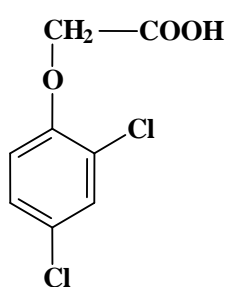


INTRODUCTION GENERALE

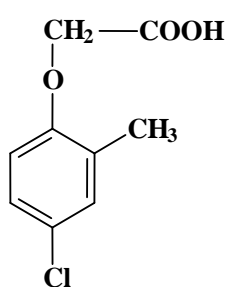
La pollution de l'environnement, sous ses différentes formes, a fait beaucoup de bruit et a fait couler beaucoup d'encre ces dernières décennies. Et cela trouve sa justification dans le danger qui menace notre planète à tous les niveaux : sol, eau, atmosphère et produits alimentaires. Ce qui a motivé les chercheurs scientifiques à multiplier les efforts déployés pour résoudre cette problématique en cherchant des moyens de rétention et d'élimination de ces polluants.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à une série de familles englobant ces différents types de polluants. Et cela à travers une contribution à l'étude théorique du comportement de ces polluants dans un milieu acide ou basique ou contenant des complexants métalliques. Ainsi, dans ce travail nous avons entrepris l'étude théorique de la protonation et la complexation de trois familles de polluants, étudiés expérimentalement antérieurement dans notre laboratoire, à savoir :

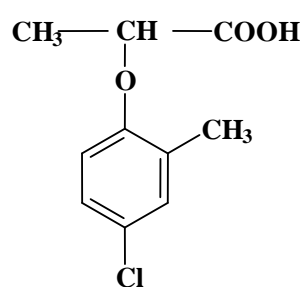
-Des polluants du sol : les herbicides (des dérivés d'acide phénoxyacétique)



2,4-D

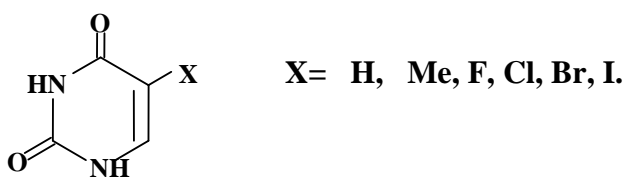


2,4 -MCPA

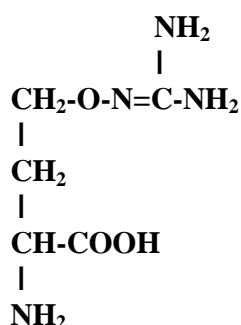


2,4- MCPP

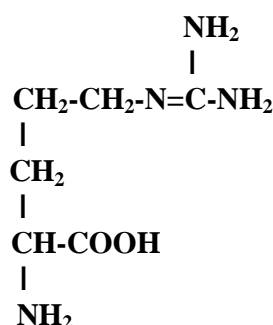
-Des polluants des eaux de rivières : **les uraciles (l'uracile, la thymine et les halogénouraciles).**



-Des polluants des protéines végétales, **la 1-canavanine et la 1-arginine.**



L-canavanine (Can)



L-arginine (Arg)

Pour ces différentes familles de composés, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique de la protonation, la déprotonation et la complexation avec des métaux lourds tels que Hg(II) et Zn(II). Deux aspects essentiels seront abordés : l'aspect structural et l'aspect énergétique.

Sur le plan structural notre objectif est la détermination de la structure géométrique d'équilibre correspondant aux conformations les plus stables des molécules neutres, protonées et complexées afin d'évaluer l'effet de la protonation et de la complexation sur les paramètres géométriques des molécules neutres.

Quant à l'aspect énergétique, notre but est la détermination des enthalpies de formation des molécules neutres, déprotonées, protonées et complexées afin d'examiner leur stabilité et de chiffrer par la suite les affinités de ces molécules vis-à-vis du proton H^+ et des ions métalliques Hg(II), Zn(II).

Par ailleurs, sur le plan de la réactivité, nous entamerons notre étude par une analyse des charges atomiques pour chaque composé des familles considérées afin d'identifier les sites nucléophiles susceptibles de réagir avec le proton H^+ et les ions Hg^{2+} et Zn^{2+} .

Pour chacun de ces aspects, nous nous attacherons à établir un parallèle entre nos résultats théoriques et les résultats des travaux expérimentaux disponibles afin d'en dégager des conclusions concernant la fiabilité de la méthode semi-empirique utilisée AM₁ dans le domaine de la protonation et en particulier la complexation avec des métaux lourds qui est, à notre connaissance, très peu étudiée théoriquement.

Notre exposé comporte deux parties essentielles :

La première partie comporte deux chapitres :

- Le premier chapitre est consacré aux généralités sur le phénomène de la protonation et la complexation ainsi qu'une mise au point bibliographique sur les méthodes expérimentales et le formalisme théorique adoptées pour l'étude de ces deux phénomènes.
- Le deuxième chapitre est une présentation des principaux modèles théoriques développés dans le cadre de la chimie quantique. Une bonne partie de ce chapitre présente en particulier la méthode semi-empirique AM₁ adoptée pour ce travail.

La deuxième partie est consacrée aux résultats obtenus dans le cadre de ce travail et elle est répartie sur trois chapitres relatifs aux trois familles de polluants :

- Le chapitre I concerne les acides phénoxyacétiques (2,4-D; 2,4-MCPA et 2,4-MCPP) pour lesquels nous examinerons, en particulier, l'effet de substituant, d'une part, sur leurs paramètres géométriques et d'autre part sur leur acidité et par la suite sur leur affinité à l'état déprotoné au proton H⁺ et aux ions Hg(II) et Zn(II).
- Le chapitre II traite de l'uracile, la thymine et les halogénouraciles sur le plan énergétique et structural en fonction de l'électronégativité du substituant.
- Le chapitre III est réservé aux acides aminés : La l-canavanine et la l-arginine et dans lequel nous cherchons, à travers un examen quantique structural et énergétique de leur protonation et leur complexation, à dégager des paramètres permettant leur éventuelle différenciation vu leur ressemblance structurale.

PARTIE A

| |
|---|
| <i>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET METHODOLOGIE</i> |
|---|

CHAPITRE A.I

GENERALITES

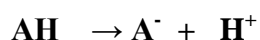
A- I- 1- LA PROTONATION.

A- I-1-a- Aspect expérimental

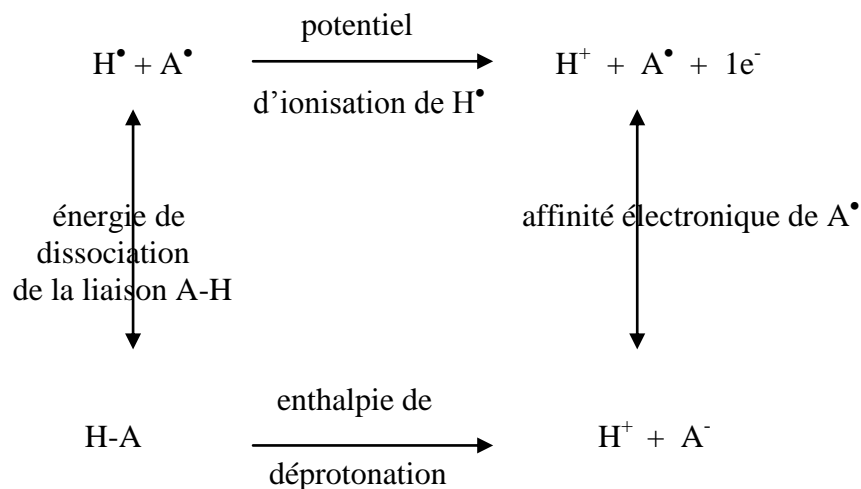
-Propriétés thermodynamiques

* Acidité

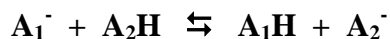
L'acidité d'un composé AH, en phase gazeuse, est définie thermodynamiquement comme étant la variation de l'enthalpie libre de la réaction suivante :



La variation d'enthalpie de cette réaction connue sous le nom de la déprotonation n'est pas une mesure expérimentale directe. Elle est en fait accessible via le cycle thermodynamique suivant :



Les énergies de liaison et le potentiel d'ionisation de H• peuvent être déterminés en considérant l'équilibre de transfert du proton suivant :



dont la variation d'enthalpie ΔH peut être reliée à l'énergie de dissociation $D(\text{H-A})$ et à l'affinité électronique $AE(\text{A})$ par :

$$\Delta H = D(A_2-H) - AE(A_2) - D(A_1-H) + AE(A_1)$$

L'affinité protonique AP (A⁻) est reliée également à ΔH par les équations suivantes :

$$\Delta H = AP(A_2^-) - AP(A_1^-)$$

$$AP(A^-) = D(A-H) - AE(A) + I_p(H)$$

Où I_p (H) est le potentiel d'ionisation de l'hydrogène.

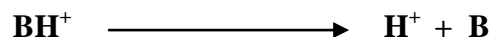
Puisque les énergies de liaisons peuvent être estimées facilement, et le potentiel d'ionisation peut être connu avec exactitude, une bonne mesure de l'affinité électronique est souvent suffisante pour déterminer l'enthalpie de déprotonation absolue.

L'enthalpie de déprotonation relative, est obtenue à partir de la variation de l'enthalpie libre ΔG° en mesurant les constantes d'équilibre à différentes températures.

Ainsi en considérant plusieurs équilibres de transfert du proton entre les espèces ayant des acidités voisines, qu'une échelle d'acidité en phase vapeur a été établie (1, 2).

***Basicité**

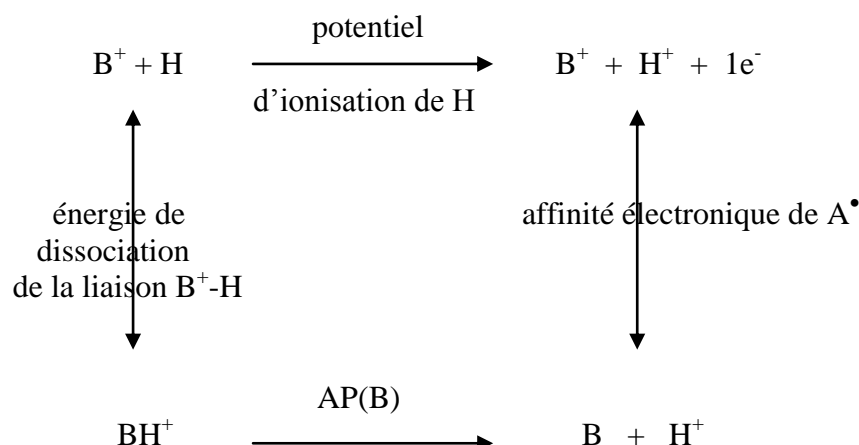
La basicité en phase vapeur d'un composé B est définie comme étant l'enthalpie libre de la réaction :



L'enthalpie de cette réaction précédée d'un signe moins est appelée affinité protonique de la base B. Elle est déterminée expérimentalement de la même manière que l'enthalpie de déprotonation.

Un grand nombre de mesures de basicité a été réalisé, ceci est dû au fait que la formation des ions positifs est facile. Les espèces positives (cations) sont généralement très acides et tendent à protoner facilement les espèces neutres.

Grâce à la disponibilité d'un grand nombre de valeurs expérimentales de basicité en phase vapeur, plusieurs chercheurs ont pu rassembler dans un contexte plus général des données intéressantes (3, 4). Cependant, les basicités et les affinités protoniques sont données avec une précision moins bonne relativement aux acidités. En effet, le cycle thermodynamique analogue à celui de l'acidité est incomplet à cause des énergies de liaisons B⁺-H qui sont inconnues.



Les affinités protoniques absolues ne sont pas directement mesurables. Elles sont obtenues en valeurs relatives par rapport à l'affinité protonique absolue d'une autre base dite de référence préalablement connue.

En effet, la mesure est obtenue en considérant l'équilibre de transfert du proton suivant :

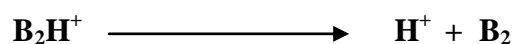


La variation de l'enthalpie libre de cette réaction est obtenue par l'équation :

$$\Delta G^\circ_{\text{T}} = -RT \ln K \quad \text{Avec} \quad K = \frac{[\text{B}_1][\text{B}_2\text{H}^+]}{[\text{B}_2][\text{B}_1\text{H}^+]}$$

La plupart des constantes d'équilibre de ce genre sont mesurées à 60°K par spectrométrie de masse à haute pression (5, 6).

L'affinité protonique de la base B₂ est définie comme étant la variation d'enthalpie de la réaction suivante en phase vapeur :



Elle peut être déterminée par l'équation suivante si l'affinité protonique de B₁ est connue :

$$\Delta H = \text{AP}(\text{B}_1) - \text{AP}(\text{B}_2)$$

Dans le but de produire une valeur universelle de l'affinité protonique absolue de la base de référence, des efforts considérables ont été déployés car la disponibilité de cette valeur entraîne la détermination de toutes les autres affinités protoniques.

La valeur généralement utilisée est celle de l'ammoniac. Ainsi, Haney et Franklin (7) ont mesuré une valeur de (207 ± 3) kcal/mol. Taft et coll. (8), ont attribué à cette dernière une valeur de (202.3 ± 2) kcal/mol. Mahon et coll. (9) ont publié une valeur de (203.6 ± 1) kcal/mol.

Par conséquent, la non reproductibilité de cette grandeur, ne permet pas une fiabilité satisfaisante des affinités protoniques absolues. Cependant, les affinités protoniques relatives d'un grand nombre de composés ont été déterminées. Par exemple, les composés cycliques ont connu un grand essor quant à la détermination de leurs affinités protoniques (10).

Les effets de torsion de cycle sur la basicité de ces composés ont été étudiés soit par mesure de potentiel d'ionisation, qui apparemment se corrèle bien avec l'affinité protonique, soit par calcul (11).

- Propriétés cinétiques.

La constante d'équilibre d'une réaction de transfert du proton est une fonction de l'enthalpie libre relative des réactifs et des produits. La vitesse d'une telle réaction dépend de l'allure de la surface d'énergie potentielle qui connecte les réactifs aux produits.

Les réactions ions-molécules en phase vapeur, procèdent via des intermédiaires dont l'énergie potentielle est plus basse que celles des réactifs et des produits (12).

Cette stabilisation est probablement due au fait que ces intermédiaires sont liés par une liaison hydrogène intramoléculaire. Les réactions de transfert du proton sont généralement très rapides. Cette propriété est en accord avec la faible barrière d'activation de transfert du proton au niveau de l'intermédiaire. Cependant, plusieurs travaux ont montré que la surface de potentiel peut avoir un double minimum suivant la nature des réactifs (13, 14). A titre d'exemple, la surface de potentiel de transfert du proton entre l'ion ammonium et l'ammoniac présente un double minimum avec une barrière de 3.8 kcal/mol (15).

A-I-1-b- Aspect théorique.

L'étude théorique connaît un important essor parce qu'elle constitue un outil préliminaire indispensable à l'interprétation des résultats expérimentaux. Elle peut apporter des informations voire des prévisions intéressantes quant aux changements structuraux et énergétiques.

Cette étude a permis d'accéder aux mesures des constantes des réactions ions-molécules en phase gazeuse, où les calculs théoriques ne nécessitent pas la prise en compte de

l'effet de solvant (16). Ce développement est à l'origine d'une littérature, de plus en plus, abondante sur le phénomène de transfert du proton (17,18, 19, 20).

La mesure théorique de l'acidité au sens de BRONSTED, c'est à dire définie comme l'aptitude à donner des protons, peut être réalisée sur une molécule ou un ion quelconque supposé isolé dans un gaz parfait. Ceci est obtenu en calculant les énergies totales du système protoné $E(A-H)$ d'une part et du système dans lequel le proton est séparé de la base conjuguée $E(A^- + H^+)$ d'autre part. La différence énergétique entre $(A^- + H^+)$ et $A-H$ est appelée au signe près l'affinité protonique (AP) de A^- (figure I.1).

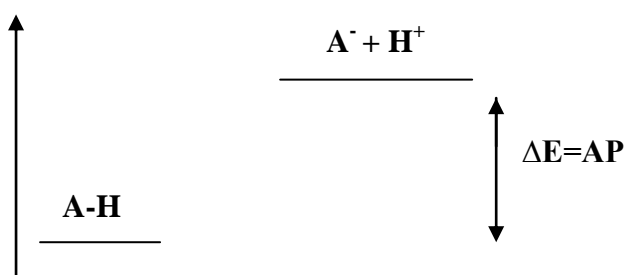


Figure I.1. Schéma du processus énergétique de la réaction de déprotonation de l'acide A-H.

Les études théoriques de la basicité sont analysées à la lumière de la question générale : quelle est la basicité intrinsèque d'une molécule et quelles propriétés moléculaires peuvent être utilisées pour prévoir cette basicité ?

L'affinité protonique est l'une des propriétés moléculaires fondamentales. Ainsi, des différentes approches théoriques ont été développées pour l'interprétation de certains résultats expérimentaux en faisant appel au calcul de l'affinité protonique, car il permet une comparaison directe avec l'affinité protonique expérimentale mesurée en phase gazeuse puisque l'effet de solvant est absent.

Dans le cadre des méthodes semi-empiriques, l'affinité protonique d'une base B est calculée selon l'équation suivante :

$$AP(B) = -[\Delta H_f(BH^+) - \Delta H_f(B) - \Delta H_f(H^+)]$$

Les réactions de transfert du proton jouent un rôle fondamental en chimie et en biochimie (21). Par conséquent, de nombreux calculs ont été réalisés sur l'affinité protonique pour des composés contenant le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène (21, 22, 23).

A- I- 2- LA COMPLEXATION AVEC LES METAUX LOURDS

A- I- 2- a- Métaux lourd

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement Hg (Mercure), Zn (Zinc), Cu (Cuivre), Pb (Plomb), Cd (Cadmium), etc ...

En ce qui nous concerne nous nous sommes intéressés aux ions du mercure Hg(II) et du zinc Zn(II) dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau I-1.

Tableau I-1 : Les principales caractéristiques du mercure Hg(II) et du zinc Zn(II).

| Métal | Caractéristiques | Concentration maximale admise (24) |
|------------------|---|------------------------------------|
| Hg(II) | Transforme les composés minéraux dans la nature en composés organiques très toxiques, exemple le méthyle de mercure qui cause la maladie de Minamata (25, 26). | 0.001mg/l |
| Zinc (II) | -Présent à l'état de trace. -La dose quotidienne nécessaire à l'homme adulte (0.3 mg/kg) (27). Le dépassement de ce seuil peut aboutir à des effets néfastes sur les organismes vivants. | 5mg/l |

A- I- 2- b- Théorie de LEWIS appliquée à l'interaction coordinat-métal.

La théorie de LEWIS a grandement contribué à la compréhension de la complexation coordinat-métal assimilée à une réaction de neutralisation, où le coordinat intervient comme une base de LEWIS, avec ses atomes donneurs de paires d'électrons (N, O, S, etc...), formant ainsi un complexe de coordination sous forme d'un édifice moléculaire constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre d'atomes, de molécules neutres ou d'ions donneurs d'électrons, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et les ligands.

L'approche la plus récente des interactions ion métallique-ligand est fondée sur le concept d'acides et bases durs et mous, souvent noté HSAB (hard and soft acids and bases) présenté par Ralph Pearson (28, 29, 30) comme tentative d'unifier la chimie inorganique et organique de réaction. D'après la définition de Lewis des acides et des bases qui sont respectivement des accepteurs et des donneurs d'électrons, les cations sont des bases durs ou mous, tandis que les ligands sont des bases dures ou molles. L'expérience montre d'une façon générale que les complexes les plus stables sont ceux qui contiennent des acides durs avec des bases dures et des acides mous avec des bases molles.

Les acides durs : sont caractérisés par une faible électronégativité de l'atome accepteur, une valeur entre 0.7 et 1.6 est caractéristique des acides durs. Ils sont relativement petits, et relativement chargés ($\geq +3$).

Les bases dures : sont caractérisées par un atome donneur de petite taille, ayant une électronégativité très élevée (entre 3.4 et 4.0). Ces deux facteurs impliquent un nuage électronique non polarisable de l'atome donneur. Les deux seuls atomes donneurs avec des électronégativités dans l'éventail spécifié sont l'oxygène et le fluor.

Les acides mous : sont caractérisés par un atome accepteur de taille importante, ayant une électronégativité intermédiaire jusqu'à élevée (entre 1.9 à 2.5) et faiblement chargé (+1, +2). Des exemples d'acides doux incluent Hg^{2+} , ces métaux sont tous rassemblés dans la même région du tableau périodique.

Les bases moles : sont caractérisées par un atome donneur dont l'électronégativité est intermédiaire à élevée (2.1 à 3.0), le volume est grand menant à la polarisabilité.

En plus des deux catégories fondamentales "durs et doux", deux catégories supplémentaires sont utilisées :

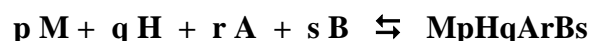
Les acides limites : sont intermédiaires entre les acides durs et doux. Donc ils ont tendance à avoir une charge moins faible et un volume un peu plus grand que les acides durs, et plus chargé et un volume un peu plus petit que les acides doux. Les ions M^{2+} du bloc d tels que Fe^{2+} et Zn^{2+} sont des acides limites.

Les bases limites : sont intermédiaires entre les bases dures et molles. Elles ont tendance à être plus volumineuses et moins électronégatives que les bases dures, plus petites et plus électronégatives que les bases molles. Les bases dont l'atome donneur est l'azote ou le chlore sont des bases limites.

Pour notre étude, les métaux choisis ont d'une part un caractère acide mou dans le cas de Hg^{2+} et un caractère acide limite dans le cas de Zn^{2+} .

A- I- 2- c- Complexation.

La formation des espèces complexées, complexes binaires ou ternaires, $M_pH_qA_rB_s$ est représentée par l'équilibre très général :



Les activités des constituants, M, H, A, B et $M_pH_qA_rB_s$ sont reliées entre elles par la loi d'action de masse, exprimée par la relation :

$$\beta_{pqr} = \frac{(M_pH_qA_rB_s)}{(M)^p(H)^q(A)^r(B)^s}$$

Le coordinat étant toujours issu d'un anion A^- , complexé par q protons, répond à la formule générale H_qA . Les dissociations successives dans des domaines de pH différents, donnent lieu à l'équilibre global caractérisé par une constante de protonation β_q :



-Constantes de protonation des ligands

Soit un ligand H_qA : composé d'un ion central A , entouré par q protons. Les constantes de stabilité successives, K_q , ou les constantes de stabilité globale β_q se déduisent aisément des équilibres suivants :



•
•
•

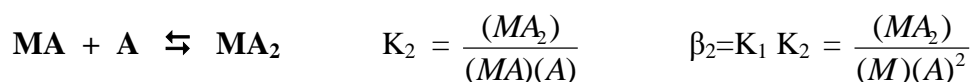
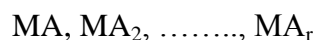


K_q : Constantes de stabilité thermodynamique successive de protonation.

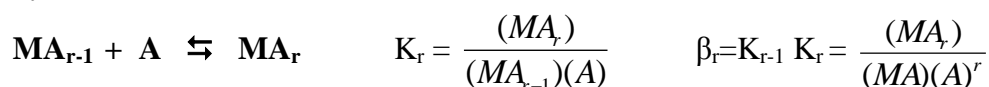
β_q : Constantes de stabilité thermodynamique globale de protonation.

- Constantes de stabilité des complexes :

En présence d'un métal M , le ligand A induit la formation des complexes métalliques :



•
•
•



K_i = Constantes successives de stabilité thermodynamique de complexation.

β_r = Constantes globales de stabilité thermodynamique de complexation.

En présence d'un autre ligand B ces complexes deviennent tertiaires :



et par conséquent la constante globale de stabilité thermodynamique β_{rs} devient :

$$\beta_{rs} = \frac{(MA_rB_s)}{(M)(A)^r (B)^s}$$

Références bibliographiques

- (1) W. F. Barley, A.S. Monahan, J. Chem., 55, 489 (1978).
- (2) I. Koppel, R. Pikver, A. Sugis, E. Sunrmaa, E. Lippmaa, Org. React., 18, 3 (1981).
- (3) D. H. Aue, M. T. Bowers, New York Academic, 9, 1, 151 (1979).
- (4) D. K. Bohme, The Chemistry of Functional Groups, Supplement F. Ed. Saul Patai, Pt. 2, 731 (1982).
- (5) A. G. Harisson, P-H. Lin, C.W. Trang, Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys., 19, 23 (1976).
- (6) P. Kebarle, Ann. Rev. Phys. Chem., 28, 445 (1977).
- (7) M. A. Haney, J. L. Franklin, J. Phys. Chem., 73, 4328 (1969).
- (8) J.F. Wolf, R. H. Staley, I. Koppel, M. Taagepera, R. T. McIver, J.L. Beauchamp, R.W. Taft, J. Amer. Chem. Soc., 99, 5417 (1977).
- (9) S.T. Ceyer, P.W. Tiedmann, B.H. Mahon, Y.T. Lee, J. Chem. Phys., 70, 14 (1979).
- (10) R.V. Hodges, F.A. Houle, J.L. Beauchamp, B.A. Monlag, J.G. Vercade, J. Amer. Chem. Soc., 102, 932 (1980).
- (11) R. Houriet, H.Schwartz, W. Znumack, J.G. Andrade, P. Schleyer, R. Von, Nouv. J. Chim., 5, 505 (1981).
- (12) D. Kuck, W. Bather, H.F. Crutzmacher, J. Amer. Chem. Soc., 101, 7154 (1979).
- (13) F.K. Meyer, M.J. Pellerite, J. I. Brauman, Helv. Chim. Acta, 64, 1058 (1981).
- (14) K. M. Wellman, M. E. Victoriano, P.C. Isolani, J. M. Riveros, J. Amer. Chem. Soc., 101, 2242 (1979).
- (15) S. Scheiner, L.B. Harding, Chem, Phys. Lett., 79, 39 (1981).
- (16) J. I. BROMAN, L. K. BLAIR, J. Amer. Chem. Soc. 90, 656 (1968).
- (17) A. J. CUNNINGHAM, J. D. PAYZANT, P. KEBARLE, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7627 (1972).
- (18) W. F. BARLY, A. S. MONAHAN. J. Chem. 55, 489 (1978).
- (19) R. V. HODGES, F. A., HOULE, J. L. BEAUCHAMP. B.A MONLAG, J. G. VERKADE, J. Amer. Chem. Soc. 102, 932 (1980).

- (20) D. K. BOHME, The Chemistry of Functional Groups. Supplement F. Ed. Saul Patai, Pt, 2, 731 (1982).
- (21) M. J. S. Dewar, K.M. Dieter, J. Amer. Chem. Soc., 108, 8075 (1986).
- (22) J. Chandrasekhar, J. G. Andrade, P.V.R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., 103, 5609 (1981).
- (23) S. Ikuta, J. Comput, Chem., 5, 374, (1984).
- (24) MEMENTO, Tech. et Doc., Lavoisier, 577 (1989).
- (25) F. RAMADE, Ecotoxicologie, Collecteur d'écologie, 9, 215 (1979).
- (26) B. FESTY, Techniques et Sciences Municipales., France, 161, Avril 1973.
- (27) S. F. A. Kettle, Physico-Chimie inorganique. Ed. DeBoek (1999).
- (28) R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963).
- (29) R. G. Pearson, Chemical Hardness, Wiley-VCH 1997.
- (30) J. Morris Bramlett a, l, Hee-Jung.Im.a, Xiang-Hua Yu a, Tianniu Chem, Zi-Ling Xue a, Inorganica chimica, Acta 357, 243 (2004).

CHAPITRE A.II

PRINCIPAUX MODELES THEORIQUES DE LA CHIMIE QUANTIQUE.

INTRODUCTION

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, des bases théoriques de l'étude de la structure électronique des molécules sont bien établies. Plusieurs formalismes ont vu le jour. Mais c'est la méthode de Hartree-Fock **(1)** qui a connu le plus grand succès ; surtout grâce au formalisme de Roothan **(2)** qui définit les orbitales moléculaires comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO).

La résolution (ab initio) **(3)** des équations de Hartree-Fock-Roothan (HFR) passe par un processus itératif [méthode du champ auto-cohérent ou Self Consistent Field ou (SCF)] et nécessite le calcul préalable d'un grand nombre d'intégrales mono et bi-électronique dans la base des orbitales atomiques. Compte tenu du fait que le nombre des intégrales à calculer croît comme la puissance quatrième du nombre d'orbitales atomiques de base, ces méthodes de calcul ab-initio restent applicables à des systèmes comportant un nombre relativement limité d'atomes.

Pour des problèmes d'intérêt chimique impliquant souvent plusieurs dizaines d'atomes, des méthodes simplifiées semi-empiriques **(4)** qui négligent ou paramétrisent un grand nombre d'intégrales, sont couramment utilisées et permettent une reproduction satisfaisante des résultats expérimentaux.

Dans les méthodes semi-empiriques la résolution de l'équation de Schrödinger est réalisée en considérant uniquement les électrons de valence. Ce qui postule souvent des simplifications raisonnées et une minimisation du temps et du coût.

A-II-1- Equation de Schrödinger.

L'équation de Schrödinger d'un système moléculaire formé de N noyaux et n électrons en interactions mutuelles se met sous la forme d'une équation aux valeurs propres :

$$\hat{H} \Psi(r,R) = E \Psi(r,R) \quad [1]$$

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien contenant tous les termes d'énergie (énergies cinétiques et potentielles des noyaux et des électrons) :

$$\hat{H} = T_N(R) + T_e(r) + V(r,R) \quad [2]$$

Où $T_N(\mathbf{R})$ et $T_e(\mathbf{r})$ désignent respectivement les opérateurs énergie cinétique pour le mouvement du noyaux et celui de l'électron :

$$T_N(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A ; T_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \quad [3]$$

Δ : opérateur Laplacien

M_A et m_i : masse du noyau A et de l'électron i

\mathbf{R} : coordonnée nucléaire

\mathbf{r} : coordonnée électronique

$V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ désigne l'opérateur énergie potentielle d'interaction entre particules (électron-électron : V_{ee} ; électron-noyau : V_{ne} et noyau-noyau : V_{nn})

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{nn}(\mathbf{R}) \quad [4]$$

En remplaçant chaque opérateur par son expression l'équation [4] devient :

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad [5]$$

Le terme de répulsion entre les électrons (e^2/r_{ij}) empêche la résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger. En effet, la non séparation des variables des électrons i et j rend la résolution exacte impossible. Par conséquent, nous recourons à des résolutions approchées basées sur l'application des méthodes d'approximation.

La première étape de résolution de l'équation [1] consiste à séparer les mouvements nucléaires et électroniques en appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer (5).

A-II-2- Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, les masses des noyaux sont très élevées par rapport à celles des électrons; ce qui fait que les amplitudes des mouvements nucléaires sont plus faibles que

celles des mouvements électroniques. Ainsi, on peut négliger le terme $T_N(R)$ correspondant à l'énergie cinétique des noyaux dans l'expression [2] de l'hamiltonien du système.

L'équation [2] donnant l'expression de l'hamiltonien de la molécule devient :

$$\hat{H} = T_e(r) + V(r,R) \quad [6]$$

L'équation de Schrödinger (1) s'écrit :

$$[T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{ne}(r,R) + V_{nn}(R)] \Psi(r,R) = E \Psi(r,R) \quad [7]$$

Une autre conséquence de l'approximation de Born-Oppenheimer est que la fonction d'onde du système peut s'écrire sous la forme :

$$\Psi(r,R) = \Psi_e(r,R) \cdot \Psi_N(R) \quad [8]$$

désignons :

$$\hat{H}_e = T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{ne}(r,R) \quad [9]$$

En introduisant [8] et [9] dans l'équation [7] on obtient :

$$[\hat{H}_e + V_{nn}(R)] \Psi_e(r,R) \cdot \Psi_N(R) = E \Psi_e(r,R) \cdot \Psi_N(R) \quad [10]$$

or $\Psi_e(r,R)$ est la fonction électronique définie comme fonction propre de \hat{H}_e :

$$\hat{H}_e \Psi_e(r,R) = E_e(R) \Psi_e(r,R) \quad [11]$$

d'où la relation [10] devient :

$$\hat{H}_e \Psi_e(r,R) \cdot \Psi_N(R) = [E - V_{nn}(R)] \Psi_e(r,R) \cdot \Psi_N(R) \quad [12]$$

$$\text{et} \quad E_e(R) = E - V_{nn}(R) \quad [13]$$

C'est l'équation électronique [11] qui est généralement étudiée dans les principaux problèmes de la structure moléculaire.

A-II-3- Modèle à particules indépendantes

Dans ce modèle, les termes d'interaction coulombienne entre les électrons $V_{ee}(r)$ sont complètement négligés.

La relation [9] donnant l'expression de l'hamiltonien électronique devient :

$$\hat{H}_e = T_e(r) + V_{ne}(r,R) \quad [14]$$

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit dans ce cas sous la forme suivante :

$$\left[\sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \sum_i \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad [15]$$

L'énergie électronique totale E_e du système est donnée par l'expression suivante :

$$E_e = \sum_i^n \varepsilon_i \quad [16]$$

où ε_i : est l'énergie monoélectronique de l'orbitale moléculaire φ_i

La fonction d'onde totale Ψ_e est exprimée sous la forme :

$$\Psi_e(1, 2, 3, \dots, n) = \prod_i^n \varphi_i \quad [17]$$

Pour tenir compte du spin de l'électron, on associe à chaque orbitale moléculaire Ψ une fonction de spin. Pour un système ayant n électrons la fonction d'onde la plus simple prend la forme d'un produit de spin-orbitale :

$$\Psi_e(1, 2, 3, \dots, n) = \prod_{i=1}^n u_i(i) \quad [18]$$

$u_i(i)$: est une spin-orbitale définie par le produit d'une fonction de spin par la fonction d'espace.

$$u_i(i) = \varphi_i(i) \cdot S_i(i) \quad [19]$$

$S_i(i)$: est la fonction de spin α ou β .

La fonction d'onde représentée par l'équation [18] n'est pas complète car elle ne tient pas en compte l'indiscernabilité des électrons. Le principe de Pauli exige que la fonction d'onde multi-électronique soit antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

Le type de fonctions qui prend en considération toutes les permutations ($n!$ permutations) possibles, entre les particules ainsi que l'antisymétrisation, est le déterminant de Slater à l'ordre n défini par :

$$\Psi(1,2,3,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \quad [20]$$

A-II-4- Modèle de Hartree-Fock

Ce modèle consiste à considérer l'hamiltonien électronique total H_e (équation [9]). La fonction d'onde multiélectronique est définie sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n spin-orbitale, susceptibles de représenter l'état fondamental d'un système à n électrons.

Ce modèle est basé sur l'application du théorème des variations (6). Ainsi Fock et Slater ont développé les équations de Hartree-Fock (7, 8, 9).

Pour un système à couches fermées 'Closed Shell' ayant $2n$ électrons, le système d'équations de Hartree-Fock se simplifie sous la forme suivante :

$$F_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad [21]$$

F_i : est l'opérateur de Fock

ε_i : est l'énergie monoélectronique de l'orbitale moléculaire φ_i .

L'opérateur de Fock est donné par l'expression suivante :

$$F_i = \hat{h}_i + \sum_j (2 \hat{J}_j - K_j) \quad [22]$$

$$\hat{h}_i \text{ étant l'opérateur monoélectronique d'expression : } \hat{h}_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta i - \sum_j \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \quad [23]$$

Cet hamiltonien monoélectronique prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron-noyaux.

Dans l'équation [22] \hat{J}_j et K_j représentent respectivement les opérateurs de coulomb et d'échange. Les intégrales correspondantes sont les intégrales J_{ij} et K_{ij} .

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_j(2) \varphi_i(1) d\tau_{12} \quad [24]$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j(1) d\tau_{12} \quad [25]$$

Les intégrales de coulomb et d'échange décrivent les interactions entre les électrons. L'énergie électronique totale est obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupées et s'écrit dans l'hypothèse de couches fermées :

$$E = 2 \sum_{j=1}^{occ} I_j + \sum_{i=1}^{occ} \sum_{j=1}^{occ} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad [26]$$

$$I_j = \langle \varphi_j(1) | h_j | \varphi_j(1) \rangle \quad [27]$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles et peuvent être résolues par une méthode itérative. Cette méthode consiste à choisir un jeu d'orbitales d'essai et de construire l'opérateur de Fock.

La résolution de l'équation de Hartree-Fock conduit à un nouveau jeu d'orbitales et ainsi de suite. Cette méthode est dite de champ autocohérent (SCF : Self Consistent Field).

Le développement de l'orbitale moléculaire φ_i dans une base constituée des orbitales atomiques ($\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_n$) de la molécule, pour un système à couches fermées comportant $2n$ électrons est donnée par l'expression suivante :

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad [28]$$

Cette relation correspond à l'approximation LCAO-MO.

χ_μ : Orbitale atomique qui peut être une orbitale de type Slater ou des fonctions gaussiennes.

$C_{\mu i}$: coefficient de l'orbitale moléculaire.

Si l'on substitue l'équation [28] dans l'équation [21] et en multipliant chaque membre de l'égalité par χ_ν puis en intégrant, on obtient les équations de Hall-Roothan.

$$FC = SC\varepsilon \quad [29]$$

Où F est la matrice de Fock dont les éléments sont :

$$F_{\mu\nu} = \int \chi_\mu F \chi_\nu d\tau \quad [30]$$

S : est la matrice de recouvrement dont les éléments sont les suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu d\tau \quad [31]$$

C : est la matrice carrée de coefficient de développement des orbitales moléculaires dans la base des orbitales atomiques.

ε : vecteur désignant les énergies des orbitales moléculaires.

L'équation [29] est résolue en considérant une première fonction d'essai. La matrice de Fock est construite et sa diagonalisation fournit de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les coefficients obtenus sont utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock. L'opérateur est répété jusqu'à la convergence.

A-II-5- Méthodes semi-empiriques.

Pour des problèmes d'intérêt chimique impliquant souvent plusieurs dizaines d'atomes, des méthodes simplifiées semi-empiriques, qui négligent ou paramétrisent un grand nombre d'intégrales, sont couramment utilisées et permettent une reproduction satisfaisante des résultats expérimentaux.

Nous citons les différentes étapes d'approximation et de paramétrisation depuis CNDO, INDO, MINDO, MNDO jusqu'à la méthode AM₁ (Figure d'Hierarchie des méthodes quantochimiques). Le développement de ces méthodes semi-empiriques repose sur l'hypothèse

du recouvrement nul « ZDO : Zero Différentiel Overlap » où on néglige le recouvrement différentiel entre les orbitales atomiques de base. Cette hypothèse conduit à une réduction considérable du nombre d'intégrales à calculer, en particulier, celui des intégrales biélectroniques.

- CNDO : **Complete Neglect of Differential Overlap**, c'est la plus ancienne méthode semi-empirique, elle a été proposée par Pople, Segal et Santry en 1965 et son principal défaut c'est qu'il ne tient pas compte de la règle de Hund.
- INDO : **Intermediate Neglect of Differential Overlap**, proposée par Pople, Beveridge et Dobosh en 1967 permet de distinguer entre les états singulets et les états triplets d'un système en conservant les intégrales d'échange.
- MINDO : **Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap**, proposée par Bingham, Dewar et Lo en 1975 où la paramétrisation est effectuée en se référant aux résultats expérimentaux et non pas aux résultats ab-initio. De plus l'algorithme d'optimisation utilisé est très efficace (Davidon-Fletcher-Powell). Cependant, elle surestime l'enthalpie de formation des systèmes insaturés et sousstime celle des molécules contenant des atomes voisins ayant des paires libres.
- MNDO : **Modified Neglect of Diatomic Overlap**, proposée par Dewar et Thiel en 1977 est basée sur l'approximation NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) qui consiste à négliger le recouvrement différentiel entre orbitales atomiques sur des atomes différents. Cette méthode ne traite pas les métaux de transition et présente des difficultés pour les systèmes conjugués.

La méthode AM₁

C'est une méthode semi-empirique qui a pour but de corriger certains défauts liés à la paramétrisation de MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap). En effet cette dernière reproduit mal les valeurs des liaisons d'hydrogène et surestime les énergies d'activation. C'est pourquoi une nouvelle paramétrisation a été mise au point par Dewar et Coll. **(10-12)** qui ont élaboré un nouveau modèle moléculaire de la mécanique quantique qui présente l'avantage de donner des résultats de bonne qualité, souvent comparée aux méthodes plus élaborées ab initio.

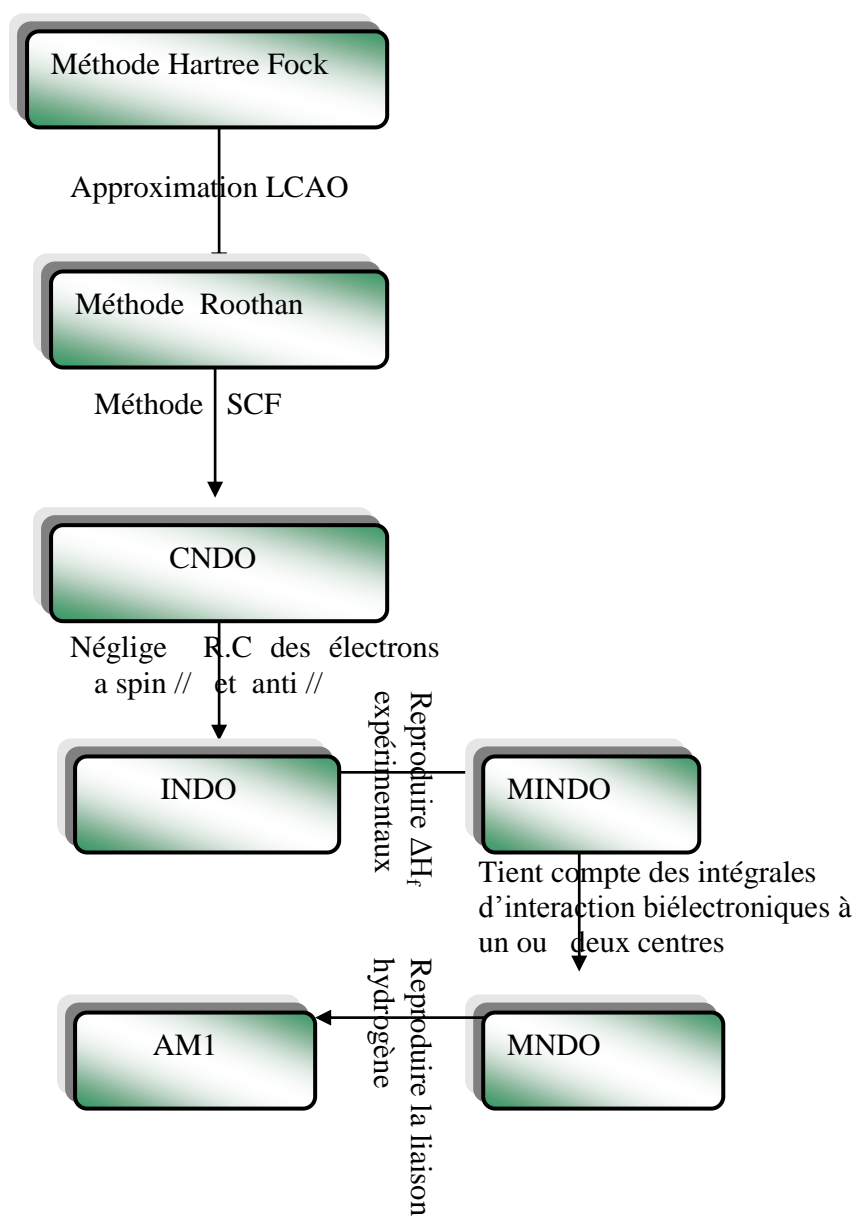
La méthode AM₁ permet d'obtenir des chaleurs de formation, des barrières d'activation et des structures géométriques d'équilibre en meilleur accord avec les résultats expérimentaux (13-15) que ne le faisait la méthode MNDO. Ceci est dû essentiellement à l'amélioration apportée à l'énergie de répulsion entre les noyaux ainsi qu'à la différentiation des exposants des orbitales s et ceux des orbitales p (en MNDO les deux exposants sont pris égaux).

Cette procédure (AM₁) implantée dans le programme AMPAC ou MOPAC (16) s'est révélée d'une efficacité considérable.

L'introduction d'une pseudo-diagonalisation rapide aux niveaux des itérations SCF et la précision des résultats obtenus rendent cette méthode largement utilisée dans plusieurs domaines de la chimie. Ceci en fait actuellement la principale méthode semi-empirique. L'objectif de cette méthode est de réduire le nombre d'intégrales bi-électroniques à calculer. Elle est fondée sur les approximations suivantes :

- ◆ La base d'orbitales utilisée est constituée par les orbitales de Slater des couches de valence.
- ◆ Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF.
- ◆ Toutes les intégrales bi-électroniques, à trois ou quatre centres, sont supposées nulles. En outre, certaines intégrales bi-électroniques, à un ou deux centres, sont également négligées.
- ◆ Les termes non diagonaux de la matrice « Hamiltonien de cœur » sont estimés au moyen de relations empiriques qui reposent toutes sur l'hypothèse de proportionnalité de ces intégrales à l'intégrale de recouvrement des orbitales atomiques concernées.
- ◆ La plupart des intégrales mono ou bi-électroniques à un centre sont souvent estimées à partir de données spectrales des atomes ou des ions des éléments considérés.

Notre travail concerne essentiellement des systèmes moléculaires de tailles importantes. Un calcul de type ab-initio sur ces systèmes serait très lent et très coûteux. C'est pour cela que nous avons choisi la méthode semi empirique AM₁ (Austin Model One) qui semble la mieux adaptée aux types de problèmes auxquels nous nous intéressons, à savoir la détermination des enthalpies de formations (ΔH_f), des affinités protoniques (AP) et les structures géométriques d'équilibre.



Hierarchie des méthodes quantochimiques.

Références bibliographiques

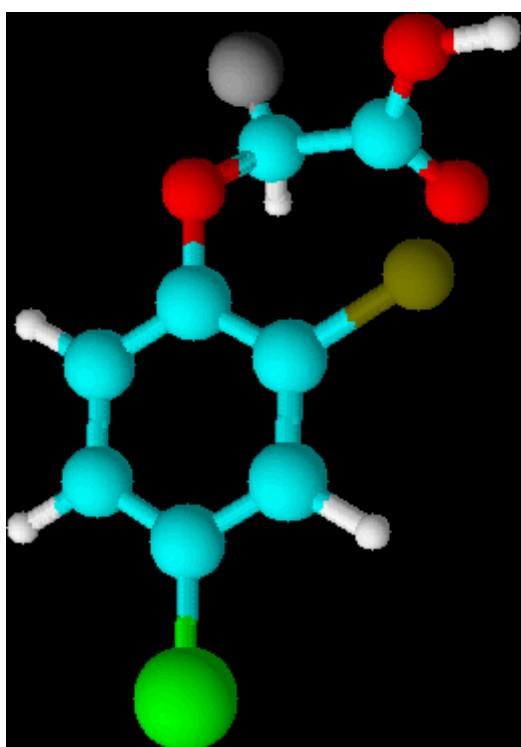
- (1) J. P. P. Stewar, P. Csaszar, P. Pulay J., Comput. Chem., 3, 227 (1982).
- (2) G. G. HALL, Proc. Roy. Soc., London, Angleterre, A 205, 541 (1991).
- (3) J. L/RIVAIL, "Elément de la chimie quantique à l'usage des chimistes", Inter. Editions/ Editions CNRS, (1989).
- (4) V. MININE, B. SIMKINE, MINAEV, "Théorie de la structure moléculaire", Edition MIR, (1982).
- (5) A. EL HAMMADI, Thèse d'Etat, Agadir, Maroc, (2001).
- (6) M. RAHAL, Thèse de Doctorat, El Jadida, Maroc, (2003).
- (7) F. S. LAKRIZI, Thèse de Doctorat, Lille, France, (1994).
- (8) Y. POUILLON, Thèse de Doctorat, Strasbourg, France, (2002).
- (9) P. F. LESSARD, Thèse de Doctorat, Paris, France, (2000).
- (10) M. J. S. DEWAR et D. M. STROCH, J. Am. Chem. Soc. 107, 3898 (1985).
- (11) M. J. S. DEWAR, E.G. ZOEBISCH, E.F. HEALY et J. J. P. STEWART, J. Am. Chem. Soc. 107, 3902 (1985).
- (12) M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Amer. Chem. Soc., 91, 4899 (1977).
- (13) R. Volets, J. P. François, J. M. L. Martin, J. Mullens, J. Yperman, L. C. Van Poucke., J. Comp. Chem., 10(4), 449 (1989).
- (14) R. Volets, J. P. François, J. M. L. Martin, J. Mullens, J. Yperman, L. C. Van Poucke., J. Comp. Chem., 11(3), 269 (1990).
- (15) W. J. Welsh, J. Com. Chem., 11(5), 644 (1990).
- (16) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart., J. Am. Chem. Soc., 3902 (1985).

PARTIE B

Etude théorique des équilibres de protonation et de complexation par AM1

CHAPITRE B.I

protonation et complexation des acides phenoxyacétiques



INTRODUCTION

Un pesticide ou produit phytosanitaire ou agropharmaceutique est une substance chimique ou micro-organisme qui détruit ou empêche l'ennemi de la culture de s'installer et par conséquent préserve le potentiel de production, régularise les rendements, améliore la qualité assure la quantité des denrées alimentaires.

L'utilisation de ces produits est ancienne. Depuis 1940, l'évolution de leur nombre, leur quantité et leurs marchés (Figure B.I.1 et B.I.2) a connu un essor considérable. En effet, actuellement il y a environ 34 000 pesticides et leur production mondiale est estimée à plusieurs millions de tonnes annuellement (1).

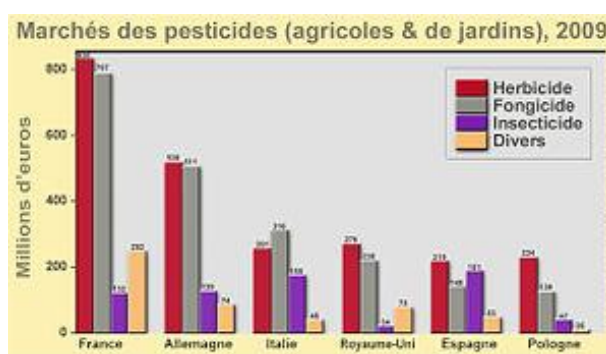


Figure B.I.1 : Marchés des pesticides en Europe.

Au Maroc, l'utilisation des pesticides a atteint 9 000 tonnes en 2003 selon le Ministère de l'Environnement dont la quasi-totalité est importée (70%).

Les pesticides ont des propriétés nuisibles, à cause de leur toxicité aigue (2-4), pour les systèmes aquatiques non seulement à l'état de coordinats isolés (5-8) mais surtout lorsqu'ils sont susceptibles de complexer les métaux lourds (9-13). Ces derniers présentent un risque particulier, contrairement à de nombreux polluants, ils ne sont pas dégradés dans l'environnement et la charge métallique arrivant dans les bassins d'infiltration se répartit entre le sol et la nappe phréatique, d'où le risque pour l'homme par le biais de contamination. Des études expérimentales importantes réalisées sur ces herbicides (TOUYER., 1997, Benoit et al, 1999; Clausen et al., 2001) ont prouvé leur rétention par le sol.

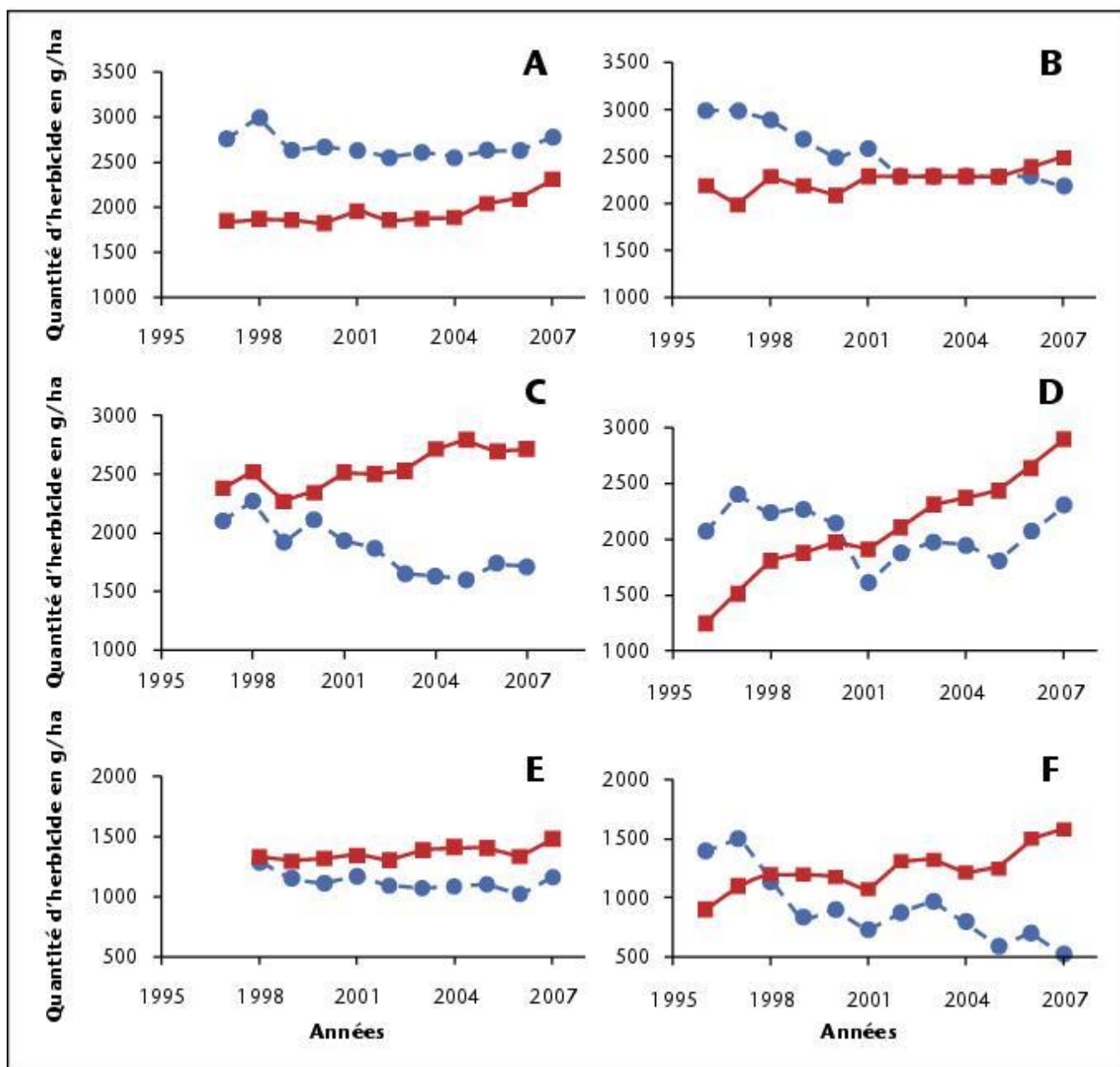


Figure B.I.2 : Evolution de la consommation moyenne d'herbicides en USA, en gramme par hectare, dans le maïs (en haut : A, B), le coton (au milieu : C, D) et dans le soja (en bas : E, F) conventionnels (ronds, ligne pointillée) et OGM (organismes génétiquement modifiés) résistants aux herbicides (carrés, ligne continue). A gauche (A, C, E), données tirées de Brookes et Barfoot (2009); et à droite (B, D, F), données tirées de Benbroo (2009).

Les pesticides utilisés sont en grande partie des composés organiques susceptibles d'interagir et de se lier aux cations métalliques également présents dans les sols (Decock et al., 1985; Sheals et al., 2001). Le rôle joué par ces cations n'est pas à négliger. En effet, cela peut induire la formation de complexes stables qui modifient alors les propriétés du pesticide et sa mobilité. Evaluer la capacité des pesticides à former des complexes avec les métaux apparaît donc essentiel.

Pour cela, le calcul de l'affinité protonique et les charges nettes atomiques est nécessaire pour la détermination des sites les plus actifs vis-à-vis de la protonation ou la complexation avec des ions métalliques.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à l'étude théorique, via la méthode AM₁, de la dissociation protonique d'une série d'acides phénoxyacétiques (tableau I-1) et leur complexation avec les métaux lourds Hg(II) et Zn(II).

Nos calculs sont réalisés sur trois molécules à savoir :

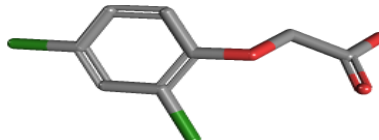
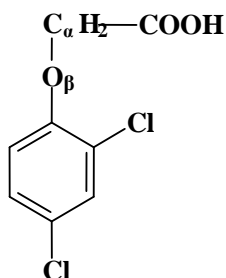
Le 2,4-D, le 2,4 -MCPA et le 2,4 –MCP (tableau B.I.1).

Tableau B.I-1 : Composés de pesticides étudiés (14)

Acide 2-(4-dichlorophénoxy) éthanoïque ou 2,4-D utilisé contre les dicotyledones pour le désherbage des céréales, prairies, gazons, maïs (sels d'ammoniums), arbres fruitiers à pépins, à noyaux, cultures légumières.

Température de fusion : 140,5°C

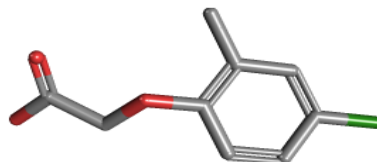
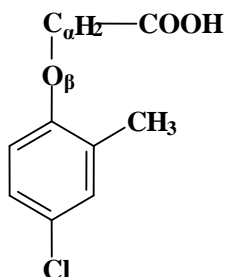
Solubilité : 900mg/l (eau)



Acide 2-(4-chloro-2-méthylphénoxy) éthanoïque ou 2,4-MCPA utilisé contre les dicotyledones pour le désherbage des céréales, prairies, gazons, maïs (sels d'ammoniums), arbres fruitiers à pépins, à noyaux, cultures légumières. Il sert aussi au désherbage du lin et du riz.

Température de fusion : 120°C

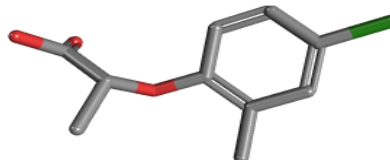
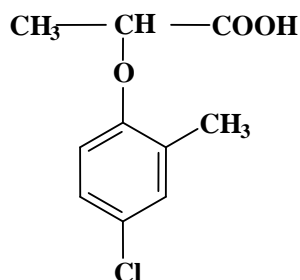
Solubilité : 825mg/l (eau)



Acide 2-(4-chloro-2-méthylphénoxy) propanoïque ou 2,4-MCPP recommandé contre le gaillet-gratteron et le mourron, pour le désherbage des blés, orges, seigle, avoine.

Température de fusion : 95°C

Solubilité : 900mg/l (eau)



B-I-1- PROTONATION DU 2,4-D; 2,4-MCPA ET 2,4-MCPP

L'étude théorique des équilibres de protonation des différents acides nécessite l'examen de la molécule neutre et déprotonée de chaque acide.

La détermination des paramètres énergétiques, structuraux et électroniques de chaque molécule est réalisée au moyen de l'algorithme Davidon-Fletcher-Powell (15) en AM₁ en utilisant la version RHF (Restricted Hartree Fock) du programme MOPAC, version 6.0 avec le mot clé << PRECISE>>.

Les différents résultats obtenus après optimisation de la géométrie de chaque molécule permet de faire une analyse des charges nettes des hétéroatomes et des atomes d'hydrogène labile d'une part et d'autre part calculer les affinités protoniques de chaque acide phénoxyacétique à partir des enthalpies de formation des espèces neutres et déprotonées.

B-I-1-a- Analyse des charges nettes des hétéroatomes

Nous entamons notre étude par une analyse des charges nettes des hétéroatomes afin d'identifier les sites actifs vis-à-vis du proton H⁺ et des ions métalliques Hg(II) et Zn(II). En AM₁ la charge nette atomique Q_X est calculée selon l'équation :

$$Q_X = Z_X - \sum P_{qq} \quad \text{avec} \quad P_{qq} = 2 \sum C_{iq}^2$$

Z étant le numéro atomique de l'atome X, P_{qq} est la population électronique de l'orbital atomique q et C_{iq} est le coefficient du développement LCAO.

B-I-1-a-a-Molécules neutres

Nous représentons ci-dessous les trois molécules envisagées, avec la charge nette correspondant à chaque hétéroatome (figure B-I.3).

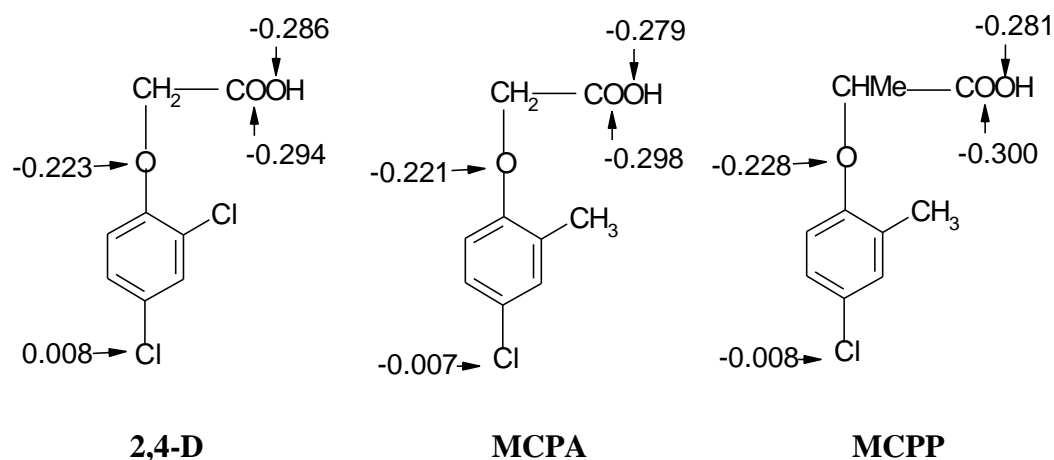


Figure B.I.3 : Charges nettes des hétéroatomes des molécules neutres.

Nous observons une différence notable au niveau des charges atomiques. En effet, les atomes d'oxygène de la fonction acide présentent les charges négatives les plus élevées par rapport aux atomes de chlore et d'oxygène en β du groupement carboxylique. Pour ce dernier, sa liaison d'hydrogène avec l'hydrogène de la fonction acide, comme le montre la figure B.I-4 et le tableau B.I-2, est probablement à l'origine de la diminution de sa charge négative. Cela révèle donc un caractère nucléophile très marqué des oxygènes de la fonction acide ; ce qui leur attribuera une réactivité importante avec des entités chargées positivement telles que le proton H^+ et les ions métalliques.

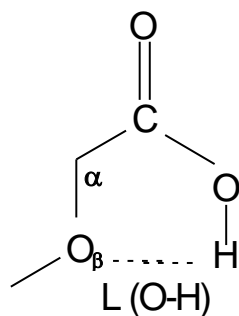


Figure B.I.4 : Liaison d'hydrogène entre O_β et l'hydrogène de la fonction acide

**Tableau B.I.2 : Liaison hydrogène dans 2,4-D
2,4-MCPA et 2,4-MCPP.**

| Molécule | L(O...H) (Å) |
|-----------------|--------------|
| 2,4-D | 2.175 |
| 2,4-MCPA | 2.194 |
| 2,4-MCPP | 2.121 |

B-I-1-a-β-Molécules déprotonées

Nous constatons que, comme à l'état neutre, à l'état déprotoné les atomes d'oxygène du groupement carboxylique portent les charges négatives les plus élevées (figure B.I-5).

Par conséquent, en cas de réactivité avec un cation et en particulier avec un ion métallique, ce groupement sera le site nucléophile préférentiel.

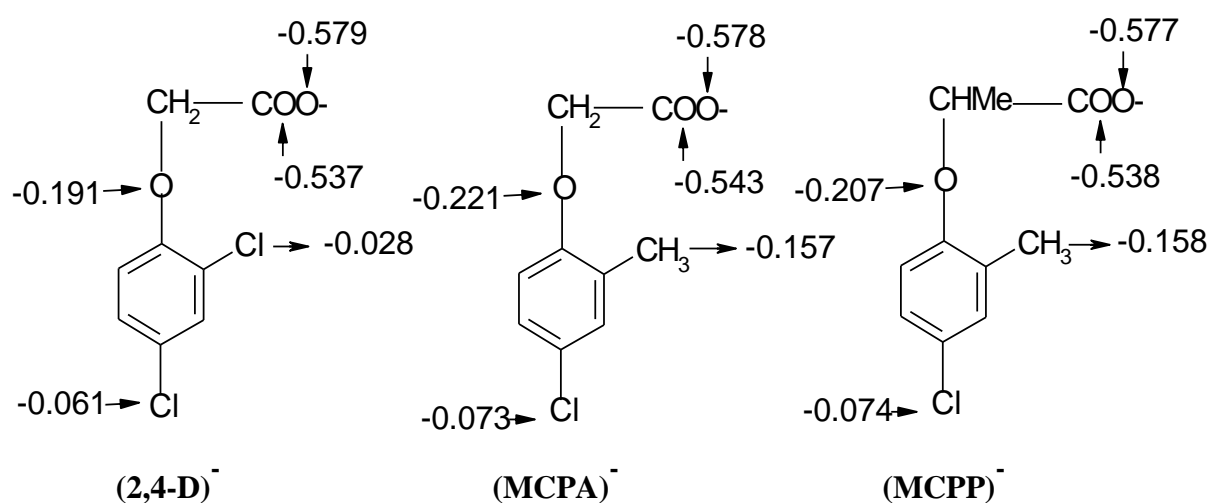
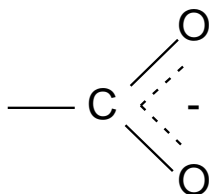


Figure B.I-5 : Charges nettes des hétéroatomes des molécules déprotonées.

Nous remarquons aussi qu'en comparant les charges des atomes d'oxygène carboxyliques de chaque acide phénoxyacétique à l'état neutre et déprotoné, nous constatons que la déprotonation du groupement OH de la fonction acide provoque une augmentation de la charge négative des deux atomes d'oxygène. Ceci suggère que la charge négative n'est pas localisée sur l'un des deux atomes, mais il existe un phénomène de délocalisation de la charge négative entre les deux atomes d'oxygène de la fonction carboxylique. C'est l'effet de conjugaison du système π plan schématisé ci-dessous. Ces deux atomes seront donc équivalents vis-à-vis d'un électrophile.



Par contre, la charge négative de l'atome O_β diminue à l'état déprotoné tout en restant très inférieure à celles du groupement carboxylique et par conséquent son caractère nucléophile est moins marqué que celui des atomes d'oxygène du groupement carboxylique.

B-I-1-b- Charges nettes des atomes d'hydrogène acides

Nous avons regroupé, dans le tableau B.I-3, les valeurs des charges atomiques nettes correspondant aux atomes d'hydrogène labiles des trois molécules de pesticides ainsi que leur distance interatomique L_{O-H} avec les atomes d'oxygène du groupement OH de la fonction acide, calculées en AM_1 .

Il ressort de l'analyse de ce tableau que l'atome d'hydrogène de la fonction acide de 2,4-D porte la charge positive la plus élevée, suivi de celle de 2,4-MCPA et en dernier celle de 2,4-MCPP :

$$q(H_{2,4-D}) > q(H_{2,4-MCPA}) > q(H_{2,4-MCPP})$$

Cela conduit à l'ordre de déprotonation suivant :

$$2,4-D > 2,4-MCPA > 2,4-MCPP$$

Ce résultat corréle bien avec, d'une part, celui obtenu au niveau de l'ordre de liaison L_{O-H}

$$L_{O-H}(2,4-D) > L_{O-H}(2,4-MCPA) > L_{O-H}(2,4-MCPP)$$

car cet ordre est d'autant plus important que la molécule est plus acide et d'autre part, avec le résultat expérimental (16) représenté par la constante d'acidité pKa puisque elle augmente en passant de 2,4-D à 2,4-MCPA et à 2,4-MCPP.

Tableau B.I.3 : Charge nette des atomes d'hydrogène acides Q_H et distance interatomique L_{O-H} dans 2,4-D; 2,4-MCPA et 2,4-MCPP, calculées en AM1.

| Molécule | Q_H | L_{O-H} (Å) | pKa (exp) (16) |
|----------|--------|---------------|----------------|
| 2,4-D | +0.246 | 0.990 | 2.75 |
| 2,4-MCPA | +0.244 | 0.973 | 3.00 |
| 2,4-MCPP | +0.242 | 0.952 | 3.28 |

B-I-1-c- CALCUL DES AFFINITES PROTONIQUES (AP) DES COORDINATS.

Notre étude théorique sur les trois acides a pour objectif de chiffrer les valeurs des affinités protoniques des différents coordinats en se basant sur les résultats de l'étude expérimentale réalisée dans notre laboratoire (16). Cette étude a fait ressortir un seul groupement fonctionnel susceptible d'être protoné qui est le groupement carboxylique. Ce qui est en parfait accord avec notre résultat théorique obtenu à partir de l'analyse des charges dans le paragraphe précédent. Par conséquent, notre examen théorique va porter sur ce groupement pour chaque molécule des acides envisagés.

L'affinité protonique d'un ligand L est calculée selon l'équation suivante (17) :

$$AP = \Delta H_f(L^-) + \Delta H_f(H^+) - \Delta H_f(L-H) \quad [1]$$

Où les ΔH_f sont les enthalpies de formation des espèces protonées et déprotonées à l'état isolé à 298°K. La valeur de $\Delta H_f(H^+)$ est définie par le paramètre U_{ss} , intégrale monocentrique électronique relative aux orbitales atomiques s, choisie pour mieux reproduire les chaleurs de formation des hydrocarbures (18). Cette procédure conduit à une valeur de U_{ss} considérablement différente de celle appropriée à un atome d'hydrogène isolé.

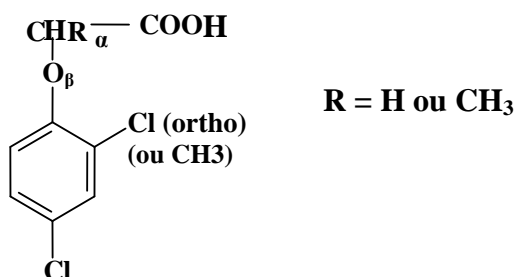
Par conséquent, $\Delta H_f (H^+)$ calculée en AM₁ (314,9 kcal/mol) est très faible devant la valeur expérimentale (367,2 kcal/mol) (**19**). Pour cela, plusieurs auteurs ont basé leur calcul sur cette valeur expérimentale afin de limiter les erreurs uniquement à celles des enthalpies de formation de L⁻ et L-H (**19**).

La détermination précise des affinités protoniques AP, selon l'équation [1], nécessite le calcul des enthalpies de formation ΔH_f des espèces neutres et des espèces déprotonées des molécules que nous avons regroupées dans le tableau B.I.4. Les valeurs de ces affinités sont celles des groupements carboxyliques puisque expérimentalement (**16**) et théoriquement selon l'analyse des charges nettes atomiques c'est ce groupement qui présente un caractère nucléophile élevé. Ce résultat suggère que l'affinité protonique du groupement carboxylique est plus grande que celles des autres hétéroatomes des molécules étudiées.

Tableau B.I.4 : Enthalpie de formation (ΔH_f) à l'état neutre et déprotoné et affinités protoniques (AP) calculées en AM₁ (en kcal/mol).

| Molécule | $\Delta H_f (L)$ | $\Delta H_f (L^-)$ | AP |
|-----------------|------------------|--------------------|--------|
| 2,4-D | -114.60 | -141.07 | 340.73 |
| 2,4-MCPA | -117.59 | -142.09 | 342.70 |
| 2,4-MCPP | -156.93 | -131.46 | 392.67 |

Toutefois nous avons calculé les affinités relatives à l'atome O_β (figure ci-dessous) (tableau B.I-5) afin d'établir une comparaison entre les différents sites au sein de chaque molécule.



**Tableau B.I.5 : Comparaison des affinités protoniques
calculées en AM₁ (en kcal/mol).**

| Molécule | AP (gr. carboxyl) | AP (O_β) | pKa (exp) (16) |
|-----------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| 2,4-D | 340.73 | 179.66 | 2.75 |
| 2,4-MCPA | 342.70 | 181.64 | 3.00 |
| 2,4-MCPP | 392.67 | 231.61 | 3.28 |

La comparaison de ces valeurs confirme le résultat que nous avons avancé. En effet, les affinités protoniques relatives au groupement carboxylique sont beaucoup plus importantes que celles de l'atome O_β.

Par ailleurs, la variation de l'affinité protonique enregistrée au sein de la série des acides phénoxyacétiques (tableau B.I.5) laisse apparaître l'effet de substituant en position ortho et celui en position α du groupement carboxylique qui varie en passant de 2,4-D à MCPA et à MCPP. Cette variation permet de déduire le classement dans l'ordre croissant, suivant :

$$\text{AP(2,4-D)} < \text{AP(2,4-MCPA)} < \text{AP(2,4-MCPP)}.$$

Ce classement est en parfait accord avec les résultats expérimentaux (16) étant donné que l'affinité protonique diminue lorsque l'acidité augmente. Et en terme de pKa l'affinité protonique diminue donc quand pKa diminue.

Ce résultat confirme aussi celui du classement de déprotonation obtenu, dans le paragraphe précédent, à partir de la charge nette atomique de l'hydrogène labile de la fonction acide et à partir de la distance interatomique L_{O-H} pour les trois molécules.

Et cela peut être justifié comme suit :

- L'effet inductif électroattracteur du chlore en position ortho, renforçant ainsi l'effet électroattracteur du groupe phénoxy, est probablement à l'origine de l'acidité supérieure de l'acide 2,4-D par rapport à l'acide (2,4-MCPA).

- Quant à l'acide 2,4-MCPP, nous avons deux effets électrodonneurs dus à l'effet inductif donneur du méthyl en position ortho et celui du méthyl en position α du groupement carboxylique. Le premier diminue l'effet électroattracteur du groupe phénoxy et le deuxième rend la liaison O-H moins fragile et par conséquent le 2,4-MCPP moins acide que 2,4-MCPA.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que la méthode AM₁ reproduit bien, comme attendu, le phénomène de déprotonation et de l'acidité.

B-I-2-COMPLEXATION BINAIRE DES IONS Hg(II) et Zn(II) AVEC 2,4-D; MCPA ET MCPP.

Si la complexation d'un certain nombre de dérivés d'acides phénoxyacétiques a été plus ou moins abordée expérimentalement (16,20), son étude théorique n'a fait état d'aucune publication. Ainsi notre but est de contribuer à enrichir ce domaine en résultats théoriques.

L'objectif de notre contribution est aussi l'application des méthodes de la chimie quantique à l'approche théorique de la réactivité ou l'interaction modelée cation métallique - ligand, avec les acides 2,4-D; MCPA et MCPP et les ions métalliques Hg²⁺ et Zn²⁺.

Dans cette étude nous allons nous intéresser aux deux aspects énergétique et structural qui accompagnent ce phénomène dans le cas de la série des molécules choisies. Et cela pour déterminer les formes complexées les plus stables des trois acides étudiés ainsi que leurs modes de complexation.

B-I-2-a- COMPLEXATION DE Hg(II)

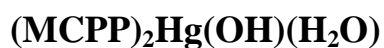
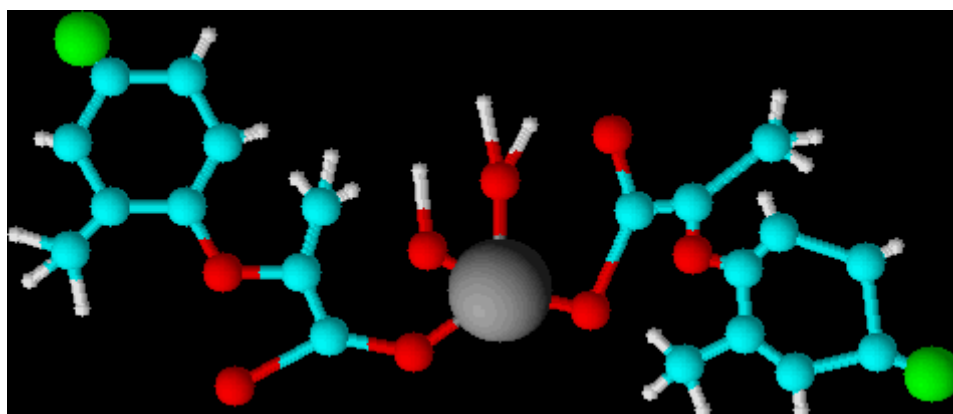
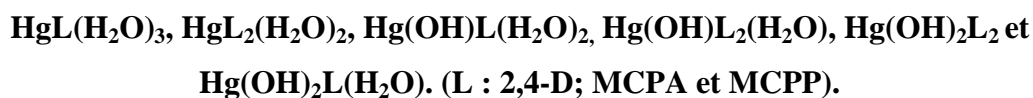
Le Mercure (II) a une grande tendance à former des complexes et le nombre de coordinations caractéristiques et arrangements stéréochimiques sont la coordinence deux (linéaire) et quatre (tétraédrique).

Des études de complexation en solution **(20)**, réalisées dans notre laboratoire, sur ces trois acides phénoxyacétiques avec l'ion métallique mercurique; ont révélé que les complexes formés sont monodentés et que la complexation avait lieu via l'atome d'oxygène du groupement carboxylique (en accord avec ce qu'on a prévu en AM₁ par analyse des charges atomiques) et suivant un mode utilisant la coordinence quatre du Mercure.

Cette étude expérimentale a porté sur les espèces complexées susceptibles de se former en milieu aqueux à savoir :



Ainsi notre examen théorique s'est basé sur les complexes simples et hydroxylés suivants dans lesquels la présence de molécules d'eau permet de satisfaire la coordinence quatre du mercure (II) :



B-I-2-a-α- Structure des complexes mercuriques.

Afin d'examiner, en AM₁, le mode de complexation de ces espèces mercuriques, nous avons procédé à l'optimisation de la structure géométrique des différents complexes à partir des deux structures possibles à savoir la structure plan-carré, en tenant compte des isomères cis et trans, et la structure tétraédrique (figure B.I.6).

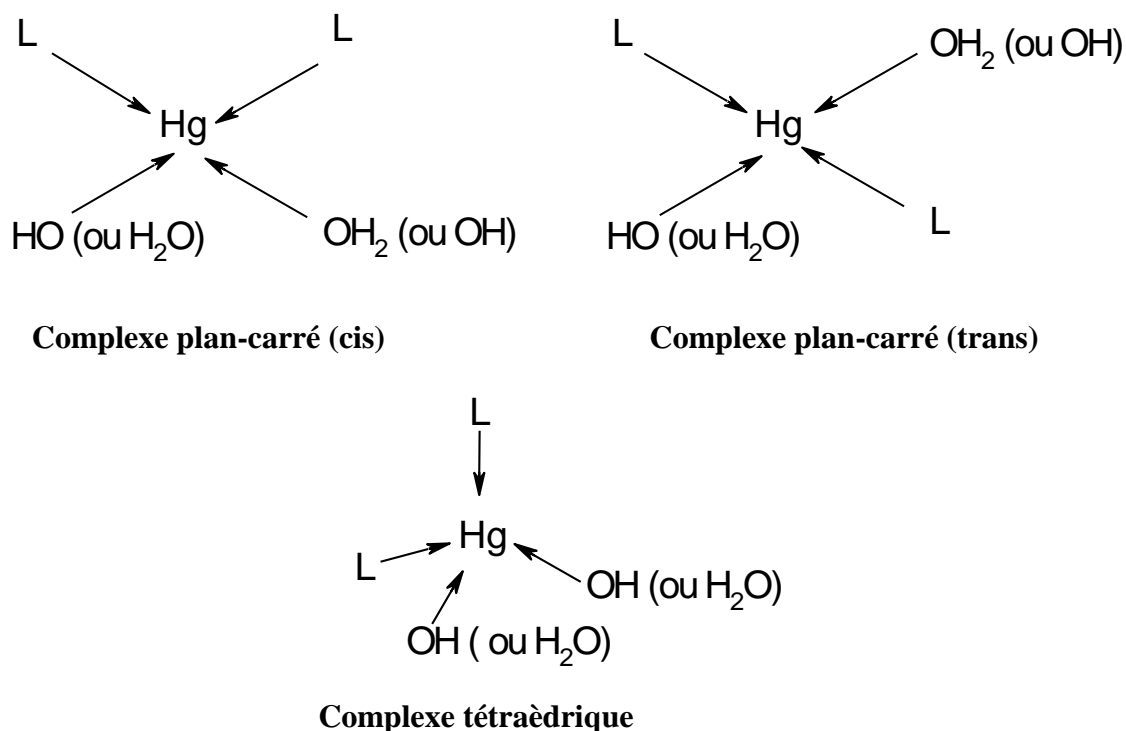


Figure B.I.6 : Structures carré-plan et tétraédrique des complexes mercuriques.
(L : 2,4-D; MCPA ou MCPP).

Après optimisation, les paramètres géométriques de ces complexes sous forme plan-carré (cis et trans), évoluent vers la structure d'un tétrèdre déformé. En effet, les angles plans α_1 , α_2 et α_3 (figure B.I.7) (tableau B.I.6) ont des valeurs variantes entre 73° et 124° et les valeurs des angles dièdres D_1 ($O_2HgL_1O_1$) et D_2 ($L_2HgL_1O_1$) sont de l'ordre de 120°.

Par contre, à partir d'une structure tétraédrique, l'optimisation des paramètres géométriques conduit vers une structure tétraédrique moins déformée et par conséquent plus régulière puisque les angles α_1 , α_2 et α_3 varient entre 109° et 116° et les angles D_1 et D_2 sont de l'ordre de 120° (tableau B.I.7).

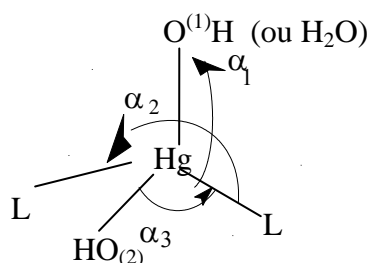


Figure B.I.7 : Paramètres géométriques au voisinage du site de complexation Hg²⁺.

**Tableau B.I.6 : Angles plans et dièdres, optimisés en AM₁, au voisinage du site de complexation (Hg²⁺), à partir d'une structure plan-carré.
D₁ = angle (O₂HgL₁O₁) et D₂ = angle (L₂HgL₁O₁).**

| <i>Espèces neutres ou complexées</i> \ <i>Angles en (°)</i> | α_1 | α_2 | α_3 | D ₁ | D ₂ |
|--|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| 2,4-D (2,4D) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ (2,4D) ₂ Hg(H ₁)(H ₂ O) | - 123.4 115.7 | - 94.8 115.3 | - 120.6 73.6 | - 117.6 118.3 | - 121.3 122.0 |
| MCPA (MCPA) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ (MCPA) ₂ Hg(H ₁)(H ₂ O) | - 124.1 122.3 | - 106.9 73.8 | - 90.5 123.9 | - 118.9 119.5 | - 122.8 123.5 |
| MCP (MCP) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ (MCP) ₂ Hg(H ₁)(H ₂ O) | - 118.2 120.7 | - 101.3 115.0 | - 93.9 73.2 | - 119.9 121.3 | - 123.0 123.9 |

**Tableau B.I-7 : Angles plans et dièdres optimisés en AM₁, au voisinage du site de complexation (Hg²⁺), à partir d'une structure tétraédrique.
D₁ = angle (O₂HgL₁O₁) et D₂ = angle (L₂HgL₁O₁).**

| <i>Espèce neutre ou complexée</i> \ <i>Angles en (°)</i> | α_1 | α_2 | α_3 | D ₁ | D ₂ |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 2,4-D (2,4D) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ (2,4D) ₂ Hg(H ₁)(H ₂ O) | - 115.3 116.1 | - 112.2 116.4 | - 114.2 110.3 | - 120.3 119.4 | - 121.1 121.9 |
| MCPA (MCPA) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ (MCPA) ₂ Hg(H ₁)(H ₂ O) | - 116.9 113.4 | - 112.9 110.5 | - 113.6 112.8 | - 119.9 120.6 | - 120.8 121.3 |
| MCP (MCP) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ (MCP) ₂ Hg(H ₁)(H ₂ O) | - 115.3 116.0 | - 109.1 110.3 | - 114.1 110.6 | - 120.5 121.4 | - 121.2 122.7 |

Cette déformation du tétraèdre est probablement due à la présence des doublets libres des atomes d'oxygène qui entourent l'ion métallique, provoquant des répulsions (figure B.I.8) qui influencent les angles α_i .

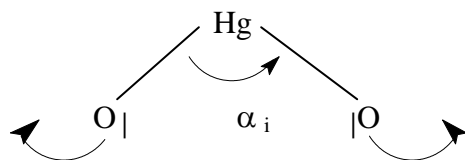


Figure B.I.8 : Répulsion des doublets libres des atomes d'oxygène.

Ces répulsions sont néanmoins compensées par des liaisons hydrogène (figure B.I.9) entre les atomes d'hydrogène de la molécule H_2O et du groupement OH, avec les atomes d'oxygène du groupement carboxylique du ligand.

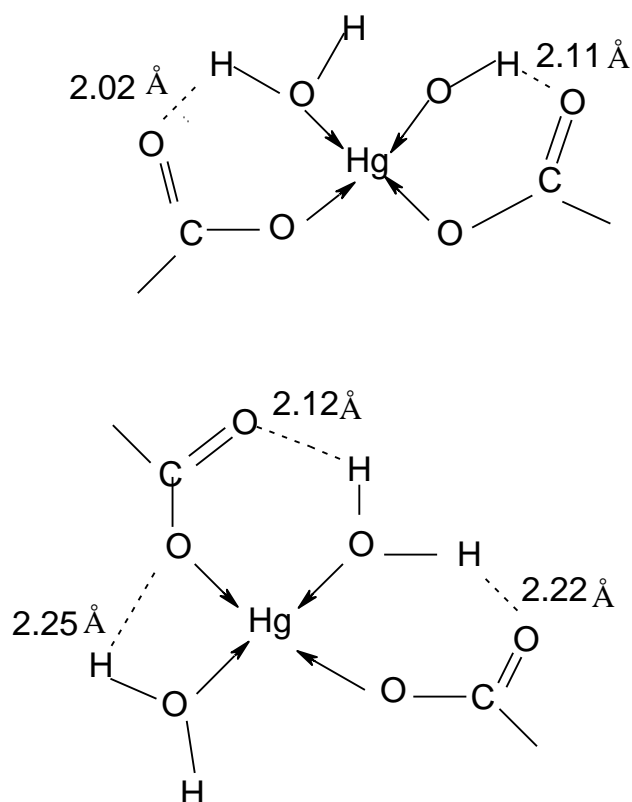


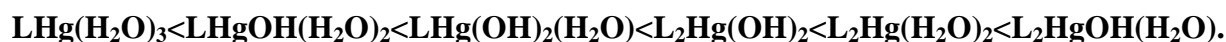
Figure B.I-9 : Liaisons hydrogène dans les complexes tétraédriques.

B-I-2-a-β- Stabilité des complexes mercuriques.

Sur le plan énergétique, l'étude de la coordination d'un ion métallique avec un ligand L nécessite le calcul des enthalpies de formation (ΔH_f) qui sont utiles pour l'évaluation de la stabilité des complexes formés. C'est pourquoi nous avons déterminé en AM₁ les ΔH_f (tableau B.I.8) des complexes mercuriques envisagés.

L'examen des valeurs de ce tableau nous a permis de déduire des conclusions intéressantes qui peuvent être résumées comme suit :

- La stabilité des complexes obéit au classement croissant suivant :



Ce qui signifie que les complexes les plus stables pour les trois acides sont du type $\text{L}_2\text{Hg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$. C'est donc $(2,4\text{-D})_2\text{Hg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, $(\text{MCPA})_2\text{Hg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ et $(\text{MCPP})_2\text{Hg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$. Ce qui est en désaccord avec le résultat expérimental qualifiant $\text{L}_2\text{Hg}(\text{OH})_2$ comme complexes les plus stables (**16, 20**).

Le résultat théorique peut s'expliquer par la forte polarisation positive des atomes H^{44} et H^{45} (figure B.I-10) en passant de O^{43}H à H_2O^{43} . Ceci peut être justifié par les interactions orbitales et du transfert électronique qui dérive des interactions intramoléculaires des atomes d'oxygène, qui ont un caractère nucléophile, avec les atomes d'hydrogène, qui ont un caractère électrophile. Il y a donc formation de liaisons hydrogène (tableau B.I.9) pour les complexes $\text{L}_2\text{Hg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, ce qui permet leur stabilité. Et pour les complexes $\text{L}_2\text{Hg}(\text{OH})_2$, la formation des liaisons hydrogène $\text{O}^{25}\text{-H}^{14}$ et $\text{O}^{43}\text{-H}^{18}$ déstabilisent le système, et provoque sa déformation.

**Tableau B.I.8 : Enthalpies de formation des complexes mercuriques
calculées en AM₁.**

| Ligand (L) | Complexes de Hg(II) | ΔH_f (kcal/mol) |
|-----------------|--|-------------------------|
| 2,4-D | (2,4D)Hg(H ₂ O) ₃ | -118. 91 |
| | (2,4D)Hg(OH)(H ₂ O) ₂ | -249.22 |
| | (2,4D)Hg(OH) ₂ (H ₂ O) | -272.00 |
| | (2,4D) ₂ Hg (H ₂ O) ₂ | -323.63 |
| | (2,4D)₂Hg(OH)(H₂O) | -350.43 |
| | (2,4D) ₂ Hg(OH) ₂ | -313.83 |
| 2,4-MCPA | (MCPA)Hg(H ₂ O) ₃ | -121. 38 |
| | (MCPA)Hg(OH)(H ₂ O) ₂ | -252.64 |
| | (MCPA)Hg(OH) ₂ (H ₂ O) | -277.63 |
| | (MCPA) ₂ Hg (H ₂ O) ₂ | -330.08 |
| | (MCPA)₂Hg(OH)(H₂O) | -357.98 |
| | (MCPA) ₂ Hg(OH) ₂ | -307.61 |
| 2,4-MCPP | (MCPP)Hg (H ₂ O) ₃ | -106. 28 |
| | (MCPP)Hg (OH)(H ₂ O) ₂ | -255.88 |
| | (MCPP)Hg (OH) ₂ (H ₂ O) | -284.09 |
| | (MCPP) ₂ Hg (H ₂ O) ₂ | -336.08 |
| | (MCPP)₂Hg (OH)(H₂O) | -361.15 |
| | (MCPP) ₂ Hg (OH) ₂ | -311.44 |

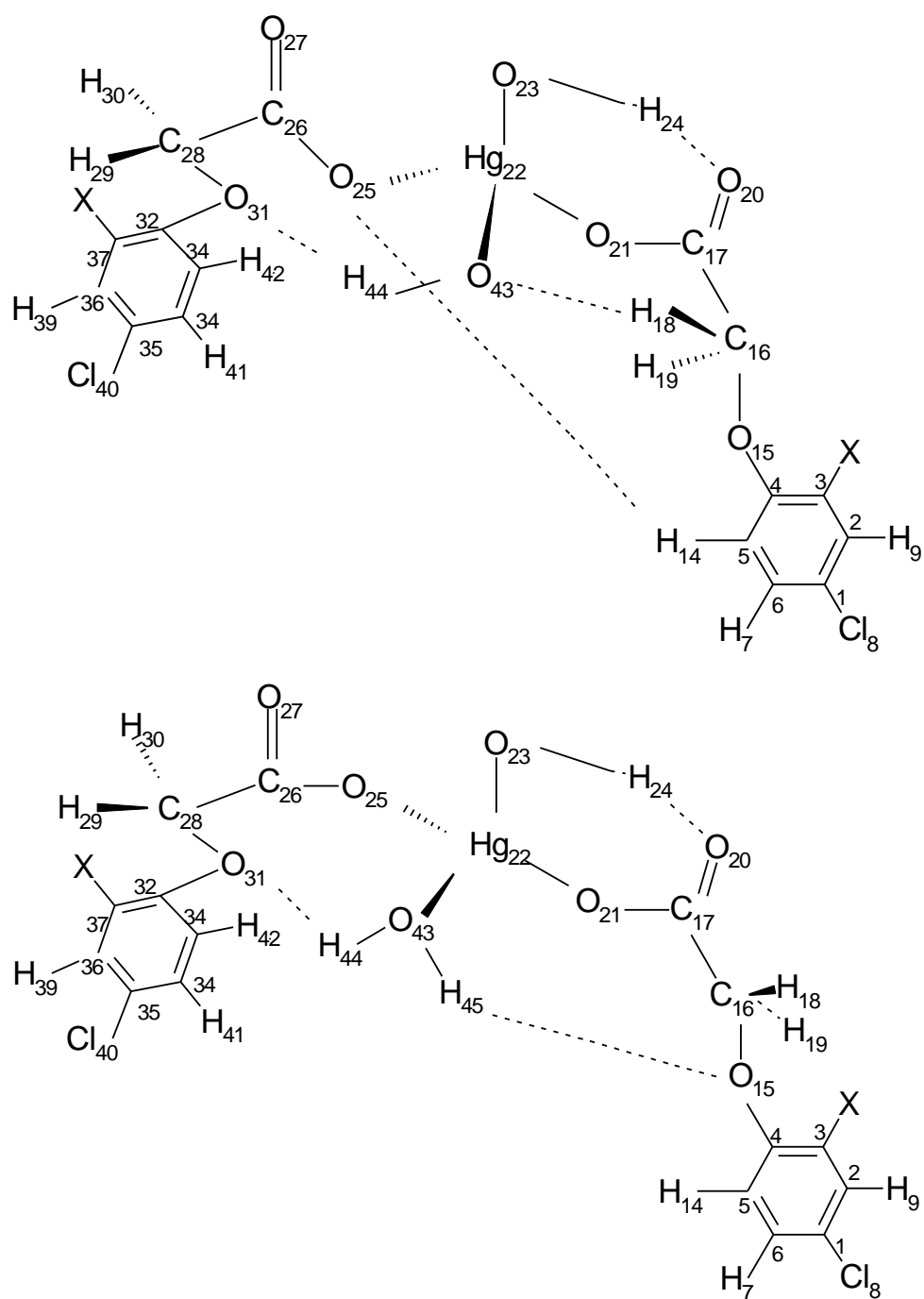
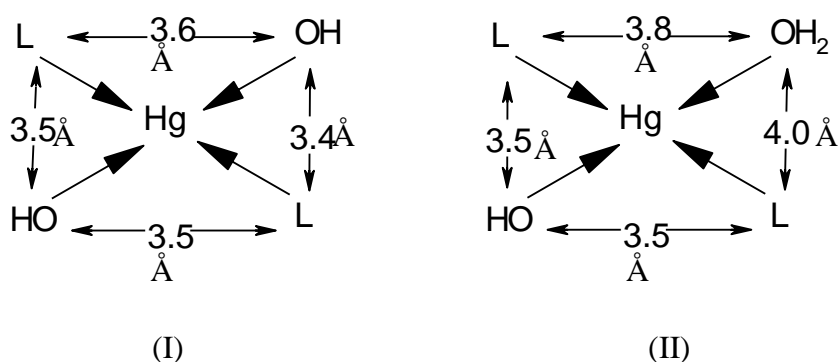


Figure B.I.10 : Liaisons hydrogènes dans L₂Hg(OH)(H₂O) et L₂Hg(OH)₂.

**Tableau B.I.9 : Liaisons hydrogène dans les complexes
L₂Hg(OH)(H₂O) et L₂Hg(OH)₂.**

| Complexes | Liaisons hydrogène (Å) | | |
|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| L₂Hg(OH)(H₂O) | H ₂₄ -O ₂₀ | H ₄₄ -O ₃₁ | H ₄₅ -O ₁₅ |
| | 2.11 | 2.27 | 2.20 |
| L₂Hg(OH)₂ | H ₁₄ -O ₂₅ | H ₂₄ -O ₂₀ | H ₄₄ -O ₃₁ |
| | 2.42 | 2.24 | 2.06 |

Ce résultat est confirmé également par l'examen des distances interatomiques au voisinage du site de complexation. En effet, ces distances, sont plus importantes dans le complexe L₂Hg(OH)(H₂O) que dans le complexe L₂Hg(OH)₂ (figure B.I-11). Il y aura, donc, moins de répulsion entre les doublets des oxygènes qui entourent l'ion métallique dans (II) que dans (I) et par conséquent plus de stabilité dans (II).



**Figure B.I.11 : Distances interatomiques entre les ligands dans les complexes
L₂Hg(OH)₂ (I) et L₂Hg(OH)(H₂O) (II).**

-Pour les complexes les plus stables et conformément à l'expérience, l'effet donneur du substituant (substitution d'un atome de chlore ou d'hydrogène par un méthyl) augmente la stabilité en passant de 2,4-D vers MCPA et MCPP pour les complexes L₂Hg(OH)(H₂O) ce qui signifie que c'est le 2,4-MCPP qui possède la fonction carboxylique la plus efficace pour se lier à l'ion mercurique. Cela signifie que la méthode AM₁, comme dans le cas de la protonation, reproduit bien l'effet de substituant pour la complexation.

B-I-2-b- COMPLEXATION BINAIRE DE Zn(II)

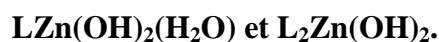
Le Zinc est un élément de transition appartenant au groupe du mercure. Ses coordinences les plus stables et les plus courantes sont 4 et 6. La première lui permet une complexation suivant une configuration tétraédrique et la deuxième suivant une configuration octaédrique.

Sur le plan expérimental, d'après l'étude réalisée dans notre laboratoire (16, 20) et comme dans le cas de la coordination avec l'ion mercurique, dans les complexes zinciques, les ligands sont monodentés et la complexation avait lieu via l'atome d'oxygène du groupement carboxylique (conforme aux prévisions de l'analyse des charges atomiques en AM₁) suivant un mode octaédrique utilisant la coordinance 6 du zinc.

En ce qui nous concerne, nous avons étudié les complexes obtenus avec les deux coordinences du zinc pour les trois molécules des acides phénoxyacétiques étudiées. Et cela afin de comparer la stabilité des complexes, d'un côté, en fonction de la coordinence du zinc et d'un autre côté avec celle des complexes mercuriques.

B.I.2.b- α - La coordinance 4.

Les espèces susceptibles de se former sont :



Pour une coordinence quatre, la complexation peut donner lieu à deux arrangements possibles des ligands : tétraédrique ou plan-carré.

De manière analogue au cas du Mercure, nous avons optimisé les paramètres géométriques à partir de ces deux géométries.

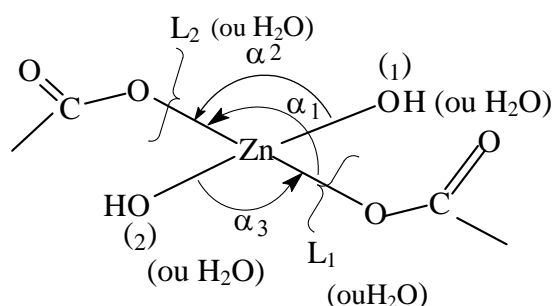


Figure B.I.12 : Paramètres géométriques au voisinage du site de complexation Zn(II).

Les valeurs des angles plans α_i , après optimisation (tableau B.I.10), sont plus proches de celles d'un tétraèdre que d'un plan-carré puisque, dans les deux cas, la valeur de l'angle α_i est plus proche de 109° (valeur caractérisant un tétraèdre) que de 180° (valeur caractérisant un plan-carré). En plus les valeurs des angles dièdres $D_1 = (O_2ZnL_1O_1)$ et $D_2 = (L_2Zn L_1O_1)$ sont de l'ordre de 120° (figure B.I.12).

Tableau B.I.10 : Les angles α_i pour les configurations plane et tétraédrique des complexes les plus stables $A_2Zn(OH)(H_2O)$.

| Complexes Angles (en degrés) | $(2,4D)_2Zn(OH)(H_2O)$ plane / tétraédrique | $(MCPA)_2Zn(OH)(H_2O)$ plane / tétraédrique | $(MCPP)_2Zn(OH)(H_2O)$ plane /tétraédrique |
|------------------------------------|--|--|---|
| α_1 | 100.9 / 99.8 | 105.0 / 103.7 | 110.9 / 112.1 |
| α_2 | 103.4 / 111.6 | 106.5 / 104.2 | 99.7 / 110.4 |
| α_3 | 113.1 / 112.3 | 106.3 / 100.7 | 100.9 / 111.8 |

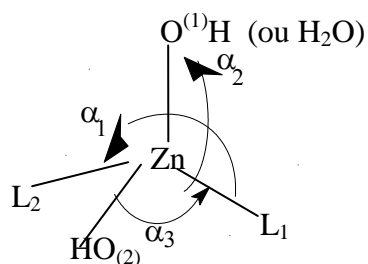


Figure B.I.12 : Paramètres géométriques au voisinage du site de complexation Zn^{2+} .

Ainsi, en adoptant la structure tétraédrique pour l'ensemble des complexes zinciques nous avons calculé leurs enthalpies de formation ΔH_f (tableau B.I.11) pour pouvoir comparer leur stabilité.

Tableau B.I-11 : Les chaleurs de formation calculées en AM₁ des complexes L_nZn(OH)_p(H₂O)_q (n = 1, 2; p = 0, 1, 2 et q = 0, 1, 2, 3).

| Ligand (L) | Complexes de Zn | ΔH_f (Kcal/mol) |
|-----------------|--|-------------------------|
| 2,4-D | (2,4D)Zn(H ₂ O) ₃ | 166.76 |
| | (2,4D) Zn (OH) (H ₂ O) ₂ | - 211.36 |
| | (2,4D) Zn (OH) ₂ (H ₂ O) | -247.43 |
| | (2,4D) ₂ Zn(H ₂ O) ₂ | -271.59 |
| | (2,4D)₂ Zn (OH) (H₂O) | -311.52 |
| | (2,4D) ₂ Zn (OH) ₂ | -290.74 |
| 2,4-MCPA | (MCPA) Zn(H ₂ O) ₃ | -74.30 |
| | (MCPA) Zn (OH)(H ₂ O) ₂ | -213.01 |
| | (MCPA) Zn (OH) ₂ (H ₂ O) | -242.86 |
| | (MCPA) ₂ Zn(H ₂ O) ₂ | -267.40 |
| | (MCPA)₂ Zn(OH)(H₂O) | -288.95 |
| | (MCPA) ₂ Zn(OH) ₂ | -251.33 |
| 2,4-MCPP | (MCPP)Zn(H ₂ O) ₃ | -77.17 |
| | (MCPP) Zn (OH)(H ₂ O) ₂ | -217.14 |
| | (MCPP) Zn(OH) ₂ (H ₂ O) | -208.13 |
| | (MCPP) ₂ Zn (H ₂ O) ₂ | -254.96 |
| | (MCPP)₂ Zn(OH) (H₂O) | -324.46 |
| | (MCPP) ₂ Zn(OH) ₂ | -278.02 |

L'analyse des résultats de ce tableau montre que, les espèces les plus stables, comme dans le cas de la coordination avec le mercure, sont du type L₂Zn(OH)(H₂O). En outre, au sein de cette série des complexes, l'espèce (MCPP)₂ Zn(OH)(H₂O) est le plus stable et par conséquent le ligand MCPP, comme pour le mercure, a le pouvoir chélatant le plus important vis à vis de l'ion zincique par rapport aux ligands 2,4-D et MCPA.

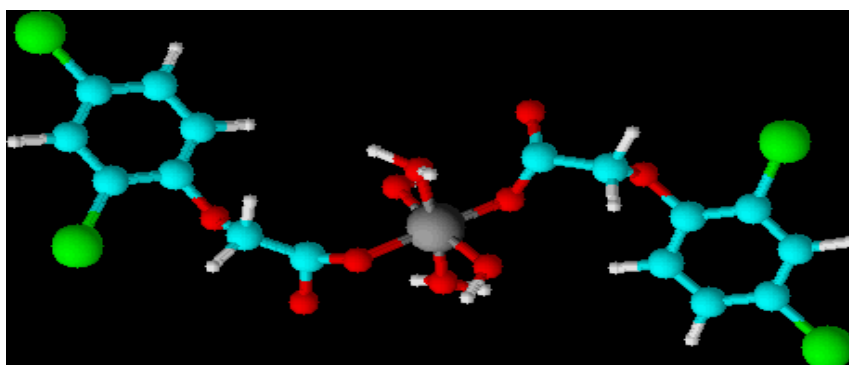
B-I-2-b-β- La coordinance 6.

Expérimentalement, d'après les études réalisées dans notre laboratoire (16, 20) en phase aqueuse, l'ion Zn(II) adopte la coordinance 6 et forme des complexes octaédriques via l'atome d'oxygène du groupement carboxylique. Il génère trois espèces hydroxylées de type $LZn(OH)(H_2O)_4$, $L_2Zn(OH)(H_2O)_3$ et $L_2Zn(OH)_2(H_2O)_2$.

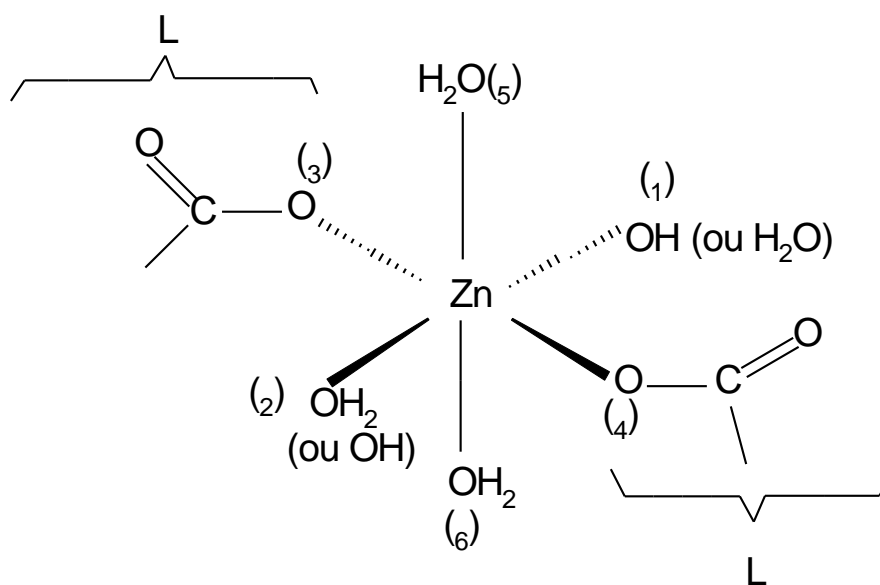
De notre côté sur le plan théorique, nous avons calculé en AM₁ les enthalpies de formation (ΔH_f) de ces trois types de complexes (tableau B.I.12) pour les trois ligands dans les deux conformations cis et trans (figure B.I.13).

Tableau B.I.12 : Les chaleurs de formation ΔH_f (en kcal/mol) calculées en AM₁ des complexes $L_nZn(OH)_p(H_2O)_q$ (n= 1, 2 ; p= 1, 2 et q=2, 3, 4).

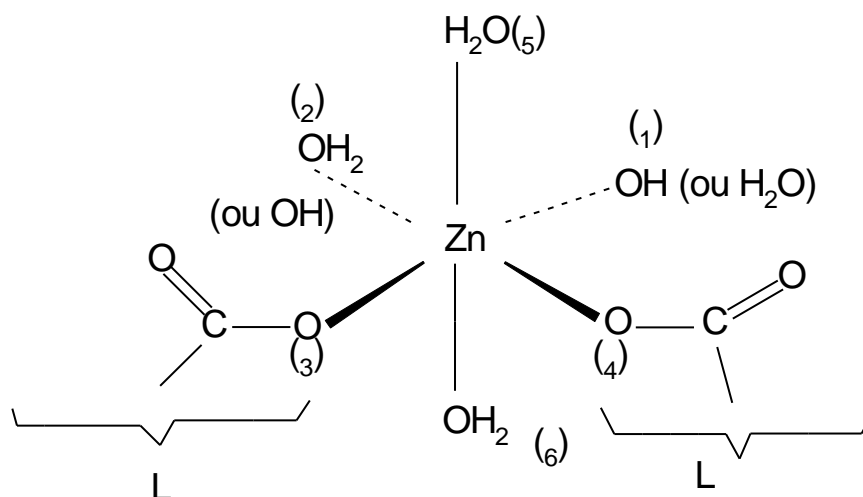
| Complexe Ligand | $LZn(OH)(H_2O)_4$ | | $L_2Zn(OH)(H_2O)_3$ | | $L_2Zn(OH)_2(H_2O)_2$ | |
|--------------------|-------------------|---------|---------------------|---------|-----------------------|---------|
| | Cis | trans | Cis | trans | Cis | trans |
| 2,4-D | -320.23 | -327.40 | -359.10 | -370.86 | -383.46 | -395.60 |
| 2,4-MCPA | -329.34 | -334.82 | -372.53 | -381.91 | -415.23 | -428.87 |
| 2,4-MCPP | -336.19 | -339.10 | -379.61 | -397.85 | -424.30 | -440.74 |



(2,4-D)₂Zn(OH)₂(H₂O)₂



Complexes zinciques octaédriques trans.



Complexes zinciques octaédriques cis.

Figure B.I-13 : Conformations cis et trans des complexes zinciques.

Les valeurs du tableau B.I.12 laissent apparaître que, d'une part la configuration trans est nettement plus stable que cis. Et d'autre part, les trois ligands présentent une meilleure stabilité pour les espèces $L_2Zn(OH)(H_2O)_3$ et $L_2Zn(OH)_2(H_2O)_2$, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux (16, 20).

Par ailleurs, et comme prévu, les complexes du zinc obtenus en coordinence 6 sont grandement plus stables que ceux obtenus pour la coordinence 4. En effet, cet écart atteint - 140 kcal/mol en faveur des complexes octaédriques.

En analogie avec l'expérience, les complexes zinciques étudiés sont beaucoup plus stables que ceux formés avec l'ion Hg (II) d'environ -80 kcal/mol. Ces ligands (bases dures) ont donc une préférence marquée pour l'ion Zn (II) (acide limite) que pour l'ion mercurique (acide mou). Ce qui peut se traduire sur le plan environnemental par la facilité de la dégradation des complexes mercuriques formés avec ces herbicides par rapport aux complexes zinciques.

Quant à l'effet de substituant, sachant que la configuration des trois molécules, des acides phénoxyacétiques, diffère au niveau des atomes du carbone en position ortho et celui du méthyl en position α du groupement carboxylique, nous pouvons conclure que les groupements portés par ces carbones interviennent dans le processus de complexation comme dans le cas de la protonation. En effet, la substitution de l'atome de chlore en position ortho par un méthyl ou un atome d'hydrogène, en alpha du groupement carboxylique, par un méthyl augmente de manière notable la stabilité des complexes zinciques. Cette stabilisation atteint - 33 kcal/mol en passant de 2,4-D à 2,4-MCPA dans le cas des complexes $L_2Zn(OH)_2(H_2O)_2$.

En ce qui concerne la fiabilité de la méthode de calcul utilisée, l'ensemble de ces résultats laisse penser que AM_1 a reproduit avec succès la réactivité du site préférentiel de la complexation, l'effet de substituant ainsi que la stabilité thermodynamique pour les complexes zinciques.

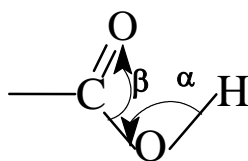
B-I-2-c- ANALYSE DES PARAMETRES GEOMETRIQUES DES COORDINATS

Pour avoir les structures géométriques d'équilibre en AM_1 , il est nécessaire de procéder à une optimisation des paramètres structuraux des systèmes étudiés.

Notre analyse structurale a porté sur l'ensemble des paramètres géométriques et elle s'est avéré que c'est au voisinage immédiat du site actif vis-à-vis de la complexation, qui est l'atome d'oxygène du groupement carboxylique, que l'effet de substituant et de la complexation est important.

B-I-2-c- α - Espèces neutres

Nous constatons que la longueur de la liaison O-H (tableau B.I.13) diminue d'environ 0.02 Å en passant de 2,4-D vers, respectivement, MCPA et MCPP, confirmant ainsi les résultats expérimentaux et théoriques concernant l'acidité de ces espèces. En effet, plus l'hydrogène du groupement O-H est acide plus la liaison O-H est fragile, ce qui signifie que cette dernière est plus longue. Par contre les valeurs des liaisons C=O et C-O et des angles α et β , représentés ci-dessous, varient légèrement en passant d'une molécule à une autre.



Nous pouvons, donc, conclure que l'effet de substituant, qui varie de 2,4-D à MCPA et MCPP est ressenti surtout au niveau de la liaison O-H de la fonction acide.

Tableau B.I.13 : Paramètres géométriques, à l'état neutre au voisinage du site de complexation, optimisés en AM₁.

| Distances (Å) et angles (°) Espèce neutre | O-H | L(C=O) | L(C-OH) | α | β |
|--|--------|--------|---------|----------|---------|
| 2,4-D | 0. 990 | 1. 233 | 1. 355 | 109. 5 | 118. 1 |
| MCPA | 0. 973 | 1. 234 | 1.355 | 109. 4 | 117. 8 |
| MCPP | 0. 972 | 1. 234 | 1. 358 | 109. 4 | 117. 6 |

B-I-2-c-β- Espèces complexées

i) Liaison ligand-métal (L-M).

La complexation d'un ligand L se traduit par la formation d'une liaison entre celui-ci et l'ion métallique M. La nature de cette liaison continue à être un point intéressant de recherche. Dans cette optique nous allons examiner en AM₁ l'ordre de cette liaison et ses effets sur la structure géométrique des différents coordinats qui forment des **liaisons covalentes de coordination** (anciennement connue sous le nom de **liaison dative**, maintenant obsolète) en intervenant avec un doublet d'électrons libre de l'atome d'oxygène vis-à-vis de Hg(II) et de Zn(II) possédant des orbitales atomiques vacantes dans leurs couches de valence qui sont respectivement $6s^0 6p^0$ et $4s^0 4p^0 4d^0$ (figure B.I.14).

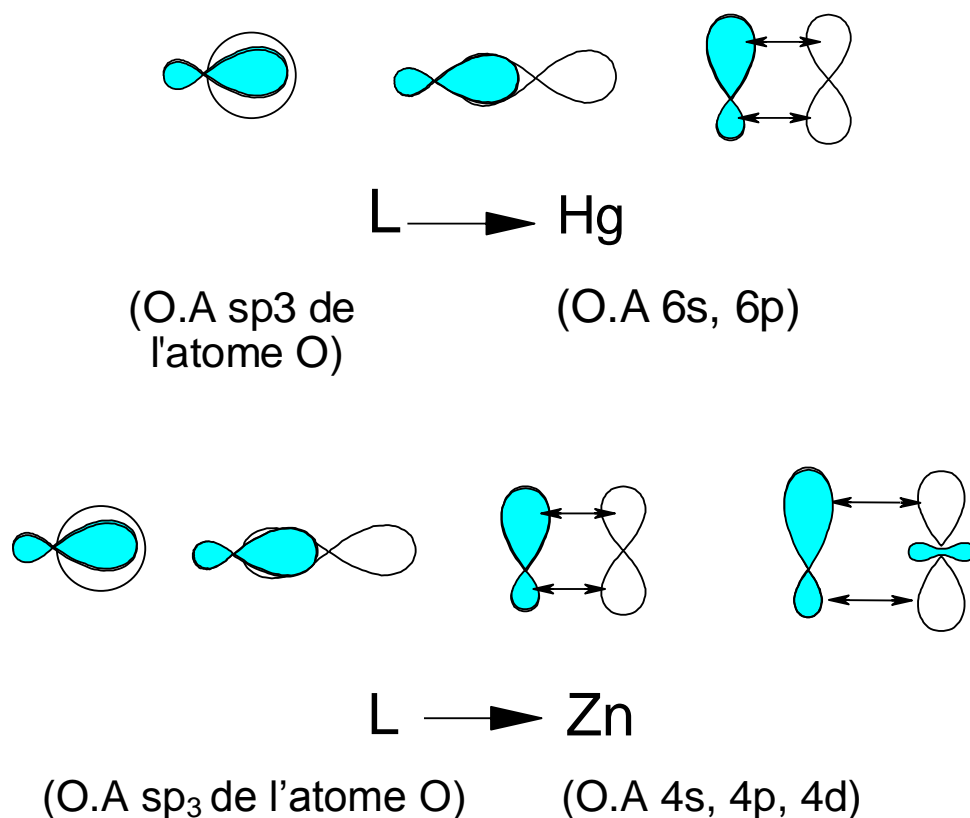


Figure B.I.14: Liaison covalente de coordination (liaison dative)

ii) Effet de la liaison L-M sur la structure géométrique

La formation de cette liaison entraîne une réorganisation du nuage électronique et par conséquent un réarrangement géométrique du système moléculaire surtout au voisinage immédiat du site actif. Et quand on sait que la variation énergétique due à la réorganisation géométrique constitue une part non négligeable de l'énergie totale du système, il est nécessaire de procéder à une optimisation des paramètres structuraux des systèmes étudiés.

Les paramètres géométriques optimisés en AM₁, correspondants au voisinage du site de complexation (figure B.I-15), sont consignés dans les tableaux B.I-7 bis et B.I-14 pour les complexes mercuriques, et les tableaux B.I-15 et B.I-16 pour les espèces zinciques.

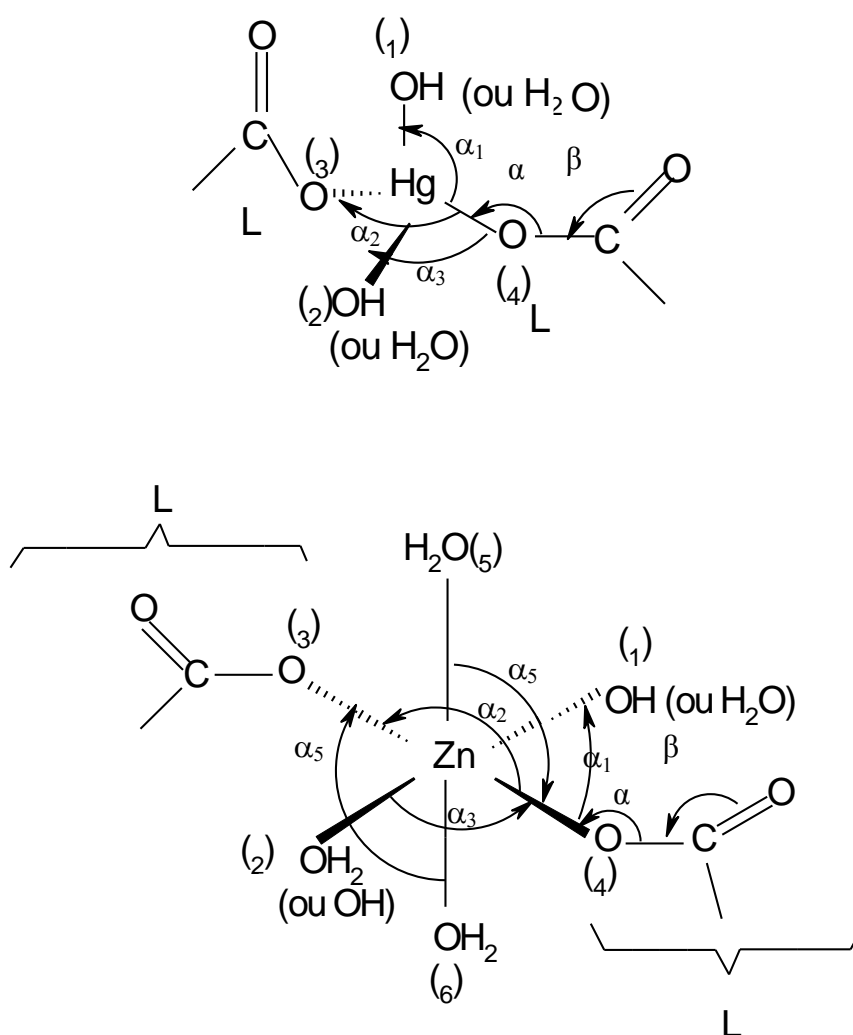


Figure B.I.15 : Paramètres géométriques au voisinage du site de complexation Hg^{2+} et Zn^{2+} .

Les valeurs de ces paramètres montrent qu'en passant de la liaison O-H (liaison covalente) de l'acide à la liaison O-M (liaison covalente de coordination) du complexe, on constate un allongement qui atteint 1,39 Å dans les complexes mercuriques et 1,37 Å dans les espèces zinciques. Ce qui est dû aussi au fait que le rayon de l'ion métallique ($r_{\text{Hg(II)}} = 1,1 \text{ Å}$ et $r_{\text{Zn(II)}} = 0,74 \text{ Å}$) est supérieur au rayon de l'atome d'hydrogène qu'il substitue ($r_{\text{H}} = 0,53 \text{ Å}$). Par ailleurs, la longueur des liaisons Hg-O (variant entre 2.22 Å et 2.36 Å) et Zn-O (variant entre 2.10 Å et 2.34 Å), en fonction du substituant, montre que ces liaisons sont rigides. Et on constate aussi que la liaison Mercure-ligand est plus longue que la liaison Zinc-ligand et par conséquent moins rigide.

On remarque aussi, qu'en passant de C-OH à C-OM, la liaison C-O subit un raccourcissement qui atteint, respectivement, 0.067 Å et 0.056 Å pour C-OHg et C-OZn. Ce qui traduit que sous l'effet de la complexation, cette liaison devient plus rigide (tableaux B.I.14 et B.I.15). Ceci confirme que la dégradation des espèces complexées est plus difficile que celles des espèces neutres.

Tableau B.I.14 : Longueurs des liaisons (Å), optimisées en AM1, au voisinage du site de la complexation (M = Hg²⁺).

| Distances inter-atomiques Espèce Neutre ou Complexée | O-H | L (O-M) (Å) | | | | L (C=O) | L (C-OH) | L (C-OM) |
|---|--------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|---------|----------|----------|
| | | L(M-OL ₁) | L[M-(OH) ₁] | L(M-OL ₂) | L[M-(OH) ₂] | | | |
| 2,4-D (2,4D) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ (2,4D) ₂ Hg(H ₋₁)(H ₂ O) | 0. 990 | - | - | - | - | 1. 233 | 1. 355 | - |
| | - | 2. 271 | 2. 276 | 2. 268 | 2. 273 | 1. 891 | - | 1. 282 |
| | - | 2. 241 | 2. 120 | 2.310 | 2. 294 | 1. 254 | - | 1. 288 |
| MCPA (MCPA) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ (MCPA) ₂ Hg(H ₋₁)(H ₂ O) | 0.973 | - | - | - | - | 1. 234 | 1.355 | - |
| | - | 2. 270 | 2. 276 | 2. 364 | 2. 374 | 1. 291 | - | 1. 282 |
| | - | 2. 258 | 2. 147 | 2. 359 | 2. 341 | 1. 285 | - | 1. 277 |
| MCPP (MCPP) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ (MCPP) ₂ Hg(H ₋₁)(H ₂ O) | 0. 952 | - | - | - | - | 1. 234 | 1. 358 | - |
| | - | 2. 271 | 2. 277 | 2. 261 | 2. 276 | 1. 288 | - | 1.284 |
| | - | 2. 218 | 2. 134 | 2. 297 | 2. 294 | 1. 283 | - | 1.283 |

**Tableau B.I-7 bis : Angles plans et dièdres optimisés en AM₁, au voisinage du site de complexation (Hg²⁺), à partir d'une structure tétraédrique.
D₁ = angle (O₂HgL₁O₁) et D₂ = angle (L₂HgL₁O₁).**

| <i>Espèce Neutre Ou complexée</i> \ <i>Angles en (°)</i> | α_1 | α_2 | α_3 | D ₁ | D ₂ |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 2,4-D (2,4D) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ (2,4D) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ | - 115.3 116.1 | - 112.2 116.4 | - 114.2 110.3 | - 120.3 119.4 | - 121.1 121.9 |
| MCPA (MCPA) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ (MCPA) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ | - 116.9 113.4 | - 112.9 110.5 | - 113.6 112.8 | - 119.9 120.6 | - 120.8 121.3 |
| MCPP (MCPP) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ (MCPP) ₂ Hg(H ₂ O) ₂ | - 115.3 116.0 | - 109.1 110.3 | - 114.1 110.6 | - 120.5 121.4 | - 121.2 122.7 |

Tableau B.I.15 : Longueurs de liaisons au voisinage du site de complexation Zn²⁺.

| Longueurs des liaisons <i>Espèce Neutre ou Complexée</i> | O-H (Å°) | L(C-OH) (Å°) | L(C=O) (Å°) | L(O-M) (Å°) | | | | | | L(C-OM) (Å°) |
|---|-------------|------------------|-----------------|-------------------------|--|-------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------|
| | | | | L[M-(OL) ₁] | L[M-(OH) ₁] et/ou M-(H ₂ O) ₁ | L[M-(OL) ₂] | L[M-(OH) ₂] et/ou M-(H ₂ O) ₂ | L[M-(H ₂ O) ₃] | L[M-(H ₂ O) ₄] | |
| 2,4-D | | | | | | | | | | |
| (2,4D)Zn H ₋₁ (H ₂ O) ₄ | 0. 990 | 1.355 | 1.233 | - | - | - | - | - | - | - |
| (2,4D) ₂ Zn H ₋₁ (H ₂ O) ₃ | - | - | 1.291 | 2.291 | 2.020 /2.136 | - | 2.241 | 2.341 | 2.350 | 1.270 |
| (2,4D) ₂ Zn H ₋₂ (H ₂ O) ₂ | - | - | 1.289 | 2.300 | 1.968 /2.194 | 2. 335 | 2.265 | 2.360 | - | 1.281 |
| | - | - | 1.253 | 2.288 | 2.007/ 2.353 | 2. 277 | 2.013 /2.301 | - | - | 1.291 |
| MCPA | | | | | | | | | | |
| (MCPA)ZnH ₋₁ (H ₂ O) ₄ | 0. 973 | 1.355 | 1.234 | - | - | - | - | - | - | - |
| (MCPA) ₂ ZnH ₋₁ (H ₂ O) ₃ | - | - | 1.251 | 2.268 | 2.090 /2.304 | - | 2.319 | 2.347 | 2.348 | 1.283 |
| (MCPA) ₂ ZnH ₋₂ (H ₂ O) ₂ | - | - | 1.255 | 2.274 | 1.958 /2.318 | 2. 341 | 2.336 | 2.349 | - | 1.298 |
| | - | - | 1.260 | 2.229 | 1.954 /2.004 | 2..211 | 2. 040 /2.259 | - | - | 1.301 |
| MCPP | | | | | | | | | | |
| (MCPP)ZnH ₋₁ (H ₂ O) ₄ | 0. 952 | 1.358 | 1.234 | - | - | - | - | - | - | - |
| (MCPP) ₂ ZnH ₋₁ (H ₂ O) ₃ | - | - | 1.279 | 2.236 | 1.963 /2.314 | - | 2.320 | 2.338 | 2.276 | 1.269 |
| (MCPP) ₂ ZnH ₋₂ (H ₂ O) ₂ | - | - | 1.288 | 2.247 | 1. 962 /2.330 | 2. 095 | 2.300 | 2.340 | - | 1.297 |
| | - | - | 1.283 | 2.331 | 1. 990 /2.334 | 2. 215 | 2.191 | - | - | 1.302 |

iii) Structures géométriques des complexes

Les angles plans et dièdres peuvent nous renseigner sur la géométrie exacte des complexes, et sachant que pour le mercure nous avons conclu précédemment que l'ion Hg(II) complexe les acides phénoxyacétiques selon un mode tétraédrique peu déformé, il reste à analyser les angles relatifs aux complexes zinciques (tableau B.I.16) (figure B.I-16). Pour ces derniers nous avons adopté la forme octaédrique puisque la coordinance 6 a donné lieu à la formation des complexes plus stables que ceux de la coordinance 4. Ainsi, les valeurs des angles plans α_1 , α_2 , α_3 , α_4 et α_5 optimisés et variant comme suit : $\alpha_1(97^\circ \rightarrow 108^\circ)$, $\alpha_2(173^\circ \rightarrow 176^\circ)$, $\alpha_3(74^\circ \rightarrow 84^\circ)$, $\alpha_4(98^\circ \rightarrow 102^\circ)$, $\alpha_5(99^\circ \rightarrow 102^\circ)$ et les angles dièdres $D_1(176^\circ \rightarrow 178^\circ)$, $D_2(165^\circ \rightarrow 169^\circ)$ et $D_3(174^\circ \rightarrow 178^\circ)$, montrent que ces complexes ont sensiblement la géométrie d'un octaèdre régulier, car dans ces derniers, les angles plans α_1 , α_3 , α_4 , α_5 sont au voisinage de 90° , α_2 est de l'ordre de 180° et les angles dièdres D_1 , D_2 , D_3 sont proches de 180° .

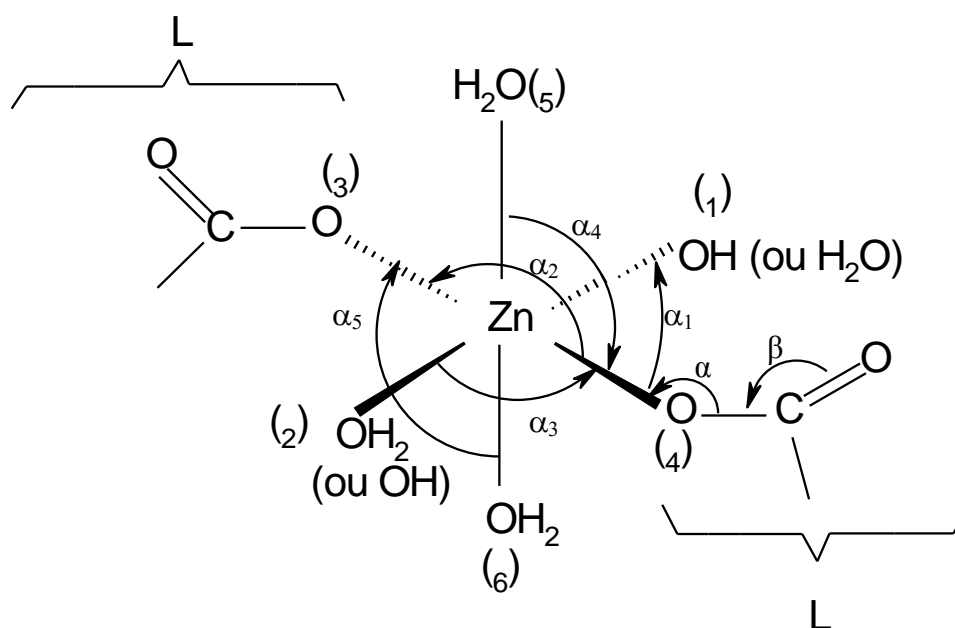


Figure B.I-16 : Paramètres géométriques au voisinage du site de complexation Zn^{2+} .

Tableau B.I.16 : Angles plans et dièdres, optimisés en AM₁, au voisinage du site de complexation Zn²⁺.

[D₁= angle (O₂ZnO₃O₁), D₂= angle (O₄ZnO₂O₃) et D₃=angle (O₆ZnO₁O₅)].

| <i>Angles (en degrés)</i> <i>Espèces neutres ou complexées</i> | α | β | α_1 | α_2 | α_3 | α_4 | α_5 | D ₁ | D ₂ | D ₃ |
|---|----------|---------|------------|------------|------------|------------|------------|----------------|----------------|----------------|
| 2,4-D | 109.5 | 118.1 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| (2,4D)Zn H ₋₁ (H ₂ O)4 | 99.1 | 115.9 | 100.3 | 172.6 | 79.7 | 101.9 | 100.2 | 177.0 | 167.5 | 178.0 |
| (2,4D) ₂ Zn H ₋₁ (H ₂ O)3 | 102.1 | 118.7 | 104.1 | 173.3 | 76.8 | 100.9 | 100.9 | 177.5 | 166.2 | 177.3 |
| (2,4D) ₂ Zn H ₋₂ (H ₂ O)2 | 105.2 | 120.5 | 96.9 | 174.4 | 84.0 | 99.8 | 101.7 | 178.2 | 165.0 | 176.5 |
| MCPA | 109.4 | 117.8 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| (MCPA)ZnH ₋₁ (H ₂ O)4 | 98.2 | 117.5 | 104.3 | 174.1 | 75.9 | 101.1 | 99.7 | 177.1 | 168.2 | 177.2 |
| (MCPA) ₂ ZnH ₋₁ (H ₂ O)3 | 102.5 | 119.0 | 106.4 | 175.8 | 74.4 | 100.3 | 100.5 | 177.4 | 167.1 | 176.4 |
| (MCPA) ₂ ZnH ₋₂ (H ₂ O)2 | 106.4 | 121.8 | 105.1 | 176.5 | 74.4 | 99.7 | 101.3 | 177.5 | 166.4 | 175.1 |
| MCP | 109.4 | 117.6 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| (MCP)ZnH ₋₁ (H ₂ O)4 | 100.6 | 120.9 | 106.2 | 174.6 | 74.1 | 100.0 | 98.9 | 176.0 | 169.6 | 176.8 |
| (MCP) ₂ ZnH ₋₁ (H ₂ O)3 | 103.4 | 122.0 | 108.5 | 175.4 | 76.4 | 99.9 | 99.9 | 176.3 | 168.3 | 175.7 |
| (MCP) ₂ ZnH ₋₂ (H ₂ O)2 | 107.0 | 125.9 | 102.2 | 176.1 | 78.8 | 98.4 | 100.5 | 176.6 | 167.3 | 174.1 |

B-I-2-d- COMPLEXATION TERNAIRE DE Hg(II) AVEC 2,4-D ET 2,4-MCPA

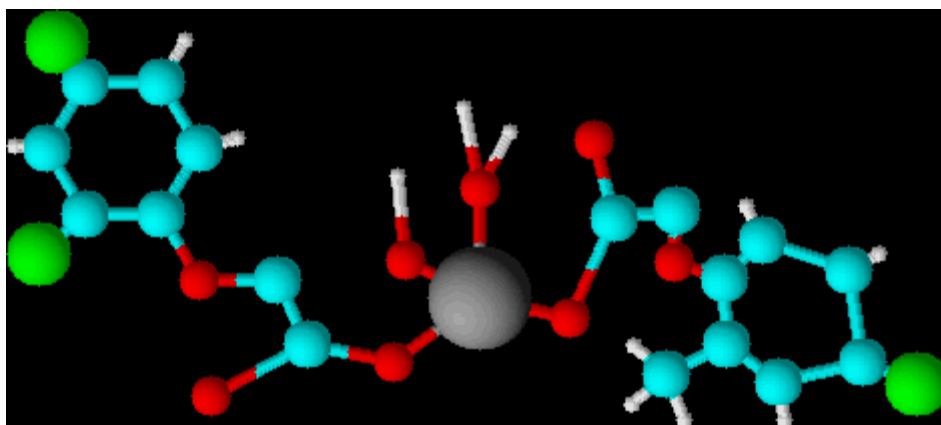
Certaines études de l'adsorption sur le sol, réalisées dans notre laboratoire, ont porté sur un herbicide sous le nom Bi-HENODAL qui est constitué d'un mélange du 2,4-D et de 2,4-MCPA (**21**) et qui ont mis en évidence des complexes mixtes ternaires susceptibles de se former lorsque l'ion Hg^{2+} ou Zn^{2+} est complexé simultanément par les deux molécules. C'est pourquoi nous envisageons de compléter cette étude expérimentale par un calcul quantique qui traite l'aspect énergétique et structural.

B-I-2-d- α - Aspect structural

D'après l'étude expérimentale réalisée dans notre laboratoire (**21**), les espèces complexées mixtes susceptibles d'être formées avec les deux ions Hg^{2+} et Zn^{2+} sont respectivement **(2,4-D)(MCPA)Hg(OH)₂** (I) **(2,4-D)(MCPA)Hg(OH)(H₂O)** (II), **(2,4D)(MCPA)Zn(OH)₂(H₂O)₂** (III) et **(2,4D)(MCPA)Zn(OH)(H₂O)₃** (IV).

Les formes complexes (I) pour le mercure et (IV) pour le zinc sont majoritaires par rapport aux autres espèces (**21**).

Comme dans le cas de la complexation binaire, nous avons procédé à l'optimisation des paramètres géométriques des complexes mercuriques (figure B.I-17) à partir des deux géométries possibles : carré-plan et tétraédrique et dans les deux cas la géométrie d'équilibre des complexes converge vers celle d'un tétraèdre. Les résultats obtenus concernant les angles plans et dièdres sont consignés dans le tableau B.I.17.



(2,4-D)(MCPA)Hg(OH)(H₂O)

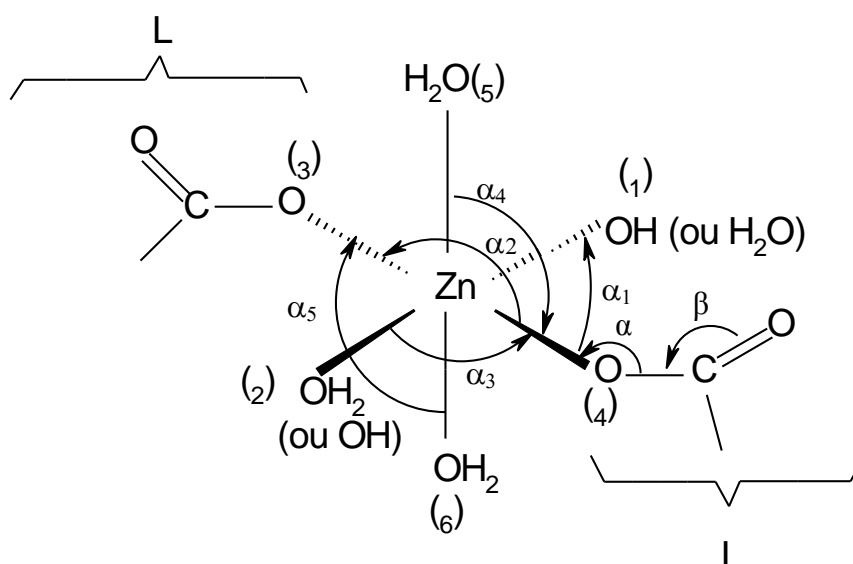
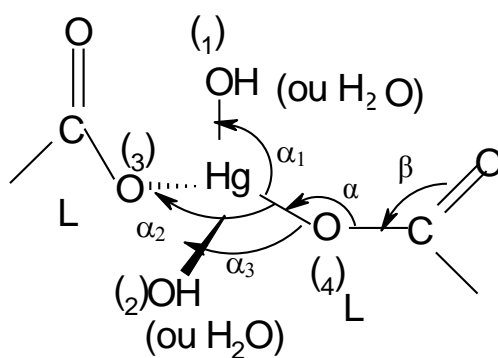


Figure B.I-17 : Paramètres géométriques au voisinage des sites de complexation Hg(II) et Zn(II) ($L_1 = 2,4\text{-D}$ et $L_2 = \text{MCPA}$).

Tableau B.I.17 : Paramètres géométriques optimisés en AM₁ au voisinage du site de complexation de Hg(II) et Zn(II).

| <div> <div>Liaisons (Å) et angles (°)</div> <div>Espèces Neutres et Complexées</div> </div> | C=O | C-OH | C-OM | α | β | α_1 | α_2 | α_3 | α_4 | α_5 | D ₁ | D ₂ | D ₃ |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <div>2,4-D</div> <div>2,4-MCPA</div> | 1.233 1.234 | 1.355 1.355 | - - | 109.5 109.4 | 118.1 117.8 | - - | - - | - - | - - | - - | - - | - - | - - |
| <div>(2,4D)(MCPA)Hg(OH)(H₂O)</div> <div>(2,4D)(MCPA)Hg(OH)₂</div> | 1.284 1.253 | - - | 1.301 1.294 | 93.2 118.4 | 115.9 120.6 | 129.8 102.1 | 125.1 111.4 | 103.1 107.2 | - - | - - | 118.5 119.4 | 121.9 122.7 | - - |
| <div>(2,4D)(MCPA)Zn(OH)(H₂O)₃</div> <div>(2,4D)(MCPA)Zn(OH)₂(H₂O)₂</div> | 1.268 1.274 | - - | 1.289 1.291 | 99.5 112.2 | 117.4 119.3 | 107.1 106.3 | 176.6 177.4 | 78.2 85.6 | 101.3 98.9 | 102.3 103.0 | 176.9 177.8 | 169.1 168.7 | 176.8 177.1 |

Les valeurs de ces angles sont très proches des valeurs obtenues dans les cas de la complexation binaire et par conséquent leur analyse conduit aux mêmes résultats à savoir, la forme d'un tétraèdre peu déformé pour les complexes mercuriques et une configuration octaédrique pour les espèces zinciques (figure B.I-17). Ceci est probablement dû à la ressemblance structurale des complexes $L_1L_2MOHpH_2Oq$ et L_1MOHpH_2Oq dûe aux ligands 2,4-D et MCPA qui ne diffèrent que par le substituant en position ortho sur le groupement phénoxy.

Le tableau B.I.17 montre aussi que d'une part la longueur de la liaison C=O est la même pour les deux ligands à l'état neutre et complexé et il en est de même pour la liaison C-OH. D'autre part, la liaison C-O, comme dans le cas de la complexation binaire, devient plus rigide sous l'effet de la complexation. En effet, en passant de la liaison C-OH aux liaisons C-OHg et C-OZn, on constate un raccourcissement qui vaut respectivement environ 0.06 Å et 0.07 Å.

Par ailleurs, nous avons rapporté dans le tableau B.I-18 les longueurs des liaisons au voisinage des deux sites de coordination, à l'état neutre et complexé.

Ainsi, en passant de la liaison O-H dans les espèces neutres à la liaison O-M dans les espèces complexées, cette dernière dépasse la longueur de la liaison O-H d'environ 1,34 Å et 1.36 Å respectivement pour O-Hg et O-Zn. Cet allongement est moins important d'environ 0.4 Å que celui obtenu dans le cas de la complexation binaire. Ce qui signifie que la rigidité des liaisons O-Hg et O-Zn formées, est meilleure pour la complexation ternaire que binaire.

Tableau B.I.18 : Longueur des liaisons métal-ligand L_{M-O} dans les complexes mercuriques et zinciques mixtes calculées en AM₁.

| Liaisons Espèces neutres et complexées | L_{M-O} (Å) | | | | | |
|---|--------------------------------|---------------------|-------------------|--|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | H-O et M-OL ₁ | M-(OH) ₁ | M-OL ₂ | M-(OH) ₂ ou (H ₂ O) ₁ | M-(H ₂ O) ₂ | M-(H ₂ O) ₃ |
| 2,4-D | 0.990 | - | - | - | - | - |
| 2,4-MCPA | 0.973 | - | - | - | - | - |
| (2,4D)(MCPA)Hg(OH)(H₂O) | 2.316 | 2.138 | 2.187 | 2.337 | - | - |
| (2,4D)(MCPA)Hg(OH)₂ | 2.238 | 2.143 | 2.257 | 2.155 | - | - |
| (2,4D)(MCPA)Zn(OH)(H₂O)₃ | 2.330 | 2.201 | 2.331 | 2.326 | 2.309 | 2.320 |
| (2,4D)(MCPA)Zn(OH)₂(H₂O)₂ | 2.269 | 2.230 | 2.264 | 2.184 | 2.281 | 2.300 |

B-I-2-d-β- Aspect énergétique

Les calculs AM₁ effectués sur ces complexes nous ont permis la détermination de leurs enthalpies de formation (tableau B.I.19).

Tableau B.I.19 : Enthalpies de formation des complexes mercuriques et zinciques mixtes calculées en AM₁.

| Complexe | ΔH_f ((kcal/mol) |
|---|--------------------------|
| (2,4D)(MCPA)Hg(OH)₂ | -314.12 |
| (2,4D)(MCPA)Hg(OH)(H₂O) | -351.46 |
| (2,4D)(MCPA)Zn(OH)(H₂O)₃ | -413.56 |
| (2,4D)(MCPA)Zn(OH)₂(H₂O)₂ | -367.30 |

Les résultats obtenus conduisent à conclure que le complexe (2,4-D)(MCPA)Hg(OH)(H₂O), contrairement à l'expérience, est plus stable que (2,4-D)(MCPA)Hg(OH)₂. Cela peut être expliqué par les mêmes justificatifs que dans le cas de la complexation binaire où les espèces L₂Hg(OH)(H₂O) sont plus stables que les L₂Hg(OH)₂ (figure B.I.18).

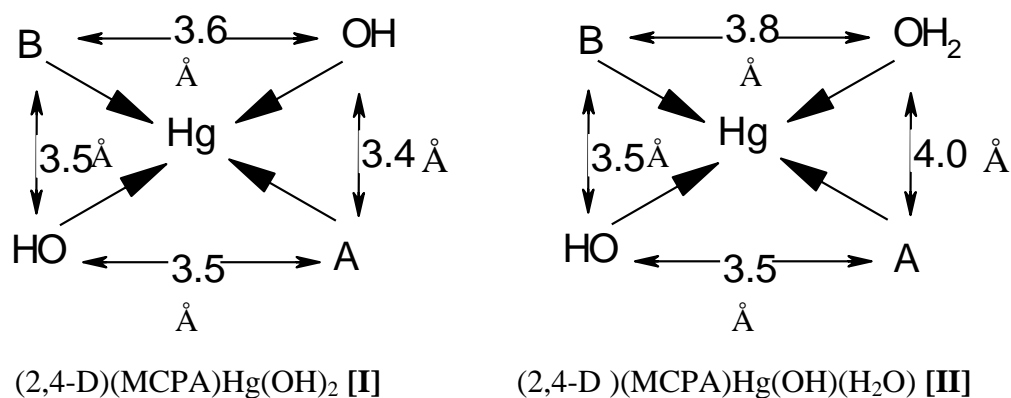
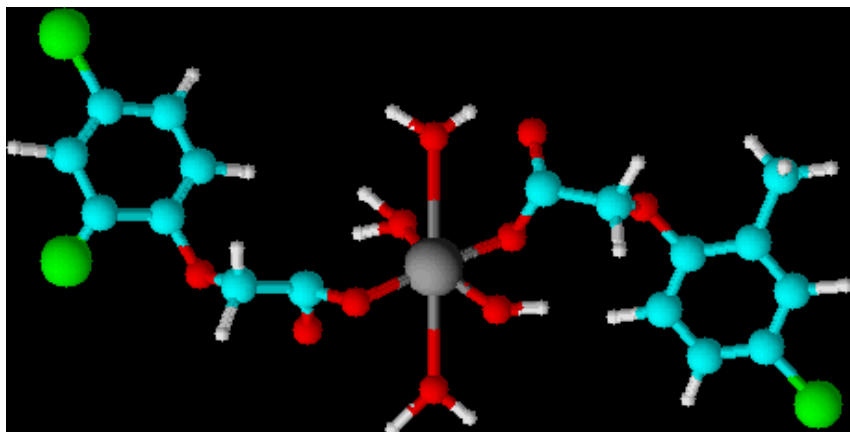


Figure B.I-18 : Distances interatomiques (en Å) entre les ligands au voisinage du site de complexation.

Par contre, pour les espèces zinciques, c'est le complexe (2,4D)(MCPA)Zn(OH)(H₂O)₃, et conformément à l'expérience, qui est plus stable que (2,4D)(MCPA)Zn(OH)₂(H₂O)₂. Ce qui peut être justifié par l'apparition de plus de liaisons hydrogène lorsqu'on substitue un groupement OH par une molécule H₂O (figure B.I.19). En outre ces complexes sont beaucoup plus stables que ceux obtenus avec l'ion mercurique. Ainsi, comme dans le cas de la complexation binaire, l'ion Zn(II) présente une affinité plus importante que celle de Hg(II) envers ce couple d'herbicides.

Enfin nous pouvons conclure, en analogie avec la complexation binaire, que la méthode AM₁ reproduit mieux le phénomène de complexation des ions zinciques que celui des ions mercuriques.



(2,4D)(MCPA)Zn(OH)(H₂O)₃

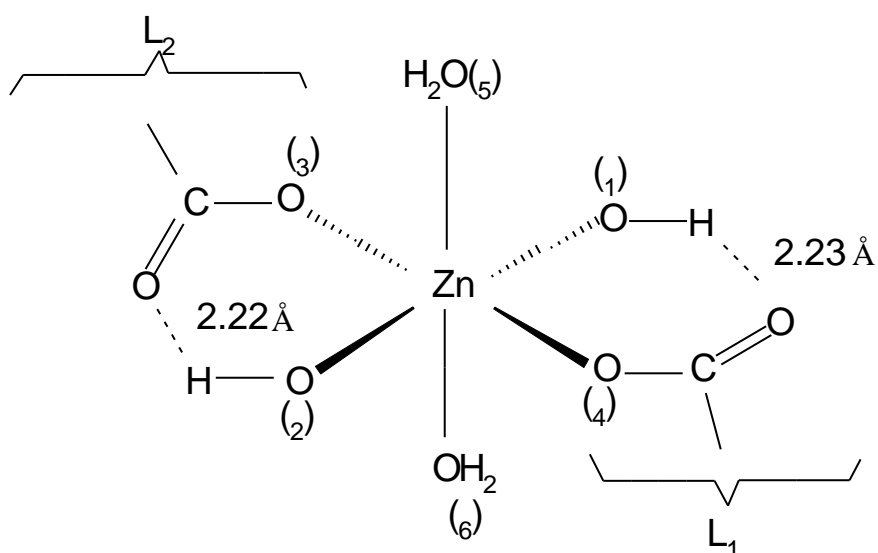
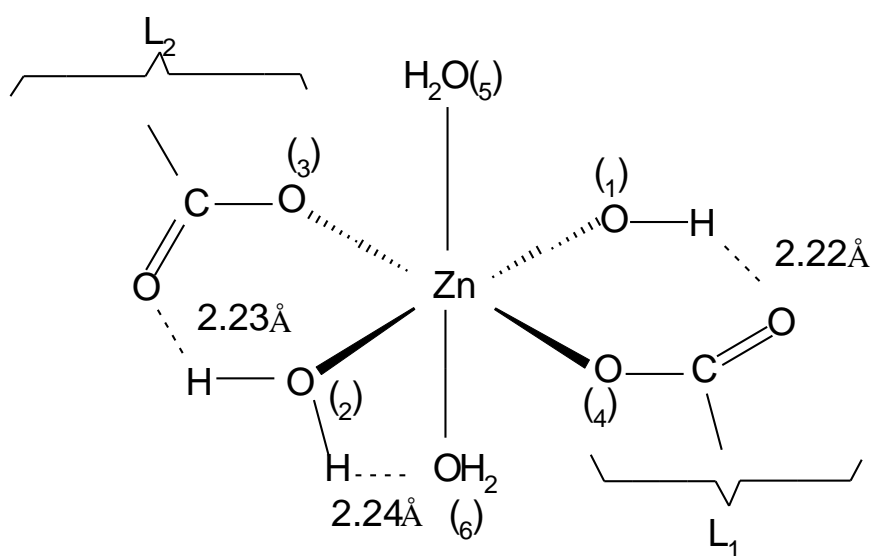


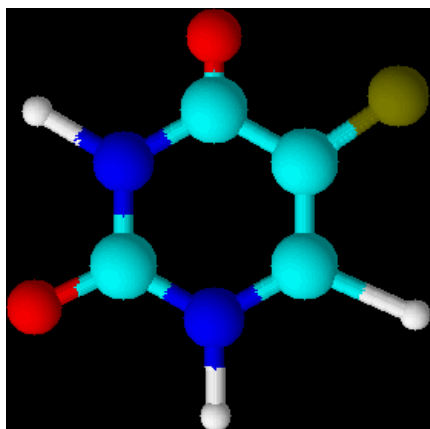
Figure B.I.19 : Liaisons hydrogène dans (2,4D)(MCPA)Zn(OH)(H₂O)₃ et (2,4D)(MCPA)Zn(OH)₂(H₂O)₂.

Références bibliographiques

- (1) L. LANG, Environews-Focus, Environ. Health Persp. 101, 572 (1993).
- (2) M. RAVETON, P. RAVANEL, M. KADOUI et M. TISSUT, Actes du 2^{ème} congrès du groupe Français des pesticides, Bordeaux 89 (1994).
- (3) A. BOUCHABCHOUB, thèse Rabat (1984).
- (4) J.P. SALAUN 2^{ème} acte de congrès du groupe français des pesticides, Bordeaux, 208 (1994).
- (5) G. MARTIN, Tech et doc., Lavoisier pub., Paris 12 (1979).
- (6) R.E. GREEN C.C.K/ LIU et N. TAMRAKAR, Amer. Chem. Soc., Symposium séries, 315 (1986).
- (7) J. SALESSY, revue de l'agence de l'eau, Adour-garonne (1990).
- (8) F. MATSUMURA, G. MALLORY BOOSH et T. MISATO, Academic press, NewYork, San Fransisco, London (1972).
- (9) C.P. RODROGUEZ et M.S.C. HERMANDEZ. An. Edaf. Agricol. XLIV, 1353 (1985).
- (10) R. HANCE, Can. J. Soil Sci. 49, 357 (1969).
- (11) S. U. KHAN, Can. J. Soil Sci. 54, 235 (1974).
- (12) P. JAMET et M.A. PIEDALLU, Phytiatrice-Phytopharmacie, 24, 279 (1975).
- (13) O. FADAYOMI et G.F. WARREN, Weed Sci. 25, 97 (1977).
- (14) J. FOURNIER, Culture et technique., 33, 1988.
- (15) W. C. Davidson, Ibid., 10, 406 (1986).
- (16) F. MASBOUH, Thèse National, Faculté des Sciences d'Agadir 1997.
- (17) L. Radom, «Modern Theoretical Chemistry», 4, 342 (1977).
- (18) M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Amer. Chem. Soc., 99, 4907 (1977).
- (19) C. J. Traeger, R.G. McLonghlin, J. Amer. Chem. Soc., 103, 3647 (1981).
- (20) N. MOUNIR, Thèse National, Faculté des Sciences d'Agadir, 2009.
- (21) L.N. MOUNIR, H. EL JAZOULI, Chem. Speci. and bioav., 20 (1), 2008.

CHAPITRE B.II

PROTONATION ET COMPLEXATION DE L'URACILE, LA THYMINE ET DES 5-HALOGENOURACILES



INTRODUCTION

L'uracile et la thymine, constituants des acides nucléiques l'ADN (abréviation d'acide désoxyribonucléique et l'ARN (abréviation de l'acide ribonucléique) (figure B.II.1), sont largement abondants aussi bien dans le domaine de la biologie (virus, bactérie, plantes, animaux et homme) que dans l'environnement puisqu'elles sont présentes dans les eaux naturelles et les sédiments (1). La thymine a été, en effet, mise en évidence dans les eaux de rivières (2) et qui a révélé une large gamme d'activités biologiques : antibiotique, analgésique, anti-inflammatoire, herbicide, pesticide (3).

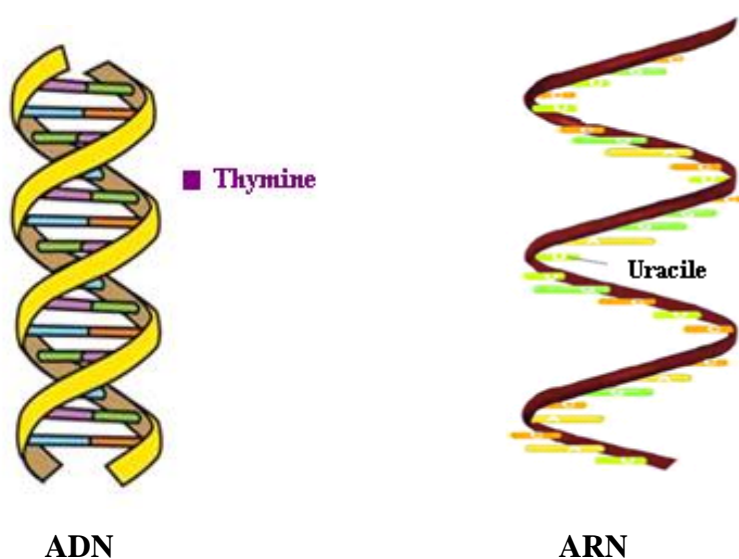


Figure B.II.1 : Constituants de l'ADN et l'ARN

Le 5-bromouracile et le 5-iodouracile sont produits par **une algue marine, Corallina** (figure B.II.2), par halogénéation enzymatique de l'uracile (4).



Figure B.II.2 : Algues rouges de l'espèce *Corallina*

De plus, le 5-fluorouracile peut remplacer l'uracile dans l'ARN, du fait de la faible taille de l'halogène (5). Quant au 5-chlorouracile, il est actif biologiquement et a des propriétés anti-tumeurs. Il se trouve dans les eaux naturelles après chloration sous l'irradiation U.V (6).

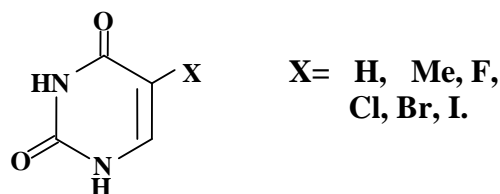
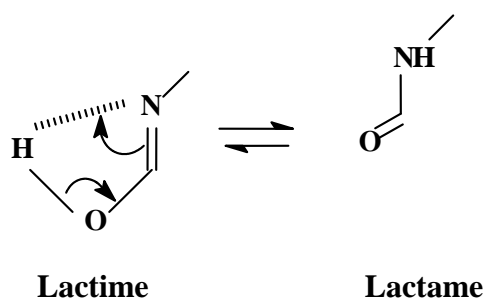


Figure B.II.3

Néanmoins ces produits de substitution (figure B.II.3) indésirables (7-9) ont des propriétés néfastes pour les systèmes aquatiques à l'état de coordinats isolés, mais surtout lorsqu'ils sont susceptibles de complexer les métaux lourds. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés, à l'étude théorique de leur déprotonation et leur complexation. Cette étude théorique permettra la détermination des structures moléculaires, des affinités protoniques et l'identification des sites actifs vis-à-vis du proton H^+ et des ions métalliques Hg^{2+} et Zn^{2+} à travers une analyse des charges atomiques. Les résultats théoriques, obtenus par un calcul quantique en utilisant la méthode semi-empirique AM_1 , seront comparés à ceux obtenus expérimentalement par deux méthodes analytiques, la potentiométrie et la spectrophotométrie UV (10,11).

La connaissance de la stabilité des formes tautomères des bases puriques et pyrimidiques uracile, thymine est d'une importance fondamentale dans la structure et la fonction des acides nucléiques (12).

Dans ce contexte, l'équilibre tautomère entre les deux fonctions lactime –lactame a été



considéré dans de nombreuses études antérieures (13,14) afin de proposer six formes tautomères pour l'uracile (U1, U2,,U6) et ses homologues (XU1, XU2,, XU6), $X = F, Cl, Br, I$ (figure B.II-4).

Notre choix des formes tautomères les plus stables des différents systèmes envisagés dans cette étude s'est basé sur une importante analyse bibliographique et qu'on a justifié par des calculs AM₁ (tableau B.II.1).

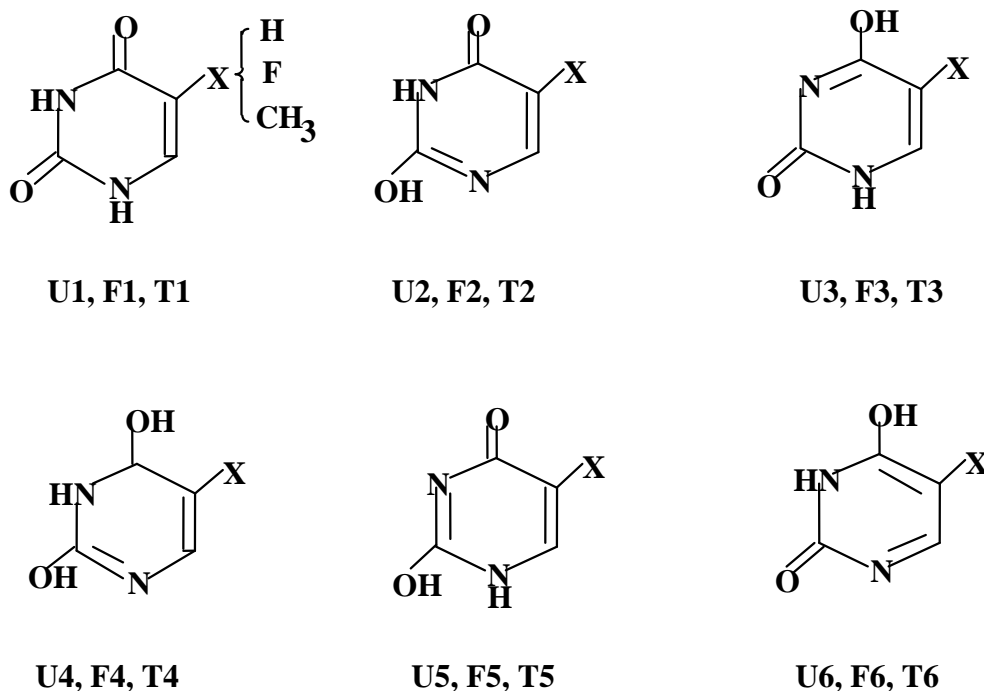


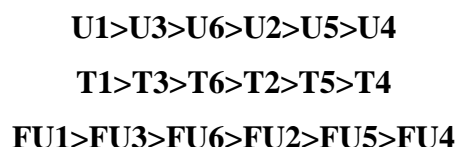
Figure B.II.4 : Formes tautomères de l'uracile et ses substituants.

Kwiatkowski (15) a prouvé que le tautomère dominant pour ces bases en solution ou à l'état solide est respectivement (U1, FU1 et T1), ce qui est en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie UV et IR en phase gazeuse (16, 17).

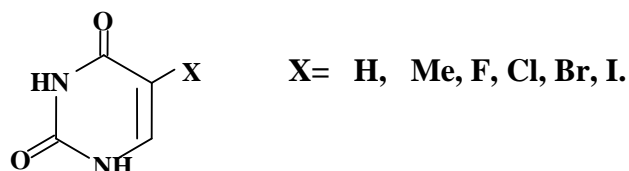
Ferenczy et coll. (18) dans une étude de diffraction électronique ont montré que l'uracile existe sous forme tautomère dioxo plane ou proche de plane. L'examen des spectres RMN (19), UV (16, 20, 21) et IR (22, 23) le prouve en présence d'un solvant polaire ou en phase gazeuse.

D'autres calculs semi-empiriques ont montré la stabilité de la forme dioxo de l'uracile par rapport aux autres formes AM1 (24), MINDO/3(25), INDO (26). Alors que les méthodes MNDO (27) et MINDO (28) estiment que la forme tautomère hydroxy est la plus stable.

Zielinski (28) a montré à l'aide de la méthode non-empirique *ab initio* basée sur l'approximation MP2/6-31G**//HF/6-31G**, que la forme dioxo est toujours la plus stable. La même démarche a permis d'aboutir à l'ordre de stabilité suivant pour les six formes taumères envisagées (29) :



Les différents travaux réalisés, ont confirmé donc que la forme dioxo est la plus stable :



Auxquels s'ajoute donc notre étude théorique par la méthode AM₁ (tableau B.II-1) dont les résultats sont en parfait accord avec ces travaux. En effet, la forme dioxo présente l'enthalpie de formation la plus faible et par conséquent c'est la forme la plus stable. Et ce pour les six produits de substitution.

B-II-1- ANALYSE STRUCTURALE

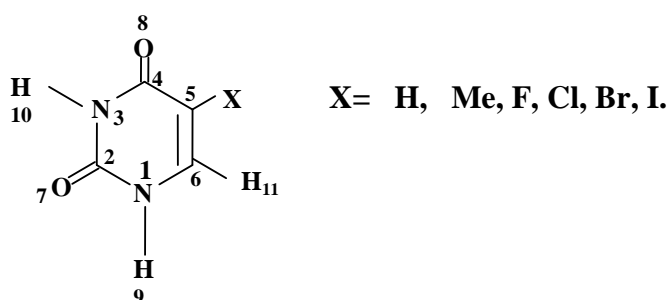
L'aspect structural est l'un des aspects fondamentaux qui accompagnent le phénomène de la déprotonation. En effet, la réorganisation du nuage électronique et la rupture de la liaison induisent obligatoirement un réarrangement géométrique du système certainement plus important au voisinage du site actif. C'est pourquoi nous avons procédé à l'optimisation, à l'aide de la méthode AM₁, des structures géométriques de toutes les espèces étudiées, neutres et déprotonées.

L'absence des données expérimentales suffisantes concernant la thymine et les 5-halogénouraciles nous a poussé à traiter ces systèmes dans le cadre de série homogène tout en se référant à l'uracile et à suivre la variation des paramètres structuraux en fonction des substituants.

**Tableau B.II.1 : Enthalpies de formation calculées en AM₁
des tautomères des différentes molécules.**

| Molécule | ΔH_f (kcal/mol) | | | | | |
|----------------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Tautomère 1 | Tautomère 2 | Tautomère 3 | Tautomère 4 | Tautomère 5 | Tautomère 6 |
| Uracile | -53.85 | -44.53 | -41.31 | -39.20 | -33.29 | -39.93 |
| Thymine | -61.12 | -51.99 | -48.24 | -44.79 | -40.94 | -47.39 |
| Fluorouracile | -93.81 | -85.64 | -81.61 | -80.29 | -75.13 | -81.93 |
| Chlorouracile | -57.07 | -48.67 | -42.84 | -42.97 | -37.61 | -45.44 |
| Bromouracile | -45.99 | -37.46 | -33.55 | -31.83 | -26.08 | -34.85 |
| 5-Iodouracile | -35.12 | -26.41 | -22.61 | -20.72 | -14.89 | -23.44 |

L'analyse des paramètres géométriques de l'uracile neutre calculés en AM₁ (tableau B.II.2) montre que leurs valeurs sont très proches des valeurs expérimentales (30). En effet, les longueurs des liaisons ne diffèrent que de 0.03 Å au maximum et les angles de 1° à 4°.



Il en résulte donc que la méthode AM₁ est tout à fait fiable pour donner une description qualitative des structures géométriques de ces composés.

Les paramètres géométriques calculés pour la thymine et les 5-halogénouraciles sont comparés avec ceux calculés pour l'uracile. Nous constatons que les liaisons N-H sont pratiquement inchangées au sein de cette série de molécules. Quant aux autres liaisons, leurs longueurs sont aussi très voisines en passant de l'uracile à la thymine ou aux 5-halogénouraciles. Ce qui signifie que l'effet de substitution de l'hydrogène en position C₅, par un groupement électro-donneur (cas de la thymine) ou par un groupement électro-attracteur (cas des 5-halogénouraciles), est très faible en particulier sur l'acidité des atomes d'hydrogène des deux fonctions amine.

Par ailleurs, ces molécules adoptent des conformations planes. En effet, les angles plans (H₉N₁C₆) et (H₁₀N₃C₄) sont de l'ordre de 120° et les angles dièdres (H₉N₁C₆C₅) et (H₁₀N₃C₄C₅) formés entre les atomes d'hydrogène, portés par les atomes N₁ et N₃, et le cycle pyrimidique des molécules, ont des valeurs de l'ordre de 180°.

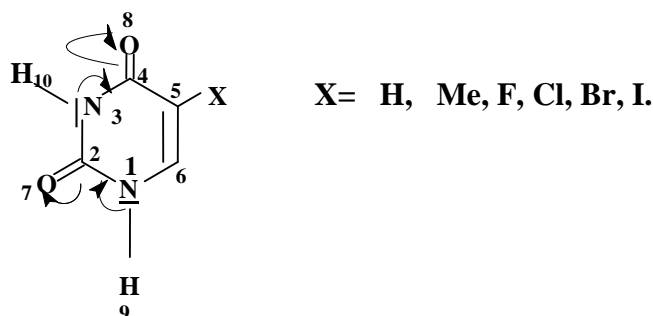
Tableau B.II.2 : Paramètres géométriques des uraciles étudiés calculés en AM₁.

(Longueurs des liaisons en Å et angles en degrés)

| Paramètres géométriques | Uracile X=H | Thymine X=CH₃ | F-Uracile X=F | Cl-Uracile X=Cl | Br-Uracile X=Br | I-Uracile X=I | Valeurs Expérimentales (30) |
|--|------------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|--|
| N₁-C₂ | 1.402 | 1.401 | 1.404 | 1.401 | 1.399 | 1.399 | 1.374 |
| C₂-N₃ | 1.412 | 1.413 | 1.413 | 1.416 | 1.417 | 1.412 | 1.381 |
| N₃-C₄ | 1.409 | 1.408 | 1.403 | 1.408 | 1.409 | 1.410 | 1.380 |
| C₄-C₅ | 1.469 | 1.476 | 1.486 | 1.476 | 1.4756 | 1.471 | 1.444 |
| C₅-C₆ | 1.359 | 1.364 | 1.372 | 1.367 | 1.368 | 1.366 | 1.343 |
| C₆-N₁ | 1.380 | 1.379 | 1.377 | 1.377 | 1.374 | 1.373 | 1.370 |
| C₂-O₇ | 1.249 | 1.249 | 1.243 | 1.244 | 1.243 | 1.244 | 1.219 |
| C₄-O₈ | 1.241 | 1.242 | 1.243 | 1.244 | 1.243 | 1.244 | 1.233 |
| C₅-X | 1.101 | 1.476 | 1.349 | 1.684 | 1.855 | 2.008 | 1.080 |
| C₆-H | 1.101 | 1.106 | 1.106 | 1.107 | 1.109 | 1.109 | 1.080 |
| N₁-H | 0.994 | 0.994 | 0.995 | 0.995 | 0.995 | 0.995 | 1.000 |
| N₃-H | 0.997 | 0.997 | 0.998 | 0.998 | 0.998 | 0.998 | 1.000 |
| (N₃C₂N₁) | 118.2 | 118.1 | 118.3 | 117.9 | 117.8 | 117.6 | 115.4 |
| (O₇C₂ N₁) | 119.9 | 121.9 | 121.7 | 122.1 | 122.4 | 122.5 | 122.9 |
| (C₄N₃C₂) | 122.6 | 122.8 | 123.3 | 123.2 | 123.4 | 123.2 | 126.4 |
| (O₇C₂ N₃) | 121.9 | 121.9 | 121.7 | 122.1 | 122.4 | 122.5 | 121.7 |
| (H₉N₁C₆) | 117.4 | 117.5 | 121.2 | 117.8 | 121.6 | 121.8 | 118.6 |
| (H₁₀N₃C₄) | 120.1 | 119.9 | 119.2 | 120.4 | 119.3 | 119.4 | 118.8 |
| (C₅C₄ N₃) | 116.3 | 116.6 | 115.5 | 115.7 | 115.9 | 116.4 | 114.1 |
| (O₈C₄ N₃) | 118.8 | 118.5 | 119.7 | 118.4 | 117.8 | 117.5 | 120.5 |
| (XC₄C₅) | 116.7 | 123.2 | 117.5 | 118.7 | 119.8 | 120.5 | 119.6 |
| (H₁₁C₆C₅) | 122.6 | 122.6 | 122.2 | 122.4 | 122.4 | 122.4 | 119.4 |
| (H₉N₁C₆C₅) | -179.0 | -179.9 | -179.0 | -179.8 | -179.9 | -179.0 | - |
| (H₁₀N₃C₄C₅) | 178.0 | 179.9 | 179.9 | 179.9 | 179.0 | 179.9 | - |

B-II-2- ANALYSE DES CHARGES

Le calcul des charges nettes de tous les atomes (consignées dans le tableau B.II.3) montre que les atomes d'hydrogène labiles H_9 et H_{10} des fonctions amine présentent des valeurs élevées ($\approx 0,270e$) par rapport à ceux qui sont liés à des atomes de carbone ($\approx 0,100e$). Cette observation nous amène à reconsidérer l'acidité des atomes d'hydrogène des fonctions amines qui présentent des charges atomiques élevées et du même ordre. Ces charges sont aussi plus élevées que celles des hydrogènes de la fonction acide de la série des acides phénoxyacétiques ($q_{\max} = 0,246 e$) étudiés dans le chapitre précédent. Ce qui est probablement dû à l'effet attracteur de l'atome d'oxygène O_8 transmis par mésomérie pour l'azote N_3 et de l'atome O_7 pour l'azote N_1 (figure ci-dessous).



Ainsi, si en solution (**31**), les deux fonctions amine présentent des déprotonations bien distinctes (tableau B.II-3) alors, à l'état isolé la déprotonation serait simultanée pour les deux centres quelque soit la molécule (tableau B.II-4).

Nous constatons aussi que les atomes d'hydrogène portés par les deux fonctions amine de l'uracile et la thymine présentent des charges positives plus faibles, donc des acidités plus faibles que celles des mêmes atomes des 5-halogénouraciles. Cela est probablement dû à l'électronégativité de l'halogène. En effet, au fûr et à mesure que l'électronégativité de l'halogène augmente, on remarque une légère augmentation des charges des atomes d'hydrogène portés par les deux fonctions amine.

**Tableau B.II.3 : pKa des équilibres de dissociation protoniques
déterminées en solution aqueuse (31).**

| Molécule | pKa ₁ (protométrie) | pKa ₂ (spectrométrie) |
|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Uracile | 9,17 ± 0,01 | 14,20 ± 0,06 |
| Thymine | 9,56 ± 0,01 | 14,40 ± 0,06 |
| 5-Fluorouracile | 7,80 ± 0,01 | 12,80 ± 0,06 |
| 5-Chlorouracile | 7,81 ± 0,01 | 12,90 ± 0,06 |
| 5-Bromouracile | 7,83 ± 0,01 | 13,62 ± 0,08 |
| 5-Iodouracile | 7,92 ± 0,01 | 12,83 ± 0,05 |

Les charges atomiques portées par les hydrogènes acides des différentes molécules conduisent donc à l'ordre d'acidité, et par conséquent de déprotonation, suivant :

Thymine, Uracile < 5-Iodouracile < 5-Bromouracile, 5-Chlorouracile < 5-Fluorouracile

En comparaison avec le résultat expérimental (32), obtenu par potentiométrie, nous constatons qu'il y'a un changement du classement, uniquement, entre l'Uracile et la Thymine :

Thymine < Uracile < 5-Iodouracile < 5-Bromouracile, 5-Chlorouracile < 5-Fluorouracile

Tableau B.II.4 : Charges nettes des atomes de l'uracile et des produits de substitution.

| Atomes | Uracile X=H | Thymine X=CH₃ | I-Uracile X=I | Br-Uracile X=Br | Cl-Uracile X=Cl | F-Uracile X=F |
|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| N₁ | -0,318 | -0,314 | -0,311 | -0,311 | - 0.311 | -0,307 |
| C₂ | 0,393 | 0,393 | 0,395 | 0,395 | 0,395 | 0,395 |
| N₃ | -0,364 | -0,363 | -0,362 | -0,362 | -0,363 | -0,360 |
| C₄ | 0,353 | 0,356 | 0,367 | 0,366 | 0,360 | 0,340 |
| C₅ | -0,300 | -0,229 | -0,449 | -0,353 | -0,243 | -0,073 |
| C₆ | 0,048 | 0,035 | 0,091 | 0,079 | 0,049 | -0,002 |
| O₇ | -0,361 | -0,362 | -0,348 | -0,348 | -0,350 | -0,348 |
| O₈ | -0,329 | -0,332 | -0,312 | -0,308 | -0,308 | -0,303 |
| X | 0,181 | -0,161 | 0,212 | 0,122 | 0,052 | -0,068 |
| H₉ (N₁) | 0,268 | 0.268 | 0,271 | 0,272 | 0.273 | 0,274 |
| H₁₀ (N₃) | 0,267 | 0.267 | 0,271 | 0,272 | 0.272 | 0,274 |
| H (CH₃) | - | 0.115 | - | - | - | - |
| H (CH₃) | - | 0.082 | - | - | - | - |
| H (CH₃) | - | 0.081 | - | - | - | - |

L'examen des charges atomiques des différentes molécules étudiées permet de dégager les remarques suivantes :

- i) Les atomes d'oxygène des systèmes étudiés sont très polarisés et présentent approximativement des charges du même ordre que celles des atomes d'azote ($q(O_8) \approx q(N_1)$ et $q(O_7) \approx q(N_3)$).
- ii) L'effet de substituant est évident sur les charges atomiques des atomes d'oxygène. Toutefois, il se manifeste beaucoup plus au niveau de l'atome O_8 que O_7 . Ce qui est tout à fait logique vu la proximité de O_8 du site de substitution. Par contre, pour les charges des atomes N_1 et N_3 qui sont à la même distance de ce site, cet effet est moins ressenti et il est de même ordre pour les deux atomes.

- iii) L'atome N_3 présente un caractère nucléophile plus marqué que celui de N_1 :

$$0.360e \leq |q(N_3)| \leq 0.364e \text{ tandis que } 0.307e \leq |q(N_1)| \leq 0.318e.$$

Ceci permet de conclure que N_3 se déprotonne plus facilement que N_1 et par conséquent sera plus réactif vis-à-vis d'un ion métallique M^{n+} en cas de complexation.

B-II-3-CALCUL DES AFFINITES PROTONIQUES.

Une recherche systématique du centre de déprotonation a été effectuée de la même façon pour toutes les molécules. La méthode suivie a été déjà testée, par notre équipe, dans des travaux antérieurs (33) et consiste au calcul des chaleurs de formation après chaque étape de déprotonation des différents sites à partir de la molécule neutre (figure B.II.5).

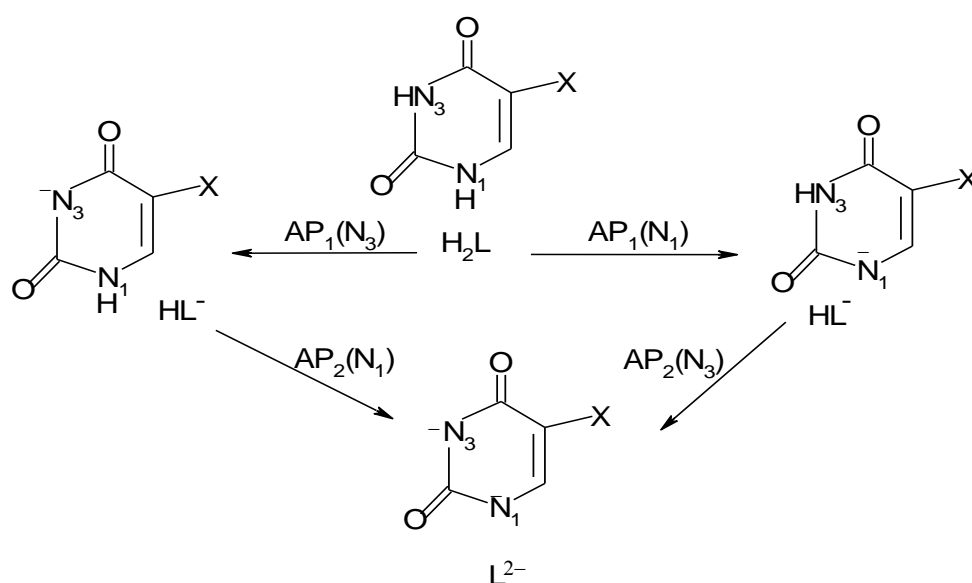


Figure B.II.5 : Différentes voies de déprotonation de l'uracile et de ses substituants.

Afin d'établir une comparaison raisonnable entre l'affinité protonique des groupements fonctionnels en fonction de l'état de déprotonation de la molécule, il est nécessaire de déprotoner ces différents sites à partir de la même molécule (forme neutre).

Le tableau B.II.5 laisse apparaître les affinités protoniques des deux fonctions amines pour toutes les molécules.

Il ressort de l'analyse de ce tableau qu'au niveau de l'affinité protonique, comme dans le cas des charges nettes et dans le cas expérimental (pKa), l'effet de substituant se manifeste peu en passant de l'uracile à la thymine où l'effet donneur augmente et elle en est de même au sein de la série des halogénouraciles où l'électronégativité varie d'un halogène à un autre. Tandis qu'il se manifeste plus en passant de l'effet donneur à l'effet attracteur du substituant où l'affinité protonique montre une variation allant jusqu'à 9 kcal/mol.

Nous remarquons également que les affinités protoniques des mêmes systèmes calculées à partir des molécules déprotonées, présentent dans tous les cas les valeurs les plus élevées par rapport à celles calculées à partir des molécules neutres. Ainsi, la première déprotonation provoque la diminution de l'acidité de la molécule vis-à-vis de la deuxième protonation.

Nous constatons aussi que les systèmes déprotonés sur la fonction N₃ présentent des affinités protoniques plus élevées que ceux déprotonés sur la fonction amine N₁, ce qui montre que la déprotonation ne se fait pas simultanément comme c'était dans le cas des charges atomiques. Toutefois ce résultat corrèle bien avec le résultat expérimental (31).

Une analyse des affinités protoniques de l'uracile et la thymine déprotonées, montre que ces systèmes présentent des affinités plus élevées, donc une basicité plus élevée que celle des 5-halogénouraciles déprotonés et par suite on en déduit que les molécules neutres, uracile et thymine, sont moins acides que les 5-halogénouraciles neutres.

A travers l'analyse de ces affinités protoniques nous pouvons donc établir l'ordre d'acidité croissant suivant :

Uracile < thymine < 5-fluorouracile < 5-chlorouracile < 5-bromouracile < 5-iodouracile

Cet ordre est différent de celui donné par l'expérience en phase aqueuse et par les charges atomiques des atomes d'hydrogène acides pour les molécules neutres. En effet, vu les valeurs

très voisines des pK_a du 5-fluorouracile et 5-chlorouracile, nous pouvons considérer l'ordre d'acidité en solution aqueuse bien corrélé avec les charges atomiques calculées. Ceci peut s'expliquer par l'influence relativement faible de la solvation sur la distribution électronique. Par contre, les affinités protoniques sont très affectées par le phénomène de solvation qui permet une meilleure stabilisation des molécules (34).

Tableau B.II-5 : Affinités protoniques des différentes molécules calculées en AM₁.

| Molécule | AP (N ₁) (kcal/mol) | | AP (N ₃) (kcal/mol) | |
|-----------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| | à partir de H ₂ L | à partir de HL ⁻ | à partir de H ₂ L | à partir de HL ⁻ |
| Uracile | 329.93 | 445.22 | 345.99 | 461.29 |
| Thymine | 329.44 | 442.85 | 345.62 | 459.03 |
| 5-fluorouracile | 323.20 | 438.60 | 338.15 | 453.55 |
| 5-chlorouracile | 323.07 | 435.94 | 339.77 | 452.64 |
| 5-bromouracile | 321.34 | 433.33 | 339.37 | 451.36 |
| 5-iodouracile | 320.94 | 432.04 | 339.50 | 450.59 |

Par ailleurs, nous avons calculé les affinités protoniques des atomes d'oxygène O₇ et O₈ afin de les comparer à celles des atomes d'azote (tableau B.II.6).

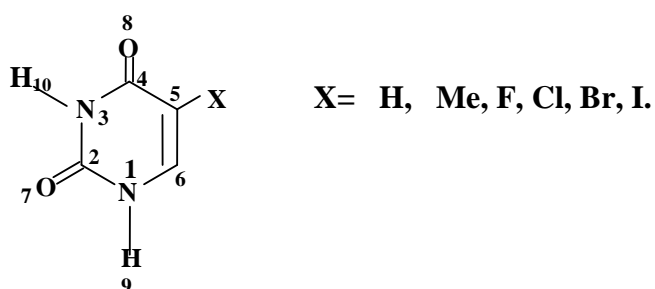


Tableau B.II.6 : Affinités protoniques (kcal/mol) des sites O₇ et O₈

| Molécule | AP (O ₇) (kcal/mol) à partir de | | | AP (O ₈) (kcal/mol) à partir de | | |
|------------------------|---|--|--|---|--|--|
| | H ₂ L | HL ⁻ (N ₁ ⁻) | HL ⁻ (N ₃ ⁻) | H ₂ L | HL ⁻ (N ₁ ⁻) | HL ⁻ (N ₃ ⁻) |
| Uracile | 195.89 | 320.56 | 325.39 | 202.05 | 314.26 | 333.44 |
| Thymine | 197.71 | 320.42 | 325.55 | 202.74 | 313.64 | 332.99 |
| 5-fluorouracile | 191.15 | 315.07 | 319.51 | 195.27 | 308.02 | 325.99 |
| 5-chlorouracile | 178.20 | 314.64 | 320.10 | 182.64 | 307.79 | 327.19 |
| 5-bromouracile | 181.97 | 312.81 | 319.46 | 187.19 | 306.48 | 326.93 |
| 5-iodouracile | 187.92 | 312.24 | 319.29 | 193.54 | 306.08 | 327.01 |

L'examen de ce tableau, montre qu'à l'état neutre et à l'état déprotoné en N₃ l'affinité protonique de l'atome O₈ dépasse celle de l'atome O₇ d'environ 7 kcal/mol. Par contre, à l'état déprotoné en N₁ l'affinité protonique de l'atome O₇ devient supérieure du même ordre à celle de l'atome O₈. Cela signifie qu'à l'état déprotoné, respectivement, en N₁ et N₃ la charge négative portée par chacun de ces atomes se transmet par conjugaison, respectivement sur O₇ et O₈.

Nous constatons aussi que, dans tous les cas, les affinités protoniques des atomes d'oxygène O₇ et O₈ sont grandement moins importantes que celles des atomes d'azote N₁ et N₃.

Par ailleurs et en comparaison avec la série des acides phénoxyacétiques, étudiée dans le chapitre précédent, et dont le centre de déprotonation est un oxygène, nous constatons que les molécules de l'uracile et ses produits de substitution (où l'azote est le site de déprotonation) possèdent, comme prévu, des affinités protoniques beaucoup plus importantes que celles de ces acides.

B-II-4- COMPLEXATION BINAIRE DE Hg(II) ET Zn(II)

Les bases puriques et pyrimidiques, composantes des acides nucléaires, sont généralement faibles toutefois elles ont le pouvoir de complexer de nombreux cations tels que Hg(II) et Zn(II) (13-16).

B-II-4-a- Complexation avec Hg (II).

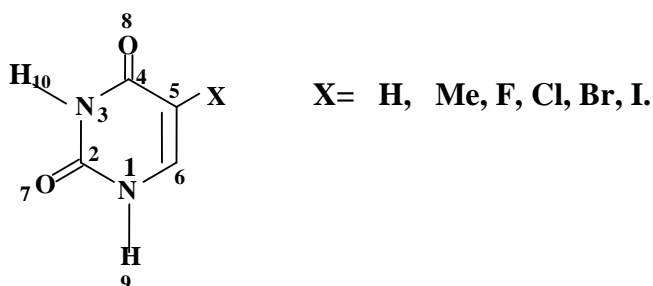
Il existe des interactions métal-coordinat privilégiées avec les ions Hg(II) dont l'influence a été notée au niveau de la molécule de la thymine, soit isolée (17), soit remplacée dans une séquence d'ADN (18-20). L'effet de l'ion mercurique sur l'ADN se traduit par une modification notable de ses propriétés physico-chimiques (35).

En ce qui concerne particulièrement la thymine isolée, les travaux de DAVIDSON et coll. (17) font état d'une liaison stable avec les ions Hg(II) par formation d'un seul complexe de type $[Hg(Thy)_2]$.

Les quelques données bibliographiques relatives aux complexes du système Hg (II)/ uracile (8, 21, 22) et Hg(II) / thymine (36, 37) ont identifié deux espèces complexes successives $Hg(Thy)$, $Hg(Thy)_2$ et $Hg(Ur)$, $Hg(Ur)_2$.

De notre part, l'étude expérimentale réalisée dans notre laboratoire (31) a mis en évidence les différents complexes susceptibles d'être formés entre Hg(II) et les molécules de l'uracile et ses cinq produits de substitution. Cette étude a montré que, d'une part, une seule déprotonation est observable dans le domaine de pH (2 à 10) envisagé en protométrie. Et d'autre part, les complexes les plus stables sont du type $Hg(OH)L$ et $Hg(OH)L_2$ et dont les constantes de stabilité, déterminées par potentiométrie, sont données dans le tableau B.II.7.

La seule déprotonation observée expérimentalement (16, 31), est celle de l'atome d'azote N_3 et par conséquent sera le site le plus actif vis-à-vis de l'ion Hg(II). Ce résultat est justifié au niveau des charges nettes que nous avons calculées en AM_1 (tableau B.II-8). En effet, l'atome N_3 porte la charge nette la plus élevée dans les quatre formes de la molécule (neutre, déprotonée en N_1 , déprotonée en N_3 et doublement déprotonée en N_1 et N_3).



**Tableau B.II.7 : Constantes de stabilité expérimentales (β)
des complexes $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}$ et $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}_2$.**

| β Complexes | Log β (31) | | | | | |
|----------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ligand | U | Thy | FU | CIU | BrU | IU |
| $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}$ | $2,17 \pm 0,04$ | $2,25 \pm 0,04$ | $1,49 \pm 0,03$ | $1,42 \pm 0,03$ | $1,55 \pm 0,03$ | $1,62 \pm 0,04$ |
| $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}_2$ | $6,05 \pm 0,08$ | $6,32 \pm 0,08$ | $4,92 \pm 0,07$ | $4,81 \pm 0,06$ | $5,01 \pm 0,08$ | $5,12 \pm 0,08$ |

**Tableau B.II. 8 : Charges nettes Q des atomes de la fonction amine,
de l'uracile et ses substituants, calculées en AM_1 .**

| Molécule | Forme neutre | | Forme déprotonée en N_1 | | Forme déprotonée en N_3 | | Forme doublement déprotonée | |
|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|
| | Q_{N1} | Q_{N3} | Q_{N1} | Q_{N3} | Q_{N1} | Q_{N3} | Q_{N1} | Q_{N3} |
| Uracile | -0,318 | -0,364 | -0,355 | -0,392 | -0,366 | -0,401 | -0,437 | -0,469 |
| Thymine | -0,314 | -0,363 | -0,349 | -0,391 | -0,363 | -0,400 | -0,427 | -0,469 |
| 5-fluorouracile | -0,307 | -0,360 | -0,338 | -0,388 | -0,356 | -0,394 | -0,422 | -0,464 |
| 5-chlorouracile | -0,311 | -0,363 | -0,338 | -0,392 | -0,358 | -0,395 | -0,422 | -0,464 |
| 5-bromouracile | -0,311 | -0,362 | -0,334 | -0,392 | -0,354 | -0,394 | -0,410 | -0,464 |
| 5-iodouracile | -0,311 | -0,362 | -0,332 | -0,392 | -0,353 | -0,392 | -0,406 | -0,463 |

B-II-4-a -a- Analyse structurale des complexes mercuriques

D'après l'étude expérimentale (31) citée ci-dessus, l'atome N₃ est le site favorable à la coordination avec l'ion Hg(II) intervenant avec la coordinence quatre et les complexes formés sont donc monodentés et tétraédriques comme dans le cas des acides phénoxyacétiques. Pour cette étude nous avons adopté les complexes les plus stables expérimentalement (31) à savoir : **Hg(OH)L(H₂O)₂** et **Hg(OH)L₂(H₂O)** (figure B.II-6) avec L = U, Thy, FU, CIU, BrU et IU.

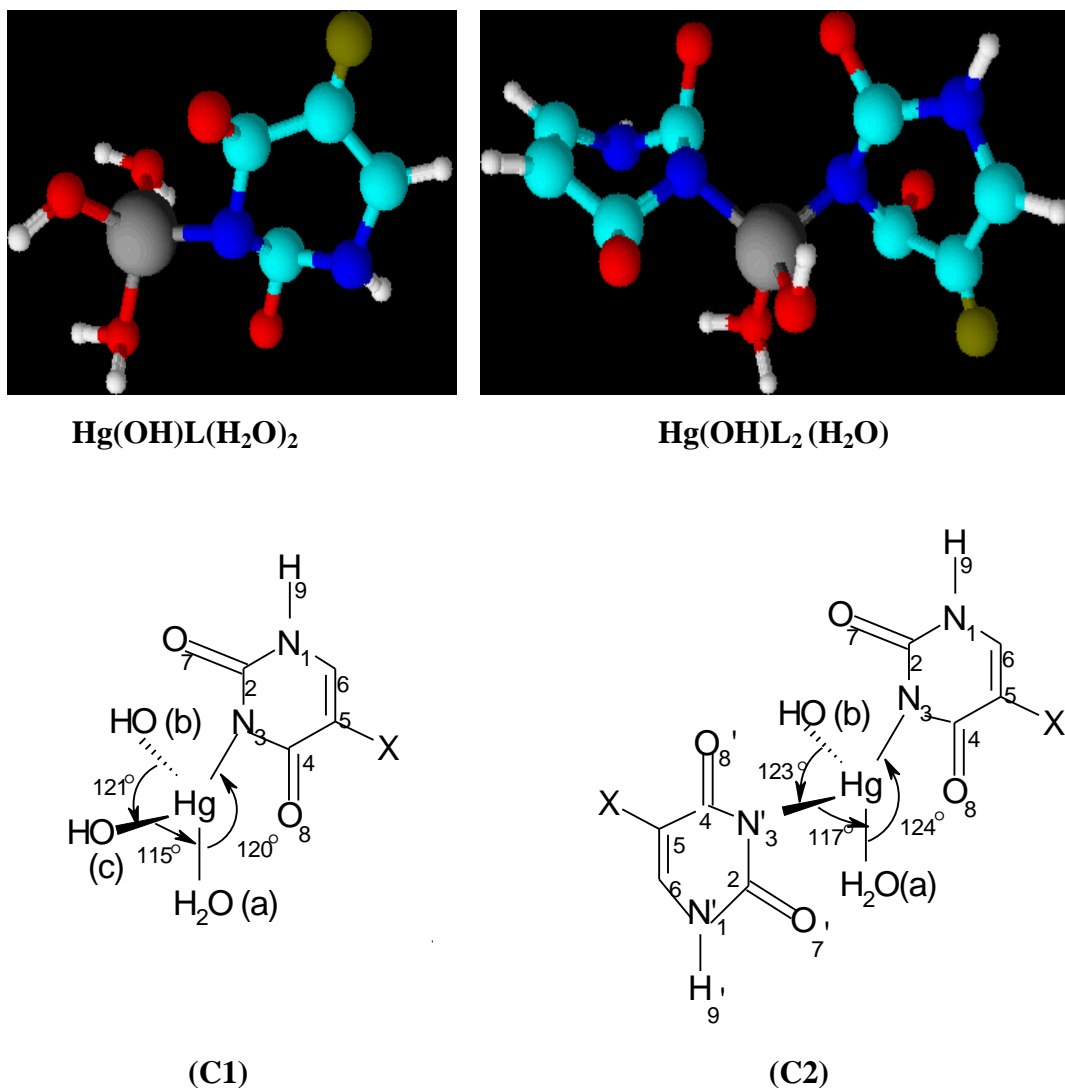


Figure B.II.6 : Schéma des complexes Hg(OH)L(H₂O)₂ (C1) et Hg(OH)L₂(H₂O) (C2).

Lors de l'optimisation des paramètres géométriques de ces complexes, il s'est avéré, qu'en partant d'une structure tétraédrique régulière ou une structure plan-carré, dans les deux cas, le calcul converge vers une structure tétraédrique déformée. En effet, les angles plans (O_cHgO_a) et (N'_3HgO_a), par exemple, convergent respectivement vers 115° et 117° au lieu de 109° ou 90° et les angles dièdres ($O_cHgO_aN_3$) et ($N'_3HgO_aN_3$) vers 140° et 135° au lieu de 120° ou 180° et il en est de même pour ($O_bHgN_3O_a$) qui converge vers -136° (tableau B.II.9). En outre, les angles dièdres ($HgN_3C_2N_1$) et ($HgN'_3C'_2N'_1$) ayant des valeurs voisines de 180° montrent que l'ion $Hg(II)$ est dans le même plan que le cycle pyrimidique ainsi que les valeurs de ($O_aHgN_3C_4$) qui montrent que le ligand H_2O_a est sensiblement dans le même plan que le ligand UX et donc avec l'ion $Hg(II)$ aussi. De même les valeurs de l'angle dièdre ($H_9N_1C_2N_3$) (-179°) montrent que l'atome d'hydrogène reste dans le même plan que le cycle pyrimidique après la complexation. Toutefois ce dernier a subi une légère déformation du côté du groupement $C_4=O_8$ car les valeurs des angles dièdres ($C_4N_3C_2N_1$) et ($O_8C_4N_3C_2$) passent de 2° et 179° à l'état neutre vers 12° et 168° à l'état complexé.

Tableau B.II.9 : Les angles dièdres (en degrés) au voisinage immédiat du site de complexation Hg(II)

dans Hg(OH)L(H₂O)₂ (C1) et Hg(OH)L₂(H₂O) (C2).

| <div> <div>Ligand</div> <div>Angles Dièdres</div> </div> | Uracile | Thy-Uracile | I-Uracile | Br-Uracile | Cl-Uracile | F-Uracile |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $(\text{HgN}_3\text{C}_2\text{N}_1) \begin{cases} \text{C1} \\ \text{C2} \end{cases}$ | 177.0 176.9 | 179.8 176.7 | 179.9 177.0 | 178.3 177.2 | 179.7 176.7 | 179.6 177.1 |
| $(\text{HgN}'_3\text{C}'_2\text{N}'_1) \text{ (C}_2\text{)}$ | 178.3 | 178.3 | 177.4 | 178.1 | 177.9 | 178.8 |
| $(\text{HN}_1\text{C}_2\text{N}_3) \begin{cases} \text{C1} \\ \text{C2} \end{cases}$ | -178.9 -178.0 | -179.7 -178.7 | -178.2 -178.4 | -179.8 -179.1 | -179.9 -177.9 | -179.7 -177.9 |
| $(\text{OCHgOaN}_3) \begin{cases} \text{C1} \\ \text{C2} \end{cases}$ | 140.5 -131.9 | 141.0 -133.1 | 140.6 -139.4 | 140.4 -132.8 | 140.8 -133.2 | 141.4 -133.3 |
| $(\text{ObHgOaN}_3)(\text{C1})$ | -136.8 | -137.1 | -136.5 | -137.2 | -135.7 | -136.2 |
| $(\text{OaHgN}_3\text{C}_4) \begin{cases} \text{C1} \\ \text{C2} \end{cases}$ | -14.0 -18.6 | -13.7 -19.1 | -12.6 -18.8 | -12.9 -18.9 | -12.9 -19.4 | -13.8 -20.1 |
| $(\text{N}'_3\text{HgN}_3\text{Oa}) \text{ (C2)}$ | 135.6 | 136.5 | 135.7 | 135.2 | 135.3 | 136.6 |

B-II-4-a -β- Liaison ligand-Mercure (L-Hg)

Pour examiner la rigidité des liaisons covalentes de coordination formées entre l'ion mercurique Hg(II) et l'atome d'azote N_3 d'une part, et les atomes d'oxygène du groupement hydroxyl et des molécules d'eau d'autre part par le biais des doublets d'électrons libres et l'ion mercurique via les cases vacantes de sa couche de valence ($6s6p$)(figure B.II.7), nous avons rapporté dans les tableaux B.II.10 et B.II.11 les valeurs des longueurs de ces liaisons ($\text{N}_3\text{-Hg}$ et O-Hg) calculées en AM_1 pour les complexes $\text{Hg(OH)L(H}_2\text{O)}_2$ et $\text{Hg(OH)L}_2(\text{H}_2\text{O)}$.

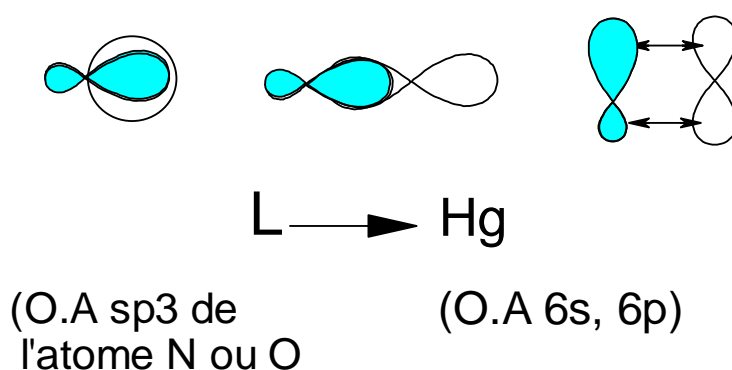


Figure B.II.7 : Liaison covalente de coordination L-Hg

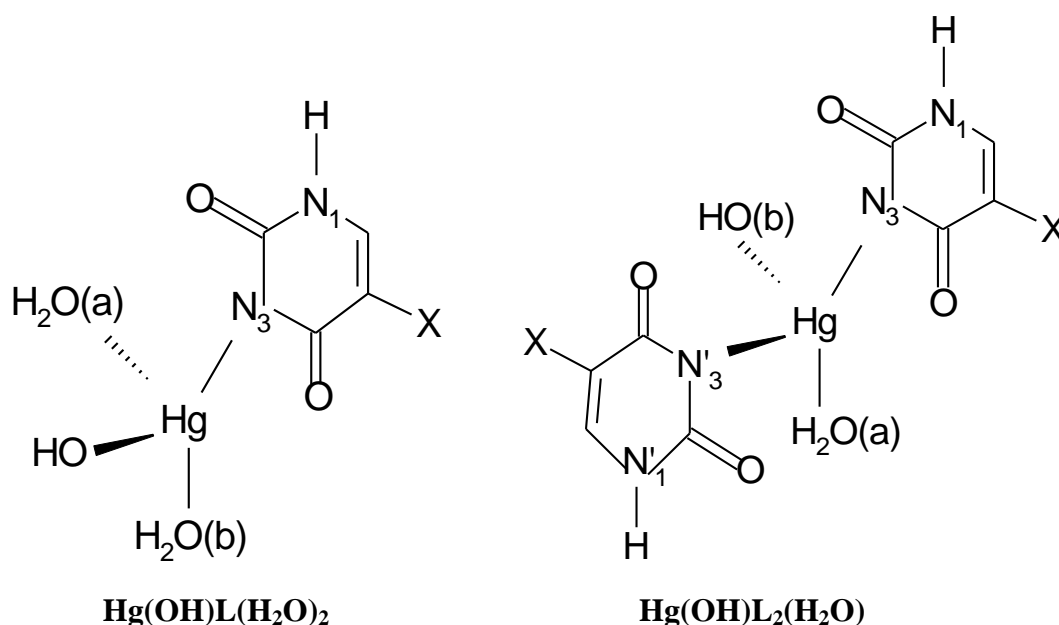


Tableau B.II.10 : La liaison M-L (en Å) dans les complexes Hg(OH)L(H₂O)₂.

| Ligand Liaison | Uracile | Thy-Uracile | I-Uracile | Br-Uracile | Cl-Uracile | F-Uracile |
|--------------------------------------|----------------|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Hg-N₃ | 2.370 | 2.369 | 2.372 | 2.373 | 2.375 | 2.378 |
| H₂O_a-Hg | 2.294 | 2.293 | 2.289 | 2.289 | 2.291 | 2.289 |
| HO-Hg | 2.222 | 2.222 | 2.220 | 2.221 | 2.220 | 2.219 |
| H₂O_b-Hg | 2.283 | 2.282 | 2.281 | 2.279 | 2.281 | 2.280 |

Tableau B.II-11: La liaison M-L (en Å) dans les complexes Hg(OH)L₂(H₂O).

| Ligand Liaison | Uracile | Thy-Uracile | I-Uracile | Br-Uracile | Cl-Uracile | F-Uracile |
|--------------------------------------|----------------|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Hg-N₃ | 2.368 | 2.367 | 2.369 | 2.371 | 2.373 | 2.379 |
| H₂O_a-Hg | 2.354 | 2.353 | 2.345 | 2.349 | 2.344 | 2.348 |
| HO_b-Hg | 2.249 | 2.249 | 2.246 | 2.249 | 2.246 | 2.247 |
| N'₃-Hg | 2.372 | 2.371 | 2.377 | 2.378 | 2.380 | 2.382 |

L'analyse des résultats de ces tableaux permet de conclure que l'effet de substituant est faiblement ressenti au niveau de la liaison M-L pour les espèces Hg(OH)L(H₂O)₂ où la variation de cette liaison ne dépasse pas 0.008 Å obtenue pour Hg(OH)FU) tandis que pour les espèces Hg(OH)L₂(H₂O), cet effet devient plus important puisque la variation de la liaison M-L atteint 0.010 Å dans le cas de Hg(OH)(FU)₂. Ceci laisse penser que l'électronégativité

élevée du fluor, transmise par conjugaison à travers le cycle pyrimidique, fragilise légèrement la liaison métal-ligand.

D'un autre côté, la liaison Hg-N est plus courte dans les complexes $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ que dans les complexes $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})$ et par conséquent plus rigide. Ce qui peut entraîner une différence de stabilité entre ces deux séries de complexes.

Par ailleurs et en comparaison avec les espèces mercuriques formées avec les acides phénoxyacétiques, la liaison O-Hg qui varie de 2.218 Å à 2.364 Å est plus rigide que la liaison N-Hg qui vaut 2.367 Å à 2.382 Å.

B-II-4-a - γ - Analyse énergétique des complexes mercuriques.

Pour l'analyse théorique de la stabilité des complexes $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})$ avec $\text{L} = \text{U}$, Thy, FU, CIU, BrU et IU (figure B.II-6 bis) nous avons calculé leurs enthalpies de formation consignées dans le tableau B.II-12.

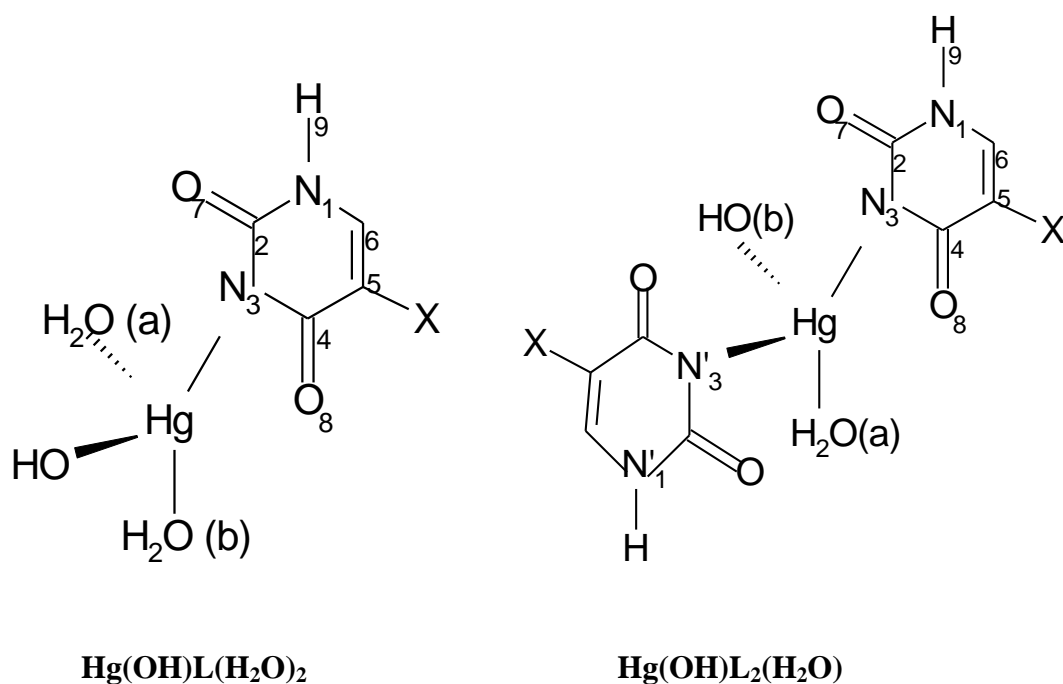


Figure B.II-6 bis : Schéma des complexes $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})$.

Tableau B.II-12 : Les enthalpies de formation ΔH_f (en kcal/mol) des complexes $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})$ calculées en AM_1 .

| ΔH_f Complexes | L = U | L = Thy | L = FU | L = ClU | L = BrU | L = IU |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ | -217,95 | -221,92 | -273.21 | -225.27 | -206,25 | -205,52 |
| $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})$ | -192,86 | -201,37 | -257,48 | -220.32 | -190,97 | -189,60 |

L'examen de ce tableau laisse apparaître, et conformément à l'expérience **(16)**, que l'ion mercurique donne une meilleure complexation dans les espèces $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2$ que dans les espèces $\text{Hg}(\text{OH})\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})$. Néanmoins, si expérimentalement les différents coordinats montrent une diminution de la stabilité des complexes en fonction de l'augmentation de l'électronégativité du substituant halogène, alors en AM_1 la comparaison des ΔH_f des différents complexes permet de déduire le classement de stabilité croissant suivant :



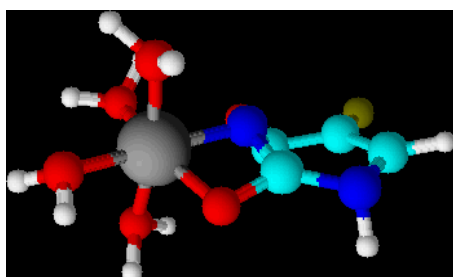
On peut donc conclure que la méthode AM_1 reproduit mieux l'effet de substituant dans le cas de la protonation que pour la complexation.

Nous remarquons aussi que ces complexes sont moins stables que les espèces obtenues avec les acides phénoxyacétiques étudiés. Ce qui peut se traduire par une affinité beaucoup plus importante de l'ion mercurique (acide mou) vis-à-vis de l'atome d'oxygène (base dure) de ces derniers qu'envers l'atome d'azote (base limite) de l'uracile et ses produits de substitution.

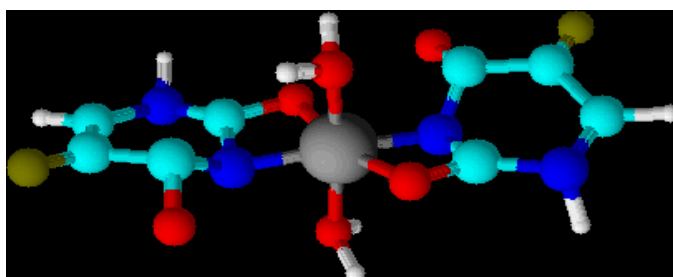
B-II-4-b- Complexation avec Zn(II).

D'après les données bibliographiques expérimentales **(5, 31, 38, 39)** sur la complexation des molécules de la thymine et des halogénouraciles avec l'ion $\text{Zn}(\text{II})$ (coordination 6), nous avons étudié les complexes du type $\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et

$\text{Zn}(\text{OH})_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{U}, \text{Thy}, \text{FU}, \text{CIU}, \text{BrU}$ et IU) considérés comme étant les plus stables et dans lesquels la liaison entre l'ion zincique (acide limite) et le ligand s'effectue à travers l'azote N_3 (base limite) et l'oxygène O_7 (base dure) (ce que nous avons prévu au niveau des charges nettes calculées en AM_1) et donnant ainsi lieu à des complexes bidendates octaédriques isolables.



$\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_4$



$\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

B-II-4-b -a- Aspect énergétique

Pour examiner théoriquement la stabilité de ces complexes, nous avons calculé en AM_1 leurs enthalpies de formation ΔH_f (tableau B.II.13) (figure B.II.8). Il est à signaler que pour les complexes $\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{L}_2$ nous avons pris en compte les deux isomères de position (I) et (II).

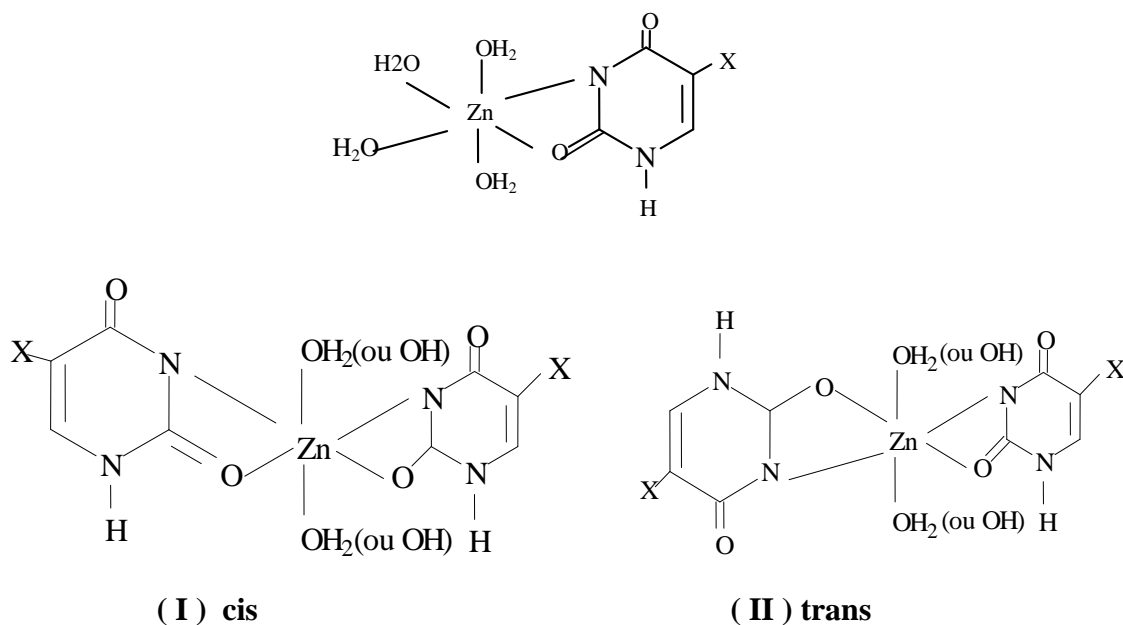


Figure B.II.8 : Schéma des complexes zinciques octaédriques.

Les calculs réalisés alors, pour tous ces complexes, ont donné des enthalpies de formation plus faibles pour l'isomère (II) et par conséquent ce dernier est le plus stable. Ceci peut être expliqué, pour l'isomère (I), par la répulsion des doublets électroniques libres des atomes d'oxygène qui se trouvent du même côté et dans le même plan à cause de l'hybridation sp_2 de l'atome d'oxygène. Par contre, pour la forme (II) où le doublet libre de l'atome d'azote est en dehors du plan, puisqu'il est hybridé sp_3 , donc il est plus distant de celui de l'atome d'oxygène et par la suite cette répulsion est plus faible.

Tableau B.II.13 : Enthalpies de formation (ΔH_f) des complexes $ZnL(H_2O)_4$, $ZnL_2(H_2O)_2$ et $Zn(OH)_2L_2$ calculées en AM₁.

| Complexes | ΔH_f (kcal /mol) | | | | | |
|---|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | L=U | L=Thy | L=FU | L=CIU | L=BrU | L=IU |
| $ZnL(H_2O)_4$ | -262.16 | -264,20 | -250,69 | -255,92 | -260,40 | -261,95 |
| Cis $ZnL_2(H_2O)_2$ | -252.05 | -254,57 | -239.98 | -243.73 | -247.16 | -248.81 |
| Trans | -259.63 | -262.98 | -245.03 | -248.34 | -254.12 | -258.27 |
| Cis $Zn(OH)_2L_2$ | -250.55 | -253.62 | -231.70 | -234.39 | -239.88 | -242.39 |
| Trans | -254.99 | -258.85 | -235.99 | -238.87 | -244.06 | -248.14 |

Il ressort de l'analyse de ce tableau que la capacité complexante de la thymine et l'uracile vis-à-vis du Zn(II) est plus importante que celle des 5-halogénouraciles. Et que la stabilité des complexes, en accord avec le résultat expérimental, augmente avec la diminution de l'électronégativité du substituant. En outre ces ligands montrent une meilleure stabilité dans les complexes $ZnL_2(H_2O)_2$ que dans $Zn(OH)_2L_2$. Ce qui est probablement dû au nombre de liaisons hydrogène qui est plus important dans $ZnL_2(H_2O)_2$ (2 liaisons H...O et 2 liaisons

H...N) que dans $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{L}_2$ (1 liaison H...O et 1 liaison H...N) (figure B.II.9) (tableau B.II-14).

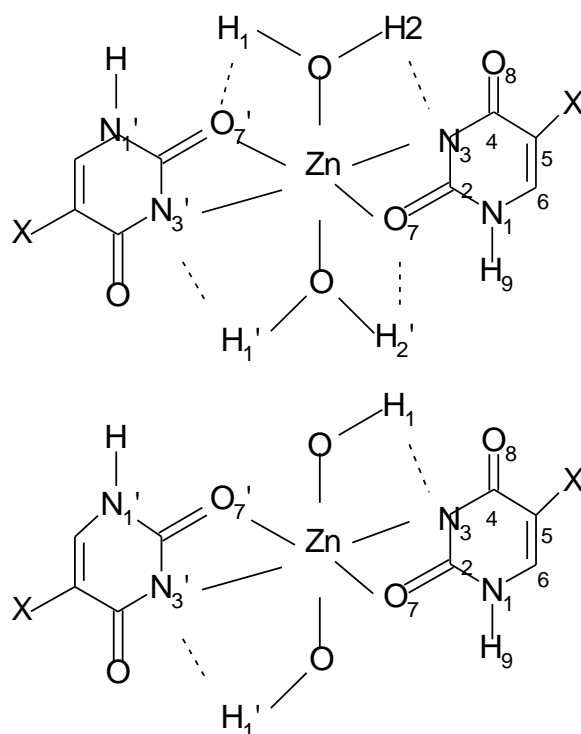


Figure B.II.9 : Liaisons hydrogène dans $\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{ZnL}_2(\text{OH})_2$.

Tableau B.II.14 : Liaisons hydrogène dans $\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{ZnL}_2(\text{OH})_2$.

| Complexes | Liaisons hydrogène (Å) | | | |
|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| $\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | $\text{H}_1\text{-O}_7$ | $\text{H}_2\text{-N}_3$ | $\text{H}_1'\text{-N}_3'$ | $\text{H}_2'\text{-O}_7$ |
| | 2.47 | 2.44 | 2.43 | 2.46 |
| $\text{ZnL}_2(\text{OH})_2$ | $\text{H}_1\text{-N}_3$ | $\text{H}_1'\text{-N}_3'$ | - | - |
| | 2.43 | 2.42 | - | - |

La méthode AM_1 , comme dans le cas des acides phénoxyacétiques, est donc plus fiable pour les espèces zinciques qu'avec les complexes mercuriques puisque les calculs AM_1 n'ont reproduit que partiellement le sens d'évolution de la stabilité expérimentale de ces derniers en fonction de l'effet du substituant.

A la lumière des valeurs des enthalpies de formation, nous pouvons aussi conclure que les complexes zinciques sont beaucoup plus stables que leurs homologues mercuriques, sauf dans le cas du Fluorouracile. En effet, l'électronégativité élevée du fluor, semble stabiliser les complexes mercuriques mieux que les espèces zinciques. Ceci signifie que vis-à-vis de ces molécules (N base limite et O base dure) Zn(II) (acide limite) est un chélatant meilleur que l'ion Hg(II) (acide mou). Et par voie de conséquence, les espèces mercuriques seront plus dégradables dans l'environnement.

Par ailleurs, les complexes zinciques formés avec les uraciles sont beaucoup moins stables que ceux obtenus avec les acides phénoxyacétiques. La tension du cycle à quatre centres formé suite à la coordination avec l'ion zincique peut être à l'origine de la destabilisation des espèces zinciques bidendates par rapport aux complexes monodendates formés avec les pesticides. En effet, les angles (ZnN_3C_2), (ZnO_7C_2) et (O_7ZnN_3) (figure B.II.8 bis) valent environ respectivement 60.3° , 95.4° et 87.3° dans les complexes $\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{ZnL}_2(\text{OH})_2$.

Ce résultat permet donc d'avancer que l'ion zincique présente un pouvoir chélatant beaucoup plus important envers ces herbicides qu'avec l'uracile et ses cinq substituants.

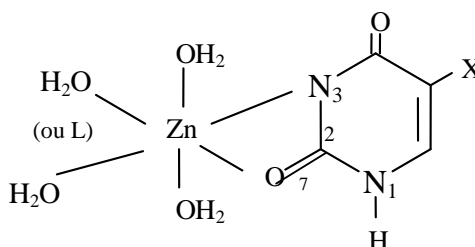


Figure B.II.8 bis

B-II-4-b –β- Aspect structural

Sur le plan structural, et en ce qui concerne les modifications des paramètres géométriques subites par les coordinats sous l'effet de la complexation, il est à signaler que c'est surtout la liaison $\text{O}_7\text{-C}_2$ qui a varié vu son voisinage immédiat du site de complexation (tableau B.II.15). En effet, cette liaison subit un allongement qui atteint 0.046 \AA pour les halogénouraciles dans

le cas de F-Uracile et atteint 0.049 Å pour les molécules de l'uracile et la thymine et ce dans les complexes ZnL et ZnL₂. Quant aux angles plans α (O₇C₂N₁) et β (N₃C₂N₁) (tableau B.II.16), ils ont varié sans changement d'hybridation pour l'atome de carbone C₂ puisque α et β ont gardé des valeurs de l'ordre de 120° caractérisant l'hybridation sp₂ qu'avait cet atome avant la complexation. Et il en est de même pour l'angle γ (C₄N₃C₂) qui a subi une légère ouverture tout en restant de l'ordre de 120°.

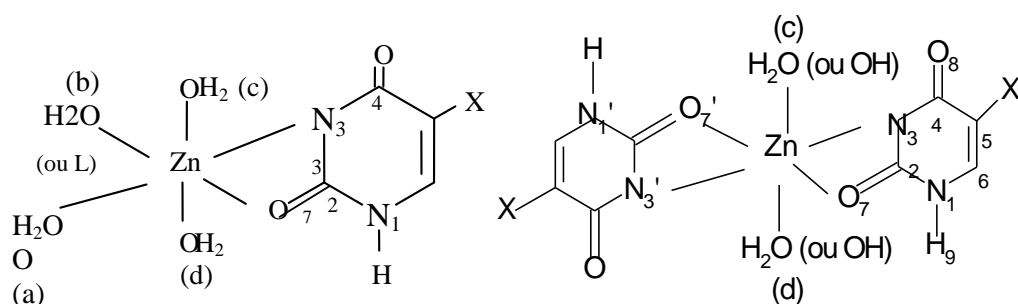


Figure B.II.8 bis

Tableau B.II.15 : Longueurs de liaison O₇-C₂ (en Å) à l'état neutre et complexé.

| Ligand Espèce neutre ou complexée | Uracile O ₇ -C ₂ | Thy-Uracile O ₇ -C ₂ | I-Uracile O ₇ -C ₂ | Br-Uracile O ₇ -C ₂ | Cl-Uracile O ₇ -C ₂ | F-Uracile O ₇ -C ₂ |
|--|---|---|---|--|--|---|
| UX | 1.249 | 1.249 | 1.244 | 1.243 | 1.244 | 1.243 |
| ZnL(H ₂ O) ₄ | 1.289 | 1.288 | 1.265 | 1.268 | 1.271 | 1.269 |
| ZnL ₂ (H ₂ O) ₂ | 1.298 | 1.299 | 1.267 | 1.276 | 1.279 | 1.288 |
| ZnL ₂ (OH) ₂ | 1.297 | 1.298 | 1.266 | 1.274 | 1.281 | 1.289 |

Tableau B.II.16 : Angles de liaisons α ($O_7C_2N_1$), β ($N_3C_2N_1$) et γ ($C_4N_3C_2$) (en degrés) à l'état neutre et complexé.

| Ligand Angle (°) Espèce neutre ou complexée | Uracile | | | Thy-Uracile | | | I-Uracile | | | Br-Uracile | | | Cl-Uracile | | | F-Uracile | | |
|--|----------|---------|----------|-------------|---------|----------|-----------|---------|----------|------------|---------|----------|------------|---------|----------|-----------|---------|----------|
| | α | β | γ | α | β | γ | α | β | γ | α | β | γ | α | β | γ | α | β | γ |
| UX | 119.9 | 118.2 | 122.6 | 121.8 | 118.1 | 122.8 | 122.5 | 118.3 | 123.3 | 122.4 | 117.9 | 123.2 | 122.1 | 117.6 | 123.4 | 121.7 | 115.4 | 123.2 |
| ZnL(H₂O)₄ | 121.8 | 120.3 | 120.3 | 122.9 | 120.4 | 120.9 | 123.4 | 120.7 | 121.5 | 123.6 | 120.2 | 121.3 | 123.3 | 119.8 | 121.6 | 122.7 | 117.5 | 121.3 |
| ZnL₂(H₂O)₂ | 122.4 | 122.5 | 118.7 | 123.8 | 121.7 | 119.1 | 124.3 | 122.1 | 119.6 | 123.9 | 121.6 | 119.3 | 123.6 | 121.1 | 119.7 | 122.9 | 118.7 | 119.4 |
| ZnL₂(OH)₂ | 122.3 | 121.9 | 119.4 | 123.4 | 121.1 | 119.7 | 124.1 | 121.8 | 119.7 | 123.8 | 121.4 | 119.5 | 123.5 | 120.8 | 119.8 | 122.8 | 119.3 | 119.5 |

Par ailleurs, la coordonnée cartésienne z des atomes, directement liés au centre de complexation, N_3 , O_7 , N'_3 , O'_7 , O_a , O_b , O_c et O_d , montre que la structure octaédrique des espèces ZnL et ZnL_2 est légèrement déformée. Ainsi dans le cas, par exemple, des complexes $(Thy-U)Zn(H_2O)_4$ et $(UI)_2Zn(OH)_2$ (tableau B.II.17), l'écart entre les coordonnées Z_{N_3} , Z_{C2} , Z_{O_7} , Z_{Zn} , $Z_{N'_3}$ et $Z_{O'_7}$ dans $(UI)_2Zn(OH)_2$ (respectivement Z_{N_3} , Z_{C2} , Z_{O_7} , Z_{Zn} , Z_{O_a} et Z_{O_b} pour $(Thy-U)Zn(H_2O)_4$) des atomes constituant la base de l'octaèdre, atteint 0.006 Å au lieu d'être nul. Et les coordonnées Z_{O_c} et Z_{O_d} , des atomes situés aux deux sommets de l'octaèdre ont des signes opposés mais leurs valeurs absolues qui devaient être égales sont différentes.

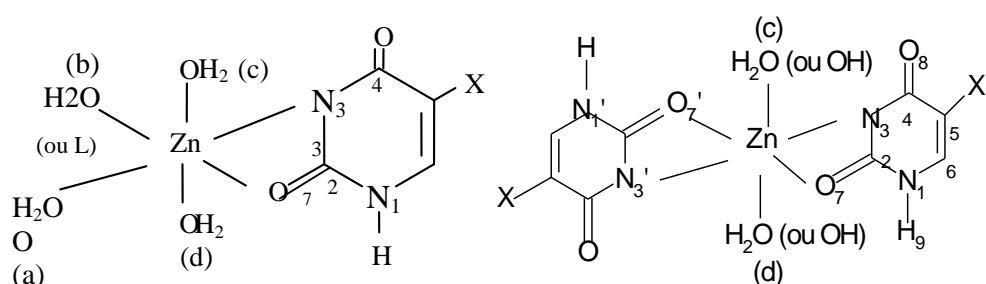


Tableau B.II.17: Coordonnée cartésienne z des atomes entourants $Zn(II)$ dans $(ThyU)Zn(H_2O)_4$ et $(UI)_2Zn(OH)_2$.

| Complexe | Z_{N_3} | Z_{C2} | Z_{O_7} | Z_{Zn} | Z_{O_a} ou $Z_{N'_3}$ | Z_{O_b} ou $Z_{O'_7}$ | Z_{O_c} | Z_{O_d} |
|---------------------|-----------|----------|-----------|----------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|-----------|
| $(Thy-U)Zn(H_2O)_4$ | 0.003 | 0.004 | 0.005 | 0.001 | 0.008 | 0.011 | 2.235 | -2.199 |
| $(UI)_2Zn(OH)_2$ | 0.001 | 0.003 | -0.004 | 0.002 | 0.002 | -0.003 | 2.290 | -2.237 |

Quant à l'effet de substitution de l'hydrogène en position C₅, du cycle pyrimidique, par un halogène ou un méthyl, sur les liaisons Zn-N et Zn-O formées au sein de ces complexes entre l'ion Zn(II) et les différents ligands (tableaux B.II.17, B.II.18 et B.II.19), il paraît qu'il se manifeste plus dans les complexes du F-Uracile. En effet, la variation de ces deux liaisons par rapport à celles de l'Uracile atteignent, respectivement, 0.05 Å dans Zn(UF)₂(H₂O)₂ et Zn(UF)₂(OH)₂ et 0.015 Å dans Zn(UF)(H₂O)₄.

Tableau B.II.17: La liaison M-L (en Å) dans les complexes Zn(H₂O)₄L.

| Ligand Liaison | Uracile | Thy-Uracile | I-Uracile | Br-Uracile | Cl-Uracile | F-Uracile |
|---------------------------|----------------|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Zn-N₃ | 2.367 | 2.366 | 2.369 | 2.370 | 2.372 | 2.382 |
| O₇-Zn | 2.283 | 2.282 | 2.283 | 2.286 | 2.290 | 2.296 |
| O_a-Zn | 2.285 | 2.239 | 2.241 | 2.240 | 2.239 | 2.235 |
| O_b-Zn | 2.258 | 2.238 | 2.246 | 2.242 | 2.236 | 2.236 |
| O_c-Zn | 2.243 | 2.235 | 2.229 | 2.227 | 2.244 | 2.234 |
| O_d-Zn | 2.204 | 2.199 | 2.199 | 2.197 | 2.192 | 2.194 |

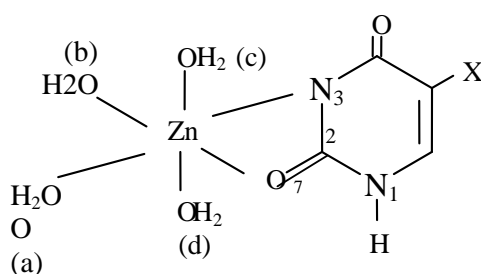


Tableau B.II.18 : La liaison M-L (en Å) dans les complexes $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2$.

| Ligand Liaison | Uracile | Thy-Uracile | I-Uracile | Br-Uracile | Cl-Uracile | F-Uracile |
|--------------------------|---------|-------------|-----------|------------|------------|-----------|
| Zn-N₃ | 2.368 | 2.367 | 2.369 | 2.371 | 2.373 | 2.418 |
| O₇-Zn | 2.285 | 2.283 | 2.287 | 2.288 | 2.291 | 2.302 |
| O_c-Zn | 2.318 | 2.319 | 2.290 | 2.337 | 2.385 | 2.394 |
| O_{7'}-Zn | 2.284 | 2.282 | 2.286 | 2.287 | 2.292 | 2.299 |
| N_{3'}-Zn | 3.372 | 2.371 | 2.377 | 2.378 | 2.380 | 2.417 |
| O_d-Zn | 2.322 | 2.323 | 2.337 | 2.341 | 2.358 | 2.389 |

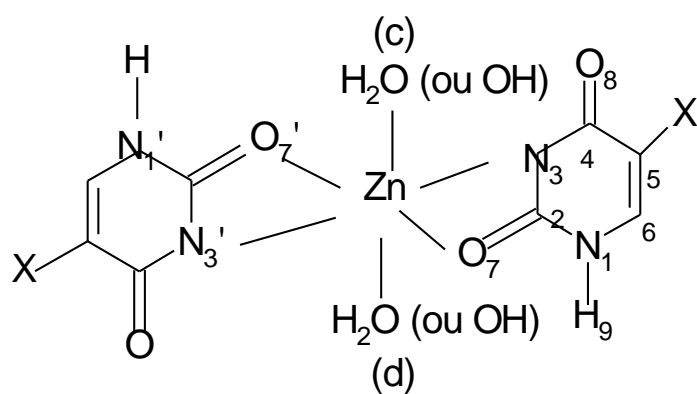


Tableau B.II.19 : La liaison M-L (en Å) dans les complexes $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{L}_2$.

| Ligand Liaison | Uracile | Thy-Uracile | I-Uracile | Br-Uracile | Cl-Uracile | F-Uracile |
|---------------------------|----------------|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Zn-N₃ | 2.366 | 2.365 | 2.367 | 2.369 | 2.371 | 2.417 |
| O₇-Zn | 2.284 | 2.282 | 2.286 | 2.289 | 2.293 | 2.301 |
| O_c-Zn | 2.316 | 2.317 | 2.288 | 2.336 | 2.381 | 2.392 |
| O_{7'}-Zn | 2.283 | 2.284 | 2.285 | 2.288 | 2.294 | 2.298 |
| N_{3'}-Zn | 2.370 | 2.368 | 2.371 | 2.374 | 2.377 | 2.418 |
| O_d-Zn | 2.320 | 2.321 | 2.334 | 2.357 | 2.359 | 2.386 |

Par ailleurs, dans les espèces $\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{L}_2$, les liaisons $\text{N}_{3'}\text{-Zn}$ et $\text{N}_3\text{-Zn}$ sont pratiquement du même ordre et il en est de même pour les liaisons $\text{O}_7\text{-Zn}$ et $\text{O}_{7'}\text{-Zn}$. Et vu la différence d'électronégativité entre l'azote et l'oxygène, la rigidité est plus importante pour Zn-O que pour Zn-N .

D'un autre côté et en comparaison avec les complexes zinciques obtenus avec les acides phénoxyacétiques et dans lesquels la liaison Zn-O varie entre 2.095 Å et 2.341 Å est donc plus rigide que Zn-O des complexes des uraciles variant entre 2.282 Å et 2.394 Å.

Références bibliographiques

- (1) J. Joller, Wat. Pollut. Cont. Fed., 47 (1975) 601.
- (2) C. J. Morris, N. Ram, B. Baum, E. Wajon. «Report to the US environmental protection agency»EPA, 600(2) (1980) 80.
- (3) M Aliskandarani, E Vernus, C Comel, J Jose, M Petit-Rame. Analisis 23, 17-22, 1995.
- (4) N. Itoh, H. Yamada. Biochem., 26 (1987) 282.
- (5) C. Heidelberger, Prog. Nucleic Acid Res. Molec. Biol., 4 (1965), 1.M. M. TAQUIKHAN et C. R. KRISHNAMOORTHY, J. Inorg. Chem. Nuc., 710-714, 36, 1974.
- (6) Publication No. Environmental Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 37830, U.S.A., April 1976.
- (7) G. R. Southworth. Water Resarch, 10 (1976) 967.
- (8) Dunn, Smith, Biochem. J., 67 (1957) 494.
- (9) V. Noskov, A. Matsuda, H. Hayatsu. Mutation Research., 308 (1976) 43.
- (10) T. Atbir, A. Assabbane, M. Elamine, Y. Ait-Ichou, M. Petit-Ramel, A. Albourine, Bull. Electrochem., 18 (7) (2002) 305.
- (11) J. L. Lucas Vas, T. Atbir, A. Albourine, M. Petit-Ramel, J. Chem. Research (S), 1997, 280.
- (12) S. J. Martin, H. H. IAN, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 3737.
- (13) P. O. Löwdin, Adv. Quntum. Chem., 2 (1965) 213.
- (14) B. Pullman, A. Pullman, Adv. Heterocycl. Chem., 13 (1971) 77.
- (15) S. J. Kwiatkowski, B. Pullman, Adv. Heterocycl. Chem., 18 (1975) 199.
- (16) J. M. Nowak, K. Szczepaniak, A. Barski, D. Shugar Naturforsh., C : Biosci., 33C (1978) 876.
- (17) D. Shugar, K. Szczepaniak, Int. J. Quantum Chem., 20 (1981) 573.
- (18) G. Ferenczy, L. Harsanyi, B. Rozsonдай, I. Hargittai, J. Mol. Struct., 140 (1986) 71.
- (19) H. Ruterjans, E. Kaun, E. W. Hull, H. H. Limbach, Nucleic. Acids Res., 10 (1982) 7027.

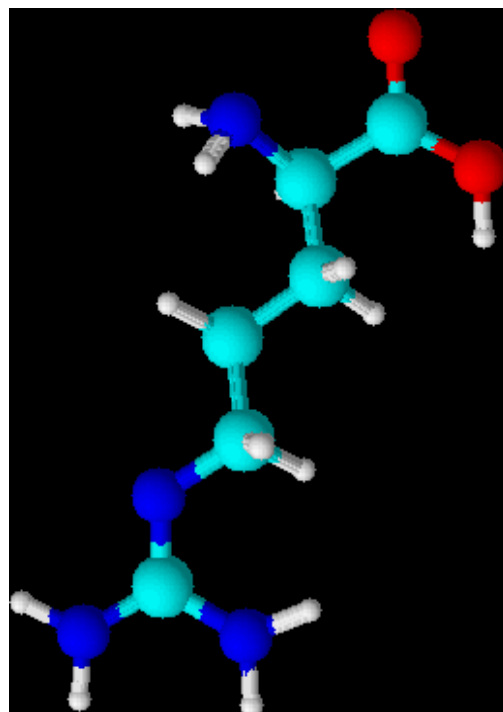
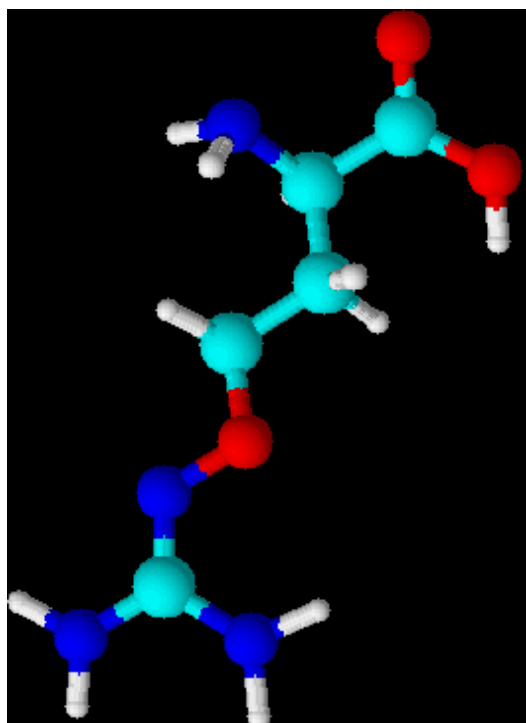
- (20) Y. Tsuchiya, T. Tamura, M. Fujii M., J. Chem. Phys., 92 (1988) 1760.
- (21) B. B. Brady, A. L. Prteanu, H. D. Leavy, Chem. Phys. Lett., 147 (1988) 538.
- (22) S. Chin, I. Scot, K. Szczepaniak, B. W. Person, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 3415.
- (23) D. YE. Radchenko, G. G. Scheina, A. N. Smorygo, P. Yu. Lagoi, J. Mol. Struct., 116 (1984) 387.
- (24) J. U. Norinder, J. Mol. Struct., 151 (1987) 259.
- (25) R. Czerminski, B. Lesyng, A. Pohorille, Int. J. Quntum Chem., 16 (1979) 605.
- (26) M. Saunders, A. G. Webb, S. M. Tute, J. Mol. Struct., 158 (1987) 69.
- (27) A. Buda, A. Sygula, J. Mol. Struct. (Theochem), 92 (1983) 255.
- (28) J. T. Zielinski, R. Rein, Int. J. Quantum Chem., 14 (1978) 851.
- (29) S. J. Martin, H. H. Ian, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 3737.
- (30) D. Voet, A. Rich, Prog. Nucl Acid Res Mol. Biol., 10 (1970) 196.
- (31) J. L. Lucas Vas, T. Atbir, A. Albourine, M. Petit-Ramel, Analusis, 24 (1996) 303.
- (32) ATBIR, Thèse Agadir, 1997.
- (33) H. Eljazouli, A. Lacherai, M. Petit-Ramel, A. Albourine, Phys. Chem. News., 15, 100 (2004).
- (34) M. Graffeuil, J. F. Labarre, J. Mol. Str., 23 (1975) 65.
- (35) T.B. ROSSMAN, Environ. Health. Perspect., 40, 189, 1981.
- (36) R. M'BOUNGOU, M. PETIT-RAMEL., G. THOMAS-DAVID, G. PERICHET et B. POUYET, Can. J. Chem., 65, 1479, 1987.
- (37) R. M'BOUNGOU, M. PETIT -RAMEL., G. THOMAS-DAVID, G. PERICHET et B. POUYET, Can. J. Chem., 67, 973, 1989.
- (38) SINGH et GHOSE, Inorganica Chemica Acta, 13, 5°-52, 1988.
- (39) N. V. NAZIMOVA, G. N. TISHCHENKO, I. V. NIKITINA, YU. A. ERSHOV et E. M. KAZMINA, Cristallographica, 32, 1404-1409, 1987.

CHAPITRE B.III

PROTONATION ET COMPLEXATION

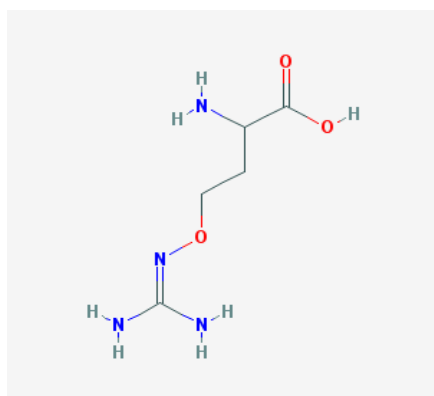
DES ACIDES AMINES

LA L-CANAVANINE ET LA L-ARGININE

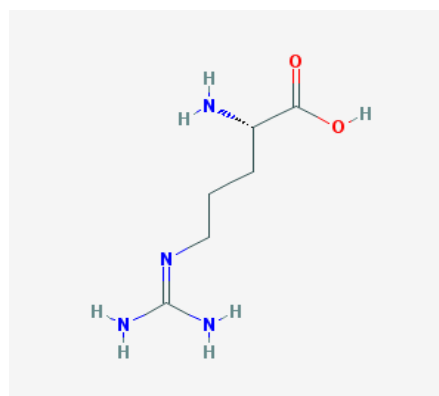


INTRODUCTION

L'utilisation des protéines végétales tend à s'amplifier au fil des années et dans ce contexte nous nous sommes intéressés à un acide aminé de soja et de luzerne, la l-canavanine. La l-canavanine ou acide amino-2 (guanidinoxy)-4 butyrique, analogue structural de la l-arginine (**1, 2**) entre dans la composition de certaines plantes et légumineuses telles que



L-canavanine



L-arginine

le soja, la luzerne et le trèfle (**3, 4**). Elle a été isolée en 1929 à partir de farine « jack bean » par TOMIYAMA et coll. (**5**). Spécifiquement, la l-canavanine est un antimétabolite de la l-arginine. On en trouve dans les plantes du genre **Sutherlandia**. Elle protège la plante de divers insectes prédateurs.



**Le soja
(plante)**



**Le soja
(grains)**



**La luzerne
(plante)**



**La luzerne
(grains)**



Sutherlandia

La l-canavanine est généralement présentée comme composé toxique des protéines végétales. Cette toxicité due à sa ressemblance structurale avec la l-arginine est liée à deux mécanismes qui sont l'inhibition des enzymes du métabolisme de la l-arginine et la dénaturation des propriétés fonctionnelles des protéines où elle se trouve incorporée (2). Elle induit aussi des lésions analogues à celle provoquées par le cadmium sur les protéines ribonucléiques (2). Ceci justifie l'intérêt du contrôle de qualité qui devrait permettre de vérifier son absence dans les protéines végétales destinées à l'alimentation humaine ou animale.

Si la l-canavanine a été largement étudiée expérimentalement (6-9) alors théoriquement nous ne disposons d'aucune donnée bibliographique concernant la complexation de ces deux acides avec les ions métalliques.

C'est dans cette optique que nous nous sommes intéressés à l'étude théorique de la dissociation protonique et des interactions de la l-canavanine et de la l-arginine avec un métal de transition essentiel à la vie, le zinc (II) ainsi qu'un ion toxique se trouvant dans le sol, le mercure (II). Cela apportera des conclusions nécessaires à l'interprétation de la différence mise en évidence lors de l'étude expérimentale (4, 10) des équilibres protoniques en solution de la l-canavanine et de la l-arginine, ce qui nous semble tout aussi important. Et par conséquent contribuera à enrichir la bibliographie qui est, à notre connaissance, pauvre en données théoriques sur la complexation avec des métaux lourds.

L'étude expérimentale des équilibres de protonation de la l-canavanine et de la l-arginine, réalisée par ALBOURINE (11) a mis en évidence une différence importante au niveau de l'ordre de protonation des trois groupements fonctionnels (carboxylique, guanidyle et amino) des deux molécules comme le montre les résultats cités dans le tableau B.III-1 (11).

Tableau B.III-1 : Constantes de stabilité protoniques successives de la l-canavanine et de la l-arginine à T = 298K.

| Groupement | Formule | l-canavanine Log K | l-arginine Log K |
|------------------|--|-----------------------|---------------------|
| Gr. carboxylique | -COOH | 2,15 | 2,22 |
| Gr. guanidyle | $ \begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{NH} \text{---} \end{array} $ | 6,98 | 11,58 |
| Gr. amino | —NH ₂ | 9,16 | 8,98 |

Ce qui permet de donner les ordres de protonation des différents groupements comme suit :

* **L-canavanine** : gr.amino > gr. guanidyle > gr. carboxylate.

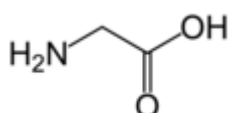
* **L-arginine** : gr. guanidyle > gr. amino > gr. carboxylate.

Le présent travail vise à compléter cette étude par une approche quantique relative aux affinités protoniques et métalliques (Hg(II) et Zn(II)) de chaque acide aminé, sous ses différentes formes protonées et complexées. Aussi, une analyse des charges atomiques a été menée en comparaison avec les données énergétiques et une analyse structurale en particulier des liaisons formées entre les sites de complexation et les ions Hg(II) et Zn(II). A chaque étape de calcul, nous nous attacherons à établir une comparaison entre les deux acides aminés et à interpréter les données électroniques des molécules ainsi obtenues.

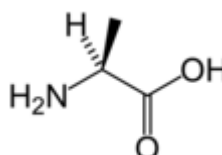
Pour chaque étape d'analyse, une étude d'aminoacides simples (glycine et alanine) sera examinée.

B-III-1- ANALYSE DES AFFINITES PROTONIQUES

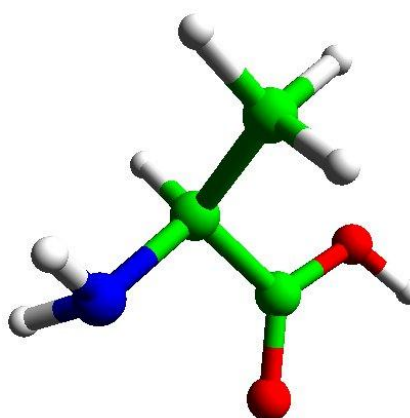
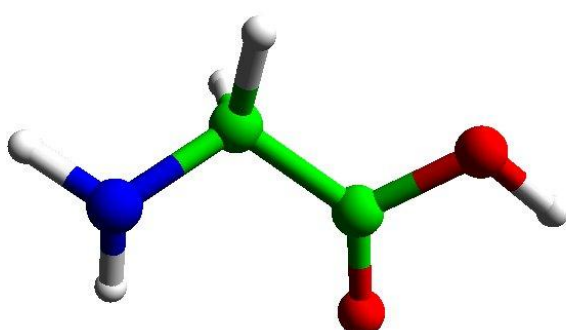
B-III-1-a- La glycine et l'alanine



Glycine



Alanine



Le tableau III-2 laissent apparaître les valeurs des affinités protoniques des groupements carboxylique et aminé de la glycine et d'alanine. On constate que, d'une part, l'affinité protonique diminue sous l'effet donneur du substituant méthyl, en α de la fonction acide, en passant de la glycine à l'alanine sauf dans le cas où l'affinité protonique est calculée à partir de l'état neutre des molécules où celle-ci est sensiblement la même pour la glycine et l'aniline. D'autre part, l'affinité de la fonction amine augmente énormément en passant de l'état neutre à l'état déprotoné du groupement carboxylique. Cela peut être justifié par les liaisons hydrogène H_8-O_4 et $H_{11}-O_4$ (figure B.III.1) dans la glycine et l'alanine, respectivement qui sont plus rigides à l'état déprotoné (2.471 Å et 1.957 Å) qu'à l'état neutre (2.666 Å et 2.551 Å) et par conséquent la population électronique de l'atome d'azote de la fonction amine augmente.

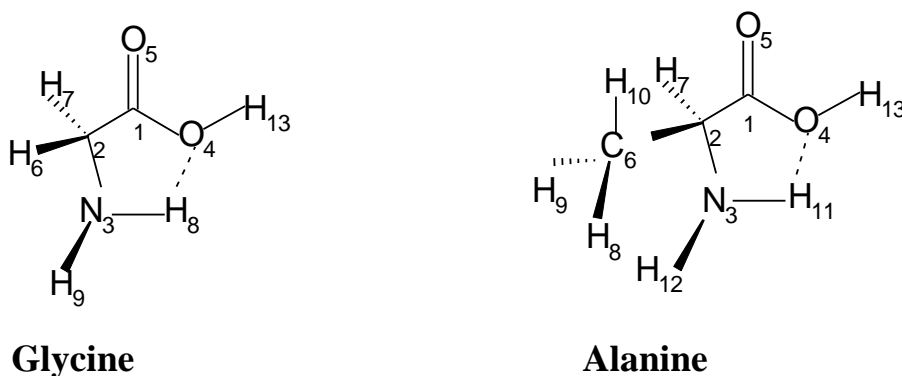


Figure B.III.1

Tableau B.III.2 : Affinités protoniques (AP) calculées en AM₁ de la glycine et d'alanine.

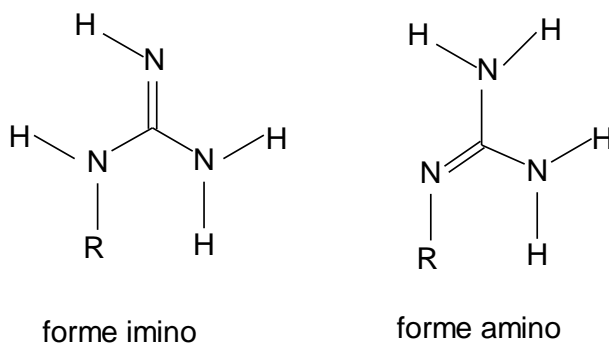
| Molécule | AP (gr. carboxyl) | AP (gr. amine) | |
|----------------|----------------------|-------------------|--------|
| | | MN (*) | MD |
| Glycine | 355.34 | 206.86 | 319.86 |
| Alanine | 346.50 | 207.23 | 309.59 |

(*) MN : à partir de la molécule neutre.

MD : à partir de la molécule déprotonée.

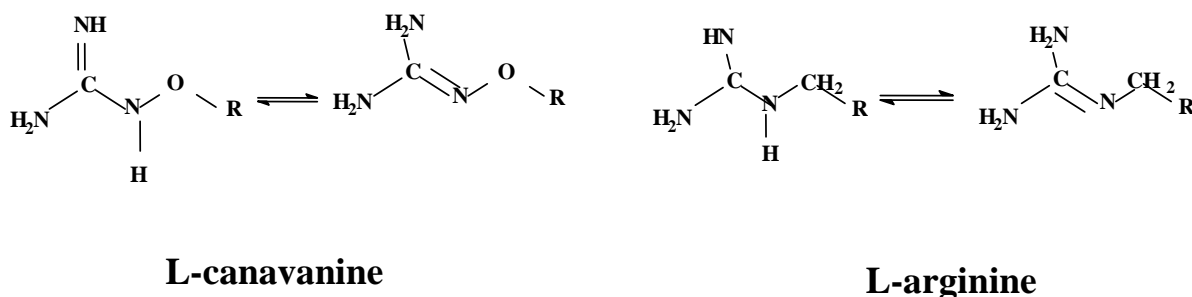
B-III-1-b - La l-canavanine et la l-arginine

Vu le phénomène de tautomérie au niveau du groupement guanidyl, nous avons comparé la stabilité de ces deux molécules en tenant compte des formes imino et amino :



Ainsi en calculant les enthalpies de formation de la l-canavanine et d'arginine pour les deux formes, on constate que la stabilité de ces molécules augmente d'environ 12 kcal/mol en passant de la forme imino à la forme amino. Par conséquent, pour la suite de notre travail nous allons adopter la forme amino.

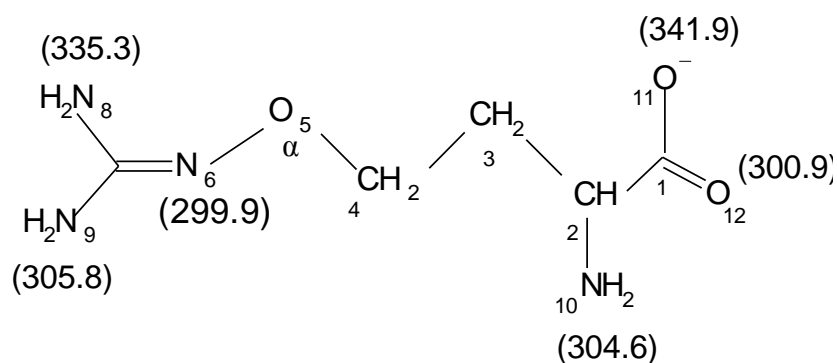
Ceci rejoint parfaitement les travaux de Boyar et al. (12) sur les structures à l'état solide de ces acides aminés :



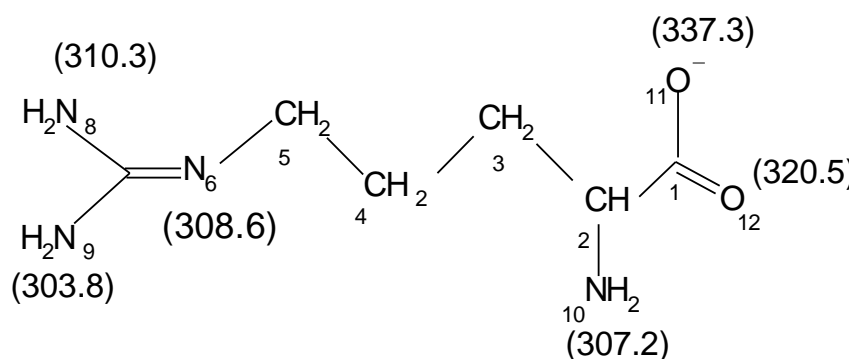
Pour les deux molécules, l'équilibre tautomérique évolue vers la forme amino.

Par ailleurs, pour la détermination des affinités protoniques des différents groupements de la l-canavanine et la l-arginine des calculs antérieurs (13,14) ont montré que lorsque la molécule est protonée son affinité protonique est faible. Ce résultat conforte celui qu'on a obtenu dans le cas de la glycine et d'alanine. En effet, l'affinité protonique du groupement amine a augmenté de plus que 100 kcal/mol lorsque la fonction acide est déprotonée.

Ceci nous incite à calculer les affinités protoniques des différents groupements à l'état déprotoné. Les valeurs obtenues pour chaque site dans les deux molécules sont représentées dans la figure B.III.2.



L-canavanine

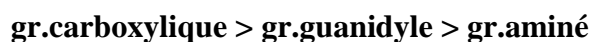


L-arginine

Figure B.III.2 : Affinités protoniques des différents groupements de la l-canavanine et la l-arginine (en kcal/mol).

En comparaison avec la glycine et l'alanine, nous remarquons que la présence du groupement guanidyl dans la l-canavanine et la l-arginine a diminué leurs affinités protoniques d'environ 18 et 12 kcal/mol, par rapport à la glycine, respectivement pour les groupements carboxylique et aminé de la l-arginine tandis que la présence de l'atome d'oxygène O_α dans la l-canavanine a rendu cette diminution moins importante d'environ 4 kcal/mol pour le groupement carboxyl et sensiblement du même ordre pour la fonction amine.

D'après les valeurs des affinités protoniques des trois groupements fonctionnels dans les deux acides aminés nous pouvons déduire l'ordre de protonation suivant :



Nous constatons d'une part que nous obtenons le même ordre pour la 1-canavanine et pour la 1-arginine. Ainsi, l'introduction de l'atome d'oxygène en α du groupement guanidyle de la 1-canavanine ne modifie pas l'ordre de protonation de ces groupements par rapport à ceux de la 1-arginine.

D'autre part l'ordre obtenu en AM_1 est l'inverse de celui obtenu expérimentalement. Ceci est probablement dû au phénomène de solvation qui permet une meilleure stabilisation des molécules ce qui peut inverser l'ordre des affinités protoniques.

Nous remarquons aussi que vu la proximité du groupement guanidyl de l'atome d'oxygène O_α de la 1-canavanine, les affinités protoniques des atomes d'azote de ce groupement sont plus affectées que celles des fonctions carboxylique et amine en passant de la 1-arginine à la 1-canavanine. En effet, la variation de l'affinité protonique atteint 25 kcal/mol pour l'atome N_8 , tandis que pour les deux autres groupements cette variation ne dépasse pas 4 kcal/mol. En outre, les atomes N_8 et N_9 qui sont sensiblement équivalents dans la 1-arginine, deviennent très différents dans la 1-canavanine car la différence de leurs affinités protoniques atteint 30 kcal/mol. Cela met en évidence le transfert de l'effet inductif de l'atome d'oxygène O_α vers les atomes N_8 et N_9 à travers la liaison π .

Nous pouvons donc conclure que le calcul théorique fait apparaître une différence entre la 1-canavanine et la 1-arginine puisque les valeurs des affinités protoniques sont plus ou moins modifiées suivant la position du groupement considéré dans la molécule.

Et en comparaison avec les deux autres familles de polluants, nous constatons que l'affinité protonique du groupement carboxylique de la 1-canavanine et la 1-arginine est plus faible que celle du même groupement dans les acides phénoxyacétiques. De même pour les uraciles, où le site de protonation est un atome d'azote, l'affinité protonique est largement supérieure à celle de l'azote des groupements aminé et guanidyl.

B-III-2 –ANALYSE DES CHARGES ATOMIQUES.

B-III-2-a –La glycine et l’alanine

En comparant les charges nettes des deux molécules (figure B.III.3), nous constatons que l’effet donneur du groupement méthyl affecte de manière assez notable la charge nette de l’atome d’azote vu leur proximité. Cet effet influence aussi les charges nettes des atomes d’oxygène de la fonction acide. Par ailleurs, la charge nette de l’azote est plus négative que celle de l’oxygène du groupement OH.

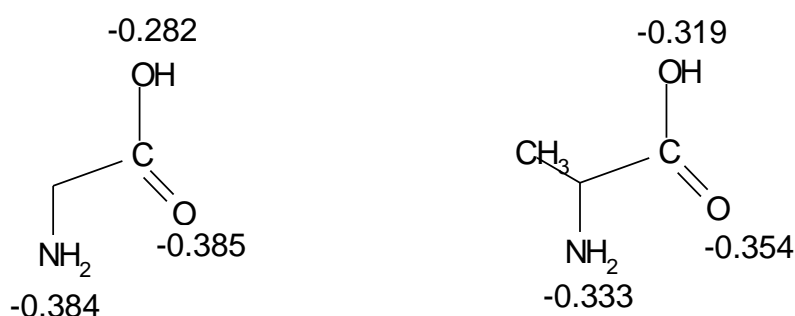


Figure B.III.3 : Charges atomiques nettes des hétéroatomes des molécules neutres.

Par ailleurs, la charge nette de l’azote est plus négative que celle de l’oxygène du groupement OH. Cela conduit donc à l’ordre protonique suivant :

Gr. carboxylique < gr. amine

qui est, contrairement à l’affinité protonique, conforme aux résultats expérimentaux (15-18) (tableau B.III.3).

Tableau B.III.3 : Charges nettes Q, affinités protoniques AP calculées en AM₁ et constantes de stabilité protonique K expérimentales.

| Molécule | Q | | AP (gr. carboxyl) | AP (gr. amine) | | LogK (exp) (15-18) | |
|----------------|--------|--------|----------------------|-------------------|--------|--------------------|---------------------|
| | N | O | | MN | (*) MD | Gr.COOH | Gr. NH ₂ |
| Glycine | -0.384 | -0.282 | 355.34 | 206.86 | 319.86 | 2.35 | 9.65 |
| Alanine | -0.333 | -0.319 | 346.50 | 207.23 | 309.59 | 2.39 | 9.84 |

B-III-2-b- La l-canavanine et la l-arginine

Nous représentons la partie caractéristique des molécules de l-canavanine et de l-arginine avec la charge de chaque atome (figure B.III.4).

La comparaison des charges atomiques dans les deux molécules à l'état neutre conduit aux résultats suivants :

- La charge négative de l'atome N₆ de la l-arginine est beaucoup plus importante que celle de l'atome N_{6'} de la l-canavanine, ce qui est probablement dû à l'effet inductif attracteur de l'oxygène O_a. Les atomes N₈, N₉ et N₁₀ de la l-canavanine présentent également des charges négatives plus faibles que celles portées par les atomes N₈, N₉ et N₁₀ de la l-arginine. Et par rapport à la glycine et l-alanine, il semble que la présence du groupement guanidyl et de l'atome d'oxygène O₅ affaiblit le caractère nucléophile de la fonction amine.

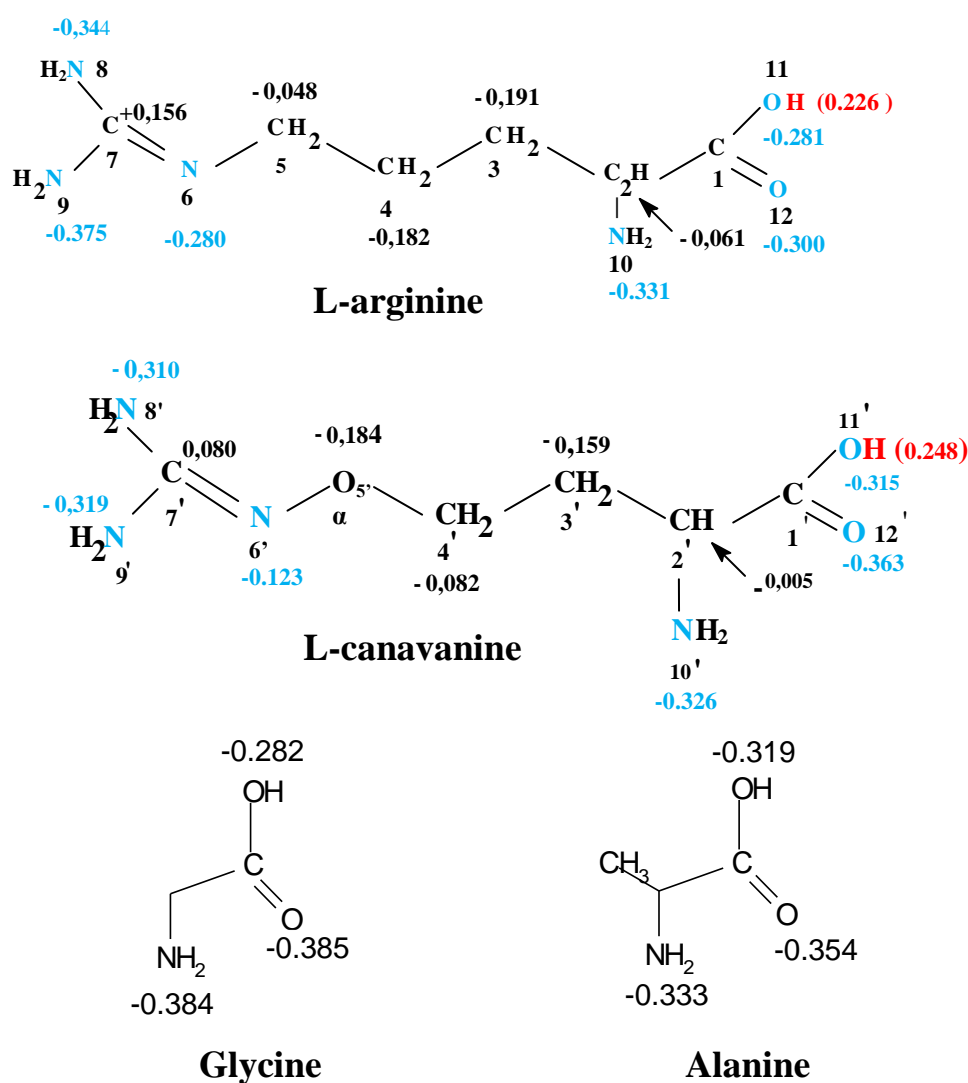


Figure B.III.4 : Charges atomiques nettes des molécules neutres.

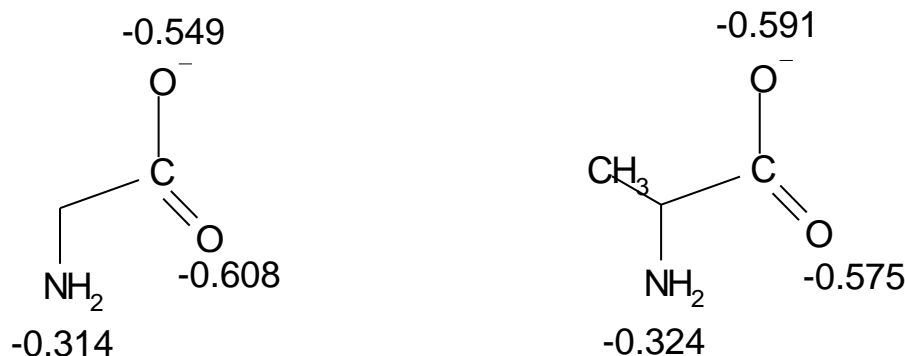
- Les atomes d'oxygène de la fonction acide portent des charges nettes plus faibles que celles des groupements amine et guanidyl dans la l-arginine. Par contre dans la l-canavanine ce classement s'inverse, ce qui montre l'influence de l'atome d'oxygène O₅' sur la susceptibilité nucléophile de ces groupements fonctionnels. Et en comparaison avec l'alanine, la présence du groupement guanidyle, diminue la nucléophilie de l'atome O₁₁ et plus faiblement celle de O₁₁', influencé par O₅'.
- L'influence de l'oxygène O_α est très sensible et atteint notamment les atomes d'hydrogène de la fonction acide des deux molécules. En effet, les charges nettes de ces atomes sont différentes et valent respectivement 0.248e et 0.226e dans la l-canavanine et la l-arginine. Cela signifie que la l-canavanine se déprotone plus facilement que la l-arginine.

La méthode AM₁ faisant intervenir une fonction d'onde polyélectronique permet donc d'apprécier l'influence de l'oxygène O_α de la molécule de l-canavanine aussi bien sur l'affinité protonique des sites nucléophiles que sur les charges électroniques des atomes.

B-III-3-COMPLEXATION AVEC Hg²⁺ ET Zn²⁺

B-III-3-a- La glycine et l'alanine

La prévision des sites réactifs vis-à-vis de ces ions métalliques nécessite le calcul des charges nettes des groupements fonctionnels des molécules à l'état déprotoné. Ainsi, dans le cas de la glycine et l'alanine, les charges nettes obtenues en AM₁ sont représentées sur le schéma ci-dessous.



Charges nettes des groupements fonctionnels à l'état déprotoné.

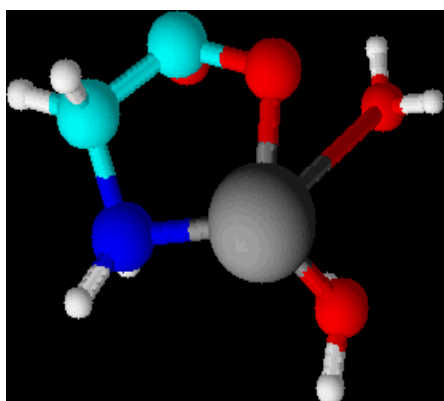
L'analyse de ces charges permet de conclure que c'est le groupement carboxylique qui sera plus réactif que la fonction amine, envers les entités positives puisque les atomes d'oxygène portent des charges négatives beaucoup plus importantes que celles des atomes d'azote. Néanmoins des travaux expérimentaux antérieurs (18) ont montré que ces ligands sont bidentates et forment des complexes binaires stables via les sites d'azote et d'oxygène. Nous allons donc adopter ce résultat pour la suite de notre étude.

B-III-3-a-α- Complexes mercuriques

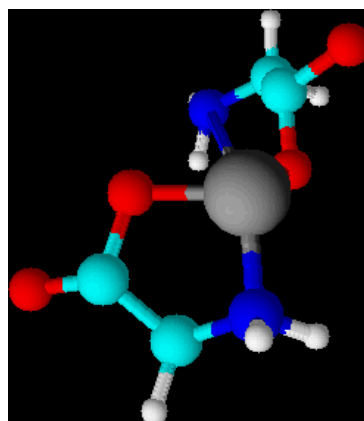
Les espèces mercuriques susceptibles d'être formés expérimentalement (18) sont du type **HgL**, **HgL₂**, **HgL(OH)** et **HgL(OH)₂** avec L = glycine, alanine (figure B.III.5). L'examen de leurs enthalpies de formation calculées en AM₁ (tableau B.III.4) met en évidence l'influence de l'effet donneur du substituant méthyl sur la stabilité de ces complexes en passant de la glycine à l'alanine. En effet, les complexes de cette dernière sont plus stables d'environ -5 Kcal/mol et ce gain de stabilité atteint -11 kcal/mol dans les espèces HgL₂.

Tableau B.III.4 : Enthalpies de formation des différents complexes mercuriques binaires calculées en AM₁.

| Complexe | ΔH_f (kcal/mol) | |
|--|-------------------------|---------|
| | Glycine | Alanine |
| HgL | 152.95 | 148,03 |
| HgL(H₂O)₂ | -24.26 | -29,61 |
| HgL(OH)(H₂O) | -164.85 | -169,51 |
| HgL(OH)₂ | -198.89 | -202,32 |
| HgL₂ | -152.23 | -163,42 |



LHg(H₂O)₂



HgL₂

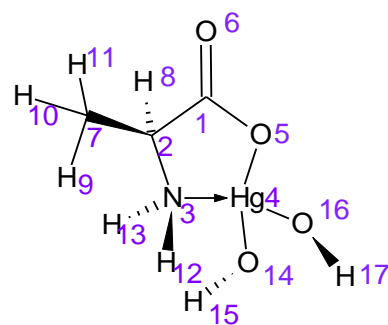
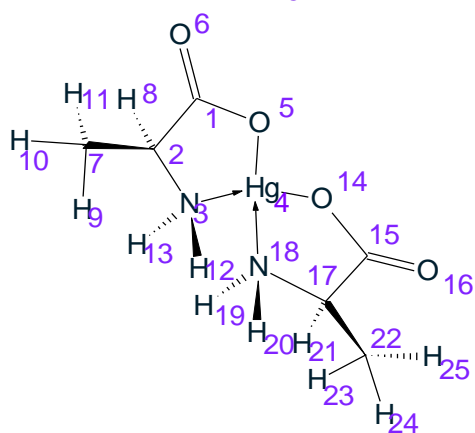
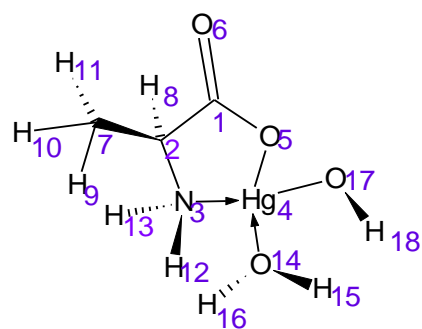
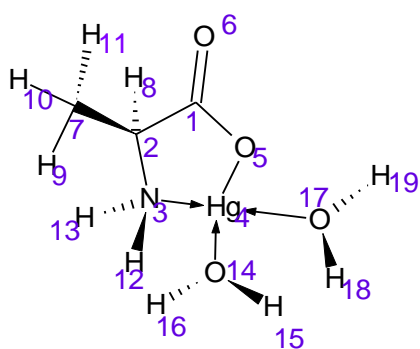
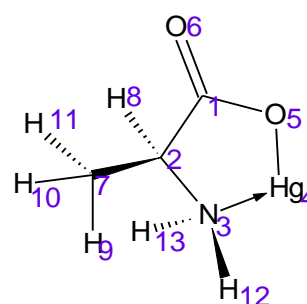
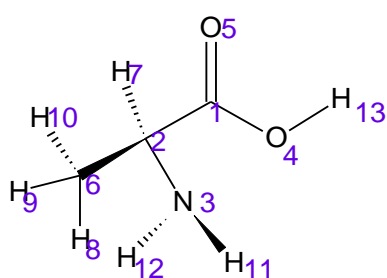


Figure B.III.5 : Structures géométriques de l'alanine neutre et complexée

Par ailleurs, sur le plan structural, il paraît, d'une part, que les liaisons N-Hg et O-Hg formées sont rigides étant donné que leurs longueurs, comme le montre le tableau B.III.5, varient entre 2.1 Å et 2.2 Å.

Tableau B.III-5 : Longueurs des liaisons Hg-O et Hg-N dans les différents complexes (en Å).

| Liaison Hg-L Espèce neutre et complexée | L(O ₄ -H _{10/13}) | L(Hg-O ₅) | L(Hg-N ₃) | L(Hg-OH)'1' | L(Hg-OH ₂) '1' | L(Hg-O ₁₄) | L(Hg-N ₁₈) |
|--|--|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|
| | | | | L(Hg-OH)'2' Ou Hg-OH ₂ | L(Hg-OH ₂)'2'' | | |
| CH ₂ NH ₂ CO ₂ H CH ₃ CH(NH ₂)CO ₂ H | 0.973 0.972 | - | - | - | - | - | - |
| Gly HgL(H ₂ O) ₂ Ala | - | 2.113 | 2.159 | - | 2.226 2.266 | - | - |
| | | 2.117 | 2.170 | | 2.224 2.264 | | |
| Gly HgL(OH)(H ₂ O) Ala | - | 2.159 | 2.212 | 2.111 2.293 | - | - | - |
| | | 2.152 | 2.208 | 2.113 2.285 | | | |
| Gly HgL(OH) ₂ Ala | - | 2.218 | 2.248 | 2.128 2.138 | - | - | - |
| | | 2.232 | 2.245 | 2.138 2.130 | | | |
| Gly HgL ₂ Ala | - | 2.164 | 2.173 | - | - | 2.182 | 2.171 |
| | | 2.151 | 2.204 | | | 2.155 | 2.205 |

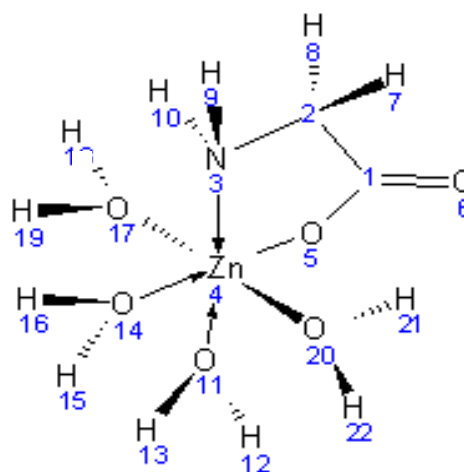
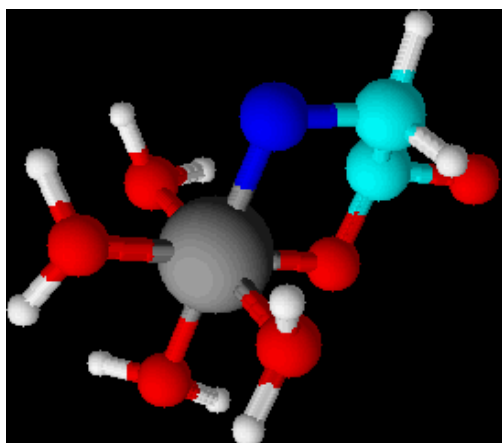
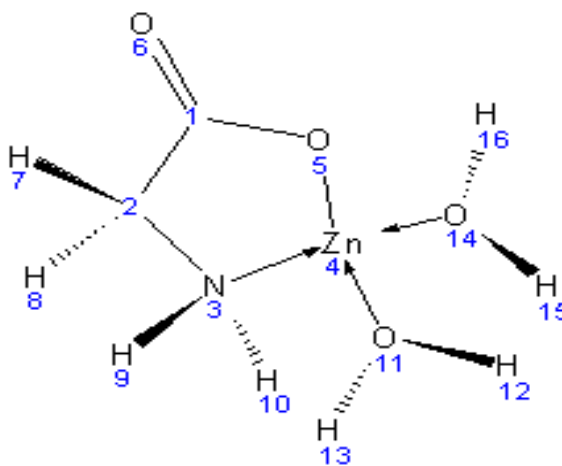
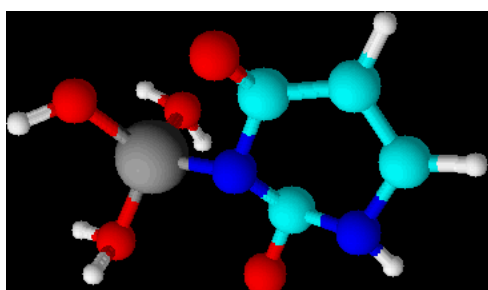
D'autre part, dans ces complexes de la glycine et l'Alanine, l'ion mercurique Hg²⁺ chélate ces deux ligands suivant une structure tétraédrique plane légèrement déformée comme le montre les angles dièdres en rouge consignés dans le tableau B.III.6.

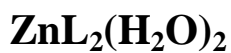
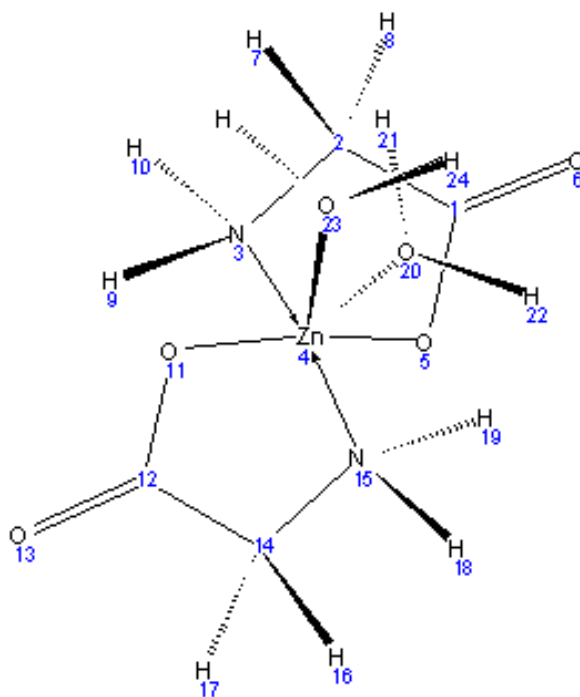
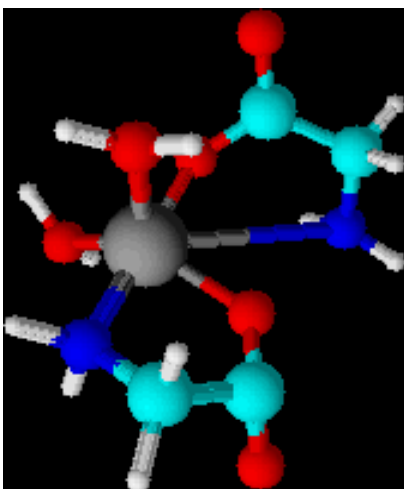
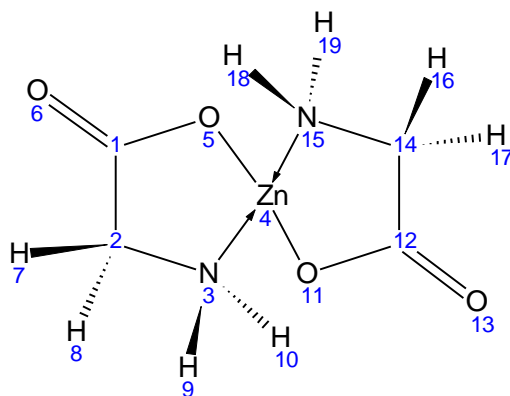
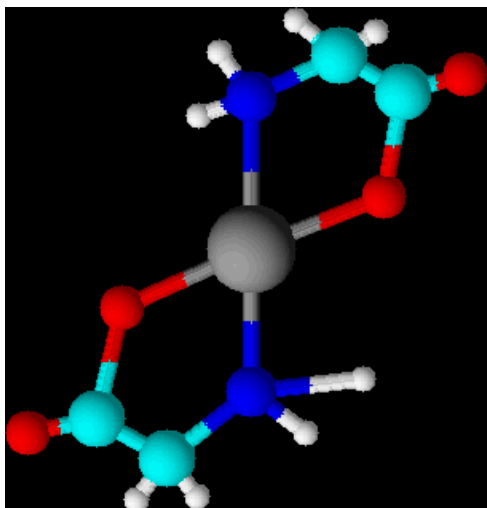
Tableau B.III.6 : Angles dièdres (en degrés) de la molécule neutre et complexée.

| Angles dièdres | Espèces neutre et complexées | | | | | |
|--|------------------------------|--------|-----------------------|-------------------------|----------------------|------------------|
| | ALANINE | HgL | HgL(OH ₂) | HgL(H ₂ O)OH | HgL(OH) ₂ | HgL ₂ |
| (O ₄ C ₁ C ₂ N ₃) | - 49,8 | - | - | - | - | - |
| (O ₅ C ₁ C ₂ N ₃) | 178,6 | - | - | - | - | - |
| (O ₆ C ₁ C ₂ N ₃) | - | -166,5 | -167,8 | -177,9 | -167,7 | -153,1 |
| (C ₆ C ₂ C ₁ N ₃) | 128,1 | - | - | - | - | - |
| (C ₇ C ₂ C ₁ N ₃) | - | 127,2 | 127,2 | 127,4 | 127,8 | 127,3 |
| (HgN ₃ C ₂ C ₁) | - | -15,5 | -17,6 | -5,2 | -19,3 | -30,4 |
| (O ₅ HgN ₃ C ₂) | - | 10,0 | 12,6 | 3,9 | 14,4 | 20,1 |
| (H ₁₂ N ₃ C ₂ Hg) | - | 117,4 | 117,8 | 120,6 | 103,8 | 119,6 |
| (H ₁₃ N ₃ C ₂ Hg) | - | -122,2 | -123,6 | -118,5 | -134,2 | -120,6 |
| (O ₁₄ HgN ₃ C ₂) | - | - | -166,8 | -167,1 | -162,8 | -167,1 |
| (O ₁₇ HgO ₅ C ₁) | - | - | 179,1 | -169,3 | 164,9 | - |
| (H ₁₈ O ₁₇ HgO ₅) | - | - | 56,1 | 1,9 | 123,5 | - |
| (H ₁₉ O ₁₇ HgO ₅) | - | - | -51,1 | - | - | - |
| (C ₁₅ O ₁₄ HgO ₅) | - | - | - | - | - | 146,1 |
| (O ₁₆ C ₁₅ O ₁₄ Hg) | - | - | - | - | - | 169,8 |
| (C ₁₇ C ₁₅ O ₁₆ O ₁₄) | - | - | - | - | - | -176,9 |
| (N ₁₈ HgN ₃ O ₅) | - | - | - | - | - | -150,5 |

B-III-3-a-β- Complexes zinciques

D'après des travaux expérimentaux antérieurs (18), la glycine et l'alanine génèrent des espèces complexes binaires du type ZnL , $\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{ZnL}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, $\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ en milieu aqueux :





Dans ces complexes, la glycine et l'alanine se comportent comme des ligands bidentés en intervenant avec les deux groupements fonctionnels via les atomes d'azote et d'oxygène donnant lieu ainsi à des complexes cycliques et bicycliques à cinq centres pour lesquels nous avons calculé en AM₁ les enthalpies de formation ΔH_f (tableau B.III.7) pour examiner leur stabilité thermodynamique.

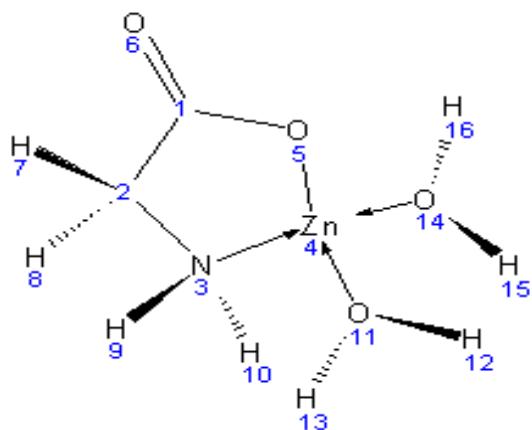
**Tableau B.III.7 : Enthalpies de formation des différents complexes
avec Zn(II) calculées en AM₁.**

| Complexes | ΔH_f (kcal/mol) | |
|--|-------------------------|----------|
| | Glycine | Alanine |
| ZnL | 161.13 | 155.78 |
| ZnL(H₂O)₂ | 4.35 | -0.87 |
| ZnL(OH)(H₂O) | - 134.24 | -139.13 |
| ZnL₂ | -129.43 | -130.32 |
| ZnL(H₂O)₄ | -141.34 | -143.41 |
| ZnL₂(H₂O)₂ | - 253.88 | - 257.51 |

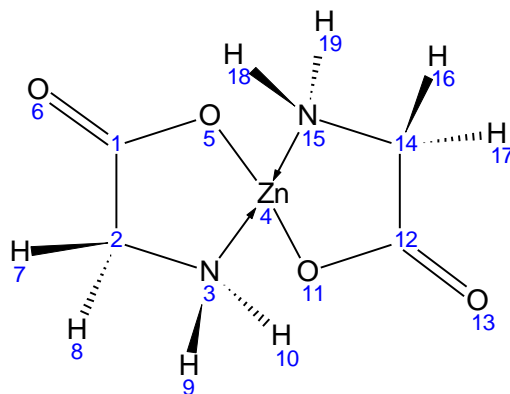
Comme dans le cas des espèces mercuriques, le passage de la glycine à l'alanine s'accompagne d'un apport de stabilité d'environ -5 kcal/mol.

Nous remarquons aussi que la présence des molécules d'eau ou du groupement OH⁻ stabilise grandement ces complexes. Ce gain de stabilité étant plus important lorsque Zn(II) intervient avec la coordinence 6 (ZnL(H₂O)₄ et ZnL₂(H₂O)₂) qu'avec la coordinence 4 (ZnL(H₂O)₂, ZnL₂ et ZnL(OH)(H₂O)).

Par ailleurs, pour l'aspect structural, ces complexes ont une structure d'un tétraédre plan déformé lorsque Zn(II) adopte la coordinence 4 c'est le cas des complexes ZnL(H₂O)₂, ZnL(OH)(H₂O) et ZnL₂ schématisés ci-dessous pour la glycine.



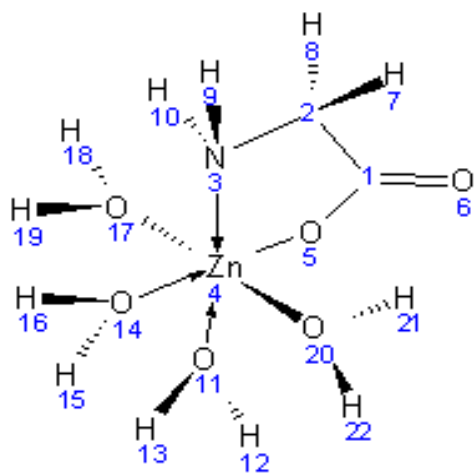
ZnL(H₂O)₂



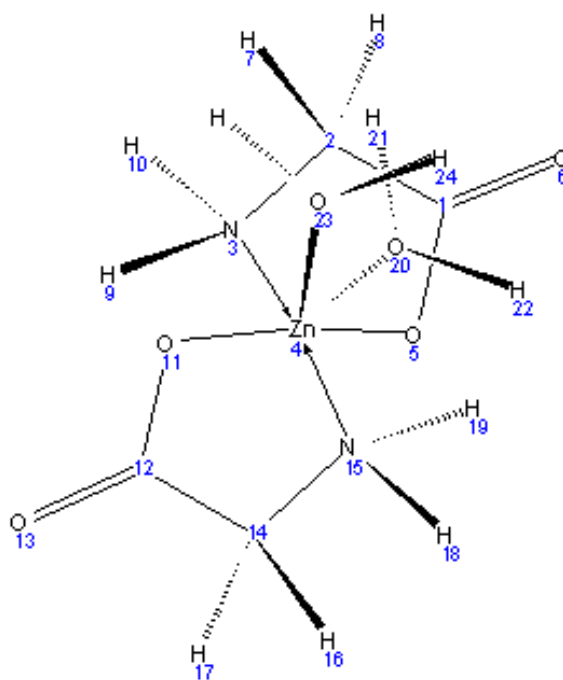
ZnL₂

Cette déformation est révélée par les valeurs des angles dièdres (O₅C₁C₂N₃), (ZnN₃C₂C₁), (O₁₁ZnN₃O₅), (O₁₄ZnN₃O₅) et (N₁₅ZnO₅N₃) données en rouge dans le tableau B.III-8.

Et quand Zn(II) intervient avec la coordinence 6 ces complexes sont octaédriques :



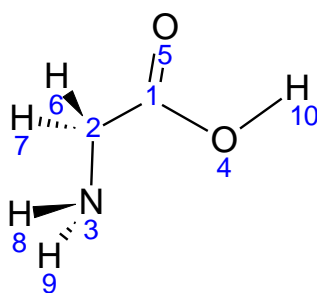
ZnL(H₂O)₄



ZnL₂(H₂O)₂

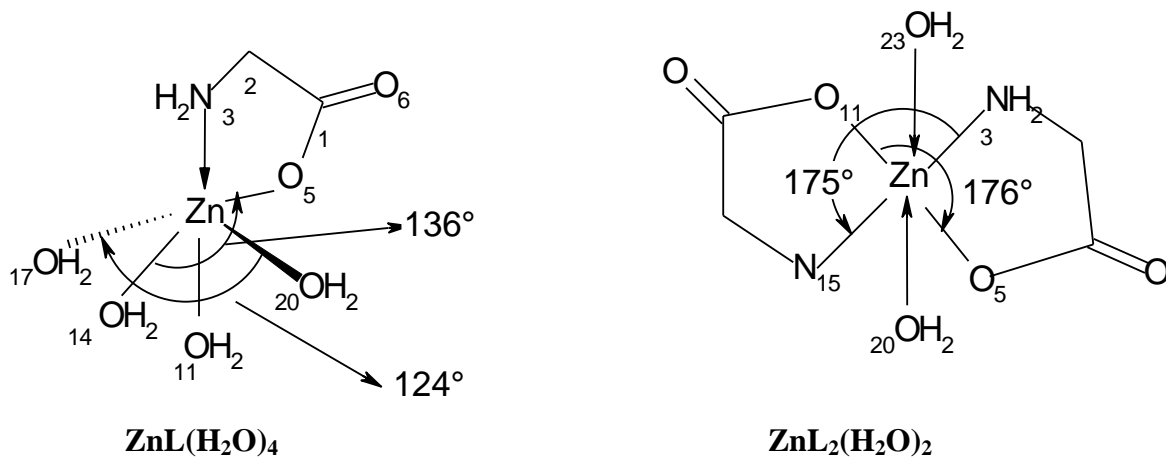
Tableau B.III-8 : Angles dièdres (en degrés) dans les espèces zinciques

| Angles dièdres | Espèces neutre et complexées | | | | |
|--|------------------------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|--|
| | LH | LZn(H ₂ O) ₂ | ZnL ₂ | LZn(H ₂ O) ₄ | L ₂ Zn(H ₂ O) ₂ |
| (O ₄ C ₁ C ₂ N ₃) | -0.1 | - | - | - | - |
| (O ₅ C ₁ C ₂ N ₃) | 1.9 | - | - | - | - |
| (ZnN ₃ C ₂ C ₁) | - | 1.047 | -1.751 | 7.906 | 3.88 |
| (O ₁₁ ZnN ₃ O ₅) | - | 176.5 | -174.2 | - | 177.7 |
| (O ₁₁ ZnO ₅ N ₃) | - | - | - | -144.3 | - |
| (O ₁₄ ZnN ₃ O ₅) | - | -130.4 | - | -159.3 | - |
| (C ₁₂ O ₁₁ ZnN ₃) | - | - | -164.6 | - | -179.605 |
| (O ₁₄ ZnN ₃ C ₂) | - | - | - | 174.668 | - |
| (O ₁₄ ZnO ₅ N ₃) | - | 150.7 | - | - | - |
| (C ₁₄ C ₁₂ O ₁₁ Zn) | - | - | 16.2 | - | 6.6 |
| (N ₁₅ ZnO ₅ N ₃) | - | - | -153.4 | - | -175.3 |
| (O ₂₀ ZnN ₃ O ₁₇) | - | - | - | 140.9 | - |
| (O ₂₃ ZnO ₅ O ₂₀) | - | - | - | - | 174.1 |



Glycine (LH)

Dans le complexe $\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_4$ la base de l'octaèdre est déformée. En effet ses quatre sommets $\text{O}_5(z = -0.0706)$, $\text{O}_{14}(z = 0.9766)$, $\text{O}_{17}(z = 1.9431)$ et $\text{O}_{20}(z = -1.2057)$ et son centre $\text{Zn}(z = 0.0680)$ ont des valeurs différentes pour la coordonnée z qui doit être la même si l'octaèdre est régulier. Tandis que dans le complexe $\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ la base de l'octaèdre est sensiblement plane puisque les atomes $\text{Zn}(z = 0.0017)$, $\text{N}_3(z = 0.0990)$, $\text{O}_5(z = 0.1022)$, $\text{O}_{11}(z = -0.1098)$ et $\text{N}_{15}(z = -0.1078)$ ont des valeurs pratiquement les mêmes pour la coordonnée z . Ce résultat est conforté par les valeurs des angles plans entre les atomes opposés dans la base de l'octaèdre représentés ci-dessous.



Quant aux liaisons formées, entre l'ion $\text{Zn}(\text{II})$ et les fonctions acide et amine, Zn-O et Zn-N sont rigides vu leurs valeurs (tableau B.III-9) variant entre 1.985 Å et 2.232 Å pour Zn-O et entre 2.065 Å et 2.241 Å pour Zn-N . Cette rigidité est relativement plus importante que celle obtenue dans les complexes mercuriques.

**Tableau B.III.9 : Les liaisons Zn–O et Zn–N (en Å) dans les complexes zinciques
calculées en AM₁.**

| Espèces neutres et complexées | L(O-H) | l (Zn–O ₅) l (Zn–O ₁₁) L(Zn–O ₁₄) l (Zn–O ₂₀) L(Zn–O ₂₃) | | l (Zn–N ₃) l (Zn–N ₁₅) | |
|--|--------|--|---|---|-------------------------------|
| | | Gly | Ala | Gly | Ala |
| NH ₂ CH ₂ COOH | 0.973 | – | | – | |
| NH ₂ CHCH ₃ COOH | 0.972 | – | | – | |
| ZnL(H ₂ O) ₂ | - | 1.985 2.171 2.245 | 1.987 2.172 2.274 | 2.084 - - | 2.083 - - |
| ZnL ₂ | - | 2.042 2.043 - | 2.003 2.062 - | 2.148 2.146 - | 2.128 2.065 - |
| ZnL(H ₂ O) ₄ | – | 2.036 2.232 2.281 2.357 2.327 | 2.007 2.211 2.272 2.334 2.297 | 2.115 - - - - | 2.132 - - - - |
| ZnL ₂ (H ₂ O) ₂ | – | 2.106 2.111 - 2.353 2.409 | 2.087 2.117 - 2.380 2.507 | 2.162 2.184 - - - | 2.163 2.241 - - - |

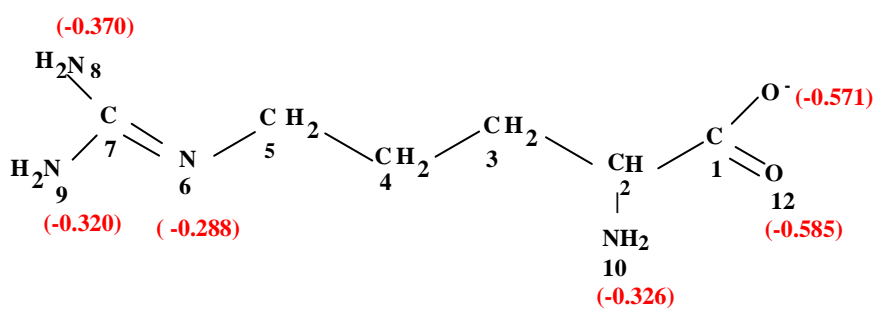
A la lumière de tous ces résultats obtenus sur la glycine et l’alanine nous allons examiner l’effet de la présence du groupement guanidyl et de l’atome d’oxygène dans la l-canavanine et la l-arginine sur leur énergie et leur structure.

B-III-3-b- La l-canavanine et la l-arginine.

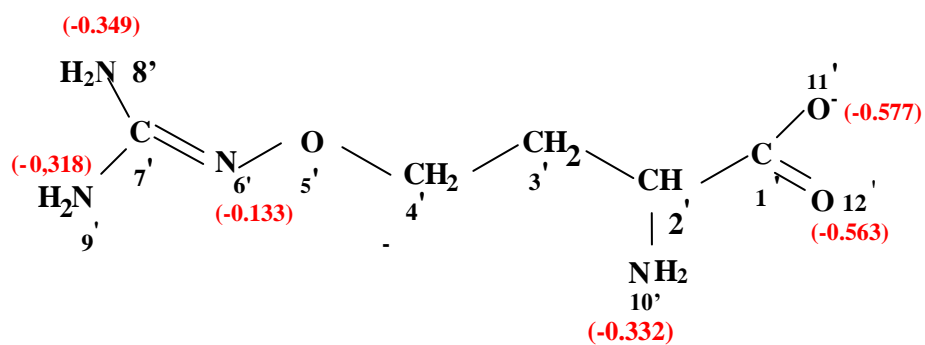
Les résultats expérimentaux obtenus par ALBOURINE (11) font apparaître une différence notable entre la l-canavanine et la l-arginine au niveau de l'ordre de protonation des deux groupements fonctionnels guanidyle et aminé. Dans le cas de la l-canavanine, le groupement guanidyle ($\log k = 6.98$) (11) se déprotone en effet avant le groupement aminé ($\log k = 9.16$) (11) alors que pour la l-arginine, il se déprotone bien au-delà ($\log k = 11.85$) (11).

La conséquence directe de cette différence se traduit par des modes de complexation différents vis-à-vis des ions métalliques Hg^{2+} et Zn^{2+} . Effectivement, pour la l-canavanine, les trois groupements (carboxyl, amine et guanidyle) se déprotonent dans le domaine de pH de complexation de Hg^{2+} et Zn^{2+} et sont donc susceptibles de participer à la chélation (11). Par contre dans le cas de la l-arginine, seuls les groupements carboxyl et amino peuvent être engagés dans la chélation de ces métaux (11).

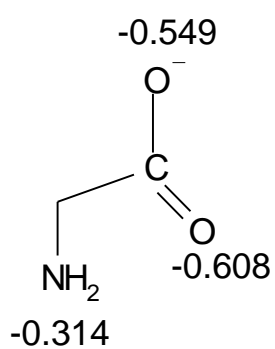
Sur le plan théorique, d'après les résultats des calculs AM_1 que nous avons obtenus pour les molécules déprotonées, la comparaison des charges portées par les atomes lourds de chaque groupement fonctionnel montre que l'atome d'oxygène (O_{11} pour la l-arginine et $\text{O}_{11'}$ pour la l-canavanine) porte la charge négative la plus élevée et du même ordre ($Q_{\text{O}_{11}} = -0.571e$ et $Q_{\text{O}_{11'}} = -0.577e$). Pour les groupements amino ($Q_{\text{N}_{10}} = -0.326e$ et $Q_{\text{N}_{10'}} = -0.320e$) et guanidyle ($Q_{\text{N}_9} = -0.320e$ et $Q_{\text{N}_9'} = -0.318e$), l'ordre des charges est aussi du même ordre sauf pour N_6 ($-0.288e$) et N_6' ($-0.133e$). Cela signifie que théoriquement, pour les deux molécules, les trois groupements sont susceptibles de participer à la complexation des ions Hg^{2+} et Zn^{2+} . Ceci est en parfait accord avec les résultats expérimentaux (11) pour la l-canavanine.



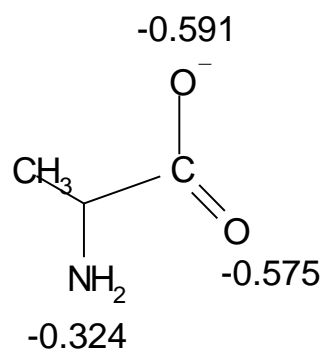
L-arginine



L-canavanine



Glycine



Alanine

Figure B.III-6 : Charges nettes des hétéroatomes à l'état déprotoné.

B-III-3-b- Etude des complexes mercuriques et zinciques.

En ce qui nous concerne, sur le plan théorique nous avons réalisé nos calculs sur des complexes résultants du mode de complexation issu du résultat expérimental cités ci-dessus. Ainsi, la l-canavanine a donné des chélates mercuriques bidendates stables, formés par la contribution des groupements amino et guanidyl, $\text{HgCan}(\text{H}_2\text{O})_2$, HgCan_2 et $\text{Hg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{Can}$ (figure B.III.7) et des chélates zinciques tridendates isolables dans lesquels la molécule intervient avec les trois groupements fonctionnels $\text{ZnCan}(\text{H}_2\text{O})_3$ et ZnCan_2 (figure B.III.8).

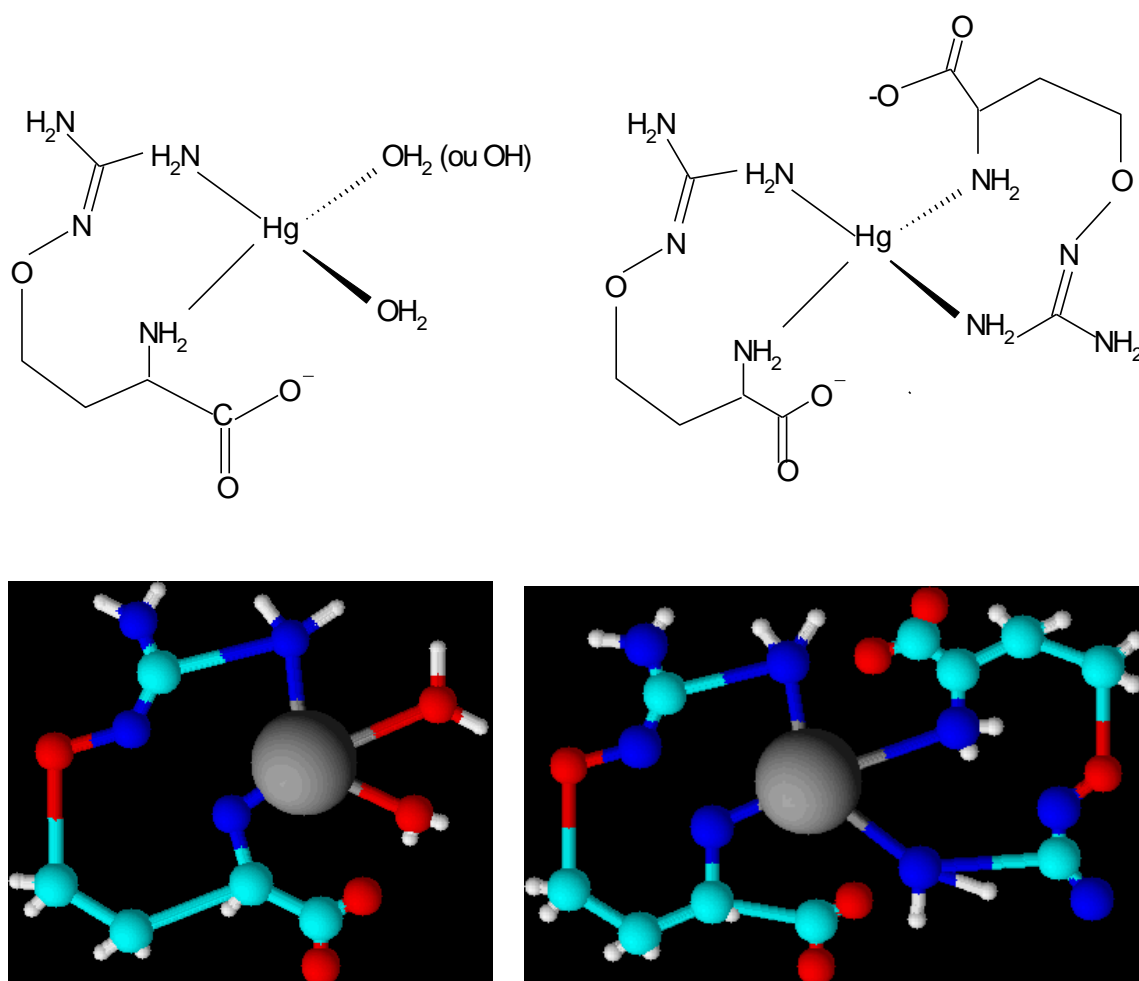


Figure B.III.7 : Complexes mercuriques de la l-canavanine.

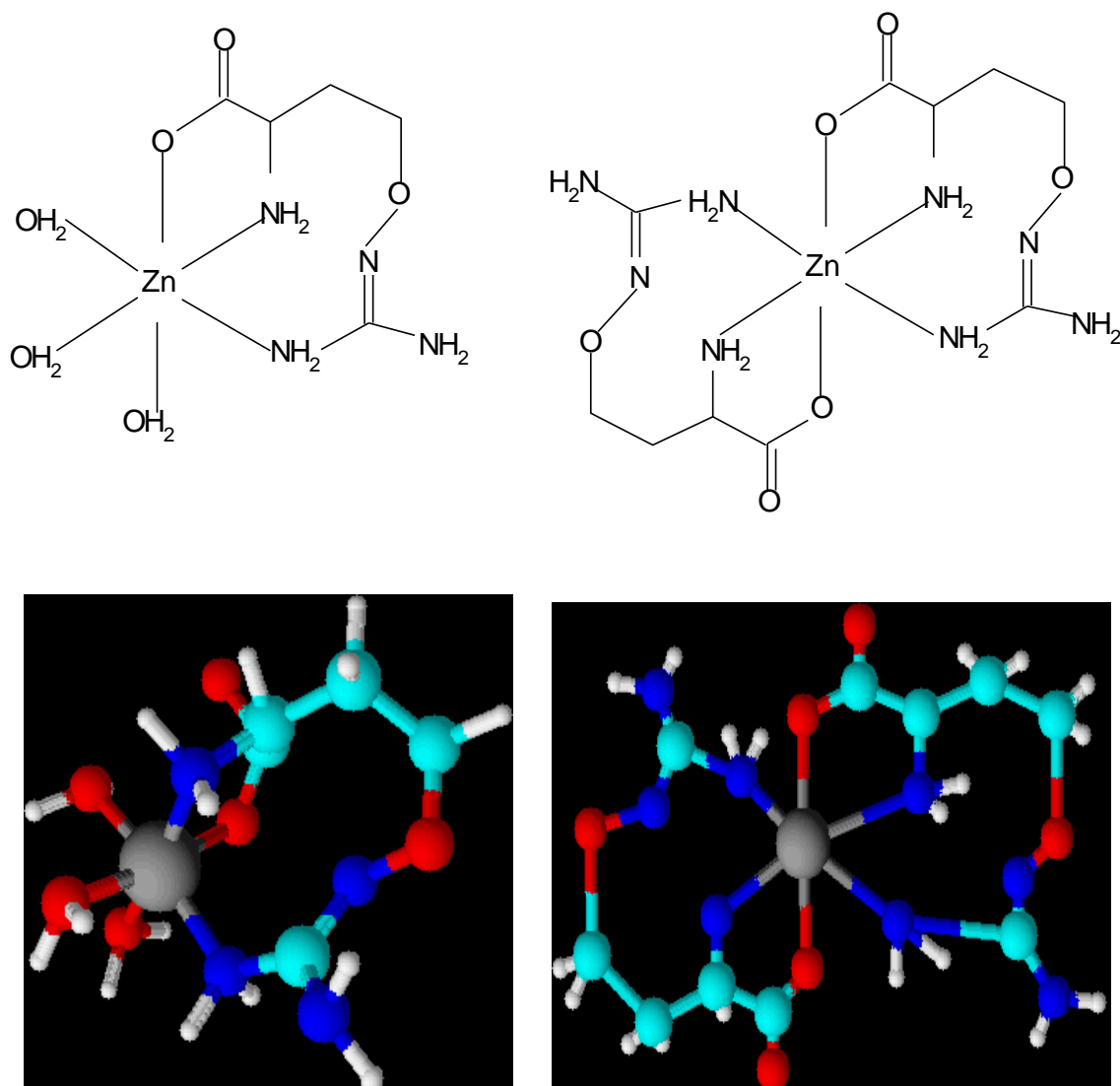


Figure B.III.8 : Complexes zinciques de la l-canavanine.

Quant à la l-arginine, elle a donné lieu par engagement des groupements carboxyl et amino à des complexes bidendates pour les deux ions Hg(II) et Zn(II) : $\text{HgArg}(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Hg}(\text{Arg})_2$, $\text{HgArg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, $\text{ZnArg}(\text{H}_2\text{O})_4$ et $\text{ZnArg}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (figure B.III.9).

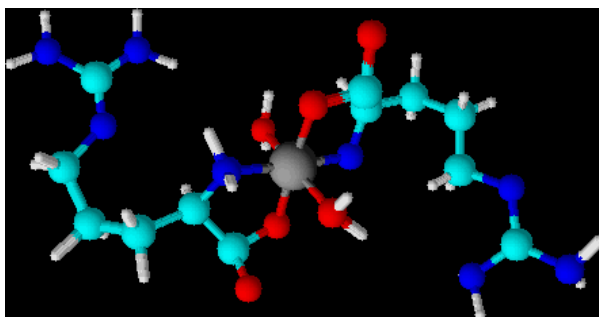
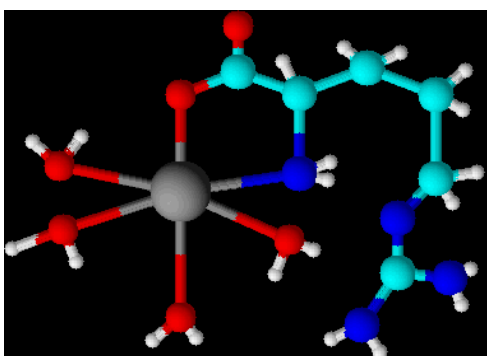
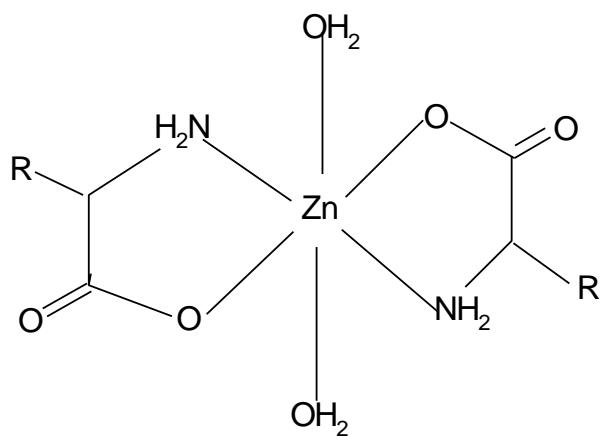
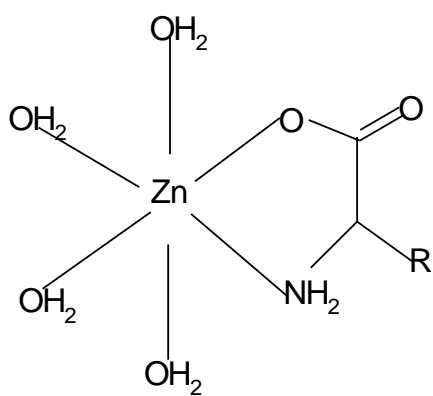
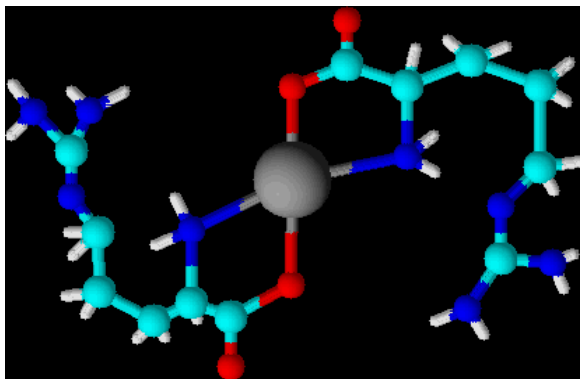
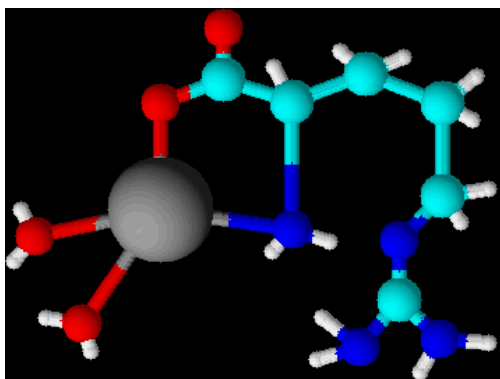
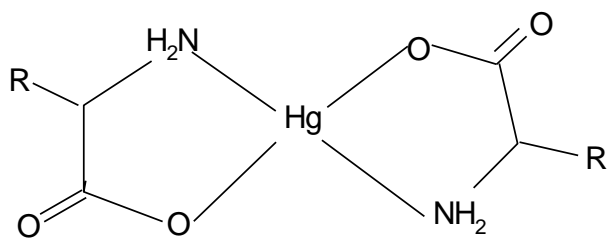
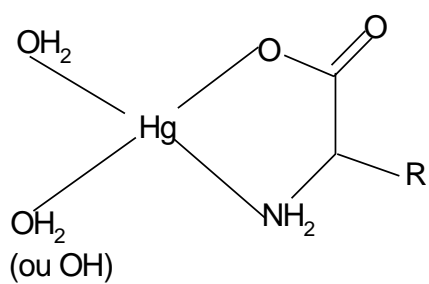


Figure B.III.9 : Complexes mercuriques et zinciques de la L-arginine

$\text{R} = -(\text{CH}_2)_3-\text{NHC}(\text{NH}_2)\text{NH}_2$.

B-III-3-b- α - Aspect énergétique.

L'étude théorique de la stabilité de ces complexes nécessite le calcul de leurs enthalpies de formation ΔH_f . Ainsi, nous avons regroupé dans les tableaux B.III.10 et B.III.11 les valeurs obtenues en AM₁ pour la l-canavanine et la l-arginine.

Notre objectif est, d'une part, de comparer leurs stabilités relatives à celle obtenue expérimentalement. Et d'autre part d'examiner si la complexation de ces deux molécules par un même ion métallique (Hg^{2+} ou Zn^{2+}) constitue une voie de leur distinction vue leur ressemblance structurale. Et cela permettra par la même occasion d'examiner la fiabilité de la méthode AM₁ en ce qui concerne la coordination métallique.

Tableau B.III.10 : Enthalpies de formation (ΔH_f) des complexes de la l-canavanine.

| L-CANAVANINE | |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Complexe | ΔH_f (kcal /mol) |
| HgCan(H ₂ O) ₂ | -30.77 |
| HgCan ₂ | -51.94 |
| Hg(OH)(H ₂ O)Can | -120.21 |
| ZnCan(H ₂ O) ₃ | -56.47 |
| ZnCan ₂ | -63.36 |

L'analyse des deux tableaux permet de mettre en évidence des comportements chélatants spécifiques à chaque molécule. En effet, les valeurs des ΔH_f relatives aux complexes de la l-arginine montre que ces chélates présentent une stabilité thermodynamique nettement meilleure que celle des complexes formés avec la l-canavanine vis –à- vis des deux ions métalliques sauf pour les espèces HgCan(H₂O)₂ et HgArg(H₂O)₂ qui ont des ΔH_f très proches.

Et par voie de conséquence la l-arginine présente donc une meilleure affinité, pour Hg^{2+} et Zn^{2+} , que la l-canavanine. Ce qui est, d'une part, conforme aux résultats expérimentaux (11) (tableau B.III.12) pour les complexes mercuriques et d'autre part ce résultat est en désaccord pour les espèces zinciques (tableau B.III.13).

Par ailleurs, on remarque que pour la l-arginine qui intervient avec les mêmes sites que la glycine et l'alanine, ses complexes ont une stabilité comparable à celle des complexes de ces deux molécules. Par contre, les complexes de la l-canavanine, où le groupement guanidyl intervient dans la chélation sont beaucoup moins stables.

Tableau B.III.11 : Enthalpies de formation (ΔH_f) des complexes de la l-arginine.

| L-ARGININE | |
|--|--|
| Complexe | ΔH_f (kcal /mol) |
| HgArg(H₂O)₂ | -22.059 |
| Hg(Arg)₂ | -71.576 |
| HgArg(OH)(H₂O) | -148.996 |
| ZnArg(H₂O)₄ | -115.358 |
| ZnArg₂(H₂O)₂ | -165.877 |

Ainsi la complexation, de ces deux acides avec les ions Hg^{2+} et Zn^{2+} , peut être utile pour la distinction entre la l-canavanine et la l-arginine.

Il ressort aussi de l'analyse de ces deux tableaux que, comme pour les acides phénoxyacétiques et les uraciles, les espèces zinciques sont plus stables que les mercuriques.

Tableau B.III.12 : Constantes de stabilité β et ΔH_f (AM1) des complexes du Hg^{2+} avec la l-canavanine et la l-arginine.

| Complexes | HgCan | Hg(OH)Can | HgCan ₂ | HgArg | HgOHArg | Hg(Arg) ₂ |
|---------------------------|-------|-----------|--------------------|-------|---------|----------------------|
| Log β (exp) (11) | 10.75 | 1.49 | 14.13 | 10.24 | 3.83 | 15.20 |

Tableau B.III.13 : Constantes de stabilité β des complexes du Zn^{2+} avec la l-canavanine et la l-arginine.

| Complexes | ZnCan | ZnCan ₂ | ZnArg | ZnArg ₂ |
|---------------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|
| Log β (exp) (11) | 5.00 | 9.20 | 4.00 | 7.95 |

B-III-3-b- β - Aspect structural

Sur le plan structural, Il est interessant d'évaluer l'effet de complexation sur les paramètres géométriques des molécules étudiées en particulier au voisinage immédiat du site de coordination. La détermination de la distance interatomique métal-ligand formées (tableaux B.III.14 et B.III.15) au sein des complexes (Figures B.III.10, B.III.11, B.III.12 et B.III.13) entre les ions Hg^{2+} et Zn^{2+} et les deux molécules apparaît tout aussi important.

i)La l-canavanine

La complexation de la l-canavanine avec Hg^{2+} et Zn^{2+} a donné lieu à :

1- Des complexes mercuriques tétraédriques bidendates :

HgCan(H₂O)₂ (I), Hg(OH)(H₂O)Can (II) et HgCan₂ (III).

Dans ces complexes, le ligand l-canavanine est bidenté et les sites de complexation sont les atomes d'azote N₁ du groupement amino et N₂ du groupement guanidyl (figure B.III.10).

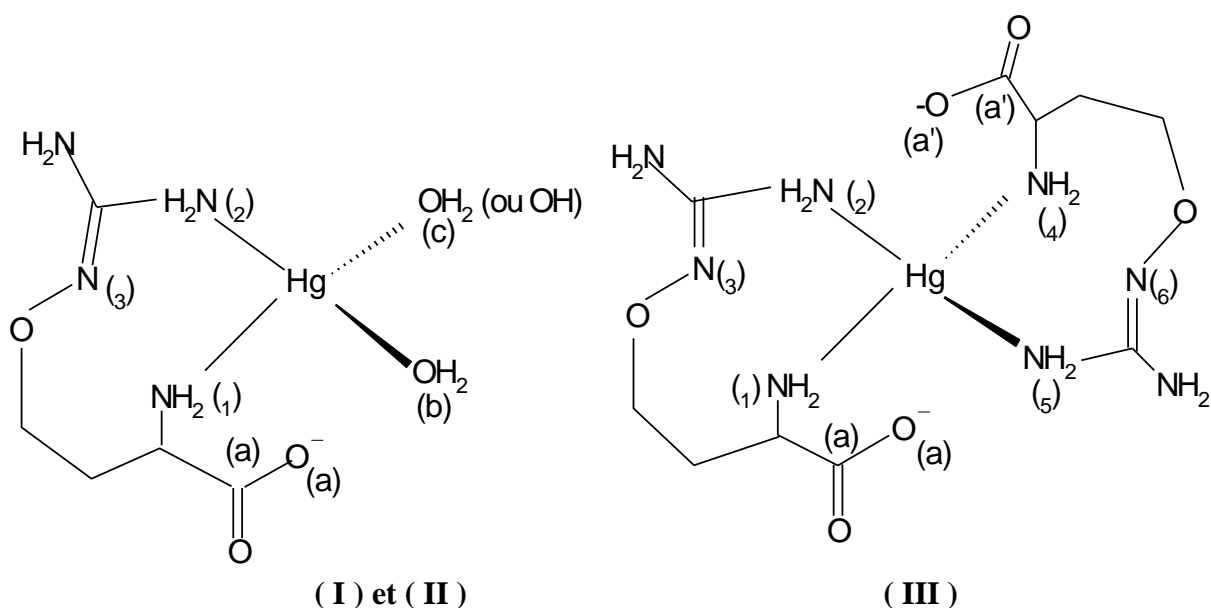


Figure B.III.10 : Schéma des complexes mercuriques de la l-canavanine.

L'analyse de la géométrie d'équilibre optimisée, à partir des deux structures possibles plane et tétraédrique, a révélé que, d'une part l'ion Hg^{2+} est tétracoordonné avec une distorsion significative du tétraèdre car les angles de liaisons (N_2HgN_1), (O_bHgN_1), (O_cHgO_b) et (N_5HgN_4) varient entre 96° et 138° au lieu de 109° ou 90° . Cette déformation est plus importante dans les chélats (I) et (II) que dans (III) probablement à cause de la répulsion, dû aux charges négatives des atomes d'oxygène, qui accentue l'ouverture de ces angles plans et diminue les angles dièdres ($\text{O}_b\text{HgN}_1\text{N}_2$) et ($\text{O}_c\text{HgN}_2\text{N}_1$) dont les valeurs respectives sont de l'ordre de -110° et 108° au lieu de -120° et 120° (pour un tétraèdre régulier) ou 180° (pour un tétraèdre plan).

D'autre part, l'influence de la coordination sur la molécule de la l-canavanine, s'est manifestée par un allongement de l'ordre de 0.030 \AA des liaisons C-N_1 et C-N_2 , une diminution d'environ 4° des angles de liaisons (N_2CN_3) et une ouverture qui atteint 6° des angles (N_1CC_a) et ($\text{N}_4\text{CC}_{a'}$). En effet, ces liaisons dans le complexe $\text{HgCan}(\text{H}_2\text{O})_2$, par exemple, sont de l'ordre de, respectivement, 1.443 et 1.399 \AA dans le ligand libre et passent à 1.474 \AA et 1.429 \AA , respectivement, à l'état complexé. L'angle (N_2CN_3) est passé de 121.4° à 116.9° tandis que l'angle (N_1CC_a) ayant 113.6° à l'état neutre, atteint 119.2° à l'état

complexé. Par contre, la valeur de l'angle ($O_a C_a O$) n'a pratiquement pas changé dans les trois complexes en restant sensiblement égale à 120° .

2- Des complexes zinciques octaédriques $ZnCan(H_2O)_3$ et $ZnCan_2$.

Dans ces complexes, où l'ion $Zn(II)$ situé dans un état de coordination 6, la l-canavanine, intervenant dans les complexes mercuriques avec les sites (N_1) et (N_2), elle intervient avec un site de plus qui est l'atome d'oxygène $O(a)$ de la fonction acide (figure B.III.11).

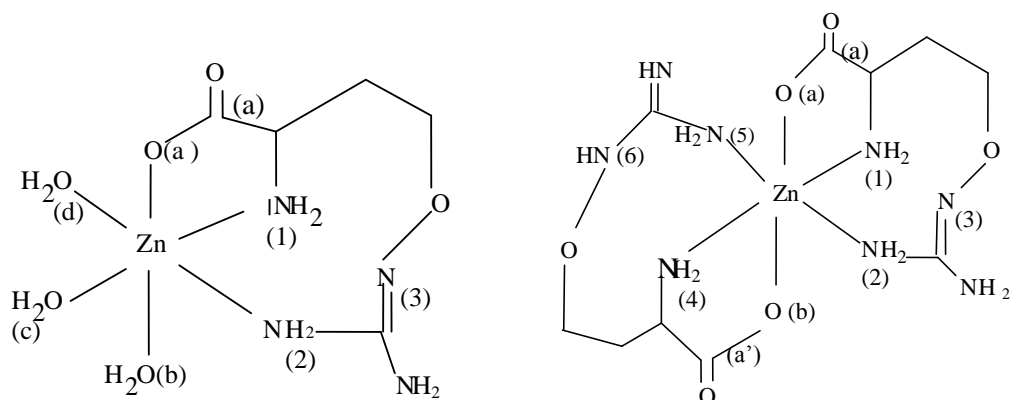


Figure B.III.11 : Schéma des complexes zinciques de la l-canavanine.

Il ressort de l'analyse des paramètres géométriques, de ces complexes, optimisés en AM_1 que l'arrangement octaédrique (Figure B.III-11) des ligands est rigoureusement distordu, vraisemblablement à cause de la forme tridentée. En effet, dans le complexe $ZnCan(H_2O)_3$ à titre d'exemple, la liaison $Zn-O_a$ est plus courte de 0.028 \AA que la liaison $Zn-O_b$, les liaisons $Zn-N_1$ et $Zn-N_2$ diffèrent de 0.008 \AA et la liaison $Zn-O_d$ dépasse $Zn-O_c$ de 0.011 \AA (tableau B.III.14). Par contre, ces différences sont moins importantes dans $ZnCan_2$ et par conséquent la distorsion y serait plus faible probablement à cause de la symétrie du complexe. En effet, les liaisons ($Zn-O_a$, $Zn-O_b$), ($Zn-N_1$, $Zn-N_2$) et ($Zn-N_4$ et $Zn-N_5$) ne diffèrent respectivement que de 0.014 \AA , 0.005 \AA et 0.003 \AA . En outre, les angles dièdres, des atomes constituant la base de l'octaèdre, ($O_c Zn N_2 N_1$) et ($O_d Zn O_c N_2$) dans $ZnCan(H_2O)_3$ valent respectivement -166.5° et 170.8° tandis que dans $ZnCan_2$, les valeurs de ces angles sont plus proches et sont de l'ordre de -174.3° et 175.9° . IL en est de même des angles plans, en effet ($N_2 C N_3$) et ($N_5 C N_6$) ont des valeurs sensiblement égales (respt 119.8° et 120.6°). Et c'est pareil pour les angles ($N_1 C C_a$) et ($N_5 C C_{a'}$) qui sont de l'ordre de 119° .

Par ailleurs, suite à la coordination, les liaisons N_1-C et N_2-C ont subi un allongement plus important que celui enregistré dans le cas des complexes mercuriques

(environ 0.039 Å). Par contre la liaison O_a-C a diminué d'environ 0.037 Å. Ainsi, dans le cas du complexe ZnCan(H₂O)₃, cette dernière vaut environ 1.360 Å à l'état neutre et 1.323 Å dans le complexe. Quant aux angles plans, (N₂CN₃) ils ont subi une diminution plus importante d'environ 6° que dans le tétraèdre mercurique. Et les angles (N₁CC_a), contrairement au cas de Hg(II), diminuent de 4°, et cela à cause de l'intervention de l'oxygène du carboxyl dans la complexation, tandis que l'angle (O_aC_aO) a augmenté d'environ 8°. En effet, il passe de 120.1° dans la l-canavanine à 127.9° dans ZnCan(H₂O)₃ et à 128.3° dans ZnCan₂.

Tableau B.III.14 : La liaison M-L (en Å) dans les complexes de la l- canavanine [M= Hg(II) ou Zn(II)] optimisée en AM₁.

| Complexe M-L | HgCan(H ₂ O) ₂ | HgCan ₂ | HgOHH ₂ OCan | ZnCan(H ₂ O) ₃ | ZnCan ₂ |
|---------------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| Hg(ou Zn)-N ₁ | 2.383 | 2.366 | 2.370 | 2.343 | 2.348 |
| O _a -Zn | - | - | - | 2.214 | 2.208 |
| Hg(ou Zn)-N ₂ | 2.363 | 2.346 | 2.340 | 2.335 | 2.337 |
| O _b - Hg(ouZn) | 2.288 | - | 2.297 | 2.242 | 2.222 |
| O _c -Hg(ou Zn) | 2.253 | - | 2.227 | 2.231 | - |
| O _d - Zn | - | - | - | 2.242 | - |
| N ₄ -Hg(ou Zn) | - | 2.389 | - | - | 2.352 |
| N ₅ -Hg(ou Zn) | - | 2.358 | - | - | 2.349 |

ii) L-arginine

Les espèces résultantes de la coordination de la l-arginine avec les ions Hg²⁺ et Zn²⁺ par le biais de l'atome d'oxygène de la fonction acide et l'atome d'azote de la fonction amine sont également :

1- Des complexes mercuriques tétraédriques :

HgArg(H₂O)₂ (I), HgArg(OH)(H₂O) (II) et Hg(Arg)₂ (III).

L'optimisation de la géométrie de ces complexes, à partir des deux structures possibles plane et tétraédrique, laisse apparaître que dans les espèces (I) et (II) la l-arginine est liée à l'ion Hg(II) suivant un tétraèdre déformé tandis que le complexe (III) a une structure tétraédrique plane. En effet, dans (I) et (II) l'angle de liaison (N_1HgO_1) n'est que de l'ordre de 75° au lieu de 109° , ce qui peut être justifié par la tension du cycle à cinq centres formé suite à la liaison des atomes O et N avec l'ion Hg^{2+} . Quant aux angles (O_2HgO_1) et (O_3HgN_1) leurs valeurs sont d'environ 134° . Cette irrégularité du tétraèdre est justifiée aussi par les valeurs des angles dièdres ($O_2HgN_1O_1$) et ($O_3HgN_1O_1$) qui sont de l'ordre de, respectivement, 110° et -132° au lieu de 120° et -120° .

Par contre, dans le complexe $Hg(Arg)_2$, les angles dièdres ($N_2HgO_1N_1$) et ($N_3HgN_1O_1$) tendent respectivement, par optimisation, vers 178.2° et -177.9° , ce qui indique le tétraèdre est plan. En outre, la coordonnée cartésienne z des atomes constituant le tétraèdre N_1 ($Z_{N_1} = 0.011$), O_1 ($Z_{O_1} = 0.012$), Hg ($Z_{Hg} = 0.013$), N_2 ($Z_{N_2} = 0.011$) et O_3 ($Z_{O_3} = 0.012$) confirme la forme plane du tétraèdre. Par conséquent, ce complexe présente deux isomères cis et trans pour lesquels le calcul des ΔH_f nous a permis de conclure que c'est le conformère trans qui est plus stable (-161.405 kcal/mol) que cis (-145.211 kcal/mol) et par conséquent nous l'avons adopté dans notre étude.

Quand à l'effet de la coordination sur la structure géométrique du ligand l-arginine, nous remarquons qu'il s'est manifesté surtout au voisinage immédiat du centre de complexation. En effet, dans le cas du complexe $Hg(Arg)_2$, la liaison C-O₁ s'est raccourci de 0.034 \AA (en passant de 1.360° à 1.326 \AA) et C-N₁ s'est allongée du même ordre (en passant de 1.443 \AA à 1.478 \AA). Ces effets opposés sont probablement dus au phénomène de la conjugaison π entre les deux atomes d'oxygène pour la liaison C-O₁ et à cause de l'effet inductif donneur du voisinage de l'atome d'azote pour la liaison C-N₁. Des effets analogues sont subis par les liaisons C-N₂ et C-O₃.

Les angles plans n'ont pas reçu une variation importante. En effet, les angles ($O_1C_aC_b$) et ($N_1C_bC_a$) n'ont augmenté, respectivement, que d'environ 3° et 2° car le premier passe de 117.5 à 120.7° et le deuxième de 112.2 à 113.9° pour $HgArg(OH)(H_2O)$. Cette variation est à peu près la même pour $Hg(Arg)_2$ car ($O_1C_aC_b$) passe de 116.9 à 120.1° et ($N_1C_bC_a$) de 113.4 à 115.3° .

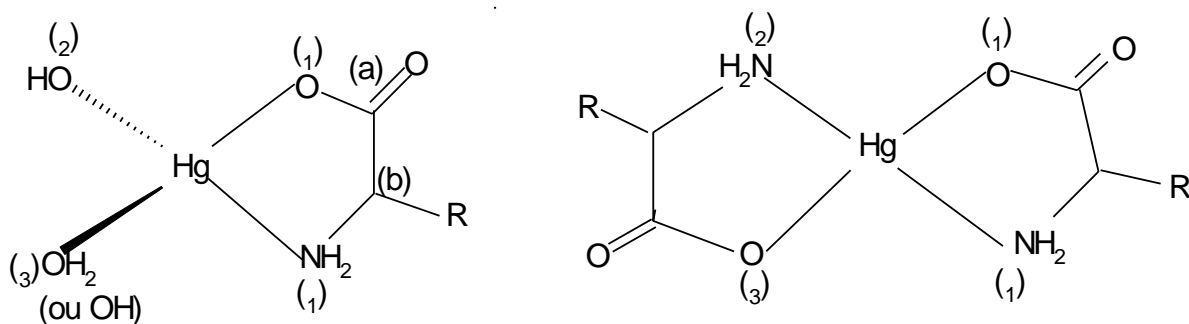


Figure B.III.12 : Complexes mercuriques de la l-arginine



2- Des complexes zinciques octaédriques :

$\text{ZnArg}(\text{H}_2\text{O})_4$ et $\text{ZnArg}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (figure B.III.13) dans lesquels l'ion zincique est bicoordonné au ligand l-arginine par le biais des mêmes sites atomiques que dans les complexes mercuriques (O_1 et N_1). Il est à signaler que pour le complexe $\text{ZnArg}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, nous avons adopté l'isomère trans ayant une stabilité supérieure ($\Delta H_f = -165.87$ kcal/mol) à celle de cis (-138.34 kcal/mol) en raison de la répulsion des doublets libres des atomes d'oxygène qui peut déstabiliser le complexe.

L'optimisation des paramètres géométriques de ces complexes a montré que l'octaèdre est plus déformé au niveau de sa base que dans le cas de la l-canavanine, vraisemblablement à cause de l'homogénéité des constituants de la base de l'octaèdre de cette dernière puisque les quatre sommets sont des atomes d'azote. Par contre la base de l'octaèdre de la l-arginine est constituée des atomes d'azote et d'oxygène. Ainsi, la différence de longueurs des liaisons Zn-O_1 et Zn-N_1 atteint environ 0.114 Å dans le cas de l'espèce $\text{ZnArg}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Le même ordre de différence de longueurs est obtenu pour les liaisons Zn-O_3 et Zn-N_2 . Par contre les liaisons Zn-O_4 et Zn-O_5 , comme dans le cas de la l-canavanine, ne diffèrent que de 0.005 Å et 0.009 Å dans $\text{ZnArg}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{ZnArg}(\text{H}_2\text{O})_4$ respectivement.

Par ailleurs, suite à la coordination du ligand l-arginine avec Zn^{2+} , la liaison $\text{O}_1\text{--C}$ s'est raccourci d'environ 0.050 Å, c'est donc un raccourcissement plus important que celui obtenu avec Hg(II) (0.034 Å), d'une part, et que celui obtenu dans le cas de la l-canavanine (0.037 Å) d'autre part. Tandis que $\text{N}_1\text{--C}$ a subi un allongement, d'environ 0.025 Å, qui est inférieur à celui des complexes mercuriques de la l-arginine (0.034 Å) et à celui des espèces zinciques de la l-canavanine (0.039 Å).

En effet, dans le chélate $\text{ZnArg}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, par exemple, la longueur de la première a diminué de 1.345 Å (dans le ligand libre) à 1.311 Å (dans le complexe) et pour la deuxième, la longueur a augmenté de 1.443 Å (à l'état neutre) à 1.468 Å (à l'état complexé). Les liaisons $\text{O}_2\text{-C}$ et $\text{N}_2\text{-C}$ ont varié du même ordre que leurs homologues $\text{O}_1\text{-C}$ et $\text{N}_1\text{-C}$, ce qui est probablement dû à la symétrie du complexe.

Quant aux angles ($\text{O}_1\text{C}_a\text{C}_b$) et ($\text{N}_1\text{C}_b\text{C}_a$) ils ont augmenté, respectivement, d'environ 4° et 3° . Le premier passe de 117.5° à 121.3° et le deuxième de 112.2° à 115.1° pour $\text{ZnArg}(\text{H}_2\text{O})_4$. Cette variation est à peu près la même pour $\text{ZnArg}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ car ($\text{O}_1\text{C}_a\text{C}_b$) passe de 117.5° à 121.9° et ($\text{N}_1\text{C}_b\text{C}_a$) de 112.2° à 115.3° .

Nous pouvons alors conclure que pour la l-arginine, en passant des espèces mercuriques aux zinciques, les paramètres géométriques voisins des sites de coordination, ont subi les mêmes effets avec des ordres légèrement différents, tandis que dans le cas de la l-canavanine l'effet de la coordination augmente en passant de Hg(II) à Zn(II) . Ce qui paraît normal puisque le nombre de sites de complexation a augmenté de deux à trois.

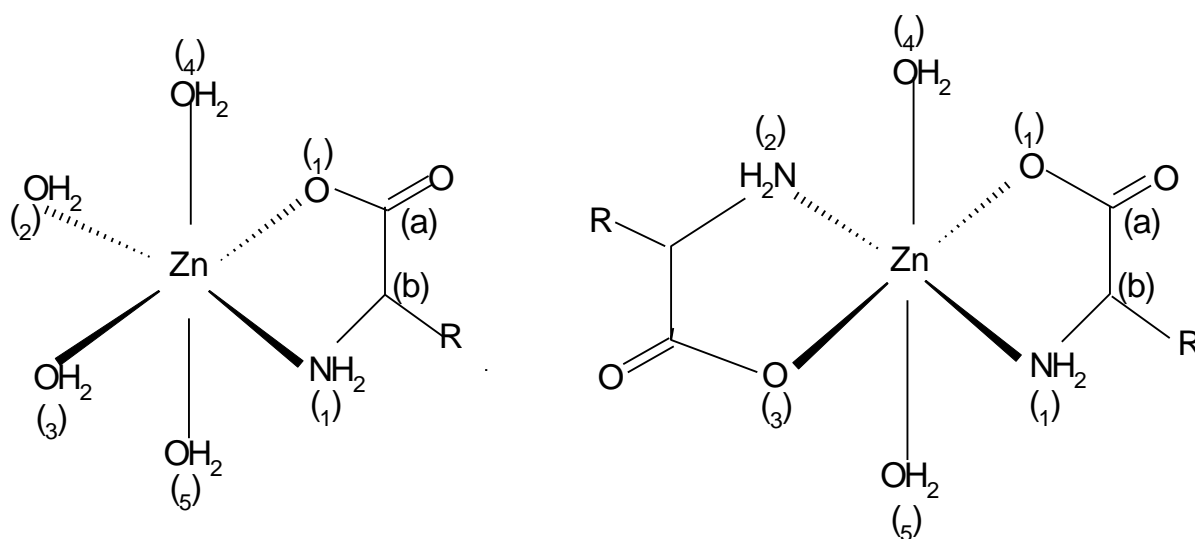


Figure B.III.13 : Complexes zinciques de la l-arginine



Tableau B.III.15 : La liaison M-L (en Å) dans les complexes de la l-arginine avec les ions Hg(II) et Zn(II).

| Complexe M-L | HgArg(H ₂ O) ₂ | Hg(Arg) ₂ | HgArg(OH)(H ₂ O) | ZnArg(H ₂ O) ₄ | ZnArg ₂ (H ₂ O) ₂ |
|---|--------------------------------------|----------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--|
| Hg(ouZn) -O ₁ | 2.273 | 2.279 | 2.285 | 2.260 | 2.257 |
| O ₃ -Hg(ouZn) | 2.276 | 2.274 | 2.267 | 2.265 | 2.254 |
| Hg (ouZn)-N ₁ | 2.406 | 2.392 | 2.377 | 2.351 | 2.371 |
| O ₂ (ouN ₂)-Hg(ouZn) | 2.262 | 2.389 | 2.298 | 2.275 | 2.372 |
| O ₄ -Zn | - | - | - | 2.285 | 2.293 |
| O ₅ -Zn | - | - | - | 2.294 | 2.288 |

B-III-3-b-γ-Liaison métal-ligand

Quant à la liaison formée entre les ligands et les ions métalliques, nous pouvons tirer à partir des résultats consignés dans les tableaux B.III.14 et B.III.15, plusieurs conclusions importantes :

Dans ces liaisons, il semble qu'il y a un caractère covalent considérable pour les deux molécules. Elles sont rigides vu l'ordre de leurs longueurs qui vaut 2.208 Å comme valeur minimale de M-L (Zn-O) dans le cas de ZnCan₂ et atteint 2.406 Å pour Hg-N dans HgArg(H₂O)₂.

Dans le cas de la l-canavanine les liaisons formées avec le groupement guanidyle (2.340 Å à 2.346 Å dans les espèces mercuriques et 2.335 Å à 2.337 Å dans les espèces zinciques) sont plus rigides que celles formées avec le groupement amino (2.366 Å à 2.389 Å et 2.343 Å à 2.352 Å, respectivement, dans les complexes mercuriques et zinciques). Cela est probablement dû à la proximité du groupement carboxyl du groupement amino. Ce qui est absent dans le cas du groupement guanidyl. En outre, la liaison oxygène-métal (2.208 Å à 2.242 Å) formée entre le groupement carboxyl et Zn²⁺, respectivement dans les complexes ZnCan(H₂O)₃ et ZnCan₂, est plus courte que celle formée avec le groupement guanidyl (2.335 Å et 2.349 Å) et que celle formée avec le groupement amino (2.343 Å et 2.352 Å) et par la suite plus rigide. Ce qui est logique étant donné que l'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome d'azote et donc la liaison Zn-O est plus courte que Zn-N. Cela entraîne le

classement croissant suivant, de la force des trois liaisons formées entre les trois groupements de la molécule de la l-canavanine et l'ion Zn^{2+} :



Pour la l-arginine, dans tous les complexes mercuriques et zinciques la liaison établie avec l'oxygène du groupement carboxyl, variant de 2.254 Å à 2.285 Å, est plus rigide que celle formée avec l'azote du groupement amino, allant de 2.351 Å à 2.406 Å. Néanmoins, cette liaison est moins rigide dans la l-arginine que dans la l-canavanine où ces liaisons sont plus courtes. Cela signifie que la présence de l'atome d'oxygène O_α dans la l-canavanine influence la liaison amino-métal.

La liaison azote-métal de la fonction amine, dans les complexes d'arginine, qui varie de 2.351 Å à 2.372 Å dans les espèces zinciques et de 2.377 Å à 2.406 Å dans les complexes mercuriques, est moins rigide que celle des complexes de la l-canavanine qui vaut respectivement 2.343 Å à 2.352 Å et 2.366 Å à 2.389 Å dans les espèces zinciques et mercuriques. Cela peut être expliqué par la tension du cycle à cinq centres formé lors de la complexation de la l-arginine. Et il en est de même, et probablement pour la même raison que la liaison oxygène-métal de la fonction acide est plus rigide dans la l-canavanine (2.208 Å à 2.242 Å) que dans la l-arginine (2.254 Å à 2.285 Å).

D'après les remarques précédentes, les liaisons formées avec l'ion Zn(II) ont des longueurs inférieures à celles formées avec l'ion Hg(II) . Ce qui se traduit par une rigidité plus importante pour la liaison Zn-L par rapport à la liaison Hg-L . Et par la suite une stabilité meilleure pour les complexes formés avec l'ion Zn (II) qu'avec Hg(II) .

Références bibliographiques

- (1) G.A. ROSENTHAL *Experiencia*, 34 (12), 1539 (1978).
- (2) S. NATELSON. *J. Agric. Food. Chem.* 33, 413 (1985).
- (3) K. H. FISCHER et H.D BELITTZ. *Z. Lebensm. Unters-Forsch.*, 162, 227 (1976).
- (4) A. E. WEISSBERGER et M. K. ARMSTRONG *J. Chromatog. Sci.*, 22, 438 (1984).
- (5) M.J.S. DEWAR E.G. ZOEBISCH, E.F. HEALY et J.J.P. STEWART, J. *Amer. Chem. Soc.* 107, 3902 (1985).
- (6) E. A BELL. *Biochem. J.* 75, 618 (1960).
- (7) B.A. BIRDSON, R. ALSTON et D.L. TURNER, *Can. J. Bot.* 38, 499 (1960).
- (8) M. KITAGAWA et T. THOMIYAMA, *J. Biochem (tokyo)*, 11, 265 (1929).
- (9) D. R. WILLIAMS, *the Metals of life* (1971), Van Nostrand Reinhold company, London.
- (10) A. ALBOURINE, M. PETIT-RAMEL, G. THOMAS-DAVID et J. J. VALLON. *Can. J. Chem.*, 67 (6), 959 (1989).
- (11) A. ALBOURINE, Thèse d'Etat, Faculté des Sciences d'Agadir, 1993.
- (12) A. BOYAR et R.E. MARSH. *J. Amer. Chem. Soc.*, 104, 1995 (1982).
- (13) V. BARONE R. et BARBUCCI. *Gaz. Chim. Ita.*, 111, 115 (1981).
- (14) V. BARONE, J. DOUDAY, Y. ELLINGER, R. SUBRA et DEL RE. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 75 (2), 1597 (1979).
- (15) H. ZOUITEN. DESA, chimie analytique, Faculté des Sciences d'Agadir 2004.
- (16) H. KABLI, Thèse de doctorat Bourgogne 1989.
- (17) R. BENAALAM. Thèse de Doctorat Dijon 1983.
- (18) M. PETIT-RAMMEL. Thèse de doctorat Lyon 1969.

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail relativement à chaque groupe de composés commentés et discutés progressivement, permet de déduire une conclusion générale synthétique. Notre contribution repose essentiellement sur une approche théorique utilisant la méthode semi-empirique AM₁ qui nous a permis d'identifier les molécules étudiées sur le plan énergétique, structural et réactionnel vis-à-vis du proton H⁺ et des ions métalliques Hg²⁺ et Zn²⁺ à travers une analyse des charges nettes des sites atomiques actifs dans chaque composé.

1) CHARGES NETTES DES SITES ATOMIQUES ACTIFS.

Les charges nettes calculées en AM₁, pour chaque composé des familles considérées, nous a permis de déterminer les sites les plus actifs envers le proton H⁺ et les ions Hg²⁺ et Zn²⁺. Ainsi, les acides phénoxyacétiques présentent un seul site, qui est l'atome de l'oxygène de la fonction acide. Les uraciles possèdent deux sites : un atome d'azote et un atome d'oxygène, dont le caractère nucléophile est plus marqué dans l'atome d'azote. Quand à la l-canavanine et la l-arginine, possédant trois sites, la comparaison de leurs charges nettes pour les deux molécules montre que leur nucléophilie varie comme suit :

gr. guanidyle > gr. carboxylate > gr. amino

2) AFFINITE PROTONIQUE

Le travail réalisé nous a permis de mettre en évidence l'effet de substituant sur l'affinité protonique, d'une part, au sein de la série des acides phénoxyacétiques (substitution d'un atome du chlore ou d'hydrogène par un méthyl) qui se manifeste, conformément aux résultats expérimentaux, comme suit :

AP (2,4-D) < AP (MCPA) < AP (MCPP)

avec AP variant entre 340 kcal/mol à 392 kcal/mol.

D'autre part, pour **les uraciles** (432 kcal/mol à 461 kcal/mol), la substitution des atomes d'hydrogène en position α du groupement carboxyl ou en position ortho, par un méthyl ou un halogène (I, Br, Cl ou F) a donné lieu, pour l'affinité protonique, au classement suivant :

Uracile>Thymine>flurouracile>chlorouracile>bromouracile>5-Iodouracile.

Cet ordre est opposé au classement expérimental à cause, probablement, de l'effet de solvant qui n'est pas pris en compte dans les calculs AM1.

En ce qui concerne **les acides aminés**, cette étude nous a permis d'une part de mettre en évidence une différence notable au niveau de l'interaction avec le proton H^+ des trois groupements fonctionnels communs à la l-canavanine et la l-arginine et d'autre part de différencier les deux molécules malgré leur forte ressemblance structurale. Ainsi, le sens d'évolution de l'ordre de protonation est le même pour les deux molécules :

AP (gr.carboxylate) > AP (gr. guanidyle) > AP (gr. amino)

Ce classement est l'inverse de celui obtenu expérimentalement, probablement à cause du phénomène de solvation.

Par ailleurs, les affinités protoniques de la l-canavanine (306 kcal/mol à 342 kcal/mol) sont supérieures à celles de la l-arginine (304 kcal/mol à 337 kcal/mol). Cette différence atteint 25 kcal/mol dans le groupement guanidyle, par contre pour le groupement amino les AP sont sensiblement du même ordre et il en est de même pour le groupement carboxyl.

L'ensemble de ces résultats permet de dégager une comparaison entre les trois familles de composés qu'on peut résumer comme suit :

AP (acides aminés) < AP (acides phénoxyacétiques) < AP (des uraciles)

3) LA COMPLEXATION

a-Complexation avec l'ion métallique Hg^{2+}

Les calculs AM₁ permettent de conclure que les complexes les plus stables sont :

-Du type $L_2Hg(H_2O)_2$, $L_2Hg(OH)_2$ et $L_2Hg(OH)(H_2O)$ pour les acides phénoxyacétiques (L = 2,4-D; MCPA ; MCP) de structure tétraédrique déformée.

Dans ces complexes les molécules d'acides sont des chélates monodentées, elles interviennent avec l'atome d'oxygène du groupement carboxyl de la fonction acide. L'effet donneur de substituant augmente la stabilité de ces complexes en passant de 2,4-D vers MCPA et MCP et par la suite la capacité de ces ligands à complexer l'ion Hg^{2+} obéit (en accord avec l'expérience) à l'ordre suivant : **MCP>MCPA>2,4-D**

-Du type LHg(OH) et $\text{L}_2\text{Hg(OH)}$ ($\text{L} : \text{U (uracile), ThymU, FU, CIU, BrU et IU}$) pour les uraciles, avec une stabilité thermodynamique importante pour les complexes LHg(OH) que les espèces $\text{L}_2\text{Hg(OH)}$. Les coordinats sont monodentés et la coordination a lieu via l'atome d'azote N possédant la charge négative la plus élevée par rapport aux autres sites nucléophiles, ce qui est conforté par les résultats expérimentaux. La stabilité de ces complexes qui ont une structure tétraédrique déformée est influencée par l'effet de substituant et varie comme suit : **$\text{IU} < \text{BrU} < \text{U} < \text{CIU} < \text{Thym} < \text{FU}$.**

Ce qui est en désaccord avec l'expérience où la stabilité diminue avec l'augmentation de l'électronégativité du substituant.

-Du type $\text{HgCan(H}_2\text{O)}_2$, HgCan_2 , $\text{HgCan(OH)(H}_2\text{O)}$ pour la l-canavanine et $\text{HgArg(H}_2\text{O)}_2$, Hg(Arg)_2 , $\text{HgArg(OH)(H}_2\text{O)}$ pour la l-arginine.

Dans ces complexes Hg(II) est aussi tétracoordonné, la l-canavanine et la l-arginine interviennent comme ligands bidentates avec deux sites de chélation à savoir l'atome d'azote de la fonction amine et celui du groupement guanidyl pour la l-canavanine, tandis que pour la l-arginine c'est l'atome d'oxygène la fonction acide et l'atome d'azote de groupement amino, donnant lieu ainsi à des complexes tétraédriques réguliers peu déformés sauf dans le cas de Hg(Arg)_2 où le complexe est plan. Néanmoins la l-arginine manifeste une capacité de chélater l'ion mercurique plus importante que celle de la l-canavanine. En effet, l'écart de stabilité atteint -28 kcal/mol dans le cas des complexes HgArg_2 et HgCan_2 , ce qui est en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

La comparaison des résultats de complexation pour les trois familles de ligands permet de conclure que, vis-à-vis de l'ion mercurique, ce sont les acides phénoxyacétiques qui ont le pouvoir complexant le plus élevé ($-350 \text{ kcal/mol} < \Delta H_f < -361 \text{ kcal/mol}$) suivi des uraciles ($-189 \text{ kcal/mol} < \Delta H_f < -273 \text{ kcal/mol}$) et en dernier les acides aminés ($-30 \text{ kcal/mol} < \Delta H_f < -148 \text{ kcal/mol}$).

b- Complexation avec l'ion métallique Zn^{2+}

Dans les complexes susceptibles d'être formés, pour les trois familles des ligands, l'ion zincique est situé dans un état de coordination 6. Ces complexes ont des structures octaédriques plus ou moins déformées.

Pour les acides phénoxyacétiques, et conformément à l'expérience, les complexes **LZn(OH)(H₂O)₄**, **L₂Zn(OH)(H₂O)₄** et **L₂Zn(OH)₂(H₂O)₂** (L : 2,4-D; MCPA et MCPP) sont les plus stables et ce dans la conformation trans. Dans ces complexes la liaison Zn-L est formée via l'atome d'oxygène de la fonction acide et c'est le ligand 2,4-MCPP qui possède le groupement carboxylate le plus susceptible de chélater l'ion Zn²⁺ :



Quant **aux uraciles**, les espèces zinciques étudiés sont du type **ZnL(H₂O)₄**, **ZnL₂(H₂O)₂** et **Zn(OH)₂L₂** (L= U, Thy, FU, CIU, BrU et IU) considérés comme étant les plus stables expérimentalement et dans lesquels le ligand est bidendate et engage deux atomes N(azote) et O(oxygène). En AM₁ la capacité complexante de la thymine et l'uracile vis-à-vis du zinc(II) est plus importante que celle des 5-halogénouraciles.



En outre, ces ligands montrent une meilleure stabilité dans les complexes ZnL₂(H₂O)₂ que dans Zn(OH)₂L₂ et ZnL(H₂O)₄. Ce qui est en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

Dans le cas de **la l-canavanine** et **la l-arginine**, l'étude des complexes **ZnCan(H₂O)₃** et **ZnCan₂**, **ZnArg(H₂O)₄** et **ZnArg₂(H₂O)₂** dans lesquels la l-canavanine intervient comme un ligand tridendate par engagement des trois groupements fonctionnels carboxyl, guanidyl et amine et la l-arginine engage seulement les fonctions acide et amine, a montré que les deux molécules présentent des pouvoirs chélatants très différents vis-à-vis de l'ion Zn²⁺ puisque l'écart entre leurs ΔH_f atteint environ -100 kcal/mol dans le cas des complexes les plus stables ZnArg₂ et ZnCan₂.

Sur le plan structural, l'octaèdre obtenu dans le cas de la l-canavanine est rigoureusement plus distordu par rapport à celui de la l-arginine.

L'ensemble des résultats relatifs à la coordination avec l'ion zincique pour les trois familles de ligands permet de conclure que d'une part ce sont les acides phénoxyacétiques, comme dans le cas de Hg(II), qui ont le pouvoir chélatant le plus élevé (-327 < ΔH_f < -441 kcal/mol) par rapport aux uraciles (-236 < ΔH_f < -264 kcal/mol) et aux acides aminés (-56 kcal/mol < ΔH_f < -165 kcal/mol). D'autre part, les complexes zinciques sont plus stables que leurs homologues mercuriques. Cette différence de stabilité atteint environ -80 kcal/mol dans le cas des acides phénoxyacétiques.

Par ailleurs, la longueur de **la liaison de coordination covalente métal-ligand** formée varie sous l'effet de substituant. En effet, pour les liaisons Zinc-oxygène et Zinc-azote, respectives, les valeurs varient entre 2.295 Å et 2.341 Å pour les herbicides; 2.282 Å à 2.302 Å (respt. 2.366 Å à 2.418 Å) pour les uraciles et 2.208 Å à 2.242 Å (respt. 2.335 Å à 2.352 Å) pour la l-canavanine et 2.254 Å à 2.265 Å (respt. 2.351 Å à 2.372 Å) pour la l-arginine.

Ces liaisons sont plus rigides que celles obtenues dans les espèces mercuriques des acides phénoxyacétiques dans lesquelles la liaison Hg-O varie entre 2.220 Å et 2.360 Å et que ceux de la canavanine et la l-arginine dont la liaison Hg-N varie, respectivement, de 2.340 Å à 2.389 Å et de 2.377 Å à 2.406 Å.

D'autre part ces liaisons Zn-O et Zn-N sont moins rigides que la liaison Hg-O dans la l-arginine qui varie entre 2.267 Å et 2.285 Å et que la liaison Hg-N variant entre 2.367 Å et 2.382 Å dans les uraciles.

L'ensemble de ces résultats conduit à un classement dans le sens croissant du pouvoir chélatant, des trois familles de polluants étudiées, vis-à-vis des ions métalliques Hg^{2+} et Zn^{2+} :

acides aminés < uraciles < herbicides

Nous pouvons donc conclure que ces herbicides à l'état complexé seront beaucoup moins dégradables que les uraciles et les acides aminés donc menaçants plus l'environnement.

Quant à la méthode AM_1 appliquée à l'étude de la complexation, les résultats obtenus permettent de confirmer qu'elle reproduit de manière assez satisfaisante l'ordre de la stabilité thermodynamique ainsi que l'ordre de l'affinité des ligands étudiés envers les ions métalliques Hg^{2+} et Zn^{2+} .