

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE DE LHADJ LAKHDAR**  
**FACULTE DE CHIMIE**



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité : PHYSIQUE CHIMIE THEORIQUE CHIMIE INFORMATIQUE

Par

**BAKHOUCHE Kahina**

sur le Sujet :

**Prédiction théoriques de grandeurs  
spectroscopiques de composés d'espèces naturelles**

Soutenu publiquement le 17/05/2011 , devant le jury :

|                          |             |                 |                           |
|--------------------------|-------------|-----------------|---------------------------|
| <b>Mr A. DIBI</b>        | <b>Prof</b> | <b>U.Batna.</b> | <b>Président</b>          |
| <b>Mme N. OUDDAI</b>     | <b>Prof</b> | <b>U.Batna.</b> | <b>Examinateur</b>        |
| <b>Mr A. DJEBAILI</b>    | <b>Prof</b> | <b>U.Batna.</b> | <b>Examinateur</b>        |
| <b>Mme D. HAMMOUTENE</b> | <b>Prof</b> | <b>USTHB.</b>   | <b>Directeur de thèse</b> |

## REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé dans le Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire (LTMM) de la Faculté de Chimie, à l'USTHB d'Alger, sous la Direction de Mme le Professeur Dalila HAMMOUTENE.

Une partie de ce travail a été effectuée dans le cadre de la réalisation du projet 'Net 45': Projet de coopération entre les différents pays d'Afrique (Cameroun – Sénégal – Algérie - Tunisie) financé par l'ICTP (International Center of Theoretical Physics).

Je tiens tout d'abord à remercier Mme Dalila HAMMOUTENE, Professeur à l'USTHB, pour avoir dirigé cette thèse ainsi que pour la confiance qu'elle m'a témoignée durant la réalisation de ce travail. Ses compétences scientifiques, son don de communiquer son savoir et ses qualités humaines témoignent d'une grande personnalité scientifique. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude et ma sincère et très amicale reconnaissance.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr Amar DIBI, Professeur à l'Université de Batna, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie également Mme Nadia OUDDAI, Professeur à l'Université de Batna, pour avoir accepté d'examiner judicieusement ce travail.

J'adresse mes remerciements à Mr Abdelbaki DJEBAILI, Professeur à l'Université de Batna, pour avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

Une partie de ce travail de recherches a été réalisée au sein du Laboratoire de Spectroscopie Atomique Moléculaire et Applications (LSAMA) de la Faculté des Sciences de Tunis, où j'ai été co-encadrée par Mme Zoubeida DHAOUADI, que je remercie particulièrement.

De même, l'ICTP est vivement remercié pour le financement de mes séjours à Tunis.

Mes remerciements vont aux Professeurs Mme Nadia OUNISSI et Mme Ourida OUAMERALI, responsables de l'école doctorale, ainsi qu'à tous les enseignants de cette école, qui ont contribué à ma formation.

J'exprime également une grande reconnaissance à toute l'équipe de notre laboratoire LTMM d'Alger, pour leur esprit d'entraide et l'atmosphère très agréable et chaleureuse qui y règne. Je remercie tout particulièrement Mesdames Sema DJENNANE et Yamina AKACEM ainsi que Messieurs Madjid NAIT ACHOUR et Hacène MEGHEZZI, Professeurs à l'USTHB, ainsi que mes camarades du laboratoire LTMM.

Je tiens à remercier vivement tous les membres du LSAMA pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe, et en particulier, leur Directeur, Mr le Professeur Nedjm Eddine JAIDANE, ainsi que Messieurs Hassen GHALILA et Youcef MAJDI.

Je remercie également mes amis du LSAMA (Yvon, Gotoum, Jules, Mohamed, Khaled, Yassine, Alio, Samir, Meha) pour les bons moments qu'on a passés ensemble, la bonne ambiance studieuse qui règne au laboratoire et pour leur accueil chaleureux.

J'aimerais également remercier Mmes Samia KADDOUR et Ouardia ZEKRI qui m'ont encouragée. Grâce à elles, j'ai pu découvrir le côté passionnant de la recherche.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mr Hamid OUNISSI pour sa disponibilité, sa gentillesse et son aide. Que Dieu le protège et lui accorde une excellente santé.

Une pensée très forte va à ma mère, mon père et à mes frères (Norro, Halim) et mes sœurs (Sana, Dihia et Chelia), à ma belle sœur Sana et ma petite nièce Celina, à toute ma famille ici en Algérie et en France, pour leur aide et leurs encouragements. Sans eux, ce modeste travail n'aurait jamais vu le jour.

Enfin, un salut à tous mes amis, mes camarades ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont aidée de loin ou de près pour réaliser ce travail (Hanane, Kaouther, Lamia, I.Nadia, K.Nadia, Zehira, Kahina, Nour, Touta, Hassina, Souhila).

## Sommaire

|  |    |
|--|----|
| <b>Introduction générale</b> .....                                   | 4  |
| <b>Bibliographie</b> .....   | 8  |
| <b>Chapitre I : Tocophérol et huiles végétales</b>                   |    |
| I- Introduction.....   | 10 |
| II- Huiles végétales .....   | 10 |
| 1- Composition des huiles végétales .....                            | 10 |
| • Composés majeurs.....  | 10 |
| ✓ Triglycérides.....   | 10 |
| ✓ Acides gras.....   | 11 |
| • Composés mineurs.....  | 13 |
| ✓ Antioxydants.....  | 13 |
| ✓ Tocophérols.....   | 14 |
| 2- Oxydation des huiles végétales.....                               | 16 |
| ✓ Rôle des tocophérols.....  | 17 |
| <b>Bibliographie</b> .....   | 19 |
| <b>Chapitre II : Méthodes théoriques</b>                             |    |
| I- Introduction.....   | 21 |
| II- Cadre Hartree Fock.....  | 23 |
| 1- Théorie de perturbation Moller-plesset (MP).....                  | 25 |
| 2- Méthodes d'interaction de configurations (CI).....                | 25 |
| III- Théorie de la densité fonctionnelle de la densité (DFT).....    | 26 |
| 1- Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....                               | 26 |
| a- Premier théorème.....   | 26 |
| b- Second théorème.....  | 26 |
| 2- Formalisme de Kohn-Sham.....                                      | 27 |
| 3- Fonctionnelles utilisées en DFT.....                              | 28 |
| a- Approximation locale de la densité (LDA).....                     | 28 |
| b- Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....                   | 29 |
| c- Fonctionnelles hybrides.....                                      | 30 |
| III- Etats excités.....  | 31 |
| 1- Calcul TDDFT.....   | 31 |
| <b>Bibliographie</b> .....   | 35 |
| <b>Chapitre III : Propriétés structurales, activité antioxydante</b> |    |
| I- Modèles de tocophérol.....  | 37 |
| II- Calculs des paramètres structuraux.....                          | 37 |
| III- Détermination théorique de l'activité antioxydante .....        | 40 |
| 1- Indicateurs physico-chimique de l'activité antioxydante.....      | 40 |
| 2- Activité antioxydante.....  | 42 |
| ❖ Détail des calculs théoriques.....                                 | 42 |
| ❖ Résultats .....  | 43 |
| <i>Calculs des indicateurs de l'activité du l'α-tocophérol</i> ..... | 43 |

|  |    |
|--|----|
| <i>Calculs des indicateurs de l'activité des trois configurations du tocophérol</i><br><i>(<math>\beta</math>, <math>\gamma</math>, et <math>\delta</math>).</i> ..... | 44 |
| IV-Conclusion.....   | 46 |
| V- Spectre de vibration.....   | 47 |
| Bibliographie.....   | 48 |

## Chapitre IV : Propriétés Spectroscopiques.

|   |    |
|---|----|
| I- Introduction.....  | 50 |
| II- Principe de Franck-Condon.....                                      | 51 |
| III-Spectrométrie quantitative.....                                     | 51 |
| ✓ Loi de Beer Lmobert.....  | 52 |
| IV- Intérêt de la spectrométrie UV-VIS.....                             | 52 |
| VI- Résultats.....  | 53 |
| 1- Paramètres géométriques.....   | 54 |
| 2- Paramètres spectroscopiques .....                                    | 56 |
| ❖ Effet de la base .....  | 57 |
| ❖ Effet de la substitution de la chaine phytyl du alpha tocophérol..... | 57 |
| a- alpha TOH.....   | 58 |
| ❖ Spectre d'absorption.....   | 59 |
| ❖ Moment dipolaire de transition $S_0-S_1$ .....                        | 60 |
| b- béta TOH.....  | 60 |
| ❖ Spectre d'absorption.....   | 61 |
| ❖ Moment dipolaire de transition $S_0-S_1$ .....                        | 61 |
| c- gamma TOH.....   | 61 |
| ❖ Spectre d'absorption.....   | 62 |
| ❖ Moment dipolaire de transition $S_0-S_1$ .....                        | 62 |
| d- delta TOH.....   | 63 |
| ❖ Spectre d'absorption.....   | 63 |
| ❖ Moment dipolaire de transition $S_0-S_1$ .....                        | 64 |
| IV- Conclusion .....  | 64 |
| Bibliographie.....  | 65 |
| <b>Conclusion générale</b> .....  | 66 |

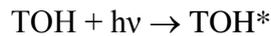
## **Abréviations**

BDE : bond dissociation enthalpy  
CI : configuration interaction  
CIS : configuration interaction singles  
DFT : density functional theory  
 $E_0$  : total electronic energy  
ETE : electron transfer enthalpy  
GGA : generalized gradient approximation  
HF : Hartree Fock  
HAT : hydrogen atom transfer  
IP : ionization potentiel  
KS : Kohn Sham  
LDA : local density approximation  
PA : proton affinity  
PDE : proton dissociation enthalpy  
SET-PT : single-electron transfer-proton transfer  
SPLET : sequential proton loss electron transfer  
SOS : sum over states  
TDDFT : time dependent density functional theory  
 $TO^\bullet$  : radical de tocophérol  
 $TO^-$  : anion de tocophérol  
 $TO^{+\bullet}$  : cation de tocophérol radical  
TOH : tocophérol substitué par un hydrogène sur le carbone 1  
TOMe : tocophérol substitué par un méthyle sur le carbone 1  
TOEth : tocophérol substitué par un éthyle sur le carbone 1  
ZPE : zero-point energy

**Introduction générale**

La spectrométrie d'absorption moléculaire, dans les domaines ultraviolet et visible, constitue une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'espèces inorganiques et organiques [1].

Lors du processus d'absorption de la radiation UV-Vis, la molécule de tocophérol (TOH) est transformée en une espèce excitée électroniquement TOH\* conformément à la relation:



où  $h\nu$  représente la radiation incidente. La durée de vie de cette espèce excitée (TOH\*) est généralement très courte (de  $10^{-8}$  à  $10^{-9}$  s). Elle perd alors son énergie via un processus de relaxation (le plus fréquent correspond à la transformation de l'énergie d'excitation en chaleur) ou par la formation d'espèces nouvelles conformément à un processus de photodécomposition. L'émission de lumière due à la fluorescence ou la phosphorescence, est une alternative possible [2].

La spectrométrie UV-Vis est un complément de la spectrométrie infra-rouge (concerne les transitions de vibration-rotation des molécules qui mettent en jeu des écarts énergétiques relativement faibles). Elle s'intéresse aux transitions électroniques des molécules caractérisées par des écarts énergétiques plus importants que ceux des transitions de vibration-rotation.

Les composés absorbant dans l'UV sont ceux qui comportent des électrons non liants (électrons n) ou qui sont des systèmes à liaisons doubles conjuguées (électrons  $\pi$ ), tels que les composés aromatiques.

Dans le domaine de l'analyse quantitative, la spectrophotométrie UV-Vis s'avère être un outil très efficace. Il est fait appel à cette technique dans divers domaines tels que ceux de la chimie, biochimie, recherche industrielle, analyse clinique et dans des études relatives à l'environnement. Nous pouvons citer, comme applications spécifiques, l'étude des vitamines [3], des protéines et des enzymes en biochimie. Cette méthode est aussi utilisée pour la détermination d'impuretés dans des échantillons organiques.

La simulation des spectres UV-Vis par les méthodes de calcul chimique est particulièrement très utile, puisque les approches modernes peuvent fournir de bons résultats comparables à ceux obtenus par l'expérience. Dans ce sens, la méthode basée sur la théorie "Time-Dependent-Density Functional" (TD-DFT) [4], donne des résultats très précis.

Plus récemment, il a été montré par une recherche menée sur 500 composés, tels que les molécules bio-organiques et les colorants, que le calcul des états excités est plus précis avec l'utilisation des fonctionnelles hybrides [5]. De telles approches donnent, pour chaque transition électronique, les énergies correspondantes, et par conséquent, la longueur d'onde qui en découle.

La spectroscopie du tocophérol a été un sujet de recherche intensive dû à l'importance du chromophore de la vitamine E en spectroscopie ultra-violette proche.

Dans le cadre de ce travail, et en vue d'une réduction du temps de calcul, nous avons considéré des modèles du tocophérol. La géométrie de l'état fondamental a été optimisée à l'aide du programme de calculs Gaussian03 (G03) [6], et en utilisant les fonctionnelles hybrides B3LYP [7] et PBE0 [8]. La comparaison des résultats obtenus aux données expérimentales nous permettra de choisir la fonctionnelle la plus appropriée pour la prédiction des paramètres structuraux, et de l'activité antioxydante du tocophérol. De même, il sera procédé au choix de la base parmi les deux bases d'orbitales considérées dans ce travail (les bases 6-31G\* et 6-311++G\*\*). La méthode de calcul finalement retenue, sera utilisée pour l'estimation des valeurs de longueurs d'onde d'absorption de nos composés et l'établissement du spectre d'absorption correspondant.

Quatre volets sont consignés dans ce mémoire qui s'articule en quatre chapitres :

Après cette introduction générale, nous présentons dans le premier chapitre de ce mémoire, des généralités concernant les huiles végétales. Les principes généraux des méthodes de la chimie quantique sont ensuite exposés brièvement dans le chapitre deux, où, nous nous limitons cependant, aux méthodes utilisées dans ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats concernant les propriétés structurales et l'activité antioxydante de nos quatre formes de composés. Leurs propriétés spectroscopiques, telles que la longueur d'onde d'absorption, la force d'oscillateur, ainsi que le spectre d'absorption, seront discutées dans le quatrième et dernier chapitre.

Nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons les principaux résultats de notre travail puis nous citerons les perspectives qui en découlent.

### Bibliographie

- [1]- J. D. Coyle. Introduction to Organic Photochemistry. John Wiley & Sons 1989.
- [2]- Bernard Valeur, Molecular Fluorescence Principles and Applications Wiley-VCH Verlag 2001.
- [3]- A. M. Hossu, M. F. Maria, A. Stoica, M. Ilie, M. Iordan, Ovidius University Annals of Chemistry, 20 (2009) 53.
- [4]- J. P. Perdew, A. Ruzsinsky, J. Tao, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, G. I. Csouka, J. Chem. Phys, 123 (2005) 062001.
- [5]- E. A. G. Brémond, J. Kieffer, C. Adamo, J. Mol. Struct. (Theochem), 04 (2010) 038.
- [6]- Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [7]- A. D. Becke, Density functional, Thermochemistry III, J. Chem. Phys, 98 (1993) 5648.
- [8]- C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys, 110 (1999) 6158.

**Chapitre I :  
Tocophérol et huiles végétales**

## I-Introduction

La vitamine E fait partie de la famille des tocophérols, nom proposé pour la première fois en 1936 par Evans et collaborateurs. Ce nom provient du grec *tokos* pour progéniture et *pherein* pour porter. Cette famille comprend 4 substances: l' $\alpha$ -tocophérol, qui est la vitamine E proprement dite, le  $\beta$ -tocophérol,  $\gamma$ -tocophérol et le  $\delta$ -tocophérol. Ces composés ont, par ailleurs, beaucoup de similitudes structurales avec quatre autres molécules appartenant à la famille des tocotriénols: l' $\alpha$ -tocotriénol,  $\beta$ -tocotriénol,  $\gamma$ -tocotriénol et le  $\delta$ -tocotriénol [1].

La commission sur la nomenclature biochimique (International Union of Pure and Applied Chemistry and International Union of Biochemistry and Molecular Biology Joint Commission on Biochemical Nomenclature, 1982) a décidé d'appeler vitamine E les familles de tocophérols et tocotriénols.

La vitamine E est reconnue comme antioxydant grâce à sa capacité à inhiber les peroxydations lipidiques [2,3]. Elle protège les cellules contre les dommages causés par les radicaux libres, et par conséquent, prolonge la vie cellulaire tout en ralentissant le processus de vieillissement.

La nature et la répartition des tocophérols/tocotriénols au sein des aliments font l'objet d'une littérature abondante. Les sources alimentaires de vitamine E sont soit d'origine végétale, soit d'origine animale. Les produits d'origine végétale constituent la source majeure de vitamine E, les éléments les plus riches étant les céréales et les huiles végétales.

Dans ce qui suit, nous essayerons de présenter les huiles végétales de manière générale. Nous parlerons par la suite de la vitamine E, particulièrement des tocophérols.

## II-Huiles végétales

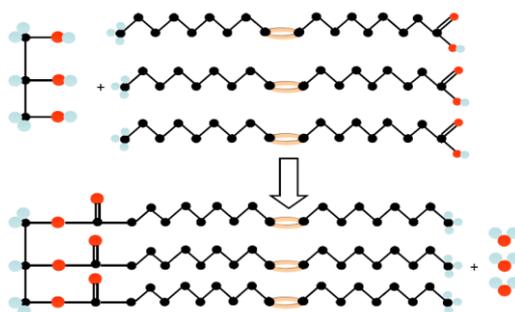
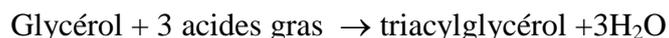
Les huiles végétales constituent un élément indispensable pour le régime alimentaire de l'homme. Elles appartiennent à la classe des lipides et elles sont essentiellement constituées de triglycérides (98%) et de constituants mineurs.

### 1-Composition des huiles végétales

- *Composés majeurs*

- ✓ **Triglycérides**

Ce sont des triacylglycérols qui résultent de l'estérification d'une molécule de glycérol avec trois molécules d'acides gras (Fig.I.1). La composition en triacylglycérol suit généralement un modèle dans lequel l'acide gras, au centre de la molécule de glycérol, est insaturé, selon la formule:



**Fig.I.1.** Formation de triacylglycérides OOO. En rouge: l'atome d'oxygène; en bleu: l'atome d'hydrogène; en noir: l'acide gras; en rose: la double liaison

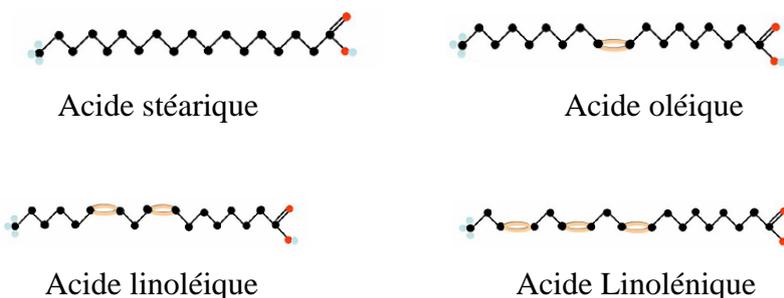
Les triacylglycérides principaux de l'huile d'olive sont POO (18,4 %), SOO (5,1 %), POL (5,9 %), OOO (43,5 %), OOL (6,8 %) (P: acide palmitique; O: acide oléique; S: acide stéarique; L: acide linoléique).

#### ✓ Acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques à chaîne carbonée plus ou moins longue, ils sont caractérisés par leur insolubilité dans l'eau et la solubilité dans les solvants organiques. Ils sont regroupés en fonction des types de liaison entre les atomes de carbone (Fig.I.2) :

- Les acides gras saturés ne comportant aucune double liaison.
- Les acides gras mono insaturés avec une double liaison dans la chaîne carbonée.
- Les acides gras poly-insaturés avec plusieurs doubles liaisons.

Les huiles végétales comestibles contiennent rarement des acides gras à chaînes ramifiées, ou avec un nombre impair de carbones, ou des acides gras insaturés avec moins de seize ou plus de vingt atomes de carbone. Le Tableau I.1 montre la composition en acides gras de quelques huiles végétales.



**Fig.I.2.** Structure chimique de quelques acides gras

Les huiles se distinguent les unes des autres par une répartition différente entre acides gras saturés (AGS), acides gras mono-insaturés (AGMI), acides gras poly-insaturés de la famille des oméga-6 (AGPI $\omega$ 6) et acides gras poly-insaturés de la famille des oméga-3

(AGPI $\omega$ 3). Ces acides gras sont dits « essentiels » car ils ne peuvent pas être synthétisés par l'homme et doivent donc être apportés par l'alimentation.

On peut classer les huiles végétales selon leur profil en acides gras:

- huiles oléiques, dont l'acide gras majoritaire est l'acide oléique (AGMI): huile d'olive, de colza, d'arachide, de noisette. L'acide oléique joue un rôle positif vis-à-vis des marqueurs biologiques du risque cardiovasculaire. Indirectement, il permet de rééquilibrer les apports lipidiques en limitant les apports en AGS ou en AGPI plus oxydables.
- huiles linoléiques, dont l'acide gras majoritaire est l'acide linoléique (AGPI $\omega$ 6): huile de maïs, de pépin de raisin, de tournesol, de soja, de noix.
- huiles  $\alpha$ -linoléiques, dont le pourcentage en acide  $\alpha$ -linoléique (AGPI $\omega$ 3) est significatif (huile de colza, de noix, de soja, de germe de blé) ou élevé (huile de lin).

| Acides gras           |        | Huile d'olive | Huile de colza | Huile de noix de coco | Huile de maïs | Huile de coton | Huile de tournesol |
|-----------------------|--------|---------------|----------------|-----------------------|---------------|----------------|--------------------|
| Acide myristique      | C14 :0 | ≤ 0.05        | 0.1-0.2        | 16.5-20.8             | 0-0.3         | 0.6-1.0        | 0-0.1              |
| Acide palmitique      | C16 :0 | 7.5-20.0      | 3.0-5.0        | 8.2-10.2              | 9.1-16.8      | 21.0-26.8      | 5.5-7.7            |
| Acide palmitoléique   | C16 :1 | 0.3-3.5       | 0.2-0.6        | -                     | 0-0.3         | 0-1.3          | 0-0.3              |
| Acide heptadécanoïque | C17 :0 | ≤ 0.3         | -              | -                     | -             | -              | -                  |
| Acide heptadécénoïque | C17 :1 | ≤ 0.3         | -              | -                     | -             | -              | -                  |
| Acide stéarique       | C18 :0 | 0.5-5.0       | 1.0-2.0        | 2.3-3.4               | 1.4-3.0       | 2.0-3.3        | 2.8-6.5            |
| Acide oléique         | C18 :1 | 55.0-83.0     | 52.0-67.0      | 4.3-8.1               | 20.0-38.0     | 14.0-22.0      | 14.0-38.0          |
| Acide linoléique      | C18 :2 | 3.5-21.0      | 16.0-24.8      | 0.7-2.0               | 39.5-65.0     | 46.5-58.0      | 48.2-74.2          |
| Acide linolénoïque    | C18 :3 | ≤ 0.9         | 6.5-14.0       | 0-trace               | 0.6-1.4       | 0-0.4          | 0-0.1              |
| Acide arachidique     | C20 :0 | ≤ 0.6         | 0.2-0.8        | 0.1                   | 0.3-0.7       | 0.2-0.5        | 0.2-0.4            |
| Acide eicosénoïque    | C20 :1 | ≤ 0.4         | 0.9-2.4        | 0-trace               | 0.2-0.4       | 0-0.1          | 0-0.2              |
| Acide béhénique       | C22 :0 | ≤ 0.2         | 0.1-0.5        | -                     | 0-0.5         | 0-0.6          | 0.7-1.3            |
| Acide lignocérique    | C24 :0 | ≤ 0.2         | 0-0.2          | -                     | 0-0.3         | -              | 0-0.4              |

Tableau I.1: pourcentage des acides gras dans quelques huiles végétales

- **Composés mineurs**

Ils diffèrent d'une huile à une autre et sont de natures diverses. Ils comprennent des phospholipides, des lipides complexes et des constituants non glycériques tels que la vitamine E, les phytostérols (matière grasse végétale), les composés phénoliques et des colorants comme le carotène et la chlorophylle. Ils jouent un rôle important dans la caractérisation des huiles végétales.

- ✓ **Antioxydants**

Ils font partis des composés mineurs. Les antioxydants sont des molécules capables d'empêcher l'oxydation des autres molécules. Concernant les huiles végétales, ils permettent de prolonger la durée de vie des acides gras, de donner le goût et la couleur aux huiles. Les antioxydants présents dans les huiles végétales sont principalement la vitamine E, le  $\beta$ -carotène, et les composés phénoliques.

L'huile d'olive a la particularité de contenir plus de composés phénoliques que toutes les autres huiles végétales ce qui assure ses qualités. L'huile d'olive possède une composition nutritionnelle équilibrée en acides gras, modérée en acide palmitique et très riche en acide oléique. Néanmoins, c'est la présence de composés phénoliques particuliers qui lui confère une haute stabilité contre l'oxydation avec une couleur et une saveur uniques, la distinguant des autres huiles.

Les composés phénoliques contribuent fortement au goût piquant, à l'astringence et à l'amertume des huiles [2]. Mais si les composés phénoliques sont aujourd'hui au centre de nombreuses études théoriques et expérimentales [4-6], c'est surtout pour leur potentiel en matière de prévention de plusieurs maladies ayant affaire avec la santé humaine [3].

Différentes familles de composés phénoliques sont présentes dans les olives et les huiles:

- Les dérivés sécoiridoïdes qui sont des composés glycosylés issus du métabolisme secondaire des terpènes. Parmi eux, l'oleuropéine est le composé majoritaire dans les feuilles d'olivier et dans les olives et c'est le principal responsable de l'amertume des olives [7].

Le ligstroside (un groupement hydroxyle de moins que l'oleuropéine) est également présent en grande quantité dans l'olive. Cependant, lors de la transformation en huile d'olive, ces molécules sont hydrolysées en de nombreux dérivés de masses moléculaires très variables, les plus grosses molécules résiduelles étant leurs dérivés aglycones.

- les phénols simples: deux sous catégories avec les alcools phénoliques et les acides phénoliques. Dans le premier groupe on retrouve l'hydroxytyrosol et le tyrosol [4].

Ces deux composés sont directement dérivés de l'hydrolyse de l'oleuropéine et du ligstroside. Dans le groupe des acides phénoliques, on peut citer l'acide caféique, l'acide férulique, l'acide p-coumarique ou encore l'acide vanillique qui sont également, généralement retrouvés dans les huiles [5, 8-10].

- des flavonoïdes se trouvent également en grande proportion dans les composés mineurs des huiles végétales, on cite par exemple l'apigénine et la lutéoline [11-13].

- les lignanes telles que le pinorésinol, l'acetoxypinorésinol et l'acide élenolique sont également présents dans les huiles végétales.

### ✓ Tocophérols

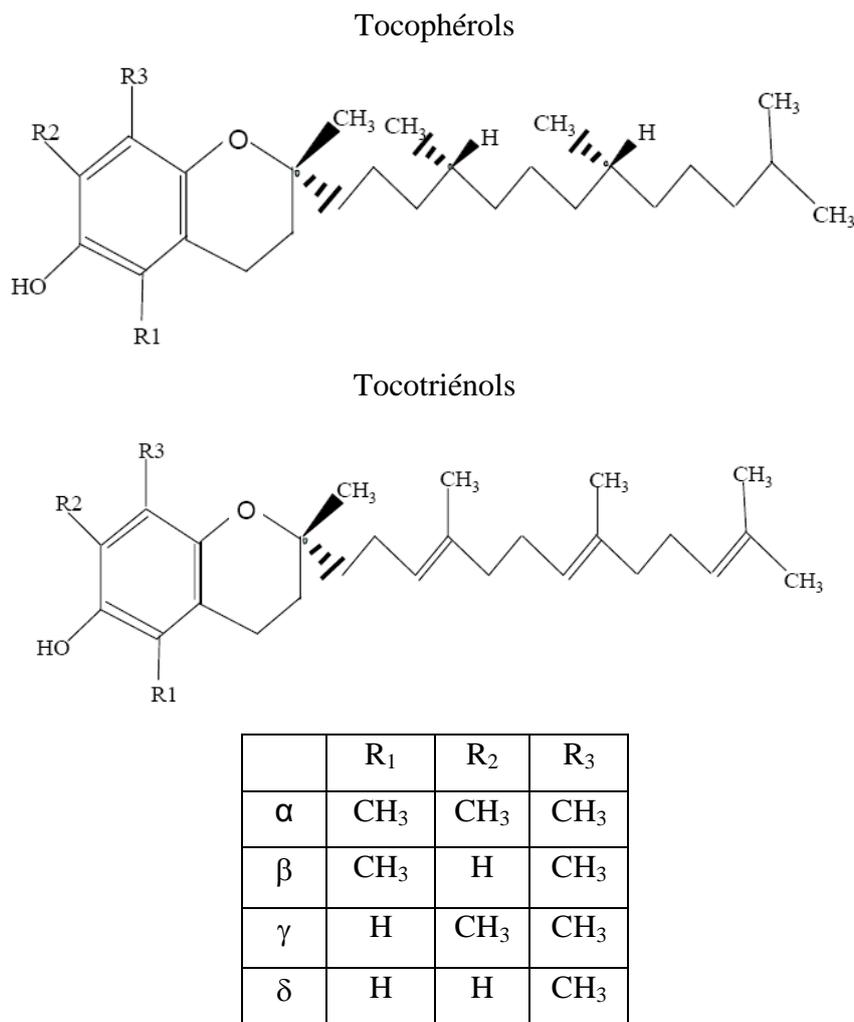
Le tocophérol est le nom scientifique de la vitamine E, ce dernier inclut deux familles de composés: tocophérols et tocotriénols. Ces molécules sont constituées d'un noyau chromane plus ou moins méthylé et d'une chaîne polyisoprénique plus ou moins saturée (Fig.I.3). Les tocotriénols se différencient des tocophérols par la présence de trois doubles liaisons sur la chaîne latérale.

On a dénombré, pour chaque famille, quatre formes:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $\delta$  qui ne diffèrent que par le nombre et la position de groupes méthyle  $\text{CH}_3$  sur le noyau aromatique. Cette différence structurale conduit toutefois à divers pouvoirs antioxydants.

Les tocophérols comprennent 32 stéréoisomères différents, répartis en quatre paires d'énantiomères: *RRR-SSS*, *RSR-SRS*, *RRS-SSR*, *RSS-SRR*.

Le  $\alpha$ -tocophérol, par exemple, peut avoir les structures *RRR*, *RSR*, *RRS*, *RSS*, *SRR*, *SSR*, *SRS* et *SSS*, mais parmi celles-ci, le seul stéréoisomère retrouvé dans la nature est le (2*R*, 4'*R*, 8'*R*)- $\alpha$ -tocophérol, c'est-à-dire le *RRR*- $\alpha$ -tocophérol.

Ces molécules ont donc des propriétés physico-chimiques identiques tels que le point de fusion, le point d'ébullition, la densité, la solubilité, etc. A ce titre, elles ne peuvent être séparées les unes des autres par des méthodes dépendant de ces propriétés, mais elles sont dotées de propriétés chirales différentes. Leur biosynthèse s'effectue dans les plantes, les algues et les champignons mais pas chez les animaux. Les quantités les plus importantes sont retrouvées dans les céréales et les huiles végétales.



**Fig.I.3.** Structure des tocophérols et des tocotriénols

Dans le commerce, la vitamine E se présente généralement, soit sous la forme de *RRR*- $\alpha$ -tocophérol, le stéréoisomère naturel, soit sous une forme synthétique, appelée *all-racemic*- $\alpha$ -tocopherol ou *all-rac*- $\alpha$ -tocopherol, qui est un mélange en quantités quasi égales des huit stéréoisomères de l' $\alpha$ -tocophérol.

De plus, le tocophérol peut exister soit sous forme non estérifiée, soit plus fréquemment, sous forme estérifiée. Les esters de tocophérol s'obtiennent par estérification du groupement hydroxyle du cycle chromanol avec de l'acétate, ou encore avec du succinate, du nicotinate ou du phosphate. Ces formes estérifiées ont l'avantage d'être plus stables et moins sensibles à l'oxydation.

Les tocophérols (Fig.I.3) sont reconnus pour leur double action bénéfique. En effet, ils ont tout d'abord l'atout d'être une vitamine (vitamine E) et ils ont également une forte activité antioxygène [14]. La teneur totale en tocophérols, dans les huiles d'olive, est très

variable puisqu'elle a été reportée dans une gamme allant de quelques mg à 450 mg/kg d'huile [15]. L'alpha-tocophérol est le plus fréquent dans la nature et le plus actif biologiquement, il représente à lui seul 90% de la totalité des tocophérols, mais on trouve également un peu de beta et de gamma tocophérols, alors que le delta tocophérol n'est présent qu'à l'état de traces [16], c'est pourquoi il est convenu d'exprimer la teneur en vitamine E en alpha tocophérol.

Dans ce travail on s'intéresse au tocophérol car, il est présent dans toutes les huiles végétales alors que le tocotriénol est absent dans certaines d'eux, comme il est montré dans le tableau.I.2.

| Aliment             | Tocophérols ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) |          |          | Tocotriénols ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) |          |          |
|---------------------|---|----------|----------|--|----------|----------|
|                     | $\alpha$                                | $\gamma$ | $\delta$ | $\alpha$                                 | $\gamma$ | $\delta$ |
| Huile de palme      | 198                                     | -        | 11       | 210                                      | 408      | 87       |
| Huile de tournesol  | 765                                     | -        | -        | -  | -        | -        |
| Huile de noix       | 12                                      | 517      | 61       | -  | -        | -        |
| Huile de noix cacao | 3                                       | -        | 13       | 8  | 32       | -        |
| Huiles de noisette  | 425                                     | 68       | 17       | -  | -        | -        |
| Huile de maïs       | 263                                     | 1365     | 88       | -  | -        | -        |

**Tableau.I.2:** Teneur en tocophérol et tocotriénol dans quelques lipides.

L'alpha tocophérol a longtemps été reconnu comme un puissant antioxydant. La recherche scientifique a maintenant montré que l'équipe complète de vitamine E est beaucoup plus efficace, les différentes formes de vitamine E ont des effets anti-radicalaires complémentaires. Le gamma tocophérol est capable d'immobiliser et d'éliminer des radicaux libres très toxiques tels que le peroxyde d'azote. Il peut aussi protéger les cellules des effets mutagènes qui pourraient provoquer différentes formes de cancers.

## 2-Oxydation des huiles végétales

Les huiles végétales, une fois extraites, doivent faire face aux problèmes de dégradation et particulièrement des corps gras qui y sont majoritaires.

La dégradation des acides gras est essentiellement de type oxydatif. Elle concerne particulièrement les acides gras insaturés. Les métaux (fer, cuivre, étain, ...) présents en traces dans les huiles peuvent favoriser son oxydation [17,18]. La lumière (telle que la lumière solaire) induit aussi la photo-oxydation de l'oxygène et génère l'oxygène singulet qui oxyde à

son tour ces huiles. Les radicaux hydroxyles et l'oxygène singulet sont les deux principaux radicaux susceptibles d'amorcer la peroxydation lipidique.

#### ✓ Rôle des tocophérols

Ils interviennent dans l'inactivation des formes réactives de l'oxygène, qui est donc impliquée dans la problématique du stress oxydant.

La vitamine E est reconnue comme antioxydant, grâce à sa capacité à inhiber les peroxydations lipidiques. A cet égard, elle participe, avec de nombreuses autres substances, à lutter contre les formes réactives de l'oxygène (FROs).

L'organisme produit continuellement des radicaux libres, des composés particulièrement réactifs comportant des électrons célibataires. Les radicaux libres endommagent les composants cellulaires aussi divers que les protéines, les lipides ou l'ADN. Les réactions radicalaires se propagent en chaîne: les molécules déstabilisées par un électron célibataire deviennent à leur tour des radicaux libres. Les antioxydants ont pour objectif de stopper ce processus en neutralisant les radicaux libres [19], pour diminuer leur nocivité. Ainsi, la vitamine E a la capacité de capter et de stabiliser l'électron célibataire des radicaux libres, suivant la réaction:



Le tocophérol porteur d'un radical peut réagir avec un nouveau radical libre pour former une espèce neutre, ou être régénéré par la vitamine C, le glutathion ou le coenzyme Q10.

En outre, la forme  $\alpha$ - tocophérol est celle qui a la plus grande activité vitaminique (vitamine E), car elle seule est retenue par le foie pour être incorporée dans les lipoprotéines circulantes. Mais, elle représente la forme la moins stable lors du chauffage. Li et al (2002) [20] ont montré qu'un mélange de tocophérols était plus efficace vis-à-vis de la peroxydation lipidique que l'  $\alpha$ - tocophérol seul.

La vitamine E joue essentiellement son rôle d'antioxydant dans les membranes biologiques. Les mitochondries, qui sont génératrices de radicaux libres, contiennent un taux élevé de vitamine E dans leur membrane lipidique, constituée d'acides-gras poly-insaturés et soumis au stress oxydant.

La vitamine E est largement utilisée comme antioxydant dans les produits cosmétiques et les aliments. Elle lutte contre le vieillissement de la peau, elle est présente dans de nombreux produits cosmétiques, elle est instable sous forme libre et souvent elle existe dans les produits pharmaceutiques sous forme d'acétate.

Nous avons choisi de mesurer le pouvoir antioxydant de la vitamine E, en utilisant les méthodes de la chimie quantique.

**Bibliographie**

- [1]- M.C. Seppanen, Q. Song, A.S. Csallany, *J Am Oil Chem Soc*, 87. (2010). 469.
- [2]- E.O. Aluyor, C.E. Ozigagu, O.I. Oboh, P. Aluyor, *Scientific Research and Essay*, 4. (2009) 191.
- [3]- E. Vierhuis, M. Servili, M. Baldioli, H. A. Schols, A. G. J. Voragen, G. Montedoro. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 49. (2001) 1218.
- [4]- N.S.A. Malik, J.M. Bradford, *Scientia Horticulturae*, 110. (2006). 274.
- [5]- A. García, M. Brenes, P. García, C. Romero, A. Garrido, *Eur Food Res Technol*, 216. (2003) 520.
- [6]- M. Rahmani, A.S. Csallany, *JAOCS*, 75. (1998) 837.
- [7]- C. Romero, M. Brenes, P. García, A. Garrido, *J. Agric. Food Chem*, 50. (2002) 3654.
- [8]- D.P. Yang, D.X. Kong, H.Y. Zhang. *Food Chemistry*, 104. (2007) 1269.
- [9]- P. Pinelli, C. Galardi, N. Mulinacci, F.F. Vincieri, A. Cimato, A. Romani. *Food Chemistry*, 80 (2003) 331.
- [10]- D. Ryan, K. Robards, S. Lavee. *Journal of Chromatography A*, 832. (1999) 87.
- [11]- D. Ocakoglu, F. Tokatli, B. Ozen, F. Korel. *Food Chemistry*, 15. (2009) 401.
- [12]- M. Murkovic, S. Lechner, A. Pietzka, M. Bratacos, E. Katzogiannos. *J. Biochem. Biophys. Methods*, 61. (2004) 155.
- [13]- D. RYAN, P.D. Prenzler, S. Lavee, M. Antolovich, K. Robards, *J. Agric. Food Chem*, 51. (2003) 2532.
- [14]- V.W. Bowry, K.U. Ingold, *Acc. Chem. Res*, 32. (1999) 27.
- [15]- F. Gutiérrez, B. Jiménez, A. Ruíz, M.A. Albi. *J. Agric. Food Chem*, 47. (1999) 121.
- [16]- E. Psomiadou, M. Tsimidou, D. Boskou, *J. Agric. Food Chem*, 48. (2000) 1770.
- [17]- I. Paz, M. Molero, *J. Amer. Oil Chem. Soc*, 77. (2000) 127.
- [18]- Ben Tekaya I. Hassouma M. (2007). Effet des chlorophylles, du bêta carotène, de l'alpha tocophérol, du tyrosol et de leurs interactions sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive Tunisienne. *Fondamental. OCL Vol 14 n°1 Janvier-février (rapport)*.
- [19]- J.G. Fang, J.B. Zhou, *J. Agric. Food Chem*, 56. (2008) 11458.
- [20]- H. Li, F.R. van de Voort, A.A. Ismail, J. Sedman, R. Cox. *J. Amer. Oil. Chem. Soc*, 77. (2000) 1061.

**Chapitre II :  
Méthodes quantiques**

## I- Introduction

La chimie quantique concerne le développement et l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1], décrivant le mouvement des électrons et des noyaux constitutifs de tout système moléculaire. En résolvant l'équation (indépendante du temps):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien, on obtiendra l'énergie totale E et la fonction d'onde  $\Psi$  du système, à partir de laquelle il sera possible de déterminer toutes les informations sur le système étudié.

Il n'est cependant pas possible de résoudre exactement une telle équation, et des approximations ont donc dû être introduites dans la théorie quantique proposée, dès les années 1920, afin de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger de façon approchée.

L'hamiltonien, pour un système de N noyaux et n électrons, s'écrit:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{k=1}^N \frac{1}{2M_k} \Delta_k - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{r_{ki}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^N \sum_{l>k}^N \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (2)$$

$\Delta_i, \Delta_k$  : sont les opérateurs Laplacien relatifs à l'électron i et au noyau k, respectivement.

$Z_k$  : la charge de noyau k.

$r_{ij}$  : la distance entre les électrons i, j,  $R_{kl}$  : la distance entre les noyaux k, l.

$r_{ki}$  : la distance entre l'électron i et le noyau k.

$-\frac{1}{2} \Delta_i$  : est l'énergie cinétique de l'électron i..

$-\frac{1}{2M_k} \Delta_k$  : l'énergie cinétique des noyaux k.

$-\frac{Z_k}{r_{ki}}$  : le potentiel électrostatique entre l'électron et le noyau.

$\frac{1}{r_{ij}}$  : le potentiel électrostatique entre les électrons i et j.

$\frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}$  : le potentiel électrostatique de répulsion entre les noyaux k et l.

Pour résoudre l'équation (1), on se base sur deux approximations:

- a- L'hypothèse de Born - Oppenheimer [2]: On considère que l'on peut séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons que l'on considère fixes, dans l'étude du mouvement des électrons de la molécule.

b- L'approximation non relativiste: Les effets relativistes sont complètement négligés, l'opérateur quantique de mouvement est supposé être complètement classique: c'est-à-dire, en négligeant la variation de masse des particules avec leurs vitesses, de même que les termes de couplage dus aux spins.

Dans le cadre de l'approximation de Born - Oppenheimer, les propriétés électroniques du système sont obtenues à partir de la partie électronique de la fonction d'onde. Cela revient à résoudre deux équations de Schrödinger, l'une pour la partie électronique, en considérant les noyaux fixes, et l'autre pour la partie nucléaire, avec un potentiel électronique dépendant de R

$$\sum_{k=1}^N \frac{1}{2M_k} \Delta_k = 0 \quad (3) \quad \text{et} \quad \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} = V_{NN} \quad (4)$$

La fonction d'onde approchée du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut alors s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \Psi_N(\mathbf{R}) \quad (5)$$

où  $\Psi_N(\mathbf{R})$  est la fonction d'onde nucléaire,  $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions  $\mathbf{R}$  des noyaux figés,  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{R}$  étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

On peut faire la séparation suivante:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{-1}{2} \Delta_i + \sum_{k=1}^N \frac{-Z_k}{r_{ki}} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{i=j}^n \frac{1}{r_{ij}} + V_{NN} \quad (6)$$

donc:

$$\hat{H} = \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{NN} \quad (7)$$

$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ : étant l'hamiltonien électronique d'une molécule de n électrons et N noyaux.

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit:

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (8)$$

Cette équation est une équation différentielle non séparable en raison de la présence du terme  $\frac{1}{r_{ij}}$  dans l'expression de  $H_e$ . De ce fait, l'équation de Schrödinger ne pourrait être résolue de manière analytique exacte.

Les méthodes de détermination de structure électronique sont caractérisées par différentes approximations mathématiques. Elles sont réparties en:

- - Méthodes semi-empiriques: telles que AM1, MINDO/3, PM3, ...etc implémentées dans les codes: MOPAC, AMPAC, hyperchem, Gaussian, et utilisant des paramètres expérimentaux pour simplifier les calculs.
- - Méthodes empiriques: telles que la méthode de Hückel.
- - Méthodes Ab initio: leurs calculs sont basés seulement sur les lois de la mécanique quantique et les valeurs de quelques constantes physiques, comme la vitesse de la lumière, la constante de Planck, ..., etc.
- - La théorie de la fonctionnelle de la densité.

## II- Cadre Hartree-Fock

Dans le cadre Hartree-Fock (HF), la résolution de l'équation de Schrödinger se fait de manière approchée, en utilisant le principe variationnel dans lequel la fonction d'onde approchée est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater:

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{pmatrix} \quad (9)$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ : est le facteur de normalisation.

$\varphi_i$ : sont les spin-orbitales, où chaque spin-orbitale  $\varphi_i$  est le produit d'une fonction d'espace  $\phi_i$  et d'une fonction de spin.

Elles sont les solutions d'un système d'équations différentielles couplées appelées équations de Hartree-Fock,

$$\hat{F}\phi_i(\varepsilon_i) = \varepsilon_i\phi_i(\varepsilon_i) \quad (10)$$

où  $\hat{F}$  est l'opérateur de Fock,

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_K}{r_{ki}} + \sum_j (2\hat{J}_j(\varepsilon_i) - \hat{K}_j(\varepsilon_i)) \quad (11)$$

$\hat{J}_j$ : l'opérateur Coulombien représentant le potentiel moyen créé par les autres électrons,

$$J_j(1)\phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right\} \phi_i(1) \quad (12)$$

$\hat{K}_j$ : l'opérateur d'échange,

$$K_j(1)\phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right\} \phi_j(1) \quad (13)$$

L'énergie moyenne du système, à couches fermées contenant  $2n$  électrons, définie par:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (14)$$

où:  $h_{ii}$  est la partie monoélectronique définie par:

$$h_{ii} = \int \phi_i(1) \left( -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_k \frac{Z_k}{r_{1k}} \right) \phi_i(1) d\tau_1 \quad (15)$$

Les éléments de matrice de la partie biélectronique sont donnés par:

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) . d\tau_1 d\tau_2 \quad (16)$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) . d\tau_1 d\tau_2 \quad (17)$$

Les intégrales  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont respectivement appelées intégrales de Coulomb et intégrales d'échange. L'intégrale de Coulomb a un équivalent en mécanique classique, alors que l'intégrale d'échange provient de l'indiscernabilité des électrons. Les intégrales de Coulomb et d'échange prennent en compte les interactions entre électrons.  $J_{ij}$  représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales  $\phi_i$  et  $\phi_j$ , respectivement. L'intégrale d'échange  $K_{ij}$  est non nulle seulement si les deux orbitales  $\phi_i$  et  $\phi_j$  sont associées à la même partie de spin. Lorsque les spins sont identiques,  $K_{ij}$  apparaît comme une correction à  $J_{ij}$ .

Le calcul des éléments de matrice  $h_{ii}$ ,  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  nécessite la connaissance des orbitales  $\phi_i$ . Celles-ci sont déterminées en même temps que l'énergie, en utilisant le principe variationnel.

On résout l'équation (10) et l'opérateur de Fock, on déduit un nouveau jeu de fonction  $\phi_i$ , à partir duquel on calcule à nouveau l'opérateur et ainsi de suite jusqu'à la convergence: c'est à dire lorsque le jeu d'orbitales obtenu est très proche du jeu d'orbitales qui a permis de l'obtenir. Ce processus est nommé auto-cohérent (ou self-consistent).

Dans la théorie Hartree-Fock, valable uniquement pour l'état fondamental (ou l'état de plus basse énergie pour une symétrie donnée) à cause de son caractère variationnel, l'énergie la plus basse pouvant être obtenue est l'énergie Hartree-Fock, notée  $E_{\text{HF}}$ . Or, cette théorie est approximative; elle prend en compte, de façon moyenne, la répulsion électronique. Les électrons de spin opposés (particulièrement ceux situés dans des orbitales ayant des parties spatiales similaires) exercent, en effet, les uns sur les autres, des forces répulsives dépendant de leurs positions instantanées. Or, dans le modèle de Hartree-Fock, cet effet est en partie négligé puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé par

tous les autres. La contribution à l'énergie totale de cette interaction électronique d'origine quantique est faible, mais elle devient importante lorsque de petites différences d'énergie sont en jeu. Elle est, en particulier, souvent capitale pour la formation d'une liaison chimique. La prise en compte des effets de corrélation peut se révéler essentielle pour l'obtention de certaines propriétés atomiques ou moléculaires. L'énergie de corrélation d'un système comme étant la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie exacte non-relativiste du système:

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (18)$$

Il existe plusieurs méthodes qui permettent de calculer  $E_{corr}$ .

### 1- Théorie de perturbation Møller-Plesset (MP) [3]

La méthode de perturbation due à Møller-Plesset, est basée sur la théorie des perturbations et est généralement notée MPn, n étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6. Cette méthode est une adaptation aux systèmes polyélectroniques de la théorie, plus générale, développée par Rayleigh et Schrödinger et connue sous le nom de théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT-Many Body Perturbation Theory).

La perturbation la plus couramment utilisée est cette perturbation au deuxième ordre. Elle est connue sous le nom de « MP2 ». Cette méthode permet de prendre en compte une grande partie de l'énergie de corrélation. Elle est perturbative et est basée sur une référence unique (la fonction d'onde de Hartree-Fock). Il faut noter que les énergies calculées par la méthode de Møller-Plesset peuvent être trouvées inférieures à l'énergie exacte du système du fait du caractère perturbatif de la méthode. Cette méthode est très efficace et nécessite dans la pratique des temps de calcul acceptables.

### 2- Méthodes d'interaction de configurations (CI)

Dans la méthode d'Interaction de Configurations (ou CI pour Configuration Interaction), la fonction d'onde d'essai est écrite comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater dont les coefficients sont obtenus en minimisant l'énergie, elle est donc variationnelle. En écrivant:

$$\psi = C_0\psi_0 + \sum_{i,\mu} C_i^\mu \psi_i^\mu + \sum_{i,j} \sum_{\mu,\nu} C_{i,j}^{\mu,\nu} \psi_{i,j}^{\mu,\nu} + \dots \quad (19)$$

où  $\psi_0$  est le déterminant HF de référence,  $\psi_i^\mu$  et  $\psi_{i,j}^{\mu,\nu}$  sont respectivement les déterminants Hartree-Fock où une orbitale est excitée (simple excitation) ou deux orbitales sont excitées (double excitation), ainsi de suite (triple, quadruple, ... excitation). Les électrons des orbitales

occupées  $i$  et  $j$  sont excités dans les orbitales non occupées ou virtuelles  $\mu$  et  $\nu$ . Ce type de calcul est appelé *full CI* ou *IC complète* dans la limite d'une base donnée.

### III- Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé à l'origine par Thomas [4] et Fermi selon lequel les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [5], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(R)]$  associée à un principe variationnel, ce qui a permis de placer les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [6] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock, à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

En DFT, l'énergie d'un système électronique peut être définie en termes de sa probabilité de densité électronique  $\rho$ . Pour un système comportant  $n$  électrons:

\*  $\rho(r)$  représente toute la densité électronique en un point de l'espace  $r$ . Selon la DFT, l'énergie électronique  $E$  est une fonctionnelle de la densité  $E[\rho]$ .

\* sa fonction d'onde aurait trois coordonnées pour chaque électron et en plus, si le spin est inclus, donc il serait décrit par un total de  $4n$  coordonnées, or la densité électronique dépend seulement de trois coordonnées, indépendamment du nombre d'électrons  $n$  du système.

#### 1- Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La formulation de Hohenberg et Kohn repose sur deux théorèmes, qui furent énoncés et démontrés par ces mêmes auteurs [5].

**a- Premier théorème:** pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , ce potentiel est déterminé par la densité de la particule dans son état fondamental  $\rho_0(r)$

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(r) & \leftarrow & \rho_0(r) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(r) & \rightarrow & \Psi_0(r) \end{array} \quad (20)$$

**b- Second théorème:** la densité exacte  $\rho$  d'un tel système est celle qui minimise son énergie.

$$E_0[\rho] \leq E[\rho'] \quad (21)$$

$\rho'$  : autre densité

La DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental.

$$E[\rho] = F[\rho(r)] + \int V(r) \cdot \rho(r) dr \quad (22)$$

où,  $F[\rho(r)]$  : fonctionnelle de Hohenberg et Kohn,  $V(r)$  : Potentiel externe.

Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle  $F[\rho(r)]$ .

## 2- Formalisme de Kohn-Sham

Kohn et Sham [6], avec l'introduction des orbitales atomiques, ont développé le théorème de Hohenberg-Kohn pour un ensemble d'électrons agissant l'un sur l'autre. L'énergie du système est donc une fonctionnelle de la densité.

Elle peut être scindée en deux parties:

- Energie calculée exactement et qui considère des électrons comme particules non interactives.
- Une petite correction pour l'interaction électron-électron.

Après le formalisme de Kohn-Sham, l'énergie électronique de l'état fondamental d'un système de n électrons et N noyaux peut exprimer comme suit:

$$E[\rho] = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=0}^n \int \Psi_i^*(r_1) \Delta_i \Psi_i(r_1) dr_1}_{\textcircled{1}} - \underbrace{\sum_{k=0}^N \int \frac{Z_k}{r_{ki}} \rho(r_1) dr_1}_{\textcircled{2}} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2}_{\textcircled{3}} + \underbrace{E^{xc}[\rho]}_{\textcircled{4}} \quad (23)$$

$\Psi_i (i= 1, 2, \dots, n)$  : orbitales de Kohn –Sham.

- ①- énergie cinétique des électrons sans interaction.
- ②- interaction noyaux-électrons.
- ③- énergie de répulsion électron-électron.
- ④- énergie d'échange-corrélation. Elle représente la correction à l'énergie cinétique résultant de la nature des électrons agissant l'un sur l'autre, et de toutes corrections à l'énergie de répulsion électron-électron.

La densité électronique  $\rho(r)$  de l'état fondamental en un point r de l'espace peut s'écrire ainsi:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(r)|^2 \quad (24)$$

Les orbitales de Kohn –Sham  $\Psi_i$  sont déterminées en résolvant les équations de Kohn-Sham, par l'application du principe vibrationnel, à l'énergie  $E[\rho]$ :

$$\hat{h}_i \Psi_i(r_1) = e_i \Psi_i(r_1) \quad (25)$$

$\hat{h}_i$ : hamiltonien de Kohn-Sham,  $e_i$ : l'énergie de l'orbitale Kohn-Sham associée.

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{k=1}^N \frac{-Z_k}{r_{ki}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V^{xc}(r_1) \quad (26)$$

$V^{xc}$ : potentiel d'échange-corrélation, qui s'exprime comme la dérivée de  $E^{xc}$  par rapport à la densité  $\rho$ :

$$V^{xc}[\rho] = \frac{\partial}{\partial \rho} E^{xc}[\rho] \quad (27)$$

La résolution de l'équation (25) est traitée par SCF, commençant d'une densité; une fonctionnelle, qui est fixe pendant toute l'itération, et qui décrit la dépendance de  $E^{xc}$  à la densité électronique est alors employée pour calculer  $V^{xc}$ .

L'énergie  $E^{xc}$  d'échange-corrélation est divisée en deux termes:

Un terme d'échange  $E^x$  et un autre de corrélation  $E^c$ , tels que:

$$E^{xc}[\rho] = E^x[\rho] + E^c[\rho] \quad (28)$$

Le premier lié aux interactions entre les électrons de même spin alors que le deuxième représente l'interaction entre les électrons de spins opposés.

### 3- Fonctionnelles utilisées en DFT

Actuellement, les fonctionnelles les plus utilisées en DFT sont choisies parmi trois types.

#### a- Approximation Locale de la Densité (LDA)

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite «LDA» stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante.

On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante:

$$E_{LDA}^{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (29)$$

où  $\varepsilon_{xc}$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle.

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons.

On peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [7] comme approximation de  $\varepsilon_x$ :

$$E_{LDA}^{x,Dirac}[\rho] = -c_x \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (30)$$

où  $c_x$  est une constante donnée par:

$$c_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (31)$$

En revanche, dans l'approximation LDA, aucune forme analytique exacte n'est connue pour  $E^c[\rho]$  [8-10], plusieurs formulations pour cette fonctionnelle ont été alors développées.

L'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation) présente la dépendance de spin dans les fonctionnelles, et utilise différentes densités  $\rho^\alpha$  et  $\rho^\beta$  pour les électrons de spins différents.

$$E_{LSDA}^x[\rho] = -2^{1/3} c_x \int (\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}) dr \quad (32)$$

L'approximation LDA est en général, mauvaise pour les petites molécules. Elle donne de mauvaises énergies de dissociation, mais d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométries, fréquences).

#### b- Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

La densité électronique d'un système n'est, en général, pas uniforme, et peut même varier très rapidement dans l'espace, par exemple, lorsque l'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsque l'on passe d'un atome à un autre dans une molécule. Dans ces cas, l'approximation LDA n'est pas adaptée. La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction à la fois, de la densité électronique et de son gradient. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA:

$$E^{xc}[\rho] = E_{LDA}^x[\rho] + E_{LDA}^c[\rho] + E_{LDA}^c[\rho] + E_{GGA}^x[\rho] + E_{GGA}^c[\rho] \quad (33)$$

Le développement de la partie d'échange:

$$E_{GGA}^x[\rho, \nabla\rho] = E_{LDA}^x - \int F[s(r)] \rho^{4/3}(r) dr \quad (34)$$

où  $F$  : est une fonction du gradient de la densité

$$s(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \quad (35)$$

Nous citerons les fonctions de Becke (B99) [11], Perdew (PW86) [12] et celle de Handy et Cohen [13]:

$$E_{B88}^x = -b \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6x_{\sigma} \sin n^{-1}x_{\sigma}} dr \quad (36)$$

Avec  $\sigma$  étant  $\alpha$  ou  $\beta$ ,  $b = 0.0042$  u.a.,  $x = \sqrt{r_e}$ , où  $r_e$  est le rayon de la sphère représentant le

volume d'un électron: 
$$\left(\frac{4}{3}\pi r_e^3 = \frac{1}{\rho}\right) \quad (37)$$

Les fonctions de corrélation: ont des formes analytiques plus compliquées.

Nous pouvons citer les fonctionnelles Lee. Yang. Parr (LYP) [14-15] :

$$E_{LYP}^c = -a \int \frac{\rho}{1+d\rho^{-1/3}} dr - ab \int \omega \rho^2 \left[ c\rho^{8/3} + |\nabla\rho|^2 \right] - \frac{11}{24} \rho^2 |\nabla\rho|^2 dr \quad (38)$$

$$\omega = \frac{e^{-c\rho^{-1/3}}}{1+d\rho^{-1/3}} \rho^{-1/3} \quad (39) \quad \delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}} \quad (40)$$

avec  $a = 0.04918$ ,  $b = 0.132$ ,  $c = 0.2533$  et  $d = 0.349$ .

Les fonctionnelles d'échange-corrélation GGA représentent une amélioration très importante des fonctionnelles LDA, les plus utilisées:

- la fonctionnelle d'échange B88 combinée à la fonctionnelle de corrélation VWN (B88VWN) [16]

- la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [17].

c- **Fonctionnelles hybrides**: appelés parfois Adiabatic Connexion Method ACM [18-20]

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique.

Le formalisme de Kohn-Sham suppose le système des électrons non interagissants, or, dans la réalité les électrons interagissent, donc on exprime la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation  $E^{xc}[\rho]$  comme une intégration qui relie les deux limites: système non interagissant-système interagissant.

Elles font intervenir à la fois la fonctionnelle d'échange calculée dans le modèle HF et les fonctionnelles locales et non locales de  $E^{xc}$  de la DFT.

$$E^{xc}[\rho] = (1-a_1) E_{HF}^x[\rho] + a_1 E_{LDA}^x[\rho] + a_2 E_{NLD}^x[\rho] + a_3 E_{LDA}^c[\rho] + a_4 E_{NLD}^c[\rho] \quad (41)$$

Avec  $a_1, a_2, a_3, a_4$  : paramètres semi-empiriques ajustés par Becke [21]

En 1993, Becke introduit des paramètres semi-empiriques pour coupler les fonctionnelles d'échange-corrélation GGA à l'énergie d'échange Hartree-Fock. L'expression de la fonctionnelle la plus utilisée est la fonctionnelle hybride B3LYP (ou Becke 3LYP) qui associe la fonctionnelle d'échange de Beck B88 et la fonctionnelle de corrélation LYP définie précédemment,

$$E_{B3LYP}^{xc} = (1-a_1) E_{LSDA}^x + a_1 E_{HF}^x + a_2 \Delta E_{B88}^x + E_{VWN}^c + a_3 \Delta E_{LYP}^c \quad (42)$$

Les valeurs suivantes pour les trois paramètres  $a_0=0.20$ ,  $a_x=0.72$  et  $a_c=0.81$  ont été déterminées par optimisation des énergies d'atomisation, énergies d'ionisation, affinités électroniques ou protoniques d'un ensemble de molécules test. Ces paramètres peuvent également être considérés comme des paramètres variationnels.

Enfin, de nouveaux travaux sont entrepris afin de développer des nouvelles fonctionnelles *ab initio* sans paramètres, citons la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE0) [22], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique.

$$E_{PBE0}^{xc} = E_{PBE}^{xc} + 0.25(E_{KS}^x - E_{PBE}^x) \quad (43)$$

#### IV- Etats excités

Pour obtenir les états électroniques d'une molécule, il est nécessaire de tenir compte explicitement des degrés de liberté électronique.

En effet, les transitions électroniques mettent en jeu une réorganisation du nuage électronique de la molécule. Deux types de méthodes sont le plus utilisés: des calculs de type interaction de configurations (CIS) et des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT).

##### 1- Calculs TD-DFT

Le traitement des systèmes soumis à des champs externes dépend du temps. Par exemple, l'étude des propriétés spectroscopique nécessite la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) [23], qui est une extension des idées et des techniques développées dans le cadre statique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle nous permet de décrire la situation plus générale, d'un système de charges et de spins soumis à l'action de champs externes variables au cours du temps. Cette approche dynamique est basée sur la densité électronique  $\rho(r,t)$  plutôt que sur la fonction d'onde à n corps, du système. En effet, le théorème central de la TD-DFT, est le théorème de Runge-Gross [24] qui stipule que toutes les observables sont uniquement déterminées par la densité.

D'un point de vue numérique, par rapport à la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps (TD-SE) régissant l'évolution temporelle d'un système de n électrons en interaction mutuelle, la complexité est fortement réduite. En effet, la fonction d'onde dépend de  $3n+1$  variables ( $r_1, r_2, \dots, r_n, t$ ) tandis que la densité ne dépend que de quatre variables ( $r, t$ ). C'est une des raisons pour laquelle cette méthode est devenue si populaire en physique atomique et moléculaire ainsi que dans le domaine de la matière condensée. Un schéma

numérique très efficace pour le calcul de la densité électronique  $\rho(r,t)$  est la formulation de Kohn-Sham (KS) de la TD-DFT. Dans cette dernière, les électrons sont indépendants et se déplacent dans un potentiel effectif local construit de telle manière que la densité KS soit la même que celle du système d'électrons interagissant. L'avantage de cette méthode réside dans la simplicité de son implémentation en comparaison des autres méthodes de la chimie quantique comme par exemple, Hartree-Fock dépendant du temps (TD-HF) ou bien la méthode de l'interaction de configurations (CI).

Pour un système de  $n$  électrons, l'équation de Schrödinger dépendant du temps s'écrit:

$$\hat{H}(t)\Psi(1,2,\dots,n,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(1,2,\dots,n,t)}{\partial t} \quad (45)$$

$$\hat{H}(t)\Psi(1,2,\dots,n,t) = T_e + V_{ee} + V(t) \quad (46)$$

$T_e$  : est l'énergie cinétique du système alors que  $V_{ee}$  : est l'énergie potentielle de répulsion électron-électron et  $V(t)$  : le potentiel externe tel que:

$$V(t) = \sum_i^n v_{ext}(\vec{r}_i, t) \quad (47)$$

Les fonctionnelles de la densité électronique considérées sont l'énergie totale  $E(\rho)$  en DFT:

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (48)$$

et l'action  $A[\rho]$  en TD-DFT:

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right| \Psi(t) \right\rangle dt \quad (49)$$

Les points stationnaires par rapport à l'énergie totale  $E(\rho)$  en DFT, et l'action  $A[\rho]$  en TD-DFT, donnent alors, la densité exacte du système  $\rho(\vec{r})$  et  $\rho(\vec{r}, t)$  en DFT et en TD-DFT respectivement. Les équations sont:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_k(r, t) = \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_{KS}(r, t) \right) \Psi_k(r, t) \quad k= 1, \dots, n \quad (50)$$

Avec la densité KS donnée par:

$$\rho(r, t) = \sum_{k=1}^{\infty} f_k |\Psi_k(r, t)|^2 \quad (51)$$

où  $f_k$  sont les nombres d'occupation de l'état fondamental,

$$V_{KS}(r, t) = V_{ext}(r, t) + V_H(r, t) + V^{xc}(r, t) \quad (52)$$

Dans l'expression ci-dessus, le premier terme est le potentiel externe (potentiel des ions, champ laser...), le deuxième est le potentiel de Hartree donné par:

$$V_H(r, t) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}', t) d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (53)$$

Le dernier terme étant le potentiel d'échange-corrélation.

Le choix le plus courant pour  $V^{xc}$  est celui de l'approximation dite de la densité locale adiabatique, qui est une approximation locale dans le temps. Dans cette approximation, la première dérivée de  $A^{xc}$ , est donnée par:

$$v^{xc}[\rho](\vec{r}, t) = \frac{\partial A^{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r}, t)} \approx \frac{\partial E^{xc}[\rho_t]}{\partial \rho_t(\vec{r})} = v^{xc}[\rho_t](\vec{r}) \quad (54)$$

C'est le potentiel d'échange et de corrélation de la DFT non dépendante du temps, évalué pour une densité  $\rho$  à un temps  $t$ .

$v^{xc}(t)$  est évalué à partir de la densité  $\rho(t)$ , donc l'approximation adiabatique suppose une réaction instantanée du champ réactionnel et sans mémoire aux changements temporels de la densité de charge.

Dans la physique optique, la théorie de la réponse linéaire (Linear Response LR) sert à relier la réponse d'une propriété d'une molécule (comme par exemple la polarisabilité dynamique), aux états excités de la molécule non perturbée (plus précisément au spectre d'absorption dans le cas de la polarisabilité dynamique). Nous ferons donc la supposition que l'équation de Schrödinger pour la molécule non perturbée a été résolue et nous chercherons une description des propriétés de la molécule sujette à une perturbation dépendant du temps en termes de ces solutions exactes du système non perturbé.

La réponse linéaire du système à une telle perturbation est décrite par la polarisabilité dynamique  $\alpha$ .

Par définition, la polarisabilité dynamique est:

$$\alpha_{r_i, r_j}(\omega) = \sum_{I \neq 0} \frac{2\omega_I \langle \Psi_0 | r_i | \Psi_I \rangle \langle \Psi_I | r_j | \Psi_0 \rangle}{(\omega_I^2 - \omega^2)} \quad (55)$$

où les  $\omega_I = E_I - E_0$ , sont les énergies d'excitation et les  $f_I$  sont les forces d'oscillateur,

$$f_I^{r_i, r_j} = 2\omega_I \langle \Psi_0 | r_i | \Psi_I \rangle \langle \Psi_I | r_j | \Psi_0 \rangle \quad (56)$$

Comme souvent, on ne connaît pas l'orientation des molécules dans les phases aqueuse et gazeuse, c'est donc la polarisabilité dynamique moyenne que l'on calcule:

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{3} \sum_{r_i=x,y,z} \alpha_{r_i, r_i}(\omega) \quad (57)$$

La force d'oscillateur est définie par l'expression,

$$f_i = \frac{1}{3}(f_i^{x,x} + f_i^{y,y} + f_i^{z,z}) \quad (58)$$

$$= \frac{2\omega_i}{3} (\langle \Psi_0 | x | \Psi_i \rangle|^2 + \langle \Psi_0 | y | \Psi_i \rangle|^2 + \langle \Psi_0 | z | \Psi_i \rangle|^2) \quad (59)$$

Donc:

$$f_i = \frac{2}{3} \omega_i \left| \langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (60)$$

Le résultat,

$$\alpha(\omega) = \sum_{I \neq 0} \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (61)$$

est très important. Il s'agit du fameux théorème sur la somme des états (Sum Over States SOS). Le but principal de la section actuelle est de montrer que, non seulement les énergies d'excitation, mais aussi les forces d'oscillateur sont accessibles à partir des spectres d'absorption. L'importance donc du théorème SOS est que la polarisabilité dynamique s'exprime en termes de données de spectres d'absorption.

La TD-DFT est une méthode peu coûteuse en terme de temps de calcul, fournissant une bonne précision pour une grande variété de réponses, tout particulièrement à faible énergie d'excitation. L'une des fonctionnelles, les plus prometteuses pour les études TD-DFT, est sans conteste la PBE0. A ce titre, et pour tous les calculs TD-DFT effectués dans ce travail, c'est cette fonctionnelle qui a été utilisée.

**Bibliographie**

- [1]- E. Schrödinger, Ann. Physik, 79. (1926) 361.
- [2]- M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84. (1927) 457.
- [3]- C. Møller, M. S. Plesset, Phys. Rev, 46. (1934) 618.
- [4]- L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc, 23. (1927) 713.
- [5]- P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, 136, (1964). 864.
- [6]- W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev, A 140. (1965) 1133.
- [7]- P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc, 26. (1930) 376.
- [8]- S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys, 58. (1980) 1200.
- [9]- J.P. Perdew, Y. Wang, Phys, Rev. B 45. (1992) 13244.
- [10]- J. P. Perdew, A. Zunger, Phys, ReV. B 23. (1981) 5048.
- [11]- A.D. Becke, Phys, Rev. B 38. (1988) 3098.
- [12]- J.P. Perdew, Phys, ReV. B 33. (1986) 8822.
- [13]- N.C Handy, A.J. Cohen, Mol. Phys, 99. (2001) 403.
- [14]- C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, phys, Rev. B 37 (1988) 785.
- [15]- B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Chem. Phys, Lett. 157. (1989) 200.
- [16]- B.G. Johnson, P.M.W. Gill, J.A. People, J. chem . phys, 98. (1993) 5612.
- [17]- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys, ReV. Lett. 77. (1996) 3865.
- [18]- A.D. Becke, J. Chem. Phys, 98. (1993) 5648.
- [19]- A.D. Becke, J. Chem. Phys, 107. (1997) 8554.
- [20]- H.L. Schmider, A.D. Becke, J. Chem. Phys, 108. (1998) 9624.
- [21]- A. D. Becke, J. Chem. Phys, 98. (1992) 1372.
- [22]- C. Adamo, V. Barone, J. chem. Phys, 110. (1999) 6158.
- [23]- J.P. Perdew, A. Ruzsinsky, J. Tao, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, G. I. Csouka, J. Chem. Phys, 123. (2005) 062001.
- [24]- E. Runge, E. K. U. Gross, Phys, Rev. Lett. 52. (1984) 997.

**Chapitre III :  
Propriétés structurales, activité antioxydante**

Dans le présent chapitre, nous allons utiliser la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT afin de déterminer les propriétés structurales et énergétiques qui conduisent à la détermination de l'activité antioxydante de deux modèles du tocophérol.

### I-Modèles de tocophérol

Des travaux antérieurs ont montré que la fonction de la queue phytyl (entourée en rouge sur la Fig.III.1) du tocophérol doit améliorer la solubilité du tocophérol dans les lipides et n'affecte pas leur action antioxydante énergétique. Par conséquent, dans la majorité des études expérimentales et théoriques réalisées, différentes structures (modèles de tocophérol) sont employées. Certaines de ces structures ne contiennent pas de queue phytyl [1-2], alors que dans d'autres modèles, la queue est remplacée par un groupement méthyle [3] ou éthyle [4-5].

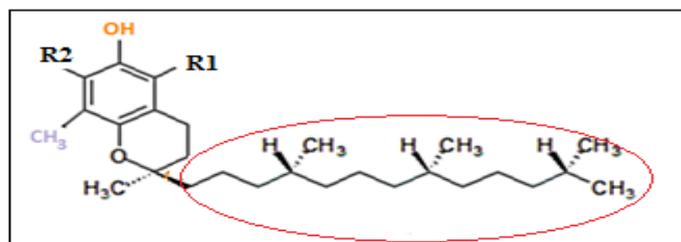


Fig.III.1. Structure de tocophérols

Dans ce travail, nous allons utiliser deux modèles du tocophérol:

- ✓ Dans le premier, la chaîne latérale est remplacée par un méthyle (**modèle 1**).
- ✓ Dans le deuxième, un atome d'hydrogène prend la place de la queue phytyl (**modèle 2**).

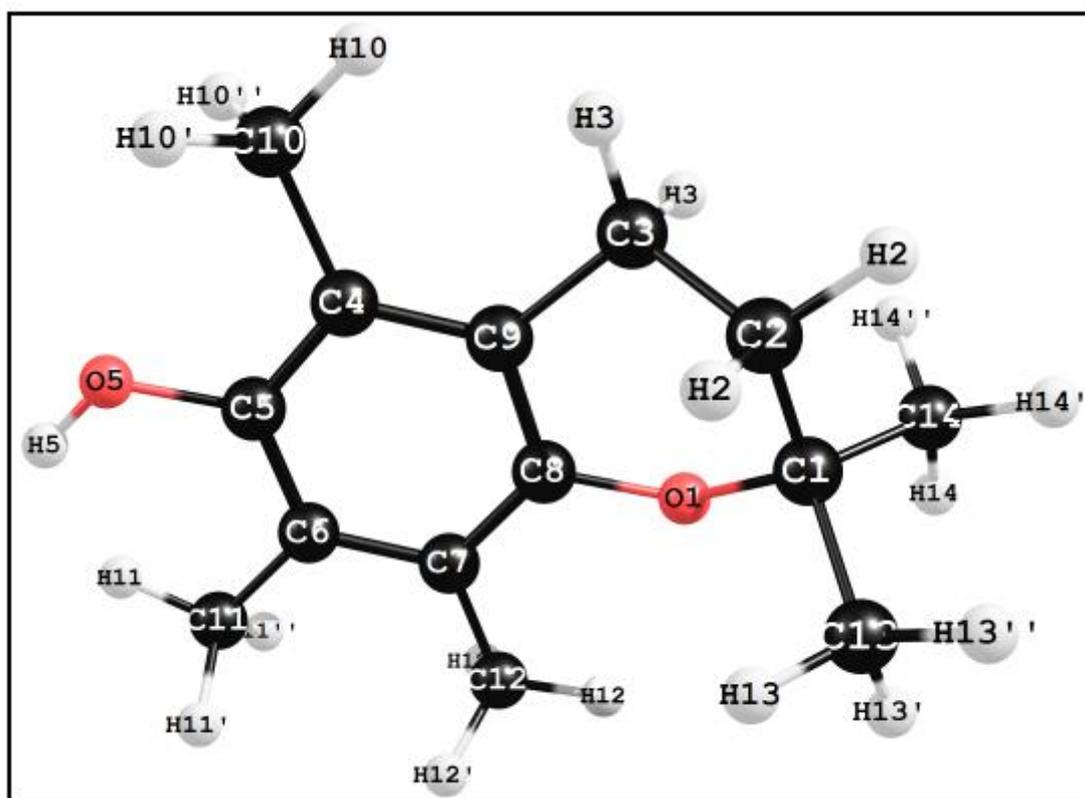
Le premier modèle sera utilisé pour la détermination des paramètres structuraux et le deuxième permettra de calculer l'activité antioxydante du tocophérol.

### II-Calculs des paramètres structuraux

Dans cette partie, nous avons choisi le modèle 1 du  $\alpha$ -tocophérol (nomination chimique: 1,1,4,6,7-pentaméthyle-5-hydroxychromène), afin d'effectuer une optimisation de la géométrie de cette molécule. Nous avons effectué ces calculs de structure en utilisant le logiciel de chimie quantique GAUSSIAN03 [6]. La méthode de calcul utilisée est la DFT, nous avons tenu compte des énergies d'échange et de corrélation électronique par le biais des

deux fonctionnelles hybrides PBE0 [7] et B3LYP [8]. Tous ces calculs sont faits avec la base 6-31G\*.

La géométrie optimisée, à ce niveau de calcul, est représentée sur la Fig.III.2. La numérotation des différents atomes de cette molécule est également indiquée afin de faciliter la lecture des tableaux contenant les paramètres structuraux de la géométrie d'équilibre du modèle 1 du  $\alpha$ -tocophérol.



**Fig.III.2.** Structure optimisée du modèle 1 du  $\alpha$ -tocophérol

Afin de s'assurer que la géométrie optimisée représente bien un état d'équilibre, nous avons effectué un calcul de fréquences, si ce calcul n'aboutit à aucune fréquence négative alors l'état d'équilibre optimisé représente bien un minimum sur la surface d'énergie potentielle.

Les paramètres structuraux (longueurs de liaison et angles) issus de cette optimisation de géométrie sont reportés dans le tableau III.1.

Les différents paramètres (longueurs de liaison (Å) et angles ( $^{\circ}$ )) sont calculés avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0 et comparés avec les données expérimentales obtenus par diffraction aux rayons X [9].

| Paramètres  | B3LYP  | PBE0   | Rayons X<br>[9] | % d'erreur<br>(B3LYP) | % d'erreur<br>(PBE0) |
|-------------|--------|--------|-----------------|-----------------------|----------------------|
| O1-C1       | 1.447  | 1.446  | 1.404           | 3,06                  | 2,99                 |
| O1-C8       | 1.381  | 1.370  | 1.390           | 0,64                  | 1,43                 |
| C1-C2       | 1.537  | 1.536  | 1.514           | 1,51                  | 1,45                 |
| C2-C3       | 1.531  | 1.527  | 1.525           | 0,39                  | 0,13                 |
| C3-C9       | 1.514  | 1.502  | 1.513           | 0,06                  | 0,72                 |
| C4-C5       | 1.398  | 1.403  | 1.388           | 0,72                  | 1,08                 |
| C4-C9       | 1.406  | 1.398  | 1.403           | 0,21                  | 0,35                 |
| C4-C10      | 1.511  | 1.506  | 1.515           | 0,26                  | 0,59                 |
| C5-C6       | 1.405  | 1.397  | 1.389           | 1,15                  | 0,57                 |
| C5-O5       | 1.380  | 1.369  | 1.402           | 1,56                  | 2,35                 |
| C6-C7       | 1.404  | 1.402  | 1.393           | 0,78                  | 0,64                 |
| C7-C12      | 1.513  | 1.501  | 1.509           | 0,26                  | 0,53                 |
| C8-C9       | 1.402  | 1.399  | 1.384           | 1,30                  | 1,08                 |
| O5-H5       | 0.967  | 0.965  | 0.964           | 0.31                  | 0.10                 |
| C1 O1 C8    | 119.02 | 119.72 | 117.9           | 0,94                  | 1,54                 |
| O1 C1 C2    | 108.34 | 111.47 | 107.9           | 0,40                  | 3,30                 |
| C1 C2 C3    | 111.94 | 111.43 | 111.2           | 0,66                  | 0,20                 |
| C5 C6 C7    | 119.45 | 119.14 | 119.2           | 0,20                  | 0,05                 |
| C6 C7 C8    | 118.69 | 118.80 | 118.2           | 0,41                  | 0,50                 |
| O1 C8 C7    | 115.94 | 118.47 | 114.9           | 0,90                  | 3,10                 |
| C7 C8 C9    | 121.56 | 121.87 | 122.7           | 0,92                  | 0,67                 |
| C6 C5 O5    | 121.04 | 117.00 | 118.0           | 2,57                  | 0,84                 |
| C9 C8 O1 C1 | -15.9  | -16.2  | -16.18          | 1.88                  | 1.76                 |
| O1 C1 C2 C3 | -62.7  | -61.89 | -61.97          | 1.29                  | 1.16                 |
| C2 C3 C9 C8 | -11.2  | -11.6  | -11.7           | 0.35                  | 0.36                 |
| H5 O5 C5 C4 | 179.9  | 179.5  | 180             | 0.17                  | 0.05                 |

Tableau.III.1: Paramètres géométriques calculés avec la base 6-31G\*.

Nous remarquons que les longueurs de liaison calculées dans le cycle insaturé sont quasiment identiques (autour de 1.40Å) et très proches des valeurs expérimentales, ce qui indique bien la délocalisation des électrons  $\pi$  dans les cycles aromatiques.

Nous avons également calculé les erreurs relatives en %, produites par l'utilisation des deux fonctionnelles et la base 6-31G\* que nous avons reporté dans le même tableau. Les écarts par rapport aux valeurs expérimentales ne dépassent pas 3.3% et ils sont analogues dans le cas des deux fonctionnelles. Nous pouvons ainsi conclure que les données géométriques ne permettent pas de choisir laquelle des fonctionnelles B3LYP ou PBE0 est la plus adéquate à ce type de prédiction.

### III-Détermination théorique de l'activité antioxydante

Nous avons choisi le modèle 2 du  $\alpha$ -tocophérol afin de calculer son activité antioxydante en utilisant la DFT au niveau B3LYP et PBE0 et deux bases, 6-31G\* et la plus étendue 6-311++G\*\*. La structure optimisée de ce modèle est représentée dans la Fig.III.3.

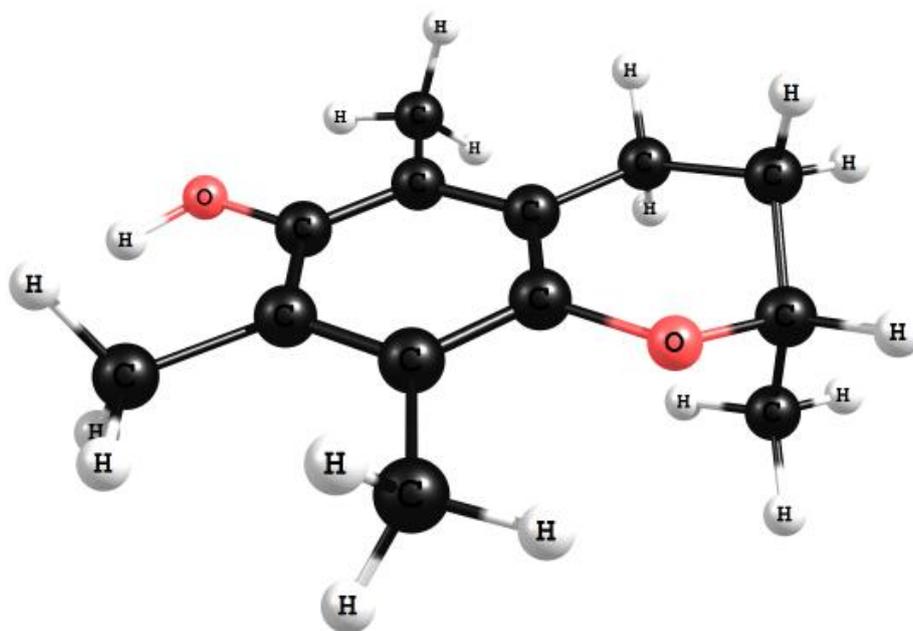


Fig.III.3. Modèle 2 du  $\alpha$ -tocophérol

#### 1- Indicateurs physico-chimiques de l'activité antioxydante

Afin de mesurer expérimentalement ou de calculer théoriquement l'activité antioxydante d'une molécule, nous pouvons utiliser plusieurs indicateurs de sa réactivité, tels que:

- ✓ L'enthalpie de dissociation de la liaison hydrogène (de l'acronyme anglais Bond Dissociation Enthalpy: BDE)

- ✓ Le potentiel d'ionisation (de l'anglais Ionisation Potential: IP)
- ✓ Affinité protonique (de l'anglais Protonic Affinity)
- ✓ L'enthalpie de dissociation du proton (de l'anglais Proton Dissociation Enthalpy: PDE).
- ✓ L'enthalpie de transfert de l'électron (de l'acronyme anglais Electron Transfer Enthalpy: ETE)

La réactivité d'une molécule se mesure en effet par sa capacité à:

- ✓ Céder un atome d'hydrogène: lié à un atome de forte électronégativité (liaison fragile), cette réactivité est mesurée par la BDE.
- ✓ Laisser partir un électron (IP) suivi par le départ d'un proton (PDE).
- ✓ Céder un proton (PA), puis un électron (ETE).

Dans les différents mécanismes de transfert de charge, les potentiels ou les enthalpies relatives au départ d'un proton ou d'un électron soit d'une molécule neutre, ou d'un anion ou alors d'un cation, ne sont pas nommés de la même manière par les chimistes, les conventions d'appellation sont citées ci-dessus (PA, PDE, IP et ETE) [10].

Les différentes réactions relatives aux mécanismes de transfert de l'atome d'hydrogène en une étape (dissociation homogène, en anglais homolytic dissociation) ou dissociation en deux étapes (dissociation inhomogène, en anglais heterolytic dissociation) sont données ci-dessous.

- ❖ Transfert d'un atome d'hydrogène (de l'anglais Hydrogen Atom transfer: HAT)



Cette réaction relative à une dissociation homogène est mesurée ou calculée par le biais de la BDE.

- ❖ Transfert d'un électron suivi de celui d'un proton (de l'anglais Single-Electron Transfer – Proton Transfer: SET-PT).



Ces deux réactions montrent une dissociation inhomogène de l'hydrogène, la réaction 2 est mesurée par une IP et la réaction 3 par une PDE.

- ❖ Transfert d'un proton suivi du départ d'un électron (de l'anglais Sequential Proton Loss Electron Transfer: SPLET)



Ces deux réactions représentent également un mécanisme de dissociation inhomogène qui est décrit par une PA (réaction 4) et une ETE (réaction 5).

## 2- Activité antioxydante

Nous allons déterminer l'activité antioxydante en se basant sur les trois mécanismes décrits auparavant, pour lesquels la molécule est toujours transformée en son radical phénolique plus un atome d'hydrogène. Nous allons déterminer, dans cette partie, le mécanisme le plus probable dans le cas des quatre configurations du tocophérol ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ ) en calculant les grandeurs énergétiques: BDE, IP, PDE, PA et l'ETE.

Ces grandeurs énergétiques sont calculées soit en utilisant l'enthalpie (PDE, PA et l'ETE), soit l'énergie électronique totale ( $E = E_0 + \text{ZPE}$ , où  $E_0$  représente l'énergie électronique et ZPE - l'énergie au point zéro; le cas de IP ou BDE). Les formules utilisées, afin d'effectuer ces calculs, sont données dans le paragraphe ci-dessous.

### ❖ Détail des calculs théoriques

- Calcul de la BDE :

$$\text{BDE} = E(\text{TO}^\bullet) + E(\text{H}^\bullet) - E(\text{TOH}) \quad (6)$$

- Calcul de l'IP :

$$\text{IP} = E(\text{TOH}^{+\bullet}) - E(\text{TOH}) \quad (7)$$

- Calcul de la PDE :

$$\text{PDE} = H(\text{TO}^\bullet) + H(\text{H}^+) - H(\text{TOH}^{+\bullet}) \quad (8)$$

- Calcul de PA :

$$\text{PA} = H(\text{TO}^-) + H(\text{H}^+) - H(\text{TOH}) \quad (9)$$

- Calcul de l'ETE :

$$\text{ETE} = H(\text{TO}^\bullet) + H(\text{e}^-) - H(\text{TO}^-) \quad (10)$$

Dans ces calculs, l'enthalpie du proton H ( $\text{H}^+$ ) et celle de l'électron étant prises de la référence [11] et valent respectivement: 1.48 Kcal/mol et 0.75 Kcal/mol.

L'enthalpie totale  $\Delta H$  d'une molécule est donnée par:

$$\Delta H = E_0 + ZPE + \Delta H_{\text{trans}} + \Delta H_{\text{rot}} + \Delta H_{\text{vib}} + RT \quad (11)$$

Où  $\Delta H_{\text{trans}}$ ,  $\Delta H_{\text{rot}}$ ,  $\Delta H_{\text{vib}}$  représentent respectivement les enthalpies de translation, de rotation et de vibration de la molécule et  $RT$  est la contribution thermique  $RT$ .

### ❖ Résultats

Dans cette partie, nous allons procéder comme suit: nous allons effectuer les calculs énergétiques pour le modèle 2 du  $\alpha$ -tocophérol en utilisant les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0, et l'ensemble des deux bases 6-31G\* et 6-311++G\*\* dans chaque cas. La meilleure fonctionnelle et la meilleure base (résultats proches de l'expérience) sera choisie pour les calculs relatifs aux autres configurations du tocophérol ( $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $\delta$ ).

**Calculs des indicateurs de l'activité du  $\alpha$ -tocophérol :** Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau III.2, les erreurs relatives sont calculées en comparant nos valeurs aux données expérimentales de la BDE: **BDE<sub>exp</sub> = 78.23 (Kcal/mol)** [12].

|                 | B3LYP   | PBE0        |
|-----------------|---------|-------------|
| BDEs            | BDE     | BDE         |
| 6-31G*          | 75.82   | 73.97       |
| Temps de calcul | 15h     | 18h         |
| % Erreurs       | 3.08    | 5.44        |
| 6-311++G**      | 76.98   | 77.88       |
| Temps de calcul | 14jours | 15jours     |
| % Erreurs       | 1.60    | <b>0.44</b> |

**Tableau III.2:** Valeurs des BDEs calculées en Kcal/mol et en phase gazeuse du modèle 2 du  $\alpha$ -tocophérol (TOH)

Le tableau III.2 montre que la plus basse erreur est obtenue en utilisant la fonctionnelle PBE0 et la base la plus étendue (6-311++G\*\*), la valeur théorique s'écarte de 0.44% de celle de l'expérience. Vu l'excellent accord théorie-expérience, nous avons opté, pour effectuer le reste des calculs énergétiques (IP, PDE, PA, ETE), pour l'utilisation de la fonctionnelle PBE0 et de la base la plus étendue.

Klein et al. ont calculé le BDE du  $\alpha$ -tocophérol, avec la queue et aussi en remplaçant la queue par un éthyle, les valeurs trouvées sont 78.5 Kcal/mol et 78.63 Kcal/mol respectivement, nous remarquons que la différence ne dépasse pas 1 Kcal/mol. Ainsi cette valeur est très proche de

celle qu'on obtient avec notre modèle 2, ce qui justifie bien la substitution de la queue phytyl par un atome d'hydrogène, dans notre cas.

Le reste des indicateurs énergétiques de l'activité du modèle 2 du tocophérol sont reportés dans le tableau III.3.

| Base       | IP     | PDE    | PA     | ETE   |
|------------|--------|--------|--------|-------|
| 6-311++G** | 153.21 | 230.49 | 346.22 | 37.48 |

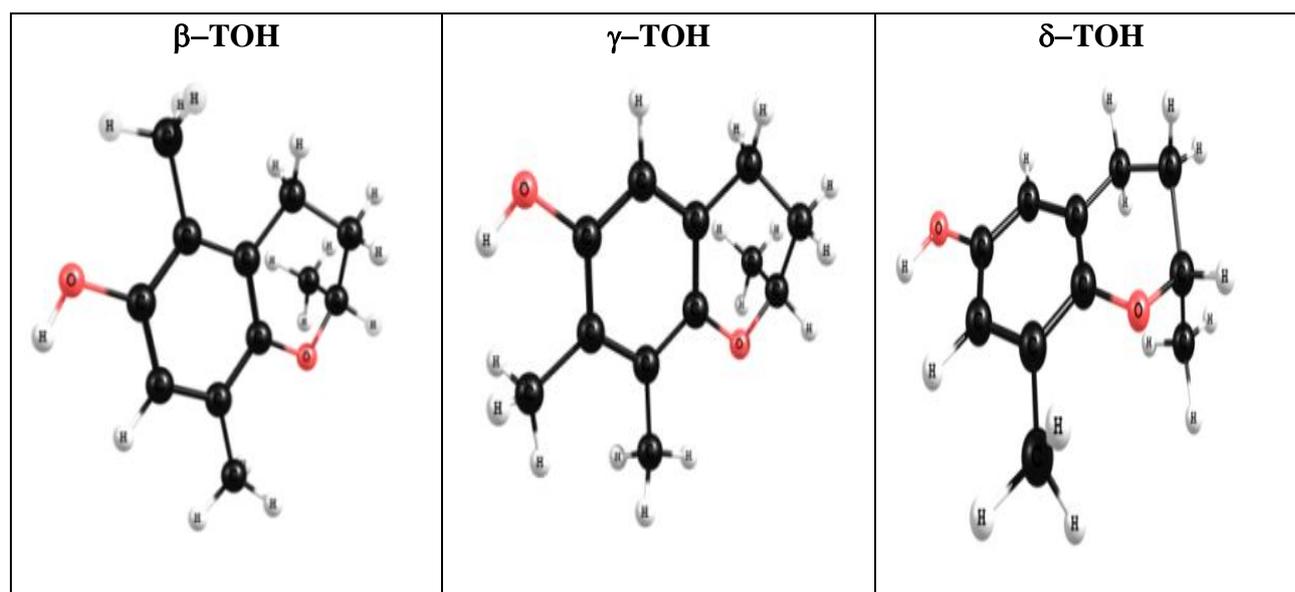
**Tableau III.3:** Valeurs de IP, PDE, PA et ETE (Kcal/mol) en phase gazeuse du  $\alpha$ -tocophérol. En comparant les valeurs obtenues pour les différents indicateurs de l'activité, et consignées dans les tableaux III.2 et III.3, nous pouvons facilement conclure quant au mécanisme de transfert le plus favorable:

- ✓ Mécanisme HAT: nécessite 77.88 Kcal/mol
- ✓ Mécanisme SET-PT: nécessite 383.7 Kcal/mol
- ✓ Mécanisme SPLET: nécessite 383.7 Kcal/mol

Nous remarquons dans ce cas que la dissociation homogène avec un départ d'un atome d'hydrogène en une seule étape est le mécanisme de transfert le plus favorable puisqu'il consomme le moins d'énergie.

***Calculs des indicateurs de l'activité des trois configurations du tocophérol ( $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ ):***

Les structures optimisées des configurations ( $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $\delta$ ), obtenues en utilisant la fonctionnelle PBE0 et la base 6-311++G\*\*, sont représentées sur la figure III.4.



**Fig.III.4.** Structures optimisées du modèle de beta, de gamma et de delta TOH

Nous avons reporté dans le tableau III.4 les valeurs calculées de BDE, IP, PDE, PA et ETE respectivement pour les modèles 2 du  $\beta$ -TOH, du  $\gamma$ -TOH et du  $\delta$ -TOH. Les seules données expérimentales sont relatives à la BDE et sont égales respectivement, pour ces trois configurations, à: 80.38 Kcal/mol [13], 80.14 Kcal/mol [13] et 82.29 Kcal/mol [14].

| Configuration du<br>Modèle 2 TOH | BDE (erreur en %) | PI     | PDE    | PA     | ETE   |
|----------------------------------|-------------------|--------|--------|--------|-------|
| <b><math>\beta</math>-TOH</b>    | 81.07 (0.85)      | 156.75 | 234.15 | 350.57 | 40.33 |
| <b><math>\gamma</math>-TOH</b>   | 80.53 (0.48)      | 157.81 | 232.22 | 349.22 | 40.81 |
| <b><math>\delta</math>-TOH</b>   | 82.32 (0.03)      | 160.03 | 232.33 | 350.95 | 41.41 |

**Tableau III.4:** Valeurs de BDE, PI, PDE, PA, ETE pour le modèle 2 de  $\beta$ -TOH,  $\gamma$ -TOH et  $\delta$ -TOH en Kcal/mol

Les erreurs, dans le cas des trois configurations, ne dépassent pas 0.9% et sont en parfait accord avec l'expérience.

Dans le tableau III.5 nous avons reporté les énergies nécessaires aux trois mécanismes réactionnels de transfert de l'atome d'hydrogène en une étape (HAT) ou en deux étapes (SET-PT et SPLET).

| mécanismes | <b><math>\beta</math>-TOH</b> | <b><math>\gamma</math>-TOH</b> | <b><math>\delta</math>-TOH</b> |
|------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| HAT        | 81.07                         | 80.53                          | 82.32                          |
| SET-PT     | 390.90                        | 390.14                         | 392.36                         |
| SPLET      | 390.90                        | 390.14                         | 392.36                         |

**Tableau III.5:** Valeurs de HAT, SET-PT et SPLET en Kcal/mol.

Nous remarquons que pour les trois configurations et en phase gazeuse, le mécanisme le plus favorable énergétiquement reste toujours le HAT.

#### IV-Conclusion

Dans ce travail, les calculs effectués par les méthodes de la chimie théorique ont fourni une estimation de l'activité antioxydante des quatre configurations du tocophérol. L'étude structurale des modèles 1 du tocophérol a confirmé que ces méthodes sont adéquates à l'étude de ce genre de molécules (erreurs petites par rapport aux données expérimentales). L'étude énergétique a permis de déterminer les indicateurs de la réactivité des modèles  $\alpha$ -TOH,  $\beta$ -TOH,  $\gamma$ -TOH et  $\delta$ -TOH. Afin de valider le choix de la fonctionnelle et de la base, nous avons comparé les résultats obtenus pour la BDE de ces quatre configurations, avec les données expérimentales disponibles. Ces comparaisons montrent que la fonctionnelle PBE0 et la base 6-311++G\*\* est la plus adaptée aux calculs énergétiques, ce qui nous a permis d'utiliser cette fonctionnelle et cette base afin de déterminer les (IP, PDE, PA et ETE) pour lesquels les données expérimentales ne sont pas disponibles.

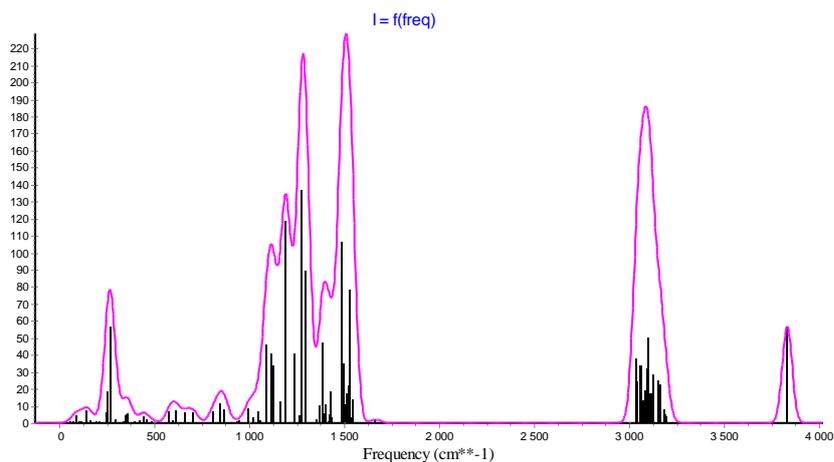
Le calcul des différents indicateurs de la réactivité nous a permis de déterminer le mécanisme de transfert le plus approprié et le plus favorable dans chaque cas. Toutes les configurations étudiées montrent que le transfert homogène de l'hydrogène HAT est celui qui nécessite le moins d'énergie. Nos calculs montrent également que parmi toutes les configurations du tocophérol c'est la forme  $\alpha$  qui est la plus active (valeurs de BDE, IP et PA les plus basses). Nous avons également montré que le choix d'un modèle plus simple pour le tocophérol est justifié pour les calculs de structure et de l'activité antioxydante. Les modèles s'avèrent très intéressants dans les calculs de chimie quantiques puisqu'ils permettent des temps de calcul plus courts et donnent des résultats en bon accord avec ceux de l'expérience.

Le mécanisme de transfert pourrait changer en fonction du solvant, en effet un transfert inhomogène d'hydrogène (SETPT ou SPLET) pourrait être plus favorable avec un solvant de forte polarité. Nous envisageons par la suite, d'étudier l'effet du solvant sur l'activité anti-oxydante de ces configurations afin d'approfondir notre étude théorique.

### V- Spectres de vibration

Pour le modèle 2 du  $\alpha$ -tocophérol, nous présentons le spectre de vibration infrarouge (IR), qui montre la variation de l'intensité en fonction de la fréquence.

Une molécule possédant  $N$  atomes, a donc  $3N$  degrés de liberté, 3 correspondant à la translation de la molécule et 3 à sa rotation autour de son centre d'inertie. Il y a  $(3N - 6)$  degrés de liberté correspondant aux vibrations de la molécule, donc  $3N-6$  modes normaux de vibration et aussi  $3N - 6$  fréquences de vibration calculables.



**Fig.III.7.** Spectre IR calculé en PBE0/6-311++G\*\*, pour le  $\alpha$ -tocophérol.

En figure III.7, nous présentons le spectre IR obtenu au niveau de calcul PBE0/6-311++G\*\*. Nous y observons 93 modes vibrationnels allant de 64 à 3833  $\text{cm}^{-1}$ , où le mode 50 présente une intensité maximale de 136.837 KM/mol et une fréquence de 1280  $\text{cm}^{-1}$  alors que celui d'intensité minimale 0.059 KM/mol correspond à une fréquence de 1698  $\text{cm}^{-1}$ .

De plus, nous faisons remarquer que tous les modes vibrationnels des groupements C-H et O-H ont de grandes valeurs de fréquences (à partir de 3036  $\text{cm}^{-1}$ ), la fréquence la plus importante est celle du groupement OH, d'une valeur de 3833  $\text{cm}^{-1}$  et d'intensité 56.65 KM/mol.

Les modes normaux de vibration de fréquences plus basses que 1700  $\text{cm}^{-1}$  contribuent à la torsion symétrique du benzène, la torsion asymétrique de l'hétérocycle et des liaisons C5-O5, et de quelques liaisons C-C.

**Bibliographie**

- [1]- J.S. Wright, D.J. Carpenter, D.J. McKay, K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 119. (1997) 4245.
- [2]- J. E. Garcia, *Chem. Phys. Lett.*, 338. (2004) 274.
- [3]- Y. Guo, Y. Zhu, Y. Xue, D. Xie, *Spectrochimica Acta*, 68. (2007) 1287.
- [4]- D. H. Setiadi, G.A. Chass, L.L. Torday, A. Varro, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 637. (2003) 11.
- [5]- E. Klein, V. Lukes, M. Ilcin, *Chemical Physics*, 336. (2007) 51.
- [6]- Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [7]- C. Adamo, V. Barone, *J. chem. Phys.*, 110. (1999) 6158.
- [8]- A.D. Becke Density functional, *Thermochemistry III, J.Chem.Phys.*, 98. (1993) 5648.
- [9]- G.W. Burton, T. Doba, E.J. Gabe, L. Hughes, F.L. Lee, L. Prasad, K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 107. (1985) 7053.
- [10]- J. Rimarčík, V. Lukeš, E. Klein, M. Ilčin, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 952. (2010) 25.
- [11]- J.E. Bartmess, *J. Phys. Chem.*, 98. (1994) 6420.
- [12]- M. Lucarini, P. Pedrielli, G.F. Pedulli, *J. Org. Chem.*, 61. (1996) 9259.
- [13]- E.T. Denisov, T.G. Denisova, *Handbook of Antioxidants*, seconded., CRC Press, Florida, 2000.
- [14]- D.D.M. Wayner, E. Luszytk, K.U. Ingold, P. Mulder, *J. Org. Chem.*, 61. (1996) 6430.

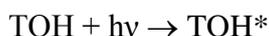
**Chapitre IV :  
Propriétés spectroscopiques**

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans les domaines ultraviolet et visible constitue une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'espèces inorganiques et organiques [1].

Les domaines de longueurs d'ondes considérés, sont compris entre 200 et 400 nm pour la radiation ultraviolette (UV), et entre 400 et 800 nm pour la radiation visible (Vis).

### I- Introduction

Lors du processus d'absorption de la radiation UV-Vis, la molécule de tocophérol (TOH) est transformée en une espèce excitée électroniquement TOH\* conformément à la relation:



où  $h\nu$  représente la radiation incidente (ou excitatrice). La durée de vie de cette espèce excitée (TOH\*) est généralement très courte (de  $10^{-8}$  à  $10^{-9}$  s). Elle perd alors son énergie via un processus de relaxation (le processus de relaxation le plus fréquent correspond à la transformation de l'énergie d'excitation en chaleur) ou par la formation d'espèces nouvelles conformément à un processus de photodécomposition. L'émission de la lumière due à la fluorescence ou la phosphorescence, est une alternative possible [2].

L'absorption de rayonnement par la molécule a comme conséquence l'excitation des électrons des liaisons  $\pi$ , qui passent d'un état de plus basse énergie vers un état électronique plus haut, par absorption du rayonnement. La plupart des composés organiques sont susceptibles d'absorber dans l'UV, leurs électrons de valence pouvant être excités vers des niveaux d'énergie plus élevés.

Les électrons excités peuvent se placer dans des états vibrationnels élevés et perdre par collision ou relaxation de l'énergie pour aller vers l'état vibrationnel le plus bas, par la suite ils se dés excitent vers l'état électronique fondamental en émettant un rayonnement qui a une longueur d'onde supérieur à celle excitatrice. Si cette émission spontanée du rayonnement se fait dans le visible, on dit alors qu'il y a fluorescence.

L'activation d'une molécule peut être schématisée par le diagramme de Jablonski nommé en l'honneur du physicien polonais Alexander Jablonski.

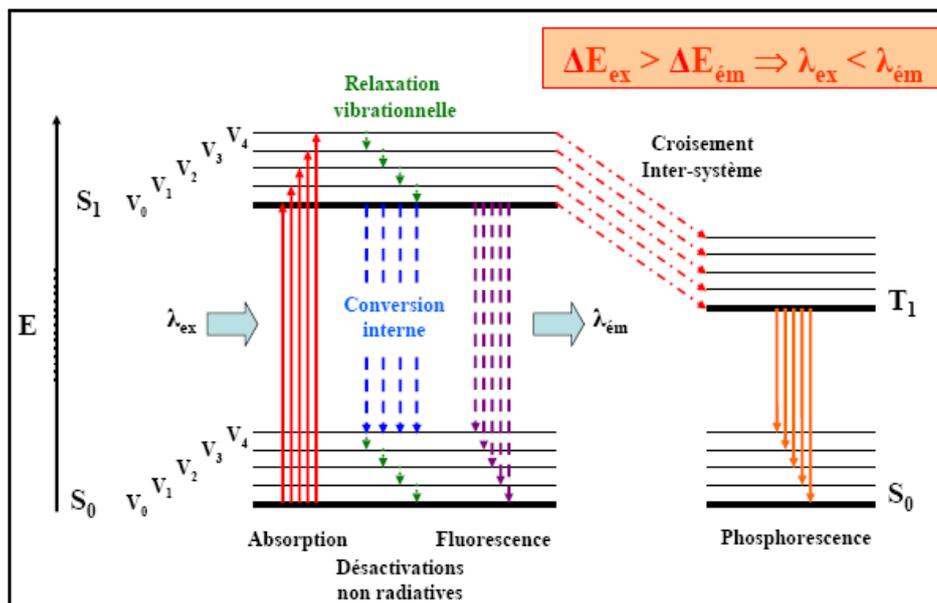


Fig.IV.1. Diagramme de Jablonski

### II-Principe de Franck-Condon

L'activation de la molécule se produit en un temps très court durant lequel la molécule n'a pas le temps de changer de configuration et l'électron ne change pas de spin: C'est le principe de Franck-Condon [3]: (Soumise à une excitation lumineuse, la molécule est portée dans son premier état électronique excité S<sub>1</sub>; les positions des noyaux en revanche restent identiques à ce qu'elles sont dans la configuration de l'état fondamental). Par contre par la suite, la géométrie de l'état excité (appelé S<sub>1</sub>) n'est pas forcément la même que celle de l'état fondamental (appelé S<sub>0</sub>).

### III-Spectrométrie quantitative

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de la transmission ou de l'absorption par une solution contenue dans une cellule transparente située sur le trajet d'un rayon lumineux. La loi fondamentale qui traduit cette absorption est la loi de Beer-Lambert.

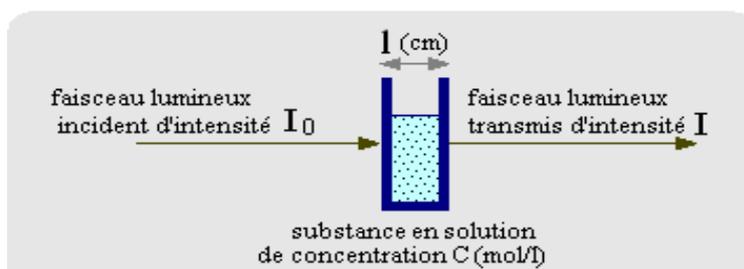


Fig.IV.2. Absorption d'un rayon lumineux par une solution

Soit  $I_0$ : l'intensité du faisceau incident et  $I$ : celle du faisceau traversant la solution étudiée. S'il n'y a pas d'absorption par la cellule, alors  $I_0=I$ . Si celle-ci est présente, nous pouvons alors définir la transmittance  $T$  par:

$$T=I/I_0$$

et l'absorbance par:

$$A= -\log T= \log I_0/I$$

En l'absence d'absorption,  $T=1$  et  $A=0$ .

#### ✓ Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert peut s'écrire sous la forme:

$$A= -\log T= \log I_0/I = \epsilon.l.C$$

$A$ : est l'absorbance,  $C$ : la concentration en mol/l et  $l$ : c'est la longueur du chemin lumineux (chemin optique) au travers de l'échantillon,  $\epsilon$ : coefficient d'absorption molaire en l/cm.mol.

#### IV- Intérêt de la spectrométrie UV-Vis

C'est un complément de la spectrométrie infrarouge (concerne les transitions de vibration-rotation des molécules qui mettent en jeu des écarts énergétiques relativement faibles). Elle s'intéresse aux transitions électroniques des molécules caractérisées par des écarts énergétiques plus considérables que les transitions de vibration-rotation.

Les composés absorbant dans l'UV sont ceux qui comportent des électrons non liants (électrons  $n$ ) et des systèmes à liaisons doubles conjuguées (électrons  $\pi$ ), comme les composés aromatiques.

En fait, les bandes d'absorption apparaissent larges parce que chaque niveau électronique possède une structure vibrationnelle et à chaque niveau vibrationnel, correspondent de nombreux niveaux rotationnels. Aux températures habituelles, la plupart des molécules se trouvent dans l'état fondamental et dans le niveau vibrationnel de plus faible énergie. Dans l'état excité, les molécules se répartissent sur plusieurs niveaux vibrationnels et pour chacun de ceux-ci, sur différents niveaux rotationnels. Il en résulte qu'un grand nombre de transitions de longueurs d'onde voisines sont possibles. Cette situation génère une bande d'absorption large dont la forme est déterminée par l'écart entre les niveaux vibrationnels et par l'intensité des différentes transitions vibrationnelles.

Dans le domaine de l'analyse quantitative, la spectrophotométrie UV-Vis s'avère être un outil efficace. Il est fait appel à cette technique dans divers domaines tels que ceux de la

chimie, biochimie, recherche industrielle, analyse clinique et dans des études relatives à l'environnement. Nous pouvons citer, comme applications spécifiques, notamment la détermination de concentrations de sulfates et de phosphates dans l'eau potable, l'étude des vitamines [4], des protéines et des enzymes en biochimie. Cette méthode est aussi utilisée pour la détermination d'impuretés dans des échantillons organiques.

Dans le domaine de l'UV, la spectrophotométrie permet également la mesure directe de nombreux composés organiques, particulièrement ceux comportant des anneaux aromatiques ou des liaisons multiples conjuguées.

La simulation des spectres UV-Vis par les méthodes de calcul chimique est particulièrement très utile, puisque les approches modernes peuvent fournir de bons résultats comparables à ceux obtenus par l'expérience. Dans ce sens, la méthode basée sur la théorie "Time-Dependent-Density Functional" (TD-DFT) [5], donne des résultats très précis.

Plus récemment, il a été montré par une recherche sur 500 composés tels que les molécules bio-organiques et colorantes, que le calcul des états excités est plus précis avec l'utilisation des fonctionnelles hybrides [6]. De telles approches donnent les énergies de chaque transition électronique, par conséquent la longueur d'onde correspondante.

Dans le cadre de ce travail, pour la prédiction des propriétés spectroscopiques nous considérons le deuxième modèle de tocophérol (les quatre formes ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) du tocophérol ont été étudiées après avoir remplacé la chaîne phytyl par un atome d'hydrogène). Le modèle correspondant sera noté TOH. La géométrie de l'état fondamental a été optimisée à l'aide de G03 [7], en utilisant la méthode PBE0/6-31G\* [8]. Nous avons montré dans le chapitre III que ce niveau de calcul était suffisant et que le fait de choisir ce modèle reproduit très bien la structure électronique. L'excitation se produirait au niveau du cycle insaturé comportant des liaisons  $\pi$ .

## V- Résultats

Dans ce qui suit, nous présentons les structures optimisées des modèles 2 des tocophérols.

## 1-Paramètres géométriques

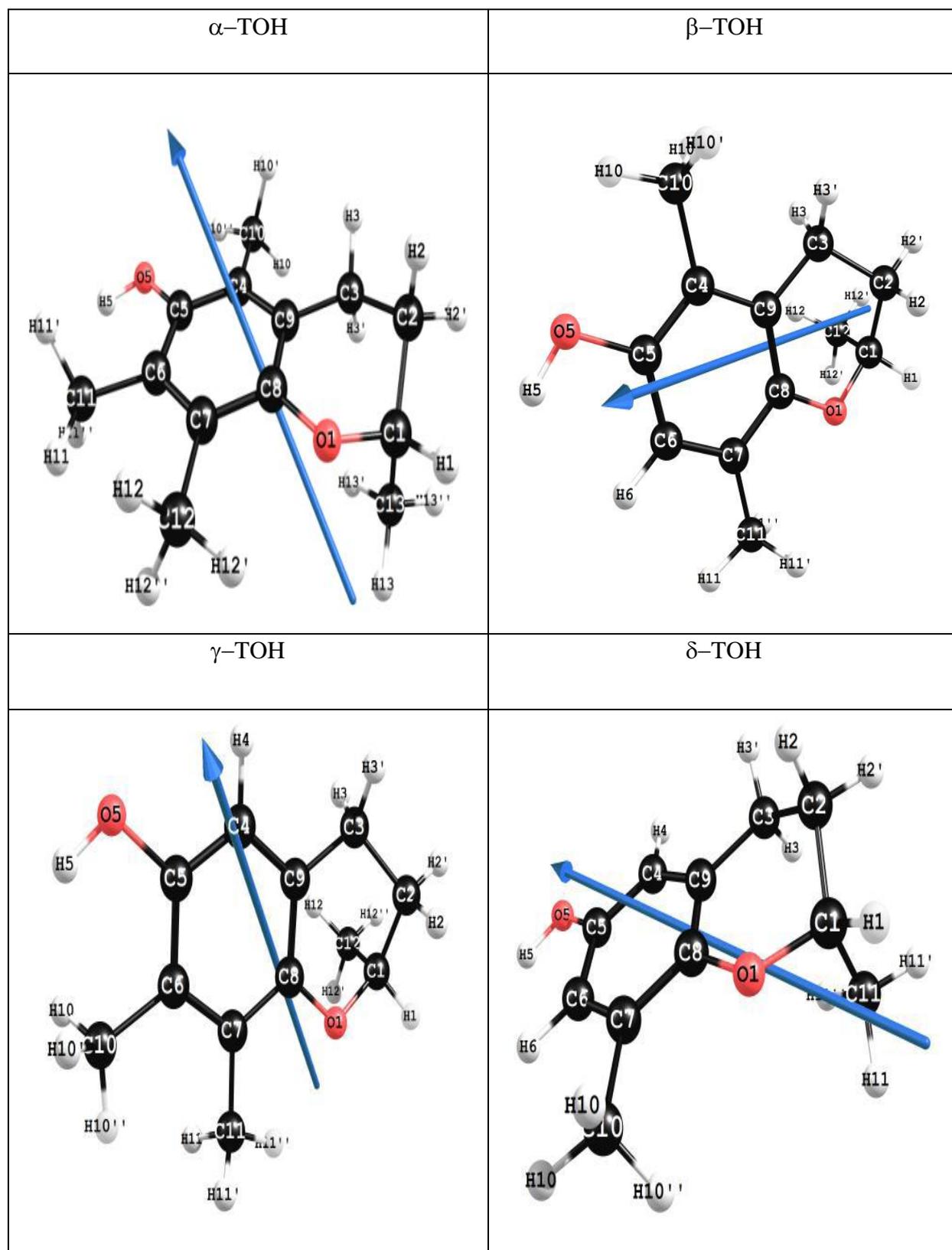


Fig.IV.3. Structures optimisées du modèle 2 des tocophérols

La numérotation des molécules est montrée dans la Fig.IV.3. Le moment dipolaire de la transition vers l'état excité  $S_1$  y est représenté dans chaque cas par une flèche bleue.

Les paramètres géométriques (longueurs de liaison (Å) et angles (°)) sont reportés dans ce tableau.

| Paramètres | Rayon X [9] | $\alpha$ -TOH | $\beta$ -TOH | $\gamma$ -TOH | $\delta$ -TOH |
|------------|-------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
| O1C1       | 1.40        | 1.42          | 1.42         | 1.42          | 1.42          |
| C1C2       | 1.51        | 1.51          | 1.52         | 1.52          | 1.52          |
| C2C3       | 1.52        | 1.52          | 1.52         | 1.52          | 1.52          |
| C4C5       | 1.38        | 1.39          | 1.39         | 1.38          | 1.38          |
| C5C6       | 1.38        | 1.40          | 1.39         | 1.40          | 1.39          |
| C8C9       | 1.39        | 1.39          | 1.39         | 1.39          | 1.39          |
| C5O5       | 1.40        | 1.37          | 1.36         | 1.36          | 1.36          |
| C1 O1 C8   | 117.9       | 117.0         | 117.2        | 117.2         | 117.1         |
| O1 C1 C2   | 107.9       | 109.4         | 109.6        | 110.1         | 110.3         |
| C1 C2 C3   | 111.2       | 109.6         | 110.6        | 110.3         | 110.4         |
| C6 C7 C8   | 118.2       | 118.6         | 118.3        | 119.9         | 118.6         |
| O1 C8 C7   | 114.9       | 115.6         | 114.8        | 116.3         | 115.5         |
| C6 C5 O5   | 118.0       | 119.0         | 116.7        | 117.7         | 120.4         |

**Tableau IV.1:** Paramètres géométriques des TOHs calculés au niveau PBE0/6-31G\*

Ces résultats issus des calculs, sont comparés à ceux de l'expérience obtenus par diffraction X [9] (modèle 1 du alpha tocophérol). Les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles obtenues en rayon X.

L'examen de ces résultats des quatre formes TOH, montre que les deux cycles adjacents, ne sont pas dans le même plan. Ces molécules présentent une symétrie C1.

La spectroscopie du tocophérol a été un sujet de recherche intensive dû à l'importance du chromophore de la vitamine E en spectroscopie ultra-violet proche [10].

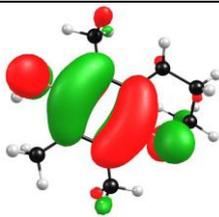
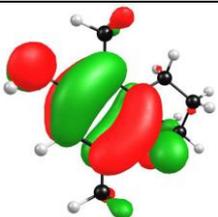
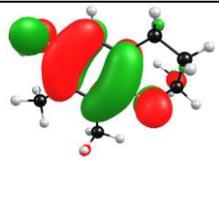
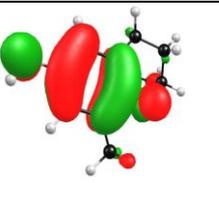
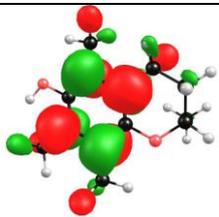
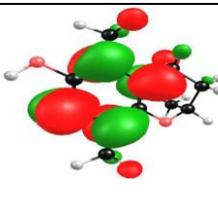
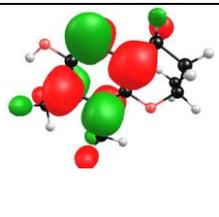
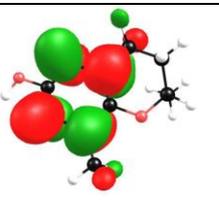
Les caractéristiques principales des spectres UV sont liées aux propriétés d'absorption de l'anneau aromatique insaturé d'hydrocarbure et à celles des deux atomes d'oxygène.

La notation A de symétrie des orbitales moléculaires du tocophérol reflète la symétrie C1 du système.

Dans nos calculs, nous effectuons 10 excitations (entre états singulets) des orbitales occupées vers des orbitales vacantes, utilisant la TD-DFT avec la fonctionnelle PBE0 et la base la plus étendue 6-311++G\*\*.

Dans les quatre formes de tocophérol, la transition allant de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO) porte la

molécule d'un état fondamental  $S_0$  vers le premier état excité singulet  $S_1$ . Nous avons représenté dans la Fig.IV.4, les deux OM mises en jeu lors de cette transition et qui sont de type  $\pi$  pour la HOMO et  $\pi^*$  pour la LUMO, pour les quatre formes de tocophérol, nous avons également reporté les énergies des orbitales mises en jeu.

| Molécules        | $\alpha$ -TOH  | $\beta$ -TOH   | $\gamma$ -TOH   | $\delta$ -TOH  |
|------------------|--|--|---|--|
| HOMO ( $\pi$ )   |   |   |   |   |
| Energie (u.a)    | -0.191   | -0.193   | -0.193  | -0.196   |
| LUMO ( $\pi^*$ ) |  |  |  |  |
| Energie (u.a)    | 0.014  | 0.014  | 0.011   | 0.011  |

**Fig.IV.4.** Forme de la HOMO et la LUMO des quatre formes de TOH

Nous remarquons que, pour les quatre formes, la HOMO est centrée principalement sur les liaisons C4-C5-C6, C7-C8-C9 avec une contribution des deux atomes d'oxygène.

Les principaux lobes de la LUMO sont centrés sur les atomes C4, C6, C7, C9 du cycle insaturé. On remarque que ni la HOMO ni la LUMO ne contient le cycle saturé, donc les liaisons sigma n'ont pas une grande influence sur l'excitation du tocophérol. Cela montre que la substitution de la chaîne phtyl par un atome d'hydrogène a un effet négligeable sur les excitations de ces molécules.

La Figure ci-dessus, suggère que la transition de l'état fondamental au premier état excité est au niveau des liaisons  $\pi$ .

## 2-Paramètres spectroscopiques

Dans cette partie, nous avons rassemblé les valeurs obtenues correspondant aux transitions allant de l'état fondamental  $S_0$  vers les 10 états excités. Il s'agit de l'énergie électronique  $E$  (eV), de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm), de la force d'oscillateur  $f$ . De plus, nous présentons le moment dipolaire de la transition pour les quatre formes de tocophérol.

Sachons que la longueur d'onde d'absorption expérimentale du tocophérol, rapportée par la littérature, est entre 280 et 290 nm.

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'effet sur la longueur d'onde d'absorption du alpha tocophérol, de:

- la base utilisée.
- la substitution de la chaîne latérale

#### ❖ Effet de la base

Nous avons vérifié le choix de la base utilisée en excitation sur alpha TOH, en utilisant la TD-PBE0 et différentes bases, comme il est montré dans le tableau ci-dessous.

| Bases                 | 6-31+G* | 6-311++G | 6-311++G* | 6-311++G** |
|-----------------------|---------|----------|-----------|------------|
| $\lambda_{\max}$ (nm) | 269     | 271      | 275       | 277        |

**Tableau IV.2:** Longueur d'onde d'absorption maximale du  $\alpha$ -TOH, avec différentes bases

L'examen des résultats de ce tableau montre que l'extension de la base utilisée mène à une longueur d'onde d'absorption plus proche de celle de l'expérience, par conséquent la 6-311++G\*\* donne une valeur de 277 nm.

$$\lambda_{6-311++G^{**}} > \lambda_{6-311++G^*} > \lambda_{6-311++G} > \lambda_{6-31+G^*}$$

Notre longueur d'onde théorique est donc en bon accord avec celle de l'expérience. En ce qui concerne l'absorption du tocophérol, la fonctionnelle PBE0 et la base 6-311++G\*\* représentent une bonne méthode pour l'estimation de longueurs d'onde d'absorption.

#### ❖ Effet de la substitution de la chaîne phytyl du alpha tocophérol

Dans cette partie, nous souhaitons étudier l'effet de la substitution de la chaîne latérale phytyl du alpha tocophérol par: un hydrogène, un méthyle et un éthyle, les trois modèles du tocophérol ainsi formés sont nommés: TOH, TOME et TOEth respectivement. Leurs spectres d'absorption seront déterminés au niveau TD-PBE0/6-311++G\*\*. Nous avons également étudié l'absorption du alpha tocotrienol (Fig.IV.5), qui contient trois doubles liaisons sur la chaîne latérale, avec la même fonctionnelle PBE0 et la base 6-31G\* (ceci dans le souci de réduire le coût du calcul qui serait trop onéreux avec l'utilisation de la base la plus étendue 6-311++G\*\*).

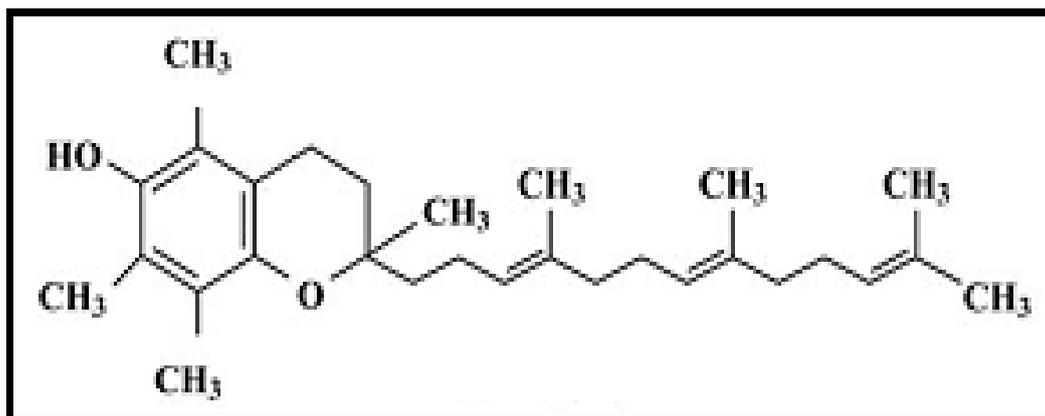


Fig.IV.5. Structure du alpha tocotriénol

Les résultats obtenus sont représentés dans ce tableau:

| La molécule    | TOH | TOMe | TOEth | Tocotriénol |
|----------------|-----|------|-------|-------------|
| $\lambda$ (nm) | 277 | 278  | 278   | 549         |

**Tableau IV.3:** Longueur d'onde d'absorption du tocotriénol et des trois modèles du alpha tocophérol

Nous voyons bien qu'il n'y a pas une grande différence dans les valeurs obtenues pour la longueur d'onde d'absorption concernant la substitution avec: H, Me, Eth, puisque ces substituants portent des liaisons simples (sigma) qui ne sont pas facile à exciter.

La présence de doubles liaisons sur la chaîne latérale dans le cas de Tocotriénol a mené à une grande longueur d'onde d'absorption (549 nm). En effet, les transitions électroniques des liaisons  $\pi$  sont moins énergétiques que celles des liaisons  $\sigma$  car les électrons  $\pi$  ne sont pas localisés sur les atomes contribuant à la liaison chimique et sont donc plus libres que les électrons de type  $\sigma$ .

Généralement, la spectroscopie d'absorption présente un intérêt particulier pour les hydrocarbures aromatiques pour lesquels on peut observer des transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

#### a- alpha TOH

Suite au calcul TD-DFT effectué, l'énergie de transition de  $S_0$  vers  $S_1$  du alpha tocophérol a été trouvée égale à 4.470 eV (tableau IV.4), ce qui correspond à une longueur d'onde d'absorption de 277 nm.

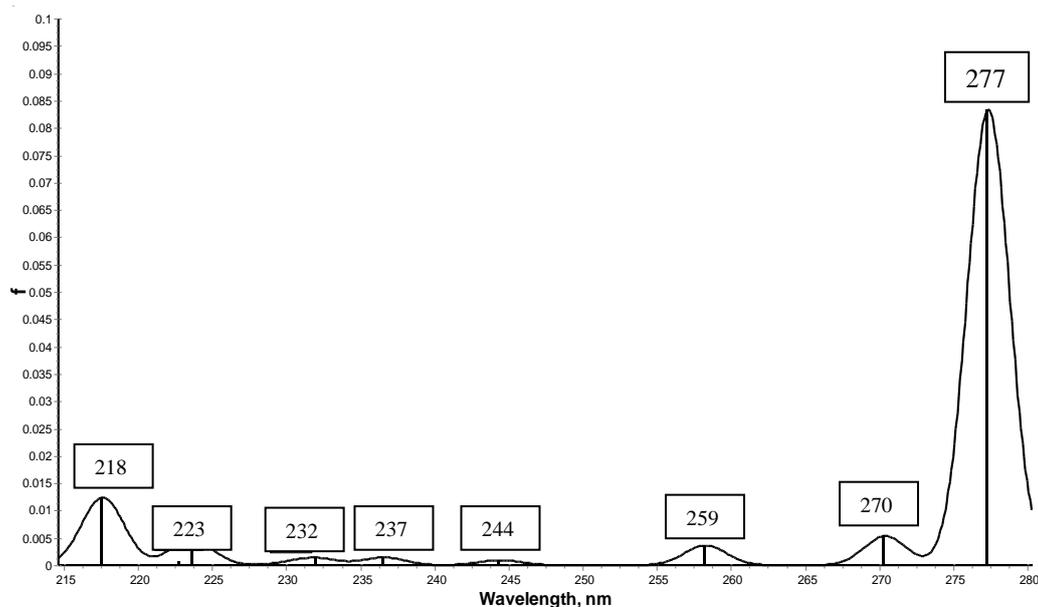
| Etat excité | OO→OV | Type                       | $\Delta E$ (eV) | $\lambda$ (nm) | f      |
|-------------|-------|----------------------------|-----------------|----------------|--------|
| 1           | 56→57 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 4.470           | 277            | 0.0893 |
| 2           | 56→58 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 4.585           | 270            | 0.0053 |
| 3           | 56→59 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 4.800           | 258            | 0.0036 |
| 4           | 56→60 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 5.072           | 244            | 0.0009 |
| 5           | 56→61 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.241           | 237            | 0.0014 |
| 6           | 56→62 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.344           | 232            | 0.0012 |
| 7           | 55→57 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.381           | 230            | 0.0003 |
| 8           | 56→63 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.542           | 224            | 0.0042 |
| 9           | 56→64 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 5.563           | 223            | 0.0006 |
| 10          | 55→58 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.697           | 218            | 0.0124 |

**Tableau IV.4:** Quelques Paramètres importants relatifs aux 10 excitations du alpha TOH

Les résultats du tableau IV.4 montrent que la longueur d'onde la plus importante ( $\lambda_{\max}$ ) est égale à 277 nm ( $S_0 \rightarrow S_1$ ), elle correspond à la plus forte force d'oscillateur (0.0893).

#### ❖ Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption théorique relatif au tableau IV.4 est représenté sur la figure ci-dessous.



**Fig.IV.6.** Spectre d'absorption du alpha TOH

Les résultats sont illustrés dans la Fig.IV.6, qui présente la variation de la force d'oscillateur  $f$  en fonction de la longueur d'onde d'absorption. Nous remarquons que la force d'oscillateur de l'excitation HOMO→LUMO est très importante, relativement aux autres excitations.

#### ❖ Moment dipolaire de transition $S_0$ - $S_1$

| Direction | X      | Y       | Z       | total  |
|-----------|--------|---------|---------|--------|
| M.D.T     | 0.3362 | -0.7923 | -0.0310 | 0.0893 |

**Tableau IV.5:** Moment dipolaire de la transition (M.D.T) en Debyes.

Dans le tableau ci-dessus, nous reportons la valeur calculée du moment dipolaire de la transition (M.D.T) relative à alpha TOH, selon les directions X, Y, Z ainsi que le moment dipolaire de transition total.

#### b- beta TOH

Dans le tableau IV.6, nous présentons les longueurs d'onde d'absorption les plus probables. La nature de la transition, le gap énergétique  $\Delta E$  de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  (HOMO → LUMO), qui lui correspondent une longueur d'onde d'absorption maximale de 272 nm et la force d'oscillateur la plus importante (0.0783).

| L'état excité | OO→OV   | Type                       | $\Delta E$ (eV) | $\lambda$ (nm) | f      |
|---------------|---------|----------------------------|-----------------|----------------|--------|
| 1             | 52 → 53 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 4.564           | 272            | 0.0783 |
| 2             | 52 → 54 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 4.604           | 269            | 0.0357 |
| 3             | 52 → 55 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 4.811           | 258            | 0.0027 |
| 4             | 52 → 56 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 5.101           | 243            | 0.0014 |
| 5             | 52 → 57 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.294           | 234            | 0.0013 |
| 6             | 52 → 58 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.387           | 230            | 0.0005 |
| 7             | 52 → 59 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.568           | 223            | 0.0208 |
| 8             | 52 → 60 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 5.621           | 221            | 0.0038 |
| 9             | 51 → 53 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.639           | 220            | 0.0062 |
| 10            | 52 → 61 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.821           | 213            | 0.0003 |

**Tableau IV.6:** Quelques Paramètres importants relatifs aux 10 excitations du bêta TOH

Un histogramme des longueurs d'onde des dix premières excitations électroniques pondérées par leurs forces d'oscillateur a été construit et représenté ci-dessous.

## ❖ Spectre d'absorption

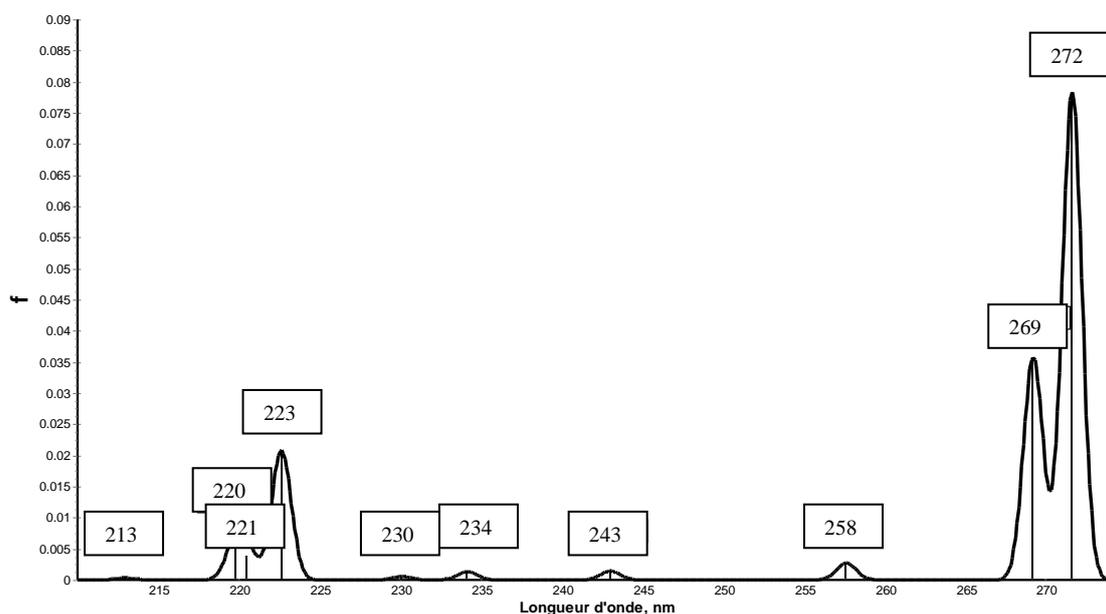


Fig.IV.7. Spectre d'absorption du beta TOH

L'examen de ce spectre montre que la première absorption entre les orbitales 52 et 61, possède une force d'oscillateur négligeable d'une valeur de 0.0003.

❖ Moment dipolaire de transition  $S_0-S_1$ 

| Direction | X      | Y      | Z       | total  |
|-----------|--------|--------|---------|--------|
| M.D.T     | 0.0124 | 0.8789 | -0.0197 | 0.0783 |

Tableau IV.7: Moment dipolaire de transition du bêta TOH

Le moment dipolaire de transition est dirigé vers le groupement OH, sa composante selon Y étant la plus importante.

## c- gamma TOH

Le spectre d'absorption comporte dix bandes centrées entre 213 et 274 nm. Cette dernière est due à la transition vers le premier état excité, est la plus intense (force d'oscillateur la plus grande). Cette transition correspond à l'excitation HOMO  $\rightarrow$  LUMO ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ).

| L'état excité | OO→OV | type                       | $\Delta E$ (eV) | $\lambda$ (nm) | f      |
|---------------|-------|----------------------------|-----------------|----------------|--------|
| 1             | 52→53 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 4.528           | 274            | 0.0884 |
| 2             | 52→54 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 4.601           | 268            | 0.0043 |
| 3             | 52→55 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 4.860           | 255            | 0.0032 |
| 4             | 52→56 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 5.217           | 238            | 0.0002 |
| 5             | 52→57 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.342           | 232            | 0.0037 |
| 6             | 52→58 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.459           | 227            | 0.0028 |
| 7             | 52→59 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.553           | 223            | 0.0033 |
| 8             | 52→60 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 5.597           | 221            | 0.0046 |
| 9             | 51→53 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.662           | 219            | 0.0005 |
| 10            | 52→61 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.828           | 213            | 0.0113 |

Tableau IV.8: Quelques Paramètres importants relatifs aux 10 excitations du  $\gamma$ -TOH

❖ Spectre d'absorption

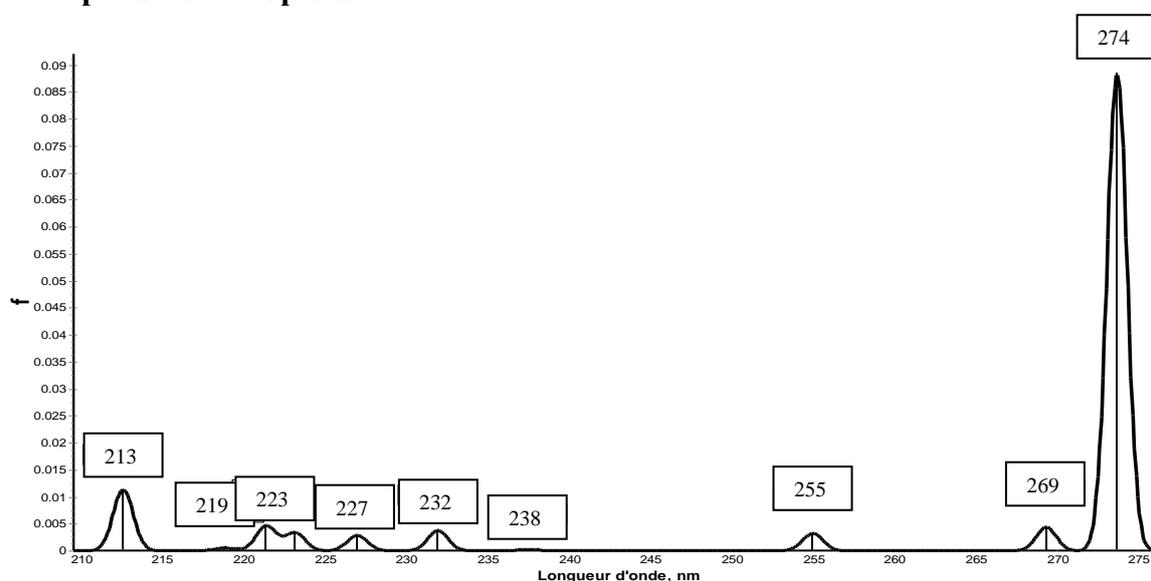


Fig.IV.8. Spectre d'absorption du gamma TOH

A partir de ce spectre, on voit que l'excitation la plus importante (f la plus grande) correspond à une longueur d'onde  $\lambda$  égale à 274 nm. Les autres absorptions sont quasiment négligeables.

❖ Moment dipolaire de transition  $S_0$ - $S_1$

| Direction | X       | Y      | Z       | total  |
|-----------|---------|--------|---------|--------|
| M.D.T     | -0.5549 | 0.6984 | -0.0277 | 0.0884 |

Tableau IV.9: Moment dipolaire de transition.

La composante du moment dipolaire de transition selon Y est la plus importante.

## d- delta TOH

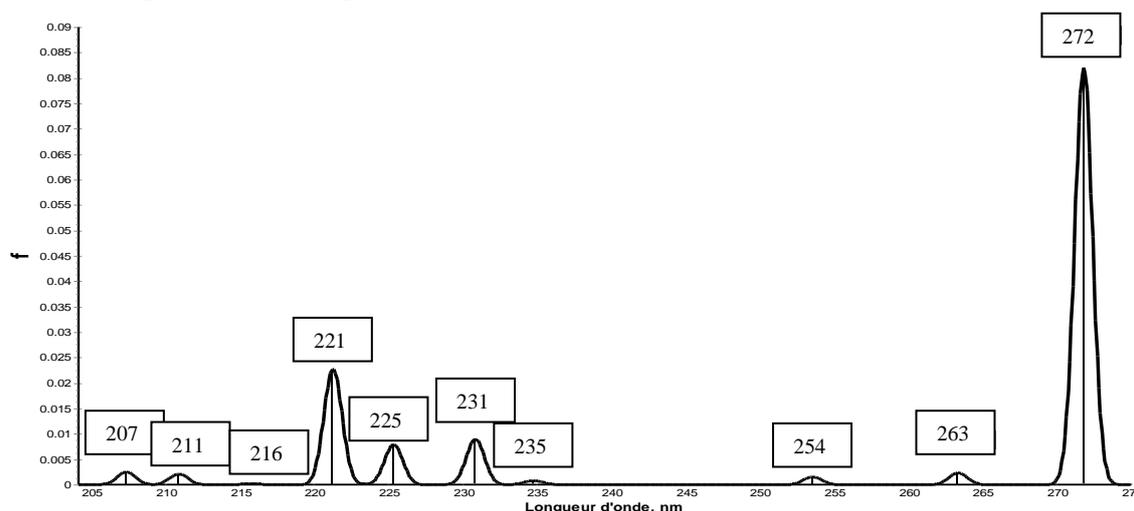
L'excitation la plus importante est de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ , elle génère une longueur d'onde de 272 nm qui correspond à la plus forte force d'oscillateur (0.082). Les paramètres les plus importants, relatifs à ces excitations, sont reportés dans le tableau ci-dessous.

| L'état excité | OO $\rightarrow$ OV | Type                       | $\Delta E$ (eV) | $\lambda$ (nm) | f      |
|---------------|---------------------|----------------------------|-----------------|----------------|--------|
| 1             | 48 $\rightarrow$ 49 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 4.560           | 272            | 0.082  |
| 2             | 48 $\rightarrow$ 50 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 4.7064          | 263            | 0.0023 |
| 3             | 48 $\rightarrow$ 51 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 4.888           | 254            | 0.0015 |
| 4             | 48 $\rightarrow$ 52 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.2795          | 235            | 0.0008 |
| 5             | 48 $\rightarrow$ 53 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.3694          | 231            | 0.0089 |
| 6             | 48 $\rightarrow$ 54 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.5006          | 225            | 0.0079 |
| 7             | 48 $\rightarrow$ 55 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.6017          | 221            | 0.0227 |
| 8             | 48 $\rightarrow$ 56 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 5.7446          | 216            | 0.0002 |
| 9             | 47 $\rightarrow$ 50 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 5.8778          | 211            | 0.0021 |
| 10            | 48 $\rightarrow$ 57 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 5.978           | 207            | 0.0025 |

**Tableau IV.10:** Quelques Paramètres relatifs aux 10 excitations du delta TOH.

Le spectre ci-dessous montre les excitations les plus importantes.

## ❖ Spectre d'absorption.



**Fig.IV.9.** Quelques paramètres relatifs aux 10 excitations du delta TOH.

D'après ce spectre les excitations sont dans un intervalle de 207 à 272 nm, la huitième excitation de type  $\pi \rightarrow \sigma^*$  est de faible intensité, elle correspond à une force d'oscillateur de 0.002.

❖ **Moment dipolaire de transition  $S_0-S_1$** 

Le tableau IV.11 montre le moment dipolaire de la transition de delta TOH.

| Direction | X      | Y       | Z      | total |
|-----------|--------|---------|--------|-------|
| M.D.T.    | 0.3113 | -0.7973 | 0.0349 | 0.082 |

**Tableau IV.11:** Moment dipolaire de transition.

Après la comparaison des moments dipolaires de transition entre les quatre formes du tocophérol, nous notons que la forme alpha tocophérol possède le moment dipolaire de transition le plus important (0.0893), et donc c'est l'excitation la plus probable.

**VI- Conclusion**

D'après les résultats obtenus, nous avons reporté dans le tableau IV.12, les longueurs d'onde d'absorption ( $\lambda$ ) pour les quatre modèles du tocophérol, ainsi que la valeur de l'angle dièdre compris entre le cycle aromatique et le groupement OH (H5O5C5C4).

| composé        | $\alpha$ -TOH | $\beta$ -TOH | $\gamma$ -TOH | $\delta$ -TOH |
|----------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
| $\lambda$ (nm) | 277           | 272          | 274           | 272           |
| H5O5C5C4 (°)   | 180           | 175          | 178           | -178          |

**Tableau IV.12:** Longueur d'onde d'absorption, angle dièdre H5O5C5C4, de tocophérols.

Les bandes d'absorption obtenues sont supérieures à 270 nm, la plus importante étant celle du alpha TOH (cette molécule qui possède deux groupements méthyle dans les positions ortho du groupement OH). Il était prévisible que la longueur d'onde d'absorption du alpha TOH soit décalée vers le rouge par rapport aux autres formes du TOH, ceci pourrait se justifier par la planéité entre le cycle aromatique et le groupement OH de cette molécule, les valeurs des angles dièdres montrent bien que le alpha TOH possède la forme la plus plane par rapport aux autres formes, avec un angle de 180°.

**Bibliographie**

- [1]- J. D. Coyle. Introduction to Organic Photochemistry. John Wiley & Sons. 1989.
- [2]- Bernard Valeur, Molecular Fluorescence Principles and Applications Wiley-VCH Verlag GmbH 2001.
- [3]- Atkins P.W, Friedman R.S (1997) Molecular Quantum Mechanics, Oxford.
- [4]- A. M. Hossu, M. F. Maria, A. Stoica, M. Ilie, M. Iordan, Ovidius University Annals of Chemistry, 20. (2009) 53.
- [5]- J.P. Perdew, A. Ruzsinsky, J. Tao, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, G. I. Csouka, J. Chem. Phys, 123. (2005) 062001.
- [6]- E. A. G. Brémond, J. Kieffer, C. Adamo, Theochem, 04. (2010) 038.
- [7]- Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [8]- C. Adamo, V. Barone, J. chem. Phys, 110. (1999) 6158.
- [9]- G.W. Burton, T. Doba, E.J. Gabe, L. Hughes, F.L. Lee, L. Prasad, K.U. Ingold, J. Am. Chem. Soc, 107. (1985) 7053.
- [10]- X. Y. Li, C. X. Hu, M. L. Li, Z. G. Liu, Theochem 674 (2004) 257.
- [11]- Z. A. Velkov, Y. Zh. Velkov, B. T. Galunska, D. N. Paskalev, Alia V. Tadjer, European Journal of Medicinal Chemistry, 30 (2009) 1.

**Conclusion générale**

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressées à l'application de la spectroscopie électronique sur le tocophérol sous ces quatre formes: alpha, bêta, gamma, et delta.

Pour cerner et déterminer le maximum des propriétés de ces composés, nous avons aussi défini l'activité antioxydante des molécules précédentes.

Une étude systématique d'un modèle du alpha tocophérol, pris comme exemple, nous a permis de dégager la meilleure fonctionnelle à utiliser dans le cadre de la méthode DFT ainsi que la meilleure base de fonctions à utiliser dans une telle étude. Il en ressort que les deux fonctionnelles PBE0 et B3LYP, avec la base 6-31G\* donnent de bons résultats pour l'estimation correcte des propriétés structurales du tocophérol.

Pour le choix judicieux de la méthode de calcul permettant une bonne prédiction de l'activité antioxydante, des calculs ont été réalisés via le package Gaussian03, pour un autre modèle du alpha tocophérol, en utilisant les deux fonctionnelles (B3LYP et PBE0), et les deux bases (6-31G\* et 6-311++G\*\*). Il sera procédé de la même manière pour les autres formes (bêta, gamma et delta) du tocophérol.

A partir des résultats obtenus, nous pouvons conclure que la méthode la plus appropriée pour l'estimation de l'activité antioxydante du tocophérol, est la PBE0/6-311++G\*\*.

Concernant l'action antioxydante, il y a trois mécanismes, le BDE (enthalpie de dissociation de la liaison), le IP (potentiel d'ionisation), et le PDE (enthalpie de dissociation protonique), ou bien le PA (affinité protonique) et le ETE (enthalpie de transfert d'électron), qui peuvent se produire pour former un radical phénolique, donc la molécule donne son hydrogène pour neutraliser les radicaux libres. A partir des valeurs des enthalpies trouvées, il a été montré que le BDE représente le mécanisme le plus probable à se réaliser dans l'état gazeux, pour les quatre formes du tocophérol.

Les énergies obtenues pour ces trois mécanismes, confirment que parmi les quatre formes possibles du tocophérol, la forme alpha est la plus active. Elle possède les plus basses valeurs de l'énergie de dissociation de la liaison OH, du potentiel d'ionisation et de l'affinité protonique.

Le calcul de fréquences nous a permis de représenter le spectre de vibration infrarouge (IR) du alpha tocophérol, qui montre la variation de l'intensité en fonction de la fréquence. Nous notons que la liaison OH vibre plus fortement que les autres liaisons.

Après un choix justifié de la fonctionnelle et de la base de fonctions, nous nous sommes intéressées, dans le quatrième chapitre, à l'étude de l'absorption de tocophérols. Dans ce sens,

## Conclusion générale

---

la méthode basée sur la théorie "Time-Dependent-Density Functional" (TD-DFT), donne de bons résultats. Nos résultats sont corroborés par ceux des études antérieures tirées de la littérature, sur le tocophérol.

Pour les états excités, les calculs quantiques nous ont aidés à mieux comprendre les phénomènes d'interaction lumière-matière. Les transitions permises sont de nature  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $\sigma \rightarrow \pi^*$ , la transition principale est entre la HOMO et la LUMO, et cela porte la molécule d'un état fondamental  $S_0$  vers le premier état excité singulet  $S_1$ . Nous notons, d'autre part, que les caractéristiques principales des spectres UV sont liées aux propriétés d'absorption de l'anneau aromatique insaturé de l'hydrocarbure et des atomes d'oxygène du tocophérol.

D'autre part, les résultats obtenus pour les tocophérols présentent toujours des bandes d'absorption pour les longueurs d'onde supérieures à 270 nm. La longueur d'onde d'absorption du alpha tocophérol, est la plus importante, puisque sa structure est la plus plane comparativement aux autres formes.

Nous comptons poursuivre ce travail, en appliquant la TD-DFT aux quatre formes du tocophérol, ainsi qu'à d'autres systèmes, pour prédire leur spectre de fluorescence. Cela nous permettrait, d'identifier les autres antioxydants présents dans les huiles naturelles, en nous basant sur les spectres expérimentaux de fluorescence. Ces spectres, déjà obtenus pour certaines huiles végétales, montrent l'existence d'un pic autour de 525 nm, correspondant à la vitamine E.

## *Résumé*

La simulation des spectres UV-VIS, par les méthodes de calcul chimique, est très utile puisque les approches modernes peuvent fournir de bons résultats comparables à ceux obtenus par l'expérience. Dans ce sens, la méthode TD-DFT, donne des résultats précis.

La spectroscopie du tocophérol a été un sujet de recherches intensives, dû à l'importance du chromophore de la vitamine E en spectroscopie ultra-violette proche.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous présentons des généralités concernant les huiles végétales. Les principes généraux des méthodes de la chimie quantique sont ensuite exposés brièvement dans le chapitre deux, où, nous nous limitons cependant, aux méthodes utilisées dans ce travail.

Dans le troisième chapitre, et pour réduire le temps de calcul, nous avons considéré deux modèles de tocophérol. Ces modèles ont servi respectivement à la prédiction des paramètres structuraux et à celle de leurs propriétés physico-chimiques.

A partir des résultats trouvés, en utilisant les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0, et les deux bases 6-31G\* et 6-311++G\*\*, pour le deuxième modèle du tocophérol, il en ressort que la PBE0/6-311++G\*\* est la méthode la plus appropriée pour l'estimation de l'activité antioxydante des tocophérols. De plus, il s'est avéré que, parmi les quatre formes du tocophérol, c'est la forme alpha qui est la plus active.

Après un choix justifié de la fonctionnelle et de la base (PBE0/6-311++G\*\*), nous nous sommes intéressées dans le quatrième chapitre à l'étude de l'excitation de tocophérols. Dans ce sens, la méthode basée sur la théorie "Time-Dependent-Density Functional" (TD-DFT), donne de bons résultats. Nos valeurs sont corroborées par les résultats des études antérieures, tirés de la littérature.