



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Filière: **Chimie**

Option: Chimie Théorique et Modélisation

Par :

M^{elle} MANSOURI Hadjer

Sur le Thème

ETUDE DFT DES EQUILIBRES TAUTOMERES DES AZO-ISOXAZOLONES EN SOLUTION

Soutenu publiquement le 19 Juin 2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^f MEKELLECHE Sidi Mohamed	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} KAZI TANI née BENCHOUK Wafaa	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examinateur
M ^f CHARIF Imad Eddine	Maître de Conférences B	Université de Tlemcen	Encadreur

*Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M), N° 53
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicace

A mes très chers parents

A mon frère Rafik et ma belle-sœur Chahinez

A mes jolies nièces Aya et Kaouter

A mon très cher neveu Anes

A tous les membres de ma famille

A tous mes enseignants et mes collègues

A mes meilleures copines Houda et Zineb

A tous mes chers ami(e)s

A tous ceux qui me sont chers

...Je dédie ce modeste travail

Remerciement

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

Le travail présenté dans ce mémoire a été dirigé par Monsieur I.E. CHARIF Maitre de Conférence B au Département de Chimie Faculté des Sciences, Université A. Belkaïd de Tlemcen et il a été réalisé au Laboratoire de Recherche « Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire LATA2M » domicilié à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen

Je tiens prioritairement à remercier très sincèrement monsieur I.E. CHARIF pour l'encadrement de ce mémoire et de m'avoir guidée, ainsi pour ces précieux conseils ses orientations et son aide à la réalisation de ce modeste travail.

Je tiens également à remercier tous les membres du jury pour leur participation à la présentation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur S.M. MEKELLECHE Professeur à l'université A. Belkaïd de Tlemcen, qui nous a dirigés tout le long de cette formation, pour le partage de ces précieuses connaissances en chimie théorique et qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie particulièrement madame BENCHOUK W. Maitre de Conférence A à l'université A. Belkaïd de Tlemcen pour ses conseils et remarques, son soutien, sa généreuse collaboration et d'avoir accepté d'examiner et évaluer ce travail.

Enfin, un vif remerciement à tous mes enseignants qui ont contribué à cette formation et à mes collègues au laboratoire de recherche « Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire », à tous mes chers amis pour leur soutien moral et motivations.

A tous les personnes qui ont beaucoup contribués à la réalisation de ce modeste travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
Bibliographie.....	04
CHAPITRE I : METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE	
I. Les méthodes de la chimie quantique.....	05
I.1. Equation de Schrödinger.....	05
I.2. Méthode de Hartree-Fock-Roothan.....	05
I.2.1. Approximation du champ moyen de Hartree.....	05
I.2.2. Méthode de Hartree-Fock.....	06
I.2.3. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan.....	07
I.3. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	08
I.3.1. Fondement de la théorie DFT.....	08
I.3.2. Méthode de Kohn et Sham.....	09
I.3.3. Approximation de la densité locale LDA.....	11
I.3.4. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	13
I.3.5. Fonctionnelle hybride B3LYP.....	13
I.4. Bases d'orbitales atomiques.....	14
I.5. Les Méthodes de solvation.....	15
I.5.1. Modèle SCRF.....	15
I.5.2. Modèle PCM.....	16
I.5.3. Modèle SMD	17
I.6. Thermodynamique statistique.....	18
I.6.1. Généralités.....	18
I.6.2. La distribution de Boltzmann.....	18
I.6.3. La fonction de partition	18
I.6.4. Energie interne	19
I.6.5. Entropie statistique.....	20
I.6.6. Contribution des différents mouvements à la fonction de partition.....	20
a. Contribution de la translation.....	20
b. Contribution du mouvement électronique.....	22

c. Contribution du mouvement de rotation	22
d. Contribution du mouvement de vibration.....	24
I.6.7 La thermochimie dans Gaussian.....	25
Bibliographie du chapitre I.....	29
CHAPITRE II : LES COLORANTS AZOÏQUES	
I. Généralités sur les colorants.....	31
I.1.Définition des colorants.....	31
I.2. Aperçus historique.....	31
I.3.Classification des colorants.....	31
I.3.1. La découverte des groupes chromophores: La théorie deWitt.....	32
I.4 Les principaux colorants.....	32
II. Les colorants azoïques.....	34
II.1. Définition.....	34
III. Les équilibres tautomères	34
III.1 Généralités sur les équilibres tautomères.....	34
III.2. Types des équilibres tautomères	35
III.2.1- Tautomérie prototropique.....	35
III.3. Mesure physicochimiques des tautomères.....	36
III.4. Estimation des grandeurs thermochimiques.....	36
III.5. La tautomérie dans les azo structures.....	37
III.6. Les facteurs influençant sur la tautomérie céto-énol chez les colorants azoïques.....	39
Bibliographie du chapitre II.....	40
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
I. Introduction.....	42
II. Méthodologie de calculs.....	45
II.1 Calculs quantiques.....	45
II.2 Calculs thermochimiques.....	45
III. Résultats et discussions.....	45
III.1 La Phase gazeuse.....	45
III.2 La solvatation.....	50

III.3 Calcul des constantes d'équilibres pK_T	56
Bibliographie du chapitre III.....	58
CONCLUSION GENERALE	59

Liste des abréviations

A

AM1 Austin Model 1

B

B3LYP Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr

C

CGTO Contracted Gaussian Type Orbital Configuration

CLOA Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques

CPCM Conductor Polarizable Model

D

DFT Density Functional Theory

F

FT-IR Fourier Transform Infra-Red

G

GGA Generalized Gradient Approximation

GTO Gaussian Type Orbital

H

HF Hartree-Fock

HMO Hückel molecular orbital

K

KS Kohn et Sham

L

LDA Local Density Approximation

LYP Lee-Yang-Parr

M

MP2 Moller-Plesset d'ordre 2

O

OA Orbitale Atomique

OM Orbitale Moléculaire

Liste des abréviations

P

PCM	Polarizable Continuum Model
PM3	Parametric Model 3
PM6	Parametric Model 6

R

RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
-----	--------------------------------

S

SMD	Solvation Model based on Density
SCRF	Self-Consistent Reaction Field
STO	Slater Type Orbital
SCF	Self Consistent Field

U

UV-Vis	Ultraviolet-Visible
--------	---------------------

Z

ZPE	Zero Point Energy
-----	-------------------

INTRODUCTION GENERALE

Les colorants sont des composés chimiques de nature organique qui peuvent être naturels ou synthétiques. Ils existent depuis le début de l'humanité telles que les peintures rupestres en Afrique, en Egypte et en Chine, et jusqu'à maintenant ils sont utilisés quasiment dans tous les domaines de la vie quotidienne [1].

A partir du 9^{ème} siècle l'industrie des colorants a connu une révolution et elle a fait disparaître les colorants naturels et donné naissance aux colorants de synthèse [1]. Parmi les principales familles des colorants de synthèse on trouve les colorants azoïques qui représentent environ 60-70% de la production mondiale des colorants [2].

Les structures azo sont généralement des systèmes aromatiques dérivés de l'azobenzène de formule générale (R-N=N-R') [3] et leur principale caractérisation c'est le groupe chromophore azo (-N=N-) qui est responsable de la coloration dans une molécule [4].

En effet la classification de ces colorants dépend de leur structure chimique et de la nature du groupe chromophore [4]. En outre les colorants peuvent subir le phénomène de la tautomérie et qui donne naissance de nouvelles structures et cela implique de nouvelles couleurs [1]. Il est à noter que la tautomérie observée dans les structures azo est de type prototropique impliquant la délocalisation d'un atome H et d'une double liaison [5].

Les composés heteroaryl-azoisoxazole ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherches [6,10] en raison de leur vaste domaine d'applications dans différents domaines tels que la catalyse [7], la médecine, en particulier le traitement du cancer, et la biologie [8,13].

Les colorants 3-Methyl-4-hetarylazo-5-isoxazolones (I-III) existent sous quatre formes tautomères (schéma 1). Les résultats expérimentaux et théoriques ont montré que ces colorants existent exclusivement sous la forme d'hydrazone-céto **T₄** [14]. Il a été démontré, également, que la stabilité des tautomères, en particulier le tautomère **T₂**, augmente dans les solvants polaires [14].

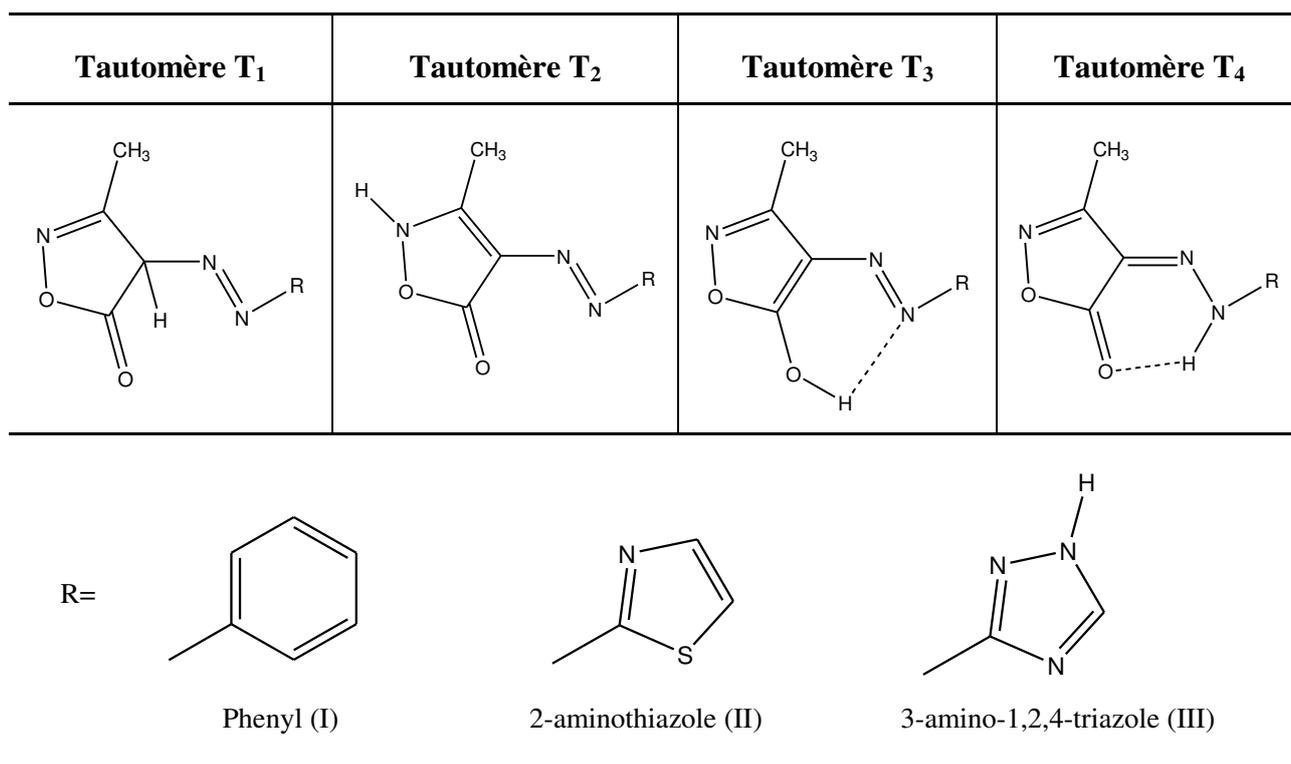


Schéma 1 : Les formes tautomères possibles pour 3-Methyl-4-hetarylazo-5-isoxazolones

En général, la stabilité des différentes structures tautomères ainsi les équilibres tautomères entre ces quatre formes peuvent être influencés par les facteurs suivants :

- La liaison hydrogène intramoléculaire qui joue un rôle très important dans la stabilité de l'azo-hydrazone.
- L'effet de solvant, en particulier sa polarité, qui peut avantager un l'équilibre tautomère par rapport à un autre ainsi que les proportions de chaque tautomère en solution.

Il existe également, dans quelques cas, d'autres facteurs tels que les effets des substituants, l'effet de la température et l'effet de pH.

Les diverses applications des colorants azoïques et leurs structures intéressantes nous a conduit à mener une étude théorique sur les structures des 3-Methyl-4-hetarylazo-5-isoxazolones (I–III) (schéma1) au moyen de la méthode DFT/B3LYP/6-311++G (d,p) et en utilisant les modèles de solvation CPCM et SMD. Les effets de la polarité des solvants, notamment le chloroforme et l'eau, ont été traités en calculant la variation de l'énergie libre de Gibbs des équilibres tautomères possibles (schéma 2).

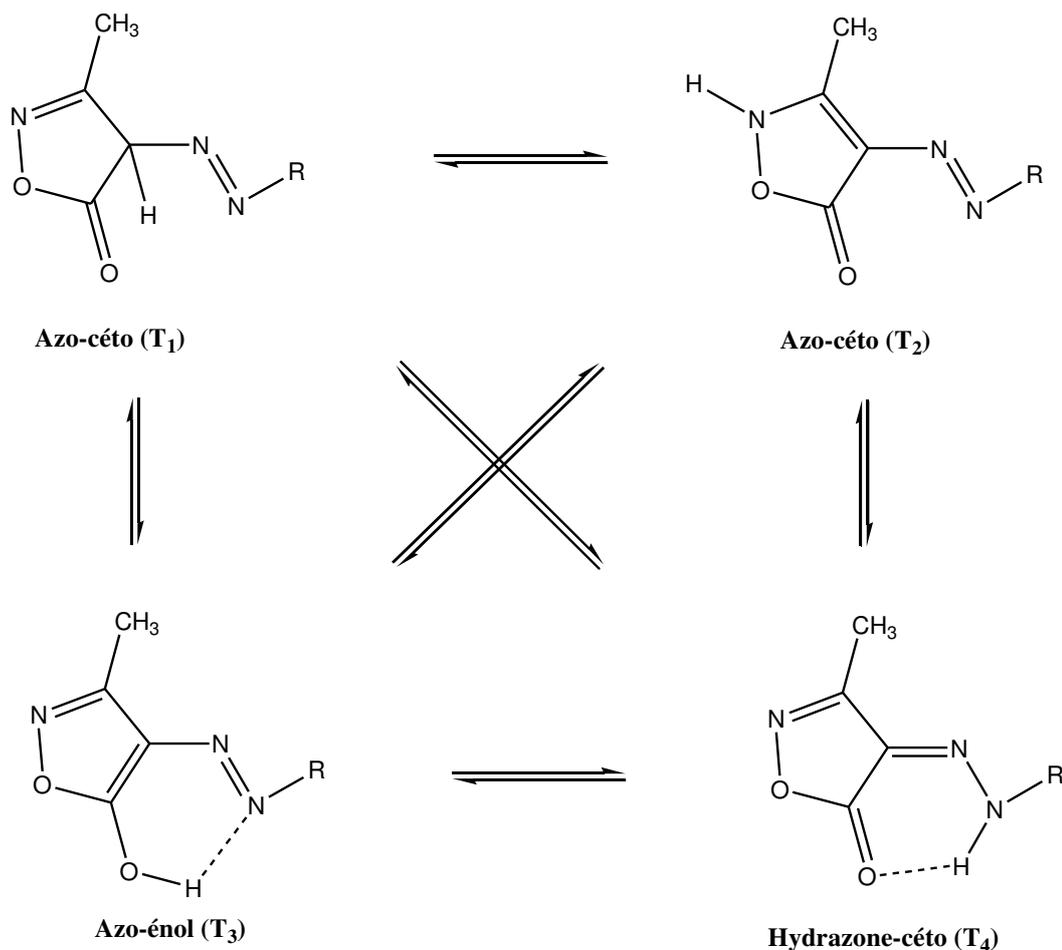


Schéma 2 : les différents équilibres tautomères des 3-Méthyl-4-hetarylazo-5-isoxazolones

Ce manuscrit est présenté en trois chapitres :

- Dans le chapitre 1, nous présentons les méthodes de la chimie quantique (HFR, DFT). Les modèles de solvation PCM et SMD sont également présentés, ainsi que la thermodynamique statistique.
- Dans le second chapitre 2 nous représentons une recherche bibliographique sur les colorants, les structures azo et azo-isoxazolones ainsi que les équilibres tautomères céto-énolique.
- Le dernier chapitre est consacré pour l'étude DFT de l'équilibre tautomère des colorants 3-Méthyl-4-hetarylazo-5-isoxazolones ainsi que l'interprétation des résultats obtenus.

Bibliographie

- [1] S. Chetioui. « Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse ». Mémoire de Magister. Université de Mentouri Constantine, (2010), p180
- [2] M. A. Rauf, S.Hisaindee and N. Saleh, *RSC Adv.*, (2015), DOI: 10.1039
- [3] A. Mili. « Synthèse et propriétés d'azo structures chromogènes ». Mémoire de Magister. Université Mentouri Constatine. 2009. p174.
- [4] S. Hamri. « Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques ». Thèse de Doctorat. Université de Tlemcen (2013), p188.
- [5] O. Martiskainen “tautomerism and fragmentation of biologically active hetero atom (O,N)-containing acyclic and cyclic compounds under electron ionization”. Painosalama Oy – Turku, Finland (2009).
- [6] C. Parkanyi, A.S. Shawali, *J. Heterocycl. Chem.* 17 (1980) 897.
- [7] N. Iranpoor, H. Firouzabadi, D. Khalili, *Org. Biomol. Chem.* 8 (2010) 4436.
- [8] F.E. Goda, A.R. Maarouf, E.R. El-Bendary, *J. Saudi Pharm.* 11 (2003) 111.
- [9] M.A. Gouda, H.F. Eldien, M.M. Girges, M.A. Berghot, *J. Saudi Chem. Soc.* (2012) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2012.06.004>.
- [10] R.N. Goyal, R. Jain, T.L.C. Fresen. *Z. Anal. Chem.* 292 (1978) 238.
- [11] Z. Chen, Y. Wu, C. He, B. Wang, D. Gu, F. Gan, *Synth. Met.* 160 (2010) 2581.
- [12] F. Huang, Y. Wu, D. Gu, F. Gan, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2461.
- [13] F. Huang, Y. Wu, D. Gu, F. Gan, *Dyes Pigm.* 66 (2005) 77.
- [14] H.M. Rageh S.A. Ibrahim, A. Selim, H.M. Alsoghier, *J. Saudi Chem. Soc* (2015) in press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2015.01.007>

CHAPITRE I :
METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE

I. Les méthodes de la chimie quantique:

I.1. Equation de Schrödinger:

Les méthodes de la chimie quantique sont toutes basées sur l'équation connue sous le nom d'équation de Schrödinger indépendante du temps [1]. Cette équation permet de décrire un système moléculaire [1]:

$$H \Psi = E \Psi \quad (1)$$

H est l'opérateur hamiltonien du système, Ψ la fonction d'onde qui est obtenue en résolvant l'équation différentielle et E est l'énergie du système.

En tenant compte de l'approximation Born et Oppenheimer l'hamiltonien H peut être simplifié [2]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2)$$

Avec i et j représentant les électrons, K et L représentant les noyaux, Δ_i l'opérateur laplacien, m_e est la masse d'électron, M_k et Z_k représente respectivement la masse et le numéro atomique du noyau k et r la distance noyau-électron.

La résolution exacte de l'équation (1) n'est exacte que pour les systèmes mono-électroniques. Pour les systèmes à plusieurs électrons, il est nécessaire de faire appel aux méthodes approchées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de calculer les propriétés telle que : géométries moléculaires, énergies des états de transition, fréquences de vibration, grandeurs thermochimiques, mécanisme réactionnels, les populations électroniques etc.

I-2.Méthode de Hartree-Fock-Roothaan:

I.2.1. Approximation du champ moyen de Hartree:

En 1927, Hartree [3] a proposé l'approximation de remplacer l'interaction d'un électron avec le reste des électrons du système $\sum_j e^2 / r_{ij}$ par un champ moyen engendré

par ces électrons définit le potentiel mono-électronique $U(i)$. La fonction d'onde totale s'écrit sous forme d'un produit de fonctions d'onde mono-électroniques:

$$\Psi = \Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2) \cdot \Psi_3(3) \dots \Psi_n(n) \quad (3)$$

1.2.2. Méthode de Hartree-Fock:

La méthode de Hartree-Fock résout l'équation de Schrödinger d'une manière approchée pour des systèmes polyélectroniques en utilisant le principe variationnel. La fonction d'onde totale est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater d'un système à couches fermées ($n=2m$) [4]:

$$\Psi(1,2, \dots, n) = \frac{1}{(n!)^{1/2}} |\Phi_1(1)\bar{\Phi}_1(2) \dots \Phi_m(2m-1)\bar{\Phi}_m(2m)| \quad (4)$$

Avec:

$$\Phi_1(1) \equiv \Phi_1(1)\alpha(1) \quad (5)$$

$$\bar{\Phi}_1(2) \equiv \Phi_1(2)\beta(2) \quad (6)$$

Φ est une orbitale moléculaire mono électronique. α et β sont les fonctions de spin.

L'énergie HF s'écrit sous la forme suivante:

$$E^{HF} = 2 \sum_i h_{ii} + \sum_{j>i} \sum (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (7)$$

Avec :

$$h_{ii} = \int \Phi_i^*(1) \hat{h}_1 \Phi_i(1) d\tau_1 \quad (8)$$

Et :

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2} \Delta_1^2 - \sum_K \frac{Z_K e^2}{r_{1K}} \quad (9)$$

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_i(1) r_{12}^{-1} \Phi_j^*(2) \Phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (10)$$

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j(1) r_{12}^{-1} \Phi_i^*(2) \Phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (11)$$

Les intégrales J_{ij} de Coulomb et K_{ij} d'échange définissent les répulsions électroniques. Les équations Hartree-Fock sont:

$$F\Phi_i = E_i\Phi_i \quad (12)$$

Où: F est l'opérateur de Fock

$$F(1) = \hat{h}_1(1) + V^{eff}(1) = \hat{h}_1(1) + \sum_i \left(2\hat{J}_i(1) - \hat{K}_j(1) \right) \quad (13)$$

E_i sont les énergies des spin-orbitales.

1.2.3. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan:

Dans la méthode de Hartree-Fock, les expressions analytiques des orbitales moléculaires (OMs) Φ_i ne sont pas connues. Afin de construire les OMs Roothaan [5] a proposé l'approximation de décrire les OM Φ_i comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques ϕ_μ (OM-CLOA):

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{i\mu} \phi_\mu \quad (14)$$

$C_{i\mu}$ sont les coefficients à faire varier. N étant le nombre d'OAs.

En procédant par la méthode des variations et la condition de minimisation, les meilleurs coefficients sont ceux qui minimisent l'énergie. Les équations de Roothaan sont les suivantes suivant (système séculaire) [5]:

$$\sum_{r=1}^N C_{kr} (F_{rs} - \varepsilon_k S_{rs}) = 0 \quad s = 1, 2, \dots, N \quad (15)$$

$$\text{Avec: } \begin{cases} F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n P_{pq} \{ 2\langle rs|pq \rangle - \langle rq|ps \rangle \} \\ S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle \\ h_{rc}^c = \int \phi_r^*(i) h^c \phi_s(i) d\tau_i \end{cases} \quad (16)$$

Où r, s, p et q désignent les OA, P_{pq} est l'élément de la matrice densité. Les termes $\langle rs|pq \rangle$ et $\langle rq|ps \rangle$ représentent les intégrales biélectroniques coulombiennes et d'échange respectivement. S_{rs} est une intégrale de recouvrement. L'expression de l'énergie électronique s'écrit:

$$E = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_{ij}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (17)$$

I.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT):

I.3.1. Fondement de la théorie DFT:

La Théorie de la fonctionnelle de la densité est devenue, ces dernières années, un outil théorique important, elle est utilisée pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement à ce contenant un grand nombre d'électrons [6,7].

- **1^{er} théorème de Hohenberg et Kohn:**

«L'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(x,y,z)$ ». [8]

Pour un système polyélectronique l'expression de l'Hamiltonien total :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^n v(r_i) \quad (18)$$

Avec:

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (19)$$

$v(r_i)$: le potentiel externe de l'électron. Il définit l'attraction de l' e^- (i) avec tous les noyaux (système considéré comme externe vis-à-vis les électrons).

$\rho_0(\mathbf{r})$: exprime la densité électronique au point r. Le nombre total d'électrons obtenu après intégration sur cette densité ponctuelle sur tout l'espace :

$$\int \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \quad (20)$$

L'énergie totale peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles:

$$E_0[\rho_0] = V_{ne}[\rho_0] + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (21)$$

Avec:

$$V_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr \quad (22)$$

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire:

$$E_0[\rho] = \int \rho_0(r)v(r)dr + F[\rho_0] \quad (23)$$

Avec:

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (24)$$

La fonctionnelle $F[\rho_0]$ est inconnue

- **2^{ème} théorème de Hohenberg et Kohn:**

Enoncé : « Pour une densité d'essai $\tilde{\rho}(r)$, telle que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(r)dr = n$ l'inégalité suivante est vérifiée:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (25)$$

I.3.2 Méthode de Kohn et Sham:

La procédure pour calculer l'énergie E_0 à partir de ρ_0 , n'a pas été élaborée par les théorèmes de Hohenberg et Kohn. En 1965, Kohn et Sham (KS) ont proposé une méthode pratique pour trouver E_0 à partir de ρ_0 [9]. Ils ont suggéré un système fictif de référence, noté s , constitué par les n électrons non interagissant.

Le système de référence est choisi de telle façon à avoir:

$$\rho_s(r) = \rho_0(r) \quad (26)$$

Etant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans le système de référence, l'hamiltonien de système de référence s'écrit:

$$\hat{H}_S = \sum_{i=1}^n [-1/2\nabla_i^2 + v_s(r_i)] = \sum_{i=1}^n h_i^{ks} \quad (27)$$

Avec:

$$h_i^{ks} = -1/2\nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (28)$$

Par conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron i , sont les suivantes :

$$h_i^{ks} \theta_i^{ks} = \varepsilon_i^{ks} \theta_i^{ks} \quad (29)$$

θ_i^{KS} : Orbitale de Kohn et Sham de l'électron i .

- **Terme d'échange-corrélation**

Soit ΔT la différence de l'énergie cinétique entre le système réel (électrons interagissants) et le système de référence.

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (30)$$

Et

$$\Delta V_{ee} = V_{ee}[\rho] - 1/2 \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (31)$$

ΔV_{ee} est la différence entre la répulsion électronique réelle et la répulsion coulombienne entre deux densités ponctuelles. L'expression de l'énergie est:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + 1/2 \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (32)$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est exprimée par :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (33)$$

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + 1/2 \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (34)$$

Dans les calculs DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, la difficulté réside dans la qualité (meilleure) de l'approximation pour l'énergie échange- corrélation E_{xc} .

La densité électronique ρ_0 est calculée par les orbitales de Kohn et Sham selon la formule suivante:

$$\rho_0(r) = \rho_s(r) = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (35)$$

Ces orbitales KS servent à calculer l'énergie cinétique du système de référence T_s . L'énergie E_0 peut s'écrire:

$$E_0 = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 - 1/2 \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + 1/2 \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (36)$$

L'équation aux valeurs propres correspondante est de la forme:

$$\left[-1/2 \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (37)$$

Le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} est la dérivée de l'énergie échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité électronique:

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (38)$$

Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation.

1.3.3 Approximation de la densité locale LDA:

Afin trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation plusieurs approximations ont été proposées pour l'approximation de la densité locale (LDA), l'une de ces propositions, qui considère que la densité varie lentement en fonction de la position.

L'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho_s]$ peut s'écrire:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (39)$$

ε_{xc} : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (40)$$

Avec:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (41)$$

Donc:

$$E_x^{LDA} = \int \rho \varepsilon_x dr = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad (42)$$

Le terme de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ est exprimé par la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [10,11].

Fonctionnelles E_x et E_c :

L'énergie E_{xc} d'échange-corrélation est la somme de deux fonctionnelles d'échange E_x et de corrélation E_c :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (43)$$

E_x est l'énergie d'échange et E_c est l'énergie de corrélation.

Une expression similaire à celle de HF est obtenue et exprimée par les orbitales de Kohn et Sham.

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_j^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) | 1/r_{12} | \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \rangle \quad (44)$$

L'énergie de corrélation est calculée comme la différence entre E_{xc} et E_x .

$$E_c = E_{xc} - E_x \quad (45)$$

I.3.4 Approximation du Gradient Généralisé (GGA):

L'approximation LDA est basée sur le fait que la densité électronique ρ est uniforme et varie très peu avec la position. L'amélioration de cette approximation nécessite l'introduction des gradients des densités. Cette technique est connue sous les noms appelées l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized gradient approximation). L'énergie d'échange-corrélation s'écrit alors:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \Delta\rho) dr \quad (46)$$

Où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de ε_{xc}^{GGA} .

E_{xc}^{GGA} est divisé en deux contributions: échange et corrélation:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (47)$$

Plusieurs fonctionnelles ont été élaborées pour les termes d'échange et corrélation. Parmi les fonctionnelles d'échange on cite Becke (B88) [12] et de Perdew et Wang (PW91) [13]. Pour la corrélation, on trouve les fonctionnelles de Perdew (P86) [13], de Lee, Yang et Parr (LYP) [18] et de Perdew et Wang (PW91) [13].

I.3.5 Fonctionnelle hybride B3LYP:

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-parameters Lee-Yang-Parr) consiste à mélanger de plusieurs fonctionnelles de différentes méthodes selon l'expression suivante:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{exact} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (48)$$

E^{LDA} , E^{B88} , E^{HF} sont les fonctionnelles d'échange local de Becke et l'énergie d'échange HF respectivement.

E^{VWN} est la fonctionnelles de corrélation locale et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr E^{LYP} .

Les valeurs des 3 paramètres d'ajustement sont: $a_0 = 0.20$; $a_x = 0.72$; $a_c = 0.81$

I.4 Bases d'orbitales atomiques:

Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant. Le premier type de bases sont les orbitales de type Slater STO [12] qui sont les meilleures OA analytiques définies par:

$$\Psi_{nlm} = N_n r^{n^*-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (49)$$

Où N_n est la constante de normalisation et ζ est l'exposant de Slater, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont les parties angulaires.

A cause de la complexité du calcul d'intégrales moléculaires les OAs type Slater(STOs) ne sont pas utilisées dans les programmes moléculaires *ab initio*. Ces derniers (tel que Gaussian) utilisent les bases de fonctions gaussiennes (GTOs) proposées par Boys [13,14].

$$g(\alpha, \vec{r}) = c X^n y^l Z^m \exp(-\alpha r^2) \quad (50)$$

Dans cette équation, α est une constante déterminant la taille de la fonction. La somme $(n+l+m)$ définit le type de l'orbitale atomique.

L'outil des fonctions gaussiennes est justifié par le fait que « Le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée en un point situé sur le segment AB. Cette caractéristique facilite énormément le calcul d'intégrales biélectroniques.

Les bases gaussiennes présentent une mauvaise représentation des orbitales atomiques à l'origine et aux grandes distances. Pour améliorer cet inconvénient des combinaisons linéaires de gaussiennes sont utilisées comme fonctions de base. Ces fonctions sont appelées « fonctions gaussiennes contractées ». Une fonction gaussienne contractée (CGTO) est une combinaison linéaire de gaussiennes primitives (PGTO_s):

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} g_{\lambda}^{PGTO} \quad (51)$$

d_{λ} étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive g_{λ} . k est le degré de contraction.

6-311++G** est une base SV-TZ 6-311G, les orbitales des couches internes sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 gaussiennes primitives. C'est une base avec des orbitales diffuses sur tous les atomes, et des orbitales de polarisation uniquement sur les atomes lourds et aux hydrogènes.

I.5. Les méthodes de la solvation:

Il existe deux façons de modéliser un solvant explicite et implicite. La différence fondamentale entre ces deux modèles est que le modèle explicite décrit les molécules de solvant de manière atomique (par dynamique moléculaire classique ou quantique) tandis que le modèle implicite représente le solvant comme un milieu homogène dit continuum de constante diélectrique « ϵ », à la place de molécules, le soluté est placé dans une cavité de forme définie date des travaux de Kirkwood [15] et Onsager concernant les effets de solvation sur les molécules polaires [16-18].

I.5.1. Modèle SCRF:

Dans la figure 2 nous avons représenté trois manières de construire les cavités.

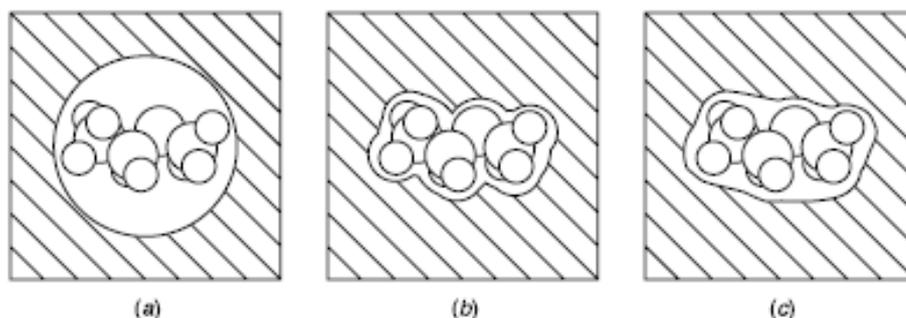


Figure2: (a) un soluté intégré dans un milieu diélectrique avec une cavité sphérique, (b) une cavité formé en unissant des sphères atomiques de rayon égal au rayon de van der Waals, (c) une surface accessible au solvant.

La construction de la cavité coûte 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 de la forme de la cavité. Le soluté est mis dans la cavité et il va interagir avec le continuum. Il existe trois types d'interactions soluté-continuum: interactions électrostatiques ΔG_{elec} , répulsives et dispersives.

L'interaction d'une molécule dans sa cavité est résolue d'une manière auto-cohérente (SCRF): la surface de la cavité du continuum est polarisée par la distribution de charge du soluté et cela conduit à apparition des charges à l'interface soluté-continuum. Ces charges engendrent un potentiel de réaction qui à son tour, modifie la densité électronique du soluté et une nouvelle modification de la distribution de charges à l'interface soluté-continuum apparaît et ainsi de suite jusqu'à l'obtention de la convergence électrostatique entre la distribution de charges propre au soluté et celle de la surface de la cavité. Ce terme énergétique est appelé la contribution électrostatique (ΔG_{elec}) et il est toujours négatif.

Les deux termes de dispersion/répulsion sont souvent associés, ces deux derniers (ΔG_{disp} et $\Delta G_{rép}$) définissent l'interaction du soluté avec le solvant à l'interface de la cavité, et donne une contribution négative/positive à la variation d'énergie.

Finalement, l'énergie totale d'interactions c'est la somme d'un terme électrostatique et de trois termes non-électrostatiques:

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{cav} + \Delta G_{elec} + \Delta G_{disp} + \Delta G_{rép} \quad (52)$$

1.5.2. Modèle PCM:

Le modèle PCM [19-21] ce modèle permet de définir la cavité du soluté comme un assemblage de sphères atomiques de Van der Waals. Chaque sphère est calculée en fonction du rayon de van der Waals de chaque atome et la densité de charge est répartie sur la surface de la cavité. De plus cette cavité a une forme plus réaliste dont la surface est découpée en aires élémentaires constituée de petits polygones sphériques (appelées tesserae) (Figure 3)



Figure 3: Découpage de la surface d'une cavité en un ensemble de tesserae.

Le modèle C-PCM est une extension du modèle PCM, ce modèle permet de simplifier le calcul des densités de charge à la surface de la cavité.

1.5.3. Modèle SMD:

Le modèle SMD [22] est un modèle continuum de solvation basé sur la densité de charge d'un soluté interagissant avec le milieu diélectrique «continuum» qui est le solvant, d'où «D» Signifie "densité" désigne l'utilisation la densité électronique complète des solutés, calculées par les méthode quantiques, sans définir les charges partielles des atomes. Le modèle SMD est un modèle universel de solvation, qui peut être appliqué à tout soluté chargé ou non chargé dans n'importe quel solvant ou liquide pour lequel les informations clés telles que: la constante diélectrique, l'indice de réfraction, la tension superficielle et l'acidité doivent être disponibles.

Selon le modèle SMD, l'énergie libre de solvation se décompose en trois composantes suivant la relation:

$$\Delta G_s = \Delta G_{ENP} + \Delta G_{CDS} + \Delta G_{CONC} \quad (53)$$

ΔG_{ENP} désigne les termes de l'énergie libre (l'électronique (E), nucléaire (N), et La polarisation du continuum (P). Si la géométrie est être la même dans la phase gazeuse et en solution l'énergie ΔG_{ENP} devienne ΔG_{EP} . De même comme le modèle PCM, le calcul de cette énergie est basé du champ de réaction auto-cohérent donnée par l'expression suivante:

$$\Delta G_{EP} = \left\langle \Psi \left| H^{(0)} - \frac{e}{2} \varphi \right| \Psi \right\rangle + \frac{e}{2} \sum_k Z_k \varphi_k - \langle \Psi^{(0)} | H^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (54)$$

Avec:

e est l'unité atomique de la charge:

φ_k est le champ de réaction évaluée à l'atome k et Z_k est lenuméro atomique de l'atome k,

$H^{(0)}$ est l'Hamiltonien électronique de soluté.

$\Psi^{(0)}$ est la fonction d'onde électronique dans la phase gazeuse.

Ψ est la fonction d'onde électronique polarisée de soluté en solution.

ΔG_{CDS} désigne les termes de l'énergie libre de cavitation (C), les variations de l'énergie de dispersion (D), et les changements structurels du solvant (S).

ΔG_{CONC} désigne le terme de correction de la variation de l'énergie libre ΔG entre l'état standard en phase gazeuse (1 atm) et l'état standard en en solution (1 M).

I.6 Thermodynamique statistique

I.6.1 Généralités:

La thermodynamique statistique ou plutôt la mécanique statistique, est une discipline qui permet de faire le lien entre les propriétés microscopique d'un système (énergie, enthalpie, entropie, l'enthalpie libre de Gibbs...), et ses propriétés macroscopique (équations d'état, chaleur spécifique...) [23-24-25].

De prime abord pour étudier les propriétés d'un ensemble notamment un système il faut donc introduire deux notions importantes tel que la distribution de Boltzmann et la fonction de partition [25].

I.6.2 La distribution de Boltzmann:

i. Définition :

La distribution de Boltzmann est l'une des quantités les plus importante et fondamentale de la mécanique statistique, elle permet de prévoir la population des états d'un système elle est donnée par l'expression suivante [25-26]:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \text{ avec: } \beta = \frac{1}{KT} \quad (55)$$

Où T représente la température thermodynamique, K la constante de Boltzmann, g_i c'est le degré de dégénérescence, n_i le nombre de molécules à l'état i excité et N le nombre total de molécules avec :

$$N = n_0 + n_1 + n_2 + \dots + n_i \quad (56)$$

I.6.3 . La fonction de partition :

i. Définition :

Selon la citation de Andrews: "La somme « Q » a un rôle central dans la thermodynamique statistique, car une fois elle est connue comme fonction des variables dont elle dépend, toutes les quantités thermodynamiques peuvent être calculées directement [26].

La fonction de partition moléculaire de symbole « Q » est un outil de la thermodynamique statistique dérivée de la loi de distribution de Boltzmann, elle donne une

idée sur le nombre des états accessibles thermodynamiquement par une molécule à une température définie [3], de plus elle est définie par le produit de fonctions de partition relatives aux quatre types de mouvement (translation, rotation, vibration, et électronique) [27-28].

Pour définir la fonction de partition, il est nécessaire de faire appel à la statistique de distributions donnée par l'équation de Boltzmann [27-29].

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (57)$$

Le rapport $\frac{n_i}{N}$ représente la fraction de particules qui se trouve dans l'état i avec l'énergie ε_i , ce rapport exprime une probabilité P_i à l'état i tel que :

$$P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} = \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} \quad (58)$$

La fonction de partition moléculaire est alors [3]:

$$q(V, T, N) = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (59)$$

De plus la fonction de partition peut être écrite comme suit [5] :

$$Q(V, T, N) = q_{Tr} q_{Rot} q_{Vib} q_{Elec} \quad (60)$$

Donc finalement on aura :

$$Q(V, T, N) = \sum_i g_{e_i} e^{-E_{e_i}/K_B T} \sum_i g_{t_i} e^{-E_{t_i}/K_B T} \sum_i g_{v_i} e^{-E_{v_i}/K_B T} \sum_i g_{r_i} e^{-E_{r_i}/K_B T} \quad (61)$$

Les grandeurs d'état thermodynamique peuvent être exprimées en fonction de la fonction de partition « q » comme suit :

I.6.4 Energie interne :

L'énergie interne notée E ou U est donnée par l'expression suivante [30-31]:

$$E = U - U_0 = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V \quad (62)$$

On peut également exprimer l'équation (1) comme dérivé de la température comme ainsi :

$$E = U - U_0 = K_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (63)$$

Cette équation peut s'écrire d'une manière plus simple tel que :

$$E = U - U_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (64)$$

Avec : $N_A K_B = R$

I.6.5 Entropie statistique :

La fonction de partition « q » peut être utilisée pour déterminer la contribution d'entropie « S » car finalement ces deux grandeurs sont liées entre eux [29], et pour cela on établit la relation entre l'entropie et la fonction de partition par l'expression suivante [25]:

$$S = nRT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + nR \ln \left(\frac{q(V, T)}{N} \right) + nR \quad (65)$$

Avec :

$$N_A K_B = R \quad , \quad n = N/N_A$$

I.6.6 Contribution des différents mouvements à la fonction de partition :

a. Contribution de la translation :

Dans le cadre du modèle du puits de potentiel infini **PPI**, les niveaux d'énergie d'une molécule de masse « M » placée dans un **PPI** de longueur « l » sont donnés par l'équation suivante [27] :

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad \text{avec: } n = 1, 2 \dots \quad (66)$$

D'autre part la fonction de partition et donnée par :

$$q_{trans} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n^2-1)\beta\varepsilon} = \int_1^{\infty} e^{-(n^2-1)\beta\varepsilon} dn = \int_0^{\infty} e^{-n^2\beta\varepsilon} dn \quad (67)$$

Après intégration on obtient la fonction de partition de translation suivant la longueur l (à une seule dimension):

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi m K_B T}{h^2} \right)^{1/2} l \quad (68)$$

La fonction de partition pour un mouvement en trois dimensions s'écrit donc :

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi m K_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (69)$$

Dans l'équation précédente le volume est inconnu, par contre en utilisant la loi des gaz parfait $PV = nRT$ on obtient donc :

$$V = \frac{K_B T}{P} \quad (70)$$

Et par conséquent :

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi m K_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{K_B T}{P} \quad (71)$$

Où m c'est la masse de la molécule, h c'est la constante de Planck

La dérivée partielle de $\ln q_{trans}$ par rapport à T qu'on a vu auparavant nous donne :

$$\left(\frac{\partial \ln q_{trans}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T} \quad (72)$$

Cette équation (72) nous aide à calculer l'expression de l'énergie E , l'entropie S comme suit :

➤ La contribution à l'énergie interne due à la translation est donnée par :

$$E_{trans} = N_A K_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (73)$$

$$= RT^2 \left(\frac{3}{2T} \right) = \frac{3}{2} RT \quad (74)$$

- L'expression de l'entropie de translation qui inclut le facteur « e » qui vient de l'approximation de Stirling est donnée par :

$$S_{trans} = R \left(\ln q_t e + T \left(\frac{3}{2T} \right) \right) \quad (75)$$

$$= R \left(\ln q_t + 1 + \frac{3}{2} \right) \quad (76)$$

$$= R \ln q_t + \frac{5}{2} R \quad (77)$$

b. Contribution du mouvement électronique :

Les écarts des niveaux d'énergie électronique par rapport à l'état fondamentale sont généralement très grands et cela implique que dans la majorité des cas on a $q^E = 1$ [25].

Cependant on peut avoir une exception pour le cas des atomes ou molécules ayant des états fondamentaux dégénérés on obtient alors [25-27] :

$$q_{elect} = \sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\varepsilon_i/KT} \approx g_0 e^{-\varepsilon_0/KT} = \text{constante} \quad (78)$$

Où g_i représente la dégénérescence du niveau d'énergie ε_i

L'énergie interne E_{elec} due au mouvement électronique est nulle.

- L'entropie due au mouvement électronique est de :

$$S_{elec} = R \left(\ln q_e + T \left(\frac{\partial \ln q_e}{\partial T} \right)_V \right) \quad (79)$$

$$= R(\ln q_e + 0) \quad (80)$$

c. Contribution du mouvement de rotation :

La fonction de partition moléculaire de rotation peut être divisée en deux cas [25-27] :

- Molécules linéaires
- Molécules non linéaire

Dans le modèle du rotateur rigide, l'énergie de rotation est donnée d'une molécule qui a le moment d'inertie « I » est donnée comme suit :

$$\varepsilon_j = J(J + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad J = 0, 1, 2 \dots \quad (81)$$

Lorsque les états de rotation sont occupés, et KT est beaucoup plus grande que les écarts entre les états voisins dans ce cas là on peut remplacer la sommation par une intégration :

$$q_r = \int_0^{\infty} (2J + 1) e^{-\beta hc \bar{B} J(J+1)} dJ \quad (82)$$

- **Molécules linéaire :**

Après intégration on obtient la fonction de partition pour une molécule linéaire:

$$q_r = \frac{8\pi^2 IKT}{h^2 \sigma} = \frac{KT}{hc \bar{B}} \quad \text{avec} \quad \bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 cI} \quad (83)$$

Avec « σ » le nombre de symétrie de la molécule.

Où d'une autre manière la fonction de partition du mouvement de rotation peut être écrite comme :

$$q_r = \frac{1}{\sigma_r} \left(\frac{T}{\theta_r} \right) \quad \text{avec} \quad \theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I K_B} \quad (84)$$

➤ L'expression de l'énergie pour le mouvement de rotation est de :

$$E_r = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \quad (85)$$

$$= RT^2 \left(\frac{1}{T} \right) = RT \quad (85)$$

➤ L'expression de l'entropie de rotation est donnée par :

$$S_r = R \left(\ln q_r + T \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \right) = R(\ln q_r + 1) \quad (86)$$

- **Molécules non linéaire :**

Par contre la fonction de partition de rotation pour les molécules non linéaire est donnée par :

$$q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left(\frac{T^{3/2}}{(\theta_{r,x}\theta_{r,y}\theta_{r,z})^{1/2}} \right) \quad (87)$$

➤ L'expression de l'énergie interne de rotation est de :

$$E_r = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{3}{2T} \right) = \frac{3}{2} RT \quad (88)$$

➤ L'entropie de rotation est donnée comme suit :

$$S_r = R \left(\ln q_r + T \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \right) = R \left(\ln q_r + \frac{3}{2} \right) \quad (89)$$

d. Contribution du mouvement de vibration :

Il y'a deux façon de calculer la fonction de partition, tout dépend du point zéro d'énergie qu'on choisit, l'une est par rapport au bas du puits de l'énergie potentielle (Bot), l'autre c'est à partir du premier niveau vibrationnel (V=0) [29].

Si on choisit le bas du puit (Bot) comme référence alors la fonction de partition de la contribution de vibration s'écrit comme indique l'équation suivante [27] :

$$q_v = \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}} \quad (90)$$

Et si on choisit le premier niveau d'énergie vibratoire comme étant le point zéro de l'énergie ($V = 0$), la fonction de partition pour chaque niveau vibratoire s'écrit comme [27]:

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{-\theta_{v,k}/T}} \quad (91)$$

Avec θ_{vib} la température vibrationnel est elle est donnée par :

$$\theta_{vib} = h\nu/K_B \quad (92)$$

➤ L'énergie interne de la contribution de vibration est :

$$E_v = R \sum_K \theta_{v,k} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\theta_{v,k}/T} - 1} \right) \quad (93)$$

➤ L'entropie du mouvement de vibration est également donnée par :

$$S_v = R \left(\ln q_v + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v \right) \quad (94)$$

Après dérivation on obtient :

$$S_v = R \sum_k \frac{\theta_{v,k}/T}{e^{-\theta_{v,k}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_{v,k}/T}) \quad (95)$$

I.6.7 La thermochimie dans Gaussian :

Le logiciel de calculs quantique « Gaussian » permet de calculer les grandeurs thermochimique tels que la fonction de partition, l'entropie, l'enthalpie, l'énergie libre de Gibbs...etc. Ces grandeurs sont calculées à partir des équations démontrées auparavant qui sont équivalentes à celle données dans les livres standard de la thermodynamique statistique.

Les résultats de calculs des grandeurs thermochimique sont donnés dans le fichier output du Gaussian. Dans ce qui suit, on va présenter un exemple d'un fichier output pour la molécule de HCl afin de comprendre chaque étape de calcul.

Exemple :

- **Fichier input (donnés)**

```
-----
# b3lyp/6-31g* freq
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge = 0 Multiplicity = 1

Cl
H          1      1.275
```

Pour avoir les grandeurs thermochimiques sur Gaussian il faut faire un calcul de fréquences en utilisant le mot clé « freq ».

- **Fichier output (résultats)**

```
E(RB3LYP) = -460.79569391
```

L'énergie « B3LYP » c'est l'énergie U_0 et elle représente l'énergie de la molécule, elle est donnée par la somme de l'énergie électronique et l'énergie de répulsion noyau-noyau, à T=0 Kelvin.

 - Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Les calculs se font dans l'état standard à la température ambiante et à la pression atmosphérique 1 atm.

Zero-point vibrational energy 18279.9 (Joules/Mol)
 4.36899 (Kcal/Mol)

Frequencies -- 3056.1551 cm⁻¹

L'énergie « ZPE » c'est l'énergie de vibration au point zéro. Son expression est donnée par :

$$E_{ZPE} = \sum_{i=1}^{3N_{atome}-6(5)} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) hc\bar{\nu}_i \quad (96)$$

Et $\bar{\nu}$ sont les fréquences de vibration.

Zero-point correction= 0.006962 (Hartree/Particle)

La correction de l'énergie du point zéro est donnée en unité de masse atomique.

Thermal correction to Energy= 0.009323

La correction thermique de l'énergie interne ΔU_{cor} c'est la somme des énergies des quatre mouvements (translation, vibration, rotation et électronique), elle est donnée en uma.

$$\Delta U_{cor}(tot) = \Delta U_{cor}(elec) + \Delta U_{cor}(trans) + \Delta U_{cor}(rot) + \Delta U_{cor}(vib)$$

Thermal correction to Enthalpy= 0.010267

La correction thermique de l'enthalpie est donnée par :

$$\Delta H_{cor} = \Delta U_{cor} + RT$$

Thermal correction to Gibbs free energy= -0.010909

Ensuite, la correction thermique de l'enthalpie libre de Gibbs est égale à :

$$\Delta G_{cor} = \Delta H_{cor} - T\Delta S$$

Ainsi que l'expression de l'entropie est donnée par la somme des quatre mouvements :

$$\Delta S_{cor}(tot) = \Delta S_{cor}(elec) + \Delta S_{cor}(trans) + \Delta S_{cor}(rot) + \Delta S_{cor}(vib)$$

Dans ce qui suit le calcul des grandeurs thermochimique est basé sur l'énergie totale de la molécule et les corrections thermique.

Sum of electronic and zero-point Energies= -460.788609

La somme de l'énergie électronique et l'énergie du point zéro est égale à:

$$U_0 + E_{ZPE}$$

Sum of electronic and thermal Energies= -460.786248

L'énergie de la molécule à T= 298.15 k est égale à la somme de l'énergie électronique à T= 0 k et la correction thermique de l'énergie ΔU_{cor} .

$$U_{298.15} = U_0 + \Delta U_{cor}$$

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -460.785304

L'enthalpie à T=298.15K est définie par la somme des deux termes suivants :

$$H_{298.15} = H_0 + \Delta H_{cor}$$

Avec : $H_0 = U_0 + RT$ et $T = 0K$

Donc on aura : $H_{298.15} = U_0 + \Delta H_{cor}$

Sum of electronic and thermal Free Energies= -460.806480

Et finalement l'énergie libre de Gibbs à T=298.15Kest calculée comme suit :

$$G_{298.15} = G_0 + \Delta G_{cor}$$

Avec : $G_0 = H_0 - TS_0$

Ainsi : $G_0 = U_0 + RT - TS_0$ Et $T = 0K$

On aura alors : $G_{298.15} = U_0 + \Delta G_{cor}$

Dans ce qui suit on a les valeurs des énergies et entropies des quatre mouvement (électronique, rotation, vibration, translation), ces valeurs sont utilisé pour le calcul des corrections thermique des grandeurs thermochimique.

Chapitre I: Méthodes de la Chimie Quantique

	E (Thermal)		CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin		Cal/Mol-Kelvin
Total	5.850		4.968	44.568
Electronic	0.000		0.000	0.00
Translational	0.889		2.981	36.671
Rotational	0.592		1.987	7.898
Vibrational	4.369		0.000	0.000

Par la suite on a les fonctions de partition pour chaque mouvement, les expressions ont été démontrées dans les lignes précédentes.

	Q	Log10 (Q)	Ln (Q)
Total Bot	0.104162D+06	5.017708	11.553699
Total V=0	0.166034D+09	8.220198	18.927706
Vib (Bot)	0.627350D-03	-3.202490	-7.37400
Vib (V=0)	0.100000D+01	0.000000	0.00000
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.848178D+07	6.928487	15.953430
Rotational	0.195754D+02	1.291711	2.974275

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig.*, 76 (1926) 361.
- [2] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 84 (1927) 457.
- [3] V. Minkine, B. Simkine and R. Minaev, « Théorie de la structure moléculaire », Edition Mir, Moscou, (1982).
- [4] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 34 (1929) 1293 et J. C. Slater, *Phys. Rev.*; 38 (1931) 38.
- [5] C. C. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.
- [6] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: "An Approach to the Quantum Many-Body Problem"*, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [7] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional "Theory of Atoms and Molecules"*, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136 (1964) B846.
- [9] W. Khon and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140 (1965) A1133.
- [10] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [11] F. Jensen « *Introduction to Computational Chemistry* », John Wiley & Sons, (1999).
- [12] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, 36 (1930) 57 .
- [13] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, A200 (1950) 542.
- [14] E. Clementi, Ed., « *Modern Techniques in Computational Chemistry* », OTECC 89, (ESCOM, Leiden), (1989).
- [15] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 2 (1934) 351.
- [16] K. Baldridge and A. Klamt, *J. Chem. Phys.*, 106 (1997) 6622.
- [17] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1486.
- [18] M. Cossi, *J. Comp. Chem.*, 19 (1998) 833.
- [19] S. Miertuš, E. Scrocco, and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 55 (1981) 117.
- [20] J. Tomasi and M. Persico, *Chem. Rev.*, 94 (1994) 2027.
- [21] R. Cammi and J. Tomasi, *J. Comp. Chem.*, 16 (1995) 1449.
- [22] A. V. Marenich, C. J. Cramer and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B.*, 113 (2009) 6378.
- [23] C. Lhuillier, *Cours de Physique Statistique*, Chap. 1, p 7, 2004
- [24] P. Vogel, « *Chimie organique : méthodes et modèles* », De Book Université, (1997)
- [25] Peter Atkins. « *Chimie physique* », chapitre 16. 4e édition : De Boeck. (2008), p 973.
- [26] Andrews, Frank C. « *Equilibrium Statistical Mechanics* », John Wiley & Sons, Inc. 1963, p 35.
- [27] I.E. Charif . " *Chapitre de méthodes de calculs quanto-chimiques*". Thèse de doctorat en chimie physique, université de Tlemcen, (2012), p 209
- [28] C. Lhuillier, « *Cours de Physique Statistique* », Chap. 4, p 37, (2004)
- [29] J. W. Ochterski, « *Thermochemistry in Gaussian* ». help@gaussian.com, (2000), Gaussian, Inc.

- [30] Donald. A. McQuarrie and John D.Simon. "Molecular thermodynamics". University Science Books Sausalito, California.(1999), 338p.ISHN 1-891389-05-X.
- [31] Donald. A. McQuarrie and John D.Simon. "Physical chemistry". University Science Books Sausalito, California, (1997), 1279p. ISBN 0-935702-99-7.

CHAPITRE II :
LES COLORANTS AZOIQUES

I. Généralités sur les colorants

I.1. Définition des colorants:

Les colorants sont définis comme étant des composés chimiques colorés, naturel ou synthétiques qui existés depuis le début de l'humanité [1], ils ont été utilisés pratiquement dans tous les domaines de la vie quotidienne (les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires...) [1].

I.2. Aperçus historique:

Les premiers colorants utilisés par l'humanité ont été obtenus à partir des produits naturels (pigments minéraux). L'utilisation des colorants a évolué au milieu du XIVème siècle avec la découverte des colorants synthétiques et la disparition des colorants naturels, l'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 dont le premier colorant a été obtenue par un jeune chimiste anglais *William Henry Perkin*, lors de la synthèse de la quinine artificielle afin de soigner la malaria. Il a obtenu un colorant mauve, appelé mauvéine [Figure 1], obtenu par oxydation de l'aniline. Par la suite il a construit la 1^{ère} grande usine de colorants synthétiques [1]. Quelques années plus tard, en 1862, le chimiste Gris arriva à la synthèse des premiers colorants azotés [2].

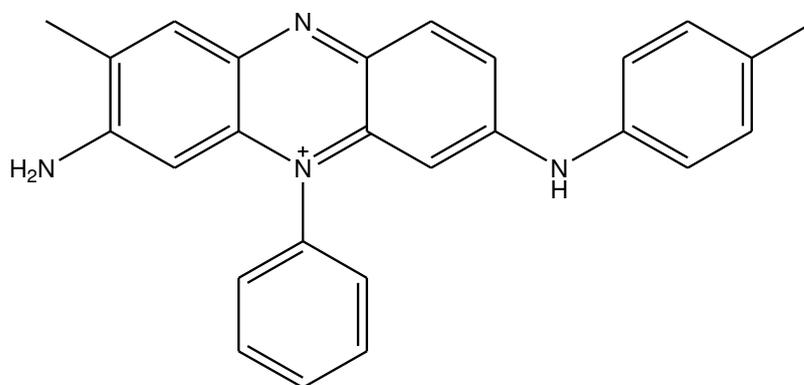


Figure 1: La structure de la mauvéine

I.3. Classification des colorants:

Les colorants se divisent en deux catégories: Naturels et synthétique. Quel que soit le types des colorants, ils sont classés selon leurs utilisations et leurs structures chimiques qui reposent sur la nature du groupe chromophore [3].

La présence d'un groupe chromophore avec une double liaison chromophorique donne la coloration à une molécule, et le classement de ces colorants repose sur la nature de ce groupe [1,3].

1.3.1- La découverte des groupes chromophores: La théorie de Witt

En 1876, le chimiste allemand *Otto Witt* a constaté que la coloration des molécules est due à l'existence des groupements chromophores [2].

Ainsi que les chromophores sont généralement des groupes portant des doubles liaisons. Le tableau ci-après présente les principaux groupes chromophores identifiés par Witt [1,2].

<i>Groupes chromophores</i>	
Azo	(-N=N-)
Nitroso	(-NO ou -N-OH)
Carbonyl	(=C=O)
Vinyl	(-C=C-)
Nitro	(-NO ₂ ou =NO-OH)
Sulfure	(>C=S)

Tableau 01: Principaux groupes chromophores classés par intensité croissante.

1.4. Les principaux colorants :

On distingue plusieurs familles des colorants, citant quelques exemples [1,3,4]:

➤ *Colorants azoïques* : Les colorants les plus importants sont les colorants azoïques, ils représentent 60 à 70% de tous les colorants connus à ce jour, et ils ont un domaine d'application très vaste [figure 2].

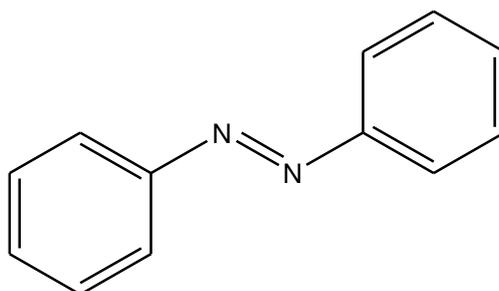


Figure 2 : La structure de l'azobenzène

➤ *colorants indigoïques*: Ces colorants ont pour structure de base l'indole que l'on trouve dans les coquilles de certains escargots de mer, ainsi que dans les plantes et les animaux [5] [figure 3]

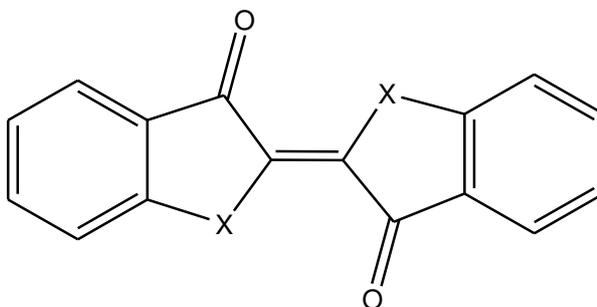


Figure 3 : La structure d'indigotine

➤ *Les colorants anthraquinoniques* : Ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques, leurs structures sont caractérisées par un groupe chromophore sous forme d'un noyau quinonique [figure 4].

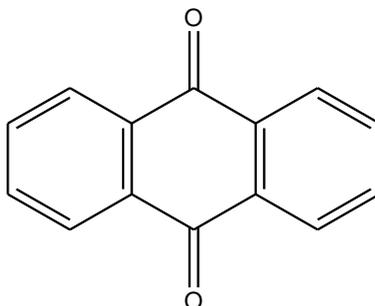


Figure 4 : La structure d'anthraquinonique

➤ *Colorants quinoléines* : Ce sont des très anciens colorants, découvert en 1882 et qui ont une couleur jaune [figure 5]

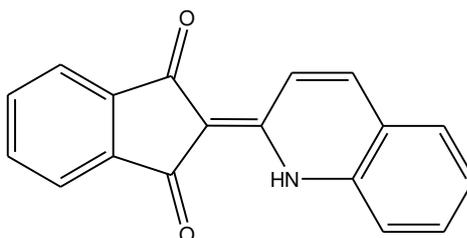


Figure 5 : Le jaune de quinoléine

➤ *Les anthocyanines* : Ce sont des pigments naturels faisant partie de la famille des flavonoïdes [figure 6].

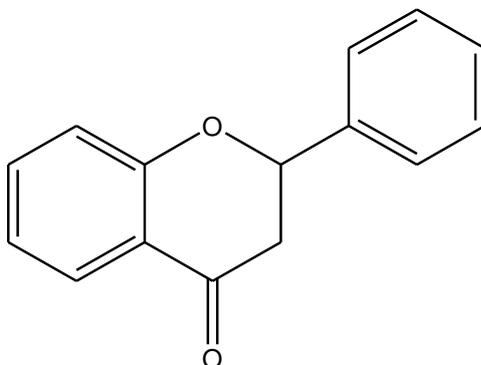


Figure 6 : Le flavone

II. Les colorants azoïques:

II.1. Définition:

Les colorants azoïques constituent la plus importante famille des colorants de synthèse non seulement par leurs activités biologiques [5,8] et leurs diverses applications [9] mais aussi par leurs structures intéressantes et leurs différentes propriétés physicochimiques [8-11]. Ces colorants sont caractérisés par un groupe chromophore azo (-N=N-) qui unie deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non [1,2] et ils ont été dérivés de la structure de l'azobenzène de couleurs jaune et rouge [3].

III. Les équilibres tautomères :

III.1. Généralités sur les équilibres tautomères :

La tautomérie, est un cas particulier d'isomérisation structurale, de nature dynamique, et elle est exprimée par la présence de plusieurs formes alternatives appelées tautomères [12,13].

Ce processus est défini par la migration d'un atome ou d'un groupe fonctionnel à l'intérieur de la molécule conduisant à un changement de la structure, de sa distribution de la densité électronique et de ses propriétés chimiques.

Le nom tautomérie est formé du préfixe grec tauto- qui signifie « le même », et de -mérie, qui vient du suffixe grec -mère, qui veut dire « partie de » [14].

D'autre part elle joue un rôle important dans la chimie organique moderne, la biochimie, la chimie médicinale, la pharmacologie et la biologie moléculaire [15,16] et donc

III.3. Mesures physicochimiques des tautomères :

Un équilibre prototropique entre deux formes tautomères est décrit quantitativement par une constante d'équilibre, K_T , qui est fréquemment utilisée sous la forme :

$$pK_T = -\log K_T$$

La constant K_T est défini comme le rapport de concentration ou, de manière équivalente, le rapport en pourcentage de teneur des deux tautomères T_i et T_j qui sont en équilibre tautomère [14,17,18].

$$K_T = \frac{[T_i]}{[T_j]} = \frac{x}{(100 - x)}$$

$[T_i]$ et $[T_j]$: les concentrations des tautomères T_i et T_j

x : la teneur en pourcentage de T_i .

Selon la théorie de Brönsted, la valeur pK_T dépend de l'acidité (ou la basicité) des tautomères [14], d'autre part la relations entre les valeurs pK_T et les constantes d'acidité des tautomères pK_a est exprimée par l'équation suivante :

$$pK_T = pK_a(T_i) - pK_a(T_j)$$

III.4. Estimation des grandeurs thermochimiques :

L'équilibre tautomère peut être décrit par les grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie interne (ΔE_T), l'enthalpie (ΔH_T), et l'énergie libre de Gibbs (ΔG_T), des tautomères individuels [14].

Avec :

$$\Delta H_T = \Delta E_T + \Delta P_V$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

$$\Delta G_T = -RT \ln K_T$$

La relation entre la constante d'équilibre et l'énergie libre de Gibbs est donnée par :

$$pK_T = \Delta G_T / (2.303RT)$$

Les grandeurs thermodynamiques peuvent être obtenues expérimentalement comme ils peuvent être aussi obtenus théoriquement à partir des méthodes de la chimie quantiques.

Les méthodes quanto-chimiques permettent d'étudier les géométries de tous les tautomères possibles et leurs stabilités énergétiques.

Parmi les méthodes utilisées on a les semi-empiriques (AM1, PM3), les méthodes ab initio MP2, G2... et les méthodes DFT (B3LYP...), [14].

Toutes ces méthodes peuvent être utilisées pour l'estimation de ΔE , ΔH , ΔG et pK_T , ainsi que pour l'interprétation des spectres UV, IR, RMN.

Dans le cas des équilibres tautomères en présence de solvant les modèles de solvation [SCRF (PCM, SMD)] sont souvent considérés dans les calculs quantiques.

III.5. La tautomérie dans les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont une importante classe des molécules organiques, ils sont utilisés pratiquement dans tous les domaines. Ainsi que ces colorants contiennent un groupe azo ($-N=N-$) qui relie deux atomes de carbones hybridés sp^2 , et souvent ces carbones font partie d'un système aromatique, mais ce n'est pas toujours le cas [13].

D'autre part ils peuvent subir le phénomène de la tautomérie qui est un phénomène très intéressant et très important pour les colorants azoïques commerciaux car ce dernier produit de nouvelles formes (structures) et par conséquent il conduit à des nouvelles propriétés [1].

La tautomérie observée dans les composés azo est de type azo-hydrazone [1] et elle a été découverte en 1884 par *Zincke et collaborateurs* [19]. D'autre part la tautomérie azo-hydrazone a été étudiée par plusieurs chercheurs afin de connaître leurs structures et leur stabilité dans la phase gazeuse ou bien en présence du solvant [20-22].

L'équilibre tautomère le plus courant chez les azo structures est généralement l'équilibre céto-énol [13]. La tautomérie céto-énol est un équilibre entre un groupement carbonyle d'une cétone ($C=O$) et une fonction énol [23-25]. L'acidité de l'atome d'hydrogène situé en position α du groupe carbonyle est considérée comme un facteur important dans ce type d'équilibre.

Les composés 3-Methyl-4-hetarylazo-5-isoxazolones (I-III) [figure 7] ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherches [26,27] en raison de leur vaste domaine d'applications dans

différents domaines tels que la catalyse [28], la médecine, en particulier le traitement du cancer, et la biologie [29].

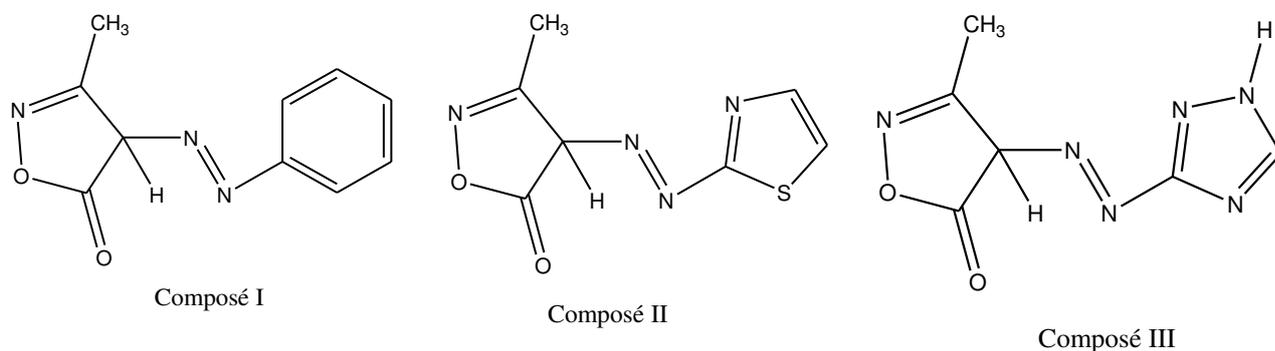


Figure 7 : Structures des composés 3-Methyl-4-hetarylazo-5-isoxazolones (I–III)

La synthèse expérimentale de ces composés montre que ces derniers peuvent existés sous quatre formes tautomères alternatives [Figure 8] [30-32].

- Deux formes azo-céto (**T₁** et **T₂**)
- Une forme azo-énol (**T₃**)
- Une forme hydrazone-céto(**T₄**)

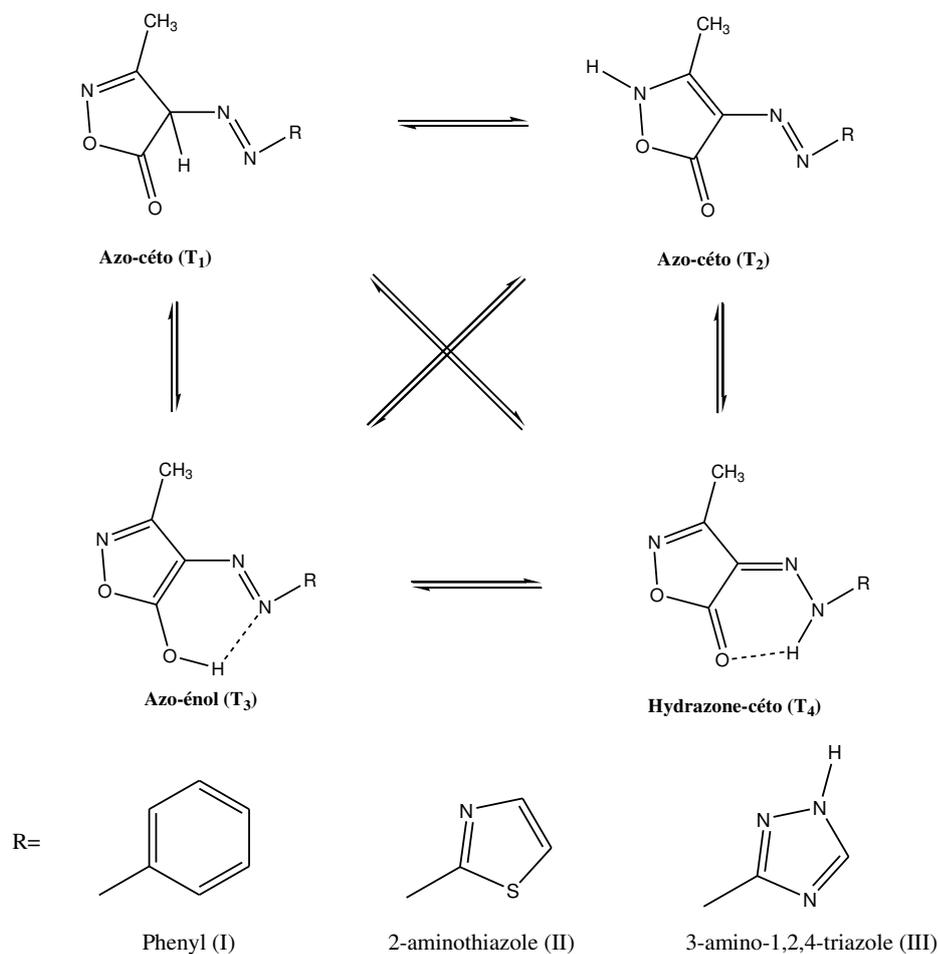


Figure 8 : Les quatre formes tautomères possibles des composés hetarylazo-5-isoxazolones

III.6. Les facteurs influençant sur la tautomérie céto-énol chez les colorants azoïques :

L'équilibre céto-énol est contrôlé par plusieurs facteurs [13], on peut citer quelques exemples :

➤ **La liaison hydrogène :**

Cette liaison a un rôle très important durant l'équilibre tautomère. La liaison hydrogène intramoléculaire conduit au proton hydrazone qui stabilise la forme céto. Cependant, la forme énol est stabilisée en formant une liaison hydrogène intermoléculaire [13]. De plus les facteurs qui peuvent être influencés sur la liaison hydrogène intramoléculaire sont : le pH du milieu, la polarité du solvant, la température, les substituants, et la concentration des colorants azoïques (schéma 01).

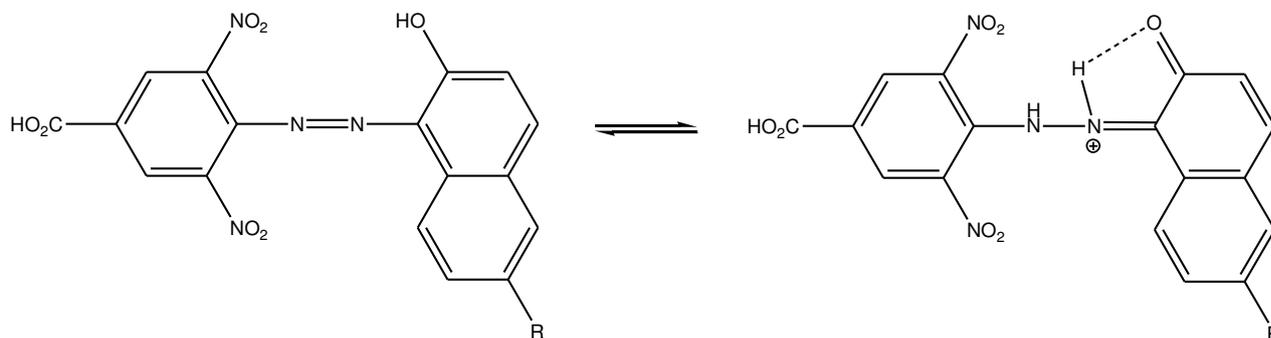


Schéma 01

➤ **Effet de solvant :**

Le solvant peut avoir un rôle important dans la stabilité des tautomères par exemple les solvants polaire favorisent la forme céto par contre les solvants non polaire favorisent la forme énol, mais ce n'est pas toujours le cas tout dépend de la structure (schéma 02).

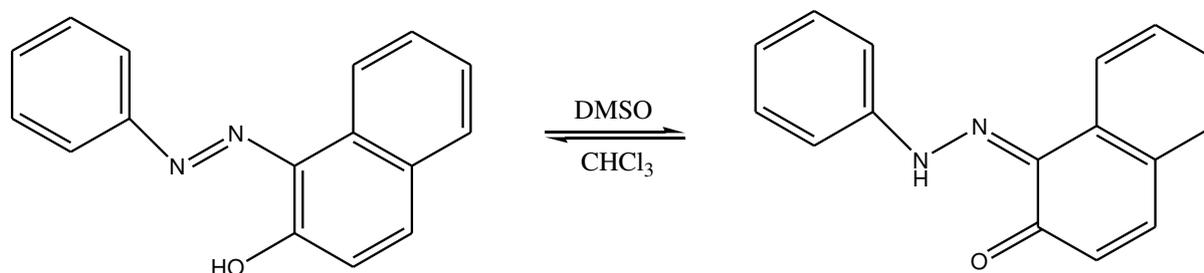


Schéma 02

➤ **Effet de substituant :**

Les propriétés des électrons donneurs et attracteurs des différents substituants peuvent stabiliser une forme tautomère. Un groupe d'électrons donneurs favorise la forme énol, cependant la forme cétonique est favorisée par la substitution d'un groupe d'électrons attracteurs (Schéma 03).

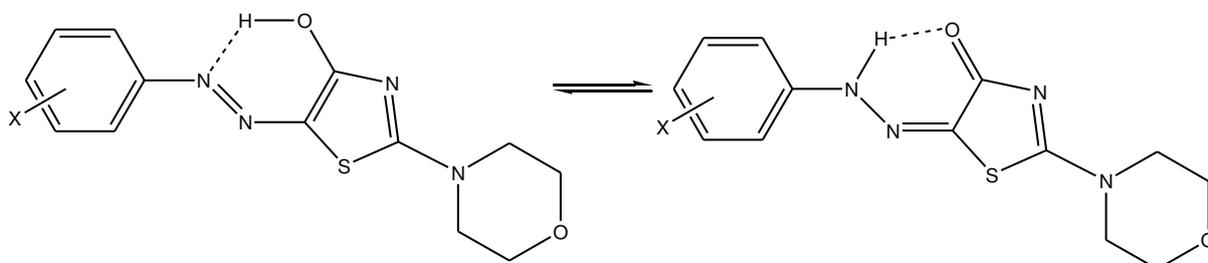


Schéma 03

➤ **Effet de la température**

La tautomérie céto-énol dépend de la température, c'est-à-dire pour une température très élevée la forme cétonique est la plus prédominante (Schéma 04).

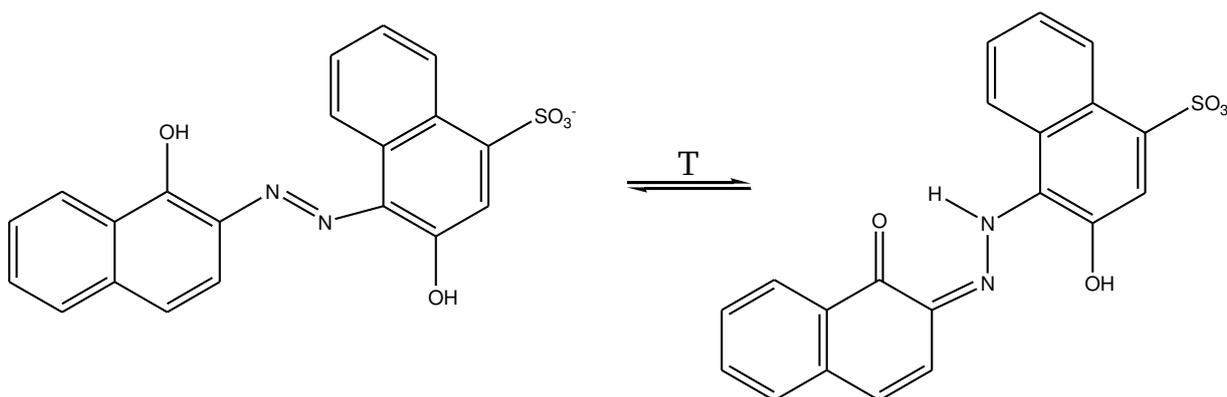


Schéma 04

➤ **Effet du pH :**

La nature du milieu acide/basique a un effet sur les formes tautomères, la valeur du pH très élevée favorise l'équilibre énolique. Par contre dans des solutions neutres la forme cétonique est la plus favorisée (Schéma 05).

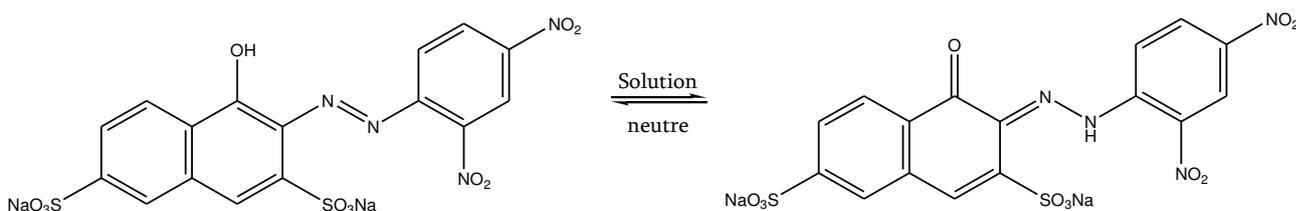


Schéma 05

Bibliographie

- [1] S. Chetioui. « Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse », mémoire de magister en cristallographie ». Université Mentouri Constantine. (2010), 180
- [2] A. Mili. « Synthèse et propriétés d'azo-structures chromogènes. Mémoire de magister en cristallographie », université Mentouri Constantine, (2009) p174.
- [3] S. Hamri. « Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques ». Thèse de doctorat en physique, université de Tlemcen. (2013), 188.
- [4] A. Benosmane, « Préparation d'azo-structures Et analyse par diffraction RX d'un chlorophénylazo- β - naphthol ». Mémoire de magister. Université Mentouri Constantine. (2009) 152.
- [5] I. E Charif, « Etude théorique des effets de solvants sur les Equilibres céto-énoliques des composés β -dicarbonyles cycliques Et de leurs analogues à chaînes ouvertes ». Thèse de doctorat en chimie physique, université de Tlemcen. (2012), 209.
- [6] H. M. Fox, M.J. Geoghegan, J.A. Silk, L.A. Summers, *Ann. Appl. Biol.* 52 (1963) 33.
- [7] Imperial Chem. Industries Limited, Fungicidal isoxazolinones, Belgian, 1962, p. 617.
- [8] L. A. Summers, D.J. Shields, *Chem. Ind. (Lond.)* (1964) 1264.
- [9] L. A. Summers, P.F.H. Freeman, D.J. Shields, *J. Chem. Soc.* (1965) 3312.
- [10] H. R. Maradiya, *J. Saudi Chem. Soc.* 14 (2010) 77.
- [11] A. A.S. Al-Hamdani, A.M. Balkhi, A. Falah, S.A. Shaker, *J. Saudi Chem. Soc.* 20 (2012) 487
- [12] L. A. Summers, *Experientia* 22 (1966) 499–500, <http://dx.doi.org/10.1007/BF01898649>.
- [13] M. A. Rauf, S.Hisaindee and N. Saleh, *RSC Adv.*, (2015), DOI: 10.1039/C4RA16184J
- [14] Ewa. D, Wanda.K, Borys.O and Ryszard.G, *Chem. Rev.* 105 (2005) 3561.
- [15] J. M. B. Smith, J. March, "March's Advanced Organic Chemistry", Sixth ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007. (b) F.A. Carey, R.J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry", Plenum Press, New York, 1993.
- [16] W. Saenger, "Principles of Nucleic Acid Structure", Springer, New York, 1994.(b) W.O. Foye, T.L. Lemke, D.A. Williams, "Principles of Medicinal Chemistry" Williams and Wilkins, Baltimore, MD, 1995. (c) H. Weinstein, D. Chou, C.L. Johnson, S. Kang, J.P. Green, *Mol. Pharmacol.* 14 1976 738. (d) K.J. Watling, "The RBI Handbook of Receptor Classification and Signal Transduction", RBI, Natick, MA, 1998. (e) A.F. Pozharskii, A.T. Soldatenkov, A.R. Katritzky, "Heterocycles in Life and Society". Wiley, New York, 1997.
- [17] O. Martiskainen "tautomerism and fragmentation of biologically active hetero atom (O,N)-containing acyclic and cyclic compounds under electron ionization". Painosalama Oy – Turku, Finland (2009).

- [18] L. Antonov. "Tautomerism: Introduction, History, and Recent Developments in Experimental and Theoretical Methods". In: Tautomerism (methods and theories). Bulgarian Academy of Sciences Inst. of Organic Chemistry.(2014).Acad. G. Bonchev, Sofia. Bulgaria.
- [19] T. Zincke and H. Binderwald, *Chem. Ber.*, 17 (1884) 3026.
- [20] Y.H. Ebead. *Dyes and Pigments* 92 (2011) 705
- [21] H. Tezcan, Tokay N. *Spectrochim Acta.* 75 (2010) 54.
- [22] Huan W. *Dyes Pigments*, 79 (2008) 69.
- [23] J. M. B. Smith, J. March, "March's Advanced Organic Chemistry", Sixth ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007. (b) F.A. Carey, R.J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry", Plenum Press, New York, 1993.
- [24] S. Patai, "The Chemistry of the C=O group", Wiley, London, 1966. (b) Z. Rappoport, "The Chemistry of Enols", Wiley, New York, 1990.
- [25] A. Kresge, *J. Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 275. (b) M. Karelson, U. Maran, A.R. Katritzky, *Tetrahedron* 52 (1996) 11325.(c) Z. Rappoport, J. Frey, M. Sigalov, E. Rochlin, *Pure Appl. Chem.* 69 (1997) 1933. (d) A. Fontana, P. De Maria, G. Siani, M. Pierini, S. Cerritelli, R. Ballini, *Eur. J. Org. Chem.* 65 (2000) 1637. (e) E. Iglesias, *J.Org. Chem.* 8 (2004) 1.
- [26] C. Parkanyi, A.S. Shawali, *J. Heterocycl. Chem.* 17 (1980) 897.
- [27] R .N. Goyal, R. Jain, T.L.C. Fresen. *Z. Anal. Chem.* 292 (1978) 238.
- [28] N. Iranpoor, H. Firouzabadi, D. Khalili, *Org. Biomol. Chem.* 8 (2010) 4436.
- [29] Z. Chen, Y. Wu, C. He, B. Wang, D. Gu, F. Gan, *Synth. Met.* 160 (2010) 2581.
- [30] H.M. Rageh S.A. Ibrahim, A. Selim, H.M. Alsoghier, *J. Saudi Chem. Soc* (2015) in press.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2015.01.007>
- [31] R. G. Dubenko, I.M. Bazavova, E.F. Gorbenko, *Zh. Org. Khim.* 20 (3) (1984) 577 (English Translation 523–528).
- [32] Y.H. Ebead, M.A.S , S.A.I., *Biomol. Spectrosc.* 75 (2010) 760.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Introduction :

Les colorants azoïques représentent une classe très importante dans l'industrie des colorants grâce au groupe chromophore azo ($-N=N-$) [1]. Cette famille de composés peut subir le phénomène de la tautomérie qui est de même un phénomène très intéressant et surtout pour les colorants azoïques car il produit de nouvelles structures et cela génère de nouvelles couleurs et propriétés [2]. Le tautomère azo-hydrazone, par exemple, a été largement étudié par plusieurs chercheurs afin de connaître sa structure et sa stabilité en phase gazeuse comme en phase solvatée [3]. *Y.H. Ebead et al*, ont mené une étude théorique sur l'équilibre tautomérique prototropique de quelques colorants azoïques en utilisant la méthode (DFT) ainsi que la (TD-DFT). Il a suggéré que la méthode B3LYP/6-31G** est très puissante pour expliquer les caractéristiques et les phénomènes tautomériques de ces composés [3]. En outre la synthèse expérimentale de ces colorants montre que la forme hydrazone est prédominante dans les solvants polaires [4] et leurs couleurs changent en variant la polarité du milieu [2].

Les colorants azo étudiés dans ce travail sont les 3-Methyl-4-hetarylazo-5-isoxazolones (I–III) ces composés peuvent exister sous quatre formes tautomères représentés dans le tableau 1. Les équilibres tautomères possibles entre ces formes sont représentés dans la figure 1.

- Deux formes azo-céto **T₁** et **T₂**
- Une forme azo-énol **T₃**
- Une forme hydrazone-céto **T₄**

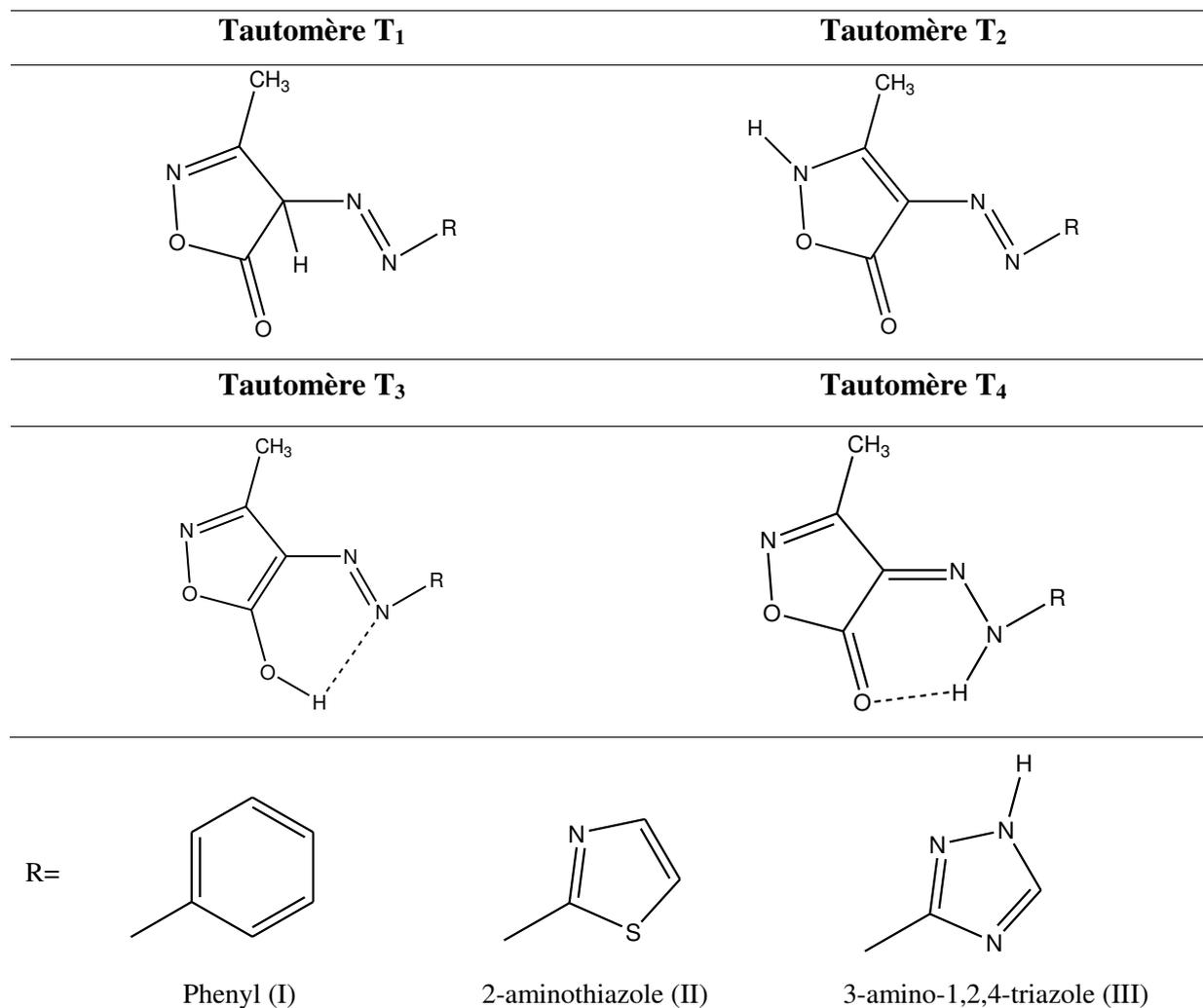


Tableau 1 : Les formes tautomères possible du 3-Methyl-4-hetarylazo-5-isoxazolones (I–III)

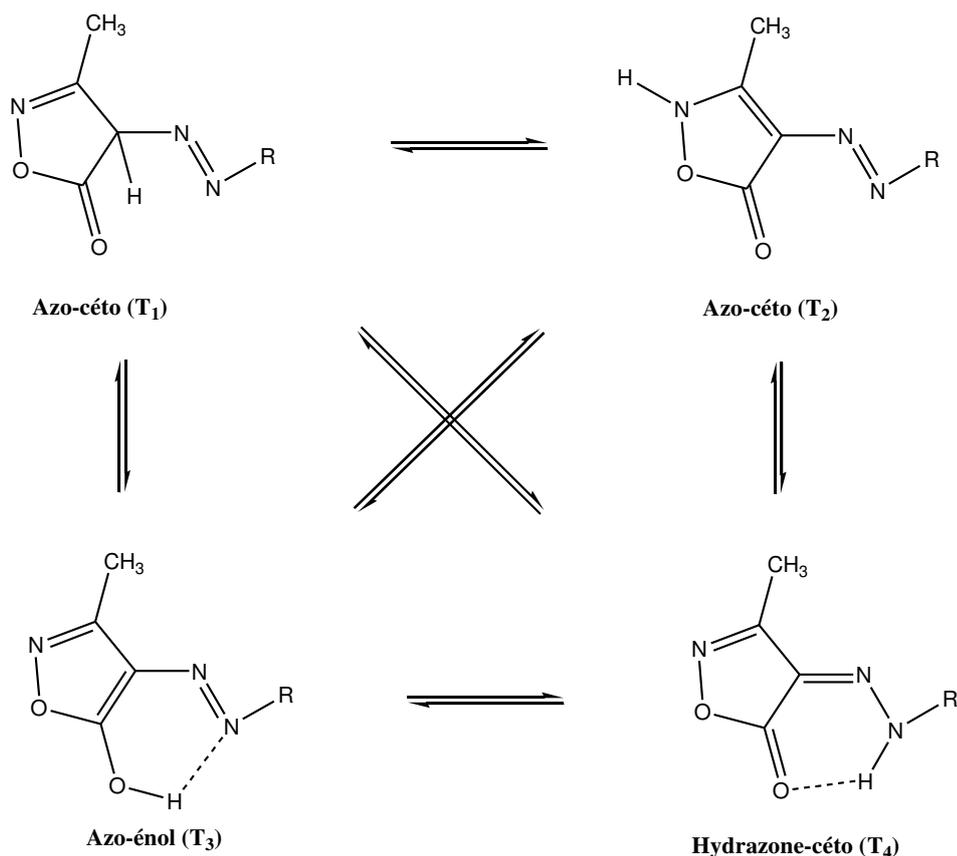


Figure 1: les différents équilibres tautomères azo-isoxazolones

En se basant sur la méthode Huckel (HMO) Cyril et Shawali [5] ont mené une étude simple sur la tautomérie azo-hydrazone des 5-isoxazolones. Il ont montré que la forme hydrazone (T_4) était la plus stable par contre le tautomère (T_1) est le plus instable.

H.M. Rageh et al ont mené des études spectroscopique et théoriques [4] afin d'étudier la tautomérie dans le 3-Methyl-4-hetarylazo-5-isoxazolones. Les résultats spectroscopiques (IR), (1H RMN), (UV-Vis) et les calculs semi-empiriques AM1, PM3 et PM6 montrent que l'hydrazone-céto (T_4) est le plus favorisé [4] et la stabilité thermodynamique des quatre tautomères est accentuée progressivement avec l'accroissement de la polarité des solvants [4].

En examinant les différent structures tautomères on remarque bien que les liaisons Hydrogènes intermoléculaire et intramoléculaires jouent un rôle important dans la stabilisé les tautomères. L'hydrazone-céto (T_4) et azo-énol (T_3) seront plus stables que les tautomères (T_1) et (T_2) et ceci est due aux les liaisons hydrogènes intramoléculaires.

L'objectif dans ce travail est de faire une étude DFT/B3LYP/6-311++G (d,p) sur les équilibres tautomères des 3-methyl-4-hetarylazo-5-isoxazolones (I-III) en phase gazeuse et en présence de solvants en utilisant les modèles de solvation CPCM et SMD.

II. Méthodologie de calculs :

II.1. Calculs quantiques :

- Les calculs ont été réalisés avec le programme Gaussian G09 [6].
- Les optimisations des structures ont été effectuées successivement avec les méthodes semi-empiriques (PM3), HF, et B3LYP/6311++G (d,p).
- La solvation a été effectuée avec les deux modèles de solvation SMD et CPCM.

II.2. Calculs thermochimiques :

- L'énergie libre G_T de l'équilibre tautomère est calculée par: $G = H - TS$
- La variation de l'énergie libre ΔG_T de l'équilibre tautomère est :

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

Les calculs des écarts d'énergie libres entre la phase gazeuse et la phase solvatée ont été calculés par :

$$\Delta G_T = G(\varphi \text{ gaz}) - G(\varphi \text{ solvatée})$$

- Le calcul de la constante d'équilibre pK_T est donné par la relation suivante :

$$pK_T = \Delta G / (RT \ln 10)$$

Avec $R = 1.98709369 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $T = 298.15 \text{ K}$

III. Résultats et discussions :

III.1 Phase gazeuse :

Le 3-methyl-4-hetarylazo-5-isoxazolone contient un hétérocycle et il est caractérisé par un groupement chromophore azo qui rend cette structure intéressante, en outre le transfert de l'atome d'hydrogène au sein de la molécule conduit à quatre structures tautomères différentes (**T₁**, **T₂**, **T₃**, **T₄**). Les géométrie d'équilibre B3LYP/6-311++G (d,p) de ces quatre structures avec différents substituants sont données dans la figure 2 suivante :

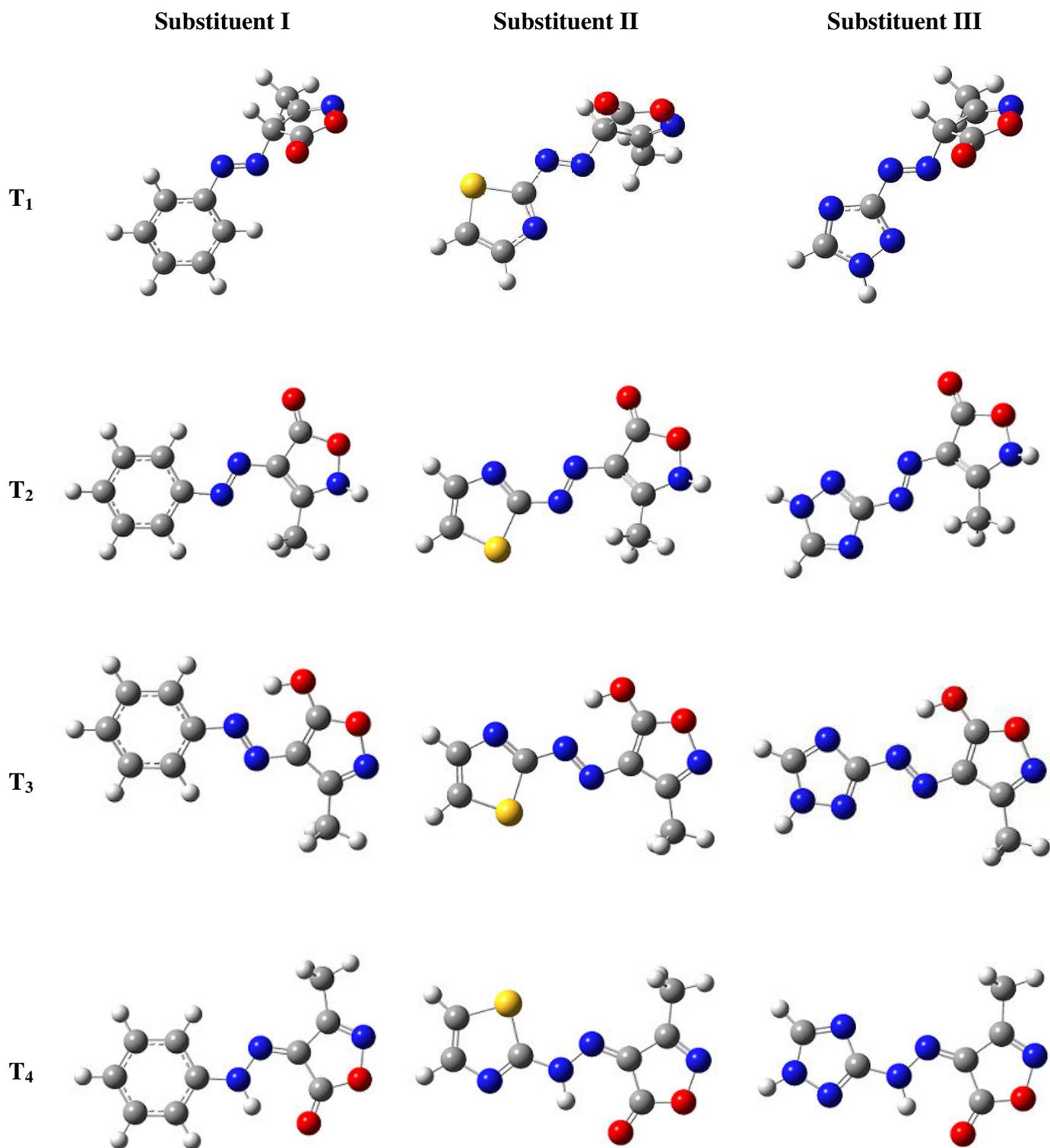


Figure 2 : Les structures optimisées au niveau de B3LYP6-311++G** pour les trois colorants azoïques (I, II, III)

Les valeurs d'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre des quatre tautomères optimisées dans la phase gazeuse sont données dans le tableau suivant:

Tableau 2 : Les grandeurs thermodynamiques H (u.a), S (cal/mol. K), G (u.a), pour les 3 substituants dans la phase gazeuse.

Sub	Formes	H (u.a)	S (cal/mol.K)	G (u.a)
I	T ₁	-701,0872	0,1157	-701,1422
	T ₂	-701,0917	0,1147	-701,1462
	T ₃	-701,1006	0,1124	-701,1540
	T ₄	-701,1186	0,1125	-701,1720
II	T ₁	-1037,9373	0,1146	-1037,9917
	T ₂	-1037,9429	0,1136	-1037,9969
	T ₃	-1037,9588	0,1101	-1038,0111
	T ₄	-1037,9736	0,1111	-1038,0264
III	T ₁	-711,1300	0,1126	-711,1835
	T ₂	-711,1362	0,1121	-711,1895
	T ₃	-711,1471	0,1087	-711,1988
	T ₄	-711,1657	0,1087	-711,2174

Nous remarquons que dans tous les cas la forme tautomère stable hydrazone-céto T₄ est la plus favorisée parmi les autres forme à cause de la liaison hydrogène intramoléculaire. Par contre le tautomère T₁ possède la plus grande valeur d'énergie libre et donc il est considéré le tautomère le moins stable et cela peut être dû à la conjugaison interrompue entre le groupe azo et la partie hétérocyclique.

Finalement, on peut conclure que le classement des quatre formes tautomères dans la phase gazeuse et donnée comme suit :

$$T_4 > T_3 > T_2 > T_1$$

+stable que ←

→ -stable que

A l'issue des résultats trouvés en phase gazeuse les équilibres tautomères entre les différentes structures seront déplacés vers l'hydrazone-céto T₄. Dans le but de prévoir quel serait l'équilibre tautomère le plus favorisé entre des formes T₁, T₂, et T₃ avec l'hydrazone

(**T₄**) nous avons étudié les trois équilibres (**T₄-T₁**), (**T₄-T₂**), (**T₄-T₃**) qui sont représentés par la figure 3 suivante:

Les équilibres tautomères

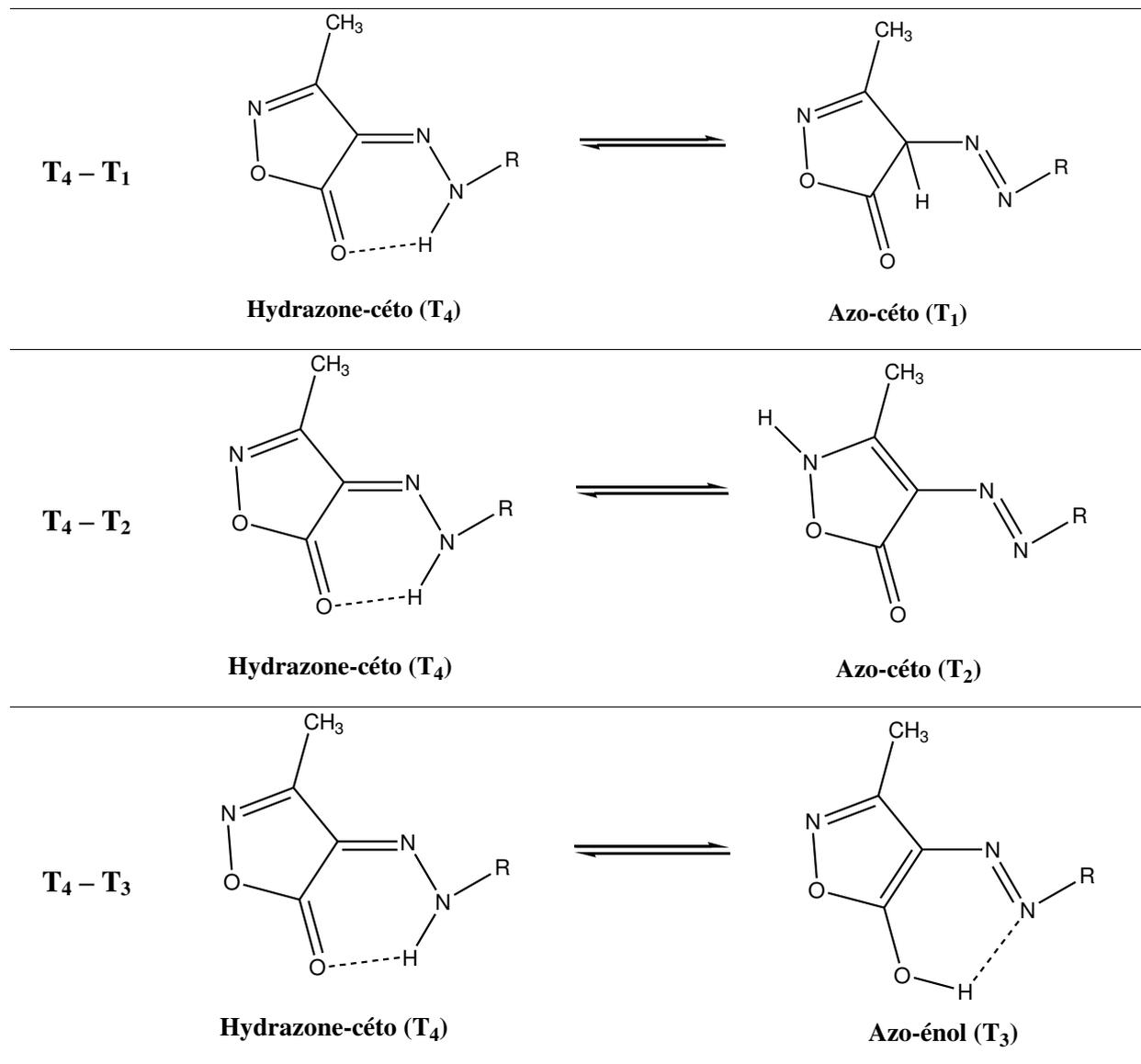


Figure 3 : Les trois équilibres tautomères possibles

Le calcul des variations de l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre des trois équilibres tautomères sont données dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Les grandeurs thermodynamiques ΔH (kcal/mol), $T\Delta S$ (cal/mol), ΔG (kcal/mol) des trois équilibres dans la phase gazeuse

Sub	Equilibre	ΔH (kcal/mol)	$T\Delta S$ (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
I	T₄-T₁	19,67	0,97	18,70
	T₄-T₂	16,84	0,67	16,17
	T₄-T₃	11,27	-0,02	11,29
II	T₄-T₁	22,83	1,03	21,79
	T₄-T₂	19,26	0,73	18,52
	T₄-T₃	9,32	-0,30	9,63
III	T₄-T₁	22,37	1,14	21,22
	T₄-T₂	18,48	1,00	17,48
	T₄-T₃	11,62	-0,009	11,63

A partir de ces résultats on remarque que pour les trois substituants (**I**, **II**, **III**), l'équilibre le plus favorisé **T₄-T₃** car il présente la plus faible valeur de ΔG_T et ce ci est très remarquable dans le substituant **II**. Ce résultat peut être expliqué par l'effet de la liaison hydrogène intramoléculaire qui existe dans les deux formes (**T₃**) et (**T₄**). L'équilibre tautomère **T₄-T₁** est le moins favorisé et cela est dû à la l'instabilité du tautomère (**T₁**).

De plus les valeurs de l'enthalpie ΔH et l'entropie $T\Delta S$ montrent bien que c'est le l'effet enthalpique qui l'emporte le plus, car les valeurs de l'entropie sont très faibles notamment pour l'équilibre **T₄-T₃** (Tableau 3). Cela indique que la partie prédominante dans le calcul l'énergie libre de Gibbs est celle de l'enthalpie.

Finalement, en phase gazeuse le classement des équilibres tautomères sera comme suit :

$$T_4-T_3 > T_4-T_2 > T_4-T_1$$

+favorisé que ←

→ -favorisé que

III.2. La solvation:

Afin de mettre en évidence l'effet de solvant sur les quatre formes tautomères, Nous avons optimisés les différentes structures tautomères (**I**, **II**, **III**) dans deux solvants différents: le Chloroforme ($\epsilon=4.90$) et l'eau ($\epsilon=78.39$) et en utilisant la méthode B3LYP/ de 6-311++G (d,p) et les modèles de solvation CPCM et SMD.

- **Le Chloroforme :**

Nous avons étudié la solvation dans le chloroforme qui est un solvant faiblement polaire avec une constante diélectrique égale $\epsilon=4.90$. Les résultats des grandeurs thermodynamiques pour les deux modèles CPCM et SMD sont résumés dans le Tableau 4.

D'après les résultats des énergies libres obtenus on remarque que les structures tautomères **T₁**, **T₂**, **T₃** et **T₄** sont plus stables que celles trouvées en phase gazeuse. Cependant cette stabilisation a été remarquable dans les calculs SMD.

En ce qui concerne l'ordre de la stabilité des quatre tautomères dans le Chloroforme, les calculs CPCM ont donné la même tendance que la phase gazeuse. Le tautomère hydrazone **T₄** est toujours le plus favorisé, et le tautomère **T₁** le moins stable. Cependant les énergies libres des formes **T₂** et **T₃** sont pratiquement identiques et le tautomère **T₃** sera légèrement plus stable que **T₂**.

Néanmoins, avec le modèle SMD nous avons observé une inversion de la stabilité entre les deux formes **T₂** et **T₃** où la stabilisation due à la solvation du tautomère **T₂** est plus importante que celle du **T₃** et cette inversion a été remarquée avec les substituants I et III.

Tableau 4: Les grandeurs thermodynamiques H (u.a), S (cal/mol.K) et G (u.a), dans le chloroforme avec les deux modèles CPCM et SMD

Chloroforme ($\epsilon=4.90$)							
Modèle		CPCM			SMD		
Sub	Forme	H (u.a)	S (cal/mol.K)	G (u.a)	H (u.a)	S (cal/mol.K)	G (u.a)
I	T ₁	-701,0977	0,1161	-701,1529	-701,1056	0,1141	-701,1599
	T ₂	-701,1058	0,1160	-701,1609	-701,1144	0,1143	-701,1688
	T ₃	-701,1077	0,1127	-701,1613	-701,1149	0,1118	-701,1681
	T ₄	-701,1286	0,1128	-701,1822	-701,1363	0,1118	-701,1895
II	T ₁	-1037,9503	0,1150	-1038,0049	-1037,9557	0,1136	-1038,0098
	T ₂	-1037,9613	0,1144	-1038,0157	-1037,9679	0,1123	-1038,0213
	T ₃	-1037,9670	0,1102	-1038,0194	-1037,9724	0,11097	-1038,0251
	T ₄	-1037,9841	0,1114	-1038,0370	-1037,9897	0,1114	-1038,0427
III	T ₁	-711,1486	0,1132	-711,2024	-711,1598	0,1107	-711,2125
	T ₂	-711,1594	0,1122	-711,2127	-711,1714	0,1086	-711,2230
	T ₃	-711,1613	0,1083	-711,2128	-711,1732	0,1019	-711,2217
	T ₄	-711,1820	0,1085	-711,2336	-711,1944	0,1026	-711,2432

D'autre part, nous avons calculé la variation ΔG_T des différents équilibres tautomères entre des formes T_1 , T_2 , et T_3 avec l'hydrazone T_4 . Les variations de l'énergie libre, de l'entropie, et de l'enthalpie des trois équilibres sont résumées dans le tableau 5.

Tableau 5: Les grandeurs thermodynamiques ΔH (kcal/mol), ΔS (cal/mol), ΔG (kcal/mol), dans le chloroforme (CPCM et SMD) pour les trois équilibres tautomères

Chloroforme ($\epsilon=4.90$)							
Modèle		CPCM			SMD		
Sub	Equi	ΔH (kcal/mol)	T ΔS (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	T ΔS (cal/mol)	ΔG (kcal/mol)
I	T_4-T_1	19,40	0,99	18,41	19,30	0,69	18,60
	T_4-T_2	14,33	0,96	13,47	13,76	0,75	13,01
	T_4-T_3	13,11	-0,04	13,16	13,45	0,001	13,45
II	T_4-T_1	21,22	1,07	20,14	21,31	0,65	20,66
	T_4-T_2	14,27	0,87	13,40	13,69	0,26	13,42
	T_4-T_3	10,70	-0,37	11,07	10,87	-0,14	11,02
III	T_4-T_1	20,95	1,38	19,57	21,73	2,40	19,32
	T_4-T_2	14,19	1,09	13,09	14,47	1,78	12,69
	T_4-T_3	13,00	-0,06	13,06	13,33	-0,21	13,55

Les résultats montrent bien que l'équilibre tautomère le plus favorisé est également l'équilibre T_4-T_3 . Cependant dans le cas du SMD, l'équilibre T_4-T_2 est devenu le plus favorisé pour les composés I et III et cela est dû à l'inversion de la stabilité entre le T_2 et le T_3 discutée précédemment. Les valeurs de l'entropie T ΔS sont très faibles par rapport aux valeurs de l'enthalpie ΔH , et cela indique que c'est l'effet enthalpique qui l'emporte et donc l'énergie interne dépend fortement de l'enthalpie.

Tableau 6 : Les grandeurs thermodynamiques H (u.a), S (cal/mol. K), G (u.a), dans la phase aqueuse avec les deux modèles CPCM et SMD

Eau ($\epsilon=78.39$)							
Solvants		CPCM			SMD		
Sub	Forme	H (u.a)	S (cal/mol.K)	G (u.a)	H (u.a)	S (cal/mol.K)	G (u.a)
I	T ₁	-701,1010	0,1164	-701,1563	-701,1055	0,1137	-701,1595
	T ₂	-701,1106	0,1166	-701,1660	-701,1143	0,1157	-701,1693
	T ₃	-701,1099	0,1128	-701,1635	-701,1113	0,1136	-701,1653
	T ₄	-701,1318	0,1129	-701,1855	-701,1351	0,1126	-701,1886
II	T ₁	-1037,9544	0,1147	-1038,0089	-1037,9617	0,1158	-1038,0168
	T ₂	-1037,9679	0,1161	-1038,0231	-1037,9744	0,1116	-1038,0274
	T ₃	-1037,9694	0,11022	-1038,0219	-1037,9742	0,1100	-1038,0265
	T ₄	-1037,9873	0,1115	-1038,0403	-1037,9923	0,1109	-1038,0450
III	T ₁	-711,1544	0,1128	-711,2080	-711,1684	0,1103	-711,2208
	T ₂	-711,1673	0,1123	-711,2206	-711,1801	0,1099	-711,2323
	T ₃	-711,1655	0,1082	-711,2170	-711,1761	0,1090	-711,2280
	T ₄	-711,1870	0,1085	-711,2386	-711,1984	0,1088	-711,2501

Les variations de l'énergie libre de l'entropie, et de l'enthalpie pour les trois équilibres tautomères sont résumées dans le tableau 7.

Tableau 7: Les grandeurs thermodynamiques ΔH (kcal/mol), ΔS (cal/mol), ΔG (kcal/mol) dans l'eau (CPCM et SMD) pour les trois équilibres tautomères

Eau ($\epsilon=78.39$)							
Modèle		CPCM			SMD		
Composé	Eq	ΔH	$T\Delta S$	ΔG	ΔH	$T\Delta S$	ΔG
		(kcal/mol)	(cal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(cal/mol)	(kcal/mol)
I	T_4-T_1	19,35	1,02	18,33	18,57	0,33	18,24
	T_4-T_2	13,30	1,09	12,21	13,01	0,93	12,08
	T_4-T_3	13,77	-0,06	13,83	14,91	0,29	14,61
II	T_4-T_1	20,65	0,95	19,69	19,17	0,33	17,70
	T_4-T_2	12,18	1,37	10,81	11,22	0,93	11,01
	T_4-T_3	11,20	-0,39	11,59	11,36	0,29	11,63
III	T_4-T_1	20,47	0,95	19,19	18,83	1,46	18,38
	T_4-T_2	12,39	1,37	11,25	11,51	0,21	11,16
	T_4-T_3	13,47	-0,39	13,55	13,99	-0,26	13,91

A partir de ce tableau, nous remarquons que la polarité du solvant favorise l'équilibre T_4-T_2 . Par exemple pour le substituant **II**, la variation de l'énergie ΔG de cet équilibre calculée avec le modèle CPCM diminue, en allant de la phase gazeuse (18.52 kcal/mol) à la phase aqueuse (10.81 kcal/mol) (une diminution de l'ordre de 8 kcal/mol). En fait, cette diminution est due à l'abaissement de la variation de l'enthalpie ΔH de l'équilibre T_4-T_2 de 19.26 (en phase gazeuse) à 12.18 kcal/mol (en phase aqueuse).

Finalement, le tautomère T_2 est favorisé thermodynamiquement en augmentant la polarité du solvant. Par contre l'accroissement de la polarité du milieu défavorise l'équilibre T_4-T_3 (augmentation de la variation de l'énergie ΔG). Par exemple, en phase gazeuse, pour le substituant **II** l'énergie ΔG est 09.63 kcal/mol et en phase aqueuse est de l'ordre de 11.59 kcal/mol. Concernant, l'équilibre T_4-T_1 le même résultat a été trouvé que celui de l'équilibre

T₄-T₂. Toutefois, la diminution de ΔG de cet équilibre est moins importante (de l'ordre de 2 kcal/mol, pour le substituant **II**) que celle de l'équilibre **T₄-T₂** (8 cal/mol). Il est à noter que des résultats similaires ont été trouvés en utilisant le modèle SMD.

Finalement, le classement de ces équilibres est donné comme suit :

$$(T_4 - T_2) > (T_4 - T_3) > (T_4 - T_1)$$

+favorisé que ←

→ -favorisé que

III.3. Calcul des constantes d'équilibres pK_T :

Afin de prédire les constantes d'équilibre tautomère pK_T et voir l'effet de solvant sur les constantes d'équilibres des tautomères possibles, nous avons calculé les valeurs de pK_T chaque équilibre tautomère pour les trois composés azoïques (**I**, **II**, **III**). Les valeurs des pK_T calculés sont résumés dans les tableaux suivants :

Tableau 8: Les valeurs du pK_T de l'équilibre **T₄-T₁** dans la phase gazeuse et la phase solvatée (chloroforme et eau)

pK_T T ₄ -T ₁						
Modèle	CPCM			SMD		
Composé	pK_T (Gaz)	pK_T (chloroforme)	pK_T (Eau)	pK_T (Gaz)	pK_T (chloroforme)	pK_T (Eau)
I	13,71	13,49	13,44	13,71	13,64	13,37
II	15,98	14,77	14,44	15,98	15,14	12,98
III	15,56	14,35	14,07	15,56	14,16	13,47

Tableau 9: Les valeurs du pK_T de l'équilibre T_4-T_2 dans la phase gazeuse et la phase solvatée (chloroforme et eau)

pK_T T_4-T_2						
Modèle	CPCM			SMD		
Composé	pK_T (Gaz)	pK_T (chloroforme)	pK_T (Eau)	pK_T (Gaz)	pK_T (chloroforme)	pK_T (Eau)
I	11,85	9,80	8,95	11,85	9,54	8,86
II	13,58	9,82	7,92	13,58	9,84	8,07
III	12,81	9,60	8,25	12,81	9,30	8,18

Tableau 10: Les valeurs du pK_T de l'équilibre T_4-T_3 dans la phase gazeuse et la phase solvatée (chloroforme et eau)

pK_T T_4-T_3						
Modèle	CPCM			SMD		
Composé	pK_T (Gaz)	pK_T (chloroforme)	pK_T (Eau)	pK_T (Gaz)	pK_T (chloroforme)	pK_T (Eau)
I	8,28	9,64	10,14	8,28	9,86	10,71
II	7,06	8,12	8,50	7,06	8,08	8,53
III	8,53	9,57	9,93	8,53	9,93	10,20

A partir des tableaux 8,9 et 10, les résultats montrent que, dans le cas des équilibres T_4-T_1 et T_4-T_2 , les valeurs des constantes d'équilibres diminuent en passant de la phase gazeuse à la phase aqueuse et cette diminution a été observés avec les trois substituants **I**, **II** et **III**, Cependant, dans l'équilibre T_4-T_3 les valeurs de pK_T calculées augmentent en passant de la phase gazeuse aux solvants polaires, et cela indique que la polarité du solvant défavorise cet équilibre et déstabilise le tautomère T_3 par rapport aux autres formes tautomères.

Bibliographie

- [1] M. A. Rauf, S. Hisaindee and N. Saleh, *RSC Adv.*, (2015) accepted
DOI: 10.1039/C4RA16184J.
- [2] A. Mili. « Synthèse et propriétés d'azo-structures chromogènes ». Mémoire de magister en cristallographie, université Mentouri Constantine, (2009) p174.
- [3] Y.H. Ebead, *Dyes and Pigments* 92 (2011) 705
- [4] H.M. Rageh S.A. Ibrahim, A. Selim, H.M. Alsoghier, *J. Saudi Chem. Soc* (2015) in press.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2015.01.007>
- [5] P. Cyril. And A.S. Shawali. *J. Hetrocyclic. Chem* 17 (1980) 897.
- [6] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, 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, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. and Pople, *Gaussian 03*, revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, (2009).

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons étudié l'équilibre tautomères des 3-Methyl-4-hetarylazo-5-isoxazolones, en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-311++G (d,p) et les modèles de solvation CPCM et SMD.

Les calculs ont montré que, dans la phase gazeuse, le tautomère le plus stable est l'hydrazone-céto **T₄** suivi par le tautomère azo-énol **T₃**. Ces deux formes tautomères **T₄** et **T₃** sont stabilisées par la liaison hydrogène intramoléculaire. Dans le même ordre de stabilité les tautomères **T₂** et **T₁** seront les structures les moins stables et ce ci due à l'absence de la liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupe azo et la partie hétérocyclique.

En solution, et en particulier dans le chloroforme, la stabilité relative des quatre tautomères croît graduellement en augmentant la polarité du solvant et en particulier le tautomère **T₂**. La stabilité de ce tautomère est plus importante en présence du chloroforme ce qui conduit à une inversion de l'ordre de la stabilité entre le tautomère **T₂** et **T₃** et cette inversion est observée surtout dans les calculs SMD.

Cependant dans la phase aqueuse la stabilité du tautomère **T₂** est beaucoup plus importante et ce ci est due à la forte polarité de l'eau ainsi que la liaison intermoléculaire qui se forme entre les molécules d'eau et ce tautomère. L'inversion de l'ordre de la stabilité entre le tautomère **T₂** et **T₃** est également obtenue dans les deux niveaux de calcul CPCM et SMD.

Nous avons également étudié les différents équilibres tautomères entre la forme **T₄** et les autres formes **T₁**, **T₂** et **T₃** afin de déterminer l'influence de la polarité du solvant sur ces équilibres. Le calcul de la variation de l'énergie libre montre que l'équilibre le plus favorisé, en phase gazeuse, est celui (**T₄- T₃**), tandis qu'en présence de solvant polaire l'équilibre (**T₄-T₂**) devient plus favorable et ce ci est dû bien sûr à la stabilisation du tautomère **T₂**.

D'autre part l'équilibre (**T₄- T₃**) devient plus en plus défavorable en augmentant la polarité. Il est à noter que l'équilibre (**T₄- T₁**) est toujours le plus défavorisé dans toutes les phases. Les calculs des grandeurs thermodynamiques (ΔH et $T\Delta S$) indiquent que le terme enthalpique est prédominant dans le calcul de la variation de ΔG des différents équilibres.

Conclusion Générale

Le calcul des constantes d'équilibre tautomère pK_T montre qu'elles diminuent avec l'augmentation de la polarité du solvant et cette diminution a été observée dans le cas des équilibres (**T₄- T₁**) et (**T₄- T₂**). Par contre l'effet inverse est remarqué dans le cas de l'équilibre (**T₄- T₃**) car les valeurs de pK_T calculées augmentent avec la polarité de solvant.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés expérimentalement et théoriquement.

ملخص

تهدف الدراسة المقدمة في هذه المذكرة إلى:

- دراسة استقرار مختلف البنيات المحتملة لمركبات azo-isoxazolones .
- دراسة النظرية لتأثير المذيبات على التوازن سيتون- إينول للمركبات azo-isoxazolones .

قمنا بهذه الدراسة النظرية باستعمال مقاربات كمية.

قمنا بالحسابات باستعمال برنامج Gaussian و بالطرق DFT/B3LYP/6-311++G**.

الكلمات المفتاحية: المركبات azo-isoxazolones ، توازن سيتو- إينولي ، تأثير المذيب ، نموذج SMD نموذج PCM.

Résumé

L'objectif de cette étude présentée de ce mémoire est :

- Etude de la stabilité des différentes structures des composés azo-isoxazolones.
- Etude théorique DFT des effets de solvant sur l'équilibre tautomère céto-énolique des composés azo-isoxazolones.

Des approches quantiques ont été utilisées et les calculs ont été réalisés avec le programme *Gaussian* en utilisant les méthodes DFT/B3LYP/6-311++G**.

Mots-Clés : *Azo-isoxazolones ; Equilibre céto-énolique ; Effets de solvant ; Modèle PCM ; Modèle SMD*

Abstract

The aim of this study:

- Study of the stability of the various tautomeric structures of azo-isoxazolones compounds.
- Theoretical DFT study of the effects of solvent on the keto-enol tautomeric equilibrium of the azo-isoxazolones compounds.

This theoretical study was performed using quantum chemistry approaches and the calculations were carried out with Gaussian program using the DFT/B3LYP/6-311++G**.

Keywords: *Azo-isoxazolones compounds; Keto-Enol equilibrium; Solvent effects; PCM model; SMD model.*