



Original Paper

<http://indexmedicus.afro.who.int>

Calcul des enthalpies d'interaction électrostatique de quelques molécules polaires dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone

Rock Modéran TOKLO¹, Yacolé Guy Sylvain ATOHOUN²,
Coffi AZANDEGBE ENI^{1*} et Jean Baptiste MENSAH²

¹Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences et Techniques, Université d'Abomey-Calavi, Bénin.

²Laboratoire de Chimie Théorique et de Spectroscopie Moléculaire, Faculté des Sciences et Techniques, Université d'Abomey-Calavi, Bénin.

*Auteur correspondant, E-mail : azandegbecoffi@yahoo.fr

RESUME

Les enthalpies d'interaction électrostatique de cinq solutés polaires ont été calculées dans deux différents solvants apolaires : le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone. Les molécules étudiées sont le paradioxane, le diéthyléther, le tétrahydrofurane, le cis-dichloroéthylène et le butanol. Les calculs ont été effectués, d'une part, par une méthode thermodynamique basée sur le modèle du champ de réaction, et d'autre part, selon le modèle SCRF (Self-Consistent Reaction Field) mis en œuvre par la méthode ab initio MP2 dans la base 6-31 G. L'analyse des deux séries de résultats a permis de justifier la meilleure stabilité de ces composés dans le tétrachlorure de carbone.

© 2014 International Formulae Group. All rights reserved.

Mots clés : Enthalpie, interaction électrostatique, modèle SCRF, MP2, base 6-31G.

INTRODUCTION

Dans tout système chimique où coexistent des molécules, il apparaît entre elles des interactions moléculaires qui sont à l'origine d'un certain nombre de leurs comportements. Dans certains milieux réactionnels privilégiés, l'issue d'une réaction peut par exemple ainsi être influencée (Rivail et al., 1998). L'étude des effets de tels milieux réactionnels qui sont souvent des solvants, devient alors une problématique importante, tant dans le domaine de la chimie de synthèse que dans celui de l'étude des propriétés physicochimiques des composés.

Plusieurs auteurs ont étudié les interactions entre les molécules de solvants et de solutés (Hubert et al., 1997, 1998 ; Endo et al., 2000 ; Kollmar et Neese, 2011).

La théorie DLVO de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (1941), stipule notamment que la stabilité d'une particule dans une solution dépend de l'énergie d'interaction totale du système constitué par la particule et le solvant (Verwey et Overbeek, 1948). Dans la littérature, des modèles sont proposés pour calculer les énergies d'interaction moléculaire à partir de la chaleur de dissolution mesurée par microcalorimétrie, des solutés apolaires dans des solvants

apolaires d'une part et des solutés polaires avec des solvants apolaires d'autre part (Azandégbé et Dimon, 2000, 2005). Mais, puisque les interactions moléculaires dépendent surtout de l'état du système électronique constitué par les molécules de solvant et de soluté, les énergies d'interaction peuvent aussi être calculées par simulation numérique sur la base de calculs quantochimiques.

L'objectif de cette étude est de comparer les stabilités relatives des composés polaires comme le paradioxane, le diéthyléther, le tétrahydrofurane, le cis-dichloroéthylène et le butanol dans deux solvants apolaires tels que le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone (Figure 1). Pour cela, les enthalpies d'interaction électrostatique seront calculées d'une part par simulation numérique et d'autre part par une méthode thermodynamique basée sur le modèle du champ de réaction.

MATERIEL ET METHODES

Méthodologie

Calculs basés sur le modèle du champ de réaction

L'estimation de l'énergie d'interaction électrostatique moléculaire a souvent été réalisée en représentant l'asymétrie de la distribution de charges au niveau moléculaire par le moment dipolaire (Toni, 2012). Ce modèle limite la description de la distribution de charges d'une molécule au seul premier moment électrique non nul, en ne considérant de surcroît que le cas où ce moment est un moment dipolaire. Or, toute distribution de charges peut être décrite comme une série comprenant, outre un premier terme non nul, une infinité de termes supérieurs, dont certains peuvent être nuls en raison de la symétrie du système moléculaire.

Dans la pratique, une distribution de charges d'une molécule est considérée comme une série de n-pôles centrés dans une sphère hypothétique de rayon r , dont le centre coïncide avec le centre de masse de la

molécule. Dans le cas d'une molécule en mouvement de translation et de rotation, le référentiel choisi est solidaire de la molécule pour que les moments électriques soient indépendants du mouvement moléculaire (Figure 2). Ce modèle, appelé modèle du champ de réaction, est notamment employé pour estimer des interactions électrostatiques moléculaires et pour décrire la polarisabilité du milieu entourant la sphère. L'intérêt de cette théorie du champ de réaction tient à ce qu'elle permet une estimation de l'enthalpie libre d'interaction de la molécule inductrice avec l'ensemble du diélectrique (solvant) qui l'entoure. Dans ces conditions, l'enthalpie libre d'interaction apparaîtra comme une série infinie de termes dipolaire, quadrupolaire, octupolaire et éventuellement des termes supérieurs (Stien et al., 1982). Dans le cas d'une distribution de système axial, l'expression de l'enthalpie libre d'interaction $\Delta\bar{G}$ s'écrit :

$$\Delta\bar{G} = N_A \left(-\frac{1}{2} \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon} \frac{q^2}{r} - \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} \frac{\mu^2}{r^3} - \frac{\varepsilon-1}{(\varepsilon+2)r^5} (\theta_{XX}^2 + \theta_{YY}^2 + \theta_{ZZ}^2) + \dots \right)$$

(1); θ_{XX}^2 , θ_{YY}^2 , θ_{ZZ}^2 sont les composantes du moment quadrupolaire.

Le premier terme de cette expression est l'énergie d'interaction correspondant au résultat de Born (1920) pour un ion ayant une distribution de charges de symétrie sphérique.

Le deuxième terme est l'énergie d'interaction électrostatique d'un dipôle μ situé au centre d'une cavité sphérique entouré par le solvant et correspond au terme obtenu par Onsager (1936). Sa dérivée par rapport à la température permet d'obtenir l'entropie d'interaction électrostatique $\Delta\bar{S}$ et par suite

l'enthalpie d'interaction électrostatique :

$$\Delta\bar{H} = \Delta\bar{G} + T\Delta\bar{S} \quad (2),$$

$$\text{avec } \Delta\bar{G} = -N_A \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} \frac{\mu^2}{r^3} \quad (3);$$

N_A étant le nombre d'Avogadro et $r = \left(\frac{3V}{4\pi N_A}\right)^{1/3}$ le rayon de la cavité ;

$$\Delta \bar{S} = \frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial T} = 3N_A \frac{\varepsilon'}{(2\varepsilon + 1)^2 r^3} \mu^2 + \chi \Delta \bar{G}$$

(4) avec

$$\varepsilon' = \frac{d\varepsilon}{dT}$$

et $\chi = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ est le coefficient

d'expansion thermique.

Le troisième terme de l'expression (1) est l'énergie électrostatique d'interaction d'un quadrupôle au centre de la cavité sphérique avec le gradient du champ de réaction, etc.

Dans le cadre du présent travail, les paramètres ε , ε' , v , μ et χ de chacune des molécules de solutés et solvants étudiées ont été tirés de la littérature et consignés dans les tableaux 1 et 2 (Azandégbé et Dimon, 2005 ; Murrell et Boucher 1987).

Calcul par simulation numérique

Ces calculs ont été effectués selon le modèle du Self-Consistent Reaction Field (SCRF) par la méthode ab initio (MP2) dans la base 6-31G à l'aide du logiciel Gaussian 09 implémenté à partir de Gaussview 5.0.8 (Lee et al., 1988 ; Becke, 1993 ; Chaquin, 1995).

Pour cette évaluation les enthalpies des différentes molécules ont été calculées en phase gazeuse d'une part, et dans chacun des solvants d'autre part. L'enthalpie d'interaction soluté- solvant de type électrostatique a été déduite selon les relations suivantes :

$$- \Delta H_{(CCl_4)} = \Delta H_{(CCl_4)} - \Delta H_{(gazeux)}$$

$$- \Delta H_{(Cyclohexane)} = \Delta H_{(cyclohexane)} - \Delta H_{(gazeux)}$$

avec $\Delta H_{(CCl_4)}$ l'enthalpie d'une molécule donnée dans le tétrachlorure de carbone, $\Delta H_{(Cyclohexane)}$ l'enthalpie d'une molécule donnée dans le cyclohexane et $\Delta H_{(gazeux)}$ l'enthalpie du soluté en phase gazeuse.

RESULTATS

Les valeurs d'enthalpie libre et d'enthalpie d'interaction électrostatique, des molécules organiques polaires étudiées (cis-dichloroéthylène, paradiioxane, diéthyléther, et tétrahydrofurane), ont été calculées par la méthode thermodynamique, dans les deux solvants (cyclohexane et tétrachlorure de carbone) à 298,15 K. Les résultats de ces calculs effectués en utilisant les équations (3), (4), et (2) sont consignés dans les Tableaux 3 et 4.

Les résultats des calculs réalisés par simulation numérique, selon le modèle quantique, à la même température, sont consignés dans le Tableau 5.

Tableau 1 : Moments dipolaires des composés organiques étudiés à 298,15 K

Solutés	Moment dipolaire (D)
1,4-dioxane	0,45
Tétrahydrofurane	1,77
Cis-dichloroéthylène	1,89
Diéthyléther	1,15
Butanol	1,8

Tableau 2 : Constantes diélectriques (ϵ) et leurs dérivées par rapport à la température (ϵ') à 298,15 K.

Solvants	ϵ	$\epsilon' (K^{-1})$
Cyclohexane	2,026	$-1,53742.10^{-3}$
Tétrachlorure de carbone	2,124	$-1,603129.10^{-3}$

Tableau 3 : Enthalpies libres d'interaction électrostatique des solutés avec les solvants (en kcal.mol⁻¹).

Solutés	Solvants	
	Cyclohexane	Tétrachlorure de carbone (CCl ₄)
1,4-dioxane	-0,017	-0,018
Tétrahydrifurane (THF)	-0,284	-0,300
Cis-dichloroéthylène	-0,348	-0,368
Diéthyléther	-0,741	-0,772
Butanol	-0,250	-0,270

Tableau 4 : Enthalpies d'interaction électrostatique des solutés avec les solvants (en kcal.mol⁻¹).

Solutés	Solvants	
	Cyclohexane	Tétrachlorure de carbone (CCl ₄)
1,4-dioxane	-0,028	-0,029
Tétrahydrifurane (THF)	-0,450	-0,480
Cis-dichloroéthylène	-0,560	-0,590
Diéthyléther	-0,930	-0,940
Butanol	-0,420	-0,440

Tableau 5 : Enthalpies d'interaction électrostatique soluté-solvant calculées en kcal.mol⁻¹ par simulation numérique à 298,15 K.

Solutés	Solvants	
	Cyclohexane	Tétrachlorure de carbone (CCl ₄)
1,4-dioxane	-2,010	-2,250
Tétrahydrifurane (THF)	-1,410	-1,580
Cis-dichloroéthylène	-1,100	-1,230
Diéthyléther	-0,950	-1,070
Butanol	-1,630	-1,830

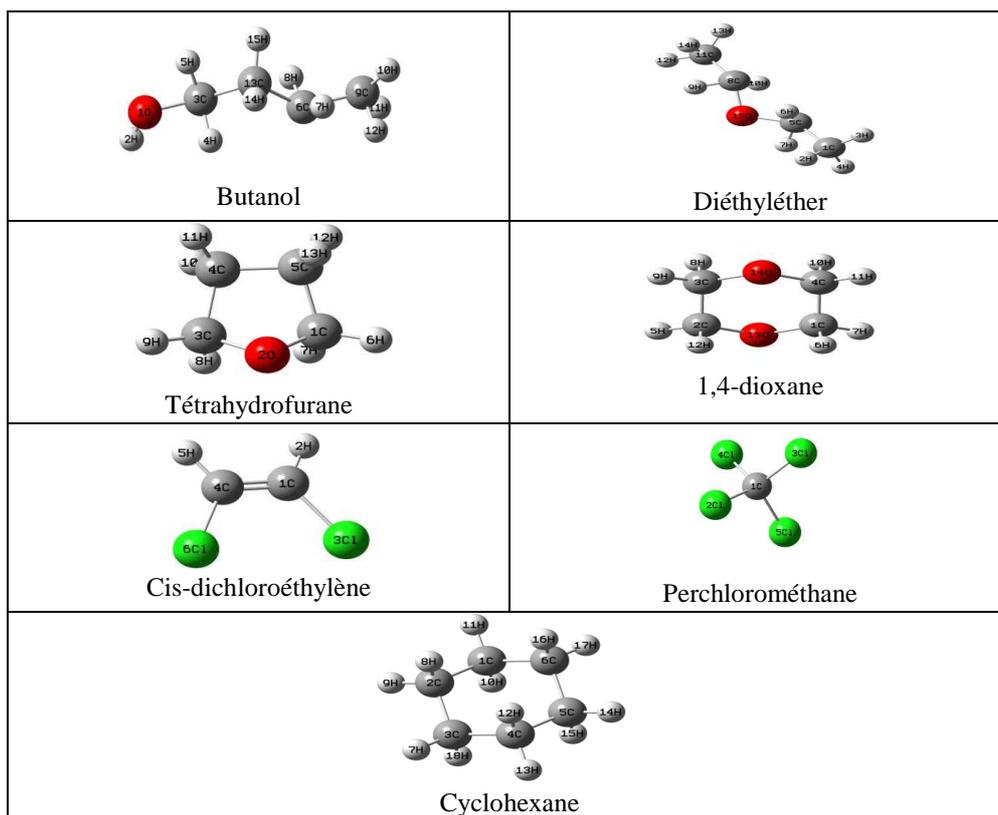


Figure 1 : Géométrie des molécules des solutés et solvants.

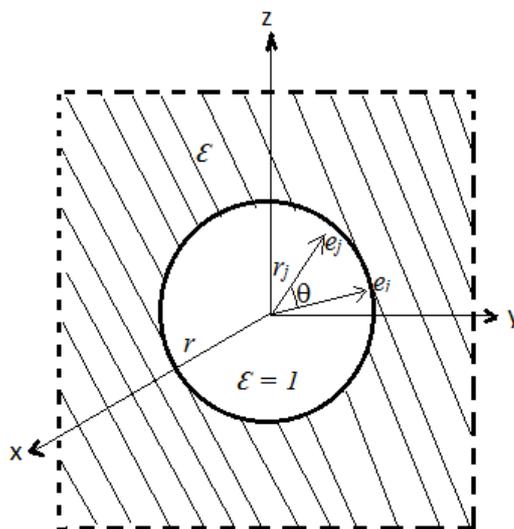


Figure 2 : Schéma du modèle du champ de réaction avec les paramètres caractérisant le système solvant-soluté (e_j est une des charges ponctuelles situées à la distance r_j dans la cavité sphérique entourée par un solvant se comportant comme un diélectrique isotrope, polarisable, de constante diélectrique ϵ).

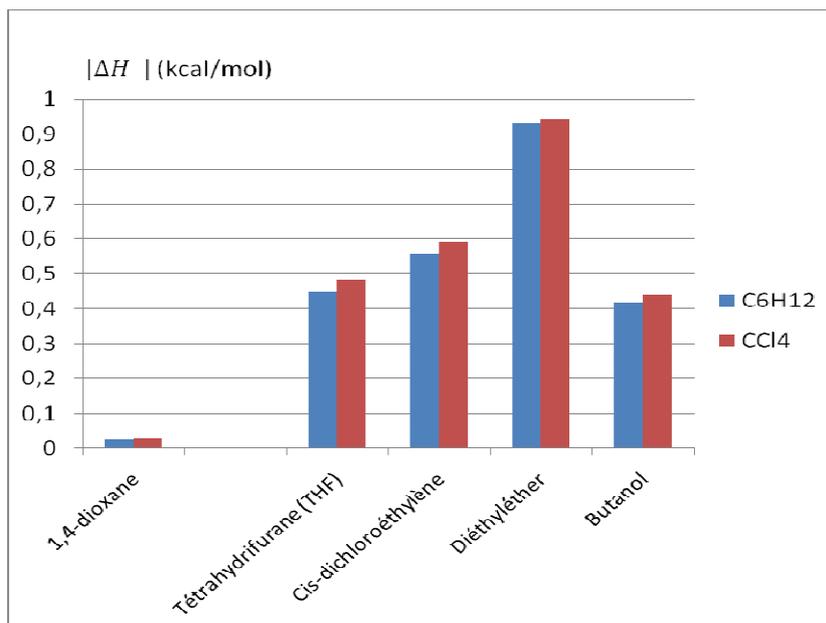


Figure 3: Valeurs absolues des enthalpies d'interaction électrostatique des solutés dans les deux solvants par le modèle du champ de réaction.

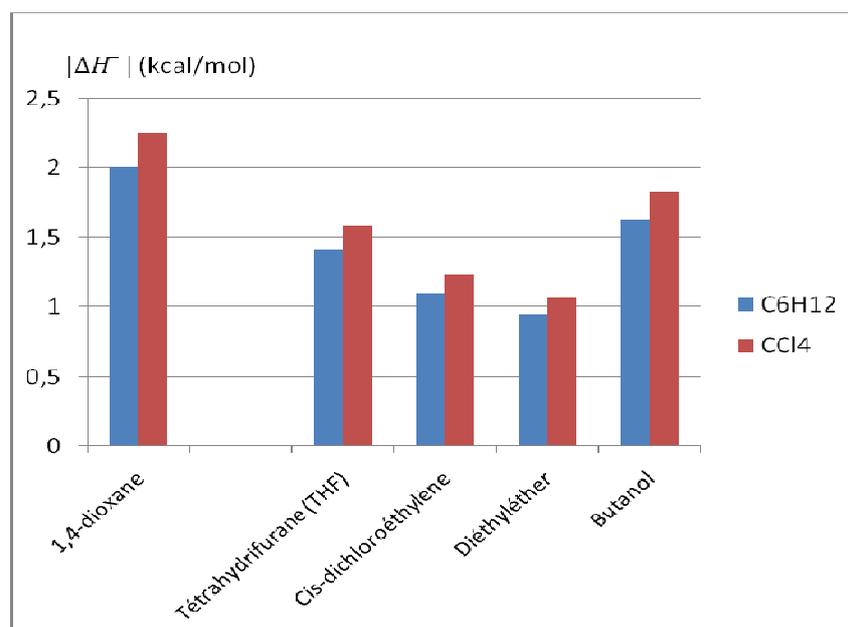


Figure 4: Valeurs absolues des enthalpies d'interaction électrostatique des solutés dans les deux solvants par la méthode MP2 selon le modèle SCRF.

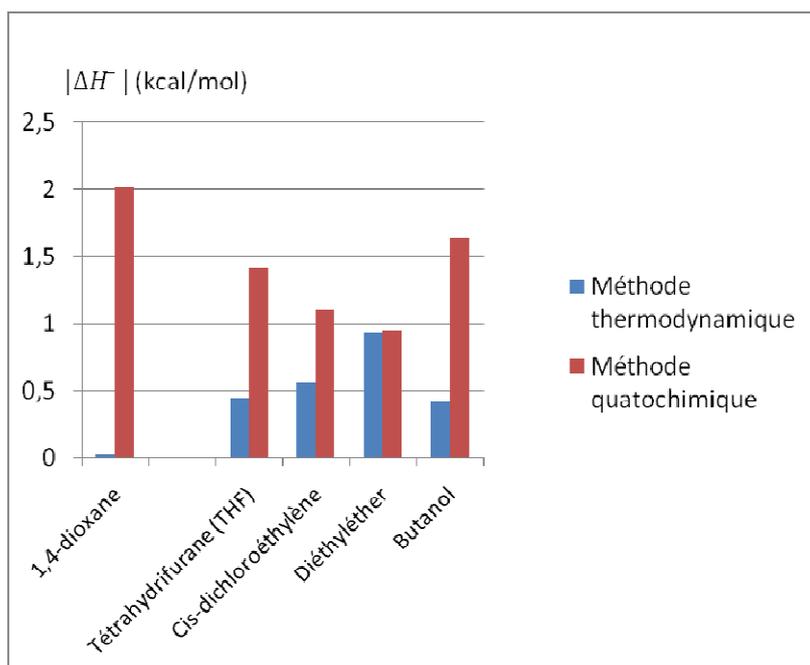


Figure 5: Valeurs absolues des enthalpies d'interaction électrostatique des solutés dans le cyclohexane à partir des deux méthodes.

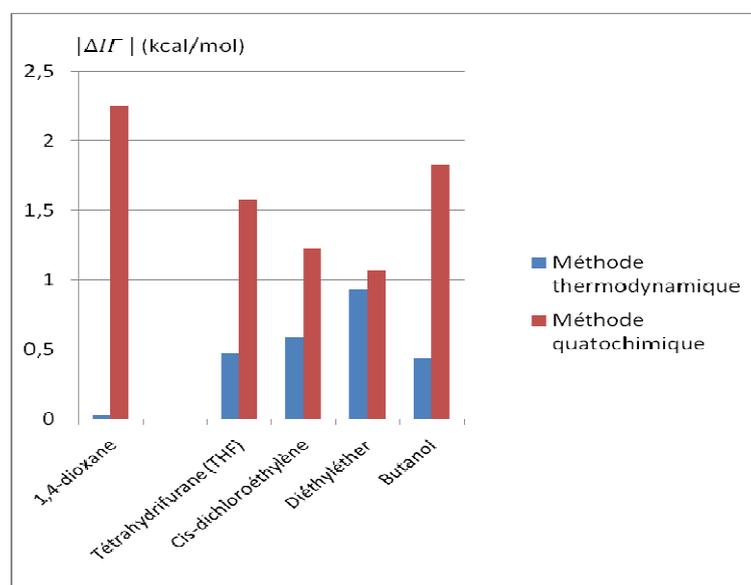


Figure 6: Valeurs absolues des enthalpies d'interaction électrostatique des solutés dans le tétrachlorure de carbone à partir des deux méthodes.

DISCUSSION

L'analyse des deux séries de résultats montre qu'en valeur absolue, les enthalpies d'interaction électrostatique des cinq solutés avec le tétrachlorure de carbone sont légèrement supérieures à celles des mêmes solutés dans le cyclohexane (Figures 3 et 4). Cela indique que ces solutés seront plus stables dans le tétrachlorure de carbone que dans le cyclohexane. Ces observations sont bien en accord avec les données de la littérature (Azandégbé et Dimon, 2005).

Par ailleurs, les valeurs d'enthalpie trouvées sont toutes négatives. Cela signifie que ces énergies résultent des forces attractives et peuvent être classées parmi les énergies à grande distance et interprétées en termes d'énergie d'interaction de coulomb (Canseco, 2009).

La comparaison des résultats des différents calculs montre globalement que les 2 méthodes ont donné des résultats concordant, mais les valeurs obtenues ne sont pas identiques (Figures 5 et 6). Ce désaccord peut se justifier par le fait que le deuxième terme de l'expression (1) utilisé pour les calculs selon le modèle du champ de réaction, ne prend en compte que les moments dipolaires des solutés, tandis que les calculs effectués par simulation numérique englobent non seulement les moments dipolaires mais aussi les moments quadripolaires, octupolaires et hexadecapolaires des solutés (Rivail et al., 1998 ; Born, 1920).

Toutefois, les valeurs des enthalpies d'interaction électrostatique du diéthyléther données par les deux méthodes sont proches : respectivement -0.93 et -0.95 kcal.mol⁻¹ dans le cyclohexane et respectivement -0.94 et -1.07 kcal.mol⁻¹ dans le tétrachlorure de carbone. Ceci est probablement dû à la symétrie de ce soluté (Olatunji et al., 2007).

La même étude peut bien être étendue à d'autres molécules peu connues afin de produire une base de données théoriques utiles à une bonne connaissance des conditions de leur stabilité et donc de leur conservation.

Conclusion

Dans le but de comparer les stabilités relatives du paradioxane, du diéthyléther, du tétrahydrofurane, du cis-dichloroéthylène et du butanol dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone, les enthalpies d'interaction électrostatique soluté-solvant ont été calculées pour ces cinq molécules polaires dans les deux solvants apolaires. Des résultats des calculs effectués à l'aide de deux méthodes différentes, il ressort que les molécules étudiées sont plus stables dans le tétrachlorure de carbone que dans le cyclohexane. Les valeurs négatives d'enthalpie indiquent que ces énergies résultent des forces attractives et peuvent être classées parmi les énergies à grande distance et interprétées en termes d'énergie d'interaction de coulomb.

REFERENCES

- Azandégbé EC, Dimon B. 2000. Etude des interactions intermoléculaires: énergies d'interaction de type de répulsion soluté-solvant (cas des molécules non polaire). *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, **10**: 83-94.
- Azandégbé EC, Dimon B. 2005. Approche de calcul des enthalpies d'interactions électrostatique soluté dipolaire- solvant apolaire. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, **019** : 9-12.
- Becke AD. 1993. Density-functional thermochemistry. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, **98**(7): 5648–5652.
- Canseco RV. 2009. Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale. Thèse de Doctorat. Université Bordeaux 1, p 19-29.
- Chaquin P. 2000. *Manuel de Chimie Théorique. Application à la Structure et à la Réactivité en Chimie Moléculaire*. Ellipses; 184-191.
- Claessens M, Stien ML, Lopez A. 1982. Solution thermodynamic studies. A thermodynamic study of solvent effects on the relative stability of cis-and trans-dichloroethylene: importance of the

- quadrupolar and octupolar electric moments in the reaction field model. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**(22): 5902–5905.
- Derjaguin BV, Landau LD. 1941. Theory of the stability of strongly charged lyophobic colloids and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim.*, **14**: 633–662.
- Endo T, Kimula K, Nagase H, Ueda H, Tomono K, Kobayashi S, Nagai T. 2000. Physicochemical properties and inclusion behavior of panosyl- α -cyclodextrin. *J. STP Pharma Sciences*, **10**(5): 409-414.
- Hubert N, Marliacy P, Schuffenecker L, Solimando R. 1998. Use of Pitzer's model to calculate thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions of $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}$ between 273.15 and 373.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, **148**(1-2): 95–106.
- Hubert N, Solimando R, Bourdet JB, Schuffenecker L. 1997. Solutions aqueuses d'électrolytes. Détermination des paramètres du modèle de Pitzer à partir de mesures calorimétriques, cas du système ($\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$). *JETC*, **33**(202-203): 76-79.
- Kollmar C, Neese F. 2011. The relationship between double excitation amplitudes and Z vector components in some post-Hartree-Fock correlation methods. *J. Chem. Phys.*, **135**(6): 064103.
- Lee CT, Yang WT, Parr RG. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev.*, **37**: 785–789.
- Murrell JN, Boucher EA. 1982. *Properties of Liquids and Solutions*. John Wiley & Sons Ltd. : UK ; 160-184.
- Olatunji OL, Azandégbé CE, Houngue AK, N'guessan YT. 2007. Equilibres conformationnels du 1,2-dibromocyclohexane : étude théorique des effets des solvants. *C. R. Chimie*, **10**: 524-528.
- Onsager L. 1936. *Electric Moments of Molecules in Liquids*. *J. Am. Chem. Soc.*, **58**(8): 1486-1493.
- Rivail JL, Rinaldi D, Dillet V. 1998. Modélisation des systèmes complexes. Effets de solvant sur les modes de vibration d'un soluté au sein d'une solution. *J. Chim. Phys.*, **95**(8): 1818-1830.
- Toni MD. 2012. Simulation moléculaire de l'interaction de molécule polaire avec des matériaux de la famille des MOFs. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, p. 23-44.
- Verwey EJ, Overbeek JT. 1948. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier Publishing Company: Amsterdam.