

MAB/073

République Algérienne Démocratique Et Populaire  
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La  
Recherche Scientifique

Université de Guelma

17 540. 073

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études  
Master II



Spécialité : Chimie physique et analytique

*Présenté par :*

Chelahi Ilhem

Djedidi Yamina

N/S

---

**Etude par modélisation moléculaire des réactions  
complexes**

---

Sous la Direction du :

Mme. DJEMIL Rayenne



Juin 2015

## *Remerciements*

*Nous tenons à présenter nos remerciements et notre profonde gratitude avant tous à (DIEU) le tout puissant qui nous a donné le courage et la force pour mener à bien ce travail.*

*Nos remerciements à notre encadreur Madame Djemil Rayenne de nous avoir guidées à travers ces discussions et ces précieux conseils, nous lui exprimons notre respect et notre reconnaissance.*

*Nos sincères remerciements sont adressés aux membres de jury qui ont acceptés de juger ce travail.*

*Nos remerciements au Professeur Khatmi Djameleddine chef du laboratoire LCCN au sein du quelle nous avons réalisées notre travail.*

*Nous exprimons notre profonde et respectueuse gratitude à toute l'équipe du laboratoire.*

*Comme nous tenons à témoigner notre reconnaissance à tous nos professeurs durant toutes les années d'étude à l'université 8 mai 45 pour leurs conseils rigoureux et leur aide précieuse.*

Sommaire

	<b>Introduction</b>	6
<b>Chapitre I</b>	<b>Méthodes de chimie quantique</b>	
	Modélisation moléculaire	9
1	Mécanique moléculaire et champs de force	11
2	Dynamique moléculaire	14
3	Mécanique quantique	15
3.1	Principe	15
3.2	Approximation de Born Oppenheimer	16
3.3	Approximation orbitélaire	17
3.4	Méthode ab initio	18
3.5	La théorie de la fonction de la densité (DFT)	21
<b>Chapitre II</b>	<b>Réactions chimiques</b>	26
1.	Réactions chimiques	26
1.1	Réactions complexes	26
1.1.1	Réactions opposées	28
1.1.2	Réactions successives	28
1.2	Réaction élémentaire	30
2.	Cinétique chimique	30
2.1	Loi de vitesse d'une réaction élémentaire	30
2.2	Une réaction élémentaire équilibrée	31
2.3	Loi de vitesse d'une réaction complexe	31
3.	Surface d'énergie potentielle SEP	33
3.1	Coordonnées internes	34
3.2	Chemin d'énergie minimum et coordonnée de réaction	34

3.3	Points caractéristiques d'une surface d'énergie potentielle	35
3.4	Etat de transition (ET)	37
3.5	Energie de point zéro	37

**Chapitre III : Application, Résultats et discussion**

	Aperçu bibliographique sur l'oxydation des acides gras	39
1	Les acides gras	39
2	Acides gras insaturés	39
3	Acides linoléiques	40
3.1	Structure et origine des acides linoléiques	40
3.2	Oxydation de l'acide linoléique	41
	Application	42
1	Méthode de calcul	43
1.1	Recherche de l'état de transition	43
1.2	Calcul IRC	43
2.	Résultat et discussion	44
	<b>Conclusion</b>	<b>57</b>

---



Liste des figures

N	Titre	page
figure 1.1	Organigramme de la modélisation moléculaire	6
figure 2.1	Schéma des intermédiaires et des états de transitions de réaction élémentaire	24
figure 2.2	Energie potentielle en fonction des coordonnées de la réaction	30
figure 2.3	Schéma général d'un chemin réactionnel	31
figure 2.4	Surface d'énergie potentielle idéale	32
Schéma 3.1	Structure chimique de l'acide linoléique	37
figure 3.2	mécanisme d'oxydation de l'acide linoléique par l'oxygène singulet	38
	Structures de l'acide linoléique et les produits de son oxydation	43

Liste des tableaux

N	Titre		page
Tableau 1	Propriétés physico- chimiques et de l'acide linoléique		
Tableau 2	Energies absolues (en u.a) et moment dipolaire $\mu$ (en D) des réactifs et des produits calculées par méthodes PM3, HF/ 6-31G (d) et B3LYP / 6-31G (d)		24
Tableau 3	Energies relatives corrigées point-zéro et non corrigées (en kcal/mol) calculées par PM3, HF/ 6-31G (d) et B3LYP/ 6-31G (d).		30
Tableau 4	longueurs de liaison des réactifs, état de transition et des produits des structures optimisées par la méthode PM3		31
Tableau 5	longueurs de liaison des réactifs, état de transition et des produits des structures optimisées par la méthode HF/6-31G(d)		32
Tableau 6	Charges des atomes des réactifs, états de transition et des produits optimisés au niveau PM3 correspondant à l'addition de l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ sur l'acide linoléique.		
Tableau 7	Charges des atomes des réactifs, états de transition et des produits optimisés au niveau HF/6-31G(d) correspondant à l'addition de l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ sur l'acide linoléique.		37
Tableau 8	Propriétés thermodynamiques calculés par PM3, HF et B3LYP. $\Delta G$ , $\Delta H$ et $\Delta S$ en (en kcal/mol)		38
Tableau 9	Principales bandes du spectre infrarouge théorique des réactifs, états de transition et des produits obtenu par la méthode PM3.		43

## Introduction

Parmi les réactions chimiques, il est usuel de distinguer les réactions dites « élémentaires » qui permettent de transformer réactifs en produits sans passage par un intermédiaire réactionnel, des réactions dites « complexes » qui correspondent à la concomitance de plusieurs étapes élémentaires.[1,2] La façon dont ces dernières s'organisent entre elles détermine alors ce que l'on appelle le mécanisme réactionnel. La détermination de ce dernier constitue un véritable défi pour les chimistes, qu'ils abordent le problème du point de vue expérimental ou théorique.

La compréhension des réactions complexes passe aujourd'hui souvent par l'étude théorique de différentes réactions élémentaires qu'ils mettent en jeu. En effet, la modélisation moléculaire des réactions chimiques permet d'expliquer, de prévoir les propriétés structurales, électroniques du système chimique et de comprendre les chemins réactionnels. [3-6]

Actuellement, la chimie quantique offre la possibilité d'étudier la réactivité chimique [7,8] par calcul des charges atomiques, calcul des énergies et des structures des états de transition, calcul des propriétés thermochimiques des réactions, prédiction des chemins réactionnels... etc.

Elle permet par exemple de faire une idée sur l'état de transition pour une réaction donnée ce qui est impossible pour la chimie expérimentale.

L'objectif de ce travail est une contribution à l'étude des mécanismes réactionnels d'oxydation de l'acide linoléique C18 : 2(9, *cis*12) par l'oxygène singulet.  $^1\text{O}_2$  dans le but de comprendre la thermodynamique de ces réactions et de prédire les chemins réactionnels les plus probables.

Toutefois, une étude théorique ne contribuerait significativement à la connaissance des propriétés du système chimique que si le choix des méthodes utilisés est judicieux.

Nous nous intéressons dans ce travail à l'étude théorique de la réaction d'oxydation de l'acide linoléique avec la méthode semi empirique PM3, la méthode ab initio HF et la fonctionnelle B3LYP qui permettent le calcul des paramètres thermodynamiques pour faire la comparaison et le choix du chemin le plus favorable.

Le premier chapitre de ce travail a été consacré aux différentes méthodes de modélisation moléculaire notamment mécanique moléculaire, dynamique moléculaire et mécanique quantique en particulier les méthodes ab initio et DFT.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté brièvement quelques types de réactions complexes et les concepts et les définitions utilisés dans le reste du manuscrit

Le troisième chapitre comporte les résultats et la discussion d'une application de trois méthodes quantiques sur la réaction d'oxydation de l'acide linoléique C18 : 2(9, *cis*12) par l'oxygène singulet  $^1\text{O}_2$ .



## Références

1. IUPAC, « Glossary of terms used in physical organic chemistry », *Pure & Appl. Chem.*, 1994, 66, 1077-1184.
2. IUPAC, « A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics », *Pure & Appl. Chem.*, 1996, 68, 149-192.
3. Fang-Yu Liu, Zheng-Wen Long, Xing-Feng Tan, Bo Long *Comp. Theo. Chem.* 2014, 1038, 33-39
4. Ying Zhao, Yan Li, Hui-ling Liu, Xu-ri Huang, Chia-chung Sun *J. Mol. Struct: THEOCHEM* 2010, 947, 32-39
5. Jing-Lin Pang, Hong-Bin Xie, Shao-Wen Zhang, Yi-Hong Ding, and Ao-Qing Tang, *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 5251-5257
6. Xiu-bin Zhang, Jian-jun Liu, Ze-sheng Li, Jing-yao Liu, and Chia-chung, Sun *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 3814-3818
7. H. Chermette. *J. Comp. Chem.* 1999. **20**, 129.
8. F. De Proft, P. Geerlings. *Chem. Rev.* 2001. **101**, 1451.



### **Modélisation moléculaire:**

La modélisation moléculaire est un outil destiné aux chercheurs préoccupés par la structure et la réactivité des molécules. La connaissance de la structure des édifices moléculaires permet de comprendre ce qui est réalisé dans une transformation physique, chimique ou biologique. Elle peut permettre aussi de prévoir de telles transformations. La compréhension comme la prévision sont considérablement facilitées lorsque l'on peut visualiser les structures. Une molécule est correctement décrite par sa géométrie et ses propriétés thermodynamiques. La visualisation doit rendre compte de l'ensemble de ces caractéristiques. La question essentielle est de représenter une molécule sur l'écran de la façon la plus proche possible de la "réalité".

La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes de calcul théorique (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique ab initio et semi empirique,...) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée. [1]

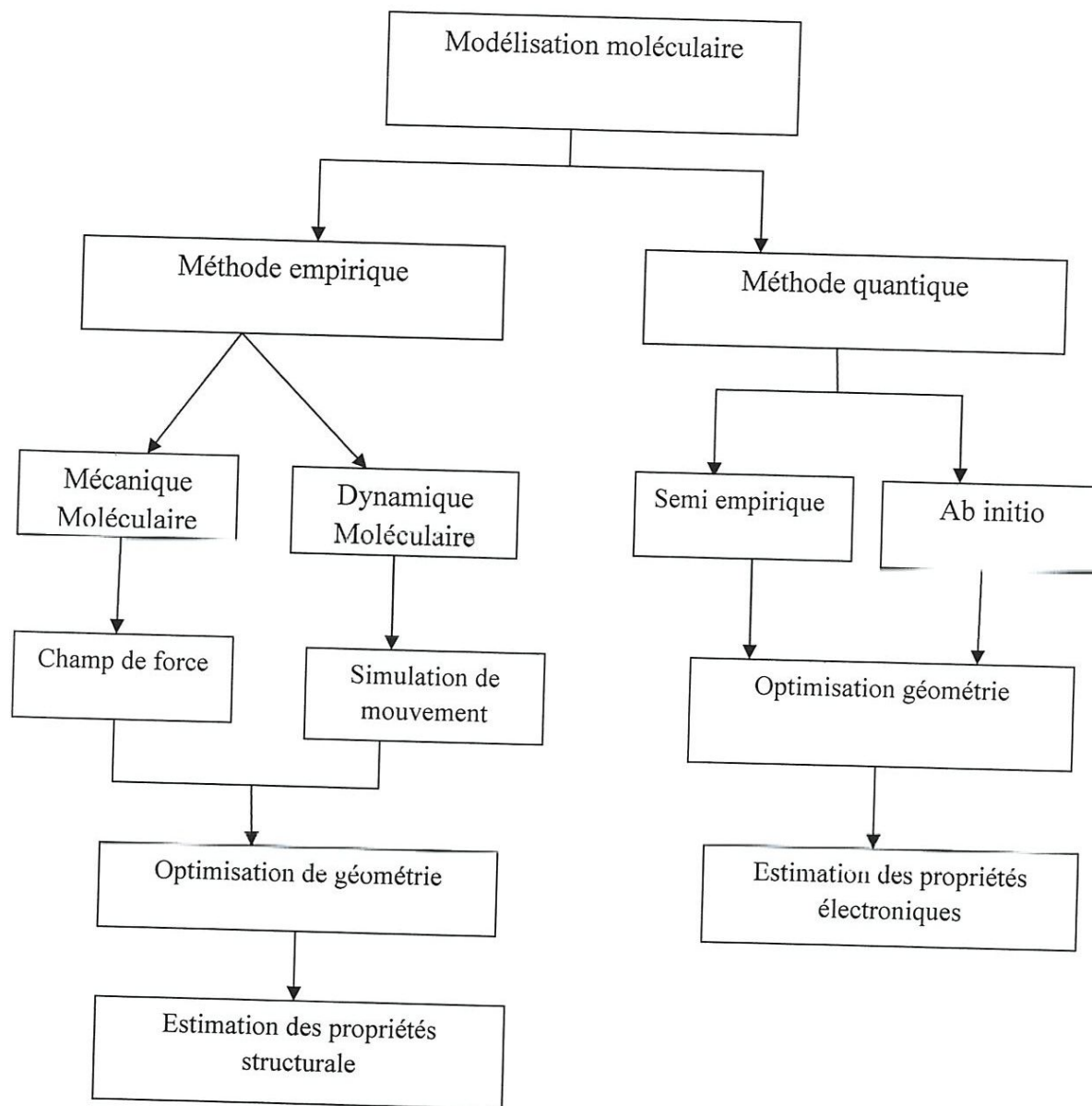


Figure 1.1: Organigramme de la modélisation moléculaire

## 1. Mécanique moléculaire et Champs de force :

L'expression "mécanique moléculaire" désigne actuellement une méthode de calcul qui permet a priori, d'obtenir des résultats de géométrie et d'énergie moléculaire en se basant sur la mécanique classique [3].

Mais s'est développée à des années soixante, elle est basée sur l'approximation de Born-Oppenheimer selon laquelle les électrons sont beaucoup plus rapides que les noyaux. La mécanique moléculaire est une méthode non quantique, mais elle a un intérêt pour les grands systèmes.[4]

La mécanique moléculaire ressemble aux modèles de type « tige et boules » un calcul mécanique moléculaire aboutit à une disposition des noyaux telle que la somme de toutes les contributions énergétiques est minimisée, ses résultats concernant surtout la géométrie et l'énergie du système [5]

La mécanique moléculaire a pour but de calculer l'énergie potentielle d'une molécule en fonction des coordonnées des atomes

$$E_p = F(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (1)$$

Où  $\vec{r}_i$  représente le vecteur de la position de l'atome  $i$ .

La mécanique moléculaire utilise les approximations suivantes :

- chaque atome constitue une particule.
- l'atome est considéré comme une sphère rigide ayant un rayon et une charge déterminée.
- les énergies sont calculées par des formules dérivées de la mécanique classique [6]

Les macromolécules sont représentées comme un ensemble d'atomes ponctuels dont les interactions sont décrites par un potentiel semi-empirique ou champ de force.

**Champ de force :**

On appelle champ de force le modèle mathématique représentant l'énergie potentielle d'une molécule en mécanique moléculaire. Il exprime réellement à la moyenne des interactions électroniques entre les atomes [7]. Il permet d'accéder à l'hyper surface énergétique d'une molécule en établissant un lien entre les déformations structurales du système et son énergie potentielle. Il désigne à la fois l'équation mathématique (fonction d'énergie potentielle) et les paramètres qui la composent [8]

Expression du champ de force :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{TOT}} &= E_{\text{liées}} + E_{\text{non liées}} \\
 E_{\text{liées}} &= E_{\text{stretching}} + E_{\text{bending}} + E_{\text{dièdre}} \\
 E_{\text{non liées}} &= E_{\text{VDW}} + E_{\text{ELE}} + E_{\text{H}} \\
 E &= \sum_{\text{liaison}} K_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{angle}} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{dièdres}} \sum_n V_n (1 + \cos(n\phi - \gamma)) + \sum_{i \leq j} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \\
 &+ \sum_{i \leq j} \left[ -2\varepsilon_{ij} \left( \frac{A_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^6 + \varepsilon_{ij} \left( \frac{B_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^{12} \right] + \sum \left[ \left( \frac{C_{ij}}{R_{ij}^{12}} \right) - \left( \frac{D_{ij}}{R_{ij}^{10}} \right) \right] \quad (2)
 \end{aligned}$$

$r$  : longueur instantanée de liaison ( $\text{Å}$ ),  $r_0$  : valeur de liaison à l'équilibre

$K_b$ ,  $K_\theta$ : constante de force ( $\text{k cal/mol Å}^\circ$ ),  $\theta$  : angle instantané ( $^\circ$ ),  $\theta_0$  : angle à l'équilibre ( $^\circ$ )

$\phi_0$  : phase,  $n$  : périodicité

$A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$ : sont les paramètres de Lennard-Jones pour l'interaction entre les 2 atomes  $i$  et  $j$

$q_i$  et  $q_j$  : les charge partielles des atomes  $i$  et  $j$

Les champs de force en mécanique moléculaire peuvent être groupés en trois classes principales:

- Champ de force contenant uniquement les termes harmoniques.
- Champ de force utilisant les termes d'ordre supérieur.
- Champ de force suggérés par Allinger et Col [9]



Ne considérant pas que les termes de la mécanique moléculaire classique mais aussi les effets chimiques comme l'électronégativité.

Les différents champs de force en mécanique moléculaire ;

- **MM2/MM3/MM4** : (Molecular Mechanics) est le premier champ de force développé par Allinger et col. [10]

-**OPLS**: Optimized Potentials for Liquid Simulations [11] (Optimized Potential for Liquid Simulation), basé sur certains paramètres de AMBER, est plutôt utilisée pour les composés organiques. Il est développé par le groupe de Jorgensen.

-**CHARM** (bio<sup>+</sup>): (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) développé par Karplus et Col [12]

-**AMOEBA** (Atomic Multipole Optimized Energetics for Biomolecular Applications), champ de forces polarisable basée sur des multiples atomiques. [13]

- **UFF** (Universal Force Field), implantée dans le programme Gaussien 03 et développé par Goddard et collaborateurs. [14]

-**AMBER**: (Assisted Model Building with Energy Refinement) été écrit par KOLLMAN [15]



## 2. Dynamique moléculaire :

La dynamique moléculaire tente à simuler le mouvement des atomes et des molécules au cours du temps pour une température supérieure à 0° K. Elle consiste à étudier la trajectoire d'une molécule en appliquant les lois de la mécanique classique Newtonienne et elle permet de simuler les mouvements intramoléculaires que l'on peut visualiser ensuite en temps réel. Ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum, ou au passage d'un minimum à un autre minimum d'énergie.

Les premiers pas de la dynamique moléculaire n'ont pu se faire que grâce à l'arrivée des premiers ordinateurs (1957) [16]. Mais les premières réelles simulations ont été faites par Rahman [17], grâce à ses travaux sur la simulation de l'argon liquide en 1964 avec un temps de simulation de  $10^{-11}$ s, puis de l'eau liquide en 1971.

Chaque atome de la molécule est considéré comme une masse ponctuelle obéissant à la loi d'action de masse dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces exercées sur lui par les autres atomes en fonction du temps.[18]

$$\vec{F} = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d\vec{r}}{dt}(t) \quad (3)$$

$\vec{F}_i$ : Vecteur force agissant sur l'atome i.

$M_i$ : masse de l'atome i.

$\vec{a}_i$ : Vecteur accélération de l'atome i.

$\vec{r}_i$ : La position de l'atome i.

En Dynamique Moléculaire (DM), on fait l'hypothèse que les différentes configurations du système peuvent être générées par intégration des équations de mécanique classique de Newton. Le résultat de cette intégration donne la trajectoire (*positions*) et les *vitesse*s des atomes au cours du temps. [19]

### 3. Mécanique quantique :

La mécanique quantique est le prolongement de la théorie de quanta, elle explique la quantification de certaines grandeurs (énergie, moment cinétique) et fait émerger le principe d'exclusion de Pauli.

La nouvelle conception des particules qui découle de la dualité onde –corpuscule, explicitée dans les travaux de De Broglie (1923) conduit à la mécanique ondulatoire.

Les méthodes de la mécanique quantique, qui font appel à la distribution des électrons répartis en orbitales autour de la molécule ; impliquent des temps de calcul souvent élevés qui limitent leur usage à des petites molécules ou nécessitent le recours à des nombreuses approximations. Elles sont particulièrement adaptées au calcul des charges et des potentiels électrostatiques, à l'approche des mécanismes réactionnels ou à la polarisabilité. L'objectif de la mécanique quantique est principalement de déterminer l'énergie et la distribution électronique [20]

$$H\Psi = E\Psi \quad (4)$$

$\Psi$  : fonction d'onde

H : Hamiltonien totale d'une molécule comportant N noyaux et n électrons

#### 3-1- Principe :

La chimie quantique est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger afin de déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'une molécule. L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour une molécule s'écrit pour les états stationnaires. [21]

$$H_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}}(r, R) = E_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}}(r, R) \quad (5)$$

Où : r est le vecteur position pour les électrons et R est le vecteur position pour les noyaux. L'opérateur hamiltonien total de la molécule,  $H_{\text{tot}}$ , s'écrit comme la somme des énergies cinétique et potentielles des noyaux et des électrons.

$$H_{\text{tot}} = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (6)$$

1)-Energie cinétique du noyaux:

$$T_N = \sum_{A=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_A$$

2)- énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_i^n -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(i)$$

3)-Energie de répulsion noyaux \_ noyaux :

$$V_{NN} = 1/4\epsilon_0\pi \sum_A^N \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \quad R_{AB} = | R_A - R_B |$$

4)- Energie d'attraction de noyaux-électron :

$$V_{NE} = - 1/4\epsilon_0\pi \sum_{i=1}^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}}$$

5)- Energie de répulsion électron-électron :

$$V_{EE} = 1/4\epsilon_0\pi \sum_{i=1}^n \sum_{i > j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} = | r_i - r_j |$$

La résolution exacte de cette équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes mono-électroniques. Pour les systèmes poly-électroniques, on fait appel aux méthodes d'approximation, pour la résolution approchée de l'équation de Schrödinger.

### 3.2. Approximation de Born Oppenheimer :

Elle repose sur le découplage du mouvement des électrons de celui des noyaux en estimant que le mouvement de ces derniers est beaucoup plus lent que celui des électrons. L'équation de Schrödinger à n électrons et N noyaux est ainsi simplifiée en séparant la partie électronique de la partie nucléaire :

$$H_{el} \Psi_{el} (r, R) = E_{el} (R) \Psi_{el} (r, R) \quad (7)$$



Où:  $H_{el}$  est l'hamiltonien électronique,  $\Psi_{el}(r, R)$  la fonction d'onde électronique dépendant des coordonnées ( $r$ ) des électrons et de celles ( $R$ ) des noyaux.  $E_{el}$  est l'énergie totale des électrons, dépendant des coordonnées des noyaux  $R$ .

Cet hamiltonien purement électronique comprend l'énergie cinétique des électrons, l'attraction électrostatique des électrons par le champ électrostatique des noyaux fixes (c'est-à-dire traités classiquement) et la répulsion électrostatique des électrons entre eux. C'est ce dernier terme qui rend difficile la résolution exacte de l'équation de Schrödinger. [24]

### 3.3. L'approximation orbitalaire :

L'approximation orbitalaire consiste à développer la fonction d'onde d'un système multi-électronique en un produit de fonctions monoélectroniques appelées spin orbitales, ceux sont les orbitales atomiques  $s, p, d, f, \dots$  des atomes hydrogénoïdes. [25]

La fonction d'onde  $\Psi$  devient le produit de Hartree:

$$\Psi(1,2,\dots) = \phi_1(1) \phi_2(2)\dots \quad (8)$$

### Le déterminant de Slater :

L'approximation orbitalaire telle qu'est exprimée par l'équation(8), ne respecte pas le principe de Pauli puisque elle ne satisfait pas à l'exigence d'antisymétrie. Si les coordonnées 1 et 2 sont permutées,  $\phi(1) \phi(2)$  est remplacé par  $\phi(2) \phi(1)$  qui ne présentent en général aucune relation entre eux. C'est pourquoi Fock a proposé d'écrire la fonction d'onde totale  $\Psi$  sous forme d'un déterminant, appelé le déterminant de Slater:

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_n(1) \dots & \bar{\phi}_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \dots & \bar{\phi}_n(2) \\ \phi_1(n) & \bar{\phi}_2(n) \dots & \bar{\phi}_n(n) \end{vmatrix} \quad (9)$$

Si les coordonnées 1 et 2 permutent, deux lignes du déterminant changent et donc le signe change. Si 2 lignes ou 2 colonnes sont identiques, le déterminant est nul. [26]

### 3.4. Méthodes ab initio :

Les méthodes ab initio sont des méthodes non empiriques, toutes les intégrales sont calculées rigoureusement. Dans ces méthodes, toutes les particules (noyaux et électrons) sont traitées explicitement. On n'utilise aucun paramètre empirique dans le calcul de l'énergie. Les méthodes la plus simple dans les méthodes ab initio, celle d'Hartree-Fock (HF).

#### 3.4.1. Méthode de Hartree-Fock :

Elle consiste à écrire la fonction d'onde sur une seule configuration électronique limitant ainsi le nombre de déterminant apparaissant dans la fonction d'onde (approximation mono-déterminant).

Il existe plusieurs variantes pour la méthode Hartree-Fock-SCF (Self Consistent Field) selon les conditions décrétées à la fonction d'onde notamment, la multiplicité de spin est imposée. Pour un système à couche fermée, c'est-à-dire sans électron célibataire (multiplicité de spin singlet), des paires d'électrons sont considérées au lieu de chaque électron individuel permettant d'augmenter la vitesse des calculs.

$$F \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (10)$$

F : l'opérateur de Fock.

La méthode Hartree-Fock permet d'obtenir une bonne estimation de la fonction d'onde du système lorsque l'approximation des électrons indépendants est valable. En raison de la proximité des électrons, cette approximation n'est plus valable dans de nombreux systèmes, les mouvements des électrons sont alors corrélés. Des méthodes de plus haut niveaux, appelées post-HF, sont alors nécessaires pour prendre en compte plus précisément la corrélation électronique et corriger l'approximation mono-déterminant, [22]



### Corrélation électronique :

La fonction d'onde Hartree-Fock ne considère pas les interactions instantanées entre électrons. Mais les électrons se repoussent les uns les autres. Ainsi, si un électron occupe une certaine région de l'espace, il est plus favorable pour un autre électron d'en être éloigné. On parle de trou de Coulomb autour des électrons. Les mouvements des électrons sont corrélés, on parle de corrélation électronique.

L'expression de corrélation électronique est utilisée pour décrire l'interaction entre électrons dans un système quantique, dont on considère la structure électronique. L'énergie de corrélation  $E_{\text{corr}}$  peut être définie comme étant la différence entre l'énergie exacte non-relativiste de système  $E_0$  et l'énergie Hartree-Fock  $E_0$  dans la limite d'une base supposée complète d'orbitales atomiques [23]

$$E_{\text{corr}} = E_0 - E_{\text{HF}} \quad (11)$$

### 3.4.2. Méthodes post-Hartree-Fock:

Les méthodes post Hartree-Fock ajoutent la corrélation électronique, qui est une façon plus précise d'inclure les répulsions entre les électrons afin d'améliorer la méthode du champ auto consistant de la méthode Hartree-Fock. [22]

Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF. Elles se partagent en deux catégories :

Les méthodes perturbatrices et les méthodes multi-configurationnelles. Selon la méthode, une partie plus ou moins grande de la corrélation pourra être atteinte. Ces méthodes font appel à une fonction d'onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

La méthode Post-HF la plus économique est la théorie perturbative de Møller-Plesset au second ordre (MP2),

Parmi les méthodes multi-configurationnelles, nous pouvons citer la méthode du Cluster Couplé CC qui est l'une des méthodes les plus utilisées à l'heure actuelle pour les calculs de précision.

### A. La théorie de la perturbation de Møller-Plesset : méthode MP2

La méthode Møller et Plesset améliore la méthode HF en ajoutant l'effet de la corrélation électronique. Qualitativement, des excitations d'ordre supérieures sont ajoutées à la méthode HF. L'énergie exacte est ainsi exprimée comme une somme de ces contributions. Un développement limité d'ordre n permet d'obtenir l'expression de l'énergie de corrélation.

La théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger consiste à développer en série de Taylor l'énergie du système. On définit alors l'hamiltonien du système H comme étant la somme d'un hamiltonien de référence  $H_0$  et d'un opérateur de perturbation

$$H = H_0 + V \quad (12)$$

Dans le cas de la théorie des perturbations de Møller-Plesset à l'ordre n (MPn), l'hamiltonien de référence est donné par la relation :

$$H_0 = \sum F(i) \quad (13)$$

En se limitant à l'ordre 2 dans le développement (MP2), on aboutit à l'équation

$$E_{\text{tot}} = E_0 + E^2 \quad (14)$$

La méthode MP2 constitue souvent le meilleur compromis de calculs de systèmes mono-déterminants de taille moyenne (environ 20 atomes).

### B. Les méthodes « Coupled-Cluster » (CC)

La méthode Cluster Couplé CC est une technique pour estimer l'énergie de corrélation électronique. Elle est basée sur une réécriture de la fonction d'onde en autorisant le mélange de différentes configurations électroniques (mono-excité, bi-excité, ...). Ceci s'effectue grâce à la fonction d'onde CC : [29]

$$\Psi_{\text{cc}} = e^T \Psi_0 \quad (15)$$

$$e^T = 1 + T + 1/2 T^2 + 1/6 T^3 + O(T^4) \quad (16)$$

Où: T est l'opérateur cluster défini par :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n \quad (17)$$



En pratique l'ordre des excitations est tronqué. Lorsque les configurations mono-excitées et bi-excitées sont traitées, la méthode est appelée CCSD (coupled cluster avec simple et double excitation). La méthode CCSDT (coupled cluster avec simple, double et triple excitation) permet le traitement supplémentaire des triples excitations. Néanmoins, le temps de calcul pour cette dernière est prohibitif. Un bon compromis est obtenu par la méthode CCSD(T) où la parenthèse indique que les triples excitations sont traitées comme une perturbation.

### 3.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

La méthode de la fonctionnelle de la densité, DFT en anglais (Density Functional Theory) est plus précise que la méthode HF, mais ce n'est pas vraiment une méthode ab initio car elle utilise une fonctionnelle (de la densité électronique) empirique. L'hamiltonien dépend seulement des positions et numéro atomique des atomes et du nombre total d'électrons.

L'idée centrale de la fonctionnelle de la densité DFT est basée sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn (H K) [31] qui permettent de décrire tout le système grâce à un outil mathématique à trois dimensions, la densité électronique  $\rho(r)$ , comparé aux théories précédentes décrivant le système avec une fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$  à  $3n$  dimensions.

Les méthodes de la fonctionnelle de la densité est de produire des fonctionnelles mettant en relation la densité avec l'énergie du fondamental [33]

#### 3.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

-chaque observable d'un système en mécanique quantique peut être calculée ; en principe de façon exacte ; à partir de la densité électronique de l'état fondamental du system ; chaque observable peut être écrite comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamentale

- la densité électronique de l'état fondamentale peut être exactement calculée grâce à un principe variationnelle sur la densité ;

Le premier théorème établit que l'état fondamentale électronique d'un système physique est complètement déterminé par connaissance de sa densité électronique  $\rho(r)$  ; et ainsi la fonction d'onde de l'état fondamentale est une fonctionnelle de la densité  $\Psi[\rho(r)]$ . En d'autres termes ; il existe une relation biunivoque entre la densité électronique du system et le potentiel externe [32]

Le second théorème prouve l'existence d'un principe variationnelle ; c'est-à-dire ; que l'énergie calculée avec une densité électronique  $\rho'(r)$  différente de la densité exacte  $\rho(r)$  conduire nécessairement à une énergie supérieure  $E_0 \leq E(\rho(r))$ .

Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn établissent la validité de la méthode des fonctionnelles de densité en démontrant l'existence et la propriété variationnelle de la fonctionnelle énergie.

### 3.5.2. Equation de Kohn et Sham :

Kohn-Sham ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde décrit un système fictif de référence à  $n$  électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$ . Ce système possède la même densité électronique  $\rho$  que le système réel.

Les équations de Kohn-Sham pour l'électron  $i$  peuvent être s'écrire comme suit:

$$\sum_{i=1}^n [-1/2 \Delta_i^2 + V_s(r_i)] \phi_i^{\text{KS}}(r) = \epsilon_i \phi_i^{\text{KS}}(r) \quad (18)$$

Où :

$V_s$  : potentiel d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'énergie échange-corrélation est définie comme suit:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

Soit:  $\Delta T$  la différence de l'énergie cinétique entre le système réel et le système fictif.

$\Delta V$  la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle.

#### A)-Approximation de la densité locale (LDA) :

Les premières mises en œuvre de la méthode Kohn-Sham utilisaient des approximations locales de l'énergie d'échange-corrélation. Ces fonctionnelles sont issues de l'analyse du gaz homogène, quand  $\rho$  varie lentement avec la position:

$$E_{xc} = \int \rho(r) V_{xc}[\rho(r), \Delta\rho(r)] dr \quad (19)$$

Il existe deux approches de cette méthode la version LDA et la version polarisée de spin LSDA ou les densités électroniques  $\rho_\alpha(r)$  et  $\rho_\beta(r)$  remplacent la densité totale  $\rho(r)$ ... Les fonctionnelles LDA et LSDA sont connues pour donner des longueurs de liaison trop courtes, pour surestimer les énergies de liaison trop faibles. Cependant, si l'hypothèse du gaz homogène d'électrons peut se



justifier dans certains cas, ce n'est pas la méthode de choix pour traiter les systèmes moléculaires. [27]

### B)-Approximation du gradient généralisé :

Les approximations LDA et LSDA sont appropriées pour des systèmes dont la densité varie lentement en fonction du vecteur position; Un moyen d'améliorer la fonctionnelle de corrélation est de la rendre dépendante à la fois de la densité locale et des variations locales de cette densité, c'est-à-dire du gradient de la densité.

$$E_{xc} = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}[\rho(r), \Delta\rho(r)] dr \quad (20)$$

Tell que :

$$\mathcal{E}_{xc}(\rho) = \mathcal{E}_x(\rho) + \mathcal{E}_c(\rho)$$

La plupart des fonctionnelles corrigées de gradient est construite comme l'addition d'une correction à une fonctionnelle LDA. La plus populaire des fonctionnelles d'échange a été développée par Becke en 1988. Usuellement abrégée  $\hat{B}$ , elle contient un paramètre empirique ajusté sur les énergies d'échange connues des six atomes de gaz rares. Les corrections à l'énergie de corrélation les plus usitées sont P86 de Perdew (1986), PW91 de Perdew et Wang (1991) ou LYP de Lee, Yang et Parr (1988). Les fonctionnelles de types GGA ont prouvé leur efficacité pour les calculs moléculaires de structures par rapport à LDA. Cependant des problèmes persistent sur des données énergétiques très utiles en chimie quantique, telles que les énergies d'atomisation, les énergies de liaison, les hauteurs de barrière des états de transition. [27]

### C)-fonctionnelles hybrides :

A fin d'améliorer les performances de la DFT, une troisième génération de fonctionnelles a été défini. Ces fonctionnelles hybrides permettent de mieux rendre compte de l'énergie d'échange. En effet, on calcule ici un terme d'échange exacte comparable à l'échange Hartree Fock mais calculé à partir des orbitales Kohn-Sham, Les fonctionnelles hybrides contiennent un terme d'échange LDA et le terme d'échange exacte ; Les plus utilisées sont celles dites B3 [33] pour leurs trois paramètres a, b, c ajustés sur des énergies d'atomisation que contient leur forme générale

$$E_{xc} = aE_x^{HF} + (1-a)E_x^{LSDA} + bE_x^{GGA} + cE_c^{LSDA} + cE_c^{GGA} \quad (21)$$

Prenons comme exemple la fonctionnelles B3LYP : ses performances sont bonnes ; ce qui fait d'elle une des plus populaires ; Le bon comportement de la fonctionnelle B3LYP est défini par :

$$E_{xc}^{B3LYP} = 0.2E_x^{HF} + 0.8E_x^B + 0.19E_c^{VWN} + 0.81E_c^{LYP} \quad (22)$$



Références:

1. Renée Paugam. Initiation à la modélisation moléculaire ; 2008
2. J.Debord, introduction à la modélisation moléculaire,2004
3. Andrews,D.M.Phys.Rev,36.PP.544.1930
4. Chaquia, Manuel de chimie théorique, application à la structure et à la réactivité an chimie moléculaire, PP.190,2000
5. J.S.Loumas, l'actualité chimique, la MM, une méthode non quantique pour le calcul de la structure et de l'énergie d'entités moléculaire, PP.7.1986
6. Andrews, D.H.Phys. Rev, 36.PP.544.1930
7. N.L. Allingcr ,Adv. Phys.Org.Chem,13,pp.1,1976
8. N.L.Allinger, J.Am.Chem.Soc,99,8127,1977
9. T.Shimanouchi, Pure Appl. Chem,7,131.1963
10. P.Kollman, R.Dixon,W.Cornell;Vol 3 of computer simulation of bimolecular systems , 1997.
11. W.L.Jorgensen, J.Am. Chem. Soc, 1996
12. A.D.Mockerel. Phys. Chem. B ;1998.
13. P.Ren and J.W.Ponder, J.Comput. Chem. 2002.
14. S.L.Mayo, B.D. Olafson, J. Phys. Chem, 1990.
15. J.Wang, P.Cieplak and P. A. Kollman, J.Comput. Chem, 2000.
16. B.J,Alder, T.F.Wainwright, J.Chem .Phys; 1971.
17. A. Rahman, phys. Rev; 1964.
18. A.Rahman, F.H.Stillingner, J.Chcm. Phys; 1971
19. Rachel Schurhammer, Alexander Vameck . Introduction à la modélisation moléculaire.LC Chimie-ULP Strasbourg.

20. H. Dugas, Principes de base en modélisation moléculaire; 4<sup>ème</sup> édition, Librairie de l'université de Montréal, 1996.
21. E. Schrödinger, Ann. Phys. Leipzig ; 1926.
22. Alexandre Quémener; Contribution à la compréhension des réactions ion gaz dans les cellules de collision-réaction des ICP-MS;
23. K.A.A.F ; modélisation moléculaire et application à la spectroscopie infrarouge ; 2010 ;
24. M. Born, J.R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der moleküle. Annalen der Physik ; 1927.
25. J.L. Rivail. Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes. Paris : CNRS Edition ; 1999.
26. J.C. Slater. The theory of complex spectra . Physical review; 1929
27. Fabienne Bessac; Etude théorique de gros Systems; 2004.
28. C. Møller and M.S. Plesset; Phys; Rev; 1934
29. A.D. McLean and G.S. Chandler J. Chem. Phys, 1980
30. P. Carsky; John Wiley and Sons; Chichester; 1998
31. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B , 1964.
32. R.G. Parr and W. Yang, Density functional theory; Oxford university. Press ; 1989
33. E.J. Baerends and O.V. Gritsenko, J. Phys; Chem. A , 1997

**CHAPITRE II**  
**REACTIONS CHIMIQUES**

A large, hollow arrow pointing downwards, centered below the title box. The arrow is composed of a rectangular box at the top with two vertical lines extending downwards from the bottom corners, which then meet at a point at the bottom.

## 1. Réactions chimiques :

Une réaction est une transformation chimique et non une transformation physique, il y'a modification de la structure carbonée sous certaines conditions:

- chimique par action d'un ou plusieurs réactif organique ou non organique.
- opératoires par modification de la température ; de la pression ; de l'échange ou intervention d'un solvant précis.
- catalytique par présence d'un catalyseur qui permet d'amorcer la réaction sans intervenir au niveau de la transformation chimique.

La grande majorité des réactions chimiques s'effectue selon des mécanismes comportant des combinaisons de plusieurs réactions élémentaires. Il en découle que les lois cinétiques sont très diverses et parfois très complexes.

Il y'a quelque types de combinaisons de réaction :

- les réactions successives.
- les réactions réversibles.
- les réactions successives-réversibles.
- les réactions compétitives.
- les réactions successives-compétitives.

On les appelle des réactions complexes. [1]

### 1.1. Réactions complexes :

Une transformation chimique est décrite par la combinaison de plusieurs étapes élémentaires simultanées ou successives. C'est notamment toujours le cas lorsqu'il figure plus de deux particules: molécules, ions, radicaux...



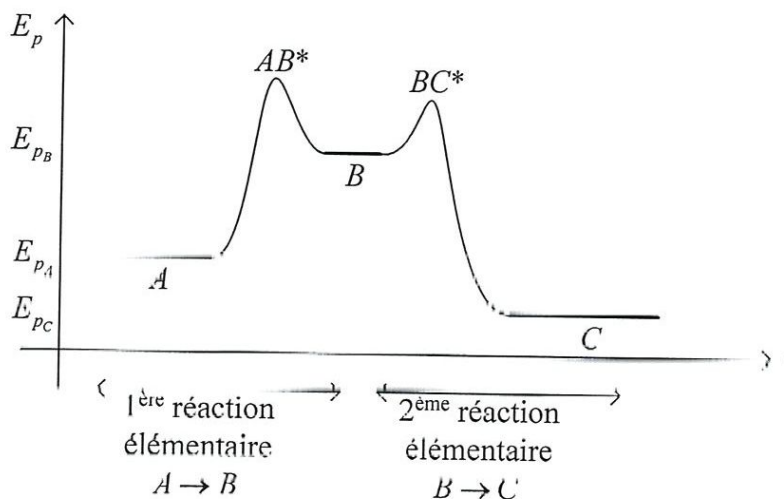
Il existe alors, entre les réactifs et les produits de réaction, des intermédiaires, dont la durée de vie peut être extrêmement courte. Mais qui ont, la différence d'un état de transition, une existence.

Ces intermédiaires peuvent être des molécules, mais sont le plus souvent des carbocations, des carboanions ou des radicaux

Dans une réaction composée, un des trois schémas suivants est observé :

En série	En opposition	En parallèle
$A \longrightarrow B$  $B \longrightarrow C$	$A \longrightarrow B$  $B \longrightarrow A$	$A \longrightarrow B$  $A \longrightarrow C$
Succession de deux étapes	Deux réactions allant en sens contraire	Deux réactions à partir d'un même réactif

- Tableau de réaction composée- (2)



**Figure 2.1** : Schéma des intermédiaires réactionnels et des états de transition de réaction élémentaire

## 1.1.1. Réactions opposées :

Les réactions opposées (dites aussi réactions incomplètes) sont constituées de deux réactions dont les réactifs de l'une sont les produits de l'autre. Elle est à la fois possible de gauche à droite (sens 1) et de droite à gauche (sens 2). Cela revient à considérer un équilibre [2]. D'une manière générale, chacune des deux réactions peut avoir un ordre quelconque et faire intervenir plusieurs réactifs et produits



## 1.1.2. Réactions successives ou consécutives:

Ce sont des réactions au cours desquelles les réactifs se transforment en espèces chimiques intermédiaires qui à leur tour deviennent les produits de réaction.[3]



On distingue deux types de réaction les réactions par stade et les réactions en chaîne :

### A. Réactions par stade (en séquence ouverte):

Ces sont des réactions successives, non régénératrices des intermédiaires réactionnels

Dans une réaction par stade, les étapes élémentaires se succèdent et les intermédiaires réactionnels sont générés une seule fois pendant le mécanisme. Chacune des étapes élémentaires est caractérisée par sa vitesse directement liée à son énergie d'activation. Aux minima d'énergie situés entre deux états de transition se trouvent les intermédiaires réactionnels, quelque fois suffisamment stables pour être isolés.[4]

### B. Réaction en chaînes (en séquence fermée):

Les réactions en chaînes sont des réactions qui s'effectuent grâce à certaines espèces chimiques qu'elles recréent.

Il existe une catégorie de réactions successives ou la séquence formée par les réactifs et un (ou plusieurs) composé intermédiaire peut se reproduire un grand nombre de fois. Ce cas est très fréquent dans de nombreux domaines.

Dans une réaction en chaîne, les intermédiaires réactionnels sont régénérés menant à un processus cyclique.

Dans une réaction en chaîne interviennent différents processus :

L'initiation elle forme lentement des centres actifs (intermédiaires instables) dont le porteur de chaîne.

La propagation formée d'un ou de plusieurs actes élémentaires dans lesquels le porteur de chaîne apparaît comme réactif et comme produit. Il est donc reformé et peut donc réagir à nouveau. Le processus de propagation forme donc un maillon de chaîne qui se répète.

La terminaison de chaîne ou rupture de chaîne qui fait disparaître lentement les porteurs de chaîne.

Dans une réaction en chaîne linéaire dans un maillon de chaîne il disparaît autant de porteurs de chaîne qu'il s'en forme. [4]

Ce mécanisme se décompose en trois étapes : une étape d'initiation, une étape de propagation et une étape de rupture (ou terminaison).

### **C. Réactions compétitives :**

On les appelle aussi concurrentes, simultanées ou parallèles elles correspondent à des schémas réactionnels par les quels un ou des réactifs participe simultanément à plusieurs réactions distinctes.[5]

Un bilan n'est pas représentatif de ce qu'il se passe au niveau moléculaire lors d'une réaction chimique. Celle-ci peut se faire en une seule étape (on parle alors de réaction élémentaire) ou en une suite d'étapes, appelées étapes élémentaires.

## 1.2. Réaction élémentaire :

Une transformation chimique en chimie organique résulte du temps d'un mécanisme constitué d'étapes élémentaires. Chaque étape élémentaire est une réaction à part entière et conduit d'intermédiaires en intermédiaires au produit final. Les intermédiaires sont des espèces transitoires, suffisamment stables en énergie, mais qui ne sont pas isolées.

Chaque étape élémentaire suit une loi de vitesse qui caractérise la réaction donnée. Ces étapes élémentaires peuvent être réversibles ou irréversibles.

Pour chacune de ces étapes, il y a passage par un seul maximum d'énergie (état de transition). Or cet état de transition est par définition un état énergétique fugace impossible à observer [6]

Physiquement, lors d'une étape élémentaire, il y a choc efficace entre particules, formation Et /ou à la rupture de liaisons, etc.

## 2. Cinétique chimique: [7,8]

### 2.1. Loi de vitesse d'une réaction élémentaire

Les lois de vitesse des réactions élémentaires sont simples avec un ordre partiel par rapport a chaque réactif égal a son coefficient stœchiométrique, de sorte que l'ordre global est donne par la molécularité de la réaction. Ceci signifie que pour une réaction chimique élémentaire schématisée par l'équation :



La vitesse de réaction s'écrit selon l'équation

$$V = k[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}$$

Le paramètre  $k$ , indépendant de la concentration en réactifs, est appelé constante de vitesse. Sa dimension varie selon l'ordre de la réaction. Ainsi pour une réaction d'ordre 1, elle est homogène à une fréquence, alors que pour une réaction biomoléculaire, elle est homogène au rapport d'une fréquence et d'une concentration.



## 2.2. Une réaction élémentaire équilibrée :

Considérons l'équilibre pour la réaction élémentaire suivante



La constante d'équilibre des réactions opposées définit par la loi d'action de masse

$$K = [C][D] / [A][B]$$

La réaction élémentaire suit la **loi de van't Hoff** (1887), [9] qui exprime l'influence de la température sur la constante d'équilibre

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

avec :

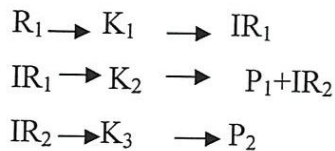
- $K$  , la constante d'équilibre ;
- $\Delta_r H^0$  , enthalpie standard de réaction, ou chaleur de réaction à pression constante ;
- $T$  , la température ;
- $R$  , la constante des gaz parfaits.

## 2.3. Loi de vitesse d'une réaction complexe

Les lois de vitesse des réactions complexes sont souvent bien plus compliquées et n'admettent pas nécessairement d'ordre. Néanmoins, dans de nombreux cas il est possible d'observer un ordre global apparent  $\nu_{app}$  à la réaction, pas nécessairement entier, et une constante de vitesse apparente  $k_{app}$

### 2.3.1. Etape cinétiquement déterminante

Dans certaines réactions complexes, et plus particulièrement dans le cas des réactions dites par stades, dont voici un exemple schématique :



il est possible qu'un seul processus élémentaire impose sa vitesse à la réaction globale. On parle alors d'étape cinétiquement déterminante. Il s'agit en général de l'étape dont la vitesse est la plus lente, que ce soit en raison d'une faible constante de vitesse, ou d'une faible concentration en réactif. De plus, elle doit constituer un passage obligé vers la formation des produits [10]. Identifier l'étape cinétiquement déterminante quand elle existe peut se révéler très utile pour comprendre le mécanisme de la réaction [11].

### 2.3.2. Loi empirique d'Arrhenius :

Des 1878, J. J. Hood [12,13] remarquait que la constante de vitesse apparente  $k$  des réactions chimiques qu'il étudiait dépendait de la température  $T$  selon une loi du type :

$$d \ln K / d T = E_a / RT^2$$

- $K$  : constante de vitesse ;
- $T$ , température en K (kelvin) ;
- $\frac{d \ln K}{dT}$ , dérivée du logarithme népérien du coefficient de vitesse par rapport à la température ;
- $R$ , constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $E_a$  : énergie d'activation d'Arrhenius donnée en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  (joule par mole).

Où  $A$  et  $a$   $E_a$  sont des constantes, et  $R$  la constante des gaz parfaits. Cette loi empirique est aujourd'hui connue sous le nom de loi d'Arrhenius [14]

### 2.3.3. L'énergie d'activation :

L'énergie d'activation ( $E_a$ ) est l'énergie minimale nécessaire qu'il faut fournir aux réactifs pour qu'il y ait une réaction chimique [15]. Autrement dit, c'est l'énergie minimale qu'il faut fournir aux molécules de réactifs pour qu'elles produisent des collisions efficaces permettant la formation d'un complexe active (état de transition) suivi de la formation des produits (**Figure**

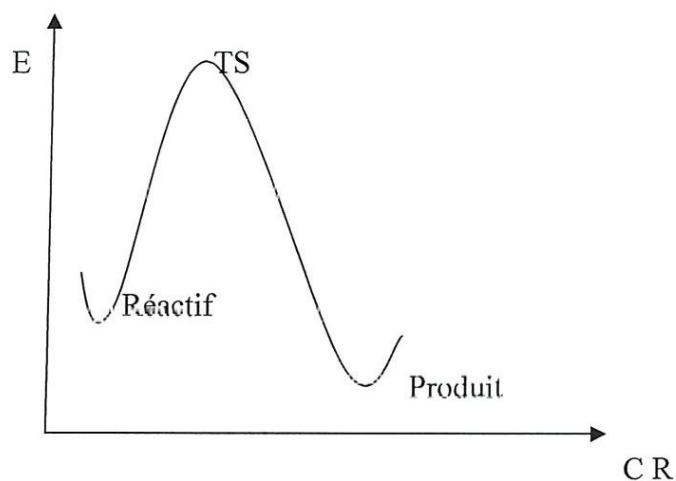
### 3.1. Coordonnées internes:

Les positions relatives des différents noyaux atomiques constituant le système moléculaire peuvent être décrites à l'aide de divers paramètres géométriques tels que des distances interatomiques, des angles de valence ou encore des angles dièdres. [18]. Dans le cas d'un système moléculaire constitué de  $N$  noyaux,  $3N-6$  paramètres géométriques indépendants permettent ainsi de décrire la géométrie.

On parle de  $3N-6$  coordonnées internes. Compte-tenu de ce nombre, pour la plupart des réactions chimiques, la surface d'énergie potentielle est en réalité une hypersurface qu'il n'est pas possible de représenter dans l'espace à 3 dimensions.

### 3.2. Chemin d'énergie minimum et coordonnée de réaction :

Il existe une infinité de chemins sur la surface d'énergie potentielle permettant de relier le point représentatif du ou des réactant(s) et le point représentatif du ou des produit(s). Tous sont appelés chemins de réaction et leurs abscisses curvilignes correspondent à autant de coordonnées de réaction. Selon les barrières d'énergie à franchir, le fait que le système suive tel ou tel chemin est plus ou moins probable. Bien que dans la réalité toutes les molécules de réactants se transformant en produits ne le fassent pas obligatoirement en suivant le même chemin, on recherche les chemins d'énergie minimum, définis comme ceux le long desquels chaque géométrie correspond à un minimum d'énergie selon toutes les coordonnées autres que la coordonnée de réaction. Pour une même réaction chimique, plusieurs chemins d'énergie minimum peuvent exister



**Figure 2.3 :** Schéma général d'un chemin réactionnel.

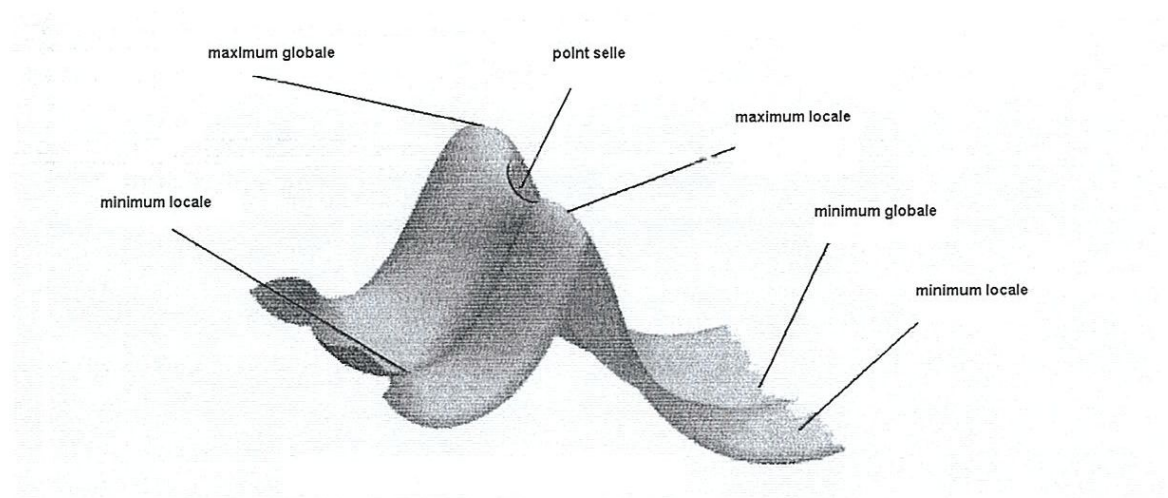
### 3.3. Points caractéristiques d'une surface d'énergie potentielle

Comme toute surface, la surface d'énergie potentielle peut présenter différents types de points critiques au sens topologique du terme :

- minimum local ou global
- maximum local ou global
- point de selle d'ordre 1, 2, 3..., ou  $3N-7$ .

Les minima, globaux ou locaux, correspondent à des géométries « stables » du système moléculaire. Typiquement, les points représentatifs des réactants, des produits et des intermédiaires réactionnels correspondent à des minima de la surface d'énergie potentielle.

[19]



**Figure 2.4:** Surface d'énergie potentielle idéale

Aux points minima comme au point de selle, la première dérivée de l'énergie, appelée gradient, est nulle.



### 3.3.1. Optimisation de la géométrie:

L'optimisation de la géométrie constitue souvent la première étape de l'étude d'une molécule à l'aide de méthodes de calcul. Cette opération vise en générale à repérer un minimum sur la surface d'énergie potentielle afin de prédire les structures d'équilibres de systèmes moléculaires (toutefois, elle peut également servir à localiser des structures de transitions).

Pour cette raison, les optimisations de la géométrie en vue d'obtenir un minimum sont appelées aussi des minimisations

Une minimisation recherchant la structure de plus basse énergie peut aboutir à trois découvertes possibles : le minimum global, un minimum local ou un point de selle.

### 3.3.2. Description d'un point stationnaire

Un point de la surface d'énergie potentielle où les forces sont nulles est désigné en tant que « Point stationnaire ».

Une optimisation ne révèle pas en soi la nature du point stationnaire découvert.

Pour décrire celui-ci, il faut calculer la fréquence de la géométrie optimisée (calcul de la matrice Hessienne ; la deuxième dérivée de l'énergie).

Les optimisations géométriques déterminent en général le point stationnaire le plus près de la géométrie traitée.

### 3.3.3. Calcul des fréquences :

Le calcul des fréquences permet d'accéder à l'énergie totale du système à 0 K (Somme de l'énergie potentielle et de l'énergie de vibration de point zéro), ainsi qu'aux propriétés thermodynamiques du système, en particulier l'énergie libre de Gibbs [20].

La distinction entre les points minima et le point de selle peut se faire à l'aide des calculs de fréquences, permettront de dégager tout un ensemble d'informations : des fréquences, des intensités, les modes normaux correspondants, l'énergie point zéro de la structure et diverses propriétés thermochimiques.

Les fréquences inférieures à zéro sont appelées fréquences imaginaires.

Le nombre de fréquences imaginaires définit le type de point stationnaire auquel correspond la structure moléculaire donnée.

Par ordre. Ainsi, le minimum n'aura aucune fréquence imaginaire, et une structure de transition ordinaire aura une seule fréquence imaginaire puisqu'il s'agit d'un point de selle de

premier ordre. Par définition, une structure comptant  $n$  fréquences imaginaires est un point de selle d'ordre  $n$

### 3.4. Etat de transition (ET) :

Les maxima d'énergie potentielle selon les chemins d'énergie minimum correspondent en réalité à des points de selle d'ordre 1 de la surface d'énergie potentielle. Ils correspondent à un maximum d'énergie potentielle selon la coordonnée de réaction. On les appelle états de transition. Ils jouent un rôle particulier au regard d'une théorie de l'état de transition.

### 3.5. Energie de point zéro

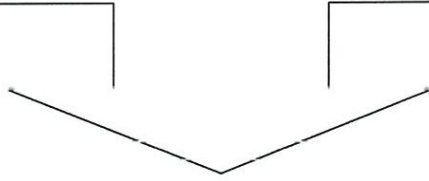
L'énergie fondamentale de vibration est appelée *énergie de point zéro* (*Zero Point Energy*, *ZPE*). L'énergie totale de la molécule corrigée de la ZPE est alors donnée par :

où  $E_{elec}$  est l'énergie du point stationnaire de la surface d'énergie potentielle. Cette valeur corrigée de l'énergie est utilisée pour évaluer l'énergie relative de différents isomères.

Références:

1. M. Desteriou; Cinétique et dynamique chimique ;1981, .P 373
2. C.Coulon ;Equilibre chimique cinétique chimie en solution aqueuse ;université Bordeaux 1
- 3.M.Desteriou; Cinétique et dynamique chimique ;1981, .P 429
- 4..J. Maddaluno ; Chimie organique : Tous les cours en fichiers ; Edition Dundo ; 2013, P 120
- 5.M.Desteriou; Cinétique et dynamique chimique ;1981, .P 396
- 6.J. Maddaluno ; Chimie organique : Tous les cours en fichiers ; Edition Dundo ; 2013, .P 120
7. IUPAC, « Glossary of terms used in physical organic chemistry », Pure & Appl. Chem., 1994, 66, 1077.
8. IUPAC, « A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics », Pure &Appl. Chem., 1996, 68, 149.
9. J. H. Van't Hoff, *Etudes de dynamique chimique*, F. Muller and Company, Amsterdam, 1884.
10. P. W. Atkins et J. De Paula, « Chimie Physique », 2eme edition, De Boeck, 2004.
11. K. J. Laidler, « Rate-Controlling Step: A Necessary or Useful Concept? », J. Chem. Educ., 1988, 65,250.
12. J. J. Hood, Phil. Mag. 1878, 6, 371.
13. J. J. Hood, Phil. Mag. 1885, 20, 323.
14. S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* 1889; 4, 226, M. H. Back, K. J. Laidler, *Selected Readings in Chemical Kinetics*, Eds. Pergamon: Oxford, 1967, 31.
15. N. E. Henriksen, F. Y. Hansen, *Theories of Molecular Reaction Dynamics: the microscopic foundation of chemical kinetics*, Oxford University Press Inc., New York 2008.
16. R. Marcelin, C. R. Hebd, Séances. Acad. Sci. 1914, 158, 116.
17. R. Marcelin, These intitulee « *Contributions à la cinétique physico-chimique* », Gauthier-Villars, Paris, 1914.
18. I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Fifth Edltion, Prentice-Hall, 2000.
19. V.LABET Thèse de doctorat de l'Univ.Joseph Fourier - Grenoble I .Ecole Doctorale Chimie et Sciences du Vivant 2009
19. S. Bouchonnet, Thèse de doctorat de l'Univ ParisXI, Centre D'Orsay, 1993, p.42.

**CHAPITRE III**  
**APPLICATION, RESULTATS**  
**ET DISCUSSIONS**





## Aperçu bibliographique sur l'oxydation des acides gras :

### 1. Les acides gras :

Les acides gras sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique hydrophobe saturée ou insaturée. Ils sont les principales molécules constituant les corps gras ou lipides, il existe une quarantaine d'acides gras différents parmi lesquels on distingue en particulier les acides gras essentiels, insaturés et saturés, selon leur type, les acides gras jouent des rôles différents et plus ou moins importants dans l'organisme. Ils représentent notamment une très grande source d'énergie pour les cellules du corps humain. Les acides gras proviennent en grande partie de l'alimentation. Certains acides gras peuvent aussi être synthétisés naturellement par l'organisme. [1]

Parmi les acides gras saturés, ceux en C12, C16 et C18 sont les plus largement distribués, alors que parmi les acides gras insaturés, ceux en C18 pourvus de 1, 2 ou 3 doubles liaisons et à 4 ou plus de 4 doubles liaisons et 20 à 24 atomes de carbone.

Les acides gras saturés et les acides gras insaturés sont des substances dont notre organisme a besoin pour son intégrité. Parmi ceux du second groupe, qui servent d'armature aux membranes cellulaires, ce sont surtout les acides gras essentiels, ou vitaux, qui nous intéressent, c'est-à-dire les acides gras indispensables pour le déroulement de nombreux processus métaboliques, mais que l'organisme est incapable de synthétiser lui-même. Ils comptent par exemple les précurseurs de certaines hormones tissulaires telles que les prostaglandines, les thromboxanes et les leucotriènes, substances qui contrôlent de nombreuses réactions physiologiques.

### 2. Acides gras insaturés

Les acides gras contenant 1, 2 ou 3 doubles liaisons et 18 atomes de carbone constituent les acides gras insaturés les plus importants du monde végétal et du monde animal terrestre ; ceux qui contiennent 4 ou plus de 4 doubles liaisons et de 20 à 24 atomes de carbone se rencontrent principalement dans les huiles marines.

Les acides gras insaturés peuvent contenir entre 1 et 6 doubles liaisons et sont dits, selon le cas, monoinsaturés ou polyinsaturés.

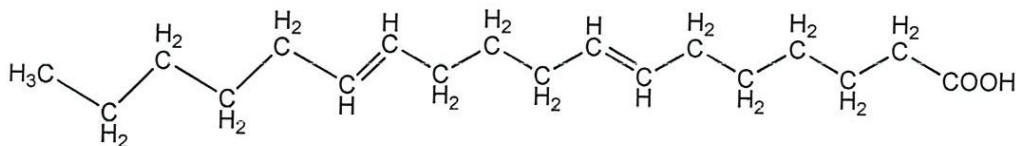
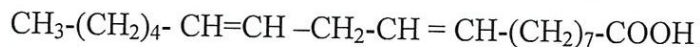
Les acides gras polyinsaturés les plus importants et les plus répandus sont l'acide linoléique (C18 : 2(9,12)) et l'acide  $\alpha$ -linoléique (C18 : 3 (9, 12,15)). Ils appartiennent respectivement à la famille des  $\omega$ -6 et des  $\omega$ -3.

### 3. Acides linoléiques

#### 3.1 Structure et origine des AL

L'acide linoléique est l'acide gras polyinsaturé le plus distribué et le plus abondant. Il est également un acide gras essentiel. Présent dans les huiles végétales, sa teneur moyenne varie : 40 % dans l'huile de tournesol, 52% dans l'huile de coton, 51 % dans l'huile de soja, 58 % dans l'huile de maïs, 41 % dans l'huile de sésame (National Research Council, 2001) [2].

Sa structure chimique du C18 : 2(9, *cis*12) se présente comme suit :



**Figure 3.1:** Structure chimique de l'acide linoléique

**Tableau1 :** Propriétés physico- chimiques et de l'acide linoléique :

Propriétés chimiques et physique de l'acide linoléique	
Formule brute	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire	278,429± 0,0171g/mol
Température de fusion :	-11C
Température d'ébullition	232C
Masse volumique	0,914g.cm <sup>-3</sup>
Solubilité	insoluble dans l'eau ; Soluble dans les solvants organiques

### 3.2 Oxydation de l'acide linoléique:

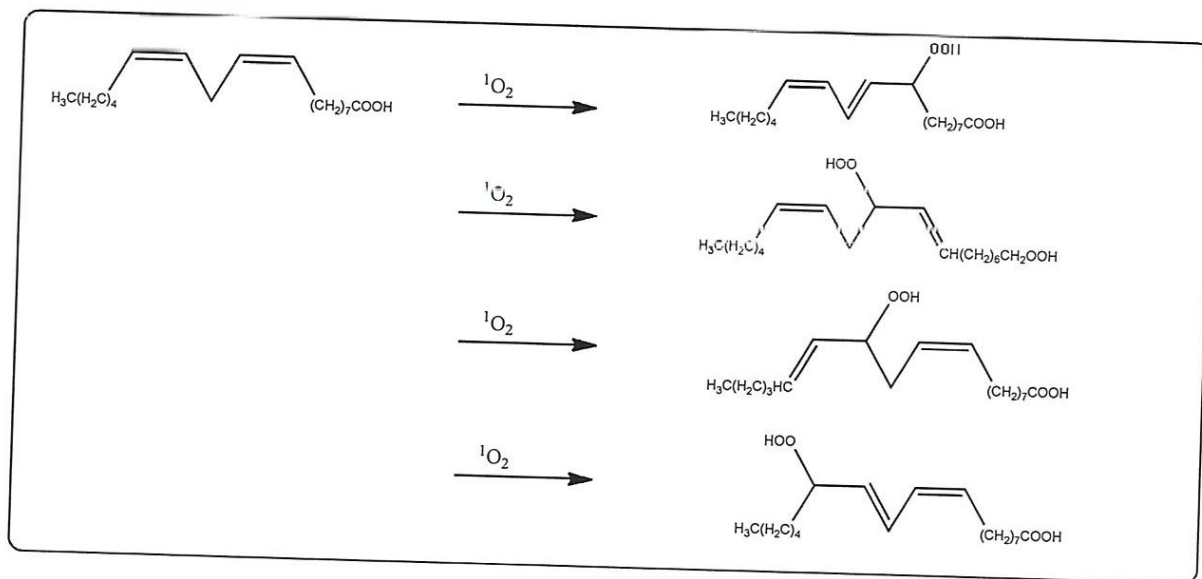
L'oxydation de l'huile est très importante en termes de saveur, qualité nutritionnelle, et la toxicité des huiles. Différents mécanismes chimiques, auto-oxydation et photo-oxydation, sont responsables de l'oxydation des huiles au cours du traitement et de stockage en fonction des types de l'oxygène. Deux types d'oxygène peuvent réagir avec des huiles: l'un est appelé oxygène triplet atmosphérique,  $^3\text{O}_2$ , et l'autre est l'oxygène singulet,  $^1\text{O}_2$  [3].

L'oxydation est une voie importante de production de peroxydes en présence d'oxygène.

L'oxygène  $^1\text{O}_2$  électrophile produit lors de la photo-oxydation de l'oxygène atmosphérique, peut directement réagir avec les doubles liaisons de grande densité électronique sans la formation de radical alkyl, et forme des hydroperoxydes aux doubles liaisons.

La formation d'hydroperoxyde est accompagnée de la migration de la double liaison et la génération d'acide gras (trans) conjugué et non conjugué.

La figure 2 montre la voie d'oxydation de l'acide linoléique C18 : 2(9, *cis*12) par  $^1\text{O}_2$



**Schéma 3.1:** Réaction d'oxydation de l'acide linoléique C18 : 2(9, *cis*12) par l'oxygène singulet



Notre objectif dans ce travail est de réaliser une étude théorique d'addition de  $^1\text{O}_2$  sur l'acide linoléique (**Schéma 1**) par conséquent quatre voies réactionnelles peuvent être envisagées:

- addition du  $^1\text{O}_2$  sur le carbone  $\text{C}_9$  de la double liaison  $\text{C}_9\text{-C}_{10}$  et migration de cette dernière à la liaison  $\text{C}_{10}\text{-C}_{11}$
- b) addition du  $^1\text{O}_2$  sur le carbone  $\text{C}_{10}$  de la double liaison  $\text{C}_9\text{-C}_{10}$  et migration de cette dernière à la liaison  $\text{C}_8\text{-C}_9$
- c) addition du  $^1\text{O}_2$  sur le carbone  $\text{C}_{12}$  de la double liaison  $\text{C}_{12}\text{-C}_{13}$  et migration de cette dernière à la liaison  $\text{C}_{13}\text{-C}_{14}$
- d) addition du  $^1\text{O}_2$  sur le carbone  $\text{C}_{13}$  de la double liaison  $\text{C}_{12}\text{-C}_{13}$  et migration de cette dernière à la liaison  $\text{C}_{11}\text{-C}_{12}$

### Application :

Dans ce chapitre, on se propose d'étudier le mécanisme réactionnel d'oxydation de l'acide linoléique  $\text{C}_{18} : 2(9, \text{cis}12)$  par l'oxygène singulet,  $^1\text{O}_2$ .

· Nous avons utilisé les méthodes suivantes: la méthode semi empirique PM3, la méthode Hartree-Fock HF et la fonctionnelle B3LYP à la base 6-31G (d)

· Les modèles moléculaires ont été construits et visualisés à l'aide de l'interface graphique du programme GaussView 05.

Les optimisations des géométries d'équilibre ont été effectuées avec le programme Gaussian 09 [4].

· La localisation des états de transition a été confirmée par l'existence d'une et une seule fréquence imaginaire dans la matrice hessienne. Les géométries des états de transition ont été visualisées à l'aide du programme GaussView 05.

L'animation des vibrations correspondant aux fréquences imaginaires avec GaussView montre bien que ces vibrations correspondent au sens de formation/rupture des liaisons.



## 1-Méthode de calcul :

Dans notre travail :

Les calculs ab initio ont été réalisés avec le programme Gaussian 09 [4] en utilisant la méthode semi empirique PM3 [5-7], la méthode Hartree-Fock HF [8-11] et la fonctionnelle B3LYP à base 6-31G (d) [12]. Nous avons effectué des optimisations de géométrie pour les réactifs, les produits et les états de transition (TS) pour l'addition de l'oxygène singulet  $^1\text{O}_2$  sur l'acide linoléique.

### 1.1. Recherche de l'état de transition:

Les états de transition ont été déterminés en utilisant l'approche QST3 [13] qui consiste à localiser l'état de transition au départ de trois structures, celles du réactif, de l'intermédiaire et du produit. Cet état est un point de selle d'ordre 1, il possède une et une seule fréquence imaginaire négative de vibration.

Les résultats du calcul de fréquence confirment que la structure optimisée est la structure de transition qui produit une fréquence imaginaire.

### 1.2. Calcul IRC :

Pour vérifier que la structure ainsi optimisée et représentative de la coordonnée de réaction souhaitée, il est nécessaire d'effectuer un calcul IRC (Intrinsic réaction Coordonnante) [14] qui permet, à partir de la structure de l'état de transition, de descendre la pente vers les intermédiaires en suivant la direction indiquée par le mode normale de vibration de la fréquence imaginaire.

Nous avons utilisé les résultats de fréquence dans le calcul IRC qui permet de vérifier les structures de transition qui connecte les deux minimums.

## 2. Résultats et discussion:

Dans ce travail nous avons réalisé les étapes suivantes :

- Construction de l'acide linoléique les produits et les intermédiaires
- Optimisation des géométries par l'une des méthodes PM3, HF/ 6-31G (d) et B3LYP / 6-31G (d).
- Calcul des fréquences de vibration des réactifs et des produits.
- Recherche de l'état de transition par la méthode QST3.
- Calcul des fréquences de vibration de l'état de transition trouvée par QST3.
- Identification du chemin IRC de la réaction

Dans le **tableau 2** sont reportées les énergies absolues et moment dipolaire des réactifs et des produits correspondant aux quatre voies de réaction de l'addition de l'oxygène singulet  $^1\text{O}_2$  sur l'acide linoléique.

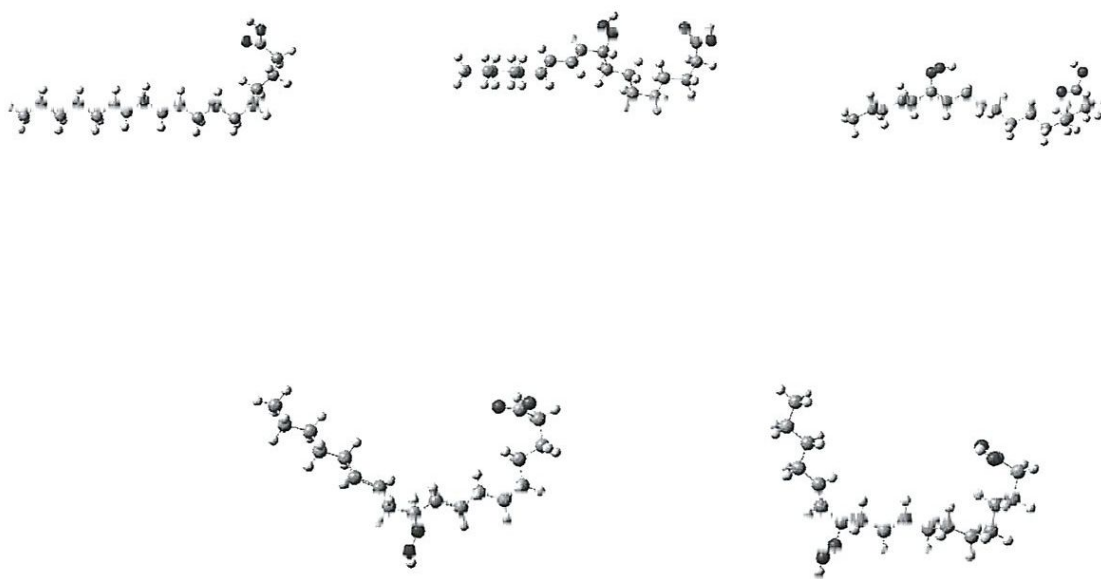
**Tableau 2** : Energies absolues (en u.a) et moment dipolaire  $\mu$  (en D) des réactifs et des produits calculées par méthodes PM3, HF/ 6-31G (d) et B3LYP / 6-31G (d)

	PM3		HF		B3LYP	
	E	$\mu$	E	$\mu$	E	$\mu$
Acide linoléique	-0.214	1.723	-849.988	1.891	-855.637	1.666
Oxygène	0.029	0.000	-149.532	0.000	-150.257	0.000
Produit 1	-0.252	2.325	-999.601	2.987	-1005.983	2.696
Produit 2	-0.249	1.985	-999.595	0.744	-1005.974	0.630
Produit 3	-0.2507	1.468	-999.594	2.504	-1005.971	2.621
Produit 4	-0.2505	3.485	-999.598	3.076	-1005.980	2.843

Les résultats récapitulés dans le tableau 2 montrent que le produit 1 possède l'énergie la plus basse par les trois méthodes, donc il est le plus stable, suivi du produit 4 avec un écart énergétique égale à 2 kcal pour les méthodes HF et B3LYP. Tandis que les deux produits 2 et 3 possèdent des énergies plus proches avec un écart de 0.18 kcal pour la méthode HF et 1.8 kcal pour la fonctionnelle B3LYP. Ce qui montre que les produits conjugués sont plus stables par rapport à ceux non conjugués.

Concernant la polarité, il est clair que les hydroperoxydes conjugués sont plus polaires. Le produit 4 (3.07-3.48 D) est le plus polaire et l'hydroperoxyde 2 est le moins polaire (0.74-0.63 D). Tandis que les produits 2 et 3 possèdent une polarité de l'ordre de 2 D.

Les énergies obtenues par la méthode PM3 sont sousestimées et l'ordre de stabilité des produits connu un léger changement entre le produit 3 et 4.



**Figure 3.2:** Structures de l'acide linoléique et les produits de son oxydation

**Tableau 3 :** Energies relatives corrigées point-zéro et non corrigées (en kcal/mol) calculées par PM3, HF/ 6-31G (d) et B3LYP/ 6-31G (d).

	PM3		HF		B3LYP	
	$\Delta E$	$\Delta E_{ZPE}$	$\Delta E$	$\Delta E_{ZPE}$	$\Delta E$	$\Delta E_{ZPE}$
P1	-42.043	-40.160	-50.828	-47.690	-55.848	-53.338
P2	-40.160	-38.278	-46.937	-43.298	-52.710	-48.318
P3	-41.039	-38.905	-46.749	-43.800	-50.828	-49.573
P4	-40.913	-38.278	-48.945	-45.808	-53.965	-52.083

D'après les résultats du tableau ci-dessus :

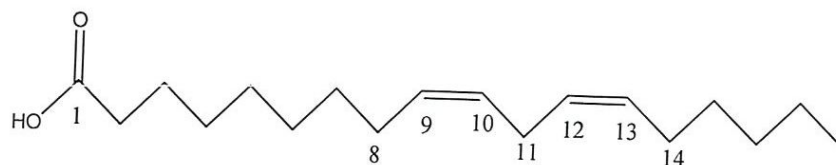
. Les valeurs des énergies relatives corrigées et non corrigées calculées par les trois méthodes sont comprises entre -40 et -55 kcal.

. Les énergies relatives les plus basses sont celles obtenues par la méthode B3LYP/ 6-31G (d) en suite la méthode HF/ 6-31G (d).

. Les énergies relatives calculées par la méthode semi empirique PM3 sont plus significatives que les énergies absolues.

. Le chemin 1 est favorisé par rapport aux trois autres voies suivis du chemin 4 confirmant ainsi les résultats du tableau précédent.





Le **tableau 4 et 5** résument les longueurs de liaison des réactifs, états de transition et des produits optimisés au niveau PM3 et HF/6-31G(d) correspondant à l'addition de l'oxygène singlet  $^1\text{O}_2$  sur l'acide linoléique.

**Tableau 4:** longueurs de liaison des réactifs, état de transition et des produits des structures optimisées par la méthode PM3

liaisons	AL	TS1	P1	P2
C <sub>8</sub> - C <sub>9</sub>	1,488	1.537	1.537	1.333
C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1,333	1.503	1.503	1.502
C <sub>10</sub> - C <sub>11</sub>	1,489	1.337	1.337	1.541
C <sub>11</sub> - C <sub>12</sub>	1.489	1.454	1.454	1.488
C <sub>12</sub> - C <sub>13</sub>	1.335	1.338	1.338	1.334
C <sub>13</sub> - C <sub>14</sub>	1.505	1.487	1.487	1.487
C <sub>9</sub> - O	-	1.403	1.404	2.987
C <sub>10</sub> - O	-	2.937	2.936	1.403

liaisons	AL	TS4	P4	P3
C <sub>8</sub> - C <sub>9</sub>	1,488	1.488	1.488	1.488
C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1,333	1.333	1.333	1.333
C <sub>10</sub> - C <sub>11</sub>	1,489	1.489	1.489	1.487
C <sub>11</sub> - C <sub>12</sub>	1.489	1.486	1.487	1.539
C <sub>12</sub> - C <sub>13</sub>	1.335	1.348	1.347	1.504
C <sub>13</sub> - C <sub>14</sub>	1.505	1.503	1.502	1.333
C <sub>12</sub> - O	-	1.372	1.376	2.427
C <sub>13</sub> - O	-	3.138	3.345	4.236

**Tableau 5:** longueurs de liaison des réactifs, état de transition et des produits des structures optimisées par la méthode HF/6-31G(d)

liaisons	AL	TS1	P1	P2	P3	P4
C <sub>8</sub> - C <sub>9</sub>	1,505	1,544	1,530	1,320	1,509	1,509
C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1,320	1,508	1,508	1,508	1,320	1,320
C <sub>10</sub> - C <sub>11</sub>	1,509	1,322	1,323	1,507	1,507	1,507
C <sub>11</sub> - C <sub>12</sub>	1,509	1,466	1,466	1,506	1,534	1,534
C <sub>12</sub> - C <sub>13</sub>	1,320	1,324	1,324	1,320	1,509	1,509
C <sub>13</sub> - C <sub>14</sub>	1,505	1,503	1,503	1,504	1,318	1,318
C <sub>9</sub> - O	-	1,413	1,412	2,345	-	-
C <sub>10</sub> - O	-	2,904	2,921	2,298	-	-
C <sub>12</sub> - O	-	-	-	-	2,437	3,346
C <sub>13</sub> - O	-	-	-	-	3,042	1,380

L'addition de l'oxygène singulet  $^1\text{O}_2$  sur la double liaison carbone-carbone conduit à un changement de l'hybridation des atomes de carbone, les atomes de carbone de la double liaison hybridés  $\text{sp}^2$  deviennent hybridés  $\text{sp}^3$ . La longueur de liaison augmente et par conséquent, les liaisons carbone-carbone sont plus longues. Ce mécanisme est accompagné de la migration de la double liaison.

Les valeurs des liaisons calculées pour les structures optimisées par les deux méthodes PM3 et HF sont proches. Bien que la méthode PM3 sousestime les longueurs de la liaison simple C-C et surestime les longueurs de la double liaison.

Les résultats obtenus avec les deux méthodes sont dans le même sens.

Par exemple pour la méthode HF, l'addition de l'oxygène  $^1\text{O}_2$  sur le l'acide linoléique allonge la double liaison carbone-carbone C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> de 1,320 Å à 1,508 Å du produit 1 contrairement à

la liaison simple  $C_{10}-C_{11}$  qui devient double et sa longueur passe de 1.509 Å à 1.322Å. Tandis que la liaison simple  $C_{11}-C_{12}$  connaît un raccourcissement due à la modification de son environnement électronique (le système devient conjugué) sans changement de l'hybridation.

Concernant l'état de transition, les longueurs des liaisons sont presque similaires à celles du produit.

Le produit 2, la liaison simple  $C_8-C_9$  ( $sp^3$ ) devient double liaison ( $sp^2$ ) et sa longueur diminue de 1.505 à 1.320 contrairement à la liaison  $C_9-C_{10}$  qui connaît un allongement de 1.333 à 1.502.

## Etude par Modélisation Moléculaire des réactions complexes

Le tableau 6 et 7 résumant les charges des atomes des réactifs, états de transition et des produits optimisés au niveau PM3 et HF/6-31G(d) correspondant à l'addition de l'oxygène singulet  $^1\text{O}_2$  sur l'acide linoléique.

**Tableau 6:** Charges des atomes des réactifs, états de transition et des produits optimisés au niveau PM3 correspondant à l'addition de l'oxygène singulet  $^1\text{O}_2$  sur l'acide linoléique.

atomes	AL	TS1	P1	P2
C8	-0.062	-0.124	-0.124	-0.116
C9	-0.151	0.113	0.114	-0.190
C10	-0.147	-0.162	-0.162	0.125
C11	-0.028	-0.107	-0.107	-0.089
C12	-0.147	-0.119	-0.119	-0.157
C13	-0.151	-0.133	-0.133	-0.140
C14	-0.065	-0.068	-0.068	-0.067
O1		-0.148	-0.152	-0.157
O2		-0.221	-0.218	-0.213

atomes	AL	TS4	P 4	P 3
C8	-0.062	-0.067	0.065	0.062
C9	-0.151	-0.145	-0.137	-0.151
C10	-0.147	-0.156	-0.163	-0.152
C11	-0.028	-0.033	-0.022	-0.090
C12	-0.147	-0.103	-0.140	0.119
C13	-0.151	-0.016	-0.011	-0.181
C14	-0.065	-0.066	-0.065	-0.130
O1		-0.110	-0.096	-0.152
O2		-0.215	-0.201	-0.220



**Tableau 7:** Charges des atomes des réactifs, états de transition et des produits optimisés au niveau HF/6-31G(d) correspondant à l'addition de l'oxygène singulet  $^1\text{O}_2$  sur l'acide linoléique.

atomes	AL	TS1	P1	P2	P3	P4
C8	-0.340	-0.345	-0.345	-0.330	0.342	-0.341
C9	-0.340	0.213	0.198	-0.155	-0.161	-0.161
C10	-0.164	-0.258	-0.249	0.203	-0.162	-0.167
C11	-0.382	-0.158	-0.151	0.771	-0.386	-0.380
C12	-0.165	-0.179	-0.179	-0.324	0.198	-0.256
C13	-0.162	-0.173	-0.173	-0.316	-0.235	0.408
C14	-0.306	-0.343	-0.343	-0.327	-0.136	-0.354
O1			-0.397	-0.571	-0.397	-0.405
O2			-0.459	-0.701	-0.460	-0.450

D'après les tableaux 6 et 7 la méthode PM3 sousestime les valeurs des charges du Mulliken. Tandis que les charges calculées par la méthode HF sont plus prononcées.

Pour les géométries calculées par la méthode HF, la charge du carbone C<sub>9</sub> (-0.340) de la double liaison C-C de l'acide linoléique augmente pour l'état de transition et le produit du chemin 1 et devient +0.213 et +0.198 respectivement, à cause de la formation des liaisons C-O-O.

La charge du carbone C<sub>10</sub> du produit 2 passe de -0.164 à 0.203.

La formation de la liaison C-O augmente la charge du carbone C<sub>12</sub> du produit 3 de -0.165 à +0.198 et la charge du C<sub>13</sub> du produit 4 de -0.162 à + 0.408.

Dans le **tableau 8**, sont reportées les énergies libres de Gibbs ( $\Delta G$ ) relatives, les enthalpies et les entropies des réactifs, des états de transition (TSs) et des produits correspondant aux quatre voies de réaction de l'addition de l'oxygène singulet  $^1\text{O}_2$  sur l'acide linoléique.

**Tableau 8:** Propriétés thermodynamiques calculés par PM3, HF et B3LYP.  $\Delta G$  et  $\Delta H$  en (en kcal/mol) et  $\Delta S$

	PM3			HF			B3LYP		
	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$
P1	-30.002	-40.16	-34.701	-37.02	-48.004	-37.336	-43.298	-53.965	-35.64
P2	-28.865	-38.278	-32.465	-33.258	-43.988	-36.679	-37.65	-48.318	-37.46
P3	-29.492	-38.905	-31.666	-33.258	-43.800	-35.594	-36.395	-47.69	-39.983
P4	-28.865	-38.907	-33.921	-35.768	-45.996	-34.251	-42.67	-52.083	-34.081

Les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessus montrent que :

- i) les valeurs de l'enthalpie libre relative  $\Delta G$  sont négatives ce qui indique que la réaction d'addition de l'oxygène singulet  $^1O_2$  sur l'acide linoléique est spontanée.
- ii) Les énergies calculées par les trois méthodes pour les quatre voies d'addition de l'oxygène sont exothermiques ( $\Delta H < 0$ ), ce qui est en accord avec la pratique où l'oxydation est toujours une réaction exothermique.
- iii) Les valeurs de  $\Delta S$  sont négatives synonyme de l'augmentation de l'ordre dans cette réaction.

On constate que toutes les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont négatives dont les plus faibles valeurs obtenues pour le premier et le dernier chemin en faveur de ces deux derniers.

**Tableau 9** : Principales bandes du spectre infrarouge théorique des réactifs, états de transition et des produits obtenu par la méthode PM3.

Attribution	AL	TS1	P1	P2	P3	TS4	P4
<b>=C-H</b>	3035	3036	3036	3036	3034	3034	3033
<b>C-H</b>	3181	3181	3181	3181	3181	3181	3181
<b>C-H</b>	3084	3084	3084	3084	3084	3084	3084
<b>C=C</b>	1893	1885	1885	1888	1889	1890	1889
<b>C=O acide</b>	1978	1978	1978	1977	1978	1978	1978
<b>O-H acide</b>	3851	3851	3851	3850	3850	3030	3851
<b>C-O peroxyde</b>	-	1318	1317	1330	1322	1335	1340
<b>O-H peroxyde</b>	-	3989	3987	3990	3990	3987	3926

Le spectre infrarouge de l'acide gras linoléique présente les bandes observables dans la région 3000 à 2800  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuables aux vibrations d'élongation de la liaison C-H des groupes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ . Deux bandes intenses à 2924 et 2853  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuables respectivement aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique du groupe  $\text{CH}_2$ . Une autre bande d'intensité moyenne observable à 2953  $\text{cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation asymétrique du groupe  $\text{CH}_3$ .

Mode de vibration =C-H : une bande de faible intensité est observable vers 3008  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuable à la vibration d'élongation "cis" du groupe =C-H.

3035 élongation C=C-H "trans"

3018 élongation asymétrique C=C-H "cis"

3007 élongation symétrique C=C-H "cis"

Mode de vibration C–O : la région des basses fréquences contient souvent des bandes de faible intensité. La seule bande clairement observable se situe à  $1150\text{ cm}^{-1}$ , cette bande est attribuable à la vibration d'élongation du groupe C–O des esters.

Par comparaison aux résultats du tableau ci-dessus la formation de l'hydroperoxyde est identifiée par l'apparition de nouvelles bandes C-O situées entre  $1317$  et  $1340\text{ cm}^{-1}$  et O-H entre  $3980$ - $3990\text{ cm}^{-1}$