

Centre Universitaire l'Arbi Ben M' Oum El-Bouaghi



N° de série.....

Mémoire



Présenté

Par

Hafied Meriem

1er exp. ch. 84-87
Pour obtenir Le diplôme de

MAGISTER

Spécialité : Chimie

Option : Spectrochimie

Sujet : Etude théorique et spectroscopique du mécanisme de transfert de proton entre acides carboxyliques et entre anhydrides carboxyliques et acides carboxyliques.

Soutenu-le : 06/05/2003.

Devant le jury composé de :

Dr. Belkasmí Djabellah	Président	M.C C.U A.B.M. Oum El-Bouaghi
Dr. Ferhati Azdine	Rapporteur	M.C U. C.H.L. Batna
Dr. Dridi Selwa	Examineur	M.C U. C.H.L. Batna
Dr. Zouchoune Bachir	Examineur	M.C C.U A.B.M. Oum El-Bouaghi

06/A₃

Dédicace.

A mes parents,

à mes frères et mes soeurs,

je dédis ce modeste travail.

What is a molecule?

It is a minimum on the Potential Energy Surface.

PRIMAS.

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie et Chimie de l'Environnement (C.C.E) du département de chimie de la faculté des sciences de l'université de C.H.L Batna.

Le grand merci est à mon Dieu de m'avoir donné l'aide et la force pour réaliser ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Belbacha Eldjemaï Maître de Conférence et Doyen de la faculté des sciences de l'université de Batna pour son aide et sa compréhension.

Je remercie vivement Monsieur Bendaiklia Tahar Professeur à l'université de Batna et Directeur du laboratoire de recherche pour m'avoir accueillie dans son équipe et de m'avoir permis d'utiliser le matériel du laboratoire.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Ferhati Azedine Maître de Conférence à l'université de Batna de m'avoir proposé le sujet de ce mémoire et d'avoir porté une attention constante à mon travail et ses aboutissements. Il a assuré la direction de ce travail et je lui exprime ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens à marquer un grand merci à Monsieur Belkasmi Djabellah Maître de Conférence au Centre Universitaire d'Oum El-Bouaghi de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et de juger ce travail.

Mes remerciements les plus profondes vont à Mademoiselle Dridi Selwa Maître de conférence à l'université de Batna, qui a apporté toutes ses compétences, tout son attention et son expérience à la relecture de ce mémoire.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs Saadi Hocine Maître de conférence à l'université d'El-M'sila, et Djebaili Abdelbaki Maître de conférence à l'université de Batna pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse également mes remerciements à Madame Oudai Nadia, à Mesdemoiselles Hamdouche Sihem et ma copine Zekri Salima pour les discussions et les échanges constructifs que nous avons eus, ainsi que pour leurs encouragements, critiques et suggestions qui ont été très précieux.*

A tous mes collègues et amis du laboratoire qui par leur présence et assistance j'ai passé des moments de travail formidables.

A tous, Merci encore...

Sommaire:

Introduction.....	1
Chapitre I: les outils de calculs, concepts et méthodes.....	2
A.Principes des calculs.....	4
A-1.L'approximation de Borne-Oppenheimer.....	4
A-2.La méthode Hartree-Fock.....	5
A-2-1.La procédure SCF.....	6
A-3.L'approximation LCAO.....	7
B.Méthodes de calculs.....	7
B-1.Les méthodes semi-empiriques.....	7
B-2.Les méthodes ab initio.....	8
B-2-1.La base de fonction gaussienne.....	8
B-2-2.Choix de la base.....	9
C.Correction au point zéro.....	10
D.Théorie des orbitales frontières.....	10
D-1.Intérêt des orbitales frontières.....	11
D-2.Règles pratiques d'utilisation.....	12
E.Type de calculs.....	13
E-1.Calcul du point simple.....	13
E-2.Calculs d'optimisation de la géométrie.....	13
E-2-1.Gradient-matrice hessienne.....	14
E-3.Recherche de l'état de transition.....	15
Bibliographie.....	16
Chapitre II : le transfert de proton.....	17
A.Introduction.....	18
A-1.La liaison hydrogène.....	19
A-1-1.Propriété de la liaison hydrogène.....	19
A-2.Exemple du transfert de proton.....	20
A-2-1.Le transfert de proton photoinduit.....	20
A-2-2.Le transfert de proton double.....	22
A-2-3.Le transfert de proton intramoléculaire.....	24
B.les acides carboxyliques.....	26
C.Processus dissociatif.....	27
Bibliographie.....	31
Chapitre III : conformation-paramètres géométriques de l'acide acétique, l'acide trifluoroacétique et l'anhydride acétique.....	32
A.L'acide acétique et l'acide trifluoroacétique.....	33
A-1.Conformations de l'acide acétique.....	34
A-2.Association des molécules de l'acide acétique.....	37
A-2-1.Fréquences des trois géométries.....	39
B.L'acide trifluoroacétique.....	40
C.L'anhydride acétique.....	43
D.Fréquences de vibration de l'anhydride acétique.....	47

E. Angle dièdre.....	47
E-1. conformation de l'anhydride acétique.....	48
E-1-1. Effet de symétrie.....	51
Bibliographie.....	54
Chapitre IV :	
Partie-1- Réactivité des acides halo-acétique et interaction entre l'acide	
acétique et l'acide trifluoroacétique.....	55
A-1. Cas des acides halo-acétique.....	56
A-2. Résultats des calculs.....	57
A-2-1. Structures des acides.....	63
A-2-2. Distribution des charges.....	63
B. Interaction entre l'acide acétique et le trifluoroacétique.....	64
B-1. Technique expérimentale.....	64
B-2. Mécanisme de transfert de proton.....	66
C. Protonation de l'acide acétique.....	72
C-2. Le rapprochement du proton.....	73
C-3. Complexation des électrons π	74
D. Structures protonées ACOH_2^+	77
D-1. La liaison anormalement longue.....	79
D-2. Cation acylium.....	80
E-1. Estimation de l'affinité protonique.....	81
F. Réactivité de ACOH_2^+	82
F-1. Electrophilie de ACOH_2^+	83
G. Structures électroniques et population de Mulliken.....	84
Partie-2- Interaction entre l'acide acétique et son anhydride.....	
88	
A-1. Identification spectroscopique.....	89
A-2. Protonation de l'anhydride acétique.....	90
B. Structures protonées de l'anhydride acétique.....	94
B-1. L'ion anhydridium.....	94
B-1-1. Transfert de proton intramoléculaire dans l'ion anhydridium.....	95
B-2. La structure $\text{Anhy}(\text{C})\text{H}_6^+$	96
B-3. La structure $\text{Anhy}(\text{C})\text{H}_4^+$	96
C. Population électronique de l'anhydride acétique.....	97
D. Protonation de l'anhydride acétique-trifluoroacétique.....	100
E. Les anion acétate et trifluoroacétate.....	101
Bibliographie.....	104
Conclusion.....	105
Annexe.....	108

Abréviations :

HF : Hartree-Fock

SCF : Self Consistent Field.

LCAO :Linear Combination of Atomic Orbitals.

AM1 :Austin Method 1.

PM3 :Parametric Method 3.

GTO :Gaussian Type Orbital.

STO:Slater Type Orbital.

HOMO:Highest Occupied Molecular Orbital.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

OF: Orbitales Frontières.

OA: Orbitales Atomiques.

OM: Orbitales Moléculaires.

ZPE:Zero Point Energy

PES:Potentiel Energy Surface.

E.TR: Etat de Transition.

E.I:Etat Initial.

Figures et illustrations:

Chapitre I :

figure-1- interaction possible entre orbitales frontières.....P11

Chapitre II :

figure-1- l'attaque nucléophile sur le groupe carbonyle.....P17

figure-2- transfert de proton photoinduit dans t_3P_3OHP20

figure-3- le transfert de proton double dans le complexe acide acétique-méthanol.....P22

figure-4- tautomérie dans le système alloxane.....P23

figure -5- tautomérie par l'eau (état de transition).....P24

figure -6- les structures transition de la dissociation de l'acide propanoïque.....P27

Chapitre III :

figure -1- symétrie de l'acide acétique.....P31

figure -2- la numérotation des atomes de la molécule de l'acide acétique.....P32

figure-3- les deux conformations syn et anti de l'acides acétique.....P32

figure-4- Association des molécules de l'ACOH.....P33

figure- 5- la résonance dans le dimère cyclique.....P36

figure-6- Conformations de CF_3COOHP38

figure-7- les conformères de l'anhydride acétique.....P41

figure-8- charges nettes des anhydrides.....P44

figure-9- les deux symétries de la conformation (A).....P49

figure-10- les deux symétries de la conformation (B).....P49

courbe-1- passage de Anhy(A) à Anhy(C).....P47

courbe-2- passage de Anhy (C) à Anhy (B).....P48

courbe-3- passage de A C_{2v} à Acs.....P50

courbe-4- passage de (B) C_{2v} à (B) C_sP51

Chapitre IV partie I :

figure-1 - Numérotation des atomes des acides halo-acétiques.....P54

figure -2 - Charges nettes des différents acides.....P59

figure-3- spectres IR des étapes de réaction.....P62

figure-4- les charges nettes caractérisant CF_3COOHP63

figure-5- Les charges nettes au cours de la protonation.....P65

figure-6- Les distances inter-atomiques dans la protonation de ACOH.....P65

figure-7- Diagramme du processus indirect de transfert de proton.....P66

figure-8- Diagramme présente le processus concerté du transfert de proton.....P67

figure-9- les principaux paramètres de la réaction.....P68

figure-10 - la HOMO de ACOH estimée au niveau 6-31G par Hyper-Chem.....P69

figure-11- principaux coefficients des orbitales atomique dans la HOMO et la LUMO de ACOH.....P70

figure-12 -Rapprochement régiosélectif des orbitales dans la protonation de l'ACOH.....P70

figure-13 -Cas de la complexation des électrons πP71

figure-14 -Diagramme d'énergie des orbitales frontières des deux réactifs estimés au niveau 6-31G.....P72

figure-15- Diagramme d'interaction des OF des deux réactifs ACOH et CF_3COOHP73

figure-16- les orientations des OF des deux réactifs.....P73

figure-17- Les quatre structures de l'ACOH protoné et leur charges nettes.....P74

figure-18- l'interaction de l'acylium et une molécule.....P77

figure-19 -la numérotation, les longueurs de liaison et les charges du cation acylium.....	P77
figure-20 -coefficients des orbitales atomique intervenant dans la HOMO et la LUMO de l'ACOH ₂ ⁺ (1).....	P79
figure-21 -Diagramme d'énergie des orbitales frontières de l'ACOH et l'ACOH ₂ ⁺ (1).....	P80
figure-22 -Densité électronique de ACOH, ACOH ₂ ⁺ (1) et ACOH ₂ ⁺ (4).....	P81
Chapitre IV Partie-2- :	
figure-1 - spectre IR de la réaction.....	P88
figure-2 - la HOMO de l'anhydride (A) et (C).....	P89
figure-3 - Etat de transition de la protonation de Anhy(C).....	P90
figure-4 - Etat de transition de la protonation de Anhy(A).....	P91
figure-5 -Diagramme de la réaction de la protonation des deux conformation.....	P92
figure-6 -Les produits de la protonation des deux conformations Anhy(A) et Anhy(C).....	P93
figure-7 - l'ion anhydridium.....	P94
figure-8 - transfert de proton intramoléculaire dans l'ion anhydridium.....	P94
figure-9 - transfert de proton intramoléculaire dans l'ion anhydridium.....	P95
figure-10 -La structure Anhy(C)H ₄ ⁺	P96
figure-11 -Les coefficients de la HOMO des sites de protonation et les valeurs entre parenthèse indique les charges nettes des oxygènes.....	P99
figure-12 -Les deux mécanismes possibles.....	P100
figure-13 -déprotonation des acides trifluoroacétique et acétique.....	P100
figure-14 -la symétrie de CF ₃ COO ⁻	P101
figure-15 -l'anion trifluoroacétate.....	P102
figure-16 -l'anion acétate.....	P102

Introduction:

Le sujet de ce travail est l'investigation théorique du phénomène de transfert de proton dans les acides carboxyliques par l'exploitation des techniques de calculs ab initio et semi-empirique.

L'objectif poursuivi est de présenter l'ensemble des réactions mises en évidence (déprotonation, protonation, interaction ion-molécule) impliquées dans les acides carboxyliques. Nous avons ainsi essayé de montrer comment les idées quantiques permettent d'analyser les propriétés énergétiques, géométriques et vibrationnelles.

Le premier chapitre consacré aux outils et aux concepts sur lesquels ce travail a été basé. Nous rappelons les principes des calculs ab-initio et semi-empirique en précisant leur fondement et leur domaine de validité, ainsi que la méthode Hartree-Fock, l'approximation de Born-Oppenheimer et la procédure itérative SCF. Cette connaissance a été employée pour des investigations spécifiques et pour définir la limite de la confiance en résultats.

Nous avons ainsi présenté les notions principales des types de calculs (optimisation de géométrie, état de transition, hessienne ...). La théorie des orbitales frontières largement utilisée dans cette étude est donnée en montrant l'interaction entre les orbitales frontières (HOMO et LUMO) avec quelques règles pratiques d'utilisation.

La maturité des logiciels de calculs et la puissance des ordinateurs permettent d'améliorer la précision des résultats et d'aborder des problèmes plus complexes.

Le deuxième chapitre porte sur le phénomène de transfert de proton, en montrant son importance et son intérêt. Nous rappelons la notion de la liaison hydrogène, des acides carboxyliques et quelques études récentes des transfert de proton (intramoléculaire, photo-induit, ...). Nous avons présenté également un paramètre des réactions chimiques très important : le solvant. Ce paramètre a été introduit pour pouvoir estimer son effet sur la dissociation d'un acide carboxylique.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les trois molécules : l'acide acétique, l'acide trifluoroacétique et l'anhydride acétique qui vont jouer le rôle des réactifs. Nous avons réalisé la géométrie d'équilibre avec la contrainte de symétrie en se

basant sur le calcul d'optimisation de la géométrie. Les minimums obtenus ont été vérifiés par un calcul de hessienne qui n'avait aucune valeur négative. Au cours de ce chapitre l'analyse conformationnelle a été l'un des paramètres essentiels, une recherche conformationnelle bien précise a été effectuée notamment pour l'anhydride acétique. Les conformations sont engendrées par rotation d'un pas égale à 15°, chaque courbe de conformation a été réalisée sur la structure dans sa géométrie standard.

Le quatrième chapitre est consacré à l'investigation théorique du mécanisme de transfert de proton dans les acides carboxyliques. Cela est réalisé en deux parties :

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à montrer le processus dissociatif des acides halo-acétiques en se basant sur le calculs des états de transition permettant d'estimer l'énergie d'activation nécessaire. Les résultats obtenus sont confrontés à ceux de l'expérience. Nous avons ainsi mis en évidence le transfert de proton intermoléculaire, dans ce cas la déprotonation de l'acide trifluoroacétique et la protonation de l'acide acétique forment les deux principaux axes de la réaction.

Le processus de transfert de proton entre deux acides a été suivi en supposant deux mécanismes : le premier a deux étapes le deuxième est concerté.

Le premier support théorique adopté au cours de la réaction est le calcul des états de transition caractérisés par une seule valeur négative affichée par la matrice hessienne. Le deuxième est l'application de la théorie des orbitales frontières, cette dernière a permis d'expliquer la réactivité intrinsèque et relative des espèces mises en jeu.

Dans la deuxième partie, le processus de transfert de proton est effectué entre l'acide acétique et son anhydride en tenant compte de ses deux conformations. Les mêmes étapes précédentes sont abordées dans ce cas.

La protonation de l'acide acétique et son anhydride a été effectuée expérimentalement par d'autres auteurs¹.

Au cours de la réalisation de ce mémoire nous avons utilisé deux types de logiciels de calculs : Hyper-Chem² et Gamess³.

¹ A.Bouchoul, P.Paillous, Sciences & Technologie, N°13, 35, Constantine, (2000).

² Computational Chemistry Manual, Hypercub, Inc. Publication, (1996).

³ M.W.Schmitt, K.K. Baldrige, M.S.Gordon, J.A. Montgomery, J. Comput. Chem, 14, (1993).

Chapitre I.

Les outils de calculs Concepts et méthodes

A. Principe des calculs

Les techniques de calculs de chimie quantique sont parmi les principales méthodes qui permettent de déterminer la géométrie d'une molécule[1,2]. Les informations que ces méthodes peuvent apporter concernant la structure moléculaire sont de deux sortes :

- Qualitatives : forme générale et symétrie d'une molécule.
- Quantitatives : positions relatives de tous les atomes dans une molécule, moment dipolaire, polarisabilité, angles, longueur de liaison, angle de torsion et énergie relative des conformations.

Ce type de calculs est généralement associé à des expériences menées en phase gazeuse ou les molécules ne subissent aucun phénomène de solvation [3,4]. Les techniques de calculs ont une propriété avantageuse, ils permettent d'isoler les processus chimiques et en particulier les entités ayant une durée de vie trop courte pour être observées comme, par exemple, les états de transition[5].

Pour pouvoir calculer les propriétés physiques et chimiques d'une molécule théoriquement est possible, c'est par la résolution de l'équation de Schrödinger de cette molécule.

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

Cette équation ne peut pas être résolue pour les systèmes moléculaires, on doit effectuer un certain nombre d'approximations.

A-1. L'approximation de Born-Oppenheimer.

La première approximation effectuée est de séparer les mouvements des noyaux à ceux des électrons en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer, cela revient donc à résoudre les mouvements des électrons dans un champ de noyaux fixes d'où l'hamiltonien H devient H_{elec} .

$$H_{elec} = -\sum_{u=1}^{2N} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_u - \sum_{u=1}^{2N} \sum_{p=1}^K \frac{KZ_p e^2}{r_{up}} + \sum_{u < v} \frac{K e^2}{r_{uv}} \quad (2)$$

$2N$ est le nombre des électrons, K le nombre des noyaux.

Δ_u l'opérateur laplacien, Z_p la charge du noyau et e la charge de l'électron avec m_e la masse de l'électron.

r_{ip} est la distance entre l'électron u et le noyau p et r_{uv} est la distance entre deux électrons u et v . $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ tel que h est la constante de Planck.

A partir de l'hamiltonien électronique équation (2) on peut estimer l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde.

A-2. La méthode Hartree-Fock.

La méthode Hartree-Fock (HF) consiste à chercher les meilleures fonctions spatiales $\varphi(u)$ qui rendent W le plus faible possible.

$$W = \frac{\int_D \Psi^* H \Psi d\tau}{\int_D \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0 \quad (3)$$

On va se limiter à des systèmes à couche fermée (*Closed shell*) ou Hartree-Fock restreint (RHF) c'est à dire n'ayant pas d'électron célibataire. c'est l'approche la plus courante pour résoudre l'équation de Schrödinger

Dans l'équation (2) l'hamiltonien électronique est associé à un système de $2N$ électrons et K noyaux, pour simplifier le terme dans H_{elec} on peut définir l'opérateur mono-électronique $h(u)$:

$$h(u) = -\sum_{u=1}^{2N} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_u + \sum_{p=1}^k \frac{Z_p e^2}{r_{ip}} \right) \quad (4)$$

H_{elec} est donc :

$$H_{elec} = h(u) + \sum_{u < v}^{2N} \frac{K e^2}{r_{uv}} \quad (5)$$

La répulsion nucléaire est donnée par :

$$V_{\text{N}} = \sum_{\alpha=1}^k \sum_{\alpha', \beta}^k K \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^{-\gamma}}{R_{\alpha\beta}} \quad (6)$$

$Z_{\alpha} \cdot Z_{\beta}$ indique les charges des deux noyaux, $R_{\alpha\beta}$ est la distance entre ces dernières.

K est une constante égale à $9 \cdot 10^9$.

Pour une géométrie fixe ce terme est constant, cette constance est due à l'approximation de Born-Oppenheimer (positions fixes des noyaux)[6]

La minimisation de W conduit à la recherche des solutions des pseudo-équations aux valeurs propres d'un opérateur F mono-électronique :

$$F(i)\Psi_i(1) = \varepsilon_i \Psi_i(1) \quad (7)$$

Avec $i=1,2,3,\dots,2N$

F est l'opérateur de Fock, ε_i la valeur propre de cet opérateur.

A-2-1. La Procédure SCF.

La résolution de l'équation de Hartree-Fock[7] se fait par une procédure itérative dite : Procédure du champ auto-cohérent ou SCF « *Self Consistent field* »[8].

La recherche des fonctions propre de $F^{(0)}$ que nous noterons $\Psi_i(1)$ permet d'élaborer un nouvel opérateur $F^{(1)}$ dont nous recherchons les fonctions.

Le processus se répète ainsi jusqu'à ce que la différence entre les fonctions $[\Psi_i^{(n)}(1)]$ à l'itération n et celle à l'itération $n-1$ soit inférieure à une quantité seuil fixée à l'avance. On dit que l'auto-cohérence du processus est alors atteinte, cela constitue une seconde approximation.

A-3. Approximation LCAO.

La troisième approximation dite LCAO[9] (*linear combination of atomic orbitals*) chaque orbitale moléculaire Ψ_i d'une molécule à N atomes est considérée comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques elle peut s'écrire :

$$\Psi_i = \sum_{u=1}^N C_{iu} \Phi_u \quad (8)$$

Le produit $C_{iu}\Phi_u$ présente le pourcentage des orbitales atomiques dans chaque orbitale moléculaire et C_{iu} le coefficient correspondant.

B. Méthodes de calculs

Les méthodes de calculs de chimie quantique qui utilisent la procédure SCF et l'approximation LCAO sont les méthodes ab-initio et semi-empirique.

B-1. Les méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques ont pour principe de considérer que les électrons de la couche de valence de chaque atome, et de négliger les calculs des intégrales rendant compte du recouvrement des orbitales entre elles[10]. Ces approximations sont alors compensées par la mise en jeu de grandeurs physiques expérimentales. la précision de ces méthodes dépend de la qualité des paramètres prise en compte.

Si les méthodes semi-empiriques perdent de précision par rapport aux méthodes ab initio, elles nécessitent des temps de calculs plus court (souvent de l'ordre de quelques minutes) ce qui permet leur application à des systèmes pouvant comporter un nombre important des atomes. Les méthodes semi-empiriques employées au cours de cette étude sont AM1 (*Austin Method 1*) et PM3 (*Parametric Method 3*)[11].

Ces méthodes ont tout un objectif commun qui est de réduire le nombre des intégrales biélectroniques, elles sont toutes fondées sur les approximations suivantes :

- La base d'orbitales utilisée est constituée par des orbitales de Slater de la couche de valence.
- Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF.

B-2. Les méthodes ab-initio

Les méthodes ab-initio prennent en compte la totalité des électrons mis en jeu par chaque atome, c'est pour lesquelles des informations supplémentaires ne sont nécessaire pour parvenir aux résultats.

Toutefois, si elles donnent des résultats précis, ces méthodes ont pour inconvénient de nécessiter des temps de calculs trop longs (de l'ordre de plusieurs heures), leur application est donc limitée à des systèmes comportant un nombre peu d'atomes.

La précision des résultats obtenus dépend de la base choisie, cette dernière présente la qualité de la description des orbitales atomiques.

B-2-1. La base de fonction gaussienne

Pour des raisons de rapidité de calculs, les bases de fonction gaussiennes, primitivement suggérées par Boys en 1950 [7], sont les plus utilisées actuellement en chimie quantique.

Dans le cas des systèmes moléculaires, le type de fonction en $e^{-\xi r}$ ou de Slater (*STO Slater type orbital*) se prête très mal au calculs des intégrales bi-électroniques pour résoudre cette difficulté on doit remplacer $e^{-\xi r}$ par $e^{-\alpha r^2}$, cette dernière est appelée une fonction gaussienne atomique (GTO) ou *Gaussian Type Orbital*, elle présente une propriété très avantageuse[10]: le produit de deux gaussiennes centrées en deux points différents est équivalent à une gaussienne unique. Ainsi, toutes les intégrales de répulsion électronique se ramènent à une somme d'intégrales monocentriques qui se calculent aisément.

L'ensemble des fonctions gaussiennes utilisées dans les calculs moléculaires permettent d'améliorer la taille et la forme des orbitales. Pour cet effet on utilise l'approximation LCAO lors du développement d'une orbitale ϕ_i sur un ensemble de fonctions $\{\chi_u\}$

$$\phi_i = \sum_u^{nbf} C_{iu} \chi_u \quad (9)$$

nbf :le nombre de fonction.

C_{iu} :le coefficient correspondant à chaque fonction gaussienne dans une orbitale moléculaire.

B-2-2. Choix de la base

On dit qu'une base est minimale si chaque orbitale atomique est représenté par une combinaison de n fonction gaussiennes fixées, c'est le cas de la base STO-3G[12] ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

La base est dite étendue ou à valence découplée (*split-valence*)[13] si chaque orbitale atomique est représentée par plusieurs fonctions. Dans la base N-nmG : N fonctions gaussiennes décrivent les orbitales de cœur, deux fonctions décrivent les orbitales de valences. l'une est de n fonctions gaussiennes fixées ou internes pour décrire la région proche du noyau. l'autre de m fonctions gaussiennes libres ou externes pour les régions plus éloignées.

En base 6-31G[14] l'orbitales atomique 1S est décrite par six fonctions gaussiennes, les orbitales 2S et 2P par trois fonctions gaussiennes fixées (interne) et une libre (externe)

En base 3-21G[15] l'orbitales atomique 1S est décrite par trois fonctions gaussiennes, les orbitales 2S et 2P par deux fonctions gaussiennes fixées (interne) et une libre (externe).

Pour les bases à valence découplée, un développement LCAO aura donc un coefficient pour les orbitales de cœur et deux coefficients pour les orbitales de valence.

Par exemple, les calculs 3-21G ne sont pas plus chère que les calculs STO-3G et sont généralement plus fiables, la raison est que les coefficients des orbitales de valence sont optimisés séparément, ce qui donne plus de souplesse à la description du nuage électronique[13].

Les bases polarisées prennent en compte des orbitales atomiques plus externes non occupées à l'état fondamental des atomes, ces orbitales atomiques sont-elles aussi décrites par des fonctions gaussiennes. Il s'agit d'une orbitale 3d pour les atomes C, N, O et Na(on note la base N-nmG*) et d'une orbitale 2p pour les atomes H et Li (la base est alors notée N-nmG**). L'ajout de ces bases permet une meilleure déformation et donc une polarisation plus efficace des orbitales de valences[5].

Le sigle 6-31G//3-21G signifie que l'énergie a été calculée avec la base 6-31G en utilisant la géométrie optimisée par 3-21G[13].

Le choix de la base de calcul est très important dans la modélisation de plusieurs molécules. Les base étendues alourdissent les calculs car elles augmentent le nombre des intégrales : soit N orbitales atomiques, le nombre d'intégrale à calculer est N^4 .

C. Correction au point zéro

Du fait de l'approximation de Born-Oppenheimer le programme ne prend pas en compte les mouvements nucléaires. Par conséquent, l'énergie obtenue est inférieure à l'énergie réelle de la molécule. L'énergie minimale doit être corrigée en ajoutant à la valeur obtenue l'énergie du niveau vibrationnel le plus bas ou ZPVE (*Zero Point Vibrational Energie*)[5] défini comme :

$$ZPVE = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} h \nu_i \quad (10)$$

h : constante de planck

ν_i : les n fréquences vibrationnelles.

D. Théorie des orbitales frontières :

C'est Fukui qui le premier a attiré l'attention sur l'importance de ces orbitales appelées *orbitales-frontières*[10,13].

Les orbitales frontières d'une molécule sont :

-L'orbitale occupée de plus haute énergie appelée HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) elle est dite aussi HO (*Haute Occupée*)

-L'orbitale inoccupée de plus basse énergie appelée LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) elle est dite aussi BV (*Basse Vacante*)

Considérons deux molécules A et B qui réagissent pour donner un produit C. la structure électronique de chaque réactif peut être décrite par un ensemble d'orbitales moléculaires (OM) occupées et vacantes. Au fur et à mesure que A et B se rapprochent, plusieurs type d'interactions vont développer entre ces molécules :

-Interaction à zéro électron entre OM vacantes.

-Interaction à deux électrons entre OM occupées de A et vacantes de B (et réciproquement),

-l'interaction à quatre électrons ne peut pas être car elle est complètement déstabilisante.

D-2. Règle pratique d'utilisation des orbitales frontières.

D-2-a. Première règle : (*réactivité absolue*)

- Soient deux molécules A et B, vont-elles réagir ensemble ?
- La réaction est interdite si le recouvrement frontalier est nul[17].

D-2-b. Deuxième règle : (*compétition entre deux réactifs*)

- Soient un réactif A et deux substrats B₁ et B₂, avec lequel A réagira-t-il de préférence ?
- A réagira de préférence avec la molécule ayant les orbitales frontières les plus proches des siennes. Plus précisément si A est un nucléophile (resp.électrophile) il réagira avec la molécule ayant la BV (resp.HO) la plus basse (haute)[18].

D-2-c. Troisième règle : (*régiosélectivité*)

- Le substrat B possède deux sites réactifs, lequel sera attaqué préférentiellement par A ?
- Si A est un nucléophile (resp.électrophile) l'attaque préférentielle se fera sur le site ayant le plus gros coefficient dans la BV (resp.HO)[19]

D-2-d. Quatrième règle : (*stéréochimie*)

- Quel est le meilleur chemin d'approche de A pour attaquer un site déterminé de (B) ?
- Le meilleur chemin d'approche, est celui correspond a un meilleur recouvrement frontalier [20,21].

E. Types de calculs.

Plusieurs procédures peuvent être suivies au cours des calculs ab-initio et semi-empiriques, pour cette étude nous avons choisi les procédures suivantes :

E-1. Calcul de point simple (*single point*)

Ce procédé calcul l'énergie, la fonction d'onde et d'autres propriétés à une géométrie simple fixe, il est habituellement fait au début de l'étude d'une molécule pour identifier la géométrie et la symétrie. Il est aussi fréquemment utilisé après une optimisation de la géométrie.

E-2. Calculs d'optimisation de la géométrie

Il est nécessaire pour une investigation détaillée d'un parcours chimique de connaître la géométrie moléculaire, par les outils déjà mentionnés il est maintenant possible de calculer l'énergie totale du système moléculaire avec ses paramètres géométriques spécifiques à une symétrie moléculaire bien définie.

Le procédé d'optimisation de la géométrie commence par un ensemble de coordonnées qui décrit la géométrie de départ, puis le calcul cherche à trouver un nouveau jeu de coordonnées qui présente la géométrie de l'énergie minimale[1].

La géométrie d'équilibre représente une configuration moléculaire stable du système, elle est associée à un point stationnaire sur la surface d'énergie potentielle (PES).

C'est toujours une bonne idée d'effectuer un calcul d'optimisation de la géométrie par une base minimale avant de passer à la base particulière du problème, ce qui donne à l'optimisation une bonne efficacité.

E-2-1. Gradient-Matrice hessienne

La géométrie d'une molécule non linéaire avec N noyaux est définie par 3N-6 coordonnées nucléaires indépendantes. Les points ayant une configuration spatiale qui présentent toutes les premières dérivées de l'énergie E (gradient) par rapport à toutes les coordonnées $(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6})$ égale à zéro sont des points critiques[22].

$$\text{Grad}E = \left(\frac{\partial E}{\partial q_1}, \frac{\partial E}{\partial q_2}, \frac{\partial E}{\partial q_3}, \dots, \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} \right) = (0, 0, 0, \dots, 0) \equiv 0 \quad (11)$$

Pour caractériser la nature des points critiques du système sur la (PES)[23], on doit calculer la deuxième dérivée de l'énergie, cela constitue la matrice hessienne H :

$$H = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_{3N-6}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6}^2} \end{bmatrix} \quad (12)$$

Si tous les termes de la matrice H sont positifs, le point critique correspond donc à un minimum et par la suite à une géométrie stable. Dans le cas d'exister une et une seule valeur négative le point critique est un maximum.

E-3. Recherche de l'état de transition.

La recherche de l'état de transition consiste à trouver un maximum d'énergie le long des coordonnées de réaction sur la surface d'énergie potentielle. ce point décrit le changement de la configuration du réactif au produit. il caractérise la structure de transition, cette dernière présente une première dérivée de l'énergie égale à zéro comme pour l'optimisation et la deuxième dérivée de l'énergie (matrice hessienne) présente une et seulement une valeur négative[24.25].

E-4. Charges atomiques nettes.

Pour certain nombre d'application, il est important d'aborder un paramètre intéressant : C'est les charges atomiques nettes.

Pour attribuer à chaque atome une charge atomique nette on doit remplacer les noyaux et le nuage électronique par un ensemble des charges ponctuelles.

Les charges nettes permettent de déduire le moment dipolaire de la molécule, ainsi le repérage des sites réactifs (sites d'attaque)[17].

Mulliken a donné la charge d'un atome A sur les bases de fonctions par un caractère orbitalaire :

$$q_A = Z_A - \sum_i \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} C_{\mu i} C_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad (13)$$

Où : Z_A est la charge nucléaire de l'atome A, C_{μ} est le coefficient sur la base de fonction gaussienne χ_{μ} , C_{ν} est le coefficient sur la base de fonction gaussienne χ_{ν} et $S_{\mu\nu}$ est l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales atomique φ_{μ} et φ_{ν} .

E-5. Analyse conformationnelle.

On appelle une conformation d'une molécule les différentes structures spatiales qu'elle peut prendre par déformation sans qu'aucune liaison ne soit rompue[26]. C'est un autre moyen utilisé pour identifier la stabilité relative des molécules.

Chapitre II.
Le transfert de proton.

A. Introduction.

Le transfert de proton est un phénomène fréquemment répandu dans les processus chimiques et notamment en biologie moléculaire, il forme une composante significative de la catalyse enzymatique et de la transmission ionique des organites cellulaires[27].

Ce phénomène est à la base des réactions acides-bases, la famille la plus courante de processus catalytiques implique le transfert de proton, cette catalyse a lieu quand la base conjuguée ou l'acide conjugué est une molécule plus réactive que l'espèce neutre.

Par exemple, les réactions mettant en jeu l'attaque nucléophile sur les groupes carbonyles sont souvent accélérées par les acides comme il est montré dans la **figure-1-**, ce type de catalyse se produit car l'acide conjugué du composé carbonyle est beaucoup plus électrophile que la molécule neutre[9].

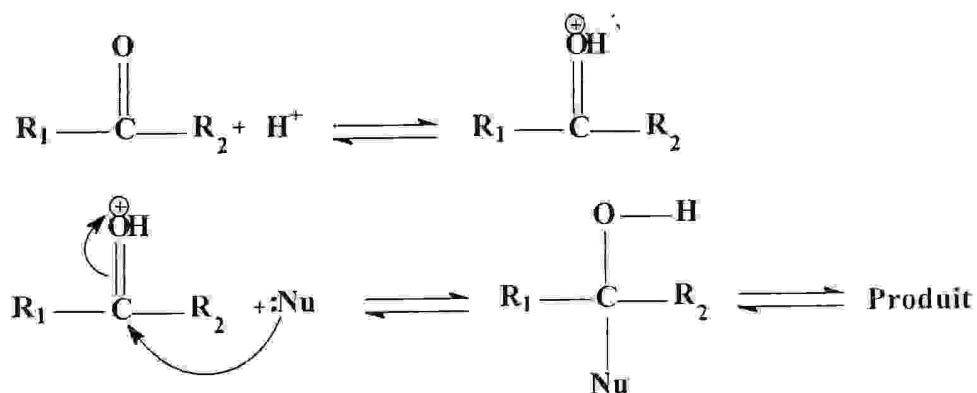


figure-1- l'attaque nucléophile sur le groupe carbonyle.

A.1- La liaison hydrogène

Il est intéressant de montrer les liens directs qui correspondent au phénomène du transfert de proton, l'un des plus importants paramètres est **la liaison hydrogène**.

Les ponts hydrogènes apparaissent dans tous systèmes contenant un groupe donneur de proton **X-H** et un groupe accepteur de proton **Y** se trouvant à une distance adéquate, la force de la liaison hydrogène est à son maximum quand le groupe donneur de proton et l'axe de l'orbitale de la paire libre sont colinéaires[28].

Les ponts hydrogènes modifient la constante de force des deux groupes, les fréquences de vibration, d'élongation, et de déformation angulaire sont ainsi modifiées.

La liaison hydrogène peut être intermoléculaire dont elle implique l'association de plusieurs molécules de composés identiques ou différents, elle peut former les dimères comme pour les acides carboxyliques, comme elle peut être intramoléculaire, cette dernière se forme quand le donneur et l'accepteur de proton sont présent dans une même molécule ayant une configuration spatiale convenable.

A-1-1. Propriétés de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène possède donc des propriétés pour donner de tels effets :

- 1- Elle est directionnelle, elle s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associée, cette propriété permet d'avoir des architectures très bien définies comme dans la glace ou dans l'eau[29].
- 2- En outre, la liaison hydrogène donne aux architectures une souplesse et une possibilité d'évoluer ce que ne peut faire la liaison de valence, or cette souplesse et cette possibilité de d'évolution sont indispensables aux molécules biologiques par exemple, la forme spirale de doubles hélices de l'ADN[27].
- 3- En fin, la liaison hydrogène est capable de transférer des ions H^+ entre les molécules qu'elle lie. Cette propriété est très importante car elle est à l'origine des réactivités des milieux aqueux[30].

A-2. Exemples de transfert de proton

A-2-1. Le transfert de proton photoinduit

Certaines molécules organiques et biologiques deviennent de un à dix millions de fois plus acides lorsqu'elles sont portées dans un état électronique excitées par absorption d'un photon.

Le transfert de proton photoinduit n'est toujours pas bien compris au niveau moléculaire. avec les techniques modernes de spectroscopie laser femtoseconde. T.Gustavsson et ces collaborateurs ont étudiés la dynamique de cette réaction en sondant les étapes ultra-rapides qui précède la déprotonation de la pyranine pyrénol trisulfoné (t_3p_3OH) dans l'eau[31].

Ils ont mis en évidence, pour la première fois, l'existence de trois étapes dans le processus de transfert de proton, en utilisant une source laser femtoseconde couplée à deux techniques complémentaires, l'absorption transitoire et la fluorescence.

La première étape, extrêmement rapide ($\approx 300fs$)^a correspond au processus de solvataion de ($t_3p_3OH^*$), au cours de laquelle les molécules d'eau de la première couche de solvataion réagissent à la perturbation créer par le changement du moment dipolaire de la pyranine porté dans son premier état excité.

La seconde étape moins rapide (2ps)^b, caractérisé par une diminution de 40% de la force d'oscillateur de ($t_3p_3OH^*$). Celle-ci a été attribuée à la dynamique d'une réaction concertée de formation et de rupture de liaisons hydrogène spécifiques, consécutive au transfert partiel de charge du doublet de l'oxygène hydroxylique vers le cycle. puis le transfert de proton a lieu dans la dernière étape, beaucoup plus longue (70ps)^b. au cours de laquelle on observe l'évolution de ($t_3p_3OH^*$) vers la forme déprotonnée $t_3p_3O^*$.

^a fs : femtoseconde (10^{-15} seconde).

^b ps : pico-seconde (10^{-12} seconde).

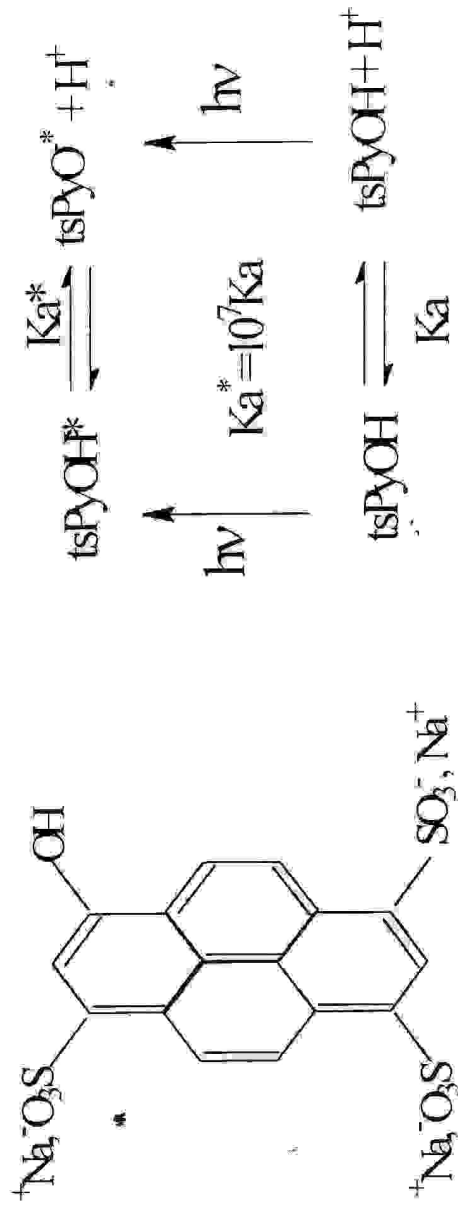


figure-2-transfert de proton dans tsP_5OH

A-2-2. Transfert de proton double dans le complexe acide acétique-méthanol

Les réactions élémentaires comme la formation et la rupture des liaisons comprennent un atome d'hydrogène et le transfert de proton par ces liaisons fait partie de toute structure vivante. En générale, les systèmes biologiques réels sont plus complexes pour être analysés directement, mais l'étude d'un modèle en simplifiant le système peut révéler plusieurs chemins et plusieurs mécanismes[32].

Pour gagner une connaissance détaillée du mécanisme de transfert de proton dans tel système, il est désirable d'aller derrière les calculs d'énergie et de structures pour pouvoir évaluer les paramètres qui permettent de tester la consistance du mécanisme. Le transfert de proton double dans le complexe acide acétique-méthanol a été investi par Gerritzen et Limbatch [33] par spectroscopie RMN C^{13} .

Le processus se produit en formant d'abord un complexe, puis l'échange du proton. La dépendance des paramètres (température et substitution isotopique) convient mieux à la barrière énergétique qui devient comparable à des observations expérimentales[34,35].

Le diagramme de la réaction [36] permet d'expliquer le transfert de proton le long des ponts hydrogènes qui sert à éclaircir des implications biologiques.

Les études récentes[37,38] ont considéré le transfert de deux ou trois protons comme un transfert non classique, c'est un mécanisme effectif.

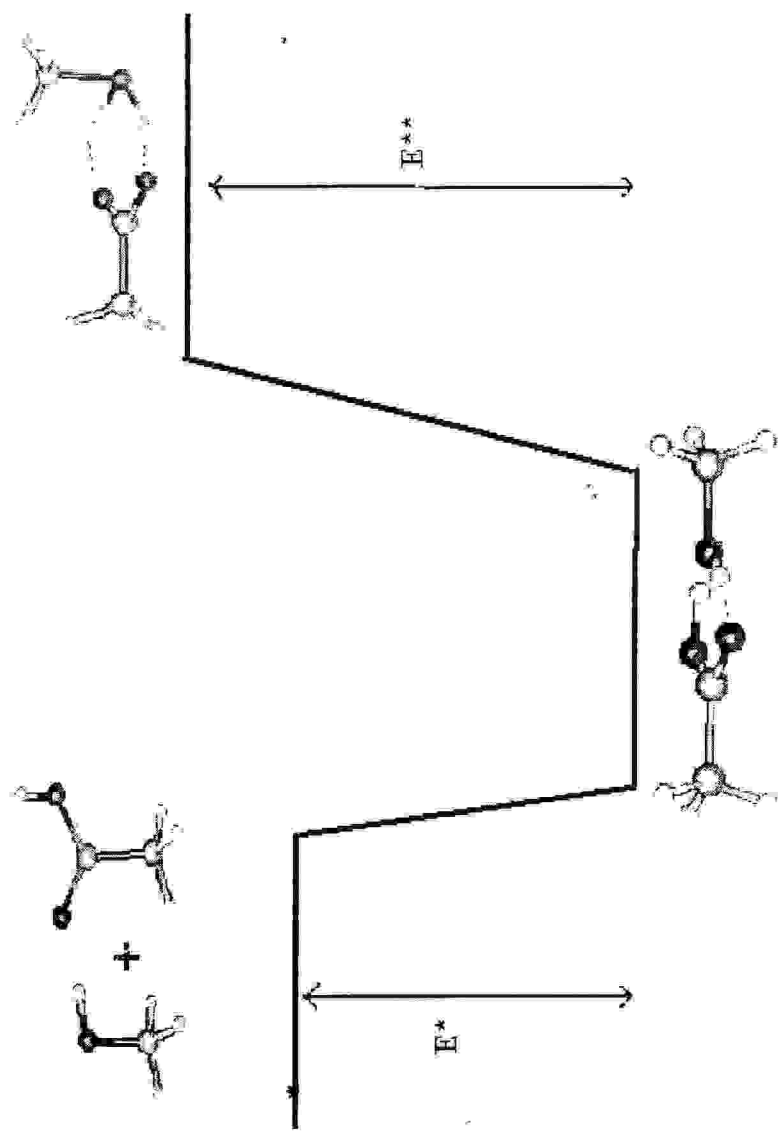


figure-3- le transfert de proton double dans le complexe acide acétique-méthanol.

A-2-3. Transfert de proton intramoléculaire dans le système Alloxan.

Un autre type de transfert de proton. il s'agit de la tautomérie dans le système Alloxan[39].

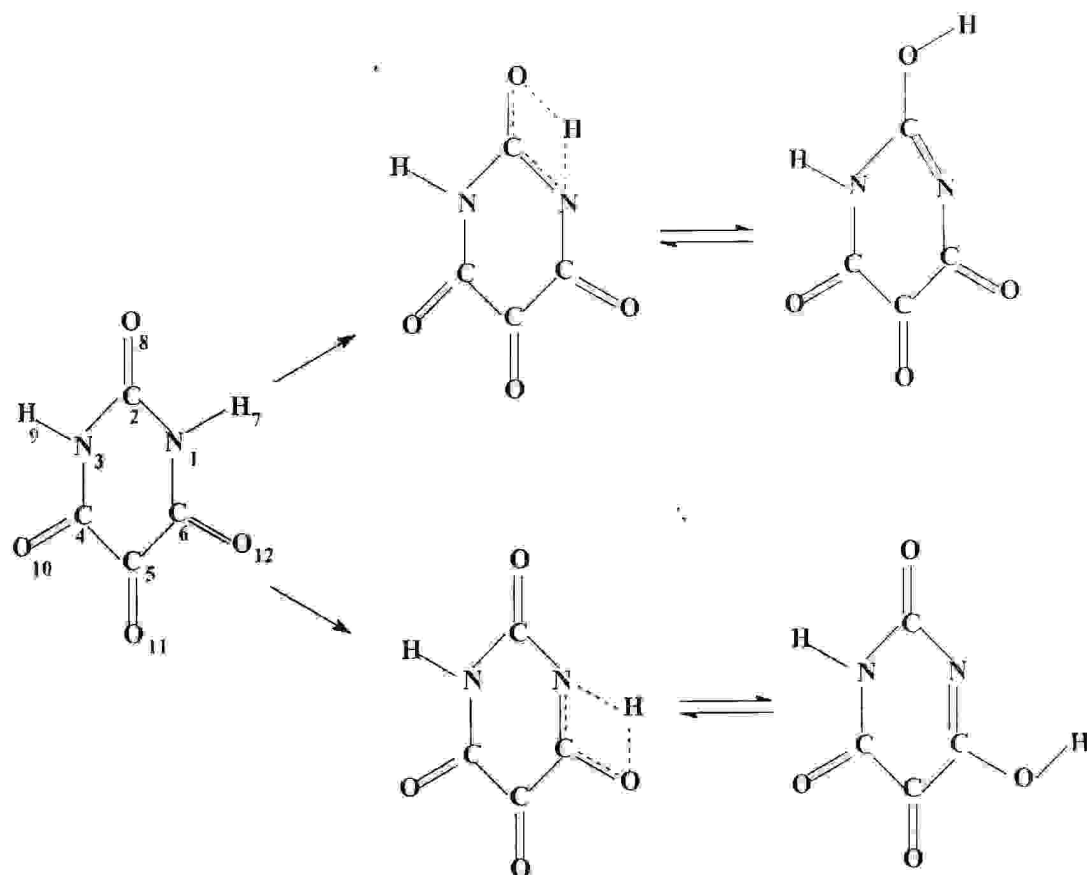


figure-4-tautomérie dans le système alloxane.

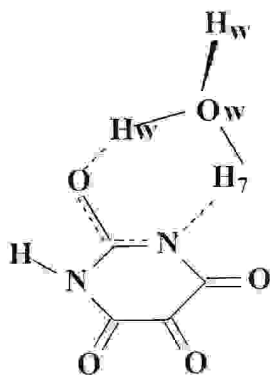


figure -5- tautomérie par l'eau (état de transition).

L'étude constitue l'investigation du de proton direct ou par l'assistance du solvant. cette dernière joue un rôle déterminant en réduisant la barrière d'activation en raison de la de la formation d'un pseudo-cycle à six chaînons stable par la résonance et le transfert de proton dans ce cas se fait en deux étapes, la première est l'extraction du proton par l'attaque nucléophile de l'eau, la deuxième est le transfert par l'eau de l'un de ces propres protons à l'oxygène.

Les études développées[40] montrent que les méthodes AM1 [41,42]. et PM3 [43,44] ont été utilisées dans l'évaluation des barrières énergétiques

B. Les acides carboxyliques

La propriété de donner un proton H^+ caractérise une catégorie des composés chimiques qui sont les acides, nous avons choisi les acides carboxyliques comme base de transfert de proton, ils sont caractérisés par le groupement carboxyle $COOH$ possédant un proton mobile[45].

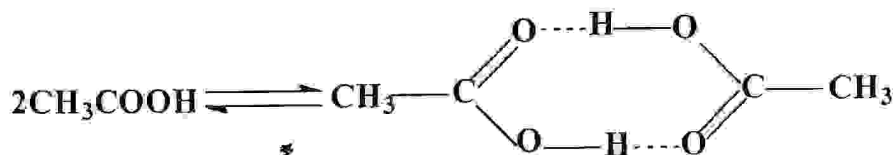
Trois des quatre orbitales du carbone dans un groupement carboxylique sont hybridées sp^2 elles sont donc dans un même plan, elles participent à la liaison σ avec $-R$, $-OH$ et l'oxygène du groupe carbonyle. L'orbitale p restante forme avec une orbitale p de l'oxygène du carbonyle une liaison π

Il existe par conséquent deux distances $C-O$ correspondant d'une part à l'oxygène doublement lié et d'autre part à l'oxygène de groupe hydroxyle.

La base conjuguée est stabilisée par résonance, la charge négative est répartie sur deux oxygènes.



En phase liquide ou solide, ainsi qu'en phase vapeur à des pressions modérément élevées, les acides carboxyliques existent souvent sous forme dimère[46].



C. Processus dissociatif.

C-1. Dissociation de l'acide propanoïque.

La dissociation de l'acide propanoïque est calculée par les deux voies suivantes :

-La première est dite directe, elle est simulée en phase gazeuse. le processus prend la réaction :



-La deuxième est effectuée par l'assistance d'une molécule du solvant, la structure poursuivie est une monohydrate (mono-solvatée). Nous avons choisi cette dernière structure comme modèle pour l'approche théorique de l'effet du solvant sur la dissociation d'un acide carboxylique, l'étude des couches de solvation augmente le coût de calculs et les résultats obtenus sont difficiles à interpréter. La réaction suivie dans ce cas est :



La structure à l'état de transition de la dissociation de l'acide propanoïque directe, et par l'assistance d'une molécule de solvant est présentée dans la **figure-6-**.

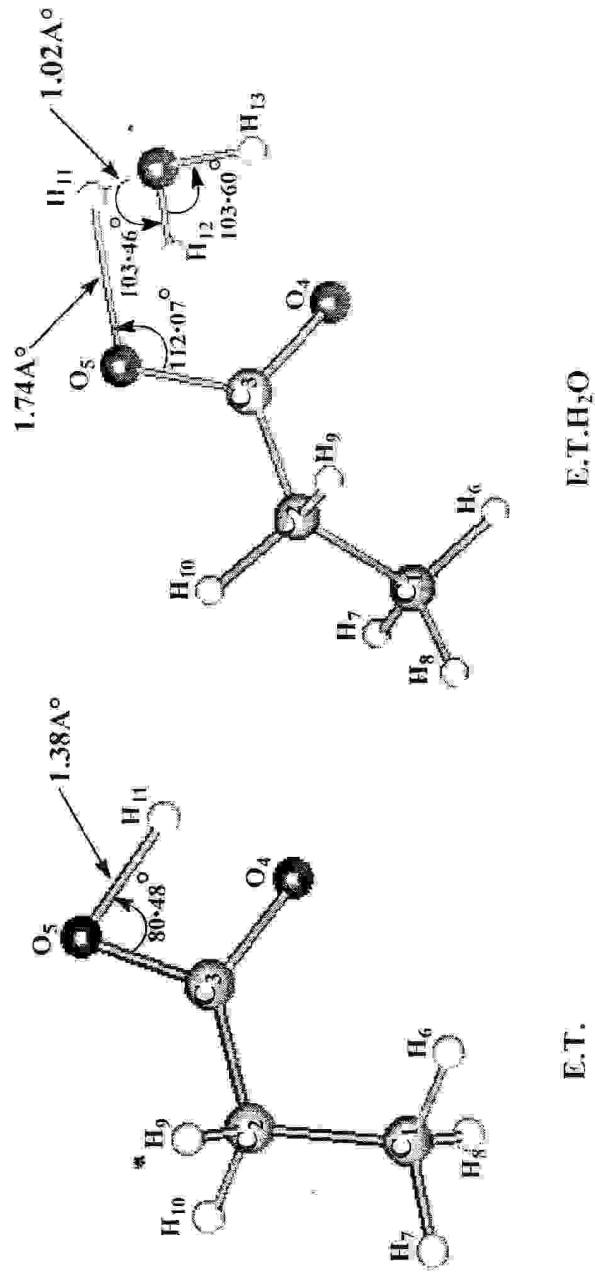


figure -6- les structures transition de la dissociation de l'acide propanoïque.

C-2. Investigation de la réaction

Le calcul de processus au niveau AM1 permet de constater que la barrière nécessaire pour la dissociation directe est 50.35 kcal/mole.

Dans le cas de la monohydrate, le transfert de proton est effectué par l'attaque nucléophile de l'eau sur le proton mobile de l'acide. Cette manière de l'extraction du proton implique une barrière égale à 35.56 kcal/mole. La solvataion stabilise l'état de transition et réduit la barrière énergétique[47].

Plusieurs études développées dans l'effet de solvant sur les fréquences de vibrations pour l'extraction des informations intéressantes de réactivité des molécules[48]. Dans ce cas nous avons intéressé uniquement à l'effet de solvant sur la barrière énergétique de dissociation.

Les deux structures de transition présente la séparation de deux entités différentes, le proton H^+ dans le cas de (E.T) et l'ion hydronium H_3O^+ dans le cas de (E.T.H₂O), ces deux entités restent liées par des ponts hydrogènes ($O_5-H_{11} = 1.38, 1.74 \text{ \AA}$) dans les deux cas respectivement d'où on observe une réduction considérable dans la valeur de la fréquence imaginaire de vibration -2342.88 cm^{-1} pour (E.T) et 315.19 cm^{-1} pour (E.T.H₂O).

Les résultats du **tableau-1** montrent que chaque structure de transition présente les distances C_3-O_4 et C_3-O_5 égaux ainsi que la charge sur les deux oxygènes ce qui les rapprochent de la structure de l'anion propanoïate.

Tableau-1- les principaux paramètres géométriques des deux structures de transition.

Paramètre (A°)	E.T	E.T.H ₂ O
C ₁ -C ₂	1.50	1.51
C ₂ -C ₃	1.47	1.50
C ₃ -O ₄	1.30	1.28
C ₃ -O ₅	1.30	1.28
O ₅ -H ₁₁	1.38	1.74
C ₁ -H ₆	1.12	1.12
C ₁ -H ₇	1.12	1.12
C ₁ -H ₈	1.12	1.12
C ₂ -H ₉	1.12	1.12
C ₂ -H ₁₀	1.12	1.12
O ₁ -H ₁₁	----	1.02
O ₁ -H ₁	----	1.02
O ₁ -H ₂	----	1.00
Charges nettes		
C ₁	-0.22	-0.23
C ₂	-0.13	-0.17
C ₃	0.30	0.33
O ₄	-0.42	-0.60
O ₅	-0.42	-0.60
H ₆	0.09	0.07
H ₇	0.09	0.07
H ₈	0.09	0.09
H ₉	0.12	0.10
H ₁₀	0.12	0.10
H ₁₁	0.37	0.34
O ₁	----	-0.19
H ₁	----	0.32
H ₂	----	0.34

Chapitre III

Conformations-Paramètres Géométriques de l'acide acétique, l'acide trifluoroacétique et l'anhydride acétique.

A. L'acide acétique et l'acide trifluoroacétique.

Parmi les acides carboxyliques, nous avons choisi l'acide acétique et l'acide trifluoroacétique pour l'approche théorique de la protonation.

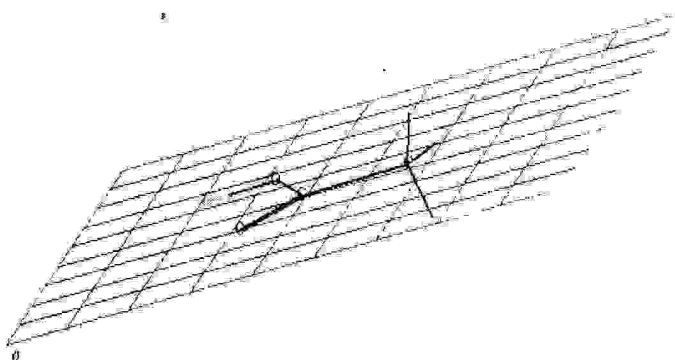


figure -1- symétrie de l'acide acétique.

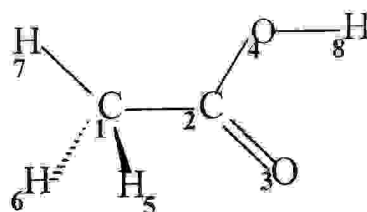


figure -2- la numérotation des atomes de la molécule de l'acide acétique .

A-1. Conformère de l'acide acétique.

La molécule de l'acide acétique se présente sous deux conformères **a(1)** et **a(2)** qui donnent la position relative des atomes du groupe carboxyle selon la **figure -3-** Les autres conformations présentent un écart énergétique faible de ce fait nous les avons négligées.

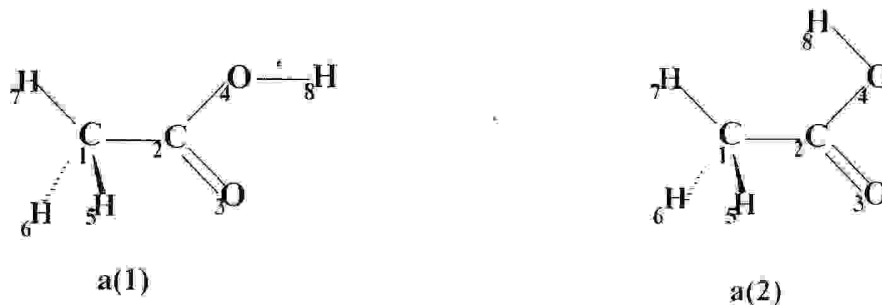


figure-3- les deux conformations syn et anti de l'acides acétique.

Un calcul d'optimisation de la géométrie des deux structures **a(1)** et **a(2)** au niveau 6-31G montre que la structure **a(1)** est plus stable que **a(2)**, la différence énergétique entre les deux structures est de 6.72 Kcal/mole en faveur de **a(1)**.

Le plus stable conformère est celui ayant le groupe O-H et C=O en syn [49] . car leur position anti maximise l'interaction des nuages électroniques des doublets libres de l'oxygène O₄ et les électrons π de l'oxygène du carbonyle.

Tableau-1- les principaux paramètres géométriques de la structure a(1) avec ceux de a(2).

Conformère	a(1)	a(2)
E_T(kcal/mole)	-142883.92	-142877.20
L (A°)		
C ₁ -C ₂	1.49	1.50
C ₂ -O ₃	1.21	1.20
C ₂ -O ₄	1.35	1.35
O ₄ -H ₈	0.95	0.95
Angles (°)		
O ₃ -C ₂ -O ₄	121.57	119.66
C ₂ -O ₄ -H ₈	113.74	117.39
C ₁ -C ₂ -O ₃	125.27	123.16
C ₁ -C ₂ -O ₄	112.95	117.18
Charges nettes.		
C ₁	-0.53	-0.55
C ₂	0.73	0.75
O ₃	-0.55	-0.52
O ₄	-0.72	-0.72
H ₅	0.21	0.16
H ₆	0.21	0.23
H ₇	0.21	0.23
H ₈	0.44	0.43

Tableau-2-paramètres géométriques de la structure a(1).

Paramètres	méthode de calcul				Ref*[50]
	6-31G*	3-21G	AM1	PM3	
E _T (u.a)	-227.80	-226.53	-35.02	-32.59	-----
L(A°)					
C ₁ -C ₂	1.504	1.502	1.520	1.497	1.520
C ₁ -H ₅	1.080	1.076	1.090	1.097	1.100
C ₁ -H ₆	1.083	1.083	1.090	1.097	1.100
C ₁ -H ₇	1.083	1.083	1.090	1.097	1.100
C ₂ -O ₃	1.180	1.203	1.220	1.218	1.214
C ₂ -O ₄	1.329	1.357	1.360	1.354	1.364
O ₄ -H ₈	0.953	0.968	0.960	0.952	-----
Les angles de liaison (°)					
C ₂ -O ₄ -H ₈	108.042	111.713	109.45	110.034	-----
O ₃ -C ₂ -O ₄	122.381	121.996	120.00	115.653	-----
C ₁ -C ₂ -O ₄	121.939	111.445	120.00	115.430	110.6
C ₁ -C ₂ -O ₃	124.680	126.558	120.00	115.430	126.6
C ₁ -C ₂ -H ₅	111.903	110.434	109.47	112.726	
C ₁ -C ₂ -H ₆	108.671	109.194	109.47	110.178	
C ₁ -C ₂ -H ₇	108.671	109.194	109.47	110.178	
H ₇ -C ₁ -H ₅	109.906	110.183	109.47	107.964	
H ₆ -C ₁ -H ₇	107.675	107.593	109.47	107.690	
H ₆ -C ₁ -H ₅	109.906	110.183	109.47	107.964	
Les angles dièdres(°)					
O ₃ -C ₂ -O ₄ -H ₈	0.0003	0.0002	0.0000	0.0000	
C ₁ -C ₂ -O ₄ -H ₈	-180.00	-179.99	-180.00	-180.00	
H ₅ -C ₁ -C ₂ -O ₃	180.00	179.99	180.00	180.00	
H ₇ -C ₁ -C ₂ -O ₃	58.450	58.690	59.990	59.340	
H ₆ -C ₁ -C ₂ -O ₃	-58.450	-59.340	-60.000	-59.340	
H ₅ -C ₁ -C ₂ -O ₄	-0.0005	-0.0007	-0.0000	-0.0000	
H ₇ -C ₁ -C ₂ -O ₄	-121.54	-121.30	-120.00	-120.65	
H ₆ -C ₁ -C ₂ -O ₄	121.54	121.30	119.99	120.65	

A-2. Association des molécules de l'acide acétique

Les molécules de l'acide acétique pur et anhydre se regroupent en formant des dimères cycliques et dimères ouverts [51.52]

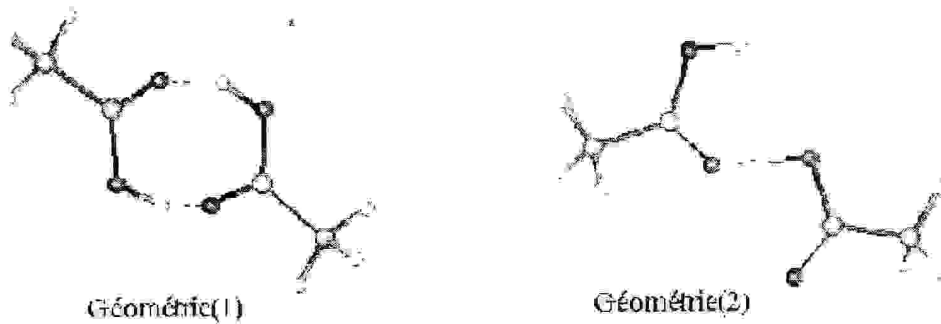


figure-4- Association des molécules de l'ACOH

Ces structures ont été choisies de façon à couvrir les différents rapprochements entre molécules, leurs identifications ont été effectuées par spectroscopie IR.

La liaison hydrogène intervient fortement dans la formation des trois géométries. cette force électrostatique peut également être un facteur de stabilité.

Tableau-3- présente l'énergie totale et les principaux paramètres géométriques des trois géométries.

Méthode	$E_T(\text{u.a.})$	O-H(Å°)	O...H(Å°)	C-O-H($^\circ$)	O-C=O($^\circ$)
Géométrie (1)					
3-21G	-453.109	0.99	1.62	108.34	123.96
STO-3G	-449.644	0.98	1.51	108.34	123.96
AM1	-70.047	0.97	2.09	110.49	117.29
PM3	-65.199	0.96	1.77	112.19	117.38
Géométrie (2)					
3-21G	-453.086	0.98	1.73	113.92	123.15
STO-3G	-449.267	0.99	1.76	106.23	120.65
AM1	-70.045	0.97	2.09	109.69	116.59
PM3	-65.188	0.97	1.99	112.24	116.92

Les résultats du tableau-3- montrent que le dimère cyclique est plus stable que le dimère ouvert, du fait de la cohésion assurée par deux liaisons hydrogène. Cette force exceptionnelle des ponts hydrogène s'explique d'une large contribution de la structure de résonance[53].

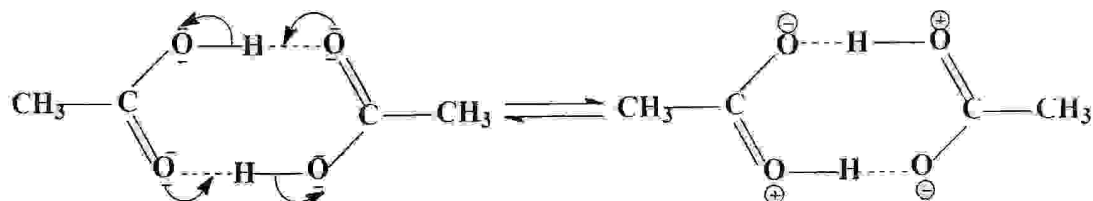


figure- 5- la résonance dans le dimère cyclique

Dans le dimère ouvert la liberté d'évoluer autour de la liaison hydrogène est plus possible, la structure est donc moins persistante comparée à celle du dimère cyclique.

Ces constatations sont renforcées par la valeur calculée de l'énergie qui permet d'accéder à la géométrie la plus consistante.

Les valeurs des angles O=C-O et C-O-H impliqués dans les géométries au-dessus subissent des variations par rapport aux même angles dans l'acide acétique monomère.

A-2-1. Les fréquences IR des trois géométries.

Les fréquences IR caractéristiques, à chaque géométrie, identifiées par voie expérimentale sont confrontées à celles obtenues par des calculs AM1 et 3-21G dans le **tableau-4** –

Tableau-4- Les fréquences IR caractéristiques à chaque géométrie.

Géométrie	méthode	$\nu_{calc} cm^{-1}$	$\nu_{exp} cm^{-1}$ [53]	ν_{exp} / ν_{calc}
Monomère O-H	AM1	3523.23	3520.00	1.00
	3-21G	3871.00		1.10
C=O	AM1	2136.00	1760.00	1.21
	3-21G	1959.75		1.11
Dimère cyclique O-H	AM1	3385.53	3000.00	1.03
	3-21G	3603.50		1.09
C=O	AM1	2077.25	1720.00	1.20
	3-21G	1878.65		1.09
Dimère ouvert C=O	AM1	2074.30	1713.00	1.21
	3-21G	1937.61		1.13
Chaîne linéaire C=O	AM1	2058.28	1719.00	1.19
	STO-3G	2146.59		1.24

Les fréquences calculées ont des valeurs supérieures à celles obtenues par voie expérimentale, cela est dû à l'isolement du système moléculaire, dans l'expérience l'influence intermoléculaire diminue la fréquence de vibration.

B. L'acide trifluoroacétique

Le trifluoroacétique comme le montre la **figure-6-** comprend le groupement CF_3 au lieu de CH_3 dans l'acide acétique. Cet acide présente également deux conformations appartenant au groupe de symétrie C_s .

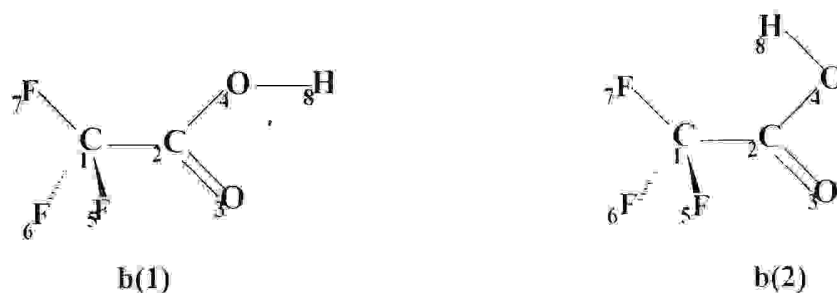


figure-6- Conformations de CF_3COOH

La structure **b(1)** présente les deux groupes $\text{C}=\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}$ en syn, alors que **b(2)** les présente en anti.

Les calculs *ab initio* au niveau 6-31G ont montré que **b(1)** est plus stable que **b(2)** dont l'écart énergétique est de 5 kcal/mole.

Tableau-5- donne la comparaison des deux conformères .

Conformère	b(1)	b(2)
E_T (kcal/mole)	328913,3	328908.3
$L(A^\circ)$		
C ₁ -C ₂	1.52	1.53
C ₂ -O ₃	1.20	1.19
C ₂ -O ₄	1.33	1.33
O ₄ -H ₈	0.96	0.95
$\alpha(^{\circ})$		
O ₃ -C ₂ -O ₄	125.9	123.8
C ₂ -O ₄ -H ₈	115.2	118.8
C ₁ -C ₂ -O ₃	121.3	120.0
C ₁ -C ₂ -O ₄	121.8	116.2

La structure **b(1)** constitue le deuxième réactif, son énergie et ses paramètres essentiels se trouvant dans le **tableau-6-**

Tableau-6- énergie et paramètres géométriques de la structure b(1).

Paramètres	méthodes de calcul			
	AM1	PM3	3-21G	6-31G
$E_1(\text{u.a})$	-86.997	-79.453	-521.494	-524.156
L ($^{\circ}$)				
C ₁ -C ₂	1.55	1.56	1.51	1.52
C ₁ -F ₅	1.36	1.34	1.33	1.36
C ₁ -F ₆	1.37	1.35	1.34	1.36
C ₁ -F ₇	1.37	1.35	1.34	1.36
C ₂ -O ₃	1.22	1.20	1.19	1.19
C ₂ -O ₄	1.35	1.38	1.33	1.33
O ₄ -H ₈	0.97	0.95	0.97	0.95
Angles ($^{\circ}$)				
C ₂ -O ₄ -H ₈	109.74	110.76	113.37	115.17
O ₃ -C ₂ -O ₄	120.59	120.48	126.02	125.88
C ₁ -C ₂ -O ₄	112.53	114.09	111.29	112.82
C ₁ -C ₂ -O ₃	126.86	125.43	122.69	121.82
C ₁ -C ₂ -F ₆	112.46	112.29	109.41	109.50
C ₁ -C ₂ -F ₇	112.46	112.29	109.41	109.50
C ₁ -C ₂ -F ₅	114.12	115.36	112.47	113.24
F ₅ -C ₁ -F ₆	105.64	105.35	108.81	108.91
F ₇ -C ₁ -F ₆	105.82	105.36	107.81	108.07
F ₅ -C ₁ -F ₇	105.82	105.36	107.81	108.07
Angles dièdres($^{\circ}$)				
O ₃ -C ₂ -O ₄ -H ₈	-0,0006	-0,0001	-0,0005	0,0003
C ₁ -C ₂ -O ₄ -H ₈	-179,99	-179,99	-180,00	-180,00
F ₅ -C ₁ -C ₂ -O ₃	179,99	179,99	179,99	180,00
F ₇ -C ₁ -C ₂ -O ₃	59,676	59,460	58,952	59,167
F ₆ -C ₁ -C ₂ -O ₃	-59,682	-59,463	-58,952	-59,166
F ₅ -C ₁ -C ₂ -O ₄	-0,0044	-0,0018	-0,0016	-0,0008
F ₇ -C ₁ -C ₂ -O ₄	-120,326	-120,54	-121,04	-120,83
F ₆ -C ₁ -C ₂ -O ₄	120,315	120,53	121,04	120,83

Parmi les différents paramètres géométriques associée à la configuration moléculaire, la longueur de la liaison est celui qui varie le moins d'une molécule à l'autre et qui est pratiquement indépendant des effets des substituants éloignés[9.26]

Cela est clairement remarqué à partir des calculs de la géométrie des deux acides CH_3COOH et CF_3COOH .

C. Anhydride acétique

La molécule de l'anhydride acétique se présente sous forme de trois conformères (A), (B) et (C).

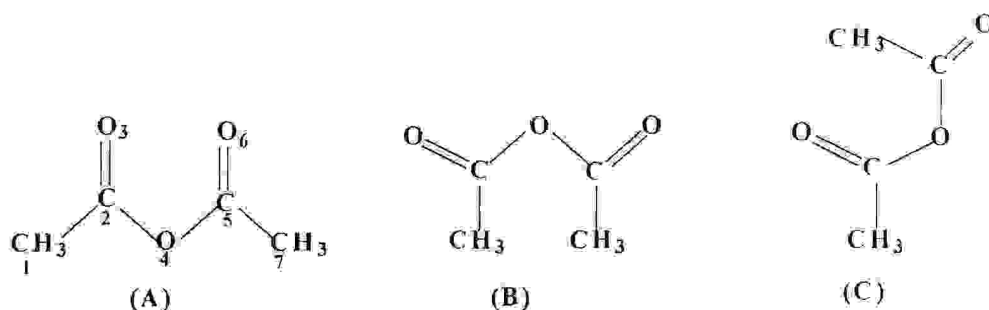


figure-7- les conformères de l'anhydride acétique

Les trois conformères ont été choisis selon l'angle dièdre entre les deux carbonyles. la conformation (A) présente un angle dièdre égale à zéro entre les deux carbonyles, cet angle égale à 180° dans la structure (B) alors que dans la structure (C) l'un des carbonyles forme un angle de 180° et l'autre forme un angle 0° entre eux.

L'optimisation de la géométrie, des trois structures, effectuée par plusieurs niveaux de calculs, fournit leur symétrie et leurs énergies totales en kcal/mole. les valeurs sont dans le **tableau-7-**

Tableau-7- l'énergie totale des trois conformations en kcal/mole.

Niveau de calculs	Energie totale(kcal/mole)		
	Anhy(A)	Anhy(B)	Anhy(C)
Symétrie	Cs	Cs	Cs
3-21G	-236857.6	-236841.4	-236857.4
6-31G//3-21G	-238070.9	-238055.3	-238070.7
6-311G//3-21G	-238129.9	-238114.5	-238129.8
4-31G//3-21G	-237830.0	-237814.4	-237829.7

Tableau-8- les paramètres géométriques essentiels des trois anhydrides optimisés au niveau 3-21G

Paramètres	géométrie optimisée		
	Anhy(A)	Anhy(B)	Anhy(C)
L(°)			
C ₂ -O ₃	1.192	1.193	1.199
C ₅ -O ₆	1.194	1.193	1.192
C ₂ -O ₄	1.384	1.370	1.367
C ₅ -O ₄	1.388	1.375	1.394
C ₁ -C ₂	1.506	1.512	1.502
C ₅ -C ₇	1.501	1.507	1.503
C ₁ -H ₈	1.075	1.070	1.075
C ₁ -H ₉	1.083	1.082	1.083
C ₁ -H ₁₀	1.083	1.082	1.083
C ₁ -H ₁₁	1.078	1.078	1.078
C ₁ -H ₁₂	1.082	1.082	1.080
C ₁ -H ₁₃	1.082	1.082	1.080
α(°)			
C ₁ -C ₂ -O ₃	126.807	121.858	126.209
C ₇ -C ₅ -O ₆	127.920	123.336	125.462
C ₇ -C ₅ -H ₁₁	109.616	107.026	107.326
C ₇ -C ₅ -H ₁₂	109.342	111.128	110.835
C ₇ -C ₅ -H ₁₃	109.342	111.128	110.835
C ₁ -C ₂ -H ₈	110.669	114.641	110.428
C ₁ -C ₂ -H ₉	109.068	107.877	109.661
C ₁ -C ₂ -H ₁₀	109.068	107.877	109.061
C ₂ -O ₄ -C ₅	128.043	142.966	130.034
O ₃ -C ₂ -O ₄	123.991	117.358	123.586

Les énergies totales des trois conformères montrent que la structure (B) est défavorisée alors que les structures (A) et (C) ont des stabilités proches. La différence est de 0.1 à 0.3 kcal/mole.

Tableau-9- Les angles dièdres entre les deux carbonyles des trois conformations.

Angles dièdres	Géométries optimisées		
	Anhy(A)	Anhy(B)	Anhy(C)
C ₂ -O ₄ -C ₅ -O ₆	-0.004	179.99	180.00
O ₃ -C ₂ -O ₄ -C ₅	-0.006	179.99	0.00

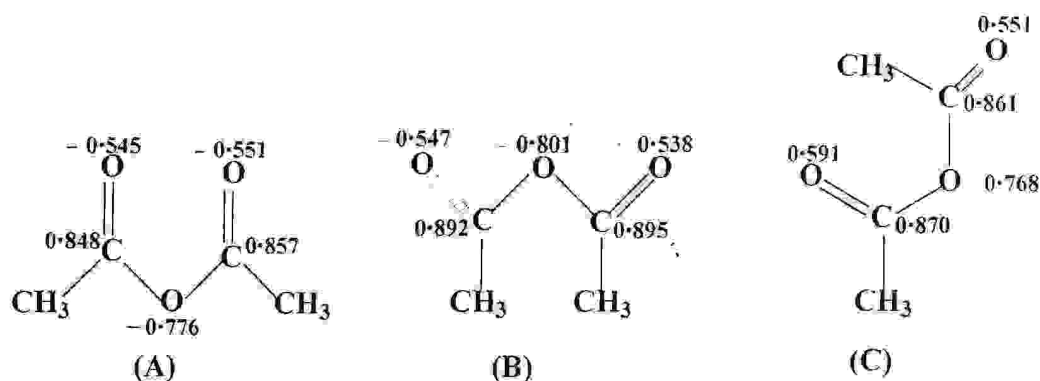


figure-8- charges nettes des anhydrides.

Les deux structures (A) et (B) peuvent se présenter dans la symétrie C_{2v}, plus améliorée que C_s. Ce réarrangement apparaît clairement en comparant les énergies totales des deux symétries.

Tableau-10- l'énergie totale des deux conformères (A) et (B) dans la symétrie C_{2v}

Niveau de calcul	E _T (kcal/mole)	
	Anhy(A) C _{2v}	Anhy(B)C _{2v}
3-21G	-236858.8	-236844.0
6-311G//3/21G	-238130.8	-238116.8
6-31G//3-21G	-238070.9	-238057.7
4-31G//3-21G	-237831.0	-237816.8

D. Fréquences de vibration de l'anhydride acétique :

Les anhydrides affichent deux bandes d'élongation dans la région des groupes carbonyles. Les deux bandes proviennent des modes d'élongation asymétrique et symétrique du groupe C=O. Nous avons calculé les fréquences du carbonyle des trois conformères de l'anhydride acétique par la méthode AM1. Le **tableau-11-** affiche les résultats.

Tableau-11- fréquences du carbonyle des trois conformations.

Anhydride acétique	AM1		Exp [52]	
	ν_s	ν_a	ν_s	ν_a
(A)	2144.79	2058.40	1821	1758
(B)	2067.94	2045.85	----	----
(C)	2087.76	2081.67	----	----

E. Angle dièdre

L'analyse conformationnelle est la recherche des différentes positions de la molécule dans l'espace en fonction de la variation d'un angle dièdre choisi. Selon cet angle les propriétés des anhydrides R-CO-O-CO-R' subissent des variations significatives (énergie, spectroscopie)[54].

Concernent la molécule de l'anhydride acétique, notre but n'est plus d'effectuer une recherche conformationnelle qui touche la variation de tous les angles dièdres de la molécule, c'est une investigation spécifique qui décrit le passage d'une structure à l'autre par sélection d'un angle dièdre, la variation de ce dernier présente les diverses conformations intermédiaires.

Lors d'une telle conformation le calcul est de type simple point, pour chaque configuration spatiale ; le procédé donne l'énergie et la symétrie correspondante.

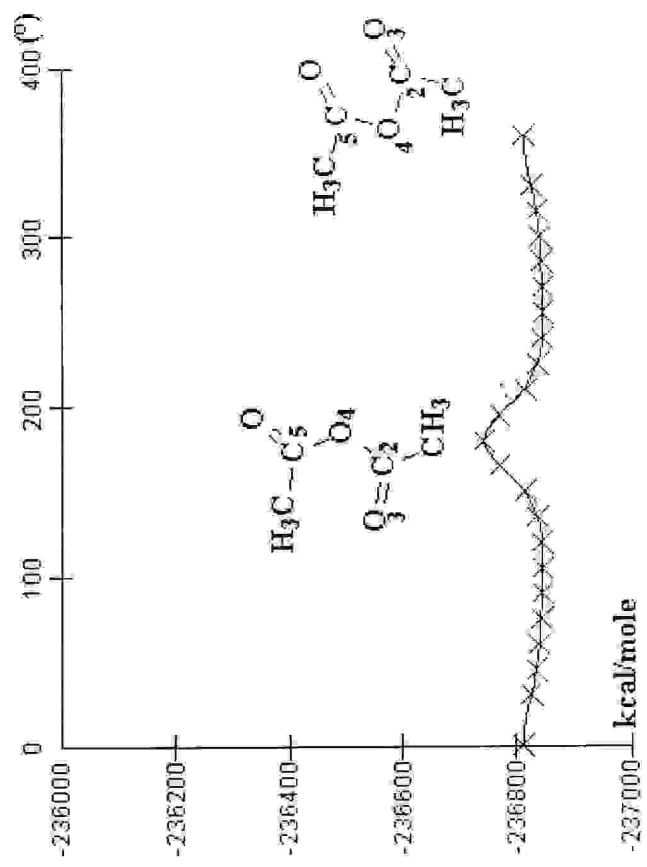
E-1. Conformations de l'anhydride acétique.

Les courbes de conformation présentent la variation de l'énergie en fonction des positions spatiales relatives des atomes ; les structures impliquées sont à leurs géométries standard. Le passage de (A) à (C) est montré dans la **courbe-1**- ce passage implique une barrière rotationnelle égale à 85.07 kcal/mole, la structure (A) présente le minimum sur la **courbe-1**-.

Sur la **courbe-2**- sont présentées les positions de passage de la structure (C) à la structure (B) ainsi que la haute barrière rotationnelle 281.86 kcal/mole qui les sépare. le minimum dans ce cas correspond à la structure (C).

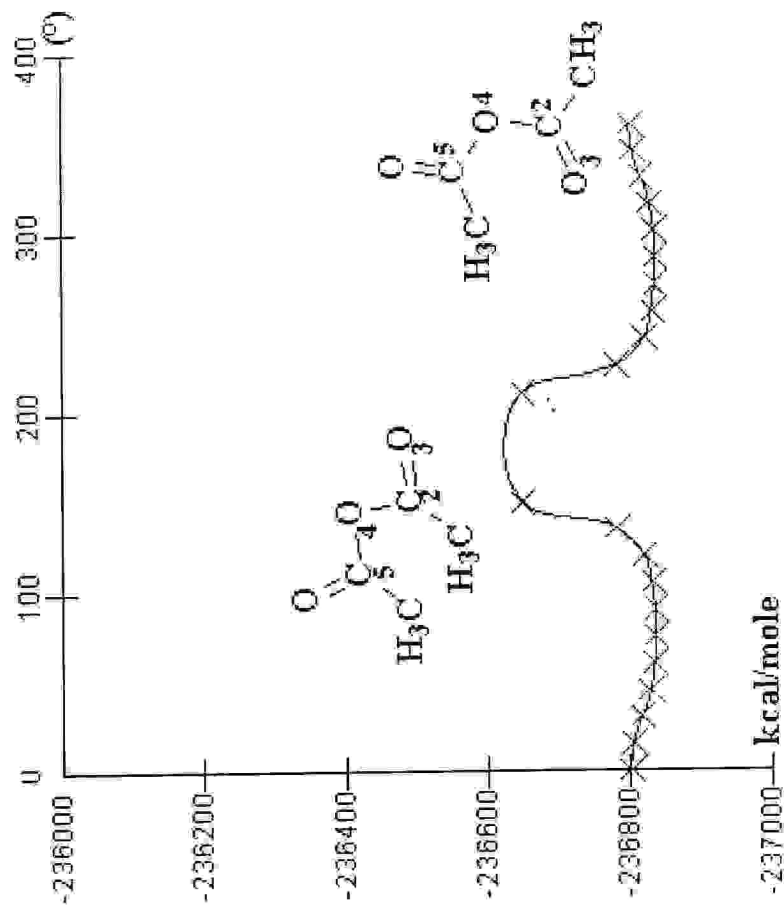
Les minimums obtenus sur les courbes conformationnelles dit : minimums locaux[55]. D'après les différentes conformations de l'anhydride acétique[56] la structure (A) est la plus stable.

angle 3-2-4-5



Courbe-1 - Passage de Anhy (A) à Anhy (C).

angle 3-2-4-5



Courbe-2- Passage de Anhy (C) à Anhy (B).

E-1-1. Effet de la symétrie

Les trois conformations présentent une symétrie C_s , les deux conformères (A) et (B) peuvent se présenter dans une symétrie C_{2v} . La **figure -9-** et **-10-** montrent les deux symétries de la structure (A) et (B) respectivement.

Pour la structure (A), la différence d'énergie entre la symétrie C_s et C_{2v} est égale à 0.28 kcal/mole comme est montré sur la **courbe-3-**, sur la **courbe-4-** la structure (B) présente une différence importante égale à 40.94 kcal/mole entre les deux symétries.

Ces données extraites des courbes de conformation permettent de conclure que la structure la plus stable est celle ayant la haute symétrie, cette contrainte de symétrie est confirmée par plusieurs études[57]. La symétrie C_{2v} fait améliorer les deux structures (A) et (B) du fait qu'elles les apportées relativement dans une stabilité supplémentaire.

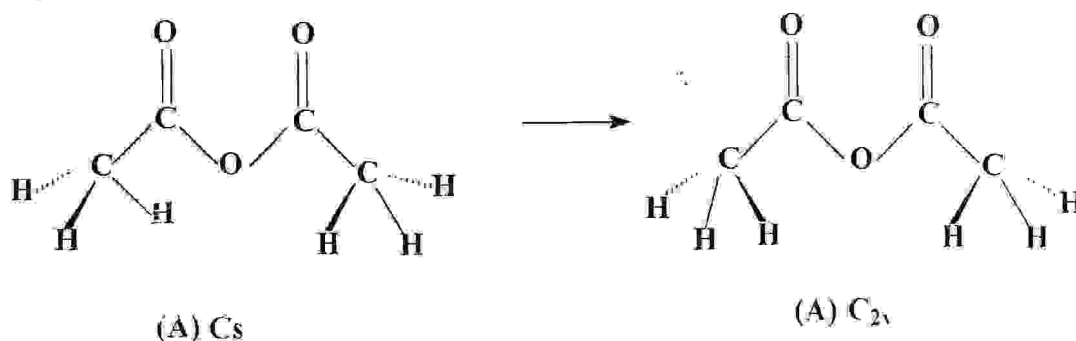


figure-9- les deux symétries de la conformation (A).

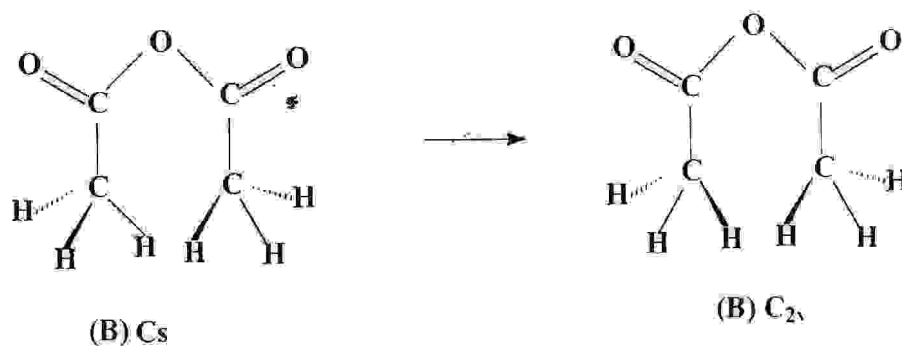
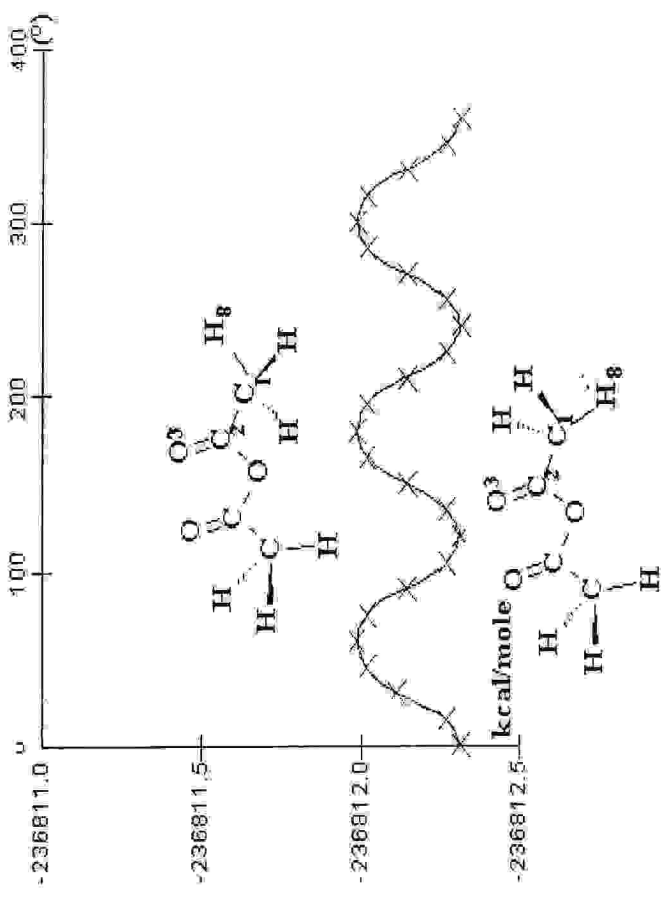


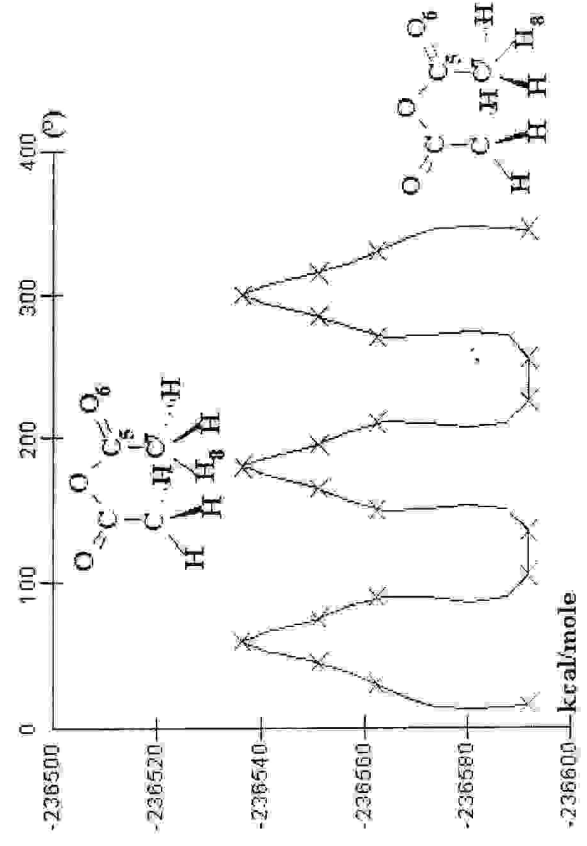
figure-10- les deux symétries de la conformation (B).

angle 8-1-2-3



Courbe-3- passage de (A) C_{2v} à (A) C_s

angle 8-7-5-6



Courbe-4-Passage de Anhy (B) C2v à Anhy (B) Cs.

Chapitre IV : Partie-1-

Réactivité des acides halo-acétiques et interaction entre l'acide acétique et l'acide trifluoroacétique.

A. Calculs d'acidités des acides carboxyliques

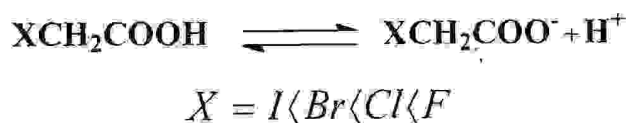
A-1. Cas des acides halo-acétiques : XCH_2COOH , $X=F, Cl, Br, I$.

L'acidité d'un acide carboxylique est toujours liée à sa constante de dissociation K_a , plus cette constante est élevée plus le proton mobile est transféré aisément.

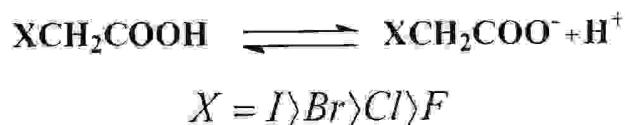
Pour expliquer le phénomène de la déprotonation des acides halo-acétiques XCH_2COOH , nous avons essayé de relier leurs acidités relatives en milieu aqueux par celles calculées, cette dernière est estimée en tenant compte de la barrière d'énergie nécessaire à la dissociation des acides précités.

Les résultats obtenus montrent que l'ordre des acidités calculées au niveau AM1 est l'inverse de celles en milieu aqueux.

Acidité dans l'eau (25°C) :



Acidité calculée par AM1 : Plus la barrière énergétique est importante plus le transfert de proton est difficile.



Pour les acides halo-acétique XCH_2COOH l'acidité en phase gazeuse, à (6000K), est $X = I \rangle Br \rangle Cl \rangle F$ [58] ce qui présente le même ordre des acidités calculées.

Les calculs s'accordent beaucoup plus avec les résultats expérimentaux effectués à l'état gazeux.

A-2. Résultats des calculs.

Le **tableau-1**- résume les énergies totales des acides XCH_2COOH en Kcal/mole à l'état initial et à l'état de transition, la barrière d'énergie, les constantes des acidités K_a ($25C^\circ$) et la fréquence imaginaire en cm^{-1} correspondante à la déformation de la liaison O-H. Ces paramètres sont calculés au niveau AM1.

Molécule	K_a [58]	E_I	E_{TR}	ΔE	ν_{im}
FCH ₂ COOH	$2,6 \cdot 10^{-3}$	-32845,17	-32793,56	51,61	-2346,46
ClCH ₂ COOH	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-30274,61	-30224,54	50,07	-2354,72
BrCH ₂ COOH	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-29800,46	-29751,33	49,13	-2354,11
ICH ₂ COOH	$1,25 \cdot 10^{-3}$	-29661,78	-29613,37	48,41	-2351,38

D'après les résultats précédents on constate que les acidités calculées suivent l'ordre inverse des acidités dans l'eau. Le même phénomène a été observé par Kebarle et ses collaborateurs entre les acidités dans l'eau et les acidités en phase gazeuses :

Ce n'est pas l'effet inductif des halogènes X des acides XCH_2COOH qui détermine leur acidité, mais leur polarisabilité[59].

Plus X est volumineux, plus il est polarisable d'où l'augmentation de la stabilité relative en phase gazeuse des bases conjuguées, en passant de FCH₂COO⁻ à ICH₂COO⁻.

Inversement, plus X est volumineux plus la solvation de l'anion XCH_2COO^- par l'eau est empêchée donc l'acidité de l'acide conjugué augmente avec la diminution de la taille de l'halogène X .

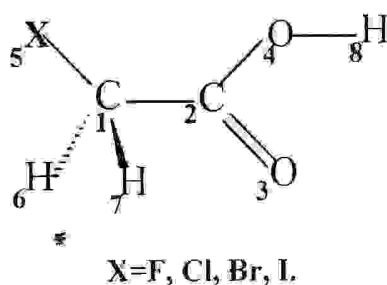


Figure-1 - Numérotation des atomes des acides halo-acétiques

La comparaison des structures des divers acides à l'état initial et à l'état de transition est présentée dans les tableaux suivants :

Tableau-2- charges et longueurs de liaisons de l'état initial et l'état de transition de la molécule FCH₂COOH.

Molécule	E.I	E.TR
FCH₂COOH		
Sym	C _s	C ₁
L (Å°)		
C ₁ -C ₂	1,51	1,49
C ₂ -O ₃	1,23	1,30
C ₂ -O ₄	1,36	1,29
O ₄ -H ₈	0,97	1,38
C ₁ -H ₆	1,13	1,13
C ₁ -H ₇	1,13	1,13
C ₁ -F ₅	1,38	1,38
Angles (°)		
O ₃ -C ₂ -O ₄	117,91	103,95
C ₂ -O ₄ -H ₈	109,67	80,40
C ₁ -C ₂ -O ₃	126,84	126,14
C ₁ -C ₂ -O ₄	115,25	129,91
C ₁ -C ₂ -F ₅	113,57	113,12
C ₁ -C ₂ -H ₆	107,52	107,84
C ₁ -C ₂ -H ₇	107,52	107,84
H ₆ -C ₁ -F ₅	109,38	109,34
H ₇ -C ₁ -F ₅	109,38	109,34
H ₇ -C ₁ -H ₆	109,39	109,14
*		

Tableau-3- charges et longueurs de liaisons de l'état initial et l'état de transition de la molécule ClCH₂COOH.

Molécule	E.I	E.TR
ClCH₂COOH		
Sym	C _s	C ₁
Longueur de liaison (Å°)		
C ₁ -C ₂	1,49	1,48
C ₂ -O ₃	1,23	1,30
C ₂ -O ₄	1,36	1,30
O ₄ -H ₈	0,97	1,38
C ₁ -H ₆	1,12	1,12
C ₁ -H ₇	1,12	1,12
C ₁ -Cl ₅	1,74	1,75
Les angles (°)		
O ₃ -C ₂ -O ₄	116,77	103,85
C ₂ -O ₄ -H ₈	109,29	80,36
C ₁ -C ₂ -O ₃	125,38	128,07
C ₁ -C ₂ -O ₄	117,84	128,07
C ₁ -C ₂ -Cl ₅	116,70	110,63
C ₁ -C ₂ -H ₆	107,94	110,04
C ₁ -C ₂ -H ₇	107,94	110,04
H ₆ -C ₁ -Cl ₅	107,27	107,69
H ₇ -C ₁ -Cl ₅	107,27	107,69
H ₇ -C ₁ -H ₆	107,61	110,75

Tableau-4- charges et longueurs de liaisons de l'état initial et l'état de transition de la molécule BrCH₂COOH.

Molécule	E.I	E.TR
BrCH₂COOH		
Sym	Cs	C ₁
Longueur de liaison (Å)		
C ₁ -C ₂	1,49	1,47
C ₂ -O ₃	1,24	1,30
C ₂ -O ₄	1,36	1,30
O ₄ -H ₈	0,97	1,38
C ₁ -H ₆	1,12	1,12
C ₁ -H ₇	1,12	1,12
C ₁ -Br ₅	1,91	1,92
Les angles (°)		
O ₃ -C ₂ -O ₄	116,63	103,77
C ₂ -O ₄ -H ₈	109,27	80,35
C ₁ -C ₂ -O ₃	125,37	128,11
C ₁ -C ₂ -O ₄	118,00	128,10
C ₁ -C ₂ -Br ₅	119,31	112,14
C ₁ -C ₂ -H ₆	107,54	109,84
C ₁ -C ₂ -H ₇	107,54	109,84
H ₆ -C ₁ -Br ₅	106,64	107,43
H ₇ -C ₁ -Br ₅	106,64	107,43
H ₇ -C ₁ -H ₆	108,86	110,11

Tableau-5- charges et longueurs de liaisons de l'état initial et l'état de transition de la molécule ICH₂COOH.

Molécule	E.J	E, TR
ICH₂COOH		
Sym	Cs	C ₁
Longueur de liaison (A°)		
C ₁ -C ₂	1,49	1,47
C ₂ -O ₃	1,24	1,30
C ₂ -O ₄	1,36	1,30
O ₄ -H ₈	0,97	1,38
C ₁ -H ₆	1,12	1,12
C ₁ -H ₇	1,12	1,12
C ₁ -I ₅	2,06	2,06
Les angles (°)		
O ₃ -C ₂ -O ₄	116,46	103,58
C ₂ -O ₄ -H ₈	109,38	80,39
C ₁ -C ₂ -O ₃	126,08	128,19
C ₁ -C ₂ -O ₄	117,46	128,19
C ₁ -C ₂ -I ₅	119,80	112,68
C ₁ -C ₂ -H ₆	107,52	109,76
C ₁ -C ₂ -H ₇	107,52	109,76
H ₆ -C ₁ -I ₅	106,63	107,46
H ₇ -C ₁ -I ₅	106,63	107,46
H ₇ -C ₁ -H ₆	108,33	109,64

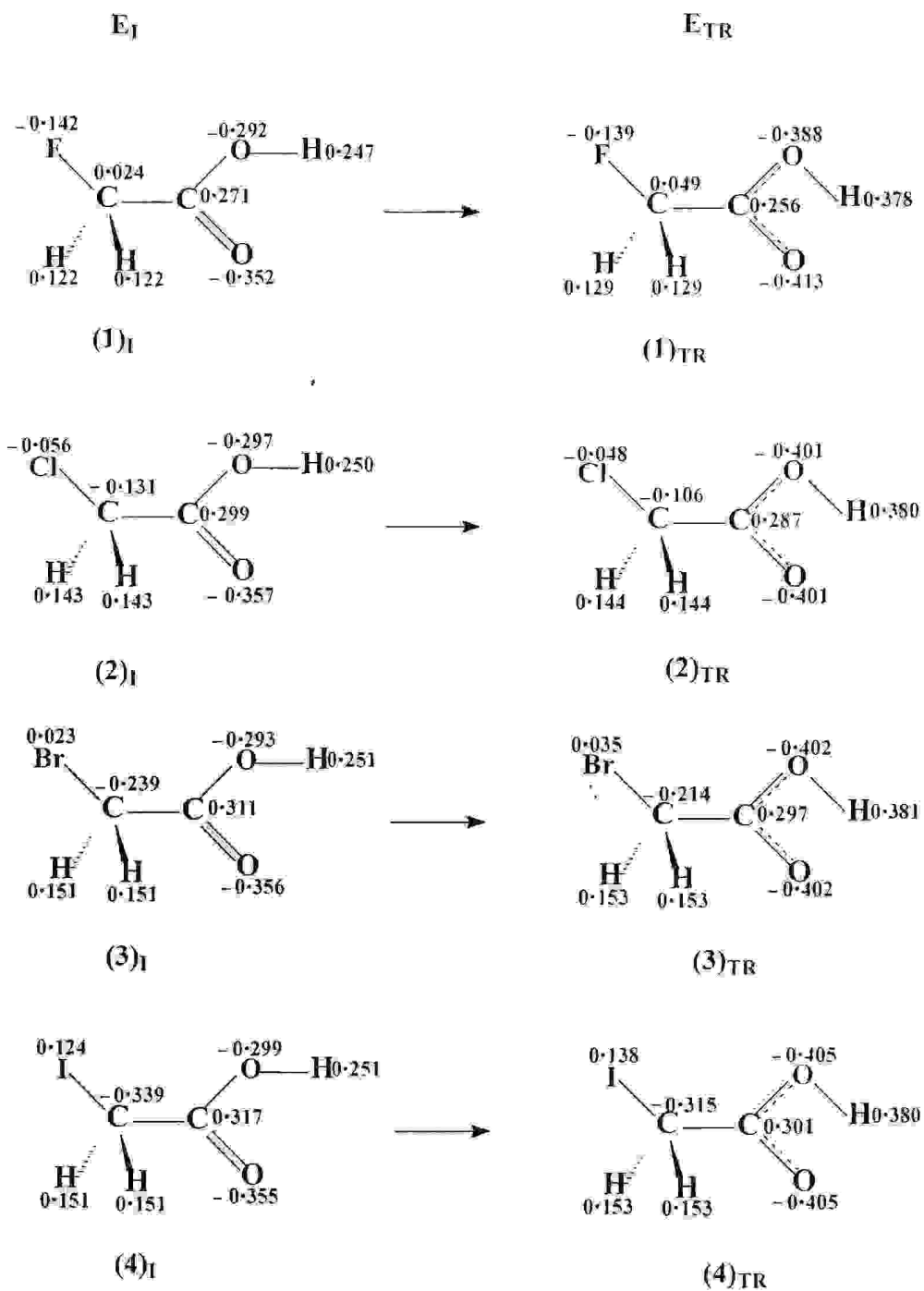


Figure -2 - Charges nettes des différents acides.

A-2-1. Structure des acides.

Les acides halo-acétique XCH_2COOH considérés sont dans leur conformation syn, ils sont complètement optimisés au niveau AM1, la symétrie adoptée est C_s .

-La longueur de la simple liaison C-X décroît dans l'ordre : I(2.06Å) > Br(1.91Å) > Cl(1.74Å) > F(1.38Å).

-La valeur des angles X-C₁-C₂ diminue dans l'ordre : Br(119.81°) > I(119.80°) > Cl(116.70°) > F(113.57°).

à l'exception de FCH₂COOH, le reste des angles et de liaisons des autres structures subissent des modifications légères par la variation de X.

-Les structures de transition pour la dissociation des acides, présentent une symétrie C_1 et une seule valeur négatives dans la matrice hessienne, en outre ces structures caractérisées par une seule fréquence imaginaire de vibration.

-Dans les structures de transition les deux liaisons C₂-O₄ et C₂=O₃ deviennent similaires de l'ordre de 1.30Å. La liaison O-H de 0.97Å dans la structure initiale devient plus longue (de l'ordre de 1.38Å) dans la structure de transition. La longueur de la liaison C₁-C₂ subit une légère diminution, celle des C₁-H₆, C₁-H₇ reste invariante.

A-2-2. Distribution des charges.

Le changement des acidités entre les différents composés implique un changement dans la distribution des charges.

Nous avons examiné la distribution des charges sur les atomes de structures initiales et de transitions (1)_I-(4)_I et (1)_{TR}-(4)_{TR}, dans les structures initiales la charge négative sur les atomes X varie selon l'ordre : F(-0.142) > Cl(-0.056) > Br(0.023) > I(0.124). cet ordre est vérifié dans les structures de transition avec d'autres valeurs de charges.

Le proton mobile est repéré par une charge égale à 0.25.

Dans les structures de transition les deux oxygènes présentent une grande charge négative. la distribution de la charge observée est :



Cette dernière conduit à une acidité maximale et une stabilité électrostatique, l'hydrogène du groupe O-H devient plus positif [60]

B. Interaction entre l'acide acétique et le trifluoroacétique

L'interaction entre deux molécules n'est pas forcément réactive, les orientations des deux molécules l'une par rapport à l'autre jouent un rôle principale dans leur réactivité, ils décrivent la région réactive[61]. Le calcul théorique du mécanisme des réactions chimiques permet de déduire la surface d'énergie potentielle[25], les chemins optimaux de la réaction ainsi que la structure des états, de transition, cela présente une importance particulière du fait que le calcul constitue l'unique possibilité de l'étude[62].

B.1-Résultats expérimentaux.

Le phénomène du protonation de ACOH par CF_3COOH a été identifié par le signal spectral IR [63], avant d'entreprendre l'étude de ce phénomène. Bouchoul et al ont d'abord déterminer les fréquences d'absorption IR des ions trifluoroacétate à partir de deux solutions : trifluoroacétate de lithium et trifluoroacétate de sodium dans l'acide trifluoroacétique.

L'analyse spectrale I.R à montré :

1685 cm^{-1} principale fréquence retenue pour caractériser l'anion CF_3COO^- et 1782 cm^{-1} caractérise l'acide CF_3COOH .

La protonation de ACOH a été effectuée sur quatre solutions significatives formées d'une mole d'acide acétique avec respectivement 1, 2, 4 et 8 mole (s) d'acide trifluoroacétique. Le spectre de la solution équimolaire fait apparaître la bande carbonyle de CF_3COOH associé (1782cm^{-1}), celle de l'acide acétique monomère (1760 cm^{-1}) et celle de l'acide acétique dimère ouvert (1713cm^{-1}). Dans le mélange de [ACOH 1 mole + CF_3COOH 2 mole] la bande carbonyle de l'ACOH monomère est disparu, ils ont remarqué l'apparition d'une faible bande nouvelle à 1685 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence C-O des ion trifluoroacétate. Enfin dans les deux dernières solutions où CF_3COOH est en grand excès par rapport à ACOH, ils ont constaté la disparition totale des bandes relatives à l'acide acétique monomère et associé en faveur de celle de l'acide trifluoroacétique associé (1782cm^{-1}) et des ions trifluoroacétate (1685 cm^{-1}). Ils ont déduit par suite de la présence en particulier des ions CF_3COO^- dans ces mélanges, que l'acide acétique est bien protoné par l'acide trifluoroacétique en excès :

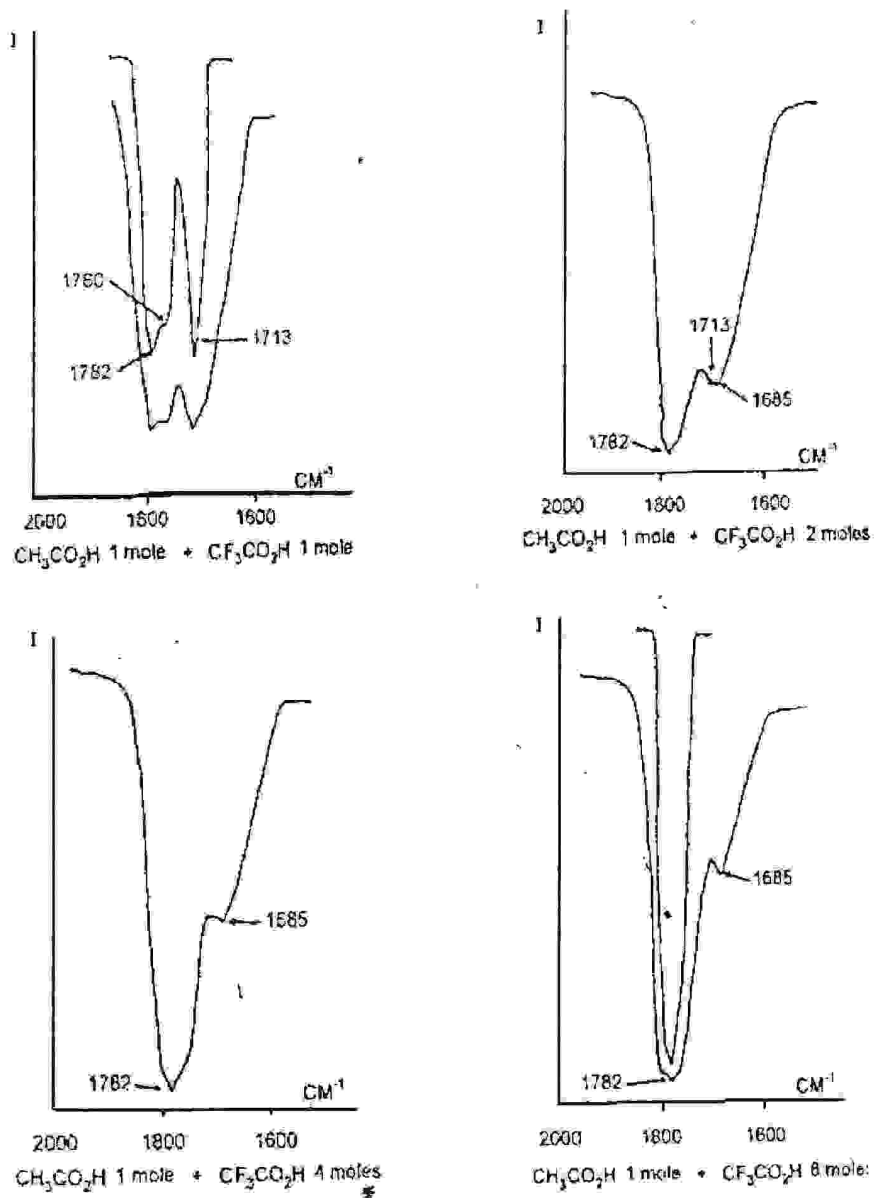


figure-3- spectres IR des étapes de réaction.

Afin de pouvoir mener les calculs ab initio et semi-empiriques des deux réactifs (CH_3COOH , CF_3COOH) du point de vue énergétique et géométrique, l'investigation de l'interaction s'impose pour pouvoir éclaircir leur réactivité. Pour décrire la réaction (état de transition, barrière énergétique) et les structures protonées ACOH_2^+ , le signal IR est insuffisant. L'intervention des calculs quantiques est donc particulièrement requise.

B-2. Mécanisme du transfert de proton

Pour cet effet nous avons supposé deux mécanismes :

- Premier mécanisme, dit à deux étapes ou processus indirect.
- Deuxième mécanisme, dit à une étape ou processus direct.

B-2-1. Processus indirect : Ce mécanisme traduit la protonation de l'acide acétique par le trifluoroacétique en deux étapes

B-2-1-a. Première étape : Cette étape consiste à faire libérer le proton en calculant la barrière énergétique nécessaire à la dissociation de CF_3COOH selon :



En utilisant la méthode AM1, la barrière énergétique nécessaire à la dissociation de CF_3COOH est égale à 53.85 kcal/mole et la fréquence imaginaire caractérisant l'état de transition est de -2365.71cm^{-1} .

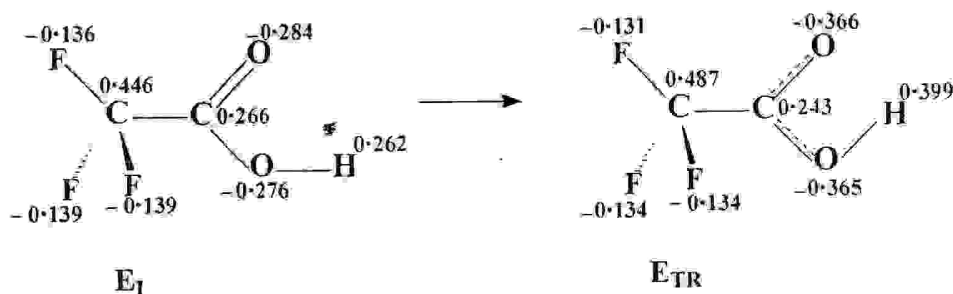


figure-4- les charges nettes caractérisant CF_3COOH

Tableau-6- l'énergie totale en kcal/mole, les angles en ($^{\circ}$) et les liaisons en (Å°) de CF_3COOH à l'état initial et à l'état de transition.

Paramètre	état I	état Tr
Energie	-54592.9	-54539.05
Les liaisons (Å°)		
$\text{C}_1\text{-C}_2$	1.55	1.53
$\text{C}_1\text{-F}_5$	1.36	1.36
$\text{C}_1\text{-F}_7$	1.37	1.37
$\text{C}_1\text{-F}_6$	1.37	1.37
$\text{C}_2\text{-O}_3$	1.22	1.29
$\text{C}_2\text{-O}_4$	1.35	1.29
$\text{O}_4\text{-H}_8$	0.97	1.40
Angles ($^{\circ}$)		
$\text{C}_2\text{-O}_4\text{-H}_8$	109.74	80.086
$\text{O}_3\text{-C}_2\text{-O}_4$	120.59	105.40
$\text{C}_1\text{-C}_2\text{-O}_4$	112.53	127.50
$\text{C}_1\text{-C}_2\text{-O}_3$	126.86	127.10
$\text{C}_1\text{-C}_2\text{-F}_6$	112.46	112.84
$\text{C}_1\text{-C}_2\text{-F}_7$	112.46	112.84
$\text{C}_1\text{-C}_2\text{-F}_5$	114.12	113.52
$\text{F}_5\text{-C}_1\text{-F}_6$	105.64	105.58
$\text{F}_7\text{-C}_1\text{-F}_6$	105.82	105.78
$\text{F}_5\text{-C}_1\text{-F}_7$	105.82	105.58

B-2-1-b. Deuxième étape : Cette dernière est consacrée à suivre la protonation de l'acide acétique selon :



L'interaction de CH_3COOH avec H^+ est donnée clairement dans la figure -5-, la barrière nécessaire dans ce cas est égale à 24.16 kcal/mole.

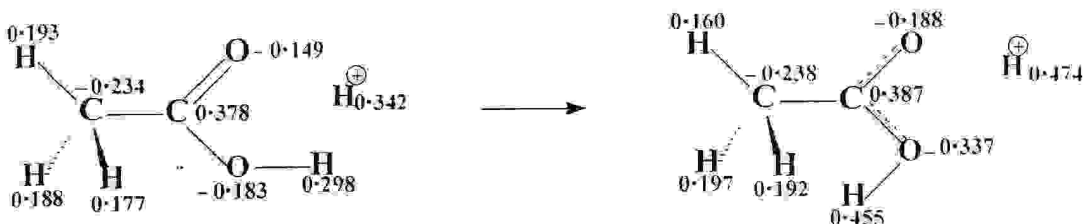


figure-5-Les charges nettes au cours de la protonation.

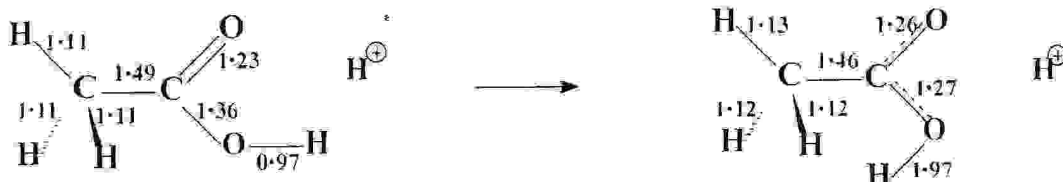


figure-6-Les distances inter-atomiques dans la protonation de ACOH

Tableau-7-les paramètres essentiels dans la protonation.

Paramètres	E_1	E_{TR}
Energie kcal/mole	-22082.02	-22057.86
Distances (Å°)		
H ⁺ -O ₃	1.22	1.36
H ⁺ -O ₄	2.09	1.48
Angles ($^\circ$)		
C ₂ -O ₄ -H ₈	115.550	123.252
O ₃ -C ₂ -O ₄	120.702	98.337
C ₁ -C ₂ -O ₃	119.732	136.540
C ₁ -C ₂ -O ₄	119.560	125.073
Angles impropres ($^\circ$)		
H ⁺ -O ₃ -C ₂	94.99	85.72
H ⁺ -H ₈ -O ₄	54.21	85.29

Les résultats du processus indirect montrent que la première étape (dissociation de CF_3COOH) implique une barrière importante comparée à celle nécessaire pour la deuxième étape (protonation de ACOH).

En outre, la deuxième étape est calculée selon des conditions géométriques bien définies (angles et liaisons impraires) ces paramètres permettent de mettre le proton dans une surface d'énergie potentielle limitée.

Le profil de la réaction est montré sur la **figure-7-**

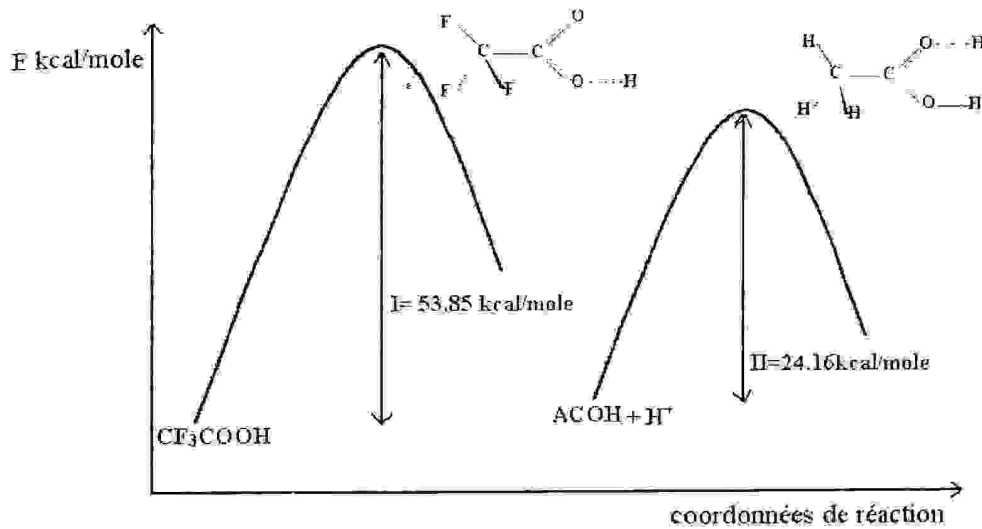


figure-7-Diagramme du processus indirect de transfert de proton.

La dissociation de CF_3COOH nécessite plus de deux fois l'énergie de la protonation de ACOH . Dans le premier état de transition la liaison O-H de CF_3COOH est semi-rompue, dans le deuxième la liaison O-H de $\text{ACOH} \cdots \text{H}$ est semi-formée.

B-2-2. Processus direct (concerté).

Ce mécanisme implique l'interaction réactive des deux partenaires qui se rapprochent pour former un seul système réactif. Ce dernier dépend des orientations relatives des deux molécules pour pouvoir créer une force électrostatique entre le proton mobile de CF_3COOH et le site basique (l'oxygène de du carbonyle de l'acide acétique) décrit par la paire d'électron non liante qui contribue à gérer un fort moment dipolaire local provoquant l'apparition de la liaison hydrogène.

Les deux réactifs forment un système plus stable (complexation stabilisante) que les deux acides séparés.

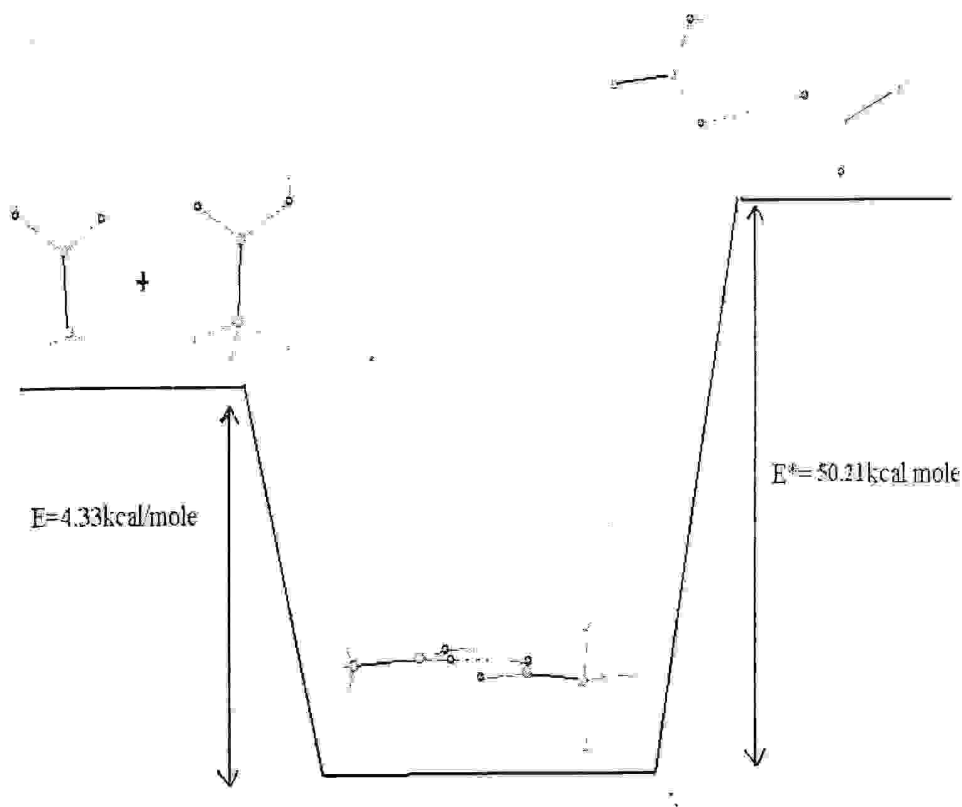


figure-8- Diagramme présente le processus concerté du transfert de proton

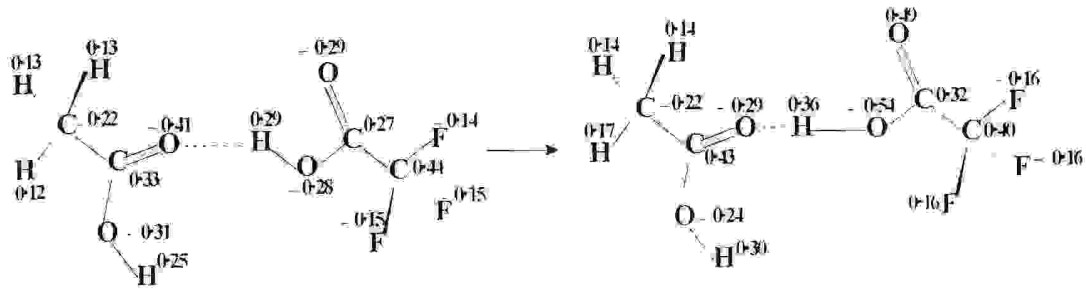
Le système réactif présente un plan de symétrie où se trouvent le proton mobile de CF₃COOH et l'oxygène sp² de CH₃COOH, cela favorise la réaction du transfert de proton. Cette position permet de maximiser l'interaction de la liaison hydrogène entre les deux molécules[36], la région de forte liaison hydrogène est celle où les complexes sont pratiquement symétriques [64] .

Dans le mécanisme concerté la rupture de la liaison O-H de CF₃COOH et la formation de la liaison O-H de ACOH se font en même temps, à l'état de transition la dissociation de CF₃COOH et la protonation de ACOH sont assemblées.

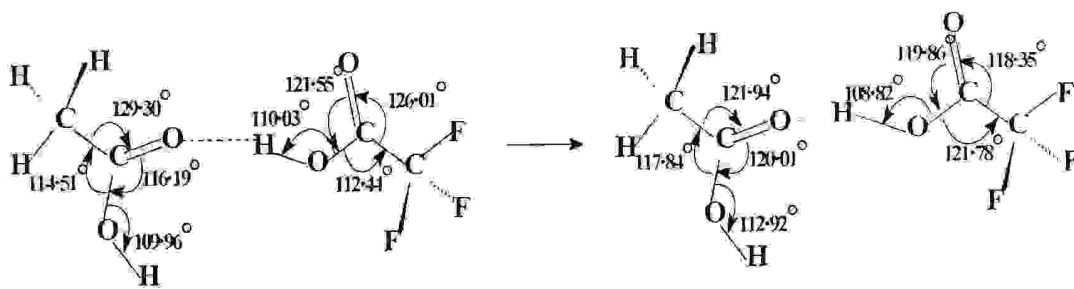
La barrière impliquée dans ce cas est de 50.21 kcal/mole, la déstabilisation de l'orbitale σ_{O-H} , du fait de la rupture de la liaison O-H de CF₃COOH, est largement compensée par la stabilisation de l'orbitale σ_{O-H} de ACOH---H formée. Le processus concerté est mieux adopté[65].

Des variations significatives entre le système réactif et le système de transition au niveau des liaisons, des angles et de la distribution des charges.

Les charges nettes :



les principaux angles :



les longueurs des liaisons Å° :

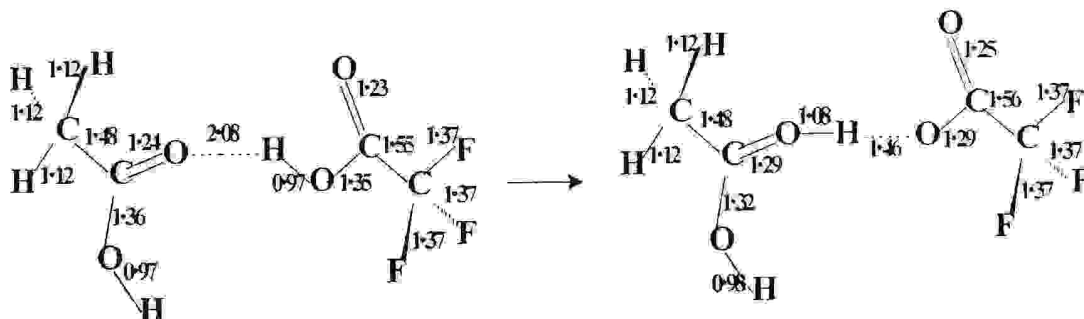


figure-9- les principaux paramètres de la réaction.

C. Protonation de l'acide acétique

Bien que l'acide acétique présente deux sites qui peuvent être protonés (les deux oxygènes du groupe carboxyle), le proton va se fixer systématiquement sur l'oxygène de carbonyle du groupe carboxyle. Cette régiosélectivité est justifiée en se basant sur la théorie des orbitales frontières.

C-1. Interprétation orbitalaire.

D'après la théorie des orbitales frontières[66] un électrophile A attaque préférentiellement le site ayant le plus gros coefficient dans la HOMO du substrat.

L'orbitale moléculaire de plus haute énergie HOMO du système électronique acide acétique estimée au niveau 6-31G présente le plus gros coefficient (0.52) sur l'orbitale atomique $2P_x$ de l'oxygène doublement lié (oxygène du carbonyle).

La contribution de l'orbitale atomique $2P_x$ de l'oxygène du carbonyle dans la HOMO est importante, ce résultat explique directement la régiosélectivité de la protonation.

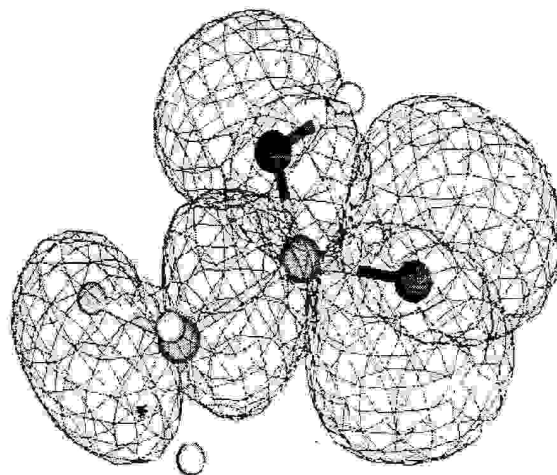


figure-10 - la HOMO de ACOH estimée au niveau 6-31G par Hyper-Chem.

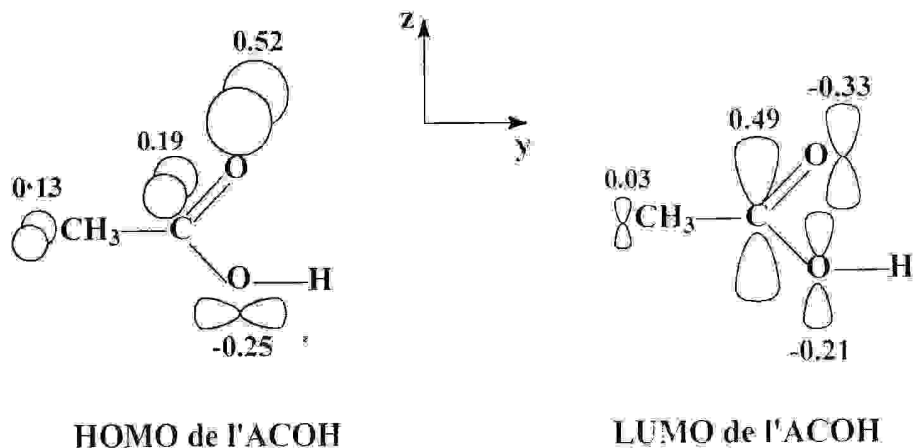


figure- 11- principaux coefficients des orbitales atomique dans la HOMO et la LUMO de ACOH.

C-2. Le rapprochement du proton.

Le proton va interagir principalement avec la HOMO de ACOH, c'est à dire avec la paire libre de l'oxygène du carbonyle.

Le rapprochement optimal est celui où le proton et l'axe de l'orbitale de la paire libre d'électrons de l'oxygène, mise en jeu, sont colinéaires[13]. Cette interaction est préférée selon la figure-12-

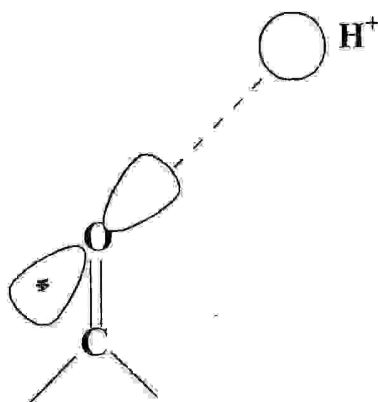


figure-12 -Rapprochement régiosélectif des orbitales dans la protonation de l'ACOH.

C-3. Complexation des électrons π

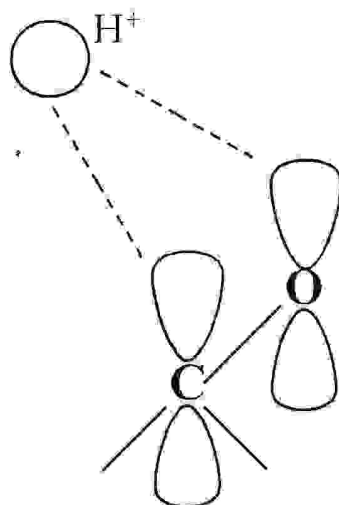


figure-13 -Cas de la complexation des électrons π

L'interaction de H^+ avec les électrons π de $C=O$ est parmi les interactions qui peuvent être indésirables. Cette interaction revient à répartir ces deux électrons π liants sur trois atomes au lieu de deux et elle est traduite par l'affaiblissement de la liaison entre C et O. elle est donc défavorable[13]. La liaison hydrogène apparaît entre le proton et les électrons π est dite liaison hydrogène de type π (π -type hydrogen bond)[67].

Le diagramme de la **figure-14** montre l'interaction correspondante aux orbitales frontières dans le premier mécanisme.

Le doublet d'électron libre de l'oxygène du carbonyle, initialement non liant, devient liant, le recouvrement avec une orbitale de plus basse énergie (1s vide du proton) augmente l'interaction stabilisante entre O et H^+ , cela se reflète sur toute la molécule par l'abaissement de son énergie totale.

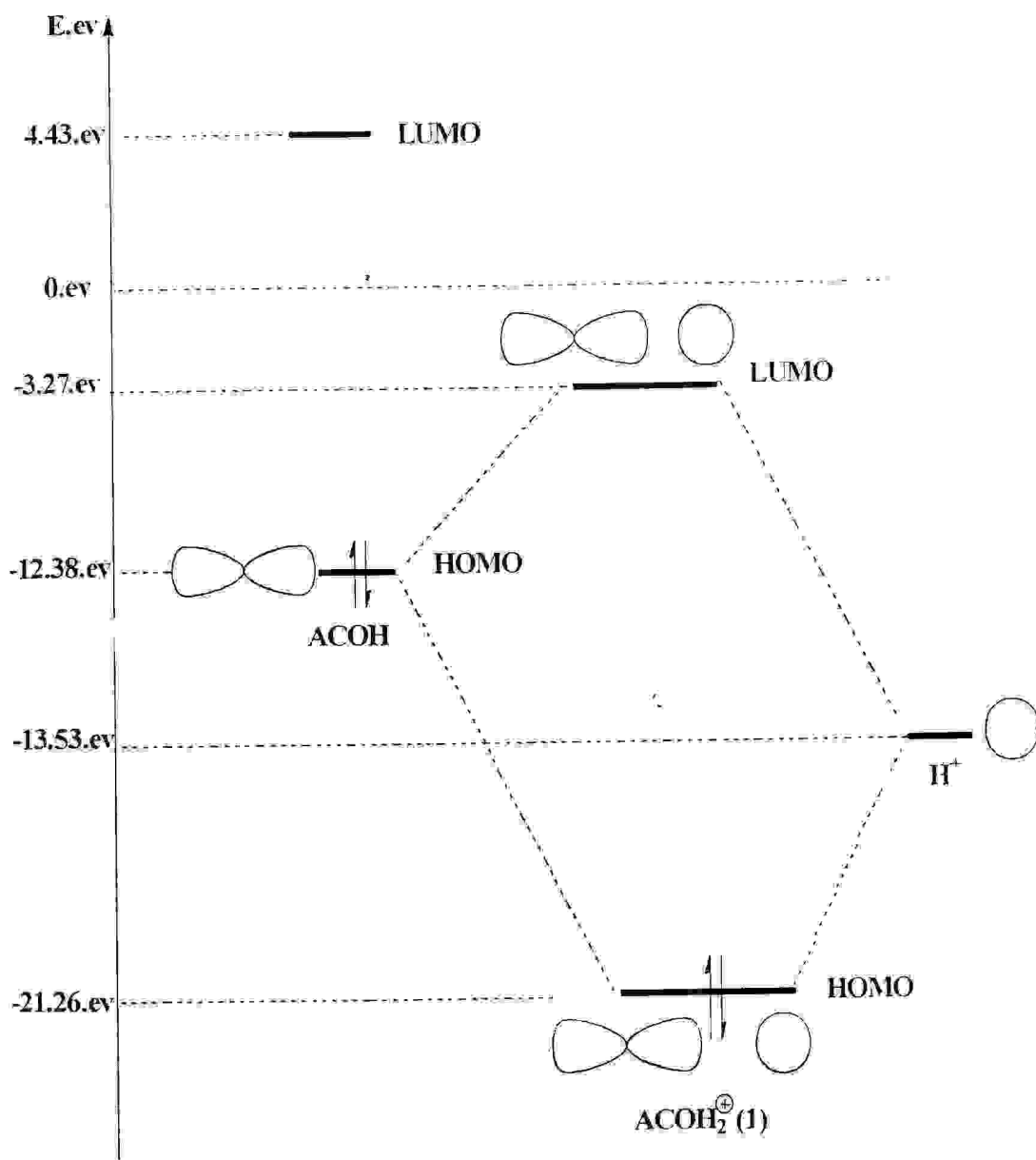


figure-14 -Diagramme d'énergie des orbitales frontières des deux réactifs estimés au niveau 6-31G

Le mécanisme concerté permet la mise en évidence des orbitales frontières des deux acides, sur la **figure-15** - sont montrées les orbitales nécessaires pour cette interaction.

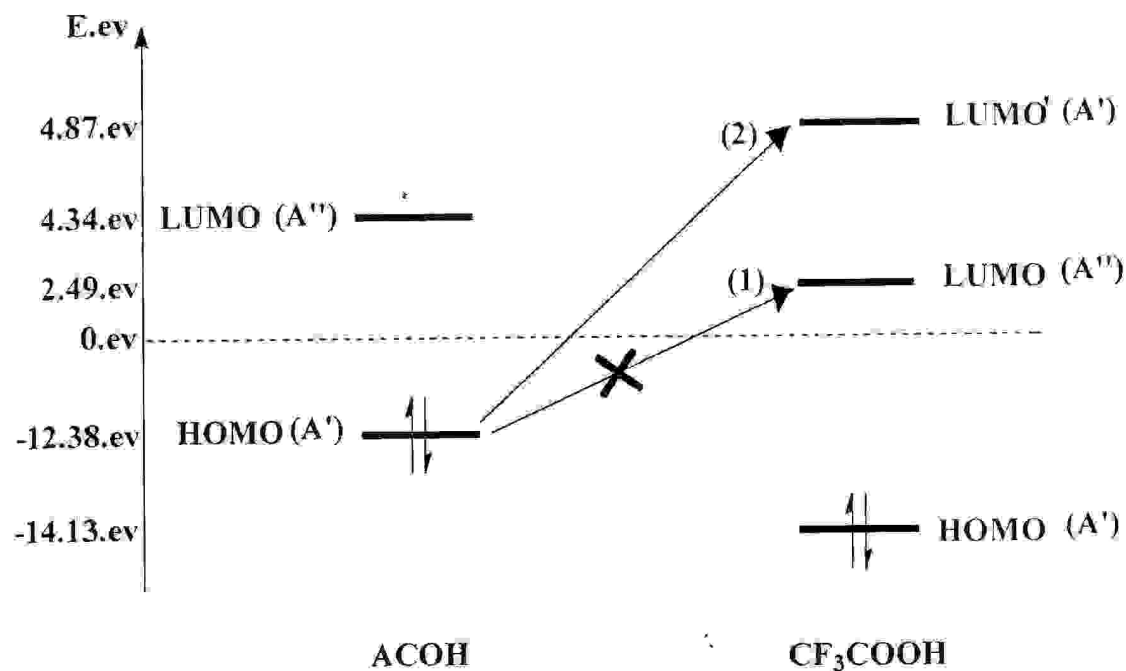


figure-15-Diagramme d'interaction des OF des deux réactifs ACOH ET CF_3COOH .

L'interaction dans ce cas entre la HOMO de ACOH et la LUMO de CF_3COOH est interdite par symétrie, le recouvrement entre deux orbitales où l'une est symétrique, l'autre est antisymétrique par rapport à un même élément de symétrie est nul [16]. Nous présentons cette interdiction dans la **figure-16**.

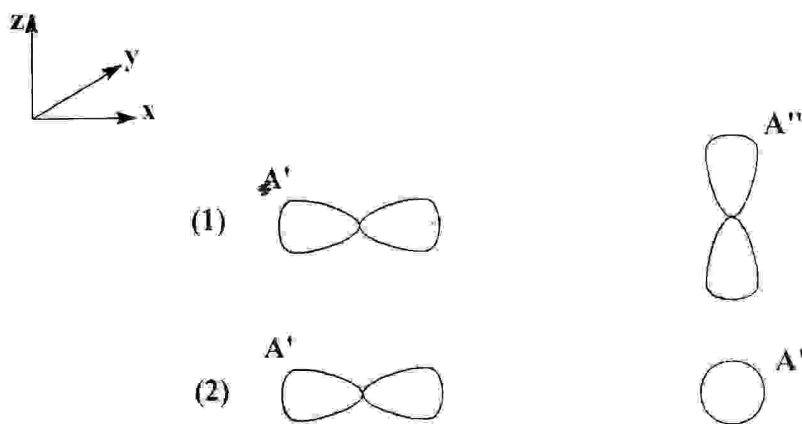


figure-16- les orientations des OF des deux réactifs.

Tableau-8-Paramètres géométrique des structures protonées de l'ACOH calculée par La base 6-31G.

Paramètres	Géométries optimisées			
	ACOH ₂ ⁺ (1)	ACOH ₂ ⁺ (2)	ACOH ₂ ⁺ (3)	ACOH ₂ ⁺ (4)
L (A°)				
C ₁ -C ₂	1.47	1.49	1.48	1.45
C ₂ -O ₃	1.29	1.28	1.28	1.11
C ₂ -O ₄	1.28	1.27	1.27	2.42
O ₄ -H ₈	0.96	0.96	0.96	0.95
O ₃ -H ₉	0.96	0.96	0.96	0.95
α(°)				
O ₃ -C ₂ -O ₄	117.93	113.08	116.24	93.43
H ₉ -O ₃ -C ₂	125.52	122.24	122.48	-----
C ₁ -C ₂ -O ₃	117.93	122.76	124.79	170.89
C ₁ -C ₂ -O ₄	118.70	124.16	119.17	95.67
H ₈ -O ₄ -H ₉	-----	-----	-----	110.23
H ₈ -O ₄ -C ₂	125.44	122.34	120.64	111.67
H ₉ -O ₄ -C ₂	-----	-----	-----	138.09

La protonation des l'ACOH sur l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle conduit à trois conformères : ACOH₂⁺(1), ACOH₂⁺(2), ACOH₂⁺(3).

La protonation sur l'atome d'oxygène de la fonction hydroxyle fournit l'isomère ACOH₂⁺ (4). Ce dernier présente une structure ion-molécule préfigurant la perte d'une molécule d'eau à partir de cet isomère. L'optimisation de la structure ACOH₂⁺(4) au niveau 6-31G présente en effet une distance C₂-O₄ de 2.42A°et un angle C₁-C₂-O₃ de 170.89°, cette structure va se dissocier pour donner un cation acylium, et une molécule d'eau.

D-1. La liaison anormalement longue.

La structure protonée $\text{ACOH}_2^+(4)$ révèle une longueur anormale de la liaison C-O (2.42 \AA), ce phénomène caractérise le recouvrement faible entre les deux atomes du fait de l'éloignement de leurs noyaux, le recouvrement entre O et C devient négatif et permet d'augmenter le caractère antiliant[16] la liaison dans ce cas s'allonge[13].

Le **tableau-9-** résume les énergies totales des structures protonées calculées par divers niveaux.

Méthode de calcul	Energie totale (kcal/mole)			
	$\text{ACOH}_2^+(1)$	$\text{ACOH}_2^+(2)$	$\text{ACOH}_2^+(3)$	$\text{ACOH}_2^+(4)$
6-31G	-143079.8	-143073.4	-143074.4	-143066.4
6-311G//3-21G	-143117.9	-143111.6	-143112.7	-143103.9
6-31G//3-21G	-143079.5	-143073.1	-143074.1	-143065.9
AM1	-22111.59	-22105.25	-22106.75	-22091.37

Les énergies totales montrent que le conformère le plus stable est $\text{ACOH}_2^+(1)$ quel que soit le niveau de calcul.

Les conformères $\text{ACOH}_2^+(2)$ et $\text{ACOH}_2^+(3)$ sont de stabilités voisines, leurs énergies ne diffèrent que de 0.2 à 1.1 kcal/mole selon les bases utilisées.

Les énergies relatives des conformères sont prises par rapport au plus stables, ils sont toujours du même ordre de grandeur.

Tableau -10- donne les énergies relatives des conformères protonés de ACOH .

Composé	Sym	Energies relatives (kcal/mole)			
		6-31G	6-31G//3-21G	6-311G//3-21G	AM1
$\text{ACOH}_2^+(1)$	Cs	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{ACOH}_2^+(2)$	Cs	6.8	6.4	6.3	6.34
$\text{ACOH}_2^+(3)$	Cs	5.4	5.4	5.2	4.84
$\text{ACOH}_2^+(4)$	C ₁	13.4	13.6	14.0	20.2

D-2.Cation acylium.

Le cation acylium[68] résulte de la dissociation de la structure ACOH_2^+ (4) avec la formation d'une molécule d'eau selon la **figure-18-**.

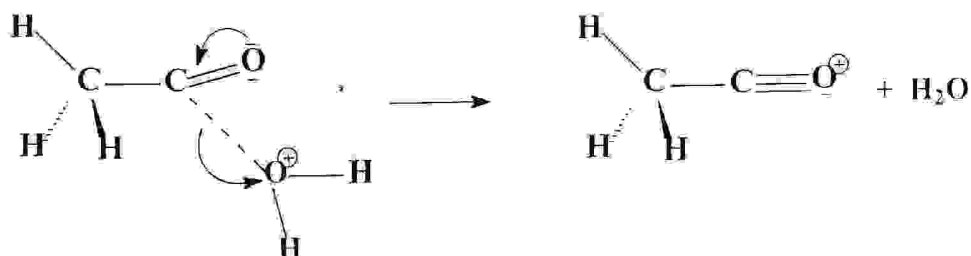


figure-18-l'interaction de l'acylium et une molécule.

Cette entité est stable par résonance. elle est fréquemment répandue dans le spectre de masse des molécules CH_3COX .



Le cation acylium peut se dissocier pour donner CO et CH_3^+ .



L'optimisation de géométrie du cation acylium a montré qu'il adopte la symétrie C_{3v} .

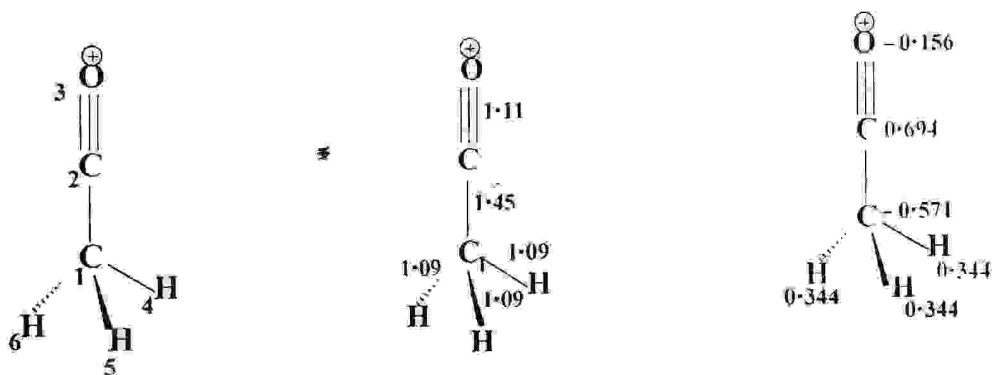


figure-19- la numérotation, les longueurs de liaison et les charges du cation acylium.

Tableau-11- l'énergie totale (kcal/mole) et les angles en ($^{\circ}$) du cation acylium.

Paramètres	géométrie optimisée
Energie (kcal/mole)	-95363.47
Les angles ($^{\circ}$)	
C ₁ -C ₂ -O ₃	179.99
H ₄ -C ₁ -C ₂	109.03
H ₅ -C ₁ -C ₂	109.03
H ₆ -C ₁ -C ₂	109.03
H ₆ -C ₁ -H ₁	109.91
H ₅ -C ₁ -H ₁	109.91
H ₅ -C ₁ -H ₆	109.91

E. Affinité protonique de l'acide acétique.

La protonation de ACOH traduit en grand terme son affinité protonique, et par la suite sa basicité. Les énergies relatives des structures $\text{ACOH}_2^+(1)$, $\text{ACOH}_2^+(2)$, $\text{ACOH}_2^+(3)$ et $\text{ACOH}_2^+(4)$ données dans le **tableau-10-** permettent d'accéder directement aux affinités protoniques relatives des deux sites basiques de ACOH, elles confirment la fonction carbonyle comme le site de protonation le plus favorable.

E-1. Estimation de l'affinité protonique.

L'affinité protonique d'un composé A, que l'on notera AP(A) est définie comme étant le ΔH de la réaction :



Par définition, $\text{AP}(\text{A}) = \Delta H_f^\circ(\text{A}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}^+) - \Delta H_f^\circ(\text{AH}^+)$ [69].

La structure entre parenthèse doit être dans sa conformation la plus stable.

Tableau-12- présente l'affinité protonique en (kcal/mole) de ACOH calculée par les méthodes AM1 et PM3.

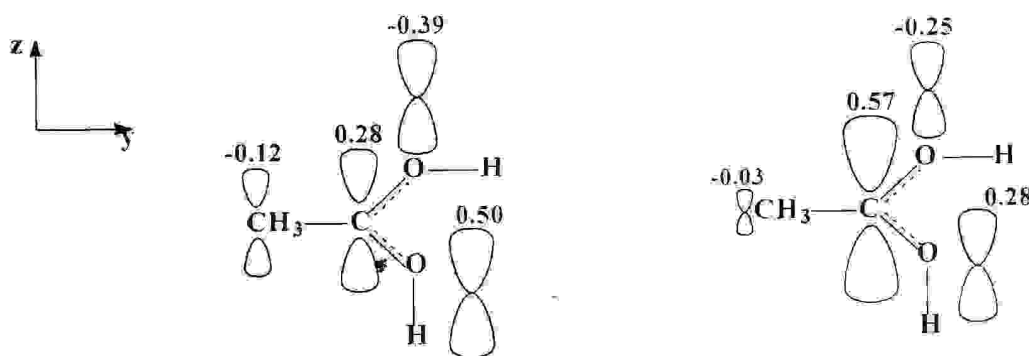
Méthodes	AM1		PM3		AP _{exp} [58]
	ΔH_f	AP	ΔH_f	AP	
ACOH ₂ ⁺ (1)	75.27	136.53	80.25	171.33	188.70
ACOH ₂ ⁺ (4)	90.78	121.02	95.44	156.04	
ACOH	-103.11		-102.00		
H ⁺	314.91	*	353.58		

L'affinité protonique de l'ACOH calculé par PM3 est proche à celle estimée expérimentalement en phase gazeuse[58]. L'affinité protonique la plus élevée correspond à la structure protoné ACOH₂⁺(1), cela permet de conclure que l'oxygène de carbonyle est le site convenable du protonation.

F. Réactivité de ACOH₂⁺(1)

La complexation de H⁺ avec ACOH fait augmenter l'électronégativité effective de l'oxygène, ce qui se traduit par un abaissement de l'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO de ACOH₂⁺(1) par rapport à celle de ACOH.

La HOMO de ACOH₂⁺(1) est composée essentiellement des orbitales des deux oxygènes selon les coefficients obtenus; 0.39 (2P_z) de l'oxygène O₃ et 0.50 (2P_z) de l'oxygène O₄.



HOMO de l'ACOH₂⁺(1)

LUMO de l'ACOH₂⁺(1)

figure-20 -coefficients des orbitales atomique intervenant dans la HOMO et la LUMO de l'ACOH₂⁺(1).

F-1. Electrophilie de $\text{ACOH}_2^+(1)$.

L'acide protoné, réagit beaucoup plus vite que l'acide neutre avec un nucléophile. Cette réactivité vis-à-vis des nucléophiles est justifiée par l'abaissement de l'énergie de sa LUMO[65].

Le résultat de calcul présenté sur le diagramme ci-dessous montre la diminution de l'énergie de la LUMO de 4.34 à -3.27 eV correspondant respectivement à l'espèce neutre et protonée. Ce phénomène entraînera un déplacement défavorable de la protonation, et toutes les molécules de l'acide vont réagir sous forme protonée [70].

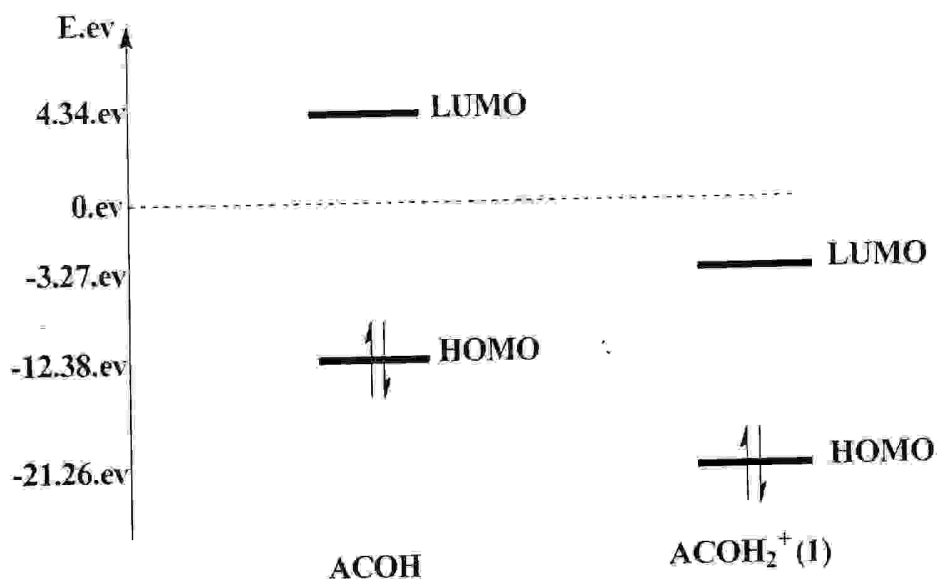


figure-21- Diagramme d'énergie des orbitales frontières de l'ACOH et l'ACOH₂⁺(1).

Les résultats obtenus dans l'analyse de la LUMO de ACOH₂⁺(1) montrent qu'elle possède un plus gros coefficient égale à 0.57 ($2P_z$) porté par le carbone du carbonyle. Ce résultat renforce l'aspect électrophile du groupe carbonyle, et l'attaque préférentielle d'un nucléophile se fera sur le carbone du carbonyle, cette régiosélectivité est donc justifiée.

G. Structure électronique et population de mulliken*

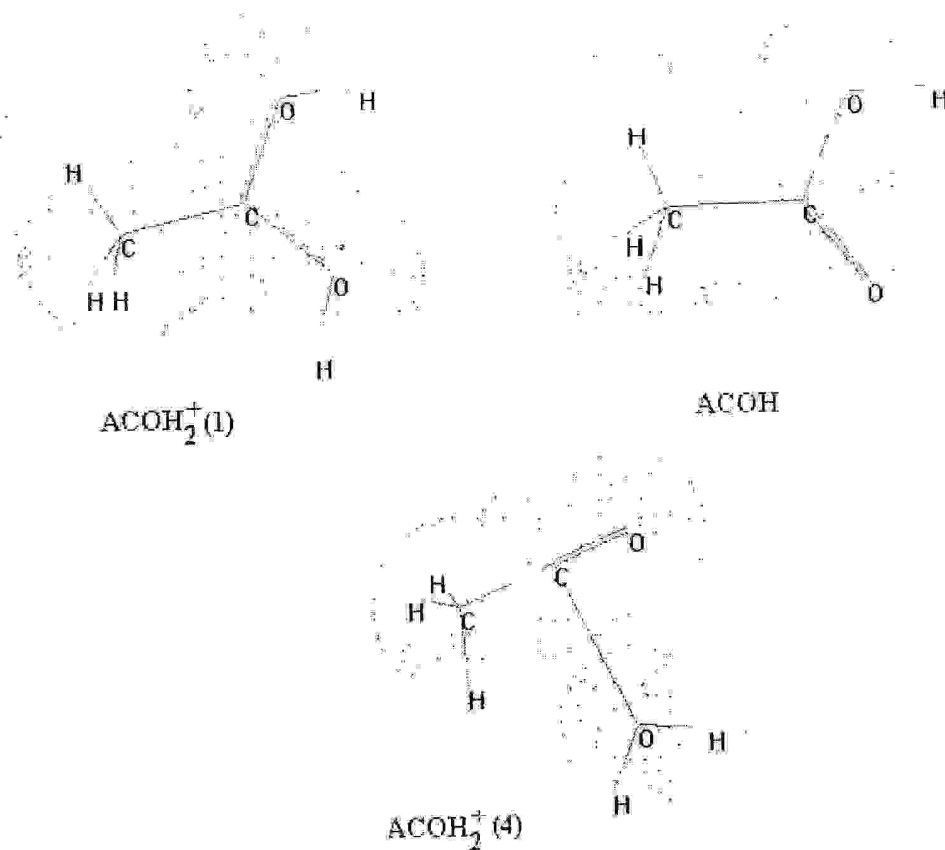


figure-22- Densité électronique de ACOH , $\text{ACOH}_2^+(1)$ et $\text{ACOH}_2^+(4)$.

Dans les méthodes de calculs tenant compte de l'intégrale de recouvrement comme il est le cas dans les méthodes *ab initio*, la description de la densité électronique donne la charge sur les atomes, l'ordre de liaison entre deux atomes et d'autres aspects de la population.

Quand le proton se fixe sur l'oxygène il y a un transfert de charge qui s'explique par la nouvelle distribution de la densité électronique, nous avons comparé la population électronique de la molécule neutre ACOH , la molécule protonée sur l'oxygène du carbonyle dans sa conformation la plus stable $\text{ACOH}_2^+(1)$ et la structure protonée sur l'oxygène de l'hydroxyle $\text{ACOH}_2^+(4)$.

* Les formules introduites dans les calculs de la population électronique sont tirées de la référence [62] page 320, 321.

G-1. Population électronique atomique.

Mulliken a proposé
$$P_A = \sum_i^{occ} n_i \left(\sum_{u \in A} C_{iu}^2 + \sum_{u \in A, v \notin A} C_{iu} C_{iv} S_{uv} \right)$$
 qui représente la

population électronique totale de l'atome A.

n_i : le nombre des électrons occupant la ième OM.

$S_{\mu\nu}$: intégrale de recouvrement.

C_{iu} : coefficient de l'orbitale u de l'atome A dans l'OM i .

Tableau-13- les populations atomiques totales des trois structures ACOH, ACOH₂⁺⁽¹⁾, ACOH₂⁺⁽⁴⁾ estimées au niveau 6-31G.

Atome	ACOH		ACOH ₂ ⁺⁽¹⁾		ACOH ₂ ⁺⁽⁴⁾	
	Pop.	Charge	Pop.	Charge	Pop.	Charge
C ₁	5.530	-0.530	6.575	-0.547	6.560	-0.560
C ₂	5.270	0.729	5.087	0.899	5.240	0.760
O ₃	8.548	-0.548	8.646	-0.648	8.212	-0.212
O ₄	8.724	-0.723	8.604	-0.604	8.882	-0.882
H ₅	0.789	0.210	0.698	0.244	0.669	0.330
H ₆	0.787	0.212	0.717	0.305	0.677	0.322
H ₇	0.787	0.212	0.717	0.305	0.677	0.322
H ₈	0.562	0.437	0.478	0.524	0.539	0.461
H ₉	-----	-----	0.475	0.523	0.541	0.459

Dans la structure ACOH₂⁺⁽¹⁾, on constate un changement entier de la densité atomique par rapport à celle de ACOH, la protonation de l'oxygène du carbonyle fait augmenter l'électronégativité de ce dernier d'où l'élévation significative de densité électronique et de la charge négative.

D'autre part cette structure présente une distribution presque identique au niveau des oxygènes et des deux hydrogènes H₈ et H₉, le carbone du carbonyle est repéré par une forte charge positive (0.899) traduisant sa déficience électronique.

Pour la structure ACOH₂⁺⁽⁴⁾, la somme des charges de l'oxygène protoné avec ses deux hydrogènes est presque nulle ce qui montre que les trois atomes forment une molécule d'eau neutre.

La somme des charges des autres atomes est égale à 1,038, cette valeur vise directement la charge +1 du cation acylium.

G-2. Population électronique de recouvrement.

La population de recouvrement ou dite encore la population totale de la liaison est une représentation très intéressante de la densité électronique, cette propriété caractérise la solidité de la liaison reliant deux atomes A et B, elle est donnée par :

$$P_{AB} = 2 \sum_{i=1}^{O_{LC}} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} C_{i\mu} C_{i\nu} S_{\mu\nu}$$

2 : nombre des électrons.

$S_{\mu\nu}$: intégrale de recouvrement.

$C_{i\mu}$: coefficient de l'orbitale μ de l'atome A dans l'OM i .

$C_{i\nu}$: coefficient de l'orbitale ν de l'atome B dans l'OM i .

Tableau-14- les populations de recouvrement totales des trois structures ACOH, $\text{ACOH}_2^+(1)$, $\text{ACOH}_2^+(4)$ estimées au niveau 6-31G.

Liaison	ACOH		$\text{ACOH}_2^+(1)$		$\text{ACOH}_2^+(4)$	
	Ord.	Pop.	Ord.	Pop.	Ord.	Pop.
C ₁ -C ₂	0.885	0.241	0.895	0.212	0.840	0.132
C ₂ -O ₃	1.819	0.518	1.116	0.255	2.339	0.600
C ₂ -O ₄	0.813	0.155	1.137	0.309	0.030	0.012
C ₁ -H ₅	0.936	0.366	0.892	0.368	0.866	0.367
C ₁ -H ₆	0.940	0.380	0.894	0.374	0.872	0.373
C ₁ -H ₇	0.940	0.380	0.894	0.374	0.872	0.373
O ₃ -H ₉	-----	-----	0.688	0.260	-----	-----
O ₄ -H ₈	0.757	0.255	0.687	0.259	0.754	0.265
O ₄ -H ₉	-----	-----	-----	-----	0.756	0.266

La liaison C₁-C₂ de la structure $\text{ACOH}_2^+(1)$ subit une légère variation de la population du recouvrement comparée à celle de ACOH, le recouvrement dans C₂-O₃ et O₄-H₈ est diminué alors que celui dans C₂-O₄ augmente, la protonation provoque une répartition électronique symétrique sur les cinq atomes H₈-O₄-C₂-O₃-H₉.

Les liaisons C₂-O₃ et C₂-O₄ présentent également des populations de recouvrement et des ordres de liaisons très proches. Les autres liaisons gardent leurs propriétés électroniques avec des variations négligeables.

La structure ACOH₂⁺(4) est particulièrement différente. l'ordre de la liaison C₂-O₃ est égale à 2.339 avec une grande densité électronique égale à 0.6, ces deux résultats permettent de conclure que C₂-O₃ est une liaison triple correspond au cation acylium.

D'autre part les deux atomes C₂ et O₄ se recouvrent très faiblement d'où la faible valeur de la densité de recouvrement, dans ce cas l'ordre de liaison est égale à 0.03. La structure électronique révèle la dissociation de l'ACOH₂⁻(4) pour donner un cation et une molécule d'eau. cette dernière est repérée par deux liaisons similaires en terme de l'ordre de liaison et de la densité de recouvrement.

ChapitreIV : partie-2-

Interaction entre l'acide acétique et son anhydride.

A. Interaction de l'acide acétique avec son anhydride correspondant.

A.1-Identification spectroscopique.

L'interaction de l'acide acétique avec son anhydride a été suivie au moyen de spectroscopie I.R [63]. L'anhydride acétique est caractérisé par les deux bandes carbonyles à 1821 et 1758 cm^{-1} , dans une solution de 0.6 mole l'acide acétique et 0.1 mole de l'anhydride, l'analyse spectral de cette solution a montré que la fréquence de l'anhydride acétique située préalablement à 1821 cm^{-1} est déplacée à 1831 cm^{-1} (figure-1). Cette variation a été expliquée par la protonation de l'anhydride acétique.

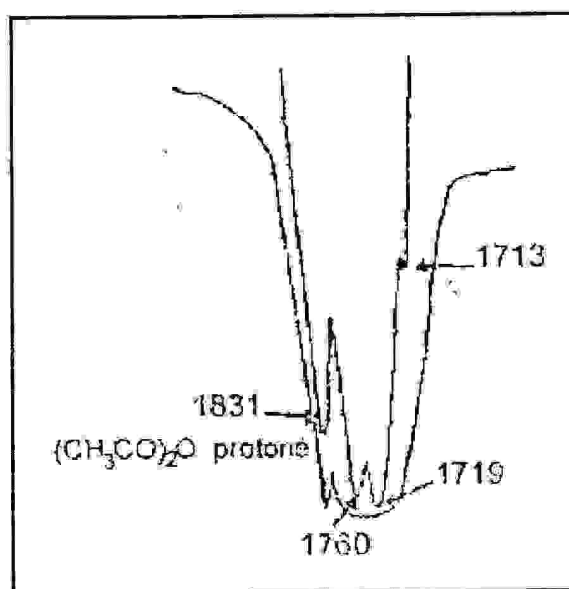


figure-1- spectre IR de la réaction.

L'absence d'un signal spécifique peut servir à conclure dans ce cas de l'existence d'un équilibre de protonation selon :



A-2. Protonation de l'anhydride acétique.

Le processus dans ce cas prend le même comportement que celui pour l'acide acétique. le mécanisme concerté est le prédominant.

L'optimisation de la géométrie des deux conformations (A) et (C) montre que l'écart énergétique entre les deux est de l'ordre de 0.1 à 0.3 kcal/mole, ce résultat implique la mise en évidence des deux conformères dans la protonation. Avant de qualifier le chemin réactionnel, nous avons analysé les coefficients des orbitales atomiques dans la HOMO calculée au niveau 3-21G des deux structures (A) et (C).

Pour la conformation (A) les plus grandes valeurs des coefficients sont portés par les deux oxygènes du carbonyle : 0.36 (P_x) sur l'oxygène O_6 et 0.35 (P_x) sur l'oxygène O_3 . ces valeurs conduisent à conclure que le proton va se situer avec une même probabilité sur les deux oxygènes.

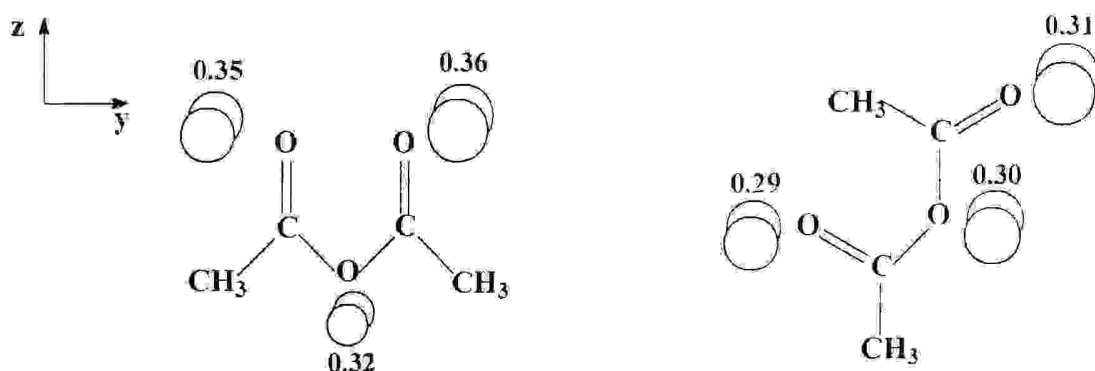


figure-2- la HOMO de l'anhydride (A) et (C).

La conformation (C) présente dans sa HOMO les coefficients importants sont les suivants : 0.31 (P_x) sur O_6 , 0.29 (p_x) sur O_3 , 0.30 (P_x) sur O_4 .

Nous avons choisi la protonation de l'oxygène O_6 pour les deux conformations. le schéma suivant donne la comparaison de toutes informations du chemin réactionnel.

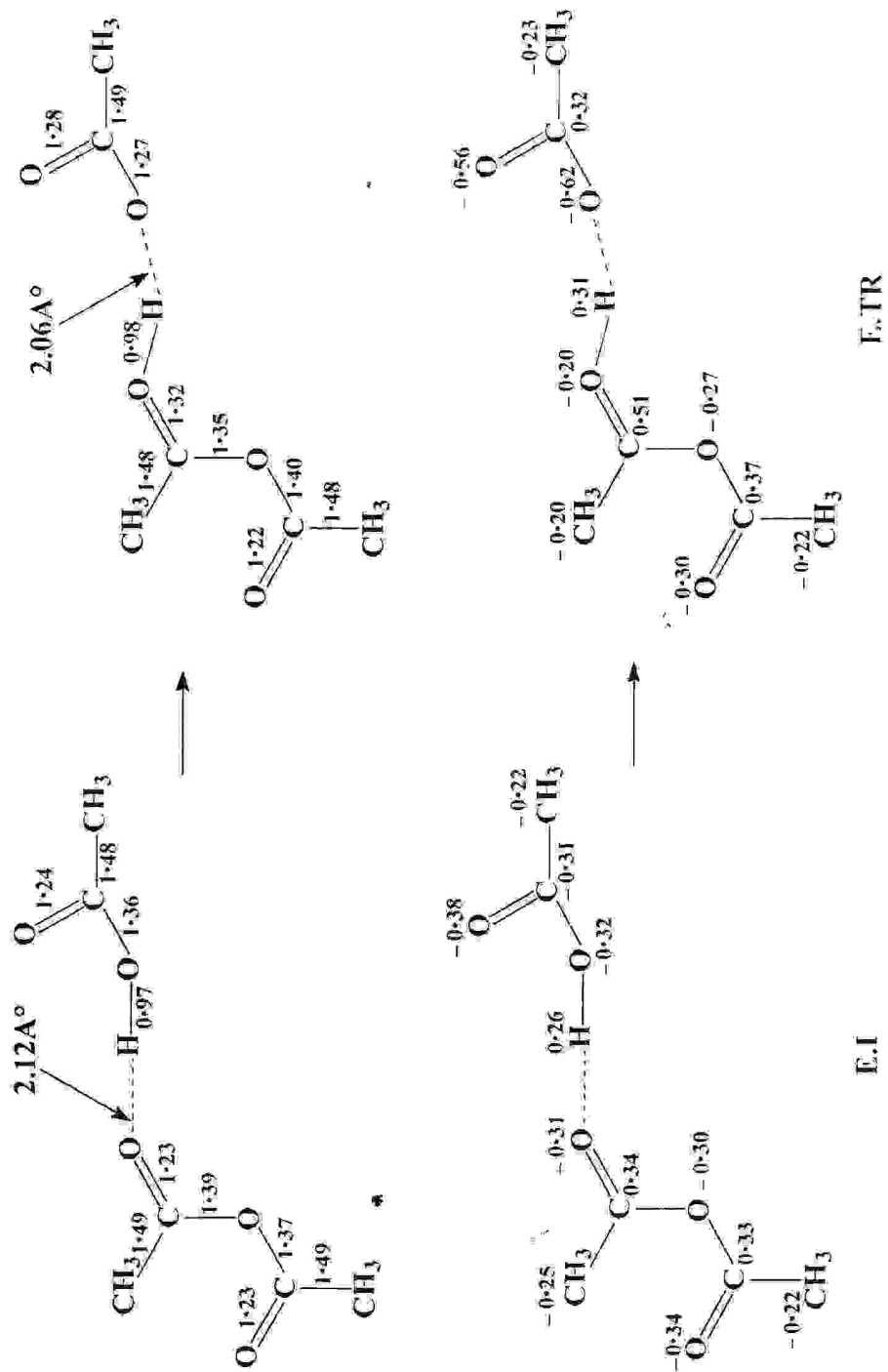
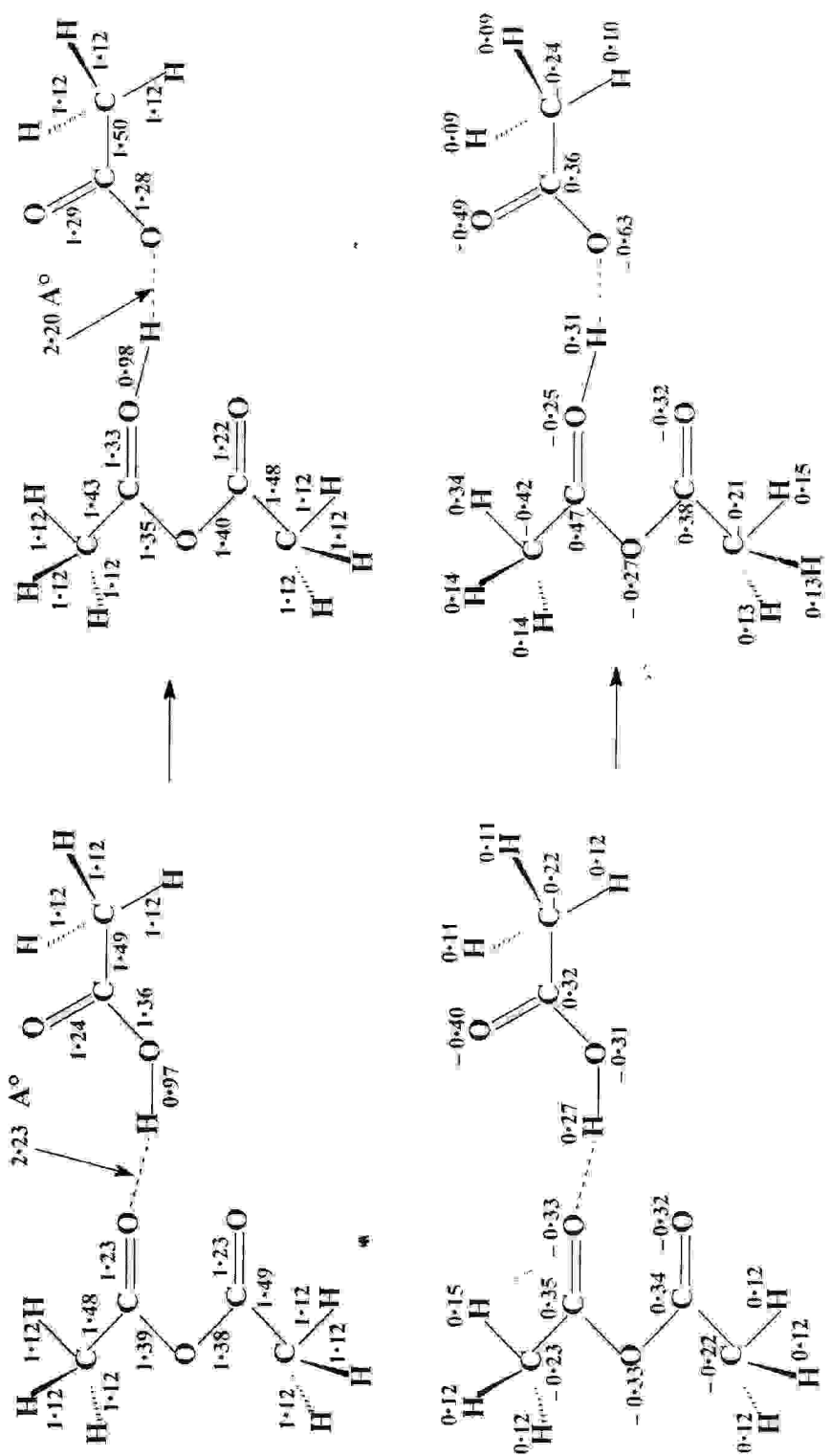


figure-3- état de transition de la protonation de Anhy (C).



E.I

E.TR

figure-4- Etat de transition de la protonation de Anhy(A).

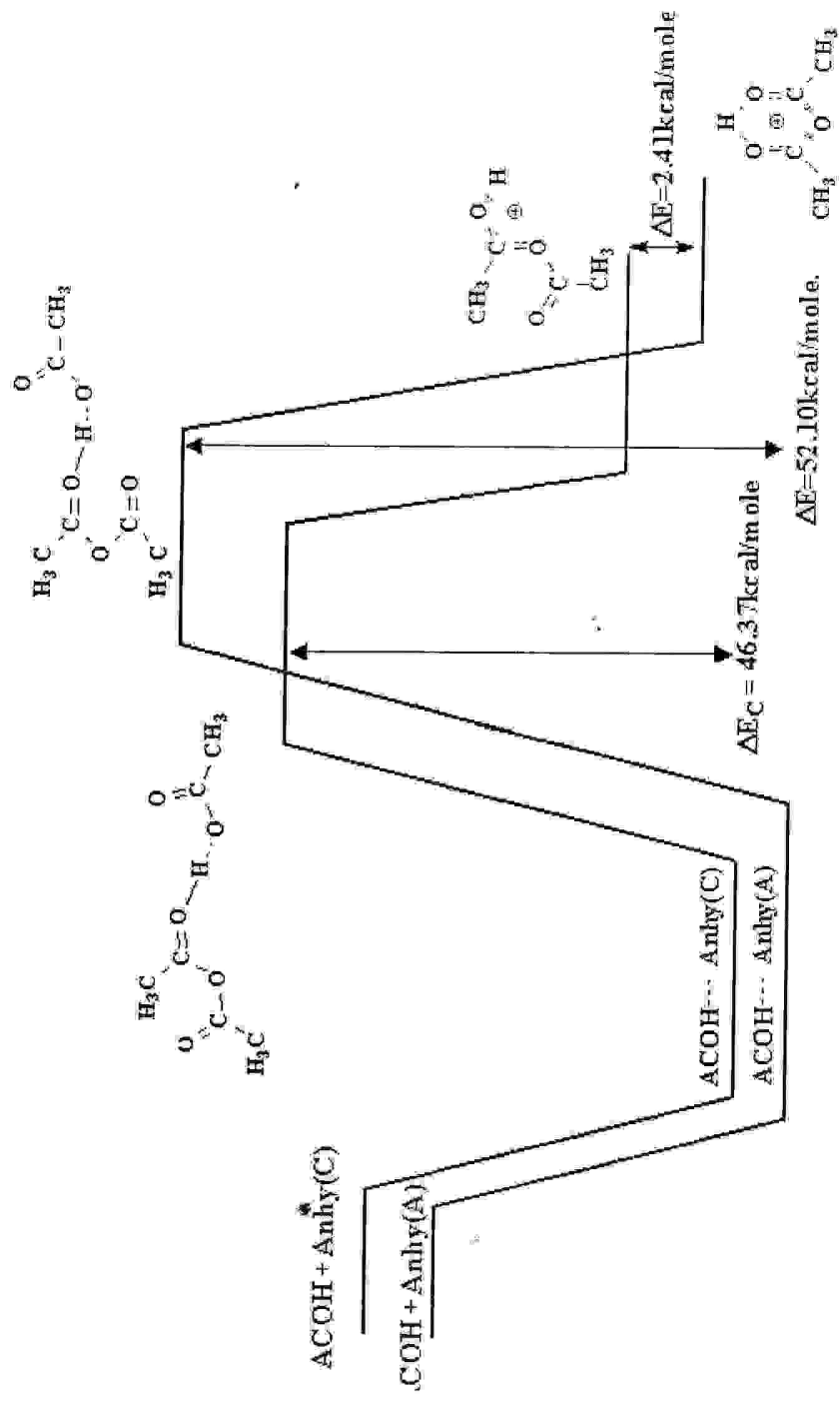


figure-5- Diagramme de réaction de la protonation des deux conformations.

Le diagramme de réaction montre que la protonation de l'anhydride dans sa conformation (A) nécessite une barrière énergétique plus grande que celle impliquée dans la protonation de la conformation (C) d'environ 5.73 kcal/mole, alors que la structure résultante de la protonation de l'Anhy(A) est la plus stable.

On peut conclure que le contrôle cinétique favorise la réaction de la protonation de Anhy(C) et le contrôle thermodynamique favorise la protonation de Anhy(A).

B. Structures protonées de l'anhydride acétique.

B-1. L'ion anhydridium.

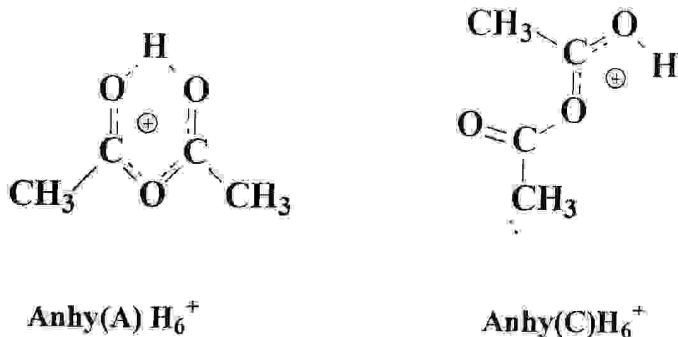


figure-6 - Les produits de la protonation des deux conformations Anhy(A) et Anhy(C)

Tableau-1- l'énergie totale en kcal/mole des deux structures.

Base de calcul	Energie totale	
	Anhy(A)H ₆ ⁺	Anhy(C)H ₆ ⁺
3-21G	-237067.8	-237065.1
6-31G//3-21G	-238274.3	-238272.8
6-311G//3-21G	-238333.9	-238332.6
4-31G//3-21G	-238033.9	-238032.2

Les résultats du **tableau-1** montrent la stabilité de la structure protonée $Anhy(A)H^+$ en raison qu'elle présente un pseudo-cycle stable par résonance dit *ion anhydridium*[63].

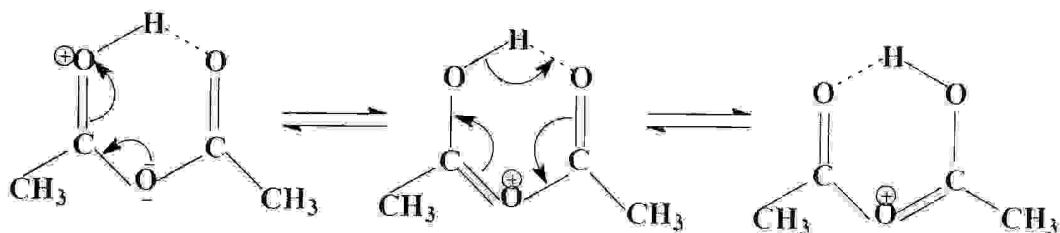


figure-7- l'ion anhydridium.

B-1-1. Transfert de proton intramoléculaire dans l'ion anhydridium.

Le transfert de proton intramoléculaire dans l'ion l'anhydridium acétique consiste à calculer la barrière à franchir pour faire passer le proton de l'oxygène O_6 à O_3 .

La réaction est présentée dans la **figure-8**, la barrière impliquée dans ce cas est de 17.12 kcal/mole. A l'état de transition le proton se situe d'une distance égale entre les deux oxygènes, il porte une charge positive considérable.

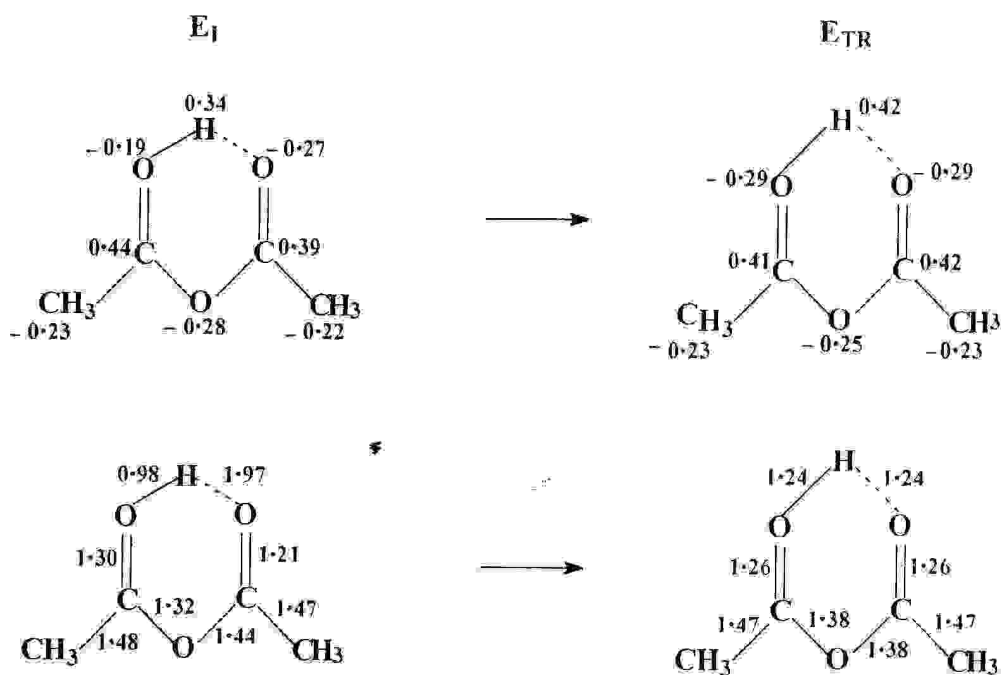


figure-8- transfert de proton intramoléculaire dans l'ion anhydridium.

B-2. La structure $\text{Anhy}(\text{C})\text{H}_6^+$

La structure moins stable $\text{Anhy}(\text{C})\text{H}_6^+$ peut s'améliorer et atteindre la structure de l'ion anhydridium. Pour cela on doit passer par une barrière de rotation égale à 2.52 kcal/mole comme est montré dans la **figure-9-**.

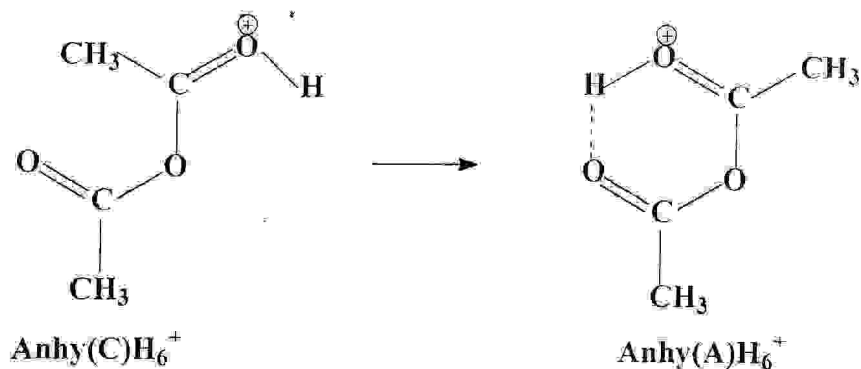


figure-9- passage de la structure $\text{Anhy}(\text{C})\text{H}_6^+$ à $\text{Anhy}(\text{A})\text{H}_6^+$.

La liaison hydrogène intramoléculaire responsable de stabiliser plusieurs molécules[71] intervient fortement dans la stabilité de la structure $\text{Anhy}(\text{A})\text{H}_6^+$ du fait qu'elle joue le rôle d'une force stabilisatrice.

B-3. La structure $\text{Anhy}(\text{C})\text{H}_4^+$

La protonation de l'anhydride (C) sur l'oxygène O₄ conduit à une structure d'interaction ion-molécule, ce type d'interaction constitue un vaste champ d'étude en spectrométrie de masse et apporte une contribution essentielle à la compréhension de la réactivité des ions en phase gazeuse et à la connaissance des mécanismes réactionnels[72]. Cette structure présente l'interaction du cation acylium avec une molécule de l'acide acétique dans sa conformation la moins stable a(2). L'optimisation de la géométrie de la structure $\text{Anhy}(\text{C})\text{H}_4^+$ au niveau 3-21G a montré que la liaison C-O est d'une longueur anormale qui permet de dire le clivage de la structure $\text{Anhy}(\text{C})\text{H}_4^+$.

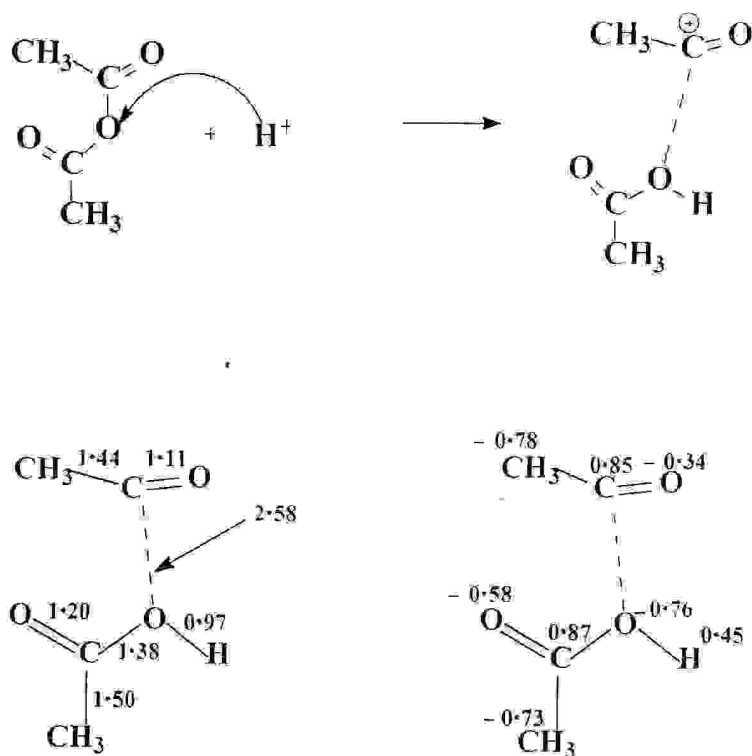


figure-10- La structure Anhy(C)H⁺₄.

C. Population électronique de l'anhydride acétique.

C-1. Population atomique.

Tableau-2- la population atomique des trois structures Anhy (C). Anhy CH⁺(6) et Anhy CH⁺(4)

Atome	Anhy (C)		Anhy CH ⁺ (6)		Anhy CH ⁺ (4)	
	Pop.	Charg.	Pop.	Charg.	Pop.	Charg.
C ₁	6.69	-0.69	6.70	0.70	6.73	-0.73
C ₂	5.13	0.87	5.17	0.83	5.13	0.87
O ₃	8.59	-0.59	8.49	-0.49	8.58	-0.58
O ₄	8.76	-0.76	8.73	-0.73	8.76	-0.76
C ₅	5.14	0.86	4.96	1.03	5.15	0.84
O ₆	8.55	-0.55	8.65	-0.64	8.34	-0.34
C ₇	6.70	-0.70	6.71	-0.71	6.76	-0.76
H ₁₄	-----	-----	0.51	0.49	0.55	0.45

Tableau-3- la population atomique des structures Anhy (A) et Anhy AH⁺(6)

Atome	Anhy (A)		Anhy AH ⁺ (6)	
	Pop.	Charg.	Pop.	Charg.
C ₁	6.69	-0.69	6.71	0.71
C ₂	5.13	0.87	5.15	0.85
O ₃	8.59	-0.59	8.55	-0.55
O ₄	8.77	-0.77	8.71	-0.71
C ₅	5.14	0.86	4.99	1.01
O ₆	8.55	-0.55	8.66	-0.66
C ₇	6.70	-0.70	6.69	-0.69
H ₁₄	-----	-----	0.48	0.52

C-2. Population de recouvrement.

Tableau-4- population de recouvrement des trois structures Anhy (C), Anhy (C)H⁺(6) et Anhy (C)H⁺(4)

Liaison	Anhy (C)		Anhy (C)H ⁺ (6)		Anhy (C)H ⁺ (4)	
	Pop.	Ord.	Pop.	Ord.	Pop.	Ord.
C ₁ -C ₂	0.20	0.86	0.12	0.84	0.14	0.85
C ₂ -O ₃	0.52	1.79	0.55	1.94	0.52	1.75
C ₂ -O ₄	0.17	0.82	0.09	0.54	0.18	0.82
O ₄ -C ₅	0.17	0.76	0.30	1.13	0.02	0.05
C ₅ -O ₆	0.57	1.87	0.32	1.15	0.62	2.29
C ₅ -C ₇	0.58	0.87	0.14	0.87	0.12	0.84
O ₄ -H ₁₄	-----	-----	-----	-----	0.27	0.76
O ₆ -H ₁₄	-----	-----	0.26	0.71	-----	-----

Tableau-5-population de recouvrement des deux structures Anhy (A) Anhy (A)H⁺(6)

Liaison	Anhy A		Anhy AH ⁺ (6)	
	Pop.	Ord.	Pop.	Ord.
C ₁ -C ₂	0.20	0.86	0.13	0.85
C ₂ -O ₃	0.52	1.80	0.50	1.81
C ₂ -O ₄	0.17	0.82	0.12	0.64
O ₄ -C ₅	0.17	0.76	0.24	1.05
C ₅ -O ₆	0.57	1.87	0.31	1.22
C ₅ -C ₇	0.15	0.87	0.16	0.87
O ₆ -H ₁₄	----	----	0.24	0.64

C-3. Commentaire sur les populations électroniques de l'anhydride acétique.

C-3-1. L'anhydride (A) et l'ion anhydridium Anhy AH⁺(6).

La protonation de l'anhydride (A) influe sur toute la densité électronique de l'espèce neutre, au niveau de la population atomique les résultats obtenus montrent une déficience électronique atomique entière notamment sur le carbone C₅ qui présente une forte charge positive. La seule exception concerne l'oxygène O₆ sur lequel a été situé le proton, cet oxygène devient plus électro-négatif pour compenser la perte électronique fournie dans la formation de la liaison avec le proton. De ce fait on remarque l'augmentation de la population atomique sur cet oxygène qui présente une charge négative notable.

La population de recouvrement diminue en particulier au niveau de la liaison C₅-O₆ en raison de l'influence directe de la protonation, les autres liaisons se présentent avec des variations légères.

C-3-2. L'Anhy(C) et les ions Anhy CH⁺(6), Anhy CH⁺(4).

Pour l'anhydride (C), on constate que la protonation sur l'oxygène O₆ fait varier en particulier la population de recouvrement des deux liaisons C₅-O₆ et C₅-O₄

La protonation de l'anhydride (C) sur l'oxygène O₄ donne des résultats extrêmement importants, la population atomique montre une diminution sur l'oxygène O₆ et un excès sur le carbone C₇, au niveau du population de recouvrement la liaison O₄-C₅ est marqué par une très faible population (0.02) et par la suite un ordre de liaison presque nulle (0.05). Ces deux remarques permettent de conclure qu'il y a un clivage au niveau de cette liaison cela conduit à une structure d'interaction entre le cation acylium et la molécule de l'acide acétique.

D'autre part la liaison C₅-O₆ est repérer par un ordre de liaison égale à 2.29 cette valeur est un support permet de dire que cette liaison est triple.

D. Protonation de l'anhydride acétique –trifluoroacétique.

La protonation de l'anhydride mixte CH₃-CO-O-CO-CF₃ intervient sélectivement sur l'oxygène ayant le plus gros coefficient dans la HOMO. Cet oxygène est plus riche en électrons, plutôt que l'oxygène du carbonyle porteur du groupe trifluorométhyle fortement électro-attracteur.

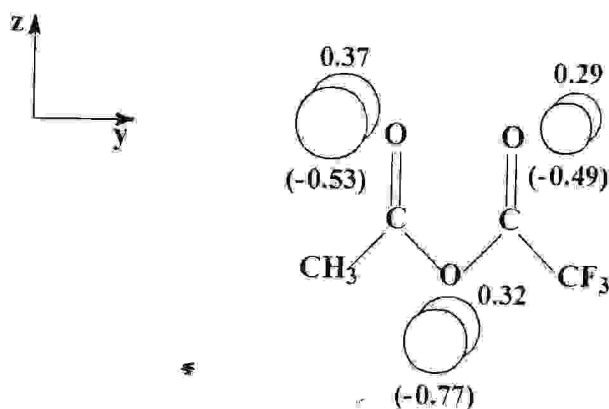


figure-11 - Les coefficients de la HOMO des sites de protonation et les valeurs entre parenthèse indique les charges nettes des oxygènes.

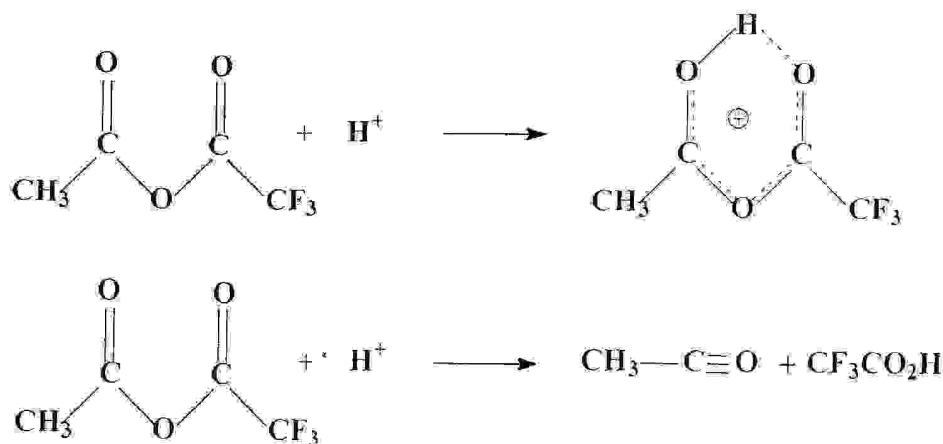


figure-12 – Les deux mécanismes possibles

Le clivage de l'anhydride $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CF}_3$ se produit pour donner l'ion acylium le plus stable. L'ion trifluoro-acétylium est hautement instable[19].

E. Les anions acétate et trifluoro-acétate.

La fournit les anions trifluoroacétate et acétate respectivement autrement dit les bases conjuguées.

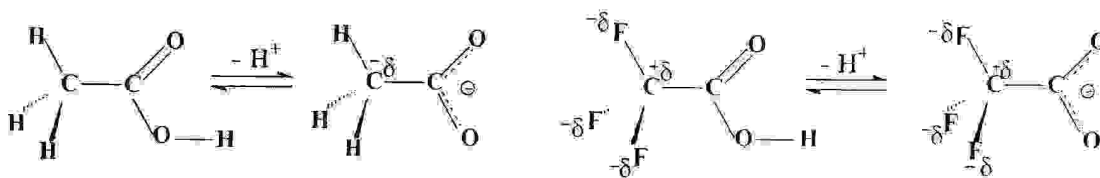


figure-13 – déprotonation des acides trifluoroacétique et acétique.

La charge négative de l'anion carboxylate augmente la densité électronique sur les atomes de carbone et l'oxygène du carboxyle, pour l'acide acétique ou $\text{R} = \text{CH}_3$ cette augmentation se produit sur une position adjacente au carbone du groupement méthyle porteur une très faible charge négative. Dans le cas de l'acide trifluoroacétique ou $\text{R} = \text{CF}_3$ le carbone correspondant est positif en raison des liaisons dipolaire C-F la formation d'une charge négative est facilitée dans ce cas en raison de l'effet électrostatique favorable. L'effet inductif des substituants ont pour première importance la stabilisation de l'anion dissocié[73].

Un calcul au niveau 6-31G des deux anions donne la distribution des charges nettes et les principaux angles présentés sur les figures ci-dessous. Le calcul fournit aussi le moment dipolaire résumé dans le **tableau-6-**, la stabilité dipolaire de CF_3COO^- du au fort moment dipolaire qu'il le présente.

Tableau-6- moment dipolaire des deux anions CF_3COO^- et CH_3COO^-

Niveau de calcul	Moment dipolaire (Debye)	
	CH_3COO^-	CF_3COO^-
6-31G	163.9	254.5
4-31G	167.5	257.0
3-21G	171.3	259.8
STO-3G	175.3	262.6

Les deux anions adoptent la symétrie C_s nous présentons ici celle de CF_3COO^- .

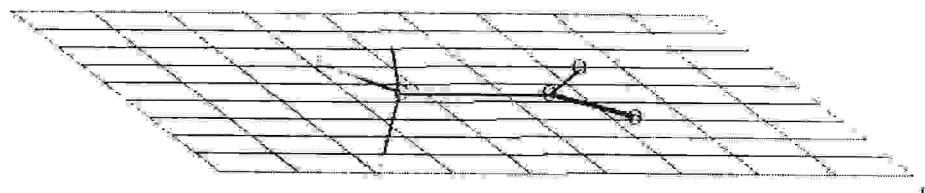


figure-14- la symétrie de CF_3COO^-



figure-15- l'anion trifluoroacétate.



figure-16- l'anion acétate.

Conclusion:

La modélisation réalisée par les calculs ab initio et semi-empirique a permis d'étudier les différentes réactions chimiques (dissociation, protonation, interaction ion-molécules) engendrées par le phénomène de transfert de proton dans les acides carboxyliques. Les calculs d'optimisation de la géométrie ont montré que les acides carboxyliques étudiés sont stables dans leur conformation syn.

L'anhydride acétique a présenté trois conformations, la plus stable est celle ayant la plus haute symétrie.

L'étude du processus dissociatif, dans les acides halo-acétiques, a présenté l'accord avec les résultats de calculs et ceux menés par l'expérience en phase gazeuse. Un exemple de la dissociation de l'acide propanoïque solvaté par une molécule d'eau a été comparé à sa dissociation directe, les résultats obtenus ont indiqué que la solvatation stabilise l'état de transition et réduit la barrière de dissociation.

L'interaction entre l'acide acétique et l'acide trifluoroacétique a été également étudiée, le mécanisme de transfert de proton adopté est le mécanisme concerté. Ce dernier a permis la formation d'un complexe accepteur-donneur du proton d'une part, d'autre part, il a présenté une certaine compensation énergétique du fait qu'il rassemble la dissociation et la protonation en même temps.

La protonation de l'acide acétique sur l'oxygène du carbonyle a donné trois conformations protonées dont la plus stable est plus électrophile. La protonation de l'oxygène de l'hydroxyle est particulièrement intéressante, car elle induit la dissociation caractéristique et souvent abondante. La théorie des orbitales frontières a permis de montrer les différentes orbitales intervenant dans la protonation. L'interaction entre l'acide acétique et trifluoroacétique est interdite par symétrie, cela ne veut pas dire que la réaction ne se produira pas, mais elle nécessite plus d'énergie.

Nous avons étudié également la protonation de l'anhydride par l'acide acétique, la mise en évidence des deux conformères (A) et (C) en compétition de protonation a révélé que le contrôle cinétique favorise l'une des réactions, le contrôle thermodynamique favorise l'autre.

L'anhydride protoné est stable par résonance, nous avons ainsi étudié dans ce cas le transfert de proton intramoléculaire.

Les différents résultats et les données bibliographiques qui couvrent le sujet, incitent d'envisager une amélioration du traitement pour l'étude d'autres systèmes moléculaires impliquant un ou plusieurs mécanismes de transfert de proton et de tenir compte des effets de la solvation, facteur réducteur des barrières d'énergies, afin de se rapprocher le plus possible des phénomènes expérimentaux et d'apporter une contribution quant à leur compréhension.

Bibliographie:

- [1] Computational Chemistry Manual, Hypercub, Inc. Publication, (1996).
- [2] M.W.Schmitt, K.K Baldridge, M.S.Gordon, J.H Jensen, K.A.Nguen, S.Su, T.L Windus, J.A Mont.geometry, J.Comput.Chem. 14. (1993).
- [3] J.François Gal, P.Maria, J.Mass Spectrom. vol.36. 699 (2001).
- [4] R.Glaser, G.S.Choy, J.Org.Chem. vol.57. 4967 (1992)
- [5] S.Bouchonnet, Thèse de doctorat de l'Univ Paris XI, Centre D'Orsay. 42 . (1993)
- [6] P.Barchewitz, spectroscopie atomique et moléculaire, Masson, Paris. 20. (1971)
- [7] a. J.-R Lalane, Structure électronique et liaison chimique Masson, Paris. 198. (1992).
b. D.Hdzi, journal of molecular structure, 394, Elsevier SciencePublishers. B.V. Amsterdam. (1983).
- [8] A.Hinchcliff, Modeling Molecular Structure, Wiley & Sons, Chicléster, 57. (1996).
- [9] C. Sundberg, Chimie Organique avancée, De Boeck Université, 21, 802 Paris (1996)
- [10] J-L.Rivail, Elément de Chimie quantique a l'usage des Chimistes, Paris, Inter Edition /CNRS, 316, 386, (1989)
- [11] Mjs.Dewar, EG.Zoebisch, E.F.Healy et J. J.P Stewart, J.AM.Chem.Soc, vol.107, 3902, (1985).
- [12] W.J.Hehre, R.F Stewart, J.A Pople, J.Chem.Pys, vol.51, 2657, (1971).
- [13] N.T.Anh,Orbitales Frontières, Inter Edition/ CNRS Edition, Paris, 2, 198. (1995).
- [14] W.J.Hehre, R.Ditchfield et J.A.Pople, J.Chem.Phys, vol.54, 2657, (1972) .
- [15] J.S Binckly, J.A Pople and W.J Hehre, J.Am.Chem.SOC, vol.102. 939. (1980) .
- [16] J.Y.François Volatron, structure électronique des molécules, Edisciences International, Paris, 122, 123, (1994).
- [17] N.T.Anh, Introduction à la chimie moléculaire, Ellipse, Paris, 73, 64. (1994).
- [18] H.Yamataka, S.Nagase, T.Hando, T.Hanafusa, Am.Chem.Soc., vol.108. 601, (1686).
- [19] J.M.Poplet, E.Canadellet T.Sardo, Can.J.Chem, vol.61, 2068, (1983).
- [20] N.T.Anh, L.Elkaim, Buiho Tanh, F. Maurel, Bull.Soc. Chim, France, 129, (1992).
- [21] W.Kirnse, N.G. Rondou, K.N.Houk, J.Am.Chem.Soc., vol.106, (1984).
- [22] Li. Hui, H. Jan. Jensen, Theoretical Chemistry Accounts, 1, 2, (2002)
- [23] Christine Krumrey, A Theoretical approche to the formation of glycine in the interstellar gaz phase, Genehmigt Disseration, Berlin D83, 51, 52. (2001).
- [24] Peter W. Atkins, Chimie physique, De Boeck Université S.a.,Paris, 831, 832. (2000).
- [25] C.Peng, Schlegel, H.B., Israel Journal of Chemistry. Vol 33. 188. (1993).
- [26] B.M.Urbain, chimie organique, Bréal, Rosny, Paris, 38, (1998).
- [27] R.Michel Caplon, N.Peter Moor, Biomacomolecules, Vol.1, No.4, 627, (2000).
- [28] R.M.Silverstain, G.C.Basler, T.C.Morili, Identification spectroscopique de Comp.org. De Boeck Université, 95, 96, Paris (1998)

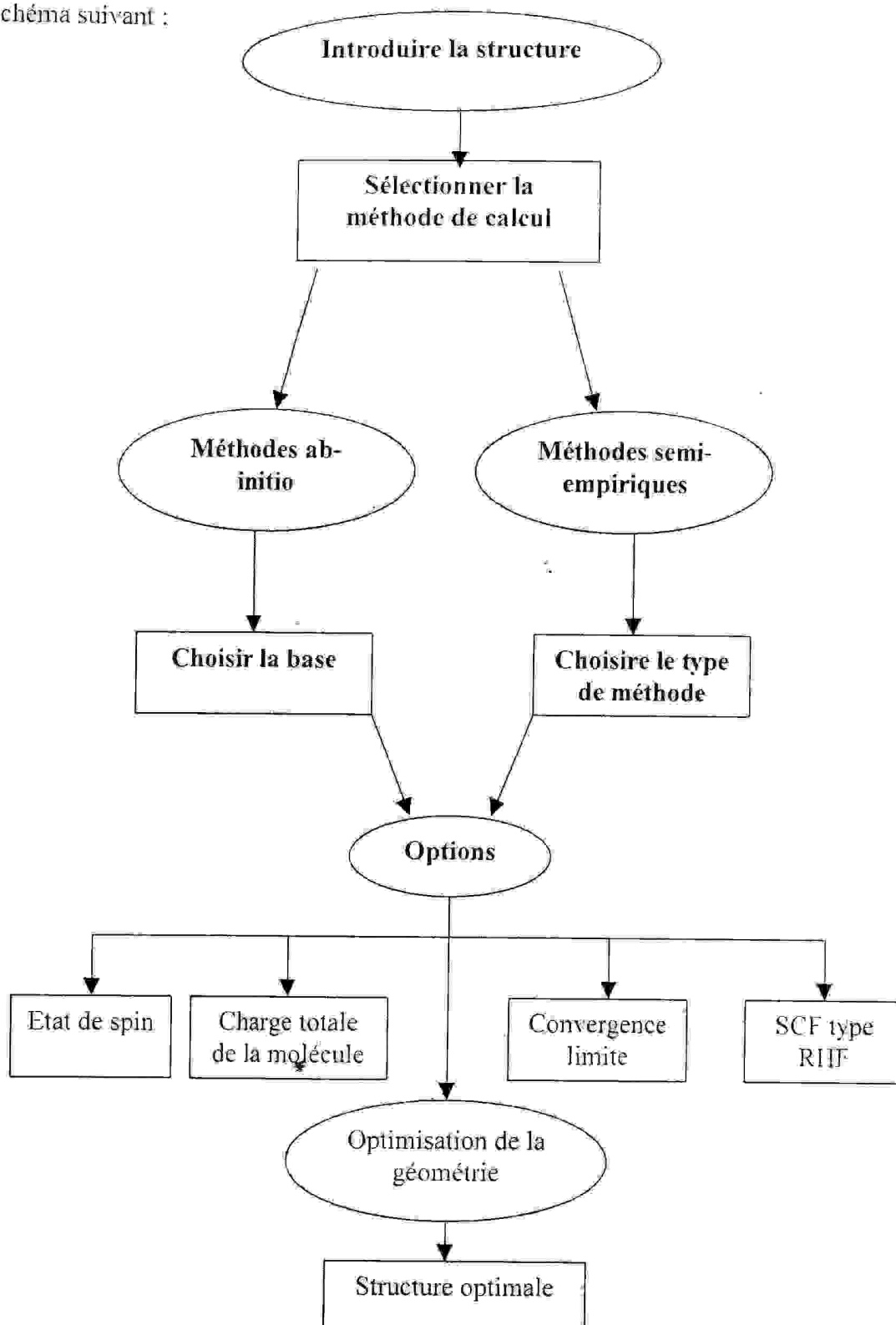
- [29] H. Fenniri, M. Packiarajan, E. Alexander, K.L. Vidal, *Polymer Preprints*, 42(2), 569, (2001).
- [30] L. Robert. Bell, N. Thanh. Truong, *J. Chem. Phys.*, Vol. 101, No. 12, (1994).
- [31] T. Gustavsson, J.T. Hynes, photoinduced proton transfer from pyranine to water, *Chemical physics Letters*, CEA, CNRS, 329, (2000).
- [32] A.F. Ramos, J.R. Otero, A.M. Rios, *J. Chem. Phys.*, Vol. 107, No. 07, 2407, (1997).
- [33] D. Gerritzen, H.H. Limbatch, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, 869, (1984).
- [34] C. Alhambra, J. Gao, J.C. Corchado, J. Villa, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, 2253, (1999).
- [35] C. Alhambra, M.L. Sanchez, D.G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, 8196, (2000).
- [36] A. Fernandez-Ramos, J. Rodriguez-Otero, Z. Smedarchina, *J. Chem. Phys.*, vol. 114, 1568, 1570, (2001).
- [37] Z. Smedarchina, W. Sielrand, A. Fernandez-Ramos, L. Gorb, J. Leszczyński, *J. Chem. Phys.*, 112, (2000).
- [38] A. Fernandez, M.Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.*, vol. 113, 9714, (2000).
- [39] R. Kakkar, B.K. Sarma, V. Katoch, *Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 297-306, (2001).
- [40] R. Kakkar, B.K. Sarma, *Indian J. Chem.*, B36, 1148, (1997).
- [41] M.J.S. Dewar, E.G. Zeobich, E.F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Soc.*, 107, (1985).
- [42] M.J.S. Dewar, E.G. Zeobistch, E.F. Healy et J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, (1985)
- [43] J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 209, (1989).
- [44] J.J.P. Stewart, *J. Com. Chem.*, 102, (1989).
- [45] Allinger, *Chimie organique*, Mc. Graw-Hill, 195, (1983).
- [46] A. Streitwiser, Jr. Clayton, H. Heatecock. *Introduction à la chimie organique*. Ellipses. Paris. 177. (1986).
- [47] François, Morelle, thèse de doctorat. 32. Paris XII, (1994).
- [48] E.V. Stevanovich, T.N. Truong, *J. Chem. Phys.*, Vol. 105, No. 8, 2961, (1996).
- [49] S. Sklénak, Y. Apeloig, Z. Rapport, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, N°40, 10361, (1998).
- [50] David R. Lide. Ph.D. 74th Edition, *Hand Book of Chemistry and physics*. Special Student Edition (1993-1994)
- [51] P. Paillous., Thèse de doctorat Es-Sciences, Montpellier. 35. (1973).
- [52] Robinson J.W., *Practical Handbook of spectroscopy*, CRC Press Inc., Boston. 1551, 1553, (1991).
- [53] R.M. Silverstein, G.C. Basler, T.C. Morill, *identification spectroscopique des composés organiques*. De Boek Université, Paris, 117, (1998).
- [54] Penn J.H., Owens W.H., Peterson J.L. Finkels H.O. Snider D.A. *J. Org. Chem.*, vol. 58, 2128, (1993).
- [55] S. Belaidi, M. Omari, *J. Soc. Alger. Chim.*, vol. 10, N°01, 35, (2000).
- [56] G. Wu, V. Alsnoy, H. Geise, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 104, No. 7, 1577, (2000).
- [57] M. Moberg, M. Larhed, *Pur. Appl. Chem.*, Vol. 71, No 8, 1480, (1999).
- [58] Pierre Voggel, *Cimie Organique*, Deboeck Univ, Paris, 647, (1997).
- [59] Hiroka, K. Yamdaggni, R.J. Kebarle, *P. J. Am. Chem. Soc.*, 95, (1973).

- [60] S.Sklénak, Y.Apeloig, Z.Rapport. J.Am.Chem. Soc, vol.120, 10359, (1998).
- [61] S.Azizi, J.Soc.Alg.Chim, ,vol.10, N°01, 49, (2000)
- [62] V.Minkine, B.Simkine, R.Miniaev, théorie de la structure moléculaire. Edition Mir. Moscou. 400, (1982).
- [63] A.Bouchoul, P.Paillous, Sciences & Technologie, N°13, 35, Constantine. (2000).
- [64] H.-H Limbatch, G.S. Denisov, Cana J.Chem. vol.77, 943,(1999)
- [65] Neil S. Isaacs, Physical Organic Chemistry, Langman. England. 74, 138, (1995).
- [66] Fukui K., Yonezawa T., Shingu H.. J.Chem.Phys.. vol.20. 722. (1952).
- [67] M.Mons, I.Dimicoli, B.Tardivel, F.Piuzzi, V.Brenner, P.Millié. J.Phys.Chem.A. Vol.103, No.48, 9958. (1999).
- [68] Reid.G.E. Sipson, R.J.O'Hair, R.A.J., J.Am.Soc.Mass Spectrum, vol.09, 945. (1998).
- [69] Christopher F. Rodriguez, T. S. Ivan K.Chu, K.W.Michael Siu. J.Chem.Phys.A. 5. 7. (2000).
- [70] J.Lalande, M.Le Meur, Chimie organique, Masson, Paris, 68, (1997).
- [71] M.Remco, M.Smmiesco, Molecular Physics, vol.98, No.11, 712, Taylors & Francis (2000).
- [72] L.Danielle, thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay. 33. (1992).
- [73] C. Sundberg, Chimie Organique avancée, De Boeck Université, 478, Paris (1996).

Annexe

Exemple d'application.

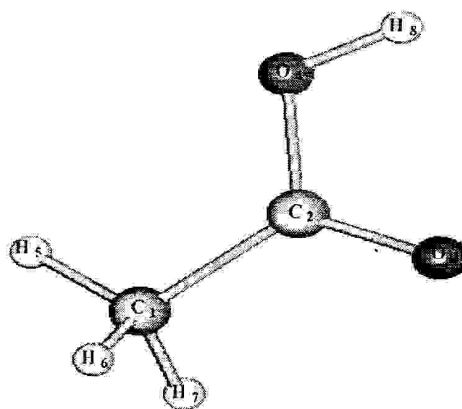
Dans la réalisation des calculs des différentes molécules, la procédure a été effectuée selon le schéma suivant :



Les coordonnées de départ :

HETATM	1	C	1	-0.762	-1.535	-0.000
HETATM	2	C	2	-0.762	0.188	-0.000
HETATM	3	O	3	-1.818	0.795	-0.000
HETATM	4	O	4	0.416	0.865	-0.000
HETATM	5	H	5	0.266	-1.098	-0.000
HETATM	6	H	6	-1.276	-1.698	0.884
HETATM	7	H	7	-1.276	-1.698	-0.884
HETATM	8	H	8	0.241	1.809	-0.000
CONNECT	1	2	5	6	7	
CONNECT	2	1	3	4		
CONNECT	3	2				
CONNECT	4	2	8			
CONNECT	5	1				
CONNECT	6	1				
CONNECT	7	1				
CONNECT	8	4				

END



Les coordonnées optimisées par AM1

HETATM	1	C	1	-0.745	-1.316	-0.000
HETATM	2	C	2	-0.828	0.167	-0.000
HETATM	3	O	3	-1.826	0.884	-0.000
HETATM	4	O	4	0.382	0.795	-0.000
HETATM	5	H	5	0.318	-1.657	-0.000
HETATM	6	H	6	-1.263	-1.709	0.915
HETATM	7	H	7	-1.263	-1.709	-0.915
HETATM	8	H	8	0.253	1.758	-0.000
CONNECT	1	2	5	6	7	
CONNECT	2	1	3	4		
CONNECT	3	2				
CONNECT	4	2	8			
CONNECT	5	1				
CONNECT	6	1				
CONNECT	7	1				
CONNECT	8	4				

END

HyperChem log start -- Mon Aug 05 16:17:18 2002.
 Geometry optimization, SemiEmpirical, molecule = acetic acid
 AM1
 EigenvectorFollow optimizer

Convergence limit = 0.0000100 Iteration limit = 5.
 Accelerate convergence = YES
 Criterion of RMS gradient = 0.0100 kcal/mol
 RHF Calculation:

Singlet state calculation

Number of electrons = 24

Number of Double Occupied Levels = 11

Charge on the System = 0

Total Orbitals = 20

MOLECULAR POINT GROUP

CS

Total Energy = -21975.065752 (kcal/mole)

Total Energy = -35.01874022 (a.u.)

Gradient = 0.001757 (kcal/mole)

Tableau présente la ZPE et le moment dipolaire des structures étudiées.

molécule	AM1		PM3	
	ZPE (kcal/mole)	μ (Debye)	ZPE (kcal/mole)	μ (Debye)
CH ₃ COOH (a ₁)	38.97	1.87	38.40	1.81
CF ₃ COOH (b ₁)	25.46	1.90	25.42	2.03
CH ₃ COOH (a ₂)	38.69	4.36	38.45	4.23
CF ₃ COOH (b ₂)	25.38	2.38	25.36	2.51
CH ₃ COO ⁻	31.46	3.82	30.73	4.01
CF ₃ COO ⁻	17.70	4.34	17.06	4.75
CH ₃ COOH ₂ ⁺ (1)	45.24	2.02	45.53	1.81
CH ₃ COOH ₂ ⁺ (2)	45.24	3.69	46.08	3.07
CH ₃ COOH ₂ ⁺ (3)	44.94	1.74	45.44	2.04
CH ₃ COOH ₂ ⁺ (4)	42.11	2.38	42.37	2.78
CH ₃ CO ⁺	27.54	2.68	27.33	2.08
Anhy (A)	62.44	4.48	61.03	4.38
Anhy(A) _{C2v}	62.37	4.51	61.17	4.39
Anhy (B)	62.66	6.26	60.80	5.97
Anhy (B) _{C2v}	63.20	6.17	61.03	5.86
Anhy (C)	62.94	2.39	61.52	1.84
Anhy(A)H ⁺ ₆	68.59	2.48	68.51	2.29
Anhy(C)H ⁺ ₆	68.99	2.04	67.76	2.25
Anhy(C)H ⁺ ₄	67.45	2.08	64.77	1.27

ملخص:

بواسطة الحسابات النظرية و النصف التجريبية درسنا ظاهرة إنتقال البروتون في الأحماض الكربوكسيلية. إقترحنا ميكانيزمات (تفكك، برتنة) لتفسير هذه الظاهرة في أحماض الهالو أستيك و في تفاعل حمض الأستيك مع ثلاثي فليور أستيك و مع بلا مائه المرافق. تم تشخيص المسار التفاعلي بحساب الحالات الإنتقالية، و بتحسين هندسة الجزيئة، أين لعبت الرابطة الهيد روجينية دورا هاما. نظرية المحطات الحدية سمحت بشرح نشاطية الجزيئات المستعملة. برتنة حمض الأستيك و بلا مائه المرافق اظهرت بنى مستقرة نسبيا و بنى على شكل أيون-جزيئة.

الكلمات المفتاحية: حسابات نظرية و نصف تجريبية، إنتقال البروتون، الرابطة الهيد روجينية، الأحماض الكربوكسيلية، تحسين الهندسة.

Résumé:

Au moyen des calculs ab initio et semi-empirique au niveau SCF nous avons étudié le phénomène du transfert de proton dans les acides carboxyliques. Des mécanismes ont été proposés (dissociation, protonation) pour interpréter ce processus dans les acides halo-acétiques et dans l'interaction de l'acide acétique avec le trifluoroacétique et avec son anhydride correspondant. Des calculs d'optimisation de la géométrie et des états de transition ont été effectués pour clarifier le chemin réactionnel, où la liaison hydrogène a joué un rôle important. La théorie des orbitales frontières a permis d'expliquer la réactivité des molécules mises en jeu. La protonation de l'acide acétique et son anhydride révèle des entités protonés relativement stable ainsi que des structures ion-molécule.

Mots clés: calcul ab initio et semi-empirique, transfert de proton, liaison hydrogène, acides carboxyliques, optimisation de géométrie.

Abstract:

By ab initio and semi-empirical computational methods at SCF level, we have studied the phenomena of proton transfer in the carboxylic acids. Mechanisms of (dissociation, protonation) are suggested and interpreted for these processes in the halo-acetic acids and in the interaction of the acetic acid with the trifluoro-acetic and with his anhydride correspondent. Optimization of the geometries and the transition states are realized to describe the pathway reaction in which bond hydrogen played an important role. Orbital frontier theory was used to explain the reactivity of molecules studied. The protonation of the acetic acid and his anhydride correspondent reveal relatively stable entities correspondent to the ion-molecule interaction phenomena.

Key words: ab initio, semi empirical, proton transfer, hydrogen bond, geometry optimization and carboxylic acids.