

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1



Faculté des Sciences de la Matière

Département de chimie

THÈSE

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat Sciences

Présenté par :
MASMOUDI Rida

Thème :

**Etude Théorique des interactions de quelques Hétérocycles et des cycles
Aromatiques avec des cations, Des acides aminés et des clusters d'eau**

Spécialité : Chimie-Physique

Soutenu le xx/xx/ 2020

Devant le jury :

Président :	Bouzaher Yacine	Professeur	Université Batna 1
Rapporteur :	Dibi Ammar	Professeur	Université Batna 1
Examineurs :	Abdelmalek Omar	M.C.A	Université Batna 2
	Djelloul Chawki	M.C.A	USTH Bab Ezzouar
	Madani Hakim	Professeur	Université Batna 2
	Messaoudi Abdelatif	Professeur	Université Batna 1

Dédicace :

Ce modeste travail est dédié :

- *Aux âmes vivantes de nos martyrs de notre révolution d'indépendance.*
- *Un spécial dédicace pour l'âme vivante de notre martyr le chef éternel : **Si Mohamed Larbi Ben m'hidi** alias : **le sage.***
- *A l'âme de ma chère grande mère : **Boulila Bahia** fille et sœur de martyrs.*
- *Aux âmes de ma mère et de mon père.*
- *A mes frères et ma sœur.*
- *A ma femme et mes filles.*

Remerciements :

- Un remerciement spécial à mon directeur de thèse professeur **Ammar Dibi (oncle Ammar)**.
- *Ainsi j'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury qui ont acceptés d'examiner et de discuter ce modeste travail :*

Pr : Bouzaher Yacine (Président).

Pr : Messaoudi Abdelatif (Examineur).

Pr : Madani Hakim (Examineur).

Dr : Abdelmalek Omar (Examineur).

Dr : Djelloul Chawki (Examineur).

- *Mon remerciement est adressé à :*

Pr : Dif Abdessalem (Recteur université Batna1).

Pr : Belbacha Djemai (Ex Doyen de la faculté des sciences).

Pr : Laabassi Mohamed (Ex Recteur université Batna).

Pr: Benkhaled Mohamed.

Pr : Haba Hamada.

Pr : Djaballah Yacine.

Dr : Khettaf Sami.

- *Ainsi j'adresse mon remerciement à mon cher frère et ami : Korra Nacer et à Soltane Abdessalem.*
- *Un chaleur remerciement à mon cher frère et ami : Toufik Rabia et ses deux fils : Ghani (el moudjahid) et aymen.*

Je remercie toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réussite de ce modeste travail.

Partie I : famille des S-Triazines

Chapitre 01 : Synthèse bibliographique

Tableau I.1.1. : Modes d'action des insecticides et acaricides	14
Tableau I.1.2. : Modes d'action des fongicides	14
Tableau I.1.3. : Modes d'action des herbicides	15
Tableau I.1.4. : Etat générale de la structure de Base (1.3.5 triazine)	20
Tableau I.1.5. : Propriétés physiques et chimiques de la structure de Base (1.3.5 triazine)	20
Tableau I.1.6. : Propriétés expérimentales de la structure de Base (1.3.5 triazine)	21
Tableau I.1.7. : Etat générale de la Propazine	22
Tableau I.1.8. : Propriétés physiques et chimiques de la Propazine	22
Tableau I.1.9. : Propriétés expérimentales de la Propazine	23
Tableau I.1.10. : Les propriétés physico-chimiques de la Simazine	23
Tableau I.1.11. : Propriétés expérimentales de la Simazine	24
Tableau I.1.12. : L'état général de la Simazine	24
Tableau I.1.13. : Les propriétés physico-chimiques de l'Ametryne	25
Tableau I.1.14. : Propriétés Expérimentales de l'Ametryne	25
Tableau I.1.15. : Les propriétés physico-chimiques de la Prometon	26
Tableau I.1.16. : Propriétés Expérimentales de la Prometon	27

Chapitre 03 : Etude des clusters S-Triazines-Eau

Tableau I.3.1. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p)	41
Tableau I.3.2. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p)	41
Tableau I.3.3. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p)	42
Tableau I.3.4. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p)	43
Tableau I.3.5. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR de la (1.3.5 Triazine) dans la phase gazeuse	44
Tableau I.3.6. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR de la (1.3.5 Triazine) solvato	44
Tableau I.3.7. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-H ₂ O dans la phase gazeuse	45
Tableau I.3.8. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-H ₂ O état solvato	46
Tableau I.3.9. : Les paramètres thermodynamiques de la formation du complexe (S-triazine-H ₂ O) calculés dans plusieurs niveaux	47
Tableau I.3.10. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p)	48
Tableau I.3.11. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p)	49
Tableau I.3.12. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	50
Tableau I.3.13. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	50
Tableau I.3.14. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	51
Tableau I.3.15. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	51
Tableau I.3.16. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	52
Tableau I.3.17. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	53
Tableau I.3.18. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	53
Tableau I.3.19. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	54
Tableau I.3.20. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	54
Tableau I.3.21. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	55
Tableau I.3.22. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR de la Simazine dans la phase gazeuse	56
Tableau I.3.23. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR de la Simazine état solvato	57

<i>Tableau I.3.24. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 4 dans la phase gazeuse</i>	58
<i>Tableau I.3.25. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 5 dans la phase gazeuse</i>	59
<i>Tableau I.3.26. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 6 dans la phase gazeuse</i>	60
<i>Tableau I.3.27. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 7 dans la phase gazeuse</i>	61
<i>Tableau I.3.28. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 9 dans la phase gazeuse</i>	62
<i>Tableau I.3.29. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 4 état solvato</i>	63
<i>Tableau I.3.30. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 5 état solvato</i>	64
<i>Tableau I.3.31. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 6 état solvato</i>	65
<i>Tableau I.3.32. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 7 état solvato</i>	66
<i>Tableau I.3.33. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 9 état solvato</i>	67
<i>Tableau I.3.34. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes (Simazine-H₂O) calculés dans plusieurs niveaux</i>	68
<u>Chapitre 04 : Etude des clusters S-Triazines- glycine</u>	
<i>Tableau I.4.1. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p)</i>	86
<i>Tableau I.4.2. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (I.3.5 Triazine)- Glycine dans la phase gazeuse</i>	87
<i>Tableau I.4.3. : Les paramètres thermodynamiques de la formation du complexe (S-triazine-Glycine) calculés dans plusieurs niveaux</i>	88
<i>Tableau I.4.4. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ</i>	91
<i>Tableau I.4.5. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR de la Prometon dans la phase gazeuse</i>	92
<i>Tableau I.4.6. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ</i>	92
<i>Tableau I.4.7. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ</i>	93
<i>Tableau I.4.8. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ</i>	93
<i>Tableau I.4.9. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ</i>	94
<i>Tableau I.4.10. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ</i>	94
<i>Tableau I.4.11. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position4-6 dans la phase gazeuse</i>	95
<i>Tableau I.4.12. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position9-15 dans la phase gazeuse</i>	96
<i>Tableau I.4.13. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 10-13 dans la phase gazeuse</i>	97
<i>Tableau I.4.14. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 11-13 dans la phase gazeuse</i>	97
<i>Tableau I.4.15. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 11-15 dans la phase gazeuse</i>	98
<i>Tableau I.4.16. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ</i>	99
<i>Tableau I.4.17. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ</i>	99
<i>Tableau I.4.18. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ</i>	100
<i>Tableau I.4.19. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ</i>	100

<i>Tableau I.4.20. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ</i>	101
<i>Tableau I.4.21. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 4-6 –état Solvato</i>	102
<i>Tableau I.4.22. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 9-15 –état Solvato</i>	102
<i>Tableau I.4.23. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 10-13 –état Solvato</i>	103
<i>Tableau I.4.24. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 11-13 –état Solvato</i>	103
<i>Tableau I.4.25. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 11-15 –état Solvato</i>	104
<i>Tableau I.4.26. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes (Prometon-Glycine) calculés au niveau DFT/B3LYP-6-31G (d,p)</i>	105
<u>Chapitre 05 : Etude des clusters S-Triazines- L-Alanine</u>	
<i>Tableau I.5.1. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p)</i>	106
<i>Tableau I.5.2. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p)</i>	106
<i>Tableau I.5.3. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-L-Alanine dans la phase gazeuse</i>	107
<i>Tableau I.5.4. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-L-Alanine état solvato</i>	108
<i>Tableau I.5.5. : Les paramètres thermodynamiques de la formation du complexe ((1.3.5 Triazine)- L-Alanine calculés dans plusieurs niveaux</i>	109
<i>Tableau I.5.6. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ</i>	117
<i>Tableau I.5.7. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ</i>	117
<i>Tableau I.5.8. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ</i>	118
<i>Tableau I.5.9. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ</i>	118
<i>Tableau I.5.10. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ</i>	119
<i>Tableau I.5.11. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ</i>	119
<i>Tableau I.5.12. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ</i>	120
<i>Tableau I.5.13. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ</i>	120
<i>Tableau I.5.14. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N4) –état isolé</i>	121
<i>Tableau I.5.15. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N4-N9) –état isolé</i>	122
<i>Tableau I.5.16. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N6-N7) –état isolé</i>	123
<i>Tableau I.5.17. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N9-N5) –état isolé</i>	124
<i>Tableau I.5.18. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N4) –état solvato</i>	125
<i>Tableau I.5.19. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N4-N9) –état solvato</i>	125
<i>Tableau I.5.20. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N6-N7) –état solvato</i>	126
<i>Tableau I.5.21. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N9-N5) –état solvato</i>	127
<i>Tableau I.5.22. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes (propazine –L-alanine) calculés dans plusieurs niveaux</i>	128

Chapitre 06 : Evaluation de la toxicité des s-Triazines

Tableau I.6.1. : Valeurs de la toxicité de la structure de base (1,3,5 Triazine) pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2)	143
Tableau I.6.2. : Valeurs de la toxicité de la simazine et de ces clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2)	143
Tableau I.6.3. : Valeurs de la toxicité de la propazine et de ces clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2)	143
Tableau I.6.4. : Valeurs de la toxicité de l'Ametryne et de ces clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2)	144

Chapitre 07 : Etude de l'interaction des S-Triazines avec des cations

Tableau I.7.1. : Enthalpies de formation, Energies des orbitals frontiers, Moments Dipolaires et charges partielles sur les Hétéro-atomes pour les molécules étudiées	147
Tableau I.7.2. : Enthalpies de formation, Energies des orbitals frontiers, Moments Dipolaires et charges partielles sur les Hétéro-atomes des complexes avec Na ⁺	147
Tableau I.7.3. : Enthalpies de formation, Energies des orbitals frontiers, Moments Dipolaires et charges partielles sur les Hétéro-atomes des complexes avec K ⁺	148
Tableau I.7.4. : Enthalpies de formation, Energies des orbitals frontiers, Moments Dipolaires et charges partielles sur les Hétéro-atomes des complexes avec Mg ²⁺	148
Tableau I.7.5. : Enthalpies de formation, Energies des orbitals frontiers, Moments Dipolaires et charges partielles sur les Hétéro-atomes des complexes avec Ca ²⁺	149

Partie II : familles des Phényle urée&CarbamatesChapitre 01 : Synthèse bibliographique

Tableau II.1.1. : Evolution historique des classes des pesticides	156
Tableau II.1.2. : Propriétés calculée	166
Tableau II.1.3. : Propriétés calculées	167
Tableau II.1.4. : Propriétés calculées	168
Tableau II.1.5. : Propriétés calculée	169
Tableau II.1.6. : Propriétés calculées	171

Chapitre 03 : Etude des clusters Phényle urées -Eau

Tableau II.3.1. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	184
Tableau II.3.2. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	185
Tableau II.3.3. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR de la Phényle urée (Cycle de base) dans la phase gazeuse	186
Tableau II.3.4. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR de la Phényle urée (Cycle de base) solvaté	186
Tableau II.3.5. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	188
Tableau II.3.6. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	188
Tableau II.3.7. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	189
Tableau II.3.8. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	189
Tableau II.3.9. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	190
Tableau II.3.10. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	190
Tableau II.3.11. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée -H ₂ O) Position N I dans la phase gazeuse	191
Tableau II.3.12. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée -H ₂ O) Position O dans la phase gazeuse	192
Tableau II.3.13. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée -H ₂ O) Position N2 dans la phase gazeuse	193
Tableau II.3.14. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée -H ₂ O) Position N1état solvaté	194

Tableau II.3.15. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée -H ₂ O) Position O état solvato	195
Tableau II.3.16. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée -H ₂ O) Position N2 état solvato	196
Tableau II.3.17. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes (Phényle urée - H ₂ O) calculés dans plusieurs niveaux	197
Tableau II.3.18. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	199
Tableau II.3.19. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	200
Tableau II.3.20. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	200
Tableau II.3.21. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	201
Tableau II.3.22. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	201
Tableau II.3.23. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	202
Tableau II.3.24. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	202
Tableau II.3.25. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	203
Tableau II.3.26. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H ₂ O) Position N1 dans la phase gazeuse	204
Tableau II.3.27. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H ₂ O) Position O dans la phase gazeuse	205
Tableau II.3.28. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H ₂ O) Position N2 dans la phase gazeuse	206
Tableau II.3.29. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H ₂ O) Position O2 dans la phase gazeuse	207
Tableau II.3.30. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H ₂ O) Position N1 état solvato	209
Tableau II.3.31. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H ₂ O) Position O1 état solvato	209
Tableau II.3.32. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H ₂ O) Position N2 état solvato	210
Tableau II.3.33. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H ₂ O) Position O2 état solvato	211
Tableau II.3.34. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes (Linuron-H ₂ O) calculés dans plusieurs niveaux	212
Chapitre 04 : Etude des clusters Phényle urées -Glycine	
Tableau II.4.1. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	214
Tableau II.4.2. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	215
Tableau II.4.3. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	215
Tableau II.4.4. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	215
Tableau II.4.5. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	216
Tableau II.4.6. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	216
Tableau II.4.7. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	216
Tableau II.4.8. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)	217
Tableau II.4.9. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse	218
Tableau II.4.10. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 2 :A8 dans la phase gazeuse	219
Tableau II.4.11. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 3 :A9 dans la phase gazeuse	220
Tableau II.4.12. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 4 :A9 dans la phase gazeuse	221

<i>Tableau II.4.13. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 1 :A8 état solvato</i>	222
<i>Tableau II.4.14. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 2 :A8 état solvato</i>	223
<i>Tableau II.4.15. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 3 :A9 état solvato</i>	224
<i>Tableau II.4.16. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 4 :A9 état solvato</i>	225
<i>Tableau II.4.17. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes (Phényle urée - Glycine) calculés dans plusieurs niveaux</i>	226
<i>Tableau II.4.18. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)</i>	229
<i>Tableau II.4.19. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)</i>	229
<i>Tableau II.4.20. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)</i>	230
<i>Tableau II.4.21. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)</i>	230
<i>Tableau II.4.22. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)</i>	231
<i>Tableau II.4.23. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)</i>	231
<i>Tableau II.4.24. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)</i>	232
<i>Tableau II.4.25. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p)</i>	232
<i>Tableau II.4.26. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse</i>	233
<i>Tableau II.4.27. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 2 :A10 dans la phase gazeuse</i>	234
<i>Tableau II.4.28. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 3 :A9 dans la phase gazeuse</i>	235
<i>Tableau II.4.29. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 4 :A9 dans la phase gazeuse</i>	236
<i>Tableau II.4.30. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 1 :A8 état solvato</i>	237
<i>Tableau II.4.31. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 2 :A10 état solvato</i>	238
<i>Tableau II.4.32. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 3 :A9 état solvato</i>	239
<i>Tableau II.4.33. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 4 :A9 état solvato</i>	240
<i>Tableau II.4.34. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes (Monuron – Glycine) calculés dans plusieurs niveaux</i>	241
<u>Chapitre 05 : Etude des clusters Phényle urées&carbammates –L-Alanine</u>	
<i>Tableau II.5.1. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ</i>	243
<i>Tableau II.5.2. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ</i>	244
<i>Tableau II.5.3. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ</i>	244
<i>Tableau II.5.4. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ</i>	245
<i>Tableau II.5.5. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ</i>	245
<i>Tableau II.5.6. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ</i>	246
<i>Tableau II.5.7. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ</i>	246
<i>Tableau II.5.8. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ</i>	247
<i>Tableau II.5.9. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse</i>	248
<i>Tableau II.5.10. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 2 :A8 dans la phase gazeuse</i>	248

<i>Tableau II.5.11. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 3 :A9 dans la phase gazeuse</i>	249
<i>Tableau II.5.12. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 4 :A9 dans la phase gazeuse</i>	250
<i>Tableau II.5.13. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 1 :A8 état solvato</i>	251
<i>Tableau II.5.14. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 2 :A8 état solvato</i>	252
<i>Tableau II.5.15. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 3 :A9 état solvato</i>	253
<i>Tableau II.5.16. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 4 :A9 état solvato</i>	254
<i>Tableau II.5.17. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes (Phényle urée - L-Alanine) calculés dans plusieurs niveaux</i>	255
<i>Tableau II.5.18. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ</i>	258
<i>Tableau II.5.19. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ</i>	258
<i>Tableau II.5.20. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ</i>	259
<i>Tableau II.5.21. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ</i>	259
<i>Tableau II.5.22. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ</i>	260
<i>Tableau II.5.23. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ</i>	260
<i>Tableau II.5.24. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse</i>	261
<i>Tableau II.5.25. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 2 :A9 dans la phase gazeuse</i>	262
<i>Tableau II.5.26. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 3 :A10 dans la phase gazeuse</i>	263
<i>Tableau II.5.27. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 1 :A8 état solvato</i>	264
<i>Tableau II.5.28. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 2 :A9 état solvato</i>	265
<i>Tableau II.5.29. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 3 :A10 état solvato</i>	266
<i>Tableau II.5.30. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes (Sevin - L-Alanine) calculés dans plusieurs niveaux</i>	267
<u>Chapitre 06 : Evaluation de la Toxicité des Phényle-urées et des carbamates & Carbamates</u>	
<i>Tableau II.6.1. : Valeurs de la toxicité de la structure de base et ses clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2)</i>	272
<i>Tableau II.6.2. : Valeurs de la toxicité du Monuron et de ces clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2)</i>	273
<i>Tableau II.6.3. : Valeurs de la toxicité de Linuron et de ces clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2)</i>	273
<i>Tableau II.6.4. : Valeurs de la toxicité du Sevin et de ces clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2)</i>	274
<i>Tableau II.6.5. : Valeurs de la toxicité du Baygon et de ces clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2)</i>	275
<u>Chapitre 07 : Etude de la réactivité des phényle-Urées (cas du Monuron)</u>	
<i>Table 1. Calculated and experimental structural parameters of Monuron</i>	279
<i>Table 2. Values of the charges determined by DFT calculations</i>	281
<i>Table 3. Calculated and experimental parameters of neutral and protonated Monuron</i>	283
<i>Table 4. Calculated energies at the B3LYP/6-311++G (d,p) level of theory in u.a</i>	286

<i>Table 5. Proton affinity of neutral and protonated Monuron for 6-311G++ (d, p)</i>	287
<i>Table 6. Values of the charges determined by DFT calculations</i>	287
<i>Table 7. Values of the dipole moments</i>	288
<i>Table 8. Energies of frontier orbitals in u.a</i>	288
<i>Table 9. Global reactivity descriptors of Monuron at the B3LYP/6-311G++(d,p) level of theory in the gas phase and aqueous phase</i>	292
<i>Table 10. Local reactivity descriptors of Monuron at the B3LYP/6-311G++ (d,p) level of theory in the gas phase</i>	293
<i>Table 11. Local reactivity descriptors of Monuron at the B3LYP/6-311G++(d,p) level of theory in the aqueous phase</i>	294

Partie I : famille des S-TriazinesChapitre 01 : Synthèse bibliographique

Figure I.1.1. : Les différentes familles des pesticides	12
Figure I.1.2. : Devenir des pesticides dans l'environnement	15
Figure I.1.3. : Épandage aérien de pesticides	16
Figure I.1.4. : Structures et nomenclatures des s-triazines étudiées	17
Figure I.1.5. : Mode d'action de l'atrazine au sein des plantes	18
Figure I.1.6. : Structure de Base (1.3.5 triazine)	20
Figure I.1.7. : Structure de la Propazi	21
Figure I.1.8. : Structure de la Simazine	23
Figure I.1.9. : Structure de l'Ametryne	25
Figure I.1.10. : Structure de la Prometon	26

Chapitre 03 : Etude des clusters S-Triazines-Eau

Figure I.3.1. : Structure chimique de la (1.3.5 Triazine)	41
Figure I.3.2 : Structure du cluster (1.3.5 Triazine)-H ₂ O	42
Figure I.3.3. : Spectre FTIR de la (1.3.5 Triazine) dans la phase gazeuse	43
Figure I.3.4. : Spectre FTIR de la (1.3.5 Triazine) solvate	44
Figure I.3.5. : Spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-H ₂ O dans la phase gazeuse	45
Figure I.3.6. : Spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-H ₂ O état solvate	46
Figure I.3.7. : Structure chimique de la Simazine	48
Figure I.3.8. : Différentes structures possibles des Clusters Simazine-H ₂ O	49
Figure I.3.9. : Spectre FTIR de la Simazine dans la phase gazeuse	56
Figure I.3.10. : Spectre FTIR de la Simazine état solvate	57
Figure I.3.11. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H ₂ O) Position N 4 dans la phase gazeuse	58
Figure I.3.12. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H ₂ O) Position N 5 dans la phase gazeuse	59
Figure I.3.13. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H ₂ O) Position N 6 dans la phase gazeuse	60
Figure I.3.14. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H ₂ O) Position N 7 dans la phase gazeuse	61
Figure I.3.15. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H ₂ O) Position N 9 dans la phase gazeuse	62
Figure I.3.16. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H ₂ O) Position N 4 état solvate	63
Figure I.3.17. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H ₂ O) Position N 5 état solvate	64
Figure I.3.18. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H ₂ O) Position N 6 état solvate	65
Figure I.3.19. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H ₂ O) Position N 7 état solvate	66
Figure I.3.20. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H ₂ O) Position N 9 état solvate	67

Chapitre 04 : Etude des clusters S-Triazines- glycine

Figure I.4.1. : Structure du cluster (1.3.5 Triazine)-Glycine	86
Figure I.4.2. : Spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-Glycine dans la phase gazeuse	87
Figure I.4.3. : Formes des orbitales frontières	88
Figure I.4.4. : Structure chimique de la Prometon	90
Figure I.4.5. : Spectre FTIR de la Prometon dans la phase gazeuse	91
Figure I.4.6. : Différentes structures possibles des Clusters Prometon-Glycine	92
Figure I.4.7. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 4-6 dans la phase gazeuse	95
Figure I.4.8. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 9-15 dans la phase gazeuse	96
Figure I.4.9. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 10-13 dans la phase gazeuse	96
Figure I.4.10. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 11-13 dans la phase gazeuse	97
Figure I.4.11. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 11-15 dans la phase gazeuse	98
Figure I.4.12. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 4-6 –état Solvate	101
Figure I.4.13. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 9-15 –état Solvate	102
Figure I.4.14. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 10-13 –état Solvate	103
Figure I.4.15. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 11-15 –état Solvate	104

Chapitre 05 : Etude des clusters S-Triazines- L-Alanine

Figure I.5.1. : Structure du cluster (1.3.5 Triazine)-L-Alanine	106
Figure I.5.2. : Spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-L-Alanine dans la phase gazeuse	107
Figure I.5.3. : Spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-L-Alanine état solvatoé	108
Figure I.5.4. : Différentes structures possibles des Clusters (propazine –L-alanine)	116
Figure I.5.5. : Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N4) –état isolé	121
Figure I.5.6. : Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N4-N9) –état isolé	122
Figure I.5.7. : Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N6-N7) –état isolé	123
Figure I.5.8. : Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N9-N5) –état isolé	123
Figure I.5.9. : Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N4) –état solvatoé	124
Figure I.5.10. : Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N4-N9) –état solvatoé	130
Figure I.5.11. : Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N6-N7) –état solvatoé	131
Figure I.5.12. : Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N9-N5) –état solvatoé	132

Chapitre 07 : Etude de l'interaction des S-Triazines avec des cations

Figure I.7.1. : Structures des matrices moléculaires étudiées	146
---	-----

Partie II : familles des Phényle urée&Carbamates

Chapitre 01 : Synthèse bibliographique

Figure II.1.1. : Devenir des pesticides dans l'environnement	160
Figure II.1.2. : Translocation d'herbicide chez les plantes	163
Figure II.1.3. : Structures, noms et masses moléculaires des phényle-urées étudiées	164
Figure II.1.4. : Structures, noms et masses moléculaires des carbamates étudiées	165
Figure II.1.5. : Structure de la phényle-urée(Structure de base)	165
Figure II.1.6. : Structure du Monuron	166
Figure II.1.7. : Structure de Linuron	168
Figure II.1.8. : Structure du sevin	169
Figure II.1.9. : Structure du Baygon	170

Chapitre 03 : Etude des clusters Phényle urées -Eau

Figure II.3.1. : Structure du Phényle urée (Cycle de base)	184
Figure II.3.2. : Spectre FTIR de la Phényle urée (Cycle de base) dans la phase gazeuse	185
Figure II.3.3. : Spectre FTIR de la Phényle urée (Cycle de base) solvatoé	186
Figure II.3.4. : Structure du cluster Phényle urée (Cycle de base) -H ₂ O	187
Figure II.3.5. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée -H ₂ O) Position N 1 dans la phase gazeuse	191
Figure II.3.6. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée -H ₂ O) Position O dans la phase gazeuse	192
Figure II.3.7. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée -H ₂ O) Position N2 dans la phase gazeuse	193
Figure II.3.8. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée -H ₂ O) Position N1 état solvatoé	194
Figure II.3.9. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée -H ₂ O) Position O état solvatoé	195
Figure II.3.10. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée -H ₂ O) Position N2 état solvatoé	196
Figure II.3.11. : Différentes structures possibles des Clusters (Linuron-H ₂ O)	199
Figure II.3.12. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H ₂ O) Position N1 dans la phase gazeuse	203
Figure II.3.13. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H ₂ O) Position O dans la phase gazeuse	204
Figure II.3.14. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H ₂ O) Position N2 dans la phase gazeuse	205
Figure II.3.15. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H ₂ O) Position O2 dans la phase gazeuse	206
Figure II.3.16. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H ₂ O) Position N1 état solvatoé	207
Figure II.3.17. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H ₂ O) Position O1 état solvatoé	208
Figure II.3.18. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H ₂ O) Position N2 état solvatoé	209
Figure II.3.19. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H ₂ O) Position O2 état solvatoé	210

Chapitre 04 : Etude des clusters Phényle urées -Glycine

Figure II.4.1. : Structures des clusters (Phényle urée –Glycine)	214
Figure II.4.2. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse	217
Figure II.4.3. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 2 :A8 dans la phase gazeuse	218

<i>Figure II.4.4. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 3 :A9 dans la phase gazeuse</i>	219
<i>Figure II.4.5. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 4 :A9 dans la phase gazeuse</i>	220
<i>Figure II.4.6. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 1 :A8 état solvato</i>	221
<i>Figure II.4.7. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 2 :A8 état solvato</i>	222
<i>Figure II.4.8. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 3 :A9 état solvato</i>	223
<i>Figure II.4.9. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 4 :A9 état solvato</i>	224
<i>Figure II.4.10. : Différentes structures possibles des Clusters (Monuron-Glycine)</i>	228
<i>Figure II.4.11. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse</i>	233
<i>Figure II.4.12. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 2 :A10 dans la phase gazeuse</i>	234
<i>Figure II.4.13. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 3 :A9 dans la phase gazeuse</i>	235
<i>Figure II.4.14. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 4 :A9 dans la phase gazeuse</i>	236
<i>Figure II.4.15. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 1 :A8 état solvato</i>	237
<i>Figure II.4.16. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 2 :A10 état solvato</i>	238
<i>Figure II.4.17. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 3 :A9 état solvato</i>	239
<i>Figure II.4.18. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 4 :A9 état solvato</i>	240
<u>Chapitre 05 : Etude des clusters Phényle urées&carbamates –L-Alanine</u>	
<i>Figure II.5.1. : Structures des clusters (Phényle urée –L-Alanine)</i>	243
<i>Figure II.5.2. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse</i>	247
<i>Figure II.5.3. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 2 :A8 dans la phase gazeuse</i>	248
<i>Figure II.5.4. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 3 :A9 dans la phase gazeuse</i>	249
<i>Figure II.5.5. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 4 :A9 dans la phase gazeuse</i>	250
<i>Figure II.5.6. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 1 :A8 état solvato</i>	251
<i>Figure II.5.7. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 2 :A8 état solvato</i>	252
<i>Figure II.5.8. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 3 :A9 état solvato</i>	253
<i>Figure II.5.9. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 4 :A9 état solvato</i>	254
<i>Figure II.5.10. : Différentes structures possibles des Clusters (Sevin- L-Alanine)</i>	257
<i>Figure II.5.11. : Spectre FTIR du Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse</i>	261
<i>Figure II.5.12. : Spectre FTIR du Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 2 :A9 dans la phase gazeuse</i>	262
<i>Figure II.5.13. : Spectre FTIR du Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 3 :A10 dans la phase gazeuse</i>	263
<i>Figure II.5.14. : Spectre FTIR du Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 1 :A8 état solvato</i>	264
<i>Figure II.5.15. : Spectre FTIR du Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 2 :A9 état solvato</i>	265
<i>Figure II.5.16. : Spectre FTIR du Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 3 :A10 état solvato</i>	266
<u>Chapitre 06 : Evaluation de la Toxicité des Phényle-urées et des carbamates &Carbamates</u>	
<i>Figure II.6.1. : Structure de base (Phényle-urée)</i>	272
<i>Figure II.6.2. : Structure du Monuron</i>	272
<i>Figure II.6.3. : Structure de Linuron</i>	273
<i>Figure II.6.4. : Structure du Sevin</i>	274
<i>Figure II.6.5. : Structure du Baygon</i>	274
<u>Chapitre 07 : Etude de la réactivité des phényle-Urées (cas du Monuron)</u>	
<i>Fig. 1. The optimized Structure of Monuron 3-(4-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea</i>	279
<i>Fig. 2. Structure of Monuron and active sites of protonation</i>	283
<i>Fig. 3. Schematic representation of the frontier orbitals for Monuron</i>	289
<i>Fig. 4. Schematic representation of the frontier orbitals for Protonated Monuron</i>	290
<i>Fig. 5. Fukui functions /aqueous phase</i>	298
<i>Fig. 6. Fukui functions /Gas phase</i>	298
<i>Fig. 7. IR spectra of the neutral and protonated isomers of Monuron in gaseous and aqueous phases</i>	299

Liste des abréviations

DDT	<i>Dichlorodiphenyltrichloroethane</i>
MCPA	<i>Acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique</i>
MA	<i>matières actives</i>
SA	<i>substances actives</i>
PSII	<i>photo-système II</i>
DI	<i>plastoquinone B</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
InChI	<i>Identifiant chimique international</i>
TN	<i>l'énergie cinétique des noyaux</i>
Te	<i>l'énergie cinétique des électrons</i>
VNN	<i>répulsion électrostatique internucléaire</i>
Vee	<i>répulsion électrostatique inter électronique</i>
VNe	<i>l'attraction des électrons vers les noyaux</i>
DFT	<i>La théorie fonctionnelle de la densité</i>
MP2	<i>Approche perturbative Moller-Plesset</i>
HF	<i>Hartree-Fock.</i>
CASSCF	<i>La Méthode de l'Espace Actif Complet</i>
CPCM	<i>Modèle de calcul de conducteur polarisable</i>
ZPE	<i>Energie point-Zéro</i>
CP	<i>Correction de contrepoids</i>
BSSE	<i>erreur de superposition d'ensemble de base</i>
QSAR	<i>Quantitative Structure Activity Relationship</i>
NOEC	<i>No observed effect concentration</i>
HOMO:	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO:	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
SCF:	<i>Self Consistent Field</i>
B3LYP	<i>Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr</i>
FTIR	<i>infrarouge à transformée de Fourier</i>

<u>Introduction Générale</u>	01
<u>Partie I : famille des S-Triazines</u>	
<u>Introduction</u>	06
<u>Chapitre 01 : Synthèse bibliographique</u>	
1)- Généralités sur les herbicides étudiés	10
1. 1)- Les pesticides	10
2)- Présence des pesticides dans l'environnement	10
3)- Principales familles de pesticides utilisées	11
3.1)- Les fongicides	11
3.1.1)- Les fongicides minéraux	11
3.1.2)- Les fongicides organiques	11
3.2)- Les insecticides	11
3.3)- Les herbicides	12
4)- Modes d'action des pesticides	12
5)- Impacts environnementaux des pesticides	15
6)- Les familles des pesticides étudiés	16
6.1)- Les S-Triazines	16
6.2)- Mode d'action (Exemple de l'atrazine)	17
6.3)- Les S-Triazines et les dommages cellulaires	18
6.4)- Les propriétés des structures étudiées	20
6.4.1)- La structure de Base (1.3.5 triazine)	20
6.4.2)- La propazine	21
6.4.3)- La simazine	23
6.4.4)- Ametryne	25
6.4.5)- PROMETON	26
Références	28
<u>Chapitre 02 : Les méthodes théoriques</u>	
1)- Équation de Schrödinger	30
2)- Les méthodes utilisées	31
2.1)- La théorie fonctionnelle de la densité	31
2.2)- Les différentes approximations de la DFT	31
2.2.1)- Théorèmes de Hohenberg et Kohn	31
2.2.1.1)- Premier théorème	31
2.2.1.2)- Deuxième théorème	32
2.2)- Approche perturbative Moller-Plesset	33
2.3)- La Méthode de l'Espace Actif Complet (CASSCF)	33
2.4)- Fonctions de base	34
2.4.1)- Ensembles de base minimaux	35
2.4.2)- Ensembles de base de valence	35
2.4.3)- Base polarisée	36
2.4.4)- Fonctions diffusées	36
3)- Les modèles de solvations	36
3.1)- Modèle de calcul de conducteur polarisable CPCM	36
4)- Les Logiciels utilisés	37
4.1)- Logiciel Gaussian	37
4.2)- ECOSAR	38
Références	40
<u>Chapitre 03 : Etude des clusters S-Triazines-Eau</u>	
1.1)- Etude Introductrice de la 1,2,3 Triazine (Cycle de base)	41
2)- Complexe (Cycle de base-H ₂ O)	42

3)- Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR)	43
3.1)- Cas de la (1.3.5 Triazine)	43
3.2)- Cas du cluster (1.3.5 Triazine)-H ₂ O	45
4)- Etude thermodynamique de la formation du cluster (1.3.5 Triazine)-H ₂ O	47
II)- Cas de la Simazine	48
2)- Clusters (Simazine-H ₂ O)	49
2.1) Etude structurale des clusters (Simazine-H ₂ O)	50
2.1.1) Etat Isolé	50
2.1.2) Etat solvaté	53
3)- Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) au niveau MP2/6-31G++(d,p)	56
3.1)- Cas de la simazine	56
3.2)- Cas des clusters (Simazine-H ₂ O)	58
4)- Etude thermodynamique de la formation des clusters (Simazine-H ₂ O)	68
5)- Analyse des orbitales frontières des clusters étudiées	70
III)- Les orbitales frontières des structures étudiées	71
(1.3.5 Triazine) état isolé MP2/6-31G++(d,p)	71
(1.3.5 Triazine) état excité isolé	72
(1.3.5 Triazine) état excité solvaté	73
(1.3.5 Triazine) état solvaté MP2/6-31G++(d,p)	74
Cluster (1.3.5 Triazine)-H ₂ O)	75
(1.3.5 Triazine-H ₂ O)Etat solvaté MP2/6-31G++(d,p)	76
IV)- Les orbitales frontières des clusters (simazine-H ₂ O)	76
<u>Chapitre 04 : Etude des clusters S-Triazines- glycine</u>	
I.1)- Etude de la formation du cluster la (1,2,3 Triazine) avec la glycine	77
2)- Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR)	86
3) Analyse des orbitales frontières	87
4)- Etude thermodynamique de la formation du cluster (1.3.5 Triazine)-Glycine	88
II) - Cas de la Prometon	88
1) Etude structurale	90
2) Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ.....	91
3.) Clusters (Prometon-Glycine)	91
3.1) Etude structurale des clusters (Prometon-Glycine) - Etat Isolé	91
3.2) Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) des Complexes (Prometon-Glycine) niveau DFT-B3LYP-aug-CC-pVDZ) -Etat Isolé	92
3.3) Etude structurale des clusters (Prometon-Glycine) - Etat Solvaté	95
3.4) Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) des Complexes (Prometon-Glycine) niveau DFT-B3LYP-aug-CC-pVDZ) -Etat Solvaté	99
3.5) Etude thermodynamique de la formation des clusters (Prometon-Glycine)	101
<u>Chapitre 05 : Etude des clusters S-Triazines- L-Alanine</u>	
I.- Etude de la formation du cluster la (1,2,3 Triazine) avec la L-Alanine	105
I.1) Etude structurale de la formation du cluster (1,2,3 Triazine)-L-Alanine	106
I.2) Analyse vibrationnelle du cluster (1,2,3 Triazine)-L-Alanine (courbes FTIR) au niveau MP2/6-31G++(d,p)	107
I.3) Etude thermodynamique de la formation du cluster (1.3.5 Triazine)-L-Alanine	109
I.4) Analyse des orbitales frontières des clusters étudiées	109
I.5) Les orbitales frontières du cluster (1,2,3 Triazine)-L-Alanine	110
II) Clusters (Propazine-L-Alanine)	116
II.1) Etude structurale des clusters (propazine -L-alanine)- Etat Isolé	117
II.2) Etude structurale des clusters (Prometon-Glycine) - Etat Solvaté	119

<i>II.3) Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) des Complexes (propazine –L-alanine) au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ -Etat isolé</i>	121
<i>II.4) Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) des Complexes (propazine –L-alanine) au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ -Etat solvaté</i>	124
<i>II.5) Etude thermodynamique de la formation des clusters (propazine –L-alanine)</i>	128
<i>II.6) Analyse des orbitales frontières des structures étudiées</i>	129
<i>II.7) Les orbitales frontières du complexes (propazine-alanine)</i>	130
<u>Chapitre 06 : Evaluation de la toxicité des s-Triazines</u>	
<i>1)- Approche QSAR</i>	138
<i>2)- Le code ECOSAR</i>	138
<i>3)- Les différentes Classes chimiques de l'ECOSAR</i>	139
<i>4)- Tests étudiés</i>	141
<i>5)- Les critères de la toxicité aquatique</i>	141
<i>5.1)- Toxicité aigue</i>	141
<i>5.2)- La toxicité chronique</i>	142
<i>6)- Résultats et discussions</i>	143
<i>6.1)- Résultats</i>	143
<i>6.2)- discussions</i>	144
<i>Références</i>	145
<u>Chapitre 07 : Etude de l'interaction des S-Triazines avec des cations</u>	
<i>1)- Présentation des Structures étudiées</i>	146
<i>2)- Calculs théoriques</i>	146
<i>3)- Résultats et Discussions</i>	147
<i>3.1)- Résultats</i>	147
<i>3.2)- Discussions</i>	149
<i>Conclusion</i>	150
<u>Partie II : familles des Phényle urée & Carbamates</u>	
<i>Introduction</i>	151
<u>Chapitre 01 : Synthèse bibliographique</u>	
<i>1) Historique</i>	155
<i>2) Les pesticides</i>	156
<i>3) Classification</i>	157
<i>3. 1) Classement par cible</i>	157
<i>a. Les insecticides</i>	157
<i>b. Les fongicides</i>	157
<i>c. Les herbicides</i>	158
<i>3. 2) Classement par groupe chimique</i>	158
<i>4) Mécanisme d'action</i>	159
<i>4.1) Les effets des pesticides sur l'environnement</i>	159
<i>4.2) Les effets toxiques des pesticides sur la santé</i>	161
<i>5) Présentation générale des phényle-urées et des carbamates étudiées</i>	164
<i>5.1) Formule et nomenclature</i>	164
<i>6) Les propriétés physico- chimiques des phényle-urées et des carbamates étudiées</i>	165
<i>6.1) Cas des Phényle-urées</i>	165
<i>6.2) Cas des Carbamates</i>	169
<i>Références</i>	171
<u>Chapitre 02 : Etude Théorique et Méthodologique</u>	
<i>1) Introduction</i>	173
<i>2) Base théorique</i>	173
<i>3) Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT)</i>	174

4) Théorèmes de Hohenberg et Kohn	175
4.1) Premier théorème de Hohenberg et Kohn	176
4.2) Second théorème de Hohenberg et Kohn	176
5) Les équations de Kohn-Sham	177
6) Energie point-Zéro	178
7) Méthodes d'analyse de population	178
7.1) Analyse de la population naturelle NPA (1985)	179
7.2) Analyse de bond naturel NBO	179
7.3) Méthodes basées sur le potentiel électrostatique	179
8) Les logiciels utilisés	180
8.1) Logiciel Gaussian	180
9) Calcul des enthalpies de formation	180
10) Le modèle de solvation «Modèle de calcul de conducteur polarisable » (CPCM)	181
11) Modélisation de l'allure du spectre d'absorption IR	182
Références	183
<u>Chapitre 03 : Etude des clusters Phényle urées -Eau</u>	
I.1)- Etude Introductrice de la structure du Phényle urée (Cycle de base)	184
I.2)- - Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR)	185
I.3)- Complexes (structure de base-H ₂ O)	187
I.4) Analyse vibrationnelle (courbes FTIR) des clusters (Phényle urée -H ₂ O)	191
I.5) Etude thermodynamique de la formation des clusters (Phényle urée -H ₂ O)	197
I.6) Analyse des orbitales frontières des clusters étudiées	198
II) Clusters (Linuron-H ₂ O)	199
II.1) Etude structurale des clusters (Linuron-H ₂ O)	199
II.2) Analyse vibrationnelle (courbes FTIR) des clusters (Linuron-H ₂ O)	203
II.3) Etude thermodynamique de la formation des clusters (Linuron-H ₂ O)	212
II.4) Analyse des orbitales frontières des clusters étudiées	213
<u>Chapitre 04 : Etude des clusters Phényle urées -Glycine</u>	
I.)- Complexes (Phényle urée -Glycine)	214
I.1) Etude Structurale des clusters (Phényle urée -Glycine)	214
I.2) Analyse vibrationnelle (courbes FTIR) des clusters (Phényle urée - Glycine)	217
I.3) Etude thermodynamique de la formation des clusters (Phényle urée -Glycine)	226
I.4) Analyse des orbitales frontières des clusters étudiées	227
II) Complexes (Monuron-Glycine)	228
II.1) Etude Structurale des clusters (Monuron -Glycine)	229
II.2) Analyse vibrationnelle (courbes FTIR) des clusters (Monuron -Glycine)	233
II.3) Etude thermodynamique de la formation des clusters (Monuron -Glycine)	241
II.4) Analyse des orbitales frontières des structures étudiées	242
<u>Chapitre 05 : Etude des clusters Phényle urées & carbamates -L-Alanine</u>	
I) Complexes (Phényle urée -L-Alanine)	243
I.1) Etude Structurale des clusters (Phényle urée - L-Alanine)	243
I.2) Analyse vibrationnelle (courbes FTIR) des clusters (Phényle urée - L-Alanine)	247
I.3) Etude thermodynamique de la formation des clusters (Phényle urée -L-Alanine)	255
I.4) Analyse des orbitales frontières des clusters étudiées	256
II) Complexes (Sevin-L-Alanine)	257
II.1) Etude Structurale des clusters (Sevin - L-Alanine)	258
II.2) Analyse vibrationnelle (courbes FTIR) des clusters (Sevin - L-Alanine)	261
II.3) Analyse des orbitales frontières des structures étudiées	267
II.4) Etude thermodynamique de la formation des clusters (Sevin - L-Alanine)	267

<u>Chapitre 06 : Evaluation de la Toxicité des Phényle-urées et des carbamates &Carbamates</u>	
1) Evaluation de la Toxicité des Phényle-urées et des carbamates	268
2) Approche QSAR	268
3) Outil utilisé	268
3.1) Le code ECOSAR	268
3.2) Les différentes Classes chimiques de l'ECOSAR	269
3.3) Tests étudiés	269
3.4) Les critères de toxicité aquatique	270
4)- Résultats et discussions	272
4.1)- Résultats	272
4.2)- discussions des résultats	275
Références	276
<u>Chapitre 07 : Etude de la réactivité des phényle-Urées (cas du Monuron)</u>	
Introduction	277
Matériels et méthodes	278
Résultats et discussion	278
Conclusion	300
Références	301
Conclusion de la partie II	304
Conclusion finale	305
Résumé	

Introduction générale

Introduction Générale

Le monde est témoin d'une contamination croissante de l'environnement par les produits utilisés comme pesticides en raison de leur consommation croissante et de leur nature récalcitrante[1]. Les sources d'eau comme les rivières, les lacs et même les eaux souterraines ont été trouvés contaminés par ses produits[2].

L'exposition à ces contaminants montre déjà des effets néfastes sur la vie biologique, cette exposition chronique à ses produits, même à l'état de traces, peut également avoir des effets néfastes sur la santé humaine à long terme[3].

Bien qu'il ait été difficile de fournir des données substantielles sur cette pollution, La présence de ces composés dans le milieu aquatique a été reconnue comme l'un des problèmes émergents de la chimie environnementale.

Dans certaines enquêtes menées en Autriche, Brésil, Canada, Croatie, Angleterre, Allemagne, Grèce, Italie, Espagne, Suisse, Pays-Bas et aux États-Unis, ces composés ont été détectés dans le milieu aquatique. Ces études montrent que les contaminants provenant de l'application de ses pesticides ne sont pas complètement éliminés dans les stations d'épuration des eaux et sont donc rejetés en tant que contaminants dans les eaux potable[4].

*L'évaluation de la **génotoxicité** des des eaux usées peut devenir une exigence de routine ,Cela s'explique par un risque accru des dommages génétiques ou de cancer chez l'homme [5],[6].*

La classe bien connue des herbicides, les dérivés de la s-triazine, sont couramment utilisés comme réactifs dans la fabrication des résines et de produits pharmaceutiques, et aussi des charbons raffinés au solvant.

Récemment, les dérivés de la s-triazines ont été observés comme formant des nanostructures à auto-assemblage sur les surfaces métalliques.

Dans cette première partie de ce travail, nous discutons sur divers aspects ce problème, en commençant par la présentation de la famille de la s-triazine, les modes d'actions de ces pesticides, l'étude structurelle de ces matrices moléculaires, ainsi que leurs interactions avec la molécule d'eau et puis avec les deux acides aminés protéinogènes « Glycine et L-alanine » et finalement on va se focalisé sur leurs interactions avec les cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

Dans cette étude basée sur les méthodes de la chimie computationnelle, on va s'intéresser essentiellement à l'analyse du comportement de quelques structures cristallines qui comportent un cycle azinique : (6-chloro-2-N,4-N-di(propan-2-yl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine,

6-chloro-2-N,4-N-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine,4-N-ethyl-6-methylsulfanyl-2-N-propan-2-yl-1,3,5-triazine-2,4-diamine ,6-methoxy-2-N,4-N-di(propan-2-yl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine).

Cette étude se focalise sur l'interaction de ces structures avec une molécule de H₂O et en deuxième lieu, on va s'intéresser à la complexation de ses azines avec les deux acides aminés protéinogènes « Glycine et L-alanine».

L'approche théorique se base sur l'utilisation de plusieurs approches quantiques : entre autre l'optimisation des géométries, calcul des fréquences, analyse conformationnelle, analyse des charges nettes et finalement l'établissement des courbes des profils énergétiques.

Ces approches vont être effectuées dans plusieurs niveaux de calculs : DFT/B3LYP, MP2, CASSF pour les états excités.[7]

*La méthode consiste à optimiser les géométries des molécules choisies, et effectuer une recherche conformationnelle sur les structures correspondantes aux points stationnaires à un [8], en utilisant le code **Gaussian16**[9].[10].*

Les énergies du point zéro et les corrections thermiques aux énergies libres de Gibbs ont été obtenues à partir des calculs des modes de vibrations.

*Les effets du solvant ont été pris en compte en utilisant la méthode **CPCM**[11] au niveau pour imiter les conditions expérimentales.*

*Les résultats obtenus ont été évalués par l'utilisation du logiciel **ECOSAR** pour l'identification de la toxicité des composés organiques dans le milieu aquatique pour une estimation précise des dangers et des risques de ses matrices moléculaires et des clusters formés .*

Cette première partie de ce travail est structurée en sept chapitres :

- *Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur ces structures ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques, son impact sur l'environnement. Egalement, nous présentons les différents mécanismes d'actions avec les organismes vivants.*
- *Le deuxième chapitre, décrira la méthode théorique et les différentes techniques Méthodologiques utilisées au cours de cette étude, ainsi que les logiciels utilisés au cours de cette étude.*

- *Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus par l'étude théorique de la complexation avec un cluster de H₂O⁻ en utilisant des calculs se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité **DFT** ainsi que la méthode de perturbation **MP₂**.*
- *Le quatrième chapitre est consacré aux résultats obtenus par l'étude théorique de la complexation avec un cluster de L'acide aminé protéinogène « Glycine » en utilisant des calculs se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité **DFT** ainsi que la méthode de perturbation **MP₂**.*
- *Le cinquième chapitre est consacré aux résultats obtenus par l'étude théorique de la complexation avec un cluster de L'acide aminé protéinogène « L-Alanine » en utilisant des calculs se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité **DFT** ainsi que la méthode de perturbation **MP₂**.*
- *Le sixième chapitre étudiera la toxicité du **cluster avec le H₂O** dans le milieu aquatique en utilisant le code **ECOSAR**.*
- *Le septième chapitre se focalise sur l'étude de la complexation des S-Triazines avec les cations : Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺.*

Dans cette deuxième partie de ce travail, nous discutons sur divers aspects ce problème, en commençant par la présentation de la famille des phényl-urées et la famille des carbamates, les modes d'actions de ces pesticides, l'étude structurale de ces matrices moléculaires, ainsi que leurs interactions avec la molécule d'eau et puis avec les deux acides aminés protéinogènes « Glycine et L-alanine » et on termine par l'étude de la réactivité des phényl-urées (cas du monuron).

Dans cette étude basée sur les méthodes de la chimie computationnelle, on va s'intéressé essentiellement à l'analyse du comportement des structures cristallines suivantes :

(3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea, 3-(4-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea, (2,3,4,5,6,7,8-heptadeuterionaphthalen-1-yl)N-methylcarbamate, (2-propan-2yloxyphenyl) N-methyl carbamate).

Cette étude se focalise sur l'interaction de ces structures avec une molécule de H₂O et en deuxième lieu, on va s'intéresse à leurs complexations avec les deux acides aminés protéinogènes « Glycine et L-alanine ».

L'approche théorique se base sur l'utilisation de plusieurs approches quantiques : entre autre l'optimisation des géométries, calcul des fréquences, analyse conformationnelle, analyse des charges nettes et finalement l'établissement des courbes des profils énergétiques.

Ces approches vont être effectuées dans plusieurs niveaux de calculs : DFT/B3LYP, MP2, CASSF pour les états excités.[7]

*La méthode consiste à optimiser les géométries des molécules choisies, et effectuer une recherche conformationnelle sur les structures correspondantes aux points stationnaires à un [8], en utilisant le code **Gaussian 16**[9].[10].*

Les énergies du point zéro et les corrections thermiques aux énergies libres de Gibbs ont été obtenues à partir des calculs des modes de vibrations.

*Les effets du solvant ont été pris en compte en utilisant la méthode **CPCM**[11] au niveau pour imiter les conditions expérimentales.*

*Les résultats obtenus ont été évalués par l'utilisation du logiciel **ECOSAR** pour l'identification de la toxicité des composés organiques dans le milieu aquatique pour une estimation précise des dangers et des risques de ses matrices moléculaires et les clusters formés.*

Cette deuxième partie de ce travail est structurée en sept chapitres :

- *Le premier chapitre de cette partie sera consacré à une étude bibliographique sur deux familles ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques, leurs impacts sur l'environnement. Également, nous présentons les différents mécanismes d'actions avec les organismes vivants.*
- *Le deuxième chapitre, décrira la méthode théorique et les différentes techniques Méthodologiques utilisées au cours de cette étude, ainsi que les logiciels utilisés au cours de cette étude.*
- *Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus par l'étude théorique de la complexation avec un cluster de H_2O en utilisant des calculs se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité **DFT** ainsi que la méthode de perturbation **MP₂**.*
- *Le quatrième chapitre est consacré aux résultats obtenus par l'étude théorique de la complexation avec un cluster de L'acide aminé protéinogène « Glycine » en utilisant des calculs se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité **DFT** ainsi que la méthode de perturbation **MP₂**.*
- *Le cinquième chapitre est consacré aux résultats obtenus par l'étude théorique de la complexation avec un cluster de L'acide aminé protéinogène « L-Alanine » en utilisant des calculs se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité **DFT** ainsi que la méthode de perturbation **MP₂**.*
- *Le sixième chapitre étudiera la toxicité des **clusters avec le H_2O** dans le milieu aquatique en utilisant le code **ECOSAR**.*
- *Le septième chapitre se focalise sur l'étude de la réactivité des phényl-urées (cas du monuron).*

Références :

1. Jindal, K., M. Narayanam, and S. Singh, *Pollution of Aqueous Matrices with Pharmaceuticals*, in *Water and Health*. 2014, Springer. p. 355-373.
2. Marchand, M., *La contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques*. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 1989. **2**(2): p. 229-264.
3. Ferrari, B.t., et al., *Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac*. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2003. **55**(3): p. 359-370.
4. Gonzalez, J.-L., et al., *Etude pilote préliminaire: Première évaluation des niveaux de contamination chimique des eaux littorales guyanaises dans le cadre de la préparation du volet chimie du contrôle de surveillance DCE-campagne Novembre 2008*. 2009.
5. Stahl Jr, R.G., *The genetic toxicology of organic compounds in natural waters and wastewaters*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1991. **22**(1): p. 94-125.
6. Montiel, A., *Les résidus de médicaments et le traitement des effluents d'hôpitaux*. *Environnement, Risques & Santé*, 2006. **5**(4): p. 296-300.
7. Zaviska, F., et al., *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires*. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2009. **22**(4): p. 535-564.
8. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. *Physical review B*, 1988. **37**(2): p. 785.
9. Frisch, M., et al., *Gaussian 09, revision a. 02*, gaussian. Inc., Wallingford, CT, 2009. **200**.
10. Gonzalez, C. and H.B. Schlegel, *An improved algorithm for reaction path following*. *The Journal of Chemical Physics*, 1989. **90**(4): p. 2154-2161.
11. Barone, V. and M. Cossi, *Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998. **102**(11): p. 1995-2001.

Partie I : famille des S-Triazines

Partie I : famille des S-Triazines
Introduction

Introduction

Le monde est témoin d'une contamination croissante de l'environnement par les produits utilisés comme pesticides en raison de leur consommation croissante et de leur nature récalcitrante [1]. Les sources d'eau comme les rivières, les lacs et même les eaux souterraines ont été trouvés contaminés par ses produits [2].

L'exposition à ces contaminants montre déjà des effets néfastes sur la vie biologique, cette exposition chronique à ses produits, même à l'état de traces, peut également avoir des effets néfastes sur la santé humaine à long terme [3].

Bien qu'il ait été difficile de fournir des données substantielles sur cette pollution, La présence de ces composés dans le milieu aquatique a été reconnue comme l'un des problèmes émergents de la chimie environnementale.

Dans certaines enquêtes menées en Autriche, Brésil, Canada, Croatie, Angleterre, Allemagne, Grèce, Italie, Espagne, Suisse, Pays-Bas et aux États-Unis, ces composés ont été détectés dans le milieu aquatique. Ces études montrent que les contaminants provenant de l'application de ses pesticides ne sont pas complètement éliminés dans les stations d'épuration des eaux et sont donc rejetés en tant que contaminants dans les eaux potable [4] .

L'évaluation de la génotoxicité des eaux usées peut devenir une exigence de routine ,Cela s'explique par un risque accru de dommages génétiques ou de cancer chez l'homme [5],[6].

La classe bien connue des herbicides, les dérivés de la famille des S-Triazine, sont couramment utilisés comme réactifs dans la fabrication des résines et de produits pharmaceutiques, et aussi des charbons raffinés au solvant.

Récemment, les dérivés de la s-Triazines ont été observés comme formant des nanostructures à auto-assemblage sur les surfaces métalliques.

Dans ce travail, nous discutons sur divers aspects ce problème, en commençant par la présentation de la famille des S-Triazine, les modes d'actions de ces pesticides, l'étude structurelle de ces matrices moléculaires, ainsi que leurs interactions avec la molécule d'eau et avec les deux acides aminés protéinogènes « Glycine et L-alanine » ainsi que leurs interactions avec les cations : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

Dans cette étude basée sur les méthodes de la chimie computationnelle, on va s'intéressé essentiellement à l'analyse du comportement de quelques structures cristallines qui comportent un cycle azinique : (6-chloro-2-N,4-N-di (propan-2-yl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine,

6-chloro-2-N,4-N-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine,4-N-ethyl-6-methylsulfanyl-2-N-propan-2-yl-1,3,5-triazine-2,4-diamine ,6-methoxy-2-N,4-N-di(propan-2-yl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine).

Cette étude se focalise sur l'interaction de ces structures avec une molécule de H₂O et en deuxième lieu, on va s'intéresse à la complexation de ses azines avec les deux acides aminés protéinogènes « Glycine et L-alanine» et enfin leurs interactions avec les cations : Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺.

L'approche théorique se base sur l'utilisation de plusieurs approches quantiques : entre autre l'optimisation des géométries, calcul des fréquences, analyse conformationnelle, analyse des charges nettes et finalement l'établissement des courbes des profils énergétiques.

Ces approches vont être effectuées dans plusieurs niveaux de calculs : DFT/B3LYP, MP2, CASSF pour les états excités [7].

La méthode consiste à optimiser les géométries des molécules choisis, et effectuer une recherche conformationnelle sur les structures correspondantes aux points stationnaires à un [8], en utilisant le code Gaussian 16. [9].[10]

Les énergies du point zéro et les corrections thermiques aux énergies libres de Gibbs ont été obtenues à partir des calculs des modes de vibrations.

Les effets du solvant ont été pris en compte en utilisant la méthode CPCM [11] au niveau pour imiter les conditions expérimentales.

Les résultats obtenus ont été évalués par l'utilisation du logiciel ECOSAR pour l'identification de la toxicité des composés organiques dans le milieu aquatique pour une estimation précise des dangers et des risques de ses matrices moléculaires et leurs clusters formés .

Ce travail est structuré en sept chapitres :

- Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur ces structures ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques, son impact sur l'environnement. Egalement, nous présentons les différents mécanismes d'actions avec les organes vivants.*
- Le deuxième chapitre, décrira la méthode théorique et les différentes techniques Méthodologiques utilisées au cours de cette étude, ainsi que les logiciels utilisés au cours de cette étude.*

- *Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus par l'étude théorique de la complexation avec un cluster de H_2O en utilisant des calculs se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité DFT ainsi que la méthode de perturbation MP_2 .*
- *Le quatrième chapitre est consacré aux résultats obtenus par l'étude théorique de la complexation avec un cluster de L'acide aminé protéinogène « Glycine » en utilisant des calculs se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité DFT ainsi que la méthode de perturbation MP_2 .*
- *Le cinquième chapitre est consacré aux résultats obtenus par l'étude théorique de la complexation avec un cluster de L'acide aminé protéinogène « L-Alanine » en utilisant des calculs se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité DFT ainsi que la méthode de perturbation MP_2 .*
- *Le sixième chapitre étudiera la toxicité des clusters avec le H_2O dans le milieu aquatique en utilisant le code ECOSAR.*
- *Le septième chapitre se focalise sur l'étude de la complexation des S-Triazines avec les cations : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .*

Références:

1. Jindal, K., M. Narayanam, and S. Singh, *Pollution of Aqueous Matrices with Pharmaceuticals, in Water and Health*. 2014, Springer. p. 355-373.
2. Marchand, M., *La contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 1989. **2**(2): p. 229-264.
3. Ferrari, B.t., et al., *Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac*. Ecotoxicology and environmental safety, 2003. **55**(3): p. 359-370.
4. Gonzalez, J.-L., et al., *Etude pilote préliminaire: Première évaluation des niveaux de contamination chimique des eaux littorales guyanaises dans le cadre de la préparation du volet chimie du contrôle de surveillance DCE-campagne Novembre 2008*. 2009.
5. Stahl Jr, R.G., *The genetic toxicology of organic compounds in natural waters and wastewaters*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1991. **22**(1): p. 94-125.
6. Montiel, A., *Les résidus de médicaments et le traitement des effluents d'hôpitaux*. Environnement, Risques & Santé, 2006. **5**(4): p. 296-300.
7. Zaviska, F., et al., *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2009. **22**(4): p. 535-564.
8. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical review B, 1988. **37**(2): p. 785.
9. Frisch, M., et al., *Gaussian 09, revision a. 02, gaussian*. Inc., Wallingford, CT, 2009. **200**.
10. Gonzalez, C. and H.B. Schlegel, *An improved algorithm for reaction path following*. The Journal of Chemical Physics, 1989. **90**(4): p. 2154-2161.
11. Barone, V. and M. Cossi, *Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model*. The Journal of Physical Chemistry A, 1998. **102**(11): p. 1995-2001.

Partie I : famille des S-Triazines
Chapitre 01 : Synthèse bibliographique

1)- Généralités sur les herbicides étudiés

1. 1)- Les pesticides :

Le terme de pesticide dérive de "Pest", mot anglais désignant tout organisme vivant (virus, bactéries, champignons, herbes, vers, mollusques, insectes, rongeurs, mammifères, oiseaux) susceptible d'être nuisible à l'homme et/ou à son environnement.

Le mot « pesticide » est un terme générique qui englobe les produits phytopharmaceutiques (herbicides, fongicides, insecticides) utilisés en milieu végétal (agricole et non agricole) [1].

Sont donc toutes les substances chimiques naturelles ou de synthèse utilisées en agriculture pour contrôler les différentes sortes de nuisibles (pestes) (maladies, ravageurs et mauvaises herbes) à l'exception des produits à usage médical et vétérinaire. Mais un certain nombre de produits peuvent être à usage mixte [2].

Les pesticides ont des effets nocifs sur l'homme mais aussi sur les animaux et les plantes. Ainsi, 15 à 20% de ces produits chimiques sont considérés cancérigènes et la plupart d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens [3, 4]. Actuellement, la réduction de l'utilisation de pesticides devient une préoccupation majeure aux Etats-Unis, au Canada et en Europe [5]. En Europe, une réduction de 25% des quantités d'herbicides utilisées sur les cultures de céréales n'entraînerait pas de diminution des rendements. Aux Etats-Unis, une réduction de 30-50 % des quantités de pesticides utilisées serait envisageable sans avoir la répercussion sur le rendement des cultures [5].

2)- Présence des pesticides dans l'environnement :

Les voies d'exposition aux pesticides sont très diverses (utilisations agricoles, désherbage des accotements des routes, des voies ferrées, des zones industrielles, entretien des espaces verts et des terrains de sport, des jardins, traitements dans les habitations, soins vétérinaires aux animaux d'élevage ou domestiques) et l'exposition de la population est liée à de multiples facteurs : aliments, eau de consommation, air intérieur et extérieur, poussières dans les habitations et surtout utilisation desdits produits [1].

- *Présence généralisée dans les milieux aquatiques*
- *Présence persistante dans les sols*

- *Présence dans l'air*
- *Présence dans les denrées alimentaires*

3)- Principales familles de pesticides utilisées :

Les principales familles de pesticides utilisées en agriculture fruitière et légumière sont les fongicides, les herbicides et les insecticides.

3.1)- Les fongicides :

Très fréquemment employés contre les maladies cryptogamiques, les fongicides assurent une excellente protection contre le développement des champignons parasites et permettent l'obtention de plantes saines. On distingue deux grands groupes de fongicides : les fongicides minéraux et les fongicides organiques qui sont majoritairement des produits de synthèse [2].

3.1.1)- Les fongicides minéraux :

- *les fongicides à base de cuivre*
- *les fongicides à base de soufre*
- *Les fongicides à base de permanganate de potassium*

3.1.2)- Les fongicides organiques :

- *Les carbamates*
- *Les dérivés du phénol*
- *Les dicarboximides*
- *Les amides et amines*

3.2)- Les insecticides :

Sont destinés à détruire les insectes nuisibles ; ils se répartissent en trois grands groupes selon leur nature chimique : substances minérales, molécules organiques d'origine naturelle ou produits organiques de synthèse qui sont de loin les plus utilisés actuellement. Autres que les organochlorés (DDT, dieldrin, ...) qui sont bannis actuellement dans la plupart des pays du nord, les insecticides appartiennent à trois grandes familles chimiques : les organophosphorés (diméthoate,

malation...), les carbamates (aldicarbe, carbofuran...) et les pyréthrinoïdes de synthèse (bifenthrine, perméthrine...) [6].

3.3)- Les herbicides :

Constituent la famille la plus utilisée des pesticides en tonnages et en surfaces traitées, ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Ils appartiennent à plus de 35 familles chimiques différentes. Les plus représentées sont les carbamates (chlorprophame, triallate...), les urées substituées (diuron, chlortoluron...), les triazines (atrazine, simazine, ...), les chlorophenoxyalcanoïques (2,4-D, MCPA, ...), les amides (alachlore, propyzamide...)[6].

- Les herbicides appliqués au niveau foliaire
- Les herbicides appliqués au niveau du sol

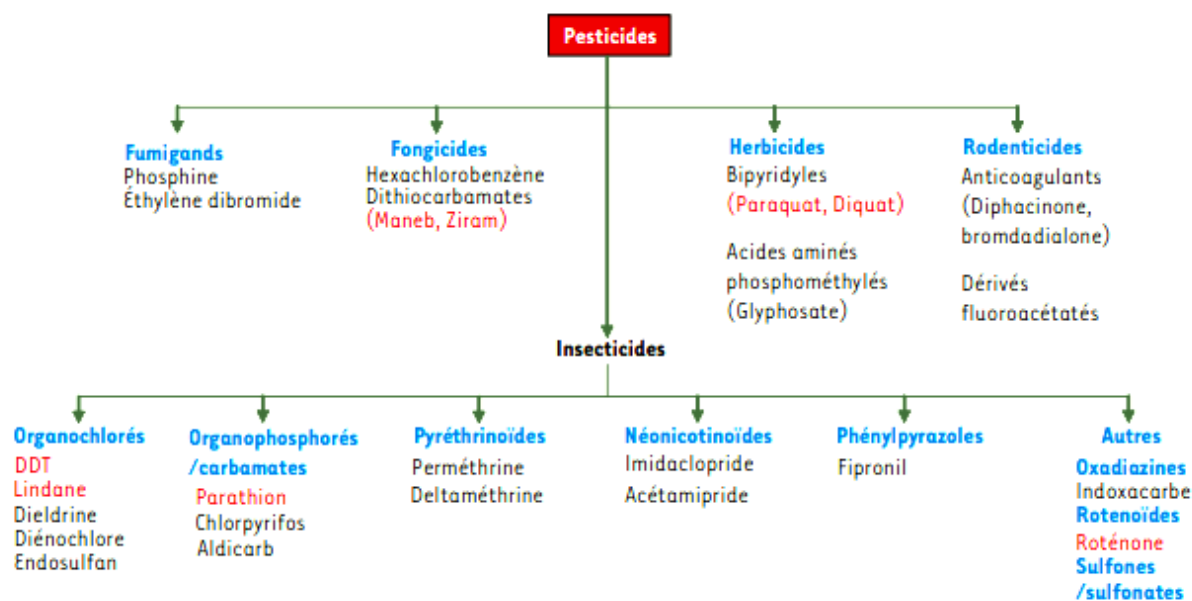


Figure I.1.1. : Les différentes familles des pesticides

4)- Modes d'action des pesticides :

Les produits phytosanitaires constituent une catégorie de substances très hétérogène regroupant un grand nombre de molécules (environ 800) qualifiées de matières ou substances actives (MA ou SA) qui peuvent être regroupées en familles chimiques et classées selon des critères très rigoureux permettant d'identifier jusqu'à la molécule ou l'isomère actif. C'est ainsi que sur ces critères, on distinguera par exemple les produits minéraux des produits organiques, parmi ces derniers les

organochlorés, les organophosphorés et les carbamates, eux-mêmes subdivisés en méthyl ou phényle-carbamates et ainsi de suite jusqu'à la molécule et ses isomères.

Cette hétérogénéité chimique s'explique par la diversité des ravageurs visés (insectes, acariens et espèces voisines, végétaux herbacés ou ligneux, champignons, parasites, bactéries, virus et autres micro-organismes, vers, rongeurs et autres prédateurs) et par la multiplicité des cibles biologiques susceptibles d'être atteintes (système nerveux, voies métaboliques, synthèse des protéines et des acides nucléiques, noyau, génome, division cellulaire, photosynthèse, etc...). Dès lors on pressent que les modes d'action de ces substances seront extrêmement divers et qu'en faire une synthèse exhaustive sera très difficile.

Par mode d'action, on entend généralement le mécanisme par lequel la substance va exercer son effet sur la cible biologique du ravageur visé ; mais cette cible peut exister aussi chez d'autres individus non-cibles. Si on prend par exemple les insecticides carbamates, ils inhibent l'acétylcholinestérase qui est une enzyme intervenant dans le processus de la neurotransmission, cette cible existe aussi chez les mammifères, homme compris, qui sont des organismes non-cibles mais dont le fonctionnement du système nerveux pourra être perturbé lors d'exposition à ces produits peu spécifiques. Il faut noter aussi que chez les organismes cibles et non cibles, ces produits peuvent entraîner d'autres effets sans lien avec le mécanisme d'action principal, mais on ne parle pas dans ce cas de mode d'action, ces effets étant qualifiés de secondaires, ce terme ne préjugeant en rien de leur importance biologique.

Dans ce chapitre, nous nous limiterons à décrire les principaux modes d'action sur les organismes cibles en excluant les mécanismes susceptibles d'expliquer les effets secondaires et en essayant de dégager les grandes lignes dans les tableaux suivants qui seront regroupées par familles de produits phytosanitaires que sont les insecticides, les fongicides et les herbicides. Quelques-uns des principaux modes d'action sont illustrés par les tableaux 2 (insecticides), 3 (fongicides) et 4 (herbicides).

Tableau I.1.1. : Modes d'action des insecticides et acaricides

Action sur le système nerveux → Action sur les synapses et les neuromédiateurs → Action sur la transmission axonale	Action sur la cuticule → Inhibition de la chitine
Action sur la respiration → Inhibition du transport des électrons dans les mitochondries → Inhibition de la phosphorylation oxydative	Perturbateurs de mue → Action sur l'ecdysone → Action sur l'hormone juvénile

Tableau I.1.2. : Modes d'action des fongicides

Action sur les processus respiratoires → Inhibition des complexes II et III → Phosphorylation oxydative → Inhibition de la germination	Action sur les biosynthèses → Biosynthèse des stérols → Biosynthèse de l'ARN et de l'ADN → Biosynthèse des mélanines
Action sur les microtubules → Combinaison avec la tubuline	Autres modes d'action → Action sur les membranes et la croissance → Inhibition de la germination → Modification de la perméabilité cellulaire → Inhibition de l'élongation des tubes germinatifs

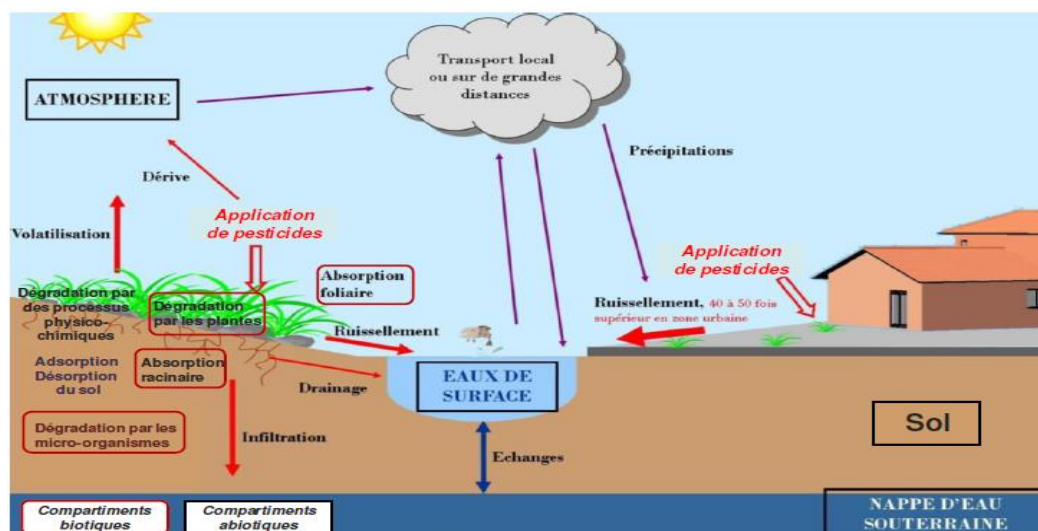
Tableau I.1.3. : Modes d'action des herbicides

Inhibition de la photosynthèse → Inhibition du PS I et du PS II	Inhibiteurs de la synthèse des caroténoïdes → Inhibition de la PDS et de la 4-HPPD
Inhibition de la synthèse des lipides → Inhibition de l'enzyme ACCase, des élongases et des enzymes de cyclisation du GGPP	inhibiteurs de la synthèse des chlorophylles
Inhibition de la synthèse des acides aminés (chloroplastes) → Inhibition de la synthèse de la glutamine, des AA aromatiques et des AA ramifiés	Découplants
Perturbation de la régulation de l'auxine AIA → Inhibiteurs de la division cellulaire, blocage de la tubuline, du fuseau achromatique, blocage de la synthèse de l'acide folique	Perturbateurs de croissance → Inhibition du transport auxinique et de la synthèse de la cellulose

5)- Impacts environnementaux des pesticides :

Les mécanismes de dispersion sont variés. Lors de l'application qui s'effectue généralement sous forme de « spray », une fraction importante des produits phytosanitaires déposés sur les plantes ou le sol ruisselle puis s'infiltré pour atteindre et contaminer respectivement les eaux de surface, puis les eaux souterraines

Le transfert des pesticides vers les eaux souterraines dépend de la quantité de produit susceptible de migrer dans le sol. Cette valeur est tributaire de nombreux facteurs qui interagissent entre eux

**Figure I.1.2. : Devenir des pesticides dans l'environnement [7]**

Une part importante des produits phytosanitaires se retrouve dans l'atmosphère sous l'action De divers phénomènes physico-chimiques ou climatiques : la dérive par le vent lors de l'application. Ce phénomène est lié essentiellement au mode d'application.



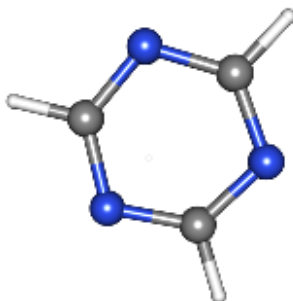
Figure I.1.3. : Épandage aérien de pesticides

Ce mode d'épandage est celui qui est le plus susceptible de polluer l'air. Il est peu utilisé en Europe, mais fréquent aux Etats-Unis.

6)- Les familles des pesticides étudiés :

6.1)- Les S-Triazines :

La 1, 3,5-triazine ($C_3H_3N_3$) est un composé organique dont la structure chimique est hétérocyclique à six chaînons composé de trois atomes de carbone et de trois atomes d'azote. Les atomes dans les noyaux triazines sont analogues à ceux dans les noyaux benzène, ce qui en fait des triazines, des analogues aromatiques comme le benzène. [8]

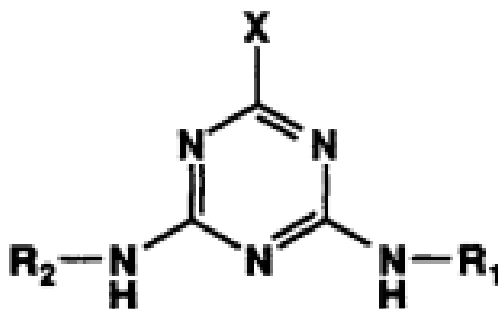


Structure de Base (1.3.5 triazine)

La 1, 3,5-triazine est considérée comme un syntone remarquable en chimie supramoléculaire car elle peut participer à tous les types d'interactions, à savoir la coordination, les liaisons hydrogène, les attractions électrostatiques et aux transferts de charge et les interactions d'empilement aromatique. [9] En effet, plusieurs revues ont mis en évidence la formation de structures supramoléculaires formées par coordination avec les métaux de transition[9, 10] et les liaisons hydrogène[11]. Les dérivés de la triazine ont été largement utilisés dans plusieurs domaines (chimie médicinale et chimie des matériaux).

Les s-triazines sont des herbicides très efficaces qui ont des effets toxicologiques controversés[12, 13].

Les dérivés de la 1, 3,5-triazine étudiés sont :



- X=Cl R₁ = R₂ =C₂H₅ Simazine
- X=Cl R₁ = R₂ =C₃H₇ Propazine
- X=SCH₃ R₁ = C₃H₇ , R₂ = C₂H₅ Ametryne
- X=OCH₃ R₁ = R₂ =C₃H₇ Prometon

Figure I.1.4. : Structures et nomenclatures des s-triazines étudiées.

6.2)- Mode d'action (Exemple de l'atrazine)

L'atrazine est un herbicide qui agit à l'intérieur des feuilles sur la protéine D1 (plastoquinone B), localisée dans la membrane des thylakoïdes à l'intérieur des chloroplastes (I.1.5) [14]. L'atrazine inhibe la photosynthèse en bloquant le transfert d'électrons dans le photosystème (II) [15]. Elle empêche en effet la capture des électrons par la plastoquinone B, deuxième accepteur du PS(II). Elle induit, en se fixant, un changement dans le potentiel d'oxydoréduction de la plastoquinone B,

ce qui rend thermodynamiquement défavorable le transfert d'électrons de Q^- (premier accepteur d'électrons du photosystème (II) vers la plastoquinone B [16].

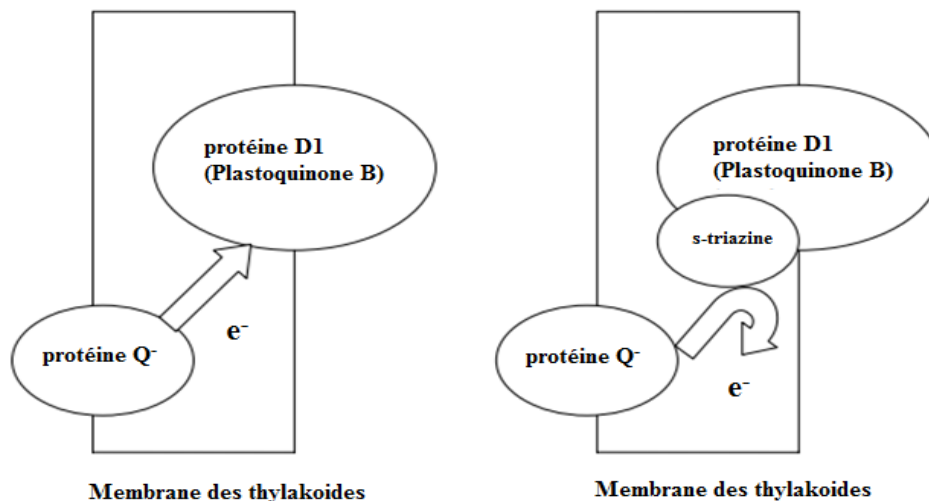


Figure I.1.5. : *Mode d'action de l'atrazine au sein des plantes*

Parfois absorbée par le feuillage, mais le plus souvent par les racines, l'atrazine est ensuite transportée jusqu'à son site d'action par les vaisseaux du xylème. Pour cela, la concentration en atrazine dans la couche superficielle du sol (0-10 cm) doit être suffisamment élevée durant 2 à 3 mois pour avoir une action efficace et prolongée sur les plantes en continuelle croissance (Eau 33 mg/l, Chloroforme 52 g/kg, Méthanol 18 g/kg, Diéthyl-éther 12 g/kg, Ethylacétate 28 g/kg) [17].

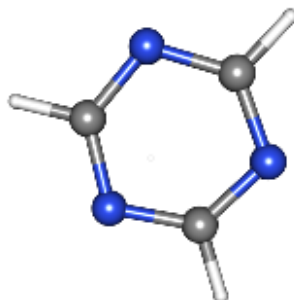
6.3)- Les S-Triazines et les dommages cellulaires

Le catabolisme de l'atrazine et d'autres chlorotriazines, y compris la simazine et la propazine, se produit chez les animaux par désalkylation, déchloration et conjugaison [18]. Après ces processus, les métabolites seront capables d'interagir avec les cellules par le biais de biomolécules affectant le métabolisme des cellules, des tissus et des organismes. Baker et al. [19] ont démontré que les triazines affectaient négativement la survie des amphibiens et ont souligné que la compréhension de la manière dont les différentes classes chimiques de pesticides et d'engrais interagissaient avec les populations d'amphibiens pouvait conduire à de nouvelles pratiques et réglementations de gestion. Les marqueurs cellulaires appliqués *in vivo* ou *in vitro* peuvent fournir des informations précieuses à différents niveaux d'investigation en utilisant des groupes d'animaux variés. En

outré, de nombreuses recherches résultant des évaluations des effets de l'atrazine [21] et des effets de l'Ametryne et de la simazine sont peu connues.

Les changements pathologiques sont des indicateurs puissants de l'exposition aux facteurs de stress environnementaux. Cependant, les études concernant les effets de l'exposition aux pesticides sur l'histopathologie des tissus sont rares. Les carpes communes exposées de manière subchronique à la contamination par l'atrazine ont été affectées négativement au niveau des tissus. L'exposition à l'atrazine a provoqué des altérations de la structure cérébrale et rénale de la carpe commune, comme en témoigne la dégénérescence des cellules de Purkinje dans le cerveau et la dégénérescence hydropique du rein. Différents degrés de perte de cellules granulaires dans l'hippocampe, réduction des corps de Nissl, dégénérescence des cellules de Purkinje, perte de neuropile ont été observés. Le rein de la carpe commune présentant différents degrés de gonflement trouble des cellules épithéliales des tubules rénaux, une nécrose de l'épithélium tubulaire, une contraction de la glomérule et expansion de l'espace de Bowman. Jusqu'à présent, les activités SOD, GSH-Px et CAT dans le cerveau et les reins ont diminué après l'exposition à l'atrazine [13].

*Une exposition subchronique de *Prochilodus lineatus* à 2, 10 et 25 µg / L d'atrazine modifie les mécanismes de régulation de l'osmose et des ions, mais n'entraîne pas de modification significative du rapport Na⁺ / Cl⁻. Les réponses morphologiques des cellules branchiales expliquent, du moins en partie, les mécanismes de maintien de l'absorption des ions et compensent les effets possibles de l'atrazine sur les branchies. On a observé une augmentation des taux d'ions plasmatiques pouvant avoir un effet cumulatif conduisant à l'augmentation significative observée de l'osmolalité. Ces modifications peuvent être liées à des shunts hydriques entre le plasma et le liquide interstitiel, suggérant une altération de l'homéostasie de l'eau et / ou des modifications de la concentration de métabolites dans le sang [22].*

6.4)- Les propriétés des structures étudiées :**6.4.1)- La structure de Base (1.3.5 triazine) :****Figure I.1.6. :** *Structure de Base (1.3.5 triazine)***Tableau I.1.4. :** *Etat générale de la structure de Base (1.3.5 triazine)*

Nom IUPAC	1,3,5-triazine[20]
Formule moléculaire :	C₃H₃N₃
Nom du CAS	290-87-9
Identifiant chimique international (InChI)	InChI=1S/C3H3N3/c1-4-2-6-3-5-1/h1-3H[20]
Type de pesticide	Herbicide
Group de substances	Triazine

Tableau I.1.5. : *Propriétés physiques et chimiques de la structure de Base (1.3.5 triazine)*

<i>Nom de la propriété</i>	<i>Valeur de la propriété</i>
<i>Masse moléculaire</i>	81.078 g/mol
<i>Compte des donneurs de la liaison hydrogène</i>	0
<i>Nombre d'accepteurs de la liaison hydrogène</i>	3
<i>Nombre de liaison rotative</i>	0
<i>Complexité</i>	21.5
<i>Surface polaire topologique</i>	38.7 A ²
<i>Masse mono-isotopique</i>	81.033 g/mol
<i>Masse exacte</i>	81.033 g/mol
<i>XLogP3-AA</i>	0
<i>Le composé est canonisé</i>	Oui
<i>Charge formelle</i>	0
<i>Nombre d'atome lourds</i>	6

Nombre défini de stéréo-centres d'atome	0
Nombre de stéréo-centres d'atome non défini	0
Compte stéréo-centres à liaison définis	0
Compte de stéréo-centres à liaison non définie	0
Nombre d'atome d'isotope	0
Nombre d'unité liée par liaison covalente	1

Tableau I.1.6. : *Propriétés expérimentales de la structure de Base (1.3.5 triazine)*

Point d'ébullition	114.0°C[21]
Point de fusion	86.0°C[21]
Coefficient de partage octanol / eau	0.12 (LogP)
Solubilité	chloroforme [22]

6.4.2)- La propazine :

La propazine est un herbicide utilisé pour lutter contre les mauvaises herbes à feuilles larges et les graminées annuelles dans le sorgho doux [23]. Il est appliqué en pulvérisation au moment de la plantation ou immédiatement après la plantation, mais avant la levée des mauvaises herbes ou du sorgho. Il est également utilisé comme herbicide sélectif de post levée sur les carottes, le céleri et le fenouil [24, 25]. La propazine est disponible en poudre mouillable, en formulation granulaire dispersables dans l'eau [26].

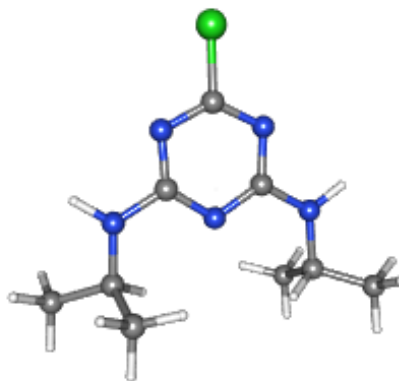


Figure I.1.7. : *Structure de la Propazine*

Tableau I.1.7. : *Etat générale de la Propazine*

Nom IUPAC	6-chloro-2-N, 4-N-di (propan-2-yl)-1, 3,5-triazine-2,4-diamine
Formule moléculaire :	C ₉ H ₁₆ N ₅ Cl
Nom du CAS	139-40-2
Identifiant chimique international (InChI)	InChI = 1S / C9H16ClN5 / C1-5 (2) 11-8-13-7 (10) 14-9 (15-8) 12-6 (3) 4 / h5-6H, 1-4H3, (H2,11 , 12,13,14,15)
Type de pesticide	Herbicide
Group de substances	Triazine

Tableau I.1.8. : *Propriétés physiques et chimiques de la Propazine*

Nom de la propriété	Valeur de la propriété
Masse moléculaire	229.712 g/mol
Compte des donneurs de la liaison hydrogène	2
Nombre d'accepteurs de la liaison hydrogène	5
Nombre de liaison rotative	4
Complexité	169
Surface polaire topologique	62.7 A ²
Masse mono-isotopique	229.109 g/mol
Masse exacte	229.109 g/mol
XLogP3	2.9
Le composé est canonisé	Vrai
Charge formelle	0
Nombre d'atome lourds	15
Nombre défini de stéréo-centres d'atome	0
Nombre de stéréo-centres d'atome non défini	0
Compte stéréo-centres à liaison définis	0
Compte de stéréo-centres à liaison non définie	0
Nombre d'atome d'isotope	0
Nombre d'unité liée par liaison covalente	1

Tableau I.1.9. : *Propriétés expérimentales de la Propazine*

Couleur	Poudre incolore [27]
Point de fusion	213.0° C[28]
Densité : Gravité spécifique	1,162 g / cm ³ à 20 ° C
Solubilité	Dans l'eau, 8,6 mg / L à 22 ° C[29]
Solubilité	Chloroforme[22]
La pression de vapeur :	1,31X10 ⁻⁷ mm Hg à 25 ° C [30]
PH	Base très faible[27]

6.4.3)- La simazine :

La simazine est une diamino-1,3,5-triazine qui est la N, N'-diéthyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine substituée par un groupe chloro en position 6. Elle joue un rôle d'herbicide, un xénobiotique et un contaminant environnemental. Il s'agit d'une chloro-1,3,5-triazine et d'une diamino-1,3,5-triazine.[31]

**Figure I.1.8. :** *Structure de la Simazine***Tableau I.1.10. :** *Les propriétés physico-chimiques de la Simazine*

Nom de la propriété	Valeur de la propriété
Masse moléculaire	201.658 g/mol
Compte des donneurs de la liaison hydrogène	2
Nombre d'accepteurs de la liaison hydrogène	5
Nombre de liaison rotative	4

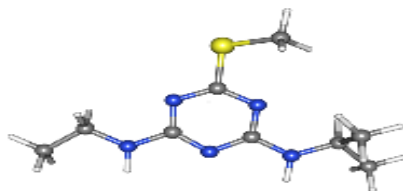
Complexité	131
Surface polaire topologique	62.7 A ²
Masse mono-isotopique	201.078 g/mol
Masse exacte	201.078 g/mol
XLogP3	2.2
Le composé est canonisé	Vrai
Charge formelle	0
Nombre d'atome lourds	13
Nombre défini de stéréo-centres d'atome	0
Nombre de stéréo-centres d'atome non défini	0
Compte stéréo-centres à liaison définis	0
Compte de stéréo-centres à liaison non définie	0
Nombre d'atome d'isotope	0
Nombre d'unité liée par liaison covalente	1

Tableau I.1.11. : Propriétés expérimentales de la Simazine

Couleur	Solide blanc [32]
Point de fusion	437 to 441° F [33]
Densité : Gravité spécifique	1.302 à 68° F [33]
Solubilité	Dans l'eau 4.60e-05 mg/l [34]
Solubilité	900 ppm chloroforme [22]
La pression de vapeur :	6.1e-09 mm Hg à 21 ° C [33]
pKa	1,62 à 20 ° C

Tableau I.1.12. : L'état général de la Simazine

Nom IUPAC	6-chloro-2-N,4-N-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Formule moléculaire :	<chem>C7H12ClN5</chem>
Nom du CAS	122-34-9
Identifiant chimique international (InChI)	InChI=1S/C7H12ClN5/c1-3-9-6-11-5(8)12-7(13-6)10-4-2/h3-4H2,1-2H3,(H2,9,10,11,12,13)
Type de pesticide	Herbicide
Group de substances	Triazine

6.4.4)- Ametryne :**Figure I.1.9. :** *Structure de l'Ametryne***Tableau I.1.13. :** *Les propriétés physico-chimiques de l'Ametryne*

Nom et identifiant	4-N-ethyl-6-methylsulfanyl-2-N-propan-2-yl-1,3,5-triazine-2,4-diamine [2]
Nom de la Propriété	Valeur de la Propriété
Masse Moléculaire	227.33 g/mol
XlogP3	3
Nombre de Donneur de Liaison Hydrogène	2
Nombre d'Accepteurs de Liaisons Hydrogène	6
Nombre de liaison rotative	5
Masse exacte	227.12 g/mol
Mass Mono-isotopique	227.12 g/mo
Surface polaire topologique	88 Å ²
Nombre Important d'Atome	15
Accusation Formelle	0
Complexité	178
Isotope Atome Count	0
Nombre défini de Stéréo-centres d'Atomes	0
Nombre de Stéréo-centres d'Atome non Défini	0
Compte de Stéréo-centres à liaison définie	0
Compte de Stéréo-centres à liaison non définie	0
Nombre de Stéréo-centres à liaison covalente	1
Le Composé est Canonisé	Oui

Tableau I.1.14. : *Propriétés Expérimentales de l'Ametryne*

Couleur	Poudre Blanche [4]
Pointe de Fusion	88.0°C [5]
Densité	1.18 à 22°C [6]
Solubilité (dans H ₂ O)	9.19e-04 M [7]
Solubilité (dans Chloroforme)	[8]
La Pression de vapeur	2.74X10-6 mm Hg at 25° C [9]
PH	[10]

6.4.5)- PROMETON :**Figure I.1.10. :** *Structure de la Prometon***Tableau I.1.15. :** *Les propriétés physico-chimiques de la Prometon*

Nom et identifiant	6-methoxy-2-N,4-N-di(propan-2-yl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine[2]
Nom de la Propriété	Valeur de la Propriété
Masse Moléculaire	225.296 g/mo
XlogP3	3
Nombre de Donneur de Liaison Hydrogène	2
Nombre d'Accepteurs de Liaisons Hydrogène	6
Nombre de liaison rotative	5
Masse exacte	225.159 g/mol
Mass Mono-isotopique	225.159 g/mo
Surface polaire topologique	72 Å ²
Nombre Important d'Atome	16
Accusation Formelle	0
Complexité	182
Isotope Atome Count	0
Nombre défini de Stéréo-centres d'Atomes	0
Nombre de Stéréo-centres d'Atome non Défini	0
Compte de Stéréo-centres à liaison définie	0
Compte de Stéréo-centres à liaison non définie	0
Nombre de Stéréo-centres à liaison covalente	1
Le Composé est Canonisé	Oui

Tableau I.1.16. : *Propriétés Expérimentales de la Prometon*

<i>Couleur</i>	<i>Poudre Incolore [4]</i>
<i>Pointe de Fusion</i>	<i>91 to 92° C [5]</i>
<i>Densité</i>	<i>1.088 à 20°C [6]</i>
<i>Solubilité (dans H2O)</i>	<i>0.00 M [7]</i>
<i>Solubilité (dans Chloroforme)</i>	<i>[8]</i>
<i>La Pression de vapeur</i>	<i>2.3X10-6 mm Hg at 20°C [9]</i>
<i>PH</i>	<i>[10]</i>

Références:

1. Gatignol, C. and J. Etienne, Pesticides et santé. Rapport parlementaire. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Rapport, 2010(2463).
2. APRIFEL, ed. PESTICIDES.RISQUES ET SECURITE ALIMENTAIRE. janvier 2014.
3. Sun, Y., Pignatello, J.J., 1993. Photochemical reactions involved in the total mineralization of and -.D.b.F.H.O.U.E.S.T. 2, 27, 304-310.
4. Brillas, E., Sirès, I., Oturan, M.A., 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical and technologies based on Fenton's reaction chemistry. Chem. Rev., 6570-6631.
5. Guivarch, E., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par le procédé, T.d.d.l.u.d.M.L. électrochimie des colorants synthétiques, and Vallée.
6. Murati, M., Etude d'élimination de trois herbicides: Atrazine, Sulcotrione et Mésotrione, en milieu aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée. 2012, Université Paris-Est.
7. McMurray T.A., D.P.S.M., Byrne J.A., 2006. The photocatalytic degradation of atrazine on and nanoparticulate TiO₂ films. J. Photochem. Photobio. A: Chem., 43-51.
8. Kumar, R., et al., 1, 3, 5-TRIAZINE: A VERSATILE SCAFFOLD. Indian Journal of Drugs, 2018. 6(1): p. 9-48.
9. 1. Mooibroek, T.J.G., P. Inorg. Chim. Acta 2007, 360, 381-404.
10. Therrien, B.J.O.C., 696, 637-651.
11. Gamez, P.R., J. Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 2006, 29-42.
12. (a) Jason Krutz, L.S., D. L.; Weaver, M. A.; Webb, R. M.; Zablotowicz, R. M.; Reddy, K. N.; Y.T. Huang, S. J. Pest Manage. Sci. 2010, 66, 461-481; (b) Li, D.; Zhang, Z.; Li, N.; Wang,, and S.J. K.; Zang, J.; Yu, A.; Zhang, H.; Li, X. Anal. Methods 2016, 8, 3788-3794.
13. Canero, A.I.C., L.; Redondo-Gómez, S.; Mateos-Naranjo, E.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J. J. Agr. and Food Chem. 2011, 5528-5534.
14. TASLI, R., TISSUT, THONY, GARINO. -. Atrazine movement and dissipation, i.a.s.l.s.u.i.a.i.s.-B.E. Contam., and Toxicol., 56, 359-366. .
15. de, L.F.-E.d.p.d.t.d.m.d.p.-A.e., et al.
16. LARSON R., S.M., MARLEY K. -. Ferric ion promoted photodecomposition and of triazines.- J. Agri. Food Chem., 39, 2057-2062. .
17. SOUTHWICK L.M., W.G.H., BERGSON R.L., LORMAND T.J. -. Atrazine and, metolachlor in subsurface drain water in Louisiana.- J. irrig. Drain Eng, 1146, 16-, and 23.
18. Stanko, J., P., Enoch, R. R., Rayner, J. L., Davis, C. C., Wolf, D. C., Malarkey, D. E., et al.
19. Baker, N.J., Betsy A. Bancroft, B.A., Garcia, T.S., 2013. A meta-analysis of the effects, o.p.a.f.o.s.a.g.o.a.S.o.t. Total, and Environment 449.
20. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
21. <https://comptox.epa.gov/dashboard/DTXSID7052785>.
22. 1. Meister, R.T.e.F.C.H.W., OH: Meister Publishing Co. .
23. USDA Soil Conservation Service. 1990 (Nov.). SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database: Version 2.0 (Summary). USDA - Soil Conservation Service, S., NY.
24. Hayes, W.J.a.E.R.L.e.H.o.P.T., Vol. 3, Classes of Pesticides. Academic Press, Inc., NY.

25. Worthing, C.R., ed. 1983. The pesticide manual: A world compendium. Croydon, England: The British Crop Protection Council.
26. U.S. Environmental Protection Agency. 1988 (Aug.). Propazine: Health Advisory. Office of Drinking Water, U.E., Washington, DC.
27. Tomlin, C.D.S.e.T.P.M.-W.C., 11 th ed., British Crop Protection Council, Surrey, England 1997, p. 1024.
28. <https://comptox.epa.gov/dashboard/DTXSID3021196>.
29. Yalkowsky, S.H., He, Yan., Handbook of Aqueous Solubility Data: An Extensive Compilation of Aqueous Solubility Data for Organic Compounds Extracted from the AQUASOL dATABaSE. CRC Press LLC, Boca Raton, FL. 2003.
30. (1991), W.R.e.a.R.E.C.T.-.
31. <http://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:27496>.
32. <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+122-34-9>.
33. <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/18220>.
34. <https://comptox.epa.gov/dashboard/DTXSID4021268>.

Partie I : famille des S-Triazines
Chapitre 02 : Les méthodes théoriques

1)- Équation de Schrödinger

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système. La fonction d'onde d'un système composé de M noyaux et N électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante [1] :

$$H\Psi = E\Psi$$

Où E est l'énergie du système et H est l'opérateur correspondant : l'hamiltonien du système.

Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, contient toute l'information du système, E est l'énergie totale. Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées.

Cette équation est indépendante du temps et l'opérateur H prend en compte 5 interactions : l'énergie cinétique des noyaux T_N , l'énergie cinétique des électrons T_e , la répulsion électrostatique internucléaire V_{NN} et inter électronique V_{ee} et enfin, l'attraction nucléaire des électrons V_{Ne} . On peut développer l'Hamiltonien selon cette équation :

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{Ne}$$

Son expression analytique est :

$$H = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{k < l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{\|R_k - R_l\|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{\|r_i - r_j\|} + \sum_k \sum_i \frac{e^2 Z_k}{\|R_k - r_i\|}$$

Les indices i et j font référence aux électrons, k et l aux noyaux. Les $Z_{k,l}$ sont les charges nucléaires et e est la charge élémentaire, donc charge électronique.

L'équation de Schrödinger n'a de solution analytique exacte que pour les atomes hydrogénoïdes, Dans tous les autres cas, il sera nécessaire d'effectuer quelques approximations sur la nature de la fonction d'onde ψ . Une des spécificités de la fonction d'onde quelconque est qu'elle doit être orthonormée. L'intégration de son produit conjugué vaut l'unité et les produits croisés sont nuls.

$$\int \psi_j^* \psi_i dr = \delta_{ij}$$

Où δ_{ij} symbole de Kronecker, vaut 1 pour $i = j$ et 0 pour $i \neq j$.

2)- Les méthodes utilisées :**2.1)- La théorie fonctionnelle de la densité :[2].**

La fonctionnelle de la densité électronique, telle qu'elle est utilisée aujourd'hui, est en fait basée sur les théorèmes publiés en 1964 par Hohenberg et Kohn [3]. Le premier théorème a comme conséquence que l'énergie de l'état fondamental d'un système ne dépend que de sa densité électronique. Le deuxième théorème qui montre que l'énergie de l'état fondamental est donnée par la densité électronique exacte [3], permet la mise en œuvre du principe variationnel. Cependant, ces théorèmes ne permettent pas pour autant des calculs précis. En particulier, l'énergie ne peut pas être calculée de façon exacte, car l'expression de la fonctionnelle n'est pas connue. La méthode de Kohn et Sham, proposée en 1965, permet de remédier à ce problème [4]. Ces auteurs considèrent un système fictif d'électrons non interagissant ayant la même densité électronique que le système réel étudié. Cette méthode propose de calculer l'énergie cinétique notée $T_s[\rho]$ à partir des spin-orbitales de ce système fictif.

2.2)- Les différentes approximations de la DFT :

Le problème de la fonction de corrélation et d'échange reste toujours délicat, l'utilisation des approximations est toujours demandable et pour cela des nouvelles approximations ont été trouvées avec la DFT. D'après Ziegler les fonctionnels d'énergie d'échange-corrélation ont été classifiés en trois générations.

2.2.1)- Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 [05] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

2.2.1.1)- Premier théorème :

On peut utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que $r(r)$ est liée au nombre

D'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres Ψ de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si N est le Nombre d'électrons du système, on a :

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho v(r) dr + v_{ee}(\rho) = \int \rho v(r) dr + F_{HK}[\rho]$$

$$\int \rho v(r) dr = N$$

$$. \text{Où : } F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Le terme $V_{ee}[\rho]$ est composé de deux parties : la première correspond à l'interaction coulombienne classique $J[\rho]$, et la seconde partie dite non-classique est appelée « énergie d'échange et de corrélation ».

$F_{HK}[\rho]$ est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets inter électroniques : elle est indépendante du potentiel externe, donc elle est valable quel que soit le système étudié. La connaissance de $F_{HK}[\rho]$ permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de ce fonctionnel est à l'heure actuelle inconnue.

2.2.1.2)- Deuxième théorème :

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème [5] que nous pouvons énoncer de la façon suivante :

L'énergie $E_{test}[\rho]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(r) dr = N$ et associée à un potentiel extérieure, est supérieur ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental. $E[\rho_{fond}]$.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\Psi]$ [6, 7]. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même son propre Fonction d'onde d'essai. A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa Version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test}^* \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond}^* \rangle$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du Système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de L'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnel se limite à la recherche de L'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état Fondamental pour une symétrie donnée.

2.2)- Approche perturbative Moller-Plesset :

La théorie de la perturbation de Moller-Plesset est l'une des premières théories utilisée pour introduire un certain degré de corrélation électronique. Bien avant que les méthodes DFT soient répondues, la méthode MP₂ était l'une des manières à améliorer les calculs HF.

Dans la méthode des perturbations de Moller-Plesset [8], la corrélation électronique est vue comme une perturbation de l'hamiltonien électronique total construit à partir de la somme des opérateurs de Fock :

$$H_T = H_0 + V$$

H₀ : le terme d'ordre zéro, construit à partir de la somme des opérateurs de Fock et dont les fonctions propres sont les solutions Hartree-Fock,

V : représente la perturbation due à la corrélation électronique.

Il est important de mentionner que l'énergie d'ordre zéro est égale à la somme des énergies orbitales,

Dans la pratique, les méthodes de Moller-Plesset à l'ordre 2 (MP2) ou à l'ordre 4 (MP4) sont les plus utilisées. Cependant, cette approche n'est valable que si la fonction d'onde d'ordre zéro est déjà une bonne approximation de la fonction d'onde exacte. Si cette méthode peut correctement modéliser une grande variété de systèmes et les géométries optimisées par MP2 sont précises, il existe des cas où la méthode MP2 ne donne pas de solution satisfaisante.

En conclusion, plus la structure électronique d'un système est inhabituelle, tel que dans les composés hybrides, plus le niveau de théorie nécessaire pour le modéliser est élevé [8].

2.3)- La Méthode de l'Espace Actif Complet (CASSCF) :

Les méthodes MCSCF sont assimilables à des interactions de configuration dans lesquelles, Les coefficients pondérant les déterminants tout comme les OM sont optimisés par le principe Variationnel. Pour pouvoir appliquer ce type de méthode, il faut effectuer une sélection Rigoureuse des déterminants à prendre en compte - afin d'en restreindre efficacement le Nombre

- et avoir, par-là même, une bonne connaissance de la structure électronique du Système ainsi étudié.

La méthode MCSCF la plus utilisée est la méthode CASSCF de l'anglais Complete Active Space Self-Consistent Field. Celle-ci consiste à diagonaliser l'hamiltonien dans un espace de Déterminants couramment appelé CAS. Cet espace contient toutes les configurations, qui Respectent la symétrie et le spin de l'état recherché, issues de la partition suivante des OM :

- ✓ Les orbitales inactives : ces orbitales sont toujours doublement occupées
- ✓ Les orbitales actives : leur occupation varie d'une configuration à l'autre (0,1 ou 2

Électrons par orbitale)

- ✓ Les orbitales virtuelles : ces orbitales ne contiennent jamais d'électrons.

La fonction d'onde CAS est donc construite comme combinaison linéaire de toutes les configurations électroniques obtenues par permutation des électrons actifs entre les orbitales actives choisies. Il s'agit d'une méthode développée à partir du modèle RHF qui permet d'obtenir une bonne approximation de la fonction d'onde d'ordre zéro dans le cas de systèmes possédant des niveaux énergétiques quasi-dégénérés. Il est à noter que cette approche n'introduit que les effets de corrélation électronique statique et ne permet pas de décrire les effets de corrélation dynamique [9].

2.4)- Fonctions de base :

Les ensembles de base standard pour les calculs de structure électronique utilisent des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes pour former les orbitales. Les ensembles de base assignent un groupe de fonctions de base à chaque atome d'une molécule pour se rapprocher de ses orbitales. Ces fonctions de base sont elles-mêmes composées d'une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes ; ces fonctions de base sont appelées fonctions contractées et les fonctions gaussiennes du composant sont appelées primitives. Une fonction de base consistant en une seule fonction gaussienne est appelée non contractée. Les fonctions gaussiennes cartésiennes sont de la forme :

$$g_{ijk} = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}$$

Où : i, j, k sont des entiers non négatifs, α est un exposant positif et N est une constante de normalisation.

2.4.1)- Ensembles de base minimaux :

Les ensembles de base minimaux : contiennent le nombre minimal de fonctions de base nécessaires pour chaque atome.

Par exemple:

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Les ensembles de base minimaux utilisent des orbitales de type atomique de taille fixe.

L'ensemble de la base STO-3G est un ensemble de base minimal ; il utilise trois primitives :

1 gaussiennes par fonction de base («3G»). «STO» signifie «orbitales de type Slater» et l'ensemble de base de STO-3G se rapproche des orbitales Slater avec des fonctions gaussiennes [10].

2.4.2)- Ensembles de base de valence :

Les ensembles de base de valence divisés, tels que les ensembles de base 3-21G et 6-31G, ont deux tailles (ou plus) de fonction de base pour chaque orbite de valence. Par exemple, dans les ensembles de base 3-21G et 6-31G ci-dessus, nous avons :

H: 1s s',

C: 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x ', 2 p_y ', 2 p_z'

Ici, les orbitales amorcées et non amorcées diffèrent par leur taille. Les ensembles de base de double valence zêta forment des orbitales moléculaires à partir des combinaisons linéaires de deux ensembles de fonctions pour chaque orbitale de valence atomique. De la même manière, les ensembles de base à triple scission, tels que 6-311G, utilisent trois ensembles de fonctions contractées pour chaque type orbital de valence.

2.4. 3)- Base polarisée :

Les ensembles de base de valence fractionnée pourraient être améliorés en ajoutant des orbitales de formes différentes. Les ensembles de base polarisés ajoutent des orbitales avec des moments angulaires allant au-delà des exigences pour une description correcte de l'état fondamental de chaque atome au niveau HF. Par exemple, les ensembles de base polarisés ajoutent aux atomes de carbone et certains d'entre eux ajoutent aux atomes d'hydrogène. Des exemples d'ensembles de base polarisés sont les ensembles de base 6-31G (d) et 6-311G (d, p). Fonctions d fonctions p

2.4. 4)- Fonctions diffusées

Les ensembles de base avec des fonctions diffuses supplémentaires sont des versions volumineuses des ensembles de base de valence divisée de type s et p. Les orbitales diffuses occupent une plus grande région de l'espace. Les ensembles de base avec des fonctions diffuses sont importants pour les systèmes où les électrons peuvent être éloignés du noyau. Un exemple de fonction de base diffuse est l'ensemble de base 6-311 + G (d, p)

aug-cc-pVTZ : augmente corrélation consistant -pVTZ Base de qualité triple-zeta sur les orbitales de valence aug : fonctions diffuses sur tous les atomes p : fonctions de polarisations sur tous les atomes [10].

3)- Les modèles de solvatations :**3.1)- Modèle de calcul de conducteur polarisable CPCM :**

La possibilité d'intégrer les effets dus au solvant pour le calcul des différentes propriétés des systèmes chimiques reste un challenge dans la chimie quantique, car cela implique l'intervention de la mécanique statistique et donc, l'ajout de difficultés d'ordre supérieure. La majorité des réactions chimiques et biologiques ont cependant lieu en solution, le désir du chimiste théorique est donc celui de pouvoir posséder et utiliser des modèles permettant de tenir compte des effets dus au solvant.

Tomasi et Persico [11] ont proposé de diviser les différentes approches possibles du traitement des effets de solvant en quatre catégories :

- *Equation d'état virielle, fonctions de corrélation*
- *Simulation de type Monte Carlo ou dynamique moléculaire*
- *Traitements de type continuum*
- *Traitements moléculaires*

Le modèle PCM apparaît attractif pour représenter les effets de solvation, en raison du temps de calcul réduit pour simuler une molécule en solution. Un autre avantage est que le modèle de continuum est une approche systématique où il ne faut pas construire les couches de solvation pour chaque système étudié

4)- Les Logiciels utilisés :

4.1)- Logiciel Gaussian :

*Basé sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, le logiciel **GAUSSIAN** [22] nous a permis de pronostiquer les énergies, les Structures moléculaires et les fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'en anticiper leurs propriétés chimiques. Les molécules et réactions peuvent être étudiées dans une gamme étendue de conditions Non seulement pour des espèces stables, ou des composés complexes mais également pour des Composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères Ou des états de transition*

- ✓ *Gaussian offre la possibilité de modéliser la réactivité et les spectres de grosses molécules (en particulier grâce à la méthode ONIOM en calcul multicouche), les propriétés magnétiques (déplacements chimiques, constantes de couplage RMN, ...) et les rotations optiques de molécules chirales.*
- ✓ *Gaussian permet également de modéliser les énergies par des méthodes simples Hartree-Fock et Coupled Cluster, les couplages vibration/rotation et les spectres de vibration (Raman pré et non résonantes NR) en s'appuyant sur des méthodes d'analyse de haute précision telles que G3 et CBS-QB3.*
- ✓ *Gaussian permet d'étudier des composants et des réactions en phase gazeuse, en solution, et en phase solide (PCB). Par ailleurs les états excités peuvent être également analysés au travers d'un ensemble de méthodes éprouvées et largement reconnues (CASSCF, RASSCF, TDDFT, SAC-CI...).*

- ✓ *Gaussian propose aussi de réaliser des simulations de dynamique moléculaire basées sur la méthode ACMP (Atome Centered Matrix Propagation) afin d'explorer les hypothèses de chemins réactionnels et de distributions d'états*

4.2)- ECOSAR :

Le programme ECOSAR (Ecological Structure Activity Relationships) est un système prédictif informatisé qui évalue la toxicité aiguë et chronique des composés organiques de plusieurs classes chimiques en fonction du Log(Kow) [23]. Les résultats de ce code QSAR sont considérés comme des alternatives acceptables aux données expérimentales.

Le développement initial de la version informatisée d'ECOSAR, publié au début des années 1990, était axé sur les prévisions basées sur le log Kow pour les matières organiques neutres, sur la base des premières recherches du laboratoire 2 NHERL-Duluth.

Au fil des années, lorsque l'US EPA / OPPT des États-Unis a acquis une expérience en matière d'évaluation et de nouvelles données sur la toxicité par le biais du Programme concernant les nouveaux produits chimiques, de nombreux nouveaux RQSA ont été élaborés pour d'autres classes de produits chimiques qui traitent à la fois des effets aigus et chroniques.

Le Bureau a appuyé l'expansion continue du programme ECOSAR afin d'aider le personnel scientifique du programme de nouveaux produits chimiques EPA / OPPT des États-Unis à élaborer un profil de toxicité standard complet pour chaque produit chimique examiné, afin de caractériser les risques potentiels pour le milieu aquatique. Ce profil standard consiste en :

a. Effets aigus :

- ✓ *Poisson CL50 96 heures*
- ✓ *Daphnie 48 heures LC50*
- ✓ *Algues 72 ou CE50 96 heures*

b. Effets chroniques :

- ✓ *Poisson ChV*
- ✓ *Daphnie ChV*
- ✓ *Algues ChV*

La valeur ChV, ou valeur chronique, est définie comme la moyenne géométrique de la concentration sans effet observé (CSEO) et de la concentration minimale avec effet observé (CMEO).

Cela peut être représenté mathématiquement comme suit :

$$\text{ChV} = 10 ^ {([\log (\text{CMEO} \times \text{CSEO})] / 2)}$$

La toxicité pour ces espèces de substitution (poissons, invertébrés aquatiques et plantes aquatiques) est utilisée pour prédire la toxicité pour une communauté aquatique générale.

EPA / OPPT a axé ses ressources sur des modèles de toxicité aquatique pour les organismes d'eau douce, car la plupart des rejets de produits chimiques industriels se retrouvent dans les eaux douces.

Bien que certaines données sur les espèces terrestres et marines soient disponibles dans certains cas et programmées dans ECOSAR, les espèces terrestres et marines ne sont évaluées qu'au cas par cas en fonction de la fabrication, du traitement et de l'utilisation des produits chimiques.

La version actuelle d'ECOSAR s'efforce de fournir des estimations pour les six paramètres de toxicité pour les organismes aquatiques d'eau douce énumérés ci-dessus pour chaque classe programmée dans ECOSAR.

Les méthodes utilisées pour obtenir ces estimations sont décrites dans ce manuel à des fins de transparence des modèles et sont destinées à accompagner le programme de classe ECOSAR développé par l'EPA pour une utilisation sur un ordinateur personnel [24].

Références:

1. (a) E. Schrödinger, A.P.b.S., E. Ann. Phys. 79(1926) and 489.
2. Essentials of Computational Chemistry, n.E.C.J.C. and L.I.-.-.-c.-.-.-p. □ 2004 John Wiley & Sons.
3. P. Hohenberg, W.K., Phys. Rev, 136 (1964).
4. W. Kohn, L.J.S., Phys. Rev. 140 (1965) A1113.
5. A. Bencini et D. Gatteschi, E.o.E.C.S.S.V. and Berlin.
6. H. A. Kramers, P., 182 (1934).
7. P. W. Anderson, P.R., 350 (1950).
8. MI2lller, C.P., M. S. Phys. Rev. 1934,46,618-622.
9. Orio, M., Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre. 2007, Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
10. Shodor logoThe Shodor Education Foundation, I., N.C.f.S. Applications, and I. © Copyright 1999-2000
11. Peuckert, J.P.C., 4945, (1978).
12. Nadja, L., ETUDE CINETIQUE ET THEORIQUE DE LA DETECTION DE FAIBLES NUCLEOPHILIES PAR COUPLAGE ELECTROPHILE AVEC DIVERS NITROBENZOFURAZANES ET NITROBENZOFUROXANES. Soutenu publiquement le: 16/12 /2009.
13. H. B. Jansen and P. Ros, C.P.L., 140 (1969).
14. B. Liu and A. D. McLean, J.C.P., 4557 (1973).
15. F. B. van Duijneveldt, J.G.C.M.v.D.-v.d.R., and J. H. van Lenthe, Chem. Rev. 94, 1873 (1994).
16. S. F. Boys and F. Bernardi, M.P., 553 (1970). .
17. T. H. Dunning, J.P.C.A., 9062 (2000).
18. K. R. Liedl, J.C.P., 3199 (1998).
19. A. Halkier, W.K., T. Helgaker, P. Jørgensen, and P. R. Taylor, J. Chem. Phys. 111, 9157 (1999). .
20. C. D. Sherrill, T.T., and E. G. Hohenstein, J. Phys. Chem. A 113, 10146 (2009).
21. K. S. Kim, P.T., and J. Y. Lee, Chem. Rev. 100, 4145 (2000). .
22. Frisch, M.J.T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G.E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; et al.
23. Brain, R.A., et al., Aquatic plants exposed to pharmaceuticals: effects and risks, in Reviews of environmental contamination and toxicology. 2008, Springer. p. 67-115.
24. METHODOLOGY DOCUMENT for the ECOlogical Structure-Activity Relationship Model (ECOSAR) Class Program, K.M. Kelly Mayo-Beana, Bill Meylanb, Peter Ranslowc, Editor. May 2012.

Partie I : famille des S-Triazines
Chapitre 03 : Etude des clusters S-Triazines-Eau

I.1)- Etude Introductrice de la 1,2,3 Triazine (Cycle de base) :

Dans un premier temps, nous allons examiner les propriétés de la (1.3.5 Triazine) isolée afin de vérifier les méthodes et les approches théoriques choisis dans notre étude.

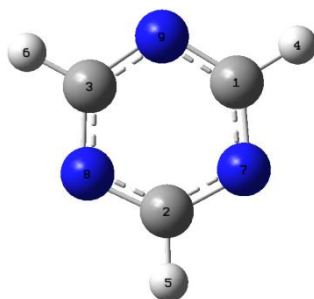


Figure I.3.1. : Structure chimique de la (1.3.5 Triazine)

Etat Isolé :

Tableau I.3.1. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
H4-C1	1.0828854	H4-C1-N9	117.10239	H4-C1-N9-C3	179.99162
H5-C2	1.0828853	H5-C2-N7	117.10257	H5-C2-N7-C1	179.98550
H6-C3	1.0828856	H6-C3-N8	117.10231	H6-C3-N8-C2	-179.98285
N7-C1	1.3423759	N7-C1-N9	125.79765	N7-C1-N9-C3	-0.00232
N8-C2	1.3423759	N8-C2-N7	125.79765	N8-C2-N7-C1	0.01600
N9-C3	1.3423766	N9-C3-N8	125.79779	N9-C3-N8-C2	-0.00413

Etat Solvaté :

Tableau I.3.2. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
H4-C1	1.0824945	H4-C1-N9	117.25191	H4-C1-N9-C3	-179.91630
H5-C2	1.0824924	H5-C2-N7	117.25050	H5-C2-N7-C1	-179.85812
H6-C3	1.0825012	H6-C3-N8	117.24952	H6-C3-N8-C2	179.83364
N7-C1	1.3423113	N7-C1-N9	125.49292	N7-C1-N9-C3	0.03112
N8-C2	1.3423113	N8-C2-N7	125.49705	N8-C2-N7-C1	-0.15112
N9-C3	1.3423044	N9-C3-N8	125.49622	N9-C3-N8-C2	0.04905

L'étude théorique entamé est basé sur une optimisation des géométries effectué au niveau MP₂ Avec une base 6-31g++ (d, p) montre une corrélation avec les données tabulées dans Les hand-books.

Entre autre, les longueurs des liaisons sont de l'ordre de 1.08 Å pour la liaison C-H et de l'ordre de 1.34 Å pour la liaison C-N .Le cycle triazinique préserve sa forme planaire avec des angles dièdres aux alentours de 180°. Ainsi que les atomes de carbones préservent l'hybridation Sp² avec un angle de valence d'une valeur qui avoisine les 120°.

2)- Complexe (Cycle de base-H₂O) :

Jusqu'à présent une grande attention a été portée aux complexes impliquant des molécules azine Et des molécules d'eau. Les interactions électrostatiques (de type liaison hydrogène) stabilisent ses complexes.

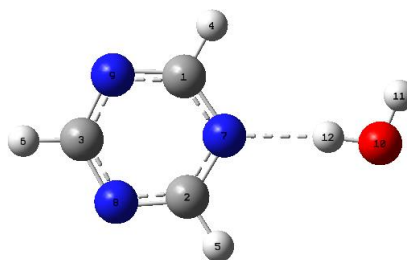


Figure I.3.2 : Structure du cluster (1.3.5 Triazine)-H₂O

Etat Isolé :

Tableau I.3.3. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP₂/6-31G++(d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
H5-C2	1.0826833	H5-C2-N8	117.92564	H5-C2-N8-C3	-179.66116
N7-C1	1.3419176	N7-C1-N9	125.55150	N7-C1-N9-C3	-0.01904
N8-C2	1.3411190	N8-C2-N7	125.26101	N8-C2-N7-C1	-0.35032
N9-C1	1.3406244	N9-C1-N7	125.5515022	N9-C1-N7-C2	0.2519966
H12-N7	2.06022	H12-N7-C1	144.25596	H12-N7-C1-N9	168.69480
O10-H12	0.97092	O10-H12-N7	145.37221	O10-H12-N7-C1	-162.61624
O10-H5	2.66713	O10-H5-C2	109.64382	O10-H5-C2-N7	-8.83921

Etat solvaté:**Tableau I.3.4. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p):**

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
H5-C2	1.0823220	H5-C2-N8	117.49428	H5-C2-N8-C3	-179.99384
N7-C1	1.3423925	N7-C1-N9	125.26000	N7-C1-N9-C3	-0.07676
N8-C2	1.3404842	N8-C2-N7	125.25808	N8-C2-N7-C1	-0.24467
N9-C1	1.3404529	N9-C1-N7	125.2600012	N9-C1-N7-C2	0.2434537
H12-N7	1.97289	H12-N7-C1	122.83786	H12-N7-C1-N9	177.29766
O10-H12	0.97580	O10-H12-N7	177.11111	O10-H12-N7-C1	-104.80264

Les résultats obtenus montrent que le cycle triazinique préserve sa forme plane avec des angles dièdres aux alentours de 180°. Ainsi que les atomes de carbones préservent leurs hybridations Sp^2 .

La liaison hydrogène formé entre H----N est de l'ordre de 2.7Å. Cette interaction n'affecte pas La planarité du cycle triazinique.

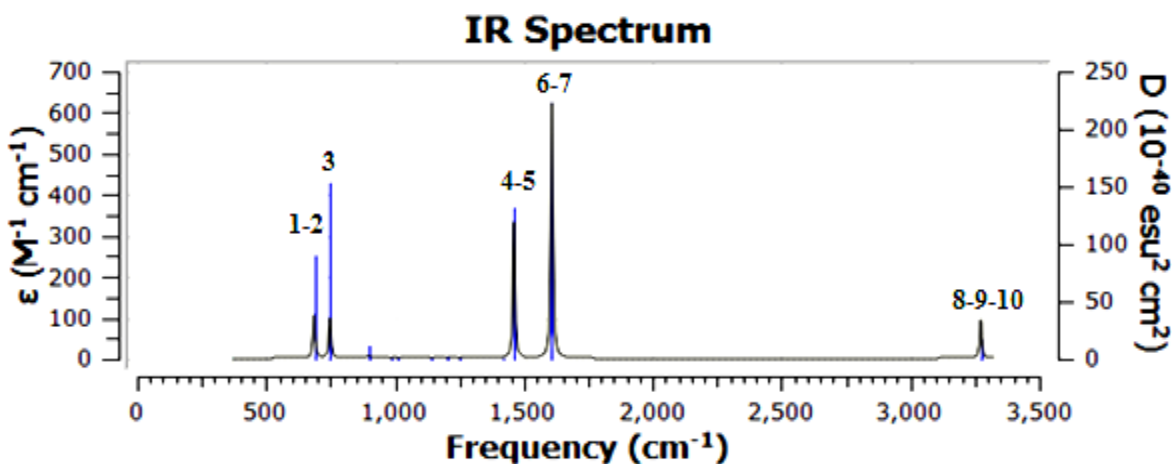
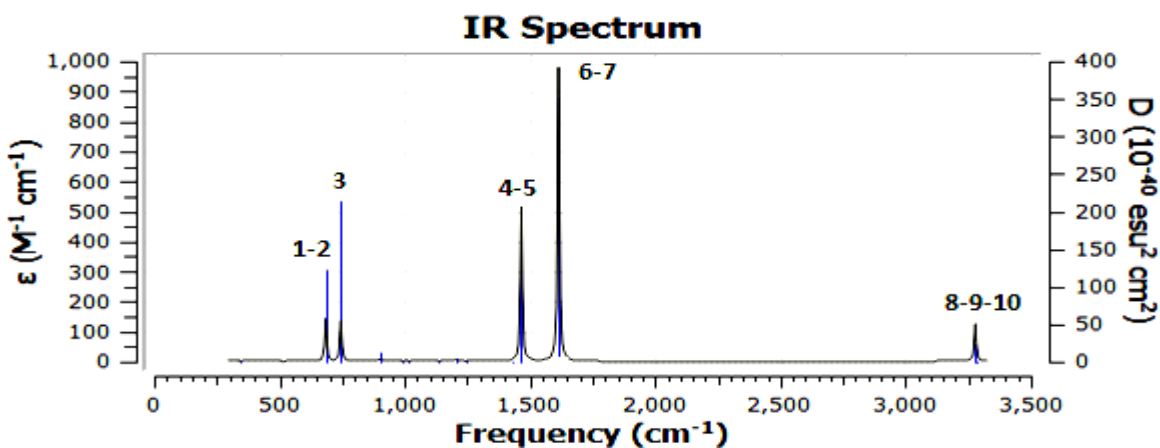
3)- Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) :**3.1)- Cas de la (1.3.5 Triazine) :**Etat isolé :**Figure I.3.3. : Spectre FTIR de la (1.3.5 Triazine) dans la phase gazeuse**

Tableau I.3.5. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR de la (1.3.5 Triazine) dans la phase gazeuse

MODE	Fréquence	Intensité
1	686.45	15.5392
2	686.45	15.5392
3	748.36	28.9025
4	1462.15	48.2583
5	1462.15	48.2568
6	1609.45	90.1608
7	1609.45	90.1623
8	3273.29	13.7609
9	3273.29	13.7608
10	3276.73	0.0000

Etat solvato :**Figure I.3.4. :** Spectre FTIR de la (1.3.5 Triazine) solvato**Tableau I.3.6. :** Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR de la (1.3.5 Triazine) solvato

MODE	Fréquence	Intensité
1	684.94	20.9147
2	685.09	20.8527
3	745.68	39.7833
4	1465.95	74.7489
5	1466.23	74.8423
6	1614.56	141.9512
7	1614.64	141.9429
8	3278.60	18.3379
9	3278.72	18.2769
10	3282.60	0.0089

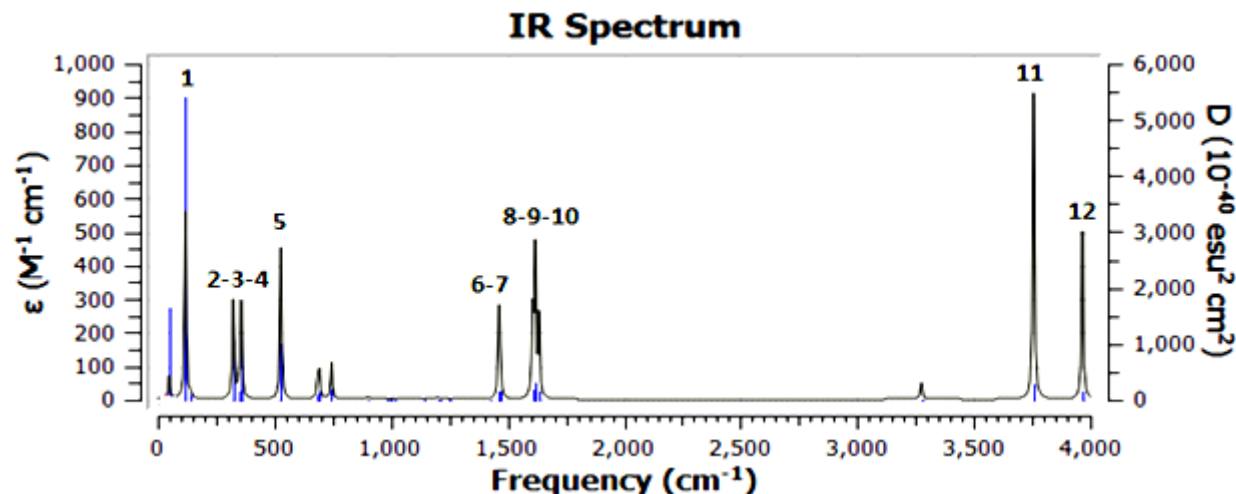
3.2)- Cas du cluster (1.3.5 Triazine)-H₂O :Etat isolé :

Figure I.3.5. : Spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-H₂O dans la phase gazeuse

Tableau I.3.7. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-H₂O dans la phase gazeuse

<i>MODE</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Intensité</i>
<i>1</i>	<i>119.91</i>	<i>162.4124</i>
<i>2</i>	<i>323.61</i>	<i>85.6986</i>
<i>3</i>	<i>347.22</i>	<i>12.3306</i>
<i>4</i>	<i>358.25</i>	<i>83.7128</i>
<i>5</i>	<i>528.52</i>	<i>131.4475</i>
<i>6</i>	<i>1463.20</i>	<i>52.8541</i>
<i>7</i>	<i>1466.69</i>	<i>51.4949</i>
<i>8</i>	<i>1608.66</i>	<i>69.9502</i>
<i>9</i>	<i>1619.29</i>	<i>126.0991</i>
<i>10</i>	<i>1635.99</i>	<i>68.9530</i>
<i>11</i>	<i>3756.84</i>	<i>264.5522</i>
<i>12</i>	<i>3966.39</i>	<i>145.5604</i>

Etat solvato :

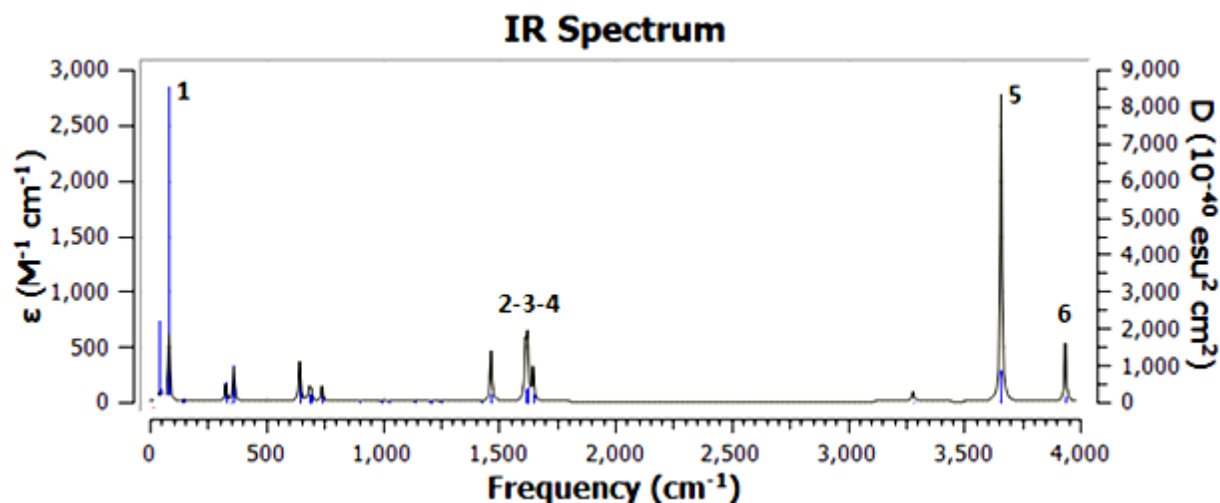


Figure I.3.6. : Spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-H₂O état solvato

Tableau I.3.8. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-H₂O état solvato

MODE	Fréquence	Intensité
1	83.40	178.4199
2	1615.88	141.4554
3	1624.76	162.0601
4	1647.98	87.8463
5	3660.95	803.9341
6	3936.79	153.9176

L'analyse vibrationnelle des structures optimisées confirme leurs stabilités par l'absence d'une fréquence imaginaire.

Les bandes d'absorption vibrationnelle pour le cluster d'eau sont légèrement décalé vers le bas Par rapport à celles de la structure de base.

Les bandes d'absorption aux alentours de 600 cm⁻¹ sont moins intenses par rapport à seules du cycle de base. Par contre, les bandes aux alentours de 3000 cm⁻¹ sont plus intenses pour le cluster (cycle de base-eau).

4)- Etude thermodynamique de la formation du cluster (1.3.5 Triazine)-H₂O**Tableau I.3.9.** : Les paramètres thermodynamiques de la formation du complexe (S-triazine-H₂O) calculés dans plusieurs niveaux :

	Clusters	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	ΔS (cal/mol.kel)
DFT/ B3LYP-6-31G (d,p)	Isolé	-5.0765559	3.16014036	2.299	-27.626
	Solvaté	-3.77259012	4.24385013	2.228	-26.888
DFT/ B3LYP++6-31G(d,p)	Isolé	-3.59374977	3.07417149	2.144	-22.366
	Solvaté	-2.91352893	4.39696257	2.128	-24.516
DFT/ B3LYP-cc-pVDZ	Isolé	-6.02472351	2.33747475	2.337	-28.045
	Solvaté	-4.86006495	3.38667147	2.308	-27.661
DFT/ B3LYP- aug-cc-pVDZ	Isolé	-3.2128512	4.05559713	2.186	-24.376
	Solvaté	-2.68197774	3.78137526	2.102	-21.675
MP2/6-31G-(d,p)	Isolé	-5.24723862	2.87462331	2.276	-27.242
	Solvaté	-3.80333811	4.10642544	2.239	-26.53
MP2/6-31G-++(d,p)	Isolé	-4.4804214	2.74410123	2.142	-24.231
	Solvaté	-3.50025078	3.58559214	2.132	-23.766

Thermodynamiquement, la formation du complexe (S-triazine-H₂O) n'est pas coûteuse en énergie avec une valeur de ΔG aux alentours de 4 Kcal/mol (état isolé et solvaté).

II)- Cas de la Simazine :

L'un des dérivés de la s-triazine, la simazine est un herbicide assez utilisé.

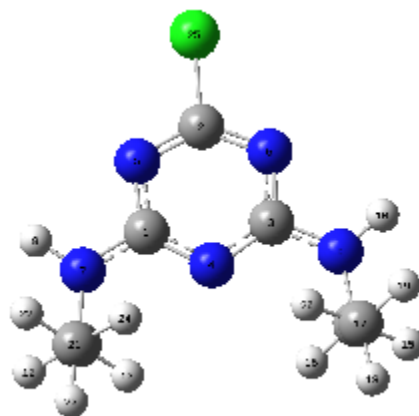


Figure I.3.7.: Structure chimique de la Simazine

Etat Isolé :

Tableau I.3.10.: Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
CL25-C2	1.73403	CL25-C2-N6	115.71222	CL25-C2-N6-C3	0.37363
C2-N6	1.32779	C2-N6-C3	112.80473	C2-N6-C3-N4	0.37363
N6-C3	1.35902	N6-C3-N4	125.98765	N6-C3-N4-C1	-0.88790
C3-N4	1.34553	C3-N4-C1	113.83300	C3-N4-C1-N5	0.89221
N4-C1	1.34553	N4-C1-N5	125.98792	N4-C1-N5-C2	-0.38150
C1-N5	1.35901	C1-N5-C2	112.80482	C1-N5-C2-CL25	179.45107
N5-C2	1.32780	N5-C2-CL25	115.71184	C1-N7-C11-H12	-68.12538
C1-N7	1.35401	C1-N7-H8	114.44939	C1-N7-C11-H13	48.73744
N7-H8	1.01092	C1-N7-C11	123.13938	N7-C11-C21-H22	60.09902
N7-C11	1.45555	H8-N7-C11	118.91162	N7-C11-C21-H23	179.37923
C11-H12	1.09492	N7-C11-C21	109.77975	N7-C11-C21-H24	-60.66292
C11-C21	1.51961	N7-C11-H12	110.36353	C3-N9-C14-C17	-169.50469
C3-N9	1.35397	C11-C21-H22	111.09284	N9-C14-C17-H18	-179.37357
N9-H10	1.01091	C3-N9-H10	114.45610	N9-C14-C17-H19	-60.09382
N9-C14	1.45553	H10-N9-C14	118.91956	N9-C14-C17-H20	60.66888
C14-H15	1.09492	N9-C14-H15	110.36338	N4-C3-N9-C14	11.35615
C14-H16	1.08879	C14-C17-H18	110.01818	N4-C1-N9-C11	-11.39748

Ce tableau présente les principaux paramètres géométriques pour la simazine.

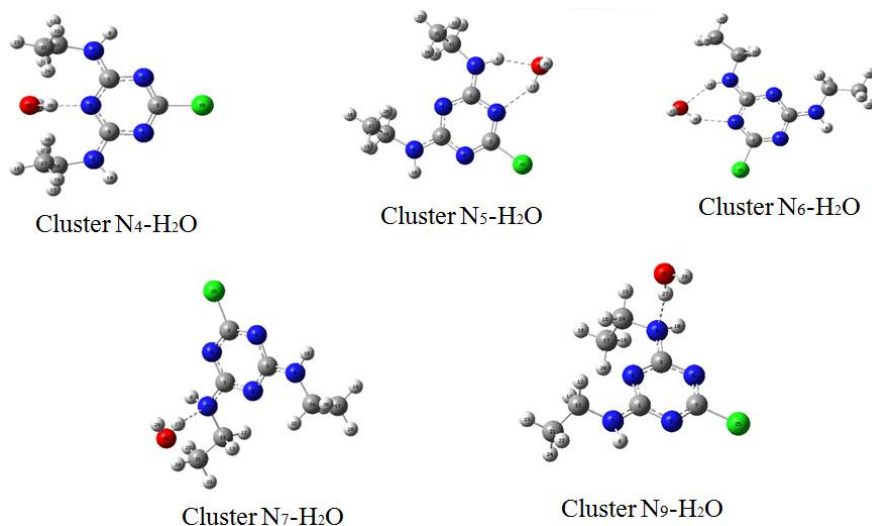
Les longueurs des liaisons C-N à l'intérieur du cycle sont de l'ordre de 1.35Å et pour les C-N extra cyclique sont de l'ordre de 1.32Å.

Le cycle triazinique est clairement plan avec un angle dièdre de 180°.

Etat Solvaté :**Tableau I.3.11.:** Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
CL25-C2	1.74150	CL25-C2-N6	115.43552	CL25-C2-N6-C3	-179.55769
C2-N6	1.32574	C2-N6-C3	112.65921	C2-N6-C3-N4	0.27682
N6-C3	1.36478	N6-C3-N4	125.59144	N6-C3-N4-C1	-0.73610
C3-N4	1.34596	C3-N4-C1	114.36286	C3-N4-C1-N5	074168
N4-C1	1.34595	N4-C1-N5	125.59421	N4-C1-N5-C2	-0.28700
C1-N5	1.36475	C1-N5-C2	112.65796	C1-N5-C2-CL25	179.56232
N5-C2	1.32574	N5-C2-CL25	115.43473	C1-N7-C11-H12	-67.47100
C1-N7	1.34825	C1-N7-H8	115.21772	C1-N7-C11-H13	49.59964
N7-H8	1.01144	C1-N7-C11	123.36602	N7-C11-C21-H22	60.08899
N7-C11	1.45832	H8-N7-C11	118.68769	N7-C11-C21-H23	179.39580
C11-H12	1.09396	N7-C11-C21	109.78084	N7-C11-C21-H24	-60.83484
C11-C21	1.51909	N7-C11-H12	110.01486	C3-N9-C14-C17	-170.35471
C21-H22	1.09054	C3-N9-H10	115.224419	N9-C14-C17-H18	-179.38621
C3-N9	1.34825	H10-N9-C14	123.37512	N9-C14-C17-H19	-60.07980
N9-H10	1.01144	N9-C14-H15	110.01380	N9-C14-C17-H20	60.84368
N9-C14	1.45832	N9-C14-H16	107.90501	N4-C3-N9-C14	9.53102
C14-H15	1.09396	C14-C17-H18	109.71959	N4-C1-N9-C11	-9.59571

Les paramètres géométriques conservent pratiquement leurs valeurs pour la simazine solvaté (le solvant utilisé : le chloroforme).

2)- Clusters (Simazine-H₂O) :**Figure I.3.8. :** Différentes structures possibles des Clusters Simazine-H₂O

Le balayage de la symétrie des clusters donne cinq positions possibles de la complexation de la simazine avec la molécule H₂O. On aura : le cluster N₄, le cluster N₅, le cluster N₆, le cluster N₇ et le cluster N₉.

2.1) Etude structurale des clusters (Simazine-H₂O) :

2.1.1) Etat Isolé :

- Cluster (Simazine-H₂O) Position N₄

Tableau I.3.12. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
CL25-C2	1.73349	CL25-C2-N6	115.71090	CL25-C2-N6-C3	-179.83816
C2-N6	1.32440	C2-N6-C3	112.75041	C2-N6-C3-N4	1.10550
N6-C3	1.36201	N6-C3-N4	125.81261	N6-C3-N4-C1	-1.43573
C3-N4	1.34082	C3-N4-C1	114.40534	C3-N4-C1-N5	0.53107
N4-C1	1.36069	N4-C1-N5	124.99193	N4-C1-N5-C2	0.54590
C1-N5	1.35558	C1-N5-C2	113.19512	C1-N5-C2-CL25	179.08460
N5-C2	1.33066	N5-C2-CL25	115.46207	C1-N7-C11-H12	-72.85709
C1-N7	1.34491	C1-N7-H8	116.42368	C1-N7-C11-H13	44.02009
N7-H8	1.01639	C1-N7-C11	123.13253	N7-C11-C21-H22	59.09796
N7-C11	1.45728	H8-N7-C11	119.35417	N7-C11-C21-H23	178.54899
C11-H12	1.09396	N4-H28-O26	151.61986	N7-C11-C21-H24	-61.65355
C11-C21	1.51968	N7-C11-C21	109.51454	C3-N9-C14-C17	-178.55204
N4-H28	1.94965	N7-C11-H12	110.01480	N9-C14-C17-H18	179.68221
C3-N9	1.35318	C3-N9-H10	114.64633	N9-C14-C17-H19	-60.90190
N9-H10	1.01048	H10-N9-C14	123.58503	N9-C14-C17-H20	60.01716
N9-C14	1.45396	N9-C14-H15	110.04791	N4-C3-N9-C14	8.80943
C14-H15	1.09511	C14-C17-H18	109.97731	N4-C1-N9-C11	6.41976

Les paramètres géométriques du cluster N₄ à l'état isolé ainsi qu'à l'état solvaté ont été calculé :

- La liaison C-N cyclique persiste à une valeur de 1.34Å.
- l'extra cyclique à la valeur 1.32Å ainsi que la liaison hydrogène N4-H27 est égale à 1.95Å.

- Cluster (Simazine-H₂O) Position N₅

Tableau I.3.13. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3431542	N4-C3-C2	93.0266319	N4-C3-C2-C1	0.2765040
N5-C2	1.3282373	N5-C2-C1	33.9010690	N5-C2-C1-N4	-179.81915
N6-C2	1.3243168	N6-C2-C1	94.7271783	N6-C2-C1-N4	-0.1836579
N7-C1	1.3447477	N7-C1-N4	118.4656219	N7-C1-N4-C3	-179.06344
H8-N7	1.0173203	H8-N7-C1	116.0257799	H8-N7-C1-N4	-172.86175
N9-C3	1.3522277	N9-C3-C2	148.8042045	N9-C3-C2-C1	-177.32957
H10-N9	1.0108549	H10-N9-C3	114.6359577	H10-N9-C3-C2	-12.110217
C11-N7	1.4553462	C11-N7-C1	122.9400316	C11-N7-C1-N4	-7.0798860
C14-N9	1.4556258	C14-N9-C3	123.2368913	C14-N9-C3-C2	-172.17807
H15-C14	1.0946963	H15-C14-N9	110.2736571	H15-C14-N9-C3	68.6931919
H16-C14	1.0888135	H16-C14-N9	107.7205449	H16-C14-N9-C3	-48.113326

C17-C14	1.5195619	C17-C14-N9	109.7932473	C17-C14-N9-C3	-168.97484
CL25-C2	1.7356608	CL25-C2-C1	149.3266387	CL25-C2-C1-N7	-1.8000786
O26-N5	2.8429673	O26-N5-C2	145.5657848	O26-N5-C2-C1	-163.05259
H27-N5	1.98495	H27-N5-O26	145.22913	H27-N5-O26-H8	6.15742
O26-H8	2.02261	O26-H8-N7	149.59253	O26-H8-N7-C1	5.34989

- Cluster (Simazine-H₂O) Position N6**Tableau I.3.14.:** Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3431542	N4-C3-C2	93.0266330	N4-C3-C2-C1	-0.2765046
N5-C2	1.3243168	N5-C2-C1	34.2319968	N5-C2-C1-N4	179.561126
N6-C2	1.3282372	N6-C2-C1	94.3954786	N6-C2-C1-N4	-0.5316802
N7-C1	1.3522277	N7-C1-N4	118.1398286	N7-C1-N4-C3	-178.15323
H8-N7	1.0108549	H8-N7-C1	114.6359646	H8-N7-C1-N4	-170.60097
N9-C3	1.3447469	N9-C3-C2	149.3340441	N9-C3-C2-C1	-178.86451
H10-N9	1.0173201	H10-N9-C3	116.0258607	H10-N9-C3-C2	-8.1159574
C11-N7	1.4556258	C11-N7-C1	123.2368990	C11-N7-C1-N4	-10.533075
C14-N9	1.4553459	C14-N9-C3	122.9400134	C14-N9-C3-C2	-173.89791
H15-C14	1.0944564	H15-C14-N9	110.0454833	H15-C14-N9-C3	68.9891030
H16-C14	1.0895684	H16-C14-N9	108.2519161	H16-C14-N9-C3	-47.920092
C17-C14	1.5197435	C17-C14-N9	109.5584402	C17-C14-N9-C3	-169.03974
CL25-C2	1.7356612	CL25-C2-C1	150.1746551	CL25-C2-C1-N4	179.041724
O26-N5	2.8429671	O26-N6-C2	145.5658006	O26-N6-C2-C1	163.450878
H27-O26	0.9773636	H27-O26-N6	23.4643055	H27-O26-N6-C2	15.2655671
H28-O26	0.9637838	H28-O26-N6	124.0943174	H28-O26-N6-C2	60.6049957
H27-N6	1.98495	H28-N6-O26	11.30653	H28-N6-O26-H10	172.74849
O26-H10	2.02261	O26-H10-N9	149.59246	O26-H10-N9-C3	-5.34981

- Cluster (Simazine-H₂O) Position N7**Tableau I.3.15. :** Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3399680	N4-C3-C2	93.1116889	N4-C3-C2-C1	-0.3595007
N5-C2	1.3312460	N5-C2-C1	33.9808588	N5-C2-C1-N4	179.781291
N6-C2	1.3263095	N6-C2-C1	94.3607401	N6-C2-C1-N4	-0.3995915
N7-C1	1.3705733	N7-C1-N4	117.8425802	N7-C1-N4-C3	-176.54429
H8-N7	1.0146471	H8-N7-C1	112.0907782	H8-N7-C1-N4	-162.76073
N9-C3	1.3494215	N9-C3-C2	149.2727643	N9-C3-C2-C1	-177.79599
H10-N9	1.0107086	H10-N9-C3	115.0698069	H10-N9-C3-C2	-9.7593403
C11-N7	1.4666292	C11-N7-C1	120.7940779	C11-N7-C1-N4	-20.063735
C14-N9	1.4561903	C14-N9-C3	123.5783520	C14-N9-C3-C2	-174.07791
H15-C14	1.0943858	H15-C14-N9	110.1765767	H15-C14-N9-C3	70.3840518
H16-C14	1.0889028	H16-C14-N9	107.7821685	H16-C14-N9-C3	-46.485681

C17-C14	1.5194552	C17-C14-N9	109.7608317	C17-C14-N9-C3	-167.37171
CL25-C2	1.7313896	CL25-C2-C1	149.7000773	CL25-C2-C1-N7	178.823630
O26-N5	2.9936239	O26-N5-C2	106.9342252	O26-N5-C2-C1	83.4431791
H27-O26	0.9718291	H27-O26-N5	11.6900496	H27-O26-N5-C2	49.5452216
H28-O26	0.9641089	H28-O26-N5	116.6625624	H28-O26-N5-C2	35.9059712
N7-H27	2.05142	N7-H27- O26	162.80184	N7-H27- O26-H8	-70.89203
O26-H8	3.39095	O26-H8-N7	58.78432	O26-H8-N7-C1	-115.36913

- **Cluster (Simazine-H₂O) Position N9**

Tableau I.3.16.: Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3404558	N4-C3-C2	93.0411719	N4-C3-C2-C1	-0.1026462
N5-C2	1.3259631	N5-C2-C1	33.9759072	N5-C2-C1-N4	179.736965
N6-C2	1.3317460	N6-C2-C1	94.3551308	N6-C2-C1-N4	-0.0915385
N7-C1	1.3504433	N7-C1-N4	117.9595538	N7-C1-N4-C3	-178.60652
H8-N7	1.0108853	H8-N7-C1	114.8565806	H8-N7-C1-N4	-171.29447
N9-C3	1.3707653	N9-C3-C2	148.8178341	N9-C3-C2-C1	173.312418
H10-N9	1.0141772	H10-N9-C3	112.0060117	H10-N9-C3-C2	22.4809097
C11-N7	1.4571654	C11-N7-C1	123.1319025	C11-N7-C1-N4	-10.526245
C14-N9	1.4657594	C14-N9-C3	120.8842927	C14-N9-C3-C2	166.138761
H15-C14	1.0901686	H15-C14-N9	106.4295048	H15-C14-N9-C3	168.485880
H16-C14	1.0884043	H16-C14-N9	107.2437235	H16-C14-N9-C3	53.3841522
C17-C14	1.5235717	C17-C14-N9	113.1566458	C17-C14-N9-C3	-69.237514
CL25-C2	1.7312174	CL25-C2-C1	149.9316131	CL25-C2-C1-N4	-179.61852
O26-N5	0097409	O26-N6-C2	106.5136748	O26-N6-C2-C1	-89.786754
H27-O26	0.9712995	H27-O26-N6	8.6298982	H27-O26-N6-C2	49.7201745
H28-O26	0.9640277	H28-O26-N6	113.7188619	H28-O26-N6-C2	48.8544502
N9-H27	2.05461	N9-H27-O26	167.30239	N6-H28-O26-H28	179.17910

2.1.2) Etat solvaté

- Cluster (Simazine-H₂O) Position N4**Tableau I.3.17.** : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3503090	N4-C3-C2	92.1730399	N4-C3-C2-C1	-2.6183560
N5-C2	1.3259691	N5-C2-C1	34.1556212	N5-C2-C1-N4	178.577459
N6-C2	1.3255893	N6-C2-C1	95.0899293	N6-C2-C1-N4	-3.2178530
N7-C1	1.3432197	N7-C1-N4	118.5889367	N7-C1-N4-C3	-175.47570
H8-N7	1.0113808	H8-N7-C1	115.5120263	H8-N7-C1-N4	-178.04638
N9-C3	1.3424356	N9-C3-C2	149.3215490	N9-C3-C2-C1	-176.68651
H10-N9	1.0113046	H10-N9-C3	115.5952371	H10-N9-C3-C2	-2.8327959
C11-N7	1.4589005	C11-N7-C1	125.0378343	C11-N7-C1-N4	5.8649699
C14-N9	1.4594521	C14-N9-C3	124.9155996	C14-N9-C3-C2	173.313354
H15-C14	1.0916822	H15-C14-N9	110.0795089	H15-C14-N9-C3	85.5438071
H16-C14	1.0897403	H16-C14-N9	107.6165487	H16-C14-N9-C3	-31.505979
C17-C14	1.5195048	C17-C14-N9	109.7982182	C17-C14-N9-C3	-152.30127
CL25-C2	1.7403209	CL25-C2-C1	149.5288193	CL25-C2-C1-N7	-4.6984673
N4-H27	1.94962	O26-N5-C2	113.7651072	O26-N5-C2-C1	55.6027054
H27-O26	0.9762318	H27-O26-N5	4.0270002	H27-O26-N5-C2	-95.613809
H28-O26	0.9654763	H28-O26-N5	101.6769704	H28-O26-N5-C2	44.5089073

- Cluster (Simazine-H₂O) Position N5**Tableau I.3.18.** : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3447831	N4-C3-C2	92.6865264	N4-C3-C2-C1	0.3735165
N5-C2	1.3265279	N5-C2-C1	34.0501038	N5-C2-C1-N4	-179.95663
N6-C2	1.3231595	N6-C2-C1	94.9090227	N6-C2-C1-N4	-0.3398091
N7-C1	1.3424107	N7-C1-N4	118.6860624	N7-C1-N4-C3	-178.83832
H8-N7	1.0161818	H8-N7-C1	116.2807014	H8-N7-C1-N4	-174.54438
N9-C3	1.3465557	N9-C3-C2	148.9477580	N9-C3-C2-C1	-177.37988
H10-N9	1.0113592	H10-N9-C3	115.3845299	H10-N9-C3-C2	-11.232527
C11-N7	1.4575028	C11-N7-C1	123.4226849	C11-N7-C1-N4	-4.3637265
C14-N9	1.4581482	C14-N9-C3	123.5544097	C14-N9-C3-C2	-173.95250
H15-C14	1.0938117	H15-C14-N9	109.9626772	H15-C14-N9-C3	68.6321144
H16-C14	1.0887869	H16-C14-N9	107.9049934	H16-C14-N9-C3	-48.426163
C17-C14	1.5191053	C17-C14-N9	109.7417353	C17-C14-N9-C3	-169.27729
CL25-C2	1.7403775	CL25-C2-C1	149.3396883	CL25-C2-C1-N7	-1.9025119
O26-N5	2.8505067	O26-N5-C2	144.7726377	O26-N5-C2-C1	-178.25848
H27-O26	0.9653860	H27-O26-N5	119.6275192	H27-O26-N5-C2	56.3830429
H28-O26	0.9781808	H28-O26-N5	20.5826903	H28-O26-N5-C2	4.5005956
H28-N5	1.96509	H28-N5-O26	149.33874	H28-N5-O26-H8	-6.37704
O26-H8	2.10067	O26-H8-N7	148.44965	O26-H8-N7-C1	-12.51871

- **Cluster (Simazine-H₂O) Position N6****Tableau I.3.19. :** Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3448701	N4-C3-C2	92.6836496	N4-C3-C2-C1	-0.2637836
N5-C2	1.3230412	N5-C2-C1	34.3067903	N5-C2-C1-N4	179.554156
N6-C2	1.3267324	N6-C2-C1	94.6333952	N6-C2-C1-N4	-0.5705723
N7-C1	1.3464639	N7-C1-N4	118.3330020	N7-C1-N4-C3	-178.26059
H8-N7	1.0113742	H8-N7-C1	115.3808009	H8-N7-C1-N4	-171.32049
N9-C3	1.3432018	N9-C3-C2	149.1960428	N9-C3-C2-C1	-178.91446
H10-N9	1.0162307	H10-N9-C3	116.0906518	H10-N9-C3-C2	-7.8876086
C11-N7	1.4582607	C11-N7-C1	123.5344235	C11-N7-C1-N4	-8.6789778
C14-N9	1.4579017	C14-N9-C3	123.2449238	C14-N9-C3-C2	-174.63784
H15-C14	1.0936939	H15-C14-N9	109.8853905	H15-C14-N9-C3	68.7961425
H16-C14	1.0892426	H16-C14-N9	108.2288359	H16-C14-N9-C3	-48.314362
C17-C14	1.5192209	C17-C14-N9	109.6325064	C17-C14-N9-C3	-169.27834
CL25-C2	1.7401854	CL25-C2-C1	150.0750480	CL25-C2-C1-N7	179.131296
O26-N5	2.8490195	O26-N5-C2	143.8608259	O26-N5-C2-C1	165.246600
N6-H28	1.96224	N6-H28-O26	149.55969	N6-H28-O26-H10	-8.89510
O26-H10	2.10626	O26-H10-N9	148.55047	O26-H10-N9-C3	-3.17102

- **Clusters (Simazine-H₂O) Position N7****Tableau I.3.20. :** Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3391302	N4-C3-C2	92.8479999	N4-C3-C2-C1	-0.0652943
N5-C2	1.3296445	N5-C2-C1	34.1376124	N5-C2-C1-N4	-179.55739
N6-C2	1.3240214	N6-C2-C1	94.6794937	N6-C2-C1-N4	0.1262673
N7-C1	1.3682455	N7-C1-N4	117.9838738	N7-C1-N4-C3	176.594320
H8-N7	1.0151468	H8-N7-C1	112.3835270	H8-N7-C1-N4	162.837443
N9-C3	1.3440451	N9-C3-C2	149.4482215	N9-C3-C2-C1	-177.51848
H10-N9	1.0113930	H10-N9-C3	115.6608536	H10-N9-C3-C2	-9.8883224
C11-N7	1.4681427	C11-N7-C1	120.6824377	C11-N7-C1-N4	20.6916815
C14-N9	1.4590673	C14-N9-C3	123.6213729	C14-N9-C3-C2	-175.28248
H15-C14	1.0933298	H15-C14-N9	109.8081356	H15-C14-N9-C3	67.1225127
H16-C14	1.0890494	H16-C14-N9	108.0664123	H16-C14-N9-C3	-49.969266
C17-C14	1.5188664	C17-C14-N9	109.7223074	C17-C14-N9-C3	-170.83298
CL25-C2	1.7380561	CL25-C2-C1	149.6239704	CL25-C2-C1-N7	-179.93955
O26-N5	3.0163454	O26-N5-C2	101.9530869	O26-N5-C2-C1	-86.789556
H27-O26	0.9655372	H27-O26-N5	109.3940232	H27-O26-N5-C2	-30.932335
H28-O26	0.9733189	H28-O26-N5	5.7801712	H28-O26-N5-C2	-68.134703
N7-H27	2.05032	N7-H27-O26	171.47950	N7-H27-O26-H28	-143.85891

- Cluster (Simazine-H₂O) Position N9**Tableau I.3.21.:** Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3394739	N4-C3-C2	92.7658918	N4-C3-C2-C1	0.2149830
N5-C2	1.3237203	N5-C2-C1	34.1327742	N5-C2-C1-N4	179.545915
N6-C2	1.3299852	N6-C2-C1	94.6978121	N6-C2-C1-N4	-0.5498344
N7-C1	1.3447185	N7-C1-N4	118.2350291	N7-C1-N4-C3	-178.11613
H8-N7	1.0114303	H8-N7-C1	115.6214895	H8-N7-C1-N4	-172.21947
N9-C3	1.3681566	N9-C3-C2	148.9299877	N9-C3-C2-C1	173.396154
H10-N9	1.0146550	H10-N9-C3	112.3656785	H10-N9-C3-C2	22.3196643
C11-N7	1.4590511	C11-N7-C1	123.5442232	C11-N7-C1-N4	-7.6864663
C14-N9	1.4677086	C14-N9-C3	120.8171754	C14-N9-C3-C2	165.210699
H15-C14	1.0896496	H15-C14-N9	106.3333322	H15-C14-N9-C3	169.295470
H16-C14	1.0883617	H16-C14-N9	107.4869543	H16-C14-N9-C3	53.8459663
C17-C14	1.5231856	C17-C14-N9	112.9987152	C17-C14-N9-C3	-68.847918
CL25-C2	1.7381256	CL25-C2-C1	149.8453742	CL25-C2-C1-N7	-2.7466249
O26-N5	3.0188555	O26-N5-C2	101.8878693	O26-N5-C2-C1	-86.826292
N9-H27	2.04940	N9-H27-O26	173.91621	N9-H27-O26-H28	148.25128

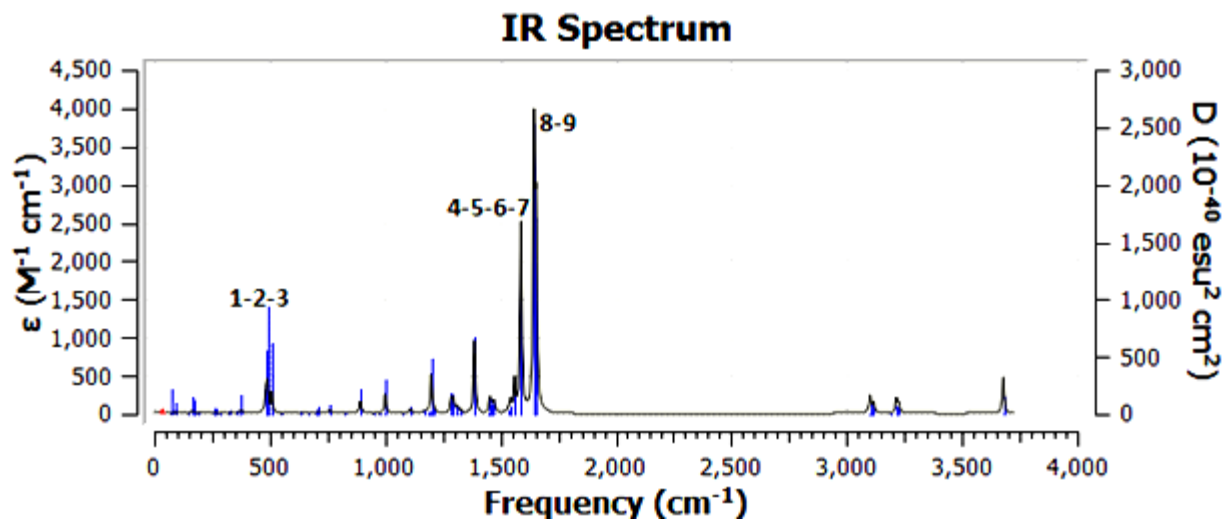
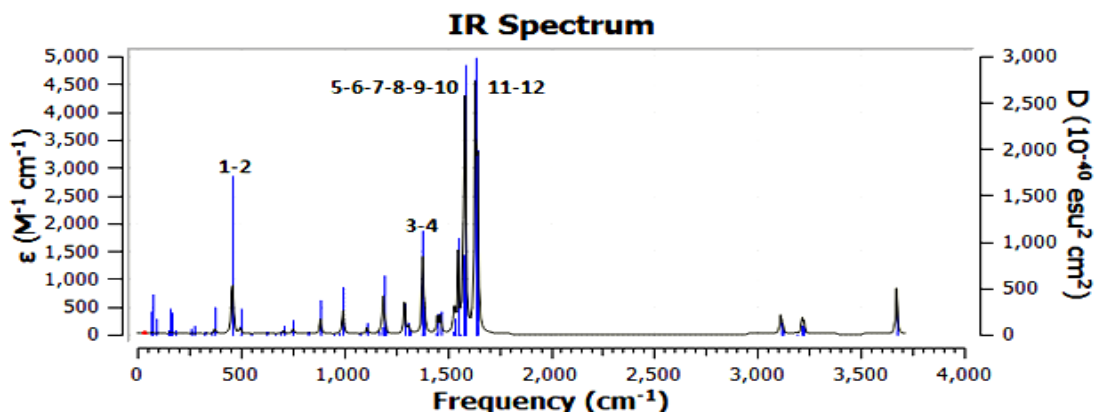
3)- Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) au niveau MP2/6-31G++(d,p) :3.1)- Cas de la simazine :Etat isolé :

Figure I.3.9. : Spectre FTIR de la Simazine dans la phase gazeuse

Tableau I.3.22.: Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR de la Simazine dans la phase gazeuse

<i>MODE</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Intensité</i>
1	483.21	66.0212
2	489.94	114.6852
3	509.02	79.9612
4	1561.87	123.6103
5	1565.53	1.1993
6	1589.54	487.4831
7	1589.60	232.2458
8	1645.46	1042.9716
9	1654.81	711.5404

Etat Solvaté :**Figure I.3.10. :** Spectre FTIR de la Simazine état solvaté**Tableau I.3.23. :** Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR de la Simazine état solvaté

MODE	Fréquence	Intensité
1	457.58	164.3439
2	463.04	198.9652
3	1380.73	387.1760
4	1389.59	108.8328
5	1533.94	63.1762
6	1534.70	51.7404
7	1553.26	404.1498
8	1557.89	1.2086
9	1577.97	337.5367
10	1585.80	1154.9186
11	1634.27	1225.6208
12	1646.09	818.7847

Remarquant que la région spectrale est de 400 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} qui Caractérise les deux états : isolé ainsi que l'état solvaté.

Signalant que les 2 pics aux alentours de 1650 cm^{-1} sont attribués à une déformation du cycle triazinique. L'absence d'une fréquence imaginaire confirme la stabilité de la structure étudiée.

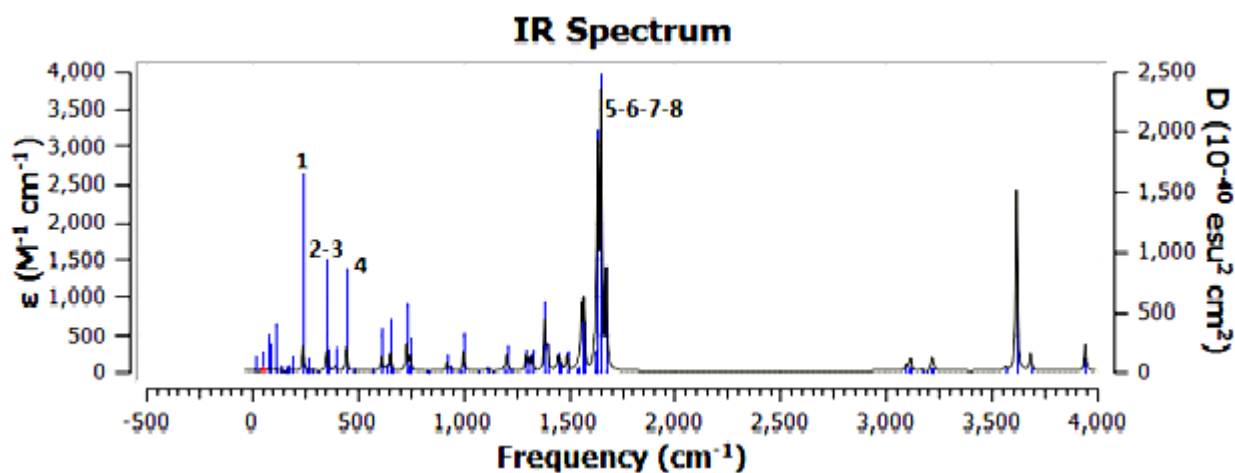
3.2)- Cas des clusters (Simazine-H₂O) :Etat isolé- Cluster (Simazine-H₂O) Position N 4 :

Figure I.3.11. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H₂O) Position N 4 dans la phase gazeuse

Tableau I.3.24. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 4 dans la phase gazeuse

<i>MODE</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Intensité</i>
1	244.27	100.6680
2	356.72	83.6014
3	367.58	17.8637
4	448.62	97.1334
5	1621.42	73.2267
6	1637.20	825.2167
7	1653.34	1029.5204
8	1677.74	369.4584
9	3617.86	705.2059

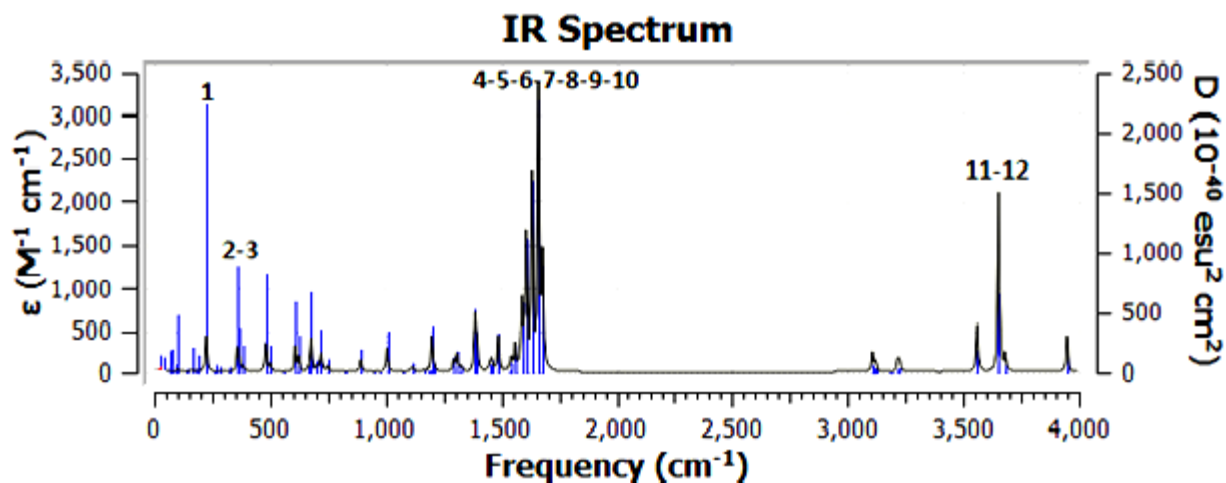
- Cluster (Simazine-H₂O) Position N 5 :

Figure I.3.12. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H₂O) Position N 5 dans la phase gazeuse

Tableau I.3.25. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 5 dans la phase gazeuse

<i>MODE</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Intensité</i>
1	225.39	126.4199
2	360.33	80.2689
3	366.69	35.8139
4	386.72	22.3516
5	1564.97	1.9748
6	1590.89	231.4402
7	1608.80	452.9887
8	1634.41	652.7808
9	1662.27	943.1918
10	1679.72	372.1409
11	3652.49	609.1218
12	3680.02	61.9203

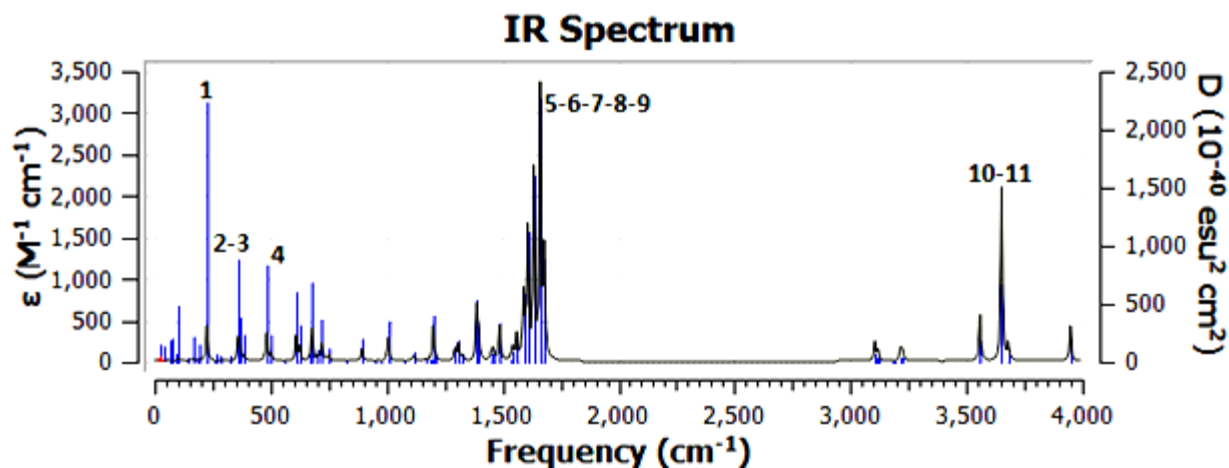
- Cluster (Simazine-H₂O) Position N 6 :

Figure I.3.13. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H₂O) Position N 6 dans la phase gazeuse

Tableau I.3.26. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 6 dans la phase gazeuse

<i>MODE</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Intensité</i>
1	225.39	126.4199
2	360.33	80.2667
3	366.69	35.8163
4	482.66	101.1680
5	1590.89	231.4404
6	1608.80	452.9890
7	1634.41	652.7814
8	1662.27	943.1909
9	1679.72	372.1412
10	3652.49	609.1235
11	3680.02	61.9206

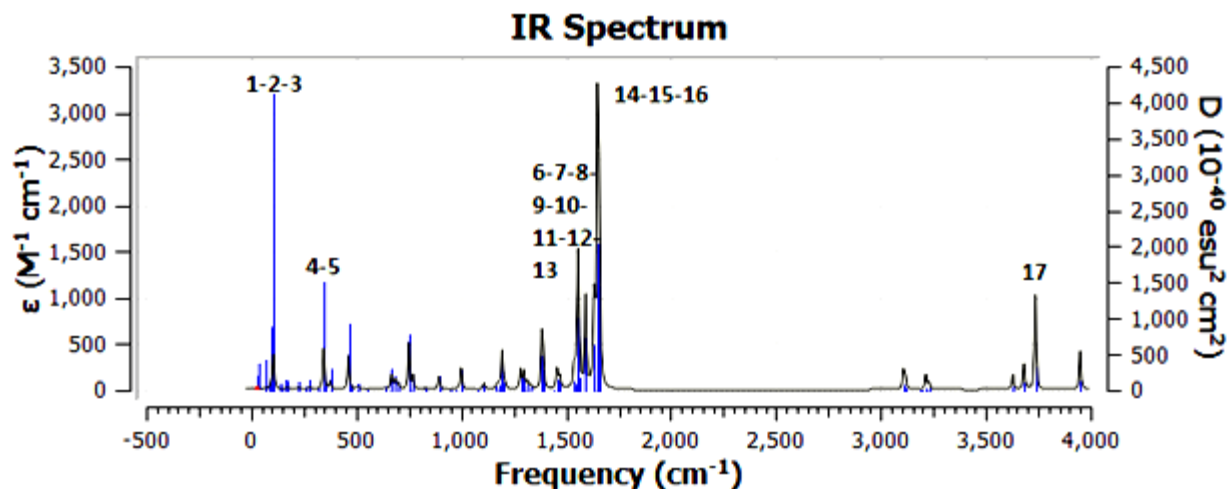
- Cluster (Simazine-H₂O) Position N 7 :

Figure I.3.14. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H₂O) Position N 7 dans la phase gazeuse

Tableau I.3.27. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 7 dans la phase gazeuse

<i>MODE</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Intensité</i>
1	88.39	2.2898
2	98.05	21.3883
3	106.68	110.4002
4	88.39	2.2898
5	98.05	21.3883
6	1536.62	16.4781
7	1538.00	43.7552
8	1544.61	30.8228
9	1545.66	18.6218
10	1558.13	395.7258
11	1562.38	71.9468
12	1564.89	7.9331
13	1593.70	286.8895
14	1634.71	255.2290
15	1649.46	839.4808
16	1658.25	597.3288
17	3736.97	299.7689

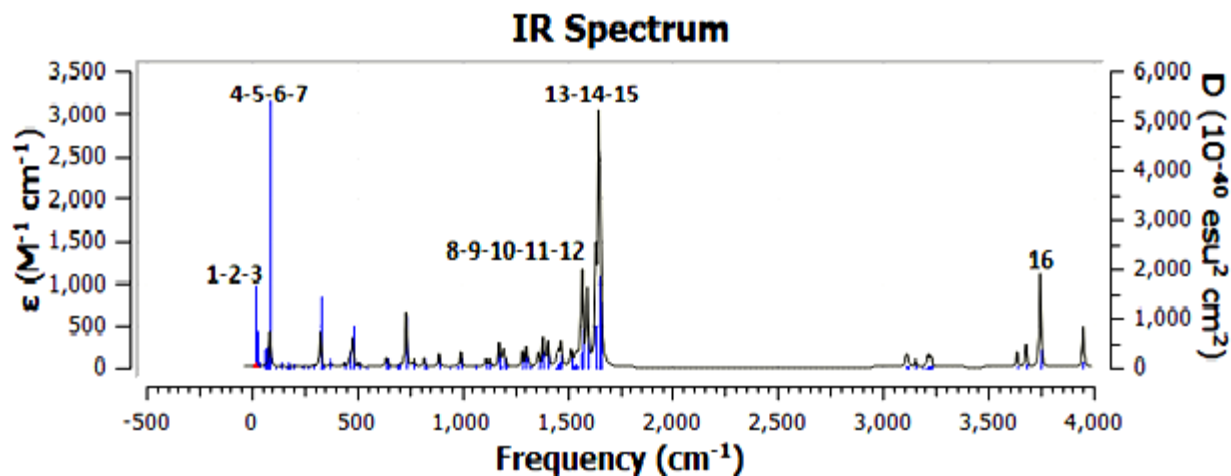
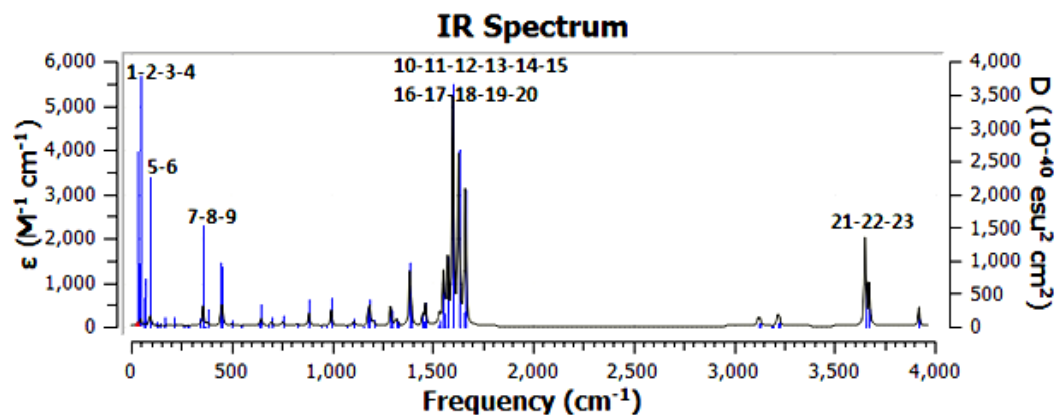
- Cluster (Simazine-H₂O) Position N 9:

Figure I.3.15. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H₂O) Position N 9 dans la phase gazeuse

Tableau I.3.28. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 9 dans la phase gazeuse

MODE	Fréquence	Intensité
1	16.63	6.9703
2	23.43	4.2538
3	34.09	1.1736
4	59.05	5.1112
5	73.58	7.0673
6	76.63	4.5760
7	87.94	118.6276
8	1542.61	24.3145
9	1545.30	17.8074
10	1563.59	114.4843
11	1571.93	303.1390
12	1595.51	257.9398
13	1635.30	341.5614
14	1648.28	755.3758
15	1657.02	555.0349
16	3746.66	320.7635

Etat solvaté- Cluster (Simazine-H₂O) Position N 4 :Figure I.3.16. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H₂O) Position N 4 état solvatéTableau I.3.29. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 4 état solvaté

MODE	Fréquence	Intensité
1	30.29	20.0459
2	38.20	5.3697
3	43.00	10.2218
4	48.62	46.1068
5	93.21	36.7699
6	97.64	55.1146
7	339.47	10.3763
8	359.17	137.3255
9	367.03	0.2500
10	1528.36	7.7000
11	1529.03	7.5747
12	1534.47	34.9200
13	1535.49	41.0163
14	1555.55	314.9587
15	1560.93	71.3100
16	1576.44	410.2169
17	1601.99	1469.9046
18	1629.92	1090.2148
19	1657.37	91.9947
20	1663.77	858.5478
21	3653.86	575.6367
22	3673.72	248.9017
23	3675.20	23.6731

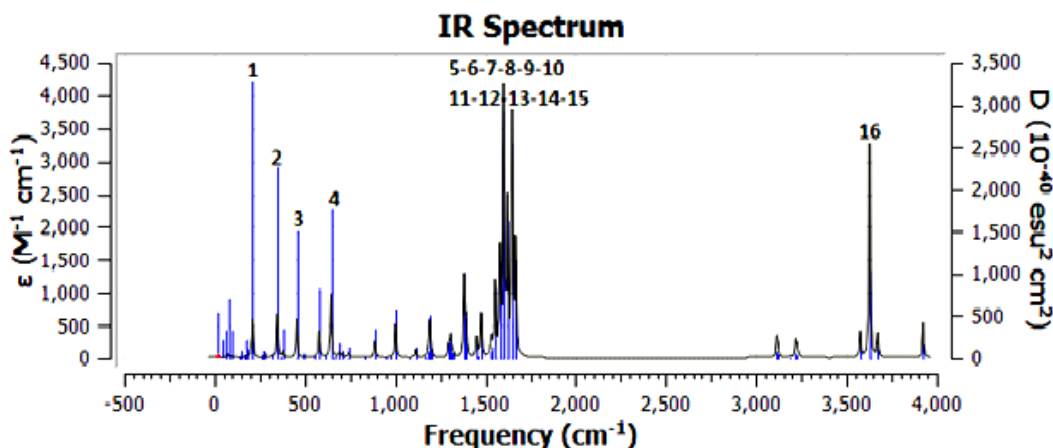
- Cluster (Simazine-H₂O) Position N 5 :

Figure I.3.16. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H₂O) Position N 5 état solvaté

Tableau I.3.30. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 5 état solvaté

MODE	Fréquence	Intensité
1	212.00	174.4747
2	348.37	197.7648
3	455.69	172.9597
4	644.96	283.3973
5	1526.77	11.5713
6	1527.47	11.6310
7	1533.81	30.1918
8	1534.48	50.1773
9	1554.02	322.1914
10	1557.83	0.9488
11	1579.55	451.3130
12	1600.59	1166.0225
13	1622.29	659.2508
14	1648.68	1050.7022
15	1666.91	485.4090
16	3627.97	946.5273

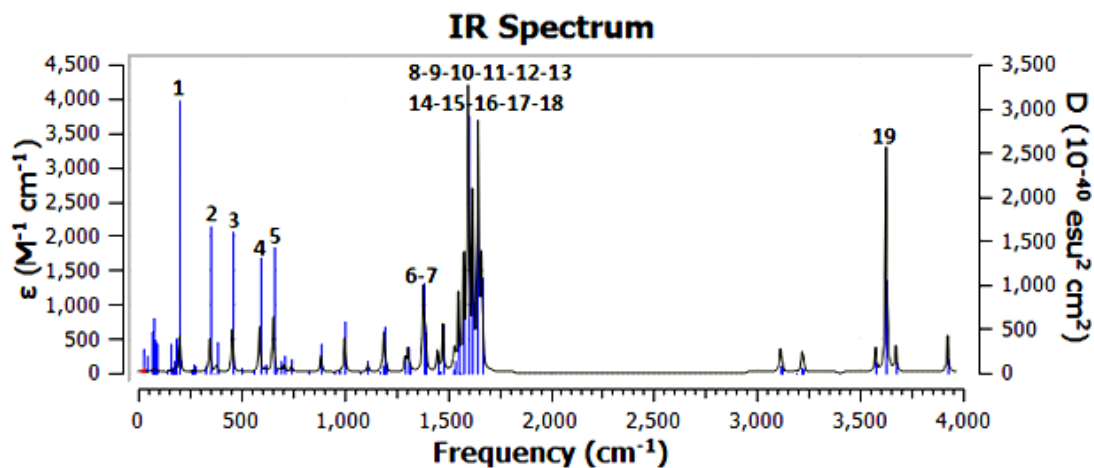
- Cluster (Simazine-H₂O) Position N 6 :

Figure I.3.18. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H₂O) Position N 6 état solvâté

Tableau I.3.31. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 6 état solvâté

<i>MODE</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Intensité</i>
1	203.43	157.4665
2	347.63	144.4922
3	457.16	184.4765
4	589.00	194.1257
5	668.26	5.6636
6	1382.95	351.2977
7	1393.35	157.4935
8	1526.95	11.9723
9	1527.64	11.6495
10	1534.00	32.8079
11	1534.52	51.7032
12	1553.95	317.0242
13	1557.70	1.4232
14	1579.67	451.8774
15	1600.34	1166.1785
16	1622.69	713.0836
17	1649.12	1017.3623
18	1666.12	452.1612
19	3626.52	953.4446

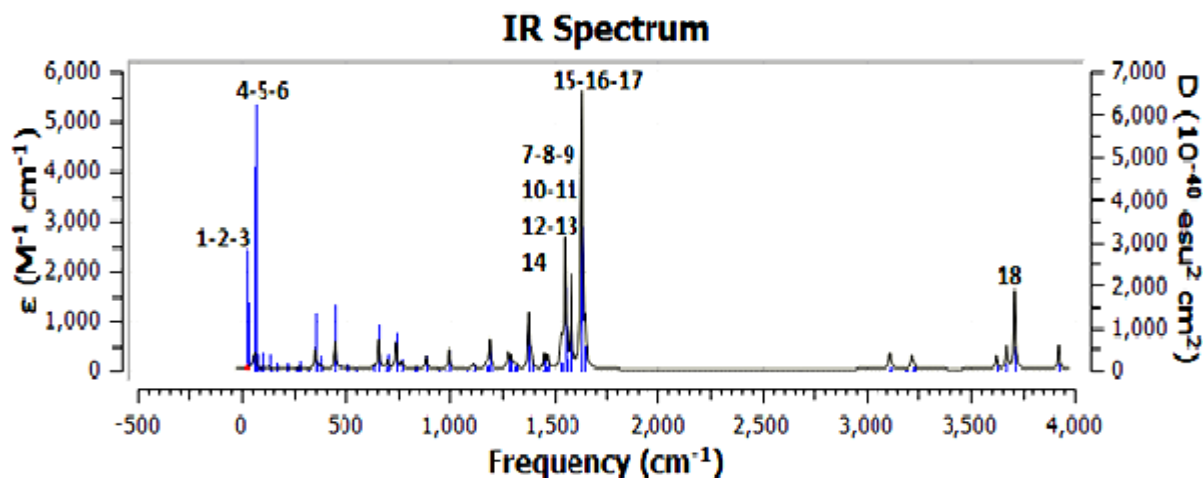
- Cluster (Simazine-H₂O) Position N 7 :

Figure I.3.19. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H₂O) Position N 7 état solvato

Tableau I.3.32. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 7 état solvato

MODE	Fréquence	Intensité
1	19.67	5.8735
2	24.87	17.7543
3	31.00	12.3811
4	51.65	61.6713
5	60.69	95.1769
6	68.73	6.0563
7	1527.31	21.2085
8	1528.72	74.9960
9	1532.15	75.1894
10	1534.55	56.4299
11	1549.38	737.2590
12	1557.12	2.8695
13	1560.07	114.1660
14	1583.24	537.7961
15	1632.86	615.9662
16	1638.16	1383.6960
17	1654.33	226.1717
18	3710.88	465.9492

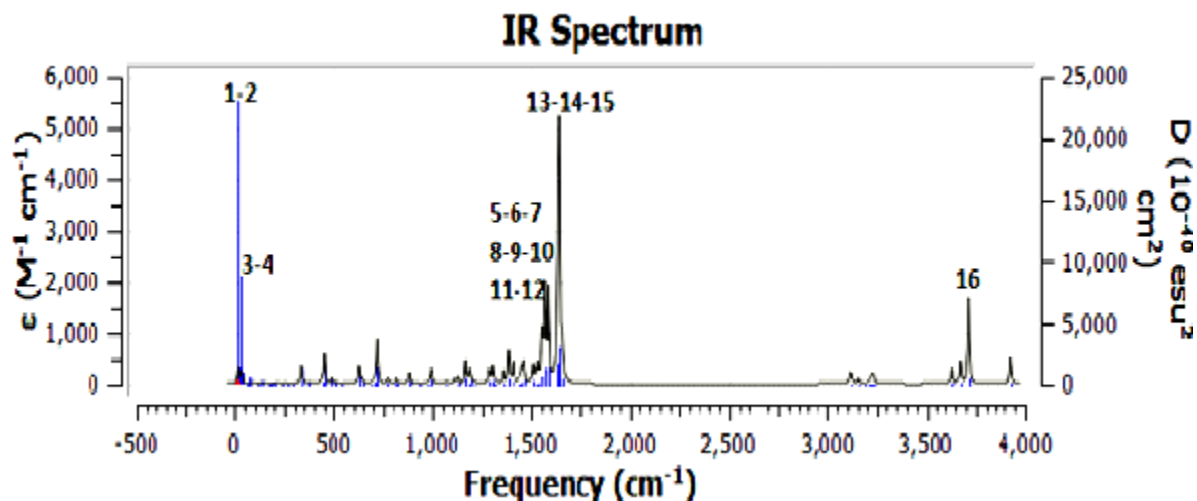
- Cluster (Simazine-H₂O) Position N9 :

Figure I.3.20. : Spectre FTIR du Cluster (Simazine-H₂O) Position N 9 état solvâté

Tableau I.3.33. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Simazine-H₂O) Position N 9 état solvâté

MODE	Fréquence	Intensité
1	16.65	96.3390
2	23.80	8.6965
3	33.62	74.1610
4	36.77	8.8574
5	1512.63	105.8256
6	1526.60	15.3706
7	1527.76	9.4078
8	1532.85	90.7693
9	1535.30	19.9691
10	1554.99	268.7580
11	1567.66	530.4260
12	1584.75	522.4717
13	1632.90	713.2728
14	1638.38	1248.4679
15	1652.97	216.7210
16	3714.06	493.4496

La plage de la région spectrale de ce cluster s'allonge de la valeur de 1650 à la valeur 3620cm⁻¹.

Le pic à 3600 cm⁻¹ est attribué aux étirements aliphatiques C-H.

Par contre, le pic à 1650 cm⁻¹ est attribué à la déformation du cycle triazinique.

4)- Etude thermodynamique de la formation des clusters (Simazine-H₂O)**Tableau I.3.34. :** Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes (Simazine-H₂O) calculés dans plusieurs niveaux :

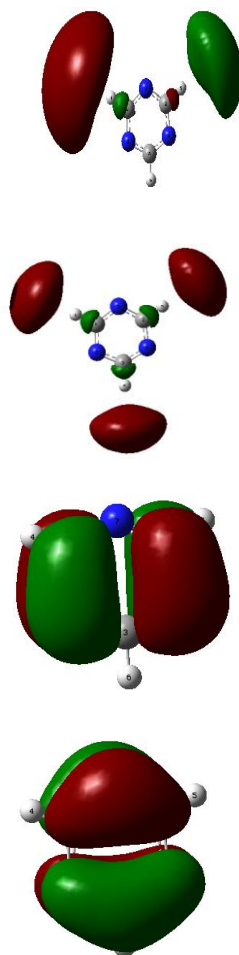
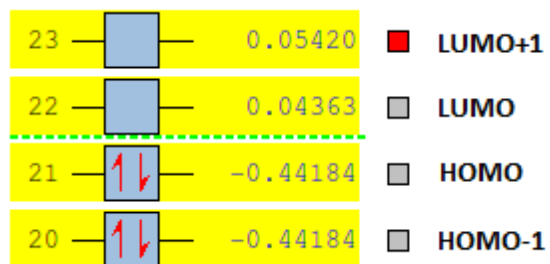
	Clusterx		ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	ΔS (cal/mol.kel)	
DFT/ B3LYP-6-31G (d,p)	N4	Isolé	-6.31024056	3.41302689	2.569	-32.613	
		Solvaté	-4.92532599	4.83559206	2.415	-32.74	
	N5	Isolé	-11.1238698	-1.5643824	2.506	-32.062	
		Solvaté	-8.0635035	0.17695782	2.354	-27.641	
	N6	Isolé	-11.1238698	-1.5581073	2.505	-32.069	
		Solvaté	-8.06287599	0.34262046	2.355	-28.192	
	N7	Isolé	-11.1859933	-1.5957579	2.514	-32.147	
		Solvaté	-1.72000491	6.75953772	2.191	-28.443	
	N9	Isolé	-11.1809732	-1.5581073	2.52	-32.259	
		Solvaté	-1.4118975	6.50037609	2.177	-26.539	
	DFT/ B3LYP ++6-31G (d,p)	N4	Isolé	-3.79267044	5.64884502	2.355	-31.667
			Solvaté	-5.3463852	3.99472866	2.275	-31.332
N5		Isolé	-7.92858885	1.96975389	2.346	-33.199	
		Solvaté	-8.38604364	0.87035637	2.175	-31.048	
N6		Isolé	-7.75665111	3.04907109	2.48	-65.97	
		Solvaté	-8.38667115	0.86533629	2.174	-31.033	
N7		Isolé	-1.84613442	6.86433189	2.177	-29.215	
		Solvaté	-4.31162121	3.5077809	2.085	-26.229	
N9		Isolé	-1.84550691	6.87186201	2.177	-29.239	
		Solvaté	-4.31162121	3.51468351	2.084	-26.252	
DFT/ B3LYP-cc-pVDZ		N4	Isolé	-7.47740916	1.6503513	2.39	-30.615
			Solvaté	-6.33283092	3.54354897	2.453	-33.127
	N5	Isolé	-12.2929209	-2.69390043	2.494	-32.194	
		Solvaté	-9.3687243	0.07718373	2.406	-31.683	
	N6	Isolé	-12.2929209	-2.69766549	2.494	-32.182	
		Solvaté	-9.36809679	0.07090863	2.407	-31.659	
	N7	Isolé	-12.29166588	-2.69892051	2.495	-32.172	
		Solvaté	-2.09274585	5.83521549	2.181	-26.591	
	N9	Isolé	-12.2929209	-2.69452794	2.494	-32.192	
		Solvaté	-2.09274585	5.83521549	2.181	-26.594	

DFT/ B3LYP-aug-cc-pVDZ	N4	Isolé	-3.20406606	6.27007992	2.301	-31.779	
		Solvaté	-1.46523585	7.10592324	2.219	-28.745	
	N5	Isolé	-7.10843328	2.36634021	2.308	-31.779	
		Solvaté	-4.09324773	5.02259004	2.218	-30.573	
	N6	Isolé	-7.10780577	2.36634021	2.309	-31.778	
		Solvaté	-4.09324773	5.02008	2.219	-30.564	
	N7	Isolé	-1.25690253	6.86056683	2.088	-27.229	
		Solvaté	-0.03890562	6.58320741	2.007	-22.207	
	N9	Isolé	-1.25690253	6.85680177	2.088	-27.217	
		Solvaté	-0.03890562	6.81601362	2.007	-22.988	
	MP2-6-31G-(d,p)	N4	Isolé	-7.29229371	1.52233926	2.475	-29.564
			Solvaté	-33.26681514	-24.9742705	2.274	-27.815
N5		Isolé	-11.2575294	-2.07015549	2.455	-30.814	
		Solvaté	-35.57856198	-26.9088838	2.261	-29.078	
N6		Isolé	-11.2575294	-2.07329304	2.455	-30.802	
		Solvaté	-35.57856198	-26.9082563	2.262	-29.08	
N7		Isolé	-11.94465285	-2.09776593	2.523	-33.025	
		Solvaté	-31.32404418	-22.6355407	2.273	-29.142	
N9		Isolé	-7.95306174	1.59826797	2.538	-32.034	
		Solvaté	-33.22477197	-24.3549181	2.461	-29.749	
MP2-6-31G-++(d,p)		N4	Isolé	-8.40800649	0.37336845	2.286	-29.452
			Solvaté	-4.267068	3.56049174	2.241	-26.252
	N5	Isolé	-9.7326801	-0.92369472	2.27	-29.547	
		Solvaté	-5.96511006	2.25589845	2.102	-27.572	
	N6	Isolé	-9.7326801	-0.92369472	2.27	-29.547	
		Solvaté	-5.95255986	2.52698277	2.147	-28.44	
	N7	Isolé	-4.86257499	3.04216848	2.161	-26.515	
		Solvaté	-3.16453293	3.93135015	2.153	-23.799	
	N9	Isolé	-4.9385037	2.45544663	2.19	-24.8	
		Solvaté	-3.55860921	3.45004998	2.173	-23.507	

Thermodynamiquement, les Clusters (Simazine-H₂O) en position N₅ et N₆ sont les plus favorisées avec un $\Delta G = -0,924$ kcal/mol pour l'état isolé.

5)- Analyse des orbitales frontières des clusters étudiées :

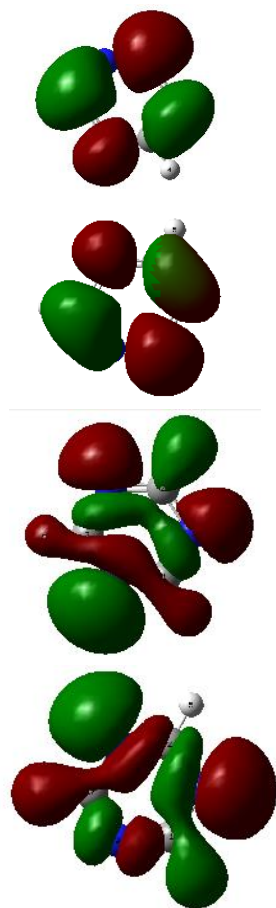
L'écart énergétique entre les énergies des deux orbitales frontières (HOMO-LUMO) est un indicateur significatif de la stabilité de ces structures. Cet écart est de l'ordre de 0.48 ev.

III)- Les orbitales frontières des structures étudiées(1.3.5 Triazine) état isolé MP2/6-31G++(d,p)

- (1.3.5 Triazine) état excité isolé

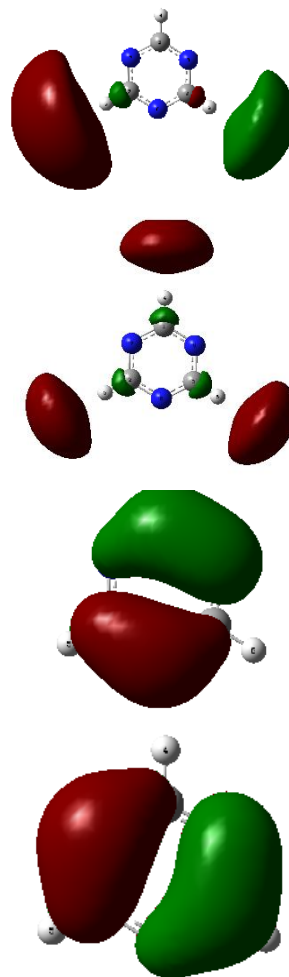
CASSCF-6-31G-(d,p)

23	—	□	—	0.00000	■
22	—	□	—	0.00000	□
21	—	□ ↑↓	—	0.00000	□
20	—	□ ↑↓	—	0.00000	□



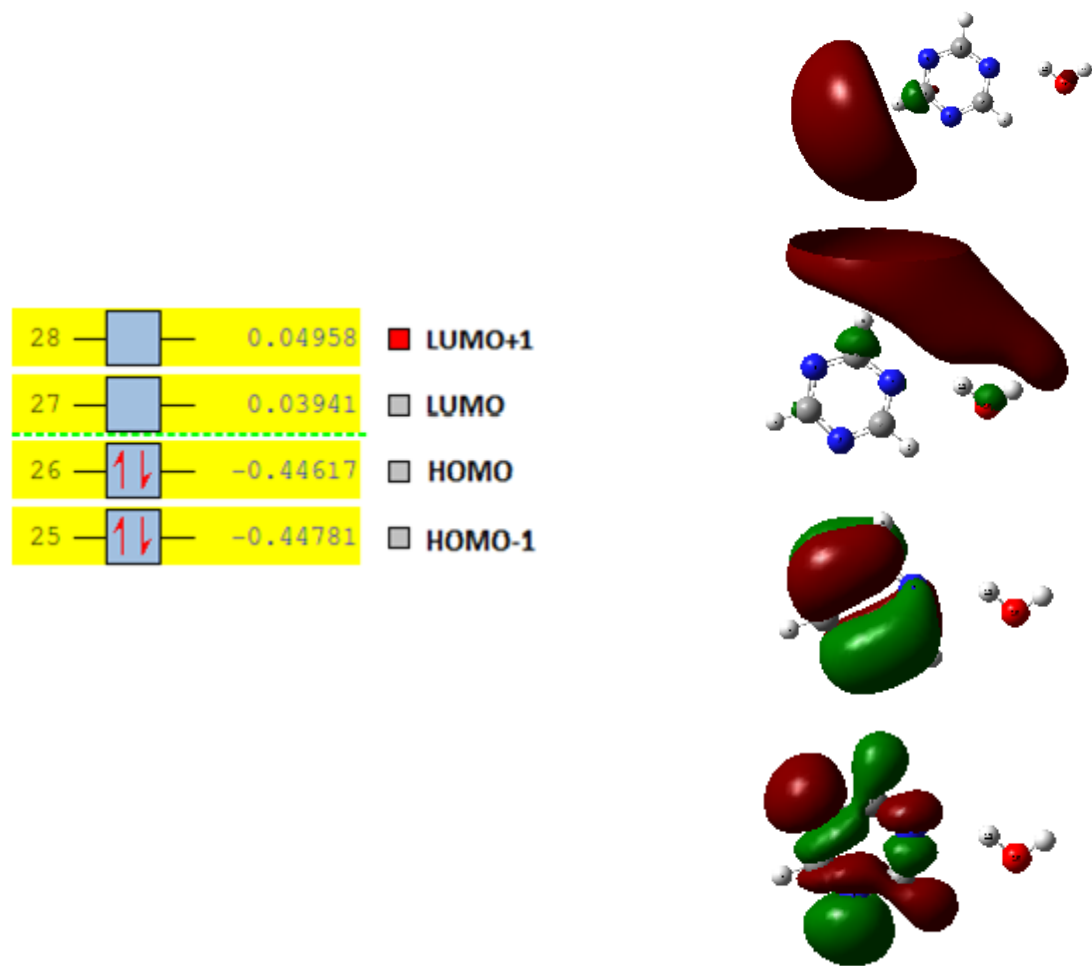
- (1.3.5 Triazine) état excité solvaté :

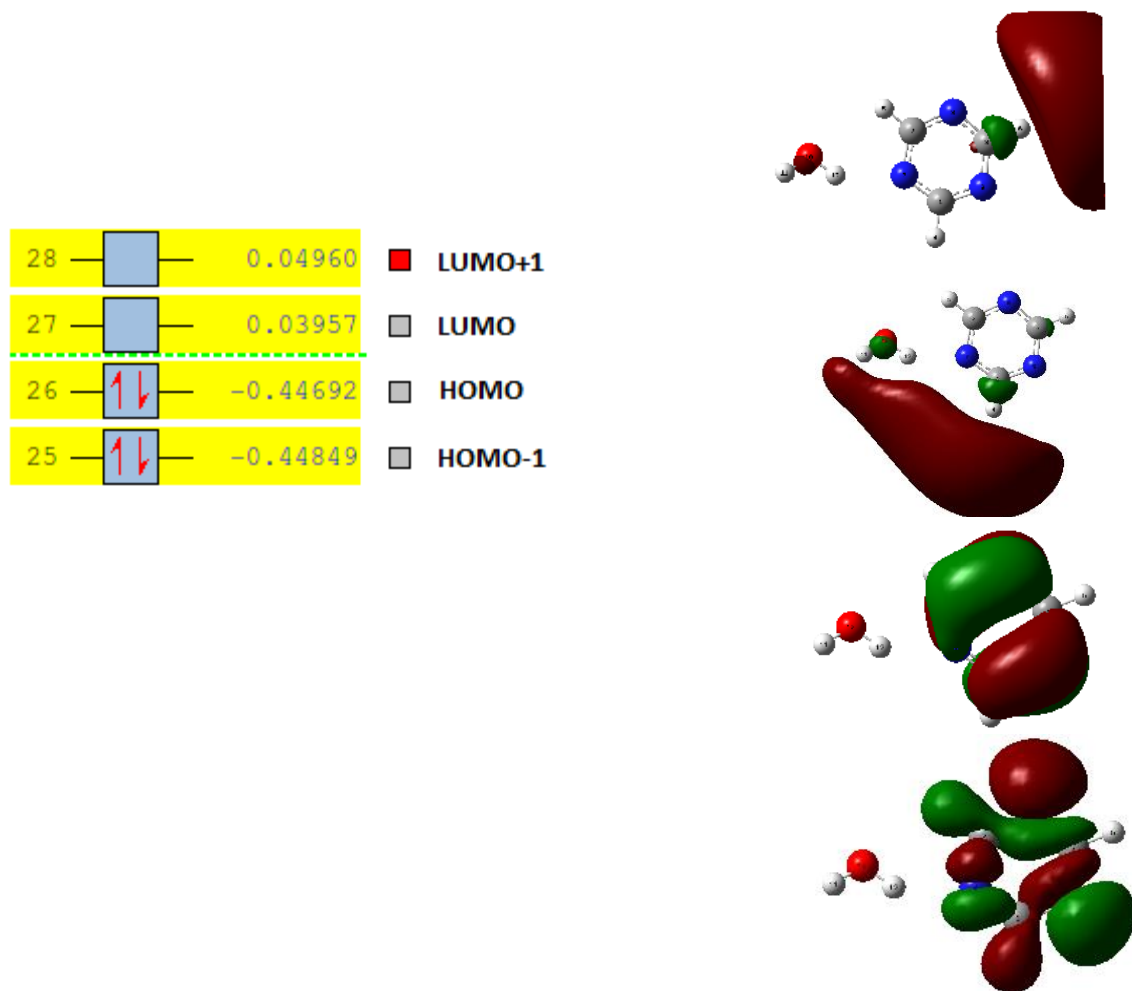
CASSCF-6-31G-(d,p)

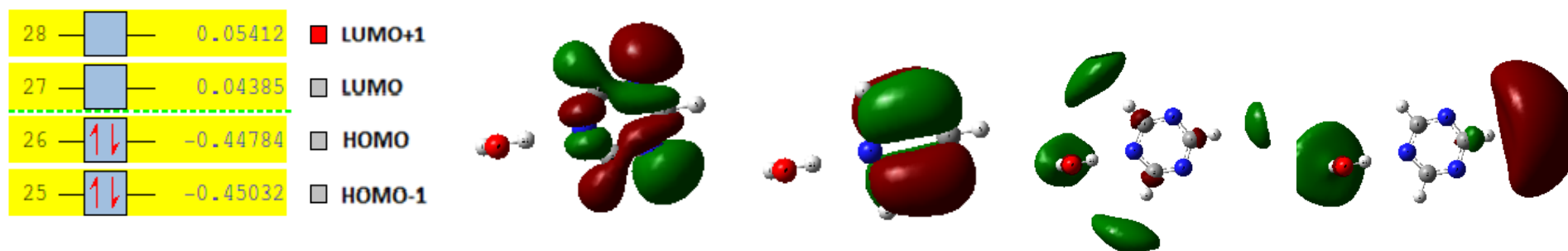


23	□	0.05639	■ LUMO+1
22	□	0.04649	□ LUMO
21	□	-0.42351	□ HOMO
20	□	-0.42358	□ HOMO-1

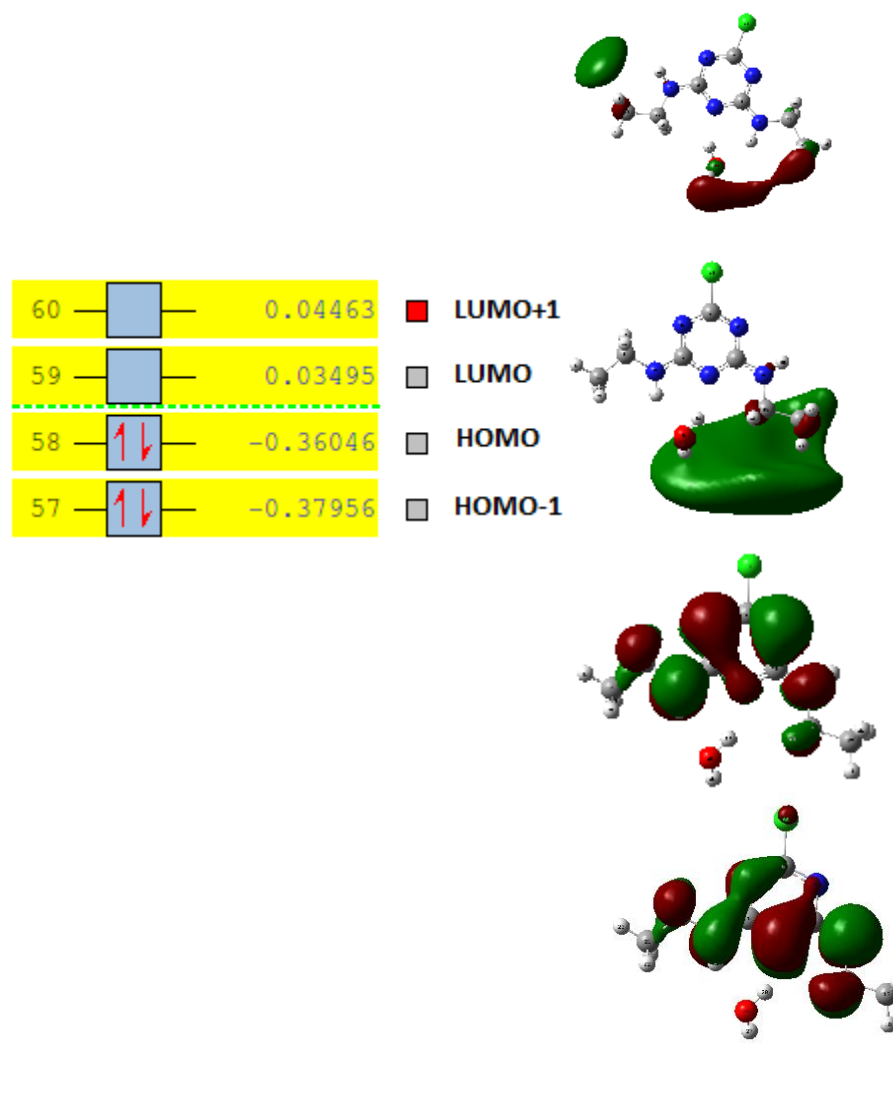
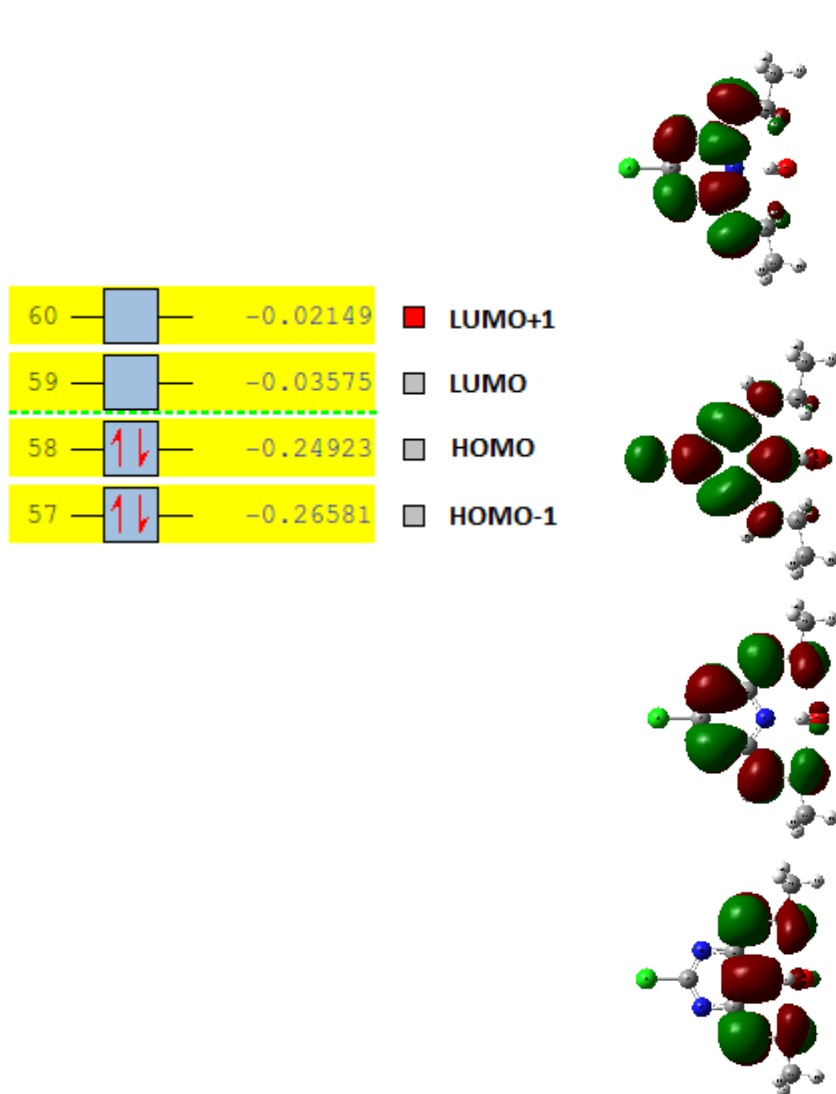
- (1.3.5 Triazine) état solvato MP2/6-31G++(d,p)

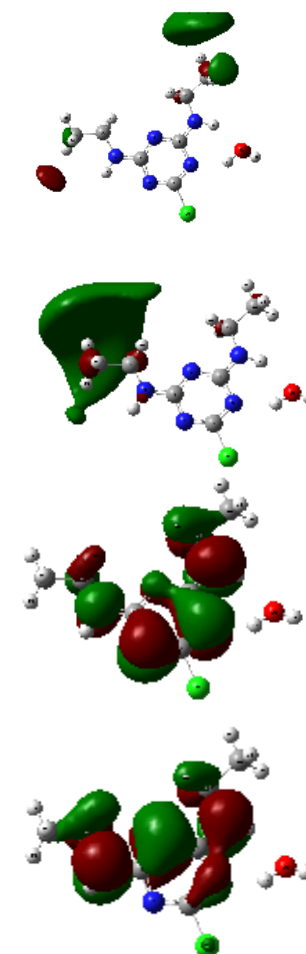
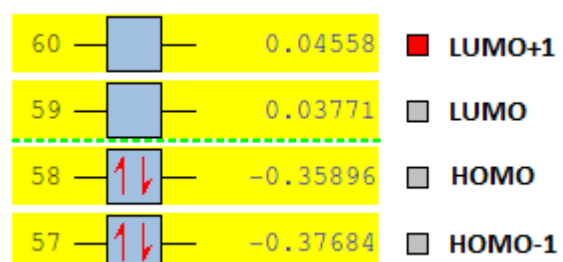
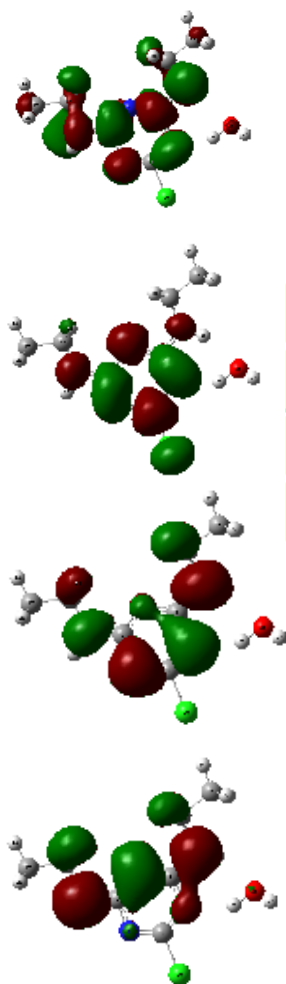
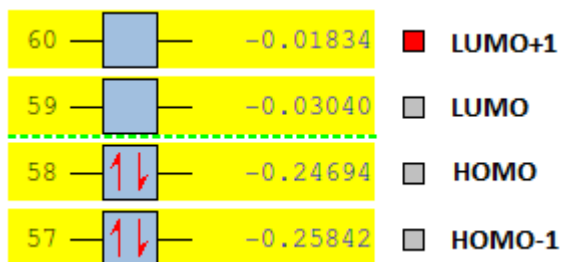


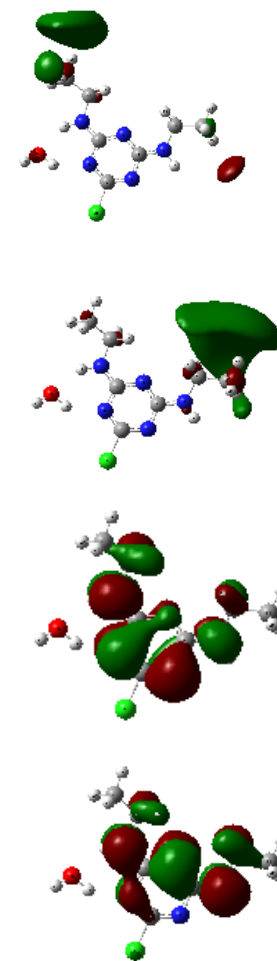
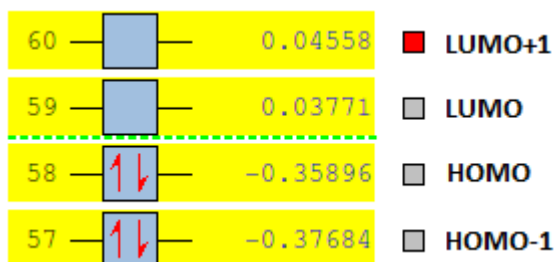
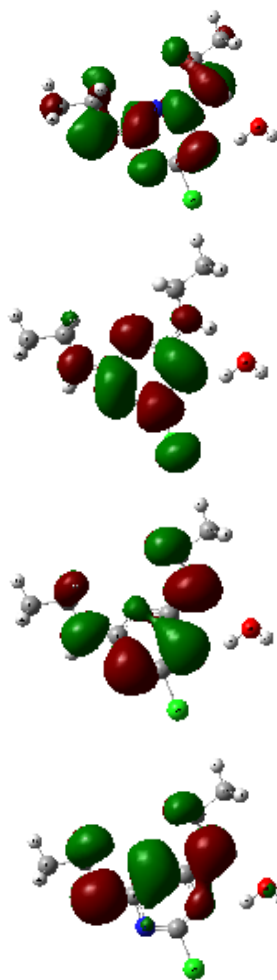
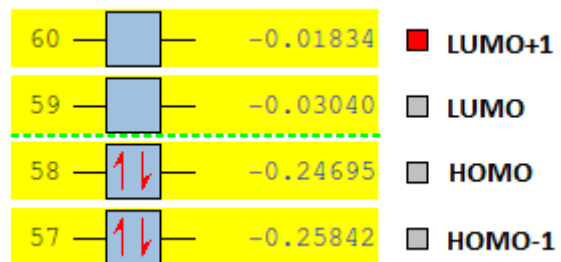
Cluster (1.3.5 Triazine)-H₂O :état isolé MP2/6-31G++(d,p)

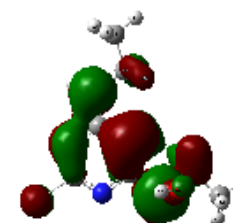
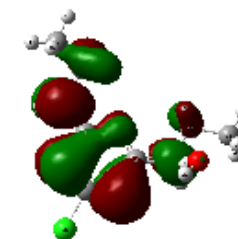
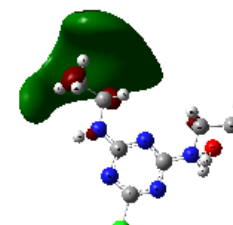
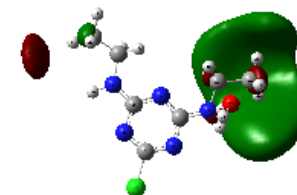
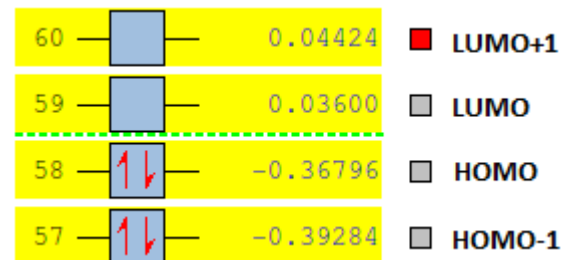
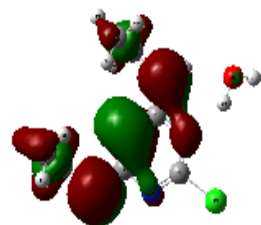
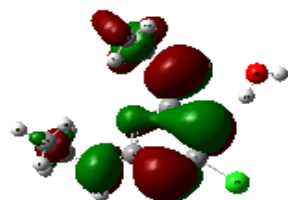
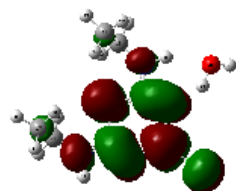
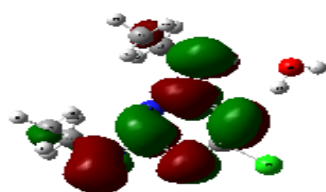
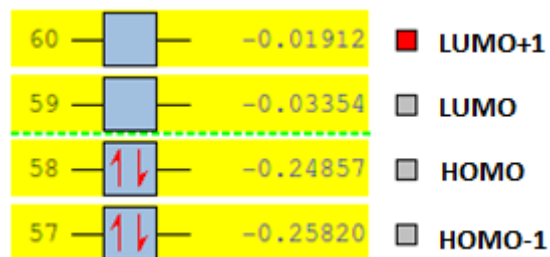
(1.3.5 Triazine-H₂O)Etat solvaté MP2/6-31G++(d,p)

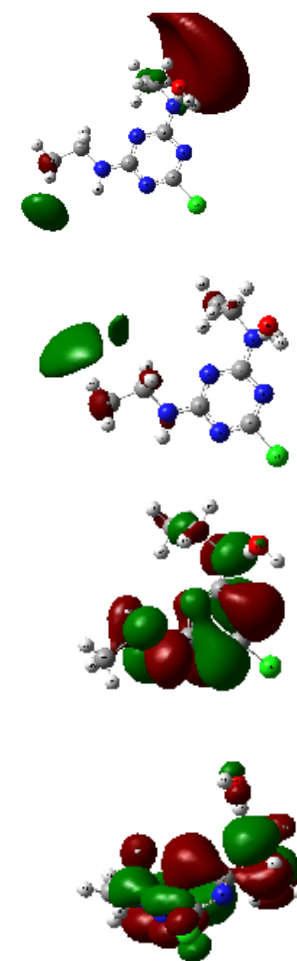
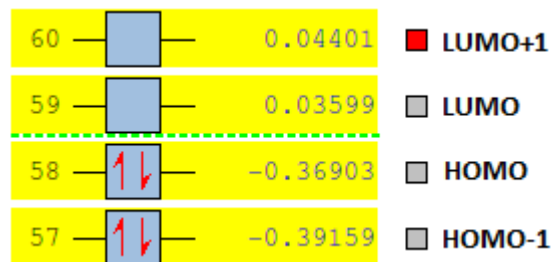
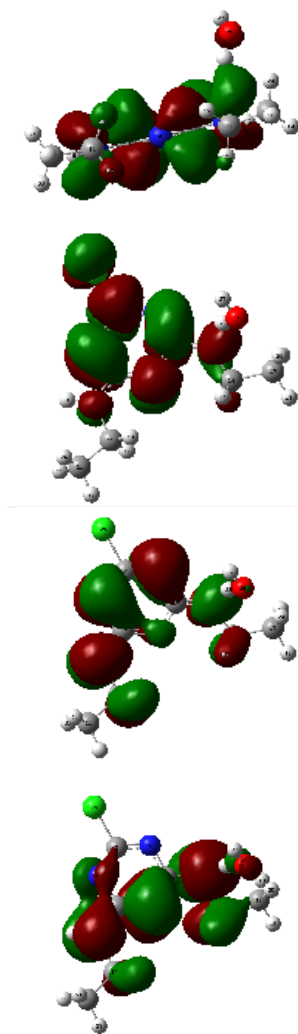
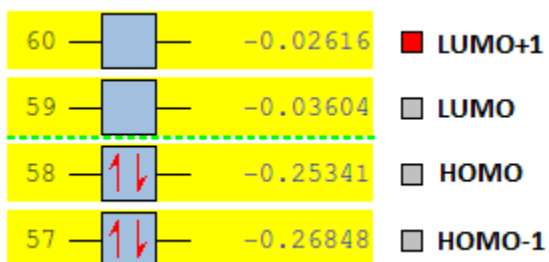
L'écart énergétique HOMO-LUMO est un indicateur significatif de la stabilité de ces structures. La comparaison des énergies des deux orbitales frontières HOMO-LUMO des deux structures montre un écart de l'ordre de 0.49 eV.

IV)- Les orbitales frontières des clusters (simazine-H₂O)Etat isolé :- Cluster (simazine-H₂O) position N 4 :DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZMP2-6-31G++(d,p)

- Cluster (simazine-H₂O) position N 5 :DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZMP2-6-31G++(d,p)

Cluster (simazine-H₂O) position N 6 :DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZMP2-6-31G++(d,p)

Cluster (simazine-H₂O) position N 7 :DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZMP2-6-31G++(d,p)

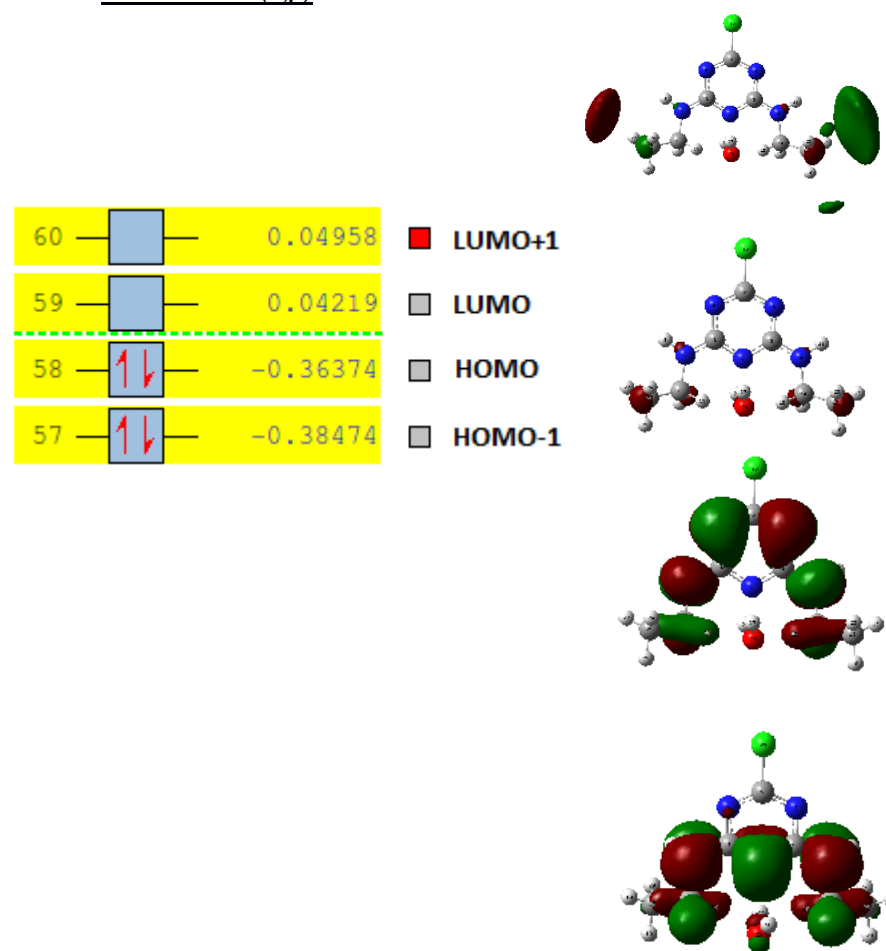
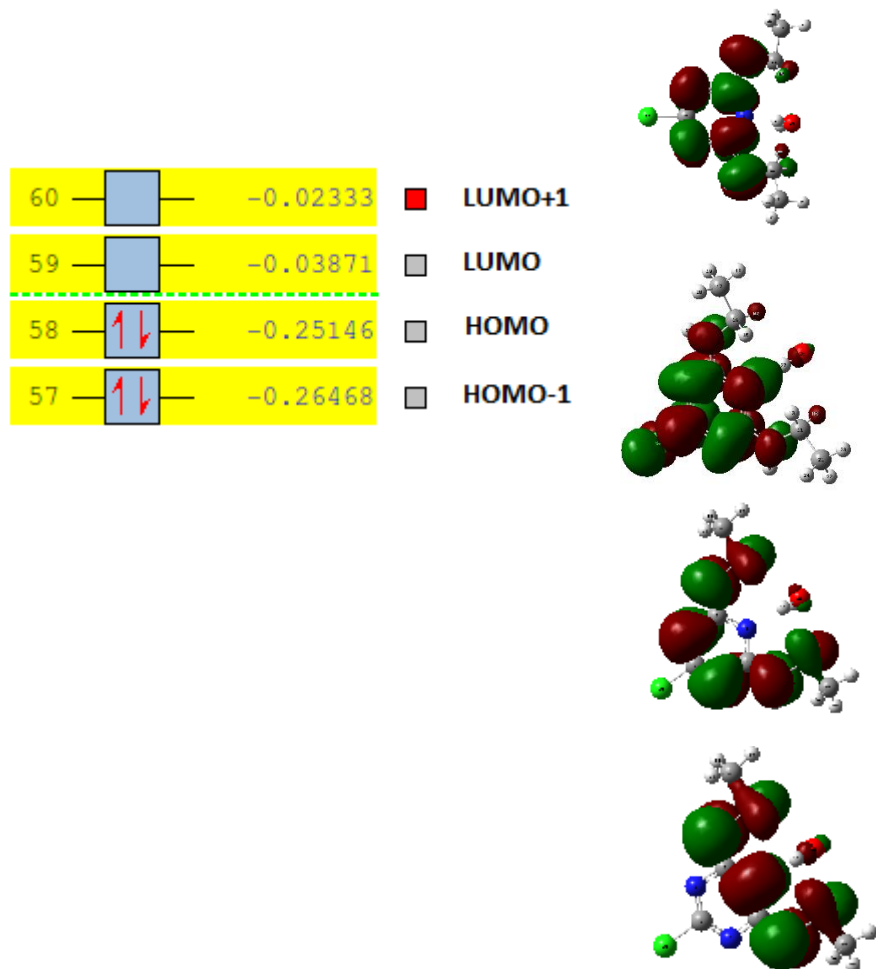
Cluster (simazine-H₂O) position N 9 :DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZMP2-6-31G++(d,p)

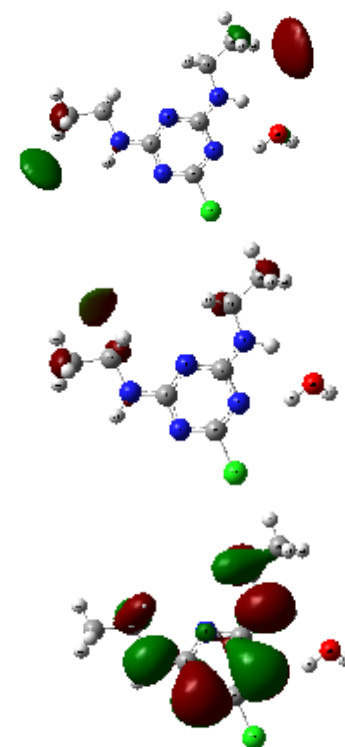
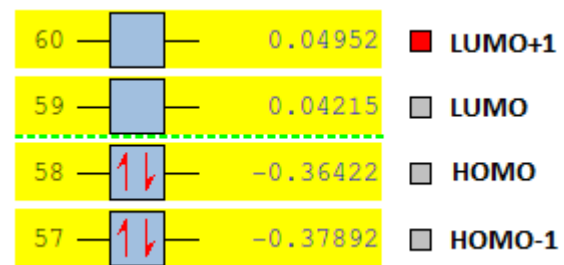
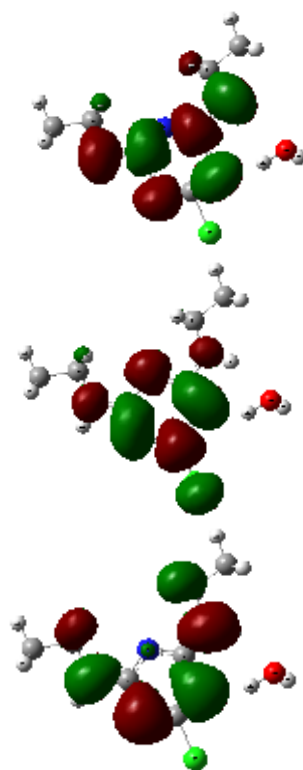
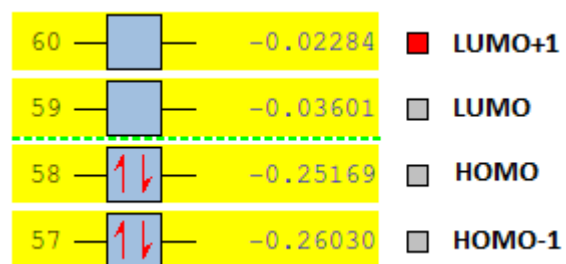
- Etat solvate :

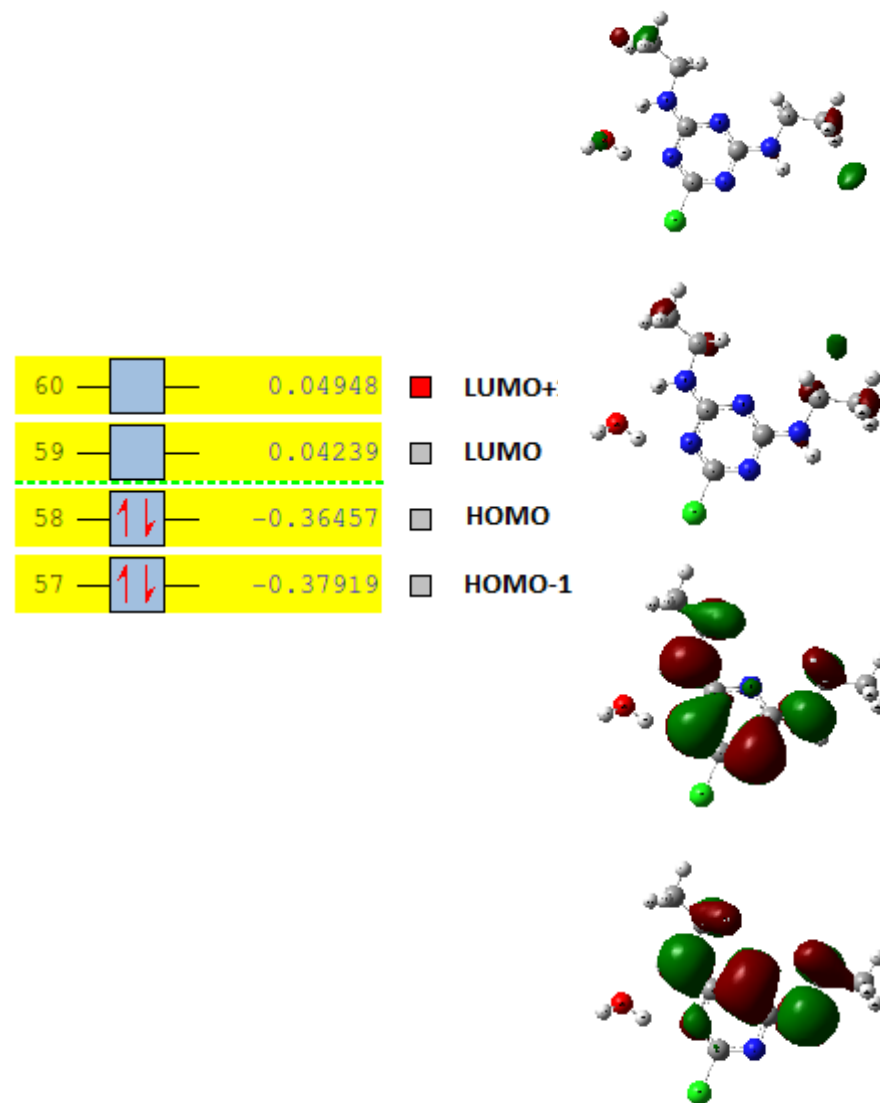
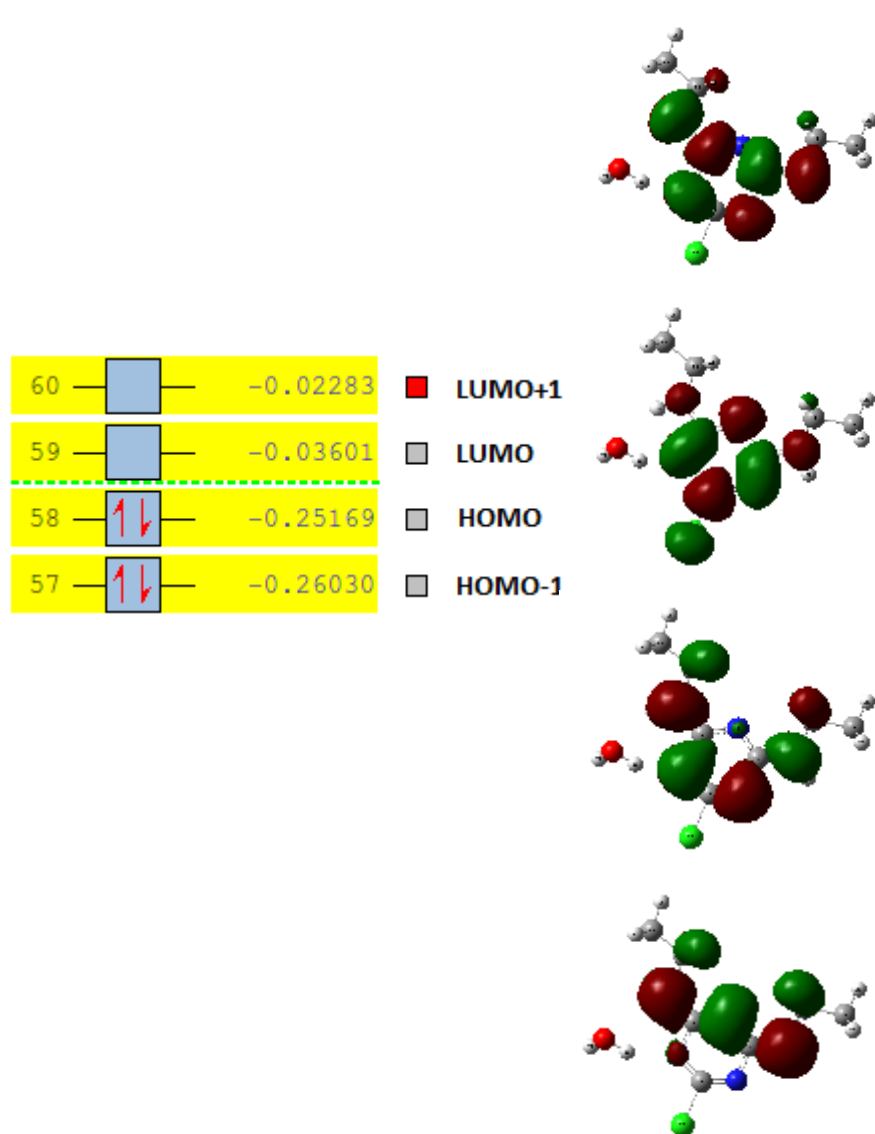
Cluster (simazine-H₂O) position N 4 :

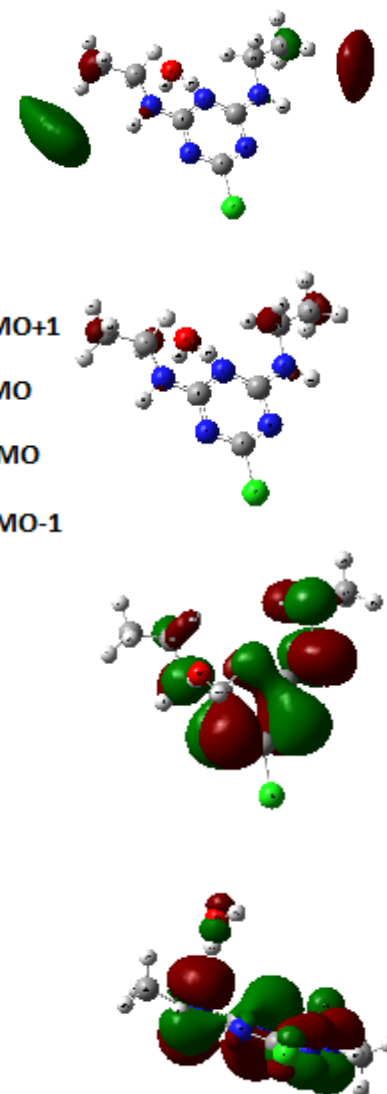
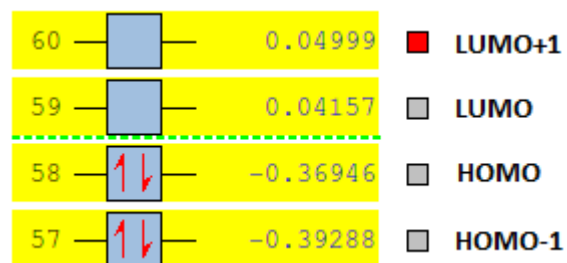
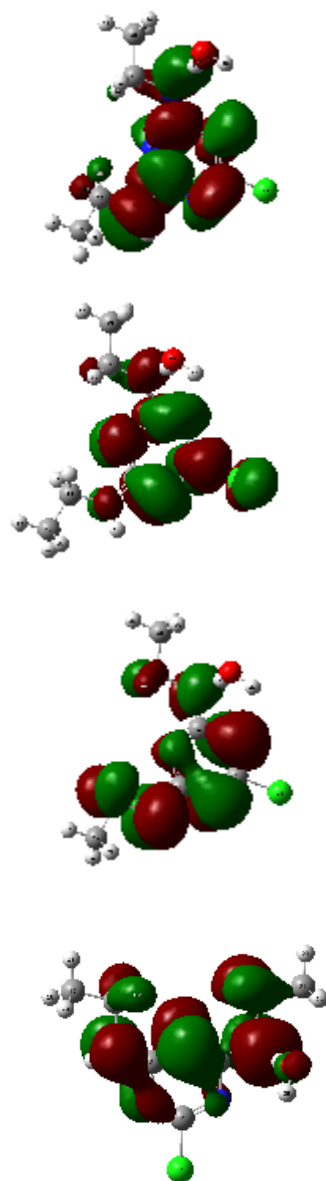
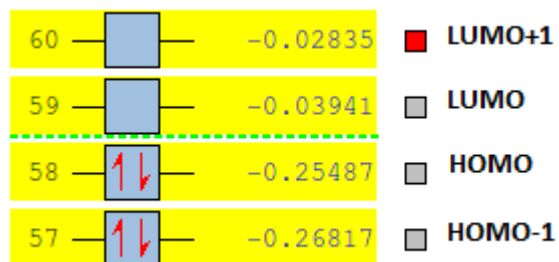
DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZ

MP2-6-31G++(d,p)



Cluster (simazine-H₂O) position N 5 :DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZMP2-6-31G++(d,p)

- Cluster (simazine-H₂O) position N 6 :DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZMP2-6-31G++(d,p)

- Cluster (simazine-H₂O) position N 9 :DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZMP2-6-31G++(d,p)

Partie I : famille des S-Triazines
Chapitre 04 : Etude des clusters S-Triazines- glycine

I.1)- Etude de la formation du cluster la (1,2,3 Triazine) avec la glycine :

On va s'intéresser à la création du cluster du cycle azinique avec l'acide aminé protéinogène : la glycine.

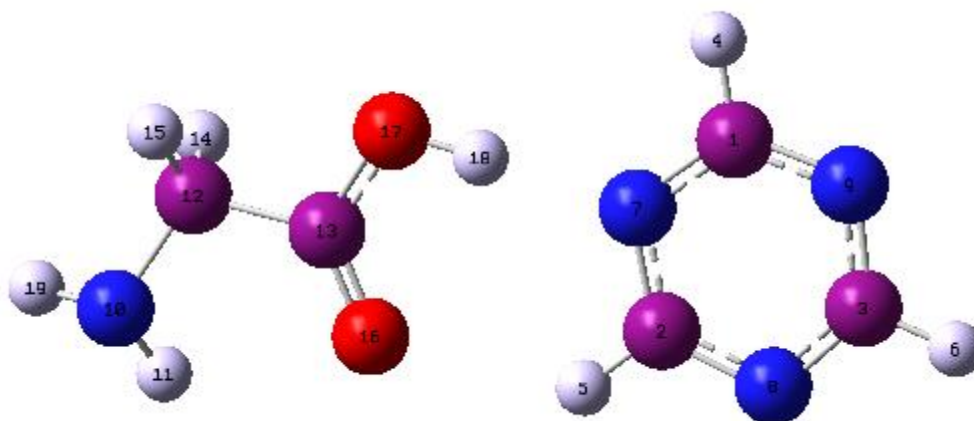


Figure I.4.1. : Structure du cluster (1.3.5 Triazine)-Glycine

Tableau I.4.1. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C1H4	1.08239	H4C1N7	179.80120	H4C1N7C2	91.63828
C1N7	2.67050	C1N7C2	57.47810	C1N7C2H5	179.95415
N7H18	1.86745	C1N7H18	170.56364	C1N7C2N8	-0.09590
H18O17	0.98455	N7C2H5	117.27583	C1N7H18O17	-10.75108
O17C13	1.35190	N7C2N8	125.19991	N7C2H5N8	179.95388
C13C12	1.52216	N7H18O17	170.54149	N7H18O17C13	-147.56937
N10H11	1.01536	H18O17C13	111.48002	H18O17C13O16	174.96341
H5O16	2.38583	O17C13O16	121.28414	O17C13C12N10	158.08415
		O17C13C12	116.11132	O17C13C12H14	37.23993
		H14C12H15	107.06375	O17C13O16C12	176.38262

Ainsi, ce complexe se stabilise par la création d'un cycle à 7 chaînons plan avec deux ponts hydrogènes respectivement N7H18 de l'ordre de 1.87 Å et H5O16 de l'ordre 2.39Å.

Les effets de la solvation affectent les deux longueurs de liaisons hydrogènes : la liaison N7H18 devient 1.76Å et la H5O4 devient 2.2Å.

2)- Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) :

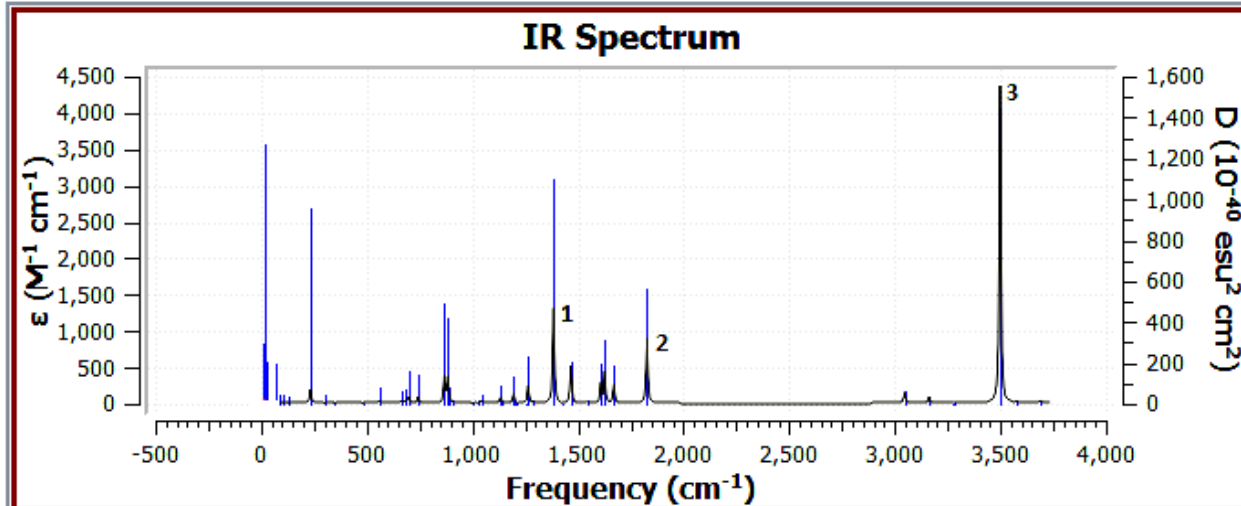


Figure I.4.2. : Spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-Glycine dans la phase gazeuse

Tableau I.4.2. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)- Glycine dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	1385.14	381.9451
2	1827.12	259.9321
3	3498.69	1265.5855

L'absence d'une fréquence imaginaire confirme de la stabilité de ce cluster.

Les deux pics observés au niveau de 3100 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de la liaison N-H aliphatique.

Le pic 1750 cm^{-1} est attribué à la déformation du cycle triazinique.

Les bandes au niveau de 3100 cm^{-1} sont plus intenses pour le cluster (S-triazine-glycine).

4) Analyse des orbitales frontières :

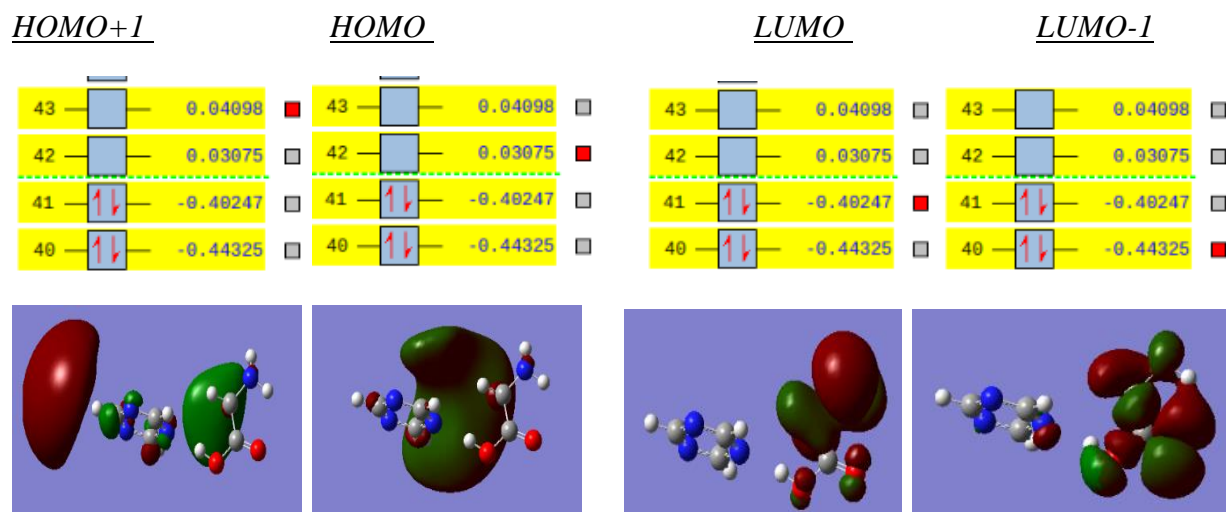


Figure I.4.3. : Formes des orbitales frontières

L'écart énergétique entre des orbitales frontières (Homo-Lumo) est un indicateur significatif de la stabilité des structures. L'écart est de l'ordre de 0.44 eV.

4)- Etude thermodynamique de la formation du cluster (1.3.5 Triazine)-Glycine :

Tableau I.4.3. : Les paramètres thermodynamiques de la formation du complexe (S-triazine-Glycine) calculés dans plusieurs niveaux :

	Clusters	$\Delta H(\text{kcal/mol})$	$\Delta G(\text{kcal/mol})$	$\Delta E(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol.kel})$
DFT/ B3LYP-6-31G (d,p)	Isolé	-12.8953305	-2.8739958	3.034	-33.612
	Solvaté	-12.4334831	-2.0331324	3.013	-34.884
DFT/ B3LYP ++6-31G (d,p)	Isolé	-10.0746730	-0.20645079	3	-33.099
	Solvaté	-9.4000998	0.81764553	2.965	-34.268
DFT/ B3LYP-aug-cc-pVDZ	Isolé	-14.1083073	-4.04304693	3.156	-33.76
	Solvaté	-13.6370473	-3.24799176	3.149	-34.848
DFT/ B3LYP-aug-cc-pVDZ	Isolé	-9.86884977	-0.18574296	2.972	-32.474
	Solvaté	3.149	-3.2479917	-13.637047	-34.848
MP2-6-31G-(d,p)	Isolé	-16.2211335	-6.32153574	3.202	-33.203
	Solvaté	2.938	0.38591865	-9.2061992	-32.171

MP2-6-31G-++(d,p)	<i>Isolé</i>	-13.4644820	-5.68837815	3.78	-26.082
	<i>Solvaté</i>	5.353	1053.12368	1043.15819	-33.422

Thermodynamiquement, la formation du complexe (S-triazine-Glycine) est favorisée énergétiquement avec une valeur de ΔG aux alentours de -5.7 Kcal/mol (état isolé Niveau :

MP2-6-31G-++ (d,p).

II)- Cas de la Prometon :

On intéresse à l'un des dérivés de la s-triazine qui est différent structurellement de la simazine : le prometon par le changement de l'atome de chlore par un méthoxy (OCH₃) greffer directement sur le cycle triazine.

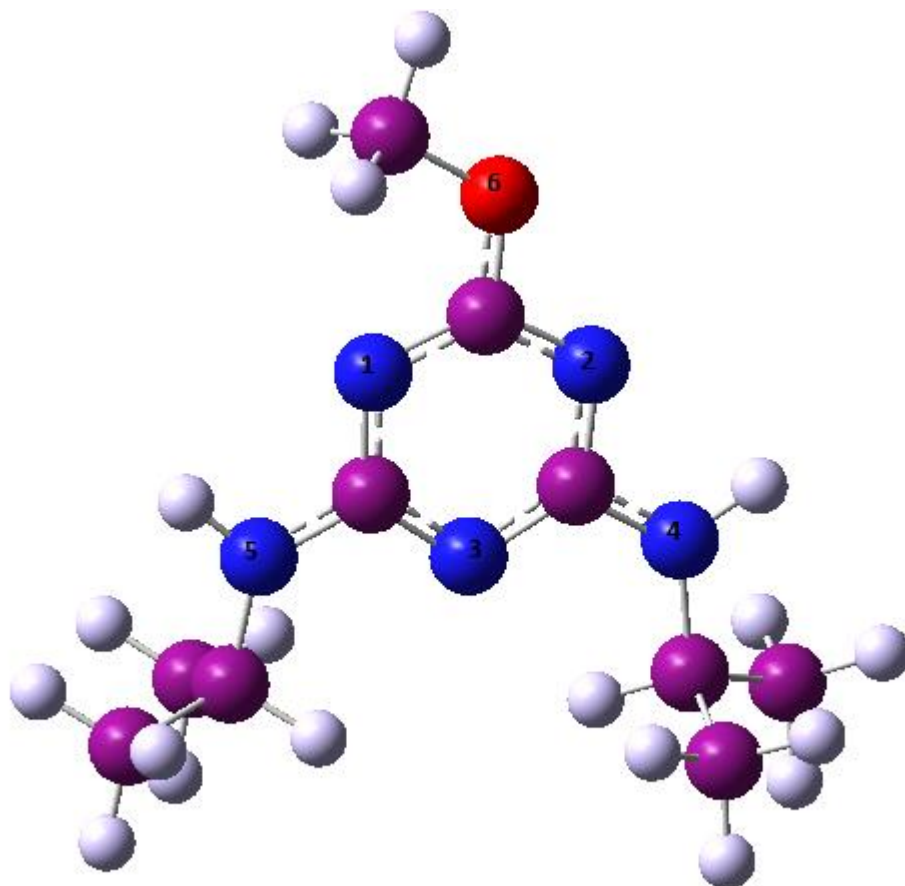


Figure I.4.4. : Structure chimique de la Prometon

1) Etude structurale :**Tableau I.4.4. :** Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C5H6	1.09411	H6C5H7	110.52976	H6C5H7H8	-121.69891
C5O4	1.43457	H6C5O4	104.96121	H6C5H7O4	115.95316
O4C2	1.34426	C5O4C2	117.55539	H6C5O4C2	-179.75225
C1N11	1.35694	O4C2N34	113.97852	C5O4C2N34	179.94969
N11H12	1.01120	C1N11H12	114.52986	C1N35C3N33	-1.28996
N11C13	1.46201	C1N11N13	125.45111	C1N11C13C15	-81.62562
C13C15	1.53520	C1N35C3	114.00140	H12N11C13C15	88.30824
		H12N11C13	119.32860	H12N11C13H14	-153.64457
		N11C13C15	111.78906	H12N11C1N35	-176.01648
		N11C13H14	106.17234	N11C13C15C19	-122.66474
				H20C19C13C15	-62.30054
				N11C1N35C3	-178.19810

Le tableau présente les principaux paramètres géométriques pour la Prometon. Les longueurs des liaisons CN à l'intérieure du cycle est de l'ordre 1.35 Å. La liaison CO est de l'ordre 1.43 Å.

Le cycle triazinique préserve sa forme planaire avec un angle dièdre de 180 °.

Les longueurs des liaisons CN sont de l'ordre de 1.33 Å en extra cycle.

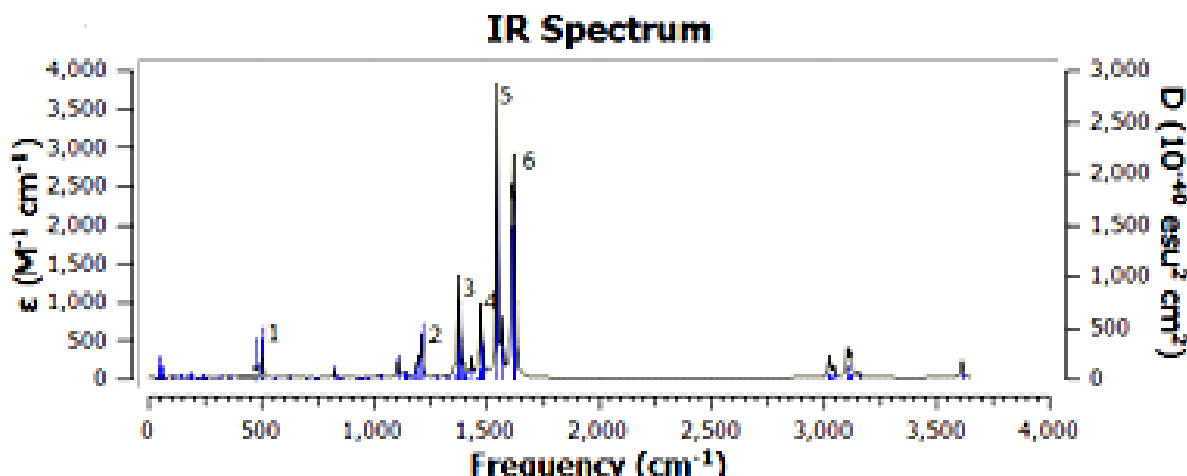
2) Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ :**Figure I.4.5. :** Spectre FTIR de la Prometon dans la phase gazeuse

Tableau I.4.5. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR de la Prometon dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	508.89	64.5966
2	1215.70	163.6677
3	1384.00	118.0370
4	1485.03	8.5148
5	1548.92	1098.2558
6	1617.98	594.7674

L'absence des fréquences imaginaires confirme la stabilité de la structure étudiée.

3) Clusters (Prometon-Glycine) :

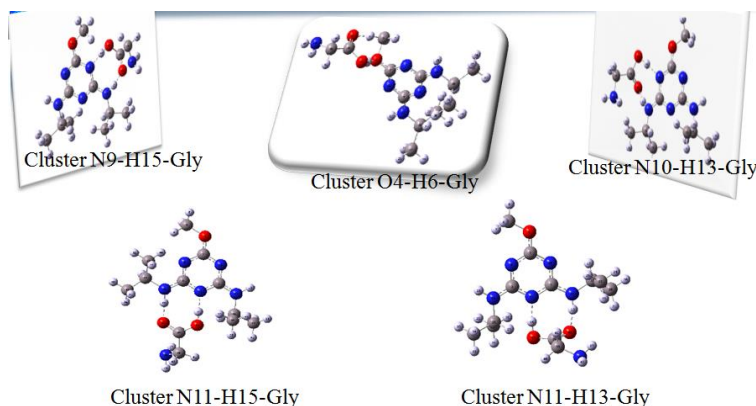


Figure I.4.6. : Différentes structures possibles des Clusters Prometon-Glycine

Le balayage de la symétrie de cette structure montre cinq possibilités pour la formation des clusters de la prometon avec la glycine : cluster N9 -N10-N11-H15 et N11-H13-O4

3.1) Etude structurale des clusters (Prometon-Glycine) - Etat Isolé - :

- Cluster (Prometon-Glycine) Position4-6 :

Tableau I.4.6. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C5H6	1.09249	H6C5H7	111.35565	H6C5H7H8	-123.57038
O4C2	1.35095	H6C5O4	104.41183	H6C5H7O4	115.29716
C2H34	1.32974	O4C2N34	113.34852	H6C5O4C2	-179.91378
N11H12	1.01133	C1N11H12	114.66687	N34C1N35C3	1.29667
N11C13	1.46297	C1N11C13	125.48632	N34C1N11H12	3.82082
C13C15	1.53491	H12N11C13	119.33672	N34C1N11C13	175.52554
O4H44	1.86863	N11C13H14	106.16430	H12N11C13H14	-152.79583

O42H6	2.48012	N11C13C15	111.69955	H12N11C13C15	89.15021
		C15C13C19	112.19379	H20C19C13C15	-62.17576
		H6O42C39	123.88743	H6O42C39O43	-1.50285
		O4H44O43	175.44673	O4H44O43C39	11.17566

- **Cluster (Prometon-Glycine) Position9-15 :****Tableau I.4.7. :** Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C5H6	1.09400	H6C5H7	109.82103	H6C5H7H8	-121.26778
O4C2	1.34188	H6C5O4	104.89237	H6C5H7O4	115.57334
C2H34	1.32744	O4C2N34	113.10577	H6C5O4C2	168.10425
N11H12	1.01131	C1N11H12	114.60708	N34C1N35C3	3.62077
N11C13	1.46311	C1N11C13	125.44192	N34C1N11H12	3.94038
C13C15	1.53485	H12N11C13	119.33397	N34C1N11C13	174.82226
N33H44	1.74663	N11C13H14	106.11552	H12N11C13H14	-153.95002
O42H10	1.90969	N11C13C15	111.67415	H12N11C13C15	88.03535
		C15C13C19	112.22996	H20C19C13C15	-62.11664
		N33H44O43	172.52540	N33H44O43C39	160.34853
		H10O42C39	113.12245	H10O42C39O43	-21.69696

La liaison CN cyclique est de l'ordre de 1.34 Å, ainsi que la liaison CN extra cyclique est de l'ordre de 1.46Å.

Le complexe se stabilise par la création d'un cycle à 8 doublements pontés par deux liaisons hydrogènes N33H44 de l'ordre de 1.75 Å et O42H10 de l'ordre de 1.9 Å.

- **Cluster (Prometon-Glycine) Position10-13 :****Tableau I.4.8. :** Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C5H6	1.09358	H6C5H7	110.63777	H6C5H7H8	-122.00526
O4C2	1.34144	H6C5O4	104.88956	H6C5H7O4	115.83944
C2H34	1.33710	O4C2N34	113.51227	H6C5O4C2	-179.85789
N11H12	1.02404	C1N11H12	116.46674	N34C1N35C3	1.27758
N11C13	1.46448	C1N11C13	124.54886	N34C1N11H12	2.92846
C13C15	1.53513	H12N11C13	118.75142	N34C1N11C13	177.29509
N34H44	1.69601	N11C13H14	106.61338	H12N11C13H14	-153.18613
O42H12	1.88979	N11C13C15	111.28190	H12N11C13C15	88.67565
		C15C13C19	112.09753	H20C19C13C15	-62.45163
		N34H44O43	175.79179	N34H44O43C39	171.71983
		H12O42C39	122.37196	H12O42C39O43	0.02596

- **Cluster (Prometon-Glycine) Position11-13 :****Tableau I.4.9. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ :**

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C5H6	1.09391	H6C5H7	110.55608	H6C5H7H8	-121.80222
O4C2	1.34197	H6C5O4	104.93819	H6C5H7O4	115.89763
C2H34	1.33234	O4C2N34	113.86382	H6C5O4C2	179.90362
N11H12	1.02193	C1N11H12	117.40589	N34C1N35C3	3.42324
N11C13	1.46695	C1N11C13	124.08337	N34C1N11H12	-175.56584
C13C15	1.53459	H12N11C13	118.25787	N34C1N11C13	-1.45669
H12O42	1.90011	N11C13H14	106.46571	H12N11C13H14	-154.01704
N35H44	1.70887	N11C13C15	111.17450	H12N11C13C15	88.08273
		C15C13C19	112.22925	H20C19C13C15	-62.30795
		H12O42C39	114.78456	H12O42C39O43	20.26115
		N35H44O43	172.56864	N35H44O43C39	-172.04310

- **Cluster (Prometon-Glycine) Position11-15 :****Tableau I.4.10. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ :**

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C5H6	1.09388	H6C5H7	110.50822	H6C5H7H8	-121.77878
O4C2	1.34184	H6C5O4	104.89364	H6C5H7O4	115.85583
C2H34	1.32905	O4C2N34	114.05297	H6C5O4C2	179.88918
N11H12	1.01225	C1N11H12	112.10581	N34C1N35C3	-3.32100
N11C13	1.46686	C1N11C13	127.73421	N34C1N11H12	4.3968
C13C15	1.53500	H12N11C13	117.40442	N34C1N11C13	164.86872
N35H44	1.71085	N11C13H14	107.76614	H12N11C13H14	-148.43759
O42H10	1.89600	N11C13C15	111.93790	H12N11C13C15	91.92156
		C15C13C19	112.04881	H20C19C13C15	-61.54314
		N35H44O43	171.76679	N35H44O43C39	-166.69180
		H10O42C39	115.83062	H10O42C39O43	15.11672

3.2) Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) des Complexes (Prometon-Glycine) niveau DFT-B3LYP-aug-CC-pVDZ) -Etat Isolé- :

- Cluster (Prometon-Glycine) Position4-6 :

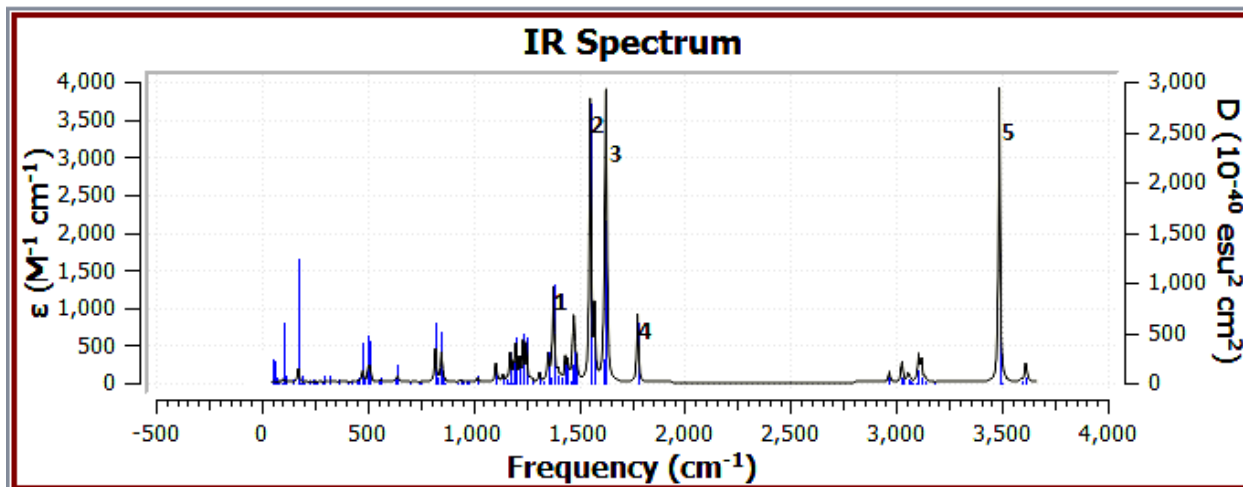


Figure I.4.7. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position4-6 dans la phase gazeuse

Tableau I.4.11. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position4-6 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	1382.51	0.0779
2	1553.34	1080.1133
3	1626.62	619.2798
4	1777.20	264.7737
5	3487.19	1134.3334

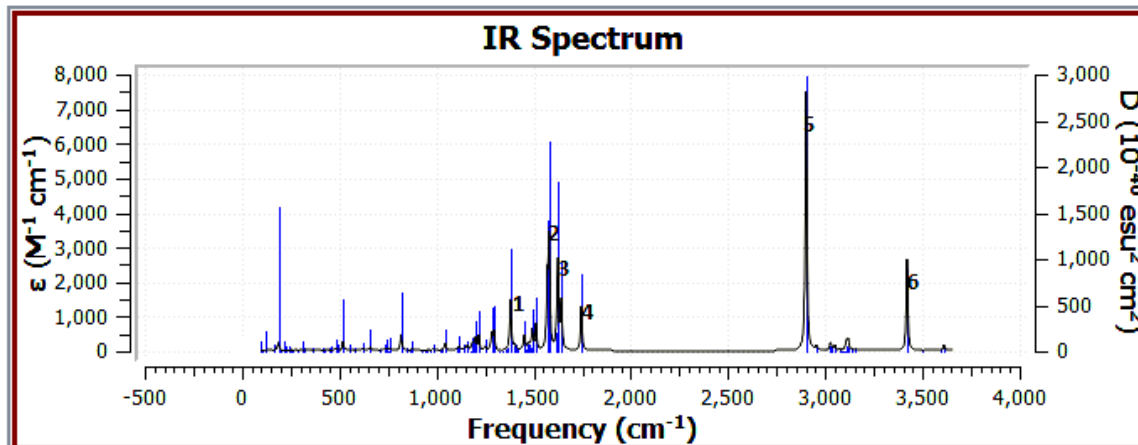
- Cluster (Prometon-Glycine) Position 9-15 :

Figure I.4.8. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 9-15 dans la phase gazeuse

Tableau I.4.12. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 9-15 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	1382.91	13.6153
2	1579.76	901.6476
3	1625.83	745.2553
4	1745.77	368.7408
5	2901.52	2171.2066
6	3420.71	771.4288

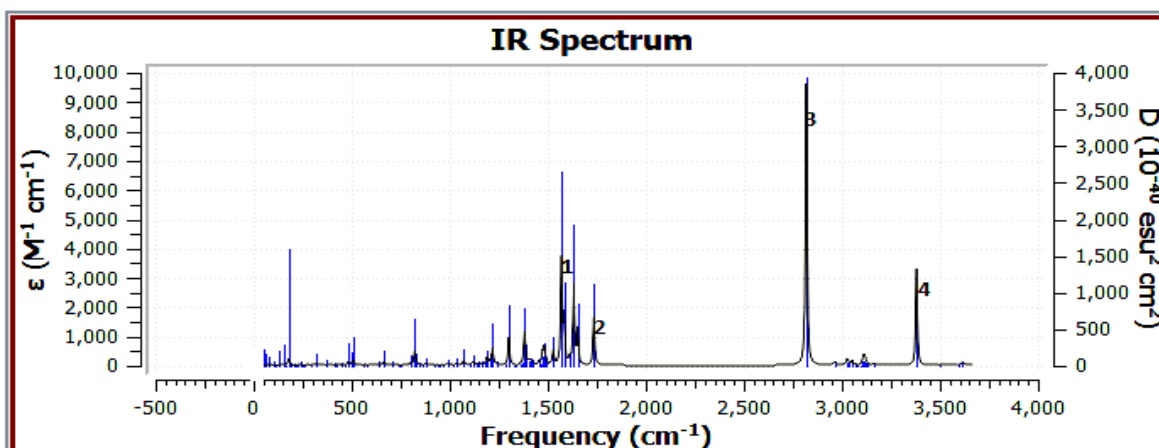
- Cluster (Prometon-Glycine) Position 10-13 :

Figure I.4.9. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 10-13 dans la phase gazeuse

Tableau I.4.13. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 10-13 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	1570.50	1042.6219
2	1633.01	790.3844
3	2818.46	2789.0999
4	3380.91	962.4370

- **Cluster (Prometon-Glycine) Position 11-13 :**

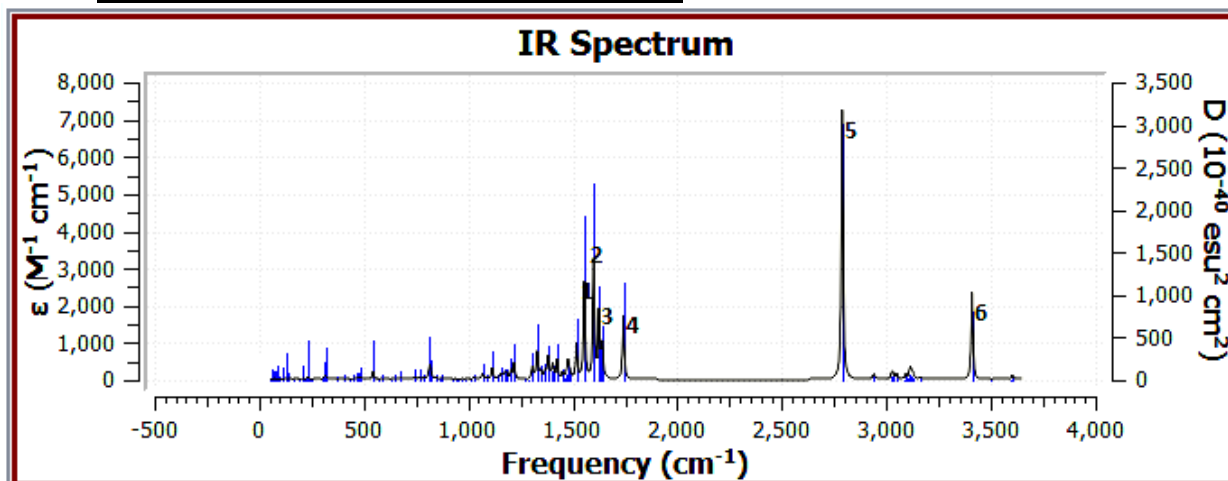


Figure I.4.10. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 11-13 dans la phase gazeuse

Tableau I.4.14. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 11-13 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	1555.38	752.5427
2	1600.76	925.5406
3	1624.43	452.8441
4	1742.06	497.2600
5	2788.78	2101.8481
6	3409.81	684.3260

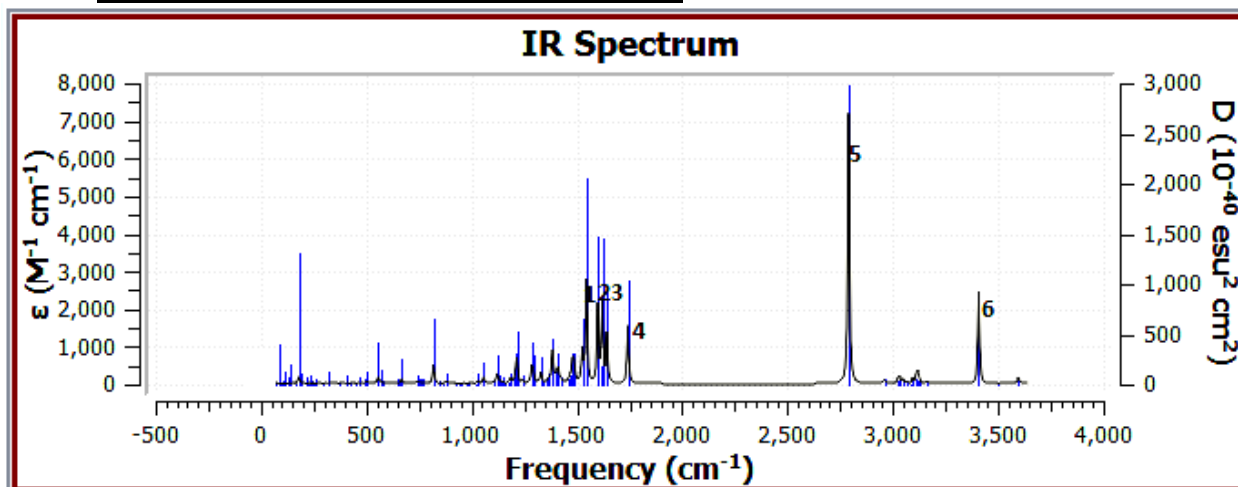
- Cluster (Prometon-Glycine) Position 11-15 :

Figure I.4.11. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 11-15 dans la phase gazeuse

Tableau I.4.15. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 11-15 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	1545.10	794.2527
2	1599.15	591.2553
3	1642.48	370.8911
4	1741.80	451.0512
5	2790.09	2085.4398
6	3407.85	713.1461

La plage de la région spectrale de ce cluster s'allonge de la valeur 250 cm^{-1} jusqu'à 3500 cm^{-1} .

Le pic principal -mode5-, est attribué à l'allongement de la liaison CH aliphatique.

L'absence d'une fréquence imaginaire confirme la stabilité de ces clusters.

3.3) Etude structurale des clusters (Prometon-Glycine) - Etat Solvaté - :**- Cluster (Prometon-Glycine) Position 4-6 :****Tableau I.4.16. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ :**

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C5H6	1.09579	H6C5H7	111.04799	H6C5H7H8	-123.17102
O4C2	1.35387	H6C5O4	104.52521	H6C5H7O4	115.29942
C2H34	1.32641	O4C2N34	113.27389	H6C5O4C2	179.90506
N11H12	1.01504	C1N11H12	115.04985	N34C1N35C3	1.016915
N11C13	1.46336	C1N11C13	125.64222	N34C1N11H12	4.48155
C13C15	1.53478	H12N11C13	118.64395	N34C1N11C13	174.96217
O43C39	1.33720	N11C13H14	106.21203	H12N11C13H14	-155.27280
O42C39	1.21869	N11C13C15	111.51066	H12N11C13C15	86.50955
C39C38	1.51321	C15C13C19	112.18602	H20C19C13C15	-62.14375
		O43C39O42	123.75767	O43C39O42C38	177.75002
		O4H44O43	179.49889	O4H44O43C39	-177.13535
		H6O42C39	120.83250	H6O42C39O43	-0.13455

- Cluster (Prometon-Glycine) Position 9-15 :**Tableau I.4.17. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ :**

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C5H6	1.09332	H6C5H7	109.83996	H6C5H7H8	-121.56889
O4C2	1.34259	H6C5O4	113.03906	H6C5H7O4	115.45912
C2H34	1.32910	O4C2N34	113.03906	H6C5O4C2	167.85839
N11H12	1.01178	C1N11H12	115.05783	N34C1N35C3	3.49087
N11C13	1.46584	C1N11C13	125.59946	N34C1N11H12	4.24251
C13C15	1.53450	H12N11C13	118.66758	N34C1N11C13	174.64701
O43C39	1.32903	N11C13H14	106.18474	H12N11C13H14	-155.52194
O42C39	1.22547	N11C13C15	111.48929	H12N11C13C15	86.29162
C39C38	1.51248	C15C13C19	112.21438	H20C19C13C15	-61.99014
		O43C39O42	123.80830	O43C39O42C38	177.99334

- Cluster (Prometon-Glycine) Position 10-13 :**Tableau I.4.18. :** Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C5H6	1.09307	H6C5H7	110.53578	H6C5H7H8	-122.09193
O4C2	1.34196	H6C5O4	1.51419	H6C5H7O4	115.72907
C2H34	1.33890	O4C2N34	113.33855	H6C5O4C2	179.96325
N11H12	1.02247	C1N11H12	116.37997	N34C1N35C3	1.11515
N11C13	1.46629	C1N11C13	124.67335	N34C1N11H12	3.16767
C13C15	1.53484	H12N11C13	118.66578	N34C1N11C13	176.97738
O43C39	1.32323	N11C13H14	106.55614	H12N11C13H14	-154.38877
O42C39	1.22813	N11C13C15	111.27819	H12N11C13C15	87.39235
C39C38	1.51419	C15C13C19	112.09042	H20C19C13C15	-61.68686
		O43C39O42	124.26738	O43C39O42C38	177.79429
		H12O42C39	122.00906	H12O42C39O43	0.96679
		C34H44O43	174.35884	C34H44O43C39	176.83358

- Cluster (Prometon-Glycine) Position 11-13 :**Tableau I.4.19. :** Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C5H6	1.09708	H6C5H7	110.34036	H6C5H7H8	-121.21357
O4C2	1.34081	H6C5O4	105.19085	H6C5O4C2	179.82598
C3N11	1.35014	O4C2N33	113.59435	O4C2N33C3	177.88412
N11H12	1.01567	C3N35C1	114.40652	C3N11H12C13	-173.98463
N11C13	1.46499	H12N11C13	117.79668	C3N11C13C19	-116.36145
C13C19	1.53354	N11C13C19	110.45938	H12N11C13C19	70.65425
O42C39	1.33472	N11C13H14	106.85245	H12N11C13H14	-171.18660
C39C38	1.51879	O43C39O42	123.86990	N11C13C19C15	-122.71796
N35H44	1.73717	H12O42C39	86.00930	H18C15C13C19	-61.35542
O42H12	5.35968	N33H44O43	166.17673	N11C3N35C1	-176.03715
				O43C39O42C38	178.27362
				H12O42C39O43	29.30519
				N33H44O43C39	160.73685

- Cluster (Prometon-Glycine) Position 11-15 :**Tableau I.4.20. :** Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP-aug-CC-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C5H6	1.09331	H6C5H7	110.45220	H6C5H7H8	-121.95820
O4C2	1.34286	H6C5O4	104.89643	H6C5H7O4	115.71937
C2H34	1.33121	O4C2N34	113.76780	H6C5O4C2	179.68182
N11H12	1.01274	C1N11H12	112.80107	N34C1N35C3	-3.77122
N11C13	1.46941	C1N11C13	127.10621	N34C1N11H12	5.08347
C13C15	1.53464	H12N11C13	116.87342	N34C1N11C13	163.96454
O43C39	1.32818	N11C13H14	107.54027	H12N11C13H14	-153.07414
O42C39	1.22583	N11C13C15	111.65941	H12N11C13C15	87.52376
C39C38	1.51316	C15C13C19	112.15509	H20C19C13C15	-61.74340
		O43C39O42	123.88603	O43C39O42C38	177.57876
		C35H44O43	172.00566	C35H44O43C39	-162.62619
		H10O42C39	114.17532	H10O42C39O43	21.59458

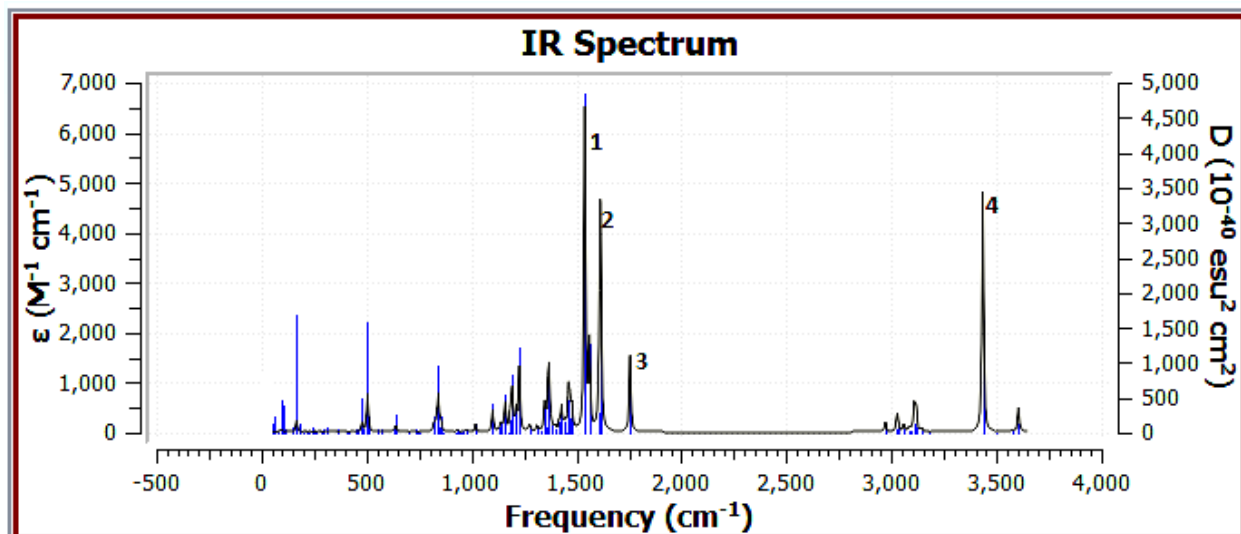
3.4) Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) des Complexes (Prometon-Glycine) niveau DFT-B3LYP-aug-CC-pVDZ) -Etat Solvaté- :- Cluster (Prometon-Glycine) Position 4-6 :**Figure I.4.12. :** Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 4-6 –état Solvaté-

Tableau I.4.21. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 4-6 –état Solvaté-

Mode	Fréquence	Intensité
1	1540.27	1865.9199
2	1615.08	739.8498
3	1755.84	447.2099
4	3435.24	1392.4113

- **Cluster (Prometon-Glycine) Position 9-15 :**

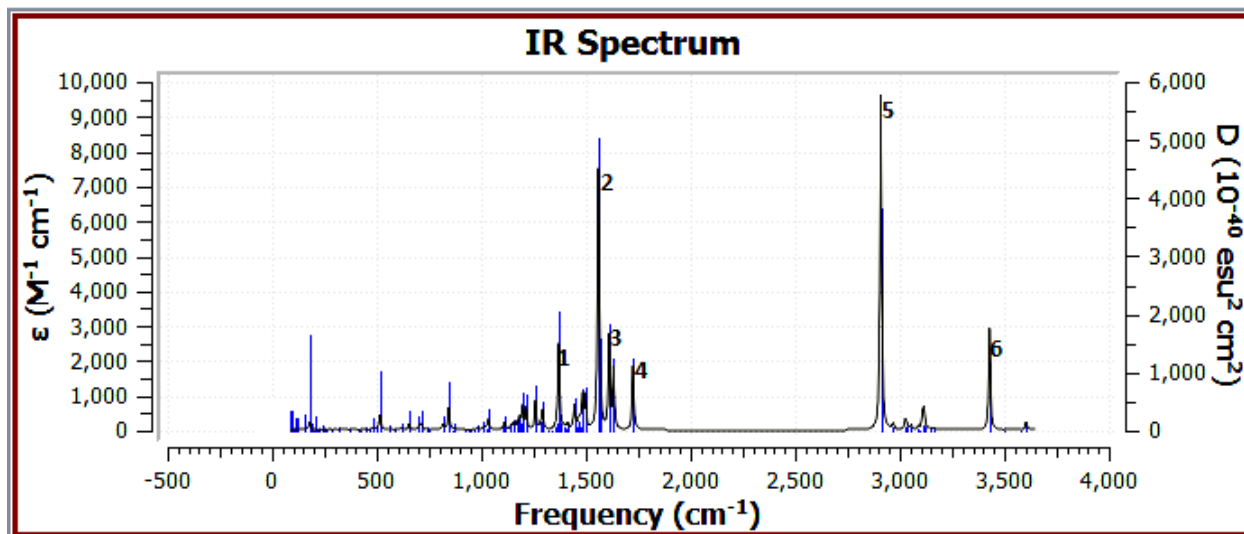


Figure I.4.13. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 9-15 –état Solvaté-

Tableau I.4.22. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 9-15 –état Solvaté-

Mode	Fréquence	Intensité
1	1379.46	4.6775
2	1564.86	621.5749
3	1612.38	46.8049
4	1725.34	540.9095
5	2909.94	2787.6706
6	3429.31	851.0312

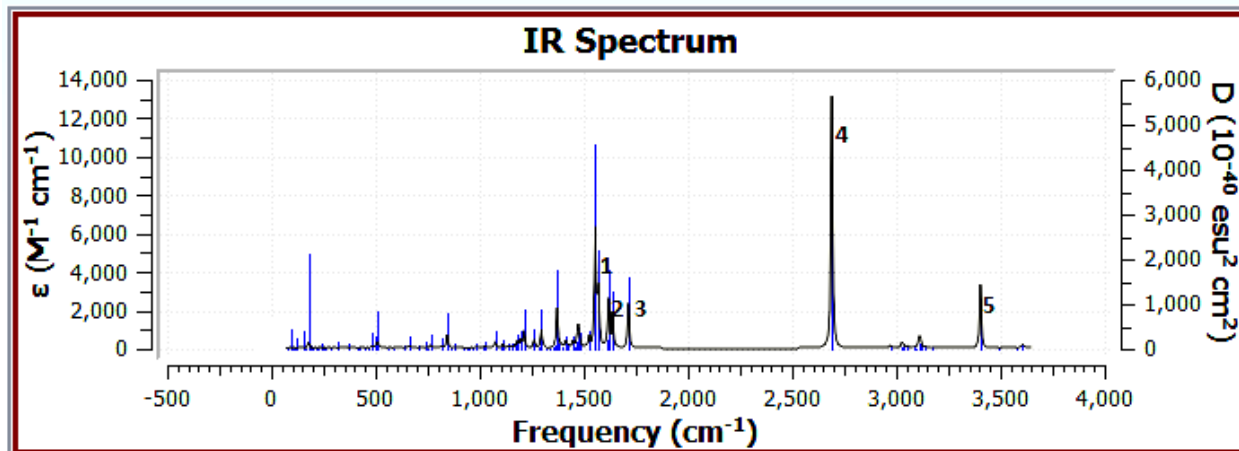
- Cluster (Prometon-Glycine) Position 10-13 :

Figure I.4.14. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 10-13 –état Solvaté-

Tableau I.4.23. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 10-13 –état Solvaté-

Mode	Fréquence	Intensité
1	1571.18	870.3674
2	1638.18	523.1653
3	1714.05	684.2360
4	2690.72	3808.6673
5	3404.03	970.3522

- Cluster (Prometon-Glycine) Position 11-13 :

Tableau I.4.24. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 11-13 –état Solvaté-

Mode	Fréquence	Intensité
1	1383.80	57.1950
2	1559.15	2216.1047
3	1639.07	640.5368
4	2957.86	2272.1506

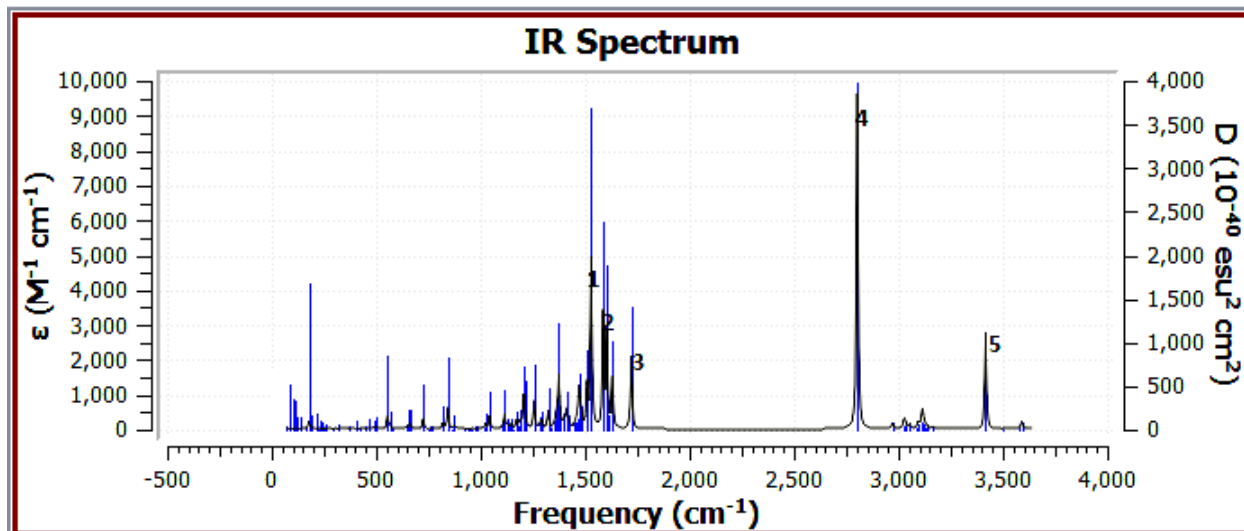
- Cluster (Prometon-Glycine) Position 11-15 :

Figure I.4.15. : Spectre FTIR du Cluster (Prometon-Glycine) Position 11-15–état Solvaté-

Tableau I.4.25. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Prometon-Glycine) Position 11-15 –état Solvaté-

Mode	Fréquence	Intensité
1	1529.20	1414.7946
2	1604.03	759.2036
3	1721.52	606.2644
4	2803.27	2793.4078
5	3417.52	807.8047

3.5) Etude thermodynamique de la formation des clusters (Prometon-Glycine) :**Tableau I.4.26. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes (Prometon-Glycine) calculés au niveau DFT/B3LYP-6-31G (d,p) :**

	Clusters		ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	ΔS (cal/mol.kel)
DFT/B3LYP-6-31G (d,p)	N4 – 6	isolé	-18.2360681	-9.23945724	2.685	-30.176
		solvaté	-9.2181219	0.31312749	3.162	-31.967
	N9 – 15	isolé	-17.0751746	-5.7856422	2.958	-37.866
		solvaté	-13.3898084	-1.58822781	3.131	-39.582
	N10 – 13	isolé	-20.7555208	-9.80045118	2.904	-36.745
		solvaté	-17.0701545	-5.60303679	3.077	-38.461
	N11 – 13	isolé	-15.5114197	-3.62763531	3.024	-39.86
		solvaté	-11.8260535	0.56977908	3.197	-41.576
N11 – 15	isolé	-17.3644567	-6.19728876	2.932	-37.456	
	solvaté	-13.6790905	-1.9998743	3.105	-39.172	

Partie I : famille des S-Triazines
Chapitre 05 : Etude des clusters S-Triazines- L-Alanine

I.)- Etude de la formation du cluster la (1,2,3 Triazine) avec la L-Alanine :

L'étude se focalisé sur l'interaction de la structure de base s-triazine avec l'acide aminé protéinogénique L-alanine. Hypothétiquement, cette complexation passe par la création d'un cycle à sept chaînons stabilisé par la formation de deux ponts hydrogène N-H et O-H.

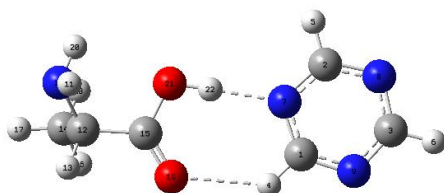


Figure I.5.1. : Structure du cluster (1.3.5 Triazine)-L-Alanine

I.1) Etude structurale de la formation du cluster (1,2,3 Triazine)-L-Alanine**Etat Isolé :****Tableau I.5.1. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p):**

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
H5-C2	1.08292	H5-C2-N8	117.43299	H5-C2-N8-C3	179.98947
N8-C2	1.33913	N8-C2-N7	125.25512	N8-C2 -N7-C1	-0.03068
C1-N7	1.34546	C1-N7-C2	115.27067	C1-N7-C2-H5	179.98119
N9-C1	1.34087	N9-C1-N7	124.70373	N9-C1-N7-C2	0.04469
N7-H22	1.82394	N7-H22-O21	178.46408	N7-H22-O21-C15	10.46118
O19-H4	2.37965	O19-H4-C1	131.38239	O19-H4-C1-N7	0.82666
C15-C12	1.52096	C15-C12-N10	115.11299	C15-C12-N10-C11	-60.47183

Etat solvaté :**Tableau I.5.2. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++(d,p):**

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
H5-C2	1.08231	H5-C2-N8	117.67241	H5-C2-N8-C3	179.977772
N8-C2	1.33928	N8-C2-N7	124.95409	N8-C2 -N7-C1	0.04804
C1-N7	1.34345	C1-N7-C2	115.43014	C1-N7-C2-H5	-179.94093
N9-C1	1..34021	N9-C1-N7	124.73919	N9-C1-N7-C2	-0.05817
N7-H22	1.77620	N7-H22-O21	179.92150	N7-H22-O21-C15	42.00654
O19-H4	2.47423	O19-H4-C1	129.34326	O19-H4-C1-N7	-0.07643
C15-C12	1.51375	C15-C12-N10	109.36146	C15-C12-N10-C11	66.51101

Les paramètres structuraux du cycle triazinique sont préservés et les deux liaisons hydrogènes ont :

- N7-H22 à une valeur de 1.82Å et la liaison O19-H4 à une valeur de 2.38Å.

On remarque une légère élongation de cette liaison sous l'effet du solvant de l'ordre de 0.1Å, ainsi on remarque un rétrécissement de l'ordre de 0.04Å de la liaison N7-H22.

I.2) Analyse vibrationnelle du cluster (1,2,3 Triazine)-L-Alanine (courbes FTIR) au niveau MP2/6-31G++(d,p):

Etat Isolé :

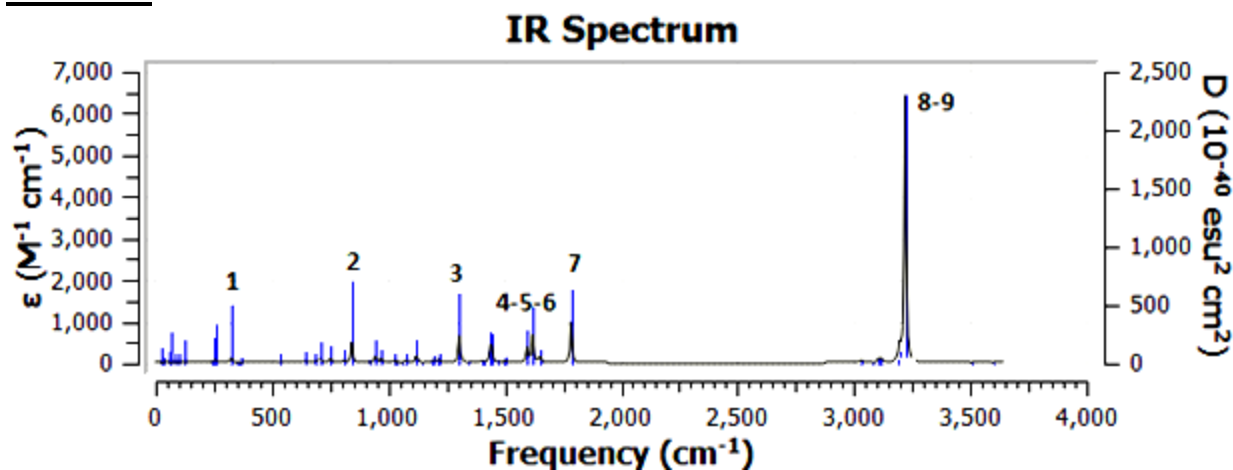


Figure I.5.2. : Spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-L-Alanine dans la phase gazeuse

Tableau I.5.3. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-L-Alanine dans la phase gazeuse

MODE	Fréquence	Intensité
1	326.94	41.5016
2	842.40	148.7688
3	1305.07	194.8929
4	1597.60	111.5645
5	1620.41	196.7844
6	1651.55	47.7256
7	1784.72	286.1949
8	3209.60	6.3287
9	3219.77	1858.0773

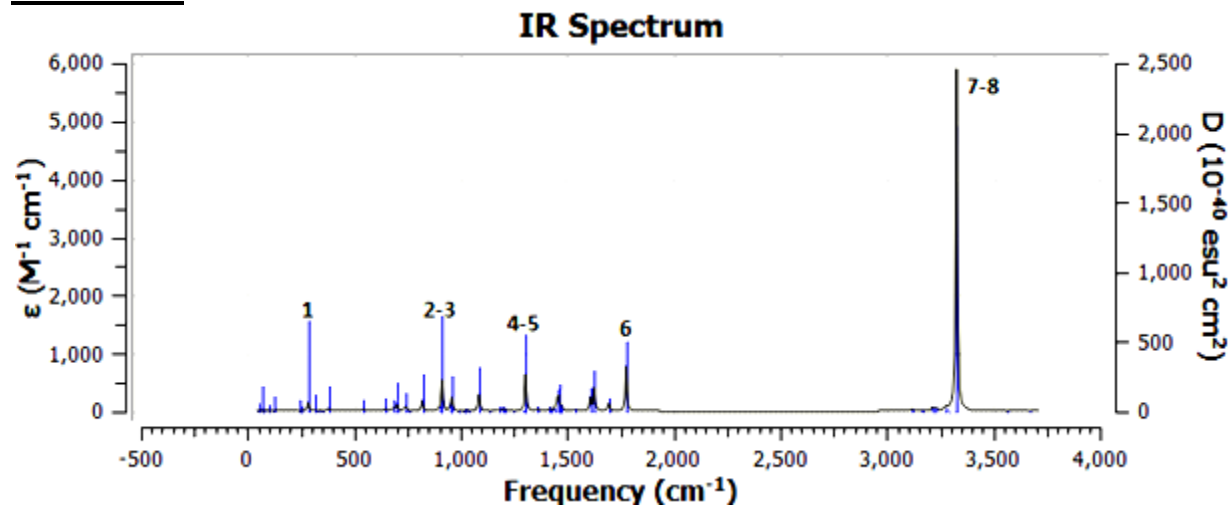
Etat solvato :

Figure I.5.3. : Spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-L-Alanine état solvato

Tableau I.5.4. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (1.3.5 Triazine)-L-Alanine état solvato

MODE	Fréquence	Intensité
1	283.74	46.0746
2	904.85	9.0564
3	914.10	158.4303
4	1294.45	4.6962
5	1305.24	182.3241
6	1776.30	226.4748
7	3292.77	4.9677
8	3327.24	1707.5376

Les deux pics principaux des états : isolé et solvato sont aux alentours de 3300 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} sont attribuées à l'étirement de la liaison C-H aliphatique.

I.3) Etude thermodynamique de la formation du cluster (1.3.5 Triazine)-L-Alanine :**Tableau I.5.5. : Les paramètres thermodynamiques de la formation du complexe ((1.3.5 Triazine)- L-Alanine calculés dans plusieurs niveaux :**

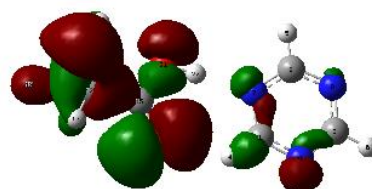
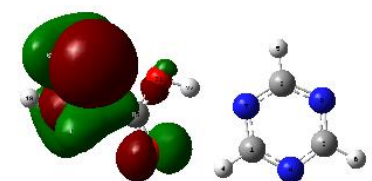
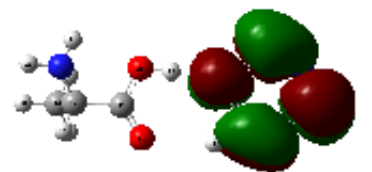
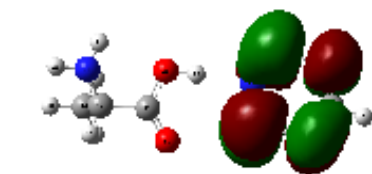
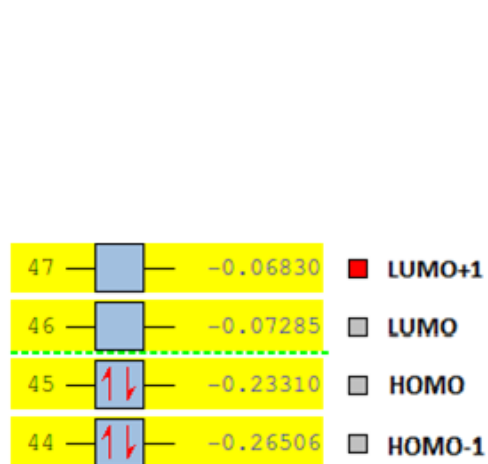
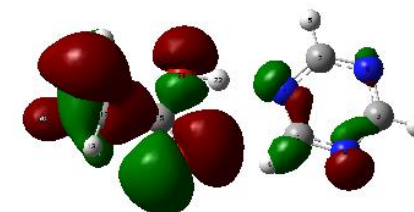
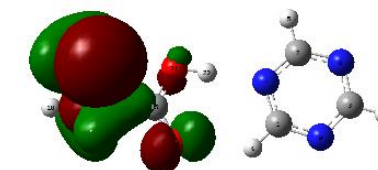
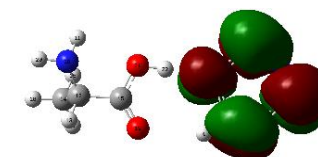
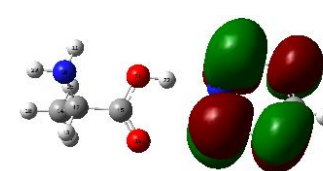
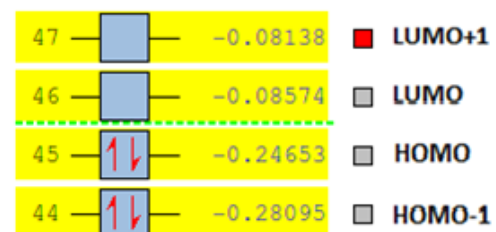
		ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	ΔS (kcal/mol.kel)
DFT/ B3LYP-6-31G (d,p)	Isolé	-8.8918167	0.90173187	2.044	-32.847
	Solvaté	-7.58283084	2.17055709	1.929	-32.712
DFT/ B3LYP ++6-31G (d,p)	Isolé	-6.98669634	2.6229918	2.027	-32.232
	Solvaté	-5.4656121	4.13152584	1.902	-32.185
DFT/ B3LYP-cc-pVDZ	Isolé	-9.48293112	0.38152608	2.108	-33.083
	Solvaté	-8.35341312	1.47339348	1.999	-32.958
DFT/ B3LYP- aug-cc-pVDZ	Isolé	-8.46761994	1.11006519	2.185	-32.121
	Solvaté	-5.18699766	4.48857903	1.954	-32.451
MP2-6-31G-(d,p)	Isolé	-10.78187682	-1.42946778	2.201	-31.368
	Solvaté	-8.3207826	1.48468866	2.02	-32.886
MP2-6-31G-++(d,p)	Isolé	-9.89959776	-0.78689754	2.156	-30.561
	Solvaté	-7.37763507	2.07329304	1.919	-31.695

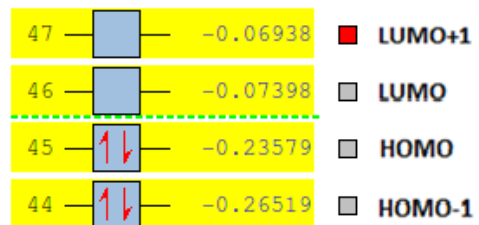
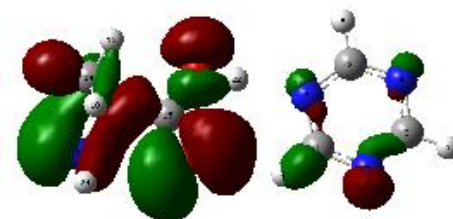
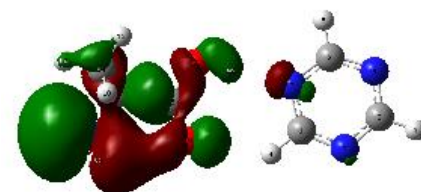
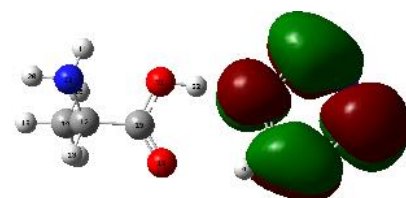
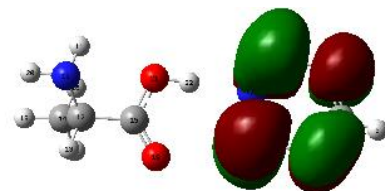
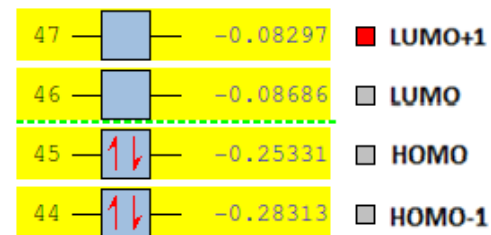
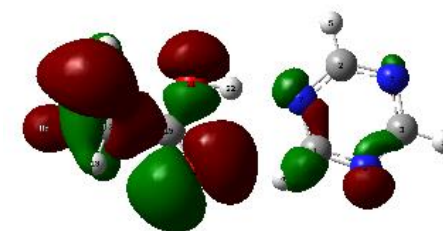
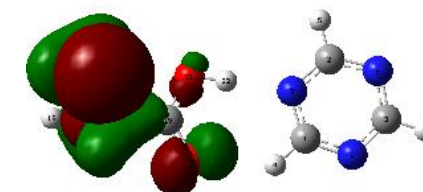
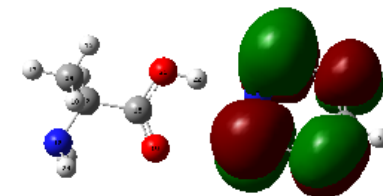
Thermodynamiquement, la formation du complexe ((1.3.5 Triazine)-L-Alanine) est favorisé énergétiquement avec une valeur de ΔG aux alentours de : -1.429 Kcal/mol (état isolé).

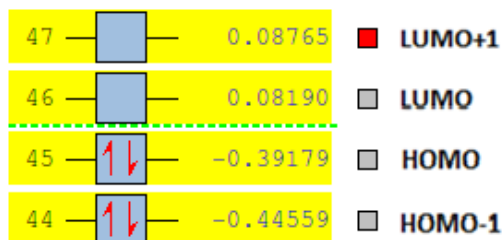
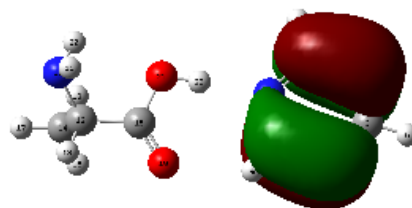
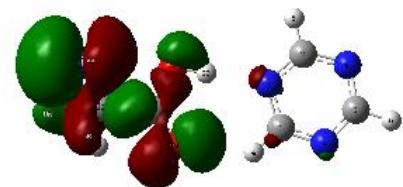
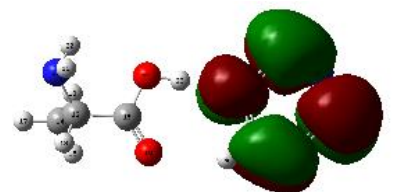
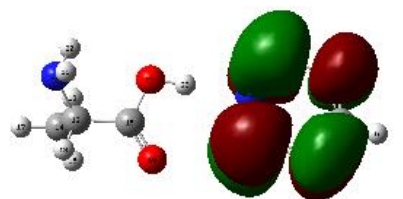
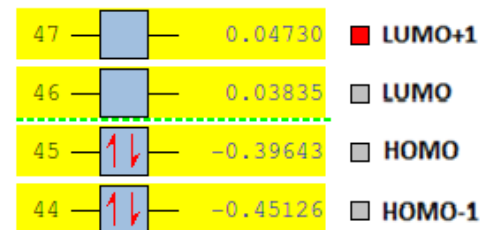
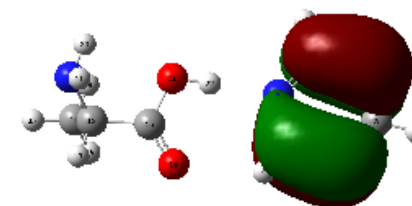
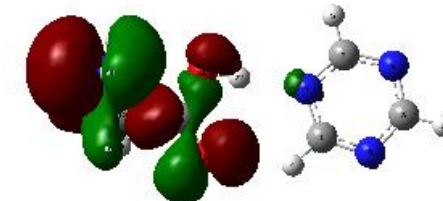
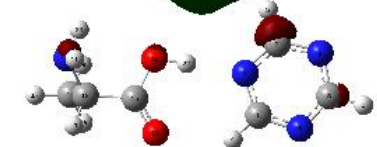
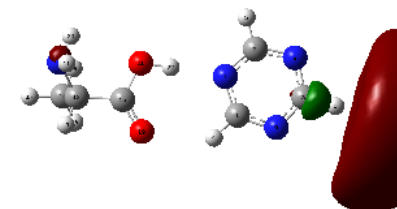
I.4) Analyse des orbitales frontières des clusters étudiées

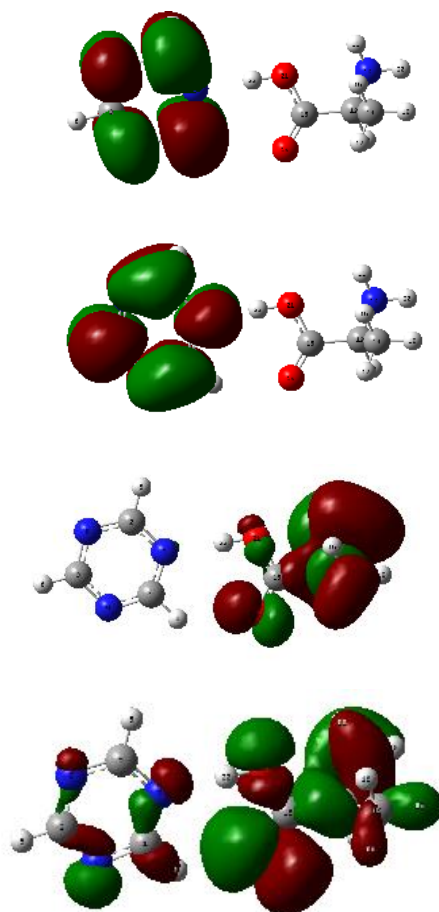
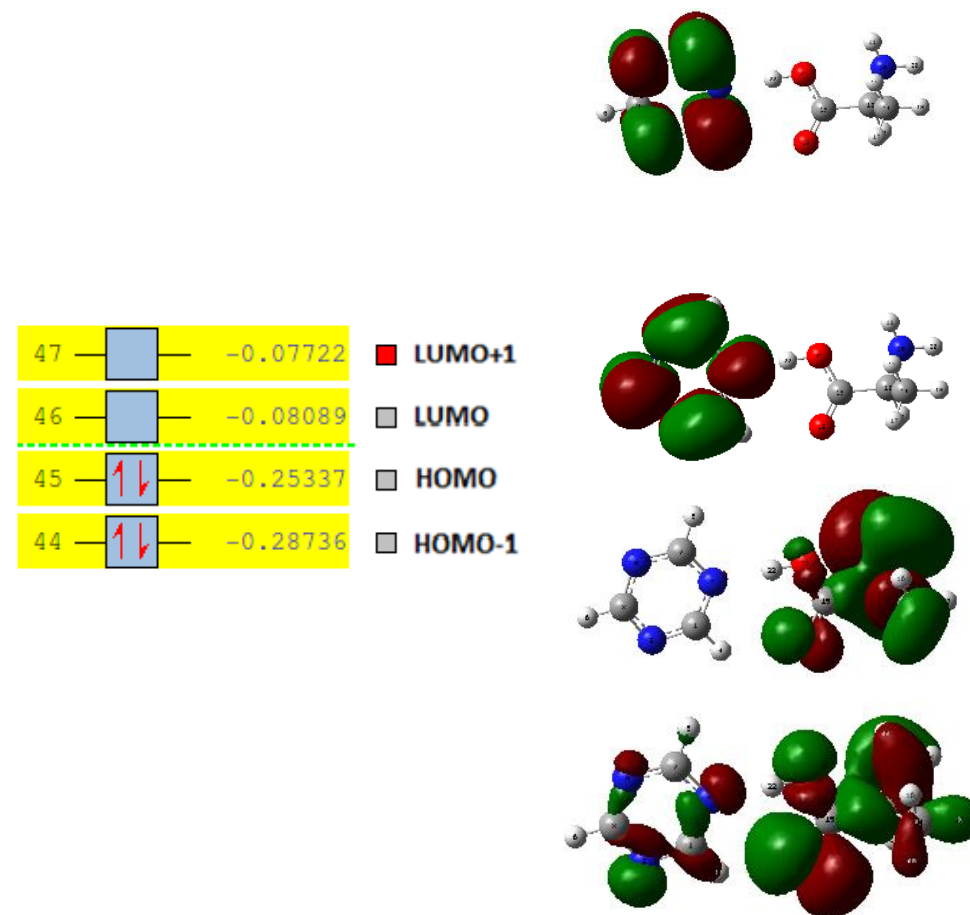
L'écart énergétique (Homo-Lumo) est un indicateur significatif de la stabilité des structures.

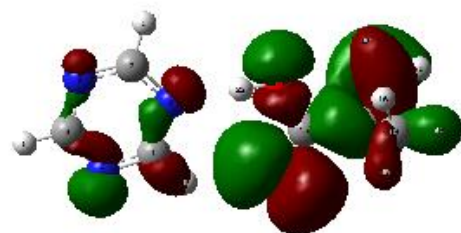
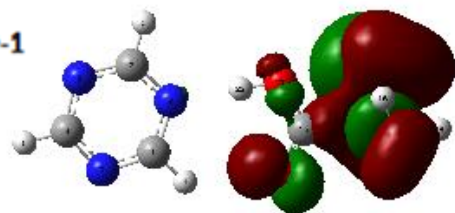
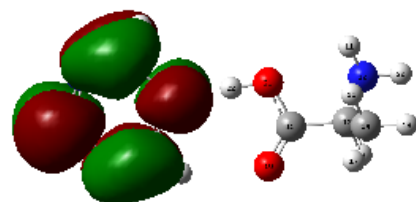
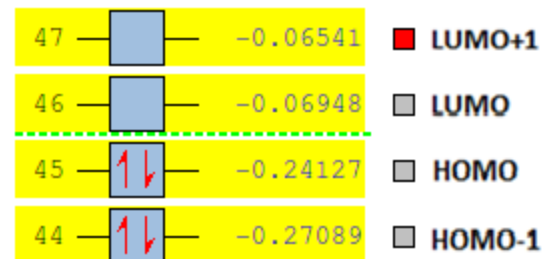
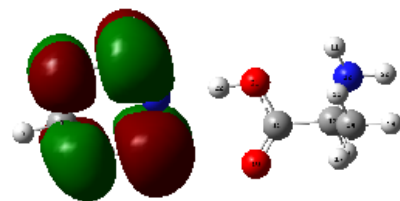
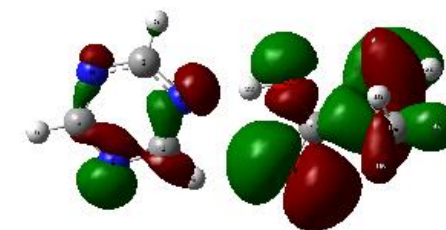
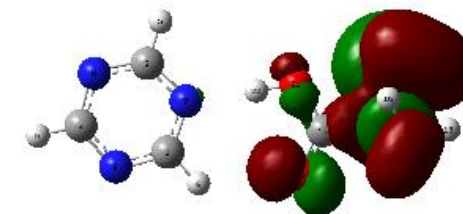
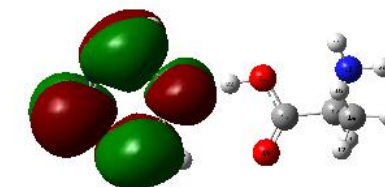
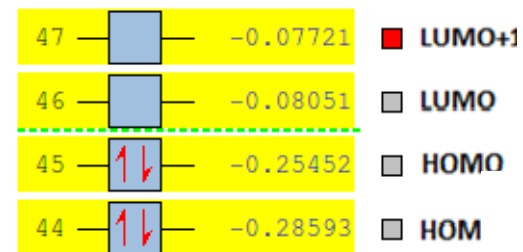
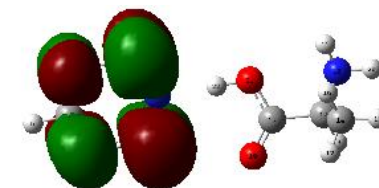
La comparaison entre les énergies des orbitales frontières de ces clusters montre un écart de l'ordre de 0.44 ev.

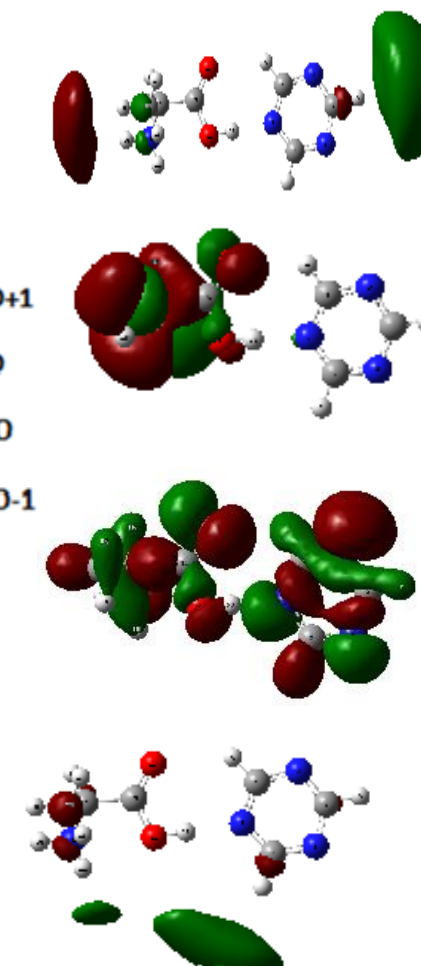
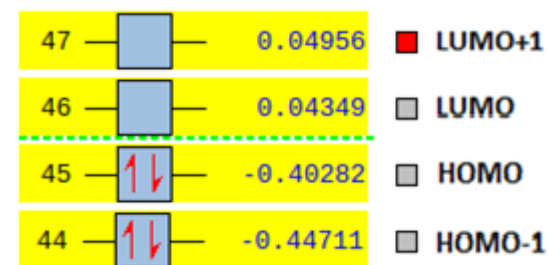
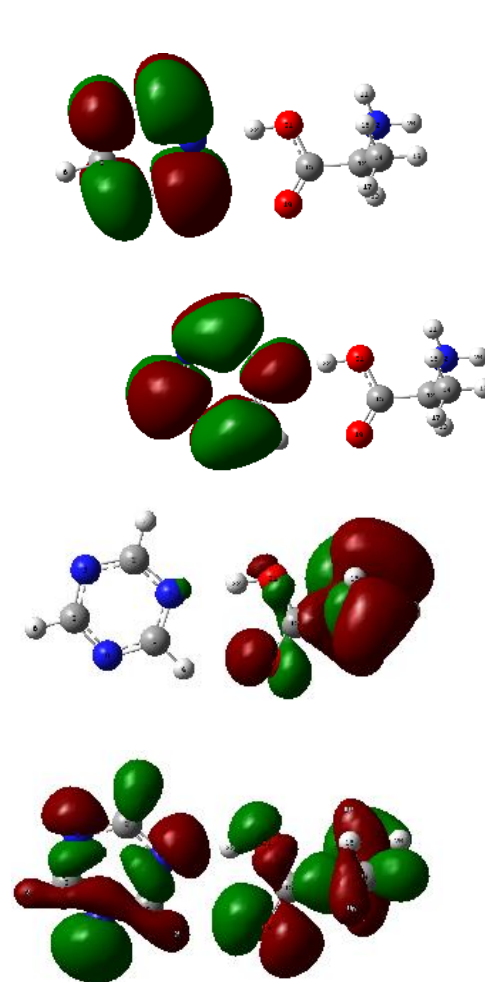
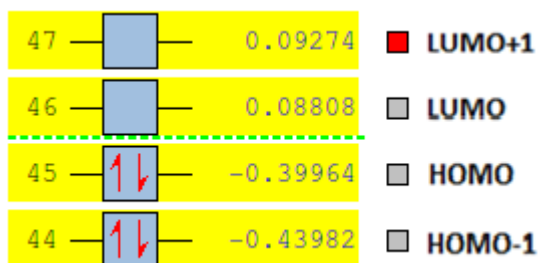
1.5) Les orbitales frontières du cluster (1,2,3 Triazine)-L-Alanine :Etat IsoléDFT-B3LYP-6-31G-(d,p)DFT-B3LYP-6-31G++(d,p)

DFT-B3LYP-cc-pVDZDFT-B3LYP-aug-cc-pVDZ

MP2-6-31G-(d,p)MP2-6-31G++(d,p)

Etat Solvaté:DFT-B3LYP-6-31G-(d,p)DFT-B3LYP-6-31G++(d,p)

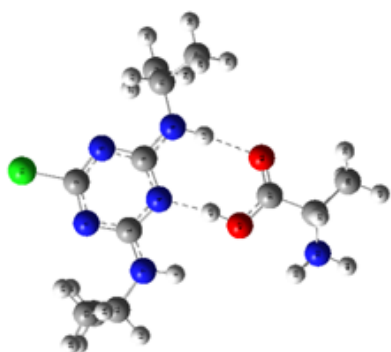
DFT-B3LYP-cc-pVDZDFT-B3LYP-aug-cc-pVDZ

MP2-6-31G-(d,p)MP2-6-31G++(d,p)

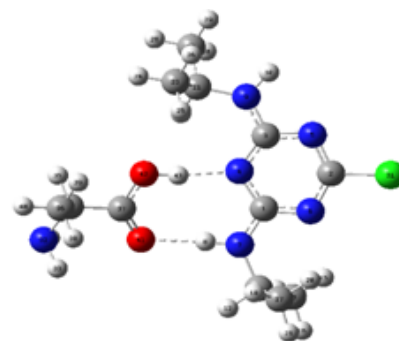
II) Clusters (Propazine-L-Alanine) :

Un des herbicides les plus utilisés de la famille des s-triazines c'est : la propazine qui est similaire structurellement à la simazine (groupe de symétrie).

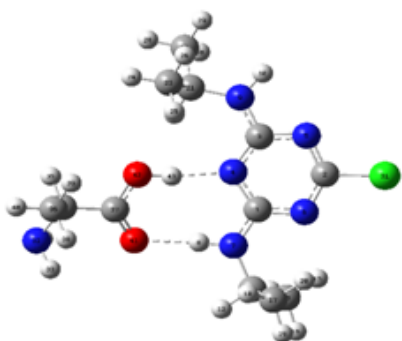
L'étude de la symétrie des clusters (propazine –L-alanine) montre l'existence de quatre complexes : Cluster (N4-N9), Cluster (N6-N7), Cluster (N7-N4) et le Cluster (N9-N5).



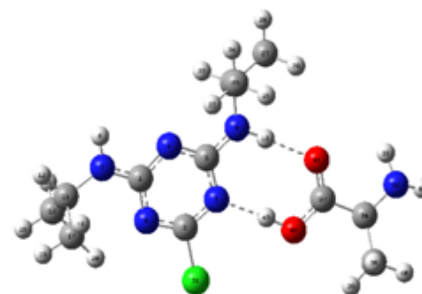
Cluster (N4-N9)-alanine



Cluster (N6-N7)-alanine



Cluster (N7-N4)-alanine



Cluster (N9-N5)-alanine

Figure I.5.4. : Différentes structures possibles des Clusters (propazine –L-alanine)

II.1) Etude structurale des clusters (propazine –L-alanine)- Etat Isolé - :**- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N4):****Tableau I.5.6. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ :**

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3450655	N4-C3-N5	124.73411	N4-C3-N5-C2	1.059992
N5-C2	1.3158123	N6-C1-N4	124.02706	N6-C1-N4-C3	3.84040
N6-C2	1.3199780	N5-C2-N6	129.05799	N5-C2-N6-C1	-1.85119
N7-C1	1.3394039	N7-C1-N6	118.8836191	N7-C1-N6-C2	179.0718927
H8-N7	1.0218028	H8-N7-C1	116.4325748	H8-N7-C1-N6	-178.453902
N9-C3	1.3510113	N9-C3-N5	113.95696	N9-C3-N5-C2	-178.26965
H10-N9	1.0122461	H10-N9-C3	112.9682128	H10-N9-C3-N5	-1.54858
C17-C11	1.5345559	C17-C11-N7	112.6368583	C17-C11-N7-C1	63.3978926
CL31-C2	1.7622387	CL31-C2-N6	115.41701	CL31-C2-N6-C1	178.67491
O42-H43	1.01183	O42-H43-N4	172.21039	O42-H43-N4-C1	135.40690
N7-H8	1.02180	N7-H8-O41	173.71830	N7-H8-O41-C37	80.29508

- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N4-N9):**Tableau I.5.7. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ :**

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C1	1.3494428	N4-C3-N5	123.57405	N4-C3-N5-C2	0.39473
N5-C2	1.3164850	N6-C1-N4	124.34526	N6-C1-N4-C3	-0.36203
N6-C2	1.3226597	N5-C2-N6	129.45219	N5-C2-N6-C1	0.27107
N7-C1	1.3512928	N7-C1-N4	116.9987761	N7-C1-N4-C3	179.6904144
H8-N7	1.0099608	H8-N7-C1	115.0169227	H8-N7-C1-N6	-0.8199113
N9-C3	1.3392393	N9-C3-N5	118.64680	N9-C3-N5-C2	-179.18569
H10-N9	1.0238894	H10-N9-C3	116.5955246	H10-N9-C3-N5	-177.15779
C17-C11	1.5343925	C17-C11-N7	112.4897135	C17-C11-N7-C1	64.0707180
CL31-C2	1.7623113	CL31-C2-N6	115.08940	CL31-C2-N6-C1	-179.93408
O42-H43	1.02283	O42-H43-N4	170.76723	O42-H43-N4-C3	178.67793
N9-H10	1.02389	N9-H10-O41	175.40184	N9-H10-O41-C37	-0.66687

Les clusters (N4-N9) se stabilisent par la création d'un cycle à 8 chaînons et planaire à angle 179.69°. Ce cycle contient deux ponts hydrogène de longueurs respectivement : O41-H10 = 1.92 Å et N4-H43 = 1.68 Å.

- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N6-N7):**Tableau I.5.8. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ :**

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3454787	N4-C3-N5	124.74039	N4-C3-N5-C2	1.56957
N5-C2	1.3153125	N6-C1-N4	124.08137	N6-C1-N4-C3	3.58941
N6-C2	1.3199707	N5-C2-N6	129.02881	N5-C2-N6-C1	-1.70487
N7-C1	1.3397179	N7-C1-N4	118.7354749	N7-C1-N4-C3	179.1338409
H8-N7	1.0219829	H8-N7-C1	116.6533284	H8-N7-C1-N6	-178.498798
N9-C3	1.3508802	N9-C3-N5	113.79440	N9-C3-N5-C2	-178.13269
H10-N9	1.0122290	H10-N9-C3	112.8948931	H10-N9-C3-N5	-2.08778
C17-C11	1.5346224	C17-C11-N7	112.6763722	C17-C11-N7-C1	63.7073119
CL31-C2	1.7623071	CL31-C2-N6	115.42229	CL31-C2-N6-C1	178.74530
O42-H43	1.01094	O42-H43-N4	172.22627	O42-H43-N4-C1	147.15047
N7-H8	1.02198	N7-H8-O41	173.57267	N7-H8-O41-C37	97.58974

- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N5-N9):**Tableau I.5.9. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ :**

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3406149	N4-C3-N5	123.72690	N4-C3-N5-C2	0.63032
N5-C2	1.3213382	N6-C1-N4	125.16268	N6-C1-N4-C3	0.52171
N6-C2	1.3173085	N5-C2-N6	123.72690	N5-C2-N6-C1	-0.86167
N7-C1	1.3503953	N7-C1-N4	116.3970520	N7-C1-N4-C3	-179.615578
H8-N7	1.0099395	H8-N7-C1	113.5572460	H8-N7-C1-N6	0.1043415
N9-C3	1.3394134	N9-C3-N5	116.31335	N9-C3-N5-C2	-179.01108
H10-N9	1.0249005	H10-N9-C3	116.7891243	H10-N9-C3-N5	-2.52529
C17-C11	1.5346528	C17-C11-N7	112.4544963	C17-C11-N7-C1	64.1228180
CL31-C2	1.7615471	CL31-C2-N6	115.53277	CL31-C2-N6-C1	179.71467
O42-H43	1.00763	O42-H43-N5	175.17255	O42-H43-N5-C3	170.60678
N9-H10	1.02490	N9-H10-O41	178.26267	N9-H10-O41-C37	-16.81242

II.2) Etude structurale des clusters (Prometon-Glycine) - Etat Solvaté - :**- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N4):****Tableau I.5.10. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ :**

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3453464	N4-C3-N5	124.23862	N4-C3-N5-C2	1.95501
N5-C2	1.3139034	N6-C1-N4	123.92721	N6-C1-N4-C3	4.40558
N6-C2	1.3184143	N5-C2-N6	129.67109	N5-C2-N6-C1	-2.10327
N7-C1	1.3386517	N7-C1-N6	119.1344853	N7-C1-N6-C2	178.9344450
H8-N7	1.0214783	H8-N7-C1	115.8282159	H8-N7-C1-N6	-178.260796
N9-C3	1.3456221	N9-C3-N5	114.52072	N9-C3-N5-C2	-178.10553
H10-N9	1.0126602	H10-N9-C3	113.7194968	H10-N9-C3-N5	-1.11636
C17-C11	1.5341602	C17-C11-N7	112.6404919	C17-C11-N7-C1	63.2329348
CL31-C2	1.7716509	CL31-C2-N6	115.11716	CL31-C2-N6-C1	178.49399
O42-H43	1.01000	O42-H43-N4	172.87388	O42-H43-N4-C1	119.21324
N7-H8	1.02148	N7-H8-O41	173.61826	N7-H8-O41-C37	56.97780

- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N4-N9):**Tableau I.5.11. : Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ :**

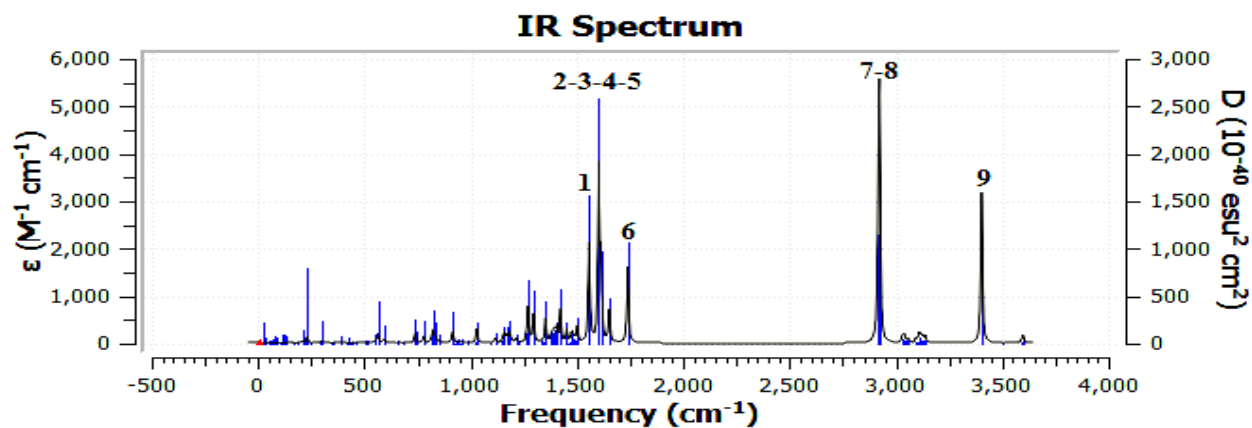
Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C1	1.3508650	N4-C3-N5	123.48320	N4-C3-N5-C2	0.34570
N5-C2	1.3157128	N6-C1-N4	123.95949	N6-C1-N4-C3	-0.26340
N6-C2	1.3188931	N5-C2-N6	129.97906	N5-C2-N6-C1	0.21925
N7-C1	1.3464669	N7-C1-N4	117.2512198	N7-C1-N4-C3	179.7548957
H8-N7	1.0103963	H8-N7-C1	115.1914964	H8-N7-C1-N6	-0.3649207
N9-C3	1.3385688	N9-C3-N5	118.67713	N9-C3-N5-C2	-179.21095
H10-N9	1.0235363	H10-N9-C3	1.0235363	H10-N9-C3-N5	-177.17858
C17-C11	1.5338444	C17-C11-N7	112.4951683	C17-C11-N7-C1	64.3565376
CL31-C2	1.7711024	CL31-C2-N6	114.91148	CL31-C2-N6-C1	-179.94494
O42-H43	1.02192	O42-H43-N4	170.44742	O42-H43-N4-C3	177.32471
N9-H10	1.02354	N9-H10-O41	175.96410	N9-H10-O41-C37	0.66475

- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N6-N7) :**Tableau I.5.12. :** Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ :

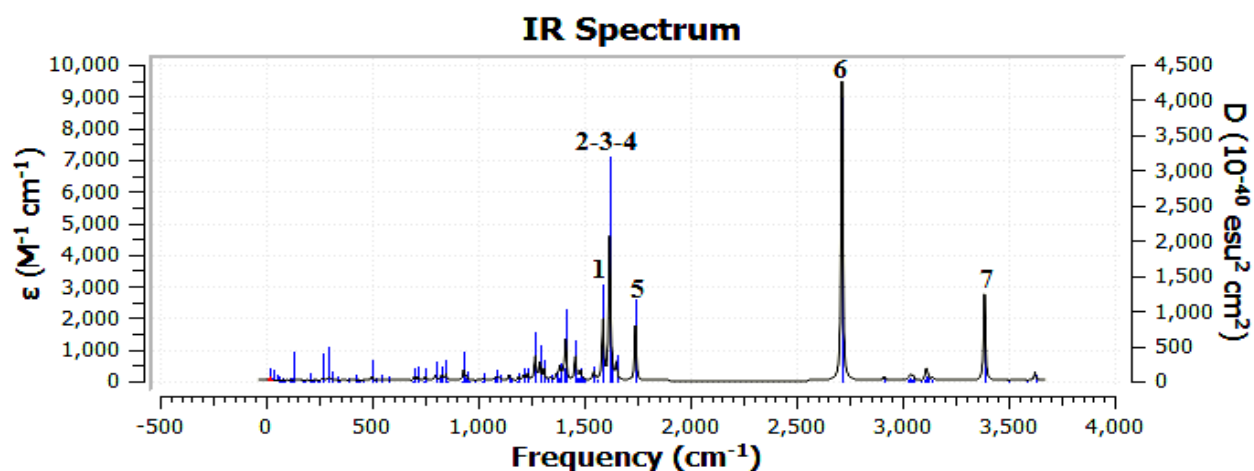
Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3454968	N4-C3-N5	124.23532	N4-C3-N5-C2	2.07424
N5-C2	1.3137435	N6-C1-N4	123.94916	N6-C1-N4-C3	4.23601
N6-C2	1.3184515	N5-C2-N6	129.66388	N5-C2-N6-C1	-2.15285
N7-C1	1.3387811	N7-C1-N4	119.0689407	N7-C1-N4-C3	179.1164222
H8-N7	1.0216380	H8-N7-C1	115.9372367	H8-N7-C1-N6	-178.790995
N9-C3	1.3455546	N9-C3-N5	114.47691	N9-C3-N5-C2	-177.98982
H10-N9	1.0126749	H10-N9-C3	113.6920146	H10-N9-C3-N5	-1.17968
C17-C11	1.5342396	C17-C11-N7	112.6583581	C17-C11-N7-C1	63.5069851
CL31-C2	1.7715739	CL31-C2-N6	115.11814	CL31-C2-N6-C1	178.42807
O42-H43	1.00978	O42-H43-N4	172.88256	O42-H43-N4-C1	125.04525
N7-H8	1.02164	N7-H8-O41	172.92870	N7-H8-O41-C37	65.95122

- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N5-N9) :**Tableau I.5.13. :** Paramètres géométriques calculés au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N4-C3	1.3393883	N4-C3-N5	123.66823	N4-C3-N5-C2	0.57008
N5-C2	1.3202826	N6-C1-N4	124.74047	N6-C1-N4-C3	0.50927
N6-C2	1.3147284	N5-C2-N6	129.33512	N5-C2-N6-C1	-0.25294
N7-C1	1.3458204	N7-C1-N4	116.6036915	N7-C1-N4-C3	-179.620834
H8-N7	1.0107758	H8-N7-C1	113.8622330	H8-N7-C1-N6	0.1322999
N9-C3	1.3393744	N9-C3-N5	116.19393	N9-C3-N5-C2	-179.03600
H10-N9	1.0234061	H10-N9-C3	116.6606296	H10-N9-C3-N5	-2.79790
C17-C11	1.5341671	C17-C11-N7	112.4820865	C17-C11-N7-C1	64.2497439
CL31-C2	1.7687250	CL31-C2-N6	115.32547	CL31-C2-N6-C1	179.75310
O42-H43	1.00998	O42-H43-N5	173.94660	O42-H43-N5-C3	174.52489
N9-H10	1.02341	N9-H10-O41	177.86494	N9-H10-O41-C37	-17.41586

II.3) Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) des Complexes (propazine –L-alanine) au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ -Etat isolé- :**- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N4)****Figure I.5.5. :** Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N4) –état isolé-**Tableau I.5.14. :** Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N4) –état isolé-

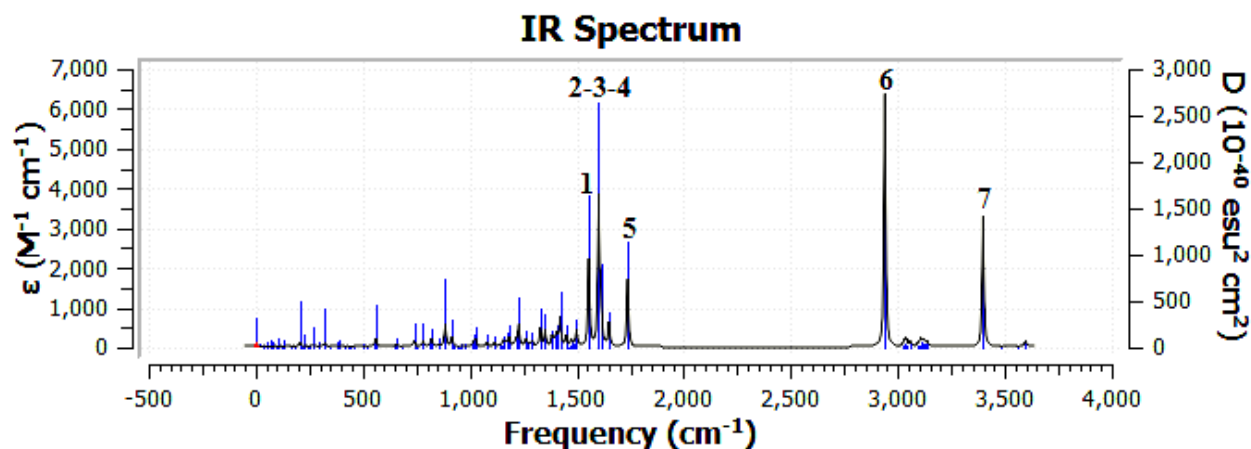
<i>MODE</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Intensité</i>
1	1557.30	607.7296
2	1602.57	1038.6136
3	1612.30	393.3642
4	1613.57	78.5634
5	1651.32	195.9940
6	1738.75	468.0097
7	2918.93	844.9712
8	2922.45	1141.4480
9	3402.93	924.4436

- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N4-N9) :Figure I.5.6. : Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N4-N9) –état isolé-Tableau I.5.15. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N4-N9) –état isolé-

<i>MODE</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Intensité</i>
1	1588.85	549.7023
2	1619.28	1299.8265
3	1628.93	111.8781
4	1651.39	157.3315
5	1741.72	508.2371
6	2715.07	2743.2219
7	3387.05	799.1546

L'absence d'une fréquence imaginaire montre la stabilité de ce cluster à l'état isolé

Ainsi qu'à l'état solvato.

- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N6-N7) :*Figure I.5.7. : Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N6-N7) –état isolé-**Tableau I.5.16. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N6-N7) –état isolé-*

MODE	Fréquence	Intensité
1	1556.69	640.0103
2	1602.70	1061.6659
3	1612.34	366.3376
4	1650.16	159.3037
5	1738.21	497.1650
6	2940.02	1847.4721
7	3398.53	958.0670

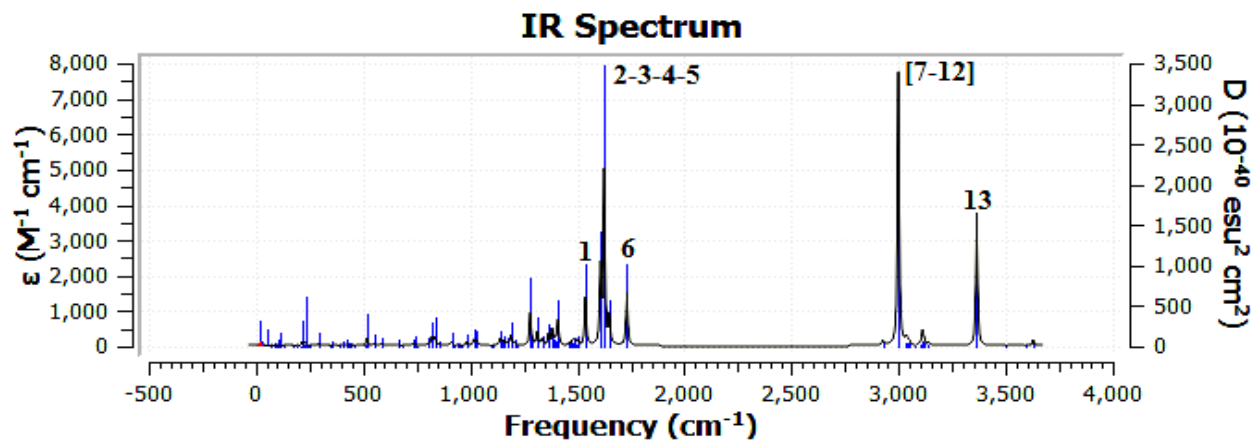
- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N9-N5) :*Figure I.5.8. : Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N9-N5) –état isolé-*

Tableau I.5.17. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N9-N5) –état isolé-

MODE	Fréquence	Intensité
1	1538.11	391.1020
2	1609.14	569.2651
3	1611.47	70.9413
4	1625.90	1415.7581
5	1649.47	233.5642
6	1732.09	438.9358
7	2999.14	2247.3652
8	3028.69	20.9263
9	3035.40	34.9256
10	3037.92	29.4217
11	3041.64	12.7181
12	3043.09	16.4647
13	3365.08	1088.8296

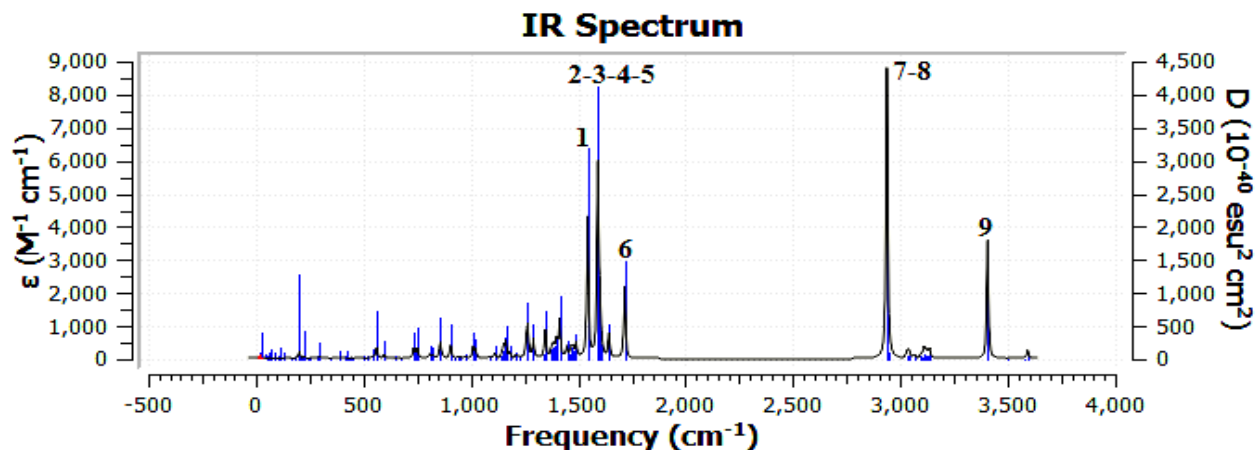
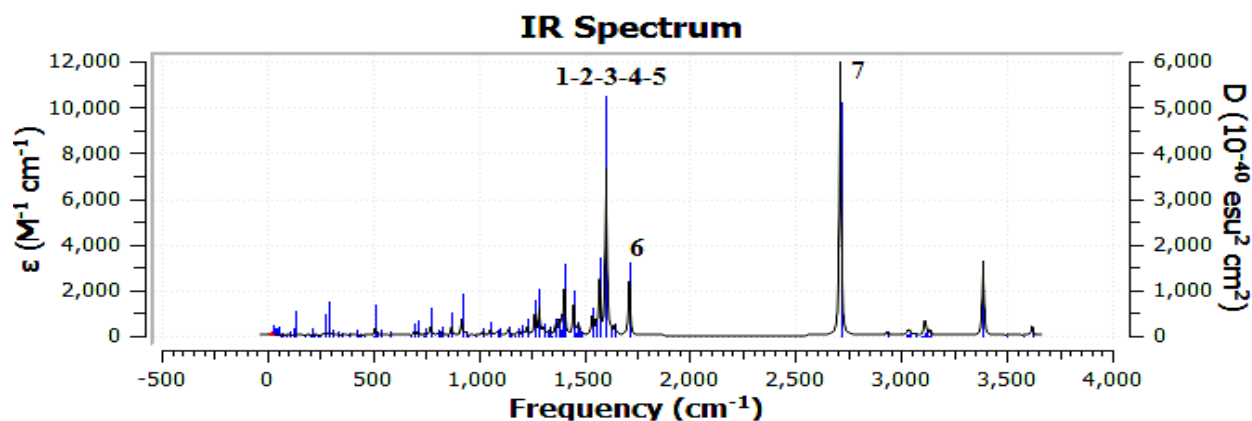
II.4) Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) des Complexes (propazine –L-alanine) au niveau DFT-B3LYP/aug-cc-pVDZ -Etat solvaté- :- **Cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N4) :****Figure I.5.9. :** Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N4) –état solvaté-

Tableau I.5.18. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N4) –état solvaté -

MODE	Fréquence	Intensité
1	1544.36	1237.7280
2	1592.37	1650.2453
3	1600.89	413.1579
4	1609.77	88.3323
5	1644.25	212.9269
6	1716.89	638.0763
7	2936.97	2542.7877
8	2947.37	71.6967
9	3406.22	1042.6909

- **Cluster (propazine –L-alanine) Position (N4-N9) :**

**Figure I.5.10.** : Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N4-N9) –état solvaté-**Tableau I.5.19.** : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N4-N9) –état solvaté -

MODE	Fréquence	Intensité
1	1538.28	233.2882
2	1554.57	153.3479
3	1572.38	676.5860
4	1604.44	2108.0941
5	1624.11	68.5418
6	1644.79	107.3456
7	2712.45	3467.1453

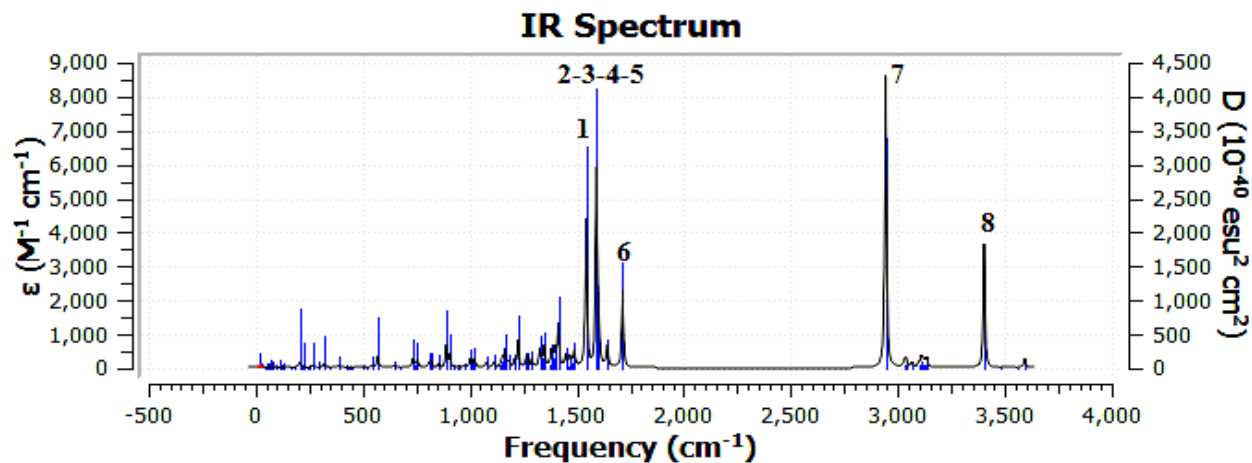
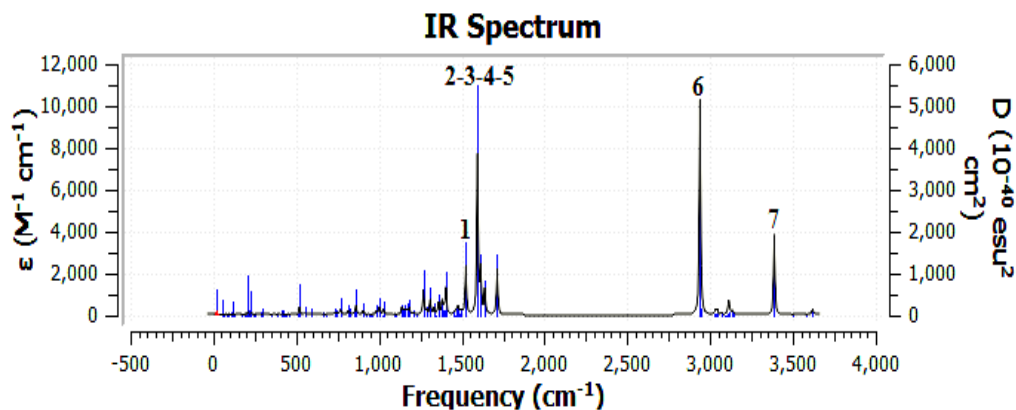
- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N6-N7) ;

Figure I.5.11. : Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N6-N7) –état solvaté-

Tableau I.5.20. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N6-N7) –état solvaté -

<i>MODE</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Intensité</i>
1	1544.15	1263.9411
2	1592.43	1648.1329
3	1601.91	403.2172
4	1639.15	38.7790
5	1644.13	172.8666
6	1714.70	667.9104
7	2943.35	2495.1365
8	3403.39	1062.8086

- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N9-N5) :**Figure I.5.12. :** Spectre FTIR du Cluster (propazine –L-alanine) Position (N9-N5) –état solvaté-**Tableau I.5.21. :** Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (propazine –L-alanine) Position (N9-N5) –état solvaté -

<i>MODE</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Intensité</i>
1	1525.16	674.7640
2	1595.59	2201.9204
3	1608.94	91.2014
4	1615.07	587.4734
5	1639.58	348.1048
6	1714.13	634.7839
7	3386.88	1118.1860

II.5) Etude thermodynamique de la formation des clusters (propazine –L-alanine) :**Tableau I.5.22. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes (propazine – L-alanine) calculés dans plusieurs niveaux :**

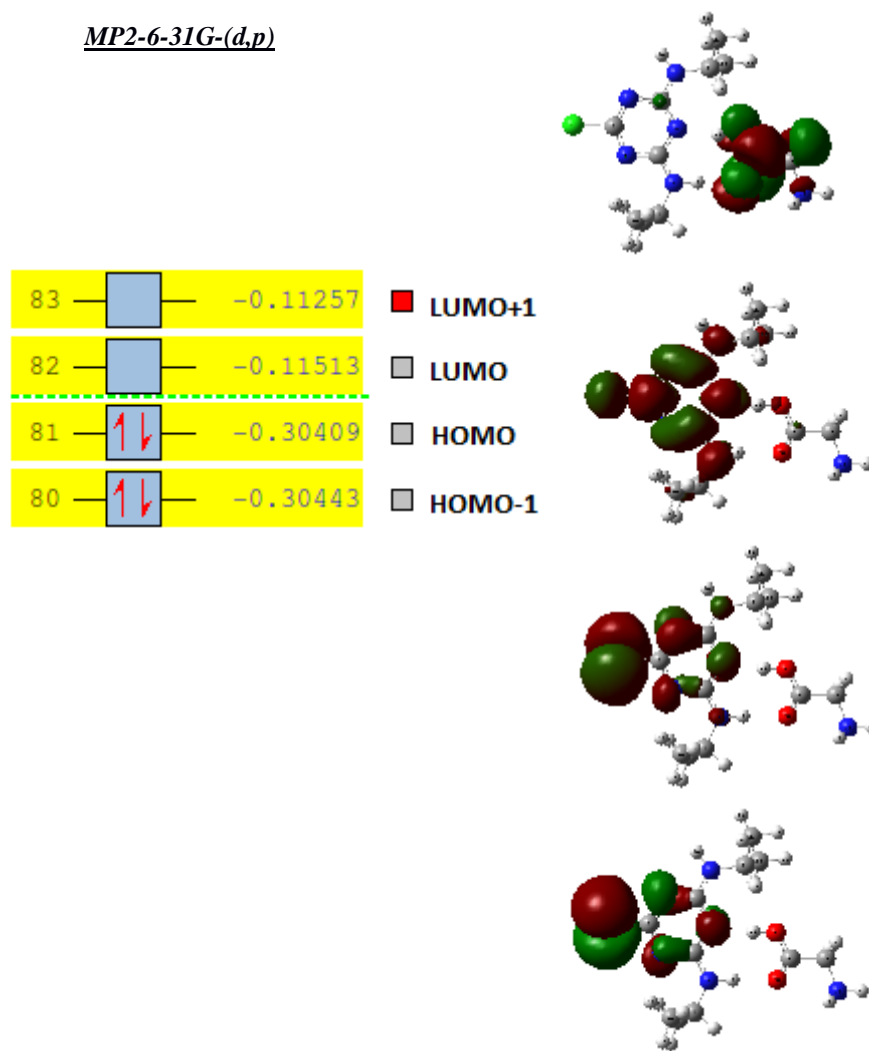
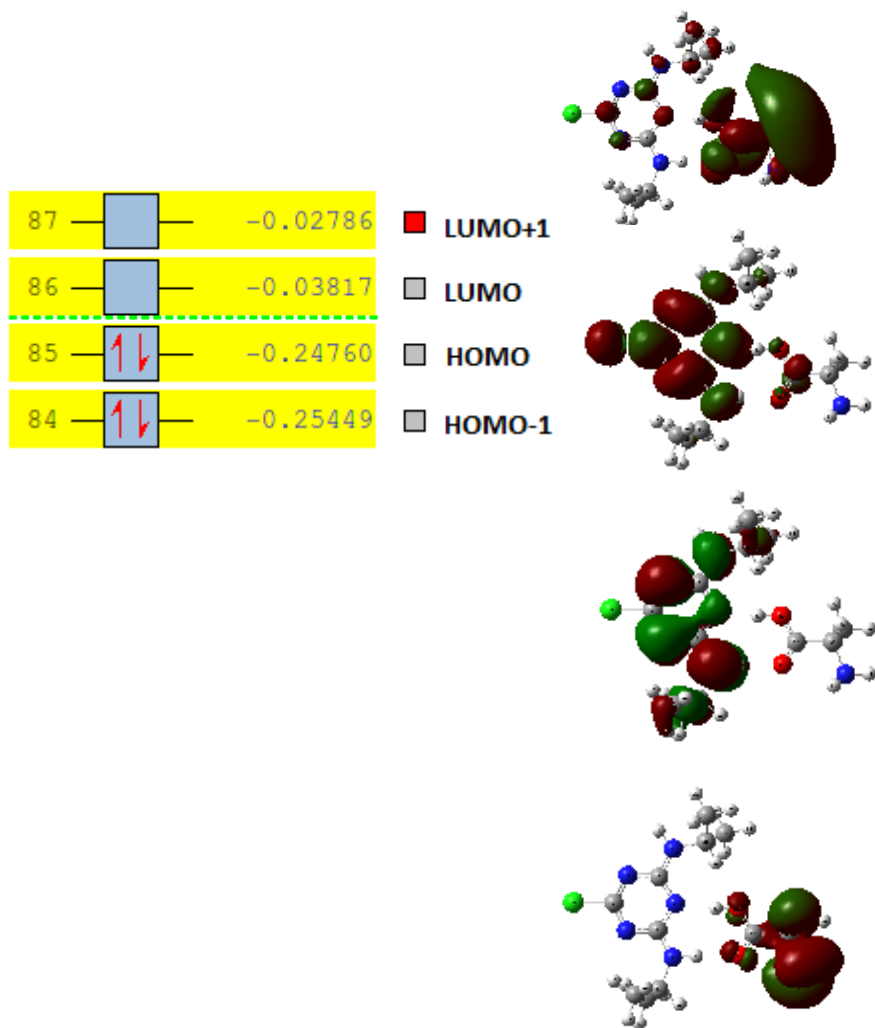
	Clusters		ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	ΔS (kcal/mol.kel)
DFT/ B3LYP-6-31G (d,p)	N7-N4	Isolé	-13.67093286	-2.18122476	1.925	-38.539
		solvaté	-8.14194225	3.74435217	1.962	-39.867
	N4-N9	Isolé	-15.15060144	-4.52309208	1.763	-35.646
		solvaté	-9.21310182	1.99234425	1.797	-37.583
	N6-N7	Isolé	-15.20833236	-4.08383508	2.088	-37.313
		solvaté	-9.43273032	1.85931213	2.094	-37.874
N9-N5	Isolé	-15.750501	-4.79041134	1.939	-36.762	
	solvaté	-9.84876945	1.27886538	1.889	-37.323	
DFT/ B3LYP++6-31G (d,p)	N7-N4	Isolé	-10.07843811	1.05547182	1.946	-37.344
		solvaté	-3.95707806	7.33747443	1.95	-37.881
	N4-N9	Isolé	-12.00238377	-1.54681215	1.786	-35.06
		solvaté	-5.31375468	5.70594843	1.765	-36.96
	N6-N7	Isolé	11.48719806	22.7999483	2.887	-37.944
		solvaté	-4.92407097	5.88478878	2.084	-36.253
N9-N5	Isolé	-12.65499417	-1.78526595	1.977	-37.944	
	solvaté	-6.06425664	4.76217339	1.879	-36.31	
DFT/ B3LYP-cc-pVDZ	N7-N4	Isolé	-12.25715283	-0.12675702	1.986	-40.684
		solvaté	-9.08759982	3.35592348	1.939	-41.735
	N4-N9	Isolé	-13.67846298	-2.60604903	1.831	-37.135
		solvaté	-10.19954754	1.52547681	1.793	-39.326
	N6-N7	Isolé	-13.84977321	-1.99861935	2.165	-39.748
		solvaté	-10.49698728	1.62587841	2.097	-40.661
N9-N5	Isolé	-14.57329224	-3.00828294	2.02	-38.788	
	Solvaté	-10.49698728	0.70532124	1.905	-39.42	
DFT/ B3LYP-aug-cc- pVDZ	N7-N4	Isolé	-10.05710277	0.81137043	1.975	-36.453
		solvaté	-4.1666664	6.89194233	1.993	-37.09
	N4-N9	Isolé	-11.91704241	-1.13955816	1.917	-36.148
		solvaté	-5.46435708	5.57354382	1.916	-37.021
	N6-N7	Isolé	-11.03099829	-0.84149091	2.16	-34.177
		solvaté	-4.99184205	5.87788617	2.14	-36.457

	N9-N5	Isolé	-12.63867891	-1.56626496	2.053	-37.136
		solvaté	-6.22740924	4.51681698	1.988	-36.036
MP2-6-31G-(d,p)	N7-N4	Isolé	-15.58232832	-4.27899069	2.092	-37.912
	N4-N9	Isolé	-16.6603905	-6.14834298	1.924	-35.257
	N6-N7	Isolé	-17.05823184	-6.21987912	2.203	-36.351
	N9-N5	Isolé	-17.22954207	-6.46460802	2.081	-36.106

Thermodynamiquement le complexe (N9-N5) et le complexe (N6-N7) sont les plus favorisés avec des ΔG de formation qui ont respectivement les valeurs suivantes : -6.464 et -6.219 kcal /mol.

II.6) Analyse des orbitales frontières des structures étudiées :

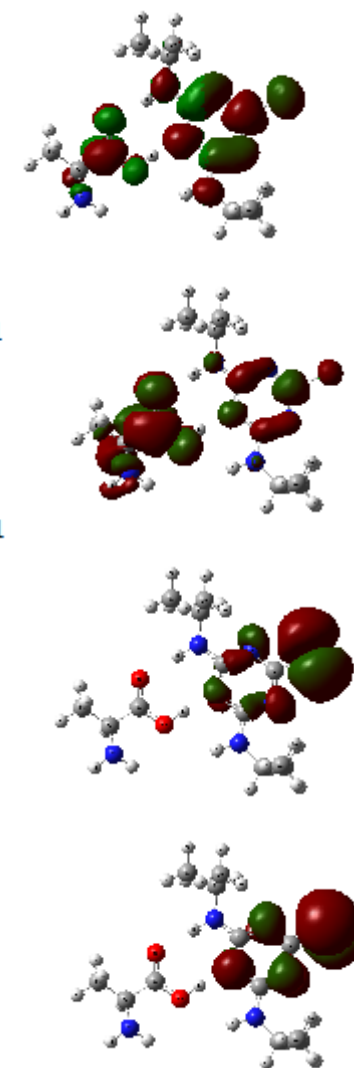
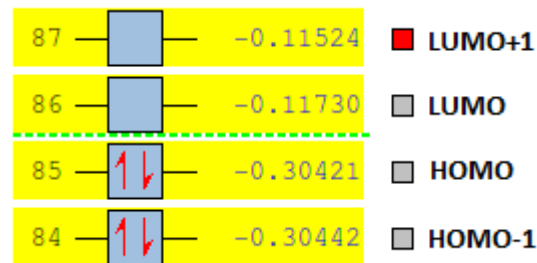
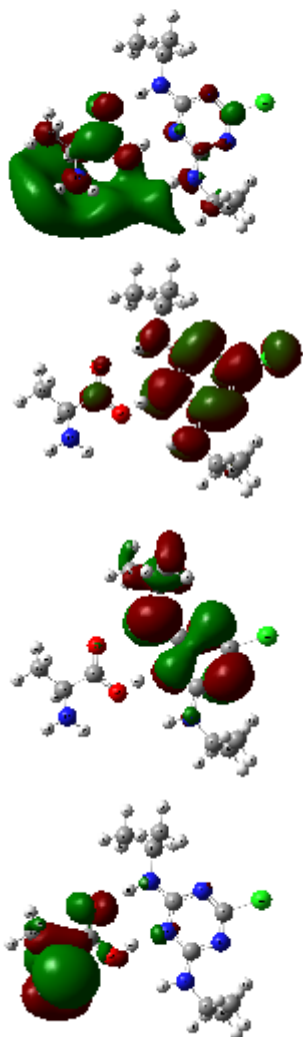
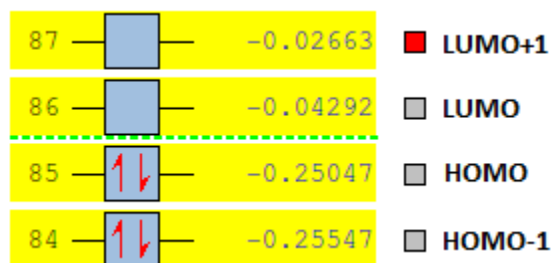
L'écart énergétique (HOMO-LUMO) est un indicateur significatif de la stabilité des structures. Cet écart est de l'ordre de 0.20 ev dans le cas des clusters (propazine –L-alanine) étudiées.

II.7) Les orbitales frontières du complexes (propazine-alanine)Etat Isolé :- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N4) :DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZMP2-6-31G-(d,p)

- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N4-N9) :

DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZ

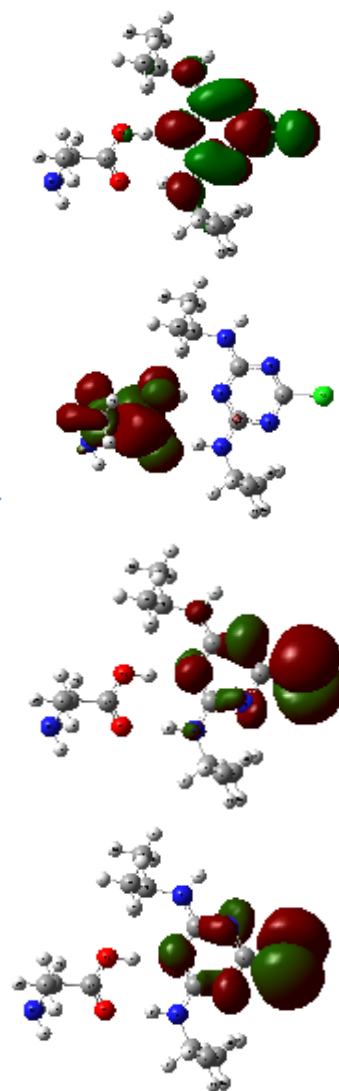
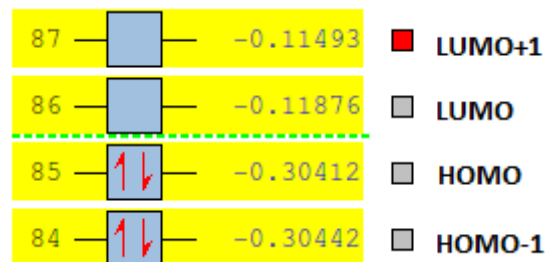
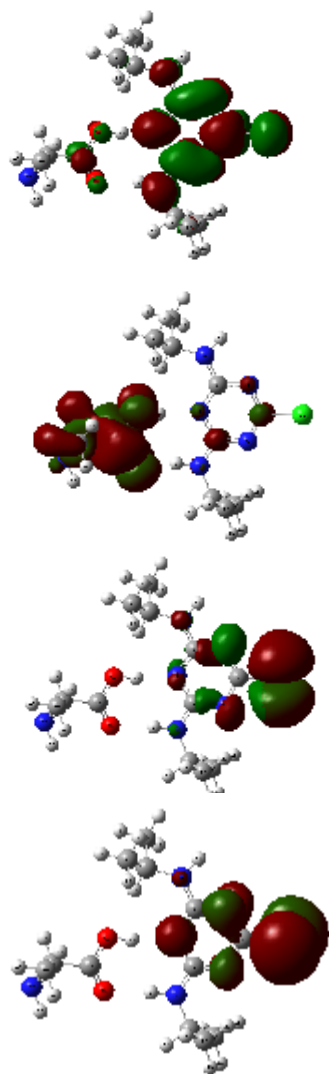
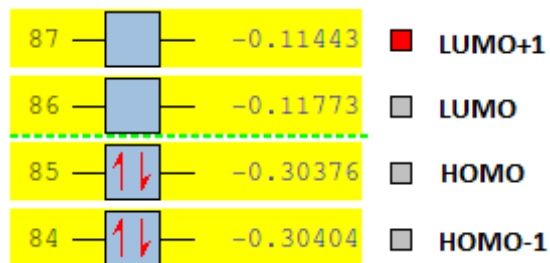
MP2-6-31G-(d,p)



- Cluster (propazine -L-alanine) Position (N7-N6) :

DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZ

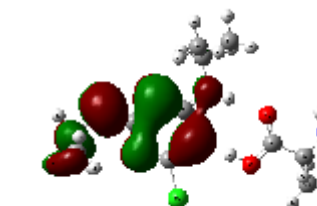
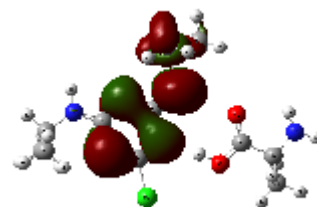
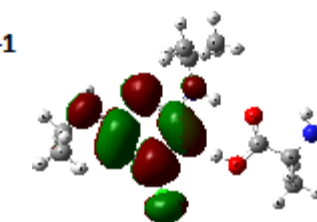
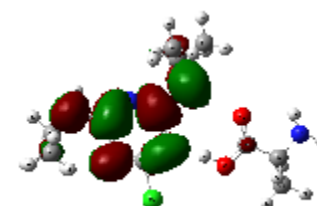
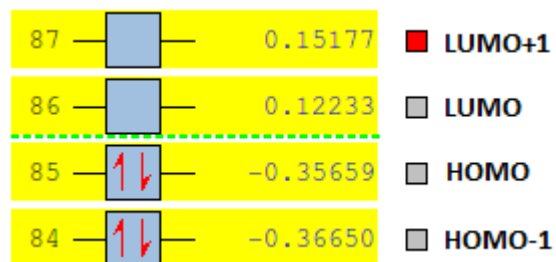
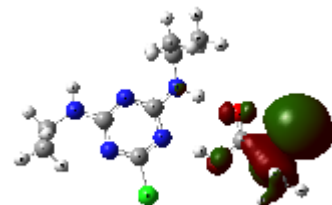
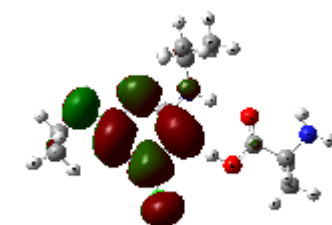
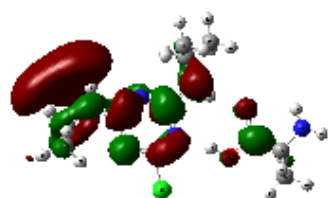
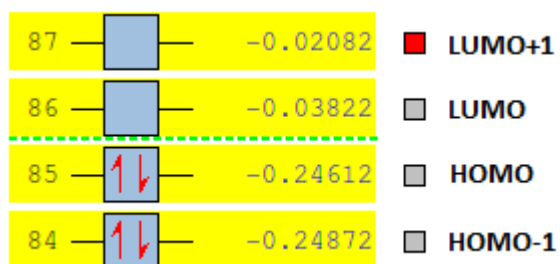
MP2-6-31G-(d,p)

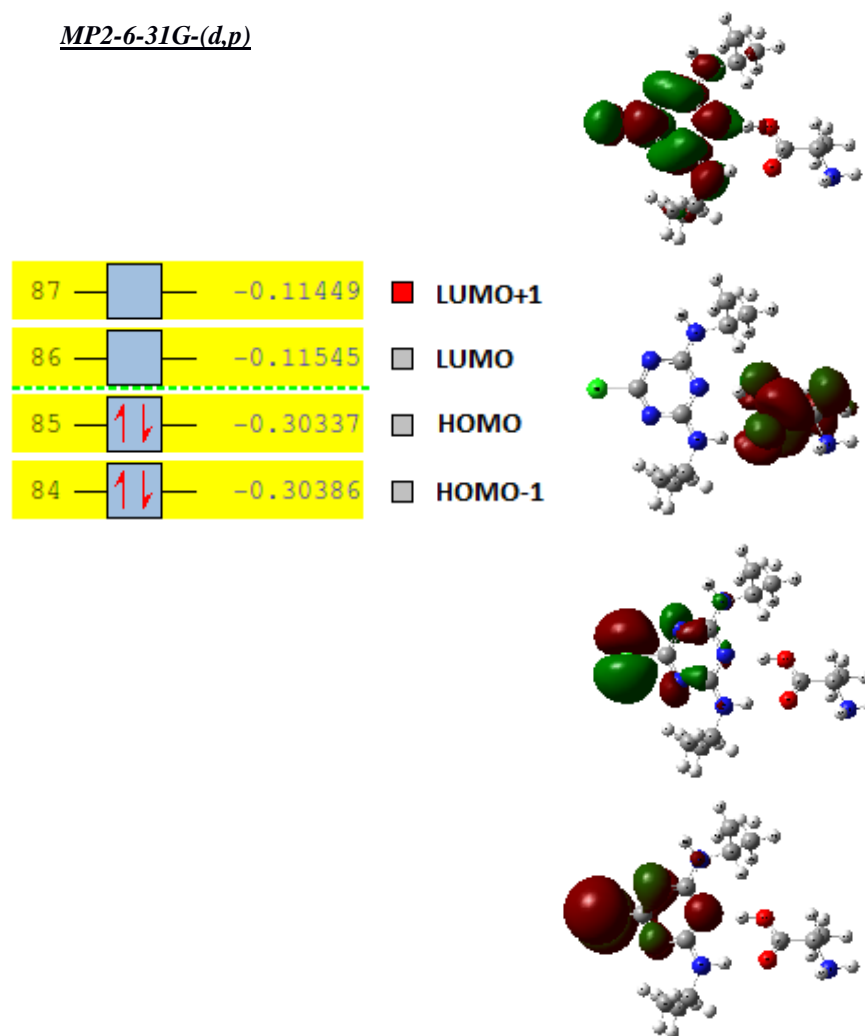
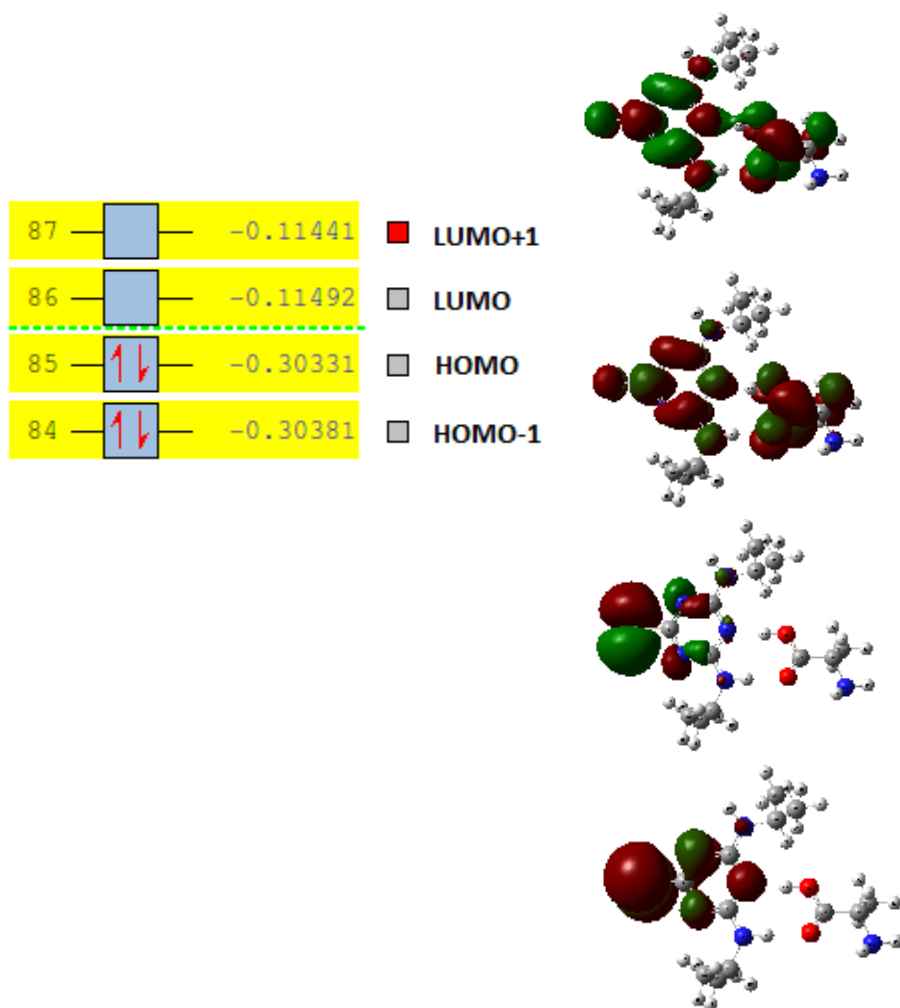


- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N5-N9) :

DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZ

MP2-6-31G-(d,p)

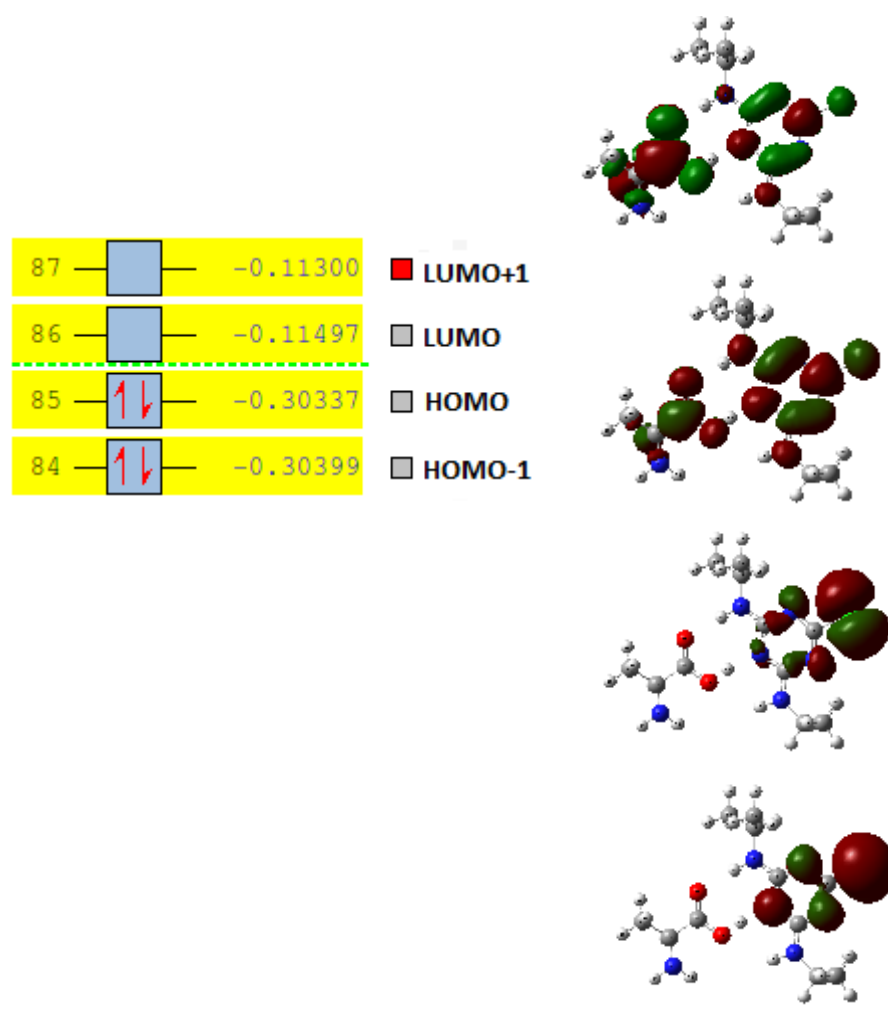
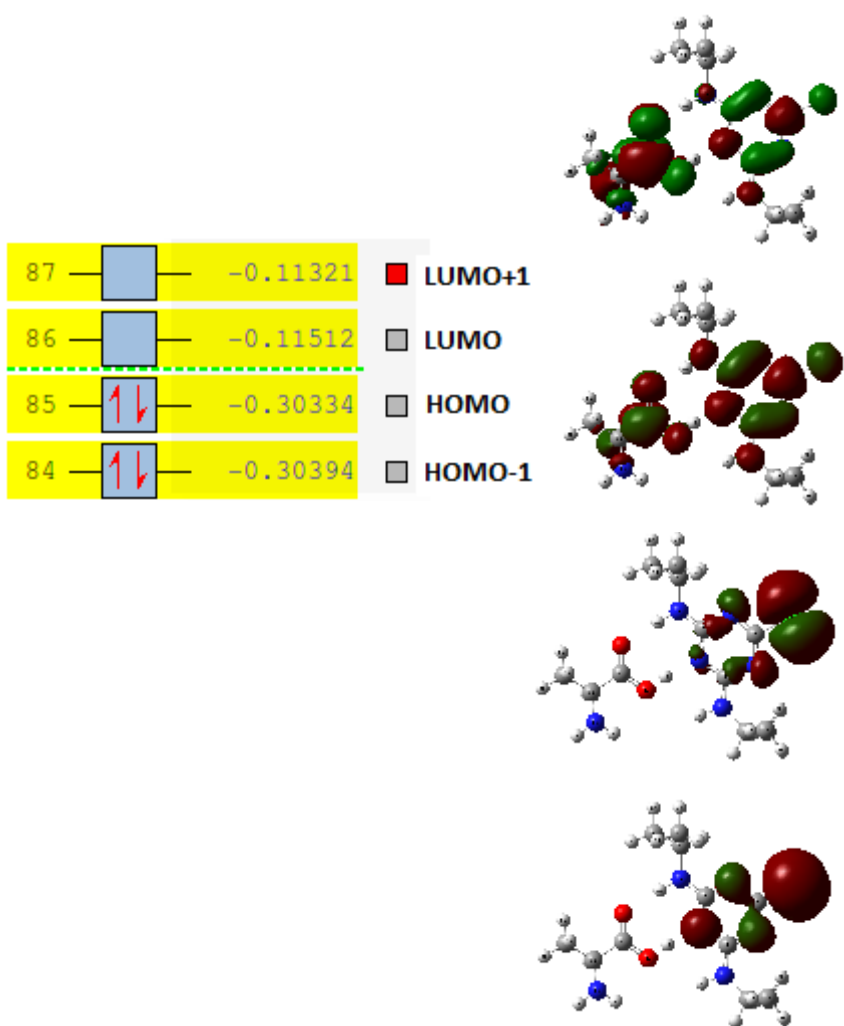


Etat Solvaté :- Cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N4) :DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZMP2-6-31G-(d,p)

- Cluster (propazine -L-alanine)Position (N4-N9)

DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZ

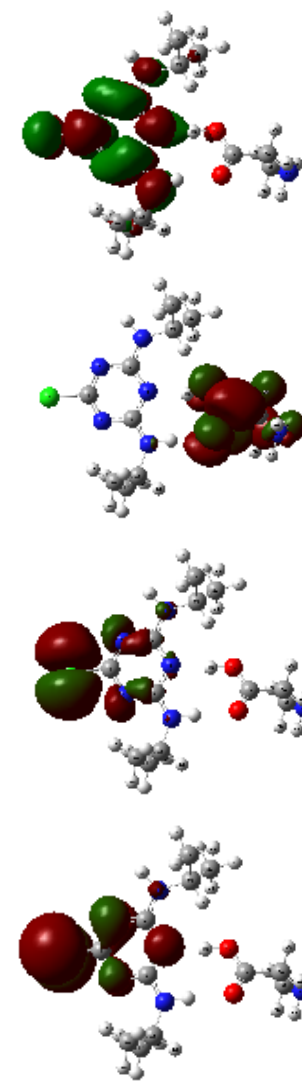
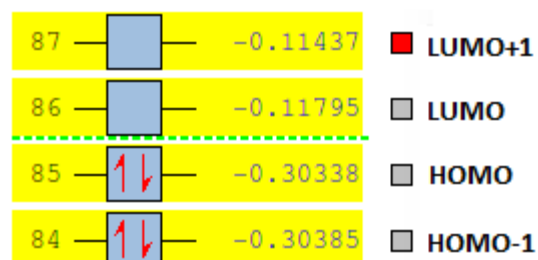
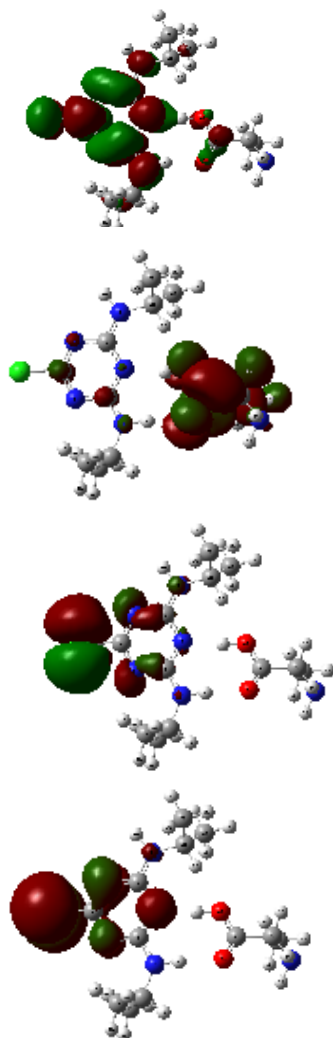
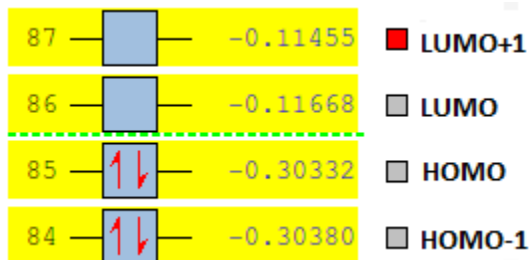
MP2-6-31G-(d,p)



Cluster (propazine –L-alanine) Position (N7-N6) :

DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZ

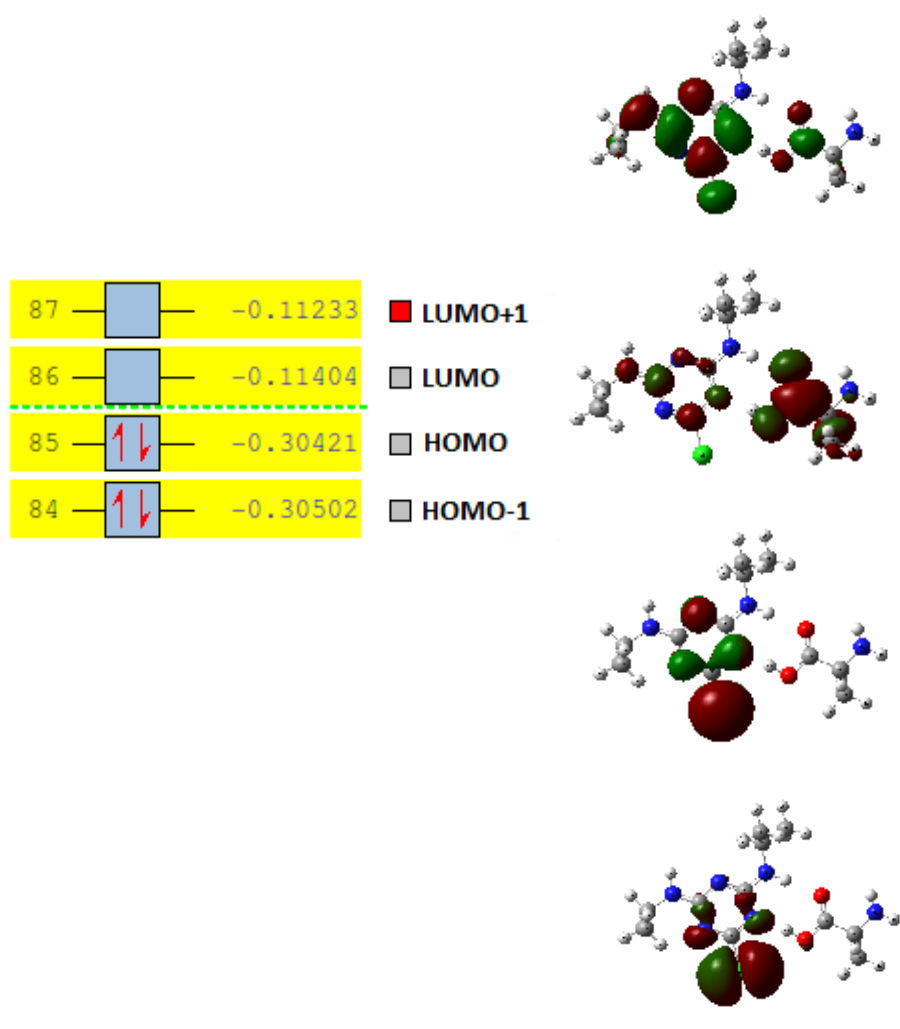
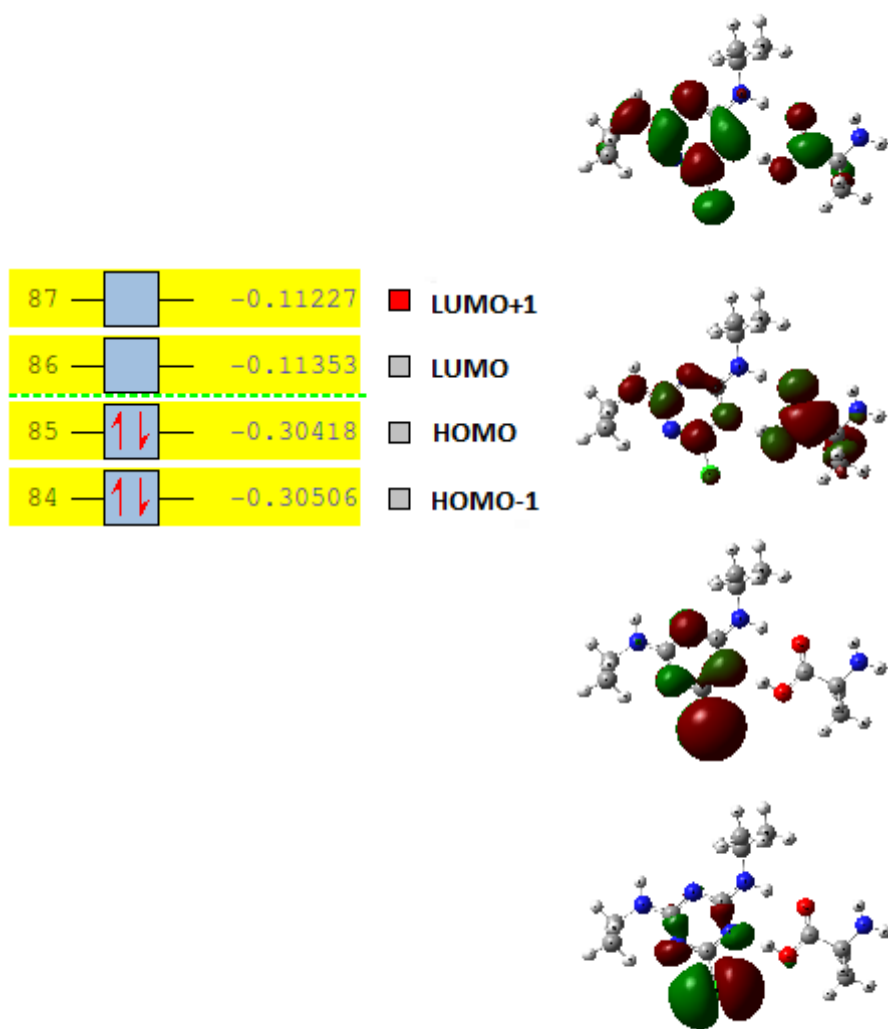
MP2-6-31G-(d,p)



Cluster (propazine –L-alanine) Position (N5-N9) :

DFT-B3LYP-aug-cc-pVDZ

MP2-6-31G-(d,p)



Partie I : famille des S-Triazines
Chapitre 06 : Evaluation de la toxicité des s-Triazines

Dans notre étude, l'évaluation de la toxicité de la s-triazine et ses clusters avec l'eau se base sur la méthode dite « QSAR » (Quantitative Structure Activity Relationship) [1].

Au milieu des années 1970, les chercheurs d'un laboratoire américain ont développé et publié un modèle QSAR pour prédire la bioconcentration des substances chimiques organiques basé sur le coefficient de partage octanol / eau (K_{ow}) [2].

La démarche est un algorithme qui lie la valeur du coefficient de partage Octanol-Eau $\text{Log}(K_{ow})$ à la valeur moyenne de la toxicité (LC_{50} et EC_{50}) [3].

1)- Approche QSAR :

Le **QSAR** est un modèle mathématique utilisé pour prédire les différents types de toxicité des produits chimiques à partir de leurs caractéristiques physiques et de leurs structures (poids moléculaire, nombre des cycles dans la structure, etc.) appelés **descripteurs moléculaires**.

Les modèles **QSAR** simples permettent d'estimer la toxicité des produits chimiques en utilisant une simple fonction linéaire de descripteurs moléculaires [4] :

$$\text{Toxicité} = ax_1 + bx_2 + c \quad (6.1)$$

Où : x_1 et x_2 sont les variables de descripteurs indépendants.

a , b et c sont des paramètres Ajustés.

Le poids moléculaire et le coefficient de partage Octanol-Eau ($\text{log } K_{ow}$) sont des exemples de descripteurs moléculaires [1].

2)- Le code ECOSAR

Le programme **ECOSAR** (Ecological Structure Activity Relationships) est un système prédictif informatisé qui évalue la toxicité aiguë et chronique des composés organiques de plusieurs classes chimiques en fonction du $\text{Log}(K_{ow})$. [5]. Les résultats de ce code QSAR sont considérés comme des alternatives acceptables aux données expérimentales.

3)- Les différentes Classes chimiques de l'ECOSAR

ECOSAR contient une bibliothèque de RQSA basées sur des classes pour la prédiction de la toxicité aquatique, complétée par un arbre de décision expert permettant de sélectionner la classe chimique appropriée.

ECOSAR version 1.11 est programmé pour identifier 111 classes de produits chimiques et permet l'accès à 704 QSAR pour de nombreux paramètres et organismes. Dans la version 1.11, On note la suppression des équations du poisson de 14 jours dans tous les cas sauf les époxydes, classe poly.

Le QSAR de 14 jours relatif au poisson devenait obsolète par rapport à l'équation du poisson de 96 heures pour laquelle de plus grandes quantités de données sont disponibles.

Les informations sur la manière dont ECOSAR calcule les valeurs de la toxicité de trois types généraux de produits chimiques :

- ✓ **Produits organiques neutres** : Les produits chimiques organiques neutres sont non ionisables et non réactifs et agissent via une simple narcose non polaire, généralement considérée comme une perte de conscience réversible induite par un médicament (anesthésie générale). Cette narcose générale est souvent appelée toxicité de base[6]. Les types de produits chimiques connus pour présenter une narcose générale incluent, sans toutefois s'y limiter, les alcools, les cétones, les éthers, les halogénures d'alkyle, les halogénures d'aryle, les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures aliphatiques, les cyanates, les sulfures et les disulfures.
- ✓ **Produits chimiques organiques** : présentant une toxicité excessive - Certains types de produits chimiques organiques présentent un mode de toxicité plus spécifique basé sur la présence de groupes fonctionnels réactifs [7]. Ces produits chimiques peuvent être plus toxiques que prévu dans les équations de toxicité de base pour un ou plusieurs organismes aquatiques. Les produits chimiques qui présentent un excès de toxicité comprennent notamment les acrylates, méthacrylates, aldéhydes, anilines, bêta-dicétones (formes linéaires), benzotriazoles, esters, phénols, aziridines et époxydes. Des RQSA distinctes ont été élaborées pour plusieurs classes de produits chimiques identifiées comme présentant une toxicité excessive pour au moins une ou plusieurs espèces. Il convient de noter que

certaines organismes sont plus sensibles à certaines classes de composés que d'autres (c'est-à-dire que les produits chimiques apparentés à des herbicides peuvent présenter une toxicité significative uniquement pour les algues vertes), de sorte que la désignation de «toxicité excessive» peut ne pas concerner tous les organismes.

- ✓ **Surfactant (Surface-active) Produits chimiques organiques :** Un surfactant est défini comme un matériau pouvant réduire considérablement la tension superficielle de l'eau lorsqu'il est utilisé à de très faibles concentrations.

Les types de produits chimiques souvent conçus avec des propriétés tensioactives sont les détergents, les agents mouillants et les émulsifiants.

Dans ECOSAR, les tensioactifs sont regroupés par charge totale. Ces quatre divisions générales sont les tensioactifs anioniques (charge négative nette), cationiques (charge positive nette), non ioniques (neutre) et amphotères. Les QSAR pour les tensioactifs peuvent être linéaires ou paraboliques et la toxicité est souvent liée à la taille du composant hydrophobe (c'est-à-dire le nombre de carbones) ou au nombre de composants hydrophiles répétés (à savoir les éthoxylates).

- **Produits chimiques organiques avec une toxicité excessive:** Certains types de produits chimiques organiques présentent un mode de toxicité plus spécifique basé sur la présence de groupes fonctionnels réactifs [8].
- **Produits chimiques organiques tensioactifs ;** Un agent tensioactif est brièvement défini comme un matériau qui peut réduire considérablement la tension superficielle de l'eau lorsqu'il est utilisé à de très faibles concentrations[9].
- **Produits chimiques organiques polymériques :** Les polymères sont généralement définis comme des matériaux composés de plus petites sous-unités répétitives. Les polymères et monomères de masse moléculaire faible ($PM < 1000$) peuvent généralement être évalués de la même manière que les composés organiques neutres ou d'autres produits chimiques organiques présentant une toxicité excessive[9].

4)- Tests étudiés :

Les tests d'écotoxicité directs, les plus développés à l'heure actuelle, sont destinés à mettre en évidence la toxicité sur une espèce isolée. Ils concernent plus spécialement : les algues, les daphnies et les poissons[10].

- **Le test algue :** Les algues jouent un rôle très important dans la structuration planctonique des écosystèmes aquatiques. Elles occupent le premier maillon de la chaîne trophique, comme leurs apports d'énergie proviennent du soleil. Les effets des antidépresseurs sur l'inhibition de croissance des algues dépendent de la structure chimique de la molécule testée et de l'espèce[11].
- **Le test daphnie** La daphnie est un micro crustacé d'eau douce de l'ordre des cladocères est utilisée pour la détermination de la toxicité des effluents industriels. Cette méthode à court terme est utilisée pour étudier la mobilité et déterminer l'inhibition de cette espèce aussi pour déterminer la toxicité aiguë d'échantillons liquides. L'essai consiste à mesurer le pourcentage de mortalité après une période d'exposition de 48 heures. La concentration dite concentration inhibitrice, qui en vingt-quatre heures, immobilise 50 % des daphnies[12].
- **Le test poisson** Le test consiste à déterminer la toxicité aiguë d'une substance soluble dans l'eau, qui consiste à déterminer La concentration qui en vingt-quatre heures, tue 50 % des poissons mis en expérimentation[12].

5)- Les critères de la toxicité aquatique :

La version actuelle d'ECOSAR s'efforce de fournir des estimations pour les six critères de la toxicité aquatique. Les méthodes utilisées pour les calculer sont discutées comme suit :

5.1)- Toxicité aiguë : Les études sur la toxicité aiguë sont considérées comme des tests «accélérés» dans lesquels la durée d'exposition est remplacée par l'intensité de l'exposition[13].

- **Effets aigus :**
 - ✓ Poisson -LC₅₀ 96 h ;
 - ✓ Daphnie-48 heures EC₅₀ ;

- ✓ Algues- 72 ou 96 heures EC_{50} .
- **Concentration létale (LC_{50})**

La concentration d'une substance qui cause 50 % de mortalité dans la population testée[12].

- **Concentration efficace (EC_{50})**

La concentration efficace qui inhibe 50 % d'un niveau trophique, d'une réponse biologique de type binaire (tout ou rien : mobile-immobile)[12]. La directive européenne 93/67/CEE a classé les substances selon la concentration efficace mesurée (EC_{50}) comme suit[14] :

- ✓ $EC_{50} < 1$ mg/l → « très toxique » ;
- ✓ $EC_{50} = 1 - 10$ mg/l → « toxique » ;
- ✓ $EC_{50} = 10 - 100$ mg/l → « nocive » ;
- ✓ $EC_{50} > 100$ mg/l → pas de classification.

5.2)- La toxicité chronique : La toxicité chronique est caractérisée par l'apparition d'effets indésirables, suite à l'administration répétée d'un polluant sur une longue période [15].

La quantité de substance qui induit une toxicité chronique est généralement faible ou très faible et les effets se manifestent longtemps après le début de l'intoxication.

Pour l'étude des résidus de médicaments se trouvant de manière continue à très faibles concentrations dans le milieu aquatique, les essais de toxicité chronique seront plus appropriés et plus utiles que les tests de toxicité aiguë[16].

- **Le paramètre ChV :** ou valeur chronique, est défini comme la moyenne géométrique de la concentration sans effet observé ($NOEC$) et de la concentration minimale avec effet observé ($LOEC$)[17]. Cela peut être représenté mathématiquement par[9]:

$$ChV = 10^{([\log (LOEC \times NOEC)] / 2)} \quad (6-2).$$

6)- Résultats et discussions :**6.1)- Résultats :****Tableau I.6.1. :** Valeurs de la toxicité de la structure de base (1,3,5 Triazine) pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2).

	Algue vert Ec ₅₀ (mg/l)	Daphnie Lc ₅₀	Poisson Lc ₅₀	Algue ChV	Daphnie ChV	Poisson ChV
P1(structure de base)	1.74	419	2.49E+3	6.80	42.4	191
P1+H ₂ O	3.85	999	7.59E+3	14.5	110	582

Tableau I.6.2. : Valeurs de la toxicité de la simazine et de ces clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2).

		Algue vert Ec ₅₀	Daphnie Lc ₅₀	Poisson Lc ₅₀	Algue ChV	Daphnie ChV	Poisson ChV
P2(Simazine)		0.166	26.4	42.1	0.782	0.67	3.15
P2+H ₂ O	N4	0.329	56.5	115	1.50	3.89	8.61
	N5	0.329	56.5	115	1.50	3.89	8.61
	N6	0.329	56.5	115	1.50	3.89	8.61
	N7	0.189	30.3	49.3	0.888	1.93	3.69
	N9	0.189	30.3	49.3	0.888	1.93	3.69






Tableau I.6.3. : Valeurs de la toxicité de la propazine et de ces clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2).

		Algue vert Ec ₅₀	Daphnie Lc ₅₀	Poisson Lc ₅₀	Algue ChV	Daphnie ChV	Poisson ChV
P3(propazine)		0.067	9.25	9.65	0.332	0.502	0.716
P3+H ₂ O	N4	0.130	19.6	26.1	0.629	1.16	1.94
	N5	0.130	19.6	26.1	0.629	1.16	1.94
	N6	0.130	19.6	26.1	0.629	1.16	1.94
	N7	0.075	10.5	11.2	0.373	0.575	0.832
	N9	0.075	10.5	11.2	0.373	0.575	0.832

Tableau I.6.4. : Valeurs de la toxicité de l'Ametryne et de ces clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2).

	Algue vert EC50	Daphnie LC50	Poisson LC50	Algue ChV	Daphnie ChV	Poisson ChV
Ametryne Isolé	0.060	8.17	8.19	0.299	0.437	0.607

	Algue vert EC50	Daphnie LC50	Poisson LC50	Algue vert ChV	Daphnie ChV	Poisson ChV
N9	0.117	17.3	22.1	0.566	1.01	1.65
N10	0.117	17.3	22.1	0.566	1.01	1.65
N11	2.23	481	2.02E+3	9.13	42.9	154
N12	2.23	481	2.02E+3	9.13	42.9	154
N14	0.117	17.3	22.1	0.566	1.01	1.65
	0.154	23.6	33.6	0.733	1.43	2.50

Critères LC₅₀ et EC₅₀Non nocif Nocif Toxique Très toxique **Critères ChV**Faible Préoccupation Préoccupation Modéré Préoccupation Élevé **6.2)- discussions :**

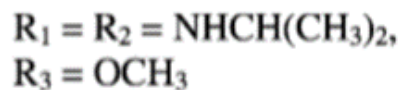
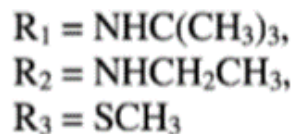
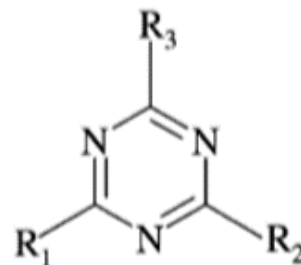
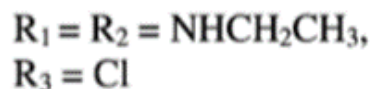
- La toxicité aiguë et chronique des dérivés de la S-triazine et leurs clusters avec l'eau aux organismes aquatiques ont été prédites en utilisant le Logiciel ECOSAR sur trois niveaux trophiques (algues vertes, daphnie et poisson).
- Les classifications de la toxicité basée sur les critères LC₅₀ et EC₅₀ ont été utilisée pour rationaliser la toxicité aiguë.
- Les toxicités fluctuent entre le caractère nocif jusqu'à le caractère très toxique d'où :
 - Les toxicités aquatiques semblent dépendre de la présence de l'existence du chlore ; et des groupements NH et OCH₃.
 - N11, N12 sont également classés non nocifs pour les daphnies.
 - Les toxicités de N4, N5, N6, N7 et N7 sont plus élevés que celles du P2 et P3 pour les trois espèces.
 - Cependant, N11, N12 sont moins toxiques pour les trois espèces.

Globalement, l'évaluation de la EC₅₀ et La LC₅₀ montre que les dérivés de la S-triazine et leurs clusters d'eau sont nocifs pour les organismes aquatiques.

Références:

1. Cappelli, C.I., et al., Validation of quantitative structure–activity relationship models to predict water-solubility of organic compounds. *Science of the Total Environment*, 2013. **463**: p. 781-789.
2. Veith, G.D. and S.J. Broderius, Structure-toxicity relationships for industrial chemicals causing type (II) narcosis syndrome, in *QSAR in environmental Toxicology-II*. 1987, Springer. p. 385-391.
3. Könemann, H., Quantitative structure-activity relationships in fish toxicity studies Part 1: Relationship for 50 industrial pollutants. *Toxicology*, 1981. **19**(3): p. 209-221.
4. Zakharov, A., et al., QSAR modelling of acute toxicity in the fathead minnow. *Chemistry Central Journal*, 2008. **2**(S1): p. P17.
5. Brain, R.A., et al., Aquatic plants exposed to pharmaceuticals: effects and risks, in *Reviews of environmental contamination and toxicology*. 2008, Springer. p. 67-115.
6. Franks, N.L., W. (1990) Mechanisms of General Anesthesia. *Environ Health Perspect* 87:199-205.
7. Hermens, J.E.a.A.T.t.F.E.H.P.-.
8. Hermens, J., Electrophiles and acute toxicity to fish. *Environmental health perspectives*, 1990. **87**: p. 219.
9. DOCUMENT, M., et al., ESTIMATING TOXICITY OF INDUSTRIAL CHEMICALS TO AQUATIC ORGANISMS USING THE ECOSAR (ECOLOGICAL STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIP) CLASS PROGRAM Version 2.0. October 2017.
10. Fent, K., A.A. Weston, and D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 2006. **76**(2): p. 122-159.
11. Benchouala, A., Écotoxicité, cytotoxicité et potentiel androgène des résidus pharmaceutiques sur les deux modèles biologiques: *Hydra attenuata* et les cellules MDA-Kb2. 2016, Université de Lorraine.
12. QUÉBEC., C.D.E.E.A.E.D., Détermination de la toxicité létale CL50 48h *Daphnia magna*. MA. 500 – D.mag. 1.1. 2016.
13. Crane, M., C. Watts, and T. Boucard, Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. *Science of the total environment*, 2006. **367**(1): p. 23-41.
14. BOULAND, C., EVALUATION DE L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL DE L'IBUPROFÈNE ET DU DICLOFÉNAC DANS LE MILIEU AQUATIQUE.
15. van Dartel, D.A. and A.H. Piersma, The embryonic stem cell test combined with toxicogenomics as an alternative testing model for the assessment of developmental toxicity. *Reproductive toxicology*, 2011. **32**(2): p. 235-244.
16. Ferrari, B., et al., Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? *Environmental toxicology and chemistry*, 2004. **23**(5): p. 1344-1354.
17. Murado, M. and M. Prieto, NOEC and LOEC as merely concessive expedients: Two unambiguous alternatives and some criteria to maximize the efficiency of dose–response experimental designs. *Science of the Total Environment*, 2013. **461**: p. 576-586.

Partie I : famille des S-Triazines
Chapitre 07 : Etude de l'interaction des S-Triazines
avec des cations

1)- Présentation des Structures étudiées :PrometonAmetryneTerbutryneSimazineFigure I.7.1. : Structures des matrices moléculaires étudiées2)- Calculs théoriques :

Les calculs de cette partie sont effectués dans le niveau DFT/B3LYP avec la base 6-311(d,p)

En utilisant le Gaussian16 et les structures sont visualisées à l'aide du Gaussview6. Toutes les géométries sont calculées sans aucune restriction.

3)- Résultats et Discussions :**3.1)- Résultats :****Tableau I.7.1. :** *Enthalpies de formation, Energies des orbitals frontiers, Moments Dipolaires et charges partielles sur les Hétéro-atomes pour les molécules étudiées*

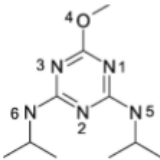
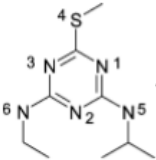
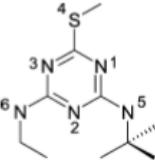
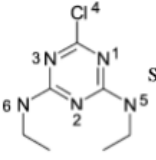
Valeurs calculées	S-Triazines			
				
HOF (kJ mol ⁻¹)	-123.99656	76.50304	60.45211	7.99537
HOMO (eV)	-9.29421	-8.91517	-8.84031	-9.40046
LUMO (eV)	-9.46088	-9.18157	-8.99253	-9.58317
Moment Dipolaire (D)	2.725	2.613	2.388	3.902
Charge Hétéro-atome				
1	-0.435	-0.468	-0.436	-0.430
2	-0.495	-0.483	-0.513	-0.479
3	-0.518	-0.420	-0.481	-0.435
4	-0.265	0.213	0.202	0.069
5	-0.296	-0.296	-0.328	-0.287
6	-0.296	-0.286	-0.316	-0.287

Tableau I.7.2. : *Enthalpies de formation, Energies des orbitals frontiers, Moments Dipolaires et charges partielles sur les Hétéro-atomes des complexes avec Na⁺*

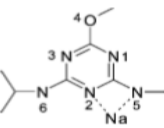
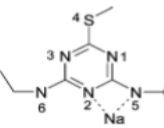
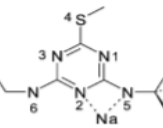
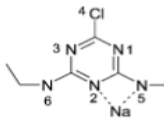
Valeurs Calculées	S-Triazines			
				
HOF (kJ mol ⁻¹)	331.01325	529.76031	502.13224	475.13887
HOMO (eV)	-12.56748	-11.64465	-11.62736	-12.69210
LUMO (eV)	-13.24071	-12.48956	-12.41796	-13.50763
Moment Dipolaire (D)	9.454	10.226	10.288	11.527
Charges Hétéro-Cycles				
1	-0.460	-0.450	-0.444	-0.444
2	-0.458	-0.359	-0.364	-0.373
3	-0.370	-0.403	-0.399	-0.365
4	-0.304	-0.287	-0.282	-0.275
5	-0.278	-0.284	-0.318	-0.307
6	-0.211	0.341	0.337	0.176
Na ⁺	0.724	0.733	0.724	0.728
Distance (Å)				
5	2.676	2.661	2.696	2.613
6	4.215	4.222	4.137	4.230
2	2.602	2.596	2.567	2.672

Tableau I.7.3. : *Enthalpies de formation, Energies des orbitals frontiers, Moments Dipolaires et charges partielles sur les Hétéro-atomes des complexes avec K⁺*

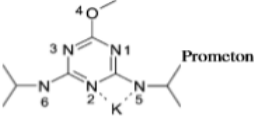
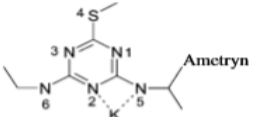
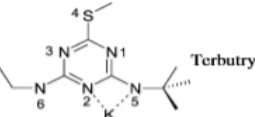
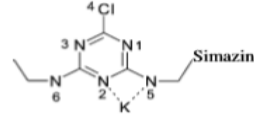
Valeurs Calculées	S-Triazine			
				
HOF (kJ mol ⁻¹)	282.23949	484.52573	469.65495	431.92895
HOMO (eV)	-12.42622	-11.63291	-11.58776	-12.57827
LUMO (eV)	-13.06146	-12.41798	-12.31381	-13.03461
Moment Dipolaire (D)	10.403	9.871	9.626	10.958
Charges Hétéro-atome				
1	-0.460	-0.461	-0.432	-0.471
2	-0.466	-0.373	-0.383	-0.394
3	-0.382	-0.421	-0.412	-0.393
4	-0.277	-0.288	-0.277	-0.276
5	-0.295	-0.278	-0.301	-0.292
6	-0.215	0.327	0.329	0.162
K ⁺	0.802	0.824	0.776	0.844
Distance (Å)				
5	3.003	3.056	2.970	3.128
6	4.314	4.337	4.427	4.363
2	2.865	2.902	2.884	2.958

Tableau I.7.4. : *Enthalpies de formation, Energies des orbitals frontiers, Moments Dipolaires et charges partielles sur les Hétéro-atomes des complexes avec Mg²⁺*

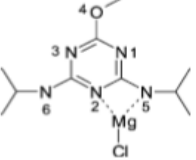
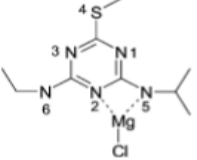
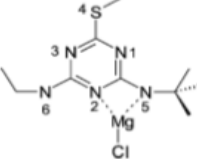
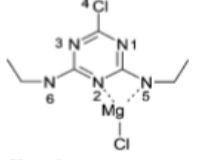
Valeurs Calculées	S-Triazines			
				
HOF (kJ mol ⁻¹)	93.54118	269.99276	242.96229	222.93398
HOMO (eV)	-13.88285	-13.39388	-13.19289	-13.93284
LUMO (eV)	-13.23960	-12.38873	-12.32389	-13.62900
Moment Dipolaire (D)	6.224	3.697	3.865	2.314
Charges Hétéro-atome				
1	-0.352	-0.300	-0.375	-0.327
2	-0.466	-0.470	-0.467	-0.460
3	-0.399	-0.375	-0.308	-0.314
4	-0.191	0.412	0.399	0.233
5	-0.242	-0.248	-0.288	-0.273
6	-0.275	-0.273	-0.249	-0.327
Mg ²⁺ Cl	0.805	0.811	0.802	0.809
Distance (Å)				
5	2.235	2.2837	2.261	2.275
6	3.801	3.7177	3.738	3.736
2	2.117	2.105	2.094	2.115

Tableau I.7.5. : *Enthalpies de formation, Energies des orbitals frontiers, Moments Dipolaires et charges partielles sur les Hétéro-atomes des complexes avec Ca²⁺*

Valeurs Calculées	s-Triazine			
	Prometon	Ametryn	Terbutryn	Simazin
HOF (kJ mol ⁻¹)	239.63545	239.63545	376.92725	346.39260
HOMO (eV)	-13.75047	-13.75047	-13.01046	-14.00079
LUMO (eV)	-12.95254	-12.95254	-12.11962	-13.32801
Moment Dipolaire (D)	5.902	5.902	2.940	1.559
Charges Hétéro-atome				
1	-0.361	-0.387	-0.384	-0.343
2	-0.470	-0.462	-0.467	-0.453
3	-0.430	-0.331	-0.333	-0.343
4	-0.200	0.383	0.374	0.210
5	-0.301	-0.275	-0.311	-0.297
6	-0.253	-0.286	-0.271	-0.267
Ca ²⁺ Cl	1.039	0.980	0.985	0.967
Distance (Å)				
5	2.724	2.866	2.815	2.809
6	4.295	4.152	4.119	4.213
2	2.725	2.661	2.639	2.701

3.1)- Discussions :

L'enthalpie de formation, les énergies des orbitales frontiers (Homo-Lumo), le moment dipolaire et les charges partielles sur les hétéro-atomes pour les S-Triazines étudiées sont collectées dans le tableau 1.7.1.

Les Mêmes valeurs ainsi que les distances entre les hétéro-atomes et les cations dans les complexes formés entre les S-Triazines et les cations Na⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺ sont représentées dans les Tables 1.7.2- 1.7.5, respectivement.

Dans le cas, des structures symétriques (Prometon et Simazin), la coordination des cations pour la formation des complexes avec l'atome N5 ou N6 ont les mêmes énergies.

En ce qui concerne, les structures asymétriques (Ametryn et Terbutryn) les complexes les plus stables sont préférentiellement ceux formés avec l'atome N5, cela est dû à cause de la densité électronique élevée sur cet atome qui résulte de l'effet de l'hyper-conjugaison des substituents alkyls.

L'étude montre que les S-Triazines étudiés forment des complexes très stables avec les cations :



Partie I : famille des S-Triazines
Conclusion

Conclusion :

L'étude entamée dans la première partie a mis en évidence une approche de calcul théorique qui permet de proposer des mécanismes de formation des clusters entre les dérivés de la S-Triazines et le H₂O et entre ces dérivés et les deux acides aminés protéinogènes « Glycine et L-alanine » ainsi que leurs interactions avec les cations Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ :

- *La complexation de la Simazine avec une molécule de H₂O forment 5 clusters : Cluster N₄, Cluster N₅, Cluster N₆, Cluster N₇ et le Cluster N₉. Qui se stabilisent par la création d'un cycle a 2 ponts hydrogènes : O-H et N-H est cela pour les clusters N₅, N₆ et par un simple pont hydrogène N-H pour les autres clusters. Ces ponts ont des longueurs de valeurs approximatives de 2 angströms.*
- *L'analyse vibrationnelle de ces clusters pour les différentes positions et cela pour les deux états isolé et solvate sont caractérisés par une région spectrale de 1650-3620 Cm⁻¹.*
- *Le pic principal de 1650 cm⁻¹ est attribué à la déformation du cycle triazinique. Celui de 3620 Cm⁻¹ est attribué aux vibrations des étirements des liaisons aliphatiques C-H.*
- *L'écart énergétique entre les deux orbitales frontières HOMO - LUMO est un indicateur significatif de la stabilité de ces clusters qui est de l'ordre de 0,48 ev.*
- *Thermodynamiquement les structures en position N₅ et N₆ sont les plus favorisées avec un ΔG = -0,924 kcal/mol pour l'état isolé.*
- *La complexation de la Prométon avec la glycine est très stable avec un écart énergétique entre les 2 orbitales HOMO – LUMO de l'ordre de 0.28 ev.*
- *Thermodynamiquement la formation du complexe N₁₀ de la Prométon - Glycine est plus favorisé avec un ΔG = -3.15kcal/mol pour l'état solvate.*
- *Concernant le cluster (Propazine-L-Alanine), thermodynamiquement, le complexe N₉-N₅ et le complexe N₄-N₉ sont les plus favorisés avec des ΔG de formation qui ont respectivement les valeurs suivantes : -1,57 et -1,14 kcal /mol.*
- *L'étude montre que les S-Triazines étudiés forment des complexes très stables avec les cations : Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺*
- *Enfin, les toxicités aiguës des trois niveaux trophiques (algue, daphnie et poisson) sont évaluées en utilisant le code ECOSAR. Les dérivés de la S-Triazine et tous leurs Clusters sont Nocifs pour les organismes aquatiques.*

Partie II : familles des Phényle urée & Carbamates

Partie II : familles des Phényle urée & Carbamates
Introduction

Introduction

Le monde est témoin d'une contamination croissante de l'environnement par les produits utilisés comme pesticides en raison de leur consommation croissante et de leur nature récalcitrante [1]. Les sources d'eau comme les rivières, les lacs et même les eaux souterraines ont été trouvés contaminés par ses produits [2].

L'exposition à ces contaminants montre déjà des effets néfastes sur la vie biologique, cette exposition chronique à ses produits, même à l'état de traces, peut également avoir des effets néfastes sur la santé humaine à long terme [3].

Bien qu'il ait été difficile de fournir des données substantielles sur cette pollution, La présence de ces composés dans le milieu aquatique a été reconnue comme l'un des problèmes émergents de la chimie environnementale.

Dans certaines enquêtes menées en Autriche, Brésil, Canada, Croatie, Angleterre, Allemagne, Grèce, Italie, Espagne, Suisse, Pays-Bas et aux États-Unis, ces composés ont été détectés dans le milieu aquatique. Ces études montrent que les contaminants provenant de l'application de ses pesticides ne sont pas complètement éliminés dans les stations d'épuration des eaux et sont donc rejetés en tant que contaminants dans les eaux potable [4] .

*L'évaluation de la **génotoxicité** des eaux usées peut devenir une exigence de routine ,Cela s'explique par un risque accru de dommages génétiques ou de cancer chez l'homme [5],[6].*

La classe bien connue des herbicides, les dérivés de la phényle-urée et les dérivés des carbamates, sont couramment utilisés dans les zones agricoles, leurs utilisations intensives provoquent la pollution des sols et des écosystèmes aquatiques.

Ces dérivés sont utilisés pour le contrôle des graminées annuelles et des mauvaises herbes dans de nombreuses cultures. Ces produits se sont polluants importants qui ont des effets toxiques sur la photosynthèse des plantes, sont considérés comme dangereux pour la vie aquatique et la flore et présente un potentiel considérable à l'origine des malformations congénitales chez l'homme.

Dans ce travail, nous discutons sur divers aspects ce problème, en commençant par la présentation de la famille de la phényle-urée et la famille des carbamates, les modes d'actions de ces pesticides, l'étude structurelle de ces matrices moléculaires, ainsi que leurs interactions

avec la molécule d'eau et puis avec les deux acides aminés protéinogènes « Glycine et L-alanine ».

Dans cette étude basée sur les méthodes de la chimie computationnelle, on va s'intéressé essentiellement à l'analyse du comportement des structures cristallines suivantes :

(3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea,3-(4-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea,(2,3,4,5,6,7,8-heptadeuterionaphthalen-1-yl)N-methylcarbamate,(2-propan-2yloxyphenyl) N-methylcarbamate).

Cette étude se focalise sur l'interaction de ces structures avec une molécule de H₂O et en deuxième lieu, on va s'intéresse à leurs compléxations avec les deux acides aminés protéinogènes « Glycine et L-alanine».

L'approche théorique se base sur l'utilisation de plusieurs approches quantiques : entre autre l'optimisation des géométries, calcul des fréquences, analyse conformationnelle, analyse des charges nettes et finalement l'établissement des courbes des profils énergétiques.

Ces approches vont être effectuées dans plusieurs niveaux de calculs : DFT/B3LYP, MP2, CASSF pour les états excités.[7]

La méthode consiste à optimiser les géométries des molécules choisis, et effectuer une recherche conformationnelle sur les structures correspondantes aux points stationnaires à un [8], en utilisant le code **Gaussian 16** [9].[10].

Les énergies du point zéro et les corrections thermiques aux énergies libres de Gibbs ont été obtenues à partir des calculs des modes de vibrations.

Les effets du solvant ont été pris en compte en utilisant la méthode **CPCM** [11] au niveau pour imiter les conditions expérimentales.

Les résultats obtenus ont été évalués par l'utilisation du logiciel **ECOSAR** pour l'identification de la toxicité des composés organiques dans le milieu aquatique pour une estimation précise des dangers et des risques de ses matrices moléculaires et les clusters formés .

Ce travail est structuré en sept chapitres :

- Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur deux structures ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques, son impact sur l'environnement. Egalement, nous présentons les différents mécanismes d'actions avec les organes vivants.
- Le deuxième chapitre, décrira la méthode théorique et les différentes techniques Méthodologiques utilisées au cours de cette étude, ainsi que les logiciels utilisés au cours de cette étude.

- *Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus par l'étude théorique de la complexation avec un cluster de H_2O^- en utilisant des calculs se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité **DFT** ainsi que la méthode de perturbation **MP2**.*
- *Le quatrième chapitre est consacré aux résultats obtenus par l'étude théorique de la complexation avec un cluster de L'acide aminé protéinogène « Glycine » en utilisant des calculs se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité **DFT** ainsi que la méthode de perturbation **MP2**.*
- *Le cinquième chapitre est consacré aux résultats obtenus par l'étude théorique de la complexation avec un cluster de L'acide aminé protéinogène « L-Alanine » en utilisant des calculs se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité **DFT** ainsi que la méthode de perturbation **MP2**.*
- *Le sixième chapitre étudiera la toxicité du **cluster avec le H_2O** dans le milieu aquatique en utilisant le code **ECOSAR**.*
- *Le septième chapitre se focalise sur l'étude de la réactivité des phényle-urées (cas du monuron).*

Références :

1. Jindal, K., M. Narayanam, and S. Singh, Pollution of Aqueous Matrices with Pharmaceuticals, in *Water and Health*. 2014, Springer. p. 355-373.
2. Marchand, M., La contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 1989. **2**(2): p. 229-264.
3. Ferrari, B.t., et al., Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2003. **55**(3): p. 359-370.
4. Gonzalez, J.-L., et al., Etude pilote préliminaire: Première évaluation des niveaux de contamination chimique des eaux littorales guyanaises dans le cadre de la préparation du volet chimie du contrôle de surveillance DCE-campagne Novembre 2008. 2009.
5. Stahl Jr, R.G., The genetic toxicology of organic compounds in natural waters and wastewaters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1991. **22**(1): p. 94-125.
6. Montiel, A., Les résidus de médicaments et le traitement des effluents d'hôpitaux. *Environnement, Risques & Santé*, 2006. **5**(4): p. 296-300.
7. Zaviska, F., et al., Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2009. **22**(4): p. 535-564.
8. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 1988. **37**(2): p. 785.
9. Frisch, M., et al., Gaussian 09, revision a. 02, gaussian. Inc., Wallingford, CT, 2009. **200**.
10. Gonzalez, C. and H.B. Schlegel, An improved algorithm for reaction path following. *The Journal of Chemical Physics*, 1989. **90**(4): p. 2154-2161.
11. Barone, V. and M. Cossi, Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998. **102**(11): p. 1995-2001.

Partie II : familles des Phényle urée & Carbamates
Chapitre 01 : Synthèse bibliographique

1) Historique :

Selon la référence [1], l'utilisation des pesticides en agriculture remonte à l'antiquité comme l'indique l'emploi du soufre cité par Homère et celle de l'arsenic signalé par Pline l'ancien , utilisé comme insecticides.

Depuis la fin du XVII ème siècle, à la même époque l'utilisation de la nicotine a été recommandée par Jean de la quintaine (1626-1688) après la découverte de ses propriétés toxiques.

Cependant, c'est lorsque de grave épidémies avaient apparus surtout au cours des XIXème et XXème siècles, que des propriétés biocides de nombreux produits chimiques apparaissent et prennent une grande importance.

L'apparition en Europe en 1845 du mildiou de la pomme de terre a contribué largement à ces progrès. Parmi les pesticides les plus utilisées au cours de XIXème siècle, les fongicides à base de sulfate de cuivre, en particulier la fameuse bouillie bordelaise (mélange de sulfate de cuivre et de chaux) mise au point par A. Millardet (1838-1902) qui en proposa l'utilisation en 1885.

L'arsenic de plomb a été utilisé en Algérie en 1888 autant qu'insecticide pour lutter contre l'Eudémis de la vigne. Ensuite à partir de la 2ème guerre mondiale, le DDT (Dichlorodiphényle trichloroéthane) de la famille des organochlorés, dont les propriétés insecticides ont été découvertes par Müller et Weismann en 1939, a connu un grand succès (lutte contre le Paludisme).

D'autres produits herbicides ont été découverts par Zimmerman et Hitchcock en 1942. Le plus connu est l'acide 2,4-dichlorophénoxy-acétique (2,4-D) pour désherber les mauvaises herbes qui poussent avec les céréales comme le blé.

Après 1950, des insecticides très efficaces ont été découverts appartenant aux familles chimiques des organophosphorés et des carbamates comme la malathion et le parathion. Les fongicides organiques développée durant cette période appartiennent à diverses familles chimiques (les strobilurines, les composés hétérocycliques, benimidazoles). Les herbicides ont aussi connu un important développement, avec l'apparition des urées substituées (linuron, Monuron, fenuron, Neburon, diuron...).

Dans les années 1970-1980 apparaît une nouvelle classe d'insecticides, les pyrétrinoides qui dominant le marché des insecticides.

Les produits spécifiques impliquant une connaissance toujours plus poussée de la physiologie du ravageur ou de sa cible ont aussi été mis sur le marché [2].

Tableau II.1.1. : Evolution historique des classes des pesticides.

Évolution des produits			
	HERBICIDES	FONGICIDES	INSECTICIDES
Avant 1900	Sulfate de cuivre ● Sulfate de fer ●	Soufre ● Sels de cuivre ●	Nicotine ●
1900 - 1920	Acide sulfurique ●		Sels d'arsenic ●
1920 - 1940	Colorants nitrés ▼ ●		
1940 - 1950	Phytohormones... ●		Organo-chlorés ● Organo-phosphorés ▼ ●
1950 - 1960	Triazines, Urées substituées ▼ ● Carbamates ▼ ●	Dithiocarbamates ● Phtalimides ●	Carbamates ▼ ●
1960 - 1970	Dipyridyles ● Toluidines... ●	Benzimidazoles ●	
1970 - 1980	Amino-phosphonates ● Propionates... ●	Triazoles ● Dicarboximides ● Amides, Phosphites ● Morholines ●	Pyréthriinoïdes ● Benzoyl-urées (régulateurs de croissance) ●
1980 - 1990	Sulfonyl urées... ●		
1990 - 2000	▼▼▼▼▼	Phénylpyrroles ● Strobilurines ●	▼▼▼

2) Les pesticides

C'est un terme générique qui regroupe différentes catégories telles que les insecticides, les fongicides, les herbicides, les raticides, les algicides, etc. Les pesticides ont des effets nocifs sur l'homme mais aussi sur les animaux et les plantes. Ainsi, 15 à 20% de ces produits chimiques sont considérés cancérigènes et la plupart d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens [3, 4].

Actuellement, la réduction de l'utilisation de pesticides devient une préoccupation majeure aux Etats-Unis, au Canada et en Europe [5]. En Europe, une réduction de 25% des quantités d'herbicides utilisées sur les cultures de céréales n'entraînerait pas de diminution des rendements. Aux Etats-Unis, une réduction de 30-50 % des quantités de pesticides utilisées serait envisageable sans avoir la répercussion sur le rendement des cultures [5].

3) Classification :

Les pesticides, étymologiquement « tueurs de fléaux » sont aussi appelés, dans la réglementation nationale et européenne " produits phytosanitaires". Les mots sont aujourd'hui utilisés indifféremment par les services impliqués dans le contrôle de la qualité de l'eau. Les producteurs de pesticides utilisent aussi l'appellation « produits phytopharmaceutiques », appellation à consonance plus médicale et plus positive.

Les pesticides sont exclusivement d'origine anthropique. Ruissellement, drainage, érosion, entraînent ces produits vers les eaux superficielles et les eaux souterraines sont contaminées par infiltration (transfert par le sous-sol) ou directement.

Les familles de pesticides suivies dans les analyses d'eaux souterraines sont les triazines (atrazine, désitylatrazine...), les urées substituées (diuron), les organochlorés (lindane).

Les pesticides sont classés par grandes familles selon un double classement :

3. 1) Classement par cible : on distingue quatre grandes familles :

a. Les insecticides : destinés à lutter contre les insectes. Ils interviennent en tuant ou en empêchant la reproduction des insectes, ce sont souvent les plus toxiques. En voici quelques exemples :

- l'arsenic, très utilisé avant la seconde guerre mondiale.
- les POP- notamment le fameux DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane), insecticide très puissant très utilisé jusqu'à son interdiction, très persistant, très mobile et très soluble puisque l'on retrouve des traces de DDT dans les glaces et les mammifères de l'Arctique et de l'Antarctique.
- Le LINDANE (hexachlorocyclohexane HCH), de la famille des organochlorés est interdit depuis 1999.
- Le carbaryl tristement célèbre car il fut la cause de la catastrophe de Bhopal (décembre 1984), due à l'échappement de l'isocyanate de méthyle de l'usine où il était fabriqué.

b. Les fongicides : destinés à éliminer les moisissures et parasites (champignons...) des plantes. Les fongicides les plus anciens sont le soufre, le cuivre et ses dérivés organiques comme la bouillie bordelaise.

Les fongicides de synthèse (le plus souvent aromatiques) sont utilisés à titre préventif et curatif, ils ont l'avantage d'avoir une faible toxicité et un large spectre d'action.

c. Les herbicides : destinés à lutter contre certains végétaux (les « mauvaises herbes »), qui entrent en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. Ils sont de nature assez différente de celle des trois autres familles.

D'une part, leur action n'est pas d'intervenir contre un intrus, de nature différente (insecte/parasite), mais de lutter contre un autre végétal. D'autre part, leur mode d'épandage est différent puisqu'ils sont déposés directement au sol, par opposition aux autres produits, plutôt pulvérisés sur la plante en croissance.

Les herbicides les plus connus sont l'acide sulfurique, utilisé pour désherber les céréales dès 1911, et les phytohormones (le 2-4 D) ainsi que des dérivés de l'acide 2-phénoxyéthanoïque (comme le MCPP) et les sulfonylurées.

Ce fut dans les années 1930 que pour la première fois, une hormone végétale (acide β -indol-acétique ou IAA) a été identifiée. Il s'en est suivi une période de recherche sur les phytohormones ; les acides phénoxyalcanoïques, comme le 2,4-D (acide 2-(2,4dichlorophénoxy) éthanoïque) ont ainsi été synthétisés.

Les herbicides constituent aujourd'hui le groupe le plus important, le plus utilisé. On y trouve d'ailleurs quelques-uns des produits « sous surveillance », notamment : le Linuron, Monuron désherbant total, utilisé surtout en voierie.

d. Le dernier groupe est celui des **pesticides spéciaux, tels que les répulsifs de rongeurs, fumigènes.**

3. 2) Classement par groupe chimique : il s'agit d'un classement technique à partir de la molécule principale utilisée. On distingue :

- Les organochlorés, parmi les plus anciens et les plus persistants, dont le fameux DDT déjà évoqué. Ils sont surtout utilisés comme insecticides en agriculture et dans les métiers du bois. (Exemples : aldrine, dieldrine, etc...)
- Les organophosphorés, eux aussi utilisés comme insecticides.
- Les carbamates, fongicides et insecticides.
- Les phénox, herbicides - (Exemple 2-4 D)

- *Les organo-azotés, repérables par le suffixe « zine », principalement utilisés comme herbicides. (Exemple : atrazine, simazine, etc...)*
- *Les urées, repérables par le suffixe « uron », utilisés comme herbicides et fongicides. (Exemple : Monuron, Linuron, etc.). [4]*

4) Mécanisme d'action :

4.1) Les effets des pesticides sur l'environnement :

Les données recueillies ont montré une présence de pesticides plus régulière durant l'été. Les plus souvent utilisés sont les herbicides. Le problème c'est que l'on retrouve plusieurs pesticides présents en même temps dans l'eau des rivières, allant jusqu'à vingt dans certain cas dans un même échantillon.

Dans les cours d'eau qui drainent des zones de vergers on détecte régulièrement des fongicides et ceux les plus souvent identifiés sont les insecticides. Leurs concentrations dépassent parfois les critères de la qualité de l'eau essentielle à la protection des espèces aquatiques.

Les données recueillies dans les rivières et ruisseaux qui drainent les terres en cultures maraîchères révèlent la présence de plusieurs insecticides ainsi que du fongicide chlorothalonil.

En plus d'avoir des effets négatifs sur les espèces aquatiques, la présence de pesticide dans l'eau des rivières a également un impact direct sur la qualité des sources d'approvisionnement en eau potable. Les petits cours d'eau agricole échantillonnés se jettent dans des rivières plus grandes, comme par exemple [6]

Les mécanismes de dispersion sont variés. Lors de l'application qui s'effectue généralement sous forme de « spray », une fraction importante des produits phytosanitaires déposés sur les plantes ou le sol ruisselle puis s'infiltre pour atteindre et contaminer respectivement les eaux de surface, 23 puis les eaux souterraines.

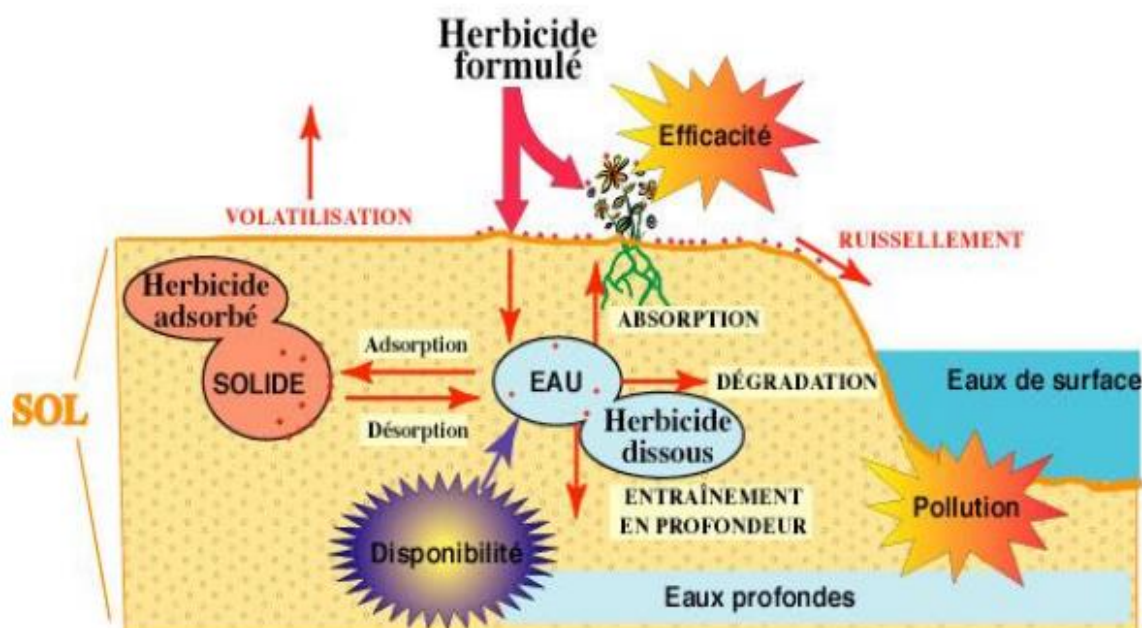


Figure II.1.1. : Devenir des pesticides dans l'environnement [4]

Une part importante des produits phytosanitaires se retrouve dans l'atmosphère sous l'action de divers phénomènes physico-chimiques ou climatiques : la dérive par le vent lors de l'application. Ce phénomène est lié essentiellement au mode d'application.

Ce mode d'épandage est celui qui est le plus susceptible de polluer l'air. Il est peu utilisé en Europe, mais fréquent aux Etats-Unis.

- la volatilisation après le traitement.
- l'érosion éolienne des particules de sol sur lesquelles les pesticides sont adsorbés.

Si certains pesticides peuvent avoir une durée de vie de quelques jours, d'autres sont très stables[7]. Certaines molécules peuvent effectuer plusieurs centaines de kilomètres avant de retomber sur la lithosphère, soit par re-déposition sèche, soit par lessivage de l'atmosphère par les précipitations[8].

La contamination peut s'effectuer à tous les niveaux, de l'air à l'eau en passant par les aliments. Les apports de pesticides peuvent présenter des risques de toxicité pour des organismes vivants qui n'étaient pas visés par le traitement phytosanitaire[9].

Les données concernant la qualité des eaux souterraines font état en France d'une contamination par les pesticides considérée suspecte dans 35% des points de mesure et certaines dans 13% des cas[5].

Concernant la qualité des eaux de surface, il apparaît globalement une contamination généralisée par les pesticides, y compris dans les zones de dilution importante. Les eaux marines font elles – aussi état d'une contamination généralisée et pérenne par les pesticides. Environ 25% des eaux de distribution sont non-conforme. L'ingestion de fruits et légumes contribue également aux apports en pesticides pour les humains[10] .

Les chiffres à ce sujet sont inquiétants puisque 8.3% des échantillons d'aliments végétaux d'origine française analysée contiennent des résidus de pesticides supérieurs aux limites maximales et que 49.5% en contiennent [5].

4.2) Les effets toxiques des pesticides sur la santé :

On a observé des problèmes d'ordre respiratoire, cutané, neurologique, reproductif, de développement et bien d'autres. Au Québec les statistiques démontrent qu'entre 5 à 6% des 1 500 cas annuels d'intoxication aiguë aux pesticides rapportés au Centre anti-poison du Québec (CAPQ) sont associées à une exposition reliée à des pratiques professionnelles.

Dans les effets d'ordre dermatologiques et respiratoires, on observe l'irritation, de l'érythème, de l'œdème, de l'urticaire, des éruptions cutanées, des dermatites, des allergies, la toux chronique, l'asthme, la dyspnée, la rhinite ainsi qu'une baisse de capacité vésicatoire observée chez les agriculteurs exposés aux pesticides pour ce qui est de la toxicité aiguë.

Pour les toxicités chroniques on observe des effets à long terme qui sont suspectés. Dans ce cas-ci, il est difficile de démontrer la principale source reliée à la maladie. Plusieurs pesticides ont été identifiés comme étant cancérogènes ; les types de cancer sont les lymphomes, la leucémie ainsi que le cancer des tissus conjonctifs, du cerveau et de la prostate.

Quelques études tendent à démontrer des risques accrus pour le cancer des reins et du cerveau ainsi que la leucémie chez les enfants d'agriculteurs, et utilisateurs professionnels de pesticides. Il est cependant difficile de tirer des conclusions en matière de cancérogénicité des pesticides à cause de certaines limites des études épidémiologiques.

D'autres études ont montré un lien important entre l'exposition aux pesticides et certains troubles de la reproduction et du développement. Selon certains chercheurs, les agriculteurs qui utilisent des pesticides ont une densité de spermatozoïdes moins élevée que les agriculteurs possédant des fermes biologique.

D'autres chercheurs indépendants affirment que 36% des femmes qui manipulent des pesticides qui sont soumis à une période moyenne de 2 250 heures par année ont eu des fausses couches à la vingtième semaine de grossesse comparé à 12% chez les femmes qui sont exposées aux pesticides sur une période plus courte, soit sur une moyenne de 250 heures par année.

Les analyses statistiques ont démontré une différence significative ($p < 0,01$) On observe également que les pesticides pourraient être responsables de malformations chez les nouveau-nés de parents agriculteurs exposés aux pesticides.

La panoplie d'études réalisées sur les effets néfastes des pesticides sur la santé semblent assez solides et convaincantes. Un petit nombre d'agriculteurs qui possèdent des fermes biologiques l'ont heureusement compris. Il reste maintenant à convaincre les autres agriculteurs et les gouvernements à tout simplement abolir ces pratiques ou du moins à restreindre leur utilisation. [11]

- **Translocation d'herbicides dans les plantes :**

Les herbicides systémiques sont transférés dans les plantes, tandis que les herbicides de contact ne le sont pas. La plupart des herbicides de contact appliqués sur les feuilles agissent en perturbant les membranes cellulaires. Il est essentiel de bien couvrir les plantes avec des herbicides de contact appliqués sur les feuilles pour tuer toute la plante.

Les herbicides de contact sont généralement inefficaces pour lutter contre les mauvaises herbes vivaces à long terme. Les herbicides de contact endommagent les parties de la plante avec lesquelles la solution de pulvérisation entre en contact, mais la partie souterraine des plantes vivaces reste intacte et peut rapidement déclencher une nouvelle croissance.

Les herbicides de contact sont souvent plus efficaces sur les feuilles que sur les graminées. Le point de croissance des jeunes graminées se situe dans la région cime de la plante, située à la surface du sol ou en dessous de celle-ci, et donc difficile à entrer en contact avec le produit pulvérisé. En revanche, le point de croissance des jeunes plantes à feuilles larges est exposé

au traitement par pulvérisation. Ainsi, le parquat ne peut pas tuer tous les points de croissance d'un plant de graminées, et une repousse peut se produire.

Les herbicides systémiques peuvent être transférés vers d'autres parties de la plante, soit dans le xylème, soit dans le phloème. Le xylème est un tissu non vivant à travers lequel l'eau et les nutriments passent des racines aux pousses et aux feuilles des plantes. La translocation dans le xylème est seulement ascendante et externe chez les plantes, des racines aux feuilles et aux marges des feuilles. Phloème est un système vivant et conducteur dans lequel les matériaux peuvent se déplacer vers le haut et vers le bas.

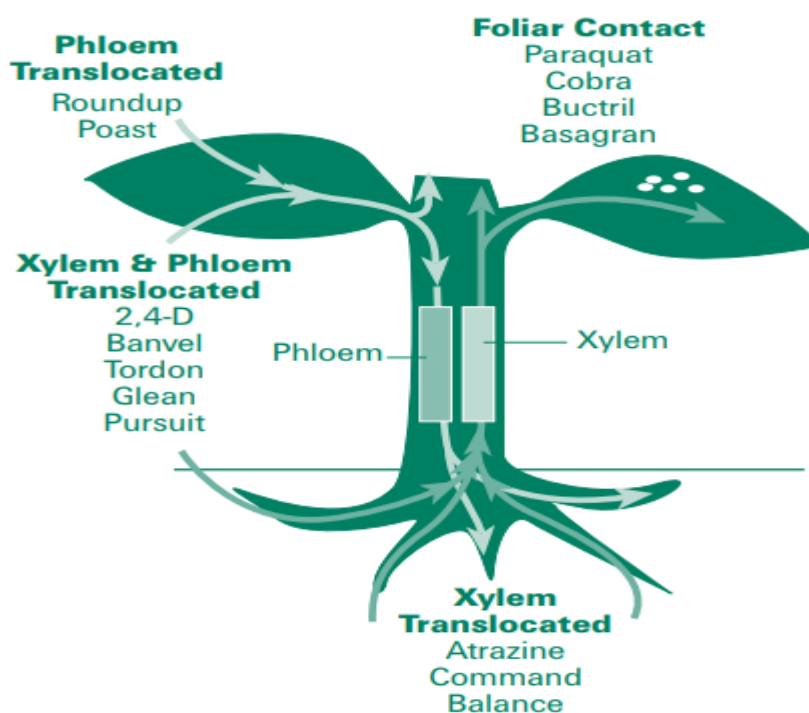


Figure II.1.2. : *Translocation d'herbicide chez les plantes.*

Translocation réduite d'herbicide dans une plante. Espèces pourraient être à la base de la résistance aux herbicides, mais entraînerait probablement seulement une diminution marginale de sensibilité des plantes[12].

Les herbicides inhibiteurs de la photosynthèse contrôlent de nombreuses mauvaises herbes à feuilles larges et certaines mauvaises herbes. Ces herbicides agissent en perturbant la photosynthèse, mais il existe trois sites de liaison différents. Le site de liaison A comprend les triazines, les triazinones et les uraciles, le site de liaison B comprend les phénylurées et le site de liaison C comprend le bentazon et le bromoxynil.

Les phénylurées sont des herbicides appliqués au sol ou en post levée précoce dans les cultures et les sites non cultivés. Ces herbicides sont absorbés à la fois par les pousses et les racines, mais sont transloqués uniquement dans le xylème.

Récolte et sélectivité des mauvaises herbes vis-à-vis des herbicides à base d'urée, tels que le linuron, est due principalement à la mise en place d'herbicide plutôt que métabolisme ou la tolérance physiologique différentielle des espèces végétales.[13] .Tandis que les phénylurées bloquent les réactions de photophosphorylation.

5) Présentation générale des phényle-urées et des carbamates étudiées :

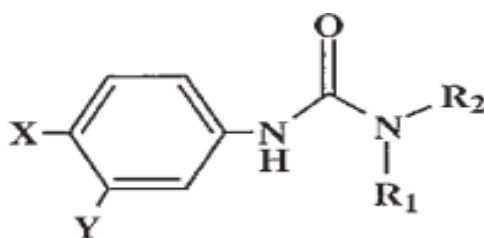
5.1) Formule et nomenclature

Dans cette étude, deux N-méthyl-carbamates substitués par un cycle aryle en plus de deux phényle-urées ont été étudiés.

Les deux carbamates sont le naphtoxy-N-méthyl-carbamate, également appelé carbaryl ou Sevin et 2-isopropyloxyphénoxyN-méthylcarbamate, également appelé propoxur ou Baygon.

Les deux phénylurées sont : la N '- (4-chlorophényl) -N, N-diméthyle-urée (monuron), et N '- (3,4-dichlorophényl) -N-méthyl-N-méthoxy-urée (linuron). Tous les pesticides aromatiques étudiés sont des molécules polyfonctionnelles solides[14].

Formule des phényle-urées :

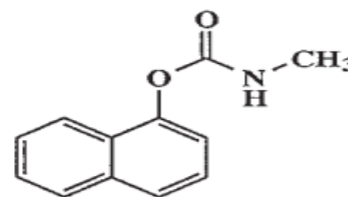


	M_r	X	Y	R_1	R_2
Monuron, 3	198	H	Cl	CH_3	CH_3
Linuron, 4	248	Cl	Cl	CH_3	OCH_3

Figure II.1.3. : Structures, noms et masses moléculaires des phényle-urées étudiées

Formule des Carbamates :

Sevin, **1**
M, 201



Baygon, **2**
M, 209

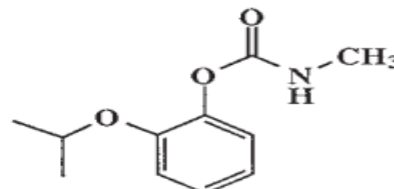


Figure II.1.4. : Structures, noms et masses moléculaires des carbamates étudiées

6) Les propriétés physico- chimiques des phényle-urées et des carbamates étudiées

- 6.1) Cas des Phényle-urées :
- Structure de base phényle-urée :

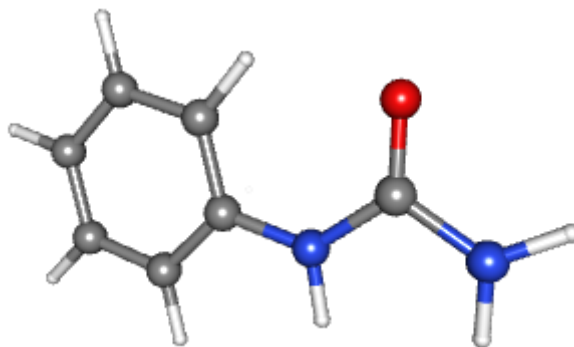


Figure II.1.5. :Structure de la phényle-urée(Structure de base) [15]

Noms et identifiants :

- ❖ Nom IUPAC : Urea, N,N-dimethyl-N -phenyl-
- ❖ Formule moléculaire : C7H8N2O [15]
- ❖ Nom de CAS : 101428

Tableau II.1.2. : Propriétés calculée [15]

Nom de la propriété	Valeur de la propriété
Masse moléculaire	135.153 g/mol
XLogP3	0.8
Compte de donneurs de liaison hydrogène	2
Nombre d'accepteurs de liaisons hydrogène	1
Nombre de liaisons rotatives	1
Masse exacte	135.066 g/mol
Masse mono-isotopique	135.066 g/mol
Surface polaire topologique	55.1 A ²
Nombre d'atomes lourds	10
Charge formelle	0
Complexité	119
Nombre d'atomes d'isotopes	1
Nombre défini de stéréo-centres d'atomes	0
Compte de stéréo-centres atomiques non définis	0
Compte de stéréo-centres à liaisons définies	0
Compte de stéréo-centres à liaison non définie	0
Nombre d'unités liées par covalence	1
Le composé est canonisé	OUI

Propriétés expérimentales :

- ❖ Point de fusion : 133.5°C
- ❖ Solubilité (ppm) : Dans l'acétone

Monuron :**Noms et identifiants :**

- ❖ Nom IUPAC : 3-(4-chlorophenyl)-1,1-diméthylurea [15]
- ❖ Formule moléculaire : C₉H₁₁ClN₂O
- ❖ Nom de CAS : 150-68-5 [16]

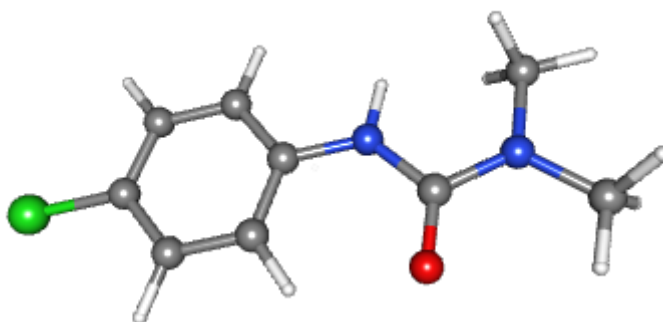
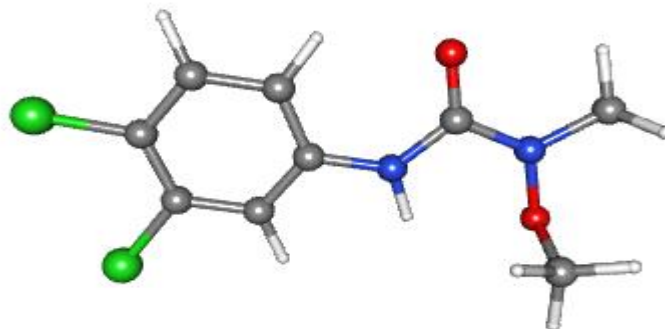
**Figure II.1.6. : Structure du Monuron [15]**

Tableau II.1.3. : Propriétés calculées

<i>Nom de la propriété</i>	<i>Valeur de la propriété</i>
<i>Masse moléculaire</i>	<i>198.65 g/mol</i>
<i>XLogP3</i>	<i>1.9</i>
<i>Compte de donneurs de liaison hydrogène</i>	<i>1</i>
<i>Nombre d'accepteurs de liaisons hydrogène</i>	<i>1</i>
<i>Nombre de liaisons rotatives</i>	<i>1</i>
<i>Masse exacte</i>	<i>198.056 g/mol</i>
<i>Masse mono-isotopique</i>	<i>198.056 g/mol</i>
<i>Surface polaire topologique</i>	<i>32.3 A²</i>
<i>Nombre d'atomes lourds</i>	<i>13</i>
<i>Charge formelle</i>	<i>0</i>
<i>Complexité</i>	<i>177</i>
<i>Nombre d'atomes d'isotopes</i>	<i>0</i>
<i>Nombre défini de stéréo-centres d'atomes</i>	<i>0</i>
<i>Compte de stéréo-centres atomiques non définis</i>	<i>0</i>
<i>Compte de stéréo-centres à liaisons définies</i>	<i>0</i>
<i>Compte de stéréo-centres à liaison non définie</i>	<i>0</i>
<i>Nombre d'unités liées par covalence</i>	<i>1</i>
<i>Le composé est canonisé</i>	<i>OUI</i>

Propriétés expérimentales :

- ❖ **Description physique :** MONURON est un solide cristallin blanc ou une poudre blanche légèrement odorante. Point de fusion 175 ° C. Modérément toxique par ingestion. Utilisé comme herbicide.[17]
- ❖ **Point d'ébullition :** 365 à 392 ° F à 760 mm Hg
- ❖ **Point de fusion :** 338,9 à 340,7 ° F
- ❖ **Solubilité (ppm):** acétone 52 000 (à 27 ° C)[17]
- ❖ **Densité :** 1,27 à 68 ° F

Linuron :Figure II.1.7. : Structure de LinuronNoms et identifiants :

- ❖ *Nom IUPAC* : 3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea
- ❖ *Formule moléculaire* : C₉H₁₀Cl₂N₂O₂
- ❖ *Nom de CAS* : 330-55-2 [18]

Tableau II.1.4. : Propriétés calculées

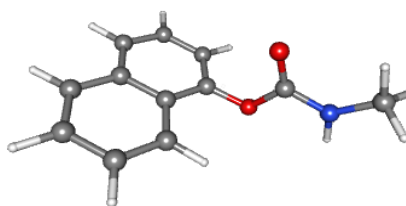
<i>Nom de la propriété</i>	Valeur de la propriété
<i>Masse moléculaire</i>	249.091 g/mol
<i>XLogP3</i>	3.2
<i>Compte de donneurs de liaison hydrogène</i>	1
<i>Nombre d'accepteurs de liaisons hydrogène</i>	2
<i>Nombre de liaisons rotatives</i>	2
<i>Masse exacte</i>	248.012 g/mol
<i>Masse mono-isotopique</i>	248.012 g/mol
<i>Surface polaire topologique</i>	41.6 Å ²
<i>Nombre d'atomes lourds</i>	15
<i>Charge formelle</i>	0
<i>Complexité</i>	228
<i>Nombre d'atomes d'isotopes</i>	0
<i>Nombre défini de stéréo-centres d'atomes</i>	0
<i>Compte de stéréo-centres atomiques non définis</i>	0
<i>Compte de stéréo-centres à liaisons définies</i>	0
<i>Compte de stéréo-centres à liaison non définie</i>	0
<i>Nombre d'unités liées par covalence</i>	1
<i>Le composé est canonisé</i>	OUI

Propriétés expérimentales :

- ❖ **Description physique :** LINURON est un cristal incolore. Non corrosif. Utilisé comme herbicide. [19]
- ❖ **Point de fusion :** 93.0°C [20]
- ❖ **Solubilité (ppm):** Dans l'acétone 500 [21]
- ❖ **Densité :** 1,49 à 20 ° C [22]

6.2) Cas des Carbamates :

- **Sevin :**

**Figure II.1.8. :** Structure du sevin [15]**Noms et identifiants :**

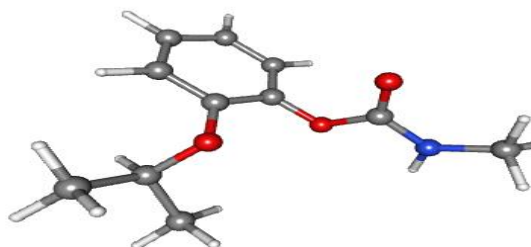
- ❖ **Nom IUPAC :** naphthalen-1-yl N-methyl-carbamate
- ❖ **Formule moléculaire :** C₁₂H₁₁NO₂
- ❖ **Nom de CAS :** 63-25-2

Tableau II.1.5. : Propriétés calculée [15]

<i>Nom de la propriété</i>	<i>Valeur de la propriété</i>
Masse moléculaire	201.225 g/mol
XLogP3	2.4
Compte de donneurs de liaison hydrogène	1
Nombre d'accepteurs de liaisons hydrogène	2
Nombre de liaisons rotatives	2
Masse exacte	201.079 g/mol
Masse mono-isotopique	201.079 g/mol
Surface polaire topologique	38.3 Å ²
Nombre d'atomes lourds	15
Charge formelle	0
Complexité	230
Nombre d'atomes d'isotopes	0
Nombre défini de stéréo-centres d'atomes	0
Compte de stéréo-centres atomiques non définis	0
Compte de stéréo-centres à liaisons définies	0
Compte de stéréo-centres à liaison non définie	0
Nombre d'unités liées par covalence	1
Le composé est canonisé	OUI

Propriétés expérimentales :

- ❖ **Description physique** : CARBARYL est un solide cristallin blanc. Insoluble dans l'eau . Combustible, bien que difficile à enflammer. Toxique par inhalation (poussière, etc.). Produit des oxydes d'azote toxiques lors de la combustion.[23]
- ❖ **Solubilité (ppm)** : Dans l'acétone 200-300 (à 27 ° C)
- ❖ **Point d'ébullition** : 365 à 392 ° F à 760 mm Hg
- ❖ **Point de fusion** : 338,9 à 340,7 ° F
- ❖ **Solubilité (ppm)**: acétone 52 000 (à 27 ° C)[17]
- ❖ **Densité** : 1,27 à 68 ° F

Baygon**Figure II.1.9. :** Structure du Baygon [15]**Noms et identifiants :**

- ❖ **Nom IUPAC** : naphthalen-1-yl N-methyl-carbamate [15]
- ❖ **Formule moléculaire** : $C_{11}H_{15}NO_3$
- ❖ **Nom de CAS** : 114-26-1 [16]

Tableau II.1.6. : Propriétés calculées

<i>Nom de la propriété</i>	<i>Valeur de la propriété</i>
<i>Masse moléculaire</i>	209.245 g/mol
<i>XLogP3</i>	1.5
<i>Compte de donneurs de liaison hydrogène</i>	1
<i>Nombre d'accepteurs de liaisons hydrogène</i>	3
<i>Nombre de liaisons rotatives</i>	4
<i>Masse exacte</i>	209.105 g/mol
<i>Masse mono-isotopique</i>	209.105 g/mol
<i>Surface polaire topologique</i>	47.6 A ²
<i>Nombre d'atomes lourds</i>	15
<i>Charge formelle</i>	0
<i>Complexité</i>	206
<i>Nombre d'atomes d'isotopes</i>	0
<i>Nombre défini de stéréo-centres d'atomes</i>	0
<i>Compte de stéréo-centres atomiques non définis</i>	0
<i>Compte de stéréo-centres à liaisons définies</i>	0
<i>Compte de stéréo-centres à liaison non définie</i>	0
<i>Nombre d'unités liées par covalence</i>	1
<i>Le composé est canonisé</i>	OUI

Propriétés expérimentales :

- ❖ **Description physique** : PROPOXUR est une poudre cristalline blanche à beige avec une légère odeur caractéristique. Utilisé comme insecticide [24]
- ❖ **Point de fusion** : 187 à 197 ° F
- ❖ **Solubilité (ppm)** : acétone
- ❖ **Densité** : (à 20 ° C) : 1,1 g / cm³

Références :

1. Calvet R., B.E., Benoit B., Bedos C., Charnay K., et Coquet Y., (2005)., Les pesticides dans le sol: Conséquences agronomiques et environnementales, and P. Paris: Editions France Agricoles, 255, 25,272. .
2. Tissut M., D.P.P., Mamarot J., Ravanel P., (2006). Plantes, herbicides et and P. désherbage. Acta.
3. [1] Meyer A., C.J., Moreira J.C., Koifman S., 2003. Cancer mortality among agricultural and s.o.R.d.J. workers from Serrana Region, Brazil. Environ Res., 93, 264-271.
4. Viel J.F., C.B., Pitard A., Pobel D., 1998. Brain cancer mortality among French farmers: and the vineyard pesticide hypothesis. Arch. Environ. Health., 65–70.
5. Tron I., P.O., Cohuet S., 2001. Effet chroniques des pesticides sur la santé: état actuel and d.c.R.d.l.o.R.d.l.S.d. Bretagne.
6. P. Augustijn-Beckers, A.H., R. Wauchope, The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. II. Additional compounds, Reviews of environmental contamination and toxicology, Springer, 1994, pp. 1-82.
7. Bintein S., D.J., 1996. Evaluating the environmental fate of atrazine in France, and Chemosphere, 2441-2456.
8. Roche F., T.d.p.p.v.l.a., Mécanismes de, D.p.d.l.C.R.d.E.d. transfert des produits phytosanitaires, and P.d.L. Pollutions des Eaux par les Produits Phytosanitaires (CREPEPP), mai 1998.
9. Maroni M., C.C., Ferioli A., Fait A., 2000. Biological monitoring of pesticide exposure: a and review. Toxicology, 5-118.
10. Tadeo J.L., S.-B.C., Perez, R.A., Fernandez M.D., 2000. Analysis of herbicide and f.a.v.J.C.A. residues in cereals, 882, 175- 191.
11. -saida, j.l., pesticides ,risques sécurité alimentaire, aprifel, Editor. janvier 2004.
12. M. Das, J.R.R., G. Haberer, G. Welzl, F.F. Aceituno, M.T. Mader, L.S. Watrud, T.G. Pfleeger, R.A. Gutiérrez, A.R. Schäffner, A composite transcriptional signature differentiates responses towards closely related herbicides in Arabidopsis thaliana and Brassica napus, Plant molecular biology 72 (2010) 545-556.
13. Jerzykiewicz, G.K., The effect of triazine-and urea-type herbicides on photosynthetic apparatus in cucumber leaves, Acta Societatis Botanicorum Poloniae 76 (2007).
14. Bourcier, S., Y. Hoppilliard, and T. Kargar, Analysis of aromatic pesticides by mass spectrometry. Advantage of plasma desorption over electron impact and NH₃ or CH₄ positive chemical ionization: the competitive formation of M⁺. and MH⁺ ions. Rapid communications in mass spectrometry, 1997. **11**(9): p. 1046-1056.
15. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.
16. <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/sid/000015068>.
17. <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/18178>.
18. <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/sid/0000330552>.
19. <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/18165>.
20. <https://comptox.epa.gov/dashboard/DTXSID2024163>.
21. <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+330-55-2>.
22. <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+330-55-2>
<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+330-55-2>.
23. <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/2808>.
24. <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/16093>.

Partie II : familles des Phényle urée & Carbamates
Chapitre 02 : Etude Théorique et Méthodologique

1) Introduction :

L'équation proposée par Schrödinger en 1926 ; est à la base de la chimie quantique. La résolution de cette équation est cependant trop compliqué pour des systèmes comportant plus de deux électrons, d'où l'utilisation des méthodes approchées.

Dans le domaine de la chimie quantique, deux grandes familles se dégagent : les méthodes semi-empiriques et les méthodes ab-initio.

Les méthodes semi empiriques de résolution rapide, elles permettent de modéliser les "gros" systèmes moléculaires grâce à deux approximations. La première consiste à ne prendre en compte que la couche de valence.

La seconde consiste à négliger la plupart des intégrales de répulsion électronique à plusieurs centres. Elles utilisent des paramètres ajustés aux résultats expérimentaux ou obtenus par des calculs ab initio.

2) Base théorique :

La mécanique quantique est une branche de science qui décrit les phénomènes physico-chimiques régissant le monde de l'infiniment petit. L'équation de Schrödinger (1) [1] formulée en 1926 à partir des travaux de De Broglie, [2] est l'équation fondamentale de ce modèle, si l'on se place dans un cadre non relativiste.

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

Avec ψ la fonction d'onde poly-électronique, E l'énergie totale du système et \hat{H} l'opérateur hamiltonien.

Dans l'équation de Schrödinger (1), l'opérateur hamiltonien \hat{H} est la somme des opérateurs d'énergies cinétiques et d'interactions des électrons et des noyaux d'un système équation (2)[1-3]

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{N,ext} + \hat{H}_{e,ext} \quad (2)$$

Les systèmes étant en général non isolés les uns des autres, les noyaux et les électrons subissent des champs électrostatiques "extérieurs" générés par les noyaux et les électrons des autres systèmes.

Cependant, les calculs quantiques en DFT sont réalisés sur des systèmes moléculaires pour lesquels la totalité des électrons et des noyaux sont pris en compte soit sous forme explicite, soit sous forme d'une valeur constante qui simule le champ électrostatique créé par une partie des électrons et des noyaux.

3) Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT) :

La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité[4].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se distingue des méthodes *ab initio* car elle s'appuie sur la notion de densité électronique $\rho(r)$ et non sur celle de fonction d'onde multiélectronique.

La précision de la méthode réside donc dans le choix des fonctionnelles. Trois principaux types de fonctionnelles existent :

- Les fonctionnelles locales (LDA) qui dépendent uniquement de la densité électronique en chaque point du système et négligent toute influence de l'inhomogénéité du système. Cette approximation est correcte lorsque la densité varie suffisamment lentement.
- Les fonctionnelles à correction de gradient (GGA) qui introduisent dans leur expression le gradient de la densité permettent de tenir compte de l'inhomogénéité de la distribution électronique
- Les fonctionnelles hybrides HF-DFT, apparues récemment, qui incluent pour l'énergie d'échange un mélange Hartree-Fock et DFT. Ces fonctionnelles apparaissent comme étant les plus fiables du moment[5].

La DFT est capable de déterminer avec précision les propriétés moléculaires géométriques, les énergies de liaisons et différents types de spectre pour des molécules aussi complexes que des composés de coordination.

De plus, les surfaces d'énergie potentielle des réactions chimiques prédites par les fonctionnelles corrigées par le gradient et/ou les fonctionnelles hybrides sont aussi précises que celles prédites par les niveaux de théories *ab initio* les plus sophistiqués [5].

Le choix de la base d'orbitales est aussi un critère très important pour une bonne estimation des données, bien qu'il soit moins important pour la DFT que pour les autres méthodes ab initio, en particulier post Hartree Fock, la base représente la description des orbitales atomiques.

Les premières conduisent à des intégrales biélectroniques difficiles à calculer et sont souvent remplacées par une combinaison linéaire de plusieurs fonctions gaussiennes. Une autre amélioration consiste en l'utilisation de bases à valence découplée décrivant différemment les orbitales de cœur et les orbitales de valence [5].

Le point crucial en DFT est que l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas connue de façon exacte. Néanmoins les formules approchées pour cette énergie donnent des résultats qui sont comparables ou meilleurs que ceux donnés par la MP2 à un moindre coût de ressource informatique.

La base B3LYP / 6-31 G :** décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe). L'astérisque signifie l'utilisation d'orbitales de polarisation pour les atomes lourds c'est à dire d pour les orbitales p, f pour les orbitales d, etc. [4]

La base B3LYP/6-31G++ :** La notation (p, d) signifie que des fonctions de type d sont ajoutées à la base pour les éléments de la seconde ligne de la classification périodique des éléments (Na - Ar) et une fonction de polarisation de type d est ajoutée pour les éléments de la première ligne (Li -Ne). La fonction de type p représente les fonctions de polarisation ajoutée à la base pour les hydrogènes.

4) **Théorèmes de Hohenberg et Kohn :**

Dans un système électronique le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelée la densité électronique pour cet état [3].

Cette quantité est désignée par $\rho(r)$ et sa formule, en termes de ψ , pour l'électron 1, est:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 ds_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{eq.a.})$$

Avec s_1 comme coordonnée de spin

La densité électronique possède les propriétés suivantes :

1. $\rho(r)$ est une fonction positive de seulement trois variables d'espace qui tend vers zéro quand tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons :

$$\begin{cases} \int \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) = N \\ \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0 \end{cases} \quad (\text{eq.b.})$$

2. $\rho(r)$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X)

Hohenberg et Kohn ont prouvé [4] que l'énergie moléculaire fondamentale E_0 , la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$ en chaque point (r) du volume moléculaire.

E_0 est une fonctionnelle de $\rho(r)$ et est représentée par $E_0(\rho)$ avec $\rho(r)$.

4.1) Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Pour démontrer le premier théorème de Hohenberg et Kohn, la densité d'électrons est suffisante pour déterminer le potentiel $v(r)$ à une constante additive près, seul le principe variationnel (minimum d'énergie) pour l'état fondamental [4,5] est employé.

Donc ρ détermine v et n et de là toutes les propriétés de l'état fondamental.

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (\text{eq.c.})$$

4.2) Second théorème de Hohenberg et Kohn

Le second théorème de Hohenberg-Kohn découle du premier théorème et reconsidère le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il dit que pour une densité d'essai $\tilde{\rho}(r)$

$$\tilde{\rho}(r), \text{ tel que } \tilde{\rho}(r) \geq 0 \text{ et } \int \tilde{\rho}(r) dr = n$$

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle \quad (\text{eq.d.})$$

Ou : $[r] n \sim E$ est la fonctionnelle d'énergie de

$$E_v[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{ne}[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}].$$

Cependant les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne nous disent pas comment calculer E_0 à partir de $\rho(r)$, ou comment trouver ρ sans trouver Ψ en premier.

De plus, les théorèmes de Hohenberg et Kohn fournissent les fondements théoriques pour l'obtention de méthodes de calcul toujours plus précises.

5) Les équations de Kohn-Sham :

L'absence d'une expression analytique pour l'hamiltonien (Eq.A.10) a amené Kohn et Sham à reformuler le problème en introduisant des orbitales moléculaires et en scindant l'hamiltonien en terme classique et résiduel.

L'énergie électronique totale d'un système à n -électrons peut-être écrite sans approximation comme [4, 6]

$$\begin{aligned} E^e &= -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i(\vec{r}_1) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_A \int \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} \rho(\vec{r}_1) d(\vec{r}_1) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC} \\ &= T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \end{aligned}$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique de n électrons non-interagissant [7-9] avec la même densité que le système actuel d'électrons interagissant.

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_i \phi_i(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1)$$

Le second terme tient compte de l'attraction électron-noyau, soit du potentiel externe,

Et le troisième terme de l'interaction Coulombienne ($J[\rho]$) entre les deux distributions de charge $\rho(r)$ et $\rho(r)$.

Le dernier terme (l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$) contient la différence entre l'énergie cinétique du système non interagissant $T_s([\rho])$ par rapport au système interagissant ($T[\rho]$), et le terme non classique du potentiel d'interaction électron-électron, soit :

$$E_{XC} = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee} - J[\rho] \text{ (eq.f.)}$$

En appliquant le principe variationnel (eq.d.) et en tenant compte de la contrainte (eq.b.) grâce au multiplicateur de Lagrange, les orbitales $\{\{\phi_i(\vec{r}_i); i=1, \dots, n\}$ de (eq.e.) sont des solutions du système d'équations à un électron de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d(\vec{r}_2) + V_{XC} \right] \phi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_1) \quad (\text{eq.g.})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation VXC est défini comme la dérivée fonctionnelle d'EXC en fonction de la densité électronique :

6) Energie point-Zéro :

Même à une température de 0 degré kelvin, une molécule connaît des phénomènes vibrationnels qui font que son énergie n'est jamais égale à celle donnée par la théorie. La différence entre cette énergie minimale et l'énergie réelle est l'énergie de point zéro. (Plus communément appelée zero point energy ou ZPE).

Il est possible d'estimer la ZPE à l'aide du calcul des fréquences. Cependant, pour calculer la différence d'énergie entre deux molécules, il est parfois possible de négliger la ZPE, lorsque celle-ci varie peu.

7) Méthodes d'analyse de population :

La charge globale d'une molécule peut être fractionnée en diverses charges partielles reliées aux atomes et rendant compte de leurs électronégativités relatives.

Si la charge atomique partielle n'est pas une grandeur observable, ce concept est très utile pour le chimiste dans la mesure où il permet d'élucider une vaste gamme de problèmes chimiques.

D'un point de vue fondamental, la connaissance des charges atomiques va dans le sens d'une meilleure compréhension de la nature de la liaison chimique.

Il n'existe pas une méthode universelle pour mesurer la distribution des électrons sur une molécule : de multiples approches ont été proposées par les chimistes théoriciens et il est parfois difficile de choisir la plus adaptée [10, 11]. Dans ce chapitre nous allons présenter l'analyse de population utilisée dans cette thèse.

7.1) Analyse de la population naturelle NPA (1985) :

Parmi les méthodes d'analyse basées sur une projection de la densité sur une base d'orbitales, l'amélioration la plus aboutie est due à Reed, Weinstock et Weinhold. [12] . Elle consiste à introduire des orbitales atomiques naturelles qui diagonalisent la matrice de densité par bloc atomiques et sur lesquelles on projette la densité électronique.

Les orbitales naturelles sont des orbitales localisées à un centre permettant de décrire l'atome dans son environnement moléculaire, puisqu'elles prennent en compte les deux effets physiques suivants :

– Leur étendue spatiale est optimisée pour tenir compte de la charge atomique effective dans l'environnement moléculaire.

– Elles prennent en compte le confinement stérique (de Pauli) de l'environnement moléculaire :

Lorsque les orbitales des atomes voisins commencent à s'interpénétrer, les fréquences oscillatoires augmentent et l'énergie cinétique croît tout en conservant l'orthogonalité interatomique.

7.2) Analyse de bond naturel NBO :

L'analyse NBO (Natural Bond Analysis) est un prolongement de l'analyse NPA, plus récente et plus complexe. [13] Elle permet de connaître les ordres de liaison.

7.3) Méthodes basées sur le potentiel électrostatique :

Le principe général de ces méthodes, qui datent du milieu des années 80, consiste à ajuster les charges atomiques de manière à reproduire le plus fidèlement possible le potentiel électrostatique moléculaire préalablement calculé. La seule contrainte imposée est que la somme des charges atomiques correspond à la charge globale de la molécule.

8) Les logiciels utilisés :**❖ Logiciel Gaussian [14] :**

Le logiciel Gaussian est un code de modélisation dédié aux calculs théorique. Ce logiciel nous permet de modéliser :

- la réactivité et des spectres de grosses molécules.
- les propriétés magnétiques (déplacement chimiques, constantes de couplage RMN, ...)
- des rotations optiques de molécules chirales.
- les énergies grâce aux méthodes simples Hartree-Fock et Coupled Cluster, mais nous ouvre aussi la possibilité d'affiner notre analyses grâce à des méthodes de haute-précision telles que G3 et CBS-QB3.
- les spectres de vibrations (Raman pré et non résonantes), les couplages vibration/rotation.

9) Calcul des enthalpies de formation :

Dans ce travail nous avons choisi de calculer systématiquement les enthalpies de formation standard (ΔH_f°) des différentes espèces à l'aide de la méthode des réactions isodesmiques.

Nos résultats ont été systématiquement comparés aux valeurs expérimentales disponibles. La méthode des réactions isodesmiques permet de calculer une enthalpie de formation en considérant l'équation chimique équilibrée :



Où A, B, C et D sont des espèces chimiques, et α , β , δ et χ sont les coefficients stœchiométriques. L'enthalpie de réaction ΔH_f° est définie comme la différence entre l'enthalpie standard de formation des produits et l'enthalpie standard de formation des réactifs. Pour la réaction de l'équation ΔH_f° (à 298 K) est donc :

$$\Delta_r H_{298}^0 = [\delta \Delta_f H_{298}^0(C) + \chi \Delta_f H_{298}^0(D)] - [\alpha \Delta_f H_{298}^0(A) + \beta \Delta_f H_{298}^0(B)]$$

Le calcul issu du package Gaussian permet d'accéder aux enthalpies de formation. Ces enthalpies « apparentes » peuvent être utilisées de la même manière pour calculer une enthalpie de réaction. On peut donc écrire :

$$\Delta_r H_{298}^0 = [\delta H_{298}(C) + \alpha H_{298}(D)] - [\alpha H_{298}(A) + \beta H_{298}(C)]$$

Où ΔH_{298} est la quantité obtenue avec un calcul théorique (énergie électronique calculée au niveau CBS-QB3 et calcul de fréquence au niveau B3LYP/CBSB7 dans ce travail). Dès lors, on peut identifier les équations, et si les enthalpies de formation sont connues (expérimentalement) pour toutes les espèces sauf une (par exemple B), son enthalpie de formation peut être déterminée par :

$$\Delta_f H_{298}^0(B) = -\frac{1}{\beta} \left([\delta H_{298}(C) + \chi H_{298}(D)] - [\alpha H_{298}(A) + \beta H_{298}(B)] - [\delta \Delta_f H_{298}^0(C)] \right. \\ \left. + \chi \Delta_f H_{298}^0(D) + \alpha \Delta_f H_{298}^0(A) \right)$$

Cette méthode permet d'obtenir des résultats d'une grande précision car la réaction équilibrée est construite de telle sorte que le nombre et le type de liaisons soient identiques pour les réactifs et les produits (d'où le nom isodesmique).

Dans ce cas une grande partie des erreurs systématiques dues à la méthode de calcul quantique s'annulent (compensation) dans le calcul de l'enthalpie de réaction de l'équation [15]

10) Le modèle de solvation «Modèle de calcul de conducteur polarisable » (CPCM) :

La possibilité d'intégrer les effets dus au solvant pour le calcul des différentes propriétés des systèmes chimiques reste un challenge dans la chimie quantique, car cela implique l'intervention de la mécanique statistique et donc, l'ajout de difficultés d'ordre supérieure.

La majorité des réactions chimiques et biologiques ont cependant lieu en solution, et le désir du chimiste théorique est donc celui de pouvoir posséder et utiliser des modèles permettant de tenir compte des effets dus au solvant.

Tomasi et Persico [16] ont proposé de diviser les différentes approches possibles du traitement des effets de solvant en quatre catégories :

- Equation d'état virielle, fonctions de corrélation
- Simulation de type Monte Carlo ou dynamique moléculaire
- Traitements de type continuum

- Traitements moléculaires

Le modèle CPCM apparaît attractif pour représenter les effets de solvation, en raison du temps de calcul réduit pour simuler une molécule en solution.

Un autre avantage est que le modèle de continuum est une approche systématique où il ne faut pas construire les couches de solvation pour chaque système étudié.

11) Modélisation de l'allure du spectre d'absorption IR :

En théorie, le profil du spectre d'absorption d'une molécule est décrit par une fonction lorentzienne. Cette fonction est caractérisée par un profil très affûté dont la largeur à mi-hauteur renseigne sur la durée de vie associée à l'état électronique excité de la molécule.

Cependant, les molécules en solution ne sont jamais statiques et un autre type d'élargissement vient s'ajouter au profil lorentzien du pic d'absorption. Plus précisément, les molécules colorantes qui entrent en collision avec celles du solvant voient leur structure électronique s'altérer. Il en résulte une modification des énergies d'excitations électroniques des molécules colorantes et un élargissement du pic d'absorption qui est décrit à l'aide d'une fonction gaussienne.

Généralement, ces effets sont importants et le profil gaussien définit dès lors l'allure générale du spectre d'absorption. Les équations des fonctions gaussiennes utilisées pour la simulation de l'allure d'un spectre d'absorption IR prennent alors la forme générale :

$$A(\lambda) = fP_i e^{-4\log 2 \left[\frac{(\lambda - \lambda_{\max})^2}{\gamma^2} \right]}$$

Où A est l'absorbance, f , la force d'oscillateur associée au λ_{\max} et γ , la largeur (en nm) à mi-hauteur du pic d'absorption. p_i est la proportion en espèce i présente en solution. γ^2 , qui représente la largeur de la courbe d'absorption à mi-hauteur (FWHM), est posé à 4000 nm^2 .

Références :

1. Schrödinger, E.A.P., 79, 361.
2. De Broglie, L.A.P., 3, 22.
3. Born, M.O., R. Ann. Phys. 1927, 84, 457.
4. Bouchakri M (2007). Chimie pharmaceutique, d.b.é.P.F.
5. dynamique, F.S.A.p.d.m.d.c.q.e.d. and m.T.d.d.U.N.-S.A. 198-199.
6. T. Ziegler, C.R., 91, 651, (1991).
7. Dewar, M.J.S.Z., E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. J. Am. Chem. Soc. and 1985, 3902.
8. (a) Stewart, J.J.P.J.C.C., 10, 209 and J.J.P.J.C.C. (b) Stewart, 10, 221. (c) Stewart, J. J. P. J. Comp. .
9. (a) Hartree, D.R.P.C.P., 24, 89 and J.C.P.R. (b) Slater, 48, 35.
10. K. B. Wiberg , P.R.R., J. Comput. Chem. 14(1993) 1504. .
11. F. Martin, H.Z., J. Comput. Chem. 26 (2005) 97. .
12. A.E. Reed, R.B.W., F. Weinhold, J. Chem. Phys. 83(1985)735. .
13. A. E. Reed, L.A.C., F. Weinhold, Chem. Rev. 88 (1988) 899. .
14. Frisch, M.J.T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G.E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.;, et al.
15. Lyamine, m., ed. *étude théorique et expérimentale dégradation atmosphérique des composés organiques oxygénés*. 23 juin 2013.
16. Peuckert, J.P.C., 4945, (1978).

Partie II : familles des Phényle urée & Carbamates
Chapitre 03 : Etude des clusters Phényle urées -Eau

I.1)- Etude Introductrice de la structure du Phényle urée (Cycle de base) :

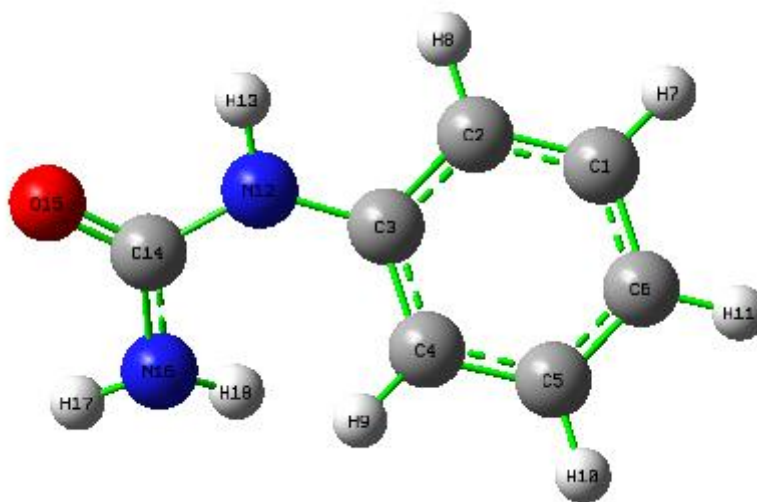


Figure II.3.1. : Structure du Phényle urée (Cycle de base)

Dans un premier temps nous allons examiner la structure de base non substituée des phényle-urée afin de vérifier les méthodes utilisées.

Etat Isolé :

Tableau II.3.1. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C4 C3	1.4022577	C4 C3 C2	119.8748330	C4 C3 C2 C1	0.8240674
C6 C5	1.3987182	C6 C5 C4	120.1470897	C6 C5 C4 C3	2.2461878
H7 C1	1.0830653	H7 C1 C2	119.6624750	H7 C1 C2 C3	-179.9200723
H11 C6	1.0827509	H11 C6 C5	120.0999529	H11 C6 C5 C4	179.1674667
N12 C3	1.4220662	N12 C3 C2	120.6124730	N12 C3 C2 C1	179.0272880
H13 N12	1.0111318	H13 N12 C3	117.8042914	H13 N12 C3 C2	-47.2103702
C14 N12	1.3914989	C14 N12 C3	124.8585793	C14 N12 C3 C2	104.1217494
O15 C14	1.2331185	O15 C14 N12	121.3946676	O15 C14 N12 C3	-168.1494510
N16 C14	1.3787521	N16 C14 N12	115.6100597	N16 C14 N12 C3	9.9664868
H17 N16	1.0070750	H17 N16 C14	120.0083697	H17 N16 C14 N12	18.9112232
H18 N16	1.0075924	H18 N16 C14	113.9450821	H18 N16 C14 N12	164.7535380

Etat Solvaté :

Tableau II.3.2. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p):

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C4 C3	1.4019453	C4 C3 C2	120.2154627	C4 C3 C2 C1	0.9848735
C6 C5	1.3993078	C6 C5 C4	120.1939903	C6 C5 C4 C3	2.3380386
H7 C1	1.0829573	H7 C1 C2	119.6190769	H7 C1 C2 C3	119.6190769
H11 C6	1.0827045	H11 C6 C5	120.0745227	H11 C6 C5 C4	179.1746210
N12 C3	1.4247886	N12 C3 C2	120.0145412	N12 C3 C2 C1	178.7539872
H13 N12	1.0118979	H13 N12 C3	117.5182337	H13 N12 C3 C2	-46.1545944
C14 N12	1.3801547	C14 N12 C3	125.0213669	C14 N12 C3 C2	107.9964611
O15 C14	1.2450672	O15 C14 N12	121.0432811	O15 C14 N12 C3	-170.6564494
N16 C14	1.3710277	N16 C14 N12	116.4941885	N16 C14 N12 C3	7.2683943
H17 N16	1.0081833	H17 N16 C14	119.7539515	H17 N16 C14 N12	119.7539515
H18 N16	1.0086003	H18 N16 C14	114.8220677	H18 N16 C14 N12	163.2924159

Les études structurales effectuées sur la structure isolée et solvatée montrent une parfaite corrélation avec les données tabulées dans les handbooks. La longueur de la liaison C-C du cycle est à une valeur de 1,40 Å. La longueur de la liaison N-H est à une valeur de 1,01 Å. Le cycle benzénique est légèrement tordu d'un angle dièdre de 1°.

I.2)- - Analyse vibrationnelle des structures (courbes FTIR) :

Etat isolé :

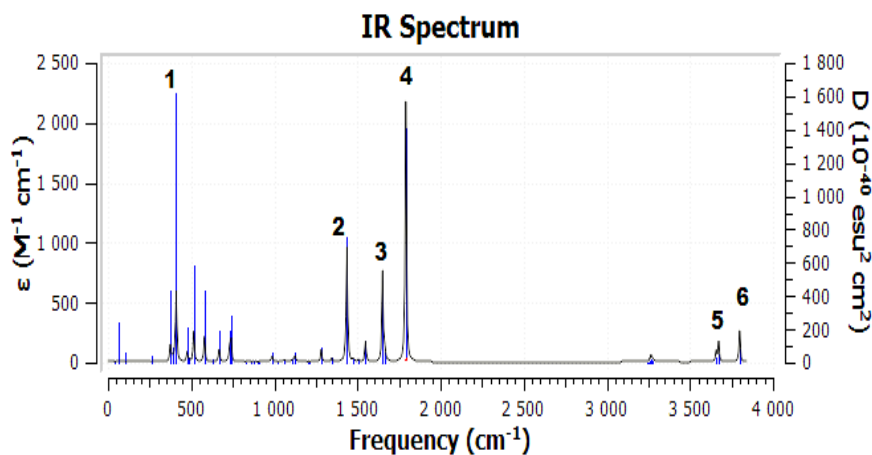


Figure II.3.2. : Spectre FTIR de la Phényle urée (Cycle de base) dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	406.37	12.2668
2	1431.13 1437.29	32.6671 269.9206
3	1651.84 1666.26	203.5136 24.9275
4	1791.15	631.0045
5	3673.29	50.1629
6	3799.28	77.6960

Tableau II.3.3. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR de la Phényle urée (Cycle de base) dans la phase gazeuse

Etat solvatoé :

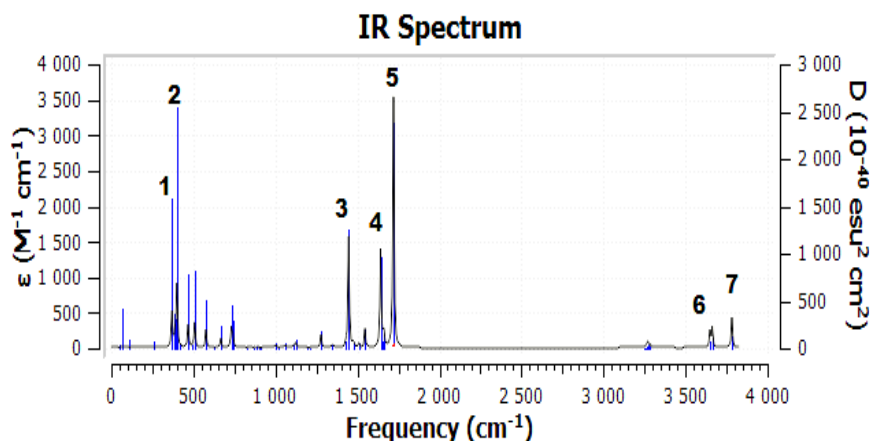


Figure II.3.3. : Spectre FTIR de la Phényle urée (Cycle de base) solvatoé

Tableau II.3.4. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR de la Phényle urée (Cycle de base) solvatoé

Mode	Fréquence	Intensité
1	369.53	146.3724
2	390.77 399.41	30.1556 254.4986
3	1431.63 1446.86	22.8878 456.1903
4	1641.57 1649.92	396.2340 30.6346
5	1719.97	1024.2571
6	3648.79 3662.98	69.8472 86.4488
7	3782.62	125.3428

L'analyse vibrationnelle des structures optimisées (isolé et solvaté) confirme leur stabilité par l'absence des fréquences imaginaires.

I.3)- Complexes (structure de base-H₂O) :

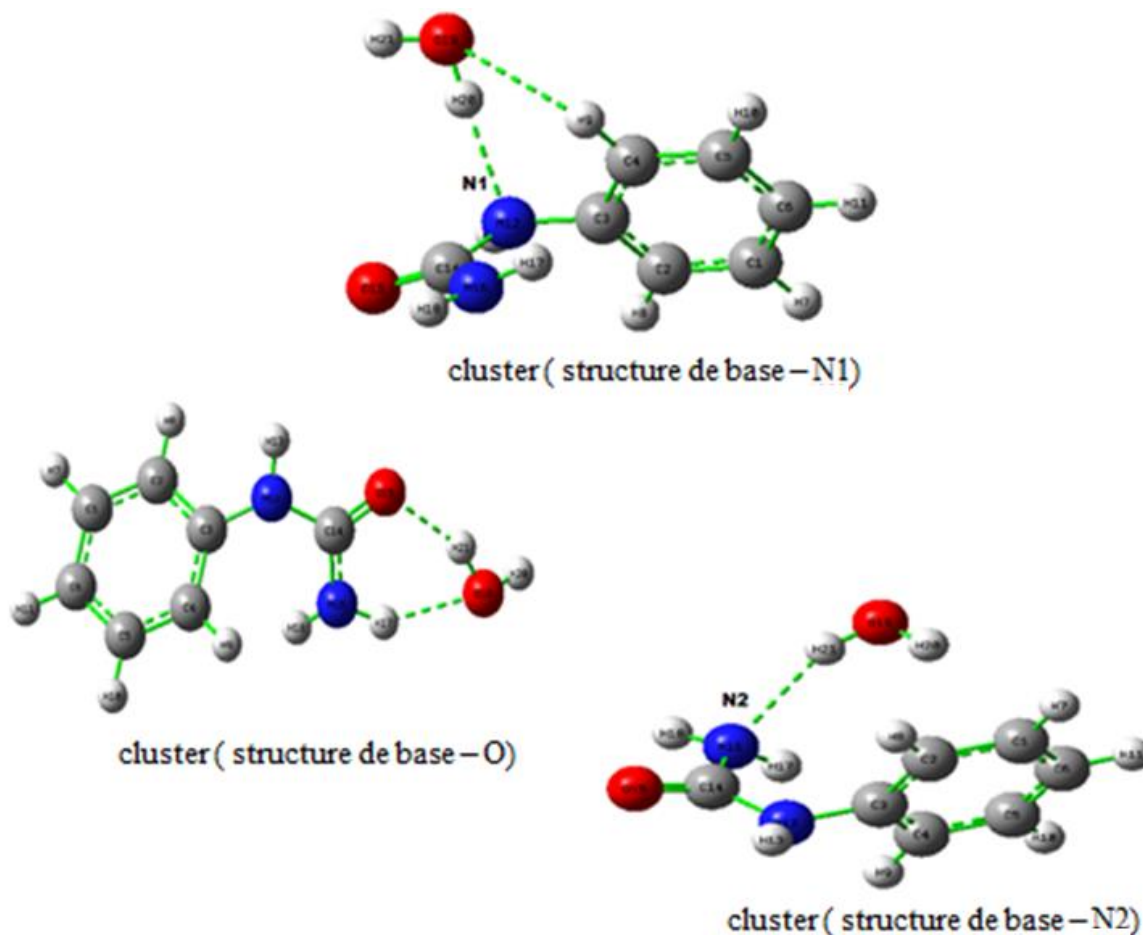


Figure II.3.4. : Structures des clusters Phényle urée (Cycle de base) -H₂O

Il existe trois possibilités des interactions électrostatiques entre la structure de base et la molécule d'eau créant ainsi trois clusters : le cluster N1, le cluster o et le cluster N2.

Remarquant que les deux premiers clusters sont stabilisés par une double interaction électrostatique formant un cycle à six chaînons.

Etat Isolé :

- **Cluster (Phényle urée -H₂O) Position N1**

Tableau II.3.5. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C4 C3	1.4017082	C4 C3 C2	120.3167430	C4 C3 C2 C1	0.6740894
H7 C1	1.0830262	H7 C1 C2	119.6644516	H7 C1 C2 C3	-179.8807779
N12 C3	1.4327216	N12 C3 C2	120.4094800	N12 C3 C2 C1	179.4964926
H13 N12	1.0146255	H13 N12 C3	114.8919054	H13 N12 C3 C2	-38.0682125
C14 N12	1.4094885	C14 N12 C3	122.3162259	C14 N12 C3 C2	97.9195239
O15 C14	1.2322498	O15 C14 N12	120.5577444	O15 C14 N12 C3	-161.8230352
N16 C14	1.3695733	N16 C14 N12	115.6220174	N16 C14 N12 C3	18.1594226
H17 N16	1.0073672	H17 N16 C14	120.1748809	H17 N16 C14 N12	16.1682545
H18 N16	1.0076275	H18 N16 C14	114.6684514	H18 N16 C14 N12	164.5826687
H20 N12	2.10606	H20 N12 C3	106.74569	H20 N12 C3 C4	24.24232
H21 O19	0.96433	H21 O19 H20	105.25630	H21 O19 H20 N12	-128.90355
O19 H9	2.43742	O19 H9 C4	134.71191	O19 H9 C4 C3	-27.48654

Les deux ponts d'hydrogène du cluster ont les valeurs suivantes : H20 N12 à 2.1 Å et le O19 H9 à 2.44 Å .remarquant une légère élongation de cette valeur dans son état solvaté d'une grandeur de 0.45 Å.

- **Cluster (Phényle urée -H₂O) Position O :**

Tableau II.3.6. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C4 C3	1.4032469	C4 C3 C2	119.8857101	C4 C3 C2 C1	0.6076069
H7 C1	1.0830428	H7 C1 C2	119.6019740	H7 C1 C2 C3	-179.7593370
N12 C3	1.4167180	N12 C3 C2	119.6803075	N12 C3 C2 C1	177.6957046
H13 N12	1.0104457	H13 N12 C3	118.4737094	H13 N12 C3 C2	-39.6045832
C14 N12	1.3830285	C14 N12 C3	126.8483036	C14 N12 C3 C2	122.2459774
O15 C14	1.2449501	O15 C14 N12	119.9267510	O15 C14 N12 C3	-174.9425258
N16 C14	1.3683635	N16 C14 N12	116.7792372	N16 C14 N12 C3	7.7255109
H17 N16	1.0077384	H17 N16 C14	119.1281040	H17 N16 C14 N12	-22.2330159
H18 N16	1.0143318	H18 N16 C14	114.4770177	H18 N16 C14 N12	-168.8899435
H21 O15	1.88540	H21 O15 C14	109.12572	H21 O15 C14 N16	-7.75687
O19 H17	2.06198	O19 H17 N16	141.95967	O19 H17 N16 C14	-15.57486
H20 O19	0.96303	H20 O19 H21	106.52617	H20 O19 H21 O15	-137.76148

La longueur des deux ponts hydrogène sont H21 O15 à 1.9 Å et O16 H17 à 2.06 Å.

- Cluster (Phényle urée -H₂O) Position N2 :

Tableau II.3.7. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C4 C3	1.4032469	C4 C3 C2	119.8857101	C4 C3 C2 C1	0.6076069
H7 C1	1.0830428	H7 C1 C2	119.6019740	H7 C1 C2 C3	-179.7593370
N12 C3	1.4167180	N12 C3 C2	119.6803075	N12 C3 C2 C1	177.6957046
H13 N12	1.0104457	H13 N12 C3	118.4737094	H13 N12 C3 C2	-39.6045832
C14 N12	1.3830285	C14 N12 C3	126.8483036	C14 N12 C3 C2	122.2459774
O15 C14	1.2449501	O15 C14 N12	119.9267510	O15 C14 N12 C3	-174.9425258
N16 C14	1.3683635	N16 C14 N12	116.7792372	N16 C14 N12 C3	7.7255109
H17 N16	1.0077384	H17 N16 C14	119.1281040	H17 N16 C14 N12	-22.2330159
H18 N16	1.0143318	H18 N16 C14	114.4770177	H18 N16 C14 N12	-168.8899435
H21 O15	1.88540	H21 O15 C14	109.12572	H21 O15 C14 N16	-7.75687
O19 H17	2.06198	O19 H17 N16	141.95967	O19 H17 N16 C14	-15.57486
H20 O19	0.96303	H20 O19 H21	106.52617	H20 O19 H21 O15	-137.76148

Etat solvaté :

- Cluster (Phényle urée -H₂O) Position N1 :

Tableau II.3.8. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C4 C3	1.4013209	C4 C3 C2	120.3282215	C4 C3 C2 C1	0.9392963
H7 C1	1.0828900	H7 C1 C2	119.5781411	H7 C1 C2 C3	-179.9350917
N12 C3	1.4330131	N12 C3 C2	120.2222104	N12 C3 C2 C1	179.1145233
H13 N12	1.0157647	H13 N12 C3	114.3587863	H13 N12 C3 C2	-33.4056359
C14 N12	1.4043434	C14 N12 C3	122.3655515	C14 N12 C3 C2	102.5192813
O15 C14	1.2412257	O15 C14 N12	120.0739649	O15 C14 N12 C3	-162.5876510
N16 C14	1.3587031	N16 C14 N12	116.4613653	N16 C14 N12 C3	17.6099238
H17 N16	1.0071936	H17 N16 C14	121.5663016	H17 N16 C14 N12	10.1281386
H18 N16	1.0078396	H18 N16 C14	116.6480870	H18 N16 C14 N12	167.0974345

- Cluster (Phényle urée -H₂O) Position O :

Tableau II.3.9. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C4 C3	1.4022368	C4 C3 C2	120.2504175	C4 C3 C2 C1	0.9680123
H7 C1	1.0829215	H7 C1 C2	119.5762567	H7 C1 C2 C3	-179.8579885
N12 C3	1.4220317	N12 C3 C2	119.4855060	N12 C3 C2 C1	178.0207538
H13 N12	1.0116919	H13 N12 C3	117.8591066	H13 N12 C3 C2	-40.5229115
C14 N12	1.3731935	C14 N12 C3	126.0095823	C14 N12 C3 C2	118.6474352
O15 C14	1.2540456	O15 C14 N12	120.2231610	O15 C14 N12 C3	-173.6949764
N16 C14	1.3654780	N16 C14 N12	117.3469159	N16 C14 N12 C3	9.5498901
H17 N16	1.0090704	H17 N16 C14	119.3208792	H17 N16 C14 N12	-22.1699012
H18 N16	1.0122795	H18 N16 C14	114.7591830	H18 N16 C14 N12	-167.9584245
H21 O15	1.83991	H21 O15 C14	110.24505	H21 O15 C14 N16	-10.14985
O19 H17	2.20918	O19 H17 N16	139.62988	O19 H17 N16 C14	-16.82850
H20 O19	0.96511	H20 O19 H21	105.84231	H20 O19 H21 O15	-133.75552

- Cluster (Phényle urée -H₂O) Position N2 :

Tableau II.3.10. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C4 C3	1.4006862	C4 C3 C2	120.2324167	C4 C3 C2 C1	2.5027249
H7 C1	1.0830211	H7 C1 C2	119.5950875	H7 C1 C2 C3	179.8318974
N12 C3	1.4268533	N12 C3 C2	119.6295598	N12 C3 C2 C1	-179.8655015
H13 N12	1.0127800	H13 N12 C3	116.9872448	H13 N12 C3 C2	-44.1314620
C14 N12	1.3777911	C14 N12 C3	124.4736785	C14 N12 C3 C2	105.9648907
O15 C14	1.2401789	O15 C14 N12	121.7321934	O15 C14 N12 C3	-163.3726570
N16 C14	1.3892477	N16 C14 N12	116.0633766	N16 C14 N12 C3	13.9216233
H17 N16	1.0116894	H17 N16 C14	117.0096581	H17 N16 C14 N12	32.1151150
H18 N16	1.0122173	H18 N16 C14	111.7193571	H18 N16 C14 N12	164.2297072
H21 N16	2.08966	H21 N16 C14	109.67364	H21 N16 C14 N12	-74.45744
H20 O19	0.96678	H20 O19 H21	104.04575	H20 O19 H21 N16	-29.18675

Par contre, le cluster de la position N2 est stabilisé par la création d'une seule liaison Hydrogène H21 N16 qui a une longueur de 2.2 Å.

I.4) Analyse vibrationnelle (courbes FTIR) des clusters (Phényle urée -H₂O) :

Etat isolé :

- **Cluster (Phényle urée -H₂O) Position N1 :**

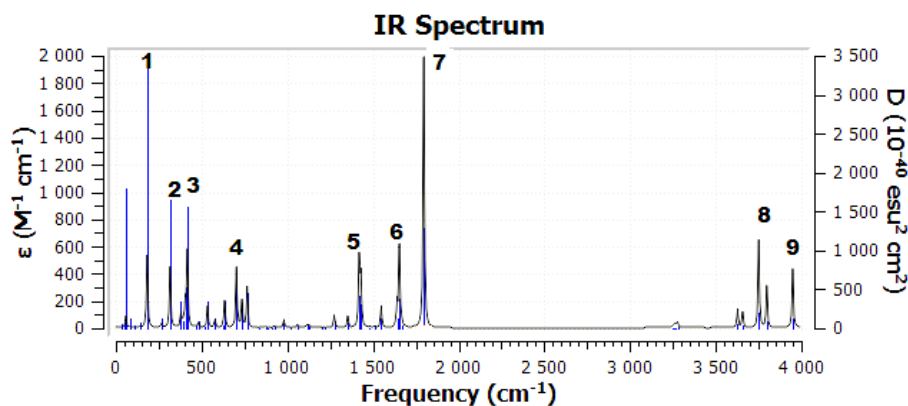


Figure II.3.5. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée -H₂O) Position N 1 dans la phase gazeuse

Tableau II.3.11. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée -H₂O) Position N 1 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	182.29	156.1144
2	316.10	130.5837
3	405.25	53.7518
4	703.58	129.6513
5	1429.91	109.8438
6	1641.11	52.7274
	1653.48	15.0939
7	1796.72	576.7660
8	3751.28	187.6841
	3797.96	89.9345
9	3949.32	127.0116

- Cluster (Phényle urée -H₂O) Position O :

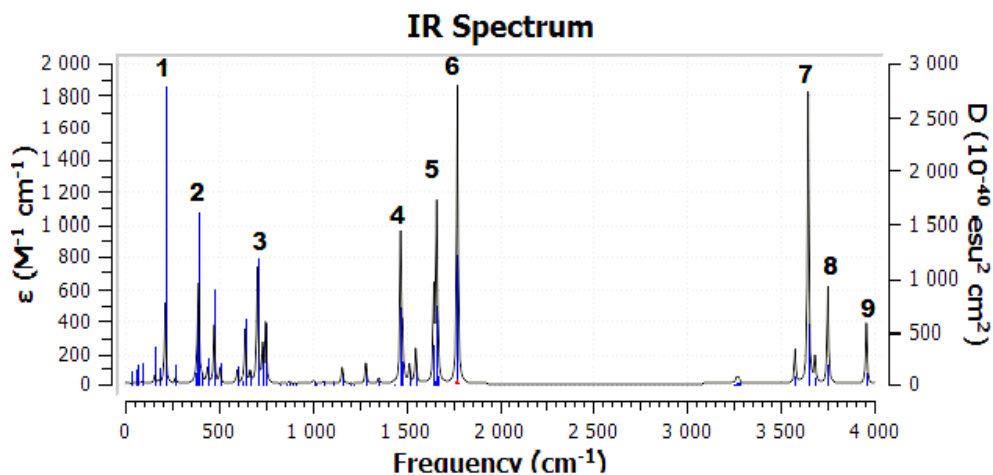


Figure II.3.6. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée -H₂O) Position O dans la phase gazeuse

Tableau II.3.12. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée -H₂O) Position O dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	213.98	149.1071
2	387.05	68.2327
	392.25	157.5718
3	705.86	209.2258
4	1470.93	267.3843
	1481.01	83.8056
5	1663.69	310.2720
	1669.59	32.4496
6	1773.93	538.0930
7	3646.59	526.9818
	3683.62	50.6009
8	3752.37	179.2945
9	3957.55	112.7586

- Cluster (Phényle urée -H₂O) Position N2 :

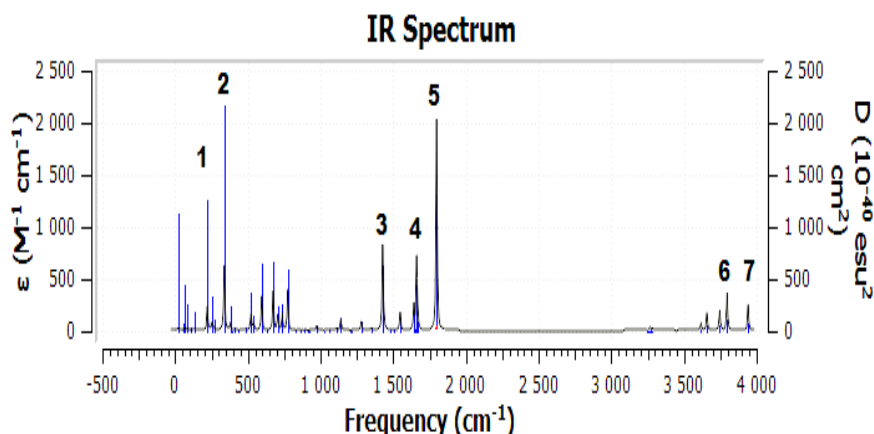


Figure II.3.7. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée -H₂O) Position N2 dans la phase gazeuse

Tableau II.3.13. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée -H₂O) Position N2 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	221.94	69.8010
2	337.87	183.0668
3	1427.25	228.1743
4	1642.59	66.3741
	1649.74	5.4294
	1661.45	183.6490
	1665.01	42.1913
5	1798.87	589.3720
6	3797.33	107.0817
7	3941.97	73.4467

La région spectrale de ce cluster s'allonge de la valeur de 200 à 3950cm⁻¹.

Notant que le pic dégénéré aux alentours de 1650 cm⁻¹ correspond aux absorptions du carbonyle C=O et le pic à 1770 cm⁻¹ correspond à la vibration de la liaison N-H.

Etat solvaté :

- Cluster (Phényle urée -H₂O) Position N1 :

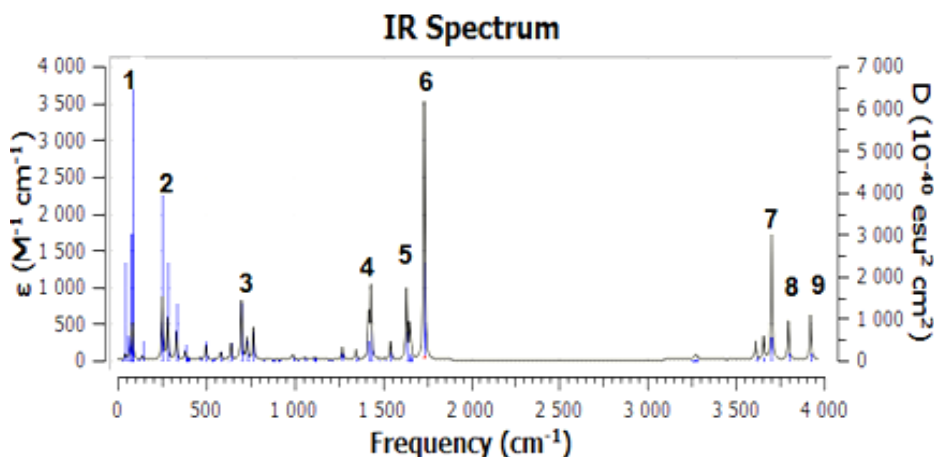


Figure II.3.8. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée -H₂O) Position N1 état solvaté

Tableau II.3.14. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée -H₂O) Position N1 état solvaté

Mode	Fréquence	Intensité
1	85.27	137.5875
2	253.46	249.3318
	283.10	166.3273
3	700.57	236.8722
4	1421.72	170.6568
	1433.59	284.5647
5	1634.68	276.9787
	1651.93	69.9188
	1653.82	67.3712
6	1735.60	1019.9529
7	3703.48	496.4214
8	3797.76	156.8305
9	3922.31	181.0636

- Cluster (Phényle urée -H₂O) Position O :

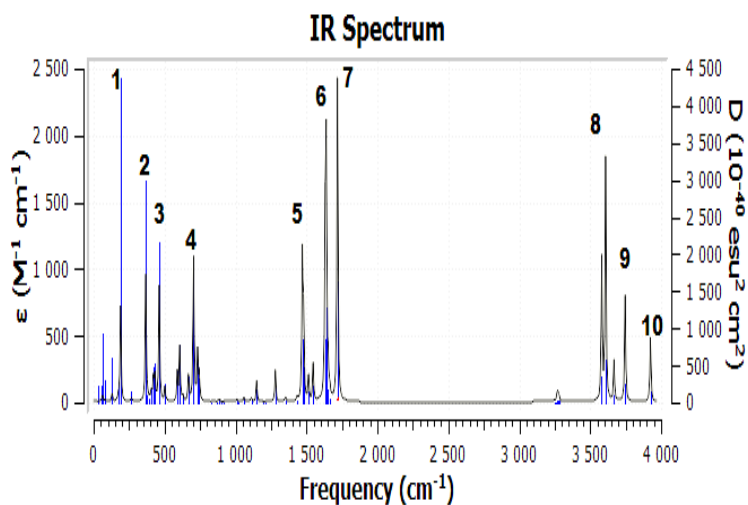


Figure II.3.9. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée -H₂O) Position O état solvaté

Tableau II.3.15. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée -H₂O) Position O état solvaté

Mode	Fréquence	Intensité
1	176.62	11.7147
	189.98	208.7415
2	367.74	275.7417
3	461.94	251.7276
4	704.49	314.0128
5	1471.18	311.1144
	1479.73	178.8375
6	1631.95	352.3788
	1639.26	524.5364
	1652.53	74.8178
7	1718.62	701.9200
8	3581.63	309.7132
	3608.82	527.5408
9	3747.01	232.3352
10	3925.10	142.0138

- Cluster (Phényle urée -H₂O) Position N2 :

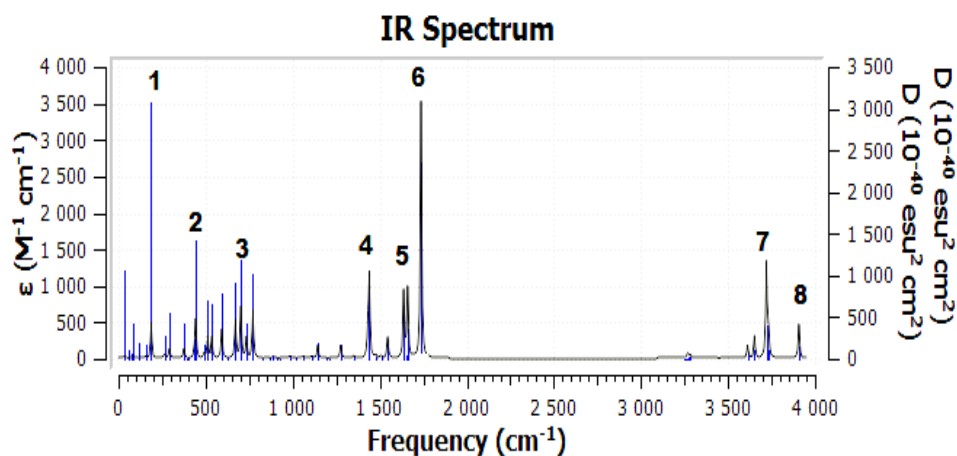


Figure II.3.10. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée -H₂O) Position N2 état solvato

Tableau II.3.16. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée -H₂O) Position N2 état solvato

Mode	Fréquence	Intensité
1	187.88	144.8500
2	435.67 443.32	24.9566 156.8154
3	703.05	207.8903
4	1432.85	116.8892
5	1637.60 1649.57	265.3773 20.5801
6	1737.39	1021.0689
7	3720.81 3733.51	380.3191 103.9170
8	3907.24	138.0711

Les pics aux environs de 3600 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations stéréo-symétrique des liaisons N-C-N.

I.5) Etude thermodynamique de la formation des clusters (Phényle urée -H₂O) :

Tableau II.3.17. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes
(Phényle urée -H₂O) calculés dans plusieurs niveaux :

DFT/ B3LYP-							
6-31G**	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
Isolé	N1	2.292	1.693019282	-6.928959899	-28.919	15.43045861	
	O	2,54	-2,34374612	-11,787766	-31,674	2,63428488	
	N2	2,37	4,1346568	-4,50300817	-28,97	2,12913973	
Solvaté	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
	N1	2.13	3.786389306	-4.525598514	-27.879	15.14180424	
	O	1,898	1,20732828	-25,5910924	-30,861	2,37888851	
	N2	2,409	5,14181284	-21,2957899	-29,649	2,25401412	
6-31G+++**	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
	Isolé	N1	2,017	4,885157565	-1,96912324	-22,989	1,357929476
		O	2.302	0.59864406	-8,33332616	-29.957	2.214481026
N2		2,361	5,038273775	-3,36658847	-28,19	2,100901806	
Solvaté	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.)	ΔZPE/(kcal/mol)	
	N1	2,081	6,83734351	-0,22966848	-23,705	1,46711721	
	O	2,12	4,46786764	-4,51053829	-28,126	1,91013892	
	N2	2,298	6,6779561	-0,98205237	-25,695	1,95155455	
cc-pvdz	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
	Isolé	N1	2,071	4,30722521	-3,60504208	-26,536	1,56375367
		O	2,454	-2,89156378	-12,3525245	-31,731	2,53576589
N2		2,424	2,9392545	-5,96196776	-29,855	2,24522899	
Solvaté	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
	N1	2.099	5.53777134	-2.57655401	-27.216	1.6779604	
	O	2.371	0.28049675	-9.080062465	-31.396	2.428461765	
	N2	2.48	3.766312019	-5.283002481	-30.351	2.370103382	
aug-cc-pvdz	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
	Isolé	N1	1,915	5,30120026	-1,31965248	-22,208	1,15838254
		O	2,221	1,26694168	-7,44163516	-29,21	2,06387875
N2		1,98	5,26919727	-1,05484347	-21,214	1,3673432	
Solvaté	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
	N1	1.966	6.527981328	-0.10102903	-22.233	1.243723829	
	O	2.109	4.472260206	-3.7782347	-27.673	1.863075706	
	N2	2.021	6.133277853	-0.432981555	-22.024	1.450174455	
MP2							
6-31G**	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
Isolé	N1	2,081	3,44188687	-4,18423335	-25,577	1,52547559	
	O	2,57	-1,81726751	-11,0673851	-31,026	2,59098673	

	N2	2,382	3,27434457	-5,25852961	-28,618	2,11094196
Solvaté	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$
	N1	2.14	5.150597976	-3.039028508	-27.47	1.764556714
	O	2.378	1.662272666	-7.245224687	-29.877	2.302332355
	N2	2.423	4.444649789	-4.243219239	-29.14	2.230168763
6-31G++**	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$
Isolé	N1	2,362	3,26053936	-5,14934296	-28,204	2,09462671
	O	2,455	-0,38905589	-9,55257712	-30,733	2,42532422
	N2	2,303	3,51091565	-4,7295391	-27,636	1,97728243
Solvaté	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$
	N1	2,247	5,03137117	-2,49623279	-25,246	1,78526453
	O	2,286	3,9501723	-4,73330416	-29,125	2,13604234
	N2	2,343	5,7071989	-2,96121733	-29,074	2,13604234

Les calculs énergétiques montrent que le phénomène de la formation des clusters est plus favorisée par rapport à la position O car la valeur ΔG est minimale soit : -0,39 kcal/mol.

I.6) Analyse des orbitales frontières des clusters étudiées :

Les écarts énergétiques entre les deux niveaux (HOMO-LUMO) démontrent la stabilité des trois clusters étudiés dans l'état isolé de la position O ainsi que dans l'état solvaté avec un écart d'une valeur de 0.38 ev

II) Clusters (Linuron-H₂O) :

L'un des dérivées de la famille des phényle-urée : Linuron.

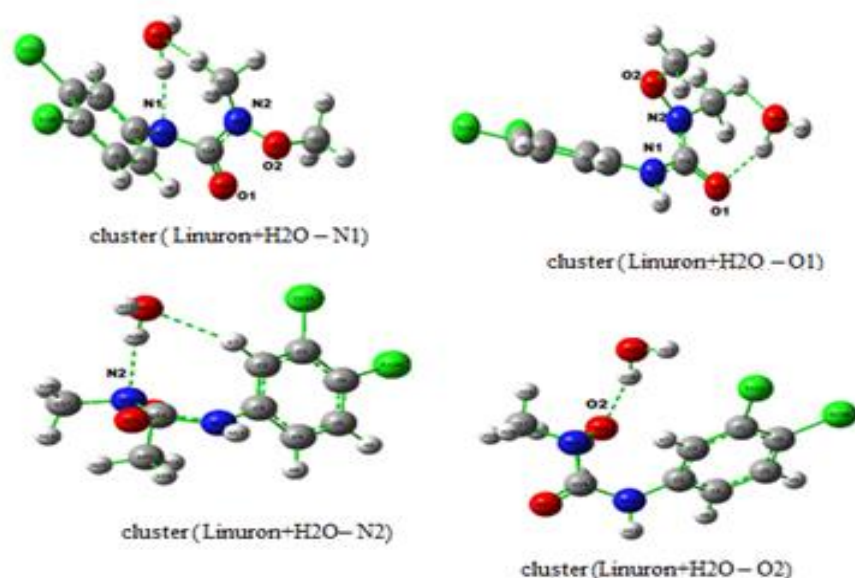


Figure II.3.11. : Différentes structures possibles des Clusters (Linuron-H₂O)

Le balayage des symétries possibles pour la Compléxation de Linuron avec H₂O donne naissance à 4 clusters : Cluster N1, Cluster O1, Cluster N2 et le Cluster O2.

II.1) Etude structurale des clusters (Linuron-H₂O) :

Etat Isolé :

- **Cluster (Linuron-H₂O) Position N1 :**

Tableau II.3.18. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C5 C4	1.3938166	C5 C4 C3	119.4975060	C5 C4 C3 C2	-0.1606121
C6 C5	1.3992028	C6 C5 C4	120.6580638	C6 C5 C4 C3	0.3522748
H8 C4	1.0843544	H8 C4 C3	120.3776818	H8 C4 C3 C2	179.1903068
CL10 C6	1.7292748	CL10 C6 C5	118.9456824	CL10 C6 C5 C4	179.3508778
CL11 C1	1.7290847	CL11 C1 C2	118.4182317	CL11 C1 C2 C3	-179.9958452
N12 C3	1.4418777	N12 C3 C2	118.5355996	N12 C3 C2 C1	179.7590098
H13 N12	1.0189800	H13 N12 C3	111.7273468	H13 N12 C3 C2	-86.5147064
C14 N12	1.4220472	C14 N12 C3	116.6088738	C14 N12 C3 C2	150.7768289
O15 C14	1.2315612	O15 C14 N12	122.1374920	O15 C14 N12 C3	120.4973732
N16 C14	1.3783363	N16 C14 N12	114.1056093	N16 C14 N12 C3	-65.6956942
C17 N16	1.4555621	C17 N16 C14	128.0480793	C17 N16 C14 N12	12.4610010
H18 C17	1.0916801	H18 C17 N16	111.6939849	H18 C17 N16 C14	81.4160411
O21 N16	1.4095230	O21 N16 C14	113.0502831	O21 N16 C14 N12	158.3324681
C22 O21	1.4398714	C22 O21 N16	109.1805404	C22 O21 N16 C14	94.5673806
H23 C22	1.0873038	H23 C22 O21	104.5231727	H23 C22 O21 N16	177.5262816
H27 N12	2.02553	H27 N12 C3	108.31995	H27 N12 C3 C2	26.62680
O26 H7	2.49189	O26 H7 C2	125.85302	O26 H7 C2 C3	-38.49757
H28 O26	0.96427	H28 O26 H27	106.23842	H28 O26 H27 N12	179.48136

- Cluster (Linuron-H₂O) Position O1 :

Tableau II.3.19. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4183204	N12 C3 C2	121.6666716	N12 C3 C2 C1	179.6117519
H13 N12	1.0124141	H13 N12 C3	116.6380861	H13 N12 C3 C2	-124.562112
C14 N12	1.3810708	C14 N12 C3	128.2674004	C14 N12 C3 C2	29.5870391
O15 C14	1.2454575	O15 C14 N12	121.1752930	O15 C14 N12 C3	-151.735929
N16 C14	1.3764880	N16 C14 N12	116.7864975	N16 C14 N12 C3	27.7577999
C17 N16	1.4566249	C17 N16 C14	120.7756788	C17 N16 C14 N12	174.2273829
H18 C17	1.0871766	H18 C17 N16	106.8973050	H18 C17 N16 C14	162.4019055
O21 N16	1.4089366	O21 N16 C14	116.9884639	O21 N16 C14 N12	26.5898117
C22 O21	1.4465835	C22 O21 N16	110.8740889	C22 O21 N16 C14	70.5351814
H23 C22	1.0872398	H23 C22 O21	104.0600310	H23 C22 O21 N16	178.1981715
O26 H19	2.50545	O26 H19 C17	125.50272	O26 H19 C17 N16	46.64677
H27 O15	1.94530	H27 O15 C14	102.84918	H27 O15 C14 N16	69.13919

- Cluster (Linuron-H₂O) Position N2 :

Tableau II.3.20. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C5 C4	1.3939908	C5 C4 C3	119.7219656	C5 C4 C3 C2	-2.1106580
C6 C5	1.3982454	C6 C5 C4	120.4242263	C6 C5 C4 C3	0.2616807
H8 C2	1.0833813	H8 C2 C3	119.8148051	H8 C4 C3 C2	179.3075074
CL10 C6	1.7303299	CL10 C6 C5	118.9874581	CL10 C6 C5 C4	-178.8279189
CL11 C5	1.7289252	CL11 C5 C4	118.3003925	CL11 C5 C4 C3	178.6630089
N12 C3	1.4265499	N12 C3 C2	121.2522149	N12 C3 C2 C1	-179.9894388
H13 N12	1.0129135	H13 N12 C3	117.1253593	H13 N12 C3 C2	-108.5847445
C14 N12	1.3752495	C14 N12 C3	129.1292498	C14 N12 C3 C2	50.5866575
O15 C14	1.2345564	O15 C14 N12	122.5719115	O15 C14 N12 C3	-159.8813320
N16 C14	1.4115257	N16 C14 N12	116.9547612	N16 C14 N12 C3	18.2956550
C17 N16	1.4644849	C17 N16 C14	115.9520099	C17 N16 C14 N12	163.4057542
H18 C17	1.0870953	H18 C17 N16	106.6971397	H18 C17 N16 C14	176.6760348
O21 N16	1.4199467	O21 N16 C14	115.1525249	O21 N16 C14 N12	28.2336558
C22 O21	1.4404278	C22 O21 N16	112.2447511	C22 O21 N16 C14	69.3726039
H23 C22	1.0872436	H23 C22 O21	104.0863140	H23 C22 O21 N16	-173.0046862
H28 N16	2.04910	H28 N16 C14	100.07392	H28 O26 C14 N12	-92.13659
O26 H7	2.31055	O26 H7 C2	156.48644	O26 H7 C2 C3	-70.52550

- Cluster (Linuron-H₂O) Position O2 :

Tableau II.3.21. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4216378	N12 C3 C2	121.2919032	N12 C3 C2 C1	-178.4494469
H13 N12	1.0130926	H13 N12 C3	116.7075486	H13 N12 C3 C2	-114.9164831
C14 N12	1.3879241	C14 N12 C3	125.9083783	C14 N12 C3 C2	33.8797978
O15 C14	1.2337563	O15 C14 N12	122.6383756	O15 C14 N12 C3	-149.4575004
N16 C14	1.3930036	N16 C14 N12	115.3176158	N16 C14 N12 C3	29.5467602
C17 N16	1.4563121	C17 N16 C14	119.0498271	C17 N16 C14 N12	170.9633192
H18 C17	1.0871557	H18 C17 N16	107.0480253	H18 C17 N16 C14	170.0926314
O21 N16	1.4164126	O21 N16 C14	115.3802280	O21 N16 C14 N12	29.2845711
C22 O21	1.4427310	C22 O21 N16	112.3203318	C22 O21 N16 C14	71.4237853
H23 C22	1.0870412	H23 C22 O21	104.3283795	H23 C22 O21 N16	-177.5893839
H28 O21	1.94502	H28 O21 N16	101.64895	H28 O21 N16 C17	78.15862

La stabilisation de ce cluster passe par la création d'un cycle à deux ponts hydrogènes :

O-H et N-H pour les clusters N1 O1 N2 O2 ainsi par un simple pont hydrogène O-H pour le cluster O2. Ces ponts ont une valeur approximative de 2,5 Å pour le pont O- H et d'une valeur de 2 Å pour le pont N-H.

Etat solvaté :

- Cluster (Linuron-H₂O) Position N1 :

Tableau II.3.22. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4356491	N12 C3 C2	117.9938494	N12 C3 C2 C1	178.9968665
H13 N12	1.0186019	H13 N12 C3	112.3360779	H13 N12 C3 C2	-76.4630718
C14 N12	1.4141207	C14 N12 C3	118.8897329	C14 N12 C3 C2	156.1560876
O15 C14	1.2379604	O15 C14 N12	121.9744448	O15 C14 N12 C3	123.3192633
N16 C14	1.3701384	N16 C14 N12	114.4101655	N16 C14 N12 C3	-63.1493289
C17 N16	1.4554177	C17 N16 C14	129.0540481	C17 N16 C14 N12	10.6364446
H18 C17	1.0907668	H18 C17 N16	111.3719780	H18 C17 N16 C14	86.8135518
O21 N16	1.4053346	O21 N16 C14	113.8913434	O21 N16 C14 N12	162.8283262
C22 O21	1.4450632	C22 O21 N16	109.0646844	C22 O21 N16 C14	98.2408938
H23 C22	1.0866759	H23 C22 O21	104.6537614	H23 C22 O21 N16	178.2044691
H27 N12	2.03007	H27 N12 C3	110.82507	H27 N12 C3 C2	33.05093
O26 H7	2.88791	O26 H7 C2	121.17544	O26 H7 C2 C3	-38.34994

- **Cluster (Linuron-H₂O) Position O1 :**

Tableau II.3.23. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4182269	N12 C3 C2	121.1004592	N12 C3 C2 C1	179.7747271
H13 N12	1.0130577	H13 N12 C3	116.8791621	H13 N12 C3 C2	-123.2641815
C14 N12	1.3737888	C14 N12 C3	127.7006743	C14 N12 C3 C2	34.4803296
O15 C14	1.2499631	O15 C14 N12	121.3609251	O15 C14 N12 C3	-151.8164331
N16 C14	1.3756253	N16 C14 N12	117.1440418	N16 C14 N12 C3	27.2408372
C17 N16	1.4570572	C17 N16 C14	120.6428906	C17 N16 C14 N12	173.4252996
H18 C17	1.0865000	H18 C17 N16	106.9778938	H18 C17 N16 C14	166.7371021
O21 N16	1.4087011	O21 N16 C14	116.8986607	O21 N16 C14 N12	25.6921853
C22 O21	1.4475155	C22 O21 N16	111.0827773	C22 O21 N16 C14	71.8844588
H23 C22	1.0866002	H23 C22 O21	104.3149025	H23 C22 O21 N16	-179.5217596
H27 O15	1.85937	H27 O15 C14	125.93062	H27 O15 C14 N16	51.48602

- **Cluster (Linuron-H₂O) Position N2 :**

Tableau II.3.24. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4228840	N12 C3 C2	120.5093232	N12 C3 C2 C1	-179.7290962
H13 N12	1.0132630	H13 N12 C3	117.4107798	H13 N12 C3 C2	-111.8290590
C14 N12	1.3682993	C14 N12 C3	128.6445360	C14 N12 C3 C2	53.6847354
O15 C14	1.2387950	O15 C14 N12	122.5742056	O15 C14 N12 C3	-161.3540476
N16 C14	1.4122955	N16 C14 N12	116.9218454	N16 C14 N12 C3	16.9483768
C17 N16	1.4677934	C17 N16 C14	115.7695638	C17 N16 C14 N12	164.6282781
H18 C17	1.0868325	H18 C17 N16	106.6820270	H18 C17 N16 C14	179.1476092
O21 N16	1.4231263	O21 N16 C14	114.4988968	O21 N16 C14 N12	30.6444727
C22 O21	1.4454616	C22 O21 N16	112.3787909	C22 O21 N16 C14	69.0909447
H23 C22	1.0868136	H23 C22 O21	104.0478990	H23 C22 O21 N16	-173.3129997
H28 N16	1.98794	H28 N16 C14	112.02619	H28 N16 C14 N12	-84.71674
O26 H7	2.50062	O26 H7 C2	134.19375	O26 H7 C2 C3	-95.55102

- Cluster (Linuron-H₂O) Position O2 :

Tableau II.3.25. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4212899	N12 C3 C2	120.4182643	N12 C3 C2 C1	-178.5976114
H13 N12	1.0131884	H13 N12 C3	117.3985121	H13 N12 C3 C2	-113.0208973
C14 N12	1.3755802	C14 N12 C3	126.1302390	C14 N12 C3 C2	43.5409223
O15 C14	1.2407331	O15 C14 N12	122.6826814	O15 C14 N12 C3	-153.4815994
N16 C14	1.3942611	N16 C14 N12	115.9821037	N16 C14 N12 C3	25.4085933
C17 N16	1.4592424	C17 N16 C14	118.4622285	C17 N16 C14 N12	169.6204207
H18 C17	1.0866164	H18 C17 N16	106.9377806	H18 C17 N16 C14	174.5568693
O21 N16	1.4167206	O21 N16 C14	115.0655595	O21 N16 C14 N12	30.2892052
C22 O21	1.4478652	C22 O21 N16	112.6110799	C22 O21 N16 C14	69.4366524
H23 C22	1.0867531	H23 C22 O21	104.2467819	H23 C22 O21 N16	-178.1009410
H28 O21	1.90079	H28 O21 N16	124.37775	H28 O21 N16 C17	22.11742

II.2) Analyse vibrationnelle (courbes FTIR) des clusters (Linuron-H₂O) :

Etat isolé :

- Cluster (Linuron-H₂O) Position N1 :

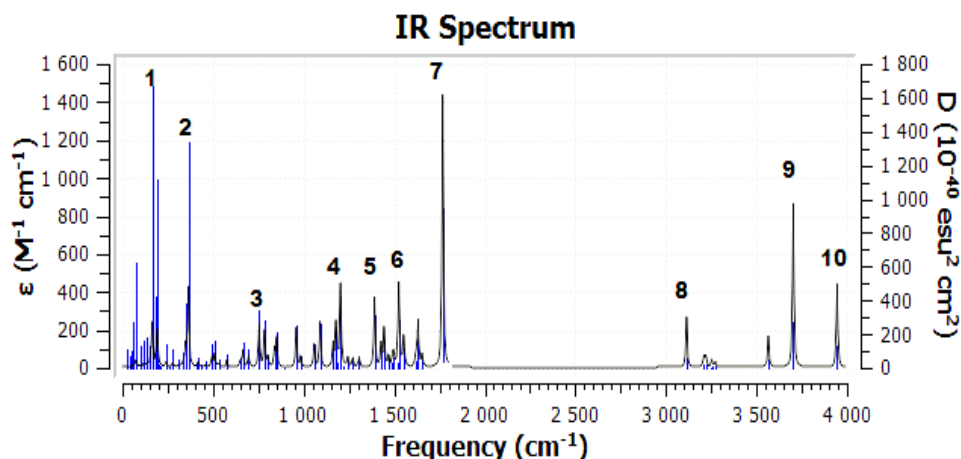


Figure II.3.12. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H₂O) Position N1 dans la phase gazeuse

Tableau II.3.26. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H₂O) Position N1 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	186.25	19.6032
2	363.88	122.4034
3	754.84	65.1935
4	1187.61	8.8860
5	1203.91	127.0941
6	1525.76	105.7731
7	1767.82	416.8230
8	3114.28	47.3655
9	3703.16	251.1688
10	3945.12	128.2033

- Cluster (Linuron-H₂O) Position O :

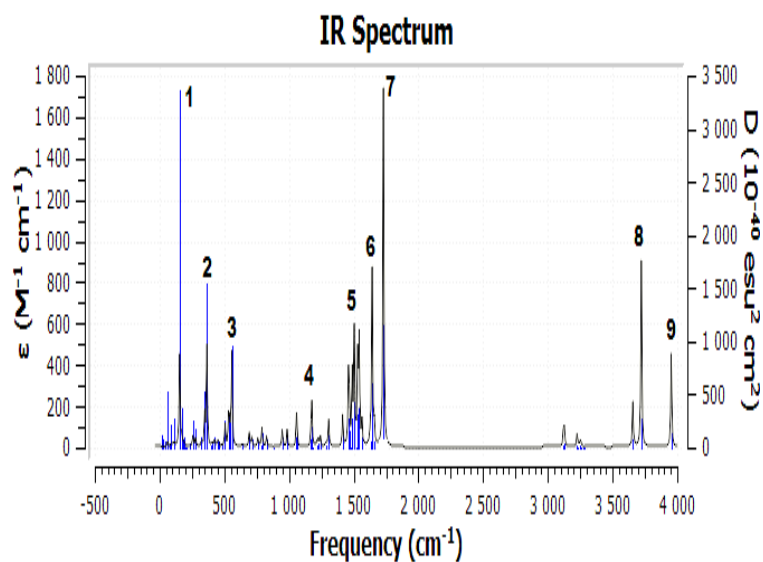


Figure II.3.13. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H₂O) Position O dans la phase gazeuse

Tableau II.3.27. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H₂O) Position O dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	154.60	130.5113
2	366.11	142.3692
3	558.41	132.8308
4	1170.43	21.0861
	1174.50	3.5467
5	1504.38	160.8430
6	1642.89	248.4854
7	1729.62	503.4516
8	3722.14	262.3208
9	3953.39	131.9025

- **Cluster (Linuron-H₂O) Position N2 :**

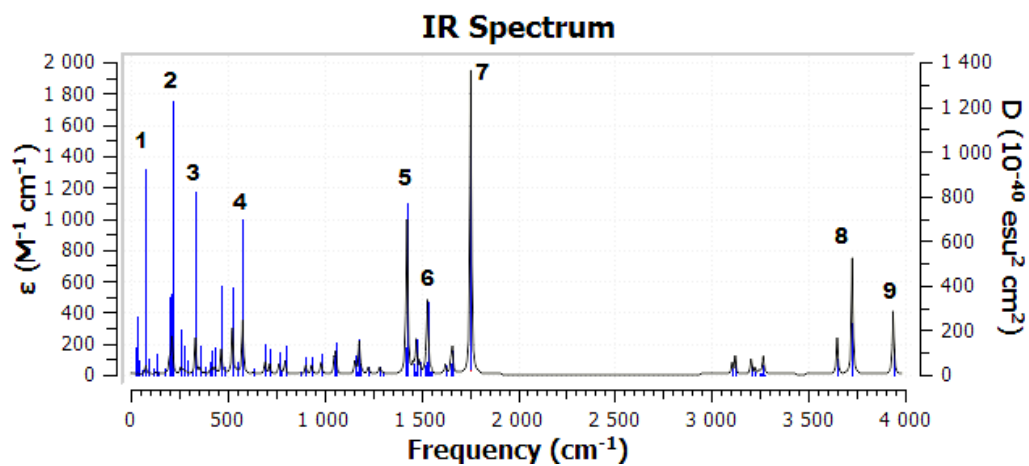


Figure II.3.14. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H₂O) Position N2 dans la phase gazeuse

Tableau II.3.28. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H₂O) Position N2 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	78.29	18.0900
2	214.33	65.8443
3	335.09	68.6571
4	578.81	100.6665
5	1420.75 1427.92	44.3214 275.7738
6	1546.82	6.4427
7	1756.67	564.0662
8	3649.49 3726.90	67.6391 216.6354
9	3938.25	118.0729

- **Cluster (Linuron-H₂O) Position O2**

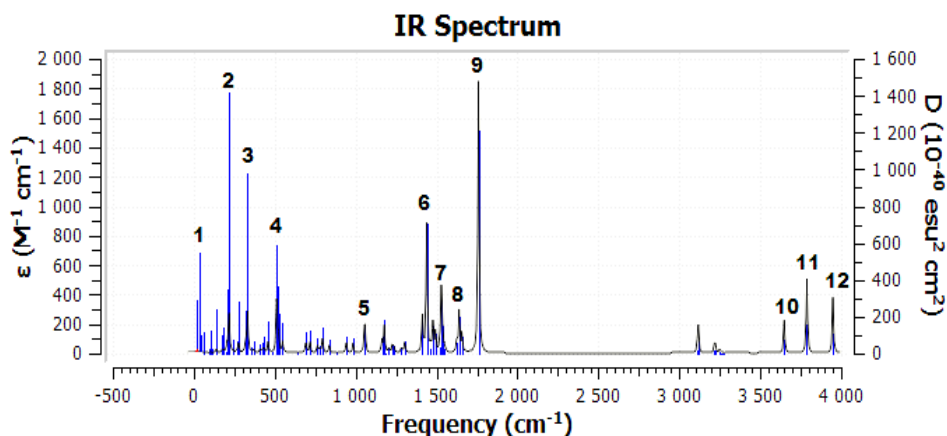


Figure II.3.15. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H₂O) Position O2 dans la phase gazeuse

Tableau II.3.29. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H₂O) Position O2 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	32.17	4.4065
2	218.60	77.5536
3	332.67	81.3173
4	511.83	75.5236
5	1055.16	33.5406
6	1439.17	253.7036
7	1522.25	13.9446
	1529.29	108.1659
	1534.58	55.8919
8	1639.30	82.8093
9	1759.20	534.7213
10	3648.24	65.5126
11	3788.15	146.7512
12	3949.05	110.3775

Etat solvaté :

- Cluster (Linuron-H₂O) Position N1

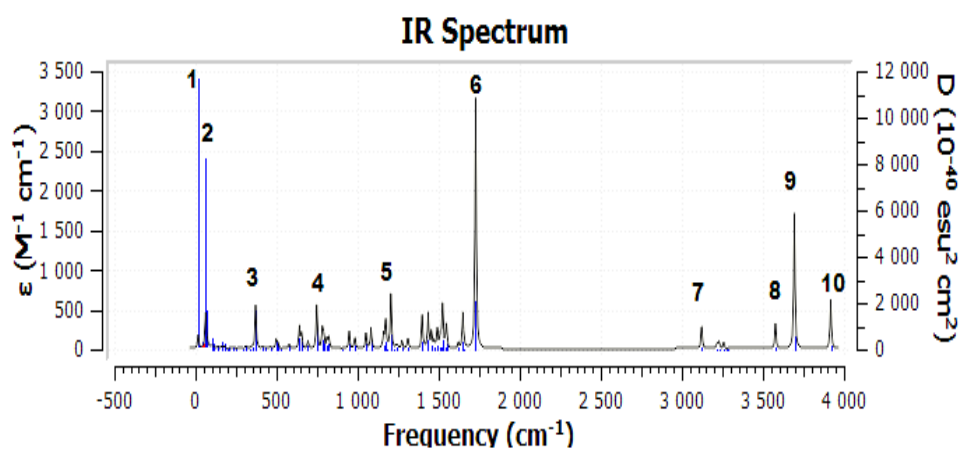


Figure II.3.16. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H₂O) Position N1 état solvaté

Tableau II.3.30. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H₂O) Position N1 état solvaté

Mode	Fréquence	Intensité
1	17.27	50.6431
2	72.62	29.9529
3	371.11	158.2910
4	747.40	161.1429
5	1204.98	201.0486
6	1728.26	914.9216
7	3123.22	45.7668
8	3576.84	95.0804
9	3694.02	495.1766
10	3918.30	180.8259

- **Cluster (Linuron-H₂O) Position O1 :**

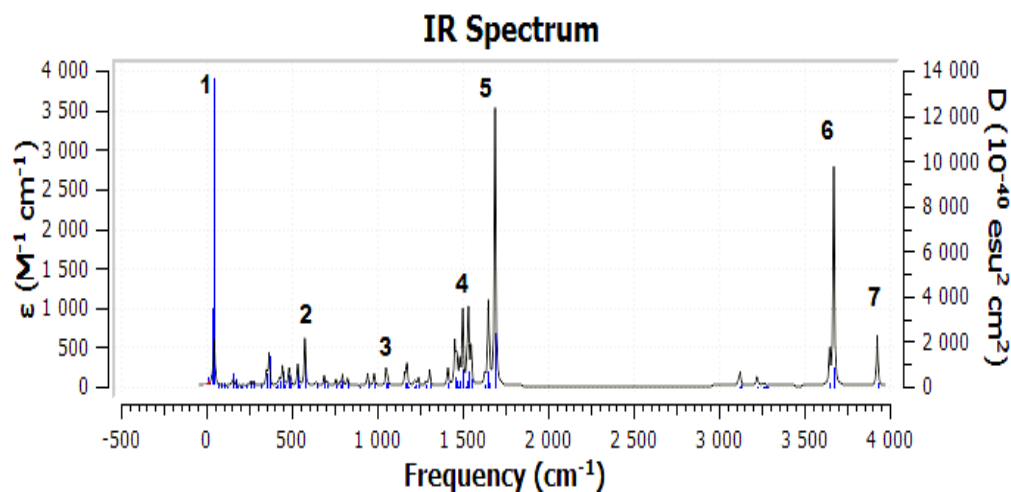


Figure II.3.17. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H₂O) Position O1 état solvaté

Tableau II.3.31. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H₂O) Position O1 état solvaté

Mode	Fréquence	Intensité
1	42.35	30.6149
2	576.46	177.1901
3	1058.41	36.6512
4	1500.93	274.3489
	1515.39	4.9315
	1526.82	86.8832
	1534.20	256.6421
5	1649.88	272.9199
	1654.56	79.4456
6	3648.66	122.9065
	3672.36	800.0305
7	3927.02	187.0841

- **Cluster (Linuron-H₂O) Position N2**

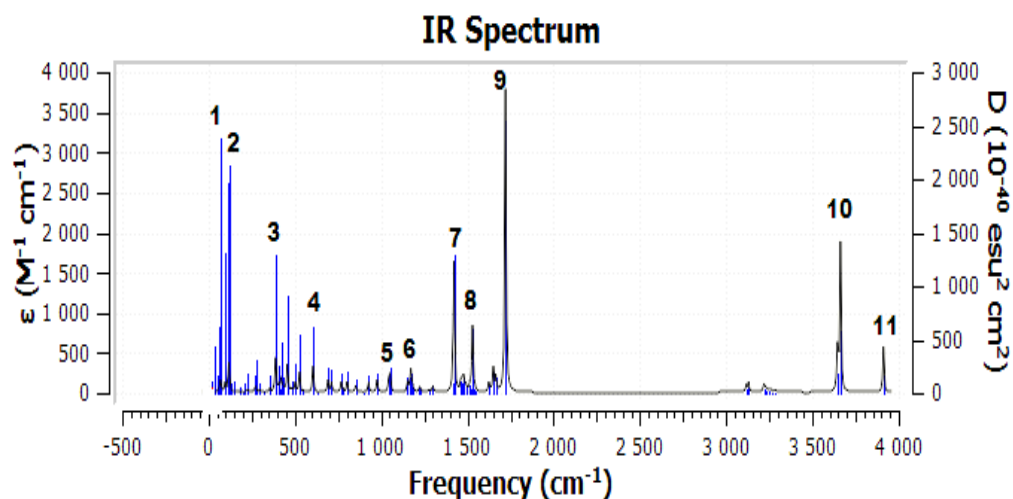


Figure II.3.18. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H₂O) Position N2 état solvaté

Tableau II.3.32. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H₂O) Position N2 état solvaté

Mode	Fréquence	Intensité
1	70.29	41.9773
2	116.35	57.4768
3	388.38	126.1303
4	605.04	92.7195
5	1044.70	42.4118
	1052.06	63.3613
6	1170.80	40.7547
	1173.36	54.3003
7	1422.52	461.6872
8	1529.96	232.4953
9	1721.03	1097.2718
10	3644.58	158.1912
	3661.97	540.4055
11	3911.39	167.6634

- **Cluster (Linuron-H₂O) Position O2**

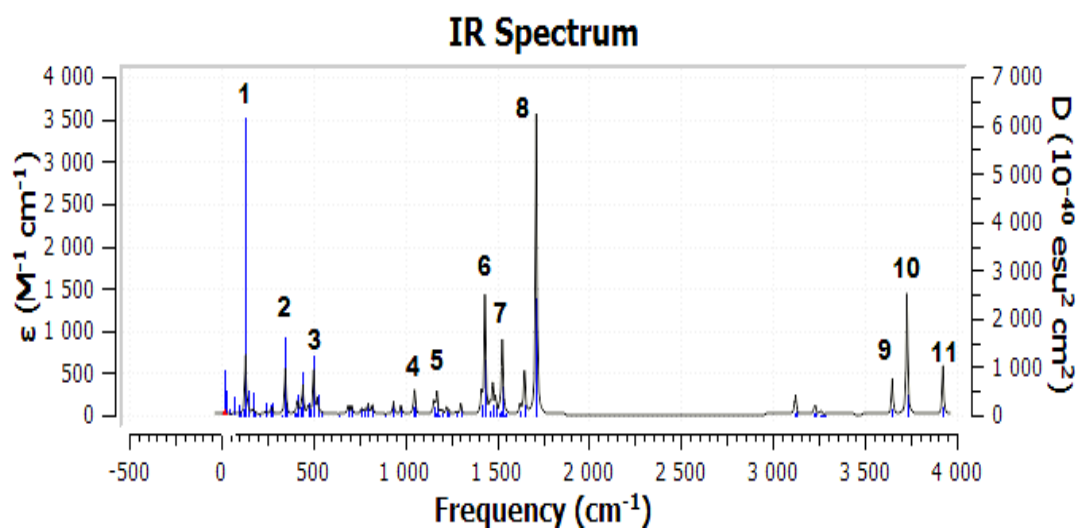


Figure II.3.19. : Spectre FTIR du Cluster (Linuron-H₂O) Position O2 état solvaté

Tableau II.3.33. : *Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Linuron-H₂O) Position O2 état solvaté*

<i>Mode</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Intensité</i>
<i>1</i>	<i>133.14</i>	<i>205.5386</i>
<i>2</i>	<i>350.92</i>	<i>22.6450</i>
<i>3</i>	<i>503.83</i>	<i>153.2851</i>
<i>4</i>	<i>1052.68</i>	<i>63.9169</i>
<i>5</i>	<i>1156.43</i>	<i>47.3729</i>
	<i>1170.04</i>	<i>15.1008</i>
	<i>1173.68</i>	<i>72.5049</i>
<i>6</i>	<i>1434.16</i>	<i>407.5447</i>
<i>7</i>	<i>1528.50</i>	<i>234.2726</i>
<i>8</i>	<i>1713.62</i>	<i>1030.7425</i>
<i>9</i>	<i>3648.91</i>	<i>124.2227</i>
<i>10</i>	<i>3728.70</i>	<i>416.2992</i>
<i>11</i>	<i>3924.57</i>	<i>170.1477</i>

L'analyse vibrationnelle, des clusters pour les différentes positions (état isolé et solvaté), est caractérisée par un pic principal à 1700cm⁻¹ attribué à l'absorption du groupement carbonyle C=O.

II.3) Etude thermodynamique de la formation des clusters (Linuron-H₂O) :

**Tableau II.3.34. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes
(Linuron-H₂O) calculés dans plusieurs niveaux :**

B3LYP- DFT							
6-31G**	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
Isolé	N1	2.339	5.229184204	-3.548566222	-29.451	2.107176901	
	O1	2.331	1.369697566	-7.021203795	-28.145	2.074546407	
	N2	2.167	4.933168979	-3.541663618	-28.433	1.887548576	
	O2	2.095	3.645001031	-3.952054831	-25.489	1.529868161	
Solvaté	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
	N1	2.41	7.096464223	-1.600149225	-29.168	2.184988079	
	O1	2.277	3.140667029	-4.935362217	-27.087	1.974772396	
	N2	2.228	6.669760211	-2.168045322	-29.642	2.010540438	
6-31G++**	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
	Isolé	N1	2.221	6.738736421	-0.950049383	-25.804	1.753261543
		O1	2.256	2.226385695	-5.603032326	-26.265	1.8825285
		N2	2.028	7.241084291	-0.971384706	-27.561	1.69427565
O2		2.214	4.223234161	-3.440634589	-25.716	1.785264527	
Solvaté	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
	N1	2.231	8.289352939	0.924949003	-24.703	1.701805764	
	O1	3.872	1969.229603	1962.885484	-21.319	3.271207024	
	N2	2.037	8.709781892	0.792544498	-26.556	1.625877115	
cc-pvdz	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
	Isolée	N1	2.357	2.855418048	-5.862193749	-29.242	2.147337509
		O1	2.44	-3.026003093	-12.49183162	-31.741	2.467367354
		O2	2.518	1.483211878	-7.789275423	-31.1	2.349395568
Solvaté		pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)
	N1	2.286	4.622835965	-3.428711908	-27.004	1.978537454	
	O1	2.316	0.096008403	-8.988446078	-30.467	2.265309295	
	O2	2.443	3.399826966	-5.437369818	-29.641	2.173065399	
aug-cc-pvdz	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
	Isolé	N1	2.101	6.309138054	-1.620229529	-26.609	1.688628065
		O1	2.211	3.249268813	-4.50551821	-26.015	1.791539623
		N2	1.92	6.50857204	-0.464984539	-23.403	1.211720844
O2		2.191	4.725582031	-3.95142732	-29.112	1.88064597	
Solvaté	pos	ΔE/(kcal/mol)	ΔG/(kcal/mol)	ΔH/(kcal/mol)	ΔS/(cal/mol.k)	ΔZPE/(kcal/mol)	
	N1	2.125	7.208787779	0.30120456	-23.171	1.496610158	
	O1	2.168	4.713196815	-2.821910222	-25.276	1.733808748	
	O2	2.064	4.391913794	-3.372236053	-26.044	1.56814624	

MP2						
6-31G**	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$
<i>Isolé</i>	<i>N1</i>	2.372	4.547471176	-4.200548593	-29.351	2.107176901
	<i>O1</i>	2.363	1.315135437	-6.725019311	-26.971	2.009912929
	<i>N2</i>	2.231	2.66225557	-6.121355172	-29.465	1.99610772
	<i>O2</i>	2.393	2.232030053	-6.93962756	-30.768	2.156750152
<i>Solvaté</i>	<i>pos</i>	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$
	<i>N1</i>	2.401	6.210425892	-2.361318248	-28.75	2.12160962
	<i>O1</i>	2.278	3.269933245	-4.616587391	-26.454	1.913903975
	<i>N2</i>	2.109	3.733660105	-4.348640835	-27.108	1.677960403
	<i>O2</i>	2.299	4.137773905	-4.732676649	-29.752	1.994225191
6-31G++**	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$
<i>Isolé</i>	<i>N1</i>	2.197	6.05514194	-2.927959327	-30.14	1.928964203
	<i>O1</i>	2.223	0.699900404	-7.571529627	-27.742	1.846132949
	<i>N2</i>	2.114	3.973000952	-4.993093092	-30.079	1.861820687
	<i>O2</i>	2.064	1.176535088	-7.174943623	-28.012	1.640309833
<i>Solvaté</i>	<i>pos</i>	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$
	<i>N1</i>	2.167	7.260870769	-0.287399351	-25.318	1.685490517
	<i>O1</i>	2.115	2.615444591	-3.773842133	-21.431	1.514180424
	<i>N2</i>	2.098	5.387765657	-3.530995957	-29.915	1.859938158
	<i>O2</i>	1.953	2.880252081	-5.410386909	-27.808	1.495982648

Thermodynamiquement la structure en position O_1 est la plus favorisée avec un

$\Delta G = 2,62$ kcal/mol pour l'état solvaté.

II.4) Analyse des orbitales frontières des clusters étudiées :

L'écart énergétique (HOMO-LUMO) est un indicateur significatif de la stabilité des structures. Cet écart est de l'ordre de 0,37 ev pour toutes les positions.

Partie II : familles des Phényle urée & Carbamates
Chapitre 04 : Etude des clusters Phényle urées -Glycine

I.)- Complexes (Phényle urée -Glycine) :

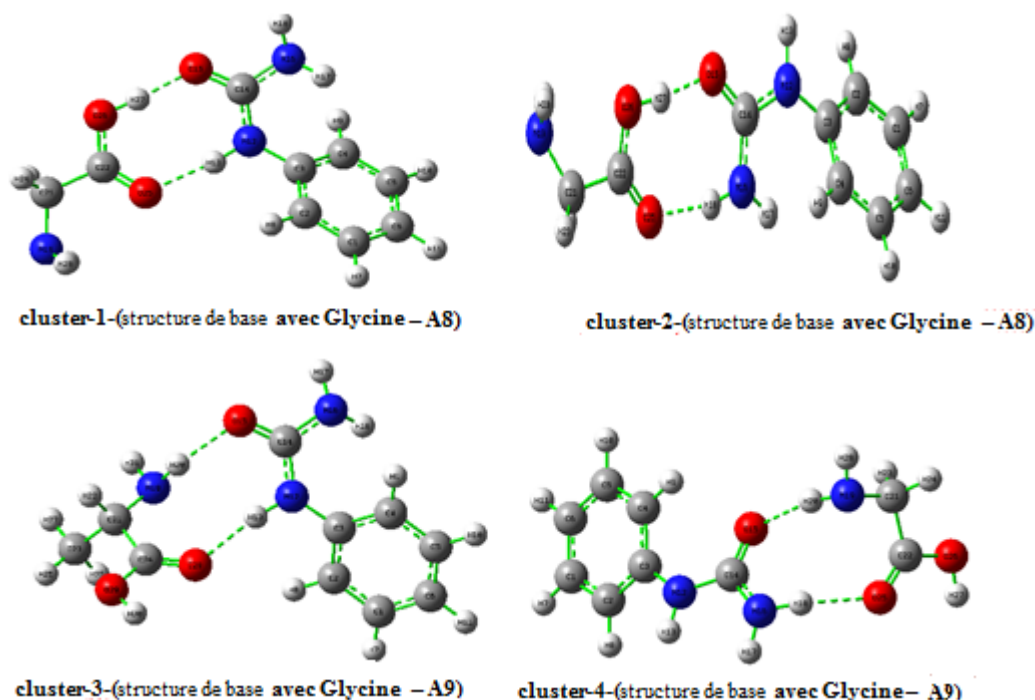


Figure II.4.1. : Structures des clusters (Phényle urée –Glycine)

Dans cette partie, on va se focalisé sur l'étude du phénomène de la compléxation de la structure de base avec la glycine. Les différentes symétries permettent quatre possibilités : Cluster 1 (avec un cycle à 8 chaînons), Cluster 2 (avec un cycle à 8 chaînons), Cluster 3 (avec un cycle à 9 chaînons) et le Cluster 4 (avec un cycle à 9 chaînons).

I.1) Etude Structurale des clusters (Phényle urée –Glycine) :

Etat Isolé :

- **Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 1 :A8**

Tableau II.4.1. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4121554	N12 C3 C2	118.2836280	N12 C3 C2 C1	-177.5278536
C14 N12	1.3656245	C14 N12 C3	127.5609448	C14 N12 C3 C2	-132.3467988
O15 C14	1.2473258	O15 C14 N12	121.7339813	O15 C14 N12 C3	175.0013291
N16 C14	1.3737837	N16 C14 N12	117.7496693	N16 C14 N12 C3	-7.7654939
H17 N16	1.0074465	H17 N16 C14	118.1427738	H17 N16 C14 N12	26.6003746
H18 N16	1.0070872	H18 N16 C14	112.6079725	H18 N16 C14 N12	166.4921150
C23 C21	1.0894230	C23 C21 C24	110.5405881	H23 C21 N19 H28	125.9216162
H26 C22	1.3240324	H26 C22 C21	112.5213384	H26 C22 C21 N19	158.6573343
O15 H27	1.64613	O15 H27 O26	173.43352	O15 H27 O26 C22	148.86576
H13 O25	1.85186	H13 O25 C22	121.89843	H13 O25 C22 C21	-174.13558

- **Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 2 :A8**

Tableau II.4.2. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4129292	N12 C3 C2	119.3706535	N12 C3 C2 C1	-177.6154032
H13 N12	1.0089019	H13 N12 C3	118.4043891	H13 N12 C3 C2	35.1337324
C14 N12	1.3797825	C14 N12 C3	127.7583341	C14 N12 C3 C2	-128.8255682
O15 C14	1.2470163	O15 C14 N12	118.7302865	O15 C14 N12 C3	176.1809653
N16 C14	1.3567172	N16 C14 N12	117.5913846	N16 C14 N12 C3	-6.1793218
H17 N16	1.0058385	H17 N16 C14	119.0484368	H17 N16 C14 N12	20.3484836
H18 N16	1.0177692	H18 N16 C14	114.9018902	H18 N16 C14 N12	169.4085957
C23 C21	1.0910014	C23 C21 C24	109.9050697	H23 C21 N19 H28	119.5939999
H26 C22	1.3266932	H26 C22 C21	112.1177302	H26 C22 C21 N19	179.4228018
O15 H27	1.65017	O15 H27 O26	173.81748	O15 H27 O26 C22	-166.12812
H18O25	1.90221	H18O25 C22	123.34288	H18O25 C22 C21	174.78915

- **Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 3 :A9**

Tableau II.4.3. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4119491	N12 C3 C2	119.0096190	N12 C3 C2 C1	-177.2681035
H13 N12	1.0191023	H13 N12 C3	117.2633087	H13 N12 C3 C2	29.8534995
C14 N12	1.3765086	C14 N12 C3	126.5227412	C14 N12 C3 C2	-126.2605954
O15 C14	1.2393088	O15 C14 N12	121.9798841	O15 C14 N12 C3	172.5791172
N16 C14	1.3825386	N16 C14 N12	116.5484832	N16 C14 N12 C3	-10.7616834
H17 N16	1.0079802	H17 N16 C14	117.5501240	H17 N16 C14 N12	29.6213890
H18 N16	1.0074055	H18 N16 C14	111.7124764	H18 N16 C14 N12	166.3068225
H23 C21	1.0919360	H23 C21 C22	109.9804625	H23 C21 C22 O25	177.3820368
O26 C22	1.3588124	O26 C22 C21	110.3627850	O26 C22 C21 N19	-176.1028335
O13H25	2.51528	O13H25 C22	108.08942	O13H25 C22 C21	-2.82441
O15 H20	2.02008	O15 H20 N19	153.56823	O15 H20 N19 C21	-117.65663

- **Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 4 :A9**

Tableau II.4.4. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4121206	N12 C3 C2	119.4665742	N12 C3 C2 C1	-177.4884039
H13 N12	1.0090618	H13 N12 C3	117.7511450	H13 N12 C3 C2	31.3165034
C14 N12	1.3871994	C14 N12 C3	127.9536118	C14 N12 C3 C2	-128.1260003
O15 C14	1.2387186	O15 C14 N12	119.6459915	O15 C14 N12 C3	173.7867051
N16 C14	1.3678675	N16 C14 N12	116.6717772	N16 C14 N12 C3	-9.2534157
H17 N16	1.0072446	H17 N16 C14	117.7652268	H17 N16 C14 N12	24.4330495
H18 N16	1.0150823	H18 N16 C14	113.8539774	H18 N16 C14 N12	165.0360952
H23 C21	1.0922477	H23 C21 C22	-173.5325441	H23 C21 C22 O25	4.6015740
O26 C22	1.3366628	O26 C22 C21	23.8636913	O26 C22 C21 N19	4.0918890
H18 O25	1.98587	O18H25 C22	104.68180	O18H25 C22 C21	62.89363
O15 H20	2.15116	O15 H20 N19	130.70997	O15 H20 N19 C21	-23.32167

Etat Solvaté :

- **Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 1 :A8**

Tableau II.4.5. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4153257	N12 C3 C2	118.4336082	N12 C3 C2 C1	-177.3053408
C14 N12	1.3645458	C14 N12 C3	127.3046408	C14 N12 C3 C2	-130.3279666
O15 C14	1.2536202	O15 C14 N12	121.1672506	O15 C14 N12 C3	175.3674295
N16 C14	1.3656261	N16 C14 N12	118.1349991	N16 C14 N12 C3	-7.8662176
H17 N16	1.0078543	H17 N16 C14	118.7293505	H17 N16 C14 N12	25.0042904
H18 N16	1.0076117	H18 N16 C14	113.7625652	H18 N16 C14 N12	166.5150299
H23 C21	1.08968	H23 C21 N19	110.02908	H23 C21 N19 H28	-70.06241
O26 C22	1.32768	O26 C22 C21	112.30126	O26 C22 C21 N19	164.50919
O15 H27	1.62583	O15 H27 O26	171.60866	O15 H27 O26 C22	163.88862
H13 O25	1.88359	H13 O25 C22	120.75879	H13 O25 C22 C21	-171.51864

- **Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 2 :A8**

Tableau II.4.6. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4169670	N12 C3 C2	119.2706841	N12 C3 C2 C1	-177.6050625
H13 N12	1.0100238	H13 N12 C3	117.6978732	H13 N12 C3 C2	34.0755157
C14 N12	1.3737567	C14 N12 C3	127.0227287	C14 N12 C3 C2	-125.7679747
O15 C14	1.2537810	O15 C14 N12	118.8591713	O15 C14 N12 C3	174.1568247
N16 C14	1.3542432	N16 C14 N12	118.0461632	N16 C14 N12 C3	-8.8243989
H17 N16	1.0067791	H17 N16 C14	119.3899963	H17 N16 C14 N12	20.0714640
H18 N16	1.0158549	H18 N16 C14	115.1867853	H18 N16 C14 N12	169.4465753
C23 C21	1.09094	C23 C21 N19	109.88991	H23 C21 N19 H28	177.79118
H26 C22	1.32930	H26 C22 C21	112.09820	H26 C22 C21 N19	179.48075
O15 H27	1.62552	O15 H27 O26	171.20086	O15 H27 O26 C22	-171.38504
H17 O25	1.94046	H17O25 C22	122.34753	H17O25 C22 C21	176.08450

- **Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 3 :A9**

Tableau II.4.7. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4133994	N12 C3 C2	118.8571309	N12 C3 C2 C1	-176.9464181
H13 N12	1.0230234	H13 N12 C3	117.0969659	H13 N12 C3 C2	28.8468895
C14 N12	1.3758303	C14 N12 C3	126.6057102	C14 N12 C3 C2	-125.7581576
O15 C14	1.2429279	O15 C14 N12	121.2744646	O15 C14 N12 C3	171.7896466
N16 C14	1.3779674	N16 C14 N12	116.9539880	N16 C14 N12 C3	-12.0702193
H17 N16	1.0085063	H17 N16 C14	117.8663484	H17 N16 C14 N12	28.4517286
H18 N16	1.0081630	H18 N16 C14	112.5796793	H18 N16 C14 N12	165.3962910
H23 C21	1.09077	H23 C21 C22	107.26019	H23 C21 C22 O25	-120.76642
O26 C22	1.3509	O26 C22 C21	110.58290	O26 C22 C21 N19	179.35587
H13 O25	2.64905	H13 O25 C22	104.16716	H13 O25 C22 C21	11.27467
O15 H20	2.20291	O15 H20 N19	143.08760	O15 H20 N19 C21	-132.60907

- Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 4 :A9

Tableau II.4.8. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4154932	N12 C3 C2	119.2970585	N12 C3 C2 C1	-177.4607537
H13 N12	1.0101271	H13 N12 C3	117.3266375	H13 N12 C3 C2	31.5745227
C14 N12	1.3809910	C14 N12 C3	127.5659916	C14 N12 C3 C2	-127.0541519
O15 C14	1.2435180	O15 C14 N12	120.0947912	O15 C14 N12 C3	173.5032366
N16 C14	1.3676894	N16 C14 N12	116.9117517	N16 C14 N12 C3	-9.8346145
H17 N16	1.0077957	H17 N16 C14	118.5612898	H17 N16 C14 N12	166.8075442
H18 N16	1.0127565	H18 N16 C14	113.9641036	H18 N16 C14 N12	125.3799961
H23 C21	1.09147	H23 C21 C22	106.82018	H23 C21 C22 O25	80.84778
O26 C22	1.33667	O26 C22 C21	113.27236	O26 C22 C21 N19	21.33235
H18 O25	2.07251	H18 O25 C22	101.17067	H18 O25 C22 C21	58.85058
O15 H20	2.23910	O15 H20 N19	125.67422	O15 H20 N19 C21	-33.01410

Notant que, ces clusters se stabilisent par la création de deux liaisons hydrogène O-H d'une grandeur approximative de : 2.3 Å.

L2) Analyse vibrationnelle (courbes FTIR) des clusters (Phényle urée - Glycine) :

Etat isolé :

- Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 1 :A8

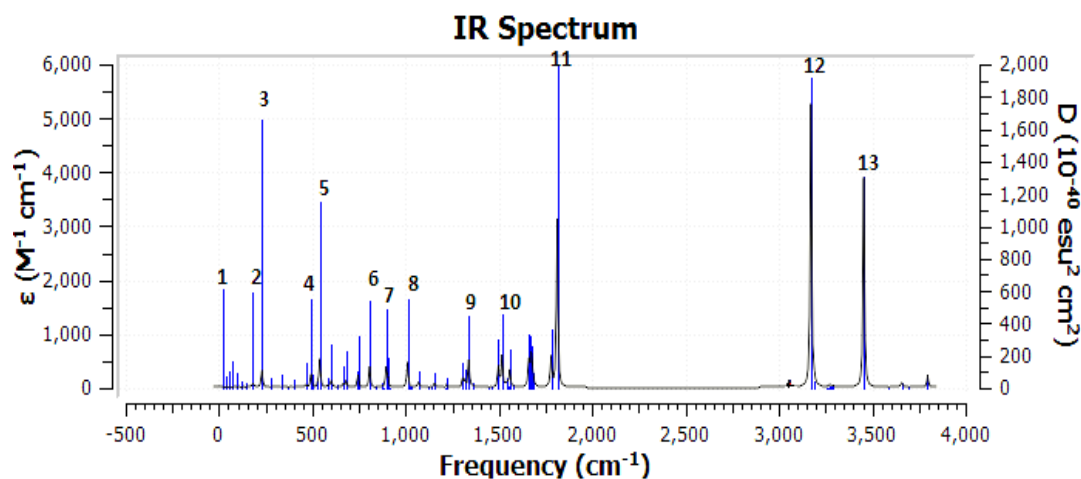


Figure II.4.2. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse

Tableau II.4.9. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	21.99	3.3435
2	182.01	26.7970
3	230.42	95.5409
4	494.12	67.8984
5	539.54	154.9829
6	806.74	109.2796
7	895.59	110.2045
8	1009.95	138.0374
9	1338.57	151.2299
10	1516.34	173.2402
11	1812.07	906.8449
12	3171.47	1522.8467
13	3454.98	1130.0594

- Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 2 :A8

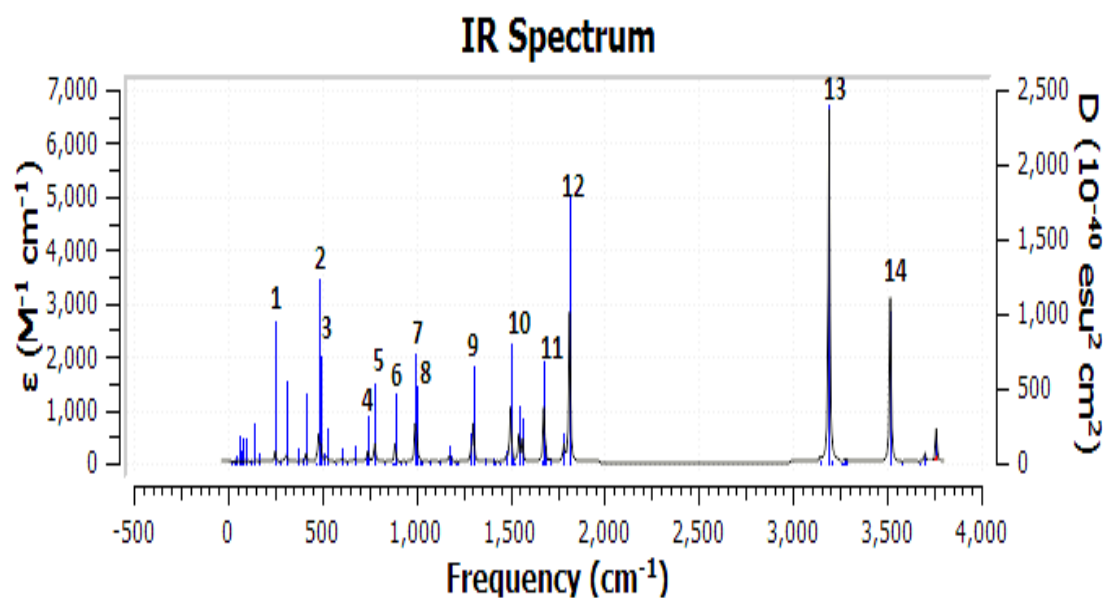


Figure II.4.3. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 2 :A8 dans la phase gazeuse

Tableau II.4.10. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 2 :A8 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	250.89	59.6542
2	481.45	148.1778
3	493.20	88.1890
4	744.00	58.8430
5	780.92	105.7811
6	887.02	102.8862
7	994.49	181.2820
8	1002.44	128.5376
9	1302.95	211.1990
10	1500.43	300.5017
11	1677.73	286.0970
12	1814.13	817.5719
13	3192.00	1918.5730
14	3517.05	897.8569

- Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 3 :A9

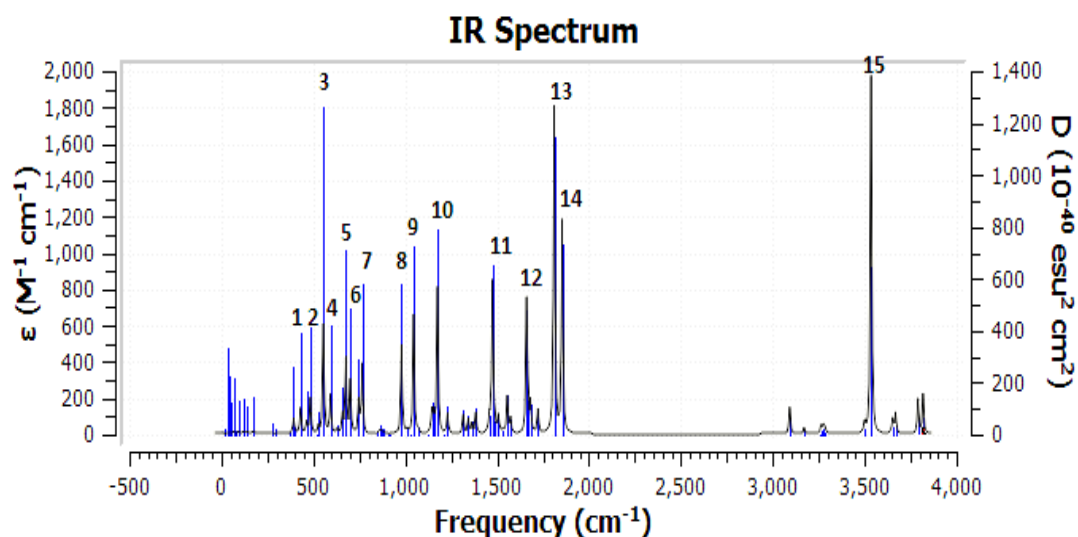


Figure II.4.4. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 3 :A9 dans la phase gazeuse

Tableau II.4.11. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 3 :A9 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	430.77	42.3773
2	483.92	49.7242
3	555.43	176.1549
4	593.50	62.3846
5	677.86	120.3856
6	701.57	85.0139
7	766.30	111.3549
8	980.32	142.7722
9	1046.54	191.0425
10	1176.30	233.9741
11	1475.00	242.6125
12	1660.72	198.2348
13	1811.00	521.1377
14	1854.40	339.0136
15	3534.89	571.6853

- **Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 4 :A9**

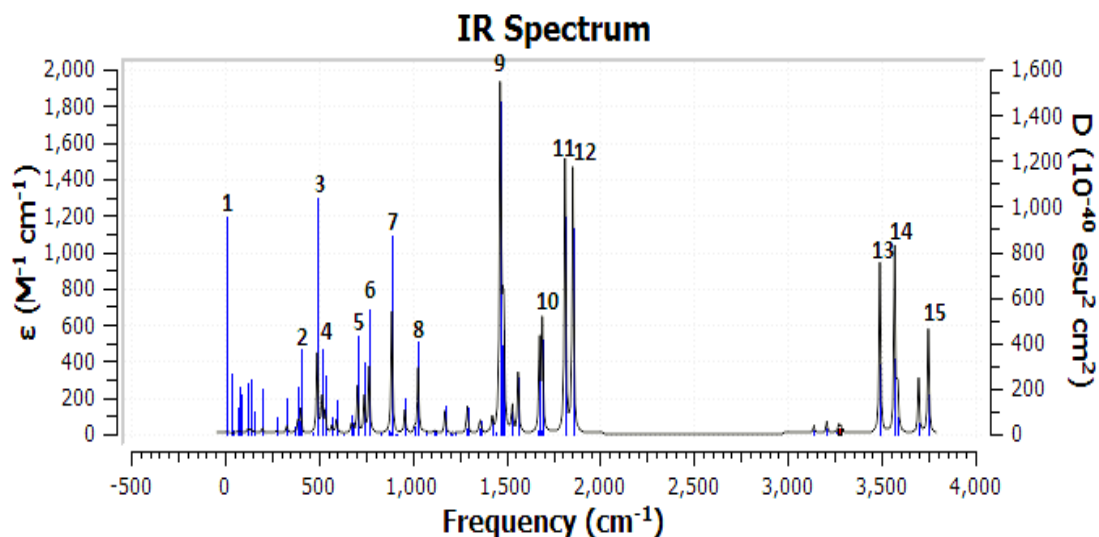


Figure II.4.5. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 4 :A9 dans la phase gazeuse

Tableau II.4.12. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 4 :A9 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	13.79	3.2974
2	404.46	38.1098
3	492.16	127.5283
4	519.27	48.2191
5	706.88	75.6981
6	769.13	106.0998
7	890.22	193.3333
8	1030.09	105.2958
9	1467.50	538.0731
10	1692.10	175.3312
11	1813.15	433.9420
12	1854.98	420.3352
13	3490.61	270.1515
14	3570.11	295.2751
15	3748.98	166.7571

Etat solvaté :

- Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 1 :A8

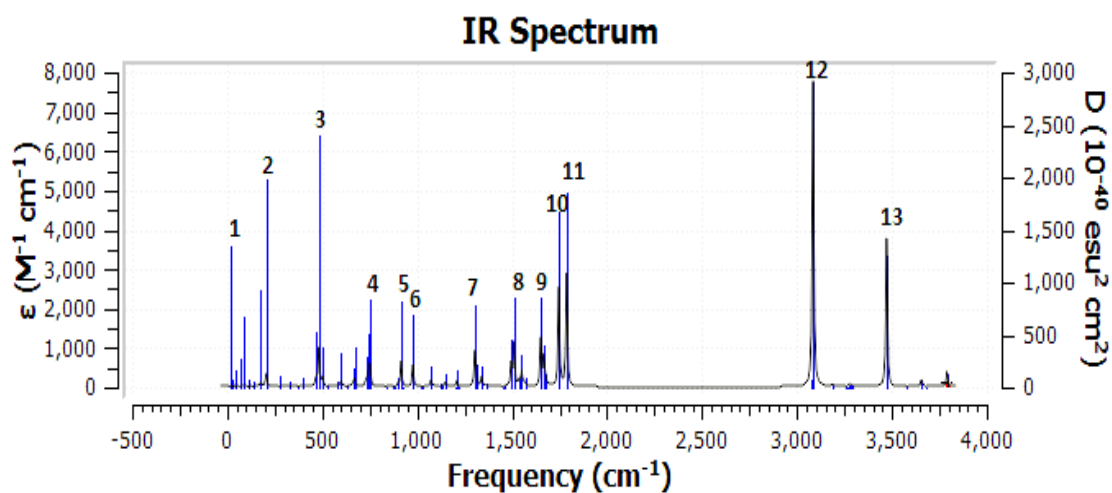


Figure II.4.6. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 1 :A8 état solvaté

Tableau II.4.13. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 1 :A8 état solvato

Mode	Fréquence	Intensité
1	17.84	6.0005
2	205.58	102.0361
3	482.61	291.2920
4	752.89	156.5642
5	917.10	188.8206
6	978.42	170.1330
7	1304.17	254.9053
8	1509.80	324.7986
9	1651.43	352.1306
10	1746.50	730.8244
11	1787.36	834.1427
12	3085.22	2242.9993
13	3472.11	1098.5519

- Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 2 :A8

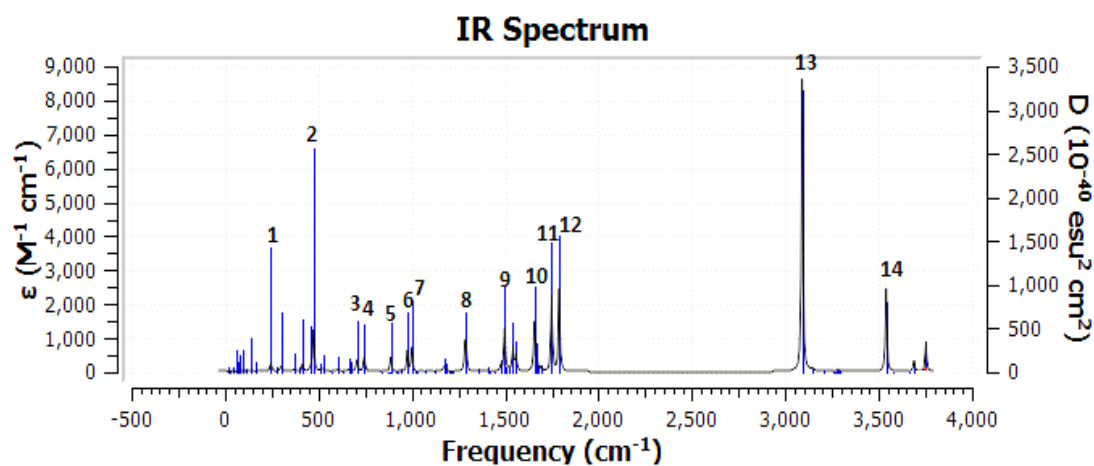


Figure II.4.7. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 2 :A8 état solvato

Tableau II.4.14. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 2 :A8 état solvaté

Mode	Fréquence	Intensité
1	246.82	88.4092
2	474.37	304.1290
3	706.23	103.9620
4	747.48	104.0005
5	886.62	126.4951
6	976.89	168.7998
7	1000.64	207.9468
8	1285.55	217.5316
9	1497.83	366.4783
10	1656.48	403.9967
11	1749.28	648.2821
12	1789.86	704.2487
13	3090.38	2497.8959
14	3539.88	715.5218

- Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 3 :A9

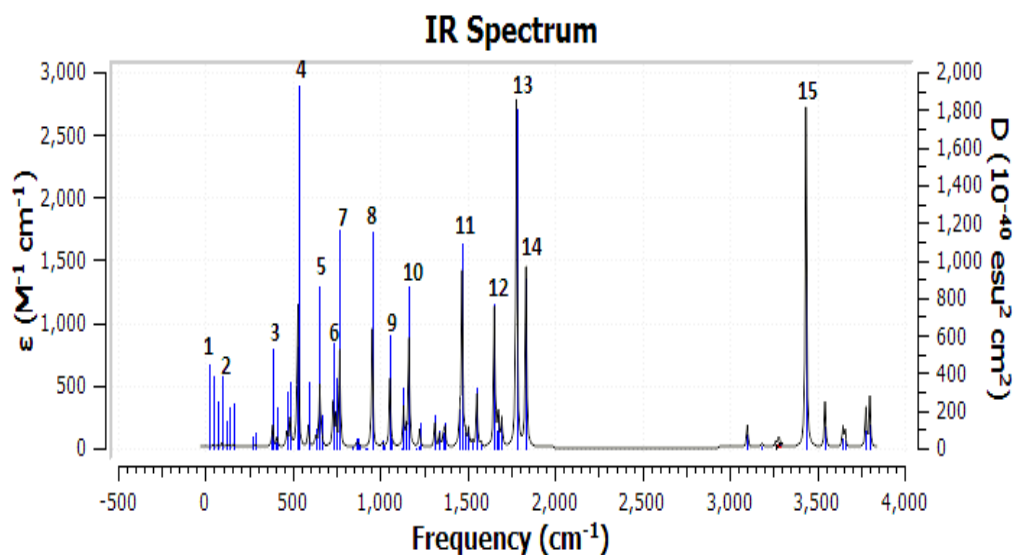


Figure II.4.8. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 3 :A9 état solvaté

Tableau II.4.15. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 3 :A9 état solvaté

Mode	Fréquence	Intensité
1	20.34	2.2750
2	96.62	9.3206
3	384.71	50.6722
4	530.24	256.2288
5	653.93	141.5931
6	729.93	102.6785
7	768.39	224.5404
8	954.11	275.6517
9	1055.86	158.6482
10	1164.86	250.4195
11	1468.49	401.0365
12	1653.17	319.1186
13	1779.80	802.8107
14	1834.31	415.3882
15	3436.16	787.8057

- Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 4 :A9

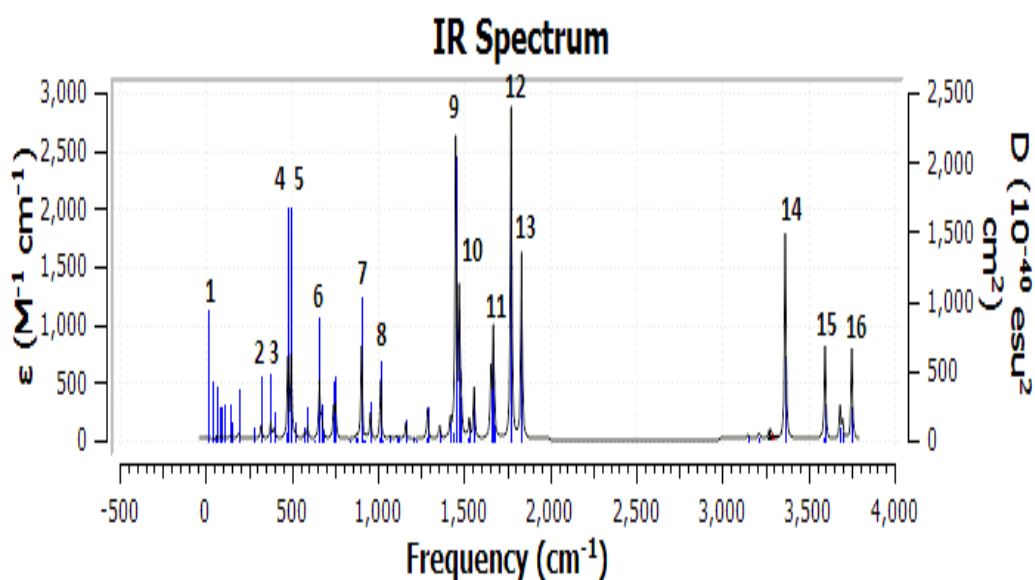


Figure II.4.9. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 4 :A9 état solvaté

Tableau II.4.16. : *Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - Glycine) Complexe 4 :A9 état solvaté*

<i>Mode</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Intensité</i>
1	4.3234	4.3234
2	322.04	37.4157
3	378.17	44.8642
4	477.88	199.3554
5	496.47	207.7242
6	660.91	147.3933
7	905.19	235.6290
8	1016.36	146.8026
9	1451.81	743.3893
10	1472.54	349.1630
11	1670.52	259.9375
12	1774.03	830.6795
13	1834.44	466.3816
14	3365.70	516.0482
15	3596.85	231.2193
16	3752.24	229.3523

Les courbes FTIR sont caractérisé par 2 pics principaux :

- *Le premier à 1800 cm⁻¹ attribué à la liaison carbonyle C=O.*
- *Le deuxième pic principal à 3700 cm⁻¹ est attribué à l'absorption de la liaison NH.*

I.3) Etude thermodynamique de la formation des clusters (Phényle urée -Glycine) :

**Tableau II.4.17. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes
(Phényle urée -Glycine) calculés dans plusieurs niveaux :**

B3LYP- DFT								
6-31G**	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(kcal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$		
Isolé	1-A8	2.892	-10.2453558	-21.2343109	-36.859	2.1021585		
	2-A8	2.851	-10.1380516	-20.8992206	-36.096	2.02560228		
	3-A9	3.206	-2.50564743	-12.4033627	-33.199	2.23519062		
	4-A9	3.124	-2.34374985	-12.151103	-32.896	2.12161131		
Solvaté	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(kcal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$		
	1-A8	3.341	-8.17582779	-17.7785992	-32.206	2.05948782		
	2-A8	3.339	-7.949911521	-17.5301054	-32.132	2.046308479		
	3-A9	3.815	-0.92369472	-9.862566811	-29.98	2.41340346		
6-31G++**	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(kcal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$		
	Isolé	1-A8	3.328	17.9680927	6.74196207	-37.651	2.618597144	
		2-A8	2.884	-6.35980371	-17.0174301	-35.744	2.041288404	
		3-A9	3.209	0.821409281	-9.37436442	-34.195	2.25024907	
4-A9		3.139	0.755520836	-8.98217098	-32.658	2.123492148		
Solvaté	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(kcal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$		
	1-A8	3.84	22.3594363	12.4836839	-33.125	2.66503497		
	2-A8	3.401	-3.39294657	-12.9474138	-32.045	2.12474886		
	3-A9	3.777	2.95180704	-6.02346849	-30.105	2.35630005		
4-A9	3.756	2.91980403	-5.88353376	-29.526	2.30421672			
	cc-pvdz	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(kcal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
		Isolé	1-A8	2.999	-11.1816007	-22.2715849	-37.197	2.22640548
			2-A8	2.958	-9.91152045	-21.3604404	-36.414	2.18875488
3-A9			3.308	-3.827811	-14.2720874	-35.032	2.38642053	
4-A9	3.54		-5.46874965	-16.15901	-35.855	2.82505002		
Solvaté	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(kcal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$		
	1-A8	2.91	-7.9191762	-19.4465349	-38.662	2.21385528		
	2-A8	2.878	-6.80973852	-18.1494717	-38.032	2.1837348		
	3-A9	3.35	-1.17658125	-12.2828807	-37.249	2.54643558		
4-A9	3.518	-9.86006463	-20.1462086	-34.498	2.51004			
	aug-cc- pvdz	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(kcal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
		Isolé	1-A8	2.755	-5.22904083	-16.1044166	-36.427	2.12223882
			2-A8	2.669	-6.19854378	-16.7262791	-35.262	1.94465349
3-A9			2.82	4.93285611	-4.77848865	-32.524	1.92143562	
4-A9	2.931		0.67959333	-8.91817212	-32.142	2.0331324		
Solvaté	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(kcal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$		
	1-A8	2.765	-2.28350889	-12.5734179	-34.511	1.91829807		
	2-A8	2.805	-2.67758517	-13.2875242	-35.584	1.98857919		
	3-A9	3.104	5.58295647	-4.40574771	-33.501	2.09713842		
4-A9	3.099	2.79994962	-6.46084296	-31.06	2.05509525			

MP2						
6-31G**	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(kcal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$
<i>Isolé</i>	<i>1-A8</i>	3.188	-11.0510786	-22.1962837	-37.383	2.46548679
	<i>2-A8</i>	3.195	-12.4573285	-23.0233419	-35.439	2.35002495
	<i>3-A9</i>	3.26	-5.36332797	-16.0498233	-35.845	2.43411129
	<i>4-A9</i>	3.525	-6.26066727	-17.3952047	-37.348	2.91101889
<i>Solvaté</i>	<i>comp</i>	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(kcal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$
	<i>1-A8</i>	3.575	-9.40700241	-18.9075038	-31.864	2.2966866
	<i>2-A8</i>	3.642	-10.4706319	-19.6203552	-30.687	2.3029617
	<i>3-A9</i>	3.759	-4.13466339	-13.3527853	-30.919	2.41905105
<i>4-A9</i>	<i>comp</i>	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(kcal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$
	<i>1-A8</i>	3.931	-4.67118444	-15.061495	-34.85	2.85140544
	<i>1-A8</i>	4.032	-11.6848637	-21.3315749	-32.353	2.85015042
	<i>2-A8</i>	4.021	-9.81613893	-19.3279355	-31.9	2.81312733
<i>3-A9</i>	<i>comp</i>	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(kcal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$
	<i>1-A8</i>	4.367	-5.17381995	-15.6400592	-35.1	3.47766042
	<i>4-A9</i>	3.849	-3.19653594	-11.109437	-26.537	2.30045166
	<i>1-A8</i>	4.384	-7.83634488	-17.4711334	-32.937	2.59475385
<i>2-A8</i>	<i>comp</i>	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(kcal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$
	<i>1-A8</i>	3.869	-5.86533597	-15.6005261	-32.651	2.69578296
	<i>3-A9</i>	3.958	-4.30534611	-15.1016557	-36.21	3.07166145
	<i>4-A9</i>	3.999	-0.70971381	-9.72075741	-30.22	2.62048176

Thermodynamiquement, la formation du complexe 2 est favorisée (état isolé et solvaté) avec un $\Delta G = -12.46$ Kcal / mol pour le premier et un $\Delta G = -10.47$ Kcal / mol pour le second état.

I.4) Analyse des orbitales frontières des clusters étudiées :

L'analyse des écarts des énergies (HOMO-LUMO) est de l'ordre de 0.44 ev pour les complexes 1, 3 et 4. Un écart de l'ordre de 0.27 ev est observé pour le complexe 2.

II) Complexes (Monuron-Glycine) :

L'un des dérivés des phényle-urées : le Monuron.

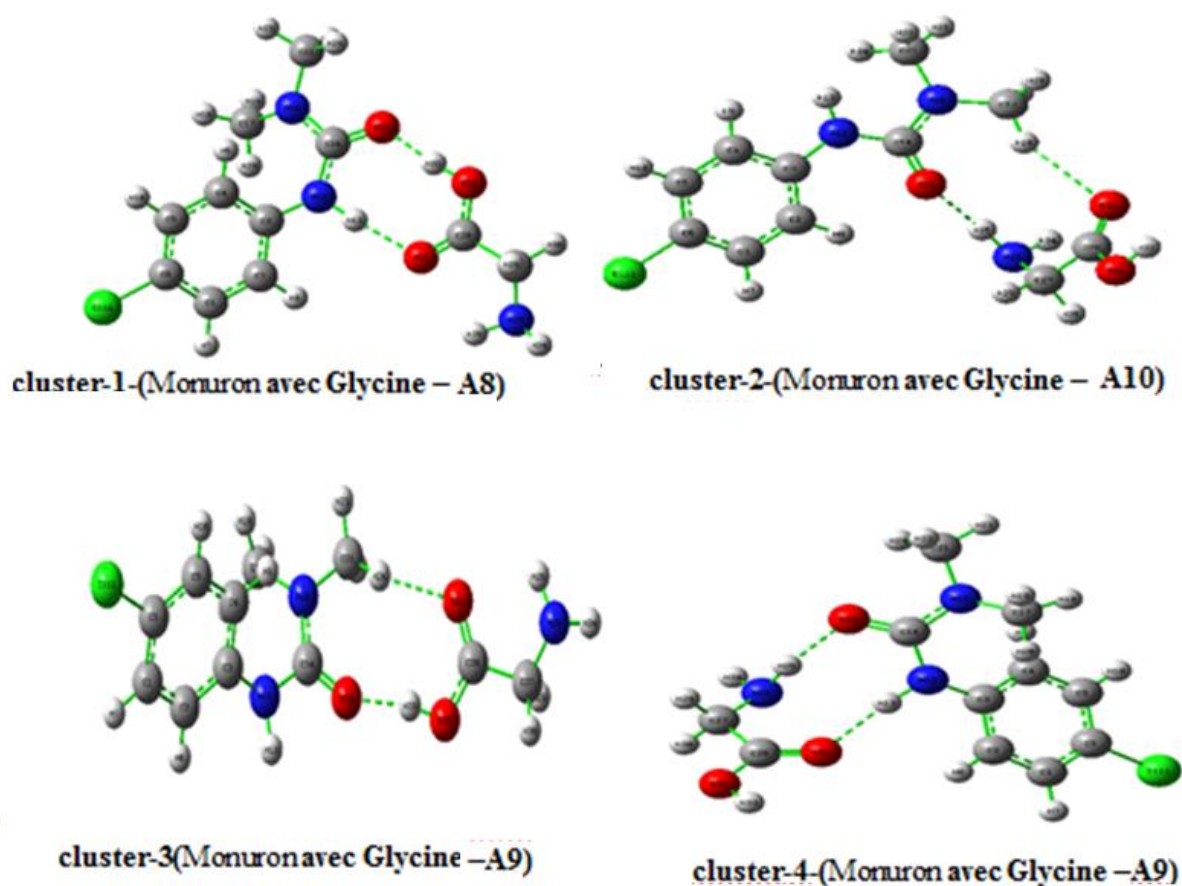


Figure II.4.10. : Différentes structures possibles des Clusters (Monuron-Glycine)

De la même manière précédente , on propose Les quatre différentes possibilités de symétries suivantes : Cluster 1 (avec un cycle à 8 chainons) , Cluster 2 (avec un cycle à 8 chainons) , Cluster 3 (avec un cycle à 9 chainons) et le Cluster 4 (avec un cycle à 9 chainons).

II.1) Etude Structurale des clusters (Monuron –Glycine) :

Etat Isolé :

- **Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 1 :A8**

Tableau II.4.18. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4111455	N12 C3 C2	117.3333505	N12 C3 C2 C1	-177.7050992
H13 N12	1.0246745	H13 N12 C3	115.3039204	H13 N12 C3 C2	41.0691645
C14 N12	1.3769811	C14 N12 C3	127.3862262	C14 N12 C3 C2	-166.9244338
O15 C14	1.2521165	O15 C14 N12	121.2036772	O15 C14 N12 C3	-142.3946198
N16 C14	1.3672127	N16 C14 N12	117.7223573	N16 C14 N12 C3	38.6154111
C17 N16	1.4552989	C17 N16 C14	117.4188990	C17 N16 C14 N12	-175.2758270
H18 C17	1.0888800	H18 C17 N16	108.4989785	H18 C17 N16 C14	152.1978950
C21 N16	1.4566213	C21 N16 C14	122.5396193	C21 N16 C14 N12	28.9733619
H22 C21	1.0911926	H22 C21 N16	108.7293026	H22 C21 N16 C14	120.8890932
H26 N25	1.0139151	H26 N25 C27	108.79775	H26 N25 C27 H29	65.20675
C28 C27	1.5217398	C28 C27 N25	118.0356857	C28 C27 N25 H26	-56.87339
O31 C28	1.2333383	O31 C28 C27	121.2753470	O31 C28 C27 N25	-178.9849582
H33 O32	1.0036233	H33 O32 C28	110.3341585	H33 O32 C28 C27	-178.1901991
H33 O15	1.64206	H33 O15 C14	124.19890	H33 O15 C14 N12	8.84289
H13 O31	1.83618	H13 O31 C28	120.55405	H13 O31 C28 O32	9.85623

- **Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 2 :A10**

Tableau II.4.19. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4136582	N12 C3 C2	121.2820214	N12 C3 C2 C1	-177.8328267
H13 N12	1.0080077	H13 N12 C3	114.5672262	H13 N12 C3 C2	162.2440006
C14 N12	1.3954030	C14 N12 C3	121.6338816	C14 N12 C3 C2	-47.5896885
O15 C14	1.2367340	O15 C14 N12	122.0918072	O15 C14 N12 C3	4.1013462
N16 C14	1.3720216	N16 C14 N12	114.8497818	N16 C14 N12 C3	-178.8288416
C17 N16	1.4555795	C17 N16 C14	118.0321592	C17 N16 C14 N12	171.9759504
H18 C17	1.0846533	H18 C17 N16	108.7124945	H18 C17 N16 C14	19.6251413
C21 N16	1.4497412	C21 N16 C14	123.2445048	C21 N16 C14 N12	3.8717358
H22 C21	1.0953021	H22 C21 N16	112.9726698	H22 C21 N16 C14	78.5684435
C27 C28	1.4516706	C27 C28 O32	111.31184	C27 C28 O32 H33	-179.85815
O31 C28	1.2198198	O31 C28 C27	125.9196080	O31 C28 C27 N25	-4.8496944
H33 O32	0.9709114	H33 O32 C28	105.4651024	H33 O32 C28 C27	-179.8581481
H26 O15	2.20520	H26 O15 C14	115.27389	H26 O15 C14 N16	-84.90489
H18 O31	2.66846	H18 O31 C28	109.86815	H18 O31 C28 C27	84.29853

- Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 3 : A9

Tableau II.4.20. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4109732	N12 C3 C2	118.0946868	N12 C3 C2 C1	-177.7962642
H13 N12	1.0100634	H13 N12 C3	116.5158036	H13 N12 C3 C2	43.8774235
C14 N12	1.3834451	C14 N12 C3	128.0698941	C14 N12 C3 C2	-161.9718731
O15 C14	1.2497662	O15 C14 N12	119.3576152	O15 C14 N12 C3	-143.1989826
N16 C14	1.3619983	N16 C14 N12	116.7379158	N16 C14 N12 C3	36.6575641
C17 N16	1.4571086	C17 N16 C14	118.7276088	C17 N16 C14 N12	-170.5687416
H18 C17	1.0849688	H18 C17 N16	108.8974181	H18 C17 N16 C14	22.5389752
C21 N16	1.4570864	C21 N16 C14	122.4022939	C21 N16 C14 N12	31.4018786
H22 C21	1.0901127	H22 C21 N16	108.2117366	H22 C21 N16 C14	121.8177771
H26 N25	1.0140295	H26 N25 C27	108.12535	H26 N25 C27 H29	55.31523
C28 C27	1.5117795	C28 C27 N25	108.1578390	C28 C27 N25 H26	-65.58817
O31 C28	1.2240162	O31 C28 C27	124.6559852	O31 C28 C27 N25	-124.4523692
H33 O32	0.9960896	H33 O32 C28	108.3937671	H33 O32 C28 C27	108.3937671
H33 O15	1.96081	H33 O15 C14	108.22822	H33 O15 C14 N16	57.23212
H24 O31	2.90585	H24 O31 C28	129.04138	H24 O31 C28 O32	-79.07545

- Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 4 :A9

Tableau II.4.21. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4073655	N12 C3 C2	117.0834978	N12 C3 C2 C1	-178.2204532
H13 N12	1.0179639	H13 N12 C3	114.6823421	H13 N12 C3 C2	35.5217594
C14 N12	1.3837574	C14 N12 C3	128.2629533	C14 N12 C3 C2	-170.5639632
O15 C14	1.2435625	O15 C14 N12	121.2861618	O15 C14 N12 C3	-141.8115249
N16 C14	1.3762883	N16 C14 N12	116.6598258	N16 C14 N12 C3	38.7758808
C17 N16	1.4540005	C17 N16 C14	116.6532890	C17 N16 C14 N12	-175.9128237
H18 C17	1.0891828	H18 C17 N16	108.5524322	H18 C17 N16 C14	154.7629775
C21 N16	1.4565844	C21 N16 C14	122.1027035	C21 N16 C14 N12	32.5832445
H22 C21	1.0922275	H22 C21 N16	109.1452707	H22 C21 N16 C14	115.1078523
C28 C27	1.5198431	C28 C27 N25	111.1928453	C28 C27 N25 H26	74.75093
O31 C28	1.2154036	O31 C28 C27	125.5883132	O31 C28 C27 N25	-7.1753638
H33 O32	0.9672346	H33 O32 C28	109.6710115	H33 O32 C28 C27	-1.0159175
H26 O15	2.00084	H26 O15 C14	109.97308	H26 O15 C14 N12	22.86337
H13 O31	1.95124	H13 O31 C28	125.65828	H13 O31 C28 C27	-13.81282

Etat solvaté :

- Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 1 :A8

Tableau II.4.22. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4133990	N12 C3 C2	118.8571557	N12 C3 C2 C1	-176.9465799
H13 N12	1.0230216	H13 N12 C3	117.0969366	H13 N12 C3 C2	28.8431749
C14 N12	1.3758296	C14 N12 C3	126.6056011	C14 N12 C3 C2	-125.7593738
O15 C14	1.2429257	O15 C14 N12	121.2747648	O15 C14 N12 C3	171.7869635
N16 C14	1.3779702	N16 C14 N12	1.3779702	N16 C14 N12 C3	-12.0718968
C17 N16	1.0085069	C17 N16 C14	117.8658433	C17 N16 C14 N12	28.4522768
H18 C17	1.0081628	H18 C17 N16	112.5792480	H18 C17 N16 C14	165.3956214
C21 N16	1.4545478	C21 N16 C14	129.8935066	C21 N16 C14 N12	-61.8731732
H22 C21	1.5101373	H22 C21 N16	110.7361270	H22 C21 N16 C14	-7.5122447
H20 O15	2.20293	H20 O15 C14	107.42904	H20 O15 C14 N12	-10.72679
H13 N19	2.01814	H13 N19 H20	76.80981	H13 N19 H20 O15	-10.09201

- Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 2 :A10

Tableau II.4.23. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4104484	N12 C3 C2	121.2763171	N12 C3 C2 C1	-177.9384189
H13 N12	1.0093234	H13 N12 C3	114.6186171	H13 N12 C3 C2	161.8007202
C14 N12	1.3946472	C14 N12 C3	121.6708600	C14 N12 C3 C2	-47.9383687
O15 C14	1.2433226	O15 C14 N12	121.7130687	O15 C14 N12 C3	3.9361183
N16 C14	1.3649421	N16 C14 N12	115.0022124	N16 C14 N12 C3	-178.8812832
C17 N16	1.4562688	C17 N16 C14	118.3552491	C17 N16 C14 N12	170.8096225
H18 C17	1.0840652	H18 C17 N16	108.7411046	H18 C17 N16 C14	19.3972280
C21 N16	1.4546331	C21 N16 C14	123.1797965	C21 N16 C14 N12	4.3794924
H22 C21	1.0930967	H22 C21 N16	112.4964871	H22 C21 N16 C14	77.7634498
O31 C28	1.2207985	O31 C28 C27	125.5420251	O31 C28 C27 N25	-14.3149347
H33 O32	0.9722453	H33 O32 C28	106.5749324	H33 O32 C28 C27	178.0117568
H26 O15	2.22103	H26 O15 C14	114.24804	H26 O15 C14 N16	-84.64087
H18 O31	2.77152	H18 O31 C28	104.55089	H18 O31 C28 C27	90.33221

- Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 3 :A9

Tableau II.4.24. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4148047	N12 C3 C2	117.9223478	N12 C3 C2 C1	-177.8514579
H13 N12	1.0112375	H13 N12 C3	115.8439442	H13 N12 C3 C2	45.5482960
C14 N12	1.3810838	C14 N12 C3	127.3445074	C14 N12 C3 C2	-162.6332119
O15 C14	1.2562328	O15 C14 N12	119.2691240	O15 C14 N12 C3	-141.9666853
N16 C14	1.3558440	N16 C14 N12	117.2611958	N16 C14 N12 C3	38.4421251
C17 N16	1.4565340	C17 N16 C14	119.1993192	C17 N16 C14 N12	-169.2789714
H18 C17	1.0846282	H18 C17 N16	109.1542487	H18 C17 N16 C14	23.1364402
C21 N16	1.4569153	C21 N16 C14	123.1085518	C21 N16 C14 N12	28.1846740
H22 C21	1.0897156	H22 C21 N16	108.1263017	H22 C21 N16 C14	123.9920811
O31 C28	1.2263818	O31 C28 C27	124.5472042	O31 C28 C27 N25	-127.7111407
H33 O32	1.0006809	H33 O32 C28	108.5862913	H33 O32 C28 C27	-173.0733267
H33 O15	1.65313	H33 O15 C14	109.45856	H33 O15 C14 N16	53.26194

- Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 4 :A9

Tableau II.4.25. : Paramètres géométriques calculés au niveau MP2/6-31G++ (d,p) :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4092902	N12 C3 C2	117.0392189	N12 C3 C2 C1	-178.3003870
H13 N12	1.0189317	H13 N12 C3	113.6422463	H13 N12 C3 C2	38.5954108
C14 N12	1.3903672	C14 N12 C3	126.7602853	C14 N12 C3 C2	-175.5342894
O15 C14	1.2470966	O15 C14 N12	120.6869932	O15 C14 N12 C3	-135.2436776
N16 C14	1.3652399	N16 C14 N12	116.6960943	N16 C14 N12 C3	45.9191483
C17 N16	1.4553193	C17 N16 C14	117.7268371	C17 N16 C14 N12	-175.2034033
H18 C17	1.0882432	H18 C17 N16	108.5211725	H18 C17 N16 C14	151.6931385
C21 N16	1.4570951	C21 N16 C14	123.0872689	C21 N16 C14 N12	26.7443062
H22 C21	1.0906232	H22 C21 N16	108.7633372	H22 C21 N16 C14	120.6159774
O31 C28	1.2209224	O31 C28 C27	125.3271324	O31 C28 C27 N25	-8.2280855
H33 O32	0.9691544	H33 O32 C28	110.4771847	H33 O32 C28 C27	-1.6869255
H26 O15	2.07851	H26 O15 C14	106.42844	H26 O15 C14 N12	29.77129
H13 O31	1.93980	H13 O31 C28	126.89800	H13 O31 C28 O32	-10.72827

Pour les quatre complexes (état isolé et solvaté), les paramètres géométriques du Monuron et de la Glycine sont préservés. La stabilisation de ces complexes passe par la création de 2 liaisons hydrogènes O---H.

II.2) Analyse vibrationnelle (courbes FTIR) des clusters (Monuron –Glycine) :

Etat isolé :

- **Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 1 :A8**

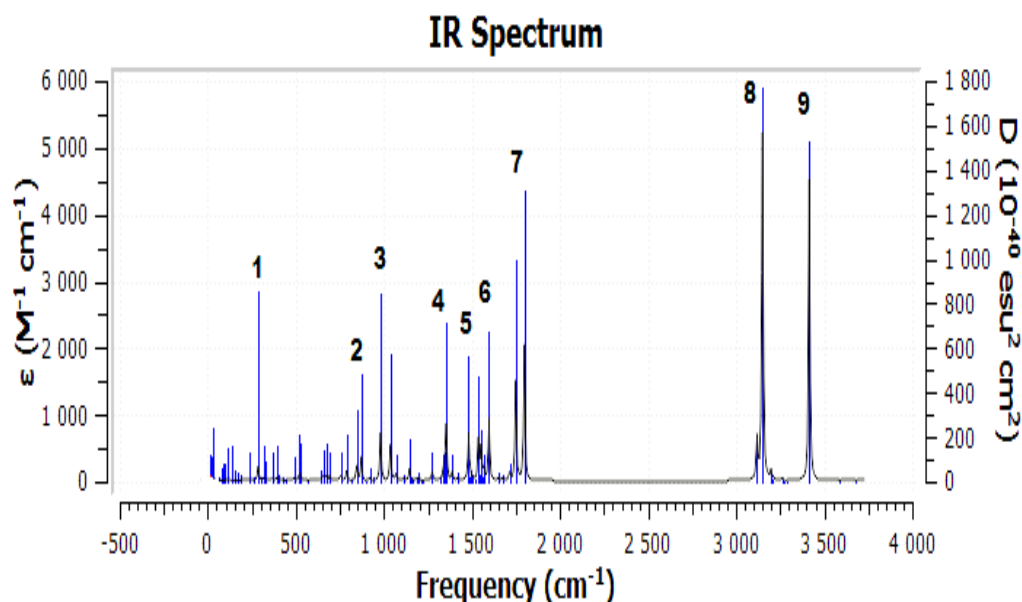


Figure II.4.11. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse

Tableau II.4.26. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	285.12	60.9589
2	871.73	106.5486
3	980.67	207.7783
4	1353.99	242.8657
5	1481.12	207.5577
6	1596.74	271.3678
7	1748.10	435.4051
	1797.37	590.9799
8	3145.92	232.0003
	3150.11	1400.6357
9	3415.14	1311.3583

- Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 2 :A10

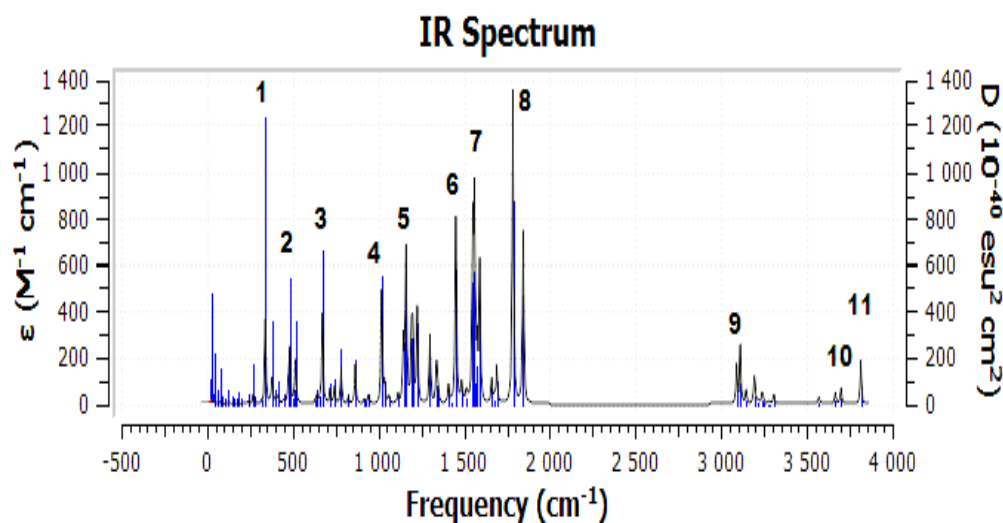


Figure II.4.12. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 2 :A10 dans la phase gazeuse

Tableau II.4.27. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 2 :A10 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	339.90	104.8619
2	473.84	26.6581
	482.98	65.5456
3	672.92	112.3184
4	1018.27	140.6938
5	1145.49	76.3322
	1156.92	19.0813
6	1451.05	209.4657
7	1550.53	203.9636
	1555.57	16.7609
8	1784.55	392.8625
	1844.69	215.2674
9	3089.93	47.4248
	3111.81	71.9848
10	3666.42	15.9034
	3700.35	21.7989
11	3815.06	54.1800

- Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 3 :A9

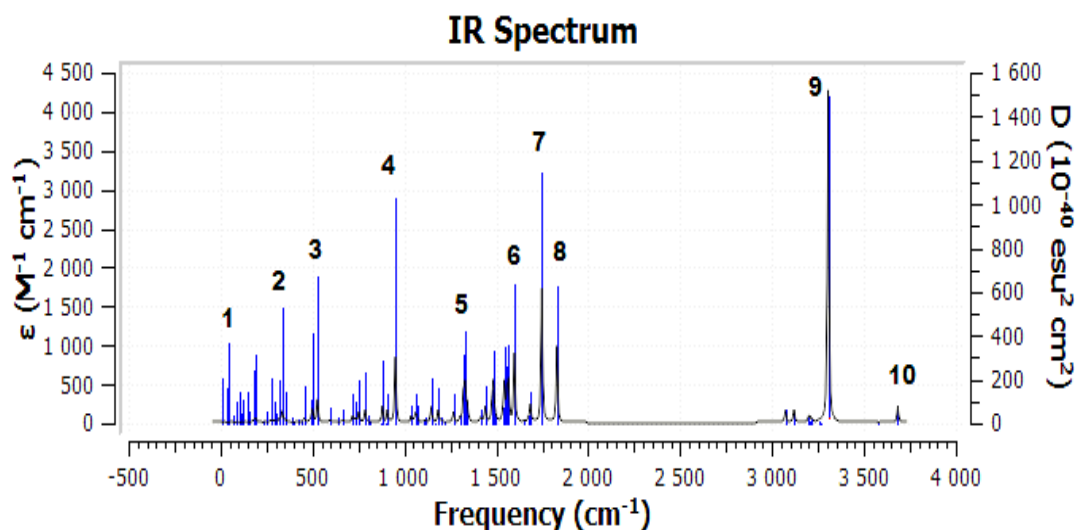


Figure II.4.13. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 3 :A9 dans la phase gazeuse

Tableau II.4.28. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 3 :A9 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	31.41	1.2991
2	335.01	44.0871
3	527.17	88.2611
4	951.92	245.9492
5	1342.15	33.8665
6	1598.73	255.0134
7	1748.18	500.1548
8	1830.02	285.0115
9	3305.10	1237.5114
10	3684.48	61.7781

- Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 4 :A9

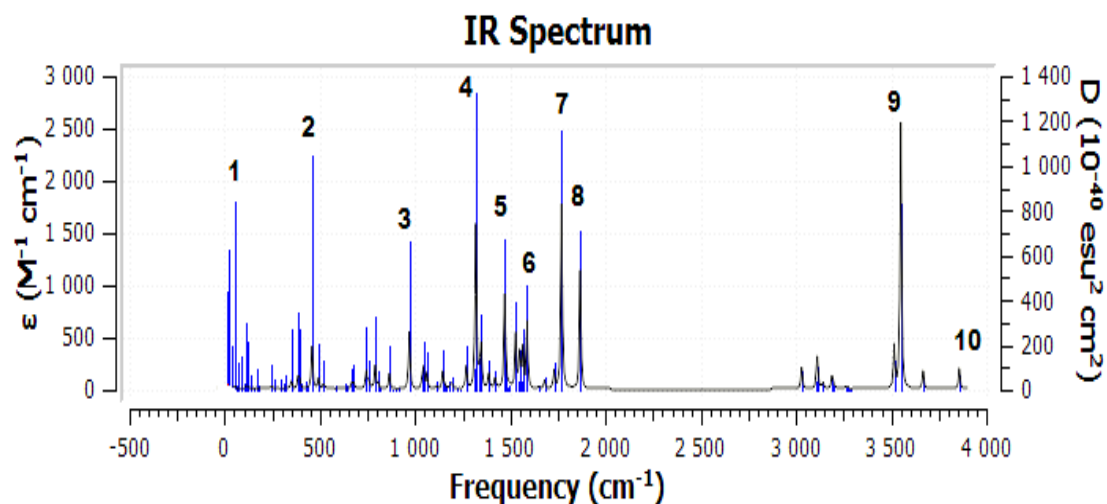


Figure II.4.14. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 4 :A9 dans la phase gazeuse

Tableau II.4.29. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 4 :A9 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	50.85	10.7479
2	458.32	120.2855
3	969.46	161.2894
4	1318.57	439.1031
5	1475.65	37.4202
6	1587.99	186.4410
7	1769.25	514.4245
8	1867.09	331.1564
9	3516.31	118.8641
	3550.79	739.2768
10	3857.60	60.3970

Etat solvaté :

- Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 1 :A8

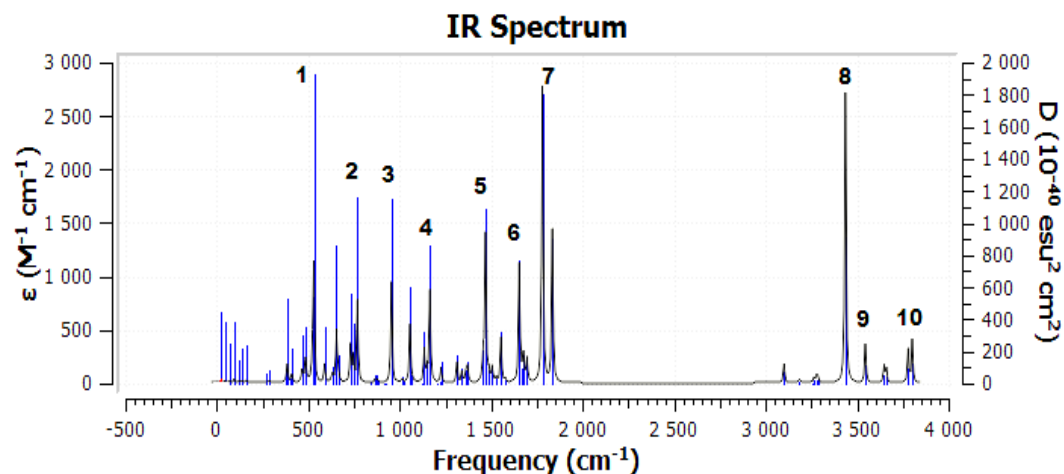


Figure II.4.15. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 1 :A8 état solvaté

Tableau II.4.30. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 1 :A8 état solvaté

Mode	Fréquence	Intensité
1	530.25	256.8258
2	768.39	224.4806
3	954.12	275.6419
4	1164.87	250.4461
5	1456.32	77.4993
	1468.49	400.9764
6	1653.17	319.1273
7	1779.80	802.8328
	1834.30	415.3929
8	3436.20	787.6929
9	3545.56	105.3707
10	3779.54	92.4593
	3801.42	115.3181

- Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 2 :A10

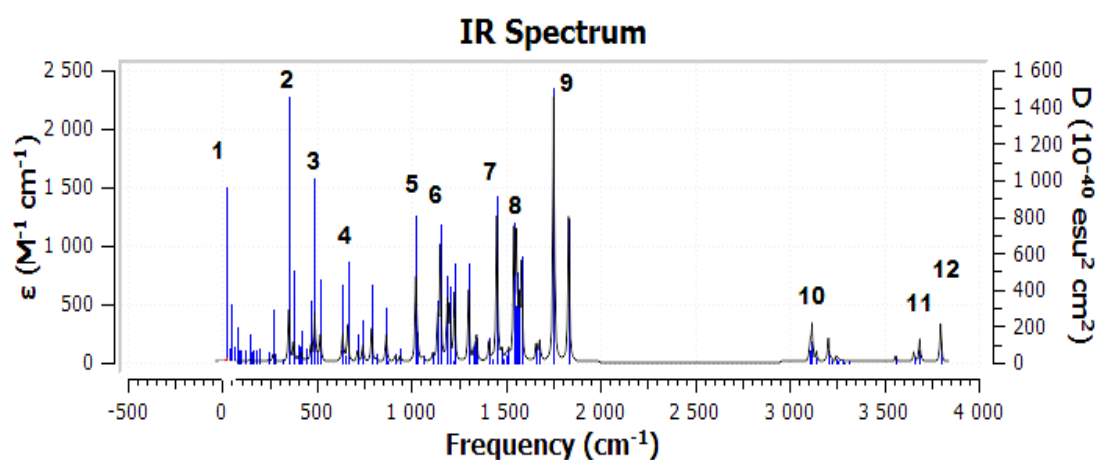


Figure II.4.16. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 2 :A10 état solvaté

Tableau II.4.31. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 2 :A10 état solvaté

Mode	Fréquence	Intensité
1	22.71	5.4681
2	352.59	128.5698
3	488.26	123.1463
4	662.99	91.3692
5	1023.72	205.3238
	1032.25	43.1408
6	1152.14	217.9061
	1153.60	70.5332
7	1451.79	332.4649
8	1542.61	294.9817
9	1752.68	659.0282
	1831.80	360.0845
10	3118.97	90.0786
11	3657.05	26.3199
	3688.55	58.3616
12	3798.96	97.0568

- Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 3 :A9

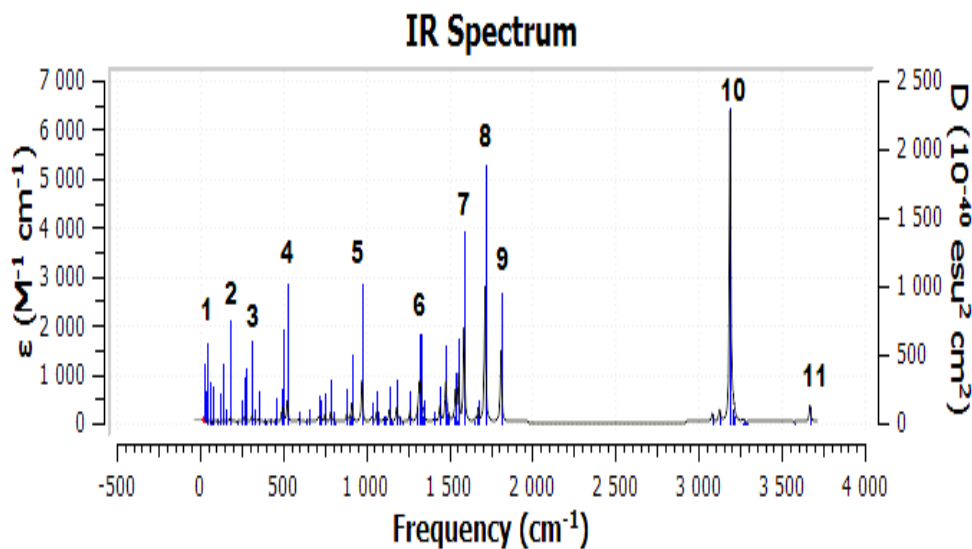


Figure II.4.17. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 3 :A9 état solvato

Tableau II.4.32. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 3 :A9 état solvato

Mode	Fréquence	Intensité
1	42.92	6.3643
2	185.22	1.3742
3	315.33	47.8878
4	526.20	133.3695
5	975.31	249.5894
6	1328.71	216.3428
7	1588.83	556.8917
8	1715.46	807.9723
9	1811.31	427.8781
10	3190.00	1844.6065
11	3669.98	103.1524

- Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 4 :A9

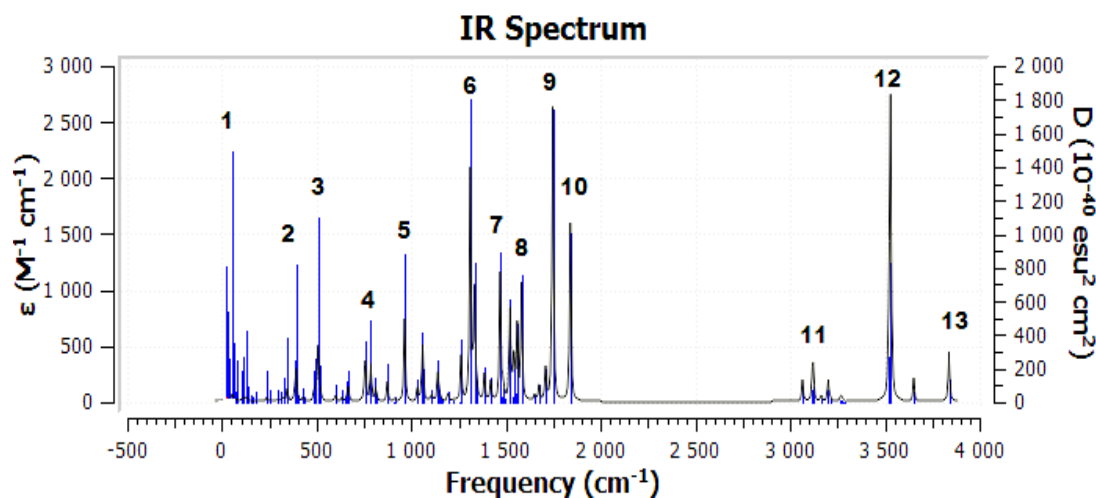


Figure II.4.18. : Spectre FTIR du Cluster (Monuron –Glycine) Complexe 4 :A9 état solvato

Tableau II.4.33. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Monuron –Glycine) Complexe 4 :A9 état solvato

Mode	Fréquence	Intensité
1	52.76	19.7968
2	391.47	80.6268
3	518.90	28.3805
4	785.88	96.7784
5	964.21	211.7084
6	1311.06	591.9703
7	1468.94	327.9781
8	1581.26	301.1804
9	1746.57	760.9138
10	1839.18	461.9166
11	3117.31	55.5794
	3121.64	76.5424
12	3523.42	238.4646
	3530.50	737.6067
13	3838.88	129.4508

L'analyse des courbes FTIR pour les différents complexes (Monuron-glycine) pour les deux (états isolé et solvato) sont caractérisés par les deux pics principaux :

- Le premier pic à 1720 cm^{-1} qui décrit la vibration de la liaison carbonyle CO.
- le 2ème pic à 3200 cm^{-1} qui décrit l'absorption de la liaison NH.

II.3) Etude thermodynamique de la formation des clusters (Monuron –Glycine) :

**Tableau II.4.34. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes
(Monuron –Glycine) calculés dans plusieurs niveaux :**

B3LYP- DFT							
6-31G**	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
Isolé	N1	2.301	5.5051306	-3.424319341	-29.961	2.088979126	
	O	2.351	1.530248196	-7.203181551	-29.296	2.181223022	
	N2	2.38	0.637812465	-8.874239349	-31.905	2.375123457	
Solvaté	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	N1	2.295	6.701763012	-1.885666047	-28.801	1.999245267	
	O	2.318	3.158864701	-5.140557824	-27.837	2.100901806	
	N2	2.343	7.38009689	-1.27949187	-29.045	2.106549392	
6-31G++**	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	Isolé	N1	2.183	5.636205138	-2.160515209	-26.162	1.758281619
		O	2.267	2.277184918	-5.640055386	-26.574	1.928964203
N2		2.231	7.495707557	-1.056725998	-28.7	1.965987264	
Solvaté	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	N1	2.169	6.287609118	0.06400597	-20.873	1.509787857	
	O	2.121	3.831551025	-3.365333449	-24.138	1.667292742	
	N2	2.193	9.579505069	1.804089812	-26.079	1.751379014	
cc-pvdz	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	Isolé	N1	2.391	3.6236779	-5.339478336	-30.068	2.258406691
		O	2.454	0.565062961	-8.259280039	-29.598	2.326805226
N2		2.361	-1.011594402	-10.65824886	-32.353	2.392066214	
Solvaté	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	N1	2.294	4.987416893	-3.46385244	-28.346	2.040033385	
	O	2.449	2.346872066	-6.502880948	-29.681	2.352533116	
	N2	2.423	6.102494877	-2.776729537	-29.781	2.238953896	
aug-cc-pvdz	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	Isolé	N1	2.078	5.949780588	-1.574421335	-25.251	1.585716507
		O	2.294	1.707731901	-7.302955561	-30.227	2.186870608
N2		2.112	7.378430339	-0.283634294	-25.716	1.623994586	
Solvaté	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	N1	2.149	6.903819912	0.092871406	-22.844	1.513552914	
	O	2.168	4.714451827	-3.707326126	-28.249	1.957202131	
MP2							
6-31G**	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
Isolé	N1	2.294	2.659746967	-5.889176658	-28.679	2.04505346	
	O	2.373	1.183433748	-7.205691588	-28.141	2.136042338	
	N2	2.217	4.306018079	-4.865081153	-30.769	2.089606635	
Solvaté	pos	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	N1	2.279	4.858150678	-3.71422873	-28.751	2.006147872	
	O	2.311	3.08105397	-5.072786798	-27.348	2.04568097	

	<i>N2</i>	2.198	5.976993697	-2.666287866	-28.991	1.99924527
<i>6-31G++**</i>	<i>pos</i>	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$
<i>Isolé</i>	<i>N1</i>	2.291	3.246760209	-5.520201071	-29.412	2.081449012
	<i>O</i>	2.427	-0.302286734	-9.595875274	-31.171	2.400223838
	<i>N2</i>	2.406	4.591371739	-4.48041783	-30.436	2.382026062
<i>Solvaté</i>	<i>pos</i>	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$
	<i>N1</i>	2.191	4.403836406	-2.915409137	-24.549	1.721258559
	<i>N2</i>	2.304	7.164862366	-1.74133886	-29.871	2.18373306

Thermodynamiquement la formation du complexe 1 du Monuron-Glycine est plus favorisé avec un $\Delta G = -11.90 kcal/mol$.

II.4) Analyse des orbitales frontières des structures étudiées

La compléxation du Monuron avec la glycine est très stable avec un écart énergétique entre les deux orbitales (HOMO – LUMO) de l'ordre de 0.44 ev.

Partie II : familles des Phényle urée & Carbamates
Chapitre 05 : Etude des clusters Phényle urées &
carbamates –L-Alanine

I) Complexes (Phényle urée –L-Alanine) :

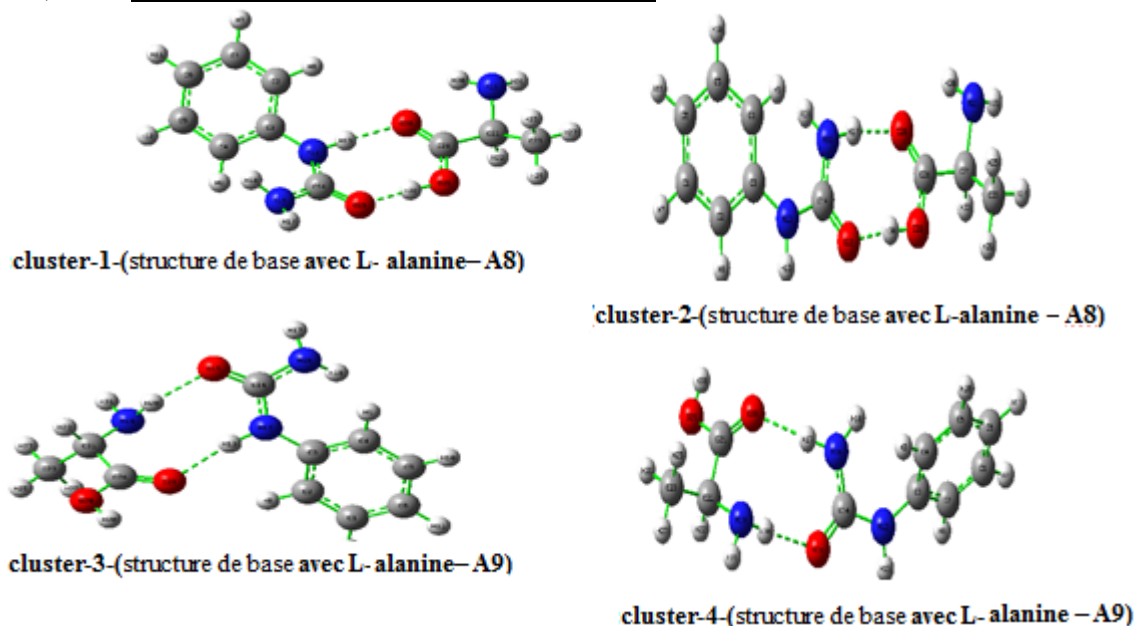


Figure II.5.1. : Structures des clusters (Phényle urée –L-Alanine)

Nous avons élargi notre étude à une autre interaction avec un autre acide aminé protéinogène :

Le (L-alanine). Méthodiquement, le balayage des symétries donne quatre possibilités : (Cluster 1 –A8), (Cluster 2–A8), (Cluster 3-A9) et le (Cluster 4-A9). Remarquant que cette Compléxation passe par la création de cycles doublement ponté O-H.

I.1) Etude Structurale des clusters (Phényle urée – L-Alanine) :

Etat Isolé :

- **Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 1 :A8**

Tableau II.5.1. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4146146	N12 C3 C2	118.0191789	N12 C3 C2 C1	-177.8985740
H13 N12	1.0285123	H13 N12 C3	117.2273731	H13 N12 C3 C2	29.1213974
C14 N12	1.3659543	C14 N12 C3	129.2597182	C14 N12 C3 C2	-140.4236196
O15 C14	1.2475773	O15 C14 N12	1.2475773	O15 C14 N12 C3	-179.4994450
N16 C14	1.3702735	N16 C14 N12	119.0090187	N16 C14 N12 C3	-0.3719575
H17 N16	1.0096247	H17 N16 C14	114.3183025	H17 N16 C14 N12	168.4952627
H18 N16	1.0104155	H18 N16 C14	120.1341001	H18 N16 C14 N12	20.6716982
C23 C21	1.5330421	C23 C21 C24	113.05633	C23 C21 C24 O28	141.48178
C24 C21	1.5244896	C24 C21 N19	109.1611742	C24 C21 N19 H20	-37.95426
H26 C23	1.0957188	H26 C23 C21	111.1824337	H26 C23 C21 H22	-54.01937
O28 C24	1.2295755	O28 C24 C21	122.3101141	O28 C24 C21 N19	18.0302169
O29 C24	1.3211962	O29 C24 C21	113.5622167	O29 C24 C21 C23	76.85041
H31 N19	1.0157786	H31 N19 C21	110.78898	H31 N19 C21 C23	76.85041
H30 O15	1.61033	H30 O15 C14	126.42411	H30 O15 C14 N12	-1.07586
H13 O28	1.84185	H13 O28 C24	122.32566	H13 O28 C24 O29	7.95219

- Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 2 :A8

Tableau II.5.2. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4153501	N12 C3 C2	118.7814488	N12 C3 C2 C1	-177.7659703
H13 N12	1.0113772	H13 N12 C3	117.5271783	H13 N12 C3 C2	31.8870341
C14 N12	1.3817807	C14 N12 C3	129.8086907	C14 N12 C3 C2	-136.5290822
O15 C14	1.2482636	O15 C14 N12	118.1309097	O15 C14 N12 C3	179.7904048
N16 C14	1.3511626	N16 C14 N12	119.0667253	N16 C14 N12 C3	-0.5979832
H17 N16	1.0250499	H17 N16 C14	116.6031438	H17 N16 C14 N12	174.4478411
H18 N16	1.0081821	H18 N16 C14	120.9315145	H18 N16 C14 N12	12.3476361
C23 C21	1.5330316	C23 C21 C24	113.09171	C23 C21 C24 O28	141.21465
C24 C21	1.5250207	C24 C21 N19	109.1340125	C24 C21 N19 H20	-37.43454
H26 C23	1.0957553	H26 C23 C21	111.1754667	H26 C23 C21 H22	-54.02476
O28 C24	1.2287028	O28 C24 C21	122.2737675	O28 C24 C21 N19	17.7391712
O29 C24	1.3220476	O29 C24 C21	113.4461885	O29 C24 C21 C23	-41.36795
H31 N19	1.0157979	H31 N19 C21	110.79156	H31 N19 C21 C23	77.41539
H17 O28	1.85515	H17 O28 C24	124.24959	H17 O28 C24 O29	0.16049
H30 O15	1.61397	H30 O15 C14	124.69503	H30 O15 C14 N16	6.13787

- Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 3 :A9

Tableau II.5.3. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4118580	N12 C3 C2	118.0131018	N12 C3 C2 C1	-177.9660705
H13 N12	1.0201898	H13 N12 C3	116.5099527	H13 N12 C3 C2	28.0196851
C14 N12	1.3761680	C14 N12 C3	130.0851328	C14 N12 C3 C2	-142.3039803
O15 C14	1.2361070	O15 C14 N12	120.8275744	O15 C14 N12 C3	-179.9442728
N16 C14	1.3795214	N16 C14 N12	117.9924270	N16 C14 N12 C3	-1.0418444
H17 N16	1.0101743	H17 N16 C14	113.1156975	H17 N16 C14 N12	166.6626410
H18 N16	1.0113183	H18 N16 C14	119.3851029	H18 N16 C14 N12	24.2027523
C23 C21	1.5377306	C23 C21 C24	110.78314	C23 C21 C24 O28	123.90058
H26 C23	1.0954811	H26 C23 C21	111.3879886	H26 C23 C21 H19	-179.5887817
O28 C24	1.2146716	O28 C24 C21	126.9257913	O28 C24 C21 N19	1.8138059
O29 C24	1.3557459	O29 C24 C21	111.7493219	O29 C24 C21 C23	-57.44187
H30 O29	0.9708912	H30 O29 C24	106.9283737	H30 O29 C24 C21	-178.0383973
H20 O15	2.02846	H20 O15 C14	116.68207	H20 O15 C14 N12	-37.39165
H13 O28	1.96496	H13 O28 C24	135.20838	H13 O28 C24 C21	28.26159

- Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 4 :A9

Tableau II.5.4. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4111277	N12 C3 C2	118.6232038	N12 C3 C2 C1	-177.7368327
H13 N12	1.0111474	H13 N12 C3	117.1940193	H13 N12 C3 C2	28.1798915
C14 N12	1.3911887	C14 N12 C3	130.8208158	C14 N12 C3 C2	-141.1511629
O15 C14	1.2366754	O15 C14 N12	118.9689306	O15 C14 N12 C3	-179.2354338
N16 C14	1.3612775	N16 C14 N12	118.0034253	N16 C14 N12 C3	0.1747263
H17 N16	1.0180582	H17 N16 C14	116.1994506	H17 N16 C14 N12	170.1510106
H18 N16	1.0088749	H18 N16 C14	120.3239237	H18 N16 C14 N12	17.0875711
C23 C21	1.5379905	C23 C21 C24	110.62320	C23 C21 C24 O28	122.86304
H26 C23	1.0955283	H26 C23 C21	111.4007627	H26 C23 C21 H19	-179.7192939
O28 C24	1.2143466	O28 C24 C21	127.0665709	O28 C24 C21 N19	0.8668831
O29 C24	1.3569190	O29 C24 C21	111.6341554	O29 C24 C21 C23	-58.41806
H30 O29	0.9707452	H30 O29 C24	106.8801439	H30 O29 C24 C21	-178.4632068
H17 O28	1.97765	H17 O28 C24	134.57407	H17 O28 C24 C21	22.68462
H20 O15	2.03420	H20 O15 C14	115.77300	H20 O15 C14 N16	-19.93659

Etat solvaté :

- Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 1 :A8

Tableau II.5.5. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4185043	N12 C3 C2	118.2046394	N12 C3 C2 C1	-177.5576752
H13 N12	1.0254935	H13 N12 C3	117.2154463	H13 N12 C3 C2	32.5750175
C14 N12	1.3649323	C14 N12 C3	128.9369650	C14 N12 C3 C2	-137.3020307
O15 C14	1.2567995	O15 C14 N12	120.4016168	O15 C14 N12 C3	-179.5405435
N16 C14	1.3586911	N16 C14 N12	119.4222651	N16 C14 N12 C3	-0.4931390
H17 N16	1.0096021	H17 N16 C14	116.1420447	H17 N16 C14 N12	170.6553591
H18 N16	1.0101551	H18 N16 C14	121.2484946	H18 N16 C14 N12	16.5987388
C23 C21	1.5342949	C23 C21 C24	112.33239	C23 C21 C24 O28	132.12049
C24 C21	1.5226362	C24 C21 N19	109.6371124	C24 C21 N19 H20	-49.15349
H26 C23	1.0955161	H26 C23 C21	111.0709473	H26 C23 C21 H22	-53.27357
O28 C24	1.2291115	O28 C24 C21	123.2133909	O28 C24 C21 N19	9.2773488
O29 C24	1.3249206	O29 C24 C21	113.2237978	O29 C24 C21 C23	-49.99208
H31 N19	1.0174109	H31 N19 C21	109.32651	H31 N19 C21 C23	69.38829
H30 O15	1.58994	H30 O15 C14	125.95299	H30 O15 C14 N12	-1.29731
H13 O28	1.89125	H13 O28 C24	121.58393	H13 O28 C24 O29	5.16165

- Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 2 :A8

Tableau II.5.6. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4197679	N12 C3 C2	118.6304725	N12 C3 C2 C1	-177.7749820
H13 N12	1.0121676	H13 N12 C3	117.0471411	H13 N12 C3 C2	32.5013839
C14 N12	1.3734124	C14 N12 C3	129.2343720	C14 N12 C3 C2	-134.1066916
O15 C14	1.2575727	O15 C14 N12	118.3626632	O15 C14 N12 C3	178.6986754
N16 C14	1.3480640	N16 C14 N12	119.5416694	N16 C14 N12 C3	-1.7504424
H17 N16	1.0212930	H17 N16 C14	117.1928536	H17 N16 C14 N12	176.1414878
H18 N16	1.0086850	H18 N16 C14	121.6199131	H18 N16 C14 N12	9.5851360
C23 C21	1.5343318	C23 C21 C24	112.34878	C23 C21 C24 O28	132.08164
C24 C21	1.5231759	C24 C21 N19	109.6599735	C24 C21 N19 H20	-48.64410
H26 C23	1.0955574	H26 C23 C21	111.0700593	H26 C23 C21 H22	-53.15065
O28 C24	1.2286088	O28 C24 C21	123.2127887	O28 C24 C21 N19	9.2202233
O29 C24	1.3253381	O29 C24 C21	113.0795744	O29 C24 C21 C23	-49.98970
H31 N19	1.0174746	H31 N19 C21	109.33273	H31 N19 C21 C23	69.85247
H17 O28	1.91374	H17 O28 C24	122.99825	H17 O28 C24 O29	-0.48796
H30 O15	1.59098	H30 O15 C14	124.21427	H30 O15 C14 N16	3.93345

- Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 3 :A9

Tableau II.5.7. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4157498	N12 C3 C2	118.1358083	N12 C3 C2 C1	-177.6387265
H13 N12	1.0201584	H13 N12 C3	116.5560907	H13 N12 C3 C2	29.9505165
C14 N12	1.3747465	C14 N12 C3	129.7892581	C14 N12 C3 C2	-139.6689316
O15 C14	1.2445798	O15 C14 N12	120.1195020	O15 C14 N12 C3	179.6615497
N16 C14	1.3688314	N16 C14 N12	118.4405425	N16 C14 N12 C3	-1.5985666
H17 N16	1.0101634	H17 N16 C14	114.8761629	H17 N16 C14 N12	167.7877538
H18 N16	1.0109757	H18 N16 C14	120.4519202	H18 N16 C14 N12	20.6473950
C23 C21	1.5373376	C23 C21 C24	111.03030	C23 C21 C24 O28	123.45328
H26 C23	1.0953695	H26 C23 C21	111.2030400	H26 C23 C21 H19	-177.8888402
O28 C24	1.2185112	O28 C24 C21	126.2937707	O28 C24 C21 N19	1.1663973
O29 C24	1.3479242	O29 C24 C21	111.8769222	O29 C24 C21 C23	-57.77879
H30 O29	0.9722104	H30 O29 C24	108.1297998	H30 O29 C24 C21	-178.5721910
H20 O15	2.11370	H20 O15 C14	114.07452	H20 O15 C14 N12	-39.49459
H13 O28	1.96992	H13 O28 C24	136.95811	H13 O28 C24 C21	23.43441

- Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 4 :A9

Tableau II.5.8. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
N12 C3	1.4167411	N12 C3 C2	118.5882803	N12 C3 C2 C1	-177.6799173
H13 N12	1.0119794	H13 N12 C3	116.6750786	H13 N12 C3 C2	29.0776814
C14 N12	1.3832991	C14 N12 C3	129.9520794	C14 N12 C3 C2	-136.3055438
O15 C14	1.2449940	O15 C14 N12	119.3013215	O15 C14 N12 C3	178.1966886
N16 C14	1.3584559	N16 C14 N12	118.4319115	N16 C14 N12 C3	-2.8020044
H17 N16	1.0171682	H17 N16 C14	116.6978747	H17 N16 C14 N12	171.2652215
H18 N16	1.0094421	H18 N16 C14	120.9567367	H18 N16 C14 N12	15.0854181
C23 C21	15.0854181	C23 C21 C24	111.09695	C23 C21 C24 O28	124.30843
H26 C23	1.0953492	H26 C23 C21	111.2475971	H26 C23 C21 H19	-177.7889235
O28 C24	1.2183466	O28 C24 C21	126.3403427	O28 C24 C21 N19	1.9794099
O29 C24	1.3485192	O29 C24 C21	1.3485192	O29 C24 C21 C23	-57.02669
H30 O29	0.9721709	H30 O29 C24	108.0891400	H30 O29 C24 C21	-178.4138496
H17 O28	1.97821	H17 O28 C24	137.32843	H13 O28 C24 C21	26.24353
H20 O15	2.10572	H20 O15 C14	116.07936	H20 O15 C14 N16	-20.44729

Les longueurs des deux liaisons hydrogènes : O---H ont des valeurs avoisinantes à 2 Å.

I.2) I.2) Analyse vibrationnelle (courbes FTIR) des clusters (Phényle urée – L-Alanine) :

Etat isolé :

- Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 1 :A8

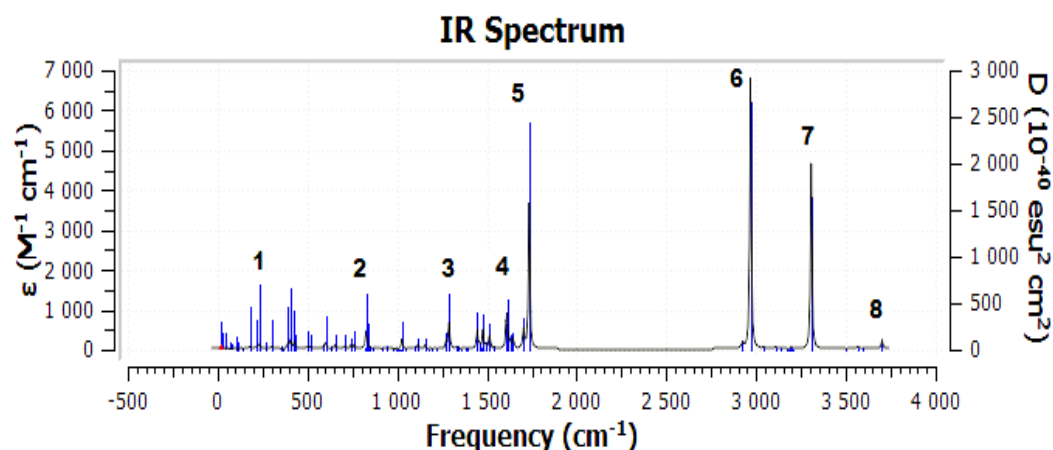


Figure II.5.2. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse

Tableau II.5.9. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phénylurée - L-Alanine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	231.13	40.7335
2	826.44	125.5871
3	1290.19	197.0037
4	1607.59	111.7986
5	1735.58	1064.2630
6	2968.63	1973.5085
7	3306.80	1353.9235
8	3701.51	74.3068

- **Cluster (Phénylurée - L-Alanine) Complexe 2 :A8**

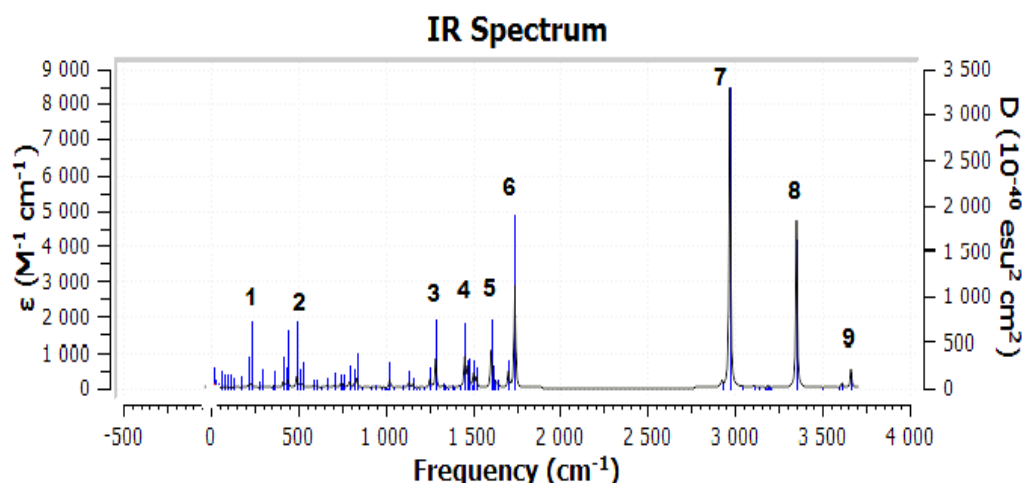


Figure II.5.3. : Spectre FTIR du Cluster (Phénylurée – L-Alanine) Complexe 2 :A8 dans la phase gazeuse

Tableau II.5.10. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phénylurée - L-Alanine) Complexe 2 :A8 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	231.62	42.1483
2	493.94	90.4964
3	1288.24	238.1625
4	1454.29	253.7238
5	1604.32	295.0936
6	1740.80	831.5030
7	2970.36	2454.7350
8	3352.04	1364.3342
9	3663.78	155.0007

- Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 3 :A9

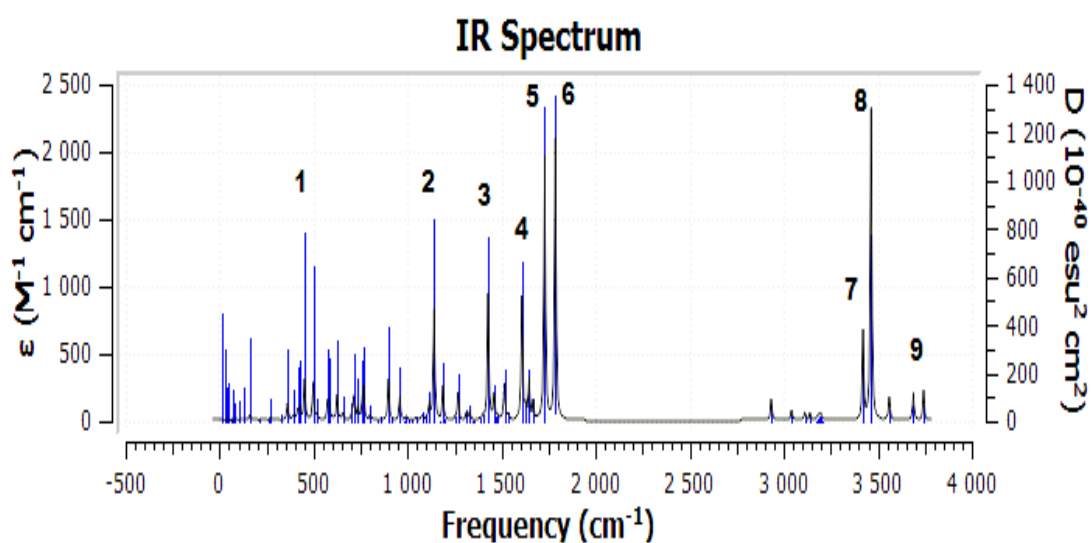


Figure II.5.4. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 3 :A9 dans la phase gazeuse

Tableau II.5.11. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 3 :A9 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	451.93	88.7637
2	1140.54	240.4205
3	1427.64	274.2022
4	1607.46	267.2336
5	1728.71	567.3444
6	1785.51	606.6752
7	3421.79	191.9125
8	3464.72	671.7258
9	3689.46	60.1356
	3743.52	63.9344

- Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 4 :A9

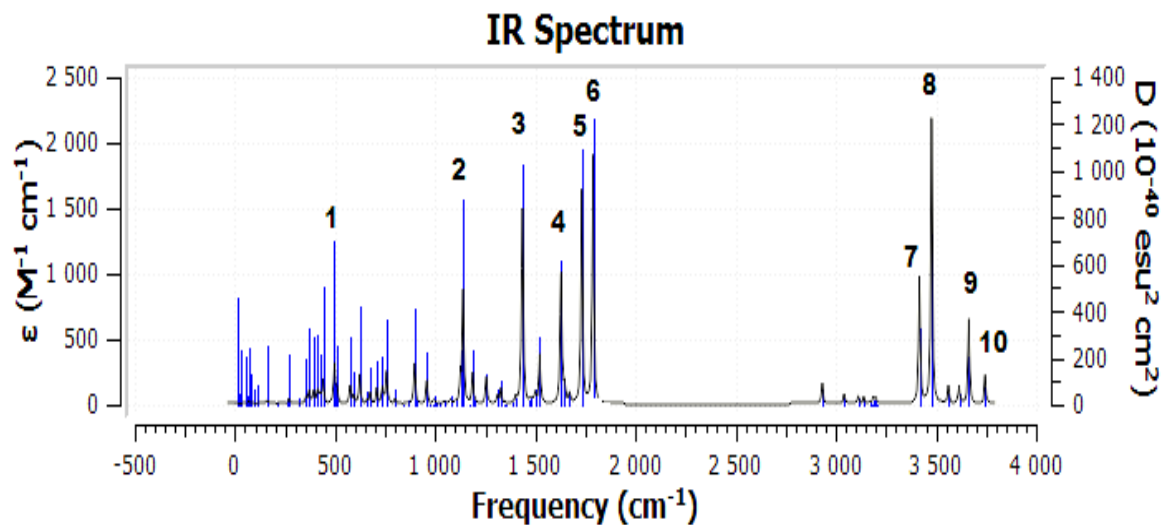


Figure II.5.5. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 4 :A9 dans la phase gazeuse

Tableau II.5.12. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 4 :A9 dans la phase gazeuse

Mode	Fréquence	Intensité
1	496.35	86.9128
2	1139.03	250.7146
3	1431.77	126.2468
4	1628.67	251.3347
5	1731.40	472.9482
6	1787.69	549.9509
7	3417.56	281.6710
8	3477.90	632.6031
9	3664.04	189.4805
10	3745.37	65.7761

Etat solvaté :

- Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 1 :A8

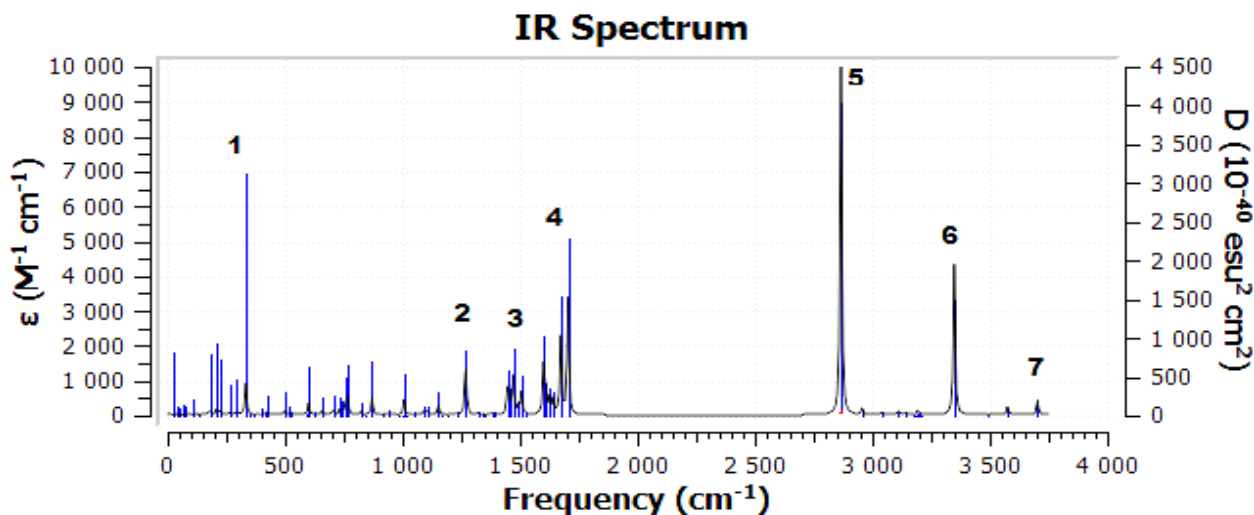


Figure II.5.6. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 1 :A8 état solvaté

Tableau II.5.13. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 1 :A8 état solvaté

Mode	Fréquence	Intensité
1	333.57	260.3942
2	1470.92	315.3650
3	1609.10	165.9750
4	1673.61 1704.58	645.6333 971.9380
5	2866.51	2890.2474
6	3348.96	1256.2178
7	3703.30	128.6240

- Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 2 :A8

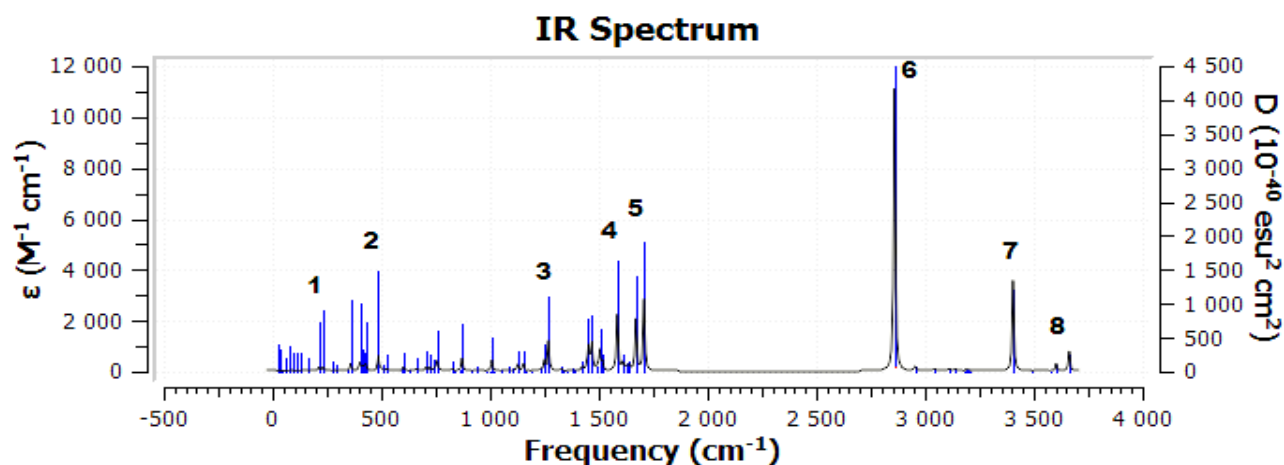


Figure II.5.7. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 2 :A8 état solvato

Tableau II.5.14. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 2 :A8 état solvato

Mode	Fréquence	Intensité
1	216.04	39.9188
	233.75	52.4497
2	486.59	182.2450
3	1268.65	351.0735
4	1584.90	646.0979
	1670.38	593.6074
5	1708.42	819.9694
	2859.63	3216.8358
6	3404.45	1038.0779
8	3604.28	83.0548
	3662.77	235.6240

- Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 3 :A9

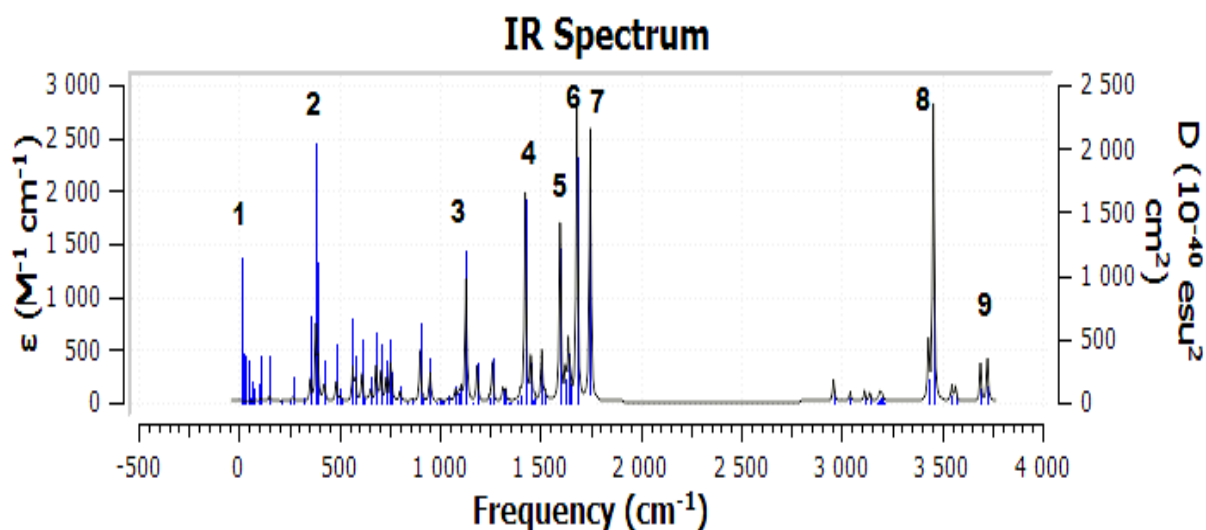


Figure II.5.8. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 3 :A9 état solvato

Tableau II.5.15. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 3 :A9 état solvato

Mode	Fréquence	Infrarouge
1	25.72	2.5051
2	393.52	109.6769
3	1131.18	337.8819
4	1425.62	570.5657
5	1599.04	486.4966
6	1682.83	815.2389
7	1749.22	745.1168
8	3432.28	156.9366
	3457.11	813.8263
9	3691.92	106.9504
	3727.04	119.5585

- Cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 4 :A9

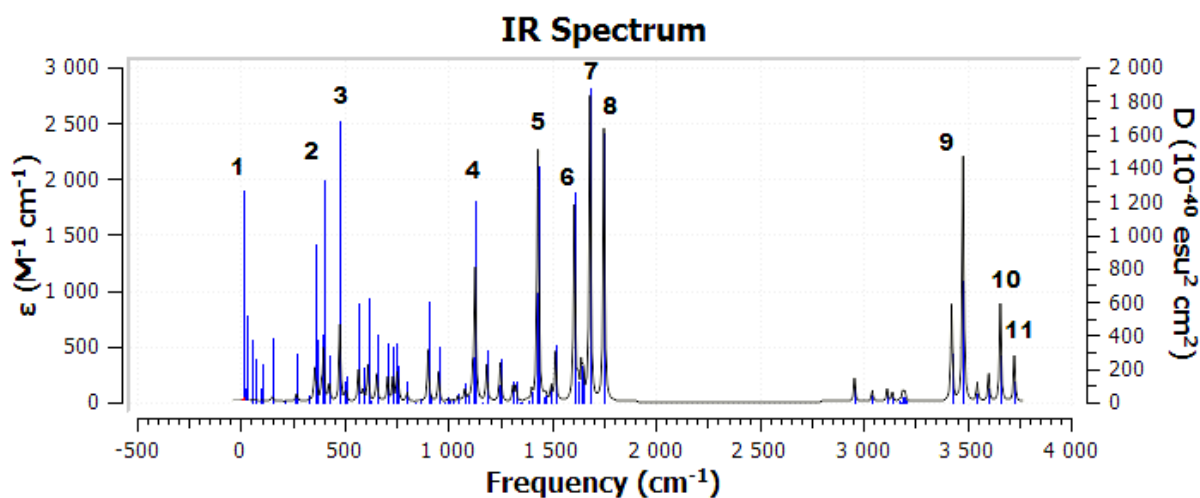


Figure II.5.9. : Spectre FTIR du Cluster (Phényle urée – L-Alanine) Complexe 4 :A9 état solvato

Tableau II.5.16. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Phényle urée - L-Alanine) Complexe 4 :A9 état solvato

Mode	Fréquence	Intensité
1	13.80	4.3698
2	398.75	132.9921
3	477.88	201.1686
4	1130.12	341.6660
5	1432.84	506.0610
6	1607.08	505.9168
7	1682.82	789.1309
8	1750.10	703.8836
9	3425.76	251.3515
	3480.85	636.7256
10	3660.28	255.5208
11	3727.78	120.5396

L'existence de deux pics principaux : Le premier à 1750 cm⁻¹ qui caractérise l'absorption du carbonyle C=O, le deuxième à 3450 cm⁻¹ qui caractérise l'étirement de la liaison N-H.

I.3) Etude thermodynamique de la formation des clusters (Phényle urée –L-Alanine) :

**Tableau II.5.17. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes
(Phényle urée - L-Alanine) calculés dans plusieurs niveaux :**

DFT/ B3LYP-							
6-31G**	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
Isolé	1-A8	1.845	-7.32680092	-18.32578744	-36.891	1.046058336	
	2-A8	1.786	-7.172433585	-17.89155086	-35.952	0.942519269	
	3-A9	2.183	1.0040152	-8.927577657	-33.31	1.178462841	
	4-A9	2.268	1.629642172	-7.739074664	-31.424	1.162147594	
Solvaté	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	1-A8	1.587	-2.92356676	-13.92882837	-36.91	0.751128871	
	2-A8	1.562	-3.406749075	-13.67845208	-34.449	0.659512484	
	3-A9	2.05	3.66026291	-5.69778626	-31.387	0.975777272	
	4-A9	2.151	5.118594991	-4.198038555	-31.247	1.059236036	
6-31G++**	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	Isolé	1-A8	1.889	-4.172310666	-15.07089566	-36.553	1.073041245
		2-A8	1.854	-4.182350817	-14.82553945	-35.696	1.00464271
		3-A9	2.208	3.290032308	-6.772082524	-33.747	1.198543145
4-A9		2.128	3.319525255	-6.364828858	-32.48	1.066138641	
Solvaté	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	1-A8	1.618	0.857177977	-9.9278278	-36.177	0.741716229	
	2-A8	1.653	0.97891482	-9.780990577	-36.09	0.796309556	
	3-A9	2.075	7.459205427	-2.62298971	-33.82	1.054843469	
	4-A9	2.044	7.144195658	-2.477407506	-32.273	0.988954972	
cc-pvdz	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	Isolé	1-A8	1.865	-7.716484321	-18.81649987	-37.226	1.084963925
		2-A8	1.788	-7.425947423	-18.28499932	-36.418	0.964482102
		3-A9	2.049	4.814880393	-5.690256146	-35.234	1.075551283
4-A9		2.245	1.383030938	-8.138798215	-31.935	1.16779518	
Solvaté	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	1-A8	1.662	-3.558606375	-14.65924943	-37.235	0.85341292	
	2-A8	1.586	-3.884911314	-14.33168947	-35.041	0.704065659	
	3-A9	2.074	6.075546979	-4.29216498	-34.776	1.076806302	
	4-A9	2.143	4.662395585	-4.871983758	-31.981	1.090611511	
aug-cc-pvdz	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	Isolé	1-A8	1.912	-3.721131335	-14.72074536	-36.894	1.110691815
		2-A8	1.87	-3.704816088	-14.40197053	-35.879	1.033508147
		3-A9	2.196	3.303837518	-6.528608838	-32.977	1.166540161
4-A9		2.113	3.362195901	-6.223011712	-32.15	1.037900713	
Solvaté	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	1-A8	1.697	1.177207822	-9.782873105	-36.761	0.849647863	
	2-A8	1.738	1.482804948	-9.590227689	-37.138	0.932479117	
	3-A9	2.059	7.171806075	-2.6487176	-32.937	0.997112596	
	4-A9	2.03	6.958452845	-2.564003817	-31.937	0.948794364	

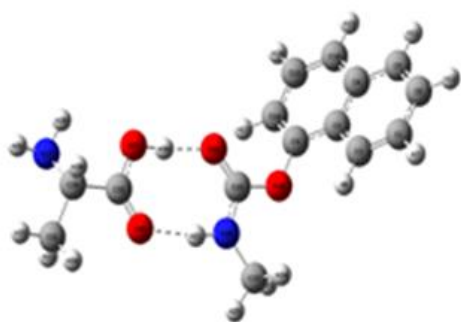
MP2							
6-31G**	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
Isolé	1-A8	2.108	-7.338723603	-18.18522531	-36.378	1.289532023	
	2-A8	2.177	-7.912894795	-17.94802672	-33.657	1.228663601	
	3-A9	2.056	5.375246377	-4.870101229	-34.362	1.038528223	
	4-A9	2.275	-0.485692353	-10.1192182	-32.31	1.282001909	
Solvaté	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	1-A8	1.868	-3.007653034	-13.94326109	-36.68	1.019075428	
	2-A8	1.903	-3.742466658	-13.46949142	-32.627	0.931224098	
	3-A9	2.139	6.431344865	-4.087596883	-35.283	1.147714876	
	4-A9	2.128	3.005770505	-6.482800644	-173.253359	88747.51585	
6-31G++**	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	Isolé	1-A8	2.263	-6.728784369	-17.64995971	-36.629	1.533633218
		2-A8	2.252	-4.120854887	-14.88515285	-36.101	1.428211622
		3-A9	2.578	-3.889931391	-15.88791303	-40.239	1.984812549
4-A9		2.255	-0.205823116	-9.657371205	-31.698	1.223643525	
Solvaté	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	1-A8	1.957	-2.684485641	-12.26090812	-32.117	1.128262081	
	2-A8	2.104	-0.282379275	-10.97200361	-35.851	1.274471795	
	3-A9	2.309	1.83295525	-9.771577934	-38.92	1.610189377	
	4-A9	2.19	4.018570838	-5.493845673	-31.903	1.184737936	

Thermodynamiquement le complexe 1 et le complexe 3 sont les clusters les plus favorisé avec des ΔG de formation qui ont respectivement les valeurs suivantes : -6.729 et -3.89 kcal /mol.

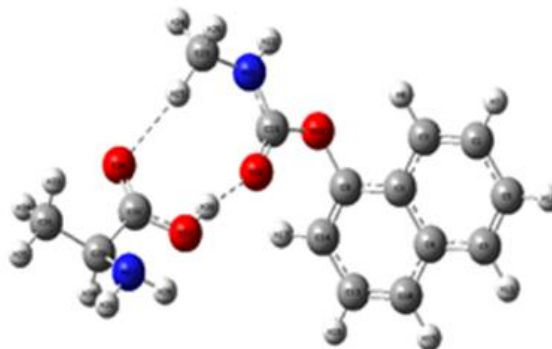
I.4) Analyse des orbitales frontières des clusters étudiées :

L'analyse des écarts des énergies (HOMO-LUMO) est de l'ordre de 0.36 ev pour les complexes 1, 3 et 4. Un écart de l'ordre de 0.29 ev est observé pour le complexe 2.

II) Complexes (Sevin-L-Alanine) :



cluster-1-(Sevin avec L- alanine– A8)



cluster-2-(Sevin avec L- alanine– A9)

cluster-3-(Sevin avec L- alanine– A10)

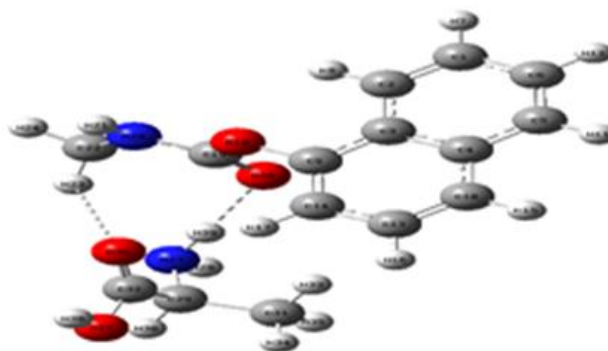


Figure II.5.10. : Différentes structures possibles des Clusters (Sevin- L-Alanine)

L'approche précédente a été appliquée au sevin qui est l'un des dérivés des carbamates. Notre démarche propose 3 possibilités : cluster 1 cycle à 8 chaînons, cluster 2 cycle à 9 chaînons et cluster 3 cycle à 10 chaînons.

II.1) Etude Structurale des clusters (Sevin – L-Alanine) :

Etat Isolé :

- **Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 1-A8**

Tableau II.5.18. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C4C3	1.4357385	C4C3C2	119.2504317	C4C3C2C1	0.0717273
H7C1	1.0903072	H7C1C2	119.9041286	H7C1C2C3	179.8629286
C11C5	1.0908306	H11C5C4	118.6593009	H11C5C4C3	-179.9595848
C14C9	1.3739769	C14C9C2	122.2315050	C14C9C3C2	-179.6299329
C15C10	1.0904458	C15C10C4	118.8854490	C15C10C4C3	179.8854579
O18C9	1.4021563	O18C9C3	118.1309215	O18C9C3C2	-3.9003052
C19O18	1.3684159	C19O18C9	118.0498703	C19O18C9C3	100.2139978
N20C19	1.2339032	O20C19O18	122.4888498	O20C19O18C9	-0.8005621
N21C19	1.3406786	N21C19O18	112.0138934	N21C19O18C9	179.3681184
H22N21	1.0242551	H22N21C19	114.5583756	H22N21C19O18	-179.5150277
C23N21	1.4560465	C23N21C19	125.0849198	C23N21C19O18	-0.7992253
H26C23	1.0983621	H26C23N21	111.5710067	H26C23N21C19	-60.5993458
C32C29	1.5243079	C32C29N27	109.1079437	C32C29N27N21	-3.7788813
O36C32	1.2279008	O36C32C29	122.4539219	O36C32C29N27	17.3924492
H38O37	1.0044853	H38O37C32	111.3887669	H38O37C32C29	-176.4677863
H22O36	1.86224	H22O36C32	124.95310	H22O36C32C29	179.43971
O20H38	1.64808	O20H38O37	174.64506	O20H38O37C32	-179.33589

- **Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 2-A9**

Tableau II.5.19. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C4C3	1.4356260	C4C3C2	119.2650003	C4C3C2C1	-0.0235736
H7C1	1.0903476	H7C1C2	119.9113688	H7C1C2C3	-179.8873416
C11C5	1.0908003	H11C5C4	118.6431011	H11C5C4C3	-179.9959749
C14C9	1.3750215	C14C9C3	122.1438387	C14C9C3C2	179.7835409
C15C10	1.0903345	C15C10C4	118.9152554	C15C10C4C3	-179.8020544
O18C9	1.3994182	O18C9C3	117.1378869	O18C9C3C2	3.8837112
C19O18	1.3758730	C19O18C9	118.8377331	C19O18C9C3	-116.6419950
O20C19	1.2222526	O20C19O18	123.4166696	O20C19O18C9	3.8184262
N21C19	1.3482437	N21C19O18	109.5861925	N21C19O18C9	-176.1325967
H22N21	1.0097203	H22N21C19	116.2197269	H22N21C19O18	-3.0706655
C23N21	1.4579241	C23N21C19	123.6758844	C23N21C19O18	-175.8381677
H26C23	1.0999439	H26C23N21	111.3967828	H26C23N21C19	93.7570783
C32C29	1.5275418	C32C29N27	109.6581644	C32C29N27H20	-14.0799679
O36C32	1.2173109	O36C32C29	124.3871372	O36C32C29N27	-138.5160214
H38O37	0.9873881	H38O37C32	110.5036749	H38O37C32C29	177.5733857
H25O36	2.29933	H25O36C32	121.59601	H25O36C32C29	165.90765
O20H38	1.75105	O20H38O37	167.60789	O20H38O37C32	-168.87454

- Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 3-A10

Tableau II.5.20. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C4C3	1.4356419	C4C3C2	119.2050932	C4C3C2C1	0.0242155
H7C1	1.0904585	H7C1C2	119.9100661	H7C1C2C3	179.8416562
C11C5	1.0909258	H11C5C4	118.6250763	H11C5C4C3	179.9566964
C14C9	1.3762009	C14C9C3	121.8361854	C14C9C3C2	-179.9220117
H5C10	1.0904572	C15C10C4	118.9703505	C15C10C4C3	179.8406965
O18C9	1.3940863	O18C9C3	116.7855173	O18C9C3C2	-3.9891803
C19O18	1.3814559	C19O18C9	119.2128926	C19O18C9C3	123.0794953
N20C19	1.2232593	O20C19O18	123.7202098	O20C19O18C9	-3.3560918
H21N20	1.3475116	H21N20C19	110.6820029	H21N20C19O18	176.6616047
C22N21	1.0181016	C22N21C19	115.0661799	C22N21C19O18	177.4055318
C23N21	1.4551470	C23N21C19	125.4750492	C23N21C19O18	2.3272864
H26H23	1.0969752	H26H23N21	111.2325048	H26H23N21C19	-55.2860441
C32C29	1.5208181	C32C29N27	109.7428430	C32C29N27O20	72.3081520
O36C32	1.2154265	O36C32C29	126.7332797	O36C32C29N27	-29.2676400
H38O37	0.9714030	H38O37C32	107.2214077	H38O37C32C29	176.5847913
O20H39	2.07907	O20H39N27	175.33066	O20H39N27C29	-143.24994
H22O36	1.94435	H23O36C32	137.29384	H23O36C32C29	-3.64503

Etat solvaté

- Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 1-A8

Tableau II.5.21. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C4C3	1.4363345	C4C3C2	119.3094088	C4C3C2C1	0.2793615
H7C1	1.0901955	H7C1C2	119.8873933	H7C1C2C3	-179.9715912
C11C5	1.0906781	H11C5C4	118.6816919	H11C5C4C3	-179.9254846
C14C9	1.3744664	C14C9C3	122.3629765	C14C9C3C2	-179.0224757
H15C10	1.0902801	H15C10C4	118.8739108	H15C10C4C3	-179.9662400
O18C9	1.4035179	O18C9C3	118.4517917	O18C9C3C2	-3.5185053
C19O18	1.3643208	C19O18C9	118.1697851	C19O18C9C3	93.6868769
O20C19	1.2404126	O20C19O18	122.2500865	O20C19O18C9	-0.7270703
H21N21	1.3362079	H21N21C19	112.4318585	H21N21C19O18	179.3432948
H22N21	1.0221891	H22N21C19	114.7842148	H22C21C19O18	-179.9019431
C23N21	1.4593335	C23N21C19	125.0809605	C23N21C19O18	-0.2482566
H26C23	1.0974380	H26C23N21	111.2590226	H26C23N21C19	-60.5770675
C32C29	1.5223049	C32C29N27	109.6179394	C32C29N27N21	-2.0101351
O36C32	1.2274010	O36C32C29	123.4764217	O36C32C29N27	8.1404534
H38O37	1.0054354	H38O37C32	111.2477505	H38O37C32C29	-177.3561164
H22O36	1.91161	H22O36C32	124.21284	H22O36C32C29	178.96914
O20H38	1.63974	O20H38O37	172.13517	O20H38O37C32	179.13535

- Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 2-A9

Tableau II.5.22. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C4C3	1.4362049	C4C3C2	118.5391149	C4C3C2C1	-0.2329694
C11C4	1.4260752	H11C4C3	117.6504088	H11C4C3C2	-179.8718527
C14C11	1.3783797	C14C11C4	122.0592324	C14C11C4C3	-0.7426545
C15C10	1.3788499	C15C10C3	120.8125988	C15C10C3C2	-179.6529620
O18C11	1.3989288	O18C11C4	117.8079294	O18C11C4C3	-176.5755255
C19O18	1.3746030	C19O18C11	121.7377702	C19O18C11C4	-103.0550182
N20C19	1.3414892	N20C19O18	117.4005458	N20C19O18C11	0.2598107
H21N20	1.0137083	H21N20C19	118.5422768	H21N20C19O18	4.6544931
C22N20	1.4574032	C22N20C19	122.3876287	C22N20C19O18	177.8856843
H23C22	1.0981608	H23C22N20	110.0269103	H23C22N20C19	37.9023151
O26C19	1.2284784	O26C19O18	116.4621946	O26C19O18C11	-179.2050268
C32C29	1.5267522	C32C29N27	108.7974035	C32C29N27O26	16.8801958
O36C32	1.2213009	O36C32C29	123.3508777	O36C32C29N27	14.3069386
H23O36	2.37434	H23O36C32	112.51385	H23O36C32C29	-152.95361
O26H38	1.68255	O26H38O37	166.08922	O26H38O37C32	147.64463

La stabilisation de ces clusters est basée sur deux interactions électrostatiques de type liaison hydrogène entre O---H qui ont des longueurs avoisinantes à 2 Å.

- Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 3-A10

Tableau II.5.23. : Paramètres géométriques calculés au niveau B3LYP/aug-cc-PVDZ :

Longueurs des liaisons (Å)		Angles de valence (°)		Angles dièdre (°)	
C4C3	1.4356419	C4C3C2	119.2050932	C4C3C2C1	0.0242155
H7C1	1.0909258	H7C1C2	118.6250763	H7C1C2C3	179.9566964
C11C5	1.3940863	H11C5C4	116.7855173	H11C5C4C3	-3.9891803
O18C9	1.3940863	O18C9C3	116.7855173	O18C9C3C2	-3.9891803
C19O18	1.3814559	C19O18C9	119.2128926	C19O18C9C3	123.0794953
N20C19	1.2232593	O20C19O18	123.7202098	O20C19O18C9	-3.3560918
H21N20	1.3475116	H21N20C19	110.6820029	H21N20C19O18	176.6616047
C22N21	1.0181016	C22N21C19	115.0661799	C22N21C19O18	177.4055318
H26C23	1.0969752	H26C23N21	111.2325048	H26C23N21C19	-55.2860441
C32C29	1.5208181	C32C29N27	109.7428430	C32C29N27O20	72.3081520
O36C32	1.2154265	O36C32C29	126.7332797	O36C32C29N27	-29.2676400
H38O37	0.9714030	H38O37C32	107.2214077	H38O37C32C29	176.5847913
H39O20	2.07907	H39O20N27	175.33066	H39O20N27C29	-143.24994
H22O36	1.94435	H22O36C32	137.29384	H22O36C32C29	-3.64503

II.2) Analyse vibrationnelle (courbes FTIR) des clusters (Sevin - L-Alanine) :

Etat isolé :

- **Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 1 : A8**

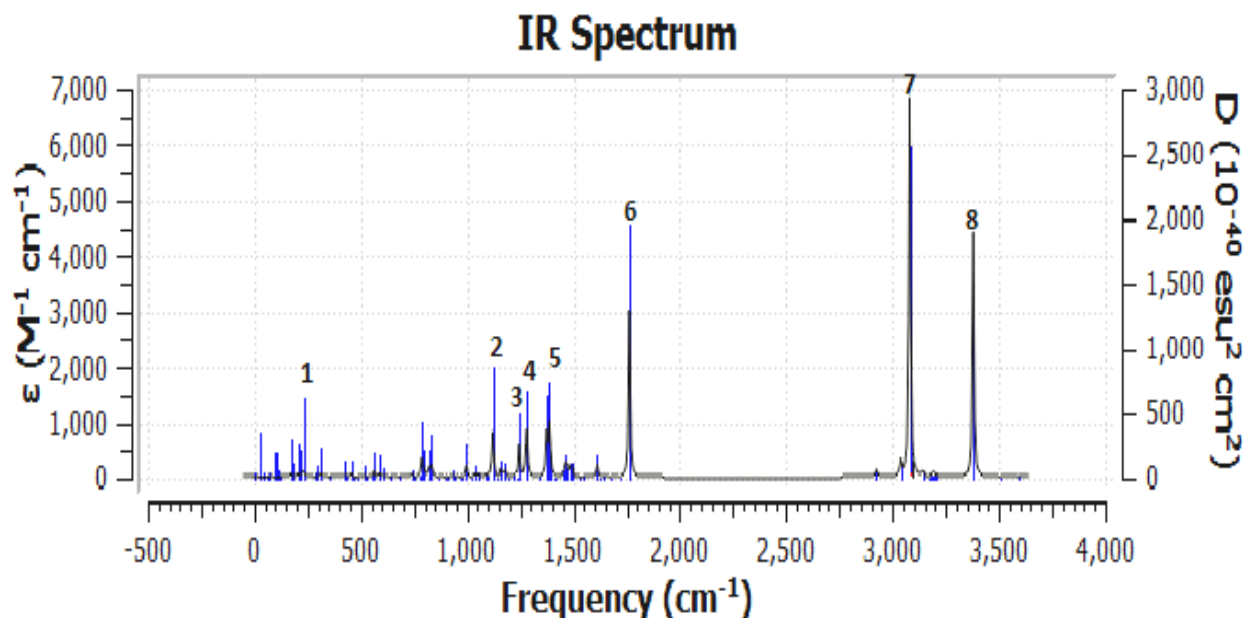


Figure II.5.11. : Spectre FTIR du Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse

Tableau II.5.24. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 1 :A8 dans la phase gazeuse

MODE	Fréquence	Intensité
1	230.76	35.4774
2	1120.89	243.9122
3	1245.07	157.7826
4	1281.34	219.0967
5	1373.70	220.2807
	1386.83	255.9959
6	1763.06	870.4018
7	3080.58	1984.4708
8	3379.64	1280.3162

- Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 2 : A9

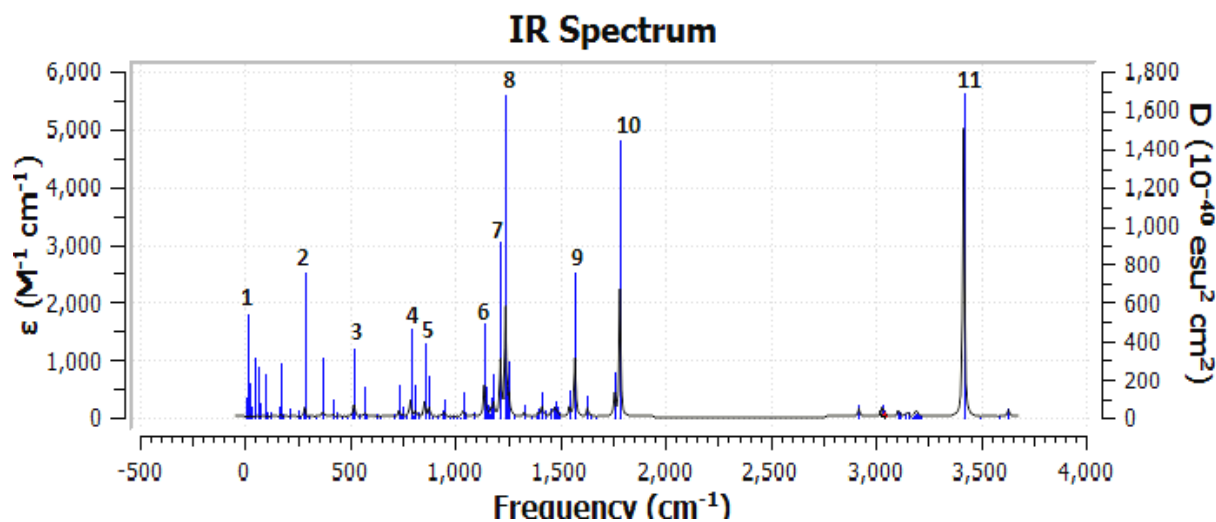


Figure II.5.12. : Spectre FTIR du Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 2 :A9 dans la phase gazeuse

Tableau II.5.25. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 2 :A9 dans la phase gazeuse

MODE	Fréquence	Intensité
1	9.84	1.3494
2	283.71	53.6976
3	520.51	47.4127
4	786.34	91.3866
5	852.96	83.4991
6	1137.06	139.4370
7	1215.40	278.7125
8	1239.56	520.3019
9	1570.18	298.5063
10	1783.50	647.2115
11	3418.29	1450.4981

- Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 3 : A10

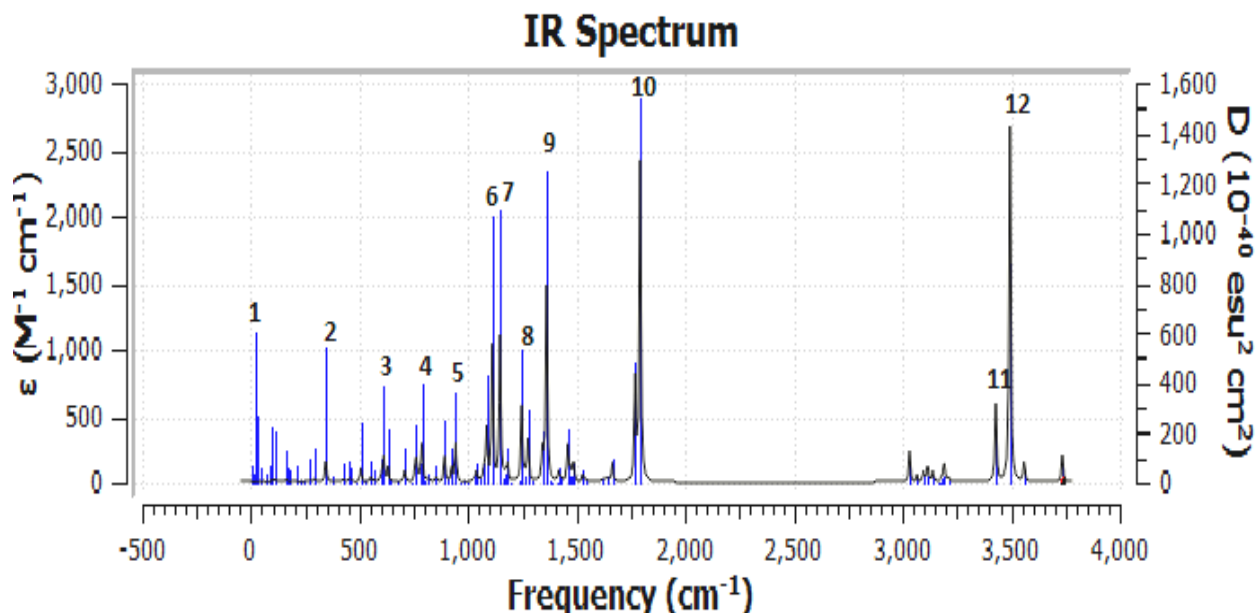


Figure II.5.13. : Spectre FTIR du Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 3 :A10 dans la phase gazeuse

Tableau II.5.26. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 3 :A10 dans la phase gazeuse

MODE	Fréquence	Intensité
1	22.60	3.4059
2	344.65	46.8833
3	610.98	59.5316
4	787.32	78.2661
5	942.67	85.4550
6	1110.79	296.5570
7	1146.50	313.8644
8	1246.52	165.6027
9	1360.59	428.0778
10	1768.88	215.7584
	1791.69	694.3353
11	3428.66	169.1790
12	3494.02	772.5867

Etat solvaté :

- Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 1 : A8

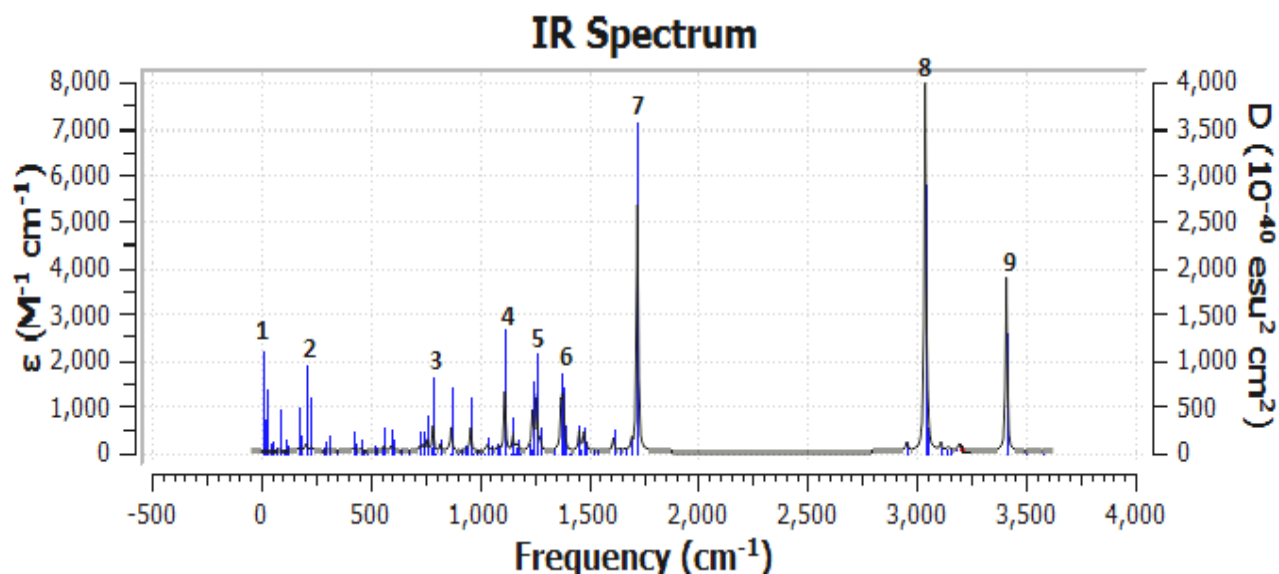


Figure II.5.14. : Spectre FTIR du Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 1 :A8 état solvaté

Tableau II.5.27. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 1 :A8 état solvaté

MODE	Fréquence	Intensité
1	29.64	4.9793
2	229.49	34.4734
3	786.81	163.0299
4	1115.23	373.2767
5	1240.96	241.2030
	1259.04	336.3221
6	1372.64	290.1354
	1381.36	243.1741
	1387.84	101.7135
7	1722.22	1542.2012
8	3038.27	2203.7556
9	3409.59	1092.0484

- Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 2 : A9

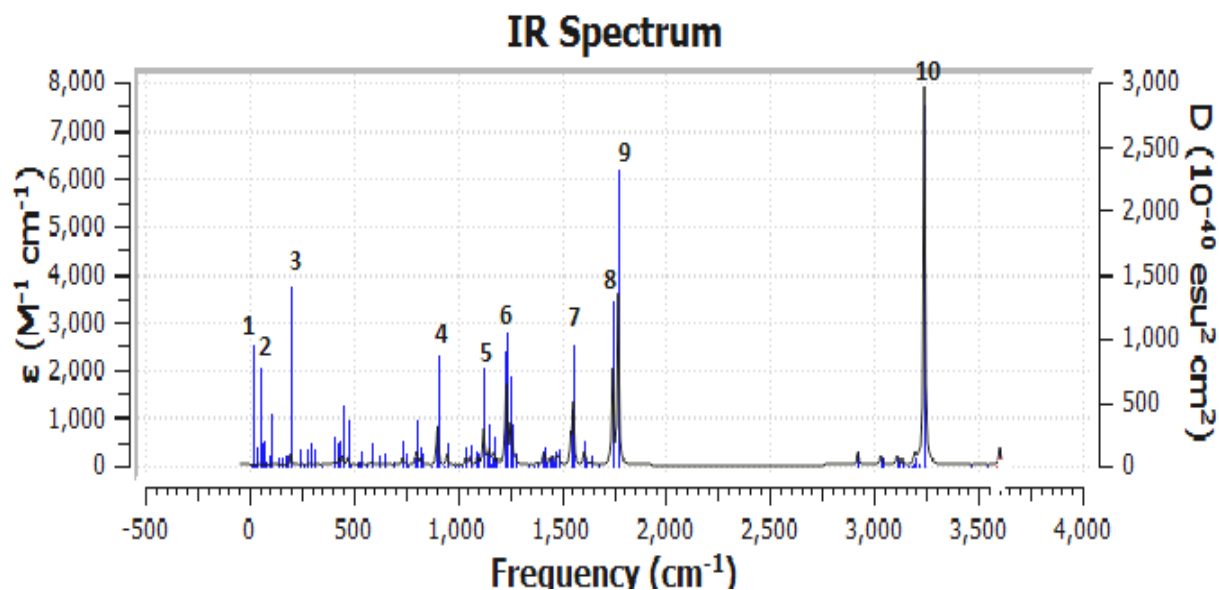


Figure II.5.15. : Spectre FTIR du Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 2 : A9 état solvato

Tableau II.5.28. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 2 : A9 état solvato

MODE	Fréquence	Intensité
1	16.91	4.0097
2	52.44	9.9252
3	199.90	69.7922
4	904.36	194.6047
5	1125.67	216.7060
6	1231.49	276.1230
	1235.4	320.8998
7	1555.39	367.0534
8	1744.35	564.8833
9	1770.79	1022.4983
10	3240.79	2284.9873

- Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 3 : A10

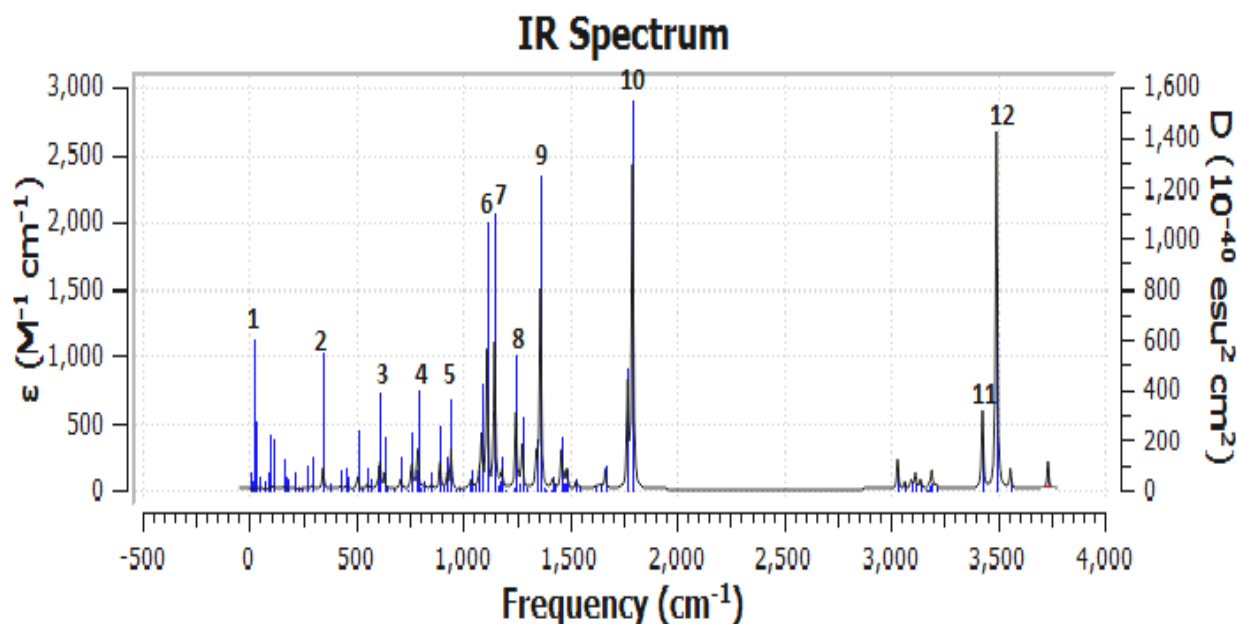


Figure II.5.16. : Spectre FTIR du Cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 3 :A10 état solvato

Tableau II.5.29. : Les fréquences et les intensités des modes les plus importants sur le spectre FTIR du cluster (Sevin - L-Alanine) Complexe 3 :A10 état solvato

MODE	Fréquence	Intensité
1	22.60	3.4055
2	344.65	46.8837
3	610.99	59.5227
4	787.32	78.2651
5	942.67	85.4573
6	1110.79	296.5572
7	1146.50	313.8685
8	1246.52	165.5988
9	1360.59	428.0767
10	1768.88	215.7727
	1791.6	694.3212
11	3428.65	169.1830
12	3494.02	772.5855

Ces structures montrent une région spectrale entre 20 cm^{-1} à 3500 cm^{-1} . Les deux pics principaux : à 1750 cm^{-1} assigné au carbonyle C=O et à 3500 cm^{-1} qui caractérise l'absorption de la liaison N-H.

II.3) Analyse des orbitales frontières des structures étudiées :

La complexation du Sevin avec la L-Alanine est stable avec un écart énergétique entre les deux orbitales (HOMO – LUMO) est de l'ordre de 0.28 ev.

II.4) Etude thermodynamique de la formation des clusters (Sevin - L-Alanine) :

Tableau II.5.30. : Les paramètres thermodynamiques de la formation des complexes (Sevin - L-Alanine) calculés dans plusieurs niveaux :

B3LYP- DFT							
6-31G**	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
Isolé	1-A8	1.918	-7.06199754	-18.3327047	-33.967	1.04417664	
	2-A9	3.325	-0.55534635	-10.288654	-31.311	2.29856913	
	3-A10	3.55	1.50225894	-8.70042615	-32.887	2.43599382	
Solvaté	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	1-A8	1.841	-3.14445261	-13.0747984	-33.306	0.96950295	
	2-A9	1.908	2.25025086	-7.39018527	-32.334	0.85278609	
3-A10	2.115	3.6897588	-5.5534635	-31	0.86219874		
6-31G++**	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	Isolé	1-A8	2.175	-4.28903085	-15.2064498	-36.619	1.3742469
		2-A9	2.249	-2.22640548	-11.45394	-30.949	1.15273587
3-A10		2.219	2.28852897	-6.1119474	-28.176	0.92620476	
Solvaté	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	1-A8	2	0.93059733	-9.35429157	-34.496	1.129518	
	2-A9	2.038	1.82730912	-7.22828769	-30.374	0.87725898	
3-A10	2.081	6.11696748	-2.31362937	-28.277	0.73732425		
cc-pvdz	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	Isolée	1-A8	2.096	-7.62299148	-18.9344867	-37.938	1.3428714
		2-A9	2.116	-2.29856913	-10.82392	-28.594	1.09123989
3-A10		2.268	1.85366454	-10.1468367	-40.251	1.37801196	
Solvaté	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	1-A8	1.892	-2.69703798	-13.993473	-37.892	1.10755515	
	2-A9	1.93	2.26091853	-8.0823288	-34.695	0.92808729	
3-A10	2.142	4.329819	-6.31714317	-35.712	1.02974391		
aug-cc-pvdz	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	Isolé	1-A8	1.918	-3.51154596	-13.6383023	-33.967	1.04417664
		2-A9	2.032	0.03827811	-8.38855368	-28.264	0.88165155
3-A10		2.174	2.823795	-6.55936203	-31.472	1.05233427	
Solvaté	comp	$\Delta E/(kcal/mol)$	$\Delta G/(kcal/mol)$	$\Delta H/(kcal/mol)$	$\Delta S/(cal/mol.k)$	$\Delta ZPE/(kcal/mol)$	
	1-A8	1.857	1.83170169	-8.50213299	-34.66	1.00338849	
	3-A10	2.423	16.7388292	7.00112907	-32.66	1.36985433	

Concernant le cluster (Sevin-L-Alanine), thermodynamiquement, le complexe 1 et le complexe 2 sont les plus favorisés avec des ΔG de formation qui ont respectivement les valeurs suivantes : -7.623 et -2.30 kcal /mol.

Partie II : familles des Phényle urée & Carbamates
Chapitre 06 : Evaluation de la Toxicité des
Phényle-urées et des carbamates & Carbamates

1) Evaluation de la Toxicité des Phényle-urées et des carbamates :

Dans notre étude, l'évaluation de la toxicité de la Phényle-urées et des Carbamates et leurs clusters avec l'eau se base sur la méthode dite « QSAR » (Quantitative Structure Activity Relationship) [1].

Au milieu des années 1970, les chercheurs d'un laboratoire américain ont développé et publié un modèle QSAR pour prédire la bioconcentration des substances chimiques organiques basé sur le coefficient de partage octanol / eau (K_{ow}) [2].

La démarche est un algorithme qui lie la valeur du coefficient de partage Octanol-Eau $\text{Log}(K_{ow})$ à la valeur moyenne de la toxicité (LC_{50} et EC_{50}) [3].

2) Approche QSAR :

Le **QSAR** est un modèle mathématique utilisé pour prédire les différents types de toxicité des produits chimiques à partir de leurs caractéristiques physiques et de leurs structures (poids moléculaire, nombre des cycles dans la structure, etc.) appelés **descripteurs moléculaires**.

Les modèles **QSAR** simples permettent d'estimer la toxicité des produits chimiques en utilisant une simple fonction linéaire de descripteurs moléculaires [4] :

$$\text{Toxicité} = ax_1 + bx_2 + c \quad (6-1)$$

Où : x_1 et x_2 sont les variables de descripteurs indépendants.

a , b et c sont des paramètres Ajustés.

Le poids moléculaire et le coefficient de partage Octanol-Eau ($\log Kow$) sont des exemples de descripteurs moléculaires [1].

3) Outil utilisé :**3.1) Le code ECOSAR :**

Le programme **ECOSAR** (Ecological Structure Activity Relationship) est un système prédictif informatisé qui évalue la toxicité aiguë et chronique des composés organiques de plusieurs classes chimiques en fonction du $\text{Log}(K_{ow})$ [5]. Les résultats de ce code QSAR sont considérés comme des alternatives acceptables aux données expérimentales.

3.2) Les différentes Classes chimiques de l'ECOSAR :

Le code **ECOSAR** contient une bibliothèque de modèles QSAR basés sur les classes pour la prédiction de la toxicité aquatique. La version 2.0 est programmée pour identifier 111 classes chimiques et permet l'accès à 704 QSAR pour de nombreux paramètres et organismes[6]. L'ECOSAR renvoie des valeurs de toxicité pour quatre types généraux de produits chimiques:

- **Produits organiques neutres :** Les produits chimiques organiques neutres sont non ionisables et non réactifs et agissent par simple narcose non polaire. Cette narcose générale est souvent appelée toxicité de base [7].
- **Produits chimiques organiques avec une toxicité excessive:** Certains types de produits chimiques organiques présentent un mode de toxicité plus spécifique basé sur la présence de groupes fonctionnels réactifs [8].
- **Produits chimiques organiques tensioactifs ;** Un agent tensioactif est brièvement défini comme un matériau qui peut réduire considérablement la tension superficielle de l'eau lorsqu'il est utilisé à de très faibles concentrations[6].
- **Produits chimiques organiques de polymère :** Les polymères sont généralement définis comme des matériaux composés de plus petites sous-unités répétitives. Les polymères et monomères de masse moléculaire faible ($PM < 1000$) peuvent généralement être évalués de la même manière que les composés organiques neutres ou d'autres produits chimiques organiques présentant une toxicité excessive[6].

3.3) Tests étudiés :

Les tests d'écotoxicité directs, les plus développés à l'heure actuelle, sont destinés à mettre en évidence la toxicité sur une espèce isolée. Ils concernent plus spécialement : les algues, les daphnies et les poissons[9].

&Carbamates

- **Le test algue :** Les algues jouent un rôle très important dans la structuration planctonique des écosystèmes aquatiques. Elles occupent le premier maillon de la chaîne trophique, comme leurs supports d'énergie proviennent du soleil. Les effets des antidépresseurs sur l'inhibition de croissance des algues dépendent de la structure chimique de la molécule testée et de l'espèce[10].
- **Le test daphnie :** La daphnie est un micro crustacé d'eau douce de l'ordre des cladocères est utilisée pour la détermination de la toxicité des effluents industriels. Cette méthode à court terme est utilisée pour étudier la mobilité et déterminer l'inhibition de cette espèce et aussi pour déterminer la toxicité aiguë d'échantillons liquides. L'essai consiste à mesurer le pourcentage de mortalité après une période d'exposition de 48 heures. La concentration dite concentration inhibitrice, qui en vingt-quatre heures, immobilise 50 % des daphnies[11].
- **Le test poisson :** Le test consiste à déterminer la toxicité aiguë d'une substance soluble dans l'eau, qui consiste à déterminer la concentration qui en vingt-quatre heures, tue 50 % des poissons mis en expérimentation[11].

3.4) Les critères de toxicité aquatique :

La version actuelle du code ECOSAR s'efforce de fournir des estimations pour les six critères de toxicité aquatique. Les méthodes utilisées pour calculer ces estimations sont discutées :

- **Toxicologie aiguë :** Les études sur la toxicité aiguë sont considérées comme des tests «accélérés» dans lesquels la durée d'exposition est remplacée par l'intensité de l'exposition[12].
- **Effets aigus :**
 - ✓ Poisson - LC_{50} 96 h ;
 - ✓ Daphnie-48 heures EC_{50} ;
 - ✓ Algues- 72 ou 96 heures EC_{50} .
- **Concentration létale(LC_{50})**

La concentration d'une substance qui cause 50 % de mortalité dans la population testée[11].

&Carbamates

- **Concentration efficace (EC₅₀)**

La concentration efficace qui inhibe 50 % d'un niveau trophique, d'une réponse biologique de type binaire (tout ou rien : mobile-immobile)[11]. La directive européenne 93/67/CEE a classé les substances selon la concentration efficace mesurée (EC₅₀) comme suit[13] :

- ✓ EC₅₀ < 1 mg/l → « très toxique » ;
- ✓ EC₅₀ = 1 - 10 mg/l → « toxique » ;
- ✓ EC₅₀ = 10 - 100 mg/l → « nocive » ;
- ✓ EC₅₀ > 100 mg/l → pas de classification.

- **La toxicité chronique**

La toxicité chronique est caractérisée par l'apparition d'effets indésirables, suite à l'administration répétée d'un polluant sur une longue période [14].

La quantité de substance qui induit une toxicité chronique est généralement faible ou très

Faible et les effets se manifestent longtemps après le début de l'intoxication.

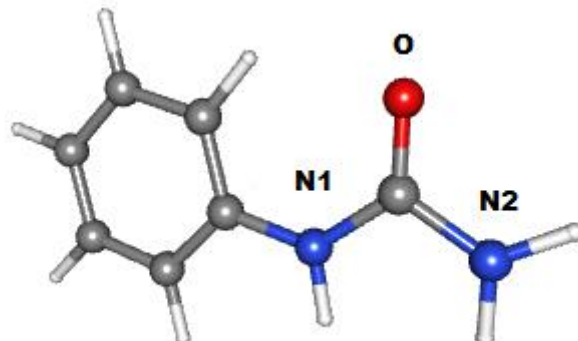
Pour l'étude des résidus de médicaments se trouvant de manière continue à très faibles Concentrations dans le milieu aquatique, les essais de toxicité chronique seront plus appropriés et plus utiles que les tests de toxicité aiguë[15].

- **Le paramètre ChV :**

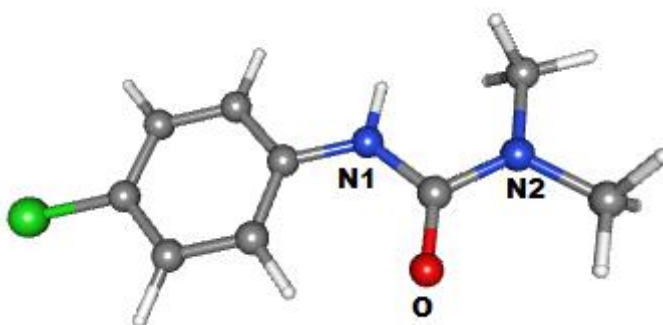
ou valeur chronique, est défini comme la moyenne géométrique de la concentration sans effet observé (NOEC) et de la concentration minimale avec effet observé (LOEC)[16]. Cela peut être représenté mathématiquement par[6]:

$$ChV = 10^{([\log (LOEC \times NOEC)] / 2)}$$

&Carbamates

4)- Résultats et discussions :4.1)- Résultats :Figure II.6.1. : Structure de base (Phényle-urée)Tableau II.6.1. : Valeurs de la toxicité de la structure de base et ses clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2).

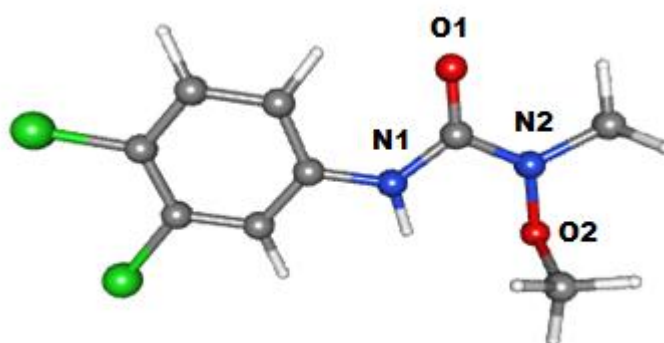
Espèces Produits		Algue Ec ₅₀	Daphnie Lc ₅₀	Poisson Lc ₅₀	Algue ChV	Daphnie ChV	Poisson ChV
P1		0.387	71.8	146	0.139	3.71	3.31
P1+H2O	N1	3.92 E+3	1.42 E+4	3.17 E+4	603	709	2.33 E+3
	O	167	117	1.29 E+3	45.3	7.32	176
	N2	912	2.32E+3	4.77 E+3	169	147	389

Monuron :Figure II.6.2. : Structure du Monuron

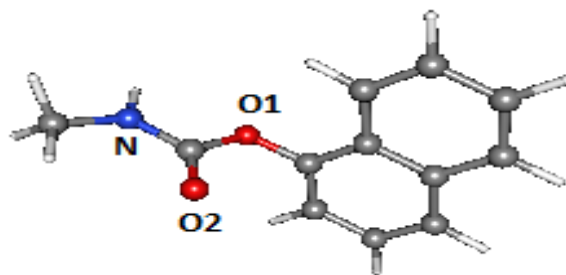
&Carbamates

Tableau II.6.2. : Valeurs de la toxicité du Monuron et de ces clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2).

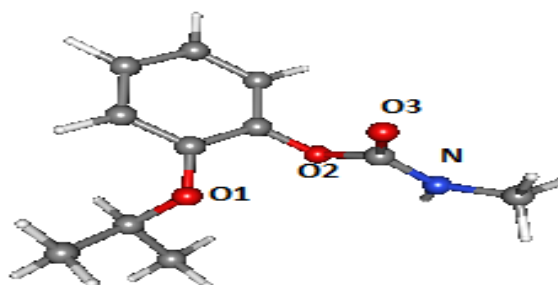
Espèces Produits		Algue EC ₅₀	Daphnie LC ₅₀	Poisson LC ₅₀	Algue ChV	Daphnie ChV	Poisson ChV
P2		0.266	19.7	16.9	0.097	1.45	1.30
P2+H2O	N1	0.246	14.1	40.4	0.091	1.15	1.03
	O	69.6	56.5	580	20	3.81	62.7
	N2	388	773	1.50 E+3	82.3	57.8	131

Linuron :**Figure II.6.3. : Structure de Linuron****Tableau II.6.3. : Valeurs de la toxicité de Linuron et de ces clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2).**

Espèces Produits		Algue EC ₅₀	Daphnie LC ₅₀	Poisson LC ₅₀	Algue ChV	Daphnie ChV	Poisson ChV
P3		0.154	3.24	12.4	0.058	0.387	0.352
P3+H2O	N1	507	1.02 E+3	1.99 E+3	107	75.9	173
	O1	1.57	13.3	3.37	0.551	13.8	9.32
	N2	118	168	300	29.9	15.7	28.8
	O2	1.78	15.7	3.81	0.614	17.7	12.2

&CarbamatesSevin :**Figure II.6.4. :** Structure du Sevin**Tableau II.6.4. :** Valeurs de la toxicité du Sevin et de ces clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2).



Espèces Produits		Algue EC ₅₀	Daphnie LC ₅₀	Poisson LC ₅₀	Algue ChV	Daphnie ChV	Poisson ChV
P4		2.23	0.0077	3.73	0.149	0.013	0.348
P4+H2O	N1	2.97	0.012	4.66	0.524	0.020	0.476
	O1	3.10	34.7	6.51	0.967	63.9	49.4
	O2	1.82	17.2	3.87	0.610	22.3	15.3

Baygon :**Figure II.6.5. :** Structure du Baygon

&Carbamates

Tableau II.6.5. : Valeurs de la toxicité du Baygon et de ces clusters d'eau pour les organismes aquatiques (mg / L) (ECOSAR V.2).

Espèces Produits		Algue EC ₅₀	Daphnie LC ₅₀	Poisson LC ₅₀	Algue ChV	Daphnie ChV	Poisson ChV
P5		3.91	0.019	5.55	0.626	0.030	0.649
P5+H2O	N	6.19	1.36 ^{E+3}	2.70 ^{E+3}	124	95.2	230
	O1	1.57	14.0	3.35	0.538	16.1	11.1
	O2	3.71	43.5	7.76	1.14	87.9	69.5
	O3	2.50	25.8	5.28	0.806	40.3	30.0

Critères LC₅₀ et EC₅₀Non nocif Nocif Toxique Très toxique Critères ChVFaible Préoccupation Préoccupation Modérée Préoccupation Élevée 4.2)- discussions des résultats :

- La toxicité aiguë et chronique de la Phényle-urée et des Carbamates et leurs clusters avec l'eau aux organismes aquatiques ont été prédits en utilisant le Logiciel ECOSAR sur trois niveaux trophiques (algues vertes, daphnie et poisson).

. Les classifications de toxicité basée sur les critères LC₅₀ et EC₅₀ ont été utilisée pour rationaliser la toxicité aiguë.

- Les toxicités fluctuent entre le caractère nocif jusqu'à le caractère très toxique d'où :
 - Les toxicités aquatiques semblent dépendre de la présence de chlore et des groupements NH et OH.
 - N1, N2 ; O2 sont également classés non nocifs pour les daphnies.
 - Les toxicités de P2 (position N1) pour le Monuron et le P4 (position N1) pour le sevin sont plus élevées que celles du P2 et P4 pour les trois espèces.
 - Cependant, les clusters O1, O2 et O3 du Baygon sont moins toxiques pour les trois espèces.

Globalement, l'évaluation de la EC₅₀ et La LC₅₀ montre que les dérivés des Phényle-urées et des Carbamates et leurs clusters sont nocifs pour les organismes aquatiques.

Références:

1. Cappelli, C.I., et al., Validation of quantitative structure–activity relationship models to predict water-solubility of organic compounds. *Science of the Total Environment*, 2013. **463**: p. 781-789.
2. Veith, G.D. and S.J. Broderius, Structure-toxicity relationships for industrial chemicals causing type (II) narcosis syndrome, in *QSAR in environmental Toxicology-II*. 1987, Springer. p. 385-391.
3. Könemann, H., Quantitative structure-activity relationships in fish toxicity studies Part 1: Relationship for 50 industrial pollutants. *Toxicology*, 1981. **19**(3): p. 209-221.
4. Zakharov, A., et al., QSAR modelling of acute toxicity in the fathead minnow. *Chemistry Central Journal*, 2008. **2**(S1): p. P17.
5. Brain, R.A., et al., Aquatic plants exposed to pharmaceuticals: effects and risks, in *Reviews of environmental contamination and toxicology*. 2008, Springer. p. 67-115.
6. DOCUMENT, M., et al., ESTIMATING TOXICITY OF INDUSTRIAL CHEMICALS TO AQUATIC ORGANISMS USING THE ECOSAR (ECOLOGICAL STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIP) CLASS PROGRAM Version 2.0. October 2017.
7. Franks, N. and W. Lieb, Mechanisms of general anesthesia. *Environmental health perspectives*, 1990. **87**: p. 199.
8. Hermens, J., Electrophiles and acute toxicity to fish. *Environmental health perspectives*, 1990. **87**: p. 219.
9. Fent, K., A.A. Weston, and D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 2006. **76**(2): p. 122-159.
10. Benchouala, A., Écotoxicité, cytotoxicité et potentiel androgène des résidus pharmaceutiques sur les deux modèles biologiques: *Hydra attenuata* et les cellules MDA-Kb2. 2016, Université de Lorraine.
11. QUÉBEC., C.D.E.E.A.E.D., Détermination de la toxicité létale CL50 48h *Daphnia magna*. MA. 500 – D.mag. 1.1. 2016.
12. Crane, M., C. Watts, and T. Boucard, Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. *Science of the total environment*, 2006. **367**(1): p. 23-41.
13. BOULAND, C., EVALUATION DE L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL DE L'IBUPROFÈNE ET DU DICLOFÉNAC DANS LE MILIEU AQUATIQUE.
14. van Dartel, D.A. and A.H. Piersma, The embryonic stem cell test combined with toxicogenomics as an alternative testing model for the assessment of developmental toxicity. *Reproductive toxicology*, 2011. **32**(2): p. 235-244.
15. Ferrari, B., et al., Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? *Environmental toxicology and chemistry*, 2004. **23**(5): p. 1344-1354.
16. Murado, M. and M. Prieto, NOEC and LOEC as merely concessive expedients: Two unambiguous alternatives and some criteria to maximize the efficiency of dose–response experimental designs. *Science of the Total Environment*, 2013. **461**: p. 576-586.

Partie II : familles des Phényle urée & Carbamates
Chapitre 07 : Etude de la réactivité des phényle-
Urées (cas du Monuron)

THEORETICAL STUDY OF THE REACTIVITY OF MONURON AND ITS PROTONATED FORMS

Authors: Rida Masmoudi*, Sami Khettaf, Ines Boukhatem, Radja Aberkane, Chaimaa Kahlat, Anouar Soltani, Ammar Dibi.

Corresponding E-mail: redhachem@yahoo.fr

Departement of Chemistry, Faculty of Matter Sciences, University of Batna1, Algeria

Abstract: A theoretical study of 3-(4-Chlorophenyl)-1,1-dimethylurea and its protonated isomers has been made, to emphasize the experimental results of the electrostatic interactions in the herbicide models, for investigating the implications taking place on the structural parameters starting from the gaseous phase to the aqueous one. It has been found that its functionalized structure gives us three protonated targets. The calculations have been performed on both neutral and protonated forms using Density Functional Theory (DFT) with the hybrid functional B3LYP. Many molecular parameters have been studied. To identify the reactive sites, our study has focused on the local and the global reactivity descriptors explaining the chemical reactivity. The calculations have demonstrated that the attacks on the aliphatic branched exocyclic positions are privileged to those of the aromatic ring. Studying the solvent effect has revealed that there is a change in the hierarchy of the electrophilicity. Various vibrational modes have been exploited to discuss the literary spectroscopic data.

Key words: DFT; Monuron; Proton affinity; Global and local reactivity descriptors; Solvation.

I. INTRODUCTION

Pesticides are well known by their benefits in the agricultural field, but the exaggerated use of them has several damages on the soil and the aquatic ecosystems [1-9]. Among these chemicals, the Monuron (C₉H₁₁ClN₂O), (Figure 1), belongs to the phenyl-urea's class, which is a kind of urea, in which one of the nitrogen's is substituted by a p-chlorophenyl group, while the other is substituted by two methyl groups. It plays the role of a xenobiotic herbicide. The Monuron molecule is considered as a nonselective herbicide, that inhibits the photosynthesis. It was introduced in 1952, and has been used for controlling grasses and weeds, in the industrial sites and the drainage ditch banks [10]. It has been used at lower application rates, in the agricultural areas in some countries, as a post-emergence herbicide.

Besides its pollution effects, Monuron is classified as a persistent (The *half-life* of *Monuron*, in a soil field, ranges from less than 30 days to 166 days). In soil, Monuron is primarily biotransformed into metabolites. Monuron has a moderate mobility in most of soils [11-13]. Although the biodegradation process is slow, the degradation is most likely to occur in water. Monuron is not a volatile substance, and it is not affected by hydrolysis. However, a loss has been observed, due to the photolysis in the surface layers of water, only a small amount has been absorbed by its target, where the major part has entered the ground, water, or air [14]. For these agronomic and environmental aims, it is important to have information on this organic complex, that takes place in the contact with the ground.

As its action depends largely on the quantity of the moving water, and on the retention time in the soil; it is interesting to determine it in an aqueous solution. In the present work, diverse paths of Monuron protonation have been studied using Density Functional Theory (DFT). We have realized a geometrical optimization, a simulation of the attack on the exocyclic chain of Monuron different atoms, a determination of the reactive sites, an analysis and allocation of the normal modes of vibration, and the effect of solvation.

II. MATERIALS AND METHODS

The neutral and protonated Monuron study has undergone significant development for its applications in various chemical problems.[15-18] First, we've made a calculation of geometry optimization using DFT/6-311++G(d,p) chemistry model with the Gaussian16 software[19-22] without a specific parameterization of symmetry.[23] From the output file, the chemical properties, dipole moments as well as the frontier molecular orbitals HOMO and LUMO [23] have been consulted. The local minima has been verified by a frequency analysis of each optimized structure using the same model to obtain the zero point vibrational energy (ZPVE), reported and compared with the experimental literature values. No imaginary frequencies have been detected confirming that the stationary point corresponds to a minimum of the potential energy surface (PES). The global and the local reactivity parameters have been determined in order to characterize the reactive sites of the molecule. The IR spectrum has allowed us to determine the preponderant absorption vibrational bands along with their frequencies. The shift between the theoretical and the experimental spectroscopic values is rationalized by a scale factor. The algorithm that deals with this kind of error is employed in Gaussian16. Consequently, to correct the vibrational anharmonicities, the vibrational frequencies have been scaled by a factor of 0.879[24, 25]. All the geometries of the calculated electronic structures have been built and viewed using the graphical interface GaussView6.0. The effect of the solvent environment has been taken into account utilizing the CPCM solvation model[26, 27] with $\epsilon = 78.5$ for water measured at 298.15 °K and 1 atm.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Structure

The Monuron has been optimized using DFT/6-311++G(d,p) model chemistry within the gas phase. This last structure has been reoptimized without any symmetry constraints employing the CPCM model taking into account the effect of solvent environment. The optimized structure of Monuron is depicted in figure 1, the predicted geometrical parameters as well as the experimental data determined from RX experiment (values in parentheses)[28] are reported in table 1.

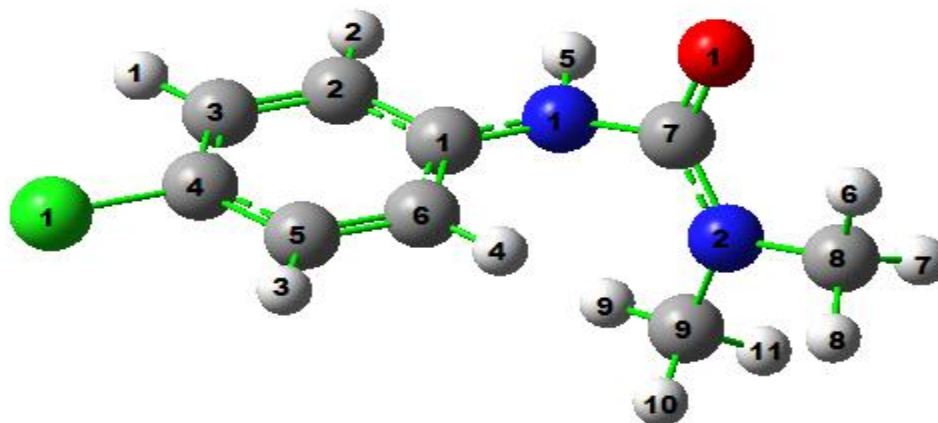


Fig 1. The optimized Structure of Monuron 3-(4-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea

Table 1. Calculated and experimental structural parameters of Monuron

Bond distances (Å)		Valence angles (°)		Dihedral angles (°)	
C3 C2	1.39344 (1.39387)	C2 C3 C4	119.45827 119.28970	C4 C3 C2 C1	0.96892 (0.85940)
C3 C4	1.39527 (1.39523)	C3 C2 C1	120.95632 (120.83909)	C4 C3 C2 H2	-178.82919 (-179.10146)
C3 H1	1.08451 (1.08443)	C4 C3 H1	120.23602 (120.57035)	H1 C3 C2 C1	-179.73927 (-179.77749)
C2 C1	1.40491 (1.40519)	H1 C3 C2	120.30190 (120.13685)	H1 C3 C2 H2	0.46262 (0.26165)
C2 H2	1.08652 (1.08597)	C3 C2 H2	119.55104 (119.48836)	C2 C3 C4 C5	-0.69980 (-0.66842)
C1 C6	1.40313 (1.40339)	C1 C2 H2	119.49233 (119.67254)	C2 C3 C4 C11	179.38072 (179.45143)
C1 N1	1.41546 (1.41459)	C2 C1 C6	118.74870 (118.95513)	H1 C3 C4 C5	-179.99208 (179.97129)
C6 C5	1.39593 (1.39642)	C2 C1 N1	117.90135 (117.86947)	H1 C3 C4 C11	0.08843 (0.09115)
C6 H4	1.08385 (1.08382)	C6 C1 N1	123.33498 (123.15045)	C3 C2 C1 C6	-0.38275 (-0.24033)
C5 C4	1.39379 (1.39353)	C1 C6 C5	120.47707 (120.43275)	C3 C2 C1 N1	178.25685 (178.00075)
C5 H3	1.08464 (1.08449)	C1 C6 H4	120.03267 (120.35949)	H2 C2 C1 C6	179.41547 (179.72046)
C4 C11	1.74918 (1.76579)	C5 C6 H4	119.48638 (119.20492)	H2 C2 C1 N1	-1.94493 (-2.03846)
N1 C7	1.40608 (1.39955)	C4 C5 H3	120.08450 (120.46598)	N1 C1 C6 C5	-179.03883 (-178.72429)
C7 N2	1.37495 (1.36354)	C3 C4 C5	120.45264 (120.81688)	N1 C1 C6 H4	0.24064 (0.65709)
C7 O1	1.23052 (1.24241)	C3 C4 CL1	119.74149 (119.56420)	C2 C1 N1 H5	-41.26473 (-38.51949)
N2 C8	1.45974 (1.46120)	C5 C4 CL1	119.80582 (119.61881)	C2 C1 N1 C7	173.74430 (172.21862)

N2 C9	1.46073 (1.46324)	C1 N1 H5	114.03583 (114.54021)	C6 C1 N1 H5	137.30767 (139.64223)
C8 H6	1.08917 (1.08918)	C1 N1 C7	128.59380 (128.72379)	C6 C1 N1 C7	-7.68331 (-9.61966)
C8 H7	1.09884 (1.09779)	H5 N1 C7	109.02036 (110.49811)	C1 C6 C5 C4	0.74370 (0.77233)
C8 H8	1.09465 (1.09338)	N1 C7 N2	117.21465 (117.75378)	C1 C6 C5 H3	179.80994 (179.95942)
C9 H9	1.08803 (1.08823)	N1 C7 O1	119.66341 (119.34281)	C6 C5 C4 C3	-0.14922 (-0.14169)
C9 H10	1.09620 (1.09535)	N2 C7 O1	123.11077 (122.88704)	C6 C5 C4 CL1	179.77021 (179.73839)
C9 H11	1.09811 (1.09571)	C7 N2 C8	117.07443 (118.16351)	H3 C5 C4 C3	-179.21477 (-179.32386)
		C7 N2 C9	123.59934 (124.12397)	H3 C5 C4 CL1	0.70467 (0.55622)
		C8 N2 C9	115.23026 (115.41920)	C1 N1 C7 N2	-46.69854 (-46.11152)
		H6 C8 H7	108.32926 (108.78517)	C1 N1 C7 O1	134.47904 (135.31756)
		H6 C8 H8	109.76020 (109.38753)	H5 N1 C7 N2	166.86207 (163.64890)
		H7 C8 H8	108.74540 (108.69728)	H5 N1 C7 O1	-11.96035 (-14.92202)
		N2 C9 H9	110.82591 (110.68803)	N1 C7 N2 C8	175.54137 (173.01193)
		N2 C9 H10	111.00407 (111.20751)	N1 C7 N2 C9	-28.34545 (-25.00787)
		N2 C9 H11	109.56785 (108.90047)	C7 N2 C9 H9	8.23565 (-0.95793)
				C7N2C9 H10	129.14985 (120.47484)
				C7N2C9 H11	-111.20330 (-119.97682)
				C8 N2 C9 H9	164.74614 (161.46720)
				C8 N2 C9 H10	-74.33965 (-77.10003)
				C8 N2 C9 H11	45.30719 (42.44831)
				C9N2C8 H6	170.62605 (165.54771)
				C9 N2 C8 H7	-69.45531 (-73.86144)
				C9 N2 C8 H8	50.54558 (45.88072)

The differences between the values are interpreted by very fact that the experimental data reported above were recorded in solid state, while the calculations are performed on an isolated molecule. within the solid state, the molecule adapts a conformation characterized by a torsion angle of -41.26° around the N1-C1 binding, and the molecule isn't planar, this only can be accounted for an intermolecular hydrogen bonding[29]. The calculated values of dihedral angles (except for the latter case) reveals that the molecular structure features

a planar conformation with a partial electron delocalization between the substituted phenyl group and the dimethyl-urea of the molecule: their values converge to 180° or 0° , this former planar enforces the delocalization of electrons between these two systems. The benzene ring C=C bonds are equivalent at a length of 1.40 Å. The values of the N1 involving angles, C1N1C7, C6C1N1, C2C1N1 respectively 128.59° , 117.90° , 123.33° close to 120° , as well as the Partial electron delocalization proves the Sp^2 nature of the atom. The analysis of both valence and torsion angles formed by N2 and the three surrounding atoms: C7, C8, C9 shows that the latter system features a triangular form. In addition to that, a remarkable decrease in the length of both C=O bond (from 1.254 to 1.245 Å) and C1-N1 (from 1,411 to 1,326 Å) is also shown as a hybridization identity (Sp^2) for the atom N1 and N2. The similar behavior in the two atom systems, with a slight difference, is created by the rotation. With reference to the N1 atom, this rotation gives the impression that the molecule is separated into two parts: on one side, there's the phenyl, and on the other one, there's a relocation action resulting in. The angles bond lengths, obtained at the B3LYP/6-311G++(d,p) level, are in well agreement with the results obtained in the literature[28-36]. A frequency analysis of the optimized geometries verifies that the stationary points correspond to the minimum of the potential energy surface. In all cases, the frequencies values have been positive and no imaginary frequency has been obtained.

B. Charges and dipole moment

In order to locate the most likely protonation site(s) on the studied compound, an evaluation of the electron density on each atom of Monuron has been carried out. The obtained Mulliken charges are reported in table 2 (values in parentheses are for aqueous solution). Indeed, the determination of negative charge on each atom will help in the prediction of the most reactive sites toward the electrophilic medium.

Table 2. Values of the charges determined by DFT calculations

➤ Neutral Monuron

q_k (N)								
C1	-0.223	(-0.269)	C9	-0.383	(-0.381)	H4	0.165	(0.176)
C2	-0.844	(-0.763)	N1	-0.373	(-0.364)	H5	0.377	(0.388)
C3	-0.102	(-0.090)	N2	-0.229	(-0.207)	H6	0.191	(0.179)
C4	-0.179	(-0.209)	O1	-0.477	(-0.585)	H7	0.169	(0.180)
C5	-0.073	(-0.081)	C1 1	0.222	(0.189)	H8	0.156	(0.173)
C6	0.576	(0.512)	H1	0.141	(0.157)	H9	0.169	(0.174)
C7	0.444	(0.495)	H2	0.123	(0.143)	H10	0.176	(0.188)
C8	-0.339	(-0.349)	H3	0.147	(0.166)	H11	0.165	(0.176)

➤ **charge (+1)**

q_k (N)					
C1	-0.533 (-0.516)	C9	-0.333(-0.359)	H4	0.163(0.182)
C2	-0.777 (-0.770)	N1	-0.217(-0.192)	H5	0.398(0.423)
C3	-0.068 (-0.014)	N2	-0.169(-0.116)	H6	0.202(0.186)
C4	-0.185 (-0.147)	O1	-0.343(-0.466)	H7	0.203(0.204)
C5	-0.043 (-0.075)	C1 1	0.466(0.387)	H8	0.173(0.183)
C6	0.876 (0.833)	H1	0.189(0.191)	H9	0.160(0.174)
C7	0.423 (0.482)	H2	0.149(0.175)	H10	0.198(0.205)
C8	-0.325 (-0.362)	H3	0.197(0.202)	H11	0.194(0.190)

➤ **charge (-1)**

q_k (N)					
C1	0.324(-0.543)	C9	0.282 (-0.387)	H4	0.086 (0.153)
C2	-0.256(-0.257)	N1	-0.480(-0.462)	H5	0.377(0.373)
C3	-0.308(-0.538)	N2	-0.352(-0.166)	H6	0.129(0.176)
C4	0.107 (0.371)	O1	-0.531 (-0.625)	H7	-0.111(0.173)
C5	-0.372(-1.010)	C1 1	0.096 (0.013)	H8	-0.335 (0.168)
C6	0.010 (0.597)	H1	0.073(0.106)	H9	0.002(0.171)
C7	0.280(0.472)	H2	-0.003 (0.106)	H10	-0.070 (0.183)
C8	0.415 (-0.336)	H3	-0.038(0.097)	H11	-0.324(0.166)

The positive charge on the hydrogen atom of the NH group indicates a high tendency to form a hydrogen bond with a high electronic density center. The negative charge on the nitrogen and oxygen atoms specifies their potentials for interacting with electrophilic species. For that reason, our interest is oriented towards studying these sites. From these results, it is obvious that the urea is the more reactive part of the molecule, assembling three different reactive sites. With regard to the dipole moment μ , the calculated values, in gaseous phase and aqueous phases, are respectively 2.51 and 3.54 Debye. The structural study has allowed us to show the geometric properties of Monuron and the assignment of protonation. The multi-basic structure reveals that the privileged protonation sites are three for Monuron. Therefore, three position isomers have been determined indicating the protonation on the exocyclic part of the molecule. The active sites of protonation O1, N1, and N2 are indicated by arrows for the examination of an electrophilic attack (figure 2).

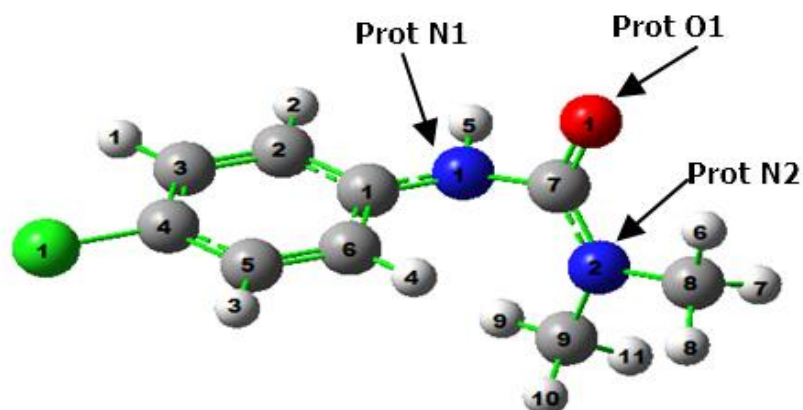


Fig 2. Structure of Monuron and active sites of protonation

According to table 3, it can be noticed that the geometry of the pesticide is almost not affected by protonation. Instead, it gives rise to hydrogen bond formation with O1, N1, and N2, respectively 0.967 Å and 1.016 Å.

Table 3. Calculated and experimental parameters of neutral and protonated Monuron

	Monuron			
	Neutral Monuron (X ray)	Protonated isomers		
		N1	O1	N2
C7 N1	1.3522	1.3341	1.39188	1.3516
N1 H9	2.9093	2.7117	2.5322	3.7270
N1 H9	2.9093	2.7117	2.5322	3.7270
O1 H8	3.5229	3.7008	3.9248	2.91616

O1 H10	3.7746	3.7008	4.2420	2.94916
O1 H			0.96721	
N2 H				1.01630
N1H		1.01630		
N2 C7 O1	122.357	130.96935	115.33184	97.6222
N2 C9 H9	109.464	109.65384	109.72670	109.69065
N1 H5 O1	25.194	44.1220	109.94873	63.8252
H N2 C8				109.75521
H N2 C9				172.23554
N1 H9 C9	70.121	108.78465	100.3730	71.4094
H O1 C7			-26.68481	

H N1 C6 C1		20.49327		
C2 C1 N1 H5	-47.342	-26.6848	4.9050	-4.7265
O1 C7 N2 C9	-159.795	0.22842	-92.30185	-56.4054
H5 O1 C7 N2	178.017	20.9359	131.1167	110.8396
N1 H9 C9 N2	-55.235p	6.4017	17.8924	55.2133
H N1 H5 O1		111.7740		
H N1 H9 C9		-8.54		
H N2 C8 H8				68.1678
H N2 C9 H10				-67.8027
H N2 C9 H10				-67.8027

H O1 C7 N1			69.5418	
H O1 C7 N2			-151.7409	

The calculations, made at the same level of theory, putting under consideration the effect of solvent environment has showed that this factor has no effect on the overall geometry of the studied molecules.

C. Energies and proton affinity

Initially, the energies have been determined in the gas phase for the neutral compound and for the three protonated forms, then, by introducing water as a solvent (values in parentheses), the effect of solvent has been taken into account by a single point calculation on optimized gas phase structure using the PCM (polarizable continuum Model) model [27]. The results are presented in table 4.

Table 4. Calculated energies at the B3LYP/6-311++G (d,p) level of theory in u.a

Calcul parameters : 6-31G++ (d,p)	E_T Monuron	E_T PROTN ₁	E_T PROTO ₁	E_T PROTN ₂
En (a.u)	-994.354240 (-994.365878)	-994.894124 (-994.906386)	-994.871247 (-994.879327)	-994.878521 (-994.891109)
En (kcal/mol)	-623957.286 (-623964.5884)	-624296.063 (-624303.757)	-624281.707 (-624286.778)	-624286.272 (-624294.171)

The obtained results allow us to characterize the most potential protonation energetically preferred site. As we observe in the above results, the protonation path “PROTN1” of the urea, in terms of energy, is the most suitable site for protonation. From a theoretical perspective, the Born-Oppenheimer approximation gives a lower energy than the real energy of the system, because of the relativistic consideration consisting that the nuclear movements are neglected. Therefore, a consideration of the zero point energy term must be taken into account. Thus, the proton affinity (PA) is corrected by the following relationship:

$$PA (M)=[E (M)-E (MH^+)] + [ZPE (M)-ZPE (MH^+)]$$

Whereas (M) represents the neutral form, (MH⁺) represents the protonated form.

Table 5. Proton affinity of neutral and protonated Monuron for 6-311G++ (d, p)

Monuron	ZPE (a.u)		PA (Kcal/mol)	
Monuron	0.190965	(0.190757)	-	-
ProtN ₁	0.198545	(0.197209)	334.02076	(335.12014)
ProtO ₁	0.199744	(0.199196)	318.91307	(316.893775)
ProtN ₂	0.197990	(0.197288)	324.57814	(325.48425)

The obtained results in the table 5 shows that the protonation, at the level of the N1 atom, is more favorable than on O and N2 with an energy gap of 15.11 and 9.43Kcal/mol respectively by introducing the system energy absolute zero (ZPE). Taking into account the effect of solvent, the previous gap increases to 18.3 and 9.64 Kcal/mol. In the two conditions, the values' hierarchy of PA is respected in the protonated forms:

$$PA (\text{prot (N1)}) > PA (\text{prot (O)}) > PA (\text{prot (N2)})$$

D. Charges and dipole moment of protonated Monuron

The previously calculated values of point charges can be further exploited. For the explanation of the regioselectivity reaction, it can be done by the calculation of point charges, which has been performed to evaluate the electron density of the studied compound, and will let us confirm the sites of protonation for the studied compound. The results are shown in table 6.

Table 6. Values of the charges determined by DFT calculations

$q_k (N)$	Monuron	Monuron protonated		
	Neutral	N ₁	O ₁	N ₂
q H ₅	0.377(0.388)	0.302 (0.334)	0.334 (0.363)	0.331 (0.360)
q N ₁	-0.373(-0.364)	-0.487(-0.500)	-0.251(-0.290)	-0.173(-0.244)
q N ₂	-0.229 (-0.207)	-0.162(-0.100)	-0.022(-0.207)	-0.358(-0.398)
q O ₁	-0.477 (-0.585)	-0.452 (-0.457)	-0.460 (-0.445)	-0.359 (-0.416)
q C ₇	0.444 (0.495)	0.301 (0.142)	-0.288 (-0.077)	0.238 (0.292)
q H		0.384 (0.348)	0.374 (0.400)	0.311 (0.316)

Mulliken charges on the three exo-cyclic sites of protonation, qualified protonation sites, comprised in the range of [-0.07, - 0.5] in aqueous medium. From these results, the protonation would occur preferentially at the level of part urea and more particularly on the N1 atom. As far as it concerns the dipole moment μ , the values calculated in gaseous phase and aqueous phase are presented in table 7.

Table 7. Values of the dipole moments

μ (Debye)	Monuron	ProtN ₁	ProtO ₁	ProtN ₂
DFT / B3LYP6.31G++(d,p)	2.513012 (3.542955)	5.751480 (6.145991)	3.093578 (5.817873)	1.903265 (3.048268)

The obtained values show an increase in the dipole moment for the solvated form, which can be translated in a predisposition for binding to strongly polar site.

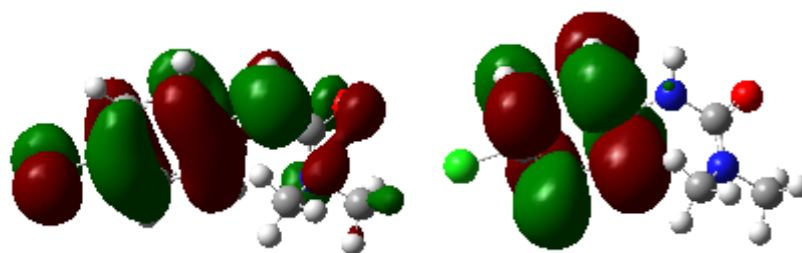
E. Frontier orbitals

The HOMO-LUMO energy gap, also known as hardness, is a significant indication of stability. Indeed, a large energy gap indicates a high stability of the molecule in a chemical reaction. In a comparison of the frontier orbitals energies of the three conjugate acid's isomers (table 8) shows that the energies of the occupied orbital frontier (HOMO) are respectively -0.206, -0.159, -0.215 and -0.216, -0.160, -0.232 in the gaseous and solvated phases leading to the conclusion that the protonated compounds are more stable than the neutral ones.

Table 8. Energies of frontier orbitals in u.a

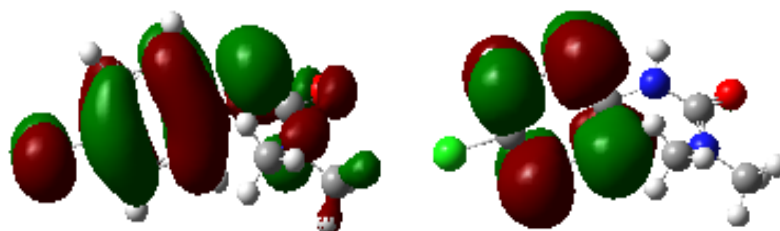
	Monuron Neutre	Monuron protonated		
		ProtN ₁	ProtO ₁	ProtN ₂
HOMO	-0.23146 (-0.22992)	-0.20616 (-0.21586)	-0.15966 (-0.16028)	-0.21552 (-0.23175)
LUMO	-0.03652 (-0.03281)	-0.02072 (-0.02640)	-0.02298 (-0.02592)	-0.04006 (-0.04585)
ΔE	0.19494 (0.19711)	0.18544 (0.18946)	0.13668 (0.13436)	0.17546 (0.1859)

In the following figures, we have depicted the graphical representation of the frontier molecular orbitals within the gaseous and aqueous phases.



HOMO Isolated

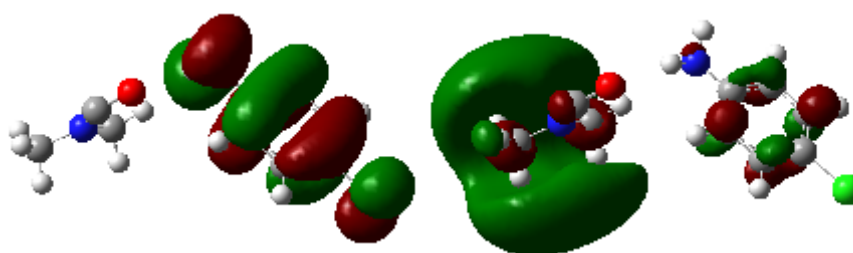
LUMO Isolated



HOMO Solvated

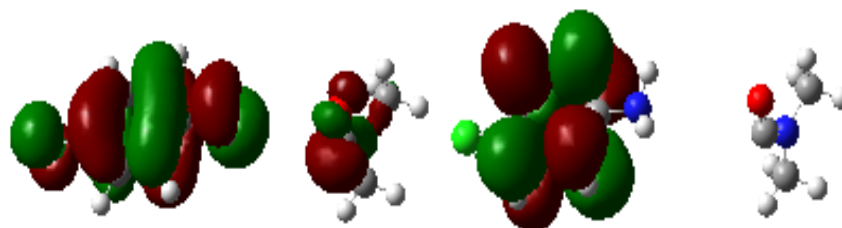
LUMO Solvated

Fig. 3. Schematic representation of the frontier orbitals for Monuron



HOMO Prot N_1 isolated

LUMO Prot N_1 isolated



HOMO Prot N_1 solvated

LUMO Prot N_1 solvated

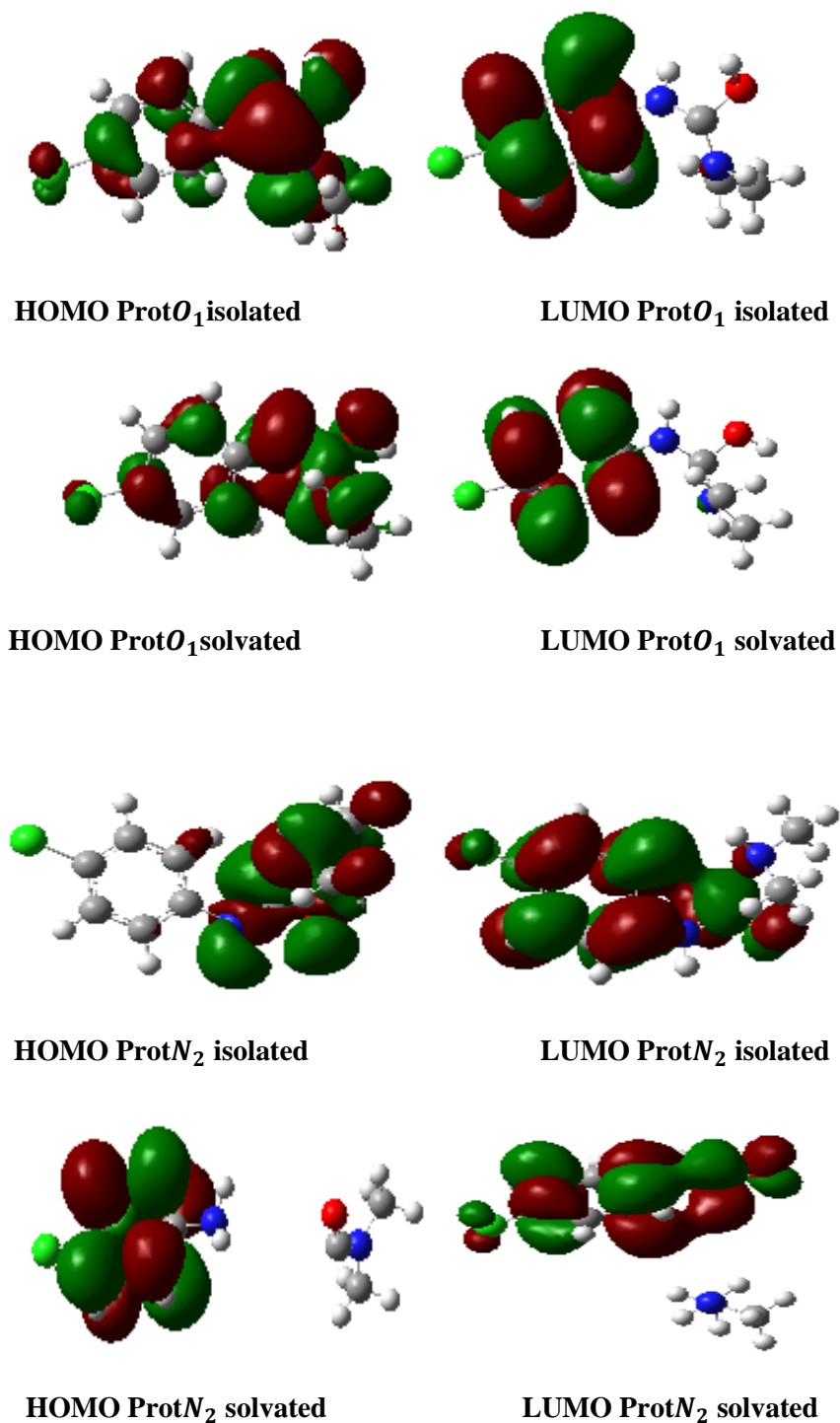


Fig. 4. Schematic representation of the frontier orbitals for Protonated Monuron

The qualitative analyzing of the compounds HOMO orbitals shows that dimethyl-urea present a strong contribution among fragments, while the two LUMO orbitals are similar in the gas and aqueous phases. From a quantitative perspective, the difference in energy between the two frontier orbitals is less important in the protonated form of the pesticide; this means that the neutral form is more stable. A further analysis of the results shows that the solvation leads to

similar results with a comparable increase in the gap between the frontier orbitals in the neutral and prot(N1) forms in the order of 0.3eV. The prot(O1) form has known a decrease of 0.2eV, which translates its relative instability. The obtained values emphasis the early ones as it concerns the Global indices reflecting the chemical reactivity of the studied systems.

F. Global and Local Reactivity Descriptors

In order to study the reactivity of Monuron, we focalize ourselves to the determination of global indices. Indeed, the global reactivity descriptors, derived from the conceptual Density Functional Theory, enable us to make connections with the general behavior of a molecule. The electronic affinity (EA) and the ionization potential (IP) are calculated with the two next formulas: $EA = E(N-1) - E(N)$, $IP = E(N) - E(N+1)$ where $E(N)$ is the total ground state energy in the neutral, N electrons form, $E(N-1)$ and $E(N+1)$ represent the deficient ($N-1$) and exceeded ($N+1$) electron configurations, respectively. The parameters are the electronic chemical potential (μ), the electronegativity (χ), hardness (η) and the global electrophilicity index (ω), which can be determined using the following equations [37-42]:

$$\mu = -1/2 (IP - EA)$$

$$\chi = -\mu$$

$$\eta = (IP - EA)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

Each of these parameters has its own meaning, for example, the electronic chemical potential can be translated to the escaping tendency of an electron[15]. The hardness η is directly proportional to the polarizability of the system[43, 44]. The global electrophilicity index ω is an essential identifier of the molecule class; high and low values illustrate respectively the presence of good electrophiles and nucleophiles[44]. The obtained results are inserted in the table 10. The global reactivity descriptors in the aqueous phase has been similarly obtained at the B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory.

Table 9. Global reactivity descriptors of Monuron at the B3LYP/6-311G++(d,p) level of theory in the gas phase and aqueous phase.

	E neutral	EN-1	EN+1	IP	EA	U	η	ω_0	S	Nu
Gas phase	-27057,77	-	-	-	7,60327308	3,88616873	-	-	-0,12866142	0,16906438
		27050,1667	27057,6009	0,16906438			3,88616873	1,94308436		
Aqueous phase	-	-	-	1,4811165	5,8041642	2,16152385	-	-	-0,23131829	-1,4811165
	27058,0867	27052,2825	27059,5678				2,16152385	1,08076193		

The obtained results are in good agreement with the literature [45]. However, the latter parameters are global and do not show the distribution of the chemical reactivity on each specific site, it is primordial then, to move on to more detailed descriptors of local reactivity, this can be functionalized with Fukui indices, which exploit the electron density of each atom of the molecular system in different states (neutral, cation and anion) to calculate the Fukui indices, referred by f_k^+ , f_k^- , f_k^0 , allowing the most favorable sites to accept or lose the electronic density. In a molecule with N electrons, the Fukui functions for electrophilic, nucleophilic and free radical were proposed by Yang and Mortier [46] and has been expressed mathematically through the following equations:

$$f_k^+ = [q_k(N + 1) - q_k(N)].$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N - 1)].$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2} [q_k(N - 1) - q_k(N + 1)].$$

Whereas $q_k(N)$, $q_k(N+1)$, $q_k(N-1)$ are respectively the charge distribution of the atom k in the neutral, anionic and cationic molecule. Larger values of Fukui indices mean responsiveness of the site toward symmetry controlled reactions[47]. It is essential to reveal that the Fukui function values, obtained from various population schemes, may provide negative values. The determination of the various parameters, in the two phases, has led us to the values in the following tables and figure 4.

Table 10. Local reactivity descriptors of Monuron at the B3LYP/6-311G++ (d,p) level of theory in the gas phase.

atomes	q(N)	q(N+1)	q(N-1)	f _k ⁻	f _k ⁺	f°	ω _k ⁺	ω _k ⁻	N _k ⁺	N _k ⁻	S _k ⁺	S _k ⁻
C1	-0,269	-0,543	-0,516	0,247	-0,274	0,0135	0,29612877	-0,2669482	0,40582592	-0,3658357	0,06338121	- 0,05713562
C2	-0,763	-0,257	-0,77	0,007	0,506	-0,2565	-0,5468655	-0,0075653	-0,7494449	-0,0103678	- 0,11704705	- 0,00161923
C3	-0,09	-0,538	-0,014	-0,076	-0,448	0,262	0,48418134	0,08213791	0,66354019	0,11256485	0,10363059	0,01758019
C4	-0,209	0,371	-0,147	-0,062	0,58	-0,259	- 0,62684192	0,06700724	-0,85904757	0,09182922	- 0,13416461	- 0,01434173
C5	-0,081	-1,01	-0,075	-0,006	-0,929	0,4675	1,00402783	0,00648457	1,37595723	0,0088867	0,21489469	0,00138791
C6	0,512	0,597	0,833	-0,321	0,085	0,118	-0,0918647	0,34692458	-0,1258949	0,4754384	- 0,01966205	- 0,07425317
C7	0,495	0,472	0,482	0,013	-0,023	0,005	0,02485752	-0,0140499	0,03406568	-0,0192545	0,00532032	- 0,00300714
C8	-0,349	-0,336	-0,362	0,013	0,013	-0,013	-0,0140499	-0,0140499	-0,0192545	-0,0192545	- 0,00300714	- 0,00300714
C9	-0,381	-0,387	-0,359	-0,022	-0,006	0,014	0,00648457	0,02377676	0,0088867	0,03258456	0,00138791	0,005089
N1	-0,364	-0,462	-0,192	-0,172	-0,098	0,135	0,10591467	0,18589105	0,14514942	0,25475204	0,02266919	0,03978675
N2	-0,207	-0,166	-0,116	-0,091	0,041	0,025	-0,0443112	0,09834934	-0,0607257	0,1347816	- 0,00948405	- 0,02104996
O1	-0,585	-0,625	-0,466	-0,119	-0,04	0,0795	0,04323048	0,12861067	0,05924466	0,17625286	0,00925273	0,02752688
Cl 1	0,189	0,013	0,387	-0,198	-0,176	0,187	0,1902141	0,21399086	0,2606765	0,29326107	0,04071202	0,04580102
H1	0,157	0,106	0,191	-0,034	-0,051	0,0425	0,05511886	0,03674591	0,07553694	0,05035796	0,01179723	0,00786482
H2	0,143	0,106	0,175	-0,032	-0,037	0,0345	0,03998819	0,03458438	0,05480131	0,04739573	0,00855878	0,00740219
H3	0,166	0,097	0,202	-0,036	-0,069	0,0525	0,07457257	0,03890743	0,10219704	0,05332019	0,01596096	0,00832746
H4	0,176	0,153	0,182	-0,006	-0,023	0,0145	0,02485752	0,00648457	0,03406568	0,0088867	0,00532032	0,00138791
H5	0,388	0,373	0,423	-0,035	-0,015	0,025	0,01621143	0,03782667	0,02221675	0,05183908	0,00346977	0,00809614

H6	0,179	0,176	0,186	-0,007	-0,003	0,005	0,00324229	0,00756533	0,00444335	0,01036782	0,00069395	0,00161923
H7	0,18	0,173	0,204	-0,024	-0,007	0,0155	0,00756533	0,02593829	0,01036782	0,0355468	0,00161923	0,00555164
H8	0,173	0,168	0,183	-0,01	-0,005	0,0075	0,00540381	0,01080762	0,00740558	0,01481117	0,00115659	0,00231318
H9	0,174	0,171	0,174	0	-0,003	0,0015	0,00324229	0	0,00444335	0	0,00069395	0
H10	0,188	0,183	0,205	-0,017	-0,005	0,011	0,00540381	0,01837295	0,00740558	0,02517898	0,00115659	0,00393241
H11	0,176	0,166	0,19	-0,014	-0,01	0,012	0,01080762	0,01513067	0,01481117	0,02073563	0,00231318	0,00323846

The values of ω_{k-} obtained for N1, N2 and O1 are respectively 0,185, 0,098 and 0,128 confirming that the most favorable site for an electrophilic attack is the N1 holding the Chloro-phenyl group. In regards to nucleophilic attack, it seems that the most qualified sites are C5 and C3 by 1.00, 0.48 respectively for ω_{k+} . The same approach was conducted for the study in an aqueous medium. The results are gathered in table 11.

Table 11. Local reactivity descriptors of Monuron at the B3LYP/6-311G++(d,p) level of theory in the aqueous phase.

							ω	ω				
C1	-0,223	0,324	-0,533	0,31	0,547	-0,4285	-	-	0,09247822	0,05240996	-0,0703778	-
							1,06286714	0,60235615				0,03988504
C2	-0,844	-0,256	-0,777	-0,067	0,588	-0,2605	-1,1425336	0,13018665	0,09940986	-	-	0,00862032
									0,01132731	0,07565291		
C3	-0,102	-0,308	-0,068	-0,034	-0,206	0,12	0,40027538	0,06606487	-	-	0,02650425	0,00437449
									0,03482726	0,00574819		
C4	-0,179	0,107	-0,185	0,006	0,286	-0,146	-0,5557221	-	0,04835241	0,00101439	-	-
								0,01165851			0,03679717	0,00077197
C5	-0,073	-0,372	-0,043	-0,03	-0,299	0,1645	0,58098222	0,05829253	-0,0505502	-	0,03846976	0,00385984
										0,00507193		
C6	0,576	0,01	0,876	-0,3	-0,566	0,433	1,09978575	0,58292531	-0,0956904	-	0,07282236	0,03859843
										0,05071931		
C7	0,444	0,28	0,423	0,021	-0,164	0,0715	0,31866584	-	-	0,00355035	0,02110047	-
								0,04080477	0,02772656			0,00270189
C8	-0,339	0,415	-0,325	-0,014	0,754	-0,37	-1,4650856	0,02720318	0,12747454	-0,0023669	-0,0970107	0,00180126
C9	-0,383	0,282	-0,333	-0,05	0,665	-0,3075	-1,2921511	0,09715422	0,11242781	-	-0,0855598	0,00643307
										0,00845322		

*Partie II : familles des Phényle urée&Carbamates Chapitre 07 : Etude de la réactivité
des phényle-Urées (cas du Monuron)*

N1	-0,373	-0,48	-0,217	-0,156	-0,107	0,1315	0,20791003	0,30312116	- 0,01808989	- 0,02637404	0,01376677	0,02007118
N2	-0,229	-0,352	-0,169	-0,06	-0,123	0,0915	0,23899938	0,11658506	-0,0207949	- 0,01014386	0,01582535	0,00771969
O1	-0,477	-0,531	-0,343	-0,134	-0,054	0,094	0,10492656	0,2603733	- 0,00912948	- 0,02265463	0,00694772	0,01724063
Cl 1	0,222	0,096	0,466	-0,244	-0,126	0,185	0,24482863	0,47411258	-0,0213021	- 0,04125171	0,01621134	0,03139339
H1	0,141	0,073	0,189	-0,048	-0,068	0,058	0,13212974	0,09326805	-0,0114964	- 0,00811509	0,00874898	0,00617575
H2	0,123	-0,003	0,149	-0,026	-0,126	0,076	0,24482863	0,05052019	-0,0213021	- 0,00439567	0,01621134	0,0033452
H3	0,147	-0,038	0,197	-0,05	-0,185	0,1175	0,35947061	0,09715422	-0,0312769	- 0,00845322	0,02380236	0,00643307
H4	0,165	0,086	0,163	0,002	-0,079	0,0385	0,15350366	- 0,00388617	-0,0133561	0,00033813	0,01016425	- 0,00025732
H5	0,377	0,377	0,398	-0,021	0	0,0105	0	0,04080477	0	- 0,00355035	0	0,00270189
H6	0,191	0,129	0,202	-0,011	-0,062	0,0365	0,12047123	0,02137393	-0,010482	- 0,00185971	0,00797701	0,00141528
H7	0,169	-0,111	0,203	-0,034	-0,28	0,157	0,54406362	0,06606487	-0,0473380	- 0,00574819	0,0360252	0,00437449

*Partie II : familles des Phényle urée&Carbamates Chapitre 07 : Etude de la réactivité
des phényle-Urées (cas du Monuron)*

H8	0,156	-0,335	0,173	-0,017	-0,491	0,254	0,95405442	0,03303243	-0,0830106	- 0,00287409	0,06317276	0,00218724
H9	0,169	0,002	0,16	0,009	-0,167	0,079	0,32449509	- 0,01748776	-0,0282338	0,00152158	0,02148646	- 0,00115795
H10	0,176	-0,07	0,198	-0,022	-0,246	0,134	0,47799875	0,04274786	-0,0415898	- 0,00371942	0,03165071	0,00283055
H11	0,165	-0,324	0,194	-0,029	-0,489	0,259	0,95016825	0,05634945	-0,0826725	- 0,00490287	0,06291543	0,00373118

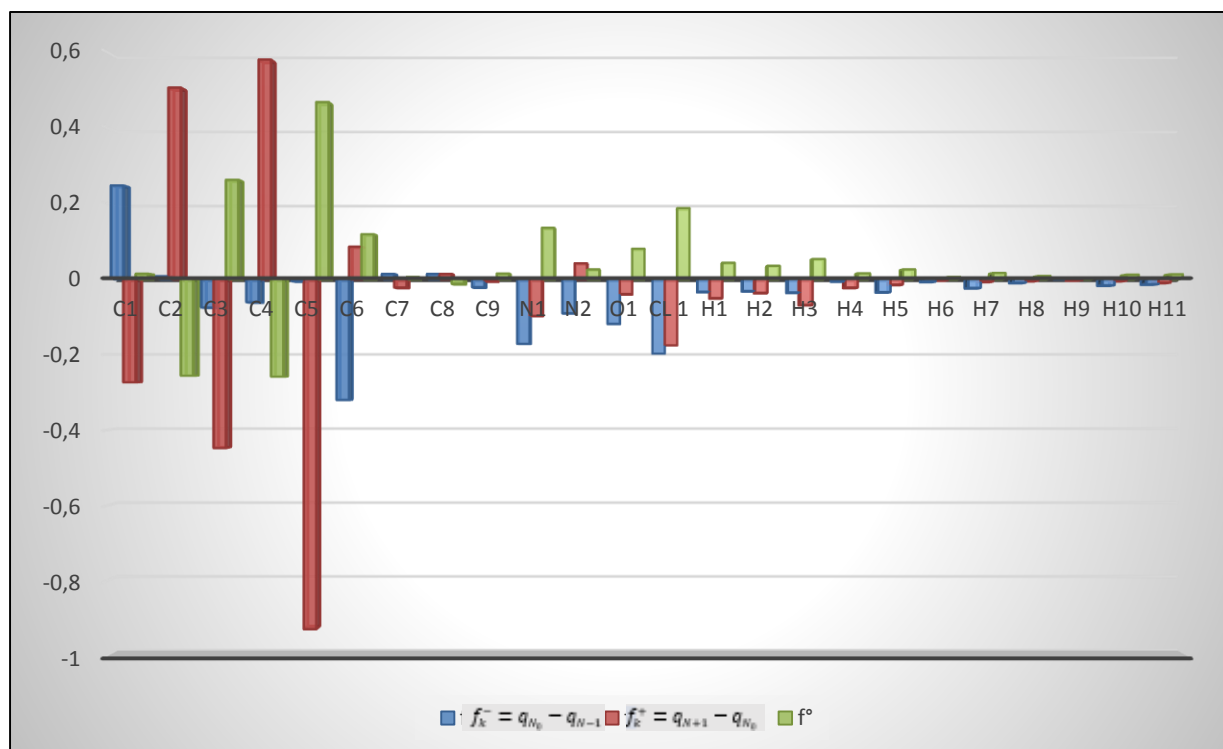


Fig. 5. Fukui functions /aqueous phase.

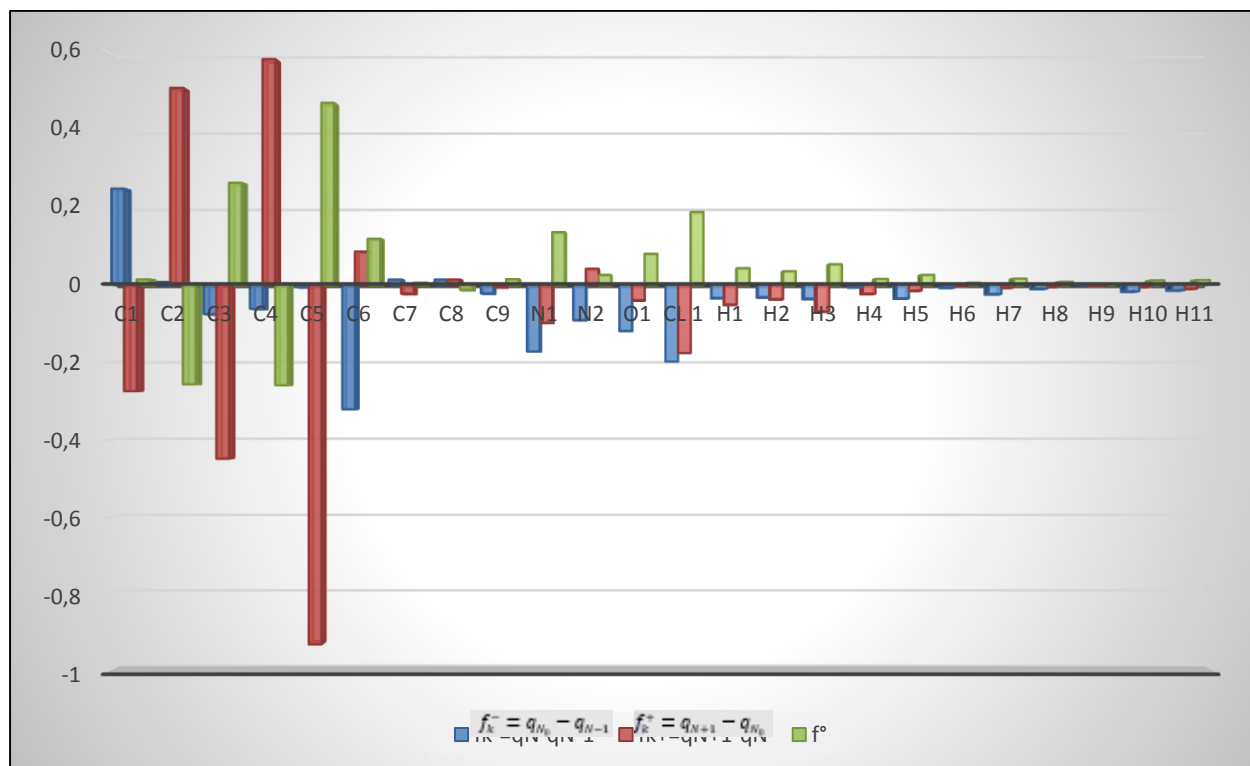


Fig. 6. Fukui functions /Gas phase

The solvation leads to the same conclusion that an electrophilic attack will be the subject of the nitrogen N1 part of the urea on Monuron, however a nucleophilic attack is now targeting another electrophilic site on the molecule which is carbon labelled C6 with ω_{k+} of 1.1, that is the hierarchy of electrophilicity is changed to: N_{k+} (C8) = 0.1274 > N_{k+} (C9) = 0.1124

G. IR Study

In order to accomplish a spectroscopic comparative study, a frequency analysis was applied to each of the optimized structures of the neutral, protonated forms of the in both gaseous and aqueous phases (values in parenthesis), to verify that the stationary points correspond to the minimum of the potential energy surface. In all cases, the frequency values were positive and no imaginary frequency was obtained. Thus, the following preponderant vibrational frequencies were located: strong stretching vibrations of the carbonyl bond at 1701cm^{-1} (1648cm^{-1}), stretching N-H vibrations at 3578cm^{-1} (3564cm^{-1}) while N-C-N symmetric stretching vibrations were observed at 1021cm^{-1} (1023cm^{-1}). For phenyl-urea compounds, the results are in agreement with those obtained in the literature[48].

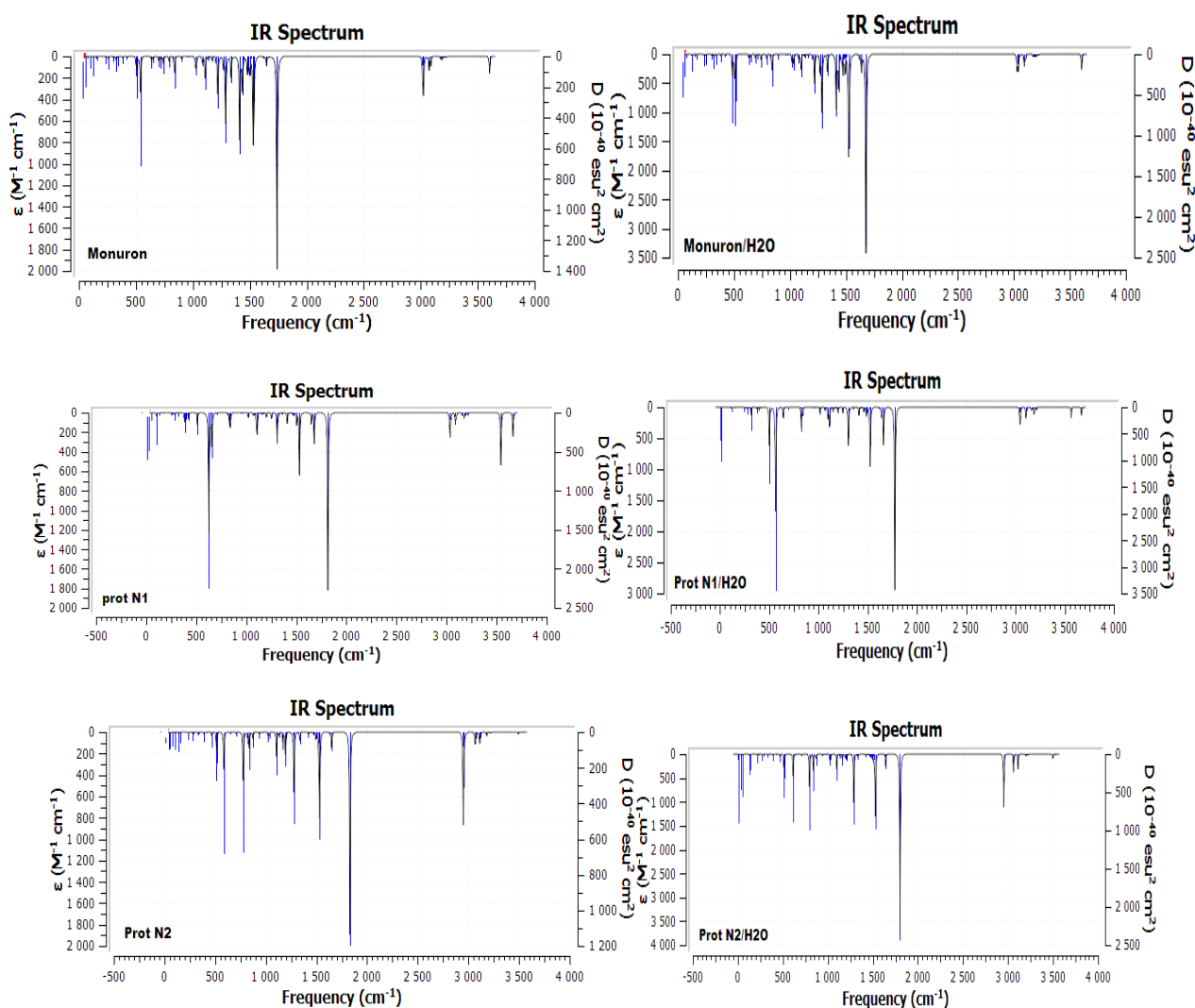


Fig.7. IR spectra of the neutral and protonated isomers of Monuron in gaseous and aqueous phases

The spectroscopic study of Monuron shows us the absorption bands in gaseous and aqueous phases: 437cm^{-1} (432cm^{-1}) band is characterizing the absorption of benzene ring cycle; 1599cm^{-1} (1595cm^{-1}) correspond to the absorption of the C=C bonds for different isomers, 3100cm^{-1} and 3057cm^{-1} (3104cm^{-1})

and 3068cm^{-1}) determine the absorption of the C-H for the two methyl groups; 3578cm^{-1} (3564cm^{-1}) and 1701cm^{-1} (1648cm^{-1}) correspond to the absorptions of the N-H and the C=O bonds respectively. It may be noted that the appearance of the absorption bands with the frequencies 3449cm^{-1} , 3246cm^{-1} and 3206cm^{-1} , which means respectively the O-H bond for the protonated at the site of the carbonyl, the N-H bond for the protonated on N1 and N2. In aqueous solution, it has a displacement of absorption bands. For Monuron and its three protonated forms, the results show a shift of absorption bands. Indeed, in the case of the different forms protonated on O, N1 and N2, we get respectively 1818cm^{-1} for C=O, 3463cm^{-1} for N-H, 3264cm^{-1} and 3289cm^{-1} for NH^+ , 3549cm^{-1} for the binding OH^+ .

CONCLUSION

The theoretical study has been conducted using DFT/6-311++G(d,p). The model chemistry has contributed in verifying the stability of the two conjugate acid forms of Monuron through a comparative energetic based analysis. It has been also demonstrated that protonation does not affect the overall geometry. However, these calculations have shown that the energies of formation of all mono-protonated compounds are very close and concluded that protonation on the nitrogen N1 is the most favorable. Despite of the carbonyl oxygen protonation path, the Frontier orbital analysis has shown that the protonation products present larger energy gap and more stability. The analysis of the chemical reactivity of Monuron in the gas and the aqueous phases, through the global and the local reactivity descriptors IP, EA, μ , η , ω , N, indicates that the electrophilic attack is targeting the most nucleophilic site: N1 nitrogen of the urea. The deviations in vibrational frequencies for the neutral and the protonated forms are used to discuss the experimental results.

REFERENCES

- [1] Sa, F., D. López Malo, and J. Martínez Calatayud, *Determination of the Herbicide Fluometuron by Photo-induced Chemiluminescence in a Continuous-flow Multicommutation Assembly*. Analytical letters. 2007, 40 (15): 2872-2885.
- [2] Witkowski, P.T., et al., *Phylogenetic analysis of a newfound bat-borne hantavirus supports a Laurasiatherian host association for ancestral mammalian hantaviruses*. Infection, Genetics and Evolution. 2016, 41 113-119. <https://doi.org/10.1016/j.meegid.2016.03.036>
- [3] Kin, C.M. and T.G. Huat, *Simultaneous Determination of Nine Commercial Pesticide Formulations by Gas Chromatography Multi-Pesticide with an Internal Standard Method*. MALAYSIAN JOURNAL OF CHEMISTRY (MJChem). 2011, 13 (1): 57-62.
- [4] Ihlaseh, S.M., et al., *Transcriptional Profile of Diuron-Induced Toxicity on the Urinary Bladder of Male Wistar Rats to Inform Mode of Action*. Toxicological Sciences. 2011, 122 (2): 330-338. [10.1093/toxsci/kfr108](https://doi.org/10.1093/toxsci/kfr108)
- [5] Yin, X.L., et al., *Toxic reactivity of wheat (Triticum aestivum) plants to herbicide isoproturon*. Journal of agricultural and food chemistry. 2008, 56 (12): 4825-4831.
- [6] Wolf, A., et al., *Occurrence and distribution of organic trace substances in waters from the Three Gorges Reservoir, China*. Environmental Science and Pollution Research. 2013, 20 (10): 7124-7139.
- [7] Četkauskaitė, A., U. Grigonis, and J. Beržinskienė, *Biodegradation: selection of suitable model*. Ecotoxicology and environmental safety. 1998, 40 (1-2): 19-28.
- [8] Upchurch, R.P. and W. Pierce, *The leaching of monuron from Lakeland sand soil. Part II. The effect of soil temperature, organic matter, soil moisture, and amount of herbicide*. Weeds. 1958, 6 (1): 24-33.
- [9] Tanaka, F.S., R.G. Wien, and B.L. Hoffer, *Investigation of the mechanism and pathway of biphenyl formation in the photolysis of monuron*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1982, 30 (5): 957-963.
- [10] Booij, P., et al., *Toxic pressure of herbicides on microalgae in Dutch estuarine and coastal waters*. Journal of Sea Research. 2015, 102 48-56. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2015.05.001>
- [11] Hussain, S., et al., *Abiotic and biotic processes governing the fate of phenylurea herbicides in soils: a review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2015, 45 (18): 1947-1998.
- [12] Chu, W., et al., *Removal of phenylurea herbicide monuron via riboflavin-mediated photosensitization*. Chemosphere. 2007, 69 (2): 177-183.
- [13] Chu, W., et al., *Removal of phenylurea herbicide monuron via riboflavin-mediated photosensitization*. Chemosphere. 2007, 69 (2): 177-183. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.055>
- [14] *Monuron*.
- [15] Mulliken, R.S., *A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities*. The Journal of Chemical Physics. 1934, 2 (11): 782-793.
- [16] Cook, M. and M. Karplus, *Electron correlation and density-functional methods*. Journal of Physical Chemistry. 1987, 91 (1): 31-37.
- [17] Miranda-Quintana, R.A., *Density functional theory for chemical reactivity*. Conceptual density functional theory and its applications in the chemical domain. Apple Academic Press, Hamilton. 2018.
- [18] Levandowski, B.J., et al., *Role of orbital interactions and activation strain (distortion energies) on Reactivities in the normal and inverse electron-demand cycloadditions of strained and unstrained cycloalkenes*. The Journal of organic chemistry. 2017, 82 (16): 8668-8675.
- [19] Ciraci, S., *A study on the tight-binding method*. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1975, 36 (6): 557-561. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(75\)90141-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(75)90141-9)

- [20] Geldart, D. and M. Rasolt, *Exchange and correlation energy of an inhomogeneous electron gas at metallic densities*. Physical Review B. 1976, 13 (4): 1477.
- [21] Becke, A.D., *Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals*. The Journal of chemical physics. 1997, 107 (20): 8554-8560.
- [22] Boese, A.D., *Assessment of coupled cluster theory and more approximate methods for hydrogen bonded systems*. Journal of chemical theory and computation. 2013, 9 (10): 4403-4413.
- [23] Frisch, M.J., et al., *Gaussian 16 Rev. C.01*. 2016: Wallingford, CT.
- [24] Van Leeuwen, R. and E. Baerends, *Exchange-correlation potential with correct asymptotic behavior*. Physical Review A. 1994, 49 (4): 2421.
- [25] Stewart, J.J., *Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications*. Journal of computational chemistry. 1989, 10 (2): 221-264.
- [26] Cammi, R., *Quantum cluster theory for the polarizable continuum model. I. The CCSD level with analytical first and second derivatives*. The Journal of chemical physics. 2009, 131 (16): 164104.
- [27] Fedorov, D.G., et al., *The polarizable continuum model (PCM) interfaced with the fragment molecular orbital method (FMO)*. Journal of computational chemistry. 2006, 27 (8): 976-985.
- [28] Khadrani, A., et al., *Degradation of three phenylurea herbicides (chlortoluron, isoproturon and diuron) by micromycetes isolated from soil*. Chemosphere. 1999, 38 (13): 3041-3050.
- [29] Dupuy, N., et al., *Characterization of aqueous and solid inclusion complexes of diuron and isoproturon with β -cyclodextrin*. Applied spectroscopy. 2004, 58 (6): 711-718.
- [30] Mendoza-Huizar, L.H., *Global and local reactivity descriptors for picloram herbicide: a theoretical quantum study*. Química Nova. 2015, 38 (1): 71-76.
- [31] Gražulis, S., et al., *Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures*. Journal of applied crystallography. 2015, 48 (1): 85-91.
- [32] Gražulis, S., et al., *Crystallography Open Database—an open-access collection of crystal structures*. Journal of applied crystallography. 2009, 42 (4): 726-729.
- [33] Gražulis, S., et al., *Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration*. Nucleic acids research. 2012, 40 (D1): D420-D427.
- [34] Quirós, M., et al., *Using SMILES strings for the description of chemical connectivity in the Crystallography Open Database*. Journal of cheminformatics. 2018, 10 (1): 1-17.
- [35] Merkys, A., et al., *COD::CIF::Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language*. Journal of applied crystallography. 2016, 49 (1): 292-301.
- [36] Downs, R.T. and M. Hall-Wallace, *The American Mineralogist crystal structure database*. American Mineralogist. 2003, 88 (1): 247-250.
- [37] Mendoza-Huizar, L.H., *Chemical reactivity of isoproturon, diuron, linuron, and chlorotoluron herbicides in aqueous phase: A theoretical quantum study employing global and local reactivity descriptors*. Journal of Chemistry. 2015, 2015.
- [38] Gázquez, J.L., *Perspectives on the density functional theory of chemical reactivity*. Journal of the Mexican Chemical Society. 2008, 52 (1): 3-10.
- [39] Liu, S.-B., *Conceptual density functional theory and some recent developments*. Acta Physico-Chimica Sinica. 2009, 25 (3): 590-600.
- [40] Ayers, P.W. and M. Levy, *Perspective on "Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity"*. Theoretical Chemistry Accounts. 2000, 103 (3-4): 353-360.
- [41] Chermette, H., *Chemical reactivity indexes in density functional theory*. Journal of Computational Chemistry. 1999, 20 (1): 129-154.
- [42] Parr, R.G., L.v. Szentpaly, and S. Liu, *Electrophilicity index*. Journal of the American Chemical Society. 1999, 121 (9): 1922-1924.
- [43] Parr, R.G., *Density functional theory of atoms and molecules*, in *Horizons of Quantum Chemistry*. 1980, Springer. p. 5-15.

- [44] Ayers, P.W. and R.G. Parr, *Variational principles for describing chemical reactions: the Fukui function and chemical hardness revisited*. Journal of the American Chemical Society. 2000, 122 (9): 2010-2018.
- [45] Otero, N., et al., *Establishing the pivotal role of local aromaticity in the electronic properties of boron-nitride graphene lateral hybrids*. Physical Chemistry Chemical Physics. 2016, 18 (36): 25315-25328.
- [46] Yang, W. and R.G. Parr, *Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis*. Proceedings of the National Academy of Sciences. 1985, 82 (20): 6723-6726.
- [47] Tazi, R., et al., *Theoretical Approach of the Adsorption of Herbicide Amitrole on the Soil using DFT Method*. Oriental Journal of Chemistry. 2018, 34 (3): 1240-1248.
- [48] Gunasekaran, S., et al., *Vibrational spectra and molecular structural investigation of quiniodochlor*. 2004.

Partie II : familles des Phényle urée & Carbamates
Conclusion

Conclusion

L'étude a mis en évidence une approche de calcul théorique qui permet de proposer des mécanismes de formation des clusters entre les dérivés de la phényle-urée et le H₂O et entre ces dérivés et les deux acides aminés protéinogènes « Glycine et L-alanine ». Ainsi pour les dérivés carbamates.

- La compléxation de Linuron avec H₂O forment 4 clusters : Cluster N₁, Cluster O₁, Cluster N₂ et le Cluster O₂ qui se stabilisent par la création d'un cycle à 2 ponts hydrogènes : O-H et N-H est cela pour les clusters N₁, O₁, N₂ et par un simple pont hydrogène O-H pour le cluster O₂. Ces ponts ont des valeurs approximatives de 2 angströms.
- L'analyse vibrationnelle de ces clusters pour les différentes positions et cela pour les deux états isolé et solvaté sont caractérisé par un pic principal de 1700cm⁻¹ qui caractérise l'absorption des groupements carbonyle.
- L'écart énergétique entre les deux orbitales frontières (HOMO – LUMO) est un indicateur significatif de la stabilité de ces clusters qui est de l'ordre de 0,37 ev.
- Thermodynamiquement la structure en position O₁ est la plus favorisée avec un $\Delta G = 2,62$ kcal/mol pour l'état solvaté.
- La compléxation du Monuron avec la glycine est très stable avec un écart énergétique entre les 2 orbitales (HOMO – LUMO) de l'ordre de 0.44 ev.
- Thermodynamiquement la formation du complexe 1 du Monuron-Glycine est plus favorisé avec un $\Delta G = -11.90$ kcal/mol.
- Concernant le cluster (Sevin-L-Alanine), thermodynamiquement, le complexe 1 et le complexe 2 sont les plus favorisés avec des ΔG de formation qui ont respectivement les valeurs suivantes : -3,72 et -3,70 kcal /mol.
- L'étude montre que la protonation du monuron est favorisée sur l'atome de l'azote N1.
- Enfin, les toxicités aiguës des trois niveaux trophiques (**algue, daphnie et poisson**) sont évaluées en utilisant le code ECOSAR. Les dérivés phényle-urée, les dérivés Carbamates et tous leurs Clusters sont Nocifs pour les organismes aquatiques.

Conclusion générale

Conclusion générale :

- I) *L'étude entamée dans la première partie a mis en évidence une approche de calcul théorique qui permet de proposer des mécanismes de formation des clusters entre les dérivés de la S-Triazines et le H₂O et entre ces dérivés et les deux acides aminés protéinogènes « Glycine et L-alanine » ainsi que leurs interactions avec les cations Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ :*
- *La complexation de la Simazine avec une molécule de H₂O forment 5 clusters : Cluster N₄, Cluster N₅, Cluster N₆, Cluster N₇ et le Cluster N₉. Qui se stabilisent par la création d'un cycle à 2 ponts hydrogènes : O-H et N-H est cela pour les clusters N₅, N₆ et par un simple pont hydrogène N-H pour les autres clusters. Ces ponts ont des longueurs de valeurs approximatives de 2 angströms.*
 - *L'analyse vibrationnelle de ces clusters pour les différentes positions et cela pour les deux états isolé et solvate sont caractérisés par une région spectrale de 1650-3620 Cm⁻¹.*
 - *Le pic principal de 1650 cm⁻¹ est attribué à la déformation du cycle triazinique. Celui de 3620 Cm⁻¹ est attribué aux vibrations des étirements des liaisons aliphatiques C-H.*
 - *L'écart énergétique entre les deux orbitales frontières HOMO - LUMO est un indicateur significatif de la stabilité de ces clusters qui est de l'ordre de 0,48 ev.*
 - *Thermodynamiquement les structures en position N₅ et N₆ sont les plus favorisées avec un $\Delta G = -0,924$ kcal/mol pour l'état isolé.*
 - *La complexation de la Prométon avec la glycine est très stable avec un écart énergétique entre les 2 orbitales HOMO – LUMO de l'ordre de 0.28 ev.*
 - *Thermodynamiquement la formation du complexe N₁₀ de la Prométon - Glycine est plus favorisé avec un $\Delta G = -3.15$ kcal/mol pour l'état solvate.*
 - *Concernant le cluster (Propazine-L-Alanine), thermodynamiquement, le complexe N₉-N₅ et le complexe N₄-N₉ sont les plus favorisés avec des ΔG de formation qui ont respectivement les valeurs suivantes : -1,57 et -1,14 kcal /mol.*
 - *L'étude montre que les S-Triazines étudiés forment des complexes très stables avec les cations : Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺*

 - *Enfin, les toxicités aiguës des trois niveaux trophiques (**algue, daphnie et poisson**) sont évaluées en utilisant le code ECOSAR. Les dérivés de la S-Triazine et tous leurs Clusters sont Nocifs pour les organismes aquatiques.*

II) L'étude entamée dans la deuxième partie a mis en évidence une approche de calcul théorique qui permet de proposer des mécanismes de formation des clusters entre les dérivés de la phényl-urée et le H₂O et entre ces dérivés et les deux acides aminés protéinogènes « Glycine et L-alanine ». Ainsi pour les dérivés carbamates et finalement on a entamé l'étude de la réactivité des phényl-urées (cas du Monuron :

- La compléxation de Linuron avec une molécule de H₂O forment 4 clusters : Cluster N₁, Cluster O₁, Cluster N₂ et le Cluster O₂ Qui se stabilisent par la création d'un cycle a 2 ponts hydrogènes : O-H et N-H est cela pour les clusters N₁, O₁, N₂ et par un simple pont hydrogène O-H pour le cluster O₂. Ces ponts ont des longueurs de valeurs approximatives de 2angstroms.
- L'analyse vibrationnelle de ces clusters pour les différentes positions et cela pour les deux états isolé et solvaté sont caractérisé par un pic principal de 1700cm⁻¹ qui caractérise l'absorption des groupements carbonyle.
- L'écart énergétique entre les deux orbitales frontières HOMO - LUMO est un indicateur significatif de la stabilité de ces clusters qui est de l'ordre de 0,37 ev.
- Thermodynamiquement la structure en position O₁ est la plus favorisée avec un $\Delta G = 2,62$ kcal/mol pour l'état solvaté.
- La compléxation du Monuron avec la glycine est très stable avec un écart énergétique entre les 2 orbitales HOMO – LUMO de l'ordre de 0.44 ev.
- Thermodynamiquement la formation du complexe 1 du Monuron-Glycine est plus favorisé avec un $\Delta G = -11.90$ kcal/mol.
- Concernant le cluster Sevin-L-Alanine, thermodynamiquement, le complexe 1 et le complexe 2 sont les plus favorisés avec des ΔG de formation qui ont respectivement les valeurs suivantes : -3,72 et -3,70 kcal /mol.
- Les énergies de formation des structures protonées du Monuron sont très proches mais qui montrent que la position N1 reste la plus favorisée énergétiquement.
- Enfin, les toxicités aiguës des trois niveaux trophiques (**algue, daphnie et poisson**) sont évaluées en utilisant le code ECOSAR. Les dérivés phényl-urée, les dérivés Carbamates et tous leurs Clusters sont Nocifs pour les organismes aquatiques.

Résumé :

Cette étude est porte sur l'utilisation des outils de la modélisation moléculaire pour étudier le comportement de quelques structures cristallines qui comportent un cycle azinique : les dérivés S-Triazines ainsi que les dérivés des phényl-urées et des carbamates.

. Notre approche utilise la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**) et la méthode de perturbation **MP₂** pour élucider les différentes interactions de ces structures avec la molécule **H₂O** ainsi avec Les deux acides aminés protéinogènes « Glycine et L-alanine » et avec les cations **Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺**.

- *L'interaction des dérivés S-Triazines avec la (**H₂O**) s'effectue via une formation d'un cycle qui contient deux liaisons hydrogènes de type O---H ou bien N---H d'une grandeur de 2 angströms. Remarquante, la stabilisation de ce cluster passe par une simple interaction électrostatique pour les positions **N₄ N₇ et N₉**.*
- *L'interaction des dérivés S-Triazines avec (**la glycine**) s'effectue via une formation d'un cycle à 8 chaînons qui contient deux liaisons hydrogènes de type O---H et N---H d'une grandeur de 2 angströms.*
- *L'interaction des dérivés S-Triazines avec (**la L-Alanine**) s'effectue via une formation d'un cycle à 8 chaînons qui contient deux liaisons hydrogènes de type O---H et N---H d'une grandeur de 2 angströms. L'étude géométrique de ce cluster montre l'existence de 4 complexes : **Cluster (N₄-N₉)**, **Cluster (N₆-N₇)**, **Cluster (N₇-N₄)** et **Cluster (N₉-N₅)***
- *les S-Triazines étudiés forment des complexes très stables avec les cations : **Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺***
- *L'interaction des dérivés phényl-urée avec la (**H₂O**) s'effectue via une formation d'un cycle à 6 chaînons qui contient deux liaisons hydrogènes de type **O---H** et bien **N---H** d'une grandeur de 2 angströms et cela pour les clusters : **N₁, O₁ et N₂**.*
- *Remarquante, la stabilisation de ce cluster passe par une simple interaction électrostatique pour la position **O₂**.*
- *L'interaction des dérivés phényl-urée avec (**la glycine**) s'effectue via une formation d'un cycle à 8, 9 et 10 chaînons qui contiennent deux liaisons hydrogènes de type O---H et N---H d'une grandeur de 2 angströms.*
- *L'interaction des dérivés Carbamates avec (**la L-Alanine**) s'effectue via une formation d'un cycle à 8, 9 et 10 chaînons qui contiennent deux liaisons hydrogènes de type O---H et N---H d'une grandeur de 2 angströms.*
- *Enfin, les toxicités aiguës des trois niveaux trophiques (**algue, daphnie et poisson**) sont évaluées en utilisant le code ECOSAR. Les dérivés S-Triazines, phényl-urées, les dérivés Carbamates et tous leurs Clusters sont Nocifs pour les organismes aquatiques.*

Mots Clés : S-triazines, phényl-urée, Carbamates, acides aminés protéinogènes, glycine, L-Alanine, liaisons hydrogènes, Cluster, **MP₂**, **DFT**.