HAL
open science

Modélisation de la réactivité de molécules inhibitrices de la thermo-oxydation du polyisoprène. Etude réalisée par la méthode de la fonctionnelle de la densité.

Jean-Luc Cladière

To cite this version:

Jean-Luc Cladière. Modélisation de la réactivité de molécules inhibitrices de la thermo-oxydation du polyisoprène. Etude réalisée par la méthode de la fonctionnelle de la densité.. Chimie théorique et/ou physique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2003. Français. NNT : . tel-00660600

HAL Id: tel-00660600

https://theses.hal.science/tel-00660600v1

Submitted on 17 Jan 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre : D.U. 1447

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL
(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° : 393

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ
Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE

PAR

JEAN-LUC CLADIÈRE
Diplomé d'Études Approfondies en Chimie Informatique et Théorique

MODÉLISATION DE LA RÉACTIVITÉ DE MOLÉCULES INHIBITRICES DE LA THERMO-OXYDATION DU POLYISOPRÈNE. ÉTUDE RÉALISÉE PAR LA METHODE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ.

Soutenue publiquement le 5 novembre 2003, devant la Commission d'Examen :

Président :
J.-L. GARDETTE, Professeur, Université de Clermont-Ferrand II

Rapporteurs :
F. BOHR, Professeur, Université de Reims
M.F. RUIZ-LOPEZ, Directeur de Recherche, Université de Nancy I

Examinateurs :
J.-C. ARAUJO DA SILVA, Société Michelin, Clermont-Ferrand
J. BOLTE, Professeur, Directeur de Thèse, Université de Clermont-Ferrand II
V. THÉRY, Maître de Conférences, Université de Clermont-Ferrand II

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je voudrais remercier la société Michelin qui a permis la réalisation de cette étude. M. Robert, M. Araujo Da Silva, M. Nioré et M. Pagano ont permis d'orienter au mieux cette étude en fonction des connaissances expérimentales acquises dans le domaine des anti-oxydants utilisés dans le pneumatique. Je les remercie pour leur aimable collaboration et pour m'avoir permis de connaître au mieux les conditions expérimentales. Je tiens également à remercier M. Couty pour ces précieux conseils concernant l'étude théorique et la rédaction de ce manuscrit, ainsi que son équipe qui m'a accueillie pendant une semaine.

Je remercie M. Bohr, M. Ruiz-Lopez et M. Gardette d'avoir acceptés de faire partie du jury de cette thèse.

J'exprime ma gratitude à M. Bolte qui a repris la direction de cette thèse. Enfin, je souhaite vivement remercier M. Théry qui a encadré ce travail, avec qui j'ai eu de nombreuses discussions qui m'ont permis de prendre du recul sur le sujet.

Table des matières

Introduction générale **1**

I Présentation des phénomènes réactionnels **2**

1 Phénomènes d'oxydation **3**

1.1 Description simplifiée du pneumatique 3

1.2 Cycle d'auto-oxydation 7

1.3 Conséquence de l'oxydation sur les différentes propriétés du matériau . 12

2 Réactivité des molécules anti-oxydantes **13**

2.1 Conditions physico-chimiques que les anti-oxydants doivent satisfaire . 13

2.2 Différents types de molécules anti-oxydantes 15

II Présentation des méthodes de Chimie Quantique **28**

3 Calcul de l'énergie totale d'un système chimique **29**

3.1 Formalisme général 29

3.1.1 Formalisme *ab initio* Hartree-Fock 31

3.1.2 Formalisme de la fonctionnelle de la densité : DFT 32

3.2 Les méthodes Hartree-Fock et Fonctionnelle de la densité DFT 33

3.2.1 La méthode *ab initio* Hartree-Fock 33

3.2.2 La méthode Fonctionnelle de la densité : DFT 36

3.2.3 Précision des méthodes Hartree-Fock et DFT 40

3.3 Le champ auto-cohérent (SCF : Self Consistent Field) 41

3.4 Base utilisée pour représenter les orbitales atomiques : les gaussiennes . 44

4 Calcul de l'énergie des systèmes macromoléculaires **48**
4.1 La méthode mixte ONIOM 50
4.2 La mécanique moléculaire : notion de champ de force 53

5 Calcul de l'enthalpie libre d'activation d'un système **56**
5.1 Description théorique d'un chemin réactionnel 56
5.2 Calcul du vecteur gradient et de la matrice hessien 58
5.3 Calcul de l'enthalpie libre 63

6 Avantage de la fonctionnelle B3LYP pour réaliser l'étude de réactions radicalaires **66**
6.1 Géométrie et enthalpie libre d'activation 66
6.2 Compromis précision/temps de calcul en faveur de B3LYP 72

III Application de la méthode DFT au mécanisme d'action des anti-oxydants **74**

7 Enthalpie libre d'activation : critère d'efficacité d'une molécule anti-oxydante **75**
7.1 Recherche de l'étape limitante du processus anti-oxydant : système modèle 75
7.1.1 Etude de la réaction NH + POO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ N$^{\cdot}$ + POOH 76
7.1.2 Etude de la réaction N$^{\cdot}$ + POO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ NO$^{\cdot}$ + PO$^{\cdot}$ 77
7.1.3 Etude de la réaction CB_A : HP$^{\cdot}$ + NO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ P= + NOH 79
7.1.4 Etude de la réaction CB_D : POO$^{\cdot}$ + NOH $\rightarrow$ POOH + NO$^{\cdot}$. 81
7.1.5 Conclusion de l'étude du système modèle 82
7.2 Recherche de la position préférentielle du radical polyisoprényle 83
7.2.1 Position préférentielle du radical triisoprényle 83
7.2.2 Position préférentielle du radical méthyl-cyclohexényle 86
7.3 Système réel, présentation et validation de la stratégie ONIOM utilisée 89
7.3.1 Présentation de la stratégie ONIOM utilisée 89
7.3.2 Validation de la stratégie ONIOM utilisée 90
7.3.3 Système réel comparé au système modèle, calcul tout DFT . . . 92
7.4 Etudes ONIOM de molécules réagissant avec un radical peroxylé 93

7.4.1 Molécule phénoxazine avec le triisoprène peroxylé 94
7.4.2 Molécule phénoxazine avec le méthyl-cyclohexène peroxylé . . . 96
7.4.3 Molécule 6PPD : position 1 avec le triisoprène peroxylé 98
7.4.4 Molécule 6PPD : position 1 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé 100
7.4.5 Molécule 6PPD : position 2 avec le triisoprène peroxylé 101
7.4.6 Molécule 6PPD : position 2 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé 102
7.4.7 Molécule DPPD avec le triisoprène peroxylé 103
7.4.8 Molécule DPPD avec le méthyl-cyclohexène peroxylé 105
7.4.9 Molécule 77PD avec le triisoprène peroxylé 106
7.4.10 Molécule 77PD avec le méthyl-cyclohexène peroxylé 108
7.4.11 Molécule diphényl-diamine : position 1 avec le triisoprène peroxylé 109
7.4.12 Molécule diphényl-diamine : position 1 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé 111
7.4.13 Molécule diphényl-diamine : position 2 avec le triisoprène peroxylé 112
7.4.14 Molécule diphényl-diamine : position 2 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé 113
7.5 Conclusion du Chapître 7 115

8 Etudes ONIOM du chemin réactionnel complet de deux molécules anti-oxydantes 117

8.1 Etude de la réaction NH + POO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ N$^{\cdot}$ + POOH 118
8.1.1 Molécule phénoxazine 118
8.1.2 Molécule DPPD 120
8.2 Etude de la réaction N$^{\cdot}$ + POO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ NO$^{\cdot}$ + PO$^{\cdot}$ 122
8.2.1 Molécule phénoxazine 122
8.2.2 Molécule DPPD 124
8.3 Etude de la réaction CB_A : HP$^{\cdot}$ + NO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ P= + NOH 126
8.3.1 Molécule phénoxazine 126
8.3.2 Molécule DPPD 128
8.4 Etude de la réaction CB_D : POO$^{\cdot}$ + NOH $\rightarrow$ POOH + NO$^{\cdot}$ 130
8.4.1 Molécule phénoxazine 130
8.4.2 Molécule DPPD 133
8.5 Conclusion du Chapître 8 135

Conclusion et Perspectives **137**

Annexes **143**

A Calcul des intégrales et des dérivés d'intégrales sur gaussiennes **143**

B Algorithme d'optimisation de géométrie de Berny **147**

C La théorie CPHF **152**

D Calcul numérique-empirique du hessien **155**

E Caractéristiques des états de transition du système modèle **158**

E.1 Réaction NH + POO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ N$^{\cdot}$ + POOH 158

E.2 Réaction N$^{\cdot}$ + POO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ NO$^{\cdot}$ + PO$^{\cdot}$ 159

E.3 Réaction CB_A : HP$^{\cdot}$ + NO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ P= + NOH 159

E.4 Réaction CB_D : POO$^{\cdot}$ + NOH $\rightarrow$ POOH + NO$^{\cdot}$ 159

F Caractéristiques de la première réaction de différents anti-oxydants réagissant avec le peroxyle triisoprène ou méthyl-cyclohexène **160**

F.1 Molécule phénoxazine avec le triisoprène peroxylé 161

F.2 Molécule phénoxazine avec le méthyl-cyclohexène peroxylé 162

F.3 Molécule 6PPD : position 1 avec le triisoprène peroxylé 163

F.4 Molécule 6PPD : position 1 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé 164

F.5 Molécule 6PPD : position 2 avec le triisoprène peroxylé 165

F.6 Molécule 6PPD : position 2 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé 166

F.7 Molécule DPPD avec le triisoprène peroxylé 167

F.8 Molécule DPPD avec le méthyl-cyclohexène peroxylé 168

F.9 Molécule 77PD avec le triisoprène peroxylé 169

F.10 Molécule 77PD avec le méthyl-cyclohexène peroxylé 170

F.11 Molécule diphényl-diamine : position 1 avec le triisoprène peroxylé . . . 171

F.12 Molécule diphényl-diamine : position 1 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé 172

F.13 Molécule diphényl-diamine : position 2 avec le triisoprène peroxylé . . . 173

F.14 Molécule diphényl-diamine : position 2 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé 174

G Caractéristiques des quatre réactions du mécanisme anti-oxydant de la phénoxazine et la DPPD **175**

G.1 Réaction NH + POO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ N$^{\cdot}$ + POOH 176

G.1.1 Molécule phénoxazine 176

G.1.2 Molécule DPPD 176

G.2 Réaction N$^{\cdot}$ + POO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ NO$^{\cdot}$ + PO$^{\cdot}$ 177

G.2.1 Molécule phénoxazine 177

G.2.2 Molécule DPPD 178

G.3 Réaction CB_A : HP$^{\cdot}$ + NO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ P= + NOH 179

G.3.1 Molécule phénoxazine 179

G.3.2 Molécule DPPD 180

G.4 Réaction CB_D : POO$^{\cdot}$ + NOH $\rightarrow$ POOH + NO$^{\cdot}$ 181

G.4.1 Molécule phénoxazine 181

G.4.2 Molécule DPPD 182

Bibliographie **183**

Introduction générale

Le pneumatique est principalement composé du polymère oléfinique : le polyisoprène. Au cours de l'utilisation du pneu, celui-ci est soumis à des contraintes importantes, il s'échauffe. Des radicaux sont alors formés, ils réagissent très facilement avec l'oxygène pour former des radicaux peroxyles. La transformation de ces radicaux par une chaîne de réaction est responsable d'une perte des propriétés mécaniques du pneumatique. La dégradation du pneumatique est causée par l'oxygène et la température (thermo-oxydation) ainsi que par la lumière (rayons ultra-violets notamment) et par l'ozone.
Afin d'éviter cette dégradation, on incorpore dans le pneumatique des molécules dites «anti-oxydantes» . Celles-ci possèdent en général un hétéroatome électronégatif (N, O) lié à des cycles aromatiques tels que les phénols et les para-phénylènediamines. On recherche la molécule qui possède la meilleure activité contre la thermo-oxydation. L'activité de ces molécules est caractérisée par quatre réactions. On va donc étudier les enthalpies libres d'activation de ces réactions pour les différentes molécules à l'aide de la modélisation moléculaire.
Dans le cadre des méthodes de la chimie quantique, la méthode de la fonctionnelle de la densité est celle qui présente le meilleur compromis précision/temps de calcul. Mais compte tenu de la taille importante des systèmes et de la complexité des phénomènes réactionnels étudiés (mécanisme radicalaire), la méthode mixte ONIOM, implémentée dans le logiciel Gaussian98, a été utilisée. L'idée dominante consiste à traiter la partie active du système chimique avec le niveau théorique le plus élevé (DFT) ; le reste du système est traité avec un niveau inférieur (mécanique moléculaire : champ de force UFF). On cherche ainsi à «mimer» le niveau théorique supérieur sur tout le système avec un temps de calcul réduit en considérant la molécule comme un oignon. La méthode ONIOM (DFT :UFF) présente le meilleur compromis précision/temps de calcul concernant le calcul de l'enthalpie libre d'activation de réactions radicalaires sur des systèmes de taille importante.
L'analyse des barrières d'activations des différentes molécules pour les quatre réactions avec la méthode ONIOM devrait donc nous permettre de mieux comprendre les mécanismes impliqués. Si l'accord avec l'expérience est atteint, on pourrait même prédire la structure la plus efficace contre la thermo-oxydation. La modélisation moléculaire permet souvent d'apporter un point de vue complémentaire à l'expérience en jouant le rôle d'interprétation/prédiction des phénomènes réactionnels.

Première partie

Présentation des phénomènes réactionnels

Chapitre 1

Phénomènes d'oxydation

1.1 Description simplifiée du pneumatique

Les différentes bandes qui constituent le pneu sont composées d'un mélange de polymères dont :

- Butadiène
- Styrène Butadiène
- Polyisoprène (isoprène, 2-méthyl-1,3-butadiène) [Figure 1.1 p. 3], le principal constituant issu de la coagulation de la sève d'hévéa

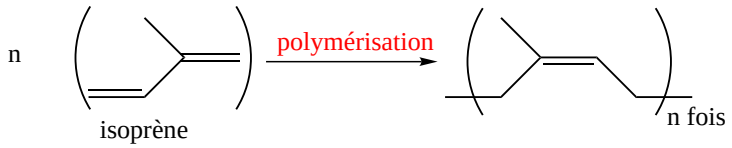


Figure 1.1 – Polymérisation de l'isoprène

Le mélange est effectué en deux étapes.
Première étape : Ces polymères se présentent sous la forme d'élastomères (substances analogues au caoutchouc naturel), ils confèrent au pneumatique une «élasticité mécanique». Des charges renforçantes sont ajoutées à ce mélange, elles apportent un «renforcement mécanique» et améliorent notamment les propriétés d'usure, d'abrasion. L'apport de plastifiant (huile,...) permet d'améliorer la mise en oeuvre. Les propriétés mécaniques ne correspondent pas à celles nécessaires au pneumatique. Une réticulation du mélange s'impose. C'est pourquoi, on ajoute des amorceurs de vulcanisation (ZnO, acide stéarique par exemple).

Tous ces composés sont placés dans un mélangeur interne [Figure 1.2 p. 4] selon un protocole particulier (vitesse de rotation des pales, température, ordre et temps des incorporations).

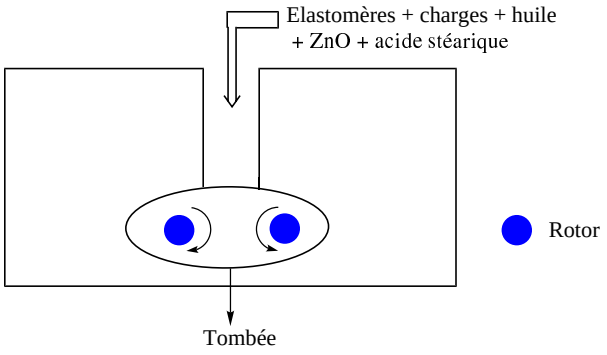


Figure 1.2 – Ajout des ingrédients dans un mélangeur interne (température entre 50 et 150 °C)

Deuxième étape : Le mélange auquel du soufre est ajouté ainsi que des accélérateurs de vulcanisation passe dans un outil à cylindre pendant cinq minutes à 50 °C (dispersion des charges, mais vulcanisation limitée par la faible température).

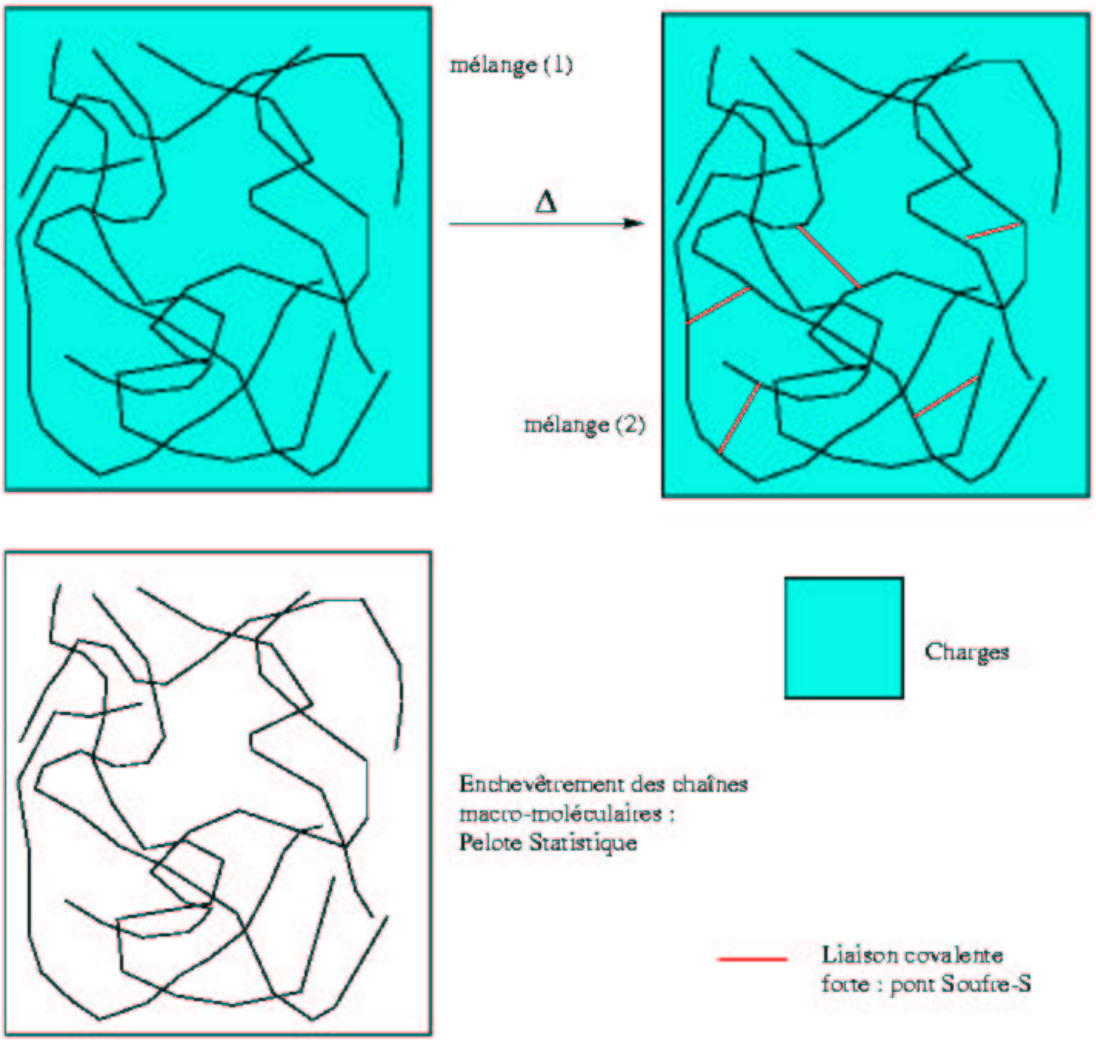


Figure 1.3 – Cuisson

Le mélange (1) est constitué de chaînes polymères enchevêtrées, liées entre elles par des liaisons secondaires de faibles énergies. Ces polymères thermoplastiques (linéaires) sont fusibles, ils possèdent des propriétés de mise en forme très intéressantes. La réticulation (vulcanisation) consiste à créer des liaisons chimiques (soufre-soufre et soufre-carbone) [Figure 1.3 p. 5] entre les chaînes par chauffage, on obtient alors un réseau tridimensionnel (mélange (2)). Les polymères réticulés non fusibles possèdent de meilleures caractéristiques mécaniques à haute température, ils ont des propriétés d'élastomères [Figure 1.4 p. 6].

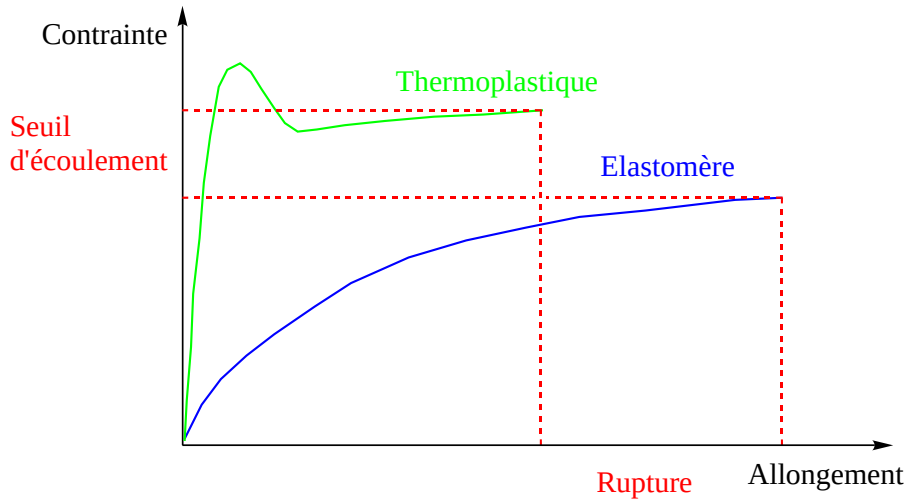


Figure 1.4 – Comparatif des propriétés mécaniques des thermoplastiques et des élastomères

Le suivi de la vulcanisation se fait par un enregistrement rhéométrique (mesure du couple de torsion) [Figure 1.5 p. 6]. On peut ainsi suivre la formation du réseau tridimensionnel.

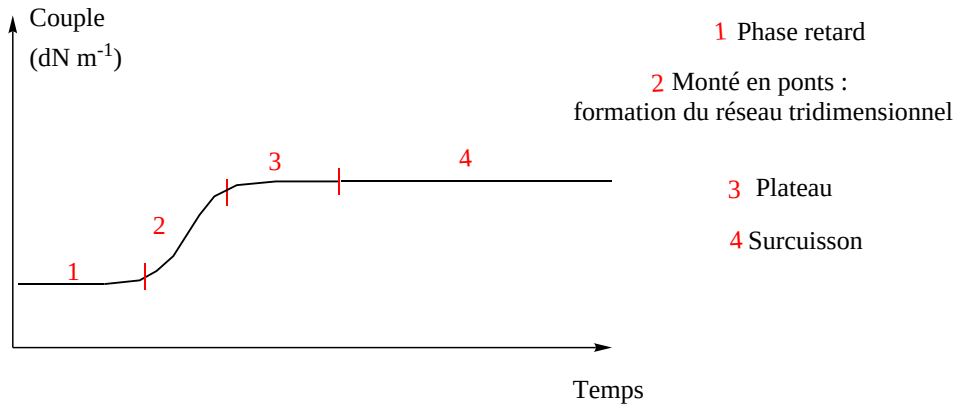


Figure 1.5 – Suivi de la vulcanisation par enregistrement rhéométrique

En pontant seulement quelques atomes, on obtient un matériau qui possède à la fois de bonnes propriétés de mise en forme et de tenue mécanique à température élevée.
En conclusion, les mélanges sont assemblés crus puis cuits ensemble pour former le pneumatique. Au cours de sa vie, le polymère du pneumatique subit une dégradation chimique (ozone, oxydation) et une dégradation mécanique.

1.2 Cycle d'auto-oxydation

L'oxydation se déroule suivant un mécanisme radicalaire en trois étapes [Figure 1.6 p. 7] : amorçage, propagation et terminaison [1].

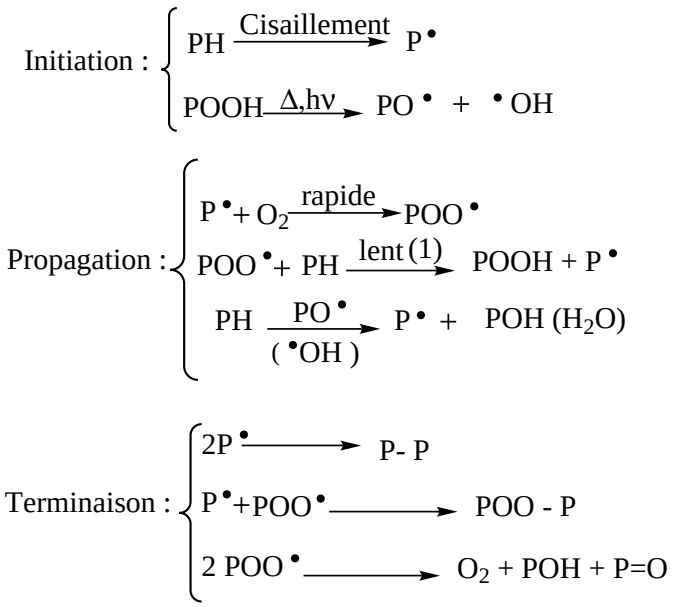


Figure 1.6 – Cycle d'auto-oxydation (PH : polyisoprène)

Avant que le cycle soit terminé (par réaction entre deux radicaux alkyles, ou entre un radical alkyle et un radical peroxyle, ou entre deux radicaux peroxyles), de nombreux hydroperoxydes se seront formés. Ce mécanisme radicalaire d'oxydation conduit à la rupture de nombreuses chaînes polymères.

Récemment, l'étude intensive de l'oxydation des polymères a montré que l'étape d'oxydation est dominée par l'accessibilité physique de la structure du polymère à l'oxygène. Ainsi, l'oxydation des polyoléfines se produit presque exclusivement dans les zones amorphes du polymère car les cristallites sont imperméables à l'oxygène. En général, les caoutchoucs polyinsaturés sont très facilement oxydables à cause de l'absence de cristallinité et la présence de la double liaison oléfinique.

Il existe deux types de processus d'oxydation : la thermo-oxydation et la photo-oxydation due à l'action des rayons ultra-violets.
Les formations de fissures dues à l'ozone et à la fatigue sont des processus de vieillissement de surface [2]. En revanche, l'oxydation thermo-oxydante est un processus de vieillissement qui se déroule dans la masse du polymère.

- L'irradiation aux rayons ultra-violets, sous vide, du cis-1,4-polyisoprène produit des radicaux formés par scission de la liaison C-C entre les doubles liaisons et non par l'abstraction d'atome d'hydrogène [3]. L'isoprène a été oxydé en solution acqueuse par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et des radiations UV [4]. Deux réactions se déroulent en parallèle : la réaction de photolyse et une réaction pseudo-catalysée par H_2O_2, qui fournit des radicaux hydroxyles par absorption de rayons UV. La photo-oxydation du polyisoprène (soumis à différentes longueurs d'onde d'irradiation), conduit à la formation d'hydroperoxydes, d'alcools, de cétones, d'aldéhydes, d'époxydes et d'acides carboxyliques. Le mécanisme de ruptures de chaînes prédomine sur celui de formation de liaisons transversales.

- La dégradation thermo-oxydante (chaleur + oxygène) d'une polyoléfine, le polyéthylène conduit principalement à la formation de groupements hydroxyles et carbonyles [5]. Après une période d'induction assez longue, les groupements carbonyles et hydroperoxydes associés sont formés lors des premières oxydations suivant une cinétique auto-accélératrice de type exponentielle. Lors des étapes d'oxydation ultérieures, la concentration des groupements carbonyles et hydroperoxydes libres augmente linéairement en fonction du temps d'oxydation. La concentration de ces derniers augmente suivant une courbure en forme de S avant de décroître quand l'oxydation est avancée.

- La dégradation thermo-oxydante du polyisoprène évolue en fonction des unités isoprène. En effet, la dégradation de la double liaison commence par les unités *cis*-1,4 suivi par les *trans*-1,4 alors que les unités 3,4 et 1,2 sont moins affectées [6]. Les chaînes polymères principales sont coupées à 80-100 °C ; à plus haute température (120-130 °C), le phénomène de formation de liaisons transversales se produit et celui-ci est encore plus important pour les polymères contenant de façon prépondérante des unités 3,4. Les unités 3,4 et 1,2 sont plus stables vis-à-vis de la thermo-oxydation que les *cis*-1,4 car structurellement ces dernières ne présentent pas une grande quantité de doubles liaisons dans des groupements «pendants» .

– La dégradation thermique du polyisoprène linéaire ou en forme d'étoile avec une structure alkyle silane au centre de la macromolécule a été réalisée sans présence d'air [7]. Quand les chaînes macro-moléculaires sont chauffées, la volatilisation des produits issus de ruptures de chaînes commence à environ 300 °C et si le polymère est maintenu à 400 °C, il se volatilise complètement. Entre 200 et 300 °C, des changements de structure significatifs se produisent dans les chaînes, qui sont connectées surtout avec des réactions de *cis-trans* isomérisation, de formation de liaisons transversales et de cyclisation. Des mesures de chromatographie gazeuse et de spectroscopie de masse sur la fraction volatile des deux polymères confirment que les deux principaux produits de la dégradation de l'isoprène sont le dipentène I et le diméthyl-vinyl-cyclohexène II qui possèdent deux formes isomériques [Figure 1.7 p. 9] :

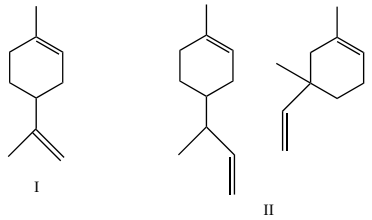


Figure 1.7 – Structure chimique du dipentène I et du diméthyl-vinyl-cyclohexène II

Le processus de dégradation thermique [Figure 1.8 p. 10] commence par des ruptures de chaînes aléatoires en position β par rapport à l'insaturation, des radicaux allyliques III et IV sont formés. Des transferts intra-moléculaire conduisent à la formation des radicaux V et VI qui possèdent une double liaison terminale.

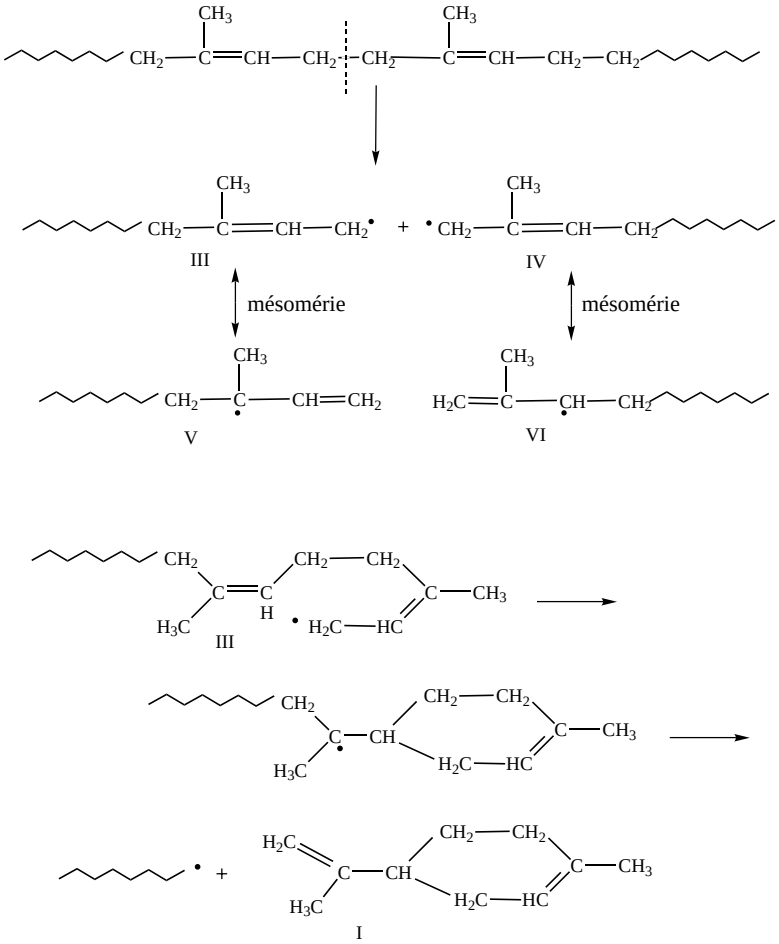


Figure 1.8 – Processus de dégradation thermique du polyisoprène

Le radical III ayant une séquence tête-queue des unités 1,4-*cis* peut conduire à la formation du produit I. Le produit II peut-être formé de façon similaire à partir du radical IV.

- Le polyisoprène lié transversalement par des radicaux amorceurs possède une meilleure stabilité thermo-oxydante qu'à l'état naturel [8].

- La stabilité thermique des polymères styrène butadiène et acrylonitrile butadiène est modifiée en fonction des quantités de noir de carbone, de silice, de coagent de formation de liaisons transversales [9]. Le plastifiant exerce également une influence importante [10].

En l'absence de bibliographie sur le mécanisme d'oxydation complet du polyisoprène et afin de montrer la complexité des réactions d'oxydation, on peut citer l'oxydation de l'isoprène amorcée par des radicaux hydroxyles OH· [Figure 1.9 p. 11] en présence de NO [11] :

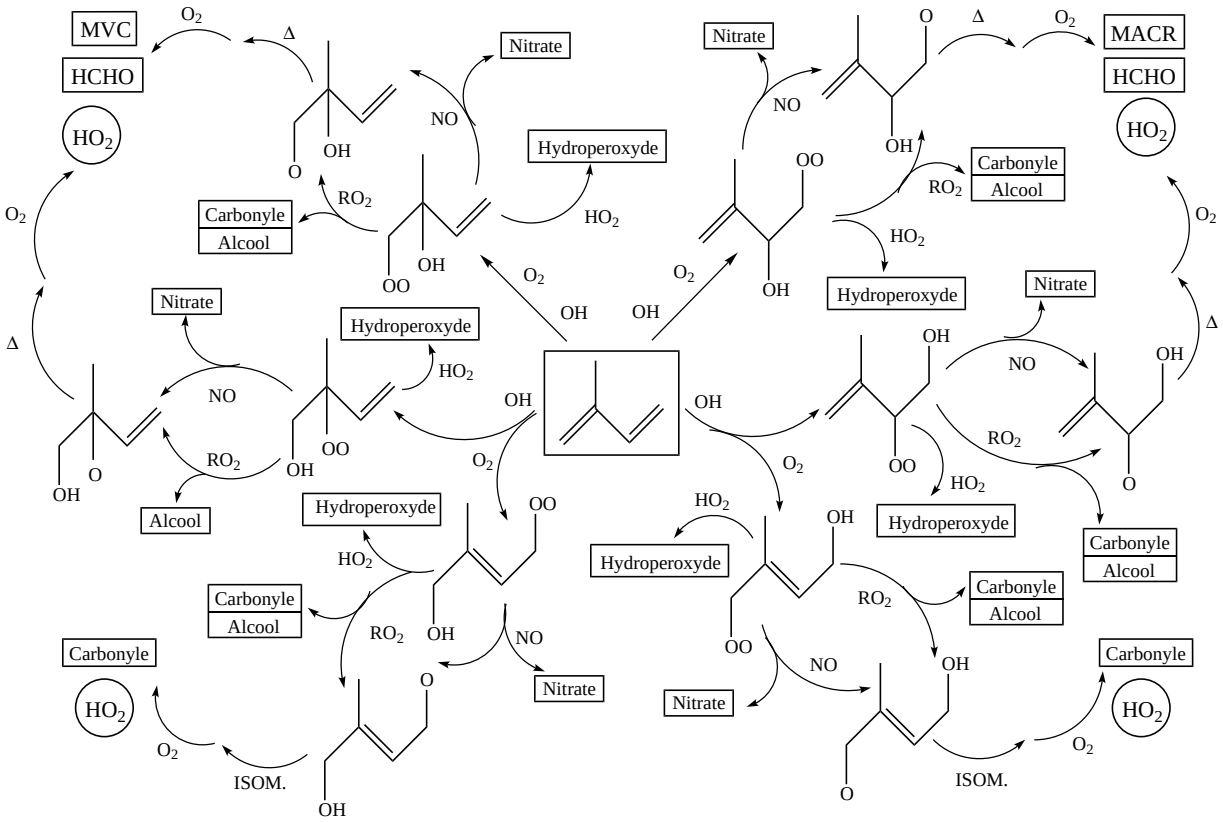


Figure 1.9 – Oxydation de l'isoprène amorcée par les radicaux hydroxyles

Ce mécanisme complexe via des radicaux peroxyles ($RO_2^{\cdot}$ et $HO_2^{\cdot}$) et des radicaux alcoxyles RO· forment des produits stables (encadrés sur la [Figure 1.9 p. 11]) : hydroperoxydes ROOH, carbonyles, alcools, nitrates, méthyl vinyl cétone MVC ($CH_3COCH{=}CH_2$), 2-méthylacroléine MACR ($CH_2{=}CH(CH_3)CHO$) et formaldéhydes HCHO.

Les polymères peuvent également être dégradés par l'ozone [12]. En effet, l'ozone attaque préférentiellement l'isoprène sur la double liaison non substituée, des radicaux hydroxyles et l'atome oxygène (de multiplicité triplet) sont produits en grande quantité [13]. L'isoprène est l'un des hydrocarbures le plus abondamment émis par la biosphère terrestre et son oxydation exerce une grande influence sur la troposphère continentale [14]. Une étude a montré que dans le nord de l'Italie, en été, la dégradation de l'isoprène contribue à une formation de 50 à 75% d'ozone locale [15].

1.3 Conséquence de l'oxydation sur les différentes propriétés du matériau

L'oxydation affecte les propriétés mécaniques (les forces de tension, l'élongation à la rupture, le module de Young et la dureté) des polymères.
L'expérience qui consiste à irradier un mélange de chlorures de polyvinyles et de caoutchouc naturel époxydé par un faisceau d'électrons, permet de simuler un phénomène classique d'oxydation car ces deux processus sont décrits par les mêmes réactions chimiques [16]. Ainsi, on constate que l'irradiation, tout comme l'oxydation, entraîne de façon significative :

- une augmentation des forces de tension provoquées par un étirement
- une diminution de l'élongation à la rupture [Figure 1.4 p. 6]
- une augmentation du module de Young due à la déformation de liaisons transversales dans le réseau polymère, induite par l'irradiation. Le module de Young désigne une constante élastique qui, pour un matériau homogène isotrope, lie la contrainte à la déformation.
- une augmentation de la dureté
- une augmentation de la fraction de gel calculée par différence de masse entre les échantillons avant et après extraction au tétrahydrofurane. La fraction de gel traduit une perte de molécules issues de l'oxydation du polymère, le matériau se fragilise.

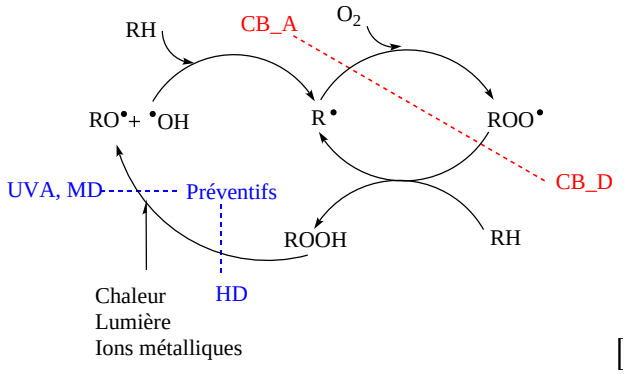
De plus, on observe une faible rétention des forces de tension en fonction de la dose d'irradiation lorsque l'échantillon a subi un vieillissement thermo-oxydant.

Chapitre 2

Réactivité des molécules anti-oxydantes

2.1 Conditions physico-chimiques que les anti-oxydants doivent satisfaire

Les anti-oxydants sont ajoutés au polymère pour minimiser la dégradation oxydative qui se produit à température élevée, ou pour prolonger la durée de vie du produit fini [17]. Les anti-oxydants «préventifs» sont plus efficaces à haute température (>100 °C) alors que les anti-oxydants CB_A Chain Breaking Acceptor (réaction acceptrice de radicaux) [Figure 2.1 p. 13, Figure 2.2 p. 14] sont plus efficaces à une température moindre.



[18]

Figure 2.1 – Intervention des anti-oxydants dans le mécanisme d'auto-oxydation du polyisoprène

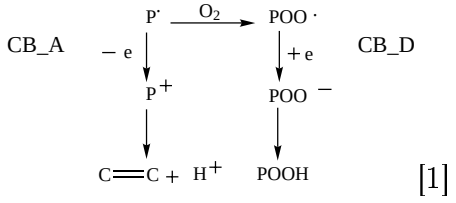


Figure 2.2 – Mécanisme d'action des anti-oxydants CB_A, CB_D

La perte chimique d'anti-oxydant peut se produire pendant la fabrication du polymère quand celui-ci agit comme stabilisant de la matrice polymère. De plus, si des réactions de formation de liaisons transversales se produisent au sein du polymère, l'anti-oxydant peut être consommé en interférant avec ces réactions. De plus, une partie de l'anti-oxydant peut être absorbée par le noir de carbone et donc réduire sa stabilisation thermique et lumineuse [19]. Par exemple, le taux de migration des anti-oxydants BHT, IPPD et HPPD dans le vulcanisat du caoutchouc naturel à 60-80 °C diminue quand la quantité de noir de carbone augmente [20].

La perte physique d'anti-oxydant peut se produire pendant la fabrication du polymère s'il est suffisamment volatile à la température de synthèse. L'anti-oxydant peut diffuser à la surface du polymère ; s'il est soluble dans le polymère fondu, il peut devenir insoluble à la température d'utilisation du produit et peut ainsi être séparé préférentiellement à la surface où il s'évapora.

Pour éviter la volatilisation d'un anti-oxydant efficace comme le BHT, on peut l'encapsuler dans la matrice d'un polymère tel que le polyisoprène. Ainsi, l'anti-oxydant encapsulé stabilise mieux le caoutchouc que l'inhibiteur non encapsulé. En effet, on observe une période d'induction d'oxydation plus longue.

Les anti-oxydants liés au polymère sont très résistants à la volatilisation et à l'extraction par des solvants. Plusieurs études sont citées dans la littérature :

- diphénylamine attaché chimiquement au caoutchouc naturel dépolymérisé par réaction photochimique [21]
- anti-oxydant dérivé d'une pipéridine attaché au polypropylène [22]
- para-phénylène diamine greffée cinétiquement (traitement thermique) au polyisoprène et au copolymère styrène-butadiène [23]
- anti-oxydant contenant un groupement amine et thiol greffé au caoutchouc naturel époxydé [24]
- phénols avec substituant hétérocyclique mercapto lié au caoutchouc naturel, au copolymère styrène-butadiène, au copolymère acrylonitrile-butadiène [25]

2.2 Différents types de molécules anti-oxydantes

Les anti-oxydants «préventifs» agissent [1] soit en :

- protégeant les hydroperoxydes contre la décomposition en absorbant les rayons ultra-violets (UVA) [Figure 2.1 p. 13, Figure 2.3 p. 15]

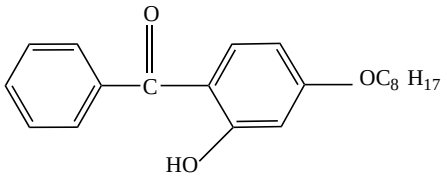


Figure 2.3 – Absorbant de rayons UV

- complexant les métaux de transition (désactivateur de métaux MD) [Figure 2.1 p. 13, Figure 2.4 p. 15]

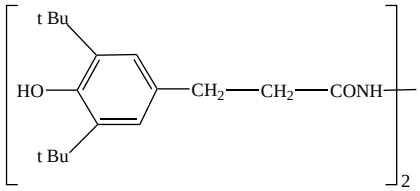


Figure 2.4 – Désactivateurs de métaux

- détruisant les hydroperoxydes initiaux lors de réactions ioniques qui ne produisent aucun radical (décomposeur d'hydroperoxydes HD [Figure 2.1 p. 13], par exemple $[C_{12}H_{25}OCOCH_2]_2$).

Parmi les anti-oxydants «accepteurs de radicaux CB_A» et «donneurs de radicaux CB_D (Chain Breaking Donor)» [Figure 2.1 p. 13, Figure 2.2 p. 14], on distingue principalement deux classes chimiques d'anti-oxydants, les dérivés phénoliques et les dérivés d'amines aromatiques qui agissent comme des «piégeurs» de radicaux libres [26, 27].
Les anti-oxydants doivent former des radicaux stables ; ces composés aromatiques sont stabilisés par délocalisation électronique (exemple : amine secondaire avec le groupement NH adjacent au système d'électrons π). Ainsi, la grande majorité des anti-oxydants possède un atome électronégatif (N,O) lié au(x) cycle(s) aromatique(s), cet atome porte l'électron célibataire du radical correspondant. Le 6PPD N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-*p*-phénylènediamine [Figure 2.1 p. 13] est un anti-oxydant très utilisé.

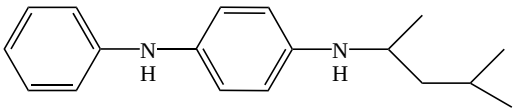


Figure 2.5 – Structure chimique du 6PPD

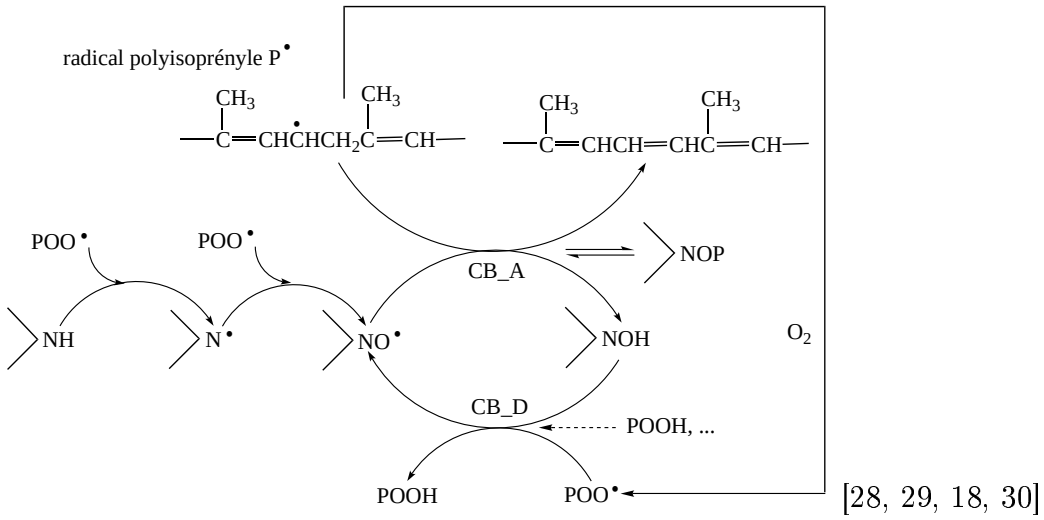


Figure 2.6 – Mécanisme catalytique anti-oxydant des amines secondaires

Les radicaux nitroxyles possèdent une activité anti-oxydante car ils sont capables d'oxyder les radicaux alkyles en compétition avec l'oxygène. Les réactions CB_A, CB_D déterminent en priorité la cinétique du cycle catalytique anti-oxydant et donc son efficacité par rapport au cycle d'auto-oxydation. A chaque cycle d'anti-oxydation, un radical alkyl($R^{\cdot}$) et un radical peroxyle ($ROO^{\cdot}$) sont donc neutralisés. Une réaction catalytique donne, à partir des radicaux $R^{\cdot}$ et $ROO^{\cdot}$, un alcène et un hydroperoxyde ROOH. Ce mécanisme d'anti-oxydation [Figure 2.6 p. 16] est dit catalytique car l'espèce active (le radical nitroxyle) est régénérée.
Certains radicaux nitroxyles deviennent temporairement inactifs par réaction de dimérisation avec les radicaux polyisoprényles. Un équilibre thermodynamique entre l'anti-oxydant actif et l'anti-oxydant fixé peut s'établir, mais comme la réaction de dimérisation est réversible, elle ne constitue pas une réaction de terminaison. Celle-ci n'influe donc pas sur l'efficacité de l'anti-oxydant à long terme.
Le radical nitroxyle n'est pas initialement dans la matrice polymère, celui-ci se forme à partir de l'amine correspondant en deux étapes (amorçage du cycle catalytique d'anti-oxydation). En effet, si l'on ajoute une hydroxylamine dans le polymère, elle se dégrade presque totalement lors de l'étape de vulcanisation. Un premier radical peroxyle va arracher l'atome d'hydrogène de l'amine pour former le radical correspondant. Ce dernier arrache un atome d'oxygène à un second radical peroxyle pour former le radical nitroxyle.
La réaction de formation de liaisons transversales entre le polyéthylène et le peroxyde de dicumyle a été analysée par résonance de spin électronique [31]. En présence d'anti-oxydants de type amine, le peroxyle réagit préférentiellement avec ce dernier pour produire des radicaux nitroxyles, l'anti-oxydant retarde donc cette réaction de formation de liaisons transversales du polyéthylène.

Les radicaux nitroxyles peuvent être régénérés de la façon suivante (cercle de Denisov intramoléculaire) [Figure 2.7 p. 17] :

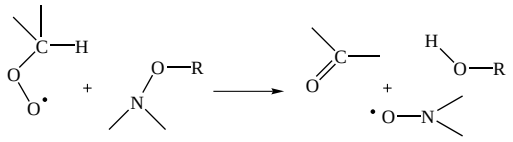


Figure 2.7 – Mode de régénération des radicaux nitroxyles, proposé par Denisov

La capacité des anti-oxydants phénoliques à retarder la dégradation oxydative des polyoléfines dépend de leur capacité à interchanger les structures phénols et quinones [32, 33] [Figure 2.8 p. 18].

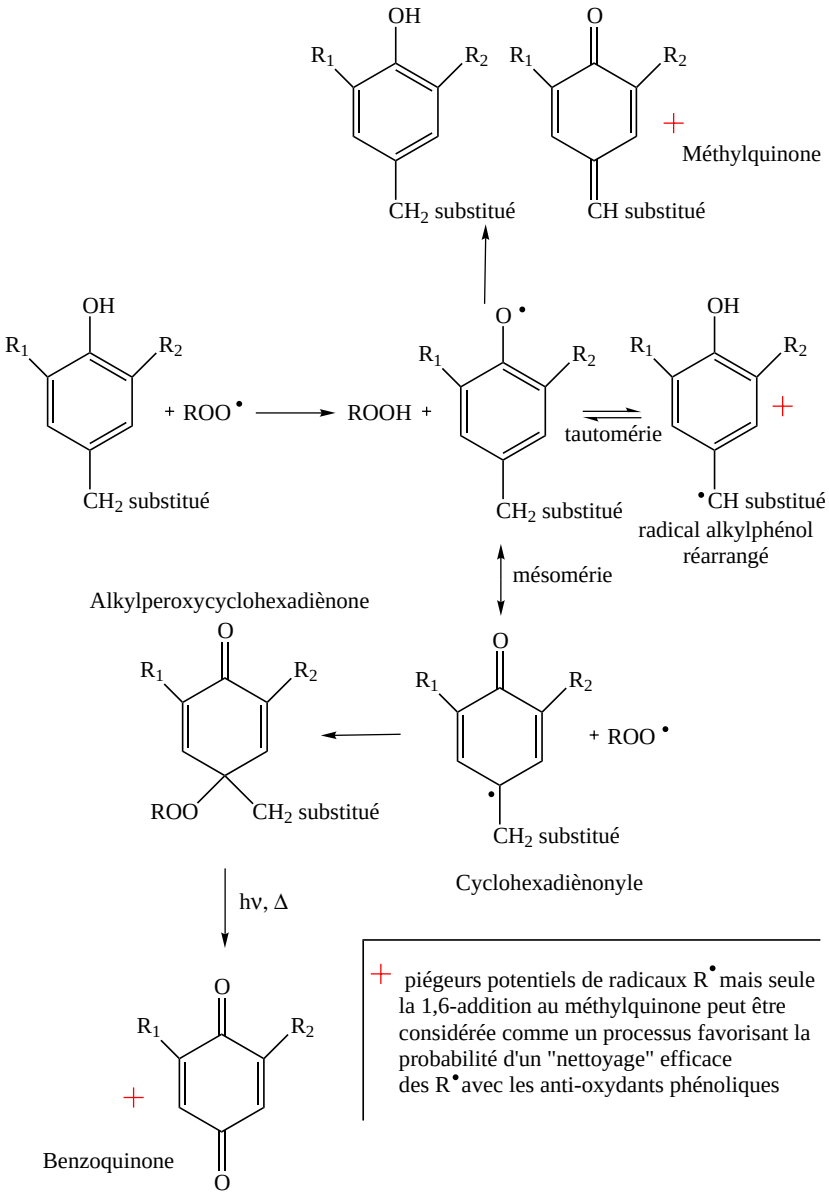


Figure 2.8 – Capacité des phénols à interchanger leur structure en quinone et réciproquement

Voici, par exemple, le processus anti-oxydant d'un des phénoliques les plus connus le butylhydroxytoluène BHT 2,3-di-tert-butyl-4,méthylphénol (i.e. AOH) [17] [Figure 2.9 p. 19].

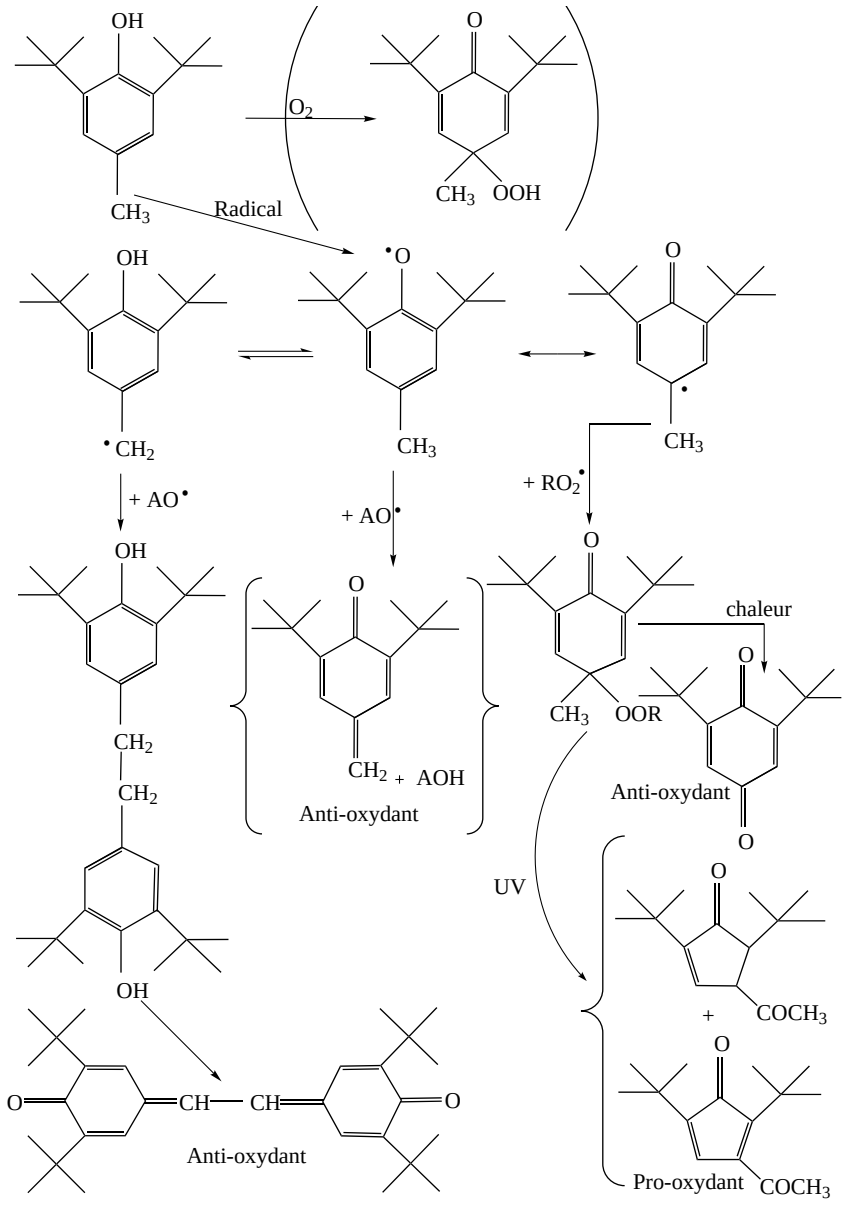


Figure 2.9 – Processus anti-oxydant du BHT

L'influence des substituants du cycle aromatique n'est pas négligeable. En effet, un substituant en position ortho comportant un hydrogène favorise l'activité anti-oxydante. Cet hydrogène peut stabiliser un radical phénoxyle et il se déplace pour aller sur le radical afin de régénérer un nouveau phénol. Ainsi, les phénols substitués piègent plus de radicaux peroxyles que les phénols non substitués [30].
Plus précisément, un groupement électronégatif sur le carbone du substituant ortho peut améliorer l'activité d'un phénol alors qu'un substituant ortho tel qu'un groupement acétyle peut l'affaiblir par liaison hydrogène [34].

Les amines stériquement encombrées de type pipéridine [Figure 2.10 p. 20] sont utilisées comme stabilisateurs, préférentiellement contre la dégradation des polyoléfines induite par la lumière [35, 16].

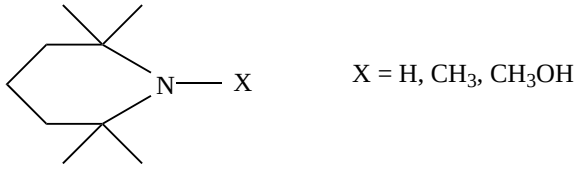


Figure 2.10 – Pipéridine utilisée comme anti-oxydant, la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (N substitué)

Le mécanisme anti-oxydant des amines encombrées a été étudié par la réaction d'oxydation du cumène amorcée par AIBN (azo-bis-isobutyronitrile) en présence de 4-OH-TEMPO (4-hydroxy-2,2,6,6,-tétraméthyl-pipéridine-1-oxyl). L'oxydation amorcée par AIBN du tétralin en présence 4-BzO-TEMPO (4-benzoyloxyl-TEMPO) a également été analysée. Les radicaux alkyl-peroxyles secondaires réagissent avec les radicaux nitroxyles pour former de l'oxygène, une amine encombrée et une cétone : réaction I [Figure 2.11 p. 20]. En revanche, les radicaux alkyl-peroxyles tertiaires réagissent avec les radicaux nitroxyles pour former de l'oxygène et une N-alcoxyamine : réaction II [36].

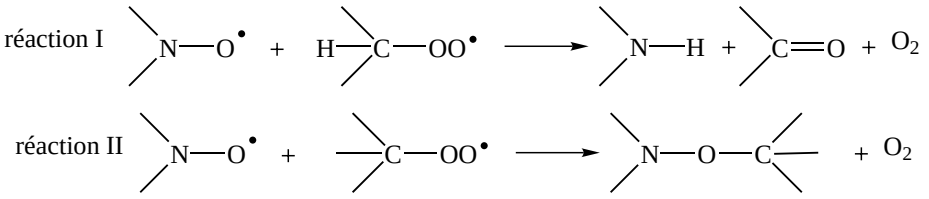


Figure 2.11 – Réactions entre les radicaux alkyl-peroxyles et les radicaux nitroxyles

De plus, l'ajout de plusieurs anti-oxydants de différents types apportent un effet synergique (phénol + triazinone [37] [Figure 2.12 p. 21]) ; (un inhibiteur conventionnel de type amine, phénol + un décomposeur de peroxyle : sulphite ou phosphite-R_2S [38]) .

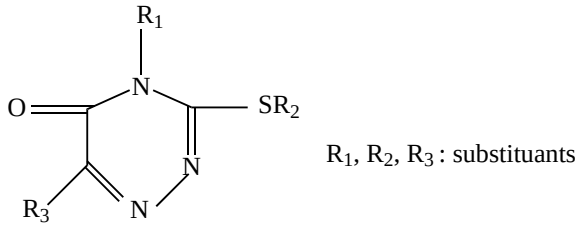


Figure 2.12 – Structure chimique de la triazinone

L'effet synergique phénol substitué/diphénylamine permet de stabiliser diverses huiles. Pour une molécule phénolique, la fonction phénolique agit comme un «scavenger» de radicaux alors que la fonction amine aliphatique (en *para* de la fonction phénolique) comme «décomposeur de radicaux peroxyles» [39]. Un mécanisme synergique a été proposé, le radical diphenylaminyle DPA* est transféré vers le phénol substitué pour former le radical phénoxyle PhO* plus stable [Figure 2.13 p. 21]. Ceci permet de régénérer la diphénylamine plus réactive envers d'autres radicaux peroxyles.

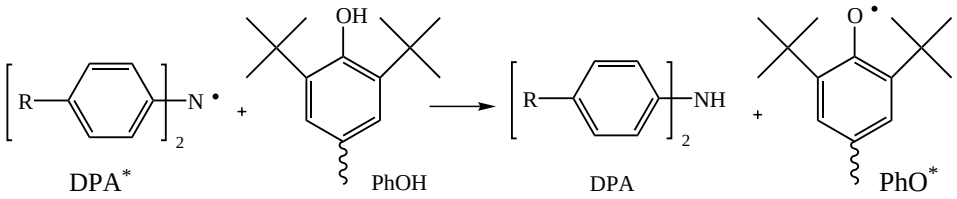


Figure 2.13 – Régénération de la diphénylamine à partir du radical diphénylaminyle DPA* et du phénol PhOH

La stabilité thermo-oxydante d'un polymère peut être étudiée par calorimétrie isothermique. Ainsi la stabilité du copolymère isobutylène-isoprène (à environ 1.2 % du contenu) a été suivie par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermique différentielle (DTA). Le processus d'oxydation «rapide» commence après une période d'induction, celle-ci caractérise, à une température donnée, la stabilité thermo-oxydative d'un polymère [40]. L'oxydation rapide est probablement causée par l'accumulation et la décomposition d'hydroperoxydes et la consommation d'anti-oxydant initialement présent dans le polymère. L'étude par différents processus de dégradation montre que ce copolymère est très instable vis-à-vis de la lumière mais sa stabilité thermo-oxydante et contre l'attaque par l'ozone est meilleure.
Le caoutchouc *cis*1,4- polyisoprène est stabilisé contre la thermo-oxydation à 150 °C par un composé de type phénol-amine. Celui-ci possède une efficacité comparable à celle des dérivés du para-phénylène-diamine [41].
Le vieillissement thermique du *cis*1,4-polyisoprène avec différentes concentrations de 6PPD [Figure 2.1 p. 13] dans l'air chauffé à 140 °C a été étudié avec l'imagerie par transformée de Fourier infra-rouge (FTIR) [42]. Les images FTIR obtenues en fonction du temps ont permis d'interpréter le phénomène d'oxydation en quatre périodes : la période d'induction, d'oxydation rapide, d'oxydation lente et une de diffusion interdite. Il est généralement accepté que l'amorçage de l'oxydation des polymères insaturés avec des doubles liaisons isolées soit causée par la formation de radicaux libres résultant d'une ozonolyse ; c'est pourquoi l'anti-oxydant est également appelé anti-ozonant. La formation d'un radical cation dérivé du 6PPD a lieu, ce dernier est stable quelques minutes mais il est ensuite oxydé en quinone diimine 6-QDI [Figure 2.14 p. 22].

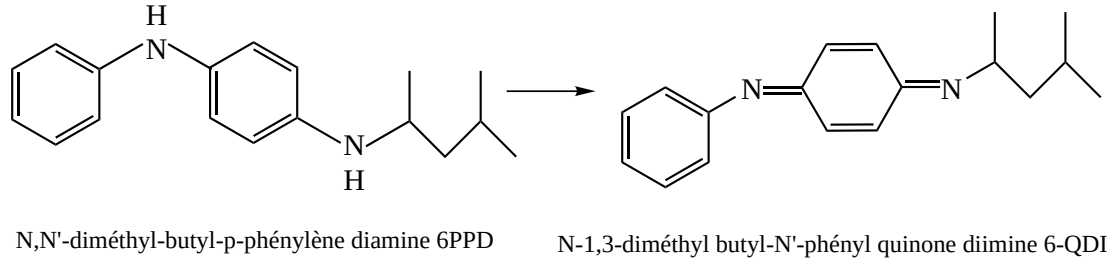


Figure 2.14 – 6PPD oxydé en un dérivé cationique puis en quinone diimine

Il est bien connu que les para-phénylène-diamines migrent et se concentrent à l'interface entre le caoutchouc et l'air. Une explication appelée la «méthode de la barrière» est que l'anti-oxydant migre à la surface simplement pour former un film protecteur qui empêche le contact entre l'air extérieur et le polymère en dessous. Selon une autre explication appelée «méthode de la réaction» l'anti-oxydant apparaît à la surface à cause de sa faible solubilité dans le caoutchouc et rivalise alors avec le polymère dans la réaction avec l'ozone.

Au cours de la période d'induction (0-5h), l'oxydation thermique n'a pas lieu. Le 6PPD commence à migrer vers la surface, il est oxydé au commencement de cette migration. Conformément à la méthode de la réaction, le 6PPD est oxydé en 6-QDI.
Au cours de la période d'oxydation rapide (5-28h), la concentration de produits issus de l'oxydation du 6PPD (6PPDS) augmente trois fois entre le début et la fin de cette période.

La quantité de 6QDI vis-à-vis du 6PPDS atteint 80 %. La réaction entre l'ozone et le 6PPD diminue la concentration en ozone et ralentit l'oxydation du caoutchouc. La «méthode de la réaction» s'applique encore à cause de l'augmentation simultanée du 6PPD oxydé et du 6QDI.

Au cours de la période d'oxydation lente (28-160h), une couche protectrice empêche l'oxygène de diffuser à l'intérieur du polyisoprène et contribue donc à diminuer le taux d'oxydation. Au début de cette période, la concentration en produit 6PPDS reste constante mais elle diminue à la fin de celle-ci. Comme la concentration en 6-QDI évolue peu, la «méthode de la réaction» ne s'applique donc plus. A la fin de cette période, la concentration en 6PPD décroît et simultanément l'oxydation du polyisoprène augmente. Ceci indique que la «méthode de la réaction» s'applique ici.

Au cours de la période de diffusion interdite (après 160h), la diffusion de l'oxygène est très limitée par la couche protectrice. La concentration en 6PPDS varie peu tout comme le pourcentage de 6-QDI.

Deux effets peuvent résulter de l'addition d'un anti-oxydant. Les anti-oxydants peuvent réduire la concentration en radicaux libres en réagissant préférentiellement avec eux par rapport au caoutchouc. En conséquence, le taux d'oxydation diminue (effet inhibiteur d'oxydation).

Il a été montré qu'à haute température, une couche est formée par des réactions créatrices de liaisons transversales entre les liaisons doubles insaturées du caoutchouc. L'imagerie montre que la formation de cette couche est déterminée par la concentration de groupements oxygénés qui sont en fait déterminés par la concentration en radicaux libres. Selon l'effet inhibiteur d'oxydation, la concentration en radicaux libres diminue ; la formation de cette couche oxydée protectrice est donc retardée par l'anti-oxydant. L'oxygène diffuse plus à l'intérieur du polyisoprène augmentant la quantité d'oxydation (effet de perméabilité d'oxydation). Il existe une compétition entre ces deux effets.

Lors d'ajout d'anti-oxydant, on observe une transition du temps où l'effet inhibiteur d'oxydation se déroule au temps où l'effet de perméabilité d'oxydation provoque la détérioration de l'intérieur du polymère. Plus la concentration en anti-oxydant est élevée, plus la profondeur de pénétration de l'oxydation est importante.

On en déduit qu'avant 5h, plus la concentration d'anti-oxydant est élevée, plus le phénomène global d'oxydation diminue. Après 10h, plus la concentration d'anti-oxydant est élevée, plus le phénomène global d'oxydation augmente.

Cependant, il existe certains anti-oxydants qui ne sont ni des phénols, ni des amines. La stabilisation du caoutchouc polyisoprène contre l'oxydation thermique peut être réalisée par les dérivés de la triazinone [37] [Figure 2.12 p. 21].

Certains composés dérivés de la 9-thiabicyclo[3,3,1]-nonane[43] [Figure 2.15 p. 24] ayant des unités phénoliques substituées possèdent une grande efficacité anti-oxydante. En effet, on constate une diminution des processus de ruptures de chaînes et de formation de liaisons transversales.

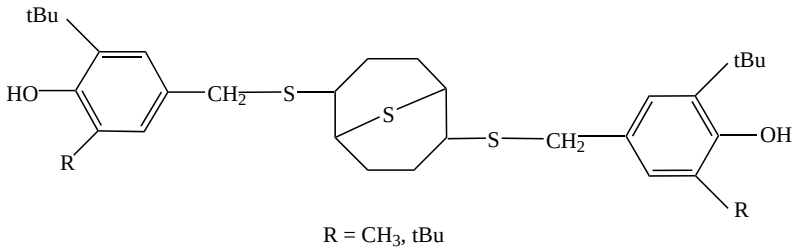


Figure 2.15 – Structure chimique de la 9-thiabicyclo[3,3,1]-nonane

Trois classes de composés organiques (dérivés de la triazole, de l'oxazoline et de la para-phénylène-diamine) ont été testées comme anti-oxydants du caoutchouc naturel et du vulcanisat correspondant [44]. L'efficacité anti-oxydante des dérivés du triazole augmente en présence d'un substituant électro-attracteur en position para du cycle benzénique. Ainsi, un groupement électro-attracteur provoque une diminution de la densité électronique de l'atome d'azote, ceci conduit à une plus grande labilité de l'atome d'hydrogène, donc à une plus grande activité anti-oxydante. En revanche, l'efficacité des dérivés de la para-phénylène-diamine augmente en présence d'un groupement électro-donneur.

Certains phosphites $(RO)_3P$ possèdent également une efficacité anti-oxydante.

Il faut noter que les anti-oxydants peuvent exercer une influence sur le processus de vulcanisation. L'anti-oxydant 2,2' methylène-bis(4-méthyl-6-tertbutylphénol) retarderait la vulcanisation («quenchage» radicalaire). Cependant, les anti-oxydants de type amine tels que le poly-2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline et *N*-isopropyl-*N'*-phényl-*p*-phénylène-diamine accélérait la vulcanisation car ils exercent un effet catalytique pour générer plus d'agents soufrés. Ces effets concernent le caoutchouc naturel et le caoutchouc naturel époxydé [45].

Selon Lanska, l'effet de divers anti-oxydants (phénols, amines secondaires aromatiques et dérivés de la pipéridine) contre la thermo-oxydation du polyamide 6 en phase solide est similaire à celui contre l'oxydation du 6-hexane-lactame (HL). Cette conclusion est justifiée par la cinétique de la consommation d'oxygène et les mécanismes réactionnels, déduits par la composition des produits de l'oxydation.
Les réactions de terminaison d'oxydation de HL en présence d'anti-oxydant ont été étudiées à environ 100°C dans des conditions où la diffusion de l'oxygène ne contrôle pas l'oxydation afin de s'assurer d'un contrôle cinétique. Les constantes de réactions, les concentrations limites requises pour rompre la «chaîne cinétique» de l'oxydation ainsi que les produits de chaque étape de l'oxydation ont été identifiés. Ainsi, divers mécanismes réactionnels caractérisant l'efficacité des différents anti-oxydants ont été proposés :

- Ainsi, une molécule de phénol réagit avec deux radicaux lactames peroxylés LOO$^{\cdot}$:
  LOO$^{\cdot}$ + HOP $\rightarrow$ HPHL + $^{\cdot}$OP
  LOO$^{\cdot}$ + $^{\cdot}$OP $\rightarrow$ AI + [$^{\cdot}$OP...$^{\cdot}$OH]

  HPHL désigne le 6-hydroperoxy-6-hexane-lactame et AI l'adipimide.
  [$^{\cdot}$OP...$^{\cdot}$OH] désigne une structure mésomère d'un complexe π ayant probablement un caractère ionique [Figure 2.16 p. 25] :

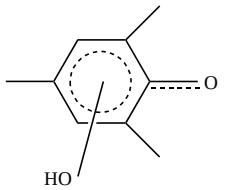


Figure 2.16 – Structure mésomère d'un complexe π [$^{\cdot}OP...^{\cdot}OH$]]

- une molécule de pipéridine N-oxyle (radical pipéridine nitroxyle) MPO$^{\cdot}$ réagit avec trois radicaux LOO$^{\cdot}$:
  LOO$^{\cdot}$ + MPO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ AI + [MPO$^{\cdot}$...$^{\cdot}$OH]
  LOO$^{\cdot}$ + [MPO$^{\cdot}$...$^{\cdot}$OH] $\rightarrow$ AI + [MPO$^{\cdot}$...2$^{\cdot}$OH]
  LOO$^{\cdot}$ + [MPO$^{\cdot}$...2$^{\cdot}$OH] $\rightarrow$ AI + [MPO$^{\cdot}$...3$^{\cdot}$OH]

- une molécule d'amine secondaire aromatique réagit avec quatre radicaux LOO$^{\cdot}$:
  LOO$^{\cdot}$ + PNHP $\rightarrow$ HPHL + PN$^{\cdot}$H
  LOO$^{\cdot}$ + PN$^{\cdot}$P $\rightarrow$ AI + PN(OH)P
  LOO$^{\cdot}$ + PN(OH)P $\rightarrow$ HPHL + PN(O$^{\cdot}$)P
  LOO$^{\cdot}$ + PN(O$^{\cdot}$)P $\rightarrow$ AI + [PN(O$^{\cdot}$)P...$^{\cdot}$OH]

  Ainsi, des radicaux aminyles -N$^{\cdot}$- et l'hydroxylamine -N(OH)- sont produits ainsi qu'un complexe mésomère π[-N(O$^{\cdot}$)-...$^{\cdot}$OH)]. Ce dernier est capable de réagir avec six autres radicaux LOO$^{\cdot}$.

Par conséquent, le nombre de «chaînes d'oxydation» rompues par une molécule de phénol, de radical N-oxyle pipéridine et d'amine secondaire aromatique est respectivement deux, trois et dix [46].

Bien que ce ne soit pas le sujet de cette étude certaines molécules anti-oxydantes agissent contre la dégradation causée par l'ozone. Plusieurs mécanismes de protection des «anti-ozonants» ont été proposés [47, 48] :

- le mécanisme «scavenger» selon lequel l'anti-ozonant réagit préférentiellement avec l'ozone. On en déduit que le polymère n'est pas attaqué tant que l'anti-ozonant n'est pas épuisé.
- le mécanisme du «film protecteur» selon lequel les produits de la réaction entre l'ozone et l'anti-ozonant forment une couche protectrice sur la surface du caoutchouc vis-à-vis de l'ozone.
- le mécanisme «de reliaison» selon lequel l'anti-ozonant évite les scissions du caoutchouc ozonisé ou recombine plusieurs doubles liaisons.

Les para-phénylènes diamines sont d'excellents anti-ozonants. Il semblerait qu'il se produise une réaction d'oxydation mono-électronique des para-phénylènes diamines avec l'ozone [49]. Cette réaction forme des radicaux cationiques ou semi-quinones. Elle est suivie de la formation de quinone-diimine [Figure 2.17 p. 26] à cause de la perte d'un second électron [50] :

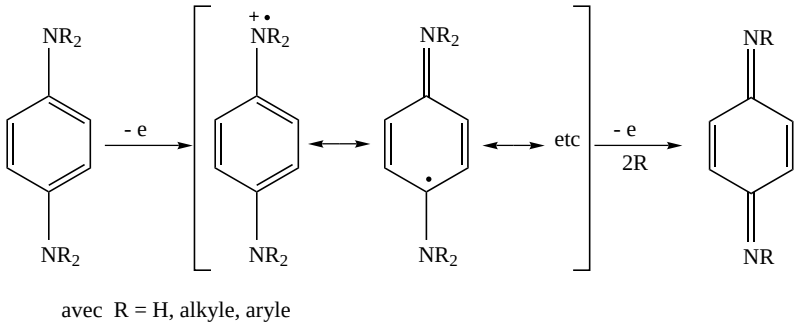


Figure 2.17 – Réaction des para-phénylènes diamines avec l'ozone qui conduit à la formation de quinone diimine

Le 6PPD (N,N'-diméthyl-butyl-*p*-phénylènediamine) est l'anti-ozonant le plus utilisé dans l'industrie pneumatique pour protéger les caoutchoucs diéniques. De façon générale, l'emploi de para-phénylènes diamines dans l'industrie des pneumatiques apporte une bonne protection contre l'auto-oxydation, les fissures dues à l'ozone (fissures perpendiculaires à la direction de la contrainte appliquée) et la fatigue mécanique [2].

Le temps de vie d'un polymère peut être estimé en fonction de la concentration d'anti-oxydant.

- La méthode de la «concentration critique» affirme que la durée de vie est fonction d'une cinétique au premier ordre de la concentration d'anti-oxydant [51]. De nombreux exemples expérimentaux ont montré que cette méthode était fausse.
- La méthode «d'effet minimal» ou «pas d'effet de concentration d'anti-oxydants» affirme que la durée de vie est également fonction d'une cinétique au premier ordre. Cette méthode a été prise en défaut pour certains anti-oxydants et certains mécanismes d'oxydation.
- Gugumus a proposé la méthode de niveau d'oxydation [52] qui affirme que la durée de vie est fonction d'une cinétique d'ordre un demi. La définition de cette méthode est basée sur l'observation que certains changements des propriétés physiques, mécaniques et optiques correspondent à un certain niveau de dégradation des caractéristiques physico-chimiques du polymère.

Deuxième partie

Présentation des méthodes de Chimie Quantique

Chapitre 3

Calcul de l'énergie totale d'un système chimique

3.1 Formalisme général

L'énergie d'un système chimique $\mathcal{E}$ est régie par l'équation de Schrödinger : $\mathcal{H}\Psi_T = \mathcal{E}\Psi_T$(valable pour les états non relativistes et stationnaires c'est à dire indépendants du temps).
$\Psi_T(...\vec{r_i}...\vec{r_K}\ ..)$: fonction d'onde totale qui dépend à la fois des coordonnées nucléaires $\vec{r_K}$ et des coordonnées électroniques $\vec{r_i}$
$\mathcal{H}$: opérateur hamiltonien qui comprend des opérateurs d'énergie cinétique des électrons T_e, des noyaux T_N et des opérateurs d'énergie coulombienne d'attraction électron-noyaux V_{eN}, de répulsion entre les électrons V_{ee} et entre les noyaux V_{NN}.
Donc $\mathcal{H} = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN}$.

D'après l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut négliger le couplage entre les mouvements des noyaux et ceux des électrons, l'énergie cinétique des noyaux étant négligeable par rapport à celle des électrons (un noyau est en effet un millier de fois plus lourd qu'un électron) et l'énergie potentielle répulsive entre les noyaux constante pour une géométrie du système donnée [53]. Une telle approximation équivaut à supposer que la fonction d'onde totale d'une molécule s'exprime sous forme d'un produit des fonctions électronique $\Psi_e(...\vec{r_i}...\vec{r_K}\ ..)$ et nucléaire $\Psi_N(...\vec{r_K}\ ..)$: $\Psi_T(...\vec{r_i}...\vec{r_K}\ ..)$=$\Psi_e(...\vec{r_i}...\vec{r_K}\ ..)$ $\Psi_N(...\vec{r_K}\ ..)$. La fonction d'onde Ψ_e vérifie l'équation : $H'\Psi_e = U\Psi_e$ avec $H' = \mathcal{H} - T_N$. Les coordonnées nucléaires $\vec{r_K}$ jouent le rôle de paramètres dans l'expression de Ψ_e et dans celle de la valeur propre U correspondante. Soit l'opérateur hamiltonien électronique $H_e = H' - V_{NN}$; comme V_{NN} ne dépend que des coordonnées nucléaires, l'équation : $H_e\Psi_e =$ E Ψ_e est vérifiée. E désigne l'énergie électronique, U=E+V_{NN}, E est également paramétrée par les coordonnées nucléaires. La fonction U est obtenue point par point en résolvant l'équation $H_e\Psi_e =$ E Ψ_e ; à chaque point, la position relative des noyaux varie. Chaque minimum local de U par rapport à toutes les coordonnées nucléaires correspond à une disposition relative des noyaux dotée d'une certaine stabilité, donc à une géométrie d'équilibre du système. Désormais, on utilisera Ψ pour désigner la fonction d'onde élec-

tronique Ψ_e.

En l'absence de couplage spin-orbite, la fonction d'onde électronique est fonction propre d'un hamiltonien ne contenant pas les variables de spin. Les opérateurs hamiltonien H et moment cinétique de spin S^2 commutent et donc les fonctions propres de S^2 sont également fonctions propres de H.

D'après le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde d'un système multiélectronique de 2n électrons doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées (spatiales r et de spin ω) de deux électrons quelconques car les électrons sont des fermions : $\Psi(x_1, ..., x_i, ..., x_j, ..., x_{2n})$ = - $\Psi(x_1, ..., x_j, ..., x_i, ..., x_{2n})$ où x=r,ω. En outre, $|\Psi(r)|^2 dr$ désigne la probabilité de trouver un électron dans le petit élément de volume dr entourant r. Pour décrire complètement un électron, il est nécessaire de spécifier ses trois coordonnées spatiales et son spin. La fonction d'onde pour un électron qui décrit à la fois sa distribution spatiale et son spin est une spinorbitale : $\chi(x) = \Psi(r)\alpha(\omega)$ ou bien $\Psi(r)\beta(\omega)$ avec α et β qui font respectivement référence au spin $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ d'un électron.
L'approximation orbitale consiste à écrire la fonction d'onde comme un produit de fonctions dépendant chacune des coordonnées d'un seul électron. D'après la théorie des orbitales moléculaires, Ψ se décompose suivant une combinaison d'orbitales moléculaires normées et orthogonales χ_i,χ_j... La fonction la plus simple pour construire Ψ est le produit de Hartree : $\Psi(x_1, x_2, ..., x_{2n}) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)...\chi_k(x_{2n})$. Mais ce produit fournit une fonction d'onde qui ne satisfait pas au principe de Pauli. D'après l'approximation orbitale ou des électrons indépendants, on peut écrire cette fonction d'onde anti-symétrique sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(x_1, ..., x_{2n}) = \begin{vmatrix} \chi_i(x_1)...\chi_j(x_1)...\chi_{2n}(x_1) \\ \chi_i(x_2)...\chi_j(x_2)...\chi_{2n}(x_2) \\ ..... \\ ..... \\ \chi_i(x_{2n})...\chi_j(x_{2n})...\chi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \tag{3.1}$$

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à permuter deux lignes de ce déterminant qui change alors de signe conformément au principe de Pauli. Ce déterminant de Slater possède 2n électrons occupant 2n spinorbitales.
Il existe des déterminants qui représentent des états excités définis par rapport au déterminant correspondant à l'état fondamental : $|\Psi_0 >= |\chi_1...\chi_a\chi_b...\chi_{2n} >$. Le déterminant mono-excité dans lequel un électron, occupant χ_a dans l'état fondamental est promu vers une spinorbitale virtuelle χ_r s'écrit : $|\Psi_a^r >= |\chi_1...\chi_r\chi_b...\chi_{2n} >$. Un déterminant bi-excité s'écrit : $|\Psi_{ab}^{rs} >= |\chi_1...\chi_r\chi_s...\chi_{2n} >$. Par conséquent, la fonction d'onde exacte de tout système s'écrit :

$$|\Phi >= c_0|\Psi_0 > + \sum_{ar} c_a^r|\Psi_a^r > + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}|\Psi_{ab}^{rs} > + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst}|\Psi_{abc}^{rst} > +... \tag{3.2}$$

Le principe variationnel affirme que si Φ est une fonction quelconque normée et si E_0 est la plus petite valeur propre d'un opérateur H, alors $<E>=<\Phi|H|\Phi> \geq E_0$, l'égalité correspond au cas où Φ est fonction propre de H.

3.1.1 Formalisme *ab initio* Hartree-Fock

Les chimistes se représentent une image des électrons occupant les orbitales, mais ce n'est en réalité qu'une approximation (l'approximation Hartree-Fock [54]). On considère uniquement la fonction d'onde anti-symétrique, qui décrit l'état fondamental de 2n électrons, représentée par un seul déterminant de Slater Ψ_0. Cette fonction d'onde Ψ_0 constitue une bonne approximation de la fonction d'onde exacte Φ_0 .

On obtient l'énergie électronique d'un système représenté par un seul déterminant de Slater [55] :

$$\begin{aligned}\langle\Psi_0|H|\Psi_0\rangle &= \sum_{i=1}^{2n}\Bigg\{\langle\chi_i(1)|H^c(1)|\chi_i(1)\rangle \\ &+ \sum_{j>i}^{2n}\left[\langle\chi_i(1)\chi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_i(1)\chi_j(2)\rangle - \langle\chi_i(1)\chi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_j(1)\chi_i(2)\rangle\right]\Bigg\} \\ &= \sum_{i=1}^{2n}\left\{H_{ii}^c + \sum_{j>i}\langle ij||ij\rangle\right\}\end{aligned} \tag{3.3}$$

$H^c(1)$: opérateur hamiltonien de coeur (monoélectronique) : $H^c(1) = -\frac{1}{2}\Delta(1)+V_{N1}$ où le premier terme est l'opérateur d'énergie cinétique d'un électron et le second l'opérateur d'énergie coulombienne attractive des noyaux sur l'électron 1
On définit l'intégrale coulombienne J_{ij} (répulsion des électrons entre eux) et l'intégrale d'échange K_{ij} :

$$\begin{aligned}J_{ij} = \langle\chi_i(1)\chi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_i(1)\chi_j(2)\rangle = \langle ij|ij\rangle = \chi_i^*(1)\chi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_i(1)\chi_j(2) \\ K_{ij} = \langle\chi_i(1)\chi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_j(1)\chi_i(2)\rangle = \langle ij|ji\rangle \\ J_{ij} - K_{ij} = \langle ij|ij\rangle - \langle ij|ji\rangle = \langle ij||ij\rangle\end{aligned} \tag{3.4}$$

L'énergie d'échange résulte de la nature quantique des électrons, ce sont des fermions (particules de spin demi-entier, les électrons ont un nombre quantique magnétique de spin $m_s =^{+}_{-} \frac{1}{2}$).

3.1.2 Formalisme de la fonctionnelle de la densité : DFT

Cette méthode est issue :
- des recherches en mécanique quantique dans les années 1920, spécialement du modèle de Thomas-Fermi-Dirac
- du travail fondamental de Slater en chimie quantique dans les années 50

On considère que l'énergie est une fonction unique de la densité électronique totale. En 1964, Hohenberg et Köhn [56] ont montré que toutes les propriétés d'un système électronique dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminées par sa seule densité électronique $\rho(\vec{r}) = \Psi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r})$. Formellement, l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité électronique, fonctionnelle qui demeure inconnue du fait de l'impossibilité de résoudre exactement un problème à plusieurs électrons.
Köhn et Sham [57] ont développé une approche orbitalaire en étendant le principe variationnel à la densité électronique totale c'est à dire que la fonction $\rho(\vec{r})$ exacte correspond au minimum de l'énergie. Les spinorbitales obtenues $\phi_i(\vec{r})$ sont de nature différente de celle d'Hartree-Fock. On suppose que la densité électronique totale peut s'écrire sous la forme du carré du module d'un déterminant de Slater construit à l'aide des spinorbitales $\phi_i(\vec{r})$.

Voici l'énergie totale d'un système de n électrons [58] :

$$\begin{aligned} E_{el} = & \frac{1}{2}\sum_i \int \phi_i(\vec{r_1})\triangle\phi_i(\vec{r_1})d\vec{r_1} - \sum_A Z_A \int \frac{\rho(\vec{r_1})}{|(\vec{R_A} - \vec{r_1})|}d\vec{r_1} \\ & + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\vec{r_1})\rho(\vec{r_2})}{|(\vec{r_1} - \vec{r_2})|}d\vec{r_1}d\vec{r_2} + E_{xc} \end{aligned} \tag{3.5}$$

L'énergie d'échange-corrélation E_{xc} a pour expression :

$$E_{xc} = \sum_\gamma \sum_{\gamma'} -\frac{4\pi}{2}\int \frac{\rho_1^\gamma(\vec{r_1})\rho_x^{\gamma\gamma'}(\vec{r_1}, s)}{s}d\vec{r_1}s^2ds \tag{3.6}$$

avec γ, γ' relatifs au spin α, β ; $s = |\vec{r_1} - \vec{r_2}|$: distance inter-électronique ;
$\phi_i(\vec{r_1})$: orbitale mono-électronique et $\rho_x^{\gamma\gamma'}(\vec{r_1}, s)$: fonction «trou» d'échange-corrélation moyennée sphériquement, l'électron positionné en $\vec{r_1}$ va exclure les autres électrons s'approchant à une distance inférieure à s $[\rho_1^\gamma(\vec{r_1}) = \rho_x^{\gamma\gamma}(\vec{r_1}, 0)]$.

En utilisant le potentiel d'échange-corrélation :

$$V_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta\rho} \tag{3.7}$$

on obtient les équations de Köhn-Sham (hamiltonien de Köhn-Sham : h_{KS}) :

$$\left[-\frac{1}{2}\triangle - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R_A} - \vec{r_1}|} + \int \frac{\rho(\vec{r_2})}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|}d(\vec{r_2}) + V_{xc}\right]\phi_i(\vec{r_1}) = h_{KS}\phi_i(\vec{r_1}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r_1}) \tag{3.8}$$

La méthode DFT approximée consiste à remplacer la fonction «trou» soit par celle du modèle de Fermi soit par celle du modèle de Coulomb.

3.2 Les méthodes Hartree-Fock et Fonctionnelle de la densité DFT

3.2.1 La méthode *ab initio* Hartree-Fock

Précédemment, on a obtenu l'expression de l'énergie d'un système (dans l'état fondamental) représenté par un seul déterminant de Slater :

$$\begin{aligned}\langle\Psi_0|H|\Psi_0\rangle &= \sum_{i=1}^{2n}\Bigg\{\langle\chi_i(1)|H^c(1)|\chi_i(1)\rangle \\ &+ \sum_{j>i}^{2n}\left[\langle\chi_i(1)\chi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_i(1)\chi_j(2)\rangle - \langle\chi_i(1)\chi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_j(1)\chi_i(2)\rangle\right]\Bigg\} \\ &= \sum_{i=1}^{2n}\left\{H_{ii} + \sum_{j>i}\langle ij||ij\rangle\right\}\end{aligned} \tag{3.9}$$

Si on fait l'hypothèse que cette expression correspond à un minimum de l'énergie, une légère modification d'une spinorbitale n'entraîne pas une variation de l'énergie, on obtient l'expression d'un élément de la matrice associée l'opérateur de Fock monoélectronique :

$$\begin{aligned}F_{lt} &= \langle\chi_l(1)|H^c(1)|\chi_t(2)\rangle \\ &+ \sum_{i=1}^{2n}\left[\langle\chi_l(1)\chi_i(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_t(1)\chi_i(2)\rangle - \langle\chi_l(1)\chi_i(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_i(1)\chi_t(2)\rangle\right]\end{aligned} \tag{3.10}$$

On définit ainsi l'opérateur de Fock F monoélectronique :

$$\mathcal{F}(1) = \mathcal{H}^c(1) + \sum_i[\mathcal{J}_i(1) - \mathcal{K}_i(1)] \tag{3.11}$$

avec $\mathcal{H}^c(1)$ l'opérateur hamiltonien de coeur relatif à un électron ; $\mathcal{J}_i(1)$ est un opérateur coulombien défini par :

$$\mathcal{J}_i(1)\chi_t(1) = \int_{(2)}\chi_i^*(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_i(2)d\tau_2\chi_t(1) \tag{3.12}$$

$\mathcal{K}_i(1)$ est un opérateur d'échange défini par son action sur une spinorbitale $\chi_t(1)$:

$$\mathcal{K}_i(1)\chi_t(1) = \chi_i(1)\int_{(2)}\chi_i^*(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_t(2)d\tau_2 \tag{3.13}$$

La valeur propre e_k associée à la spinorbitale χ_k désigne l'énergie de la spinorbitale χ_k. Les équations de Hartree-Fock : $\mathcal{F}\chi_k = e_k\chi_k$ définissent un ensemble de spinorbitales qui permettent de construire le déterminant Ψ_0.

Soit un système où tous les électrons sont appariés, les orbitales spatiales sont toutes doublement occupées (système à couche fermée). On applique le principe L.C.A.O (Linear Combination of Atomic Orbitals) : on a N orbitales moléculaires Θ_p qui sont construites à partir d'une combinaison linéaire de N orbitales atomiques :

$$\Theta_p = \sum_{\mu=1}^{N} c_{\mu p}\varphi_\mu \tag{3.14}$$

φ_μ orbitale atomique μ
$c_{\mu p}$ coefficient de l'orbitale atomique μ dans l'orbitale moléculaire p
En appliquant le théorème variationnel selon lequel la valeur optimale des coefficients $c_{\mu p}$ conduit à une variation nulle de l'énergie pour des légères variations de ces coefficients ; on obtient les équations de Roothaan-Hall :

$$\sum_{\mu=1}^{N} c_{\mu p}\Big[F_{\mu\nu} - \epsilon_p S_{\mu\nu}\Big] = 0 \tag{3.15}$$

ϵ_p : valeur de l'énergie de l'orbitale moléculaire p
$S_{\mu\nu}$: intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques μ et ν

$$S_{\mu\nu} = \langle\varphi_\mu(1)|\varphi_\nu(1)\rangle \tag{3.16}$$

Dans le formalisme RHF (Restricted Hartree-Fock), appliqué aux systèmes à couches fermées, on obtient :

$$F_{\mu\nu} = H^c_{\mu\nu} + \sum_{j=1}^{n}\sum_{\lambda}\sum_{\sigma} c_{\lambda j}c_{\sigma j}\Big[2\langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle - \langle\mu\lambda|\sigma\nu\rangle\Big] \tag{3.17}$$

On définit les éléments de la matrice densité :

$$P_{\lambda\sigma} = 2\sum_{j=1}^{n} c_{\lambda j}c_{\sigma j} \tag{3.18}$$

d' où

$$F_{\mu\nu} = H^c_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}\Big[\langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle - \frac{1}{2}\langle\mu\lambda|\sigma\nu\rangle\Big] \tag{3.19}$$

On obtient l'expression de l'énergie Hartree-Fock E_{HF} :

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \sum_{i=1}^{2n}\Big\{H^c_{ii} + \sum_{j>i}\langle ij||ij\rangle\Big\} \\ &= \sum_{\mu\nu}^{N} P_{\mu\nu}H^c_{\mu\nu} + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N} P_{\mu\nu}P_{\lambda\sigma}\langle\mu\lambda||\nu\sigma\rangle \end{aligned} \tag{3.20}$$

Dans le formalisme UHF (Unrestricted Hartree-Fock), appliqué aux systèmes à couches ouvertes (il existe au moins un électron de spin non apparié), on distingue les orbitales selon le spin (α, β) des électrons qui les occupent : Θ_p^α et Θ_p^β . En appliquant le même raisonnement que précédemment, on obtient deux équations de Roothaan différenciées par les spins α et β . Ces équations sont couplées entre-elles car les éléments de la matrice $\alpha(\beta)$ dépendent des vecteurs propres $\beta(\alpha)$, elles portent le nom d'équations de Berthier-Pople-Nesbet [59].
Les éléments de la matrice associée à l'opérateur de Hartree-Fock deviennent :

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\alpha(\beta)} = H_{\mu\nu}^c &+ \sum_{j=1}^{n} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\lambda j}^{\alpha(\beta)} c_{\sigma j}^{\alpha(\beta)} \Big[\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \Big] \\ &+ \sum_{j=1}^{n} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\lambda j}^{\beta(\alpha)} c_{\sigma j}^{\beta(\alpha)} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \end{aligned} \tag{3.21}$$

Les équations de Roothaan s'écrivent sous forme matricielle : $[F^{\alpha(\beta)}][c^{\alpha(\beta)}]=[S][c^{\alpha(\beta)}][e^{\alpha(\beta)}]$ sur une base d'orbitale atomique normée. La méthode d'orthogonalisation symétrique de Löwdin permet d'obtenir sur une base d'orbitales atomiques orthonormée : [F']=[c']=[e] avec $[F']=[S]^{-\frac{1}{2}}[F][S]^{-\frac{1}{2}}$ et $[c]=[S]^{-\frac{1}{2}}[c']$.

Un calcul *ab initio* Hartree-Fock moléculaire nécessite le calcul préalable des intégrales qui permettent de définir les éléments de la matrice de Fock F. Dans une base de N orbitales atomiques, du fait de l'hermiticité de l'hamiltonien de coeur, il faut calculer $P = \frac{N(N+1)}{2}$ éléments de la matrice $H_{\mu\nu}^c$. Le calcul des éléments de la matrice de Fock nécessite également le calcul des intégrales (Annexe A p. 143) du type $\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle$ qui interviennent dans les termes coulombien et d'échange. Ayant P couple d'orbitales φ_μ φ_λ en comptant les termes carrés du type φ_μ φ_μ, on a $\frac{P(P+1)}{2}$ combinaisons différentes du type $\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle$, ce qui fait que le nombre d'intégrales à calculer croît théoriquement comme N^4.

3.2.2 La méthode Fonctionnelle de la densité : DFT

L'énergie électronique de Köhn-Sham s'écrit [60] : $E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$. Dans le cadre du formalisme à spin non restreint (spin α et β) avec les orbitales orthonormées $\Theta_i^\alpha (i = 1, ..., n_\alpha)$ et $\Theta_i^\beta (i = 1, ..., n_\beta)$, on obtient la densité électronique (α) ρ_α et (β) ρ_β : $\rho_\alpha = \sum_{i=1}^{n_\alpha} |\Theta_i^\alpha|^2$, $\rho_\beta = \sum_{i=1}^{n_\beta} |\Theta_i^\beta|^2$

La densité électronique totale vaut : $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$. L'énergie cinétique des électrons E^T, l'énergie d'attraction coulombienne électron-noyaux E^V et l'énergie de répulsion coulombienne de l'auto-interaction de la densité électronique ρ valent :

$$E^T = \sum_{i=1}^{n_\alpha} < \Theta_i^\alpha | -\frac{1}{2}\triangle|\Theta_i^\alpha > + \sum_{i=1}^{n_\beta} < \Theta_i^\beta | -\frac{1}{2}\triangle|\Theta_i^\beta > \tag{3.22}$$

$$E^V = -\sum_{A}^{noyaux} Z_A \int \rho(r)|r - r_A|^{-1} dr \tag{3.23}$$

$$E^J = \frac{1}{2}\int\int \rho(r_1)|r_1 - r_2|^{-1}\rho(r_2)dr_1 dr_2 \tag{3.24}$$

L'énergie d'échange et l'énergie de corrélation (erreur due à l'approximation des électrons indépendants alors qu'en réalité les mouvements des électrons sont corrélés) sont calculées en utilisant une fonctionnelle locale corrigée par le gradient de la densité, cette fonctionnelle est de la forme :

$$E^{XC} = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\alpha\beta}, \gamma_{\beta\beta})dr \tag{3.25}$$

où f désigne une fonction de ρ_α , ρ_β et de leurs gradients $\gamma_{\alpha\alpha} = |\nabla\rho_\alpha|^2$, $\gamma_{\alpha\beta} = \nabla\rho_\alpha.\nabla\rho_\beta$ et $\gamma_{\beta\beta} = |\nabla\rho_\beta|^2$.

En développant les orbitales sur une base ϕ_μ (μ=1,...,N) tel que $\Theta_i^\alpha = \sum_\mu c_{\mu i}^\alpha \phi_\mu$ et $\Theta_i^\beta = \sum_\mu c_{\mu i}^\beta \phi_\mu$, on obtient une équation de la même forme que celle de Roothaan :

$$\sum_{\nu}^{N} (F_{\mu\nu}^\alpha - \epsilon_i^\alpha S_\mu \nu) c_{\nu i}^\alpha = 0 \tag{3.26}$$

On obtient une équation similaire pour les coefficients $c_{\nu i}^\beta$. On définit l'élément de la matrice de Fock : $F_{\mu\nu}^\alpha = H_{\mu\nu}^c + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC\alpha}$ (idem pour $F_{\mu\nu}^\beta$). La matrice de Coulomb s'écrit avec les éléments : $J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma} < \mu\lambda|\nu\sigma >$. La matrice densité totale $P_{\lambda\sigma} = P_{\lambda\sigma}^\alpha + P_{\lambda\sigma}^\beta$ avec $\rho_\alpha = \sum_\mu^N \sum_\nu^N \sum_i^{n_\alpha} (c_{\mu i}^\alpha)^* (c_{\nu i}^\alpha)\phi_\mu\phi_\nu = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^\alpha \phi_\mu\phi_\nu$ et $\nabla\rho_\alpha = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^\alpha \nabla(\phi_\mu\phi_\nu)$ (de même pour ρ_β). L'élément de la matrice de Fock concernant la partie échange-corrélation s'écrit :

$$F_{\mu\nu}^{XC\alpha} = \int \Big[\frac{\delta f}{\delta\rho_\alpha}\phi_\mu\phi_\nu + \big(2\frac{\delta f}{\delta\gamma_{\alpha\alpha}}\nabla\rho_\alpha + \frac{\delta f}{\delta\gamma_{\alpha\beta}}\nabla\rho_\beta\big).\nabla(\phi_\mu\phi_\nu)\Big]dr \tag{3.27}$$

En appliquant la méthode du champ auto-cohérent, on obtient l'énergie Köhn-Sham :

$$E = \sum_{\mu\nu}^{N} P_{\mu\nu} H^{c}_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} < \mu\lambda|\nu\sigma > + E^{XC} \tag{3.28}$$

L'énergie d'échange-corrélation E_{xc} et donc la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ sont obtenues par intégration numérique réalisée sur une grille de points dans l'espace [61]. Ces grilles sont caractérisées par un nombre de couches radiales entourant chaque atome, chacune d'entre-elles contenant de nombreux points angulaires. Il existe de nombreuses techniques d'intégration numérique dont celle développée par Becke [62] qui utilise 20 couches radiales pour définir l'atome d'hydrogène et 5 couches supplémentaires pour chaque couche atomique en plus. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité approximée, les densités d'énergie d'échange $\rho^{4/3}$ et cinétique $\rho^{5/3}$ concernant les molécules H_2, N_2 et P_2 sont très précisément obtenues avec des grilles comportant 50 et 110 points angulaires par couche radiale.

Voici les différentes approximations de la densité électronique.

L' approximation locale de la densité (LDA) ou approximation locale de la densité de spin (LSDA) : le nuage électronique est traité comme un milieu continu, caractérisé par sa seule densité locale. Voici l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons : $E^{LDA}_{xc} = E^{LDA}_{x} + E^{LDA}_{c}$ avec :

$$E^{LDA}_{x} = -\frac{9}{4\alpha_{ex}} \left[\frac{3}{4\pi}\right]^{\frac{1}{3}} \sum_{\gamma} \int \left[\rho^{\gamma}_{1}(\vec{r_1})\right]^{\frac{4}{3}} d\vec{r_1} \tag{3.29}$$

$\alpha_{ex} \simeq \frac{2}{3}$: facteur d'échelle d'échange

$$E^{LDA}_{c} = \int \rho(\vec{r_1}) \epsilon_c \left[\rho^{\alpha}_{1}(\vec{r_1}) \rho^{\beta}_{1}(\vec{r_1})\right] d\vec{r_1} \tag{3.30}$$

$\epsilon_c(\rho^{\alpha}_{1}, \rho^{\beta}_{1})$: énergie de corrélation par électron dans un gaz avec la densité de spin ρ^{α}_{1} et ρ^{β}_{1}.

Extension non locale (NL) à LDA :
Elle est basée sur le gradient de la densité qui représente une mesure de l'inhomogénéité de la densité électronique dans un système fini (comme par exemple, une molécule).

$$E^{NL}_{x} = \sum_{\gamma} \int g(x^{\gamma}) \left[\rho^{\gamma}_{1}(\vec{r_1})\right]^{\frac{4}{3}} d\vec{r_1} \tag{3.31}$$

$g(x^{\gamma})$: fonction du paramètre sans dimension $x^{\gamma} = \frac{|\nabla \rho^{\gamma}_{1}(\vec{r_1})|}{[\rho^{\gamma}_{1}(\vec{r_1})]^{\frac{4}{3}}}$

La fonctionnelle non-locale d'échange de Becke88 [63] a pour expression :

$$E_x = E_x^{LDA} - b\sum_{\sigma}\int \rho_\sigma^{\frac{4}{3}} \frac{x_\sigma^2}{(1+6bx_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma)} d^3r \tag{3.32}$$

avec $x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{\frac{4}{3}}}$ (σ relatif au spin électronique) et le paramètre b = 0.0042 u.a. a été choisi pour approximer des énergies d'échange connues, telles que celles des gaz atomiques inertes. Contrairement aux fonctionnelles courantes d'échange avec correction par gradient de la densité, la fonctionnelle non-locale d'échange de Becke88 [Equation 3.32 p. 38] reproduit correctement le comportement asymptotique en $\frac{1}{r}$ de l'énergie d'échange. La tendance bien connue de l'approximation locale d'échange-corrélation à surestimer l'énergie de liaison est bien compensée par cette correction du gradient pour l'énergie d'échange seulement [64, 65]. Mais, la seule correction de l'échange par le gradient de la densité ne suffit pas pour obtenir des potentiels d'ionisation corrects. Pour obtenir des propriétés thermochimiques de bonne qualité, cette correction doit être accompagnée d'une autre correction par gradient de la corrélation «dynamique» . Celle-ci désigne les mouvements corrélés des électrons aux courtes distances interélectroniques.
L'énergie d'échange-corrélation selon la théorie DFT de Köhn-Sham est rigoureusement obtenue par la formule de connexion adiabatique : $E_{XC} = \int_0^1 U_{XC}^\lambda d\lambda$ avec λ qui est un paramètre de force de couplage inter-électronique qui «allume» la répulsion coulombienne en $\frac{1}{r_{12}}$ entre les électrons ; U_{XC}^λ désigne l'énergie potentielle d'échange-corrélation à une force de couplage intermédiaire λ. Cette formule «connecte» le système de référence de Köhn-Sham non-interagissant (défini par $\lambda = 0$) à un système réel comportant beaucoup d'interactions ($\lambda = 1$) en passant à travers un continuum de système partiellement interagissant ($0 \leq \lambda \leq 1$), tous partageant la densité ρ du système réel. Après avoir réexaminé la formule de connexion adiabatique, Becke a proposé un nouveau mélange «moitié-moitié» qui approxime cette formule comme une moyenne de l'énergie exacte d'échange (à $\lambda = 0$) et de l'énergie potentielle d'échange-corrélation obtenue par l'approximation LSDA (à $\lambda = 1$). La théorie Hartree-Fock inclue également un terme d'échange dans son hamiltonien, ceci a incité Becke à identifier l'énergie d'échange du système non-interagissant ($\lambda = 0$) à l'énergie d'échange Hartree-Fock. Ceci définit le concept de fonctionnelle «hybride » $E_{hybride}^{XC} = C_{HF}E_{HF}^X + C_{DFT}E_{DFT}^{XC}$ telle que B3LYP (Becke's Three Paramater Hybrid functional using the LYP Correlation Functional) :

$$\begin{aligned} E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_X\triangle E_{B88}^X \\ + E_{VWN3}^C + C_C(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \end{aligned} \tag{3.33}$$

Dans cette expression, le coefficient C_0 reflète la relative importance du «caractère indépendant» des particules du système. Le troisième terme est celui de la correction par gradient de la densité de la fonctionnelle Becke88 [Equation 3.32 p. 38].
Après avoir évalué les différentes formes de l'énergie de corrélation par particule dans un gaz homogène d'électrons avec polarisation du spin, Vosko, Wilk et Nusair ont montré les insuffisances de l'approximation usuelle pour l'interpolation entre les états para- et ferromagnétiques. Une formule précise d'interpolation est présentée (fonctionnelle locale

de l'énergie de corrélation VWN3 [66]) [Equation 3.33 p. 38] si bien que l'erreur maximum de l'énergie de corrélation pour un gaz homogène d'électrons avec polarisation de spin est estimée à un milli-Rydberg soit $\simeq$ 2.179 97.10 $^{-21}$ J.
La fonctionnelle de la corrélation de Lee, Yang et Parr E^C_{LYP} [Equation 3.33 p. 38] inclue à la fois des termes locaux et non locaux. La formule de l'énergie de corrélation de Colle et Salvetti dans laquelle l'énergie de corrélation est fonction de la densité électronique et du Laplacien du second ordre de la matrice densité de Hartree-Fock, est réexprimée en fonction de la densité et de la densité locale d'énergie cinétique. La fonctionnelle LYP est obtenue en insérant un développement sous forme de gradient de la densité locale d'énergie cinétique [67]. La correction par gradient de la corrélation influe peu sur les énergies d'atomisation, mais elle est très importante pour les processus «sans conservation des électrons» tels que l'ionisation [68].
Les paramètres $C_0 = 0.20$, $C_X = 0.72$ et $C_C = 0.81$ ont été spécifiés par Becke en approximant les énergies d'atomisation, les potentiels d'ionisation, les affinités protoniques et les énergies atomiques des éléments de la première période appartenant à plusieurs molécules définies par Pople et collaborateurs. La théorie Gaussian-1 (G-1) est une procédure générale de prédiction des énergies moléculaires [69, 70]. Elle consiste à appliquer successivement les méthodes :

- Hartree-Fock
- de perturbation Möller-Plesset (du deuxième et quatrième ordre)
- quadratique d'interaction de configuration

Les deux dernières méthodes permettent de considérer la corrélation électronique. Toutes ces méthodes sont utilisées sur des bases étendues de gaussiennes (incluant des fonctions diffuses s-p, double-d et des fonctions de polarisation f). La théorie G-1 fournit des énergies (énergie de dissociation de liaison, potentiel d'ionisation, affinité électronique et affinité protonique) précises à $\pm$ 3 kcal.mol^{-1} pour des molécules contenant des éléments atomiques de la seconde période. Cette conclusion est basée sur une comparaison de ces énergies avec des données expérimentales obtenues avec une précision de $\pm$ 1 kcal.mol^{-1}.
Il faut noter que dans son travail original, Becke utilisait la fonctionnelle de la corrélation Perdew-Wang1991 plutôt que VWN3 et LYP. Le fait que les mêmes coefficients donnent des résultats corrects avec différentes fonctionnelles justifie physiquement un tel mélange pour l'échange : Hartree-Fock et DFT. Selon Becke, sa fonctionnelle atteint une précision moyenne de l'ordre de 2 kcal.mol^{-1}.

3.2.3 Précision des méthodes Hartree-Fock et DFT

Considérons l'énergie de la molécule homonucléaire H_2 en fonction de la distance interatomique [Figure 3.1 p. 40] :

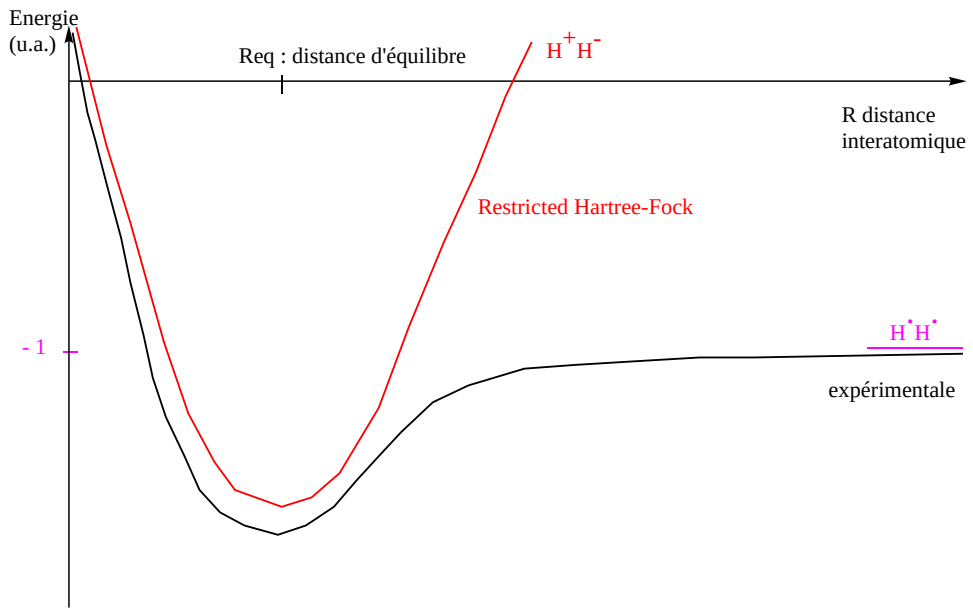


Figure 3.1 – Profil énergétique de dissociation de la molécule d'hydrogène, courbe Hartree-Fock et courbe expérimentale

A toute distance, la méthode Hartree-Fock fournit une énergie qui est supérieure à la valeur expérimentale. En effet, la corrélation entre les mouvements des deux électrons n'est pas prise en compte par la méthode Hartree-Fock. A longue distance, la méthode Restricted Hartree-Fock donne un poids trop important aux formes ioniques, l'énergie est très supérieure à la valeur expérimentale [54]. En effet, l'énergie répulsive coulombienne entre deux électrons s'ajoute à l'énergie de corrélation. On ne peut donc pas étudier la rupture homolytique d'une liaison covalente (impliquée dans un état de transition) avec la méthode Restricted Hartree-Fock. Un calcul *ab initio* post Hartree-Fock tel que l'interaction de configuration (considération de la fonction d'onde exacte) réduit le poids de la forme ionique au profit de la forme covalente, l'énergie de corrélation est, au moins partiellement, prise en compte. La méthode *ab initio* post Hartree-Fock Möller-Plesset traite les effets de corrélation par perturbation.

En revanche, la méthode DFT prend en compte l'énergie de corrélation, les valeurs calculées et les valeurs expérimentales sont très proches.

3.3 Le champ auto-cohérent (SCF : Self Consistent Field)

Les équations de Hartree-Fock $\mathcal{F}\chi_k = e_k\chi_k$ définissent un ensemble de fonctions parmi lesquelles se trouvent des spinorbitales permettant de construire un déterminant de Slater qui approche le mieux la fonction d'onde multiélectronique du système correspondant. En toute rigueur, ces équations ne permettent pas le calcul de ces orbitales puisque l'opérateur $\mathcal{F}$ contient les opérateurs $\mathcal{J}$ et $\mathcal{K}$ qui, pour être définis, supposent que l'on connaissent les solutions de ces équations. Dans la pratique, on sort de ce cercle vicieux par des approximations successives où, à partir des fonctions calculées à la $n^{ième}$ itération, on définit un opérateur $\mathcal{F}$ permettant de calculer un nouvel ensemble de fonctions propres correspondant à la $n+1^{ième}$ itération. Ceci est réalisé jusqu'à ce que le système ait atteint sa cohérence interne (champ auto-cohérent : résolution itérative).
Voici le schéma du principe du champ auto-cohérent [Figure 3.2 p. 41] qui permet de résoudre les équations de Roothaan [F'][c']=[c'][e] [Equation 3.15 p. 34] :

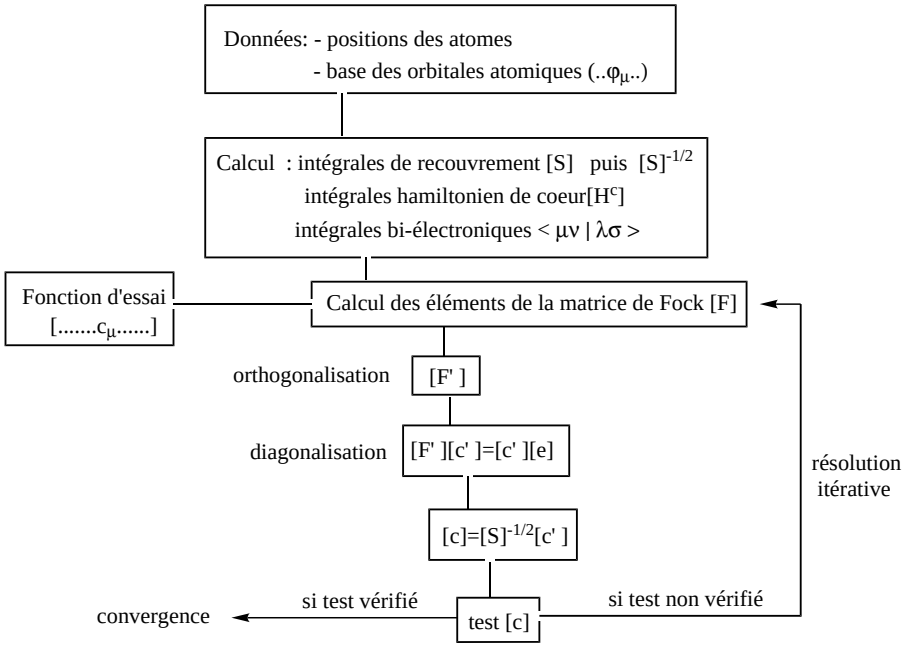


Figure 3.2 – Principe du champ auto-cohérent appliqué à la résolution des équations de Roothaan

Deux méthodes «d'accélération de la convergence » du champ auto-cohérent sont proposées dans le logiciel GAUSSIAN 98. La méthode de la convergence quadratique Hartree-Fock (QC-SCF) a été développée en utilisant le formalisme de l'interaction de configuration (CI), la fonction d'onde Hartree-Fock est raffinée par un calcul de mono-excitation CI modifié [71]. On obient une équation de type Newton-Raphson «freinée par un paramètre de changement de niveau Δ » :

$$c(\Delta) = (\Delta + A + B)^{-1} f \tag{3.34}$$

où c : vecteur coefficient de correction aux spinorbitales moléculaires
$\Delta + A + B$: matrice des dérivées secondes : «hessien »
f : vecteur des dérivées premières, vecteur colonne de la matrice de Brillouin
Le calcul coûteux de la transformation sur quatre indices a été remplacé par une procédure de diagonalisation itérative de CI direct. Cette solution itérative est effectuée par la méthode de variation-perturbation.
Dans le logiciel, loin de la convergence du champ auto-cohérent, on utilise la méthode de minimisation Steepest-Descent pour les premières itérations et Newton-Raphson quand on se rapproche de la convergence. Cette méthode est plus fiable et plus lente que la méthode la méthode DIIS, inversion directe dans l'espace itératif [72]. Cette dernière consiste pour chaque pas i SCF, à construire un vecteur d'erreur e_i. Celui-ci dépend du gradient de l'énergie électronique par rapport aux paramètres SCF (utilisés pour caractériser la fonction d'onde) et il devient négligeable lorsque la convergence est atteinte. On utilise en général, les éléments de la matrice densité ou ceux de la matrice de Fock comme paramètres . On recherche alors une combinaison linéaire de vecteurs de paramètres consécutifs $p = \sum_i c_i p_i$ tel que le vecteur erreur correspondant $\sum_i c_i e_i$ approxime le vecteur nul au sens des moindres carrés. Cette interpolation conduit à un jeu d'équations qui comportent les éléments $B_{ij} = \langle e_i | e_j \rangle$ et c_i. Afin de calculer le vecteur e rapidement, il faut considérer une fonction d'onde SCF avec k groupes d'orbitales. On suppose que le nombre d'occupations n est constant à l'intérieur d'un groupe mais qu'il diffère pour différents groupes (n=2 dans le cas couche fermée, n=1 en couche ouverte et n=0 pour des orbitales vacantes). Une condition nécessaire et suffisante pour que la convergence SCF soit atteinte est la disparition des blocs non-diagonaux, de la matrice de Fock $f = C^+FC$ exprimée dans la base d'orbitales, entre différents groupes d'orbitales. On obtient une formule du vecteur d'erreur e, facilement et rapidement calculable : $e = \sum_{j=1}^{k-1}(FDS - SDF)$ avec la matrice densité $D = C^+NC$ (N : matrice de la densité sur la base d'orbitales, C : matrice de transformation des fonctions de bases aux orbitales) et S : matrice de recouvrement qui vérifie la condition d'orthonormalité $C^+SC = 1$.
La méthode DIIS est également utilisée pour l'optimisation de géométrie (GDIIS).

La résolution du champ auto-cohérent pose également des problèmes «de stratégie de calcul». En effet, les intégrales sont nécessaires pour chaque construction de la matrice de Fock à chaque itération du champ auto-cohérent. Les procédures conventionnelles SCF consistent à calculer une fois ces intégrales et à les stocker sur le disque dur de la station de travail. Pour les molécules de taille moyenne (environ 100 fonctions de bases), cette stratégie est la plus efficace en temps de calcul. Pour les molécules de taille conséquente, le nombre d'intégrales devient très important (croissance en M^4 avec M, le nombre de fonctions de bases), il devient donc impossible de les stocker en mémoire. L'approche non conventionnelle ou directe consiste à recalculer les intégrales bi-électroniques à chaque itération n. L'augmentation du temps de calcul est raisonnable grâce à [73] :

- l'amélioration des coefficients d'essai $c_{\mu i}$ par un calcul préliminaire sur une base réduite
- l'accélération de la convergence
- l'emploi d'une construction récursive de la matrice de Fock : $F^n = F^{n-1} + G(P^n - P^{n-1})$ avec la matrice densité P et G la valeur de l'intégrale la plus importante sur les fonctions primitives gaussiennes concernant différentes couches i, j, k et l
- l'élimination des intégrales insignifiantes déterminées par le calcul d'un cut-off de la densité pondérée par G

Pour les molécules de taille conséquente, l'approche directe est devenue plus rapide que l'approche conventionnelle à cause [74] :

- de l'amélioration de l'estimation des intégrales i, j, k et l
- du stockage sélectif des intégrales de plus grande valeur et les plus couramment utilisées
- de la décomposition de la matrice densité courante par combinaison linéaire de matrices densité antérieures (pour lesquelles la contribution bi-électronique à la matrice de Fock a été calculée) et d'une partie restante ΔD qui est minimisée. Ainsi, la construction de la matrice de Fock courante nécessite seulement le calcul de ΔD.
- de l'utilisation de fonctions de base symétrisées pour tous les groupes de symétrie

3.4 Base utilisée pour représenter les orbitales atomiques : les gaussiennes

Pour les atomes hydrogénoïdes, on dispose d'une solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger [53] : $\varphi_{n,l,m} = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \chi)$
r, θ, χ : coordonnées polaires qui repèrent la position de l'électron par rapport au noyau (origine du repère)
n, l, m : nombre quantique respectivement principal, azimutal, magnétique
$R_{n,l}(r)$: fonction radiale (polynôme de Laguerre) et $Y_{l,m}(\theta, \chi)$: harmonique sphérique
Dans le cas de système multiélectronique, l'existence d'interaction coulombienne entre les électrons rend considérablement plus difficile la résolution de l'équation de Schrödinger. Les fonctions hydrogénoïdes sont donc remplacées par des fonctions plus simples : les orbitales de Slater. Celles-ci permettent de décrire analytiquement les orbitales atomiques car elles présentent une décroissance exponentielle à longue distance et des dérivées non nulles à faible distance (i.e. proche du noyau). En particulier, elles représentent bien la densité électronique dans les régions les plus touchées par la liaison chimique, ainsi que les interactions inter et intra-moléculaires grâce à leur forme analytique de décroissance.
En réalité, les orbitales de Slater ne diffèrent des fonctions hydrogénoïdes que par la fonction radiale : $R_n(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}$ avec N qui est une constante de normation et $\zeta = \frac{Z^*}{n}$
Z^* désigne la «charge effective du noyau» , estimée à partir du numéro atomique Z, à l'aide de relations empiriques (les électrons «voient» la charge du noyau, diminué des effets d'écran crées par les autres électrons).
Le produit d'orbitales de Slater est difficile à calculer à cause de la présence du terme $e^{-\zeta r}$. Une solution, proposée par Boys dans les années 50, consiste à développer ce terme sur une base de fonctions gaussiennes : $e^{-\alpha r^2}$. En effet, le produit de deux d'entre-elles, centrées en deux points A et B, est équivalent à une gaussienne unique, centrée sur un point du segment [AB]. Le calcul des intégrales multicentriques se ramène donc à une intégrale monocentrique facilement calculable.

La précision des résultats dépend évidemment du nombre de gaussiennes utilisées pour développer chaque orbitale. Voici l'exemple de la représentation de l'orbitale de Slater φ_{1s} par une, deux puis trois (base STO3G) gaussiennes [Figure 3.3 p. 45] en fonction de la distance électron-noyau (u.a.).

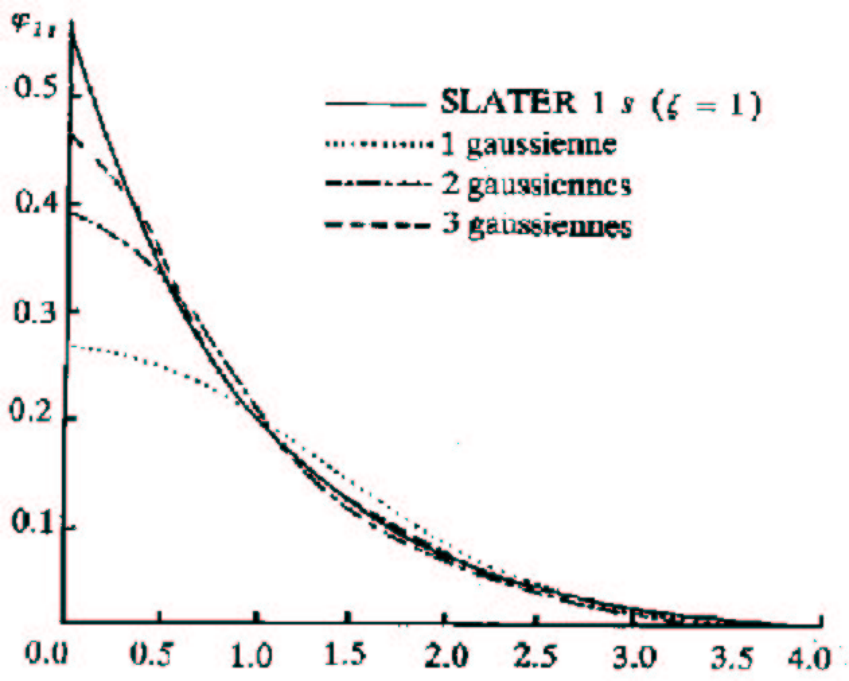


Figure 3.3 – Développement d'une orbitale de Slater 1s sur 3 gaussiennes

Cette précision se mesure à la valeur de l'énergie qui, étant obtenue par un calcul variationnel, approche la valeur exacte par valeurs supérieures, donc décroît lorsque la qualité de la base croît. Elle tend vers une limite appelée «limite Hartree-Fock» [Tableau 3.1 p. 45] qui, du fait de l'approximation orbitale (énergie de corrélation) demeure supérieure à la valeur exacte de l'énergie. Voici par exemple les valeurs numériques relatives à la molécule d'eau dans sa géométrie expérimentale et aux bases de fonctions utilisées dans les calculs.

base	STO3G	4-31G	6-31G*	6-31G**	limite Hartree-Fock
énergie (u.a.)	-74.963	-75.907	-76.011	-76.023	-76.065

Tableau 3.1 – Energie totale de la molécule d'eau dans sa géométrie d'équilibre obtenue avec des bases d'orbitales standard

La base STO3G signifie que chaque orbitale de Slater est développée sur 3 gaussiennes ; ainsi l'orbitale de Slater 1s ($\zeta = 1$) a pour développement : $\varphi = d_1 e^{-\alpha_1 r^2} + d_2 e^{-\alpha_2 r^2} +$

$d_3 e^{-\alpha_3 r^2}$
La valeur optimale des exposants α_i des gaussiennes et de leurs coefficients d_i dans le développement est déterminée une fois pour toute en recherchant le maximum de l'intégrale de recouvrement de la fonction et celle de son développement.

Pople et al. ont montré dans les années 70 que l'amélioration de la description des couches internes (passage de la base 4-31G à 5-31G puis à 6-31G) conduit à diminuer les énergies atomiques et moléculaires. Mais celle-ci modifie peu les énergies de réaction (énergie d'hydrogénation, de dissociation de liaison) et les géométries d'équilibre [75].
En réalité, l'obtention de fonctions d'onde de qualité en orbitales de Slater passe par l'utilisation d'une base double, voir triple dzéta ... Dans le cas de l'ion moléculaire H_2^+, l'orbitale moléculaire Ψ peut avoir la forme suivante : $\Psi = C(e^{-\zeta r_a} + e^{-\zeta r_b})$
r_a, r_b : distance de l'électron par rapport au noyau a et b respectivement
C : constante de normation
Pour obtenir une expression précise de Ψ selon la distance inter-atomique, il faut utiliser la base triple dzéta :

- $\zeta = 1$: noyaux séparés de l'infini
- $\zeta = 1.24$: noyaux séparés de la distance d'équilibre
- $\zeta = 2$: noyaux confondus

Au lieu de faire varier l'exposant ζ d'une seule exponentielle par orbitale atomique, on préfère généralement utiliser deux, voir trois exponentielles d'exposants fixés et différents. On peut vérifier qu'une combinaison linéaire de deux ou trois exponentielles décroissantes, avec des coefficients variables, diffère assez peu d'une seule exponentielle avec un exposant variable. L'obtention de fonctions d'onde de qualité en orbitales de Slater passe par l'utilisation d'une base double, triple dzéta... Cette pratique peut se transposer dans le cas des bases de gaussiennes en utilisant pour chaque état monoélectronique, non pas une mais deux, voire trois... combinaisons de plusieurs gaussiennes nommée contraction.
Par ailleurs, l'orbitale moléculaire $\Psi_g(H_2^+) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\varphi_a + \varphi_b)$ peut s'écrire avec deux orbitales atomiques de la forme : $\varphi = N(\varphi_{1s} + \lambda\varphi_{2p})$. L'orbitale 2p confère à l'orbitale Ψ une dissymétrie qui correspond à une déformation du nuage électronique de l'atome en direction de l'autre noyau, ce qui équivaut à une polarisation de celui-ci, l'orbitale $2p_z$ est donc une orbitale de polarisation.
L'étude de la structure électronique et de la distribution de la densité de spin des radicaux peroxyles avec la méthode (DFT/B3LYP) a montré que la base $6-31G^*$ était une base optimale en considérant la précision et les temps de calcul [76, 77].
La base $6-31G^*$ ou 6-31G(d), couramment utilisée avec la fonctionnelle B3LYP, comporte donc :

- 6 gaussiennes contractées pour décrire les couches internes
- 1 contraction de 3 gaussiennes pour la couche de valence et une gaussienne isolée pour les couches externes
- * désigne une orbitale de polarisation qui est représentée par une seule gaussienne. On ajoute donc des fonctions de type d à une base comportant des orbitales s et p. On ne polarise uniquement que les atomes lourds (i.e. tous sauf les hydrogènes).

La base 6-31G(d,p) ou $(6-31G^{**})$ signifie que l'on polarise les atomes lourds et les atomes

d'hydrogènes en incorporant des fonctions de type p. L'apport des fonctions de polarisation améliorent les énergies d'hydrogénation, les énergies obtenues avec $6-31G^{*}$ et $6-31G^{**}$ sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales [78]. Pople et Hariharan ont également obtenu avec la méthode *ab initio* Hartree-Fock/$6-31G^{*}$ pour les molécules AH_n (avec l'atome A=C,N,O,F) dans leur état stable ou faiblement excité, des géométries proches de l'expérience bien qu'une sous-estimation systématique des longueurs de liaisons de 3% ait été constatée [79].

Le logiciel GAUSSIAN 98 [80, 81] permet de calculer toutes les propriétés physico-chimiques d'un système moléculaire en utilisant une base de fonctions gaussiennes (Annexe A p. 143). Par ailleurs, la grande majorité des études de phénomène réactionnel est réalisée avec ce logiciel.

Chapitre 4

Calcul de l'énergie des systèmes macromoléculaires

Les méthodes conventionnelles de la chimie quantique sont soit trop coûteuses en temps de calcul pour être appliquées à des systèmes de tailles importantes soit trop approximatives pour obtenir des résultats fiables. Actuellement, différentes approches sont développées dans le but d'obtenir des résultats précis pour un grand système, Morokuma les décrit dans un article [82] :

- Les méthodes de corrélation locale ont été développées par Pulay en 1983. Comme dans les molécules, les mouvements des électrons sont corrélés à courte portée, la corrélation peut-être traitée efficacement en utilisant des orbitales moléculaires localisées (LMO). La méthode Möller-Plesset du second ordre MP2-LMO a été ainsi implémentée (Rauhut et al. 1998). Un calcul LMO-MP2 de $(H_2O)_{60}$ comportant 180 atomes et 1440 fonctions de bases a été réalisée en 2000 (Hertz et al.). Stewart a également utilisé cette base LMO pour accélérer les méthodes semi-empiriques. Le code développé MOZYME (1996) a ainsi acquis une dépendance linéaire pour les grands systèmes. Une application concernant l'optimisation partielle de la géométrie de la bactériorhodopsine a été ainsi réalisée (environ 3600 atomes, Houjou et al. 1998).
- La méthode divide-and-conquer (DAC) a été proposée par Yang en 1991. Elle consiste à diviser un grand système en plusieurs sous-systèmes, à déterminer la densité électronique de tous ces sous-systèmes séparément, à sommer les contributions de tous ces sous-systèmes avec des fonctions de partition appropriées pour obtenir la densité électronique totale et à calculer l'énergie totale du système. Cette méthode est applicable aux méthodes DFT, Hartree-Fock et semi-empiriques (Lee et al. 1998). Elle évite de résoudre une grande équation séculaire mais elle conduit à résoudre plusieurs petites équations, ce qui permet de gagner beaucoup de temps de calcul. L'optimisation de géométrie de la Lysozyme est une application de la méthode DAC (1960 atomes, Dixon et Merz 1996).
- La méthode de la fonctionnelle de la densité à dépendance linéaire. Un calcul DFT comporte trois étapes très coûteuses en temps de calcul. L'une concerne le potentiel de Coulomb à longue portée, différentes versions de la méthode des multipôles rapides (FMM : fast multipole method) ont été proposées pour approximer ce terme.

La méthode des multipôles rapides FMM est conseillée dans Gaussian98 pour des calculs concernant des systèmes de tailles importantes avec des fonctionnelles de la densité «pures» (non hybrides). La méthode GvFMM est une extension des multipôles rapides de Greengard pour des charges discrètes à une distribution continue de charges gaussiennes [83]. La rapidité de la méthode GvFMM repose sur l'idée que le potentiel dû à la distribution de charges peut être représenté à distance par le potentiel dû à la somme de leur extension multipolaire. On sépare le traitement des interactions charge-charge en deux catégories : le champ proche où elles sont traitées exactement et le champ éloigné où elles sont traitées via les multipôles [84]. En considérant uniquement les intégrales bi-électroniques du terme coulombien dans le cadre de la méthode GvFMM, l'énergie et le gradient de l'énergie [85] sont linéairement dépendants mais l'hessien [86] ne l'est pas, seulement une légère accélération par rapport à la méthode PRISM (Annexe A p. 143).
Les potentiels d'échange et de corrélation sont traités par des quadratures linéairement dépendantes [87]. La diagonalisation de l'hamiltonien qui croît comme le nombre de fonctions de base à la puissance 3, a été remplacée par l'utilisation de méthodes telles que celle de la recherche de la matrice densité par le gradient conjugué (CG-DMS). Pour les grands systèmes, une dépendance linéaire a été atteinte et appliquée à $(H_2O)_{60}$ et à un fragment d'ARN (1026 atomes, Scuseria 1999).

- La méthode des pseudo-potentiels consiste à remplacer les électrons non essentiels par un pseudo-potentiel. Des potentiels effectifs de coeur atomique (ECP) et des potentiels moléculaires tels que celui du potentiel de fragment moléculaire (MFP) ont été développés. Gordon (2001) a ainsi remplacé des molécules de solvant comme l'eau par un potentiel effectif basé sur des calculs ab-initio et a étudié les propriétés de solutés dans l'eau. La méthode «embedding» peut être considérée comme une méthode de potentiel effectif. Cette méthode consiste à diviser le système en 2 régions, un calcul d'orbitales moléculaires est accompli pour la région 2 pour produire un potentiel mono-électronique effectif pour la région 1, enfin un calcul d'orbitales moléculaires est réalisé pour la région 1 sous l'influence du potentiel de la région 2. Ce principe a permis d'étudier des espèces adsorbées sur une surface solide (Govind et al. 1999, Nakatsuji 1997).
- Les méthodes hybrides QM/MM (Mécanique Quantique/Mécanique Moléculaire, Gao 1995) utilisent différents niveaux de calcul pour différentes parties de la molécule. Par exemple, des méthodes semi-empiriques ont été combinées avec des méthodes de la mécanique moléculaire (Warshell et Karplus 1972, Field et al. 1990). Pour la plupart des méthodes hybrides, l'hamiltonien du système s'écrit : $\mathrm{H} = \mathrm{H}^{QM} + \mathrm{H}^{MM} + \mathrm{H}^{QM-MM}$ avec H^{QM} qui désigne l'hamiltonien de la partie quantique et H^{MM} l'énergie de la partie mécanique moléculaire. L'interaction entre les deux parties, H^{QM-MM}, peut être traitée soit par la mécanique moléculaire soit par la mécanique quantique «polarisée» par l'autre partie. Le principe *ab initio* du champ autocohérent local (LSCF) permet d'optimiser une fonction d'onde avec la contrainte que quelques spinorbitales prédéfinies soient gelées. Cette méthode est appliquée aux méthodes hybrides QM/MM, la frontière X-Y (liaison covalente entre atome X quantique et Y classique) entre les deux systèmes est représentée par des orbitales liantes strictement localisées qui sont gelées dans la procédure LSCF [88]. Les

charges ponctuelles du système MM interagissent avec les électrons du système QM. Pour assurer l'électroneutralité du système, une charge +1 est ajoutée aux charges classiques des atomes Y car ils contribuent au système QM sous la forme d'un électron. Afin de permettre l'optimisation de géométrie, un potentiel de liaison frontière a été développé. Les méthodes de la mécanique quantique (*ab initio* Hartree-Fock et DFT) combinées avec celles de la mécanique classique (champ de force : Amber et UFF) peuvent être utilisées dans la méthode hybride QM/MM pour calculer l'énergie et le gradient de l'énergie. D'autres méthodes hybrides reposant sur le principe de «l'atome lien» existent [89, 90]. Des atomes d'hydrogènes sont utilisés pour décrire la frontière entre les sous-systèmes. La méthode ONIOM(analogie à la peau d'un oignon) est une façon d'extrapoler un niveau de calcul élevé sur un grand système.

4.1 La méthode mixte ONIOM

Développée principalement par Morokuma, cette méthode consiste à découper le système en n différentes couches. L'utilisateur choisit les couches et les méthodes de chimie quantique appliquée à celles-ci. L'idée dominante est de traiter la partie active du processus chimique (système modèle) étudié, avec le niveau de théorie le plus élevé, le reste du système étant traité avec un niveau inférieur, tout ceci afin de réduire les temps de calcul. Les atomes frontières présents dans les couches de niveaux inférieurs sont remplacés par des atomes d'hydrogène dans les couches de niveaux supérieurs (longueurs de liaisons suivant un facteur d'échelle g, g=0.700 pour une liaison N-C et 0.724 pour C-C). Les algorithmes standard d'optimisation de géométrie disponibles pour les méthodes [*ab initio* (Hartree-Fock, Möller Plesset, Interaction de configuration quadratique), DFT (toutes les fonctionnelles implémentées dans GAUSSIAN 98 dont B3LYP), semi-empirique (cndo, mndo, am1, pm3), mécanique moléculaire (champ de force AMBER, DREIDING, UFF)], peuvent être utilisés par la méthode ONIOM [91]. Le nombre de pas nécessaire pour l'optimisation du système global devrait être le même que celui du système modèle.
Cette méthode travaille par «retranchement» c'est-à-dire que le système est d'abord entièrement traité avec le niveau théorique inférieur auquel on enlève les contributions correspondant aux niveaux théoriques supérieurs. Le calcul ONIOM de l'énergie totale et du gradient (ainsi que les dérivées d'ordre supérieur comme la matrice hessien) peut être effectué en calculant (2n-1) énergies séparées et gradients de l'énergie [92]. On obtient l'expression suivante de l'énergie :

$$\begin{aligned} E(ONIOM3) = {} & E(niveau \quad théorique \quad supérieur, \quad système \quad modèle) \\ & + E(niveau \quad théorique \quad intermédiaire, \quad système \quad intermédiaire) \\ & + E(niveau \quad théorique \quad inférieur, \quad système \quad réel) \\ & - E(niveau \quad théorique \quad intermédiaire, \quad système \quad modèle) \\ & - E(niveau \quad théorique \quad inférieur, \quad système \quad intermédiaire) \end{aligned} \tag{4.1}$$

L'implémentation du gradient de l'énergie, de la matrice hessien et de dérivées d'ordre supérieur par aux coordonnées nucléaires et le vecteur champ électrique permet de calculer les fréquences de vibration, les intensités Infra-Rouge, les intensités Raman, les moments dipolaires et les hyperpolarisabilités [93].
La géométrie optimisée et les fréquences de vibration de l'ONIOM2(B3LYP/D95V : *ab initio* Hartree-Fock/sto-3g) de l'acétaldéhyde en considérant comme système modèle le formaldéhyde ont été comparées à celles de l'acétaldéhyde entièrement traité avec les deux niveaux de calcul.

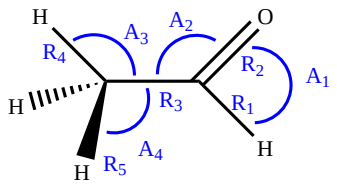


Figure 4.1 – Paramètres géométriques de l'acétaldéhyde

Les paramètres géométriques (R_1, R_2 et A_1 [Figure 4.1 p. 51]) présents dans la couche supérieure correspondent bien à ceux estimés avec le calcul B3LYP réalisé sur tout le système. De façon similaire, les paramètres de la couche inférieure (R_4, R_5, A_3 et A_4 [Figure 4.1 p. 51]) correspondent bien à ceux estimés avec le calcul *ab initio* Hartree-Fock réalisé sur tout le système, tout comme le paramètre (R_3) connectant les deux couches. Une analyse similaire peut être faite pour les fréquences de vibration des modes normaux localisés dans les deux couches à l'exception des fréquences dont les modes normaux sont délocalisés dans les deux couches qui sont une moyenne de celles estimées par les deux niveaux théoriques. Les mêmes remarques sont valables pour l'ONIOM3(B3LYP/D95V :MP2/sto-3g :*ab initio* Hartree-Fock/sto-3g) du propanal en considérant comme système modèle HCHO et comme système intermédiaire CH_3CHO.
Les énergies de dissociation peuvent être calculées de manière très précise avec la méthode ONIOM. Par exemple, la méthode IMOMO (ONIOM avec orbitale moléculaire + orbitale moléculaire intégrée) a permis de calculer les énergies de dissociation de liaison C-H et C-C d'une série d'hydrocarbures R_1-R_2 $\rightarrow$ R_1 + R_2, avec R_1 = H ou CH_3 et le plus important groupement R_2 : $C(C_6H_5)_2(CH_3)$ [94]. La méthode G-2 modifiée de Pople nommée G2MS(R) est utilisée pour le système modèle CH_3-CH_3, elle est combinée avec la méthode B3LYP/6-31G. L'énergie de liaison CH_3-$CH(CH_3C_6H_5)$ obtenue est de 68.3 kcal.mol^{-1} , ceci est en bon accord avec la valeur expérimentale à 298 K : 74.6 kcal.mol^{-1}. L'énergie de dissociation de l'hexaphényléthane a été prédite par la méthode ONIOM(G2MS(R) :RPM2/6-31G(d) :B3LYP/3-21G)//ONIOM(B3LYP/6-31G :B3LYP/3-21G) commme étant positive, l'hexaphényléthane est donc un composé stable bien que la liaison soit vraiment faible [95]. La géométrie a été optimisée avec la méthode ONIOM(B3LYP/6-31G :B3LYP/3-21G), la méthode G2MS(R) est issue de la méthode d'extrapolation G-2, précédemment décrite.
Il est également possible de combiner la méthode ONIOM avec la méthode du modèle du continuum polarisable (PCM) pour inclure l'influence du solvant. La solvatation de la mérocyanine $H_2N(C_2H_2)_3CHO$ a été réalisée avec l'ONIOM(B3LYP/6-31G(d) :*ab ini-*

tio Hartree-Fock/3-21G)-PCM. Les longueurs de liaison, quelle que soit la façon dont les couches sont découpées, sont proches de celles du calcul de référence B3LYP-PCM tout comme l'énergie de solvatation [96]. La méthode ONIOM-PCM, qui inclut dans les 3 sous-calculs le calcul du champ de réaction obtenu de manière auto-cohérente en utilisant la densité ONIOM intégrée, est très précise. Le déplacement chimique de l'azote 15 est obtenu en bon accord avec la méthode B3LYP-PCM qui diffère franchement du déplacement obtenu pour la molécule isolée avec la méthode B3LYP. La méthode ONIOM-PCM est idéale pour étudier la structure électronique (géométrie, énergie ...) d'une molécule de soluté en solution. En plus de considérer les effets à longues portées de la masse du solvant, on peut inclure quelques molécules discrètes de solvant dans le système réel sans augmenter beaucoup le temps de calcul.
La méthode ONIOM a été modifiée afin de traiter des systèmes dynamiques en permettant l'échange de solvant entre les différentes couches [97]. Pour réaliser ceci, une couche de «changement» a été glissée entre la couche modèle (Mécanique Quantique) et la couche réelle : système complet (Mécanique Moléculaire). Le test réalisé par dynamique moléculaire sur une solution ionique (Li^+ dans l'ammoniac) en considérant des molécules explicites de solvant et un champ de réaction (modèle du continuum diélectrique) montre que l'échange de molécules de solvant modifie peu les conditions d'équilibre thermodynamique.
Les énergies d'activation estimées avec la méthode ONIOM, en prenant un système modèle comportant les paramètres géométriques correspondant aux principales composantes de la coordonnée de réaction, sont également très précises. L'influence des effets stériques des groupements R_1, R_2, R_3 sur l'enthalpie libre d'activation de la réaction de substitution nucléophile SN2 : $Cl_a^- + C(H_2Cl_b)\text{-}C(R_1R_2R_3) \rightarrow Cl_b^- + C(H_2Cl_a)\text{-}C(R_1R_2R_3)$ a été estimée avec la méthode ONIOM(MP2/6-31G* :MM2) en prenant comme modèle le cas où R_1, R_2, R_3 sont des atomes d'hydrogène. Dans le cadre de la méthode de la mécanique moléculaire, MM2 désigne un champ de force. Les enthalpies libres d'activation fournies par ONIOM sont de 8.4, 8.1, 10.2 et 14.3 kcal.mol^{-1} pour les systèmes éthyle, propyle et néopentyle alors que les valeurs correspondantes sont de 8.4, 7.1, 9.1 et 10.4 kcal.mol^{-1} pour le calcul tout MP2 [91]. Même si les valeurs sont légèrement différentes, l'ordre est respecté.
Les enthalpies libres d'activation de diverses réactions d'addition de type Diels-Alder ont également été étudiées (acroléine + isoprène ou le 2-méthyl-1,3-butadiène : A), (acroléine + 2-tert-butyl-1,3-butadiène : B) et (éthylène + 1,4-di-tert-butyl-1,3-butadiène : C). Pour la réaction A, le système modèle est l'éthylène + butadiène , le système intermédiaire acroléine + butadiène. L'enthalpie libre d'activation obtenue par la méthode ONIOM3(B3LYP/6-31G(d) :*ab initio* Hartree-Fock/6-31G(d) :MM3) est de 17.8 kcal.mol^{-1}, celle-ci est proche de celle fournie par B3LYP/6-31G(d) à savoir 19.2 kcal.mol^{-1}. Toutefois, la méthode ONIOM3(B3LYP/6-31G(d) :MM3 :MM3) n'est pas satisfaisante (21.9 kcal.mol^{-1}). Ceci révèle l'importance de bien découper le système, il faut prendre en compte les effets électroniques du groupement carbonyle du système intermédiaire par une méthode appropriée (*ab initio* Hartree-Fock ou B3LYP). Par contre, un simple champ de force comme MM3 suffit pour représenter les effets stériques du substituant (groupement méthyle pour A) présents dans le système réel. Pour la réaction B, la méthode ONIOM3 est également satisfaisante car l'ONIOM3(B3LYP :*ab initio* Hartree-Fock :MM3) estime

une enthalpie libre d'activation proche de B3LYP (respectivement 15.0 et 16.4 kcal.mol^{-1}). Pour la réaction C, le système intermédiaire est l'éthylène + 2,4-hexadiène. L'enthalpie libre d'activation de l'ONIOM3(MP4 :MP2 :MM3) (35.4 kcal.mol^{-1}) est proche de celle fournie par MP4/6-31G(d) (33.1 kcal.mol^{-1}). Il faut noter la bonne valeur obtenue par l'ONIOM3(MP4 :MM3 :MM3) soit 36.2 kcal.mol^{-1}.

En conclusion, la méthode ONIOM(Mécanique Quantique, Mécanique Moléculaire) fournit des enthalpies libres d'activation acceptables à la vue de la simplification introduite.

4.2 La mécanique moléculaire : notion de champ de force

Dans le cadre de la mécanique moléculaire, on définit une molécule comme étant un ensemble de masses ponctuelles interagissant par l'intermédiaire de forces harmoniques (en premières approximations). Chaque champ de force permet d'évaluer l'énergie potentielle du système en utilisant différents paramètres issus de l'expérience et/ou de calculs quantiques *ab initio* (Hartree-Fock, DFT). L'énergie comprend des termes d'interaction entre atomes liés :

- énergie d'étirement de liaison $E_{stretch}$
- énergie d'angle de valence E_{bend}
- énergie de torsion E_{tor}, fonction des angles dièdres

et des termes d'interactions entre atomes non liés (i.e. séparés par plus de trois liaisons) :

- énergie d'interactions électrostatiques E_{el}
- énergie de Van der Waals (interactions stériques) E_{VDW}

La plupart des champs de force sont limités à des combinaisons particulières d'atomes, mais le champ de force UFF utilise des règles qui permettent de traiter tous les atomes du tableau périodique [98], les règles sont basées sur la nature de l'atome, son hybridation et sa connectivité.

L'étirement de la liaison est traité soit comme un oscillateur harmonique :

$$E_{stretch} = \frac{1}{2} K_{ij} (r - r_{ij})^2 \tag{4.2}$$

K_{ij} : constante de force (kcal.mol^{-1})/ Å^2
r_{ij} : longueur de la liaison à l'équilibre (Å)
soit comme une fonction de Morse qui inclut implicitement des termes anharmoniques à

proximité de la géométrie d'équilibre :

$$E_{stretch} = D_{ij}[e^{-\alpha(r-r_{ij})} - 1]^2 \tag{4.3}$$

D_{ij} : énergie de dissociation (kcal.mol^{-1})

$$\alpha = (\frac{K_{ij}}{2D_{ij}})^{\frac{1}{2}} \tag{4.4}$$

La déformation de l'angle de valence est évaluée à l'aide d'un développement en série de Fourier en fonction du cosinus de l'angle de valence θ :

$$E_{bend} = K_{ijk} \sum_{n=0}^{m} C_n \cos n\theta \tag{4.5}$$

K_{ijk} : constante de force
C_n : coefficients
L'énergie de torsion est définie de façon analogue en fonction de l'angle dièdre ϕ_{ijkl} :

$$E_{tor} = K_{ijkl} \sum_{n=0}^{m} C_n \cos n\phi_{ijkl} \tag{4.6}$$

Les coefficients C_n et les constantes de force K_{ijkl} sont déterminés par la barrière de potentiel V_ϕ (kcal.mol^{-1}), la périodicité du potentiel et l'angle de torsion à l'équilibre.
L'énergie d'interaction électrostatique est fonction des charges partielles atomiques (unité électronique) Q_i, de la distance inter-électronique R_{ij} (Å) et de la constante diélectrique du milieu ϵ (molécule isolée, $\epsilon = 1$) :

$$E_{el} = 332.0637\Big(\frac{Q_i Q_j}{\epsilon R_{ij}}\Big) \tag{4.7}$$

L'énergie de Van Der Waals est définie selon le potentiel de Lennard-Jones (6 -12), le premier terme désigne l'énergie attractive de dispersion à longue distance et le second l'énergie de répulsion entre les nuages électroniques à courte distance :

$$E_{VDW} = D_{IJ}\Big(- 2\Big[\frac{x_{IJ}}{x}\Big]^6 + \Big[\frac{x_{IJ}}{x}\Big]^{12}\Big) \tag{4.8}$$

D_{IJ} : profondeur du puits de potentiel, estimée en fonction des énergies atomiques de Van Der Waals (kcal.mol^{-1}).
x_{IJ} : longueur de liaison de Van Der Waals (Å).

L'étude de petites molécules organiques (H_m AB H_n) [99] a permis de comparer (analyse de l'erreur absolue moyenne) la méthode du champ de force UFF avec différents niveaux théoriques semi-empiriques (MNDO, AM1 et PM3) [Tableau 4.1 p. 55] et *ab initio* Hartree-Fock [Tableau 4.2 p. 55].

critère géométrique étudié (erreur absolue moyenne)	MNDO	AM1	PM3
longueurs de liaisons (Å)	0.054	0.050	0.036
angles de valence (degré)	4.3	3.3	3.9
angles de torsion (degré)	21.6	12.5	14.9

Tableau 4.1 – Critères géométriques évalués par les méthodes semi-empiriques MNDO, AM1 et PM3

critère géométrique étudié (erreur absolue moyenne)	Hartree-Fock (6-31g*)
longueur de liaison simple AB (Å)	0.030
longueur de liaison multiple AB (Å)	0.018
longueur de liaison AH (Å)	0.014
angle de valence (degré)	1.5

Tableau 4.2 – Critères géométriques évalués par la méthode *ab initio* Hartree-Fock

UFF prédit des structures correctes pour les hydrocarbures, les alcènes, les amines saturées, les systèmes aromatiques. En effet, les longueurs de liaisons sont de $\pm$ 0.02 Å par rapport aux valeurs expérimentales, les angles de valence sont estimés à $\pm$ 3 degrés.

Chapitre 5

Calcul de l'enthalpie libre d'activation d'un système

5.1 Description théorique d'un chemin réactionnel

Pour chaque géométrie des noyaux, on calcule l'énergie électronique par la méthode du champ auto-cohérent. Mais l'énergie d'un système moléculaire est fonction des coordonnées des noyaux, on recherche donc les conformations stables en minimisant l'énergie (i.e. en optimisant la géométrie). Pour réaliser cette optimisation, le système de N atomes est défini à partir de 3N-6 coordonnées internes indépendantes pour une molécule non linéaire (3N-6 «degrés de liberté»).

On définit les éléments du vecteur gradient (dérivée première de l'énergie par rapport à une coordonnée $G_i = \frac{\partial E}{\partial q_i}$) et ceux de la matrice hessien (dérivée seconde de l'énergie par rapport à deux coordonnées) $H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}$. Dans le cadre de l'approximation harmonique (uniquement valable près des points stationnaires : point où le gradient est nul), on obtient l'expression de l'énergie à la $K^{ième}$ étape de minimisation [100].

$$E(R) = E(R_K) + G_K^T(R - R_K) + \frac{1}{2}(R - R_K)^T H_K (R - R_K) \tag{5.1}$$

Dans le cadre du modèle de l'oscillateur harmonique, la déformation élastique de la liaison est due à une force de rappel harmonique $\vec{F}$, proportionnelle au déplacement $\vec{x}$: $\vec{F} = -k\vec{x} = -\vec{grad}E_p$. L'énergie potentielle vaut $E_p = \frac{1}{2}kx^2$ avec la constante de force $k = \frac{\partial^2 E_p}{\partial x^2} = \mu {w_0}^2 = 4\pi^2\mu\nu^2$, μ désigne la masse réduite, w_0 la pulsation propre de l'oscillateur et ν la fréquence de vibration. On a atteint un point stationnaire (minimum ou état de transition), lorsque le gradient est faible. La nature du point stationnaire est indiquée par le signe des constantes de forces (matrice hessien) ; s'il est positif (négatif), on a atteint un minimum (maximum). L'état de transition est défini comme étant un maximum le long de la coordonnée de réaction et un minimum suivant toutes les autres directions (point selle d'ordre 1). L'état de transition est caractérisé par une seule constante de force k négative (interprétée physiquement par une liaison qui se rompt) qui correspondrait à une fréquence imaginaire ν_i. Il faut s'assurer que l'état de transition [Figure 5.1 p. 57] est

bien celui de la réaction étudiée en vérifiant que la coordonnée de réaction (vecteur propre correspondant à la valeur propre négative du hessien) a une composante prépondérante sur les liaisons caractéristiques de la réaction (liaison en formation ou en rupture) [61]. De plus, il faut vérifier que l'état de transition connecte réellement le réactif et le produit (méthode IRC [101, 102] : suivi de la coordonnée de réaction intrinsèque). Pour une réaction, on obtient les structures stables du réactif, de l'état de transition et du produit en se déplaçant le long de la coordonnée de réaction.

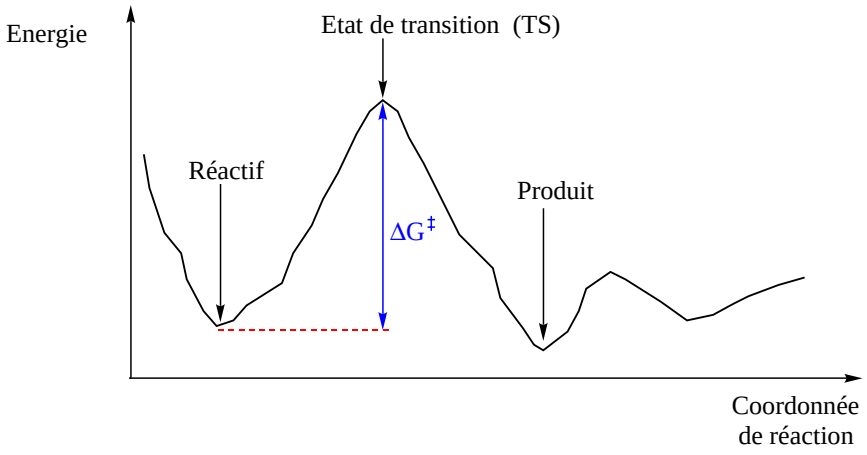


Figure 5.1 – Description théorique d'un chemin réactionnel

Plus l'enthalpie libre d'activation $\Delta G^{\neq}$ sera faible, plus grande sera la probabilité que la réaction se produise réellement car elle sera cinétiquement favorisée. La stabilité du réactif par rapport à celle du produit ΔG =G(produit)-G(réactif) indiquera le «sens» de la réaction dans lequel sera déplacé l'équilibre thermodynamique. Si ΔH<0, le produit est plus stable que le réactif, la réaction est exothermique. Sinon, le produit est moins stable que le réactif, la réaction est endothermique.

Selon Schlegel (Berny), l'efficacité d'une optimisation de géométrie (recherche de points stationnaires) dépend [103] :
- de la géométrie initiale
- du choix du système de coordonnée
- de l'estimation initiale de la matrice hessien
- de la méthode de mise à jour du hessien
- du contrôle de la direction de recherche et de la taille du pas

Par défaut dans Gaussian 98, la méthode d'optimisation est celle de Berny [Annexe B p. 147] en coordonnées internes redondantes. A cause d'un bogue (mauvaise lecture de fichiers intermédiaires), nous n'avons pas choisi les coordonnées internes redondantes mais les coordonnées internes non redondantes.

5.2 Calcul du vecteur gradient et de la matrice hessien

La fonctionnelle «hybride» B3LYP proposée par Becke comprend l'énergie Köhn-Sham mais également une partie de l'énergie d'échange Hartree-Fock. L'expression analytique de l'énergie E_{SCF}, du vecteur gradient de l'énergie $\frac{\delta E_{SCF}}{\delta x}$ peut s'écrire de façon générale (valable pour la théorie *ab initio* Hartree-Fock et DFT Köhn-Sham) :

$$E_{SCF} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H^c_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle + E_{XC}(P^\alpha, P^\beta) \tag{5.2}$$

On recherche le changement d'énergie E_{SCF} qui se produit quand de petits changements se produisent dans les éléments de matrice $S_{\mu\nu}$, $H^c_{\mu\nu}$ et $\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle$. Ces changements peuvent être dus à une perturbation externe (champ électrique ou magnétique) ou aux mouvements des noyaux atomiques.
Dérivons cette expression par rapport à la variable x (coordonnée nucléaire ou vecteur champ électrique, magnétique projeté sur une direction), en considérant également la dérivation de la condition d'orthonormalité :

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{SCF}}{\delta x} &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \Big(\frac{\delta H^c_{\mu\nu}}{\delta x} \Big) + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \Big(\frac{\delta}{\delta x} \Big) \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \\ &+ \Big(\frac{\delta E_{XC}(P^\alpha, P^\beta)}{\delta x} \Big) - \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} \Big(\frac{\delta S_{\mu\nu}}{\delta x} \Big) \end{aligned} \tag{5.3}$$

Avec la «matrice densité pondérée par l'énergie» : $W_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{n_\alpha} \epsilon_i^\alpha c_{\mu i}^\alpha c_{\nu i}^\alpha + \sum_{i=1}^{n_\beta} \epsilon_i^\beta c_{\mu i}^\beta c_{\nu i}^\beta$.

Dans l'expression de l'énergie SCF, on obtient l'énergie Hartree-Fock [Equation 3.20 p. 34] si :

$$E_{XC}^{HF} = E_K = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (P_{\mu\nu}^\alpha P_{\lambda\sigma}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta P_{\lambda\sigma}^\beta) \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \tag{5.4}$$

Le gradient de l'énergie Hartree-Fock s'écrit :

$$\frac{\delta E_{HF}}{\delta x} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \Big(\frac{\delta H^c_{\mu\nu}}{\delta x} \Big) + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \Big(\frac{\delta}{\delta x} \Big) \langle \mu\lambda || \nu\sigma \rangle - \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} \Big(\frac{\delta S_{\mu\nu}}{\delta x} \Big) \tag{5.5}$$

Cette expression analytique du gradient de l'énergie électronique Hartree-Fock a été découverte par Pulay en 1969 [104]. Selon lui, le calcul des forces f ($\vec{f}$=-$\vec{grad}$E) agissant sur les atomes ne nécessite pas beaucoup plus de calcul que celui de l'énergie.

Dans l'expression SCF de l'énergie, on obtient l'énergie Köhn-Sham [Equation 3.28 p. 37] si :

$$E_{XC}^{KS} = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\alpha\beta}, \gamma_{\beta\beta})dr \tag{5.6}$$

Le gradient de l'énergie Köhn-Sham s'écrit [60] :

$$\begin{aligned}\frac{\delta E_{KS}}{\delta x} &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}\Big(\frac{\delta H^c_{\mu\nu}}{\delta x}\Big) + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}P_{\lambda\sigma}\Big(\frac{\delta}{\delta x}\Big)\langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle \\ &- \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu}\Big(\frac{\delta S_{\mu\nu}}{\delta x}\Big) - 2\sum_{\mu}{}' \sum_{\mu\nu} \int \Big[\frac{\delta f}{\delta \rho_\alpha}\phi_\nu \nabla\phi_\mu \\ &+ X_{\mu\nu}\Big(2\frac{\delta f}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}}\nabla\rho_\alpha + \frac{\delta f}{\delta \gamma_{\alpha\beta}}\nabla\rho_\beta\Big)\Big]dr \\ &- 2\sum_{\mu}{}' \sum_{\nu} P^\beta_{\mu\nu} \int \Big[\frac{\delta f}{\delta \rho_\beta}\phi_\nu \nabla\phi_\mu \\ &+ X_{\mu\nu}\Big(\frac{\delta f}{\delta \gamma_{\alpha\beta}}\nabla\rho_\alpha + 2\frac{\delta f}{\delta \gamma_{\beta\beta}}\nabla\rho_\beta\Big)\Big]dr\end{aligned} \tag{5.7}$$

La matrice $X_{\mu\nu}$ s'écrit : $X_{\mu\nu} = \phi_\nu \triangle\phi_\mu + \nabla\phi_\mu\nabla\phi_\nu$. Il faut noter que le calcul de l'intégrande de l'équation $\frac{\delta E_{KS}}{\delta x}$ nécessite le calcul du hessien de la densité électronique.
Pour obtenir le gradient de l'énergie totale, il faut calculer le terme $\frac{\delta V_{nuc}}{\delta x}$, ce dernier se calcule très facilement.

L'estimation initiale des valeurs propres de la matrice hessien pose des problèmes conséquents pour l'étude de gros systèmes moléculaires ; on est irrémédiablement confronté au compromis précision / temps de calcul. En effet, selon Schlegel, l'efficacité d'une optimisation de géométrie dépend aussi bien de l'estimation initiale du hessien que de la géométrie de départ. En effet, une estimation raisonnable de la matrice hessien initiale par rapport au hessien dénué d'information (matrice unité), réduit le nombre de pas d'optimisation nécessaire pour atteindre le point stationnaire d'un facteur deux à quatre [105].
Par ailleurs, les techniques d'optimisation de géométrie basées sur le gradient (telle que celle développée dans l'algorithme de Berny) fonctionnent au mieux si les coordonnées ne sont pas fortement couplées (c'est-à-dire si les éléments non diagonaux de la matrice hessien ne sont pas trop élevés, matrice à diagonale dominante).
Par défaut, l'estimation des constantes de force est réalisée en utilisant un champ de force de valence [106] qui prend en compte la connectivité inhérente de la molécule et sa flexibilité. Des règles empiriques sont utilisées pour estimer la diagonale de la matrice des constantes de force pour un jeu de coordonnées internes redondantes considérant toutes les déformations d'étirement, d'angles de liaisons, de torsion, hors du plan entre les atomes liés. Voici les règles empiriques, développées par les spectroscopistes, qui permettent d'obtenir les constantes de forces :

- de liaison F_{str} avec les règles de Badger : $F_{str} = A/(r-B)^3$ où A est une constante, B un paramètre qui varie suivant la nature des atomes liés (issu d'autres optimisations avec calcul analytique du hessien) et r la longueur de liaison.

- d'angle qui peuvent prendre deux valeurs, la valeur la plus élevée si trois atomes lourds sont concernés et la valeur la plus faible si un atome d'hydrogène ou plus sont concernés.
- de torsion par : $F_{tor} = A - B(r - r_{cov})$ avec r la longueur de liaison centrale et r_{cov} la longueur de cette liaison obtenue en sommant les rayons de covalence.

Ces constantes de force exprimées sur une base de coordonnées internes redondantes sont exprimées sur une base de coordonnées internes non redondantes via une base de coordonnées cartésiennes. Selon Berny, la matrice hessien estimée empiriquement comporte ±20 % d'erreur [107]. Au cours de l'optimisation, les constantes de force d'angle de valence et de torsion varient peu contrairement à celle de liaison. Cette méthode est rapide mais peu précise, elle ne permet donc pas d'optimiser un gros système moléculaire vers un minimum.

Les constantes de force analytiques sont précises mais elles nécessitent des calculs très importants. Pour obtenir le hessien analytique (valable pour la théorie *ab initio* Hartree-Fock et DFT Köhn-Sham), il faut dériver à nouveau l'expression précédente $\frac{\delta E_{SCF}}{\delta x}$ par rapport à la variable y, on obtient :

$$\begin{aligned}\frac{\delta^2 E_{SCF}}{\delta x \delta y} &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}\Big(\frac{\delta^2 H^c_{\mu\nu}}{\delta x \delta y}\Big) + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}P_{\lambda\sigma}\Big(\frac{\delta^2}{\delta x \delta y}\Big)\langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle \\ &+ \Big(\frac{\delta^2 E_{XC}(P^\alpha, P^\beta)}{\delta x \delta y}\Big) - \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu}\Big(\frac{\delta^2 S_{\mu\nu}}{\delta x \delta y}\Big) + \sum_{\mu\nu}\Big(\frac{\delta P_{\mu\nu}}{\delta y}\Big)\Big(\frac{\delta H^c_{\mu\nu}}{\delta x}\Big) \\ &+ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}\Big(\frac{\delta P_{\mu\nu}}{\delta y}\Big)P_{\lambda\sigma}\Big(\frac{\delta}{\delta x}\Big)\langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle + \Big(\frac{\delta^2 E_{XC}(P^\alpha, P^\beta)}{\delta x \delta[y]}\Big) \\ &- \sum_{\mu\nu}\Big(\frac{\delta W_{\mu\nu}}{\delta y}\Big)\Big(\frac{\delta S_{\mu\nu}}{\delta x}\Big)\end{aligned} \tag{5.8}$$

Lorsque la variable y est entre crochet, cela signifie qu'il existe une dépendance «implicite» (non directe) en y des positions nucléaires, seulement à travers les coefficients de l'orbitale moléculaire.

Dans le cadre de la méthode Hartree-Fock, la matrice hessien vaut :

$$\begin{aligned}\frac{\delta^2 E_{HF}}{\delta x \delta y} &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}\Big(\frac{\delta^2 H^c_{\mu\nu}}{\delta x \delta y}\Big) + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu}P_{\lambda\sigma}\Big(\frac{\delta^2}{\delta x \delta y}\Big)\langle\mu\lambda||\nu\sigma\rangle \\ &+ \frac{\delta^2 V_{nuc}}{\delta x \delta y} - \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu}\Big(\frac{\delta^2 S_{\mu\nu}}{\delta x \delta y}\Big) + \sum_{\mu\nu}\Big(\frac{\delta P_{\mu\nu}}{\delta y}\Big)\Big(\frac{\delta H^c_{\mu\nu}}{\delta x}\Big) \\ &+ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}\Big(\frac{\delta P_{\mu\nu}}{\delta y}\Big)P_{\lambda\sigma}\Big(\frac{\delta}{\delta x}\Big)\langle\mu\lambda||\nu\sigma\rangle - \sum_{\mu\nu}\Big(\frac{\delta W_{\mu\nu}}{\delta y}\Big)\Big(\frac{\delta S_{\mu\nu}}{\delta x}\Big)\end{aligned} \tag{5.9}$$

Les quatre premiers termes de la dérivée seconde de l'énergie sont relativement faciles à calculer. La dérivation de la fonction d'onde Hartree-Fock par rapport à une variable y est réalisée par la théorie des perturbations couplées Hartree-Fock (CPHF) [108] [Annexe C p. 152].
L'implémentation des équations CPKS a été réalisée à partir de celles de CPHF en substituant seulement le terme d'échange Hartree-Fock par le terme d'échange-corrélation de la fonctionnelle de la densité. Ce terme d'échange-corrélation est évalué par intégration numérique (emploi de différentes quadratures) réalisée sur une grille de points dans l'espace [62]. Ces grilles numériques sont pondérées selon la proximité des noyaux atomiques. Dans le voisinage d'un atome A, le poids w_i de chaque point i sera proche de 1 si la grille est centrée sur A et 0 sinon. Pour le calcul analytique des dérivés Köhn-Sham, il est recommandé d'inclure les dérivés des pondérations [109] $\nabla_A E_{XC} = \sum_B \sum_i [w_{Bi}\nabla_A f(r_{Bi}) + (\nabla_A w_{Bi}) f(r_{Bi})$ avec $E_{XC} = \sum_B \sum_i w_{Bi} f(r_{Bi})$. En utilisant la pondération de Stratmann et Scuseria avec la technique de compression de grille, le calcul du terme d'échange-corrélation nécessaire à la résolution des équations CPKS a été fortement accéléré [110]. Le calcul de dérivées secondes de fonctionnelles hybrides DFT est significativement plus long que le calcul ordinaire DFT car les matrices d'échange-corrélation et G (coulomb-échange) sont toutes requises.

Pour illustrer le temps de calcul élevé de la matrice hessien, on donne comme exemple, les temps d'exécution (en minutes) relatif au calcul Hartree-Fock $6-31G^*$ de la molécule d'éthylène (38 fonctions de base) [108] :

- calcul *ab initio* Hartree-Fock : 13
- calcul *ab initio* Hartree-Fock et de la dérivée première de l'énergie : 20
- calcul *ab initio* Hartree-Fock et des dérivées premières et secondes de l'énergie : 89

L'historique des méthodes de dérivées analytiques en chimie quantique est présenté par Pulay [111]. Il montre que l'obtention de la dérivée seconde analytique de l'énergie est beaucoup plus complexe que celle de la dérivée première car il faut dériver la fonction d'onde.
Selon Schlegel et Pulay, le temps de calcul du gradient analytique de l'énergie est approximativement le même que celui de l'énergie, l'algorithme évalue et utilise le gradient chaque fois que l'énergie est calculée. En revanche, le calcul analytique de la matrice hessien nécessite D fois (D : nombre de degré de liberté du système) le temps de calcul du gradient analytique. La géométrie d'équilibre d'une molécule peut être trouvée en D étapes d'optimisation avec les méthodes basées sur le gradient.

Ainsi, dans un de ses articles relatifs au calcul analytique des dérivées secondes des intégrales biélectroniques exprimées sur une base s et p de gaussiennes cartésiennes, Schlegel fournit le nombre d'opérations arithmétiques nécessaires pour calculer les dérivées premières et secondes de l'énergie [112] [Tableau 5.1 p. 62].

opération arithmétique	dérivées premières et secondes	dérivées premières
multiplication	$9581\ k^4 + 192k^2 + 9$	$4177k^4 + 62k^2$
addition	$8623\ k^4 + 188k^2 + 204$	$3824k^4 + 48k^2 + 18$
soustraction		
division	$2k^4 + 2k^2$	$2k^4 + 2k^2$
exponentielle	$2k^2$	$2k^2$
racine carrée	$1k^4$	$1k^4$

Tableau 5.1 – Nombre d'opérations arithmétiques nécessaires pour calculer les dérivées premières et secondes de l'énergie sur une base STO-kG

Voici des résultats en terme de temps de calcul (temps cpu en seconde) [Tableau 5.2 p. 62] :

molécule $C_2H_3F_3$	dérivée première	dérivée seconde
base 3-21G	229	522
base 6-31G	671	1534

Tableau 5.2 – Temps de calcul nécessaire pour calculer les dérivées premières et secondes de l'énergie, influence de l'étendue de la base gaussienne

Selon l'algorithme d'optimisation de géométrie de Berny, la recherche d'un état de transition se déroule en deux étapes. Il faut d'abord se placer dans la région proche de l'état de transition, dans la région avec la bonne courbure quadratique (i.e. une seule valeur propre du hessien négative). Pour se placer dans cette région, on gèle les principales composantes de la coordonnée de réaction de façon intuitive. Quand on est correctement positionné, on suit le vecteur propre correspondant à la valeur propre négative du hessien en activant les coordonnées gelées. La direction de recherche est fonction de la valeur du hessien H_k : $x_{k+1} - x_k = -g_k/(H_k - \lambda)$ (p. 149). Un calcul empirique du hessien n'est pas assez précis pour obtenir la structure d'un état de transition (TS).

Une autre solution consiste à calculer numériquement les éléments lignes et colonnes de la matrice hessien des principales composantes de la coordonnée de réaction. Le calcul des «éléments clefs» du hessien est une méthode préconisée par Schlegel [113]. Si l'on choisit de calculer numériquement les éléments lignes et colonnes de la matrice hessien pour d coordonnées internes, on effectuera d+1 calcul d'énergie et de gradient d'après la méthode des différences finies. En effet, on doit considérer la géométrie initiale et ensuite toutes les géométries où une coordonnée choisie est légèrement incrémentée dans une seule direction. Le reste de la matrice hessien est obtenu empiriquement en utilisant le champ de force de valence.

5.3 Calcul de l'enthalpie libre

On apporte des corrections thermiques à l'énergie électronique issue de la résolution du champ auto-cohérent E_0 pour obtenir l'énergie électronique totale : $E_{tot} = E_0 + E_t + E_e + E_r + E_v + E_{ZPE}$ (les différents termes sont décrits ci-dessous). Le calcul de l'entropie totale $S_{tot} = S_t + S_e + S_r + S_v$ et de l'enthalpie totale $H_{tot} = E_{tot} + k_B\ T$ permet d'obtenir l'enthalpie libre totale : $G_{tot} = H_{tot}$ - T S_{tot}.
Le calcul de l'énergie libre d'activation $\Delta\ G^{\neq} = G_{tot}$(TS) - G_{tot}(réactif) permet d'obtenir la constante de réaction en prenant la concentration $c^0 = 1$:

$$K(T) = \frac{k_B T}{hc^0} e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \tag{5.10}$$

Les principes de la thermodynamique statistique sont appliqués pour calculer l'enthalpie libre. On considère l'ensemble canonique (nombre de particules n, volume V, température T constants) [114]. L'une des plus importantes approximations est que l'on traite un gaz idéal, i.e. les particules n'interagissent pas entre-elles, on introduit donc une erreur qui est fonction du caractère non-idéal du système moléculaire. De plus, pour la contribution électronique, on suppose que le premier état excité ainsi que les états plus élevés sont inaccessibles. Cette approximation entraîne une erreur pour les états excités de faibles énergies.
La fonction de partition Z_{nVT} désigne la somme des poids statistiques de l'ensemble des configurations :

$$Z_{nVT} = \frac{1}{n!}\frac{1}{h^3 n}\iint drdpe^{-H(r,p)/k_B T} \tag{5.11}$$

k_B : constante de Boltzmann
h : constante de Planck
r, p : position et quantité de mouvement de la particule
H : enthalpie
A partir d'une composante q(V,T) de la fonction de partition, on peut en déduire l'expression de l'entropie S, de l'énergie thermique interne E et de la capacité calorifique à volume constant C_V, pour cela on utilise les expressions de McQuarrie et Simon [115] §7-6.

$$S = Nk_B + Nk_B ln\left(\frac{q(V,T)}{N}\right) + Nk_B T\left(\frac{\partial lnq}{\partial T}\right)_V \tag{5.12}$$

Sachant que le nombre de moles N=1, la constante des gaz R=$N_A k_B$ avec N_A le nombre d'Avogadro, on obtient :

$$\begin{aligned} S &= R\left(ln(q_t q_e q_r q_v e) + T\left(\frac{\partial lnq}{\partial T}\right)_V\right) \\ E &= Nk_B T^2\left(\frac{\partial lnq}{\partial T}\right)_V \\ C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V} \end{aligned} \tag{5.13}$$

La contribution des mouvements de translation est :

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{k_B T}{P} \tag{5.14}$$

m : masse de la molécule
P : pression

$$\begin{aligned} S_t &= R\left(lnq_t + 1 + \frac{3}{2}\right) \\ E_t &= \frac{3}{2}RT \\ C_t &= \frac{3}{2}R \end{aligned} \tag{5.15}$$

La contribution des mouvements électroniques est :

$$q_e = w_0 \tag{5.16}$$

avec w_0 : dégénérescence de l'état fondamental

$$S_e = Rlnq_e E_e = C_e = 0 \tag{5.17}$$

La contribution des mouvements de rotation en fonction de $\sigma_r, \theta_{(x,y,z)}$ qui désignent respectivement le nombre de symétrie de rotation et la température caractéristique de rotation dans le plan (x,y,z) :

$$\begin{aligned} q_r &= \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r}\left(\frac{T^{3/2}}{(\theta_{r,x}\theta_{r,y}\theta_{r,z})^{1/2}}\right) \\ S_r &= R(lnq_r + \frac{3}{2}) \\ E_r &= \frac{3}{2}RT \\ C_r &= \frac{3}{2}R \end{aligned} \tag{5.18}$$

La contribution des mouvements de vibration est définie à partir de chaque mode de vibration K réel (i.e. positif). Chacun des (3 nombres d'atomes - 6) modes normaux a une température vibrationnelle caractéristique, proportionnelle à la fréquence de vibration ν_K : $\omega_{v,K} = h\nu_K/k_B$. Le logiciel Gaussian utilise comme point zéro de l'énergie le fond du puits de potentiel internucléaire mais le premier niveau de vibration (v=0) peut également être employé. La seule différence entre ces deux références est l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPE) : $\omega_{v,K}/2$. On obtient :

$$\begin{aligned} q_v &= \prod_K \frac{1}{1 - e^{-\omega_{v,K}/T}} = \prod_K q_{v,K} \\ S_v &= R \sum_K \left(\frac{\omega_{v,K}/T}{e^{\omega_{v,K}/T} - 1} - ln(1 - e^{-\omega_{v,K}/T} \right) \\ E_v &= R \sum_K \omega_{v,K} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\omega_{v,K}/T} - 1} \right) \\ C_v &= R \sum_K e^{\omega_{v,K}/T} \left(\frac{\omega_{v,K}/T}{e^{-\omega_{v,K}/T} - 1} \right)^2 \end{aligned} \tag{5.19}$$

Ce chapître 5 montre l'importance du calcul du hessien pour obtenir une barrière d'activation la plus précise possible. Le hessien intervient à deux niveaux, dans l'efficacité de l'optimisation de géométrie (direction de recherche : $x_{k+1} - x_k = -g_k/(H_k - \lambda)$, Annexe B p. 149) et dans le calcul des corrections thermiques (peuplement des niveaux vibrationnels).

Chapitre 6

Avantage de la fonctionnelle B3LYP pour réaliser l'étude de réactions radicalaires

6.1 Géométrie et enthalpie libre d'activation

Dès 1990, une étude concernant les processus d'isomérisation HNC $\rightarrow$ HCN, CH_3NC $\rightarrow$ CH_3CN et d'isomérisation N_2H_2(cis) $\rightarrow$ N_2H_2 (trans) a été réalisée avec la méthode de la fonctionnelle de la densité HFS (*ab initio* Hartree-Fock Slater)[116] . Cette méthode est similaire à la méthode Hartree-Fock dans laquelle la corrélation électronique est partiellement prise en compte. L'enthalpie libre d'activation calculée (corrigée de l'énergie vibrationnelle résiduelle à $0^{\circ}K$) du processus CH_3NC $\rightarrow$ CH_3CN est de 40.1 kcal.mol^{-1} ce qui est en excellent accord avec l'expérience (38.4 kcal.mol^{-1}). La méthode HFS semble, en général, fournir de meilleures estimations des fréquences de vibration et des énergies d'activation que la méthode Hartree-Fock.
Les énergies d'activation des réactions d'abstraction $^{\cdot}CH_3$ + CH_4 $\rightarrow$ CH_4 + $^{\cdot}CH_3$ et $^{\cdot}CH_3$ + CH_3Cl $\rightarrow$ CH_4 + $^{\cdot}CH_2Cl$ ont été mesurées expérimentalement (respectivement 14.1 kcal.mol^{-1} et 9.4 kcal.mol^{-1}) [117]. L'approximation locale de la densité de la méthode DFT (LDA) fournit une description incorrecte du profil énergétique de ces deux processus ainsi que des barrières d'activation trop faibles (respectivement 1.9 kcal.mol^{-1} et -2.1 kcal.mol^{-1}). En revanche, l'approximation non locale (NL) prédit des énergies en bon accord avec l'expérience (11.7 kcal.mol^{-1} et 8.5 kcal.mol^{-1}). Les corrections non locales doivent donc être utilisées pour étudier des réactions impliquant des états de transition à trois centres et à trois électrons.

Pour étudier les forces et les faiblesses de la méthode DFT, les réactions suivantes [118] ont été étudiées :

- $HCN + 3\ H_2 \rightarrow CH_4 + NH_3$
- $CO + 3\ H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
- $N_2 + 3\ H_2 \rightarrow 2\ NH_3$
- $CO + 2\ CH_4 + 2\ H_2O \rightarrow 3\ CH_3OH$
- $HCN + 2\ CH_4 + 2\ NH_3 \rightarrow 3\ CH_3NH_2$
- $CH_2O + CH_4 + H_2O \rightarrow 2\ CH_3OH$

Les résultats obtenus pour les structures, les fréquences de vibration et les énergies d'activation sont généralement de précision comparable au calcul MP2 (Möller-Plesset du deuxième ordre). Certaines propriétés sont mal évaluées par l'approximation locale de la densité ; celles-ci sont améliorées par l'utilisation de corrections non locales de la densité, ajoutées au moyen d'une perturbation à la fin du calcul local de la DFT. Les corrections apparaissent comme essentielles pour obtenir un accord quantitatif (en particulier pour les énergies d'activation) avec les méthodes *ab initio* corrélées et les résultats expérimentaux.
L'analyse des réactions d'insertion de SiH_2, SiHF et SiF_2 dans la molécule d'hydrogène montre que tout comme la méthode *ab initio* Hartree-Fock, la méthode DFT prédit une barrière d'activation qui augmente avec le degré de substitution du fluor pour l'insertion du silylène dans la molécule d'hydrogène [119]. L'approximation LDA avec la fonctionnelle locale de l'énergie de corrélation VWN fournit des énergies d'activation trop faibles, la correction non locale par le gradient de la densité (fonctionnelles BLYP, BPW) améliore les résultats (+10 kcal.mol^{-1}). Ceux-ci deviennent en accord avec une méthode *ab initio* post-Hartree-Fock très raffinée QCISD(T), interaction de configuration quadratique avec prise en compte des excitations simples, doubles et triples.
Le transfert dynamique du proton dans un système comportant des liaisons hydrogènes a été étudié par les méthodes *ab initio* Hartree-Fock, MP2 et DFT avec la fonctionnelle non locale moitié-moitié d'échange de Becke et de corrélation de LYP, fonctionnelle nommée BH&HLYP . Le système modèle est celui de la réaction de tautomérisation en phase gazeuse du formamidine et de son complexe mono-hydraté [120]. L'excitation vibrationnelle du mode normal d'étirement du solvant améliore de façon significative le taux de transfert du proton. La méthode DFT non locale (BH&HLYP), peut fournir une surface d'énergie potentielle de précision comparable au niveau MP2.
L'accord avec l'expérience des géométries stables du furane et du thiophène est dans l'ordre B3LYP, MP2, LDA (approximation locale de la densité), BVWN, BLYP et Hartree-Fock [121]. Les fréquences de vibration calculées avec B3LYP sont les meilleures (par rapport à l'expérience) et la base 6-31G* est la base optimale pour obtenir une représentation précise du spectre d'absorption Infra-Rouge avec la méthode B3LYP.
L'analyse des fréquences de vibration harmonique concernant un échantillon de 122 molécules organiques montre que l'écart quadratique moyen par rapport à l'expérience des valeurs fournit par la fonctionnelle B3LYP est meilleur que celles issues d'un calcul MP2. En outre, pour 50 molécules inorganiques, les fréquences estimées par B3LYP/6-311G* ont un écart quadratique moyen par rapport à l'expérience de seulement (38-39 cm^{-1}) [122], similaire à celui obtenu pour les molécules organiques.
De nombreuses études de mécanisme radicalaire [123, 124] ont été réalisées avec la

fonctionnelle B3LYP :

- L'analyse de sept états de transition «bien connus» : $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$, $H + N_2 \rightarrow N_2H$, $N + O_2 \rightarrow NO + O$, $F + H_2 \rightarrow HF + H$, $O + HCl \rightarrow OH + Cl$, $HNNO \rightarrow OH + N_2$, $HNNO \rightarrow H + N_2O$ a été réalisée par Durant [125]. Celui-ci a conclu que la fonctionnelle BH&HLYP était la meilleure pour les énergies d'activation et que les fonctionnelles BH&HLYP, B3LYP et B3PW91 donnaient des géométries et des fréquences très satisfaisantes. Toutefois, l'enthalpie libre d'activation de la réaction $N + O_2 \rightarrow NO + O$ estimée avec B3LYP est la meilleure. En effet, cette réaction qui se déroule sur une surface de multiplicité de spin doublet est contaminée par une surface quadruplet, ce phénomène de «contamination de spin» rend difficile l'étude de cette réaction. Par ailleurs, l'extension de la base gaussienne 6-31G(d) ou 6-31G* à 6-311G(3df,2p) n'a que peu modifié les barrières d'activation, les fréquences et les géométries calculées.
- Les énergies d'activation concernant 12 réactions organiques (6 en couche fermée et 6 en couche ouverte) ont été étudiées avec les méthodes semi-empiriques (MNDO,AM1), les méthodes *ab initio* (Hartree-Fock et MP2) et les méthodes DFT (BLYP, ACM (méthode de connexion adiabatique, une fonctionnelle hybride Hartree-Fock-DFT proposée par Becke)) avec la base 6-31G^* [126]. Les réactions de multiplicité de spin singulet sont :
  - tautomérie céto-énolique : réarrangement de l'acétaldéhyde en alcool vinylique
  - réaction de type Diels-Alder : addition de l'éthylène sur le butadiène pour former le cyclohexène
  - les décompositions unimoléculaires de la tétrazine et du trifluorométhanol
  - ouverture du cycle du cyclobutène en butadiène et isomérisation cis-trans du butadiène

  Les réactions de multiplicité de spin triplet sont :
  - réaction de l'hydrogène moléculaire avec l'oxyde fluorhydrique, le radical hydroxyle
  - ouverture du cycle du radical cyclopropyle
  - réactions du méthyle radicalaire avec l'éthylène et le formaldéhyde
  - réaction de l'hydrogène atomique avec l'acétylène

  Les géométries et les barrières d'activation estimées par la méthode semi-empirique MNDO sont les plus mauvaises. Mais AM1 fournit des barrières énergétiques qui sont de qualité légèrement inférieure à MP2, qui sans surprise est meilleur que la méthode *ab initio* Hartree-Fock surtout pour les énergies d'activation. La méthode DFT ACM est celle qui est en meilleur accord avec l'expérience, les barrières d'activation pour les radicaux sont moins élevées que celles calculées avec MP2. En effet, la contamination de spin est très marquée pour les fonctions d'onde UHF (Unrestricted Hartree-Fock) qui servent de base pour l'expansion par perturbation MP2, la fonction d'onde UPM2 est donc également très contaminée. L'excès de contamination de spin de l'état de transition par rapport au réactif explique le fait que les barrières d'activation estimées par UMP2 soient trop élevées. En revanche, la fonction d'onde UDFT montre peu de contamination de spin et fournit donc de meilleures valeurs que UMP2. La fonctionnelle BLYP fournit des énergies d'activation plus faibles que ACM, surtout pour les réactions radicalaires.

- 22 réactions concernant de petits systèmes dont $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$, $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$, $F + H_2 \rightarrow H + HF$, $H + ClH' \rightarrow HCl + H'$, $OH + H \rightarrow H_2 + O$ ont été étudiées récemment (recherche des géométries stables des réactifs, des produits et des états de transition) avec les méthodes *ab initio* UMP2, UQCISD et avec les fonctionnelles hybrides de la densité UB3LYP, UBH&HLYP, UmPW1PW91, UMPW1K [127]. Par comparaison avec des études très élaborées de ces 5 réactions, les meilleures géométries pour les états de transition ont été obtenues avec MPW1K et QCISD. Selon les auteurs, B3LYP et mP1PW91 sous-estiment les barrières d'activation d'une erreur absolue moyenne de 3.4-4.2 kcal.mol^{-1} contre 1.5 kcal.mol^{-1} pour MPW1K.

- Pour la réaction $H_2CO \rightarrow$ HC-OH trans $\rightarrow$ HC-OH cis $\rightarrow H_2 + CO \rightarrow H_2CO$, la méthode DFT avec l'approximation LDA et NL(LDA) prédit des barrières d'activation très similaires à celles estimées par les calculs *ab initio* Hartree-Fock et MP2 [128]. Des remarques identiques concernant la réaction $ZnOH^+ + CO_2 \rightarrow ZnOH\text{-}CO_2^+$ sont valables à l'exception de LDA qui est moins précise que les autres méthodes. Pour les réactions péricycliques de Diels-Alder (butadiène + éthylène) et le changement sigmatropique (1,5) du 1,3 pentadiène, la méthode LDA fournit des énergies d'activation trop faibles. Les corrections non locales NL à LDA améliorent celles-ci, les barrières calculées sont en excellent accord avec celles calculées par MP2 et l'expérience. Les corrections non locales sont donc indispensables pour obtenir des énergies d'activation correctes.

- Les énergies d'activation d'abstraction d'un atome d'hydrogène radicalaire par des radicaux hydrogène et hydroxyle sur les molécules de dihydrogène et du méthane ont été évaluées par des méthodes *ab initio* et DFT [129]. Les résultats produits par la fonctionnelle hybride B3LYP sont au moins aussi précis que ceux obtenus par la méthode MP2. Dans le cas de l'abstraction du radical hydrogène du méthane, les méthodes DFT hybrides (B3LYP et B3PW91) produisent des énergies d'activation qui sont en meilleur accord avec l'expérience que celles calculées par les méthodes Hartree-Fock et MP2.

- Le changement de position de l'atome d'hydrogène des cations radicalaires de l'eau oxygénée vers le peroxyde d'hydrogène (isomérisation : $H_2OO^+ \rightarrow HOOH^+$) a été étudié avec la fonctionnelle B3LYP et les méthodes *ab initio* sophistiquées G2 de Pople et Coupled Cluster CCSD(T) [130] qui estiment, accord des trois niveaux de calcul, l'enthalpie libre d'activation à environ 33 kcal.mol^{-1}.

- L'étude de réaction d'addition des radicaux $^{\cdot}CH_3$, $^{\cdot}CH_2CH_3$, $^{\cdot}CH(CH_3)_2$, $^{\cdot}CH_2F$, $^{\cdot}F_3$, $^{\cdot}CCl_3$ sur la double liaison de l'éthylène montre que l'inclusion de la corrélation «dynamique » est essentielle pour obtenir des valeurs raisonnables d'enthalpie libre d'activation [131]. En DFT, celles-ci dépendent fortement du type de fonctionnelle utilisée (BHLYP, B3LYP, BLYP et BP86). Les meilleures enthalpies libres d'activation sont obtenues avec B3LYP, elles sont plus en accord avec l'expérience que celles fournies par les méthodes MP2 et MP4. Ceci montre que la fonctionnelle B3LYP peut largement être utilisée pour l'étude de ce type de réaction. L'addition de radi-

caux alcoxyles sur le fluoro-éthylène montre que la fonctionnelle B3LYP fournit des géométries et des fréquences de vibrations correctes [132].

- Les réactions de clivage des molécules but-1-ène et 4,4-diméthylpent-1-ène et de leurs cations conduisant à la formation d'hydrocarbures neutres et chargés sont : $H_2C{=}CHCH_2CH_3 \rightarrow CH_2CHCH_2^{\cdot} + CH_3^+ + e^-$ et $H_2C{=}CHCH_2C(CH_3)_3 \rightarrow CH_2CHCH_2^+ + C(CH_3)_3^{\cdot} + e^-$. Les géométries et les énergies relatives des composés prédites par B3LYP/6-311G(2df,p) sont en bon accord avec les données expérimentales [133]. Par exemple, pour le but-1-ène, la déviation moyenne absolue par rapport à l'expérience est de 9.5 kcal.mol^{-1} pour MP2, elle est beaucoup plus élevée que celle de B3LYP : 1.9 kcal.mol^{-1}.

- Etude du mécanisme d'oxydation des amines, des sulfites et des alcènes par l'acide peroxynitreux HOONO ainsi que le mécanisme de conversion de l'acide peroxynitreux en acide nitrique [134]. Les mécanismes et les états de transitions (structures et enthalpies libres) des oxydations par l'acide peroxynitreux via des processus mono- et bi- électronique sont théoriquement décrits par la méthode DFT B3LYP/6-31G*. La réaction entre les radicaux $NH_2^{\cdot}$ et $HO^{\cdot}$ conduit tout d'abord à la formation de l'intermédiaire HNNOH issu d'un réarrangement de NH_2NO (transfert d'un hydrogène entre un azote et un oxygène) dont l'enthalpie libre d'activation fournit par B3LYP/6-31g(d,p) est de 33.0 kcal.mol^{-1} proche de la valeur fournit par le modèle CBSQ de 32.0 kcal.mol^{-1} [135]. La source majeure d'erreur des énergies moléculaires *ab initio* est due à l'utilisation de la troncature d'une base atomique mono-électronique, le modèle CBSQ (Quadratic Complete Basis Set) permet d'inclure des corrections en extrapolant l'énergie de corrélation des méthodes Möller Plesset à un ordre infini : $NH_2 + NO \rightleftarrows NH_2NO \rightleftarrows HNNOH$. L'intermédiaire HNNOH peut former sans barrière d'activation les radicaux peu stables $^{\cdot}NNH$ et $^{\cdot}OH$. Il peut également conduire à la formation des produits N_2 et H_2O stables mais dont l'enthalpie libre d'activation est de 20.8 kcal.mol^{-1} avec B3LYP en bon accord avec le modèle CBSQ (20.8 kcal.mol^{-1}) : $NNH + OH \rightleftarrows HNNOH \rightarrow N_2 + H_2O$

- Etude expérimentale et théorique de la réaction d'association $(CH_3)_2\,S^{\cdot+} + CH_3X \rightarrow [C_3H_9SX]^{\cdot+}$ [136]. Pour (X= I, Br, Cl), on observe la structure comportant une connectivité bicentrique triélectronique $[CH_3X...S(CH_3)_2]^+$ et pour X=F, $[CH_2F\text{-}H\text{-}S(CH_3)_2]^{\cdot+}$. Le chemin réactionnel a été étudié plus en détail par la méthode DFT(B3LYP/6-31+G(d,p) associée au modèle cinétique unimoléculaire (état de transition lié avec un réarrangement structural).
- La réaction anti-oxydante de «nettoyage » des radicaux peroxyles par la génistéine ArOH ($ROO^{\cdot} + ArOH \rightarrow ROOH + ArO^{\cdot}$) a été étudiée avec la fonctionnelle B3LYP/6-31g(d,p). L'influence globale du groupement 1,4 pyrone diminue la stabilisation des radicaux sur le cycle aromatique A. Ceci explique pourquoi l'autre cycle B est le centre réactif conformément aux résultats expérimentaux [137].

Différentes fonctionnelles de la densité dont B3LYP prédisent correctement (par rapport à l'expérience) la structure du radical phénoxyle [138], l'extension de la base gaussienne de 6-31G* à 6-311++G(2d,p) n'apporte pas d'améliorations significatives.
L'oxydation de l'isoprène peut être amorcée par des radicaux hydroxyles, quatre produits d'addition peuvent être formés (isomères I, II, III, IV : $OH^{\cdot} + C_5H_8 \rightarrow C_5H_8OH^{\cdot}$) [Figure 6.1 p. 71] :

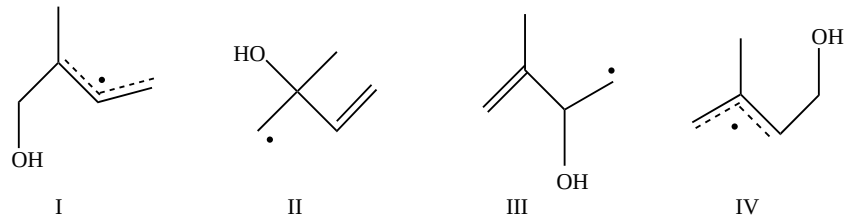


Figure 6.1 – Isomères formés par l'oxydation de l'isoprène par des radicaux hydroxyles

La méthode UB3LYP/6-31g(d,p) a permis d'étudier les barrières d'activation des réactions d'isomérisation entre les produits d'addition [139]. Ainsi, les constantes de réaction et les facteurs de branchement de la réaction isoprène + OH (I/II/III/IV) ont été calculés (0.56/0.02/0.05/0.37) en bon accord avec une estimation réalisée à l'aide d'une autre méthode. Sous condition atmosphérique, les radicaux $C_5H_8OH^{\cdot}$ se décomposent et peuvent réagir avec le monoxyde d'azote NO pour former des radicaux hydroxyisoprène-alcoxyles :
$C_5H_8OH^{\cdot} + O_2 \rightarrow C_5H_8OHO_2^{\cdot} + NO \rightarrow C_5H_8OHO^{\cdot} + NO_2$
L'analyse de la décomposition de ces radicaux hydroxyisoprène-alcoxyles avec B3LYP montre que la décomposition thermique de deux radicaux β-hydroxy-alcoxyles (A,B) sont les principales sources de formation de méthyl-vinyl-cétone MVC et de 2-méthylacroléine MACR [140] [Figure 6.2 p. 71]. Ces deux produits jouent un rôle primordial dans la pollution de la troposphère causé par l'oxydation de l'isoprène :

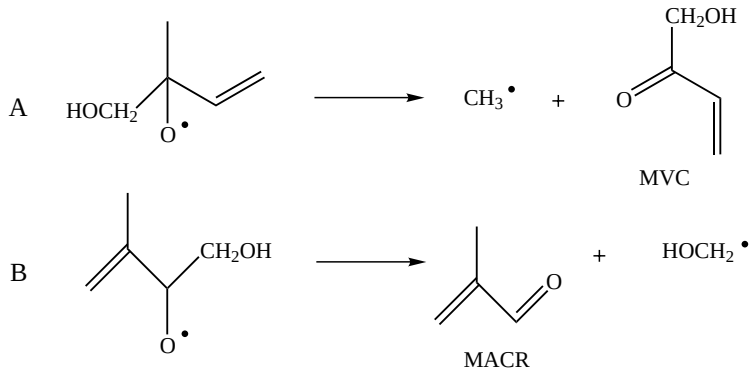


Figure 6.2 – Décomposition thermique de radicaux β-hydroxy-alcoxyles qui aboutit à la formation de méthyl-vinyl-cétone MVC et de 2-méthylacroléine MACR

En conclusion, la méthode UB3LYP/6-31G(d) fournit des enthalpies libres d'activation précises pour les réactions radicalaires.

6.2 Compromis précision/temps de calcul en faveur de B3LYP

Dans le chapître précédent, de nombreuses études ont montré que pour obtenir des géométries d'états de transition et des enthalpies libres d'activation ; la fonctionnelle de la densité B3LYP était aussi précise que la méthode *ab initio* post-Hartree-Fock, MP2. En revanche les temps de calcul sont nettement moins élevés pour B3LYP que les autres méthodes de précision comparable. En effet, si l'on considère N le nombre de fonctions de bases utilisées pour décrire les orbitales atomiques, les temps de calcul croit comme N pour les champ de force (UFF, AMBER, MM3) de la mécanique moléculaire, N^2 pour les méthodes semi-empiriques (MNDO, AM1, PM3), N^3 pour la méthode DFT, N^4 pour la méthode *ab initio* Hartree-Fock qui ne considère pas l'énergie de corrélation, N^5 pour MP2 et N^7 pour les méthodes *ab initio* post-Hartree-Fock encore plus sophistiquées MP4, QCISD(T) et CCSD(T) Coupled Cluster avec excitation simple, double et triple [141, 117]. Le compromis précision/temps de calcul est donc nettement en faveur de B3LYP. Ainsi, l'analyse de gros système chimique est réalisée en DFT-B3LYP :

- étude des récepteurs couplés de la β_2-adrénergique G-protéine [142]
- analyse de la réactivité du phénol, du lithium phénoxyle LiOPh et NaOPh avec un tétramère cyclique de bisphénol A polycarbonate en DFT combiné avec de la dynamique moléculaire (méthode de type Car-Parrinello) [143]
- la DFT combinée avec la mécanique moléculaire a également permis de calculer des constantes de couplages J vicinales de protéines (mesure expérimentale de Résonance Magnétique Nucléaire) [144]
- étude des conformations stables d'un polymère dans un solvant [145]. Le principal effet de solvant est de contribuer à compacter un hétéro-polymère, spécialement une protéine.
- le polymère trans-polyacétylène a été analysé avec l'approximation locale de la DFT (dimérisation d'une chaîne toute trans-polyacétylène [146], calcul des propriétés dynamiques et statiques de la structure électronique du cristal 3D trans-CH_x [147])

Les radicaux peroxyles ont déjà été étudiés à l'aide de différentes méthodes de chimie quantique :

- le calcul de l'énergie de dissociation XOOH $\rightarrow$ XOO$^{\cdot}$ + H$^{\cdot}$, de l'électronégativité absolue et de la dureté absolue montre que la méthode semi-empirique AM1 est peu fiable [148].
- les radicaux $O_2^{\cdot -}$, $HO_2^{\cdot}$, $CH_3O_2^{\cdot}$, $(CH3)_2CHO_2^{\cdot}$, $(CH3CH_2)_2CHO_2^{\cdot}$ ont été analysés avec des méthodes post Hartree-Fock très élaborées telles que MP2/6-31G(d) et MP4SDTQ(6-311(d,p)) [149]. L'incorporation de l'énergie de corrélation a grandement amélioré les géométries d'équilibre par rapport au calcul UHF/6-31G(d). Ce niveau de théorie a également été utilisé pour l'étude des deux derniers radicaux peroxyles énoncés ci-dessus, ceux-ci servent de modèles pour un radical peroxyle incorporé dans un site du polyéthylène isotactique.
- Selon plusieurs auteurs, la fonctionnelle hybride de la densité B3LYP est meilleure que les autres fonctionnelles pour estimer les énergies de dissociation de liaison et les constantes de couplage hyperfin (hffc) [150]. Ainsi, cette fonctionnelle a été choisie

pour l'étude des radicaux $O_2^{\cdot-}$, $HOCH_2OO^{\cdot}$, $NCCH_2OO^{\cdot}$, $(CH_3)_3COO^{\cdot}$, $CClH_2OO^{\cdot}$, $CCl_2HOO^{\cdot}$, $CCl_3OO^{\cdot}$, $CClF_2CClFOO^{\cdot}$, $CF_3CF_2OO^{\cdot}$. Les radicaux ont leur densité de spin principalement localisée dans l'orbitale p_z de l'atome d'oxygène à l'exception du radical peroxyle vinylique. En effet, il se produit une délocalisation de la densité de spin de l'atome d'oxygène terminal vers le carbone vinylique $CH_2{=}CH_2OO^{\cdot} \leftrightarrow {}^{\cdot}CH_2\text{-}CH_2{=}O^+\text{-}O^-$. Cette délocalisation exerce une grande influence sur la valeur des constantes de couplage isotropique et anisotropique de l'atome d'oxygène terminal.

La méthode ONIOM permet de traiter des gros systèmes avec une précision acceptable. Elle peut être utilisée pour évaluer le pKa des résidus ionisables dans une protéine en combinant les méthodes LSMO (Linear Scaling Molecular Orbital) et DFT [151]. La méthode ONIOM(B3LYP/lanl2dz :AMBER) a permis de montrer l'influence de l'environnement de la protéine sur la structure et l'énergie du site actif d'une métallo-enzyme. En effet, la géométrie du site actif trouvée en considérant 4 fragments *alpha*-hélicoïdaux est en bien meilleur accord avec l'expérience (structures rayons-X) que celle fournie par le calcul B3LYP du site actif seulement [152].

L'étude du mécanisme de copolymérisation de CO_2 avec l'oxyde cyclohexène $C_6H_{10}O$ catalysé par un composé organo-métallique Zn(II) a été réalisée avec la méthode ONIOM2 (B3LYP/lanl2dz(d) :PM3) [153]. Le composé organo-métallique est $(BDI)ZnOCH_3$ où $BDI{=}N(2,6\text{-}Pr_2C_6H_3)C(Me)CHC(Me)N(2,6\text{-}Pr_2C_6H_3)$. Le système modèle contient tous les substrats (CO_2, C_2H_4O et $C_6H_{10}O$) et les ligands chélatant tronqués ($NHCHCHCHNHZnOCH_3$, structure aromatique). La méthode ONIOM fournit une structure fiable du catalyseur Zn(II). La réaction de copolymérisation de CO_2/oxyde cyclohexène se déroule via la répétition alternée de l'insertion du CO_2 dans la liaison Zn-alcool et l'insertion de $C_6H_{10}O$ dans la liaison Zn-carbonate. Cette dernière constitue l'étape limitante du processus, ce qui est en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Enfin, les auteurs précisent que sans la méthode ONIOM, cette étude aurait été impossible.

La réaction de Diels-Alder entre l'acroléine et l'isoprène a été étudiée avec la méthode ONIOM3(B3LYP/6-31G :Hartree-Fock/6-31G :MM3). Le système modèle est constitué du butadiène avec l'éthylène, le système intermédiaire comporte en plus un groupement carbonyle. L'enthalpie libre d'activation obtenue avec ONIOM3 est identique à celle obtenue par B3LYP/6-31G (19.8 kcal.mol^{-1}). Par ailleurs, l'une des rares études concernant la recherche d'état de transition d'un système conséquent de 83 atomes, a été réalisée avec la méthode ONIOM3(B3LYP :Hartree-Fock :MM3) [154]. Il s'agit de la réaction d'addition oxydative H_2 avec $Pt(P(t\text{-}Bu)_3)_2$. Le système modèle est constitué par $H_2 + PtPH_3$ et le système intermédiaire par $H_2 + Pt(PMe_3)_2$. La méthode ONIOM estime l'enthalpie libre d'activation à 17.5 kcal.mol^{-1}, cette valeur est très proche de celle du calcul entièrement DFT/B3LYP 18.3 kcal.mol^{-1}. Par contre, le temps de calcul de l'ONIOM est seulement de 4 % par rapport au calcul purement B3LYP. La stratégie de l'ONIOM permet de traiter très précisément le système modèle avec la méthode B3LYP considérant l'énergie de corrélation. Les champ de force UFF (Universal Force Field) ou MM3 (MacroModel 3 non disponible dans le logiciel GAUSSIAN 98) peuvent décrire les effets électrostatiques et stériques de la partie non-active. On obtient une bonne précision avec un temps de calcul modeste.

Troisième partie

Application de la méthode DFT au mécanisme d'action des anti-oxydants

Chapitre 7

Enthalpie libre d'activation : critère d'efficacité d'une molécule anti-oxydante

7.1 Recherche de l'étape limitante du processus anti-oxydant : système modèle

Tout d'abord, rappelons le mécanisme anti-oxydant :

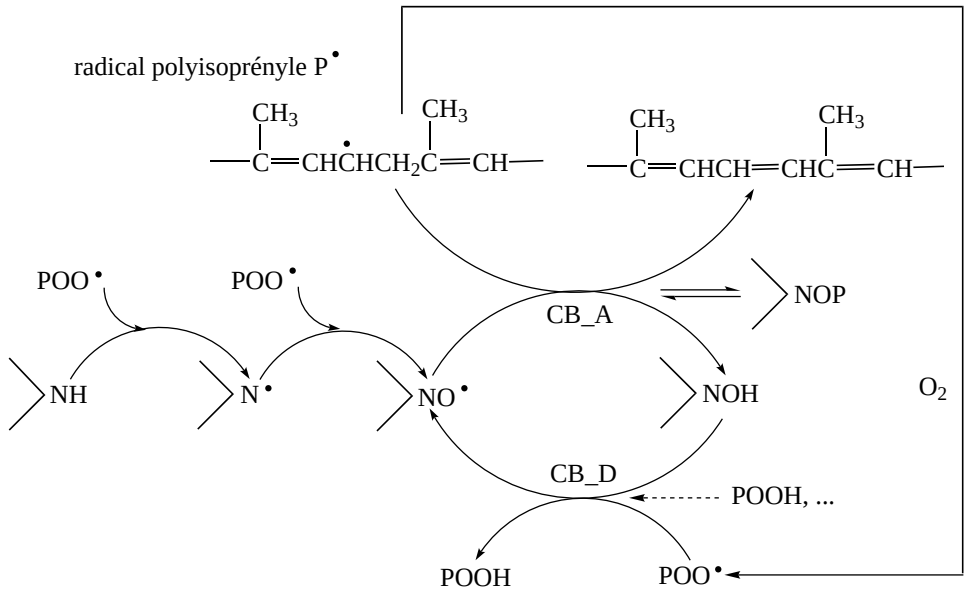


Figure 7.1 – Mécanisme catalytique d'anti-oxydation du polyisoprène

L'étude porte sur les deux réactions d'amorçage et sur les deux réactions CB_A et CB_D du cycle catalytique anti-oxydant.

Cette étude porte sur une molécule isolée, en phase gazeuse, considérée dans son état électronique fondamental. De plus, on considère que l'on se déplace sur une surface «adiabatique » c'est-à-dire sur une hypersurface d'énergie potentielle correspondant à un état électronique et de spin unique, fixe pour toutes les géométries possibles.
Dans cette étude, nous utiliserons l'unité d'énergie kcal.mol^{-1} encore largement utilisée. Cependant, l'unité légale est le kJ.mol^{-1}. Il faut savoir que 1 Hartree=627.5095 kcal.mol^{-1}, 1 Hartree=2625.500 kJ.mol^{-1} et 1 kcal.mol^{-1} = 4.184 kJ.mol^{-1}. Dans ce chapître, les données thermochimiques (enthalpie libre) sont calculées dans les conditions standard de température et de pression (298.15 K, pression 1.0 Atm=1.0133.10^5 Pa, masse des isotopes les plus abondants). L'enthalpie libre calculée dans les conditions standards est notée G^0.

Le système modèle (différent suivant les quatre réactions considérées) reproduit les réactions anti-oxydantes car il comporte une amine secondaire (diméthyl-amine) caractéristique des molécules anti-oxydantes et un radical isopropyl-peroxyle (carbone secondaire peroxylé du polyisoprène). Ce système a surtout été choisi en raison de sa petite taille, il est traité en DFT B3LYP/6-31g(d). Il comporte une vingtaine d'atomes, ce qui permet de limiter les temps de calcul et la taille des fichiers requis pour le calcul analytique des constantes de force. Enfin, on obtient également la décomposition de la coordonnée de réaction sur la base des coordonnées internes non redondantes.
L'étude du système modèle permet d'obtenir rapidement une description qualitative du chemin réactionnel.

7.1.1 Etude de la réaction NH + POO$^{\cdot}$ → N$^{\cdot}$ + POOH

La réaction considérée est : $(CH_3)_2NH + (CH_3)_2COO^{\cdot} \rightarrow (CH_3)_2N^{\cdot} + (CH_3)_2COOH$.

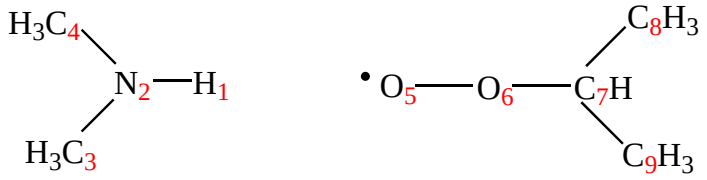
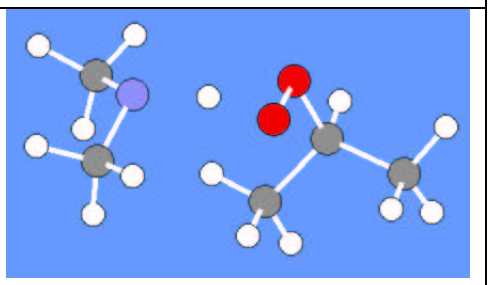
numéros des atomes du système modèle	Structure du TS
	

Tableau 7.1 – Définition du système modèle de la première réaction (à gauche) et structure de l'état de transition (à droite)

La coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition sont présentées en Annexe E.1 p. 158.

Propriétés	réactif	TS	produit
Géométrie d-N_2H_1	1.019 Å	1.267 Å	1.862 Å
d-O_5H_1	2.270 Å	1.174 Å	0.991 Å
d-O_5O_6	1.322 Å	1.421 Å	1.456 Å
Energies B3LYP	-404.022 335	-403.998 200	-404.009 998
Corrections thermiques à G	0.150 715	0.149 007	0.150 008
G^0	-403.871 620	-403.849 193	-403.859 990
(($\Delta G^{\neq 0}$ (TS-réactif)) (kcal.mol^{-1})	(14.1)		
(ΔG^0 (produit-TS))		(-6.8)	
(ΔG^0 (produit-réactif))	(7.3)		

Tableau 7.2 – Géométrie et enthalpie libre du réactif, du TS et du produit

Dans le réactif, l'interaction entre le radical O_5 et l'atome H_1 est faible car la distance O_5H_1 est de 2.27 Å [Tableau 7.2 p. 77]. Cette interaction semble être une «pseudo liaison hydrogène».
La structure de l'état de transition a été obtenue rapidement en calculant la matrice hessien numériquement-empiriquement [Annexe D p. 155]. La géométrie obtenue lors du calcul précédent est reprise avec un calcul analytique de la matrice hessien. La coordonnée de réaction [Tableau E.1 p. 158] comporte comme poids prépondérant la liaison N_2H_1 0.732 en rupture et la liaison O_5H_1 -0.646 en formation. La liaison O_5O_6 0.143 se fragilise également.
L'enthalpie libre d'activation de la première réaction d'amorçage du cycle catalytique anti-oxydant est donc : $\Delta G^{\neq 0} = 14.1$ kcal.mol^{-1}. Le produit est thermodynamiquement moins stable que le réactif ΔG^0 (produit-réactif) $= 7.3$ kcal.mol^{-1}, l'équilibre thermodynamique est déplacé vers le réactif.

7.1.2 Etude de la réaction N$^{\cdot}$ + POO$^{\cdot}$ → NO$^{\cdot}$ + PO$^{\cdot}$

On considère un système singulet en couche ouverte. Cette réaction constitue la seconde étape d'amorçage du mécanisme anti-oxydant, voici la structure de l'état de transition :

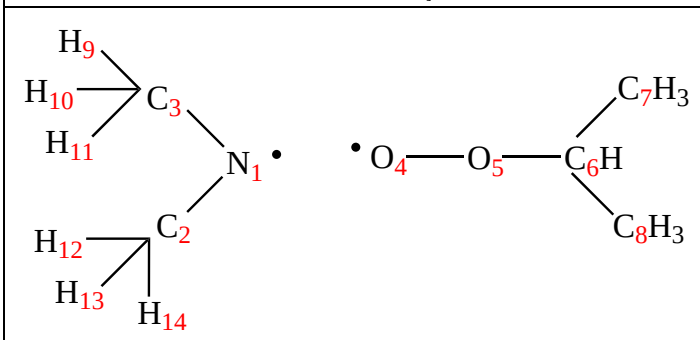
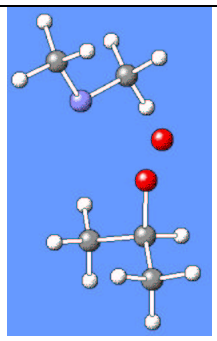
numéros des atomes du système modèle	Structure du TS
	

Tableau 7.3 – Définition du système modèle de la seconde réaction et structure de l'état de transition (à droite)

La coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition sont présentées en Annexe E.2 p. 159.

Propriétés	réactif	TS	produit
Géométrie d-N_1O_4	3.473 Å	2.868 Å	1.328 Å
d-O_4O_5	1.320 Å	1.322 Å	1.613 Å
Energies B3LYP	-403.369 648	-403.368 993	-403.423 858
Corrections thermiques à G	0.138 140	0.138 716	0.147 388
G^0	-403.231 508	-403.230 277	-403.276 470
($\Delta G^{\neq 0}$) (kcal.mol^{-1})	(0.8)		
(ΔG^0 (produit-TS))		(-29.0)	
(ΔG^0 (produit-réactif))	(-28.2)		

Tableau 7.4 – Géométrie et enthalpie libre du réactif, du TS et du produit

La coordonnée de réaction [Tableau E.2 p. 159] comporte comme poids prépondérant la liaison N_1O_4 en formation. En revanche, la liaison O_4O_5 en rupture apporte un poids mineur à cette coordonnée de réaction. La géométrie du réactif et de l'état de transition [Tableau 7.4 p. 78] montrent que la distance N_1O_4 varie beaucoup contrairement à la distance O_4O_5. La valeur propre négative du hessien [Tableau E.2 p. 159] et la fréquence imaginaire sont très faibles (en valeur absolue). Les plus faibles valeurs du hessien sont vraiment très petites en valeur absolue. Comme les constantes de force indiquent la courbure de l'hypersurface énergétique, la structure de l'état de transition correspond à une hypersurface très plate. Ceci explique les difficultés rencontrées au cours de l'optimisation de géométrie de l'état de transition.
Après avoir suivi la coordonnée de réaction selon la méthode IRC puis effectué une minimisation, on peut affirmer que l'état de transition connecte réellement le réactif et le produit.

L'enthalpie libre d'activation de cette réaction [Tableau 7.4 p. 78] est faible : $\Delta G^{\neq 0} = 0.8$ kcal.mol^{-1}. En outre, ΔG^0 (produit-réactif) = -28.2 kcal.mol^{-1} indique que le produit est thermodynamiquement beaucoup plus stable que le réactif, l'équilibre thermodynamique est déplacé vers le produit.
En conséquence, tout indique que le réactif comportant deux radicaux éloignés évolue très facilement vers un complexe moléculaire beaucoup plus stable.

7.1.3 Etude de la réaction CB_A : HP· + NO· → P= + NOH

On considère un système singulet en couche ouverte dans lequel une interaction particulière s'établit entre l'atome d'azote de la molécule anti-oxydante et le radical C·. Cette interaction n'a été considérée qu'en cours de thèse, un minimum local de plus haute énergie était trouvé pour le réactif. En conséquence, le chemin réactionnel obtenu n'était pas correct (non présenté).

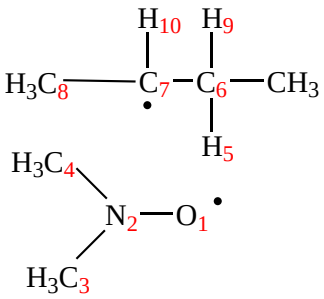
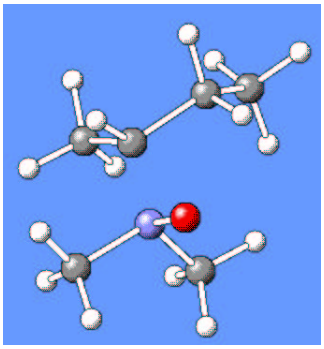
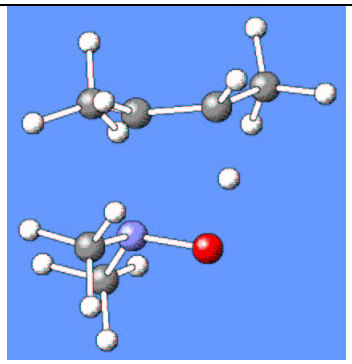
numéros des atomes du système modèle	Structure du réactif	Structure de l'état de transition
		

Tableau 7.5 – Définition du système modèle de la troisième réaction CB_A et structure du réactif (au centre), de l'état de transition (à droite)

La coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition sont présentées en Annexe E.3 p. 159.

Pour le réactif, l'état de transition et le produit, les densités atomiques de spin sont nulles.
Dans la structure du réactif [Tableau 7.7 p. 80], la distance N_2O_1 est de 1.359 Å, elle est plus petite que celle du produit 1.429 Å (liaison simple). La liaison N_2O_1 du réactif est d'ordre 1.5 (liaison à 3 électrons). La distance N_2C_7 1.561 Å du réactif est proche de la longueur d'une liaison covalente simple N_2C_3 1.502 Å ($\simeq N_2C_4$). On pourrait considérer cette seconde liaison N_2C_7 comme une liaison à un seul électron d'ordre 0.5. Le doublet libre de l'azote interviendrait dans les deux liaisons N_2O_1 et N_2C_7. On peut représenter la coordination de l'atome N_2 (hybridation sp^3) de la façon suivante [Figure 7.2 p. 79] :

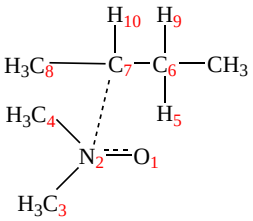


Figure 7.2 – Coordination de l'atome d'azote dans la structure du réactif

Les charges atomiques de Mulliken du réactif et du produit sont proches [Tableau 7.6 p. 80]. En particulier, la charge de O_1 du réactif -0.570 est peu différente de celle du produit -0.536. De même, la charge N_2 du réactif -0.100 est proche de celle du produit -0.145. La charge O_1 du réactif -0.570 est plus faible que celle du radical diméthyl-nitroxyle -0.395. De même, la charge N_2 du réactif -0.100 est plus faible que celle du radical diméthyl-nitroxyle 0.002. Dans le réactif, l'établissement de la liaison C_7N_2 engendre la formation d'un ammonium quaternaire. Cependant, au vu des charges atomiques partielles, la formation d'un zwitterion $N_2^+O_1^-$ ne peut pas être évoquée mais plutôt le zwitterion C_7^+-N_2-O_1^-.

numéros des atomes	$(CH_3)_2NO^{\cdot}$	réactif	TS	produit
O_1	-0.395	-0.570	-0.505	-0.536
N_2	0.002	-0.100	-0.112	-0.145
C_3	-0.305	-0.287	-0.272	-0.296
C_4	-0.305	-0.281	-0.277	-0.294
H liés à C_3	$0.154 << 0.187$	$0.139 << 0.190$	$0.143 << 0.169$	$0.110 << 0.171$
H liés à C_4	$0.154 << 0.187$	$0.141 << 0.182$	$0.141 << 0.170$	$0.109 << 0.172$
H_5		0.197	0.334	0.382
C_6		-0.292	-0.352	-0.104
C_7		0.070	-0.006	-0.112

Tableau 7.6 – Charges atomiques du radical diméthyl-nitroxyle et du système modèle de la troisième réaction CB_A

La distance N_2C_7 évolue beaucoup au cours de la réaction car dans l'état de transition et le produit, les radicaux C_7 et O_1 n'existent plus. En effet, selon la coordonnée de réaction [Tableau E.3 p. 159], la liaison O_1H_5 est en formation (poids 0.640) ainsi que la liaison double C_6C_7 (poids 0.181). En revanche, la liaison C_6H_5 (poids -0.531) est en rupture. La coordonnée de réaction est complexe car elle fait intervenir une combinaison d'angles de valence et de dièdres qui montre que l'interaction N_2C_7, stabilisatrice du réactif, disparaît peu à peu au cours de la réaction.

Propriétés	réactif	TS	produit
Géométrie d-O_1H_5	2.257 Å	1.296 Å	0.985 Å
d-C_6H_5	1.095 Å	1.317 Å	2.698 Å
d-N_2O_1	1.359 Å	1.346 Å	1.429 Å
d-N_2C_7	1.561 Å	2.187 Å	4.292 Å
d-C_6C_7	1.540 Å	1.417 Å	1.342 Å
d-N_2C_3	1.502 Å	1.466 Å	1.454 Å
A-($O_1H_5C_6$)	83.1 °	96.1 °	110.0 °
D-($C_8C_7C_6H_5$)	-160.4 °	-112.2 °	-86.9 °
Energies B3LYP	-367.553 937	-367.523 141	-367.559 136
Corrections thermiques à G	0.178 075	0.169 708	0.165 543
G^0	-367.375 862	-367.353 433	-367.393 683
($\Delta G^{\neq 0}$) (kcal.mol^{-1})	(14.1)		
(ΔG^0 (produit-TS))		(-25.3)	
(ΔG^0 (produit-réactif))	(-11.2)		

Tableau 7.7 – Géométrie et enthalpie libre du réactif, du TS et du produit

L'enthalpie libre d'activation de cette réaction est [Tableau 7.7 p. 80] : $\Delta\ G^{\neq 0} = 14.1$

kcal.mol^{-1}. En outre, Δ G^0 (produit-réactif) = -11.2 kcal.mol^{-1} indique que le produit est thermodynamiquement plus stable que le réactif, l'équilibre thermodynamique est déplacé vers le produit.

7.1.4 Etude de la réaction CB_D : POO$^{\cdot}$ + NOH → POOH + NO$^{\cdot}$

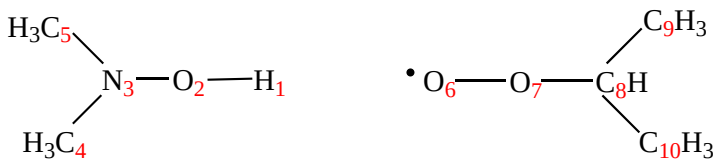
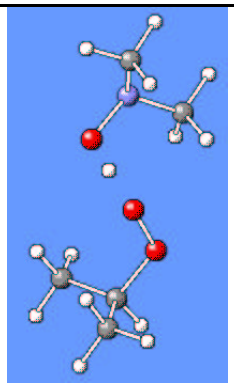
numéros des atomes du système modèle	Structure de l'état de transition
	

Tableau 7.8 – Définition du système modèle de la quatrième réaction CB_D et structure de l'état de transition (à droite)

La coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition sont présentées en Annexe E.4 p. 159. Cette coordonnée de réaction [Tableau E.4 p. 159] comporte comme poids prépondérant la liaison H_1O_6 0.836 en formation et la liaison H_1O_2 -0.394 en rupture. La liaison N_3O_2 se renforce alors que la liaison O_6O_7 se fragilise.

Propriétés	réactif	TS	produit
Géométrie d-O_2H_1	0.986 Å	1.075 Å	1.817 Å
d-H_1O_6	2.003 Å	1.383 Å	0.989 Å
d-N_3O_2	1.426 Å	1.362 Å	1.288 Å
d-O_6O_7	1.324 Å	1.376 Å	1.459 Å
D-($C_5N_3O_2H_1$)	-61.5 °	-71.7 °	10.5 °
Energies B3LYP	-479.191 385	-479.187 012	-479.220 052
Corrections thermiques à G	0.155 783	0.153 556	0.156 763
G^0	-479.035 602	-479.033 456	-479.063 288
(ΔG$^{\neq 0}$) (kcal.mol^{-1})	(1.3)		
(ΔG^0 (produit-TS))		(-18.7)	
(ΔG^0 (produit-réactif))	(-17.4)		

Tableau 7.9 – Géométrie et enthalpie libre du réactif, du TS et du produit

L'enthalpie libre d'activation de cette réaction est [Tableau 7.9 p. 81] : Δ G$^{\neq 0}$ = 1.3 kcal.mol^{-1}. En outre, Δ G^0 (produit-réactif) = -17.4 kcal.mol^{-1} indique que le produit est thermodynamiquement plus stable que le réactif, l'équilibre thermodynamique est déplacé vers le produit.

7.1.5 Conclusion de l'étude du système modèle

Soit les quatre réactions étudiées :
Réaction 1 NH + POO$^{\cdot}$ → N$^{\cdot}$ + POOH
Réaction 2 N$^{\cdot}$ + POO$^{\cdot}$ → NO$^{\cdot}$ + PO$^{\cdot}$
Réaction 3 HP$^{\cdot}$ + NO$^{\cdot}$ → P= + NOH
Réaction 4 POO$^{\cdot}$ + NOH → POOH + NO$^{\cdot}$
avec le radical isopropyl-peroxyle et une amine secondaire : diméthyl-amine

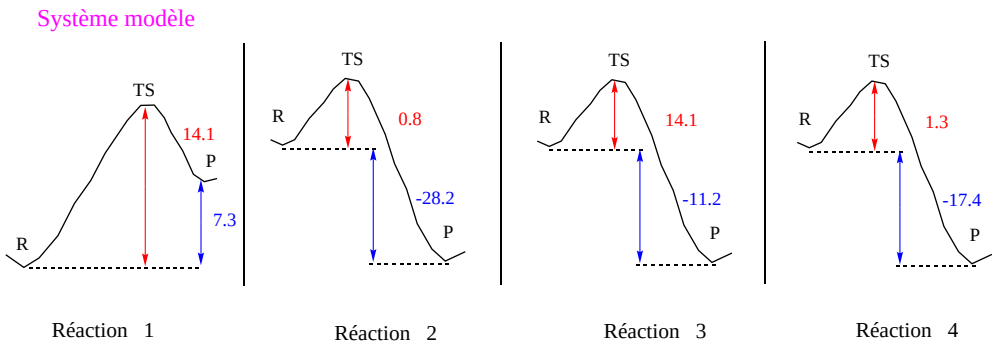


Figure 7.3 – Chemin réactionnel du mécanisme anti-oxydant concernant le système modèle

Cette étude du système modèle a permis de mettre en évidence l'influence de la méthode de calcul du hessien sur l'efficacité de l'optimisation de géométrie et sur les valeurs de l'enthalpie libre (corrections thermiques). En outre, l'étape limitante du cycle anti-oxydant semble être la première réaction d'amorçage du cycle catalytique anti-oxydant ($\Delta G^{\neq 0} = 14.1$ kcal.mol^{-1}). Au début de cette thèse, cette conclusion nous a conduit à étudier spécifiquement la première réaction d'amorçage du cycle catalytique anti-oxydant. En réalité, la réaction CB_A présente une enthalpie libre d'activation similaire [Tableau 7.7 p. 80] à cause d'une interaction spécifique. La conclusion finale de l'étude du système modèle est qu'il existe deux étapes limitantes (la première réaction d'amorçage du cycle catalytique anti-oxydant et la réaction CB_A) [Figure 7.3 p. 82].

7.2 Définition du système, recherche de la position préférentielle du radical polyisoprényle

La chaîne polymère du cis-polyisoprène, qui constitue en grande partie le pneumatique, est représentée par le triisoprène qui en est structurellement très proche et par le méthyl-cyclohexène qui est la molécule utilisée dans l'expérience. Au cours du processus d'oxydation, il se forme des radicaux polyisoprényles qui conduisent facilement à la formation de radicaux peroxyles sous l'action de l'oxygène de l'air. Tout d'abord, la recherche de la position préférentielle de formation des radicaux triisoprényles et méthyl-cyclohexényles est effectuée.

7.2.1 Position préférentielle du radical triisoprényle

Le triisoprène constitue la longueur minimale pour représenter toutes les interactions stériques entre les chaînes. Le monomère central est choisi comme centre réactif car l'influence du reste de la chaîne est alors prise en compte. Sur le monomère, il existe trois positions allyliques préférentielles pour former ce radical (l'atome d'hydrogène lié au carbone impliqué dans la double liaison est trop difficile à arracher).

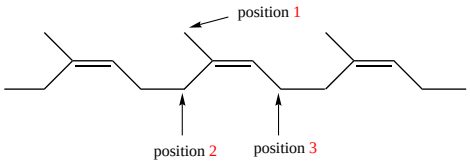


Figure 7.4 – Triisoprène PH (position préférentielle d'arrachage de H·)

Les chaleurs de formation, obtenues en DFT B3LYP/6-31g(d), indiquent que le radical se formera préférentiellement en position 3 car celle-ci demande le moins d'énergie.

Chaleurs de formation des radicaux Δ H^0 (kcal.mol^{-1})	position 1	position 2	position 3
	84.8	81.7	79.1
Stabilité relative	+ 5.7	+ 2.6	0

Tableau 7.10 – Chaleurs de formation des radicaux polyisoprényles P· suivant trois positions

La position 3 est plus stable que la position 2 de 2.575 kcal.mol^{-1}, elle-même plus stable que la position 1 de 5.682 kcal.mol^{-1}. Ces résultats sont concordants avec l'expérience qui indique que les radicaux de la position 3 sont majoritaires, ceux de la position 2 minoritaires et ceux de la position 1 inexistants.

Compte tenu de l'effet inductif donneur du groupement méthyle et de la plus grande délocalisation de l'électron non apparié sur la double liaison, on comprend que la position 3 soit préférentielle. Ceci est d'ailleurs confirmé par les densités atomiques de spin :

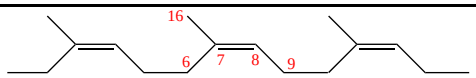
Numérotation des atomes du polyisoprène			
			
numéro de l'atome	position 1	position 2	position 3
6	0.017	0.672	-0.050
7	-0.262	-0.269	0.640
8	0.670	0.650	-0.267
9	-0.052	-0.050	0.635
16	0.675	0.018	-0.056

Tableau 7.11 – Densité atomique de spin suivant la position d'arrachage de H·

Les surfaces d'iso-densité atomique de spin à 0.004 e.bohr^{-3} mettent en évidence le phénomène de délocalisation électronique (en rouge l'excès de spin α correspondant à la présence de l'électron célibataire).

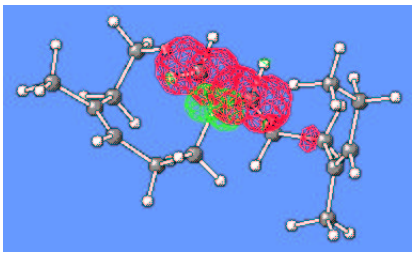
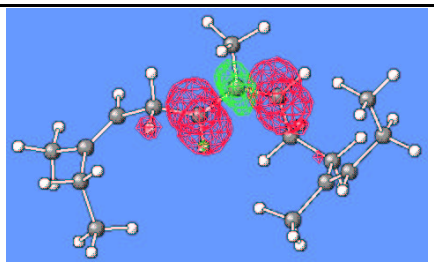
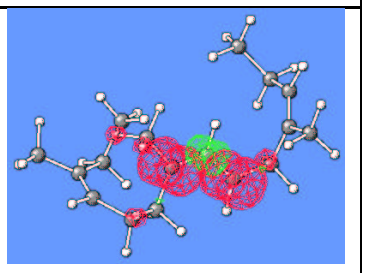
Position 1	Position 2	Position 3
		

Tableau 7.12 – Surfaces d'iso-densité atomique de spin à 0.004 e.bohr^{-3} suivant la position d'arrachage de H· sur le triisoprène

L'abstraction d'un hydrogène en position 1 donne un radical primaire. Ce radical se stabilise par mésomérie avec la double liaison adjacente comme le montrent le Tableau 7.11 p. 84 et le Tableau 7.2.1 p. 84. La densité de spin se répartit entre le carbone primaire C_{16} et le carbone secondaire C_8. Cette position est moins stable que la position 2 où la densité de spin se répartit entre le carbone secondaire C_6 et le carbone secondaire C_8. Pour la position 3, la densité de spin se répartit entre le carbone secondaire C_9 et le carbone tertiaire C_7 ; c'est la position la plus stable. En effet, selon les principes de chimie organique, un radical tertiaire est plus stable qu'un radical secondaire lui-même plus stable qu'un radical primaire.

Par ailleurs, les longueurs de liaisons mettent en évidence la présence de deux liaisons à 3 électrons dont la longueur est comprise entre celle d'une liaison simple C-C (1.51 Å) et d'une liaison double (1.34Å). Pour la position 1, ce sont les liaisons 7-8 et 7-16 ; pour la position 2, les liaisons 6-7 et 7-8 et pour la position 3, les liaisons 7-8 et 8-9.

numéros des atomes concernés par la liaison	Triisoprène	Position 1	Position 2	Position 3
6 7	1.52	1.52	1.40	1.51
7 8	1.34	1.40	1.40	1.40
8 9	1.51	1.50	1.50	1.39
7 16	1.51	1.39	1.52	1.50

Tableau 7.13 – Longueurs de liaison suivant la position d'arrachage de $H^{\cdot}$ sur le triisoprène

Cette étude montre que le radical triisoprényle en position 3 est le plus stable. D'après la littérature, les 3 positions allyliques sont à peine différentiables [8].

7.2.2 Position préférentielle du radical méthyl-cyclohexényle

Les expériences effectuées au sein de la société Michelin sont en fait réalisées avec le méthyl-cyclohexène pour mimer le polyisoprène.
On a donc recherché la position préférentielle d'arrachage de l'atome d'hydrogène pour former le radical $P^{\cdot}$ à partir du méthyl-cyclohexène.

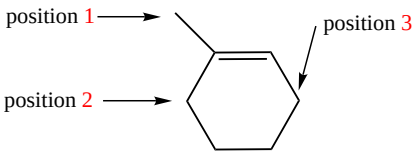


Figure 7.5 – Méthyl-cyclohexène PH (position préférentielle d'arrachage de $H^{\cdot}$)

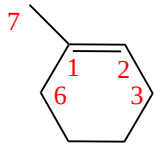
Les chaleurs de formation indiquent que la position 3 est privilégiée pour former le radical car celle-ci demande le moins d'énergie.

chaleur de formation des radicaux Δ H^0 (kcal.mol^{-1})	position 1	position2	position 3
	85.7	82.1	80.0
Stabilité relative	+ 5.6	+ 2.0	0

Tableau 7.14 – Chaleurs de formation des radicaux méthyl-cyclohexène $P^{\cdot}$ suivant trois positions

En comparant les stabilités relatives des radicaux méthyl-cyclohexène et triisoprène, on remarque que les écarts sont du même ordre de grandeur. En effet, la position 2 est moins stable que la position 3 de 2.042 kcal.mol^{-1} pour le méthyl-cyclohexène [Tableau 7.14 p. 86] et de 2.575 kcal.mol^{-1} pour le triisoprène [Tableau 7.10 p. 83]. La position 1 est moins stable que la position 3 de 5.638 kcal.mol^{-1} pour le méthyl-cyclohexène et de 5.682 kcal.mol^{-1} pour le triisoprène. Ces résultats sont concordants avec l'expérience qui indique que les radicaux de la position 3 sont majoritaires, ceux de la position 2 minoritaires et ceux de la position 1 inexistants.

Les densités atomiques de spin mettent en évidence les phénomènes de délocalisation similaire à ceux du triisoprène :



numéro de l'atome	position 1	position 2	position 3
1	-0.265	-0.269	0.629
2	0.649	0.668	-0.266
3	-0.053	-0.051	0.657
6	0.018	0.668	-0.048
7	0.703	0.019	-0.055

Tableau 7.15 – Densité de spin atomique suivant la position d'arrachage de H·

Les surfaces d'iso-densité atomique de spin à 0.004 e.bohr^{-3} sont présentées dans le Tableau 7.16 p. 87 :

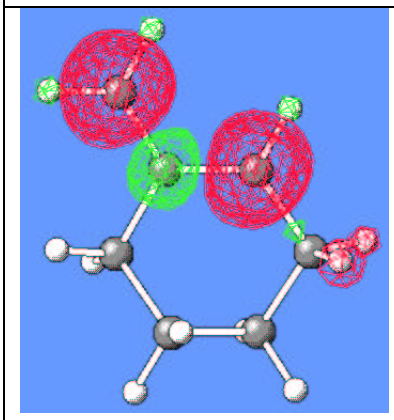
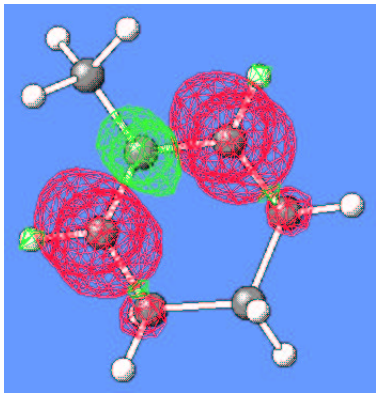
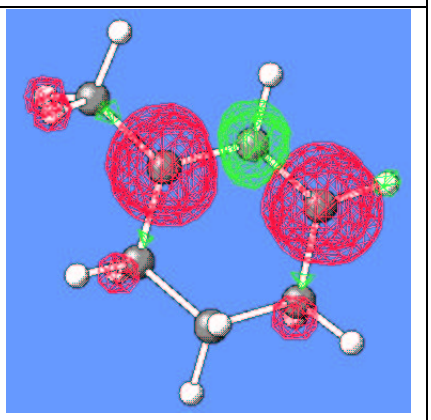
Position 1	Position 2	Position 3
		

Tableau 7.16 – Visualisation des surfaces d'iso-densité de spin à 0.004 e.bohr^{-3} suivant la position d'arrachage de H· sur le méthyl-cyclohexène

On observe pour les positions 1 et 2, une délocalisation qui forme un radical secondaire moins stable que le radical tertiaire formé par la délocalisation en position 3.

Par ailleurs, les longueurs de liaisons mettent en évidence la présence de deux liaisons à 3 électrons dont la longueur est comprise entre celles d'une liaison simple C-C (1.51Å) et d'une liaison double (1.34Å). Pour la position 1, ce sont les liaisons 1-2 et 1-7 ; pour la position 2, les liaisons 1-2 et 1-6 ; enfin pour la position 3, les liaisons 1-2 et 2-3.

numéros des atomes concernés par la liaison	méthyl-cyclohexène	Position 1	Position 2	Position 3
1 2	1.34	1.39	1.39	1.39
2 3	1.51	1.50	1.50	1.39
3 4	1.54			1.50
5 6	1.54		1.50	
1 6	1.52	1.53	1.39	1.51
1 7	1.51	1.39	1.52	1.50

Tableau 7.17 – Longueurs de liaison suivant la position d'arrachage de H· sur le méthyl-cyclohexène

7.3 Système réel, présentation et validation de la stratégie ONIOM utilisée

Pour un système de taille importante, la méthode UB3LYP/6-31g(d) et le calcul analytique du hessien sont trop coûteux. Par exemple, pour un système de 71 atomes [Figure 7.6 p. 89], un pas d'optimisation de géométrie avec le calcul analytique du hessien nécessite 4 jours de calcul. Il faut donc choisir une autre méthode, la méthode ONIOM.

7.3.1 Présentation de la stratégie ONIOM utilisée

La réaction entre la molécule triisoprène POO· et la molécule anti-oxydante phénoxazine (2,3,5,6-dibenzo-1,4-oxazine) a été étudiée avec la méthode ONIOM.

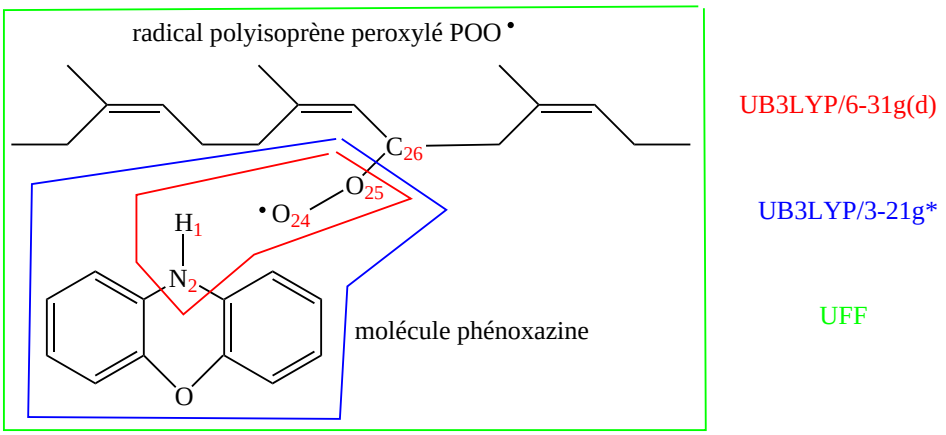


Figure 7.6 – Système réel numéroté : molécule phénoxazine en interaction avec le radical triisoprène peroxylé en position 3

La méthode ONIOM représente le système à la manière d'un «oignon» dont le coeur (couche modèle) représente l'intérêt majeur du phénomène chimique (ici OO· HN : principales composantes de la coordonnée de réaction) décrit avec le niveau de calcul supérieur B3LYP/6-31g(d). Les atomes frontières présents dans les systèmes englobant la couche modèle sont remplacés par des atomes d'hydrogène. La couche modèle est alors H OO· HN H_2. Ce découpage est contraint par la nécessité de couper des liaisons simples. Le coeur et sa périphérie sont traités avec un niveau de calcul moyen B3LYP/3-21g*, la couche intermédiaire est donc : H OO· + la molécule anti-oxydante. Enfin, la couche réelle (radical polyisoprényle peroxylé + molécule anti-oxydante) est traitée avec un niveau de calcul inférieur, le champ de force UFF. Le but de cette méthode est de mimer le niveau théorique le plus élevé sur le système réel. Il faut veiller à décrire les phénomènes électroniques et stériques avec des niveaux de calcul appropriés.
Nous avons essayé d'utiliser les méthodes semi-empiriques AM1 et PM3 comme niveau de calcul inférieur, ces essais se sont révélés infructueux. En effet, des divergences du champ auto-cohérent empêchent une optimisation de géométrie correcte car le calcul du hessien se fait par la méthode des différences finies. L'optimisation de géométrie du système $(CH_3)_2$-COO· + HN-$(CH_3)_2$ ne pose pas de problème. Par contre, le système $(CH_3)_2$-COO· + HN-$(CH_3)(C_6H_6)$ conduit à une divergence du champ auto-cohérent. Il semblerait que la délocalisation électronique sur le cycle phényle pose des difficultés.
Très peu d'études concernant des systèmes radicalaires de tailles importantes sont citées

dans la littérature. En outre, Stewart montre que la méthode AM1 [155](Austin Model 1) fournit de mauvaises chaleurs de formation des radicaux neutres (22.6 kcal.mol^{-1} d'erreur par rapport à l'expérience pour le radical $NO_2^{\cdot}$ notamment). L'énergie de dissociation d'hydroperoxydes selon la réaction POOH $\rightarrow$ POO$^{\cdot}$ + H$^{\cdot}$ montre que la méthode AM1 n'est pas fiable pour réaliser ce genre d'étude [156]. Les géométries d'équilibre de divers radicaux peroxyles ($O_2^{\cdot -}$, $HO_2^{\cdot}$, $CH_3O_2^{\cdot}$, $(CH_3)_2CHO_2^{\cdot}$, $(CH_3CH_2)_2CHO_2^{\cdot}$) trouvées par les méthodes semi-empiriques AM1 et MNDO sont en mauvais accord avec l'expérience, contrairement à la méthode post Hartree-Fock : Möller-Plesset MP2/6-31g(d).

7.3.2 Validation de la stratégie ONIOM utilisée

La stratégie ONIOM est validée par comparaison avec le système entièrement traité en DFT avec la fonctionnelle hybride UB3LYP/6-31g(d), niveau de calcul supérieur mimé par ONIOM. Cette validation est réalisée pour la réaction entre la molécule triisoprène POO$^{\cdot}$ et la molécule anti-oxydante phénoxazine [Figure 7.6 p. 89].

Les propriétés du réactif tout DFT ne sont pas exactes car l'optimisation de géométrie n'a pas abouti (écart quadratique moyen du vecteur gradient 1109 supérieur à la valeur seuil 300 hartree/bohr ou radian). L'énergie totale varie peu contrairement aux plus faibles valeurs propres de la matrice hessien : -0.00286 0.00171 (surface d'énergie plate). Par conséquent, les corrections thermiques ne sont pas excellentes.
Les paramètres géométriques des méthodes ONIOM et tout DFT diffèrent peu [Tableau 7.18 p. 91]. Seule, la position relative de H_1 entre les atomes N_2 et O_{24} change dans la structure de l'état de transition. En effet, la distance N_2H_1 est pour le système tout DFT de 1.149Å, elle est plus courte que celle du système ONIOM : 1.181Å. Par contre, la distance $O_{24}H_1$: 1.350Å du système tout DFT est plus longue que celle du système ONIOM : 1.293Å.
L'emploi du champ de force UFF, utilisé dans ONIOM pour décrire un système radicalaire introduit un artéfact car la mécanique moléculaire décrit uniquement des liaisons et non des phénomènes électroniques. Il faut donc geler la distance O_{24} H_1 car cette interaction est mal décrite par UFF. Cependant, la faible valeur du gradient énergétique de cette coordonnée gelée (pour la molécule phénoxazine : 0.0010) montre que ce gel introduit une influence minime [Tableau 7.18 p. 91].

L'écart d'énergie électronique (TS-réactif) pour le système traité tout DFT est de 4.6 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.18 p. 91] et pour le système traité ONIOM de 5.6 kcal.mol^{-1}. L'écart énergétique calculé par les deux méthodes est donc proche. Cependant, en considérant les corrections thermiques l'enthalpie libre d'activation diffère davantage. Elle est de $\Delta G^{\neq 0}$ = 3.6 kcal.mol^{-1} pour le système tout DFT, elle est supérieure à celle du système ONIOM $\Delta G^{\neq 0}$ = 2.0 kcal.mol^{-1}. La stratégie ONIOM utilisée apporte donc une description correcte du phénomène réactionnel [Chapître 4.1 p. 50].

	tout DFT UB3LYP/6-31g(d)		ONIOM(UB3LYP/6-31g(d) : UB3LYP/3-21g* :UFF)	
Propriétés	réactif	TS	réactif	TS
Géométrie d-N_2H_1 d-$O_{24}H_1$ d-$O_{24}O_{25}$	1.017 Å 2.026 Å 1.323 Å	1.149 Å 1.350 Å 1.409 Å	1.014 Å 2.27 Å Gradient : 0.0010 1.336 Å	1.181 Å 1.293 Å 1.405 Å
valeurs propres du hessien		-0.05576 0.00237		-0.06146 0.00181
Coordonnée de réaction d-N_2H_1 d-$O_{24}H_1$ d-$O_{24}O_{25}$		 -0.524 0.809 -0.189		 -0.588 0.782 -0.147
fréquence imaginaire de vibration en cm^{-1}		 1362i		 1621i
Energies totales Corrections thermiques à G G^0	-1408.235 675 0.534 335 -1407.701 340	-1408.228 357 0.532 822 -1407.695 535	-740.599 666 0.566 642 -740.033 024	-740.590 723 0.560 834 -740.029 889
($\Delta G^{\neq 0}$) ($kcal.mol^{-1}$)	(3.6)		(2.0)	
Temps de calcul (cpu)	4 jours		1h15min	

Tableau 7.18 – Géométries, énergies du réactif, du TS (fréquence imaginaire, coordonnée de réaction) sur le système réel phénoxazine + triisoprène peroxylé en position3 ; études tout DFT et ONIOM

La géométrie tout DFT de l'état de transition a été obtenue rapidement en calculant la matrice hessien numériquement-empiriquement. Cette géométrie est alors reprise avec un calcul analytique de la matrice hessien, celle-ci n'a pas évolué. Les plus faibles valeurs propres du hessien et la coordonnée de réaction obtenues avec les méthodes tout DFT et ONIOM sont proches. La méthode ONIOM fournit des corrections thermiques $\simeq 0.561$ hartree [Tableau 7.18 p. 91] supérieures à celles tout DFT $\simeq 0.533$ hartree. La fréquence imaginaire obtenue avec la méthode ONIOM $\nu_i = 1621i$ cm^{-1} est supérieure à celle obtenue avec la méthode tout DFT $\nu_i = 1362i$ cm^{-1} .

La méthode ONIOM est précise mais avec des temps de calcul très réduits par rapport au niveau de calcul supérieur appliqué sur le système réel. En effet, le nombre de fonctions de base N est considérablement réduit (diminution du nombre d'orbitales atomiques, réduction de la taille de la base gaussienne) ainsi que le nombre de degré de liberté D. Sachant que le temps de calcul de l'énergie, comme celui du gradient croît en N^3 et celui du hessien en N^3 * D [Chapître 5.2, p. 61], on comprend alors mieux pourquoi le calcul devient si rapide, en particulier celui de la matrice hessien.
Ainsi, le calcul analytique de l'énergie, du gradient de l'énergie et du hessien avec la méthode tout DFT nécessite 4 jours et 1h15min avec la méthode ONIOM [Tableau 7.18 p. 91].
Dans le calcul ONIOM, la couche intermédiaire est décrite avec plus de fonctions de base que la couche modèle car elle comporte de nombreuses orbitales atomiques (influence sur le temps de calcul de l'énergie, du gradient). De plus, le nombre de degré de liberté de la

couche intermédiaire est plus elevé que celui de la couche modèle (influence sur le temps de calcul du hessien). Il en résulte que le calcul 2 (couche intermédiaire, niveau de calcul moyen) prend beaucoup plus de temps que le calcul 1 (couche modèle, niveau de calcul supérieur).
Après avoir comparé les méthodes tout DFT et ONIOM sur le système réel, comparons maintenant les systèmes modèles et réels traités avec la méthode tout DFT.

7.3.3 Système réel comparé au système modèle, calcul tout DFT

La distance $O_{24}H_1$: 2.026 Å pour le système réel [Tableau 7.18 p. 91] est plus courte (interaction plus forte) que celle du système modèle O_5H_1 : 2.270 Å [Chapître 7.1.1, Tableau 7.2 p. 77]. Dans la structure de l'état de transition du système modèle, la distance N_2H_1 : 1.267 Å est plus longue que la distance O_5H_1 : 1.174 Å. Au contraire, dans la structure de l'état de transition du système réel, la distance N_2H_1 : 1.149 Å est plus courte que la distance $O_{24}H_1$: 1.350 Å . Cette différence entre les deux systèmes est confirmée par l'analyse de la coordonnée de réaction. Dans le système modèle, la coordonnée de réaction comporte comme poids prépondérant la distance N_2H_1 : 0.732 en rupture et O_5H_1 : -0.646 en formation [Tableau 7.2 p. 77]. Dans le système réel, la coordonnée de réaction comporte comme poids prépondérant la distance N_2H_1 : -0.524 et $O_{24}H_1$: 0.809 [Tableau 7.18 p. 91]. La fréquence imaginaire du système réel ν_i 1362i cm^{-1} est plus faible que celle du système modèle ν_i 1705i cm^{-1}. L'enthalpie libre d'activation du système réel : $\Delta G^{\neq 0} = 3.6$ kcal.mol^{-1} est nettement inférieure à celle du système modèle : $\Delta G^{\neq 0} = 14.1$ kcal.mol^{-1} [Tableau 7.2 p. 77]. En effet, dans le système réel le radical $N^{\cdot}$ est stabilisé par délocalisation électronique sur les groupements aromatiques, cette délocalisation est impossible dans le système modèle.

7.4 Etudes ONIOM de différentes molécules réagissant avec un radical peroxylé, le triisoprène ou le méthyl-cyclohexène

D'après l'étude du système modèle, la première réaction du mécanisme radicalaire : NH + POO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ N$^{\cdot}$ + POOH était en cours de thèse, la seule étape limitante (Conclusion p. 82). Par ailleurs, dans le chapître précédent, la méthode ONIOM a été validée sur le système réel (phénoxazine + triisoprène peroxylé), cette méthode est fiable pour réaliser l'étude de systèmes radicalaires de taille importante. Dans ce chapître, l'étude ONIOM [UB3LYP/6-31g(d,p) :UB3LYP/3-21g* :UFF] de cette réaction est donc réalisée pour différentes molécules anti-oxydantes. Des orbitales de polarisation sont rajoutées sur les atomes hydrogènes de la couche modèle afin d'avoir une description plus raffinée du transfert de H$^{\cdot}$. Ceci nécessite peu d'effort de calcul supplémentaire pour la couche modèle de la méthode ONIOM contrairement à la méthode tout DFT.

Cette étude est réalisée avec deux modèles du polyisoprène : le triisoprène et le méthyl-cyclohexène qui sont peroxylés en position 3 [Figure 7.4 p. 83, Figure 7.5 p. 86]. Le méthyl-cyclohexène est une molécule comportant une contrainte cyclique avec une taille plus petite que le triisoprène. On peut donc s'attendre *a priori* à des interactions stériques différentes.

La recherche d'état de transition en calculant l'hessien numériquement-empiriquement n'est pas possible avec la méthode ONIOM. Il est nécessaire de calculer analytiquement la matrice hessien pour obtenir des propriétés thermochimiques (enthalpie libre d'activation) correctes [Annexe D p. 155] et réaliser l'optimisation de géométrie. En effet, dans l'algorithme d'optimisation de Berny, la direction de recherche est définie ainsi : $x_{k+1} - x_k = -g_k/(H_k - \lambda)$ (Annexe B p. 149). La précision de la matrice hessien H_k influe fortement sur l'efficacité de l'optimisation de géométrie. Il faut calculer analytiquement la matrice hessien le moins souvent possible mais il existe des points de l'hypersurface énergétique où le calcul analytique du hessien s'avère indispensable.
On ne peut pas suivre la coordonnée de réaction selon la méthode IRC avec la méthode ONIOM, ces deux méthodes sont incompatibles dans le logiciel GAUSSIAN98.

7.4.1 Molécule phénoxazine avec le triisoprène peroxylé

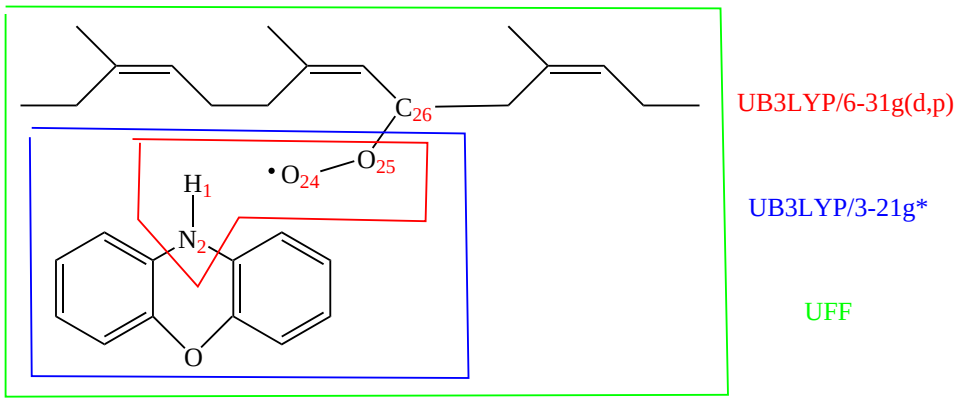


Figure 7.7 – Système réel numéroté : molécule phénoxazine en interaction avec le radical triisoprène peroxylé en position 3

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition ainsi que les densités atomiques de spin sont présentées en Annexe F.1 p. 161.

Géométrie phénoxazine + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1	1.012 Å	1.167 Å
d-$O_{24}H_1$	2.27 Å Gradient : 0.0010	1.306 Å
d-$O_{24}O_{25}$	1.336 Å	1.403 Å
d-N_2O_{24}	3.117 Å	2.446 Å

Tableau 7.19 – Géométrie du réactif, du TS de la première réaction sur le système phénoxazine + triisoprène peroxylé

L'analyse de différents termes énergétiques ONIOM illustre les phénomènes d'interactions électroniques et de gênes stériques.

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en kcal.mol^{-1}	TS
réelle	3 inférieur	0.126 152		3.654 654
intermédiaire	2 moyen	-739.485 235	-6.1	-739.495 076
modèle	1 supérieur	-207.454 869	15.4	-207.430 360
intermédiaire	5 inférieur	0.093 645		3.617 082
modèle	4 moyen	-206.292 432	7.8	-206.279 948
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-740.615 165	4.5	-740.607 916
partie UFF 3-5		0.032 507	3.1	0.037 571
partie B3LYP 1+2-4		-740. 647 672	1.4	-740.645 485

Tableau 7.20 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système molécule phénoxazine + triisoprène peroxylé

Dans cette étude, les termes en rouge dans les tableaux indiquent une évolution contraire à ce que l'on pouvait attendre (état de transition plus stable que le réactif, état de transition plus stable que le produit, réactif plus stable que le produit).
L'enthalpie libre d'activation de cette réaction exprime l'énergie nécessaire pour arracher H$^{\cdot}$ à la molécule anti-oxydante par le radical peroxyle. Nous allons voir comment cette «énergie d'arrachage de H$^{\cdot}$ » évolue suivant deux niveaux de calcul ONIOM. D'après le calcul 1 (couche modèle : niveau de calcul supérieur) [Tableau 7.20 p. 95], l'arrachage du radical H$^{\cdot}$ nécessite 15.4 kcal.mol^{-1}. Le niveau de calcul moyen sur la couche intermédiaire révèle une stabilisation de l'état de transition par rapport au réactif de -6.1 kcal.mol^{-1} due à la délocalisation électronique (influence des groupements aromatiques). Les surfaces d'iso-densité atomique de spin [Tableau 7.21 p. 95] illustrent ce phénomène de délocalisation électronique [Tableau F.3 p. 161]. L'énergie d'arrachage de H$^{\cdot}$ estimée par la partie B3LYP n'est plus que de 1.4 kcal.mol^{-1}.

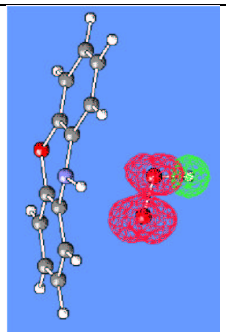
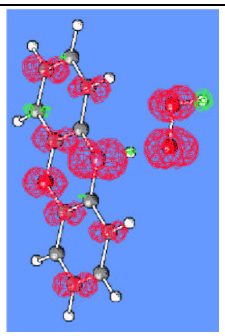
Densité de spin réactif	Densité de spin TS
	

Tableau 7.21 – Surface d'iso-densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système molécule phénoxazine + triisoprène peroxylé

Dans le système réel, le radical N$^{\cdot}$ est stabilisé par délocalisation électronique sur les cycles aromatiques mais dans le système modèle [Chapître 7.1.1, p. 76], cette délocalisation est impossible. L'écart énergétique (TS-réactif) du système modèle est donc

largement supérieur : 14.1 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.2 p. 77] à celui du système réel 4.5 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.20 p. 95, E(ONIOM)]. La partie UFF du calcul ONIOM prend en compte les effets stériques du reste du système (interaction entre la molécule phénoxazine et le radical triisoprényle peroxylé).

Les corrections thermiques ajoutées à l'énergie ONIOM : E(ONIOM) permettent de calculer l'enthalpie libre G, on obtient une faible enthalpie libre d'activation de 1.0 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.22 p. 96].

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS
ONIOM	-740.615 165	-740.607 916
Corrections thermiques à G	0.566 605	0.560 886
G^0	-740.048 560	-740.047 029
($\Delta G^{\neq 0}$)	(1.0)	

Tableau 7.22 – Energie d'activation de la première réaction sur le système molécule phénoxazine + triisoprène peroxylé

7.4.2 Molécule phénoxazine avec le méthyl-cyclohexène peroxylé

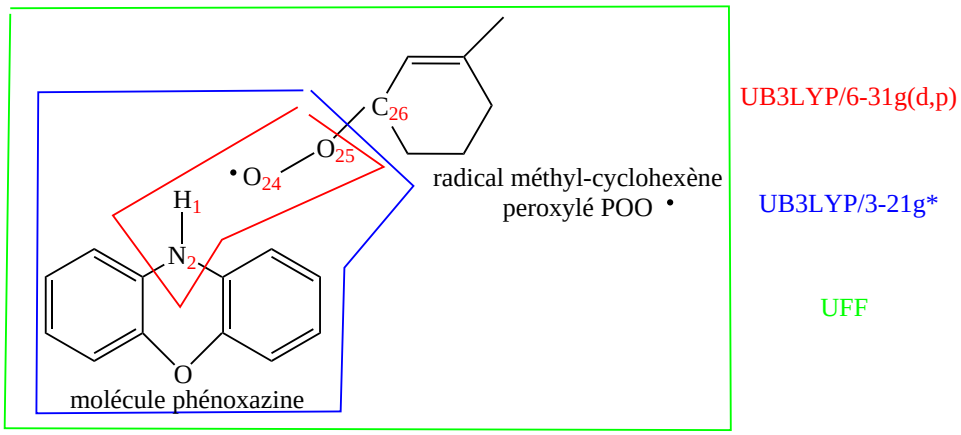


Figure 7.8 – Système réel numéroté : molécule phénoxazine en interaction avec le radical méthyl-cyclohexène peroxylé en position 3

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition, les différents termes énergétiques ONIOM et les densités atomiques de spin sont présentés en Annexe F.2 p. 162.

La géométrie de la molécule phénoxazine interagissant avec le méthyl-cyclohexène peroxylé en position 3 est présentée dans le Tableau 7.23 p. 97.

Géométrie phénoxazine + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1	1.013 Å	1.155 Å
d-$O_{24}H_1$	2.27 Å	1.322 Å
	Gradient : 0.0000	
d-$O_{24}O_{25}$	1.334 Å	1.407 Å
d-N_2O_{24}	3.152 Å	2.463 Å

Tableau 7.23 – Géométrie du réactif, du TS de la première réaction sur le système molécule phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé

Les structures du réactif et de l'état de transition [Tableau 7.23 p. 97] sont proches de celles obtenues avec le triisoprène peroxylé [Tableau 7.19 p. 94].
L'état de transition possède des caractéristiques similaires à celles obtenues avec le triisoprène. La fréquence imaginaire de l'état de transition 1368i cm^{-1} [Tableau F.4 p. 162] est proche de celle du triisoprène 1453i cm^{-1} [Tableau F.1 p. 161]. La coordonnée de réaction comporte comme poids prépondérant les distances N_2H_1 -0.550 et $O_{24}H_1$ 0.808. Des poids similaires sont obtenus pour l'état de transition du triisoprène, N_2H_1 -0.571 et $O_{24}H_1$ 0.794.

Par rapport au système phénoxazine + triisoprène peroxylé [Tableau 7.20 p. 95], le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène [Tableau F.5 p. 162] est déstabilisé par interaction stérique de 1.4 kcal.mol^{-1} (partie UFF). En revanche, l'énergie d'arrachage de H· estimée par B3LYP est abaissée de -1.0 kcal.mol^{-1} en raison d'une stabilisation par délocalisation électronique plus importante de -1.9 kcal.mol^{-1} (calcul 2). Globalement, l'écart énergétique ONIOM (TS-réactif) est légèrement supérieur de 0.5 kcal.mol^{-1}.

Les densités atomiques de spin [Tableau F.6 p. 162] sont similaires à celles obtenues avec le triisoprène [Tableau F.3 p. 161].

Avec les corrections thermiques, on obtient une enthalpie libre d'activation de Δ G$^{\neq 0}$ = 1.9 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.24 p. 98].

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS
ONIOM	-740.627 932	-740.620 050
Corrections thermiques à G	0.312 949	0.308 103
G^0	-740.314 983	-740.311 947
(ΔG$^{\neq 0}$)	(1.9)	

Tableau 7.24 – Energie d'activation de la première réaction sur le système molécule phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé

L'enthalpie libre d'activation ne diffère que de $\simeq$ 1 kcal.mol^{-1} suivant la nature du radical peroxyle, elle est de Δ G$^{\neq 0}$ = 1.0 kcal.mol^{-1} pour le triisoprène [Tableau 7.22 p. 96].

7.4.3 Molécule 6PPD : position 1 avec le triisoprène peroxylé

La molécule 6PPD couramment utilisé comme anti-oxydant possède deux groupements amines secondaires distincts :

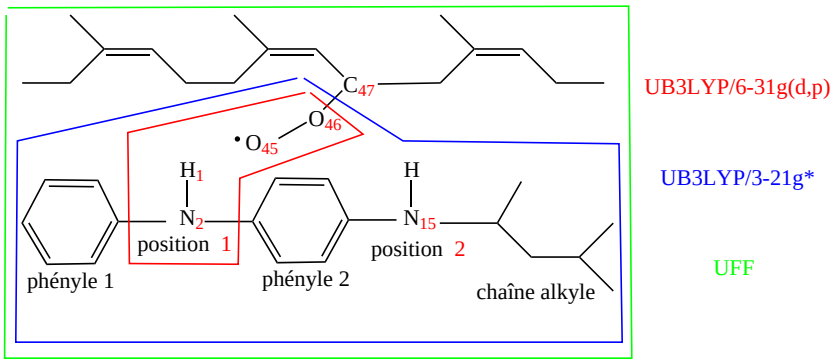


Figure 7.9 – Système réel numéroté : 6PPD(position 1) en interaction avec le radical triisoprène peroxylé en position 3

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition, les différents termes énergétiques ONIOM et les densités atomiques de spin sont présentés en Annexe F.3 p. 163.

Géométrie 6PPD + POO$^{\cdot}$	réactif	TS
d-N_2H_1	1.011 Å	1.174 Å
d-$O_{45}H_1$	2.27 Å Gradient : -0.0020	1.298 Å
d-$O_{45}O_{46}$	1.335 Å	1.419 Å
d-N_2O_{45}	3.180 Å	2.466 Å

Tableau 7.25 – Géométrie du réactif, du TS de la première réaction sur le système 6PPD(position 1) + triisoprène peroxylé

La géométrie obtenue est proche de celle de la phénoxazine avec le triisoprène [Tableau 7.19 p. 94] et le méthyl-cyclohexène [Tableau 7.23 p. 97].

Par rapport au système phénoxazine + triisoprène peroxylé [Tableau 7.20 p. 95], le système 6PPD : position 1 + triisoprène peroxylé [Tableau F.8 p. 163] est déstabilisé par interaction stérique de 2.6 kcal.mol^{-1} (partie UFF). De plus, l'énergie d'arrachage de H$^{\cdot}$ estimée par B3LYP est augmentée de 5.4 kcal.mol^{-1} en raison d'une stabilisation par délocalisation électronique moins importante de 4.7 kcal.mol^{-1} (calcul 2). Globalement, l'écart énergétique ONIOM (TS-réactif) est largement supérieur de 8.1 kcal.mol^{-1}.

Les surfaces d'iso-densité atomique de spin montrent que la délocalisation s'effectue principalement sur le cycle aromatique situé entre les deux atomes électronégatifs d'azote [Tableau F.9 p. 163] :

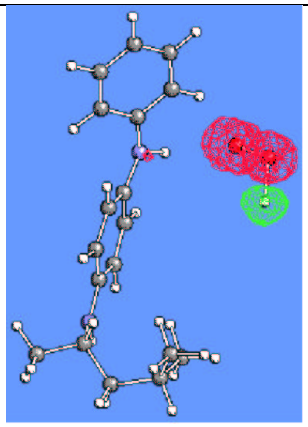
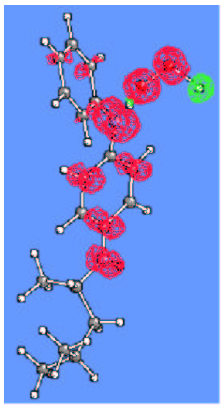
Densité de spin réactif	Densité de spin TS
	

Tableau 7.26 – Surface d'iso-densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système 6PPD (position 1) + triisoprène peroxylé

La barrière d'activation est importante : Δ G$^{\neq 0}$ = 9.7 kcal. mol^{-1} [Tableau 7.27 p. 99].

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS
ONIOM	-956.668 077	-956.648 096
Corrections thermiques à G	0.760 493	0.755 918
G^0	-955.907 584	-955.892 178
(ΔG$^{\neq 0}$)	(9.7)	

Tableau 7.27 – Energie d'activation de la première réaction sur le système 6PPD (position 1) + triisoprène peroxylé

7.4.4 Molécule 6PPD : position 1 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé

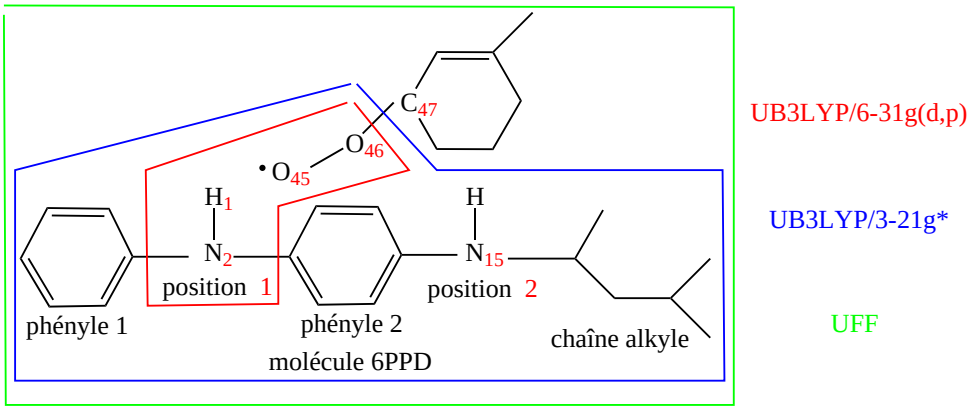


Figure 7.10 – Système réel numéroté : 6PPD (position 1) en interaction avec le radical méthyl-cyclohexène peroxylé en position 3

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition, les différents termes énergétiques ONIOM et les densités atomiques de spin sont présentés en Annexe F.4 p. 164.

Par rapport au système 6PPD : position 1 + triisoprène peroxylé [Tableau F.8 p. 163], le système 6PPD : position 1 + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau F.11 p. 164] est stabilisé par interaction stérique de -5.8 kcal.mol^{-1} (partie UFF). Par contre, l'énergie d'arrachage de H$^{\cdot}$ estimée par B3LYP est augmentée de 1.2 kcal.mol^{-1} en raison d'une stabilisation par délocalisation électronique moins importante de 1.0 kcal.mol^{-1} (calcul 2). Globalement, l'écart énergétique ONIOM (TS-réactif) est inférieur de -4.8 kcal.mol^{-1}.

Les densités atomiques de spin [Tableau F.12 p. 164] montrent que la délocalisation s'effectue principalement, comme pour le triisoprène [Tableau F.9 p. 163], sur le cycle aromatique situé entre les deux azotes (groupement phényle 2).

L'enthalpie libre d'activation est donc considérablement réduite pour le méthyl-cyclohexène : Δ G$^{\neq 0}$ = 4.1 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.28 p. 100] par rapport à celle du triisoprène : Δ G$^{\neq 0}$ = 9.7 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.27 p. 99].

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS
ONIOM	-956.675 857	-956.663 327
Corrections thermiques à G	0.507 148	0.501 128
G^0	-956.168 709	-956.162 200
(ΔG$^{\neq 0}$)	(4.1)	

Tableau 7.28 – Energie d'activation de la première réaction sur le système 6PPD (position 1) + méthyl-cyclohexène peroxylé

7.4.5 Molécule 6PPD : position 2 avec le triisoprène peroxylé

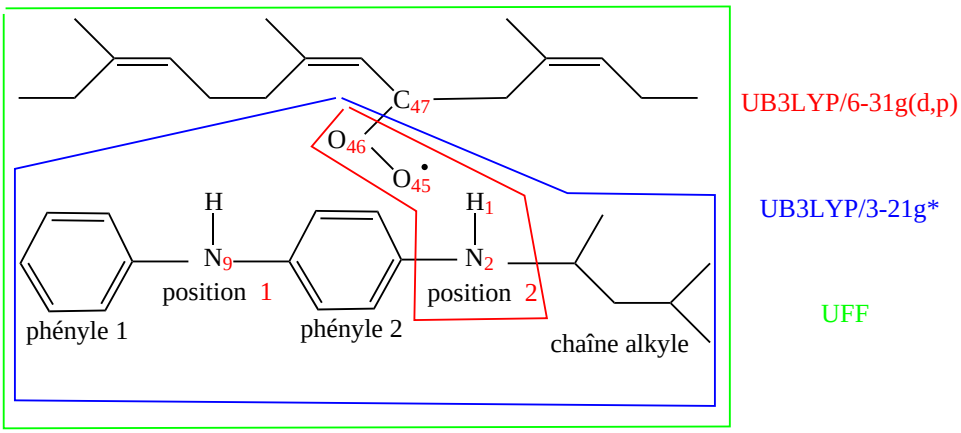


Figure 7.11 – Système réel numéroté : 6PPD(position 2) en interaction avec le radical triisoprène peroxylé en position 3

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition, les différents termes énergétiques ONIOM et les densités atomiques de spin sont présentés en Annexe F.5 p. 165.

Par rapport au système 6PPD : position 1 + triisoprène peroxylé [Tableau F.8 p. 163], le système 6PPD : position 2 + triisoprène peroxylé [Tableau F.14 p. 165] est stabilisé par interaction stérique de -3.1 kcal.mol^{-1} (partie UFF). De même, l'énergie d'arrachage de H$^{\cdot}$ estimée par B3LYP est abaissée de -1.8 kcal.mol^{-1} en raison d'une stabilisation par délocalisation électronique plus importante de -3.3 kcal.mol^{-1} (calcul 2). Globalement, l'écart énergétique ONIOM (TS-réactif) est inférieur de -5.0 kcal.mol^{-1}.

Les surfaces d'iso-densité atomique de spin montrent là encore que la délocalisation s'effectue principalement sur le cycle aromatique situé entre les deux atomes d'azote, peu sur l'autre cycle aromatique et très peu sur la chaîne alkyle [Tableau F.15 p. 165] :

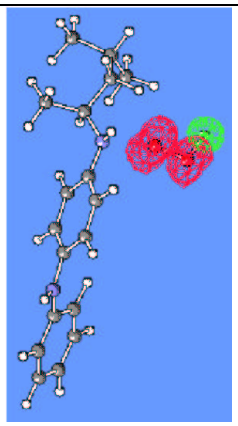
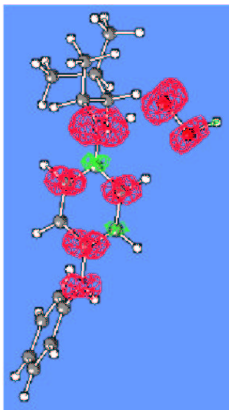
Densité de spin réactif	Densité de spin TS
	

Tableau 7.29 – Surface d'iso-densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système 6PPD (position 2) + triisoprène peroxylé

Avec une plus grande stabilisation du TS par délocalisation électronique et une gêne stérique moins importante pour la position 2, la barrière d'activation est donc plus faible pour la position 2 soit Δ G$^{\neq 0}$ = 5.5 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.30 p. 102] alors qu'elle est de Δ G$^{\neq 0}$ = 9.7 kcal.mol^{-1} pour la position 1 [Tableau 7.27 p. 99]. Dans le cas du triisoprène peroxylé, la position préférentielle d'arrachage de H$^{\cdot}$ est la position 2.

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS
ONIOM	-956.662 472	-956.650 337
Corrections thermiques à G	0.760 227	0.756 814
G^0	-955.902 244	-955.893 523
(ΔG$^{\neq 0}$)	(5.5)	

Tableau 7.30 – Energie d'activation de la première réaction sur le système 6PPD (position 2) + triisoprène peroxylé

7.4.6 Molécule 6PPD : position 2 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé

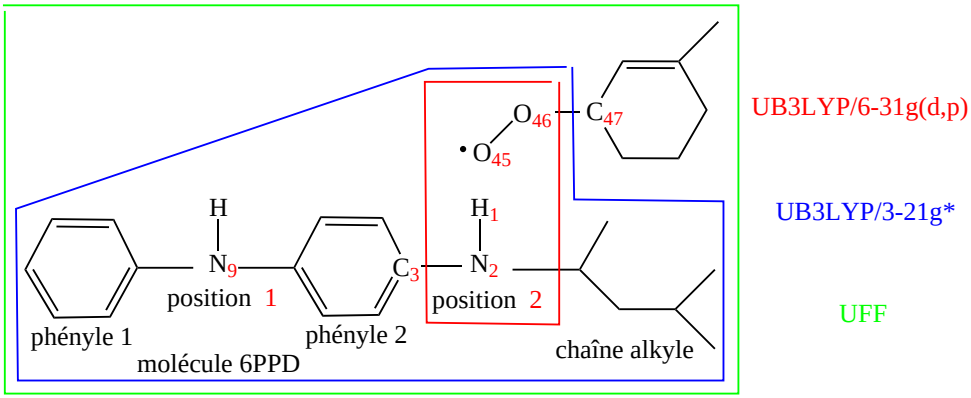


Figure 7.12 – Système réel numéroté : 6PPD (position 2) en interaction avec le radical méthyl-cyclohexène peroxylé en position 3

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition, les différents termes énergétiques ONIOM et les densités atomiques de spin sont présentés en Annexe F.6 p. 166.

Par rapport au système 6PPD : position 1 + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau F.11 p. 164], le système 6PPD : position 2 + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau F.17 p. 166] est stabilisé par interaction stérique de -0.7 kcal.mol^{-1} (partie UFF). De même, l'énergie d'arrachage de H$^{\cdot}$ estimée par B3LYP est abaissée de -4.4 kcal.mol^{-1} en raison d'une stabilisation par délocalisation électronique plus importante de -5.0 kcal.mol^{-1} (calcul 2). Globalement, l'écart énergétique ONIOM (TS-réactif) est inférieur de -5.0 kcal.mol^{-1}.

Par rapport au système 6PPD : position 2 + triisoprène peroxylé [Tableau F.14 p. 165], le système 6PPD : position 2 + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau F.17 p. 166] est

stabilisé par interaction stérique de -3.4 kcal.mol^{-1} (partie UFF). De même, l'énergie d'arrachage de H$^{\cdot}$ estimée par B3LYP est abaissée de -1.4 kcal.mol^{-1} en raison d'une stabilisation par délocalisation électronique plus importante de -0.7 kcal.mol^{-1} (calcul 2). Globalement, l'écart énergétique ONIOM (TS-réactif) est inférieur de -4.8 kcal.mol^{-1}.

Dans le système 6PPD : position 2 + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau F.17 p. 166], on obtient un faible écart énergétique ONIOM (TS-réactif) de seulement 2.8 kcal.mol^{-1}. Mais en raison des corrections thermiques, la barrière d'activation est de Δ G$^{\neq 0}$ = 2.4 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.31 p. 103]. En effet, en général, les corrections thermiques du réactif sont supérieures de $\simeq$ 3 kcal.mol^{-1} à celles de l'état de transition. Dans ce cas-là, elles sont pratiquement identiques [Tableau 7.31 p. 103].

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS
ONIOM	-956.675 635	-956.671 238
Corrections thermiques à G	0.503 633	0.502 981
G^0	-956.172 002	-956.168 257
(ΔG$^{\neq 0}$)	(2.4)	

Tableau 7.31 – Energie d'activation de la première réaction sur le système 6PPD (position 2) + méthyl-cyclohexène peroxylé

Dans le cas du méthyl-cyclohexène, la position 2 du 6PPD : Δ G$^{\neq 0}$ = 2.4 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.31 p. 103] est plus favorable que la position 1 : Δ G$^{\neq 0}$ = 4.1 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.28 p. 100]. Dans le cas du triisoprène, la position 2 est également la position préférentielle mais les enthalpies libres d'activations sont supérieures (position 2 : Δ G$^{\neq 0}$ = 5.5 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.30 p. 102], position 1 : Δ G$^{\neq 0}$ = 9.7 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.27 p. 99]).

7.4.7 Molécule DPPD avec le triisoprène peroxylé

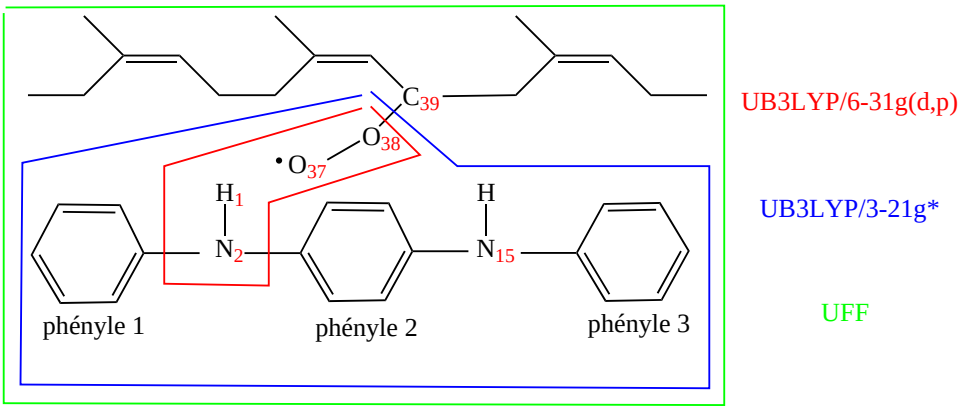


Figure 7.13 – Système réel numéroté : DPPD en interaction avec le radical triisoprène peroxylé en position 3

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition, les différents termes énergétiques ONIOM et

les densités atomiques de spin sont présentés en Annexe F.7 p. 167.

En considérant uniquement le triisoprène peroxylé, la stabilisation par délocalisation pour la DPPD de 0.3 kcal.mol^{-1} ([Tableau F.20 p. 167], calcul 2) est plus faible que celle des molécules précédentes (molécule phénoxazine : -6.1 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.20 p. 95] ; molécule 6PPD position1 -1.4 kcal.mol^{-1} [Tableau F.8 p. 163] ; molécule 6PPD position 2 -4.7 kcal.mol^{-1} [Tableau F.14 p. 165]). Cette faible stabilisation est responsable d'une énergie d'arrachage élevée de H$^{\cdot}$ (évaluée par la partie B3LYP) : 8.4 kcal.mol^{-1} [Tableau F.20 p. 167].
En revanche, l'interaction stérique est très favorable. En effet, l'état de transition est stabilisé de -2.0 kcal.mol^{-1} par rapport au réactif ([Tableau F.20 p. 167], partie UFF), ce qui n'est pas le cas pour les molécules précédentes (molécule phénoxazine : 3.1 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.20 p. 95] ; molécule 6PPD position1 : 5.7 kcal.mol^{-1} [Tableau F.8 p. 163] ; molécule 6PPD position 2 : 2.6 kcal.mol^{-1} [Tableau F.14 p. 165]).

Les surfaces d'iso-densité atomique de spin montrent que la délocalisation s'effectue surtout, comme pour les autres molécules du type diphényl-diamine, sur le cycle aromatique situé entre les deux azotes [Tableau F.21 p. 167].

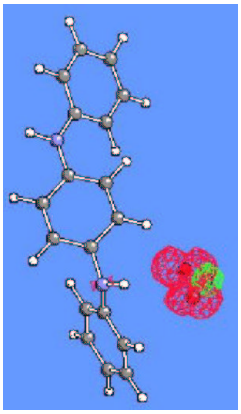
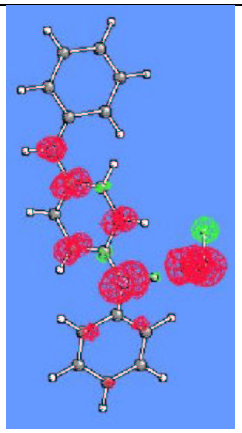
Densité de spin réactif	Densité de spin TS
	

Tableau 7.32 – Surface d'iso-densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système DPPD + triisoprène peroxylé

On obtient une enthalpie libre d'activation de Δ G$^{\neq 0}$ = 3.6 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.33 p. 104].

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS
ONIOM	-951.844 201	-951.834 040
Corrections thermiques à G	0.676 406	0.671 927
G^0	-951.167 794	-951.162 113
(ΔG$^{\neq 0}$)	(3.6)	

Tableau 7.33 – Energie d'activation de la première réaction sur le système DPPD + triisoprène peroxylé

7.4.8 Molécule DPPD avec le méthyl-cyclohexène peroxylé

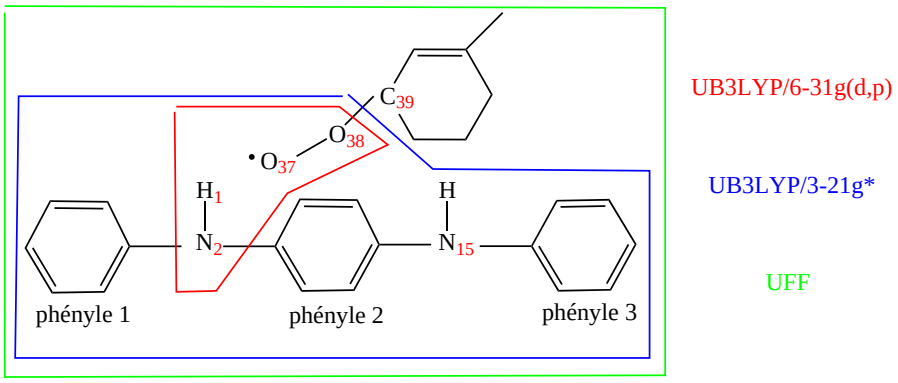


Figure 7.14 – Système réel numéroté : DPPD en interaction avec le radical méthyl-cyclohexène peroxylé en position 3

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition, les différents termes énergétiques ONIOM et les densités atomiques de spin sont présentés en Annexe F.8 p. 168.

Par rapport au système DPPD + triisoprène peroxylé [Tableau F.20 p. 167], le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau F.23 p. 168] est déstabilisé par interaction stérique de 4.2 kcal.mol^{-1} (partie UFF). Au contraire, l'énergie d'arrachage de H$^{\cdot}$ estimée par B3LYP est abaissée de -2.4 kcal.mol^{-1} en raison d'une stabilisation par délocalisation électronique plus importante de -3.6 kcal.mol^{-1} (calcul 2). Globalement, l'écart énergétique ONIOM (TS-réactif) est supérieur de 1.8 kcal.mol^{-1}.

Avec le méthyl-cyclohexène, l'enthalpie libre d'activation est de Δ G$^{\neq 0}$ = 5.6 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.34 p. 105], elle est plus élevée que celle obtenue avec le triisoprène : Δ G$^{\neq 0}$ = 3.6 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.33 p. 104].

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS
ONIOM	-951.860 322	-951.847 301
Corrections thermiques à G	0.419 808	0.415 730
G^0	-951.440 514	-951.431 572
(ΔG$^{\neq 0}$)	(5.6)	

Tableau 7.34 – Energie d'activation de la première réaction sur le système molécule DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé

7.4.9 Molécule 77PD avec le triisoprène peroxylé

La méthode DFT B3LYP considère à la fois les phénomènes électroniques et d'encombrement stérique ; le champ de force UFF ne considère que le phénomène d'encombrement stérique. Du fait de l'absence de délocalisation sur les chaînes alkyles observé pour la position 2 de la molécule 6PDD [Tableau 7.29 p. 101, Tableau F.15 p. 165], on a décidé de les supprimer en partie de la couche intermédiaire DFT et de les considérer qu'avec le champ de force UFF. Le système traité en DFT devient donc de taille modeste. Il a fallu seulement deux semaines de calcul (Station IBM RS/6000) pour obtenir les structures du réactif et de l'état de transition.

La molécule 77PD est couramment utilisée comme anti-oxydant :

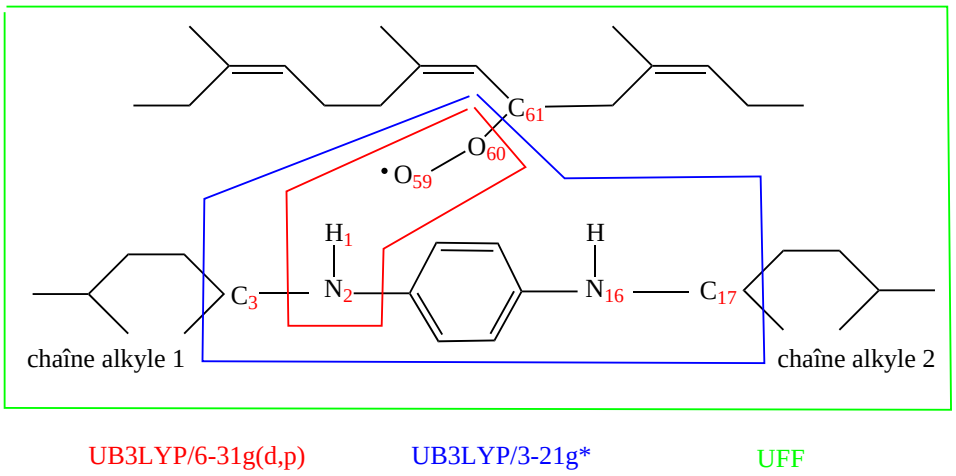


Figure 7.15 – Système réel numéroté : 77PD en interaction avec le radical triisoprène peroxylé en position 3

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition, les différents termes énergétiques ONIOM et les densités atomiques de spin sont présentés en Annexe F.9 p. 169.

Bien que la molécule 77PD comporte un seul groupement aromatique, la stabilisation par délocalisation de -5.6 kcal.mol^{-1} ([Tableau F.26 p. 169], calcul 2) est comparable à celle de la molécule phénoxazine qui présente la meilleur délocalisation : -6.1 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.20 p. 95].

Les surfaces d'iso-densité [Tableau F.27 p. 169] illustrent cette bonne délocalisation :

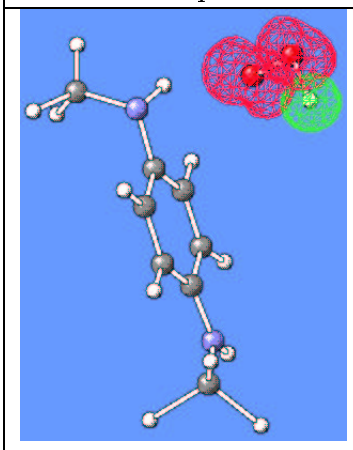
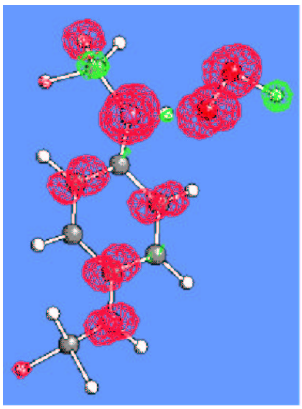
Densité de spin réactif	Densité de spin TS
	

Tableau 7.35 – Surface d'iso-densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système à couche intermédiaire réduite + triisoprène peroxylé

On obtient une enthalpie libre d'activation de $\Delta\ G^{\neq 0} = 5.9$ kcal.mol^{-1} [Tableau 7.36 p. 107].

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS
ONIOM	-570.107 728 153	-570.096 099
Corrections thermiques à G	0.954 787	0.952 500
G^0	-569.152 941	-569.143 599
($\Delta G^{\neq 0}$)	(5.9)	

Tableau 7.36 – Energie d'activation de la première réaction sur le système 77PD à couche intermédiaire réduite + triisoprène peroxylé

7.4.10 Molécule 77PD avec le méthyl-cyclohexène peroxylé

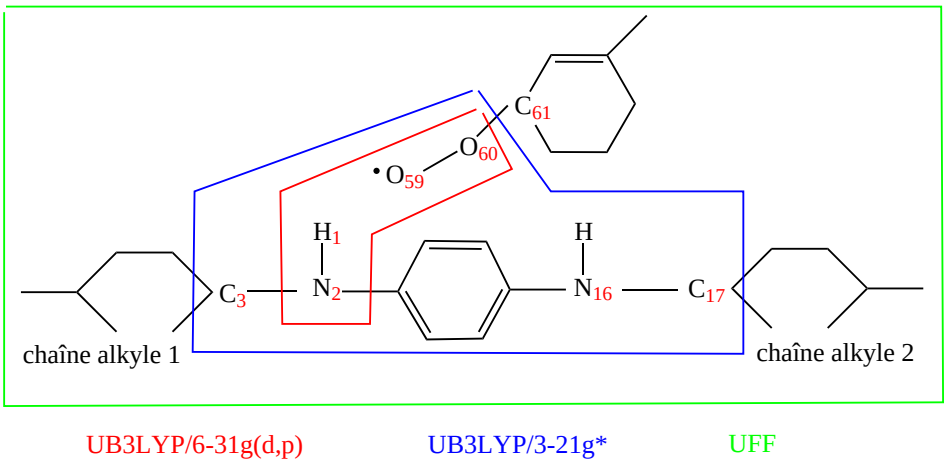


Figure 7.16 – Système réel numéroté : 77PD en interaction avec le radical méthyl-cyclohexène peroxylé en position 3

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition, les différents termes énergétiques ONIOM et les densités atomiques de spin sont présentés en Annexe F.10 p. 170.

Par rapport au système 77PD + triisoprène peroxylé [Tableau F.26 p. 169], le système 77PD + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau F.29 p. 170] est déstabilisé par interaction stérique de 0.4 kcal.mol^{-1} (partie UFF). Par contre, l'énergie d'arrachage de H$^{\cdot}$ estimée par B3LYP est abaissée de -1.9 kcal.mol^{-1} en raison d'une stabilisation par délocalisation électronique plus importante de -0.4 kcal.mol^{-1} (calcul 2). Globalement, l'écart énergétique ONIOM (TS-réactif) est inférieur de -1.5 kcal.mol^{-1}.

L'enthalpie libre d'activation obtenue avec le méthyl-cyclohexène : Δ G$^{\neq 0}$ = 2.6 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.37 p. 108] est nettement inférieure à celle obtenue avec le triisoprène : Δ G$^{\neq 0}$ = 5.9 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.36 p. 107].

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS
ONIOM	-570.122 405	-570.113 143
Corrections thermiques à G	0.703 778	0.698 632
G^0	-569.418 626	-569.414 511
(ΔG$^{\neq 0}$)	(2.6)	

Tableau 7.37 – Energie d'activation de la première réaction sur le système 77PD à couche intermédiaire réduite + méthyl-cyclohexène peroxylé

7.4.11 Molécule diphényl-diamine : position 1 avec le triisoprène peroxylé

La molécule diphényl-diamine (N-méthyl-N-phényl-benzène-1,4-diamine) possède deux groupements amines secondaires distincts :

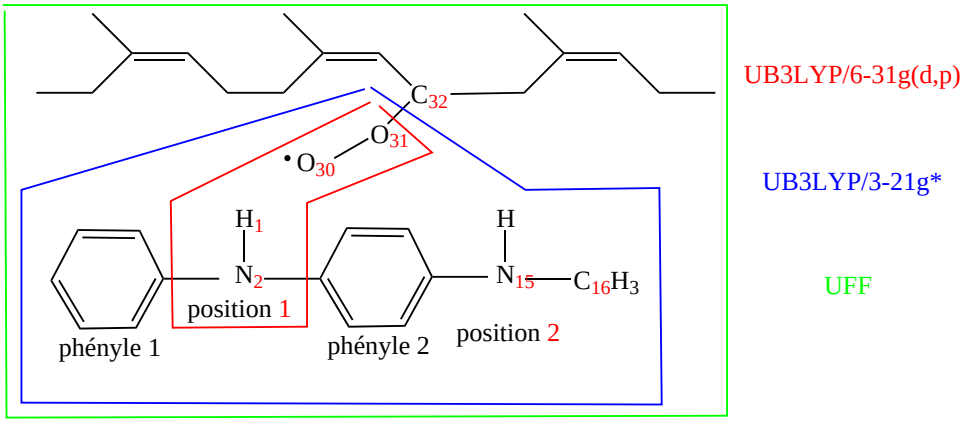


Figure 7.17 – Système réel numéroté : diphényl-diamine (position 1) en interaction avec le radical triisoprène peroxylé en position 3

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition, les différents termes énergétiques ONIOM et les densités atomiques de spin sont présentés en Annexe F.11 p. 171.

En raison de l'interaction stérique favorable de -0.6 kcal.mol^{-1} ([Tableau F.32 p. 171], partie UFF), l'écart énergétique ONIOM (TS-réactif) est faible : 4.8 kcal.mol^{-1} [Tableau F.32 p. 171].

La position 1 de la molécule diphényl-diamine est proche de la position 1 de la molécule 6PPD qui ne diffère que par la chaîne alkyle en position 2.
Par rapport au système 6PPD position 1 + triisoprène peroxylé [Tableau F.8 p. 163], le système diphényl-diamine position 1 + triisoprène peroxylé [Tableau F.32 p. 171] est stabilisé par interaction stérique de -6.3 kcal.mol^{-1} (partie UFF). De même, l'énergie d'arrachage de H$^{\cdot}$ estimée par B3LYP est abaissée de -1.4 kcal.mol^{-1} en raison d'une stabilisation par délocalisation électronique plus importante de -1.1 kcal.mol^{-1} (calcul 2). Globalement, l'écart énergétique ONIOM (TS-réactif) est inférieur de -7.8 kcal.mol^{-1}.
Deux molécules avec des effets électroniques comparables peuvent ainsi montrer des barrières d'activation très différentes : $\Delta G^{\neq 0}$ = 4.8 kcal.mol^{-1} pour la diphényl-diamine [Tableau 7.39 p. 110] et $\Delta G^{\neq 0}$ = 9.7 kcal.mol^{-1} pour le 6PPD [Tableau 7.27 p. 99]. Ceci illustre bien l'importance de la prise en compte des effets stériques.

Les surfaces d'iso-densité atomique de spin montrent que la délocalisation s'effectue principalement sur le cycle aromatique situé entre les deux azotes [Tableau F.33 p. 171] :

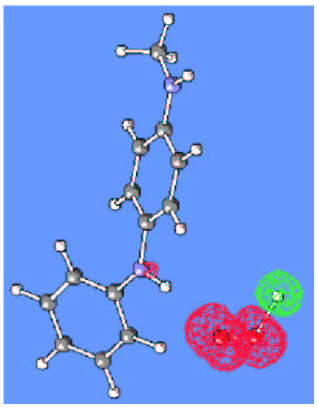
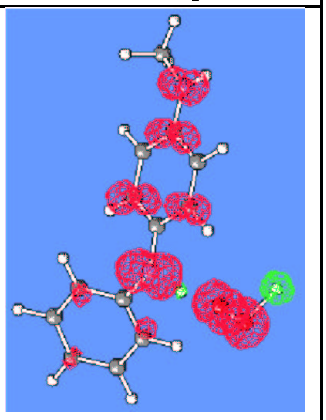
Densité de spin réactif	Densité de spin TS
	

Tableau 7.38 – Surface d'iso-densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 1) + triisoprène peroxylé

Il faut noter que les corrections thermiques sont aussi importantes pour l'état de transition que pour le réactif (la différence attendue est compensée par les autres niveaux vibrationnels), ce qui n'est pas le cas pour les molécules précédentes.

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS
ONIOM	-761.152 344	-761.144 732
Corrections thermiques à G	0.622 406	0.622 391
G^0	-760.529 938	-760.522 341
($\Delta G^{\neq 0}$)	(4.8)	

Tableau 7.39 – Energie d'activation de la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 1) + triisoprène peroxylé

7.4.12 Molécule diphényl-diamine : position 1 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé

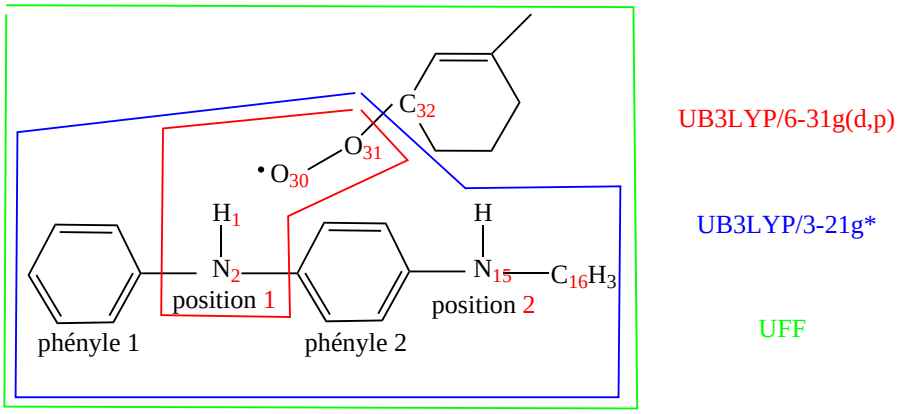


Figure 7.18 – Système réel numéroté : diphényl-diamine (position 1) en interaction avec le radical méthyl-cyclohexène peroxylé en position 3

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition, les différents termes énergétiques ONIOM et les densités atomiques de spin sont présentés en Annexe F.12 p. 172.

Par rapport au système diphényl-diamine position 1 + triisoprène peroxylé [Tableau F.32 p. 171], le système diphényl-diamine position 1 + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau F.35 p. 172] est déstabilisé par interaction stérique de 1.8 kcal.mol^{-1} (partie UFF). L'énergie d'arrachage de H$^{\cdot}$ estimée par B3LYP est légèrement abaissée de -0.3 kcal.mol^{-1} en raison d'une stabilisation par délocalisation électronique plus importante de -0.7 kcal.mol^{-1} (calcul 2). Globalement, l'écart énergétique ONIOM (TS-réactif) est supérieur de 1.5 kcal.mol^{-1}.

Par contre, à cause des corrections thermiques, l'enthalpie libre d'activation dans le cas du méthyl-cyclohexène : Δ G$^{\neq 0}$ = 4.2 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.40 p. 111] est inférieur à celle du triisoprène : Δ G$^{\neq 0}$ = 4.8 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.39 p. 110].

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS
ONIOM	-761.170 667	-761.160 601
Corrections thermiques à G	0.370 645	0.367 262
G^0	-760.800 022	-760.793 338
(ΔG$^{\neq 0}$)	(4.2)	

Tableau 7.40 – Energie d'activation de la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 1) + méthyl-cyclohexène peroxylé

7.4.13 Molécule diphényl-diamine : position 2 avec le triisoprène peroxylé

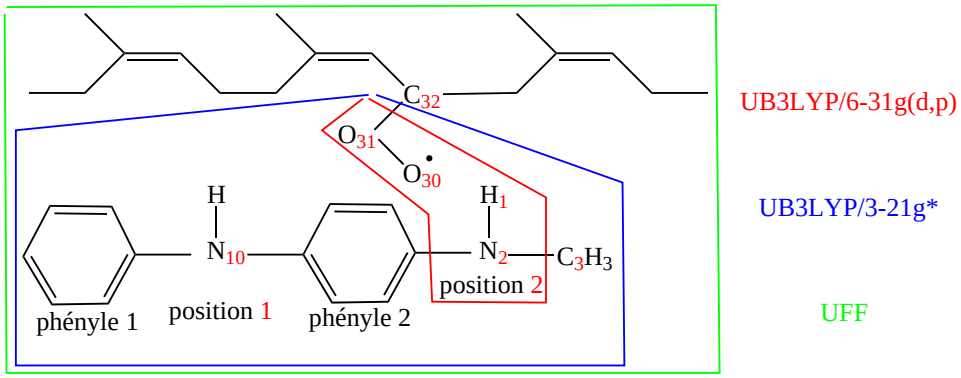


Figure 7.19 – Système réel numéroté : diphényl-diamine (position 2) en interaction avec le radical triisoprène peroxylé en position 3

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition, les différents termes énergétiques ONIOM et les densités atomiques de spin sont présentés en Annexe F.13 p. 173.

Par rapport au système diphényl-diamine position 1 + triisoprène peroxylé [Tableau F.32 p. 171], le système diphényl-diamine position 2 + triisoprène peroxylé [Tableau F.38 p. 173] est déstabilisé par interaction stérique de 1.9 kcal.mol^{-1} (partie UFF). De même, l'énergie d'arrachage de H$^{\cdot}$ estimée par B3LYP est augmentée de 4.0 kcal.mol^{-1} en raison d'une stabilisation par délocalisation électronique moins importante de 2.1 kcal.mol^{-1} (calcul 2). Globalement, l'écart énergétique ONIOM (TS-réactif) est supérieur de 5.8 kcal.mol^{-1}.

Les surfaces d'iso-densité atomique de spin sont présentées dans le Tableau 7.41 p. 112, les valeurs correspondantes apparaissent dans le Tableau F.39 p. 173 :

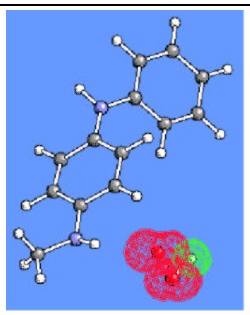
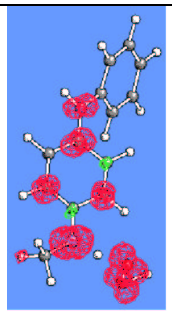
Densité de spin réactif	Densité de spin TS
	

Tableau 7.41 – Surface d'iso-densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 2) + triisoprène peroxylé

On obtient donc une enthalpie libre d'activation pour la position 2 Δ G$^{\neq 0}$ = 7.9 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.42 p. 113] plus importante que celle de la position 1 Δ G$^{\neq 0}$ = 4.8 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.39 p. 110]. On en conclut que la position 1 est la position préférentielle d'arrachage de H$^{\cdot}$ dans le cas du triisoprène peroxylé.

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS
ONIOM	-761.153 651	-761.136 633
Corrections thermiques à G	0.625 547	0.621 090
G^0	-760.528 104	-760.515 543
(ΔG$^{\neq 0}$)	(7.9)	

Tableau 7.42 – Energie d'activation de la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 2) + triisoprène peroxylé

Malgré la grande similitude structurale entre la diphényl-diamine et la 6PPD (la seule différence est l'importance de la chaîne alkyle en position 2), on observe un comportement opposé. En effet, pour la 6PPD, la position préférentielle est la position 2.
Bien que les positions 1 de la 6PPD et de la diphényl-diamine soient équivalentes, l'encombrement stérique est différent. En conséquence, l'enthalpie libre d'activation pour la diphényl-diamine Δ G$^{\neq 0}$ = 4.8 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.39 p. 110] est beaucoup plus faible que celle de la 6PPD Δ G$^{\neq 0}$ = 9.7 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.27 p. 99]. La diminution de l'enthalpie libre d'activation de la position 1 de la diphényl-diamine par rapport à la position 1 de la 6PPD explique l'inversion de position préférentielle entre ces deux molécules interagissant avec le triisoprène peroxylé.

7.4.14 Molécule diphényl-diamine : position 2 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé

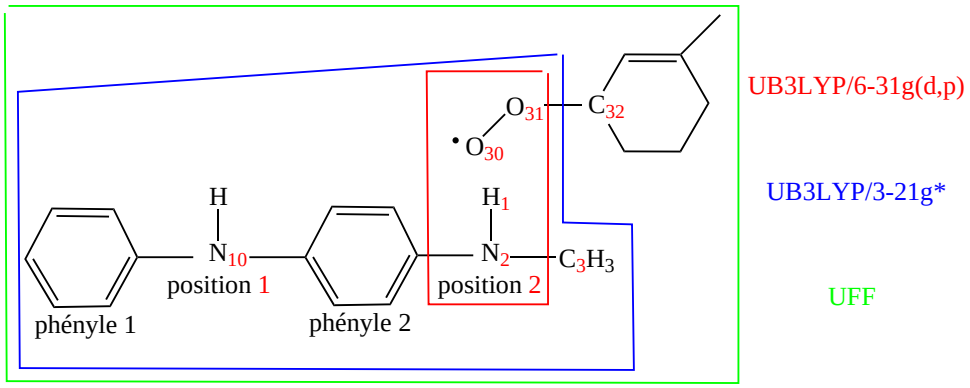


Figure 7.20 – Système réel numéroté : diphényl-diamine (position 2) en interaction avec le radical méthyl-cyclohexène peroxylé en position 3

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition, les différents termes énergétiques ONIOM et les densités atomiques de spin sont présentés en Annexe F.14 p. 174.

Par rapport au système diphényl-diamine position 2 + triisoprène peroxylé [Tableau F.38 p. 173], le système diphényl-diamine position 2 + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau F.41 p. 174] est stabilisé par interaction stérique de -0.6 kcal.mol^{-1} (partie UFF). De même, l'énergie d'arrachage de H$^{\cdot}$ estimée par B3LYP est abaissée de -4.4 kcal.mol^{-1} en raison d'une stabilisation par délocalisation électronique plus importante de -3.2 kcal.mol^{-1} (calcul 2). Globalement, l'écart énergétique ONIOM (TS-réactif) est inférieur de -4.9 kcal.mol^{-1}.

L'enthalpie libre d'activation pour le méthyl-cyclohexène : Δ G$^{\neq 0}$ = 3.1 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.43 p. 114] est également nettement inférieur à celle du triisoprène : Δ G$^{\neq 0}$ = 7.9 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.42 p. 113].

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS
ONIOM	-761.167 066	-761.157 996
Corrections thermiques à G	0.371 416	0.367 290
G^0	-760.795 650	-760.790 706
(ΔG$^{\neq 0}$)	(3.1)	

Tableau 7.43 – Energie d'activation de la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 2) + méthyl-cyclohexène peroxylé

Avec le radical triisoprène peroxylé, la position préférentielle est la position 1 : Δ G$^{\neq 0}$ = 4.8 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.39 p. 110] alors que pour la position 2 : Δ G$^{\neq 0}$ = 7.9 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.42 p. 113]. Par contre, avec le radical méthyl-cyclohexène peroxylé, la position préférentielle est la position 2 : Δ G$^{\neq 0}$ = 3.1 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.43 p. 114] alors que pour la position 1 : Δ G$^{\neq 0}$ = 4.2 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.40 p. 111]. En conclusion, la position préférentielle a changé (position 1 triisoprène, position 2 méthyl-cyclohexène), les enthalpies libres d'activations obtenues dans le cas du triisoprène sont supérieures à celles obtenues avec le méhyl-cyclohexène.

7.5 Conclusion du Chapître 7

L'étude de la première réaction d'amorçage du cycle catalytique anti-oxydant montre que l'énergie électronique est la combinaison de deux facteurs prédominants. D'une part, la stabilisation du radical par délocalisation de l'électron célibataire et d'autre part, les interactions stériques entre la molécule anti-oxydante et le triisoprène. Ces deux facteurs sont indépendants et leur variation est fonction de la nature de l'anti-oxydant même si ces derniers possèdent des structures chimiques très proches, voir quasiment identiques (position 1 du 6PPD et de la diphényl-diamine avec le triisoprène peroxylé).
Par ailleurs, les corrections thermiques apportées à l'énergie électronique ne sont pas équivalentes d'un anti-oxydant à l'autre. Par exemple, pour le triisoprène peroxylé, elles peuvent être nulles (position 1 de la diphényl-diamine) ou de l'ordre de 40% de l'énergie électronique (DPPD). Ces corrections thermiques sont obtenues dans les conditions standard de température et de pression

L'influence de la nature du radical peroxyle (triisoprène ou méthyl-cyclohexène) sur l'enthalpie libre d'activation (kcal.mol^{-1}) de cette réaction, est décrite dans le tableau 7.44 p. 115 :

Molécules	Radical triisoprène peroxylé (classement)	Radical méthyl-cyclohexène peroxylé (classement)	(classement expérimental selon l'efficacité anti-oxydante)
phénoxazine	1.0 (1)	1.9 (1)	(5)
6PPD (pos 1)	9.7 (7)	4.1 (5)	(1)
6PPD (pos 2)	5.5 (4)	2.4 (2)	
DPPD	3.6 (2)	5.6 (7)	(2)
77PD	5.9 (5)	2.6 (3)	(3)
diphényl-diamine (pos 1)	4.8 (3)	4.2 (6)	(4)
diphényl-diamine (pos 2)	7.9 (6)	3.1 (4)	

Tableau 7.44 – Energies d'activation (classées par ordre croissant) de la première réaction d'amorçage du cycle catalytique anti-oxydant, énergies obtenues avec deux radicaux peroxyles différents, le triisoprène et le méthyl-cyclohexène

L'enthalpie libre d'activation de la première réaction d'amorçage du cycle catalytique anti-oxydant NH + POO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ N$^{\cdot}$ + POOH [Figure 7.1 p. 75] dépend de la nature du radical peroxyle considéré. Le triisoprène et le méthyl-cyclohexène possède en commun un motif chimique identique mais le méthyl-cyclohexène présente une contrainte cyclique et une taille beaucoup moins importante que le triisoprène. A priori, compte tenu d'une interaction stérique plus favorable pour le méthyl-cyclohexène, on s'attendait à une diminution de l'enthalpie libre d'activation en remplaçant le triisoprène par le méthyl-cyclohexène. Globalement, c'est ce que l'on observe, puisque le maximum est plus élevé 9.7 kcal.mol^{-1} pour le triisoprène [Tableau 7.44 p. 115] contre 5.6 kcal.mol^{-1} avec le méthyl-cyclohexène.

Paradoxalement, le minimum énergétique de la phénoxazine augmente légèrement de 1.0 kcal.mol^{-1} pour le triisoprène à 1.9 kcal.mol^{-1} pour le méthyl-cyclohexène. Par rapport aux molécules de type diphényl-diamine, la molécule phénoxazine présente une structure rigide et le groupement amine est très facile d'accès pour le radical peroxyle quelle que soit sa taille.
Dans le cas du méthyl-cyclohexène, les énergies d'activation sont donc peu différentes (entre 1.9 et 5.6 kcal.mol^{-1}) contrairement au triisoprène (entre 1.0 et 9.7 kcal.mol^{-1}).
La réactivité relative des molécules anti-oxydantes, à l'exception de la phénoxazine, est modifiée entre le triisoprène et le méthyl-cyclohexène [Tableau 7.44 p. 115]. Par exemple, la molécule DPPD qui est la seconde molécule la plus réactive avec le triisoprène devient la moins réactive avec le méthyl-cyclohexène.
Dans le cadre de notre hypothèse de travail, plus la barrière d'activation est faible, plus la molécule anti-oxydante est efficace. Pour les deux radicaux peroxyles triisoprène et méthyl-cyclohexène, le classement par ordre croissant des enthalpies libres d'activation des différentes molécules anti-oxydantes ne correspond pas au classement expérimental [Tableau 7.44 p. 115]. En particulier, la phénoxazine est expérimentalement la moins efficace, or, d'après les calculs, c'est la plus efficace. De même, la DPPD est expérimentalement l'une des plus efficaces, or cette première étude indique que c'est la moins efficace.

Le modèle expérimental consiste à mimer la réactivité du polyisoprène par celle du méthyl-cyclohexène en solution (solvant dichlorobenzène). Si l'on considère les chaleurs de formation des radicaux P$^{\cdot}$ calculées, on retrouve une grande similitude entre le triisoprène et le méthyl-cyclohexène. Ceci justifie d'un point de vue chimique, l'utilisation de ce modèle expérimental. En revanche, si l'on considère l'activité anti-oxydante, les résultats ne justifieraient pas la modélisation du polyisoprène par le méthyl-cyclohexène.

Chapitre 8

Etudes ONIOM du chemin réactionnel complet de deux molécules anti-oxydantes

Dans ce chapître, les corrections thermiques sont calculées dans les conditions expérimentales de température et de pression (confidentielles). La constante diélectrique du solvant utilisé (le 1,3-dichlorobenzène) $\epsilon = 4.2$ est peu différente de celle du vide $\epsilon=1$, l'interaction entre les charges sera donc limitée.
Dans les expériences réalisées, l'efficacité anti-oxydante d'une molécule est évaluée en suivant l'évolution de la concentration d'oxygène en fonction du temps. Plus cette concentration diminue, moins la molécule anti-oxydante est efficace. L'ordre expérimental des diverses molécules est le suivant :
6PPD $\geq$ DPPD $>$ 77PD $\simeq$ diphényl-diamine $>$ phénoxazine

La stratégie développée dans le chapître 7 n'ayant pas donné les résultats escomptés, nous avons donc adopté une nouvelle stratégie, celle consiste à étudier le chemin réactionnel de deux molécules d'efficacité expérimentale opposée : la DPPD et la phénoxazine. Ces deux molécules présentent un seul site actif (la molécule DPPD étant symétrique). Le chemin réactionnel complet [Figure 7.1 p. 75] de ces deux molécules a été étudié afin de constater si le calcul pouvait reproduire cette différence expérimentale. Le radical considéré est le méthyl-cyclohexène peroxylé, molécule utilisée dans les expériences.
Les méthodes de calcul sont identiques à celles du chapître 7, à savoir ONIOM à deux ou trois couches selon la réaction étudiée.

8.1 Etude de la réaction NH + POO· → N· + POOH

8.1.1 Molécule phénoxazine

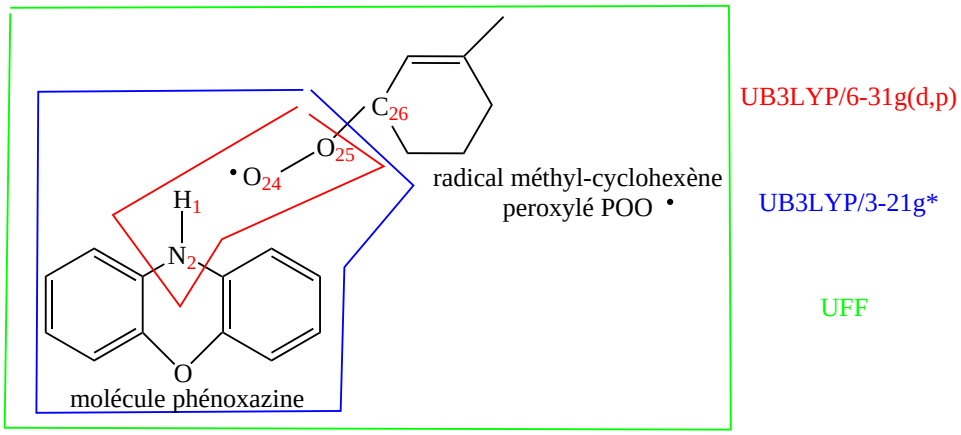


Figure 8.1 – Système réel numéroté : molécule phénoxazine en interaction avec le radical méthyl-cyclohexène peroxylé en position 3

Les différents termes énergétiques qui permettent d'obtenir l'énergie E(ONIOM) du réactif, de l'état de transition et du produit sont présentés en Annexe G.1.1 p. 176.

Géométrie du système phénoxazine-NH + POO·				Géométrie du système modèle $(CH_3)_2$-NH + ·OOCH-$(CH_3)_2$			
	réactif	TS	produit		réactif	TS	produit
d-N_2H_1	1.013 Å	1.155 Å	1.862 Å Gradient : 0.0003	d-N_2H_1	1.019 Å	1.267 Å	1.862 Å
d-$O_{24}H_1$	2.27 Å Gradient : 0.0000	1.322 Å	0.988 Å	d-O_5H_1	2.270 Å	1.174 Å	0.991 Å
d-$O_{24}O_{25}$	1.334 Å	1.407 Å	1.458 Å	d-O_5O_6	1.322 Å	1.421 Å	1.456 Å

Tableau 8.1 – Géométrie du réactif, du TS, du produit de la première réaction sur le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé (comparaison avec le système modèle)

L'état de transition de cette réaction a déjà été décrit [Tableau F.4 p. 162]. Ce chapître présente en plus la description du produit. La géométrie du produit du système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau 8.1 p. 118] est proche de celle du système modèle.

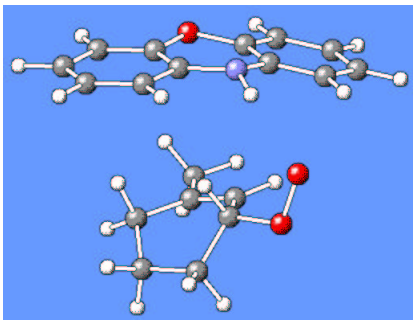
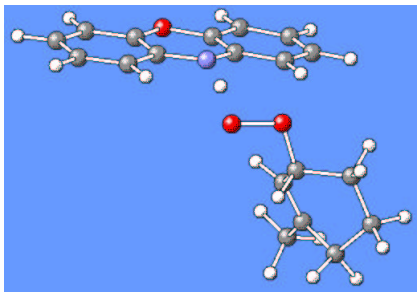
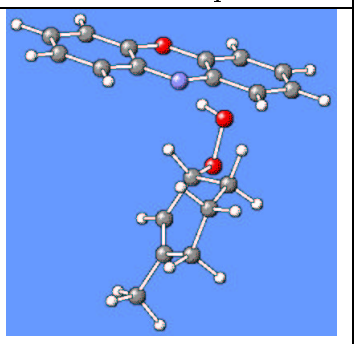
Structure du réactif	Structure de l'état de transition	Structure du produit
		

Tableau 8.2 – Visualisation des structures du réactif, du TS et du produit de la première réaction sur le système phénoxazine + radical méthyl-cyclohexène peroxylé

Cette étude ONIOM sur le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé peut être comparée avec le système modèle [Chapître 7.1.1, p. 76] traité en DFT-B3LYP. L'écart énergétique (produit-réactif) est de -16.4 kcal.mol^{-1} ([Tableau G.1 p. 176], E(ONIOM) Ee3) dans le système réel alors qu'il est de 7.7 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.2 p. 77] dans le système modèle. Dans le système modèle, le produit est moins stable que le réactif alors que c'est l'inverse pour le système réel (délocalisation sur les groupements aromatiques de la molécule anti-oxydante phénoxazine).

Conditions expérimentales			
ONIOM	-740.627 932	-740.620 050	-740.654 152
Corrections thermiques à G	0.301 794	0.297 099	0.301 171
G	-740.326 138	-740.322 951	-740.352 981
($\Delta G^{\neq}$)	(2.0)		
(ΔG (produit-TS))		(-18.8)	
(ΔG (produit-réactif))	(-16.8)		

Tableau 8.3 – Energie d'activation de la première réaction sur le système molécule phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé dans les conditions de température et de pression expérimentales

Les barrières énergétiques sont peu affectées par le changement des conditions de température et de pression (conditions standard et expérimentales). Ainsi, l'enthalpie libre d'activation dans les conditions standard $\Delta G^{\neq 0}$ = 1.9 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.24 p. 98] augmente légèrement dans les conditions expérimentales : $\Delta G^{\neq}$ = 2.0 kcal.mol^{-1} [Tableau 8.3 p. 119]). La stabilité du produit par rapport au réactif est inchangé dans les conditions standard et expérimentales, à savoir ΔG (produit-réactif) = -16.8 kcal.mol^{-1}.
Les valeurs ΔG^0(produit-TS) = -18.8 et ΔG^0(produit-réactif) = -16.8 kcal.mol^{-1} indiquent que le produit est thermodynamiquement beaucoup plus stable que le réactif, l'équilibre thermodynamique est déplacé vers le produit.

Pour le système modèle [Chapître 7.1.1, p. 76], le profil énergétique est qualitativement différent car le produit est moins stable que le réactif : ΔG^0(produit-réactif) = 7.3 kcal.mol^{-1} [Tableau 7.2 p. 77].

Les molécules isolées (phénoxazine-NH, phénoxazine-N·, méthyl-cyclohexèneOO· et méthyl-cyclohexèneOOH) ont été étudiées avec B3LYP/3-21g*. Cette tentative avait pour but de déterminer rapidement la stabilité thermodynamique du produit par rapport au réactif de la première réaction anti-oxydante. On a ainsi obtenu ΔG^0(produit-réactif) = -1.2 kcal.mol^{-1} en sommant les enthalpies libres des différentes molécules isolées. Cet écart énergétique est très différent de celui obtenu avec la méthode ONIOM ΔG^0(produit-réactif) = -16.8 kcal.mol^{-1}. Ceci illustre bien l'importance de la considération des interactions entre la molécule phénoxazine et le méthyl-cyclohexène dans le réactif et le produit.

8.1.2 Molécule DPPD

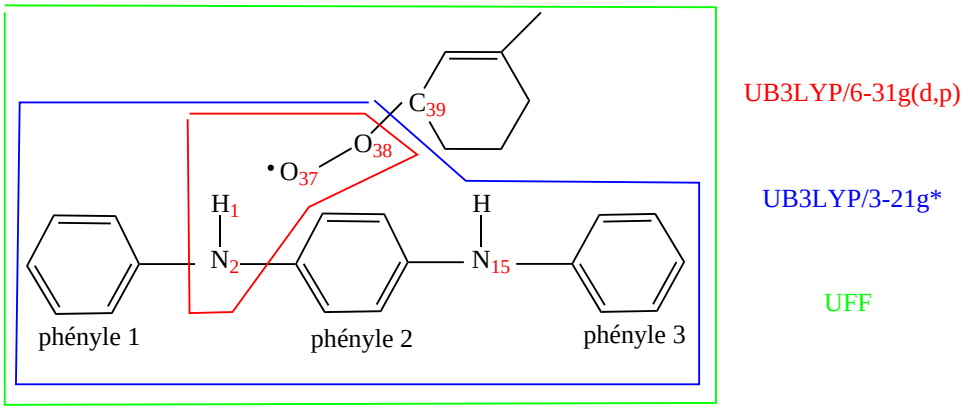


Figure 8.2 – Système réel numéroté : DPPD en interaction avec le radical triisoprène peroxylé en position 3

Les différents termes énergétiques qui permettent d'obtenir l'énergie E(ONIOM) du réactif, de l'état de transition et du produit sont présentés en Annexe G.1.2 p. 176.

Géométrie DPPD + POO·	réactif	TS	produit
d-N_2H_1	1.013 Å	1.184 Å	1.862 Å Gradient : -0.0008
d-$O_{37}H_1$	2.27 Å Gradient : -0.0001	1.286 Å	0.991 Å
d-$O_{37}O_{38}$	1.337 Å	1.416 Å	1.457 Å

Tableau 8.4 – Géométrie du réactif, du TS, du produit de la première réaction sur le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé

L'état de transition de cette réaction a déjà été décrit [Tableau F.22 p. 168]. La géométrie du produit [Tableau 8.4 p. 120] est proche de celle du système phénoxazine [Tableau 8.1 p. 118]. Par exemple, la distance $O_{37}H_1$ de la DPPD est de 0.99 Å comme la distance $O_{24}H_1$ de la phénoxazine.

Pour la DPPD, le produit par rapport au réactif est plus stable de -7.1 kcal.mol^{-1} ([Tableau G.2 p. 176],E(ONIOM) Ee3). Pour la phénoxazine, la stabilité du produit

par rapport au réactif est encore plus grande, elle est de -16.4 kcal.mol^{-1} ([Tableau G.1 p. 176],E(ONIOM) Ee3). En effet, la délocalisation du radical N· de la phénoxazine est meilleure que celle que de la DPPD comme le montre les densités atomiques de spin du produit de la phénoxazine [Annexe F.2, Tableau F.6 p. 162] et de la DPPD [Annexe F.8, Tableau F.24 p. 168].

Conditions expérimentales			
ONIOM	-951.860 322	-951.847 301	-951.871 581
Corrections thermiques à G	0.406 097	0.402 266	0.403 654
G	-951.454 225	-951.445 035	-951.467 927
($\Delta G^{\neq}$)	(5.8)		
(ΔG (produit-TS))		(-14.4)	
(ΔG (produit-réactif))	(-8.6)		

Tableau 8.5 – Energie d'activation de la première réaction sur le système DPPD + méthylcyclohexène peroxylé dans les conditions expérimentales de température et de pression

Dans les conditions expérimentales, l'enthalpie libre d'activation est de : $\Delta G^{\neq} = 5.8$ kcal.mol^{-1}.
En outre, ΔG^0(produit-TS) = -14.0 et ΔG^0(produit-réactif) = -8.4 kcal.mol^{-1} indiquent que le produit est thermodynamiquement plus stable que le réactif, l'équilibre thermodynamique est déplacé vers le produit.

8.2 Etude de la réaction N· + POO· → NO· + PO·

8.2.1 Molécule phénoxazine

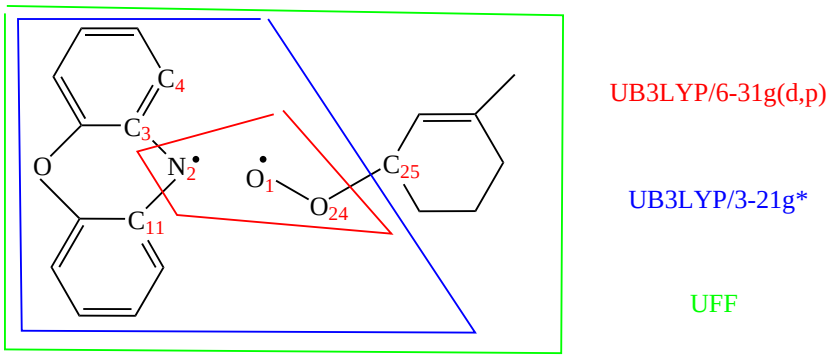


Figure 8.3 – Système réel numéroté : molécule phénoxazine en interaction avec le radical méthyl-cyclohexène peroxylé en position 3, seconde réaction

La coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition ; les différents termes énergétiques ONIOM du réactif, de l'état de transition et du produit sont présentés en Annexe G.2.1 p. 177.

Cette réaction jamais présentée auparavant pour une molécule anti-oxydante, a été étudiée avec la méthode ONIOM(UB3LYP/6-31g(d,p) : UB3LYP/3-21g* : UFF).

Les géométries du réactif, de l'état de transition et du produit sont présentées dans le Tableau 8.6 p. 122.

Géométrie du système phénoxazine-N· + POO·				Géométrie du système modèle $(CH_3)_2$-N· + ·OOCH-$(CH_3)_2$			
	réactif	TS	produit		réactif	TS	produit
d-N_2O_1	2.80 Å	2.030 Å	1.279 Å	d-N_1O_4	3.473 Å	2.868 Å	1.328 Å
	Gradient : 0.0048						
d-O_1O_{24}	1.345 Å	1.373 Å	1.703 Å	d-O_4O_5	1.320 Å	1.322 Å	1.613 Å

Tableau 8.6 – Géométrie du réactif, du TS, du produit de la seconde réaction sur le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé (comparaison avec le système modèle)

Par rapport aux géométries du système modèle ([Chapître 7.1.2, Tableau 7.4 p. 78]), la distance N_2O_1 a surtout changé dans les structures du réactif et de l'état de transition. Pour la phénoxazine, la délocalisation électronique diminue la densité de l'azote. La répulsion électrostatique entre les deux radicaux est donc moins forte, le réactif et l'état de transition présentent une distance N_2O_1 plus courte. L'état de transition possède une structure proche de celle du réactif (état de transition précoce). Manifestement, lors de cette réaction, les paramètres géométriques sont sensibles à la nature du radical peroxyle et du composé comportant une amine secondaire (anti-oxydant phénoxazine et $(CH_3)_2$-N·).

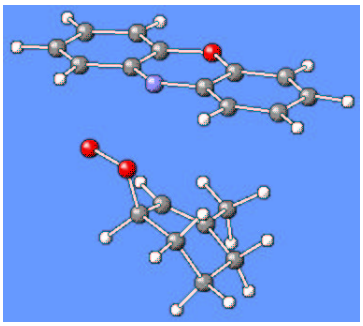
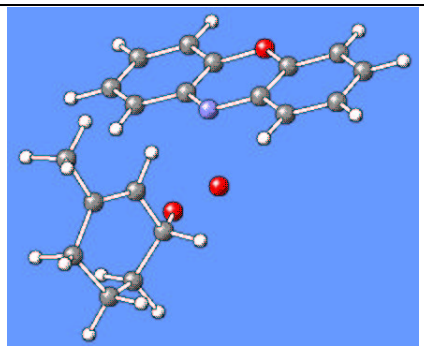
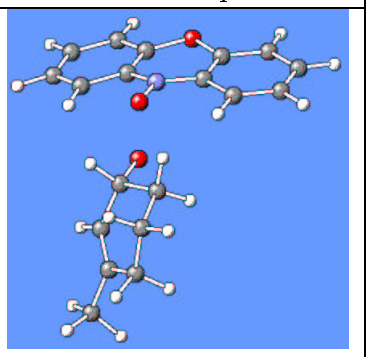
Structure du réactif	Structure de l'état de transition	Structure du produit
		

Tableau 8.7 – Visualisation des structures du réactif, du TS et du produit de la seconde réaction sur le système phénoxazine + radical méthyl-cyclohexène peroxylé

La fréquence imaginaire est faible ν_i 225i cm^{-1} [Tableau G.3 p. 177] (en valeur absolue), la liaison O_1O_{24} se rompt facilement dans l'état de transition. La coordonnée de réaction du système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé est qualitativement identique à celle du système modèle avec un poids prépondérant sur la liaison N_2O_1 : 0.974 qui est en formation.

L'écart énergétique (TS-réactif) de la phénoxazine est de 7.1 kcal.mol^{-1} ([Tableau G.4 p. 177], E(ONIOM) Ee1), il est largement supérieur à celui du système modèle : $\simeq$ 0.4 kcal.mol^{-1} ([Chapître 7.1.2, Tableau 7.4 p. 78], Energies B3LYP). Ceci peut s'expliquer en considérant les densités atomiques de spin :

Système phénoxazine-$N^{\cdot}$ + $POO^{\cdot}$			Système modèle		
atome	réactif	TS	atome	réactif	TS
atome O_{24}	-0.232	0.115	atome O_5	-0.316	-0.301
atome O_1	-0.762	0.527	atome O_4	-0.676	-0.677
atome N_2	0.477	-0.333	atome N_1	0.918	0.913
atome C_3	-0.132	0.095			
atome C_{11}	-0.119	0.086			

Tableau 8.8 – Densité de spin (réactif, TS) de la seconde réaction sur le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé (comparaison avec le système modèle)

Dans le cas du système modèle [Chapître 7.1.2, p. 77] les densités de spin sont pratiquement identiques pour le réactif et l'état de transition. La densité de spin de l'atome N_1 est proche de 1 [Tableau 8.8 p. 123] (électron α). L'excès de spin est délocalisé sur les deux oxygènes O_4 : -0.676 , O_5 : -0.316 du peroxyle. La faible barrière d'énergie trouvée 0.4 kcal.mol^{-1} serait uniquement due aux répulsions stériques.
Dans le cas de la phénoxazine, le réactif est fortement stabilisé par délocalisation de l'électron célibataire (densité de N_2 : 0.477 « 1). Pour l'état de transition, les densités de spin de l'azote et de l'oxygène O_1 sont plus faibles en valeur absolue que pour le réactif : liaison N_2O_1 en formation. Pour évoluer du réactif vers l'état de transition, l'électron célibataire (délocalisé sur la phénoxazine dans le réactif) doit être relocalisé sur la liaison N_2O_1, ceci entraîne un coût énergétique supplémentaire par rapport au système modèle. Les densités de spin des atomes de carbones C_3, C_{11} adjacents à l'azote sont plus faibles pour l'état de transition, ceci montre bien que la délocalisation sur la phénoxazine est moins forte pour l'état de transition.
Les densités atomiques de spin sont nulles pour le produit de ces deux systèmes.

Système phénoxazine-N· + POO·			
Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS	produit
ONIOM	-740.204 734	-740.193 404	-740.225 845
Corrections thermiques à G	0.290 575	0.290 437	0.294 075
G	-739.914 159	-739.902 967	-740.931 77
($\Delta G^{\neq}$)	(7.0)		
(ΔG (produit-TS))		(-18.1)	
(ΔG (produit-réactif))	(-11.1)		

Tableau 8.9 – Energie d'activation de la seconde réaction sur le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé (comparaison avec le système modèle)

Pour les raisons citées précédemment, l'enthalpie libre d'activation de la phénoxazine est de Δ G$^{\neq}$ = 7.0 kcal.mol^{-1} [Tableau 8.9 p. 124], elle est plus importante que celle du système modèle [Chapître 7.1.2, Tableau 7.4 p. 78] : Δ G$^{\neq 0}$ = 0.8 kcal.mol^{-1}.
Pour la seconde réaction concernant la molécule phénoxazine, ΔG(produit-réactif) = -11.1 kcal.mol^{-1} indique que le produit est thermodynamiquement beaucoup plus stable que le réactif, l'équilibre thermodynamique est déplacé vers le produit. Pour le système modèle, la stabilité du produit par rapport au réactif est plus grande : Δ G^0 (produit-réactif) = -28.2 kcal.mol^{-1} car le réactif n'est pas stabilisé par délocalisation électronique. Toutefois, pour la seconde réaction, on retrouve qualitativement le même profil énergétique pour la molécule phénoxazine et le système modèle.

8.2.2 Molécule DPPD

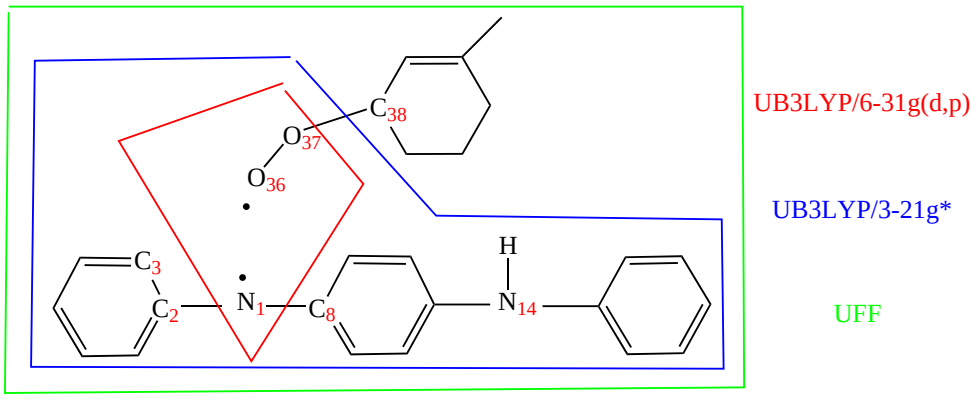


Figure 8.4 – Système réel numéroté : DPPD en interaction avec le radical méthyl-cyclohexène peroxylé en position 3, seconde réaction

La coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition ; les différents termes énergétiques ONIOM du réactif, de l'état de transition et du produit sont présentés en Annexe G.2.2 p. 178.

Par rapport à la molécule phénoxazine, les géométries sont proches ([Tableau 8.6 p. 122], [Tableau 8.10 p. 125]) sauf pour le produit. Dans la DPPD, la distance N_1O_{36} : 1.33 Å [Tableau 8.10 p. 125] est plus longue que celle de la molécule phénoxazine d-N_2O_1 : 1.28 Å [Tableau 8.6 p. 122]. En revanche, la distance $O_{36}O_{37}$ de la molécule DPPD : 1.58

Å est plus courte [Tableau 8.10 p. 125] que celle de la molécule phénoxazine d-O_1O_{24} : 1.70 Å [Tableau 8.6 p. 122].

Géométrie DPPD + $POO^{\cdot}$	réactif	TS	produit
d-N_1O_{36}	2.80 Å Gradient : 0.0028	2.059 Å	1.332 Å
d-$O_{36}O_{37}$	1.343 Å	1.368 Å	1.582 Å

Tableau 8.10 – Géométrie du réactif, du TS, du produit caractérisant la seconde réaction sur le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé

La coordonnée de réaction de la molécule phénoxazine est très proche de celle DPPD. Pour la DPPD, la distance N_1O_{36} représente un poids prépondérant : 0.974 [Tableau G.5 p. 178] comme pour la phénoxazine (poids d-N_2O_1 : 0.974 [Tableau G.3 p. 177]). La fréquence imaginaire de l'état de transition de la molécule DPPD ν_i 283i cm^{-1} [Tableau G.5 p. 178] diffère peu de celle de la phénoxazine : ν_i 225i cm^{-1} [Tableau G.3 p. 177].

Par rapport au système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau G.4 p. 177], le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau G.6 p. 178] est stabilisé par interaction stérique de -2.4 $kcal.mol^{-1}$ (partie UFF). Globalement, l'écart énergétique ONIOM (Ee1 :TS-réactif) est légèrement inférieur de -3.0 $kcal.mol^{-1}$.

On obtient donc une enthalpie libre d'activation pour la molécule DPPD de $\Delta G^{\neq}$ = 5.5 $kcal.mol^{-1}$ [Tableau 8.11 p. 125], elle est plus faible que celle de la phénoxazine : $\Delta G^{\neq}$ = 7.0 $kcal.mol^{-1}$ [Tableau 8.9 p. 124].

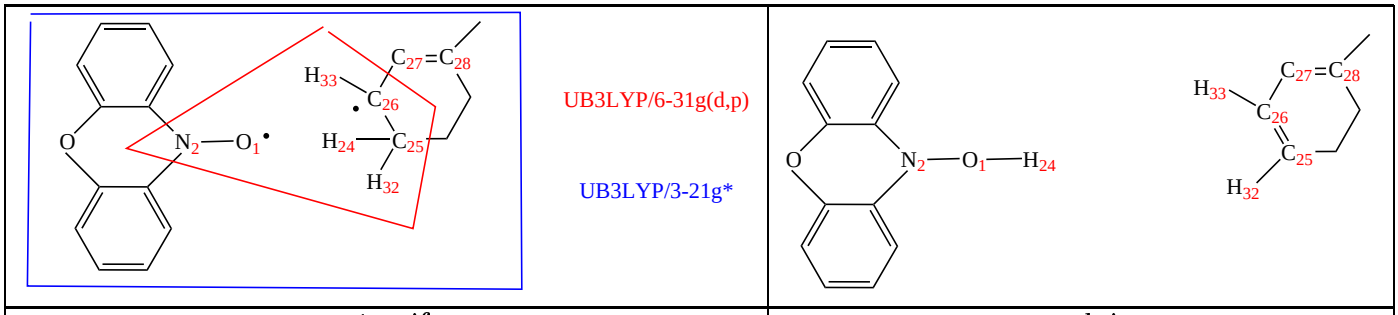
Terme énergétique en hartree ($kcal.mol^{-1}$)	réactif	TS	produit
ONIOM	-951.215 774	-951.209 160	-951.250 365
Corrections thermiques à G	0.395 728	0.397 794	0.400 537
G	-950.820 046	-950.811 366	-950.849 828
($\Delta G^{\neq}$)	(5.5)		
(ΔG (produit-TS))		(-24.1)	
(ΔG (produit-réactif))	(-18.7)		

Tableau 8.11 – Energie d'activation de la seconde réaction sur le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé

Pour la seconde réaction concernant la molécule DPPD, ΔG(produit-réactif) = -18.7 $kcal.mol^{-1}$ indique que le produit est thermodynamiquement beaucoup plus stable que le réactif, l'équilibre thermodynamique est déplacé vers le produit. Pour la phénoxazine, la stabilité du produit par rapport au réactif est plus faible : ΔG^0 (produit-réactif) = -11.7 $kcal.mol^{-1}$ car la délocalisation stabilisatrice du réactif est meilleure [Annexe F.2, Tableau F.6 p. 162 et Annexe F.8, Tableau F.24 p. 168]. Toutefois, pour la seconde réaction, on retrouve qualitativement le même profil énergétique pour les molécules phénoxazine [Tableau 8.9 p. 124] et DPPD [Tableau 8.11 p. 125].

8.3 Etude de la réaction CB_A : HP· + NO· → P= + NOH

8.3.1 Molécule phénoxazine



réactif	produit

Tableau 8.12 – Système réel numéroté : molécule phénoxazine en interaction avec le radical méthyl-cyclohexène peroxylé en position 3, troisième réaction

Cette réaction jamais présentée auparavant pour une molécule anti-oxydante, a été étudiée avec la méthode ONIOM à deux couches (UB3LYP/6-31g(d,p) : UB3LYP/3-21g*). Au cours de la réaction, l'atome H_{24} est arraché par le radical nitroxyle N_2O_1, une liaison double $C_{25}C_{26}$ se forme. Ces atomes sont placés dans la couche modèle ONIOM car ils sont directement impliqués au cours de la réaction. Par ailleurs, pour prendre en compte les effets électroniques (couche intermédiaire), il faut considérer la molécule phénoxazine et le phénomène de délocalisation du radical C_{26} sur la double liaison $C_{27}C_{28}$ (mésomérie). En conséquence, il faut traiter pratiquement la totalité du méthyl-cyclohexène en DFT. Nous avons jugé que traiter les quelques atomes restant avec le champ de force UFF ne réduirait pas beaucoup le temps de calcul, nous avons donc considéré tout le système en DFT.

La coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition ; les différents termes énergétiques ONIOM du réactif, de l'état de transition et du produit sont présentés en Annexe G.3.1 p. 179.

Géométrie du système phénoxazine-NO· + HP·				Géométrie du système modèle $(CH_3)_2$-NO· + CH_3-HC·-CH_2-CH_3			
	réactif	TS	produit		réactif	TS	produit
d-N_2O_1	1.346 Å	1.328 Å	1.408 Å	d-N_2O_1	1.359 Å	1.346 Å	1.429 Å
d-O_1H_{24}	2.316 Å	1.429 Å	0.980 Å	d-O_1H_5	2.257 Å	1.296 Å	0.985 Å
d-$C_{25}H_{24}$	1.091 Å	1.231 Å	2.278 Å	d-C_6H_5	1.095 Å	1.317 Å	2.698 Å
d-$C_{25}C_{26}$	1.527 Å	1.423 Å	1.347 Å	d-C_6C_7	1.540 Å	1.417 Å	1.342 Å
d-$C_{26}C_{27}$	1.502 Å	1.438 Å	1.472 Å	d-C_7C_8	1.530 Å	1.504 Å	1.504 Å
d-$C_{27}C_{28}$	1.340 Å	1.354 Å	1.345 Å				
d-N_2C_{26}	1.583 Å	2.439 Å	3.910 Å	d-N_2C_7	1.561 Å	2.187 Å	4.292 Å

Tableau 8.13 – Géométrie du réactif, du TS, du produit de la troisième réaction sur le système phénoxazine + radical méthyl-cyclohexène (comparaison avec le système modèle)

Les longueurs de liaisons des systèmes phénoxazine-NO· + HP· et $(CH_3)_2$-NO· + CH_3-HC·-CH_2-CH_3 ([Tableau 8.13 p. 126]) sont proches. Pour le réactif, l'état de transition et

le produit, la distance N_2O_1 est plus courte dans le cas de la phénoxazine. Le réactif est fortement stabilisé par l'interaction N_2C_{26} (la distance entre ces deux atomes est légèrement supérieure à la longueur d'une liaison simple NC : 1.47Å). La distance $C_{26}C_{27}$ de l'état de transition de la phénoxazine est plus petite que celle du réactif car la délocalisation du radical C_{26} est meilleure. La distance $C_{26}C_{27}$ de l'état de transition et du produit est $\simeq$ 1.46 Å (longueur de la liaison CC du benzène). Contrairement au réactif, l'état de transition et le produit sont stabilisés par délocalisation électronique sur la double liaison adjacente $C_{27}C_{28}$.

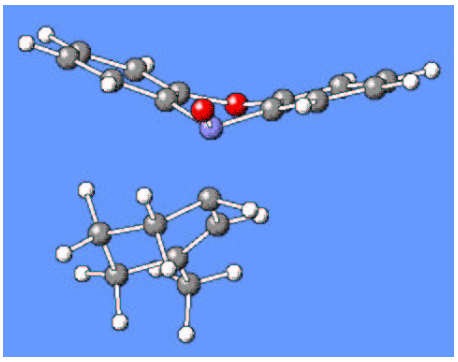
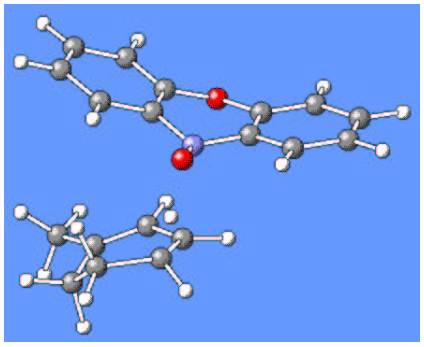
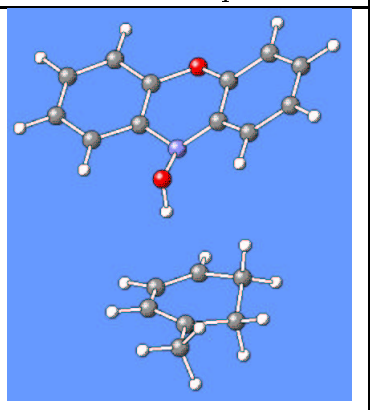
Structure du réactif	Structure de l'état de transition	Structure du produit
		

Tableau 8.14 – Visualisation des structures du réactif, du TS et du produit de la troisième réaction sur le système phénoxazine + radical méthyl-cyclohexène

La coordonnée de réaction [Tableau G.7 p. 179] est complexe, elle fait intervenir une combinaison d'angles de valence et de dièdres car l'interaction spécifique N_2C_{26} évolue beaucoup au cours de cette réaction ; elle n'existe plus dans le produit. Cependant, les systèmes phénoxazine-NO· + HP· et modèle comportent un état de transition avec une coordonnée de réaction peu différente. La fréquence imaginaire est environ deux fois plus faible (en valeur absolue) dans le système phénoxazine-NO· + HP· : ν_i 587i cm^{-1} [Tableau G.7 p. 179] que dans le système modèle [Chapître 7.1.3, Tableau 7.7 p. 80] : ν_i 1010i cm^{-1}.

Pour les deux systèmes, les densités atomiques de spin du réactif, de l'état de transition et du produit sont nulles.

Système phénoxazine-NO· + HP·			
Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS	produit
ONIOM	-936.579 158	-936.558 131	-936.595 935
Corrections thermiques à G	0.287 930	0.279 554	0.274 733
G	-936.291 228	-936.278 577	-936.321 202
($\Delta G^{\neq}$)	(7.9)		
(ΔG (produit-TS))		(-26.7)	
(ΔG (produit-réactif))	(-18.8)		

Tableau 8.15 – Energie d'activation de la troisième réaction sur le système phénoxazine + radical méthyl-cyclohexène (comparaison avec le système modèle)

L'enthalpie libre d'activation de la molécule phénoxazine : Δ $G^{\neq}$ = 7.9 kcal.mol^{-1} [Ta-

bleau 8.15 p. 127] est plus faible que celle du système modèle [Chapître 7.1.3, Tableau 7.7 p. 80] : Δ G$^{\neq 0}$ = 14.1 kcal.mol^{-1} car l'état de transition est stabilisé par délocalisation du radical méthyl-cyclohexényle.
Pour la troisième réaction concernant la molécule phénoxazine, ΔG(produit-réactif) = -18.8 kcal.mol^{-1} indique que le produit est thermodynamiquement beaucoup plus stable que le réactif, l'équilibre thermodynamique est déplacé vers le produit. Pour le système modèle, la stabilité du produit par rapport au réactif est moins grande, elle est de : Δ G^0 (produit-réactif) = -11.2 kcal.mol^{-1} [Chapître 7.1.3, Tableau 7.7 p. 80]. En effet, le produit de la phénoxazine est stabilisé par mésomérie des doubles liaisons du cyclohexadiène. Toutefois, pour la troisième réaction, on retrouve qualitativement le même profil énergétique pour la molécule phénoxazine et le système modèle.

8.3.2 Molécule DPPD

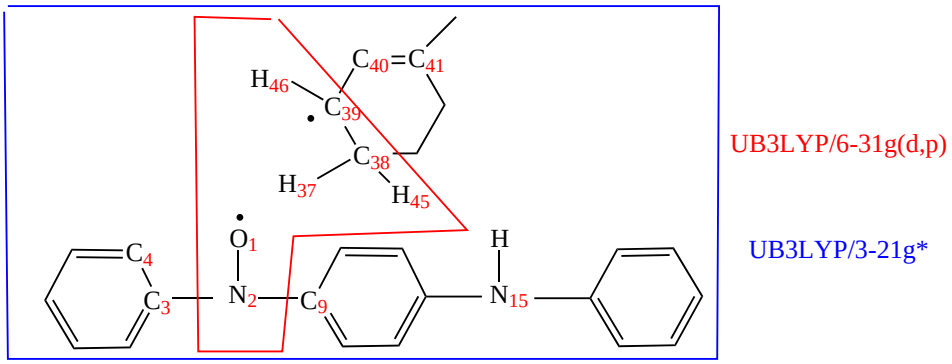


Figure 8.5 – Système réel numéroté : DPPD en interaction avec le radical méthyl-cyclohexène en position 3, troisième réaction

La coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition ; les différents termes énergétiques ONIOM du réactif, de l'état de transition et du produit sont présentés en Annexe G.3.2 p. 180.

Les structures du réactif, de l'état de transition et du produit sont peu différentes de celles obtenues pour la molécule phénoxazine [Tableau 8.13 p. 126]. En particulier, la distance N_2C_{39} : 1.563 Å [Tableau 8.16 p. 128], interaction stabilisatrice du réactif, est pratiquement identique à la distance N_2C_{26} : 1.583 Å obtenue pour la molécule phénoxazine.

Géométrie	réactif	TS	produit
d-N_2O_1	1.356 Å	1.331 Å	1.429 Å
d-O_1H_{37}	2.327 Å	1.506 Å	0.975 Å
d-$C_{38}H_{37}$	1.091 Å	1.186 Å	3.230 Å
d-$C_{38}C_{39}$	1.533 Å	1.436 Å	1.342 Å
d-$C_{39}C_{40}$	1.509 Å	1.434 Å	1.472 Å
d-$C_{40}C_{41}$	1.341 Å	1.357 Å	1.350 Å
d-N_2C_{39}	1.563 Å	2.476 Å	4.916 Å

Tableau 8.16 – Géométrie du réactif, du TS, du produit caractérisant la troisième réaction sur le système DPPD + radical méthyl-cyclohexène

La coordonnée de réaction est complexe [Tableau G.9 p. 180] mais elle est qualitativement proche de celle de la molécule phénoxazine [Tableau G.7 p. 179]. En revanche, la fréquence imaginaire de l'état de transition de la molécule DPPD : ν_i 194i cm^{-1} [Tableau G.9 p. 180] est nettement inférieure à celle de la molécule phénoxazine : ν_i 587i cm^{-1} [Tableau G.7 p. 179].

Par rapport au système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau G.8 p. 179], le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau F.5 p. 162] présente un écart énergétique écart énergétique ONIOM (Ee1 :TS-réactif) supérieur de 3.3 kcal.mol^{-1}.

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS	produit
ONIOM	-1147.802 254	-1147.775 957	-1147.824 631
Corrections thermiques à G	0.392 697	0.386 745	0.381 638
G	-1147.409 557	-1147.389 212	-1147.442 993
($\Delta G^{\neq}$)	(12.8)		
(ΔG (produit-TS))		(-33.8)	
(ΔG (produit-réactif))	(-21.0)		

Tableau 8.17 – Energie d'activation de la troisième réaction sur le système DPPD + radical méthyl-cyclohexène

L'enthalpie libre d'activation de la molécule DPPD : $\Delta G^{\neq}$ = 12.8 kcal.mol^{-1} [Tableau 8.17 p. 129] est largement supérieure à celle de la molécule phénoxazine : $\Delta G^{\neq}$ = 7.9 kcal.mol^{-1} [Tableau 8.15 p. 127].
Pour la troisième réaction concernant la molécule DPPD, ΔG(produit-réactif) = -21.0 kcal.mol^{-1} indique que le produit est thermodynamiquement plus stable que le réactif, l'équilibre thermodynamique est déplacé vers le produit. On retrouve qualitativement le même profil énergétique que celui de la molécule phénoxazine [Tableau 8.15 p. 127].

8.4 Etude de la réaction CB_D : POO· + NOH → POOH + NO·

8.4.1 Molécule phénoxazine

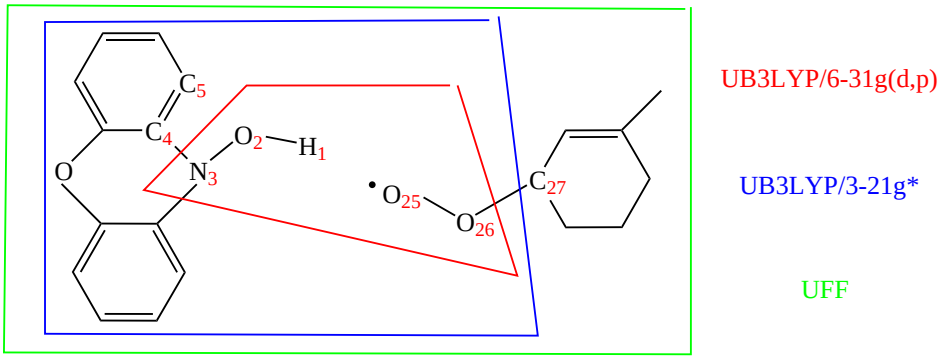


Figure 8.6 – Système réel numéroté : molécule phénoxazine en interaction avec le radical méthyl-cyclohexène peroxylé en position 3, quatrième réaction

Cette réaction jamais présentée auparavant pour une molécule anti-oxydante, a été étudiée avec la méthode ONIOM(UB3LYP/6-31g(d,p) : UB3LYP/3-21g* : UFF).

La coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition ; les différents termes énergétiques ONIOM du réactif, de l'état de transition et du produit sont présentés en Annexe G.4.1 p. 181.

Géométrie du système phénoxazine-NOH + POO·				Géométrie du système modèle $(CH_3)_2$-NOH + ·OOCH-$(CH_3)_2$			
	réactif	TS	produit		réactif	TS	produit
d-O_2H_1	0.979 Å	1.051 Å	1.82 Å	d-O_2H_1	0.986 Å	1.075 Å	1.817 Å
			Gradient 0.0001				
d-N_3O_2	1.402 Å	1.359 Å	1.282 Å	d-N_3O_2	1.426 Å	1.362 Å	1.288 Å
d-H_1O_{25}	2.00 Å	1.435 Å	0.983 Å	d-H_1O_6	2.003 Å	1.383 Å	0.989 Å
	Gradient 0.0011						
d-$O_{25}O_{26}$	1.334 Å	1.372 Å	1.456 Å	d-O_6O_7	1.324 Å	1.376 Å	1.459 Å

Tableau 8.18 – Géométrie du réactif, du TS, du produit de la quatrième réaction sur le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé (comparaison avec le système modèle)

Les longueurs de liaisons des systèmes réel (phénoxazine-NOH + POO·) et modèle ($(CH_3)_2$-NOH + ·OOCH-$(CH_3)_2$ ([Chapître 7.1.4, Tableau 7.9 p. 81], [Tableau 8.18 p. 130]) sont proches. Lors de cette réaction, les paramètres géométriques sont insensibles à la nature du radical peroxyle et du composé comportant une amine secondaire (anti-oxydant phénoxazine-NOH et $(CH_3)_2$-NOH).

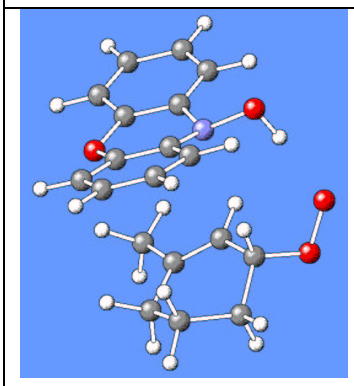
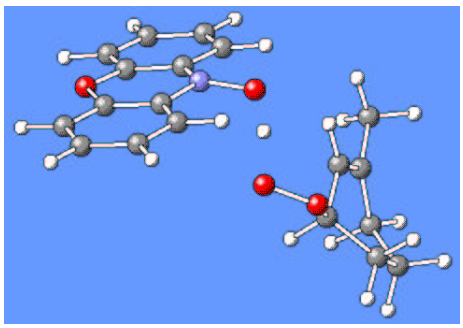
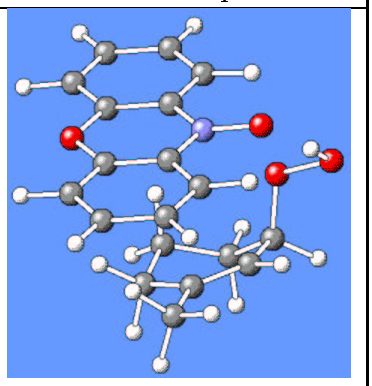
Structure du réactif	Structure de l'état de transition	Structure du produit
		

Tableau 8.19 – Visualisation des structures du réactif, du TS et du produit de la quatrième réaction sur le système phénoxazine + radical méthyl-cyclohexène

Bien que certaines composantes de la coordonnée de réaction (angles de valence, dièdres) soient différentes entre les systèmes phénoxazine-NOH + POO· et modèle [Tableau G.11 p. 181], la coordonnée de réaction est qualitativement proche. La fréquence imaginaire est peu différente dans le système phénoxazine-NOH + POO· : ν_i 587i cm^{-1} et dans le système modèle ν_i 714i cm^{-1}.

L'encombrement stérique entre le radical méthyl-cyclohexène et la molécule phénoxazine est très différent dans l'état de transition par rapport au réactif : 11.4 kcal.mol^{-1} ([Tableau G.12 p. 181], partie UFF Ee1) et au produit : -13.2 kcal.mol^{-1}. En effet, les structures du réactif et du produit [Tableau 8.19 p. 131] décrivent le radical comme étant sous la molécule phénoxazine contrairement à l'état de transition où le radical est situé en face de la molécule phénoxazine [Tableau 8.19 p. 131].
Afin de vérifier que l'état de transition connecte réellement le réactif et le produit, il faut faire un IRC avec la méthode tout DFT.

D'après le calcul 1 (couche modèle : niveau de calcul supérieur) [Tableau G.12 p. 181], l'arrachage du radical H· nécessite 5.8 kcal.mol^{-1}. Le niveau de calcul moyen sur la couche intermédiaire -4.5 kcal.mol^{-1} révèle une stabilisation de l'état de transition par rapport

au réactif, due à une légère délocalisation électronique sur les groupements aromatiques comme le montre les densités atomiques de spin [Tableau 8.20 p. 132] :

atome	réactif	TS	produit
atome C_{27}	-0.012	-0.008	0.000 3
atome O_{26}	0.287	0.200	0.000 5
atome O_{25}	0.731	0.497	0.009
atome H_1	-0.005	-0.026	0
atome O_2	0.001	0.083	0.415
atome N_3	0.000 2	0.126	0.328
groupements aromatiques de la molécule anti-oxydante	$< 0.000\ 05$	$0.032 < \quad < 0.049$	$0.051 < \quad < 0.111$

Tableau 8.20 – Densité de spin (réactif, TS, produit) de la quatrième réaction sur le système molécule phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé

Système phénoxazine-NOH + POO·			
Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS	produit
ONIOM	-815.803 060	-815.783 836	-815.836 798
Corrections thermiques à G	0.305 524	0.296 235	0.308 380
G	-815.497 536	-815.487 601	-815.528 418
($\Delta G^{\neq}$)	(6.2)		
(ΔG (produit-TS))		(-25.6)	
(ΔG (produit-réactif))	(-19.4)		

Tableau 8.21 – Energie d'activation de la quatrième réaction sur le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé (comparaison avec le système modèle)

L'enthalpie libre d'activation de la molécule phénoxazine : $\Delta\ G^{\neq} = 6.2$ kcal.mol^{-1} [Tableau 8.21 p. 132] est plus importante que celle du système modèle [Chapître 7.1.4, Tableau 7.9 p. 81] : $\Delta\ G^{\neq 0} = 1.3$ kcal.mol^{-1} car l'état de transition de la phénoxazine est déstabilisé par interaction stérique.
Pour la quatrième réaction concernant la molécule phénoxazine, ΔG(produit-réactif) = -19.4 kcal.mol^{-1} indique que le produit est thermodynamiquement plus stable que le réactif, l'équilibre thermodynamique est déplacé vers le produit. La stabilité du produit par rapport au réactif est plus grande que celle du système modèle [Tableau 7.9 p. 81] Δ G^0 (produit-réactif) = -17.4 kcal.mol^{-1}. Toutefois, pour la quatrième réaction, on retrouve qualitativement le même profil énergétique pour la molécule phénoxazine et le système modèle.

8.4.2 Molécule DPPD

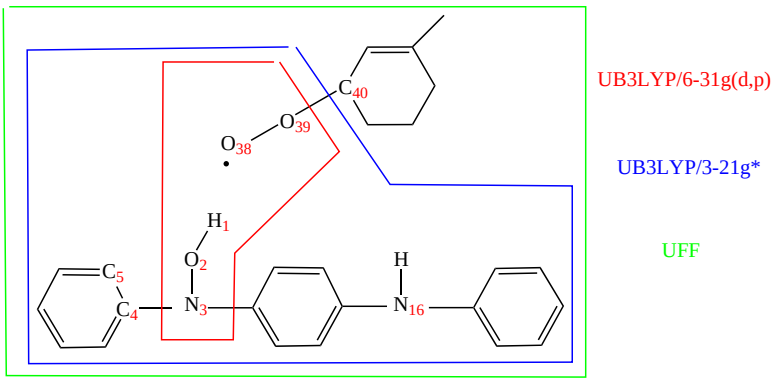


Figure 8.7 – Système réel numéroté : DPPD en interaction avec le radical méthyl-cyclohexène peroxylé en position 3, quatrième réaction

La coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition ; les différents termes énergétiques ONIOM du réactif, de l'état de transition et du produit sont présentés en Annexe G.4.2 p. 182.

Par rapport à la molécule phénoxazine, les géométries sont très proches ([Tableau 8.18 p. 130], [Tableau 8.22 p. 133]).

Géométrie DPPD + POO·	réactif	TS	produit
d-O_2H_1	0.981 Å	1.027 Å	1.82 Å
			Gradient 0.0000
d-N_3O_2	1.410 Å	1.373 Å	1.288 Å
d-H_1O_{38}	2.00 Å	1.522 Å	0.984 Å
	Gradient -0.0011		
d-$O_{38}O_{39}$	1.337 Å	1.372 Å	1.455 Å

Tableau 8.22 – Géométrie du réactif, du TS, du produit caractérisant la quatrième réaction sur le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé

Dans le cas de la molécule phénoxazine et de la molécule DPPD, les coordonnées de réaction sont proches. Celle du DPPD, comporte comme poids prépondérant la distance H_1O_{38} : 0.875 [Tableau G.13 p. 182] et celle de la phénoxazine d-H_1O_{25} : 0.721 [Tableau G.11 p. 181]. La fréquence imaginaire de l'état de transition du DPPD : ν_i=133i cm^{-1} [Tableau G.13 p. 182] est nettement plus faible que celle de la phénoxazine : ν_i=587i cm^{-1} [Tableau G.11 p. 181].

Pour la phénoxazine, le produit est plus stable que le réactif de -21.1 kcal.mol^{-1} ([Tableau G.12 p. 181], E(ONIOM) Ee3). Pour la DPPD, la stabilité du produit par rapport au réactif est moins forte, elle est de -18.3 kcal.mol^{-1} [Tableau G.14 p. 182].

Par rapport au système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau G.12 p. 181], le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé [Tableau G.14 p. 182] est stabilisé par interaction stérique de -10.4 kcal.mol^{-1} (partie UFF). Dans le cas du DPPD, on ne retrouve pas le changement conformationnel [Tableau 8.23 p. 134] observé entre le réactif et l'état de transition pour la molécule phénoxazine ([Tableau 8.19 p. 131]). De même, l'énergie d'arrachage de H· estimée par B3LYP est abaissée de -1.8 kcal.mol^{-1} en raison d'une stabilisation par délocalisation électronique plus importante de -3.0 kcal.mol^{-1} (calcul 2). Globalement, l'écart énergétique ONIOM (TS-réactif) est inférieur de -12.1 kcal.mol^{-1}.

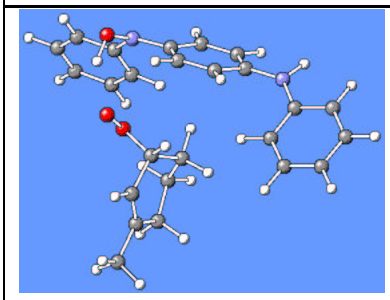
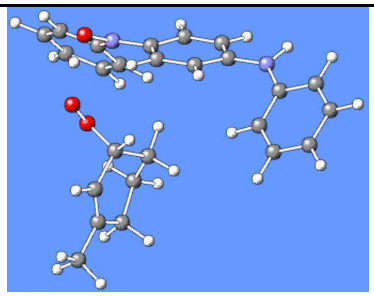
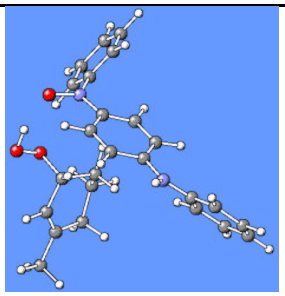
Structure du réactif	Structure de l'état de transition	Structure du produit
		

Tableau 8.23 – Visualisation des structures du réactif, du TS et du produit de la quatrième réaction sur le système DPPD + radical méthyl-cyclohexène

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	réactif	TS	produit
ONIOM	-1027.025 827	-1027.025 441	-1027.055 066
Corrections thermiques à G	0.409 819	0.409 070	0.409 480
G	-1026.616 008	-1026.616 371	-1026.645 586
($\Delta G^{\neq}$)	(-0.2)		
(ΔG (produit-TS))		(-18.3)	
(ΔG (produit-réactif))	(-18.6)		

Tableau 8.24 – Energie d'activation de la quatrième réaction sur le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé

Pour la quatrième réaction concernant la molécule DPPD, l'écart énergétique E(ONIOM) Ee1 de 0.3 kcal.mol^{-1} [Tableau G.14 p. 182] est entièrement comblé par les corrections thermiques. On obtient une barrière d'activation «négative» dans ces conditions de température et de pression, ce ne serait peut-être plus le cas dans d'autres conditions expérimentales. La légitimité de cet état de transition repose sur la petite barrière de l'énergie totale de 0.3 kcal.mol^{-1}.
L'enthalpie libre d'activation pour la molécule DPPD de Δ G$^{\neq}$ = -0.2 kcal.mol^{-1} [Tableau 8.24 p. 134] est nettement plus faible que celle de la molécule phénoxazine : Δ G$^{\neq}$ = 6.2 kcal.mol^{-1} [Tableau 8.21 p. 132] dont l'état de transition est déstabilisé par interaction stérique.
De plus, ΔG(produit-réactif) = -18.6 kcal.mol^{-1} indique que le produit est thermodynamiquement beaucoup plus stable que le réactif. La réaction est donc spontanée dans les conditions expérimentales de température et de pression. Le profil énergétique de la DPPD est donc différent de celui de la phénoxazine [Tableau 8.21 p. 132].

8.5 Conclusion du Chapître 8

Soit les quatre réactions étudiées :
Réaction 1 : NH + POO$^{\cdot}$ → N$^{\cdot}$ + POOH
Réaction 2 : N$^{\cdot}$ + POO$^{\cdot}$ → NO$^{\cdot}$ + PO$^{\cdot}$
Réaction 3 : HP$^{\cdot}$ + NO$^{\cdot}$ → P= + NOH
Réaction 4 : POO$^{\cdot}$ + NOH → POOH + NO$^{\cdot}$

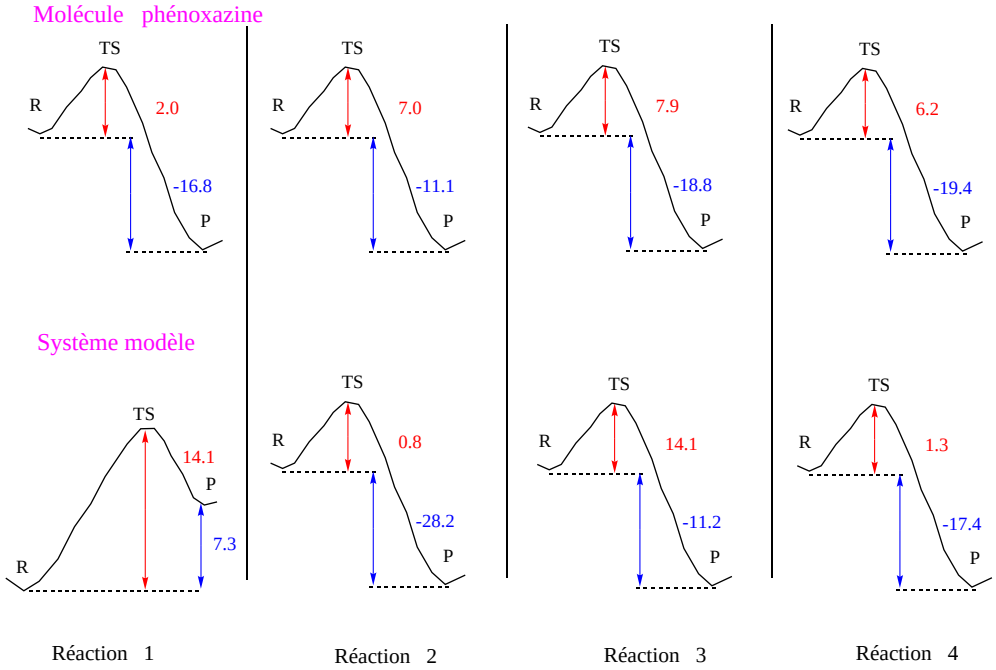


Figure 8.8 – Profil énergétique des quatre réactions étudiées sur le système phénoxazine+ méthyl-cyclohexène peroxylé et sur le système modèle

Sur l'ensemble des réactions, le système modèle [Chapître 7.1] a donné une bonne estimation de la géométrie des différentes espèces chimiques et de la coordonnée de réaction de l'état de transition. En revanche, la fréquence imaginaire de l'état de transition et les stabilités relatives des espèces sont mal décrites [Figure 8.8 p. 135]. En particulier, le profil énergétique de la première réaction est complètement différent. Pour le système modèle, le produit est moins stable que le réactif de 7.3 kcal.mol^{-1} alors que c'est l'inverse pour la phénoxazine : -16.8 kcal.mol^{-1}. La barrière d'activation du système modèle $\Delta G^{\neq 0}$ = 14.1 kcal.mol^{-1} est largement supérieure à celle de la molécule phénoxazine $\Delta G^{\neq}$ = 1.9 kcal.mol^{-1}.
L'étude comparative de la phénoxazine et du système modèle montre deux conséquences antagonistes d'un même effet. La délocalisation du radical sur la phénoxazine favorise la première réaction mais défavorise la seconde. Pour la réaction CB_A, la délocalisation électronique du radical méthyl-cyclohexényle contribue à abaisser l'énergie d'activation de la phénoxazine par rapport au système modèle. Pour la réaction CB_D, l'état de transition de la phénoxazine est déstabilisé par interaction stérique. L'enthalpie libre d'activation est donc supérieure à celle du système modèle.
Le modèle du polyisoprène retenu intervient du point de vue électronique pour la réaction CB_A (délocalisation du radical méthyl-cyclohexényle) et stérique pour CB_D (phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé).

Pour les quatre réactions du mécanisme anti-oxydant, l'étude comparative des molécules anti-oxydantes phénoxazine et DPPD interagissant avec le radical P méthyl-cyclohexène

peroxylé en position 3 est présentée dans la Figure 8.9 p. 136.

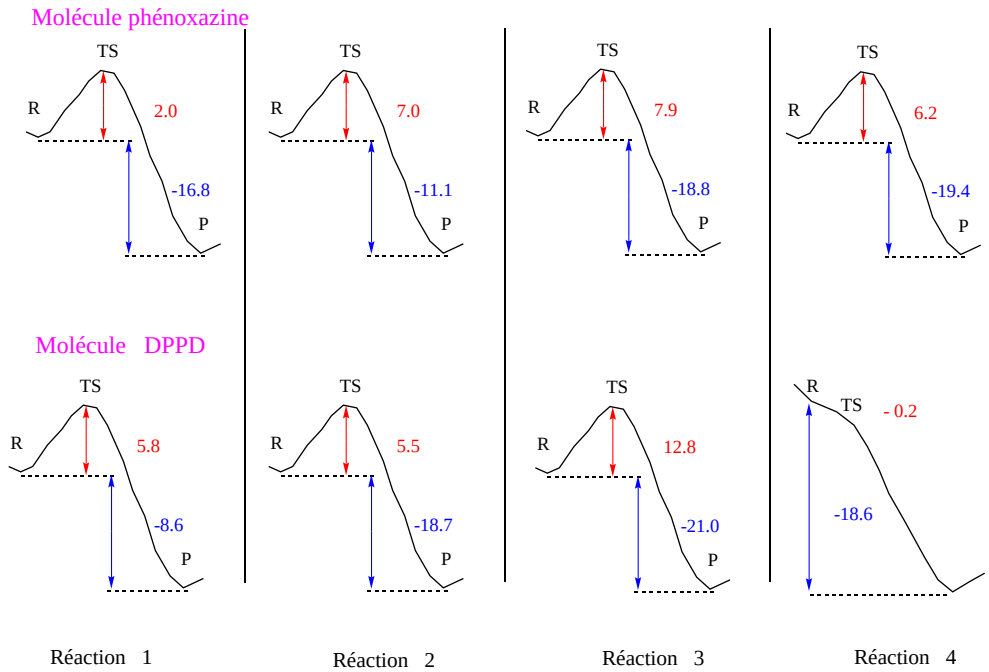


Figure 8.9 – Profil énergétique des quatre réactions sur les molécules phénoxazine et DPPD

L'étude des quatre réactions sur la molécule phénoxazine montre qu'il est très difficile de définir une étape limitante. La réaction 1 est celle qui se fait le plus facilement [Figure 8.9 p. 136]. Les barrières d'activation des réactions 2, 3 et 4 sont proches, elles ne sont pas très élevées ($6.2 \leq \Delta\ G^{\neq} \leq 7.9$ kcal.mol^{-1}). L'absence de réactivité expérimentale de la phénoxazine n'est pas expliquée par les calculs qui prennent en compte la température et la pression expérimentales.
Il est important de considérer les interactions entre les molécules qui sont impliquées dans la réaction. En effet, l'étude des molécules isolées (phénoxazine-NH, phénoxazine-N$^{\cdot}$, méthyl-cyclohexèneOO$^{\cdot}$ et méthyl-cyclohexèneOOH) fournit de mauvais résultats concernant la stabilité du produit par rapport au réactif ΔG^0(produit-réactif) de la première réaction [Chapître 8.1.1 p. 120].

Bien que les deux premières réactions ont des barrières d'activation proches ($\simeq$ 5.5 kcal.mol^{-1}), la situation pour la molécule DPPD est beaucoup plus contrastée. En effet, la réaction CB_A montre une enthalpie libre d'activation de 12.8 kcal.mol^{-1}, elle est beaucoup plus importante que celle de la réaction CB_D qui semble spontanée dans les conditions expérimentales. L'étude des quatre réactions sur la molécule DPPD montre que la réaction CB_A est l'étape limitante.

Pour la phénoxazine et la DPPD, les réactions sont toutes thermodynamiquement favorables car les produits sont toujours plus stables que les réactifs.
Si l'on considère uniquement le cycle catalytique CB_A et CB_D pour caractériser l'efficacité anti-oxydante, les calculs montrent que la DPPD serait moins efficace que la phénoxazine à cause de la réaction CB_A.

En conclusion, l'accord entre les calculs et l'expérience est seulement atteint pour la réaction CB_D où l'aspect stérique augmente l'enthalpie libre d'activation de la phénoxazine.

Conclusion et Perspectives

L'objet de ce travail est de déterminer l'étape limitante du processus d'anti-oxydation du polyisoprène par des amines secondaires aromatiques. Cette étude présente plusieurs difficultés.
Le fait qu'il s'agisse de réactions radicalaires impose un niveau de calcul élevé pour représenter correctement les géométries et énergies du système chimique étudié. La bibliographie indique que la méthode DFT B3LYP avec une base étendue (6-31G*) est d'un très bon rapport entre la précision des résultats et le coût en temps machine.
La taille du système chimique étudié, anti-oxydant et polyisoprène, oblige au contraire, pour des temps de calcul raisonnables, un faible niveau de calcul. Ces deux contraintes imposent de retenir une stratégie de calcul adaptée et de choisir un modèle du système polyisoprène judicieux.
La stratégie de calcul retenue, la méthode ONIOM à deux ou trois couches, semble être un bon compromis, puisque les études comparatives tout DFT/ONIOM sur le système étudié, donnent de bons résultats eu égard aux contraintes mentionnées ci-dessus.
Le choix du modèle du système chimique étudié semble beaucoup plus délicat. Ce dernier doit être réaliste du point de vue de la réactivité tout en minimisant sa taille.

Dans l'étude préliminaire, l'anti-oxydant est modélisé par une diméthyl-amine et le radical peroxyle par l'isopropyl-peroxyle. Le principal critère retenu est, dans ce cas, la taille du système chimique.

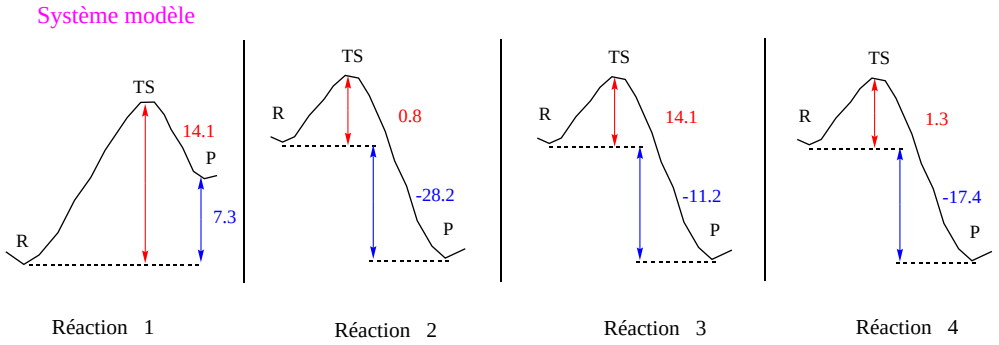


Figure 1 – Chemin réactionnel du mécanisme anti-oxydant concernant le système modèle

Soit les quatre réactions étudiées :
Réaction 1 NH + POO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ N$^{\cdot}$ + POOH
Réaction 2 N$^{\cdot}$ + POO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ NO$^{\cdot}$ + PO$^{\cdot}$
Réaction 3 HP$^{\cdot}$ + NO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ P= + NOH
Réaction 4 POO$^{\cdot}$ + NOH $\rightarrow$ POOH + NO$^{\cdot}$

Les quatre réactions du processus d'anti-oxydation ont été étudiées avec ce modèle. Les calculs ont montré l'existence de deux étapes limitantes. La première correspond à l'arrachage du proton de l'amine secondaire et la deuxième à la réaction CB_A [Figure 1 p. 138]. Il apparaît *a posteriori*, que le choix de ce modèle ne semble pas avoir été des plus judicieux pour étudier l'efficacité anti-oxydante d'amines secondaires aromatiques sur le polyisoprène.

Deux modèles du polyisoprène ont ensuite été étudiés. Le premier, le triisoprène a l'avantage d'être chimiquement et structurellement très proche du polyisoprène, mais n'est pas le modèle expérimental. Il a également l'inconvénient, outre sa taille, de présenter un nombre de degrés de liberté important, et par conséquent de nombreuses interactions possibles. La difficulté est alors de trouver le minimum global afin d'évaluer correctement l'enthalpie libre d'activation. Le deuxième modèle, le méthyl-cyclohexène, modèle expérimental, présente l'avantage d'une moindre taille, mais est structurellement éloigné du polyisoprène par sa contrainte cyclique.
Les résultats théoriques concernant les chaleurs de formation des trois radicaux possibles pour chacun des deux modèles, triisoprényle et méthyl-cyclohexényle, concordent avec l'expérience. Et dans le cas de réactions concurrentes (régiosélectivité), la discrimination expérimentale se fait sur un écart énergétiquement faible ($\simeq$ 6 kcal.mol^{-1}). Ces résultats justifient, du point de vue de la formation du radical, la modélisation du polyisoprène par

le triisoprène et le méthyl-cyclohexène.
Cependant, le triisoprène et le méthyl-cyclohexène ont, d'après les calculs concernant la réaction d'arrachage de l'hydrogène de l'amine, un comportement très différent vis-à-vis des cinq anti-oxydants étudiés. Ces différences sont principalement dues à la contrainte cyclique du méthyl-cyclohexène et à son moindre encombrement stérique qui peut être soit stabilisant soit déstabilisant. Les résultats montrent qu'il n'y a pas de corrélation entre l'encombrement stérique du modèle et l'efficacité anti-oxydante des molécules étudiées. D'autre part, l'hypothèse faite selon laquelle la première étape pouvait être l'étape limitante ne résiste pas à une comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux.
On peut même remarquer une efficacité anti-oxydante opposée entre les calculs et l'expérience [Tableau 1 p. 139].

Molécules	Radical triisoprène peroxylé (classement)	Radical méthyl-cyclohexène peroxylé (classement)	(classement expérimentale selon l'efficacité anti-oxydante)
phénoxazine	1.0 (1)	1.9 (1)	(5)
6PPD (pos 1)	9.7 (7)	4.1 (5)	(1)
6PPD (pos 2)	5.5 (4)	2.4 (2)	
DPPD	3.6 (2)	5.6 (7)	(2)
77PD	5.9 (5)	2.6 (3)	(3)
diphényl-diamine (pos 1)	4.8 (3)	4.2 (6)	(4)
diphényl-diamine (pos 2)	7.9 (6)	3.1 (4)	

Tableau 1 – Energies d'activation (classées par ordre croissant) de la première réaction d'amorçage du cycle catalytique anti-oxydant, énergies obtenues avec deux radicaux peroxyles différents, le triisoprène et le méthyl-cyclohexène

Pour déterminer l'étape limitante, les quatre réactions du cycle catalytique ont été alors étudiées, avec deux anti-oxydants ayant une efficacité expérimentale opposée, la phénoxazine sans activité anti-oxydante et la DPPD, l'un des deux meilleurs anti-oxydants. Le modèle du polyisoprène retenu est le méthyl-cyclohexène, modèle expérimental. Là encore, les calculs et les résultats expérimentaux ne concordent pas [Figure 2 p. 140].

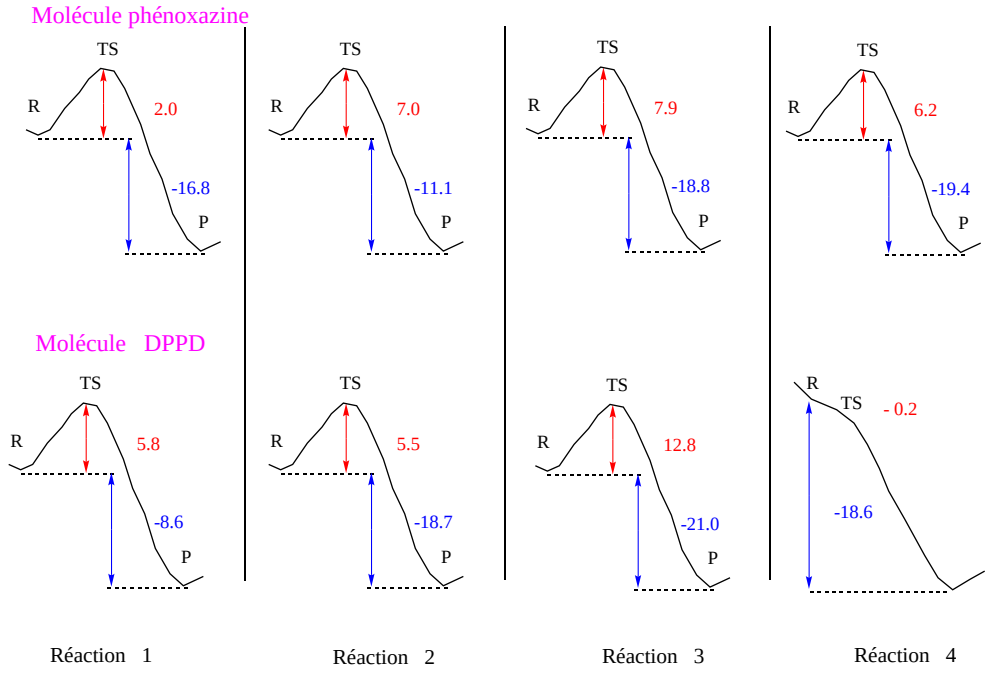


Figure 2 – Profil énergétique des quatre réactions étudiées sur les molécules phénoxazine et DPPD

Les calculs montrent une activité anti-oxydante entre la molécule phénoxazine et la DPPD opposée à ce qui est expérimentalement observé ! De plus, les barrières d'enthalpie libre trouvées ne permettent d'expliquer l'absence d'efficacité anti-oxydante de la phénoxazine puisque le maximum d'enthalpie libre d'activation n'est pas supérieur à 7,9 kcal.mol^{-1}. Concernant la DPPD, la barrière d'activation de la réaction CB_A (12,8 kcal.mol^{-1}) indiquerait au contraire, une moins bonne efficacité anti-oxydante même si la dernière réaction semble spontanée dans les conditions de l'expérience.

On peut alors légitimement se poser trois questions :

- Le niveau de calcul et la méthode retenus sont-ils à incriminer ?
  Le chapître 6 répond à cette question. Le choix de la méthode DFT avec une base 6-31g(d,p) pour des réactions radicalaires est justifié par la littérature. D'autre part, une étude comparative entre la méthode ONIOM et un calcul tout DFT ne permet pas, à la vue des résultats, d'incriminer la méthode ONIOM dans l'inadéquation entre les résultats théoriques et expérimentaux.

- La définition du modèle est-elle correcte ?
  Au vu des remarques précédentes, il serait réconfortant d'incriminer le modèle retenu. Mais toutes proportions gardées, le système chimique étudié est relativement simple. Les calculs sont faits sur les espèces chimiques réellement étudiées expérimentalement. On peut cependant arguer que le système étudié n'est qu'un modèle de l'expérience et que d'autres facteurs non pris en compte dans les calculs soient déterminant dans le cycle global de l'anti-oxydation. On peut ainsi évoquer le rôle du solvant. L'effet de solvant du dichlorobenzène n'a pas été pris en compte ni modélisé explicitement par des molécules discrètes de solvant afin de déterminer des interactions solvant-soluté. Une autre hypothèse pourrait être la formation d'un complexe multimérique qui pourrait être le complexe réactif.

- Le mécanisme anti-oxydant est-il correct ?
  Cette troisième question est posée par l'étude comparative entre la phénoxazine et la DPPD. Si le processus catalytique cité dans la littérature est exact, le manque d'efficacité anti-oxydante de la phénoxazine ne peut s'expliquer que par une réaction non étudiée dans ce travail. Celle-ci pourrait piéger l'un des radicaux formés au cours du mécanisme anti-oxydant.
  Par exemple, on peut évoquer le piégeage du radical aminyle dans la polymérisation de la phénoxazine [Figure 3 p. 141] évoquée pour d'autres anti-oxydants par Scott [29].

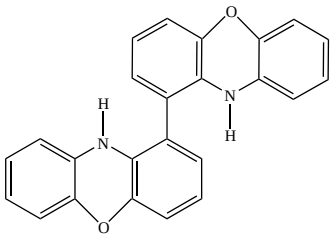


Figure 3 – Polymérisation de la phénoxazine

Comme on l'a vu, un doute existe concernant la deuxième et la troisième réaction. Peut-être la ou les réactions qui empêchent la phénoxazine d'intégrer le cycle catalytique. A la lumière des résultats obtenus, on peut faire l'hypothèse qu'à partir du complexe de la seconde réaction, deux approches du radical $C^{\cdot}$ par rapport au complexe NOOP sont possibles [Figure 4 p. 142].
La première approche conduit à la formation de NOP et de $PO^{\cdot}$ qui selon le schéma est en équilibre avec la réaction CB_A. Il se peut que pour certaines molécules, cet équilibre soit déplacé.
L'autre approche conduit à la formation de l'alcène conformément à la réaction CB_A. Ainsi l'orientation de l'interaction conduirait vers le cycle catalytique ou vers NOP. Le facteur déterminant l'orientation de l'interaction pourrait être d'origine stérique ou électronique.

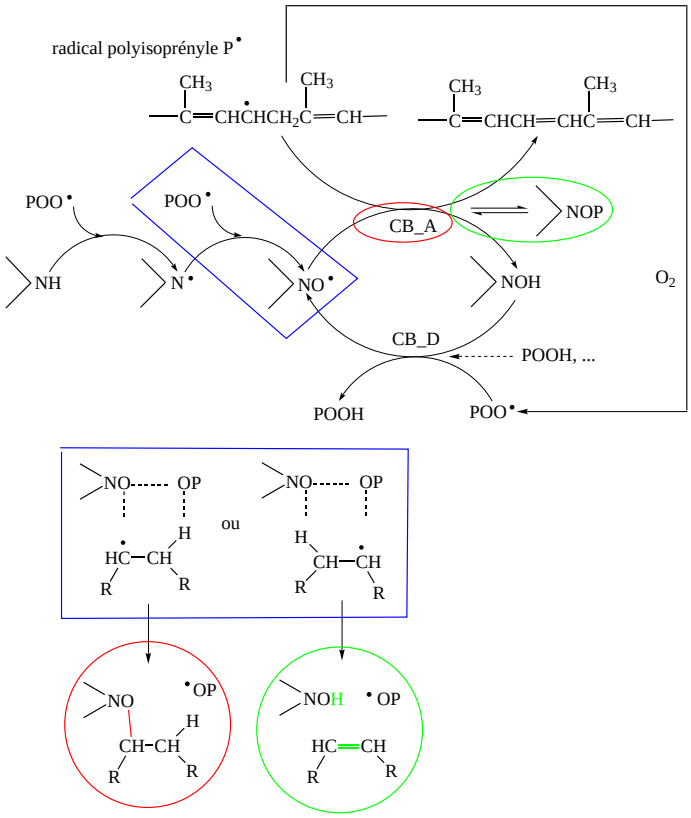


Figure 4 – Formation de NOP ou réaction CB_A selon l'approche du radical C·

Si le mécanisme est concerté, la barrière d'activation de la réaction CB_A pourrait être abaissée. Si elle devenait faible, le manque d'efficacité de la phénoxazine serait alors dû à la réaction CB_D.
Il faudrait, pour répondre à ces questions, étudier les deux réactions concurrentes : formation de NOP et CB_A.

Ces mêmes résultats nous incitent à formuler une autre hypothèse : le mécanisme proposé permet d'expliquer du point de vue macroscopique, le passage des réactifs aux produits. Ceux-ci sont expérimentalement identifiés. Cependant, il est possible que les espèces intermédiaires proposées ne soient pas les espèces réellement impliquées dans le processus. Seules de nouvelles études pourront répondre à cette question.

Ce travail soulève beaucoup de questions. Toutes proportions gardées, le système chimique étudié est relativement simple. Une étude systématique de toutes les réactions possibles peut être envisagée. Cependant le manque de «références» ne facilite pas la stratégie à retenir pour la continuation de ce travail. Un suivi expérimental de la réaction d'anti-oxydation peut permettre, par identification d'espèces intermédiaires, d'orienter les calculs vers une séquence de réactions particulières.

Annexe A

Calcul des intégrales et des dérivés d'intégrales sur la base gaussienne

Pour résoudre le champ auto-cohérent, il faut tout d'abord évaluer différentes intégrales sur la base gaussienne. Les intégrales qui posent des difficultés sont les intégrales bi-électroniques.
Une fonction gaussienne cartésienne primitive non normée, centrée en A avec l'exposant α_k a pour expression :

$$\varphi_{ak} = (x - A_x)^{a_x}(y - A_y)^{a_y}(z - A_z)^{a_z} * exp[-\alpha_k(r - A)^2] \tag{A.1}$$

où a $=(a_x, a_y, a_z)$ est un jeu de trois entiers dont la somme est le moment angulaire de la gaussienne centrée en A. Un jeu de fonctions primitives sur un centre et avec un exposant donnés est désigné par une «couche primitive» .
La fonction de base contractée ϕ_a est une combinaison linéaire de gaussiennes primitives φ_{ak}, toutes les primitives ont le même indice de moment angulaire a, avec le même centre A mais différents exposants α_k :

$$\phi_a(r) = \sum_k^K D_{ak}\varphi_{ak}(r) \tag{A.2}$$

où K désigne le degré de contraction et D_{ak} les coefficients de contraction .

Une intégrale bi-électronique primitive exprimée sur quatre gaussiennes non normées primitives est une intégrale à six dimensions :

$$[a_k b_l | c_m d_n] = \int\int \varphi_{ak}(r_1)\varphi_{bl}(r_1) * r_{12}^{-1}\varphi_{cm}(r_2)\varphi_{dn}(r_2)dr_1dr_2 \tag{A.3}$$

Une intégrale bi-électronique contractée s'écrit (étape de contraction) :

$$\begin{aligned}(ab|cd) &= \sum_k^K \sum_l^L \sum_m^M \sum_n^N D_{ak} D_{bl} D_{cm} D_{dn} [a_k b_l | c_m d_n] \\ &= \int \int \phi_a(r_1)\phi_b(r_1) * r_{12}^{-1} \phi_c(r_2)\varphi_d(r_2) dr_1 dr_2\end{aligned} \tag{A.4}$$

Considérons une «classe» d'intégrales (et/ou leur nième dérivée) qui est définie par un jeu d'intégrales associé à une «couche quatuor » . Par exemple, la classe (pp|pp) est un jeu de 81 (pp|pp) intégrales associées à quatre couches p, chacune contenant trois fonctions p. Comme toutes les intégrales d'une classe partagent les quatre même centres et jeu d'exposants, leur calcul nécessite beaucoup de quantités intermédiaires communes. Pour des raisons d'efficacité de calcul, on évalue les intégrales et leurs dérivées dans des classes plutôt qu'individuellement.

L'algorithme Head-Gordon et Pople (HGP) [157] utilise deux relations de récurrence pour estimer les intégrales. La relation verticale (VRR) est issue des travaux de Obara et Saika : une intégrale de gaussiennes primitives de moment angulaire total $L = \sum_i^3 (a_i + b_i + c_i + d_i)$ élevé peut s'exprimer comme une combinaison linéaire d'intégrales de plus faibles moments angulaires :

$$\begin{aligned}[(a+1_i)b|cd]^{(m)} &= (P_i - A_i)[ab|cd]^{(m)} + (W_i - P_i)[ab|cd]^{(m+1)} \\ &+ \frac{a_i}{2\zeta}\Big([(a-1_i)b|cd]^{(m)} - \frac{\eta}{\zeta+\eta}[(a-1_i)b|cd]^{(m+1)}\Big) \\ &+ \frac{b_i}{2\zeta}\Big([a(b-1_i)|cd]^{(m)} - \frac{\eta}{\zeta+\eta}[a(b-1_i)|cd]^{(m+1)}\Big) \\ &+ \frac{c_i}{2(\zeta+\eta)}[ab|(c-1_i)d]^{(m+1)} + \frac{d_i}{2(\zeta+\eta)}[ab|c(d-1_i)]^{(m+1)}\end{aligned} \tag{A.5}$$

i désigne un axe cartésien x,y ou z ; $1_i = (\delta_{ix}, \delta_{iy}, \delta_{iz})$, delta étant la fonction de Dirac. η, ζ, P_i, W_i sont issus de α, β, A_i et B_i
m est un index qui désigne si les intégrales sont des intégrales auxiliaires (m>0) selon Obara et Saika ou non si m=0.

La relation de récurrence horizontale (HRR) permet de définir une intégrale en une autre intégrale de même moment angulaire total mais avec une unité de moment angulaire modifiée de la première à la deuxième position plus une seconde intégrale de plus faible moment angulaire :

$$[a(b+1_i)|cd]^{(m)} = [(a+1_i)b|cd]^{(m)} + (A_i - B_i)[ab|cd]^{(m)} \tag{A.6}$$

Pour évaluer une intégrale quelconque (ab|cd), on commence par calculer une seule intégrale primitive :

$$[ss|ss]^{(m)} = (\zeta + \eta)^{-1/2} K_{AB} K_{CD} F_m(T) \tag{A.7}$$

avec T, K_{AB} et K_{CD} exprimés en fonction de P, Q, A, B, ζ, η, α et β.
La fonction $F_m(T)$ s'écrit : $F_m(T) = \int_0^1 t^{2m} exp(-Tt^2)dt$.

Quand l'intégrale primitive est calculée, on applique VRR puis l'étape de contraction pour obtenir des intégrales de la forme ((a+b)0|(c+d)0). Enfin, HRR (qui s'applique également aux gaussiennes contractées) est utilisée pour obtenir (ab|cd).

La dérivée d'une intégrale bi-électronique s'exprime en fonction d'une intégrale bi-électronique dont le moment angulaire est incrémenté de 1 et d'une autre intégrale décrémentée de 1 :

$$\frac{\delta}{\delta A_i}[ab|cd] = 2\alpha[(a+1_i)b|cd] - a_i[(a-1_i)b|cd] \tag{A.8}$$

Cette relation s'applique aux gaussiennes contractées ou non et elle montre que le calcul de dérivées d'intégrales revient à calculer des intégrales.

Gill a développé la méthode HGP-PRISM [Tableau A.1 p. 146] basée sur l'algorithme HGP [158]. Il a utilisé entre autre la notion de «bra» et «ket» de Dirac ; (ab|cd) est un «braket» . Il s'est servi également d'un polynôme de Hermite centré en P et d'une autre en Q pour construire le bra primitif [abp| et le ket primitif |cdq] .

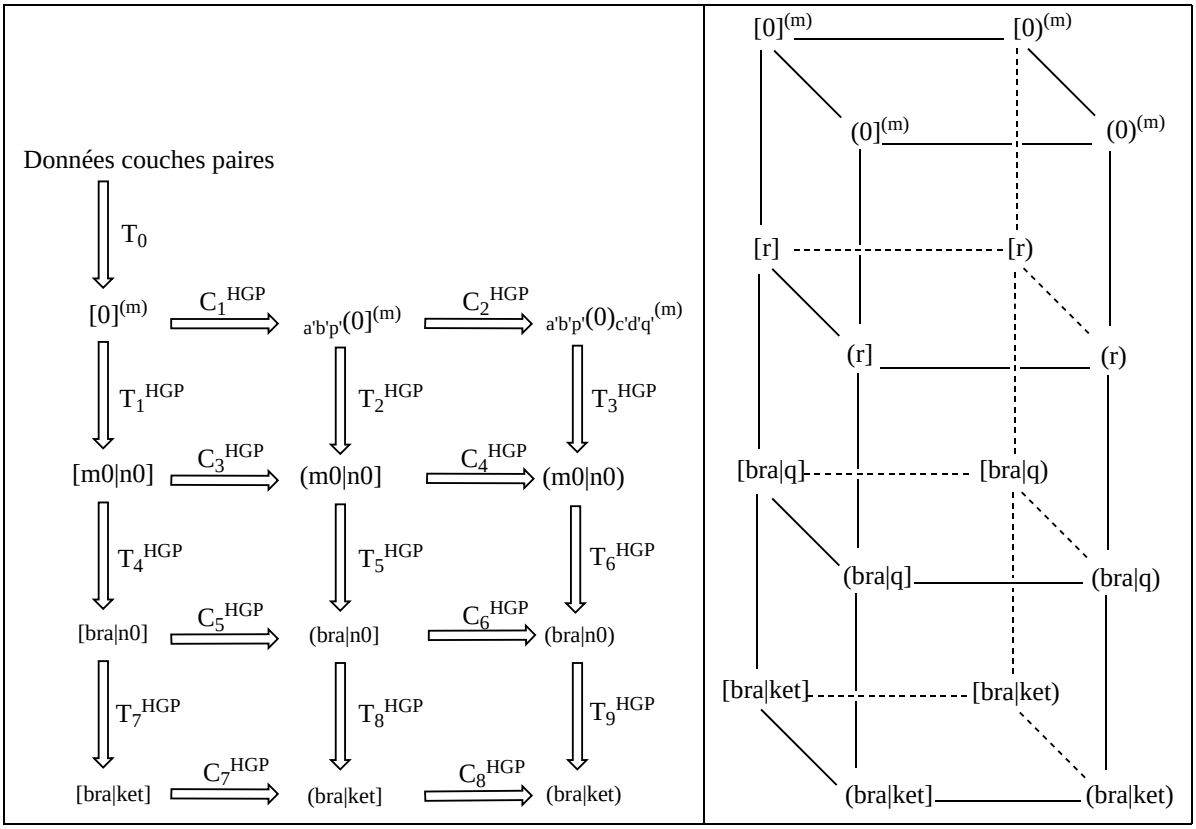


Tableau A.1 – Principe de la méthode HGP-PRISM (à gauche façade du prisme HGP, à droite prisme en entier)

Les transformations bi-électronique T_1^{HGP}, T_2^{HGP} et T_3^{HGP} utilisent une relation proche de VRR-HGP alors que les transformations mono-électroniques T_4^{HGP}, T_5^{HGP}, T_6^{HGP}, T_7^{HGP}, T_8^{HGP} et T_9^{HGP} désignent HRR-HGP. Outre les étapes de transformation, l'algorithme comporte de nombreuses étapes de contraction C_1^{HGP}, ... , C_9^{HGP}.
Le but de l'algorithme est de permettre que l'étape de contraction soit réalisée là où elle est la plus efficace [159].
En fonction, du moment angulaire total L_{tot} et K_{tot}, l'algorithme PRISM empruntera différentes voies du prisme. Par exemple, pour calculer l'intégrale (ps|ps) par le chemin CCTTT($C_1C_2T_3T_6T_9$ [Tableau A.1 p. 146]), il faut : 20 $K_{bra}K_{ket}$ + 14 K_{ket} + 136 opérations arithmétiques à virgules flottantes (FLOP). Par le chemin TCTTC : 38 $K_{bra}K_{ket}$ + 38 K_{ket} - 9 FLOPS sont nécessaires. Ce chemin est nettement moins efficace que le premier. De manière générale, les chemins où l'étape de contraction se produit avec précocité dans la méthodologie deviennent moins favorable quand L_{tot} augmente.

Annexe B

Algorithme d'optimisation de géométrie de Berny

Au début des années 80, le logiciel GAUSSIAN utilisait l'algorithme de Berny pour optimiser la géométrie d'une molécule, celui-ci est un algorithme modifié de l'algorithme du gradient conjugué [160]. Ce dernier définit des directions de recherche «conjuguées», chaque étape affine le résultat obtenu à l'étape précédente, on tend continuellement vers le minimum local le plus proche. Ainsi, la nouvelle direction p_k est conjuguée à $(p_0, ..., p_{k-1})$ car $p_k = g_k + \gamma_{k-1} * p_{k-1}$ avec

$$\gamma_{k-1} = \frac{g_k^T * g_k}{g_{k-1}^T * g_{k-1}} \tag{B.1}$$

mais le nouveau gradient g_k est orthogonal à ceux des étapes précédentes $(g_0, ..., g_{k-1})$ [100].

Un pas d'optimisation de l'algorithme de Berny comporte trois parties :

- obtention de correction à la matrice des dérivées secondes approximées H_k en utilisant beaucoup plus de «points» antérieurs que les autres méthodes de mise à jour du hessien de type quasi-Newton comme BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), DFP (Davidon-Fletcher-Powell), MS (Murtaugh-Sargent) . Dans le cadre des méthodes quasi-Newton, à l'itération k, les nouvelles positions x_{k+1} sont obtenues selon : $x_{k+1} = x_k - g_k/H_k$. Les méthodes BFGS, DFP, MS n'utilisent seulement que le «nouveau» et le point «courant», elles ont donc de moins bonnes propriétés de convergence que la méthode de Berny. Par ailleurs, tant que la norme du vecteur gradient est trop élevée, la matrice des dérivées secondes n'est pas mise à jour. Ceci conduit à définir les premiers pas dans un «sens» steepest descent jusqu'à ce que le gradient atteigne une valeur raisonnable.
- recherche d'un minimum le long de la «ligne» connectant le point courant et le point antérieur («linear search»). Une autre caractéristique de la méthode de Berny est l'emploi d'un polynôme quartique pour approximer l'énergie et le gradient. Ceci garantit d'obtenir un seul minimum local dans le linear search qui est aussi le minimum global.

- estimation de l'emplacement du point stationnaire dans l'espace multidimensionnel en utilisant le gradient et la matrice des dérivées secondes approximées. A chaque étape, les vecteurs gradients et déplacements sont testés pour voir si l'optimisation a convergé (écart quadratique moyen et valeur absolue de la plus grande composante inférieurs à des valeurs seuils).

Un des grands avantages de cette méthode de minimisation d'énergie est qu'elle peut être modifiée pour converger vers la structure de l'état de transition. Pour cela, la structure de départ doit être contenue dans la région «quadratique» de la structure de l'état de transition, i.e. la région où la matrice des constantes de forces (proportionnelles aux valeurs propres de la matrice hessien) contient une valeur propre négative. A chaque étape d'optimisation, les valeurs propres de la matrice hessien qui sont les constantes de force ($k = 4\pi^2\mu\nu^2$) sont testées pour s'assurer qu'une seule valeur propre négative est retenue. De plus, la partie correspondante au linear search est supprimée car on ne sait pas si un minimum ou un maximum est désiré dans une direction.

En outre, l'algorithme de Berny a été considérablement amélioré par rapport à la version originale, en utilisant d'autres techniques soit issues d'autres algorithmes soit jamais publiées. Il est donc utile de préciser comment se déroule une étape d'optimisation implémentée dans le logiciel Gaussian98 [81] :

- mise à jour du hessien à moins qu'un calcul analytique ait été réalisé. S'il s'agit de la première étape, une estimation est faite en utilisant un champ de valence par défaut. Ce dernier considère la connectivité inhérente et la flexibilité de la molécule.

- le rayon de confiance (pas maximum autorisé pour la méthode Newton Raphson) est mis à jour ; si un minimum est recherché, on utilise la méthode de Fletcher [161].

- chaque composante du vecteur gradient correspondant à des variables gelées est annulée ; on élimine ainsi leur contribution à la prochaine étape d'optimisation. Si un minimum est recherché :
  - linear search entre le dernier point et le meilleur point précédent (celui correspondant à la plus faible énergie)

  - si les dérivées secondes sont disponibles aux deux points, une approximation par un polynôme quintique est d'abord tenté.

  - si ce dernier ne possède pas de minimum dans le domaine acceptable ou si les dérivées secondes ne sont pas disponibles, une approximation quartique sous contrainte est tentée. On approxime ainsi l'énergie et le gradient aux deux points (du linear search) avec la contrainte que la dérivée seconde du polynôme quartique atteigne zéro à ce minimum, on s'assure ainsi que le polynôme lui-même a exactement un minimum. Si cette approximation échoue ou si l'étape résultante est inacceptable, une simple approximation cubique est réalisée.
    Chaque pas quintique ou quartique est considéré comme acceptable si le dernier point est de loin le meilleur mais si le nouveau point n'est pas le meilleur, le linear

search doit retourner un point entre celui qui est le plus récent et le meilleur pas pour être acceptable. Les pas cubiques ne sont jamais acceptés à moins qu'ils soient entre les deux points ou pas plus longs que les pas précédents. Finalement, si toutes les approximations échouent et le pas le plus récent est nettement le meilleur, le pas linéaire n'est pas utilisé.
Si toutes les approximations échouent et le pas le plus récent n'est pas le meilleur, le pas linéaire est pris au milieu de la ligne connectant le point le plus récent et le meilleur point précédent.

- si le dernier point est de loin le meilleur ou si un état de transition est recherché, un pas quadratique est déterminé en utilisant les dérivées secondes courantes. Si un linear search a été réalisé, le pas quadratique est pris à partir du point extrapolé en utilisant le linear search et utilise les forces estimées en ce point par interpolation entre les forces aux deux points du linear search. Par défaut, ce pas utilise l'approche RFO [162] (Rational Function Optimization). Par rapport à la méthode Newton-Raphson où $x_{k+1} - x_k = -g_k/H_k$, l'approche RFO utilise un paramètre de «changement» λ tel que : $x_{k+1} - x_k = -g_k/(H_k - \lambda)$. L'approche RFO présente un meilleur comportement que la méthode Newton-Raphson lorsque la courbure au point courant n'est pas celle qui est recherchée. Si $(H_{ki} - \lambda)$ est positif, la direction du pas x_i sera opposée à celle du gradient (minimisation) ; par contre s'il est négatif, la direction sera celle du gradient (maximisation). L'introduction du paramètre λ permet de contrôler les directions où H_i est faiblement positif c'est-à-dire où la courbure est peu marquée. Dans ce cas-là, on maximise l'énergie dans cette direction afin de trouver dans quelques étapes d'optimisation, un minimum dans cette direction mais avec une courbure prononcée $(H_{ki} > \lambda)$. Pour la recherche d'un état de transition, lorsque l'approche RFO choisi le vecteur propre correspondant à la plus faible valeur propre du hessien comme direction de recherche d'un maximum, celle-ci est équivalente à la méthode EF (Eigenvector Following).

- Chaque composante du vecteur «pas» résultant du pas quadratique correspondant à des variables gelées est annulée.

- Si le pas quadratique excède le rayon de confiance et un minimum est recherché, le pas est réduit en longueur au rayon de confiance en recherchant un minimum de la fonction quadratique sur la sphère de rayon de confiance.

- Test de convergence des vecteurs gradients et déplacements

Selon Schlegel, l'efficacité de l'optimisation de géométrie dépend du choix du système de coordonnées. Ainsi, l'optimisation en coordonnées cartésiennes a tendance à converger vers le minimum local le plus proche de la géométrie initiale alors que l'optimisation en coordonnées internes converge vers le minimum global [105]. De plus, lorsque les coordonnées internes sont judicieusement choisies, le couplage harmonique et anharmonique

entre les différentes coordonnées est réduit (éléments non diagonaux de la matrice hessien). Ainsi, l'optimisation en coordonnées internes est moins sensible à la matrice hessien initiale que celle en coordonnées cartésiennes. Afin de réduire autant que possible les couplages, diverses procédures de définition de système de coordonnées ont été proposées, celles-ci sont basées sur le respect de la symétrie moléculaire. Le système de coordonnées internes non redondantes permet une optimisation de géométrie meilleure que les coordonnées cartésiennes même avec une matrice hessien initiale précise [163].

Cependant, la matrice hessien exprimée en coordonnées internes redondantes est souvent à diagonale plus «dominante» qu'en coordonnées internes non redondantes. La redondance des coordonnées peut être pondérée par les constantes de force correspondantes [164]. L'optimisation de géométrie en coordonnées internes redondantes nécessite peu de calcul supplémentaire par rapport aux cordonnées non redondantes. Dans les deux cas, une méthode de type Newton-Raphson est utilisée. L'optimisation en coordonnée redondante est fortement conseillée pour les composés polycycliques liés et ceux en forme de cages [165].

Récemment, d'autres méthodes ont été développées pour rechercher des états de transition. La méthode prédiction-correction pour le suivi du gradient réduit (RGF : reduced gradient following) a été accélérée par une modification permettant une étape de correction impliquée dans l'étape de prédiction [166]. Ceci a amélioré la stabilité et la robustesse de la méthode RGF et cette nouvelle version permet de diminuer le nombre de calculs du gradient et du hessien. La méthode RGF trouve une courbe où la direction du gradient g choisie est fixée à chaque point de la courbe, $x = x(t)$: $r = g\Big(x(t)\Big)/||g\Big(x(t)\Big)||$. r désigne le vecteur unitaire de la direction de recherche et t le paramètre de courbure. Pour satisfaire l'équation précédente, l'algorithme RGF utilise une projection du gradient sur l'hypersurface de l'énergie potentielle qui vérifie les équations du gradient réduit : $P_r g\Big(x(t)\Big) = 0$. Le projecteur P_r est formé par les vecteurs unitaires orthogonaux à la direction r. Une modification apportée à RGF pour suivre non seulement une courbe arbitrairement définie mais réellement la vallée est nommée TASC (Tangent Search Concept). TASC permet le calcul du gradient extrémal (GE) le long de la vallée par une méthode du second ordre analogue à la méthode RGF. Le gradient extrémal est défini par $Hg = \lambda g$ avec la matrice hessien H et la plus faible valeur propre, en valeur absolue, du hessien λ.

Une autre méthode développée est celle de l'algorithme génétique (GA) adaptée pour rechercher des points sur l'hypersurface d'énergie potentielle avec une norme du gradient nulle et une valeur propre négative du hessien [167]. L'algorithme génétique comporte une approche probabiliste où l'on recherche l'espace des solutions du problème en manipulant une population de solutions possibles (des «individus»). Chaque individu comporte une

chaîne de bits binaires (des «chromosomes») qui codent les valeurs des variables du problème. Les algorithmes génétiques évoluent vers les meilleures solutions du problème en appliquant divers opérateurs génétiques sur des parents sélectionnés dans la population. Ces opérateurs combinent et mélangent les informations génétiques (bits) des parents de façon à créer un individu dont les valeurs des variables résolvent mieux le problème. On simule ainsi la reproduction en appliquant des opérateurs génétiques tels que les mutations et le crossover pour diverses générations jusqu'à ce que le critère de convergence soit satisfait. Les algorithmes génétiques manipulent une collection de solutions potentielles au problème en parallèle plutôt que l'amélioration successive d'une seule estimation de la solution comme dans les méthodes traditionnelles. De plus, l'algorithme génétique est dépendant du problème étudié.

Annexe C

La théorie CPHF

La théorie des perturbations couplées Hartree-Fock (CPHF) concernant les systèmes à couches fermées a été décrite pour la première fois par Gerratt et Mills [168]. Le problème est de trouver les solutions des équations Hartree-Fock pour des valeurs y proches de y_0 pour laquelle des solutions sont déjà disponibles. En prenant $y_0 = 0$, le problème conduit à dériver la fonction d'onde par rapport à y (i.e. à trouver la perturbation au premier ordre de la fonction d'onde pour de petits y).

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2 E_{HF}}{\delta y^2} &= \frac{\delta}{\delta y}\langle\Psi\Big|\frac{\delta H}{\delta y}\Big|\Psi\rangle + O(\epsilon^2) + ... \\ &= \langle\Psi\Big|\frac{\delta^2 H}{\delta y^2}\Big|\Psi\rangle + \langle\Psi\Big|\frac{\delta H}{\delta y}\Big|\frac{\delta\Psi}{\delta y}\rangle + \langle\frac{\delta\Psi}{\delta y}\Big|\frac{\delta H}{\delta y}\Big|\Psi\rangle \end{aligned} \tag{C.1}$$

avec H, l'opérateur hamiltonien et $\epsilon << 1$

Dans le cadre de la théorie des perturbations :

$$|\frac{\delta\Psi}{\delta y}\rangle = \sum_k \frac{\langle\Psi_k\Big|\frac{\delta H}{\delta y}\Big|\Psi\rangle}{E - E_k}|\Psi_k\rangle \tag{C.2}$$

où Ψ_k représente le jeu complet des états électroniques excités.

Pople et al. [108] ont décrit la formulation en terme de spinorbitales de la théorie CPHF. Considérons les équations de Fock sous forme matricielle en fonction de y : $F(y)c_p(y) = e_p(y)S(y)c_p(y)$
$c_p(y)$: vecteur colonne des coefficients des spinorbitales χ_p
Les orbitales moléculaires peuvent être développées sur une base d'orbitales atomiques qui peuvent être différentiées en spinorbitales suivant leur spin. Ces dernières peuvent elles-mêmes être développées sur une base de 2N fonctions w cartésiennes (usuellement des fonctions Gaussiennes contractées) $\chi_p = \sum_\mu c_{\mu p} w_\mu\big($ ou perturbée $\chi_p(y) = \sum_\mu c_{\mu p}(y) w_\mu(y)\big)$

Soit C(y) la matrice dont les colonnes sont les éléments $c_p(y)$.

$$\begin{aligned} F(y)C(y) &= S(y)C(y)E(y) \\ \textit{condition d'orthonormalité} \quad C^+(y)S(y)C(y) &= 1 \\ C(y) &= C(0)U(y) \end{aligned} \tag{C.3}$$

Soit $\mathcal{F}(y) = C^+(0)F(y)C(0)$ (idem pour la matrice S) avec $\mathcal{F}(0)$: matrice diagonale 2N*2N dont les éléments diagonaux sont les énergies monoélectroniques non perturbées $e_p(0)$, $\mathcal{F}(0) = E(0)$. On développe alors les matrices $\mathcal{F}(y)$, $\mathcal{S}(y)$, U(y) et E(y) en série de Taylor par rapport à y :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(y) &= E(0) + y\mathcal{F}^{(1)} + O(y^2) \\ \mathcal{S}(y) &= 1 + y\mathcal{S}^{(1)} + O(y^2) \\ U(y) &= 1 + yU^{(1)} + O(y^2) \\ E(y) &= E(0) + yE^{(1)} + O(y^2) \end{aligned} \tag{C.4}$$

En recherchant les changements au premier ordre $U^{(1)}$, $E^{(1)}$ ainsi que $\mathcal{F}^{(1)}_{qp}$, on obtient :

$$[e_i^{(0)} - e_a^{(0)}]u_{ai}^{(1)} = Q_{ai}^{(1)} + \sum_j \sum_b \left[u_{bj}^{(1)*}\langle ab||ij\rangle + u_{bj}^{(1)}\langle aj||ib\rangle\right] \tag{C.5}$$

$$\begin{aligned} Q_{ai}^{(1)} &= \mathcal{H}_{ai}^{(1)} - \mathcal{S}_{ai}^{(1)}e_i(0) - \sum_{kl} \mathcal{S}_{kl}^{(1)}\langle al||ik\rangle \\ &+ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c^*_{\mu a}(0)c_{\nu i}(0)P_{\lambda\sigma}(0)\left[\frac{\delta}{\delta y}\langle\mu\lambda||\nu\sigma\rangle\right]_{y=0} \end{aligned} \tag{C.6}$$

i,j,k désignent des orbitales occupées ; a,b,c des orbitales inoccupées et p,q,r des orbitales quelconques. Les éléments $u_{ai}^{(1)}$ peuvent être trouvés par divers processus itératifs, ceux-ci permettent d'obtenir $\mathcal{F}^{(1)}_{qp}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{(1)}_{qp} = \mathcal{H}^{(1)}_{qp} + \sum_i^{2n}\sum_j^{2n} \Big\{ &- \mathcal{S}^{(1)}_{ji}\langle qj||pi\rangle + \sum_i \sum_a \left[u_{ai}^{(1)*}\langle qa||pi\rangle\right. \\ &\left. + u_{ai}^{(1)}\langle qi||pa\rangle\right] + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c^*_{uq}(0)c_{\nu p}(0)P_{\lambda\sigma}(0)\left[\frac{\delta}{\delta y}\langle\mu\lambda||\nu\sigma\rangle\right]_{y=0}\Big\} \end{aligned} \tag{C.7}$$

La connaissance de $\mathcal{F}^{(1)}_{ji}$ et $\mathcal{S}^{(1)}_{ji}$ permet de calculer $\left(\frac{\delta P_{\mu\nu}}{\delta y}\right)_{y=0}$ et $\left(\frac{\delta W_{\mu\nu}}{\delta y}\right)_{y=0}$ qui constituent l'expression de $\frac{\delta^2 E_{HF}}{\delta x \delta y}$.

Ainsi, on peut calculer analytiquement la matrice hessien par la méthode CPHF qui nécessite la résolution de l'équation permettant d'obtenir $u_{ai}^{(1)}$, celle-ci est implémentée sous forme matricielle : $(1-A)B - B_0 = 0$. Avec le vecteur $B_{0(ai)}$:

$$B_{0(ai)} = \frac{Q_{ai}^{(1)}}{e_i^{(0)} - e_a^{(0)}} \tag{C.8}$$

La matrice $A_{(ai,bj)}$ s'écrit :

$$A_{(ai,bj)} = \frac{\langle ab||ij\rangle + \langle aj||ib\rangle}{e_i^{(0)} - e_a^{(0)}} \tag{C.9}$$

La matrice B est obtenue par : $B = \alpha_0 B_0 + \alpha_1 B_1 + ... + \alpha_k B_k$ avec la formule de récurence suivante :

$$B_{n+1} = AB_n - \sum_{l=0}^{n} \frac{\langle B_l|A|B_n\rangle}{\langle B_l|B_l\rangle} B_l \tag{C.10}$$

La détermination des coefficients dérivés de la fonction d'onde $u_{ai}^{(1)}$ nécessite $O((2n)^2N^2)$ opérations arithmétiques pour chaque degré de liberté.
Les trois derniers termes de l'expression $\frac{\delta^2 E_{HF}}{\delta x \delta y}$ sont évalués à partir des dérivées de la matrice densité et des dérivées d'intégrales [Annexe A, Equation A.8 p. 145]. Un certain nombre de variables peut être traité en même temps en une passe par une liste de dérivées d'intégrale. Cette étape nécessite $O(N^4)$ opérations arithmétiques. L'évaluation de dérivées premières et secondes des intégrales est dominée par l'étape de recombinaison. Tout ceci illustre bien pourquoi pour des systèmes de tailles importantes, le calcul analytique de la matrice hessien devient très coûteux.
Osamura et al. ont déterminé analytiquement la dérivée première des fonctions d'onde en couche ouverte [169]. Pour cela, ils ont résolu les équations CPHF basées sur la théorie restreinte des couches ouvertes Hartree-Fock.

La méthode des perturbations couplées peut s'appliquer aussi bien à la méthode *ab initio* Hartree-Fock qu'à la méthode DFT Köhn-Sham (CPKS) comme le suggère l'expression de la dérivée seconde de l'énergie SCF, définie précédemment. Comme l'opérateur hamiltonien de coeur ne dépend pas de la fonction d'onde, il devient judicieux d'écrire l'élément perturbé au premier ordre de la matrice de Fock : $\mathcal{F}_{qp}^{(1)} = H_{qp}^{(1)} + G_{qp}^{(1)}$ où G contient les potentiels de Coulomb et d'échange-corrélation.
Ainsi, les coefficients dérivés de la fonction d'onde $u_{ai}^{(1)\omega}$ (ω désigne le spin) sont obtenus par l'équation [170] :

$$[e_i^{(0)\omega} - e_a^{(0)\omega}]u_{ai}^{(1)\omega} = Q_{ai}^{(1)\omega} + \sum_j \sum_b \left[(G_{ai,bj}^{\omega,\alpha} + G_{ai,jb}^{\omega,\alpha})u_{bj}^{(1)\alpha} + (G_{ai,bj}^{\omega,\beta} + G_{ai,jb}^{\omega,\beta})u_{bj}^{(1)\beta}\right. \tag{C.11}$$

$$Q_{ai}^{(1)\omega} = H_{ai}^{c(1)\omega} + G_{ai}^{(1)\omega} - e_i^{\omega}.S_{ai}^{(1)\omega} - \sum_{kl} G_{ai,kl}^{\omega,\alpha} S_{kl}^{(1)\alpha} - \sum_{kl} G_{ai,kl}^{\omega,\beta} S_{kl}^{(1)\beta} \tag{C.12}$$

Annexe D

Calcul numérique-empirique du hessien

Cette méthode permet d'obtenir la structure de l'état de transition beaucoup plus rapidement que le calcul analytique du hessien. Elle nécessite seulement que d+1 calcul de l'énergie et du gradient [Chapître 5.2, p. 62]. Elle a été appliquée pour l'étude de la première réaction du système modèle : NH + POO$^{\cdot}$ $\rightarrow$ N$^{\cdot}$ + POOH. Afin de montrer l'influence du calcul de la matrice hessien, nous avons recherché l'état de transition en calculant la matrice hessien de deux façons [Tableau D.1 p. 155] :

- analytiquement
- numériquement (voir précédemment) pour les éléments lignes et colonnes correspondant aux coordonnées internes d-N_2H_1, d-O_5H_1, d-O_5O_6 ; et empiriquement pour le reste de la matrice hessien

propriétés	TS avec calcul analytique du hessien	TS avec calcul numérique (d-N_2H_1, d-O_5H_1, d-O_5O_6) et empirique du hessien
géométrie d-N_2H_1 d-O_5H_1 d-O_5O_6	1.266 Å 1.174 Å 1.421 Å	1.266 Å 1.175 Å 1.421 Å
plus faibles valeurs propres du hessien	-0.06287 0.00095 0.00181	-0.06502 0.00181 0.00342
Coordonnée de réaction d-N_2H_1 d-O_5H_1 d-O_5O_6 autres coordonnées internes (valeur absolue)	 0.732 -0.646 0.143 ≤ 0.1	 0.733 -0.650 0.147 ≤ 0.1
fréquence imaginaire de vibration en cm^{-1}	1705i	17

Tableau D.1 – Influence de la méthode de calcul du hessien sur la géométrie du TS et la coordonnée de réaction

On constate que la méthode de calcul du hessien influe peu sur les géométries trouvées, la structure trouvée avec le calcul numérique-empirique du hessien est correcte. La valeur propre négative et la décomposition de la coordonnée de réaction (avec des poids très importants sur les distances N_2H_1 0.732 et O_5H_1 -0.646), sont sensiblement identiques car le calcul numérique fournit des valeurs relativement précises. En revanche, la plus faible fréquence obtenue en calculant l'hessien numériquement-empiriquement est aberrante (elle est positive : 17 cm^{-1}). Pourtant, les plus faibles valeurs propres du hessien sont proches de celles obtenues avec le calcul analytique du hessien. On ne sait pas quelle transformation, de la matrice hessien vers les fréquences, est appliquée. Cependant, on soupçonne une transformation de la matrice hessien sur la base des coordonnées internes en coordonnées cartésiennes. Ainsi, les éléments empiriques du hessien seraient considérés dans le calcul de la fréquence imaginaire. Ceci expliquerait pourquoi cette fréquence est si mauvaise.

En revanche, la méthode de calcul du hessien influe beaucoup sur les corrections thermiques apportées à l'énergie électronique pour obtenir les propriétés thermochimiques (enthalpie libre G).

Corrections thermiques en hartree (kcal.mol^{-1})	méthode de calcul du hessien	réactif	TS	produit
relative à l'enthalpie libre G	analytique	0.150 715 (94.575)	0.149 007 (93.503)	0.150 008 (94.131)
	numérique-empirique	0.174 257 (109.348)	0.170 024 (106.692)	0.172 609 (108.314)
	empirique	0.176 826 (110.960)		0.180 187 (113.069)

Tableau D.2 – Influence de la méthode de calcul du hessien sur les corrections thermiques du réactif, du TS et du produit

Les corrections thermiques obtenues par le calcul analytique du hessien sont plus faibles que celles obtenues par les autres méthodes de calcul du hessien. Par exemple, les corrections thermiques nécessaires pour calculer l'enthalpie libre du produit, sont de $\simeq$ 129.0 kcal.mol^{-1} avec l'hessien analytique [Tableau D.2 p. 156]. Celles obtenues avec l'hessien numérique-empirique sont plus élevées $\simeq$ 139.7 kcal.mol^{-1} et celles obtenues avec l'hessien empirique sont encore plus élevées $\simeq$ 142.0 kcal.mol^{-1}. Le calcul analytique de l'hessien fournit donc les meilleures corrections thermiques.

Sachant que l'enthalpie libre G est obtenue en additionnant l'énergie calculée par B3LYP (champ auto-cohérent) et la correction thermique relative à G, on retrouve quantitativement la même influence de la méthode de calcul du hessien [Tableau E.1 p. 158].

Terme énergétique en hartree (kcal.mol^{-1})	méthode de calcul du hessien	réactif	TS	produit
Energie B3LYP	analytique	-404.022 335	-403.998 200	-404.009 998
Corrections thermiques à G		0.150 715	0.149 007	0.150 008
G		-403.871 620	-403.849 193	-403.859 990
($\Delta G^{\neq}$)		(14.1)		
(ΔG (produit-TS))			(-6.8)	
(ΔG (produit-réactif))		(7.3)		
Energie B3LYP	numérique-empirique	-404.022 330	-403.998 208	-404.009 998
Corrections thermiques à G		0.174 257	0.170 024	0.172 609
G		-403.848 073	-403.828 184	-403.837 389
($\Delta G^{\neq}$)		(12.5)		
(ΔG (produit-TS))			(-5.8)	
(ΔG (produit-réactif))		(6.7)		
Energie B3LYP	empirique	-404.022 333		-404.009 991
Corrections thermiques à G		0.176 826		0.180 187
G		-403.845 507		-403.829 804
(ΔG (produit-réactif))		(9.9)		

Tableau D.3 – Influence de la méthode de calcul du hessien sur les corrections thermiques ainsi que sur l'enthalpie libre G du réactif, du TS et du produit

L'enthalpie libre d'activation obtenue en calculant l'hessien numériquement-empiriquement $\Delta G^{\neq}$ = 12.5 kcal.mol^{-1} est plus faible que celle calculée avec l'hessien analytique $\Delta G^{\neq}$ = 14.1 kcal.mol^{-1}.

Annexe E

Caractéristiques des états de transition du système modèle

Les plus faibles valeurs propres du hessien, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition sont présentées pour chacune des quatre réactions du mécanisme anti-oxydant.

E.1 Réaction NH + POO$^{\cdot}$ → N$^{\cdot}$ + POOH

Propriétés	TS		
plus faibles valeurs propres du hessien	-0.06287	0.00095	0.00181
Coordonnée de réaction			
d-N_2H_1	0.732		
d-O_5H_1	-0.646		
d-O_5O_6	0.143		
fréquence imaginaire de vibration en cm^{-1}	1705i		

Tableau E.1 – Coordonnée de réaction et fréquence imaginaire caractérisant le TS de la première réaction

E.2 Réaction N· + POO· → NO· + PO·

Propriétés	TS
plus faibles valeurs propres du hessien	-0.00081 0.00054 0.00064
Coordonnée de réaction	
d-N_1O_4	0.759
d-O_4O_5	-0.006
angle A-($C_3N_1O_4$)	-0.127
divers dièdres $H_{9,10,11,12,13,14}$ $C_{2,3}N_1O_4$ (valeur absolue)	$0.13 \leq \ \leq 0.26$
fréquence imaginaire de vibration en cm^{-1}	52i

Tableau E.2 – Coordonnée de réaction et fréquence imaginaire caractérisant le TS de la seconde réaction

E.3 Réaction CB_A : HP· + NO· → P= + NOH

Propriétés	TS
plus faibles valeurs propres du hessien	-0.07030 0.00336 0.00502
Coordonnée de réaction	
d-O_1H_5	0.641
d-C_6H_5	-0.530
d-C_6C_7	0.181
angle A-($O_1H_5C_6$)	-0.304
dièdre D-($C_8C_7C_6H_5$)	-0.234
fréquence imaginaire de vibration en cm^{-1}	1010i

Tableau E.3 – Coordonnée de réaction et fréquence imaginaire caractérisant le TS de la troisième réaction

E.4 Réaction CB_D : POO· + NOH → POOH + NO·

Propriétés	TS
plus faibles valeurs propres du hessien	-0.04100 0.00336 0.00571
Coordonnée de réaction	
d-O_2H_1	-0.394
d-H_1O_6	0.836
d-N_3O_2	0.173
d-O_6O_7	-0.168
dièdre D-($C_5N_3O_2H_1$)	0.167
fréquence imaginaire de vibration en cm^{-1}	714i

Tableau E.4 – Coordonnée de réaction et fréquence imaginaire caractérisant le TS de la quatrième réaction

Annexe F

Caractéristiques de la première réaction de différents anti-oxydants réagissant avec le peroxyle triisoprène ou méthyl-cyclohexène

Les géométries du réactif et de l'état de transition, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition sont présentées dans un tableau, les différents termes énergétiques ONIOM dans un second tableau et les densités atomiques de spin dans un troisième tableau.
Pour la phénoxazine et la DPPD, les densités atomiques de spin du produit sont également fournies.

F.1 Molécule phénoxazine avec le triisoprène peroxylé

Géométrie phénoxazine + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1	1.012 Å	1.167 Å
d-$O_{24}H_1$	2.27 Å Gradient : 0.0010	1.306 Å
d-$O_{24}O_{25}$	1.336 Å	1.403 Å
d-N_2O_{24}	3.117 Å	2.446 Å
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)		-0.05189 0.00179 0.00471
Coordonnée de réaction		
d-N_2H_1		-0.571
d-$O_{45}H_1$		0.794
d-$O_{45}O_{46}$		-0.146
Fréquence imaginaire en cm^{-1}		1453i

Tableau F.1 – Géométrie du réactif, du TS et coordonnée de réaction caractérisant la première réaction sur le système phénoxazine + triisoprène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$	TS
réelle	3 inférieur	0.126 152		3.654 654
intermédiaire	2 moyen	-739.485 235	-6.1	-739.495 076
modèle	1 supérieur	-207.454 869	15.4	-207.430 360
intermédiaire	5 inférieur	0.093 645		3.617 082
modèle	4 moyen	-206.292 432	7.8	-206.279 948
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-740.615 165	4.5	-740.607 916
partie UFF 3-5		0.032 507	3.1	0.037 571
partie B3LYP 1+2-4		-740. 647 672	1.4	-740.645 485

Tableau F.2 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système molécule phénoxazine + triisoprène peroxylé

atome	réactif	TS
atome C_{26}	-0.012	-0.006
atome O_{25}	0.271	0.131
atome O_{24}	0.737	0.339
atome H_1	-0.003	-0.023
atome N_2	0.002	0.276
autres atomes lourds de la molécule anti-oxydante	0.000 7 < < 0.003	0.069 < < 0.101

Tableau F.3 – Densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système molécule phénoxazine + triisoprène peroxylé

F.2 Molécule phénoxazine avec le méthyl-cyclohexène peroxylé

Géométrie phénoxazine + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1	1.013 Å	1.155 Å
d-$O_{24}H_1$	2.27 Å	1.322 Å
	Gradient : 0.0000	
d-$O_{24}O_{25}$	1.334 Å	1.407 Å
d-N_2O_{24}	3.152 Å	2.463 Å
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)		-0.04971 0.00054 0.00502
Coordonnée de réaction		
d-N_2H_1		-0.550
d-$O_{24}H_1$		0.808
d-$O_{24}O_{25}$		-0.152
Fréquence imaginaire en cm^{-1}		1368i

Tableau F.4 – Géométrie du réactif, du TS et coordonnée de réaction caractérisant la première réaction sur le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$	TS
intermédiaire 2	moyen	-739.485 513	-8.0	-739.498 346
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-740.627 932	5.0	-740.620 050
partie UFF 3-5		0.020 689	4.5	0.027 930
partie B3LYP 1+2-4		-740. 648 621	0.4	-740.647 980

Tableau F.5 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé

atomes	réactif	TS	produit
atome C_{26}	-0.012	-0.005	0
atome O_{25}	0.279	0.126	0.000 3
atome O_{24}	0.732	0.337	-0.002
atome H_1	-0.003	-0.020	-0.005
atome N_2	0.000 4	0.271	0.493
autres atomes lourds de la molécule anti-oxydante	0.000 3 < < 0.004	0.069 < < 0.094	0.126 < < 0.188

Tableau F.6 – Densité de spin (réactif, TS, produit) de la première réaction sur le système molécule phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé

F.3 Molécule 6PPD : position 1 avec le triisoprène peroxylé

Géométrie 6PPD + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1	1.011 Å	1.174 Å
d-$O_{45}H_1$	2.27 Å Gradient : -0.0020	1.298 Å
d-$O_{45}O_{46}$	1.335 Å	1.419 Å
d-N_2O_{45}	3.180 Å	2.466 Å
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)		-0.06643 0.00057 0.00132
Coordonnée de réaction		
d-N_2H_1		-0.603
d-$O_{45}H_1$		0.761
d-$O_{45}O_{46}$		-0.171
Fréquence imaginaire en cm^{-1}		1664i

Tableau F.7 – Géométrie du réactif, du TS et coordonnée de réaction caractérisant la première réaction sur le système 6PPD(position 1) + triisoprène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$	TS
intermédiaire 2	moyen	-955.530 192	-1.4	-955.532 467
E(ONIOM) = 1+2+3-4-5		-956.668 077	12.6	-956.648 096
partie UFF 3-5		0.024 712	5.7	0.033 831
partie B3LYP 1+2-4		-956.692 789	6.8	-956.681 927

Tableau F.8 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système 6PPD (position 1) + triisoprène peroxylé

atome	réactif	TS
atome C_{47}	-0.012	-0.005
atome O_{46}	0.276	0.117
atome O_{45}	0.705	0.257
atome H_1	-0.001	-0.027
atome N_2	0.013	0.309
atomes lourds phényle 1	$0.003 < \quad < 0.011$	$0.046 < \quad < 0.053$
atomes lourds phényle 2	$0.000\,3 < \quad < 0.003$	$0.093 < \quad < 0.111$
atome N_{15}	0.005	0.106
atomes lourds alkyle	$0 < \quad < 0.001$	$0 < \quad < 0.007$

Tableau F.9 – Densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système 6PPD (position 1) + triisoprène peroxylé

F.4 Molécule 6PPD : position 1 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé

Géométrie 6PPD + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1 d-$O_{45}H_1$ d-$O_{45}O_{46}$ d-N_2O_{45}	1.014 Å 2.27 Å Gradient : -0.0004 1.332 Å 3.214 Å	1.17 Å 1.299 Å 1.418 Å 2.463 Å
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)		-0.06325 0.00045 0.00468
Coordonnée de réaction d-N_2H_1 d-$O_{45}H_1$ d-$O_{45}O_{46}$		 -0.593 0.766 -0.168
Fréquence imaginaire en cm^{-1}		1606i

Tableau F.10 – Géométrie du réactif, du TS et coordonnée de réaction caractérisant la première réaction sur le système 6PPD (position 1) + méthyl-cyclohexène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$	TS
intermédiaire 2	moyen	-955.531 629	-0.4	-955.532 331
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-956.675 857	7.8	-956.663 327
partie UFF 3-5		0.018 988	-0.1	0.018 800
partie B3LYP 1+2-4		-956.694 846	8.0	-956.682 129

Tableau F.11 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système 6PPD (position 1) + méthyl-cyclohexène peroxylé

atome	réactif	TS
atome C_{47}	-0.012	-0.005
atome O_{46}	0.282	0.117
atome O_{45}	0.725	0.270
atome H_1	-0.003	-0.028
atome N_2	-0.000 08	0.311
atomes lourds phényle 1	0.001 < < 0.009	0.041 < < 0.048
atomes lourds phényle 2	0.000 3 < < 0.000 6	0.094 < < 0.112
atome N_{15}	0.000 5	0.104
atomes lourds alkyle	0	0 < < 0.007

Tableau F.12 – Densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système 6PPD (position 1) + méthyl-cyclohexène peroxylé

F.5 Molécule 6PPD : position 2 avec le triisoprène peroxylé

Géométrie 6PPD + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1	1.015 Å	1.199 Å
d-$O_{45}H_1$	2.27 Å Gradient : 0.0007	1.254 Å
d-$O_{45}O_{46}$	1.334 Å	1.424 Å
d-N_2O_{45}	3.115 Å	2.428 Å
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)		-0.06029 0.00337 0.00516
Coordonnée de réaction d-N_2H_1		-0.623
d-$O_{45}H_1$		0.731
d-$O_{45}O_{46}$		-0.150
Fréquence imaginaire en cm^{-1}		1634i

Tableau F.13 – Géométrie du réactif, du TS et coordonnée de réaction caractérisant la première réaction sur le système 6PPD(position 2) + triisoprène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$	TS
intermédiaire 2	moyen	-955.527 792	-4.7	-955.535 227
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-956.662 472	7.6	-956.650 337
partie UFF 3-5		0.029 310	2.6	0.033 547
partie B3LYP 1+2-4		-956.691 781	5.0	-956.683 884

Tableau F.14 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système 6PPD (position 2) + triisoprène peroxylé

atome	réactif	TS
atome C_{47}	-0.013	-0.004
atome O_{46}	0.283	0.092
atome O_{45}	0.720	0.273
atome H_1	-0.001	-0.023
atome N_2	0.005	0.374
atomes lourds phényle 1	$0.004 < \quad < 0.005$	$0.022 < \quad < 0.024$
atomes lourds phényle 2	$0.001 < \quad < 0.007$	$0.130 < \quad < 0.139$
atome N_9	0.000 1	0.065
atomes lourds alkyle	$0 < \quad < 0.001$	$0 < \quad < 0.027$

Tableau F.15 – Densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système 6PPD (position 2) + triisoprène peroxylé

F.6 Molécule 6PPD : position 2 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé

Géométrie 6PPD + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1	1.016 Å	1.193 Å
d-$O_{45}H_1$	2.27 Å Gradient : 0.0008	1.269 Å
d-$O_{45}O_{46}$	1.333 Å	1.421 Å
d-N_2O_{45}	3.182 Å	2.433 Å
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)		-0.05834 0.00464 0.00477
Coordonnée de réaction		
d-N_2H_1		-0.613
d-$O_{45}H_1$		0.744
d-$O_{45}O_{46}$		-0.146
Angle A-($O_{45}H_1C_3$)		-0.140
Fréquence imaginaire en cm^{-1}		1602i

Tableau F.16 – Géométrie du réactif, du TS et coordonnée de réaction caractérisant la première réaction sur le système 6PPD (position 2) + méthyl-cyclohexène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$	TS
intermédiaire 2	moyen	-955.528 851	-5.4	-955.537 421
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-956.675 635	2.8	-956.671 238
partie UFF 3-5		0.016 493	-0.8	0.015 156
partie B3LYP 1+2-4		-956.692 128	3.6	-956.686 394

Tableau F.17 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système 6PPD (position 2) + méthyl-cyclohexène peroxylé

atome	réactif	TS
atome C_{47}	-0.012	-0.004
atome O_{46}	0.280	0.094
atome O_{45}	0.723	0.274
atome H_1	-0.003	-0.024
atome N_2	0.000 2	0.372
atomes lourds phényle 1	$0.004 < \quad < 0.006$	$0.022 < \quad < 0.024$
atomes lourds phényle 2	$0.001 < \quad < 0.011$	$0.131 < \quad < 0.141$
atome N_9	0.000 6	0.065
atomes lourds alkyle	$0 < \quad < 0.000\ 6$	$0 < \quad < 0.026$

Tableau F.18 – Densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système 6PPD (position 2) + méthyl-cyclohexène peroxylé

F.7 Molécule DPPD avec le triisoprène peroxylé

Géométrie DPPD + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1	1.014 Å	1.190 Å
d-$O_{37}H_1$	2.27 Å Gradient : -0.0014	1.269 Å
d-$O_{37}O_{38}$	1.339 Å	1.416 Å
d-N_2O_{37}	3.068 Å	2.452 Å
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)		-0.07953 0.00079 0.00472
Coordonnée de réaction		
d-N_2H_1		-0.629
d-$O_{37}H_1$		0.719
d-$O_{37}O_{38}$		-0.177
angle A-($O_{38}O_{37}H_1$)		0.150
Fréquence imaginaire en cm^{-1}		1827i

Tableau F.19 – Géométrie du réactif, du TS et coordonnée de réaction caractérisant la première réaction sur le système DPPD + triisoprène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$	TS
intermédiaire 2	moyen	-950.711 503	0.3	-950.711 086
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-951.844 201	6.4	-951.834 040
partie UFF 3-5		0.030 312	-2.0	0.027 110
partie B3LYP 1+2-4		-951.874 513	8.4	-951.861 150

Tableau F.20 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système DPPD + triisoprène peroxylé

atome	réactif	TS
atome C_{39}	-0.012	-0.004
atome O_{38}	0.278	0.103
atome O_{37}	0.694	0.273
atome H_1	-0.003	-0.028
atome N_2	0.021	0.334
atomes lourds phényle 1	0.008 < < 0.013	0.037 < < 0.045
atomes lourds phényle 2	0.001 < < 0.007	0.113 < < 0.125
atome N_{15}	0.000 4	0.075
atomes lourds phényle 3	0 < < 0.001 1	0.022 < < 0.024

Tableau F.21 – Densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système DPPD + triisoprène peroxylé

F.8 Molécule DPPD avec le méthyl-cyclohexène peroxylé

Géométrie DPPD + *POO·*	réactif	TS
d-N_2H_1	1.013 Å	1.184 Å
d-$O_{37}H_1$	2.27 Å	1.286 Å
	Gradient : -0.0001	
d-$O_{37}O_{38}$	1.337 Å	1.416 Å
d-N_2O_{37}	3.022 Å	2.451 Å
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)		-0.06512 0.00135 0.00655
Coordonnée de réaction		
d-N_2H_1		-0.605
d-$O_{37}H_1$		0.759
d-$O_{37}O_{38}$		-0.161
Fréquence imaginaire en cm^{-1}		1658i

Tableau F.22 – Géométrie du réactif, du TS et coordonnée de réaction caractérisant la première réaction sur le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$	TS
intermédiaire 2	moyen	-950.712 268	-3.3	-950.717 448
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-951.860 322	8.2	-951.847 301
partie UFF 3-5		0.015 404	2.2	0.018 870
partie B3LYP 1+2-4		-951.875 725	6.0	-951.866 172

Tableau F.23 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé

atome	réactif	TS	produit
atome C_{39}	-0.012	-0.004	0
atome O_{38}	0.284	0.105	0
atome O_{37}	0.699	0.298	-0.002
atome H_1	0.000 2	-0.019	-0.005
atome N_2	0.021	0.286	0.485
atomes lourds phényle 1	0.007 < < 0.009	0.086 < < 0.093	0.155 < < 0.164
atomes lourds phényle 2	0.000 1 < < 0.002	0.096 < < 0.104	0.171 < < 0.176
atome N_{15}	0.000 08	0.062	0.087
atomes lourds phényle 3	0 < < 0.000 01	0.019 < < 0.021	0.023 < < 0.025

Tableau F.24 – Densité de spin (réactif, TS, produit) de la première réaction sur le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé

F.9 Molécule 77PD avec le triisoprène peroxylé

Géométrie 77PD + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1	1.016 Å	1.175 Å
d-$O_{59}H_1$	2.27 Å Gradient : 0.0006	1.288 Å
d-$O_{59}O_{60}$	1.332 Å	1.426 Å
d-N_2O_{59}	3.172 Å	2.461 Å
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)		-0.06956 0.00012 0.00203
Coordonnée de réaction		
d-N_2H_1		-0.612
d-$O_{59}H_1$		0.756
d-$O_{59}O_{60}$		-0.182
Fréquence imaginaire en cm^{-1}		1711i

Tableau F.25 – Géométrie du réactif, du TS et coordonnée de réaction caractérisant la première réaction sur le système 77PD + triisoprène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$	TS
intermédiaire 2	moyen	-569.314 744	-5.6	-569.323 739
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-570.107 728	7.3	-570.096 099
partie UFF 3-5		0.372 949	1.5	0.375 338
partie B3LYP 1+2-4		-540.480 677	5.8	-570.471 438

Tableau F.26 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système 77PD + triisoprène peroxylé

atome	réactif	TS
atome C_{61}	-0.012	-0.004
atome O_{60}	0.281	0.114
atome O_{59}	0.721	0.219
atome H_1	0.001	-0.026
atome N_2	0.010	0.379
atome C_3	- 0.000 2	-0.033
atomes lourds phényle	0.000 2 < < 0.000 4	0.116 < < 0.140
atome N_{16}	0.000 4	0.104
atome C_{17}	- 0.000 2	-0.011

Tableau F.27 – Densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système 77PD + triisoprène peroxylé

F.10 Molécule 77PD avec le méthyl-cyclohexène peroxylé

Géométrie 77PD + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1 d-$O_{59}H_1$ d-$O_{59}O_{60}$ d-N_2O_{59}	1.017 Å 2.27 Å Gradient : 0.0027 1.335 Å 3.090 Å	1.174 Å 1.279 Å 1.423 Å 2.453 Å
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)		-0.06272 0.00005 0.00468
Coordonnée de réaction d-N_2H_1 d-$O_{59}H_1$ d-$O_{59}O_{60}$		 -0.615 0.754 -0.165
Fréquence imaginaire en cm^{-1}		1638i

Tableau F.28 – Géométrie du réactif, du TS et coordonnée de réaction caractérisant la première réaction sur le système 77PD + méthyl-cyclohexène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$	TS
intermédiaire 2	moyen	-569.314 805	-6.0	-569.324 291
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-570.122 405	5.8	-570.113 143
partie UFF 3-5		0.357 095	1.9	0.360 166
partie B3LYP 1+2-4		-540.479 5	3.9	-570.473 309

Tableau F.29 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système 77PD + méthyl-cyclohexène peroxylé

atome	réactif	TS
atome C_{61}	-0.012	-0.004
atome O_{60}	0.268	0.108
atome O_{59}	0.743	0.250
atome H_1	-0.002	-0.031
atome N_2	0.001	0.377
atome C_3	0.000 2	-0.032
atomes lourds phényle	$0 < \quad < 0.000\ 7$	$0.110 < \quad < 0.133$
atome N_{16}	0.000 6	0.100
atome C_{17}	- 0.000 2	-0.010

Tableau F.30 – Densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système 77PD + méthyl-cyclohexène peroxylé

F.11 Molécule diphényl-diamine : position 1 avec le triisoprène peroxylé

Géométrie diphényl-diamine + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1	1.011 Å	1.170 Å
d-$O_{30}H_1$	2.27 Å Gradient : -0.0022	1.298 Å
d-$O_{30}O_{31}$	1.336 Å	1.417 Å
d-N_2O_{30}	3.202 Å	2.461 Å
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)		-0.06890 0.00080 0.00330
Coordonnée de réaction d-N_2H_1		-0.599
d-$O_{30}H_1$		0.744
d-$O_{30}O_{31}$		-0.177
Angle A-($O_{31}O_{30}H_1$)		0.146
Fréquence imaginaire en cm^{-1}		1653i

Tableau F.31 – Géométrie du réactif, du TS et coordonnée de réaction caractérisant la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 1) + triisoprène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$	TS
intermédiaire 2	moyen	-760.021 993	-2.5	-760.025 911
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-761.152 344	4.8	-761.144 732
partie UFF 3-5		0.031 543	-0.6	0.030 561
partie B3LYP 1+2-4		-761.183 886	5.4	-761.175 293

Tableau F.32 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 1) + triisoprène peroxylé

atome	réactif	TS
atome C_{32}	-0.012	-0.004
atome O_{31}	0.276	0.098
atome O_{30}	0.698	0.275
atome H_1	-0.001	-0.028
atome N_2	0.015	0.326
atomes lourds phényle 1	0.003 < < 0.012	0.038 < < 0.046
atomes lourds phényle 2	0.000 3 < < 0.004	0.097 < < 0.116
atome N_{15}	0.006	0.099
atome C_{16}	-0.000 6	-0.010

Tableau F.33 – Densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 1) + triisoprène peroxylé

F.12 Molécule diphényl-diamine : position 1 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé

Géométrie diphényl-diamine + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1	1.013 Å	1.174 Å
d-O_2H_1	2.27 Å Gradient : -0.0006	1.299 Å
d-$O_{30}O_{31}$	1.333 Å	1.413 Å
d-N_2O_{30}	3.210 Å	2.455 Å
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)		-0.06463 0.00077 0.00245
Coordonnée de réaction		
d-N_2H_1		-0.603
d-$O_{30}H_1$		0.754
d-$O_{30}O_{31}$		-0.161
Angle-($O_{31}O_{30}H_1$)		0.126
Fréquence imaginaire en cm^{-1}		1626i

Tableau F.34 – Géométrie du réactif, du TS et coordonnée de réaction caractérisant la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 1) + méthyl-cyclohexène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$	TS
intermédiaire 2	moyen	-760.021 478	-3.2	-760.026 610
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-761.170 667	6.3	-761.160 601
partie UFF 3-5		0.013 664	1.2	0.015 54
partie B3LYP 1+2-4		-761.184 331	5.1	-761.176 14

Tableau F.35 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 1) + méthyl-cyclohexène peroxylé

atome	réactif	TS
atome C_{32}	-0.012	-0.004
atome O_{31}	0.281	0.096
atome O_{30}	0.723	0.292
atome H_1	-0.003	-0.026
atome N_2	0.000 9	0.321
atomes lourds phényle 1	0.001 < < 0.011	0.047 < < 0.053
atomes lourds phényle 2	0.000 3 < < 0.000 7	0.095 < < 0.113
atome N_{15}	0.008	0.093
atome C_{16}	-0.000 2	-0.009

Tableau F.36 – Densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 1) + méthyl-cyclohexène peroxylé

F.13 Molécule diphényl-diamine : position 2 avec le triisoprène peroxylé

Géométrie diphényl-diamine + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1	1.011 Å	1.207 Å
d-$O_{30}H_1$	2.27 Å Gradient : 0.0009	1.267 Å
d-$O_{30}O_{31}$	1.333 Å	1.423 Å
d-N_2O_{30}	3.072 Å	2.464 Å
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)		-0.08445 0.00085 0.00297
Coordonnée de réaction		
d-N_2H_1		-0.637
d-$O_{30}H_1$		0.728
d-$O_{30}O_{31}$		-0.183
Fréquence imaginaire en cm^{-1}		1928i

Tableau F.37 – Géométrie du réactif, du TS et coordonnée de réaction caractérisant la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 2) + triisoprène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$	TS
intermédiaire 2	moyen	-760.020 616	-0.4	-760.021 317
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-761.153 651	10.6	-761.136 633
partie UFF 3-5		0.030 555	1.3	0.032 581
partie B3LYP 1+2-4		-761.184 205	9.4	-761.169 214

Tableau F.38 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 2) + triisoprène peroxylé

atome	réactif	TS
atome C_{32}	-0.012	-0.005
atome O_{31}	0.283	0.123
atome O_{30}	0.721	0.247
atome H_1	-0.000 1	-0.021
atome N_2	0.006	0.347
atomes lourds phényle 1	0.001 < < 0.002	0.024 < < 0.027
atomes lourds phényle 2	0.001 < < 0.004	0.123 < < 0.135
atome N_{10}	0.000 6	0.075
atome C_3	0.002	-0.031

Tableau F.39 – Densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 2) + triisoprène peroxylé

F.14 Molécule diphényl-diamine : position 2 avec le méthyl-cyclohexène peroxylé

Géométrie diphényl-diamine + POO·	réactif	TS
d-N_2H_1	1.010 Å	1.205 Å
d-$O_{30}H_1$	2.27 Å Gradient : 0.0015	1.252 Å
d-$O_{30}O_{31}$	1.333 Å	1.417 Å
d-N_2O_{30}	3.092 Å	2.435 Å
Valeurs propres de la matrice hessien		-0.06331
(plus faibles valeurs)		0.00323 0.00449
Coordonnée de réaction		
d-N_2H_1		-0.648
d-$O_{30}H_1$		0.724
d-$O_{30}O_{31}$		-0.146
Angle A-($O_{30}H_1N_2$)		-0.107
Fréquence imaginaire en cm^{-1})		1672i

Tableau F.40 – Géométrie du réactif, du TS et coordonnée de réaction caractérisant la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 2) + méthyl-cyclohexène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$	TS
intermédiaire 2	moyen	-760.020 579	-3.6	-760.026 249
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-761.167 066	5.7	-761.157 996
partie UFF 3-5		0.016 968	0.7	0.018 045
partie B3LYP 1+2-4		-761.184 034	5.0	-761.176 041

Tableau F.41 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS de la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 2) + méthyl-cyclohexène peroxylé

atome	réactif	TS
atome C_{32}	-0.012	-0.004
atome O_{31}	0.279	0.102
atome O_{30}	0.730	0.291
atome H_1	0.001	-0.026
atome N_2	0.004	0.360
atomes lourds phényle 1	0 < < 0.000 2	0.021 < < 0.023
atomes lourds phényle 2	0.000 2 < < 0.000 7	0.126 < < 0.132
atome N_{10}	-0.000 07	0.065
atome C_3	0.000 5	-0.031

Tableau F.42 – Densité de spin (réactif, TS) de la première réaction sur le système diphényl-diamine (position 2) + méthyl-cyclohexène peroxylé

Annexe G

Caractéristiques des quatre réactions du mécanisme anti-oxydant de la phénoxazine et la DPPD

Pour la première réaction entre le méthyl-cyclohexène peroxylé et la phénoxazine ou la DPPD, seuls les différents termes énergétiques du calcul de l'énergie E(ONIOM) du réactif, de l'état de transition et du produit sont présentés.
Pour les trois autres réactions, la coordonnée de réaction et la fréquence imaginaire de l'état de transition sont présentées dans un tableau. Les différents termes énergétiques ONIOM du réactif, de l'état de transition et du produit sont décrits dans un second tableau.

G.1 Réaction NH + POO· → N· + POOH

G.1.1 Molécule phénoxazine

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ee1	TS	Ee2	Ee3	produit
intermédiaire 2	moyen	-739.485 513	-8.0	-739.498 346	-6.7	-14.7	-739.509 012
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-740.627 932	5.0	-740.620 050	-21.4	-16.4	-740.654 152
partie UFF 3-5		0.020 689	4.5	0.027 930	-5.2	-0.7	0.019 623
partie B3LYP 1+2-4		-740. 648 621	0.4	-740.647 980	-16.2	-15.8	-740.673 775

Tableau G.1 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS, du produit de la première réaction sur le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé
Ee1 : Ecart énergétique (TS-réactif) en kcal.mol^{-1}
Ee2 : Ecart énergétique (produit-TS) en kcal.mol^{-1}
Ee3 : Ecart énergétique (produit-réactif) en kcal.mol^{-1}

G.1.2 Molécule DPPD

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ee1	TS	Ee2	Ee3	produit
intermédiaire 2	moyen	-950.712 268	-3.3	-950.717 448	-5.0	-8.2	-950.725 315
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-951.860 322	8.2	-951.847 301	-15.2	-7.1	-951.871 582
partie UFF 3-5		0.015 404	2.2	0.018 870	-0.5	1.7	0.018 107
partie B3LYP 1+2-4		-951.875 725	6.0	-951.866 172	-14.7	-8.8	-951.889 69

Tableau G.2 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS, du produit de la première réaction sur le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé
Ee1 : Ecart énergétique (TS-réactif) en kcal.mol^{-1}
Ee2 : Ecart énergétique (produit-TS) en kcal.mol^{-1}
Ee3 : Ecart énergétique (produit-réactif) en kcal.mol^{-1}

G.2 Réaction N· + POO· → NO· + PO·

G.2.1 Molécule phénoxazine

	Système phénoxazine-N· + POO·	Système modèle $(CH_3)_2$-N· + ·OOCH-$(CH_3)_2$	
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)	-0.03458 0.00132 0.00906	-0.00081 0.00054 0.00064	
Fréquence imaginaire en cm^{-1}	225i	52i	
Coordonnée de réaction d-N_2O_1 d-O_1O_{24} d-N_2C_3 Angle-($C_3N_2O_1$) Dièdre-($C_4C_3N_2O_1$)	 0.974 -0.068 -0.070 0.063 -0.161	Coordonnée de réaction d-N_1O_4 d-O_4O_5 Angle-($C_3N_1O_4$) divers Dièdres- $H_{9,10,11,12,13,14}$ $C_{2,3}N_1O_4$ (valeur absolue)	 0.759 -0.006 -0.127 $0.13 \leq \ \leq 0.26$

Tableau G.3 – Coordonnée de réaction et fréquence imaginaire caractérisant le TS de la seconde réaction sur le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé (comparaison avec le système modèle)

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ee1	TS	Ee2	Ee3	produit
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-740.204 734	7.1	-740.193 404	-20.3	-13.2	-740.225 845
partie UFF 3-5		0.013 774	3.0	0.018 610	-0.6	2.4	0.017 677
partie B3LYP 1+2-4		-740.218 507	4.1	-740.212 013	-19.8	-15.7	-740.243 523

Tableau G.4 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS, du produit de la seconde réaction sur le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé
Ee1 : Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$
Ee2 : Ecart énergétique (produit-TS) en $kcal.mol^{-1}$
Ee3 : Ecart énergétique (produit-réactif) en $kcal.mol^{-1}$

G.2.2 Molécule DPPD

Propriétés	TS		
Plus faibles valeurs propres du hessien	-0.03815	0.00806	0.00867
Coordonnée de réaction			
d-N_1O_{36}	0.974		
d-$O_{36}O_{37}$	-0.066		
d-N_1C_2	-0.090		
Dièdre D-($C_3C_2N_1C_8$)	-0.074		
Dièdre-($C_{38}O_{37}O_{36}N_1$)	-0.108		
Fréquence imaginaire en cm^{-1}	283i		

Tableau G.5 – Coordonnée de réaction et fréquence imaginaire caractérisant le TS de la seconde réaction sur le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ee1	TS	Ee2	Ee3	produit
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-951.215 774	4.1	-951.209 160	-25.9	-21.7	-951.250 365
partie UFF 3-5		0.015 839	0.6	0.016 759	-2.9	-2.3	0.012 099
partie B3LYP 1+2-4		-951.231 613	3.6	-951.225 919	-22.9	-19.4	-951.262 465

Tableau G.6 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS, du produit de la seconde réaction sur le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé
Ee1 : Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$
Ee2 : Ecart énergétique (produit-TS) en $kcal.mol^{-1}$
Ee3 : Ecart énergétique (produit-réactif) en $kcal.mol^{-1}$

G.3 Réaction CB_A : HP· + NO· → P= + NOH

G.3.1 Molécule phénoxazine

	Système phénoxazine-NO· + HP·	Système modèle $(CH_3)_2$-NO· + CH_3-HC·-CH_2-CH_3	
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)	-0.02489 0.00318 0.00437	-0.07030 0.00336 0.00502	
Fréquence imaginaire en cm^{-1}	587i	1010i	
Coordonnée de réaction		Coordonnée de réaction	
d-O_1H_{24}	0.731	d-O_1H_5	0.641
d-$C_{25}H_{24}$	- 0.385	d-C_6H_5	-0.530
d-$C_{25}C_{26}$	0.122	d-C_6C_7	0.181
Angle-($O_1H_{24}C_{25}$)	-0.292	Angle-($O_1H_5C_6$)	-0.304
Dièdre-D($C_{27}C_{26}C_{25}H_{24}$)	-0.207	Dièdre D-($C_8C_7C_6H_5$)	-0.234
Dièdre-D($C_{27}C_{26}C_{25}H_{24}$)	-0.330		

Tableau G.7 – Coordonnée de réaction et fréquence imaginaire caractérisant le TS de la troisième réaction sur le système phénoxazine + radical méthyl-cyclohexène (comparaison avec le système modèle)

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ee1	TS	Ee2	Ee3	produit
réelle 2	inférieur	-935.402 659	5.2	-935.394 316	-15.0	-9.8	-935.418 228
E(ONIOM)= 1+2-3		-936.579 158	13.2	-936.558 131	-23.7	-10.5	-936.595 935

Tableau G.8 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS, du produit de la troisième réaction sur le système phénoxazine + radical méthyl-cyclohexène
Ee1 : Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$
Ee2 : Ecart énergétique (produit-TS) en $kcal.mol^{-1}$
Ee3 : Ecart énergétique (produit-réactif) en $kcal.mol^{-1}$

G.3.2 Molécule DPPD

Propriétés	TS
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)	-0.01213 0.00320 0.00378
Coordonnée de réaction	
d-O_1H_{37}	0.613
d-$C_{38}H_{37}$	-0.248
d-$C_{38}C_{39}$	0.100
Angle-($C_{38}C_{37}O_1$)	-0.379
Dièdre-($C_4C_3N_2O_1$)	0.100
Dièdre-($C_4C_3N_2C_9$)	-0.126
Dièdre-($C_{40}C_{39}C_{38}H_{37}$)	-0.299
Dièdre-($H_{40}C_{39}C_{38}H_{45}$)	-0.415
Fréquence imaginaire en cm^{-1}	194i

Tableau G.9 – Coordonnée de réaction et fréquence imaginaire caractérisant le TS de la troisième réaction sur le système DPPD + radical méthyl-cyclohexène

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ee1	TS	Ee2	Ee3	produit
réelle 2	inférieur	-1146.626 948	9.8	-1146.611 356	-21.8	-12.0	-1146.646 116
E(ONIOM)= 1+2-3		-1147.802 254	16.5	-1147.775 957	-30.6	-14.1	-1147.824 631

Tableau G.10 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS, du produit de la troisième réaction sur le système DPPD + radical méthyl-cyclohexène
Ee1 : Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$
Ee2 : Ecart énergétique (produit-TS) en $kcal.mol^{-1}$
Ee3 : Ecart énergétique (produit-réactif) en $kcal.mol^{-1}$

G.4 Réaction CB_D : POO· + NOH → POOH + NO·

G.4.1 Molécule phénoxazine

	Système phénoxazine-NOH + POO·	Système modèle $(CH_3)_2$-NOH + ·OOCH-$(CH_3)_2$	
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)	-0.01610 0.00023 0.00100	-0.04100 0.00336 0.00571	
Fréquence imaginaire en cm^{-1}	587i	714i	
Coordonnée de réaction		Coordonnée de réaction	
d-O_2H_1	-0.232	d-O_2H_1	-0.394
d-N_3O_2	0.101	d-N_3O_2	0.173
d-H_1O_{25}	0.721	d-H_1O_6	0.836
d-$O_{25}O_{26}$	-0.102	d-O_6O_7	-0.168
Angle-($N_3H_1O_{25}$)	-0.304		
Angle-($H_1O_{25}O_{26}$)	0.174		
Dièdre-($C_5C_4N_3O_2$)	-0.362		
Dièdre-($H_1O_{25}O_{26}C_{27}$)	-0.355		
		Dièdre-($C_4N_3O_2H_1$)	-0.102
		Dièdre-($C_5N_3O_2H_1$)	0.167

Tableau G.11 – Coordonnée de réaction et fréquence imaginaire caractérisant le TS de la quatrième réaction sur le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé (comparaison avec le système modèle)

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ee1	TS	Ee2	Ee3	produit
intermédiaire 2	moyen	-814.231 770	-4.5	-814.238 994	-15.4	-19.9	-814.263 475
modèle 1	supérieur	-282.614 140	5.8	-282.604 792	-22.7	-16.8	-282.640 977
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-815.803 060	12.4	-815.783 386	-33.5	-21.1	-815.836 798
partie UFF 3-5		0.011 911	11.4	0.029 981	-13.2	-1.9	0.008 874
partie B3LYP 1+2-4		-815.814 971	1.0	-815.813 368	-20.3	-19.3	-815.845673

Tableau G.12 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS, du produit de la quatrième réaction sur le système phénoxazine + méthyl-cyclohexène peroxylé
Ee1 : Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$
Ee2 : Ecart énergétique (produit-TS) en $kcal.mol^{-1}$
Ee3 : Ecart énergétique (produit-réactif) en $kcal.mol^{-1}$

G.4.2 Molécule DPPD

Propriétés	TS
Valeurs propres de la matrice hessien (plus faibles valeurs)	-0.00594 0.00340 0.00666
Coordonnée de réaction	
d-O_2H_1	-0.211
d-H_1O_{38}	0.875
d-$O_{38}O_{39}$	-0.112
Angle-($N_3H_1O_{38}$)	-0.161
Dièdre-($C_4N_3O_2H_1$)	-0.230
Dièdre-($C_5C_4N_3O_2$)	0.145
Dièdre-($C_4N_3H_1O_{38}$)	0.122
Fréquence imaginaire en cm^{-1}	133i

Tableau G.13 – Coordonnée de réaction et fréquence imaginaire caractérisant le TS de la quatrième réaction sur le système DPPD + radical méthyl-cyclohexène

couche étudiée	niveau de calcul	Energie du réactif en hartree	Ee1	TS	Ee2	Ee3	produit
intermédiaire 2	moyen	-1025.454 624	-7.5	-1025.466 637	-12.3	-19.8	-1025.486 224
modèle 1	supérieur	-282.608 040	0.9	-282.606 672	-20.4	-19.5	-282.639 164
E(ONIOM)= 1+2+3-4-5		-1027.025 827	0.3	-1027.025 441	-18.6	-18.3	-1027.055 066
partie UFF 3-5		0.012 768	1.0	0.014 329	-0.4	0.5	0.013 580
partie B3LYP 1+2-4		-1027.038 544	-0.8	-1027.039 77	-18.1	-18.9	-1027.068 647

Tableau G.14 – Termes énergétiques ONIOM du réactif, du TS, du produit de la quatrième réaction sur le système DPPD + méthyl-cyclohexène peroxylé
Ee1 : Ecart énergétique (TS-réactif) en $kcal.mol^{-1}$
Ee2 : Ecart énergétique (produit-TS) en $kcal.mol^{-1}$
Ee3 : Ecart énergétique (produit-réactif) en $kcal.mol^{-1}$

Bibliographie

[1] G. Scott. Introduction to the abiotic degradation of carbon chain polymers. In G. Scott and D. Gilead, editors, *Degradable Polymers*. Chapman and Hall, **1995** : .

[2] H.-W. Engels. p-Phenylenediamines : Correlation of Molecular Structure and Effectiveness. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **1994** : 47(1), 12–16.

[3] C. Adam, J. Lacoste, and J. Lemaire. Photo-Oxydation of Polyisoprene. *Polymer Degradation and Stability*, **1991** : 32, 51–69.

[4] E. Elkanzi and G. Kheng. H_2O_2/UV degradations kinetics of isoprene in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **2000** : 73, 55–62.

[5] F. Gugumus. Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state : Part 1. Experimental kinetics of functional group formation. *Polymer Degradation and Stability*, **1996** : 52, 131–144.

[6] G. Ivan, A. Meghea, M. Giurginca, and N. Iftimie. Thermo-oxidative degradation of some elastomers with a high content of 3,4 isoprene units. *Polymer Degradation and Stability*, **2003** : 80, 397–402.

[7] O. Chiantore, M. Guaita, M. Lazzari, N. Hadjichristidis, and M. Pitsikalis. Thermal degradation of model linear and star-shaped polyisoprene molecules. *Polymer Degradation and Stability*, **1995** : 49, 385–392.

[8] D. Jiang, G. Levchik, S. Levchik, C. Dick, J. Liggat, C. Snape, and C. Wilkie. Thermal degradation of cross-linked polyisoprene and polychloroprene. *Polymer Degradation and Stability*, **2000** : 68, 75–82.

[9] S. Ahmed, A. Basfar, and M. A. Aziz. Comparison of thermal stability of sulfur, peroxide and radiation cured NBR and SBR vulcanizates. *Polymer Degradation and Stability*, **2000** : 67, 319–323.

[10] A. Menon, C. Pillai, and G. Nando. Modification of natural rubber with phosphatic plasticizers : a comparison of phosphorylated cashew nut shell liquid prepolymer with 2-ethyl hexyl diphenyl phosphate. *European Polymer Journal*, **1998** : 34(7), 923–929.

[11] M. Jenkin and G. Hayman. Kinetics of Reactions of Primary, Secondary and Tertiary β-Hydroxy Peroxyl Radicals Application to Isoprene Degradation. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, **1995** : 91(13), 1911–1922.

[12] S. Rakovskii, V. Podmaster'yev, S. Razumovskii, and G. Zaikov. The Mechanism of Crack Formation in Rubbers under the Effect of Ozone. *International Journal of Polymeric Material*, **1991** : 15, 123–133.

[13] S. Paulson, R. Flagan, and J. Seinfeld. Atmospheric Photooxidation of Isoprene. Part II : The Ozone-Isoprene Reaction. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1992** : 24, 103–125.

[14] T. Biesenthal and P. Shepson. Observations of anthropogenic inputs of the isoprene oxidation products methyl vinyl ketone and methacrolein to the atmosphere. *Geophysical Research Letters*, **1997** : 24(11), 1375–1378.

[15] M. Duane, B. Poma, D. Rembges, C. Astorga, and B. Larsen. Isoprene and its degradation products as strong ozone precursors in Insubria, Northern Italy. *Atmospheric Environment*, **2002** : 36, 3867–3879.

[16] C. T. Ratnam and K. Zaman. Enhancement of polyvinyl chloride (PVC)/epoxidised natural rubber (ENC) blend properties by electron beam irradiation : effect of antioxidants. *Polymer Degradation and Stability*, **1999** : 65, 481–490.

[17] F. Keen, R. Lehrle, E. Jakab, and T. Szekely. The development of controlled-release antioxidants : A successful system demonstrated by its effect on the stabilisation of rubber. *Polymer Degradation and Stability*, **1992** : 38, 219–227.

[18] G. Scott. Stabilisation of polymers by catalytic antioxidants. *Makromol. Chem.,Macromol. Symp.*, **1989** : 27, 1–23.

[19] A. D'Silva. Adsorption of antioxidants by carbon blacks. *Carbon*, **1998** : 36(9), 1317–1325.

[20] S.-S. Choi. Migration of Antidegradants to the surface in NR Vulcanisates : Influence of Content of Carbon Black. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1998** : 19(2), 170–174.

[21] S. Avirah and R. Joseph. Studies on natural rubber-bound diphenylamine antioxidants. *Polymer Degradation and Stability*, **1994** : 46, 251–257.

[22] S. Al-Malaika, A. Ibrahim, M. Rao, and G. Scott. Mechanisms of Antioxidant Action : Photoantioxidant Activity of Polymer-Bound Hindered Amines. II. Bis Acrylates. *Journal of Applied Polymer Science*, **1992** : 44, 1287–1296.

[23] N. Negoita, M. Morjan, M. Giurginca, and J. Herdan. Graftings antioxidants; Part VI-grafting kinetics of ^{35} S-Bridged aromatic diamines to rubbers. *Polymer Degradation and Stability*, **1994** : 43, 203–208.

[24] M. Giurginca, G. Ivan, and J. Herdan. Graftings antioxidants VII.Grafting of antioxidants containing aminic and thiol groups to epoxidized natural rubber. *Polymer Degradation and Stability*, **1994** : 44, 79–83.

[25] J. Herdan and M. Giurginca. Graftings antioxidants. V Phenols with mercaptoheterocyclic substituents as antioxidants for dienic rubbers. *Polymer Degradation and Stability*, **1993** : 41, 157–162.

[26] P. MacFaul, K. Ingold, and J. Lusztyk. Kinetic Solvent Effects on Hydrogen Atom Abstraction from Phenol, Aniline, and Diphenylamine. The Importance of Hydrogen

Bonding on Their Radical-Trapping (Antioxidant) Activities. *J. Org. Chem.*, **1996** : 61, 1316–1321.

[27] N. Bouchet, L. Barrier, and B. Fauconneau. Radical Scavenging Activity and Antioxydant Properties of Tannins from *Guiera senegalensis* (Combretaceae). *Phytotherapy Research*, **1998** : 12, 159–162.

[28] J. Pospisil. Mecanisms of Aromatic Amine Antidegradants. *Polymer Stabilization and Degradation*, **1985** : pages 157–169.

[29] G. Scott. Some New Concepts in the Stabilisation of Polymers. *Journal of Natural Rubber Research*, **1990** : 5(3), 163–177.

[30] T. Matsuura and Y. Ohkatsu. Phenolic antioxidants : effect of o-benzyl substituents. *Polymer Degradation and Stability*, **2000** : 70, 59–63.

[31] T. Yamazaki and T. Seguchi. ESR Study on Chemical Crosslinking Reaction Mechanisms of Polyethylene Using a Chemical Agent. III. Effect of Amine Type Antioxidants. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, **1999** : 37, 349–356.

[32] T. Zaharescu, M. Giurginca, and S. Jipa. Radiochemical oxidation of ethylene-propylene elastomers in the presence of some phenolic antioxidants. *Polymer Degradation and Stability*, **1999** : 63, 245–251.

[33] J. Pospisil and S. Nespurek. Chain-breaking stabilizers in polymers : the current status. *Polymer Degradation and Stability*, **1995** : 49, 99–110.

[34] Y. Ohkatsu and T. Nishiyama. Phenolic antioxidants-effect of ortho-substituents. *Polymer Degradation and Stability*, **2000** : 67, 313–318.

[35] O. Brede. Time-resolved study of the antioxidant action of sterically hindered amines in alkane systems. *Radiat. Phys. Chem.*, **1997** : 49(1), 39–42.

[36] K. Schwetlick and W. Habicher. Antioxidant action mechanisms of hindered amine stabilisers. *Polymer Degradation and Stability*, **2002** : 78, 35–40.

[37] L. Pustoshnaya, V. Pustoshnyi, A. Mazitova, V. Khamaev, E. Davydov, G. Zaikov, and K. Minsker. Antioxidant effect of triazinone derivatives in thermal oxidation of polyisoprene. *Polymer Degradation and Stability*, **2000** : 70, 39–41.

[38] I. Shlyapnikova, V. Miller, and Y. Shlyapnikov. Synergism in antioxidant mixtures. *European Polymer Journal*, **1977** : 13, 331–335.

[39] V. Gatto and M. Grina. Effects of Base Oil Type, Oxidation Test Conditions and Phenolic Antioxidant Structure on the Detection and Magnitude of Hindered Phenol/Diphenylamine Synergism. *Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers*, **1999** : 55, 11–20.

[40] G. Balazs, S. Doszlop, O. Biro, and L. Palotas. The thermooxidative stability of an isobutylene-isoprene elastomer. *Journal of Thermal Analysis*, **1990** : 36, 1861–1865.

[41] V. Federov, E. Senderskaya, and V. Vasil'ev. Properties of SKI-3 polyisoprene rubber stabilised with phenolamine antioxidant AFA-I. *International Polymer Science and Technology*, **1998** : 25(1), 48–50.

[42] G.-Y. Li and J. Keonig. FTIR imaging of oxidation of polyisoprene 2. The role of *N*-phenyl*N'*-dimethyl-butyl-*p*-phenylenediamine antioxidant. *Polymer Degradation and Stability*, **2003** : 81(3), 377–385.

[43] J. Herdan, L. Cira, M. Giurginca, and G. Ivan. Antioxidant activity of some derivatives of 9-thiabicyclo[3,3,1]nonane in rubber and rubber vulcanizates. *Polymer Degradation and Stability*, **1992** : 37, 1–5.

[44] E. Abdel-Bary, E. Moawad, F. Helaly, M. Abdelaal, and W. Rashed. Evaluation of some organic compounds as antioxidants in rubber. *Polymer Degradation and Stability*, **1997** : 57, 283–292.

[45] B. Poh and C. Te. Cure Index and Activation Energy of Vulcanization of Natural Rubber and Epoxidized Natural Rubber Vulcanized in the Presence of Antioxidants. *Journal of Applied Polymer Science*, **2000** : 77, 3234–3238.

[46] B. Lanska. Stabilization of polyamides- II. Reactions of antioxidants with peroxy radicals of 6-hexanelactam. *Polymer Degradation and Stability*, **1996** : 53, 99–109.

[47] R. Lattimer, E. Hooser, R. Layer, and C. Rhee. Mechanisms of ozonation of N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-Phenyl-p-Phenylenediamine. *Rubber Chemistry and Technology*, **1982** : 56, 430–439.

[48] J. Andries, D. Ross, and H. Diem. Ozone attack and antiozonant protection of vulcanized natural rubber. A surface study by attenuated total reflectance spectroscopy. *Rubber Chemistry and Technology*, **1974** : 48, 41–49.

[49] R. Layer. Reaction of ozone with p-phenylene-diamine and related compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, **1965** : pages 1585–1592.

[50] F. Cataldo. A study on the reaction between *N*-substituted *p*-phenylenediamines and ozone : experimental results and theoretical aspects in relation to their antiozonant activity. *European Polymer Journal*, **2002** : 38, 885–893.

[51] Y. A. Shlyapnikov. Physical Chemistry of topological disorder in polymers. Some comments on reactions kinetics of low-molecular antioxidants. *European Polymer Journal*, **1998** : 34(8), 1177–1184.

[52] F. Gugumus. Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation-III. Application to lifetime prediction. *Polymer Degradation and Stability*, **1998** : 60, 119–135.

[53] J.-L. Rivail. *Eléments de Chimie Quantique à l'usage des chimistes*. **1994**.

[54] A. Szabo and N. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover, **1996**.

[55] C. Roothaan. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Reviews of Modern Physics*, **1951** : 23(2), 69–89.

[56] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review A*, **1964** : 136(3B), 864.

[57] W. Kohn and L. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlations Effects. *Physical Review*, **1965** : 140(4A), 1133–1138.

[58] T. Ziegler. Approximate Density Functional Theory as a Practical Tool in Molecular Energetics and Dynamics. *Chemical Reviews*, **1991** : 91(5), 651–667.

[59] J. Pople and R. Nesbet. Self-Consistent Orbitals for Radicals. *The journal of Chemical Physics*, **1954** : 22, 571–572.

[60] J. Pople, P. Gill, and B. Johnson. kohn-Sham density-functional theory within a finite basis set. *Chemical Physics Letters*, **1992** : 199(6), 557–560.

[61] J. Foresman and A. Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian Incorporation, **1996**.

[62] A. Becke. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules. *The journal of Chemical Physics*, **1988** : 88(4), 2547–2553.

[63] A. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, **1988** : 38(6), 3098–4000.

[64] A. Becke. Density-functional thermochemistry.I.The effect of the exchange-only gradient correction. *The journal of Chemical Physics*, **1992** : 96(3), 2155–2160.

[65] A. Becke. Density-functional thermochemistry.III.The role of exact exchange. *The journal of Chemical Physics*, **1992** : 98(7), 5648–5652.

[66] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations :a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, **1980** : 58, 1200.

[67] C. Lee, W. Yang, and R. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, **1988** : 37(2), 785–789.

[68] A. Becke. Density-functional thermochemistry.II.The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction. *The journal of Chemical Physics*, **1992** : 97(12), 9173–9177.

[69] J. Pople, M. Head-Gordon, D. Fox, K. Raghavachari, and L. Curtiss. Gaussian-1 theory : A general procedure for prediction of molecular energies. *The journal of Chemical Physics*, **1989** : 90(10), 5622–5629.

[70] L. Curtis, C. Jones, G. Trucks, K. Raghavachari, and J. Pople. Gaussian-1 theory of molecular energies for second-row compounds. *The journal of Chemical Physics*, **1990** : 93(4), 2537–2545.

[71] G. Bacskay. A Quadratically Convergent Hartree-Fock (QC-SCF) Method. Application to closed shell systems. *The journal of Chemical Physics*, **1981** : 61, 385–404.

[72] P. Pulay. Improved SCF Convergence Acceleration. *Journal of Computational Chemistry*, **1982** : 3(4), 556–560.

[73] D. Cremer and J. Gauss. An Unconventional SCF Method for Calculations on Large Molecules. *Journal of Computational Chemistry*, **1986** : 7(3), 274–282.

[74] M. Häser and R. Ahlrichs. Improvements on the Direct SCF Method. *Journal of Computational Chemistry*, **1989** : 10(1), 104–111.

[75] W. Hehre, R. Ditchfield, and J. Pople. Self-Constitent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *The journal of Chemical Physics*, **1971** : 56(5), 2257–2261.

[76] M. Raiti and M. Sevilla. Density Functional Theory Investigation of the Electronic Structure and Spin Density Distribution in Peroxyl Radicals. *Journal of Physical Chemistry A*, **1999** : 103(11), 1619–1626.

[77] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski, and M. Frisch. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of Physical Chemistry*, **1994** : 98(45), 11623–11627.

[78] P. Hariharan and J. Pople. The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies. *Theoretica Chimica Acta*, **1973** : 28, 213–222.

[79] P. Hariharan and J. Pople. Accuracy of AH_n equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory. *Molecular Physics*, **1974** : 27(1), 209–214.

[80] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, V. Zakrzewski, J. Montgomery, R. Stratmann, J. Burant, S. Dapprich, J. Millam, A. Daniels, K. Kudin, M. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. Petersson, P. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. Malick, A. Rabuck, K. Raghavachari, J. Foresman, J. C. J. Ortiz, B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. Fox, T. Keith, M. Al-Laham, C. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. Wong, J. Andres, M. Head-Gordon, E. Replogle, and J. Pople. Gaussian 98 (Revision A.1), **1998**.

[81] A. Frisch and M. Frisch. *Gaussian 98 User's Reference*. **1999**.

[82] K. Morokuma. New Challenges in quantum chemistry : quests for accurate calculations for large molecular systems. *Philosophical Transactions - Royal Society. Mathematical, Physical and engineering sciences*, **2002** : 360, 1149–1164.

[83] M. Strain, G. Scuseria, and M. Frisch. Achieving Linear Scaling for the Electronic Quantum Coulomb Problem. *Science*, **1996** : 271, 51–53.

[84] J. Burant, G. Scuseria, and M. Frisch. A linear scaling method for Hartree-Fock exchange calculations of large molecules. *The journal of Chemical Physics*, **1996** : 105(19), 8969–8972.

[85] J. Burant, M. Strain, G. Scuseria, and M. Frisch. Analytic energy gradients for the Gaussian very fast multipole method (GvFMM). *Chemical Physics Letters*, **1996** : 248, 43–49.

[86] J. Burant, M. Strain, G. Scuseria, and M. Frisch. Kohn-Sham analytic energy second derivatives with the Gaussian very fast multipole method (GvFMM). *Chemical Physics Letters*, **1996** : 258, 45–52.

[87] R. E. Stratmann, G. Scuseria, and M. Frisch. Achieving linear scaling in exchange-correlation density functional quadratures. *Chemical Physics Letters*, **1996** : 257, 213–223.

[88] N. Ferré, X. Assfeld, and J.-L. Rivail. Specific Force Field Parameters Determination for the Hybrid *Ab Initio* QM/MM LSCF Method. *Journal of Computational Chemistry*, **2002** : 23(6), 610–624.

[89] M. Eichinger, P. Tavan, J. Hutter, and M. Parrinello. A hybrid method for solutes in complex solvents : Density functional theory combined with empirical force fields. *The journal of Chemical Physics*, **1999** : 110, 10452.

[90] P. Lyne, M. Hodoscek, and M. Karplus. A hybrid QM-MM potential employing Hartree-Fock or density functional methods in the quantum region. *The Journal of Physical Chemistry A*, **1999** : 103, 3462.

[91] F. Maseras and K. Morokuma. IMOMM : A New Integrated Ab Initio + Molecular Mechanics Geometry Optimization Scheme of Equilibrium Structures end Transition States. *Journal of Computational Chemistry*, **1995** : 16(9), 1170–1179.

[92] M. Svensson, S. Humbel, R. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, and K. Morokuma. ONIOM : A Multilayered Integrated MO + MM Method for Geometry Optimizations and Single Point Energy Predictions. A Test for Diels-Alder Reactions and $Pt(P(t-Bu)_3)_2 + H_2$ Oxidative Addition. *Journal of Physical Chemistry*, **1996** : 100(50), 19357–19363.

[93] S. Dapprich, I. Komaromi, K. S. Byun, K. Morokuma, and M. Frisch. A new ONIOM implementation in Gaussian 98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **1999** : 461-462, 1–21.

[94] T. Vreven and K. Morokuma. The accurate calculation and prediction of the bond dissociation energies in a series of hydrocarbons using the IMOMO (integrated molecular orbital+molecular orbital) methods. *The journal of Chemical Physics*, **1999** : 111(19), 8799–8803.

[95] T. Vreven and K. Morokuma. Prediction of the Dissociation Energy of Hexaphenylethane Using the ONIOM(MO :MO :MO) Method. *Journal of Physical Chemistry A*, **2002** : 106(25), 6167–6170.

[96] T. Vreven, B. Mennuci, C. da Silva, K. Morokuma, and J. Tomasi. The ONIOM-PCM method : Combining the hybrid molecular orbital method and the polarizable continuum model for solvation. Application to the geometry and properties of a merocyanine in solution. *The journal of Chemical Physics*, **2001** : 115(1), 62–72.

[97] T. Kerdcharoen and K. Morokuma. ONIOM-XS : an extension of the ONIOM method for molecular simulation in condensed phase. *Chemical Physics Letters*, **2002** : 355, 257–262.

[98] A. Rappé, C. Casewit, K. Colwell, W. G. III, and W. Skiff. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *Journal of the American Chemical Society*, **1992** : 114, 10021–10035.

[99] C. Casewit, K. Colwell, and A. Rappé. Application of a Universal Force Field to Organic Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, **1992** : 114, 10035–10046.

[100] A. Leach. *Molecular Modelling Principles and Applications*. **1996** : .

[101] C. Gonzalez and H. Schlegel. An improved algorithm for reaction path following. *The journal of Chemical Physics*, **1989** : 90(4), 2154–2161.

[102] C. Gonzalez and H. Schlegel. Reaction Path Following in Mass-Weighted Internal Coordinates. *The Journal of Physical Chemistry*, **1990** : 94(14), 5523–5527.

[103] C. Peng, P. Ayala, H. Schlegel, and M. Frisch. Using Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States. *Journal of Computational Chemistry*, **1996** : 17(1), 49–56.

[104] P. Pulay. *Ab initio* calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory. *Molecular Physics*, **1969** : 17(2), 197–204.

[105] J. Baker. Techniques for Geometry Optimization : A comparison of Cartesian and Natural Internal Coordinates. *Journal of Computational Chemistry*, **1993** : 14(9), 1085–1100.

[106] H. Schlegel. Estimating the Hessian for gradient-type geometry optimizations. *Theoretica Chimica Acta*, **1984** : 66, 333–340.

[107] J. Wittbrodt and H. Schlegel. Estimating stretching force constants for geometry optimization. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **1997** : 398-399, 55–61.

[108] J. Pople, R. Krishnan, H. Schlegel, and J. Binkley. Derivative Studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset Theories. *International Journal of Quantum Chemistry : Quantum Chemistry Symposium*, **1979** : 13, 225–241.

[109] B. Johnson and M. Frisch. Analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy.Effect of quadrature weight derivatives. *Chemical Physics Letters*, **1993** : 216(1,2), 133–140.

[110] R. Stratmann, J. Burant, G. Scuseria, and M. Frisch. Improving harmonic vibrational frequencies calculations in density functional theory. *The journal of Chemical Physics*, **1997** : 106(24), 10175–10183.

[111] *Analytical derivative methods in quantum chemistry*. John Wiley and Sons, **1987**.

[112] H. Schlegel. Analytical second derivatives of two electron integrals over s and p Cartesian Gaussians. *The journal of Chemical physics*, **1989** : 90(10), 5630–5634.

[113] C. Peng and H. Schlegel. Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States. *Israel Journal of Chemistry*, **1993** : 33, 449–454.

[114] *Statistical Thermodynamics*. Harper and Row, **1973**.

[115] *Molecular Thermodynamics*. **1999**.

[116] L. Fan and T. Ziegler. The application of density functional theory to the optimization of transitions state structures.I.Organic migration reactions. *The journal of Chemical Physics*, **1990** : 92(6), 3645–3652.

[117] L. Fan and T. Ziegler. Nonlocal Density Functional Theory as a Practical Tool in Calculations on Transition States and Activation Energies. Application to Elementary Reaction Steps in Organic Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, **1992** : 114(27), 10890–10897.

[118] G. Fitzgerald and J. Andzelm. Chemical Applications of Density Functional Theory : Comparison to Experiment, Hartree-Fock, and Perturbation Theory. *The Journal of Physical Chemistry*, **1991** : 95(26), 10531–10534.

[119] C. Sosa and C. Lee. Density functional description of transition structures using non local corrections. Silylene insertion reactions into the hydrogen molecule. *The journal of Chemical Physics*, **1993** : 98(10), 8004–8011.

[120] R. Bell and T. Truong. Direct ab initio dynamics studies of proton transfer in hydrogen-bond systems. *The journal of Chemical Physics*, **1994** : 101(12), 10442–10451.

[121] A. El-Azhary and H. Suter. Comparisons between Optimized Geometries and Vibrational Frequencies Calculated by the DFT Methods. *The Journal of Physical Chemistry*, **1996** : 100(37), 15056–15063.

[122] I. Bytheway and M. W. Wong. The prediction of vibrational frequencies of inorganic molecules using density functional theory. *Chemical Physics Letters*, **1998** : 282, 219–226.

[123] B. Jursic. Computing electron affinities of radicals with density functional theory methods. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **1997** : 394, 19–23.

[124] T. Uchimaru, R. Hara, K. Tanabe, and K. Fujimori. Acyloxyl radical pair intermediate for the initial stage of the thermal decomposition of diacyl peroxide : a density functional suty. *Chemical Physics Letters*, **1997** : 267, 244–250.

[125] J. Durant. Evaluation of transition state properties by density functional theory. *Chemical Physics Letters*, **1996** : 256, 595–602.

[126] J. Baker, M. Mauir, and J. Andzelm. A study of some organic reactions using density functional theory. *The journal of Chemical Physics*, **1995** : 102, 2063–2079.

[127] B. Lynch and D. Truhlar. How Well Can Hybrid Density Functional Methods Predict Transition State Geometries and Barrier Heights ? *The Journal of Physical Chemistry A*, **2001** : 105(13), 2936–2941.

[128] R. Stanton and J. K.M. Merz. Density functional transition states of organic and organometallic reactions. *The journal of Chemical Physics*, **1994** : 100(1), 434–443.

[129] B. Jursic. Density functional theory study of radical hydrogen abstraction with hydrogen and hydroxyl radicals. *Chemical Physics Letters*, **1996** : 256, 603–608.

[130] B. Jursic. The potential energy surface for the oxywater radical cation transformation to hydrogen peroxide radical cation studied by density functional theory and ab initio methods. Are hybrid density functional methods as accurate as coupled-cluster ab initio methods ? *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **1997** : 401, 45–54.

[131] A. Bottoni. Theoretical study of the addition of alkyl and halogenoalkyl radicals to the ethylene bond : a comparison between Hartree-Fock, perturbation theory and density functional theory. *Journal of the Chemical Society, Perkin Trans 2*, **1996** : pages 2041–2047.

[132] R. Arnaud, V. Vetere, and V. Barone. Quantum Mechanical Study of Regioselectivity of Radical Additions to Substitued Olefins. *Journal of Computational Chemistry*, **2000** : 21(8), 675–691.

[133] L. Eriksson, C. M. Jansson, D. Arnold, and R. Boyd. Cleavage of neutral alkenes and alkene radical cations ;hybrid Hartree-Fock/density functional theory results. *Canadian Journal of Chemistry*, **1998** : 76, 1817–1826.

[134] K. Houk, K. Condroski, and W. Pryor. Radical and Concerted Mechanisms in Oxidations of Amines, Sulfides and Alkenes by Peroxynitrite, Peroxynitrous Acid, and the Peroxynitrite -CO_2 Adduct : Density Functional Theory, Transitions Structures and Energetics. *Journal of the American Chemical Society*, **1996** : 118(51), 13002–13006.

[135] B. Jursic. Complete Basis Set Ab Initio and Hybrid Density Functional Theory Exploration of the Potential Energy Surface in the Reaction Between an Amino Radical and Nitrogen Oxide. *International Journal of Quantum Chemistry*, **1998** : 66, 409–414.

[136] L. Nichols and A. Illies. A study of Adducts Involving Dimethyl Sulfide Radical Cations and Methyl Halides : Experiment, Density Functional Theory, and Unimolecular Kinetic Modeling. 2c-3e Bonding vs Hydrogen Bonding. *Journal of the American Chemical Society*, **1999** : 121(39), 9176–9181.

[137] H.-Y. Zhang, L.-F. Wang, and Y.-M. Sun. Why B-Ring is the Active Center for Genistein to Scavenge Peroxyl Radical : A DFT Study. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **2003** : 13, 909–911.

[138] O. Nwobi, J. Higgins, X. Zhou, and R. Liu. Density functional calculation of phenoxyl radical and phenolate anion : an examination of the performance of DFT methods. *Chemical Physics Letters*, **1997** : 272, 155–161.

[139] W. Lei, R. Zhang, W. S. McGivern, A. Derecskei-Kovacs, and S. North. Theoretical Study of isomeric branching in the isoprene-OH reaction : implications to final product yields in isoprene oxidation. *Chemical Physics Letters*, **2000** : 326, 109–114.

[140] W. Lei and R. Zhang. Theoretical Study of Hydroxyisoprene Alkoxy Radicals and Their Decomposition Pathways. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2001** : 105(15), 3808–3815.

[141] B. Johnson, P. Gill, and J. Pople. Preliminary results on the performance of a family of density functional methods. *The journal of Chemical Physics*, **1992** : 97(10), 7846–7848.

[142] M. Patel, E. Deretey, and I. Csizmadia. Will ab initio and DFT drug design be practical in the 21st Century ? A case study involving a structural analysis of the β_2-adrenergic G-protein coupled receptor. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **1999** : 492, 1–18.

[143] P. Ballone, B. Montanari, and R. Jones. Catalytic Reactions of Living Polymers : Density Functional Study of Reactivity of Phenol and Phenoxides with the Cyclic

Tetramer of Polycarbonate. *Journal of the Physical Chemistry A*, **2000** : 104(12), 2793–2798.

[144] D. Case, C. Scheurer, and R. Bruschweiler. Static and Dynamic Effects on Vicinal Scalar J Couplings in Proteins and Peptides : A MD/DFT Analysis. *Journal of the American Chemical Society*, **2000** : 122(42), 10390–10397.

[145] T. Takahashi and T. Munakata. Solvent Effects on polymer conformation : Density-functional-theory approach. *Physical Review E*, **1997** : 56(4), 4344–4350.

[146] J. Mintmire and C. White. Local-density-functional results for the dimerization of trans-polyacethylene : relationship to the band-gap problem. *Physical Review B*, **1987** : 35(8), 4180–4183.

[147] P. Vogl and D. Campbell. Three-Dimensional Structure and Intrinsic Defects in trans-Polyacethylene. *Physical Review Letters*, **1989** : 62(17), 2012–2015.

[148] M. Jonsson. Thermochemical Properties of Peroxides and Peroxyl Radicals. *Journal of Physical Chemistry*, **1996** : 100(16), 6814–6818.

[149] B. Besler, M. Sevilla, and P. MacNeille. Ab Initio Studies of Hydrocarbon Peroxyl Radicals. *Journal of Physical Chemistry*, **1986** : 90(24), 6446–6451.

[150] M. Raiti and M. Sevilla. Density Functional Theory Investigation of the Electronic Structure and Spin Density Distribution in Peroxyl Radicals. *Journal of Physical Chemistry A*, **1999** : 103(11), 1619–1626.

[151] K. Ohno, N. Kamiya, N. Asakawa, Y. Inoue, and M. Sakurai. Application of an integrated MOZYME + DFT method to pKa calculations for proteins. *Chemical Physics Letters*, **2001** : 341, 387–392.

[152] M. Torrent, T. Vreven, D. Musaev, K. Morokuma, O. Farkas, and H. Schlegel. Effects of the Protein Environment on the Structure and Energetics of Active Sites of Metalloenzymes. ONIOM Study of Methane Monooxygenase and Ribonucleotide Reductase. *Journal of the American Chemical Society*, **2002** : 124(2), 192–193.

[153] Z. Liu, M. Torrent, and K. Morokuma. Molecular Orbital Study of Zinc(II)-Catalyzed Alternating Copolymerization of Carbon Dioxide with Epoxide. *Organometallics*, **2002** : 21(6), 1056–1071.

[154] M. Svensson, S. Humbel, R. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, and K. Morokuma. ONIOM : A Multilayered Integrated MO + MM Method for Geometry Optimizations and Single Point Energy Predictions. A Test for Diels-Alder Reactions and $Pt(P(t-Bu)_3)_2 + H_2$ Oxidative Addition. *Journal of Physical Chemistry*, **1996** : 100(50), 19357–19363.

[155] M. Dewar, E. Zoebisch, E. Healy, and J. Stewart. AM1 : A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. *Journal of the American Chemical Society*, **1985** : 107(13), 3902–3909.

[156] M. Jonsson. Thermochemical Properties of Peroxides and Peroxyl Radicals. *The Journal of Physical Chemistry*, **1996** : 100(16), 6814–6818.

[157] M. Head-Gordon and J. Pople. A method for two-electron Gaussian integral and integral derivative evaluation using recurrence relations. *The journal of Chemical Physics*, **1988** : 89(9), 5777–5786.

[158] P. Gill. Molecular integrals over gaussian basis functions. *Advances in quantum chemistry*, **1994** : 25, 141–205.

[159] P. Gill and J. Pople. The Prism Algorithm for Two-Electron Integrals. *International Journal of Quantum Chemistry*, **1991** : 40(6), 753–772.

[160] H. Schlegel. Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures. *Journal of Computational Chemistry*, **1982** : 3(2), 214–218.

[161] J. Bofill. Updated Hessian Matrix and the Restricted Step Method for locating Transition Structures. *Journal of Computational Chemistry*, **1994** : 15(1), 1–11.

[162] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, and R. Shepard. Search for Stationary Points on Surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, **1985** : (89), 52–57.

[163] G. Fogarasi, X. Zhou, P. Taylor, and P. Pulay. The Calculation of ab Initio Molecular Geometries : Efficient Optimization by Natural Internal Coordinates and Empirical Correction by Offset Forces. *Journal of the American Chemical Society*, **1992** : 114(21), 8191–8201.

[164] R. Lindh, A. Bernhardsson, and M. Schütz. Force-constant weighted redundant coordinates in molecular geometry optimizations. *Chemical Physics Letters*, **1999** : 303, 567–575.

[165] P. Pulay and G. Fogarasi. Geometry optimization in redundant internal coordinates. *The journal of Chemical Physics*, **1992** : 96(4), 2856–2860.

[166] M. Hirsch and W. Quapp. Improved RGF Method to Find Saddle Points. *Journal of Computational Chemistry*, **2002** : 23(9), 887–894.

[167] S. Bungay, R. Poirier, and R. Charron. Optimization of transition state structures using genetic algorithms. *Journal of Mathematical Chemistry*, **2000** : 28(4), 389–401.

[168] J. Gerratt and I. Mills. Force Constants and Dipole-Moment Derivatives of Molecules from Perturbed Hartree-Fock Calculations. I. *The journal of Chemical Physics*, **1968** : 49, 1719–1729.

[169] Y. Osamura, Y. Yamaguchi, and H. Schaefer. Analytic configuration interaction (CI) gradient techniques for potential energy hypersurfaces. A method for open-shell molecular wave functions. *The journal of Chemical Physics*, **1981** : 75(6), 2919–2922.

[170] B. G. Johnson and M. Fisch. An implementation of analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy. *The journal of Chemical Physics*, **1994** : 100(10), 7429–7442.

Résumé

Le polyisoprène est l'un des principaux constituants du pneumatique. Ce polymère est dégradé par la thermo-oxydation au cours de l'utilisation du pneumatique. Cette dégradation peut être évitée en incorporant des molécules anti-oxydantes dans le pneumatique. Parmi ces molécules, les *para*-phénylène diamines sont très largement utilisées. Afin de comprendre l'efficacité expérimentale de différentes molécules, une étude par modélisation moléculaire a été réalisée. Le mécanisme radicalaire anti-oxydant comporte quatre réactions. Ces réactions ont été traitées avec la méthode quantique de la fonctionnelle de la densité DFT (fonctionnelle hybride B3LYP/6-31g*) pour différentes molécules anti-oxydantes. Afin de mieux utiliser le temps de calcul (qui peut être considérable pour ces systèmes de taille conséquente), la méthode mixte ONIOM(B3LYP : champ de force UFF) a été appliquée sur toutes les molécules après vérification sur un exemple. Malgré le bon compromis précision/temps de calcul, la modélisation moléculaire fournit des résultats qui sont seulement en accord partiel avec l'expérience. L'accord est obtenu pour les chaleurs de formation des radiaux polyisoprényles. En revanche, la corrélation entre l'efficacité expérimentale et le mécanisme proposé n'est pas établie.

Mots-clés: polyisoprène, thermo-oxydation, anti-oxydant, radicalaire, DFT, ONIOM

Abstract

Polyisoprene is one of the main elements of tyre. This polymer is damaged by thermo-oxidation during the tyre's lifetime. Incorporating anti-oxidant molecules in tyre may avoid this damage. Among these molecules, *para*-phenylene diamines are often used. To understand the experimental efficiency of different molecules, a molecular modelling study has been done. The anti-oxidant radical mechanism contains four reactions. These reactions have been studied with the quantum method of functional density DFT (hybrid functional B3LYP/6-31g*) for different anti-oxidant molecules. To make best use of computational time (which can be considerable for such large systems), the mixed method ONIOM(B3LYP : force field UFF) has been applied to all molecules after verification on one example. In spite of the good compromise accuracy/computational time, molecular modelling gives results that are only partially agree with experiment. Agreement is obtained for heats of formation of polyisoprenyl radicals. On the other hand, correlation between the experimental efficiency and the proposed mechanism is not established.

Keywords: polyisoprene, thermo-oxidation, anti-oxidant, radical, DFT, ONIOM