (H⁺) est un proton.
- et (A⁻) la base conjuguée.

L'enthalpie libre est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = G^\circ(A^-) + G^\circ(H^+) - G^\circ(AH) \quad (4)$$

Avec $G^\circ(H^+)$ [exp] = -6.28 kcal/mol

Les valeurs de $G^\circ(A^-)$ et $G^\circ(AH)$ sont calculées directement avec un niveau de calcul approprié (DFT), tandis que la valeur de $G^\circ(H^+)$ ne peut pas être évaluée par des méthodes de chimie quantique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé [24].

La contribution thermique et l'optimisation des géométries moléculaires sont obtenues en utilisant un niveau de calcul modéré la méthode de m062x 6-31+g(d,p).

II.2.2. Estimation de l'enthalpie libre en solvant :

II.2.2.1. L'approche du continuum :

Les modèles de type « continuum » impliquent toutes sortes de formes de cavité contenant le soluté, et le solvant se trouvant en-dehors est traité comme un milieu continu [23].

Dans ce modèle les effets des charges des molécules de solvant sont représenté par l'effet d'un milieu diélectrique continu qui entoure la molécule de soluté. Il s'agit des effets de polarisation entre le soluté et le milieu continu.

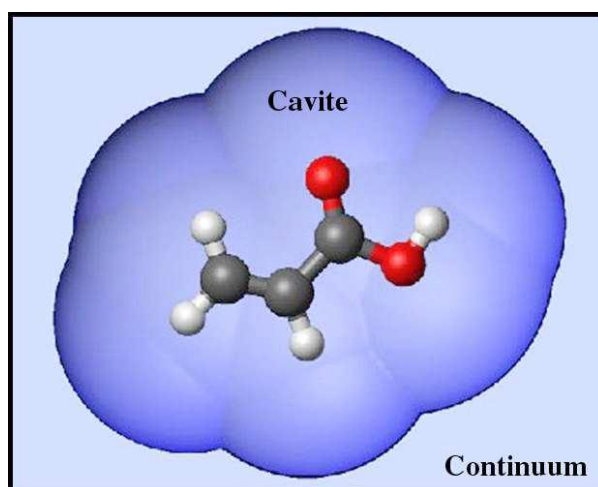


Figure II.1 : Modèle de continuum [25].

Les points important de ce modèle sont :

- Modélisation de l'interaction de polarisation entre le soluté et milieu continu.
- Taille la forme de l'espace qui occupe la molécule de soluté et qu'on appelle « la cavité ».
- calcul de solvation

La construction de la cavité coute une quantité d'énergie qui est positive nommée l'énergie libre de cavitation ΔG_{cav} . cette quantité dépend de la nature du solvant ainsi que la forme de la cavité. le soluté est mis dans la cavité et il va interagir avec le continuum. il existe trois types d'interaction soluté-continuum : interactions électrostatiques ΔG_{elec} , répulsives et dispersives.

$$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta G_{\text{électrostatique}} + \Delta G_{\text{cavitation}} + \Delta G_{\text{dispersion}} \quad (5)$$

II.2.2.2. La contribution électrostatique :

Le terme électrostatique est l'élément le plus important de l'enthalpie libre de solvation. Lors de son évaluation une attention particulière est donnée aux propriétés électroniques du soluté ainsi que propriété à la fois microscopique et macroscopique du solvant dans le cadre des modèles de continuum plusieurs types de solvant peuvent être étudiés, une classification préliminaire est basée sur les propriétés macroscopiques dans la plus importante il y est à la nature et la variation de la constante diélectrique dans le solvant. Le type le plus simple et le plus largement étudié concernent un diélectrique isotrope homogène ayant une constante électrique de type scalaire [26].

II.2.2.3. La cavitation :

La cavité est un espace vide où on insère la molécule du soluté. L'espace entourant la cavité est occupé par un milieu diélectrique et donc polarisable par la densité électronique due à la molécule du soluté à l'intérieur de la cavité. La plus simple forme de la cavité est sphérique, cependant pour une meilleure représentation des interactions de polarisation entre la molécule du soluté et le milieu diélectrique la cavité doit avoir la forme la plus représentative de la densité électronique du soluté.

ΔG de cavitation est une contribution à l'énergie libre de solvation. Elle correspond à l'énergie nécessaire pour vaincre les interactions attractives entre les molécules de solvant et les séparer et créer la cavité.

Le terme de cavitation est toujours positif et il est souvent évalué indépendamment du traitement quantochimique de l'effet de solvant.

II.2.2.4. La répulsion-dispersion :

L'énergie de dispersion-répulsion peut être importante en ce qui concerne les espèces hydrophobes et aromatiques. La définition des termes de répulsion et de dispersion dans le PCM modèle s'appuie sur les expressions développées par Amovilli et Mennucci, qui peut être considéré comme une généralisation de la théorie des forces intermoléculaires au cas spécifique d'un soluté dans une cavité entourée d'un solvant continu. Pour par souci de brièveté, nous rapportons seulement ici les expressions QM finales obtenus par approximation des bases finies déjà introduites [27].

II.2.3. Modèle SCRF (Self-Consistent Reaction Field)

Le modèle SCRF est une méthode de considérer l'effet des solvants polarisables (et éventuellement des systèmes macromoléculaires classiques) sur les systèmes quantiques. Considérons d'abord le cas où seuls des solvants polarisables sont utilisés. Les solvants sont modélisés comme un continuum diélectrique avec une constante diélectrique.

L'algorithme SCRF calcule le champ de réaction à travers des solutions à l'équation de Poisson ou de Poisson-Boltzmann, et obtient de manière itérative l'auto-cohérence entre le champ de réaction et la distribution de charge du système quantique. Ces idées ont leurs racines dans la considération d'Onsager d'un dipôle et d'une molécule avec des polarisabilités point-dipôle à l'intérieur d'une sphère, et ont également été développées dans le modèle de continuum polarisable de Tomasi et ses collègues. [28] Ce modèle possède l'avantage de travailler avec des cavités de forme plus réaliste.

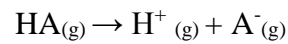
II.2.4. Le modèle SMD

Le modèle SMD est un modèle continuum de solvation basé sur la densité de charge d'un soluté interagissant avec le milieu diélectrique en interaction avec le continuum qui est le solvant, d'où (D) signifie « densité » désigne l'utilisation de la densité électronique complète des atomes. Le modèle est appelé SMD, où D indique que la densité électronique totale de soluté est utilisée sans définir les charges atomiques partielles. SMD est un modèle de solvation universel, où universel désigne son application à tous les types de solutés chargés ou non chargés dans n'importe quel solvant ou milieu.

Le modèle SMD est appliqué tout soluté chargé ou non chargé dans n'importe quel solvant ou liquide pour lequel les informations clés telles que la constante diélectrique, l'indice de réfraction, la tension superficielle et l'acidité doivent être disponibles [29].

II.2.5. Évaluation du pK_a

La constante d'acidité ou constante de dissociation acide, K_a, est une mesure quantitative de la force d'un acide dans une solution. C'est la constante d'équilibre de la réaction de dissociation des espèces acides dans les réactions acide-base. Plus cette constante K_a est élevée, plus la dissociation des molécules en solution est importante et donc plus l'acide est fort. L'équilibre chimique de la dissociation acide peut être écrit de façon symbolique [30] :



La constante d'équilibre est habituellement écrite en termes de quotient de concentrations des différentes espèces à l'équilibre (en mol/L), notées [AH], [A⁻] et [H⁺].

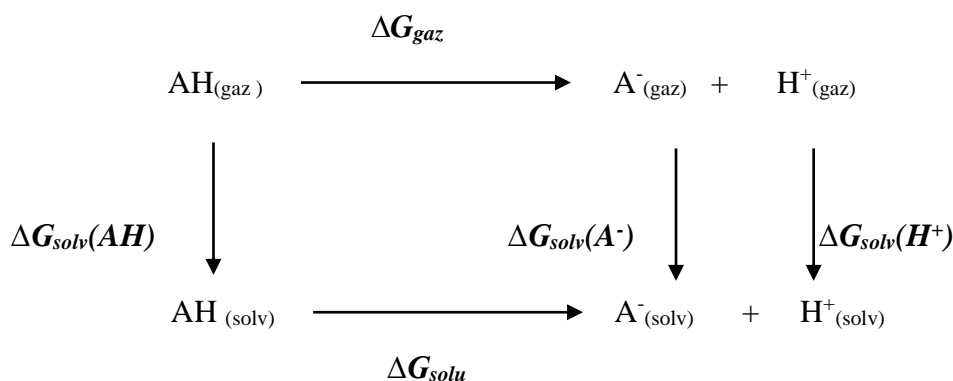
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad [31]$$

Et donc tous les calculs de solvant de continuum pK_a utilisent un cycle thermodynamique tel que celui présenté dans le schéma qui combine une acidité précise en phase gazeuse (expérimentale ou calculés par des méthodes ab initio de haut niveau) avec solvation énergies libres obtenues à partir de divers modèles de solvants.

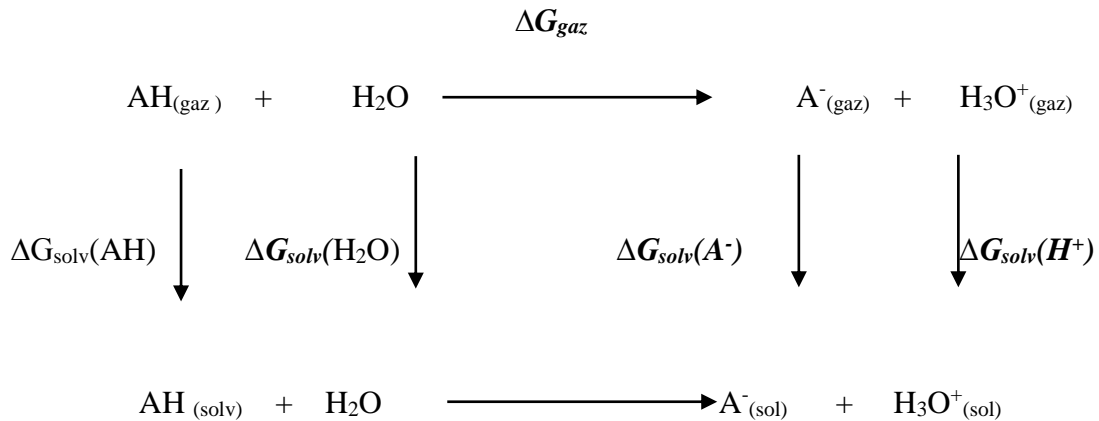
Dans les approches théoriques absolues Les valeurs pK_a peuvent être déterminées par les cycles thermodynamique suivants :

Schéma 1 : Cycle thermodynamique reliant la phase gazeuse et la phase liquide lors de la dissociation des protons.

Cycle A :



Cycle B :



Comme la montre le schéma 1, les cycles A et B donnent résultats identiques, qui sont en très bon accord avec les valeurs pKa expérimentales. En fait, l'excellent accord avec l'expérience est presque certainement garanti donné que ces énergies libres de solvation « expérimentales » ont été obtenus par le cycle A avec pKa expérimental et l'énergie de réaction en phase gazeuse, le cycle A est de loin le plus utilisé en raison de sa simplicité, Bien que le cycle B offre plusieurs avantages par rapport au cycle A. Plus précisément, l'utilisation de l'eau comme co-réactif est parfois nécessaire pour une représentation de la composition chimique réelle en solution [32].

D'après le cycle A l'expression de la constante pKa est donné par la relation suivant :

$$\Delta G_{\text{soln}} = \Delta G_{\text{gaz}} + \Delta G_{\text{solv}}(\text{A}^{-}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{H}^{+}) - \Delta G_{\text{solv}}(\text{AH}) \quad (7)$$

Où

- ΔG_{solv} c'est l'enthalpie libre de déprotonation de l'acide dans la solution,
- et ΔG_{gaz} représente l'enthalpie libre de déprotonation en phase gaz
- et les termes $\Delta G_{\text{solv}}(\text{A}^{-})$, $\Delta G_{\text{solv}}(\text{H}^{+})$ et $\Delta G(\text{AH})$ correspond à l'enthalpie libre de solvation de proton, de la base conjuguée A^{-} et de la phase neutre AH respectivement. Avec AH et A^{-} sont calculé par des modèles de continuum.

Le pKa est donné par

$$\text{pK}_a = \Delta G_{\text{soln}} / R.T.\ln 10 \quad (6)$$

Toutefois, la valeur de l'enthalpie exempte de protons dans un solvant donné ne peut pas être évaluée au moyen d'un calcul quantochimique direct. D'où la valeur de l'enthalpie libre de proton (H^+) de DMSO est -255.1, -265.9, -266.3 [32], et -266.4 kcal/mol, respectivement, où la valeur pour l'eau est proche de la valeur consensuelle de -265,9 kcal/mol.[32] et la valeur de l'ammoniac -275 kcal/mol.

II.2.3. Estimation empirique :

L'équation de Hammett (et ses formes étendues) a été l'un des moyens les plus utilisés pour l'étude et l'interprétation des réactions organiques et de leurs mécanismes. Presque tous les types de réactions organiques ont été traités par l'équation de Hammett, ou sa forme étendue.

L'équation de Hammett décrivant la corrélation linéaire entre une série de réactions avec des aromatiques substitués et l'hydrolyse des acides benzoïques avec les mêmes substituants.

Une corrélation de Hammett de type linéaire a été proposée selon l'équation qui a la forme suivante :

$$\text{Log}(k/k_0) = \rho \sigma \quad (2)$$

- Le constant ρ est une valeur qui est change selon la nature de la réaction.
- Le constant sigma de Hammett est une évaluation du caractère électroattracteur ou électrodonneur d'un substituant. σ varier en fonction de type de substituant par des caractères (inductif ou mésomère) sur la constante d'acidité ou la constante de vitesse de la réaction. Lorsque l'équation de Hammett est appliquée, deux séries de valeurs sont expérimentalement définies σ_m et σ_p selon la position de substituant en méta ou para. et l'équation de Hammett n'est pas utilisable pour les composés substitués en position ortho. σ est déterminée pour une série de groupes substituants.

II.3. Détails de calculs :

Les calculs effectués dans le cadre de ce travail ont été réalisés avec logiciel gaussien 09 [33]. Le point de départ été de faire l'optimisation de tous les acides (séries des phénols) et leurs bases conjuguées en phase gazeuse au niveau M062X/6-31+G(d,p). Ensuite, les calculs de fréquences ont été effectués pour toutes les géométries optimales au niveau M062X/6 - 31+G(d,p). On a calculé par la suite les enthalpies libres de déprotonation. Les enthalpies

libres de déportation en phase gazeuse sont comparées avec les valeurs expérimentales de la base de données NIST [34].

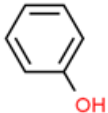
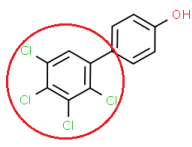
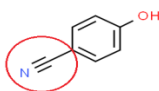
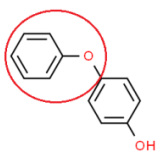
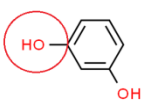
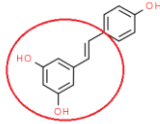
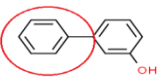
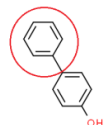
Les calculs des enthalpies libres de solvation pour chaque espèces ont été effectués à l'aide du modèle SCRF (Self-Consistent Reaction Field), en utilisant le modèle SMD au niveau M062X/6-31+G(d,p). Après avoir calculé les enthalpies libres de solvation et afin de pouvoir calculer les pKas, la valeur prise de l'enthalpie libre de solvation du proton dans l'eau est la valeur consensuelle de -265.9 kcal/mol [32], celle relative au diméthylsulfoxyde est de -266.4 Kcal/mol [32] et celle correspondante à l'ammoniac est de -275 kcal/mol. Cette dernière est une valeur non publiée, elle est calculée et proposée par mon encadreur. Les pKas sont également calculés empiriquement par extrapolation et en utilisant la relation de Hammett [2]. A la fin une étude comparative permettra de conclure sur la validité de la relation de Hammett pour le calcul des pKas des phénols, dans le DMSO et dans l'ammoniac.

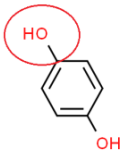
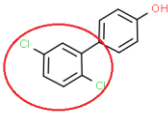
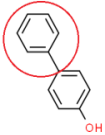
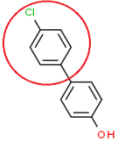
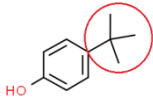
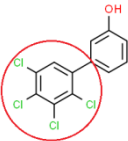
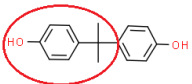
Chapitre 3
Résultats et discussions

III.1. Structure des phénols de la série étudiée :

Les systèmes chimiques étudiés dans le cadre de ce travail sont des phénols, substitués de différentes manières. La série comporte onze molécules substituées en position para et trois molécules substituées en position méta. Les substituants sont soit des radicaux simples tels que les groupements carbonitrile ou hydroxyle, soit des radicaux volumineux tels que le tertio-butyle ou encore des cycles benzéniques substitués. Notre choix s'est porté sur ces systèmes afin de pouvoir tester la validité de la relation empirique de HAMMETT [2]. La sélection de ces systèmes a été également imposée par la disponibilité de leurs valeurs de pKas, en milieux aqueux.

Tableau III.1. Structure des molécules de la série étudiée.

 <p style="text-align: center;">Phénol</p>	 <p style="text-align: center;">2',3',4',5'-tetrachloro-4-hydroxybiphenyl</p>
 <p style="text-align: center;">4-cyanophenol</p>	 <p style="text-align: center;">4-phenoxyphenol</p>
 <p style="text-align: center;">1,3-dihydroxybenzene</p>	 <p style="text-align: center;">Resvératrol</p>
 <p style="text-align: center;">3-hydroxybiphenyl</p>	 <p style="text-align: center;">4-4'-dihydroxybiphenyl</p>

 <p>1,4-dihydroxybenzene</p>	 <p>2,5-dichloro-4'-hydroxybiphenyl</p>
 <p>4-hydroxybiphenyl</p>	 <p>4'-chloro-4-hydroxybiphenyl</p>
 <p>4-t-butylphenol</p>	 <p>2',3',4',5'-tetrachloro-3-hydroxybiphenyl</p>
 <p>Bisphénol A</p>	

III.2. Enthalpie libre de déprotonation en phase gazeuse :

Le calcul de l'enthalpie libre de déprotonation en phase gazeuse a été mené au niveau DFT/M062X+G(d,p). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.2, ils sont comparés avec les valeurs expérimentales, lorsque ces dernières sont disponibles dans la littérature. La deuxième colonne du tableau suivant regroupe les valeurs calculées, la troisième colonne contient les cinq valeurs expérimentales qu'on a pu retrouver dans la base de données NIST, les écarts absolus entre les valeurs théoriques et expérimentales sont présentés dans la dernière colonne.

Tableau III.2. Les valeurs de l'enthalpie libre de déprotonation en phase gazeuse (kcal /mol) et déviations absolues maximales.

Molécules	$\Delta G^{\circ}_{(cal)}$ Kcal/mol	$\Delta G^{\circ}_{(exp)}$ Kcal/mol	AD Kcal/mol
Phénol	340.1	340.8 ^[35]	0.8
		341.5 ^[36]	1.4
		342.3 ^[37]	2.2
		343.4 ^[38]	3.3
4-cyanophenol	322.6	325.3 ^[39]	2.7
		325.7 ^[38]	3.1
1,3-dihydroxybenzene	339.9	338.3 ^[38]	1.6
		339.8 ^[39]	0.1
1,4-dihydroxybenzene	342.9	343.1 ^[39]	0.2
3-hydroxybiphenyl	337.4	N/A	N/A
4-hydroxybiphenyl	334.8	N/A	N/A
4'-chloro-4-hydroxybiphenyl	330.9	N/A	N/A
2',3',4',5'-tetrachloro-3-hydroxybiphenyl	331.0	N/A	N/A
2',3',4',5'-tetrachloro-4-hydroxybiphenyl	325.3	N/A	N/A
4-phenoxyphenol	334.7	N/A	N/A
Resvératrol	328.4	N/A	N/A
2,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl	329.4	N/A	N/A
4-4 dihydroxy biphenyl	334.9	N/A	N/A
4-t-butylphenol	340.5	341.6 ^[35]	1.1
Bisphénol A	338.8	N/A	N/A

L'examen de ces résultats a révélé que les valeurs, de l'enthalpie libre de déprotonation en phase gazeuse, sont comprises entre 322,6 et 342,9 Kcal/mol. D'autre part, les valeurs calculées pour les molécules de phénol, 1,3-dihydroxybenzene, 1,4-dihydroxybenzene, 3-hydroxybiphenyl, 4-t-butylphenol et Bisphénol A fluctuent aux alentours de 340 Kcal/mol. Les valeurs relativement faibles correspondent aux molécules de 4-cyanophenol, du 2',3',4',5'-tetrachloro-4-hydroxybiphenyl et de resvératrol, elles oscillent aux alentours de 325 Kcal/mol. Les écarts absolus entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales disponibles sont acceptables. L'écart le plus important est relatif à la molécule du 4-cyanophenol, il est de l'ordre de 2.7 Kcal/mol. Le meilleur accord avec les données expérimentales correspond à la molécule de 1,3-dihydroxybenzene, il est de 0.1 Kcal/mol. Il est à noter que l'erreur sur les mesures expérimentales, de l'enthalpie libre de déprotonation en phase gazeuse, est généralement de l'ordre de 2 Kcal/mol. Les valeurs proposées, dans la littérature, pour le phénol sont de l'ordre de 340.8, 341.5, 342.3 et 343.4 Kcal/mol. L'écart minimum par rapport à la valeur théorique, qu'on a calculé, est de l'ordre de 0.8 Kcal/mol, ceci nous mène à conclure que la valeur expérimentale la plus probable est de 340.8 Kcal/mol. Cette dernière conclusion est également valable pour les molécules de 4-cyanophenol et de 1,3-dihydroxybenzene, où les écarts minimum correspondant sont de l'ordre 2.7 et 0.1 Kcal/mol, les valeurs expérimentales probables sont de 325.3 et 339.8 Kcal/mol, respectivement.

III.3. Calcul des pK_a s en milieu aqueux :

Le tableau III.3 rassemble les valeurs des enthalpies libres de solvation, dans l'eau, des phénols $\Delta G_{\text{solv}}(\text{AH})$ et de leurs formes déprotonés $\Delta G_{\text{solv}}(\text{A}^-)$. Ces grandeurs sont situées dans la deuxième et la troisième colonne, respectivement.

Tableau III.3. Les valeurs des enthalpies libres de solvation.

Molécules	$\Delta G_{\text{solv}}(\text{AH})$	$\Delta G_{\text{solv}}(\text{A}^-)$
Phénol	-6.86	-62.48
4-cyanophenol	-10.54	-54.45
1,3-dihydroxybenzene	-12.04	-68.96
1,4-dihydroxybenzene	-12.32	-70.24
3-hydroxybiphenyl	-6.50	-60.66
4-hydroxybiphenyl	-6.73	-59.09
4'-chloro-4-hydroxybiphenyl	-7.13	-54.31
2',3',4',5'-tetrachloro-3-hydroxybiphenyl	-5.20	-53.01
2',3',4',5'-tetrachloro-4-hydroxybiphenyl	-5.40	-47.90
4-phenoxyphenol	-7.14	-57.56
Resvératrol	-18.68	-63.96
2,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl	-6.47	-52.45
4-4 dihydroxy biphenyl	-12.15	-63.17
4-t-butylphenol	-2.72	-58.88
Bisphénol A	-12.15	-54.95

Les valeurs des enthalpies libres de solvation calculées sont négatives, elles sont relativement faibles pour les formes moléculaires et deviennent importantes pour les formes déprotonées. Les valeurs des $\Delta G_{\text{solv}}(\text{AH})$ sont comprises entre -2.72 et -18.68 Kcal/mol. alors que les valeurs des $\Delta G_{\text{solv}}(\text{A}^-)$ sont situées entre -47.90 et -70.24 Kcal/mol. Cette constatation peut être expliquée par les natures différentes des structures chimiques des deux formes respectives. Les formes déprotonées correspondent à des espèces chargées négativement, qui sont favorablement solvatées en milieu aqueux.

Le tableau III.4 représente les valeurs des pK_{as} calculé par voie quantochimique, les valeurs expérimentales des pK_{as} et les déviations absolues (AD) exprimées en unité- pK_a .

Tableau III.4. Les valeurs des pK_{as} calculé par voie quantochimique, les valeurs expérimentales des pK_{as} et les déviations absolues (AD) exprimées en unité- pK_a .

Molécules	Pka(cal)	Pka(exp)	AD
Phénol	13.6	10.0	3.6
4-cyanophenol	9.4	8.0	1.4
1,3-dihydroxybenzene	12.5	9.3	3.2
1,4-dihydroxybenzene	14.0	9.9	4.1
3-hydroxybiphenyl	12.7	9.6	3.1
4-hydroxybiphenyl	12.2	9.8	2.4
4'-chloro-4-hydroxybiphenyl	13.0	9.7	3.3
2',3',4',5'-tetrachloro-3-hydroxybiphenyl	12.7	10.1	2.6
2',3',4',5'-tetrachloro-4-hydroxybiphenyl	12.4	10.0	2.4
4-phenoxyphenol	13.5	9.8	3.7
Resvératrol	12.7	8.8	3.9
2,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl	12.8	9.5	3.3
4-4 dihydroxy biphenyl	13.2	9.7	3.5
4-t-butylphenol	13.5	10.1	3.4
Bisphénol A	15.5	9.7	5.8
MAD			3.3

L'examen des valeurs des déviations absolues nous indique que ces dernières sont comprises entre 1.4 et 5.8 unité- pK_a . L'écart important observé pour la valeur de pK_a relative au bisphénol A est peut être dû à l'évaluation de l'enthalpie libre de déprotonation dans la phase gazeuse. Il est à noter que cette dernière a été calculée par un niveau calcul modéré (M062X/6-31+G(d,p)) et l'inexistence de la donnée expérimentale ne nous a pas permis de juger l'exactitude de la valeur qu'on a calculé. Les déviations calculées pour les pK_{as} de 1,4-dihydroxybenzene, Resvératrol, 4-phenoxyphenol et pour le phénol sont également élevées,

elles dépassent la marge d'erreur acceptable pour ce type de calcul, qui est de l'ordre de 3.5 unité-pKa. Cependant, l'écart global représenté par la déviation absolue moyenne, évaluée pour l'ensemble des molécules de la série est de l'ordre de 3.3 unité-pKa. Il est ainsi inférieur à la marge d'erreur acceptable.

III.4. Calcul des pK_as dans le DMSO :

Le tableau III.5 regroupe les valeurs calculées de l'enthalpie libre de solvation des phénols (AH) et de leurs formes déprotonées (A⁻) dans le solvant DMSO. Il contient également les pK_as calculées ainsi que les deux valeurs expérimentales de pK_a qu'on a pu retrouver dans la littérature.

Tableau III.5. Les valeurs de l'enthalpie libre de solvation dans le solvant DMSO, pK_as calculées et les deux valeurs expérimentales de pK_a expérimentale.

Molécules	$\Delta G_{\text{solv}}(\text{AH})$	$\Delta G_{\text{solv}}(\text{A}^-)$	pK _a (cal)	pK _a (exp)	AD
Phénol	-3.97	-51.89	18.9	18	0.9
4-cyanophenol	-7.69	-45.77	13.3	13.2	0.1
1,3-dihydroxybenzene	-5.77	-54.03	18.5	N/A	N/A
1,4-dihydroxybenzene	-5.91	-53.98	20.9	N/A	N/A
3-hydroxybiphenyl	-4.01	-49.55	18.7	N/A	N/A
4-hydroxybiphenyl	-4.26	-48.50	17.7	N/A	N/A
4'-chloro-4-hydroxybiphenyl	-4.85	-45.33	17.6	N/A	N/A
2',3',4',5'-tetrachloro-3-hydroxybiphenyl	-3.38	-43.01	18.3	N/A	N/A
2',3',4',5'-tetrachloro-4-hydroxybiphenyl	-3.55	-40.03	16.4	N/A	N/A
4-phenoxyphenol	-3.79	-46.44	18.8	N/A	N/A
Resveratrol	-9.52	-48.81	16.7	N/A	N/A
2,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl	-4.30	-43.86	17.2	N/A	N/A
4-4 dihydroxy biphenyl	-6.29	-50.09	18.1	N/A	N/A
4-t-butylphenol	0.03	-46.99	19.6	N/A	N/A
Bisphénol	-2.16	-48.12	19.3	N/A	N/A

Les enthalpies libres de solvation calculées pour les molécules neutres sont négatives et relativement faibles, à l'exception de la valeur relative à 4-t-butylphenol qui est de 0.03

Kcal/mol. Cette tendance est expliquée par la nature neutre des molécules étudiées. Les enthalpies libres de solvation dans les formes déprotonées sont larges et négatives et ce à cause de la contribution électrostatique, caractéristique de la solvation des formes anioniques.

Les valeurs des pK_as calculées théoriquement, dans le DMSO, sont plus grandes que celles relative à l'eau, ceci montre que les phénols étudiés deviennent moins acide dans le DMSO. La rareté des valeurs expérimentales des pK_as dans le DMSO ne nous a pas permis de d'évaluer l'erreur commise lors des calculs effectués. Les seules valeurs expérimentales des pK_as, retrouvé dans la littérature, relatives aux molécules de phénol et de 4-cyanophenol, ont des déviations absolues de l'ordre de 0.9 et 0.1 unité-pK_a, respectivement. Ces déviations sont assez acceptables, sachant que la marge d'erreur acceptable, pour ce type de calcul est de 4.25 unité-pK_a dans le DMSO [38].

III.5. Calculs des pK_as dans l'ammoniac :

Les constantes d'acidités des phénols dans les milieux non-aqueux sont extrêmement rares. Les molécules de la série étudiée n'ont qu'une seule valeur expérimentale dans la littérature, elle est relative au phénol et elle est de l'ordre de 6.02. Les enthalpies libres de solvation, des formes neutres et déprotonées ainsi que les valeurs des pK_as calculées, sont regroupées dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Les enthalpies libres de solvation, des formes neutres et déprotonées dans le l'ammoniac et les valeurs des pK_a calculées.

Molécules	$\Delta G_{\text{solv}}(\text{AH})$	$\Delta G_{\text{solv}}(\text{A}^-)$	pK _a (cal)	pK _a (exp)
Phénol	6.25	-46.57	9.0	6.02
4-cyanophenol	4.76	-37.09	4.2	N/A
1,3-dihydroxybenzene	2.45	-51.48	8.0	N/A
1,4-dihydroxybenzene	2.28	-53.98	8.5	N/A
3-hydroxybiphenyl	14.90	-36.36	8.4	N/A
4-hydroxybiphenyl	14.56	-35.36	7.3	N/A
4'-chloro-4-hydroxybiphenyl	15.57	-29.71	7.8	N/A
2',3',4',5'-tetrachloro-3-hydroxybiphenyl	21.29	-23.82	8.0	N/A
2',3',4',5'-tetrachloro-4-hydroxybiphenyl	21.16	-19.53	7.0	N/A
4-phenoxyphenol	15.40	-32.48	8.7	N/A
Resvératrol	9.32	-33.77	7.6	N/A
2,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl	17.53	-26.29	7.8	N/A
4-4 dihydroxy biphenyl	10.68	-38.09	8.1	N/A
4-t-butylphenol	18.99	-34.16	7.6	N/A
Bisphénol A	21.33	-30.67	8.7	N/A

Les valeurs des enthalpies libres de solvation des formes neutres, $\Delta G_{\text{solv}}(\text{AH})$, sont positives, contrairement au DMSO et à l'eau. Ceci indique que la solvation de ces espèces est moins favorable dans l'ammoniac. Les enthalpies libres relatives aux formes déprotonées, $\Delta G_{\text{solv}}(\text{A}^-)$, sont négatives et elles sont également supérieures à celles calculées pour l'eau et le DMSO. Pour les formes déprotonées, la solvation est aussi moins favorable dans l'ammoniac, ceci est peut être dû à la faible polarité de l'ammoniac. Contrairement à ce qu'on doit s'attendre concernant le caractère acide, dans l'ammoniac, des molécules étudiées, on constate que l'acidité des phénols augmente et ce en comparaison avec l'eau et le DMSO. L'augmentation du caractère acide des phénols étudiés, dans l'ammoniac, est probablement due au caractère basique relativement fort de l'ammoniac, d'où la stabilisation des protons arrachés aux phénols.

III.6. Prédiction empiriques des pKas en milieux non-aqueux :

La rareté des valeurs expérimentales des pKas des phénols, dans les milieux non-aqueux, nous a poussés à faire recours à des déterminations empiriques de ces données. Le tableau III.7 rassemble les quelques valeurs expérimentales des pKas des phénols dans l'eau, le DMSO et dans l'ammoniac, qu'on a pu retrouver dans la littérature.

Tableau.III.7. Valeurs expérimentales des pKas des séries d'acides dans l'eau, le dimethylsulfoxyde et ammoniac

Acides	pKa(water) ^[40]	pKa(amm) ^[40]	pKa(dmsso) ^[41]
Phenol	9.99	6.02	18.0
1-naphtol	9.37	4.97	16.2
3-chlorophenol	9.02	4.50	15.8
3-nitrophenol	8.36	3.61	14.4
4-chlorophenol	9.20	4.69	16.7
4-carbomethoxyphenol	8.47	4.04	N/A
4-Methoxyphenol	10.27	6.62	19.1
4-Nitrophenol	7.14	1.10	10.8 ^l

Afin de pouvoir prédire les pKas, des molécules de notre série, on a réalisé des extrapolations. Lorsqu'on a porté les valeurs des pKas du DMSO et de l'ammoniac en fonction de celles de l'eau, on a pu déduire les relations de linéarité qui existent entre ces valeurs, comme le montre la figure.III.1.

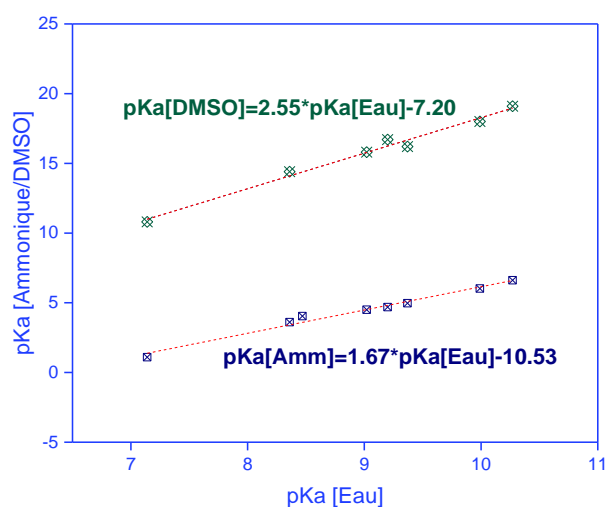


Figure.III.1. corrélations linéaires entre les valeurs expérimentales des pK_as.

Les équations relatives à ces relations linéaires sont définies comme suit :

$$pK_a[\text{DMSO}] = 2.55 * pK_a[\text{Eau}] - 7.20 \quad (8)$$

$$pK_a[\text{Ammoniac}] = 1.67 * pK_a[\text{Eau}] - 10.53 \quad (9)$$

L'injection des valeurs des pKas relatives à l'eau, dans les équations 8 et 9 , nous a permis de déduire les valeurs correspondante dans le DMSO et dans l'ammoniac, respectivement.

La deuxième alternative, utilisée dans le cadre de ce travail, permettant l'estimation empirique des valeurs des pKas, dans le DMSO et dans l'ammoniac, est basée sur l'utilisation de la relation de HAMMETT [2] :

$$\log \frac{K^i}{K_0^i} = \rho_i \cdot \sigma_l \quad (10)$$

Où K^i et K_0^i représentent les constantes de la réaction de déprotonation dans un solvant i , du phénol et d'un phénol substitué, respectivement. Le paramètre ρ_i qui est relatif au solvant (i) et à la nature de la réaction (dissociation d'un acide en solution) et enfin le paramètre σ_l qui est défini par rapport à la nature et à la position (l) du substituant ($l = m$: pour la position méta et $l = p$: pour la position para).

L'équation 9 peut, encore, être formulée comme suit :

$$pK_a^{0,i} - pK_a^i = \rho_i \cdot \sigma_l \quad (10)$$

Et donc le pKa d'un phénol substitué est donné par :

$$pK_a^i = pK_a^{0,i} - \rho_i \cdot \sigma_l \quad (11)$$

Pour un solvant (i) donné, $pK_a^{0,i}$ est le pKa du phénol non substitué. σ_l est une constante empirique calculable dans l'eau, en appliquant la relation 11 et en prenant $\rho_i = 2.229$ [42]. L'injection des valeurs de $pK_a^{0,i}$ et de pK_a^i , relatives à l'eau, permettent de déduire les valeurs des σ_l . Il est à noter que les paramètres σ_l sont transférables d'un solvant à l'autre, alors que les paramètres ρ_i se calculent comme suit [42]:

$$\rho^{\text{DMSO}} = \rho^{\text{Eau}} * a[\text{Eau/DMSO}] \Rightarrow \rho^{\text{DMSO}} = 2.229 * 2.55 \Rightarrow \rho^{\text{DMSO}} = 5.683 \quad (12)$$

$$\rho^{\text{Amm}} = \rho^{\text{Eau}} * a[\text{Eau/Amm}] \Rightarrow \rho^{\text{Amm}} = 2.229 * 1.67 \Rightarrow \rho^{\text{Amm}} = 3.722 \quad (13)$$

Les valeurs de paramètres σ_1 relatifs aux phénols de la série étudiée sont présentées dans les Tableaux III.8 et III.9

III.7. Estimation empirique des pK_as dans le DMSO :

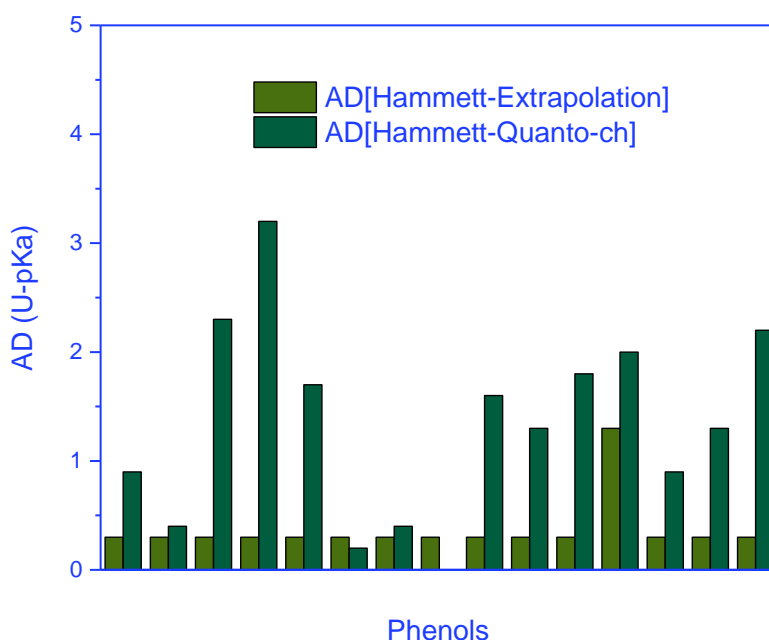
Les valeurs des pK_as calculées par voie empirique, dans le DMSO, sont rassemblées dans le Tableau III.8 Elles sont comparées aux valeurs calculées par voie quanto-chimique, discuté précédemment.

Tableau III.8 Paramètres σ_1 et valeurs des pK_a relatives au DMSO, calculées par voies empiriques et théorique.

Molécules	σ_m^{exp}	σ_p^{exp}	pKa Ham	pKa fitt	pKa cal
Phénol	0		18.0	18.3	18.9
4-cyanophenol		0.897	12.9	13.2	13.3
1,3-dihydroxybenzene	0.314		16.2	16.5	18.5
1,4-dihydroxybenzene		0.045	17.7	18.0	20.9
3-hydroxybiphenyl	0.179		17.0	17.3	18.7
4-hydroxybiphenyl		0.090	17.5	17.8	17.7
4'-chloro-4-hydroxybiphenyl		0.135	17.2	17.5	17.6
2',3',4',5'-tetrachloro-3-hydroxybiphenyl	-0.045		18.3	18.6	18.3
2',3',4',5'-tetrachloro-4-hydroxybiphenyl		0	18.0	18.3	16.4
4-phenoxyphenol		0.090	17.5	17.8	18.8
Resveratrol		0.538	14.9	15.2	16.7
2,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl		0.404	15.7	17.0	17.7
4-4-dihydroxybiphenyl		0.135	17.2	17.5	18.1
4-t-butylphenol		-0.0449	18.3	18.6	19.6
BisphenolA		0.135	17.2	17.5	19.4

La deuxième et la troisième colonne du tableau regroupent les différentes valeurs des paramètres σ , calculées dans l'eau. Les trois dernières colonnes contiennent les valeurs des pKas estimées par la relation de Hammett, par extrapolation et par voie quanto-chimique, respectivement. Les valeurs des paramètres σ calculées pour les différentes molécules de la série confirment les hypothèses formulées par Hammett [ref], pour les acides benzoïques. En effet ; Les groupes ayant des paramètres à valeurs positives augmentent le caractère acide du substrat. En effet, ils stabilisent la charge négative de la base conjuguée en appauvrissant le cycle aromatique. À l'inverse, les substituants à paramètres négatifs déstabilisent la base conjuguée grâce à leurs effets inductifs ou mésomères donneurs et défavorisent donc la dissociation du phénol substitué.

L'examen des valeurs des pKas calculées par les trois approches nous indique que ces résultats sont parfaitement corrélés, bien qu'elles soient basées sur des origines différentes. Ce qui confirme la crédibilité de ces résultats. Il est à rappeler que les valeurs expérimentales des pKas, des molécules étudiées dans le DMSO, n'ont pas été mesurées ailleurs. Par ailleurs, la comparaison des pKas relatifs au DMSO avec celles de l'eau montre que le caractère acide des phénols diminue dans le DMSO, ce qui peut être expliqué par sa polarité relativement faible par rapport à l'eau.



Figur.III.2. Déviations absolues, des pKas calculées par des approches théoriques et empiriques, dans le DMSO.

La figure ci-dessous, donne une représentation graphique des déviations absolues calculées, d'une part, entre les valeurs des pKas estimées par la relation de Hammett et par extrapolation, et d'autre part entre les valeurs des pKas calculées par la relation de Hammett et par voie quantochimique. Ces déviations montre un accord parfait entre les valeurs calculées par les deux approches empiriques. A l'exception de la déviation relative à la molécule du 2,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl, qui est de 1.3 unité-pKa, toutes les autres déviations sont très faibles et n'excèdent pas 0.3 Unité-pKa. D'autre part, les déviations observées entre les valeurs calculées par voie quantochimique et celles issues de la relation de Hammett sont relativement larges, elles vont de 0 à 3.2 unité-pKa. Ceci est peut être dû à la valeur de l'enthalpie libre de solvation du proton dans le DMSO prise pour les calculs quantochimiques. Cependant, si on considère que les valeurs empiriques sont plus exactes, les déviations restent situées dans l'intervalle d'erreur permise pour les calculs quantochimique. Cette dernière est de l'ordre de 4.25 unité-pKa

III.8. Estimation empirique des pKas dans l'ammoniac

Les valeurs des pKas calculées pour l'ammoniac, en utilisant les mêmes approches, sont situées dans le tableau.III.9. Les pKas issues des calculs empiriques sont situées dans la quatrième et cinquième colonne, alors que celles calculées par voie quantochimique, se trouvent dans la dernière colonne. D'après ces résultats on constate que l'accord entre les résultats issus des deux approches empiriques est parfait, alors que les valeurs estimées par voie quanto-chimique sont légèrement éloignées. Néanmoins la vue d'ensemble des trois types de valeurs montre l'existence de corrélation. Ce qui prouve que les pKas qu'on a proposé pour les molécules de la série, dans l'ammoniac, sont crédibles. D'autre part, les valeurs des pKas obtenues pour l'ammoniac sont nettement inférieures à celles relatives à l'eau et au DMSO, ce qui signifie que le caractère acide des phénols augmente sensiblement dans l'ammoniac. Or, l'ammoniac est nettement moins polaire que les deux autres solvants. Le caractère acide des phénols observé peut être expliqué par la basicité élevée de l'ammoniac, cette dernière stabilise les protons qui sont arrachés aux phénols, ce qui augmente les constantes de dissociation (K_a).

Tableau.III.9. Paramètres σ I et valeurs des pKa relatives à l'ammoniac, calculées par voies empiriques et théorique.

Molécules	σ_m^{exp}	σ_p^{exp}	pKa Ham	pKa fitt	pKa cal
Phénol	0		6.0	6.2	9.0
4-cyanophenol		0.897	2.7	2.8	4.2
1,3-dihydroxybenzene	0.314		4.9	5.0	8.0
1,4-dihydroxybenzene		0.045	5.9	6.0	8.5
3-hydroxybiphenyl	0.179		5.4	5.5	8.4
4-hydroxybiphenyl		0.090	5.7	5.8	7.3
4'-chloro-4-hydroxybiphenyl		0.135	5.5	5.7	7.8
2',3',4',5'-tetrachloro-3-hydroxybiphenyl	-0.045		6.2	6.3	8.0
2',3',4',5'-tetrachloro-4-hydroxybiphenyl		0	6.0	6.2	7.0
4-phenoxyphenol		0.090	5.7	5.8	8.7
Resvératrol		0.538	4.0	4.2	7.6
2,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl		0.404	4.5	5.3	7.7
4-4-dihydroxybiphenyl		0.135	5.5	5.7	8.2
4-t-butylphenol		-0.0449	6.2	6.3	7.6
Bisphénol		0.135	5.5	5.7	8.7

La représentation graphique des déviations absolues, entre les pKas calculées par les deux approches empiriques et entre celles calculées par la relation de Hammett et par des calculs quantochimiques, est portée sur la Figure III.3. Comme pour le DMSO ; il existe une nette corrélation entre les valeurs issues des trois approches. Cette corrélation est parfaite entre les valeurs empiriques, alors qu'elle est moins bonne entre les valeurs calculées théoriquement et empiriquement. Les déviations absolues entre les valeurs calculées par la relation de Hammett et par extrapolation, ne dépasse pas 0.2 unité-pKa à l'exception de la valeur relative à la molécule de 2,5-dichloro-4-hydroxybiphenyl qui est de l'ordre de 0.8 unité-pKa. Cette dernière valeur anormale a été également observée pour le DMSO. Les déviations absolues calculées

entre les valeurs calculées par voie quanto-chimique et celles issues de la relation de Hammett ont atteint 3.6 unité-pKa. Comme dans le cas du DMSO, dans ce cas aussi la valeur de l'enthalpie libre de solvation du proton dans l'ammoniac est soupçonnée d'être à l'origine de ces écarts sensibles.

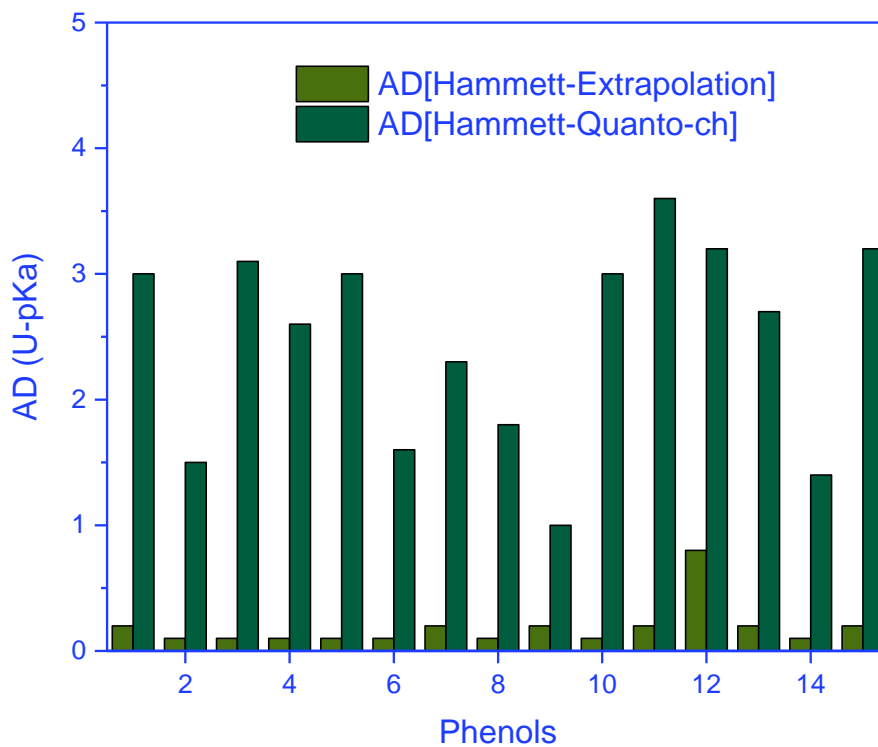


Figure III.3. Déviations absolues, des pKas calculées par des approches théoriques et empiriques, dans l'ammoniac.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

La relation de Hammett, est une relation empirique, développée à l'origine pour les acides benzoïques, dans le milieu aqueux. Elle a été par la suite étendue aux phénols [44]. L'objectif du travail, réalisé dans le cadre de ce projet de fin d'étude, été de tester la validité de cette relation dans le DMSO et dans l'ammoniac, pour une série de phénols substitués. La série étudiée comporte onze molécules substituées en position para et trois molécules substituées en position méta. Les substituants sont soit des radicaux simples tels que les groupements carbonitrile ou hydroxyle, soit des radicaux volumineux tels que le tertio-butyle ou encore des cycles benzéniques substitués. Notre choix s'est porté sur ces phénols car leurs valeurs de pKa en milieu aqueux sont disponibles dans la littérature. Par contre, les valeurs de pKa qu'on a pu calculer dans le DMSO et dans l'ammoniac sont des valeurs originales, à l'exception des pKas du phénol dans le DMSO et dans l'ammoniac et celle du 4-cyanophenol dans le DMSO.

Le point de départ de ce travail été l'évaluation quantochimique des pKas, pour l'ensemble des phénols, dans les trois solvants considérés. Cette évaluation nécessite le calcul des enthalpies libre de déprotonation en phase gazeuse. Ces dernières sont également assez rares dans la littérature, où seulement cinq valeurs sont proposées, elles correspondent aux molécules de phénol, 4-cyanophenol, 1,3-dihydroxybenzene, 1,4-dihydroxybenzene et 4-t-butylphenol. Les valeurs théoriques, des pKas dans l'eau, qu'on a calculé sont en accord avec les valeurs expérimentales. La déviation moyenne absolue est de l'ordre de 3.3 unité-pKa, elle est inférieure à la déviation permise pour ce type de calcul qui est de l'ordre de 3.5 unité-pKa. La comparaison des valeurs de pKa calculées, dans les trois solvants, nous a montré que le caractère acide augmente du DMSO à l'eau et devient important dans l'ammoniac.

D'un point de vue empirique, nous avons pu calculer, dans un premier temps, les valeurs des pKas dans les solvants non-aqueux par une méthode d'extrapolation, basée sur les travaux d'Izmailov [45]. Cette méthode a permis également de calculer les paramètres ρ_i de la relation de Hammett [2], pour le DMSO et pour l'ammoniac. Les paramètres σ_k^1 de la relation de Hammett ont été calculés à partir des valeurs expérimentales des pKas en milieu aqueux. Par la suite les pKas des molécules de la série ont été calculés, en milieux non-aqueux, par la relation de Hammett et ils ont été comparés aux valeurs théoriques et aux valeurs calculées par extrapolation.

Conclusion générale

La comparaison des valeurs de pKa, calculées par les trois approches, a montrée l'existence d'un accord parfait entre les valeurs théorique et empirique d'une part, et entre les valeurs empiriques d'autre part. En outre, le résultat obtenu le plus marquant consiste à la vérification de la validité de l'équation de Hammett pour les phénols, dans le DMSO et dans l'ammoniac. Ce qui permettra ultérieurement de prédire les pKas d'autres phénols dans ces deux solvants.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] Hadjeb, R. (2015). Synthèse et étude du comportement acido-basique et de distribution des hydroxybases de Schiff substituées. Application de l'équation de Hammett (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [2] Muller, P. (1994). Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(5), 1077-1184.
- [3] Durand, M., Molinier, V., Kunz, W., & Aubry, J. M. (2011). Classification of organic solvents revisited by using the COSMO-RS approach. *Chemistry—A European Journal*, 17(18), 5155-5164.
- [4] MOSTEFAOUI, L. (2011). Contribution à la description et à la compréhension de la solvation des biomolécules (Doctoral dissertation, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid).
- [5] https://fr.wikipedia.org/wiki/Solvation#cite_ref-marcus_1-0
- [6] Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (1999). Implicit solvation models: equilibria, structure, spectra, and dynamics. *Chemical Reviews*, 99(8), 2161-2200.
- [7] Basdevant, N. (2003). Un modèle de solvation semi-Implicite pour la simulation des macromolécules biologiques (Doctoral dissertation, Université d'Evry-Val d'Essonne).
- [8] N. L'évy. (2002) Solvation des macromolécules complexes : une approche fonctionnelle de l'équation de Poisson-Boltzmann. Thèse de Doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne.
- [9] BOUMENDIL, S. (2016). Effet de solvant sur les dérivés de l'acide cinnamique. Étude quantique (Doctoral dissertation).
- [10] Calas, R. (1966). Sur Quelques aspects de la reactivite des hydrogenosilanes en chimie organique. *Pure and Applied Chemistry*, 13(1-2), 61-80.
- [11] Lassila, J. K., Zalatan, J. G., & Herschlag, D. (2011). Biological phosphoryl-transfer reactions: understanding mechanism and catalysis. *Annual review of biochemistry*, 80, 669.
- [12] https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89uation_de_Hammett
- [13] Élise Dumont(2006) Utilisation de charges nucléaires fictives pour l'étude des effets électroniques de substituants : la méthode H*. Application pour l'étude des effets inductifs purs et pour la comparaison des effets inductifs et mésomères sur des grandeurs spectroscopiques ou de réactivité.

Références bibliographiques

- [14] Dumont, É., & Chaquin, P. (2006). Utilisation de charges nucléaires fictives pour l'étude des effets électroniques de substituants: la méthode H (Doctoral dissertation).
- [15] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Ph%C3%A9nol_\(groupe\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Ph%C3%A9nol_(groupe))
- [16] <http://acces.ens-lyon.fr/acces/thematiques/limites/eau/comprendre/proprietes-physico-chimique-de-leau>
- [17] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Eau>
- [18] DIMETHYLSULFOXYDE [archive], fiche(s) de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques
- [19] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Dim%C3%A9thylsulfoxyde>
- [20] https://uel.unisciel.fr/chimie/elements1/elements1_ch02/co/chapitre2_11.html
- [21] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ammoniac>
- [22] Peter H. Raven, Ray Franklin Evert et Susan E. Eichhorn, *Biologie végétale*, De Boeck Université, 2003, 968 p. (ISBN 2-7445-0102-6 et 9782744501029)
- [23] Juaristi, E., & Bandala, Y. (2012). Anomeric effect in saturated heterocyclic ring systems. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 105, 189-222.
- [24] De Vito, D. A. (2003). Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique: adsorption du méthanol sur une surface de γ -alumine: échange de molécules d'eau dans des complexes hexaaquo de rhodium (III) et iridium (III) (Doctoral dissertation, University of Geneva).
- [25] Moreau, Y. (2005). Développement d'une méthode théorique pour l'étude de la réactivité chimique des systèmes moléculaires complexes en solution (Doctoral dissertation, Université Henri Poincaré-Nancy 1).
- [26] ARICHE Berkane (2015) étude théorique des propriétés thermodynamique et structural des systèmes micellaires.
- [27] Curutchet, C., Orozco, M., Luque, F. J., Mennucci, B., & Tomasi, J. (2006). Dispersion and repulsion contributions to the solvation free energy: comparison of quantum mechanical and classical approaches in the polarizable continuum model. *Journal of computational chemistry*, 27(15), 1769-1780.
- [28] Grabowski, S. J. (2001). Ab initio calculations on conventional and unconventional hydrogen bonds study of the hydrogen bond strength. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(47), 10739-10746.
- [29] Connolly, M. L. (1983). Solvent-accessible surfaces of proteins and nucleic acids. *Science*, 221(4612), 709-713.

Références bibliographiques

[30] MAMMERI Ibrahim (2017) prediction des constantes d'acidité (pka) des dérivés de la coumarine par les méthodes quantiques. Etude QSPR.

[31] Ho, J., & Coote, M. L. (2010). A universal approach for continuum solvent pK_a calculations: are we there yet?. *Theoretical Chemistry Accounts*, 125(1-2), 3.

[32] Rossini, E., & Knapp, E. W. (2016). Proton solvation in protic and aprotic solvents. *Journal of computational chemistry*, 37(12), 1082-1091.

[33] 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, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[34] <https://webbook.nist.gov/>

[35] Richardson, J. H., Stephenson, L. M., & Brauman, J. I. (1975). Photodetachment of electrons from phenoxides and thiophenoxide. *Journal of the American Chemical Society*, 97(11), 2967-2970.

[36] Bartmess, J. E., Scott, J. A., & McIver Jr, R. T. (1979). Scale of acidities in the gas phase from methanol to phenol. *Journal of the American Chemical Society*, 101(20), 6046-6056. *Of Physical Chemistry A*, 108(40), 8346-8352.

[37] Cumming, J. B., & Kebarle, P. (1978). Summary of gas phase acidity measurements involving acids AH. Entropy changes in proton transfer reactions involving negative ions. Bond dissociation energies D (A—H) and electron affinities EA (A). *Canadian Journal of Chemistry*, 56(1), 1-9.

Références bibliographiques

- [38] Fujio, M., McIver Jr, R. T., & Taft, R. W. (1981). Effects of the acidities of phenols from specific substituent-solvent interactions. Inherent substituent parameters from gas-phase acidities. *Journal of the American Chemical Society*, 103(14), 4017-4029.
- [39] 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.
- [40] McMahan, T. B., & Kebarle, P. (1977). Intrinsic acidities of substituted phenols and benzoic acids determined by gas-phase proton-transfer equilibria. *Journal of the American Chemical Society*, 99(7), 2222-2230.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] Biggs, A. I., & Robinson, R. A. (1961). 69. The ionisation constants of some substituted anilines and phenols: a test of the Hammett relation. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 388-393.
- [44] Biggs, A. I., & Robinson, R. A. (1961). 69. The ionisation constants of some substituted anilines and phenols: a test of the Hammett relation. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 388-393.
- [45] 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.