

République Algérienne Démocratique et Populaire

UNIVERSITE EL -HADJ LAKHDER BATNA

FACULTE DE SCIENCE

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire

Présenté par :

SAMAI SALIMA

Pour obtenir le diplôme de

MAGISTER EN CHIMIE

Option :

Chimie –physique

Titre

**Etude théorique des interactions
intermoléculaires des Phenylurées protonés
avec la Guanine**

Soutenue le : 08/10/ 2008

Devant le jury composé de :

Pr	DIBI AMMAR	Université de Batna	Président
Dr	FERHATI AZEDINE	Université de Batna	Rapporteur
Dr	BELKHIRI LOTFI	Université de Constantine	Examineur
Dr	DJEBAILI ABDELBAKI	Université de Batna	Examineur

DEDICACE

Je dédie ce travail :

À mes chers parents.

À mes frères et sœurs

À tous mes amis.

Remerciements

Adresser ses remerciements est un exercice périlleux, lorsqu'il s'agit d'exprimer la Reconnaissance que l'on porte aux personnes qui ont su vous aider, vous guider de façon désintéressée et vous conseiller à juste titre, au cours d'un long cursus scolaire.

A ce titre, j'aimerais tout d'abord adresser mes remerciements à monsieur Dr. FARHATI Azedine mon directeur de thèse et maître de conférences à l'université de Batna, directeur du laboratoire qui m'a accueillie durant ces Trois années.

Mes remerciements sont également adressés au Pr .Dibi Amar professeur de grade à l'université de Batna.

Je remercie également monsieur Dr.Djebaili Abdelbaki, maître de conférences à l'université de Batna.

Je souhaite tout d'abord remercier toutes les personnes qui ont accepté de faire partie du jury de soutenance de ma thèse.

Dibi Amar professeur à l'université de Batna.

Belkhir Lotfi maître de conférences à l'université de Constantine.

Djebaili Abdelbaki maître de conférences à l'université de Batna.

Je tiens à remercier particulièrement ma famille et mes collègues.

Spécialement je dresse mes remerciements chaleureusement à mes copines Amel, Yamina, Sabrina et Saliha et tous les amis qui ont m'aidé.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I Généralité et méthodes de calcul

I-Généralité sur les phenylureés est leurs toxicités	01
Généralités.....	01
I-2 Qu'est ce qu'un pesticide ?.....	02
I-2-1 Les insecticides.....	02
I-2-2 Les fongicides.....	03
I-2-3 Les herbicides.....	04
I-2-4 Les autres pesticides.....	04
I-3 Structure chimique.....	04
I-4 Toxicité de certains phenylureés.....	06
I-5) Les pesticides dans notre environnement.....	07
I-6) Pesticides et perturbation hormonale.....	08
I-7) Pesticides et cancers	09
II Méthodes et moyens de calcul.....	10
II-1) Equation de Schrödinger	10
II-2) Approximation de Born –Oppenheimer.....	11
II-3) Méthode Hartree Fock (HF).....	12
II-4) <u>Méthode ab initio</u>	16
II-5) Méthodes quantiques semi-empiriques.....	17
II -6) Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	18
II-7) Options du calcul quantique	18
II-1-7) Single Point	19

II-2-7) Optimisation de la géométrie	19
II-3-7) Structures de transition sur une surface d'énergie potentielle	19
II-8) Corrections au point Zéro (ZPE)	20
II-9) Présentation de logiciel utilisé lors de nos calculs.....	20
II-9-1) Gaussian 03	21
II-9-1-1) Fonctionnalités	21

Chapitre II Etudes théorique de Guanine et Guanine-H

I -Introduction	23
I-1 La liaison hydrogène.....	23
I-2 Cas biologiques	25
I-3L'acide désoxyribonucléique.....	26
I-3-1 Bases azotées	27
1-3-2 Dommages causés aux bases azotées	28
II La base azotée : la guanine	33
II-1 Les sites de protonation du Guanine.....	37
II-2 Distribution des orbitales frontières.....	41
II-3 Etudes spectroscopiques	42

Chapitre III Etudes théorique des pesticides et pesticides-H

I-Introduction.....	47
II-Présentation de molécules étudiées.....	50
II-1 Affinité protonique des Phényle Urées.....	52
II-2 L'analyse des pesticides utilisés	54
II-2-1 Etude géométrique	55

II-2-2 Distribution des orbitales frontières de pesticides étudiés	58
II-2-3 _Etude spectroscopique	60

Chapitre VI Interaction intermoléculaire des Pesticides-H et la Guanine

I- Etude de l'interaction bi- moléculaire de Pesticide protoné et la Guanine

I-1 Introduction :	66
I -2 Diagrammes énergétiques et état de transition.....	67
II- Etude géométrique du complexe Pesticide-H et la Guanine.....	70
1- Complexation de Fenuron-H ⁺ et la Guanine.....	71
2- Complexation de Duiuron-H ⁺ et la Guanine.....	72
3- Complexation de Monuron-H ⁺ et la Guanine.....	73
4- Complexation de Neburon -H ⁺ et la Guanine.....	74
5- Complexation de Linuron -H ⁺ et la Guanine.....	75
III-Etude spectroscopique des complexes (pesticides-H et Guanine).....	77

VI - Conclusion Générale	86
--------------------------------	----

Annexe

Bibliographie

INTRODUCTION GENERALE

Les pesticides (insecticides, raticides, fongicides, et herbicides) sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés par les agriculteurs pour lutter contre les insectes, les rongeurs ou les champignons et les mauvaises herbes.

Les pesticides ne remplissent pas leur emploi, une grande partie d'entre eux est dispersée dans l'atmosphère, soit lors de leur application, soit par évaporation ou par envol à partir des plantes ou des sols sur lesquels ils ont été répandus. Disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, ils retombent avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols d'où ils sont ensuite drainés dans les milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration).

Notre mémoire consiste à étudier le transfert du proton entre les pesticides protonés et la Guanine, on a choisit les pesticides vue de leurs effet cancérigène et la guanine à cause de sa réactivité qui demeure plus grande que celle des autres bases nucléiques d'une part, d'autre part à cause de sa basicité (la plus basique parmi les bases nucléiques).

On à utiliser la méthode ab-initio pour décrire les propriétés énergétiques de cette complexassions (pesticide protoné et la guanine).

Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique sur les pesticides et les méthodes de calculs effectués.

Le deuxième chapitre une étude de propriétés géométriques et énergétiques et spectroscopique de la Guanine et la Guanine protonée.

Dans le troisième chapitre on a terminé les propriétés géométriques et énergétiques et spectroscopique pesticides et pesticides protonés.

Le quatrième chapitre, une évaluation du chemin réactionnel, et une étude des complexes (pesticides -H⁺ et la Guanine).

On termine par une conclusion générale dans laquelle on montre l'importance de cette

Contribution modeste à la compréhension des mécanismes de protonation et des interactions

Intermoléculaires développés dans ce mémoire.

Chapitre I

Généralité et méthode de calcul.

I - Généralités sur les Pényl-urees et leurs toxicités

I-1 Généralités

Depuis la révolution industrielle, l'exploitation des terres agricoles s'intensifie au rythme de la croissance exponentielle de la population mondiale. La mécanisation et la modernisation des techniques de travail ont favorisé l'augmentation de la production répondant à une demande de plus en plus forte.

Les pesticides sont utilisés en quantités considérables depuis plus d'un demi-siècle par l'agriculture intensive. On retrouve des résidus de pesticides partout dans l'eau bien sûr, mais aussi dans l'air, les brouillards et l'eau de pluie .

Les pesticides sont présents dans nos aliments également : plus de 50% des fruits et des légumes. Ils finissent finalement dans nos organismes, apportés là par l'eau et les aliments consommés. Nos organismes hébergent ainsi des centaines de molécules toxiques dont de très nombreux pesticides.

Ces pesticides posent un véritable problème de santé publique, et pas seulement pour les utilisateurs qui sont les plus exposés, mais aussi pour la population générale. Les effets de faibles quantités de pesticides en mélange, pendant des périodes longues posent de nombreux problèmes de santé. L'épidémiologie nous montre ainsi que les personnes exposées aux pesticides ont plus de risque de développer de nombreuses maladies que les autres : cancer, malformations congénitales, problèmes d'infertilité, problèmes neurologiques ou encore système immunitaire affaibli sont plus fréquent chez eux .

Face à cette situation, une seule solution : mieux évaluer les pesticides pour interdire à priori tout ceux qui présentent un potentiel toxique pour l'homme

avéré ou même suspecté et surtout diminuer considérablement l'usage des pesticides en changeant d'urgence le type d'agriculture pratiquée.

I-2) Qu'est ce qu'un pesticide ?

Les pesticides sont des substances dont la terminaison du nom en « cide » indique qu'ils ont pour fonction de tuer des êtres vivants.

Les pesticides, parfois appelés produits phytosanitaires, ou produits de protection des plantes, (selon l'UIPP – Union des Industries de la Protection des Plantes), sont utilisés en agriculture pour se débarrasser d'insectes ravageurs (insecticides), de maladies causées par des champignons (fongicides) et/ou d'herbes concurrentes (ce sont les herbicides) etc.

Un pesticide est composé d'un principe actif d'origine naturelle ou synthétique. Les pesticides commercialisés sont composés d'une ou plusieurs matières actives auxquelles ont été ajoutées d'autres substances : produits de dilution, surfactants, synergisants... afin d'améliorer leur efficacité et de faciliter leur emploi [1].

1-2-1) Les insecticides

a) *Les organochlorés*

Ces pesticides (comme le DDT – Insecticide organochloré interdit en Europe depuis 1972) sont issus de l'industrie du chlore, ce sont pour la plupart des POPs (Polluants Organiques Persistants) et certains font partie de la « sale douzaine » de substances introduites par l'ONU (Organisation des Nations Unies). Ces pesticides sont normalement interdits d'utilisation en France à cause de leurs caractères persistants et bioaccumulables ayant des conséquences irréversibles sur la santé et l'environnement.

L'utilisation de pesticides organochlorés en agriculture a connu une forte expansion jusqu'au début des années soixante. Depuis la révélation de Rachel Carson, sans son livre « Silent Spring » la production de ces pesticides a diminué mais on les retrouve encore partout dans l'environnement : dans l'air, dans l'eau, dans les poissons...et dans le corps humain.

b) Les insecticides organophosphorés, les pyréthrinoïdes et autres insecticides chimiques

Les organophosphorés sont des pesticides qui ont en commun leur mode d'action sur le système nerveux des ravageurs. Ces insecticides ont en général une toxicité aiguë plus élevée que les organochlorés, mais ils se dégradent beaucoup plus rapidement. Dans cette catégorie de pesticides citons : le Bromophos, le Dianizon, le Malathion, le Phosmet, le Dichlorvos...etc.

Plus récemment sont apparues les pyréthrinoïdes de synthèse. Leur composition se rapproche de celle du Pyrèthre naturel, mais ce sont en réalité des pesticides chimiques comme les autres. C'est aujourd'hui la famille d'insecticides la plus utilisée.

Parmi les autres familles d'insecticides commercialisées, signalons les carbamates, les Carbinols, les sulfones, les Sulfonates, et quelques autres.

I-2-2) Les fongicides

De la bouillie bordelaise aux molécules de synthèse

Une lutte contre les maladies des plantes principalement avec comme seuls produits de la bouillie bordelaise (un mélange de sulfate de cuivre et de chaux) et du soufre. Ces produits sont encore utilisés de nos jours, mais ils ont été largement supplantés par les fongicides de synthèse. Il en existe de nombreuses familles de ces pesticides: Carbamates, dérivés du Benzène, dérivés du Phénol, Quinones, Amines, Amides, Triazoles, etc. Leurs dangers pour la santé sont très divers. Certains, comme le Captane ou le Manèbe, sont considérés comme des pesticides cancérigènes probables.

I-2-3) Les désherbants (ou herbicides)

Il en existe de très nombreuses familles : les phénols nitrés, les Benzonitriles, les carbamates, les urées substituées, les amides, les Triazines (dont fait partie le célèbre atrazine), les ammoniums quaternaires, les Sulfonurées. Le plus célèbre d'entre eux, et le plus vendu dans le monde est le Glyphosate, connu sous le nom de Round Up. Les herbicides sont réputés comme étant généralement moins violemment toxiques que les insecticides (sauf des substances comme le Paraquat et le Diquat). Ils sont néanmoins nombreux à être classés comme pesticides cancérigènes probables ou possibles (ex : Alachlor, Atrazine, Simazine,.....). Ils sont également nombreux à être classés pesticides perturbateurs endocriniens.

I-2-4) Les autres pesticides

A côté de ces trois grandes catégories de pesticides, bien d'autres produits existent, pour lutter contre les limaces (les Molluscicides), contre les rongeurs (les Rodenticides), contre les nématodes (les Nématicides), contre les corbeaux (les corvicides), pour désinfecter le sol (les Fumigants). Bref, il existe des pesticides contre tout ce qui peut nuire à l'agriculture intensive.

I -3) Structure chimique

Les composés de type Phénylurées sont des molécules dérivées de l'urée ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$). Ils ont en commun une fonction phényle sur l'un des azotes [2]. Ils sont différents entre eux par la nature des substituants portés soit par le deuxième atome d'azote soit par le cycle aromatique. Deux principaux groupes de pesticides de la famille des Phénylurées peuvent être distingués, ils recouvrent les composés présentant une fonction *N*-terminale substituée

respectivement par deux fonctions méthyle ou par une fonction méthyle et une fonction méthoxy (Tableau 1)

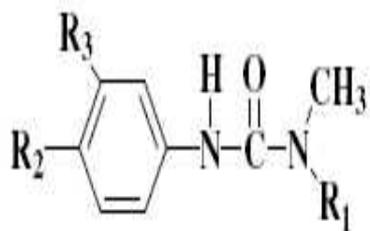


Tableau 1 : la structure chimique des pesticides de la famille phénylurées

Non usuel	R2	R3	Non chimique
-----------	----	----	--------------

R1=CH ₃			
Fenuron	H	H	3-Phényl-1,1-diméthylurée
Monuron	Cl	Cl	3-(4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée
Duiron	Cl	Cl	3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée
Fluometron	H	CF ₃	3-(trifluorméthyl phényl)-1,1-diméthylurée
Chlorotoluron	CH ₃	Cl	3-(3-chloro-4-méthylphényl)-1,1-diméthylurée
Métoxuron	CH ₃ O	Cl	3-(3-chloro-4-méthoxy phényl)-1,1-diméthylurée
R1=O CH ₃			
Monolinuron	Cl	H	3-(4-chlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
Linuron	Cl	Cl	3-(3,4 -dichlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
Métobromuron	Br	H	3-(bromophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
chlorobromuron	Br	Cl	3-(4-bromo-3-chlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée

I-4) Toxicité de certaines phénylurées

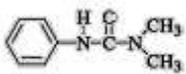
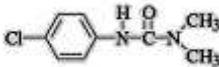
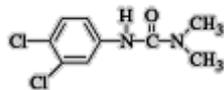
Deux paramètres aisément accessibles permettent l'évaluation de la toxicité d'un pesticide vis-à-vis des mammifères :

- la dose létale (DL50) c'est à dire la quantité d'une substance, qui lorsqu'administrée par une voie de pénétration définie (ex. voie orale ou

cutanée) durant une période de temps spécifique, est susceptible de causer la mort chez 50% d'une population animale [3].

- la dose journalière acceptable (DJA) qui correspond à la quantité de produit pouvant être absorbée quotidiennement par l'homme au cours de sa vie sans apparition d'effets secondaires. (Tableau 2)

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques et données de toxicité des phénylurées

	Fenuron	Monuron	Duiron
Structure			
Masse moléculaire	164,2	198,7	233,1
Solubilité dans l'eau (mg/L à 25°C)	3850	230	42
pression du vapeur (mPa à 25°C)	21	0,067	0,01
DL50 ingestion (mg/Kg)	-	3600	3400
DJA (µg/Kg/jour)	-	-	2

I-5) Les pesticides dans notre environnement

Déversés dans notre environnement lors des traitements, les pesticides y sont présents partout !

- Dans l'eau

D'après l'Institut science de l'environnement on trouve des résidus de pesticides dans 96% des eaux superficielles et dans 61% des eaux souterraines en monde. Sur environ 400 substances recherchées, 201 ont été mises en évidence dans les eaux de surface et 123 dans les eaux souterraines. Les herbicides sont les composés les plus retrouvés dans les eaux [4].

- Dans l'air

Entre 1995 et 1996, l'INRA a installé des stations de mesure de pesticides dans les eaux de pluie. Les résultats furent accablants : presque tous les échantillons contenaient des pesticides et 60% d'entre eux dépassaient les 0,1µg/l, Concentration Maximale Admissible (CMA) pour l'eau de distribution [5].

- Les brouillards

Ils sont aussi touchés, à des teneurs encore supérieures à celles des eaux de pluie : jusqu'à 140µg/l, soit 140 fois la CMA de l'eau potable. Un certain nombre d'études ont été réalisées sur ce sujet et les résultats concordent tous : la contamination par les pesticides est généralisée. En effet, les pesticides pulvérisés sur les cultures n'atteignent pas en totalité leur cible, loin s'en faut. On estime que lors de la pulvérisation 25 à 75 % des quantités de pesticides appliquées partent dans l'atmosphère, ce qui entraîne une contamination de l'air, des brouillards et des pluies par les pesticides [2-4].

I-6) Pesticides et perturbation hormonale

Même une très faible quantité de produit chimique synthétique peut avoir un effet important. Nombre de pesticides peuvent ainsi perturber le système endocrinien à faible dose (cf colonne de droite pour une explication sur le fonctionnement du système endocrinien)

Les pesticides perturbateurs endocriniens peuvent agir différemment selon l'âge ou la phase de développement de l'organisme touché; l'exposition in utero est de loin la plus critique. Le signal hormonal manquant à un stade précis du développement peut perturber la formation des organes et entraîner des conséquences graves tout au long de la vie de l'organisme. Des problèmes de santé liés aux expositions à des pesticides perturbateurs endocriniens peuvent être ressentis à un moment ou un autre de la naissance à l'âge adulte. Des expositions régulières même à faibles doses sur de très longues périodes à des pesticides perturbateurs endocriniens peuvent également causer des dommages importants [6].

Les conséquences de l'exposition à des pesticides perturbateurs endocriniens peuvent être très diverses :

1. Des anomalies congénitales.
2. Des déficits immunitaires.
3. Des problèmes de reproduction.
4. Le développement de certains cancers.
5. Des problèmes neurologiques, cognitifs et comportementaux.

II Méthodes et moyens de calcul

II-1) L'équation de Schrödinger

Cette section fournit une approche concise au problème de définition de la modélisation moléculaire qui consiste en la recherche des solutions

approximatives de l'équation de Schrödinger qui décrit mathématiquement les structures et les modèles chimiques.

En 1925, Erwin Schrödinger et Werner Heisenberg ont indépendamment développé la nouvelle théorie quantique. La méthode de Schrödinger implique des équations partielles, tandis que la méthode de Heisenberg utilise des matrices; cependant, un an après que les deux méthodes ont été montrées pour être mathématiquement équivalentes. La plupart des manuels commencent par l'équation de Schrödinger, puisqu'elle semble avoir une meilleure interprétation physique par l'intermédiaire de l'équation d'ondes classique. En effet, l'équation de Schrödinger peut être vue comme une forme de l'équation d'ondes s'est appliquée à la matière ondulatoire [7].

Dans le cadre de l'approximation de Born et Oppenheimer, la structure électronique d'une molécule (états stationnaires), ainsi que les propriétés moléculaires qui en découlent, sont accessibles en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

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

Le hamiltonien H décrit les particules du système; le résultat, E , est l'énergie totale du système; et la fonction Ψ d'onde, constitue tout ce que nous pouvons savoir et nous renseigner sur le système moléculaire particulier représenté par H .

$$H = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Où M_A est la masse du noyau A et Z_A son numéro atomique.

L'hamiltonien est formé de cinq termes, le premier représente l'énergie cinétique des électrons, le deuxième représente celle des noyaux. Les autres termes de l'hamiltonien représentent respectivement : l'attraction coulombienne des électrons et des noyaux, la répulsion entre électrons et la répulsion noyau- noyau. La résolution de l'équation de Schrödinger repose sur un certain nombre d'approximations indispensables, car la résolution sans

aucune approximation reste jusqu'à aujourd'hui un défi insurmontable aux théoriciens [8].

II-2) l'approximation de Born –Oppenheimer

En 1927 Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ .

Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux ; ceci étant dû à la faiblesse de la masse des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent instantanément à une modification de la position des noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger, concédant que le mouvement des noyaux est plus lent que celui des électrons ; alors on peut résoudre l'équation du mouvement des électrons pour chaque position des noyaux [7-9].

Le deuxième terme est négligé et le dernier terme est traité comme un paramètre.

Les calculs quantiques reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger ; les méthodes de résolution peuvent être classées en :

- méthodes empiriques
- méthodes semi empiriques
- méthodes ab-initio
- méthodes DFT

Pour de petites molécules, l'exactitude des solutions de l'équation de Schrödinger concurrence l'exactitude des résultats expérimentaux. Cependant, ces calculs précis ab-initio ou DFT exigent un énorme temps de calcul et sont donc seulement appropriés aux systèmes moléculaires qui ont une petite ou moyenne taille.

II-3) Méthode Hartree Fock (HF)

Après avoir défini la forme de la fonction d'onde électronique globale d'un système polyélectronique à $2n$ électrons, il nous faut encore trouver l'expression de l'énergie électronique de ce système. D'autre part il nous reste à

déterminer comment on peut obtenir les orbitales spatiales ϕ_i servant à construire le déterminant de Slater ; celles-ci étant des orbitales moléculaires (construites sur une base de fonctions qui reste à déterminer) dans le cas des systèmes polyatomiques. L'énergie moyenne du système s'obtient aisément après quelques manipulations mathématiques sur l'expression générale (3) en utilisant une fonction d'onde Ψ de la forme Slater. On obtient alors une expression pour l'énergie électronique moyenne (où l'on somme sur les n orbitales électroniques) :

$$E_e = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3)$$

où :

$$H_{ii} = \int \phi_i^*(1) H \phi_i(1) dv_1$$

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) dv_1 dv_2 \quad \underbrace{dv_1 dv_2}_{d\tau_{12}}$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_{12}$$

Dans l'expression ci-dessus, le terme H_{ii} représente l'énergie d'un électron situé dans une orbitale moléculaire placé dans le champ des noyaux ; ce terme est multiplié par deux car il y a 2 électrons par orbitales (pour un système à « couches fermées »).

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont respectivement appelées intégrales de Coulomb et intégrales d'échange ; l'intégrale de Coulomb a un équivalent en mécanique classique, alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. J_{ij} représente l'interaction

coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales, sans tenir compte de leur spin. L'intégrale d'échange K_{ij} réduit l'interaction coulombienne entre deux électrons situés dans les orbitales ayant des spins parallèles. Ce terme est une conséquence directe du principe de Pauli et conduit à une valeur d'énergie E_e plus basse, donc à une stabilisation. Par l'intermédiaire de l'intégrale d'échange on introduit ainsi une corrélation électronique entre électrons ayant des spins parallèles, c'est-à-dire que deux tels électrons ne peuvent pas se mouvoir indépendamment l'un de l'autre. On constate toutefois que ce modèle n'est pas apte à rendre compte de la corrélation entre électrons ayant des spins antiparallèles.

Nous nous proposons maintenant de résoudre l'équation de Schrödinger électronique (3) avec une fonction d'onde qui a la forme d'un déterminant de Slater afin de trouver l'expression des fonctions. Il est évident que ce déterminant ne peut pas être une solution exacte de l'équation de Schrödinger car une somme de termes monoélectroniques ne peut jamais être la solution d'une équation différentielle contenant des opérateurs biélectroniques. On doit, par conséquent, utiliser le principe variationnel [13].

En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant connu sous le nom d'équations de Hartree-Fock [14]. Le principe variationnel dit qu'étant donnée une fonction d'onde d'essai $\tilde{\Psi}$ de la forme d'un déterminant de Slater, on peut montrer que l'on a toujours : $\tilde{E} = \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle \geq E_0$

où E_0 est l'énergie de la solution exacte $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$. La « meilleure » fonction d'onde de type déterminant de Slater sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité $\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle$. En se rappelant qu'au cours de la minimisation, la fonction d'essai doit respecter la condition de normation $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1$, le problème revient alors à faire une minimisation avec contrainte que l'on résout par la méthode des « multiplicateurs de Lagrange ».

Soit une fonction G dépendante de plusieurs fonctions inconnues telle que :

$$G = \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle - 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} S_{ij}$$

où S_{ij} provient de la condition d'orthonormalité : $S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dv = \delta_{ij}$

ε_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange supposés réels

On a alors:

$$G = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) - \underbrace{2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} S_{ij}}_{\text{constrainte}}$$

Après quelques manipulations mathématiques, il est possible de se ramener à un système d'équations différentielles, les « équations de Hartree-Fock » :

$$\left[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right] \phi_i(1) = \sum_{j=1}^{2n} \varepsilon_{ij} \phi_j(1) \quad i = 1, 2, \dots, 2n \quad (4)$$

avec :

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla(1)^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

$$J_j(1) = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_{12}$$

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

$h(1)$ est l'opérateur qui prend en compte l'énergie cinétique de l'électron 1 et son énergie potentielle d'interaction avec le noyau A. Les termes J et K ont été définis précédemment. Il faut encore noter que l'opérateur K est non-local car,

comme le montre l'expression ci-dessus, il dépend de la valeur de $\phi(1)$ sur tout l'espace.

On constate ici que les opérateurs J et K s'expriment en fonction des solutions de l'équation (8). On se trouve donc en présence d'un ensemble de N équations monoélectroniques non linéaires qu'il faudra résoudre par un processus itératif : à partir d'un jeu de spin-orbitales k_i d'essai on calcule l'opérateur

$$\left[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right]$$

Pour résoudre ces équations, un jeu d'orbitales d'essai est donc choisi : l'opérateur de Fock est ensuite construit et le système d'équations (9) est résolu de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est appelée « méthode à champ auto cohérent » (SCF = Self Consistent Field), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire.

Nous avons vu que les orbitales moléculaires optimales s'obtiennent en résolvant un ensemble d'équations différentielles non linéaires (ne pouvant être résolues rigoureusement que pour des atomes dans l'hypothèse d'une distribution électronique globale sphérique). Cette technique conduit à une tabulation des orbitales, ce qui les rend inadéquates pour un bon nombre d'applications. Si l'on désire obtenir des spin-orbitales moléculaires sous une forme analytique, on doit se résigner à résoudre de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'équation ci-dessus est résolue d'une manière analogue à la résolution des équations de Hartree-Fock. Un premier essai est fait en utilisant des valeurs approchées pour les coefficients $C_{\square i}$, la matrice de Fock est construite, puis elle

est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont ensuite utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients (dont le seuil est à fixer). L'énergie totale du système sera ensuite donnée par l'équation :

$$E_e = \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} = 2 \sum_{\mu\nu}^{occ} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} G_{\mu\nu} \quad 5$$

avec les éléments $P_{\mu\nu}$ et $H_{\mu\nu}$ précédemment définis.

Pour terminer, il faut encore remarquer que comme l'opérateur F est construit à partir de fonctions d'onde qui sont des approximations de celles de Hartree-Fock, il ne peut constituer qu'une forme approchée de l'hamiltonien de Hartree-Fock ; le système d'équations de Hartree-Fock-Roothaan ne constitue donc qu'une approximation des « vraies » équations de Hartree-Fock. La terminologie, « énergie Hartree-Fock » pour désigner le résultat de ces équations est donc abusive. En effet, si la base des OA était infinie, l'énergie E serait l'énergie de Hartree-Fock exacte, mais il n'en est rien. Les orbitales moléculaires obtenues dans l'approximation LCAO-MO ne sont donc que des approximations de celles de Hartree-Fock. Par convention, cependant, et sauf indication explicite, l'énergie issue du traitement Roothaan est appelée « énergie Hartree-Fock ». in-orbitales pour résoudre les équations de Hartree-Fock

II-4) La Méthode ab initio

Les codes utilisés en chimie moléculaire sont basés sur de nombreuses et différentes méthodes de [chimie quantique](#) qui permettent la résolution de l'[équation de Schrödinger](#) associée au [hamiltonien moléculaire](#). Les méthodes qui n'incluent aucun paramètre empirique ou semi-empirique dans leurs équations, c'est-à-dire qui dérivent directement des principes théoriques, sans inclusion de données expérimentales, sont appelées méthodes [ab initio](#). Cela n'implique pas que la solution obtenue est la solution exacte; elles consistent toutes en des approximations à divers degrés des calculs de mécanique

quantique .Cela signifie qu'une approximation particulière est définie de manière rigoureuse sur les premiers principes (théorie quantique) puis résolue avec une marge d'erreur qui est connue de manière qualitative à l'avance. Si des méthodes par itérations numériques sont utilisées, le but est d'itérer jusqu'à atteindre la précision machine [14].

La méthode *ab-initio* la plus simple de calcul de structure électronique est le schéma Hartree-Fock (HF), dans laquelle la répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte. Seul son effet moyen est inclus dans le calcul. Lorsque la taille de la base est augmentée, l'énergie et la fonction d'onde tendent vers une limite appelée *limite Hartree-Fock*. De nombreux types de calculs, connus sous le nom de méthodes post-Hartree-Fock, commencent par un calcul Hartree-Fock et sont ensuite corrigés pour la répulsion électron-électron, aussi connue comme corrélacion électronique. Lorsque ces méthodes sont poussées vers leurs limites, elles *approchent* de la solution exacte de l'équation de Schrödinger non-relativiste. Si l'on veut obtenir un accord exact avec l'expérience, il est nécessaire d'inclure les termes relativistes et de spin-orbit, les deux n'étant importants uniquement pour les atomes lourds. Dans toutes ces approches, en plus du choix de la méthode, il est nécessaire de choisir une base adéquate. Cette base (au sens mathématique du terme) est un ensemble de fonctions, habituellement centrées sur les différents atomes de la molécule qui sont utilisées pour étendre les orbitales moléculaires par le postulat de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Les méthodes *ab-initio* nécessitent donc d'établir un niveau d'application de la théorie (méthode) et une base [13-14].

II-5) Méthodes quantiques semi-empiriques.

Les méthodes semi-empiriques de chimie quantique sont basées sur un formalisme Hartree-Fock, mais procèdent à de nombreuses approximations et utilisent des paramètres issus de données empiriques. Elles sont très importantes en chimie pour traiter de grands ensembles moléculaires dans

lesquels une méthode Hartree-Fock pure sans approximations est trop coûteuse.

L'utilisation de paramètres empiriques peut permettre d'inclure des effets de corrélation dans les méthodes employées.

Les méthodes semi-empiriques succèdent à ce qui est parfois appelé des méthodes empiriques dans lesquelles la partie à deux électrons du hamiltonien n'est pas incluse de manière explicite. Pour les systèmes à électrons π , il s'agit de la méthode de Hückel proposée par Erich Hückel, et pour tous les systèmes d'électrons de valence, la méthode de Hückel étendue proposée par Hoffmann.

II -6) Théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont souvent considérées comme des méthodes *ab initio* pour la détermination de la structure électronique moléculaire (ou autre), même si les fonctionnelles les plus courantes utilisent des paramètres dérivés de données empiriques, ou de calculs plus complexes. Ceci permet d'affirmer qu'elles peuvent être *aussi* qualifiées de méthodes semi-empiriques. Il est sans doute plus pertinent de les considérer comme une classe à part. En DFT, l'énergie totale est exprimée en termes dépendant de la densité électronique plutôt qu'en termes de fonctions d'onde. Dans ce type de calculs, il y a un hamiltonien approximé et une expression de la densité électronique totale également approximée. Les méthodes DFT peuvent être extrêmement précises pour un coût de calcul faible. Le défaut majeur est, contrairement aux méthodes *ab initio* classiques, il n'existe pas de procédé systématique d'amélioration des méthodes par amélioration de la forme de la fonctionnelle [15].

II-7) Options dans le calcul quantique

La majeure partie de la modélisation moléculaire se relie d'une manière ou d'une autre aux surfaces d'énergie potentielle moléculaire, à la topographie de la surface et au mouvement sur la surface.

Un système moléculaire de N atomes peut être décrit par $3N$ coordonnées Cartésiennes. Six coordonnées indépendantes (cinq pour les molécules linéaires, trois pour un atome simple) décrivent la translation et la rotation du système dans la totalité. Les coordonnées restantes décrivent la configuration moléculaire et la structure interne [9].

II-1-7) Single Point

Un calcul Single Point, comme son nom le suggère, exécute un calcul seulement à un seul point sur la surface potentielle. Pour une molécule diatomique, ceci pourrait être un calcul à $R=2.0 \text{ \AA}$, par exemple. Les résultats d'un calcul Single Point donnent l'énergie potentielle du système à cette géométrie, aussi bien que le gradient à ce point. Pour un système polyatomique, la situation est plus compliquée, mais essentiellement la même, le gradient donne la direction dans laquelle l'énergie diminue rapidement. Le gradient de RMS qui est rapporté est juste la moyenne de la racine signifiant des composants cartésiens du vecteur de gradient.

II-2-7) Optimisation De la Géométrie

Une optimisation de la géométrie est un calcul Single Point sur la surface potentielle, recherchant un minimum. À un potentiel minimal, le gradient est zéro, et n'importe quel petit changement de la géométrie fait augmenter l'énergie potentielle. La technique employée pour rechercher le minimum s'appelle l'algorithme d'optimisation, et plusieurs de ces derniers sont disponibles. Les algorithmes d'optimisation sont des recettes pour l'usage de l'historique des points prélevés sur la surface potentielle pour déterminer le prochain point à examiner.

II-3-7) Structures de transition sur une surface d'énergie potentielle

L'exploration des mécanismes réactionnels est un défi important pour la chimie théorique. Les géométries des réactifs et des produits peuvent généralement être obtenus en utilisant la large gamme des méthodes

spectroscopiques. Les mêmes techniques fournissent peu si on se trouve sur des voies qui se reliées. Les énergies d'activation. Les énergies des structures de transition relative aux réactifs, peuvent être expérimentalement déterminées dans la plupart des cas.

On peut aussi prédire les géométries des structures de transition, les énergies des maximums locaux tout au long de tels processus réactionnels, on se basant sur la théorie. Des méthodes de calcul quantique peuvent également être appliquées pour caractériser les intermédiaires réactives qui ont une existence de courte durée, qui correspondent aux minimums locaux profonds sur la surface d'énergie potentielle. De telles intermédiaires réactives peuvent être déterminées expérimentalement, mais il est habituellement très difficile d'obtenir des informations détaillées sur leurs géométries.

II-8) Corrections au point Zéro (ZPE) :

L'approximation Born-Oppenheimer donne une énergie inférieure à l'énergie réelle du système étudié et cela parce que le programme de calcul négligera les mouvements des noyaux [3-9]. L'énergie ainsi obtenue doit être corrigée en ajoutant à cette valeur l'énergie du système au point zéro absolu définie comme suit :

$$\text{ZPE} = (1/2) \sum h \nu_i$$

Tel que h est la constante de Planck et ν_i les fréquences vibrationnelles

II-9) Présentation de logiciel utilisé lors de nos calculs

Introduction à la modélisation moléculaire ou "la chimie théorique par la pratique"

L'objectif consiste à donner un aperçu des différents outils à disposition du chimiste théoricien pour déterminer les propriétés des molécules et plus généralement modéliser une réaction chimique [16]. Au sens large, la modélisation moléculaire implique à la fois l'utilisation :

- d'outils informatiques spécialement dédiés à la représentation des molécules
- de méthodes de calcul théoriques permettant de déterminer leurs propriétés

physico-chimiques.

Un logiciel de modélisation moléculaire comprend de manière générale les modules suivants:

1. Construction, visualisation et manipulation des molécules.
2. Calculs
3. Sauvegarde des structures et gestion des fichiers
4. Etude des propriétés moléculaires.

II-9-1) Gaussian 03

Gaussian 03 est un logiciel de chimie quantique permettant de réaliser des calculs très variés [11].

Il est utilisé par de nombreux chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens et autres pour une recherche dans des domaines connus, mais surtout pour faire émerger des propriétés inconnues dans le domaine concerné.

II-9-1-1) Fonctionnalités

Se basant sur les lois basiques de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration des systèmes moléculaires, en même temps que de nombreuses propriétés moléculaires. Il peut être utilisé pour étudier molécules et réactions dans une large gamme de conditions, incluant à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires à courte durée de vie ou des états de transition.

Voici quelques-unes de ses fonctionnalités utilisées :

- La modélisation d'énergies en utilisant un grand nombre de méthodes, incluant Hartree-Fock, Théorie Fonctionnelle de la Densité, B3LYP

- Géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisée en coordonnées internes redondantes pour la vitesse), incluant la recherche par structure de transition QST2,

- Spectres de vibration, incluant IR, intensités Raman non résonnantes et Prérésonance, couplage de vibration-rotation,

- Propriétés magnétiques, incluant déplacements chimiques

- l'affinité protonique (PA) de la molécule B est calculée selon l'expression :

-Au Niveau AM1 : $PA = \Delta H_f^\circ(B) + \Delta H_f^\circ(H^+) - \Delta H_f^\circ(BH^+)$

D'où $\Delta H_f^\circ(B)$, $\Delta H_f^\circ(BH^+)$ sont les enthalpies de formation de la molécule B est la molécule B protonné.

$$\Delta H_f^\circ(H^+) = 1530 \text{ KJ/mol}$$

-Au niveau HF : $PA = -[H_{(BH^+)}^0 - H_{(B)}^0] + \frac{5}{2}RT$

D'où $5/2 RT$ c'est l'énergie de translation du proton.

Chapitre II

Etude théorique du Guanine et Guanine protonnée.

I -Introduction

I-1 La liaison hydrogène

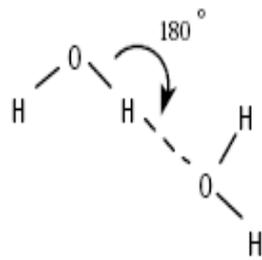
La liaison hydrogène est une interaction à longue, moyenne et courte distance. Il ne s'agit pas en fait d'une véritable liaison chimique avec recouvrement d'orbitales mais d'une interaction de nature électrostatique qui met en jeu un hydrogène polarisé positivement et un centre riche en électrons. Puisque les deux centres concernés sont relativement éloignés l'un de l'autre (les distances entre atomes non liés entre eux sont grandes par rapport à la longueur de la liaison covalente par exemple d H-H=0.74 Å). Pour que cette interaction ait une intensité significative il faut que les polarisations soient suffisamment fortes (force d'une interaction électrostatique = $k \frac{q_1 q_2}{d^2}$). Il n'y a donc de liaison hydrogène que si :

- L'hydrogène est fortement polarisé positivement : la différence d'électronégativité entre les deux atomes est importante.

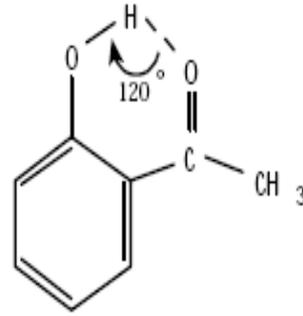
- Z doit être important; c'est le cas des liaisons H - O, H - N, mais les liaisons C-H ou S-H (différence d'électronégativité = 0,4 et 0) ne sont pas ou trop peu polarisées et **il n'y aura pas de liaisons H.**

Lorsque l'atome d'hydrogène est lié à un atome très électronégatif comme F, O, Cl, N, il est alors presque entièrement privé de son électron de la liaison au profit de l'atome très électronégatif. Sa charge partielle (δ^+) est alors accentuée. Comme les atomes F, O, Cl, N ont tous au moins un doublet libre (électrons volumineux) il y aura alors attraction très forte entre ces atomes et l'hydrogène d'une molécule voisine. [18].

En l'absence de contrainte stérique, la liaison H est linéaire mais dans la mesure où il n'y a pas de liaison au sens physique du terme, des écarts angulaires importants peuvent être facilement tolérés notamment dans le cas des liaisons H intra moléculaires.



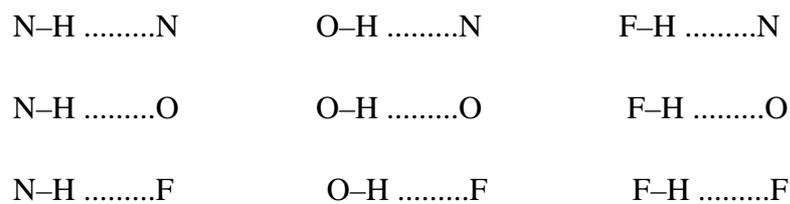
liaison H intermoléculaire



liaison H intramoléculaire

La présence de cette liaison permet d'expliquer des températures de fusion et d'ébullition exceptionnellement élevées comme celles de H_2O , HF et NH_3 .

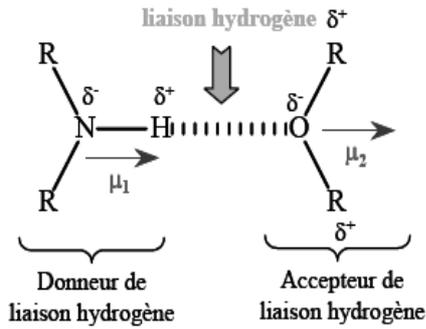
Les liaisons hydrogènes habituelles sont:



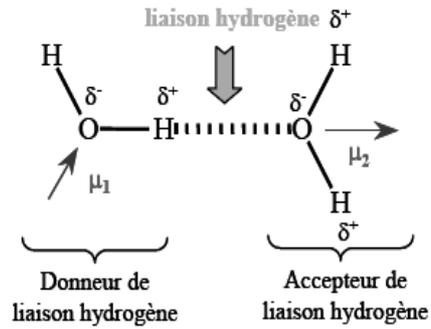
Remarque:

- En général, un accepteur de liaison hydrogène possède une paire libre ce qui produit une faible contribution covalente qui contribue à stabiliser la liaison hydrogène.
- Une liaison hydrogène correspond à une énergie de liaison de 2-60 (kJ/mol).
- L'énergie de la liaison hydrogène est maximum lorsque les trois atomes impliqués X-H...Y sont colinéaires.

Cas 1: deux molécules différentes



Cas 2: deux molécules identiques

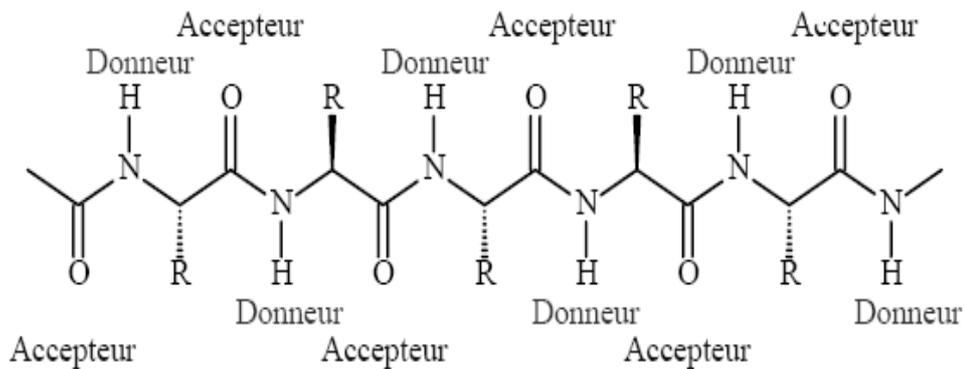


I-2 Cas biologiques

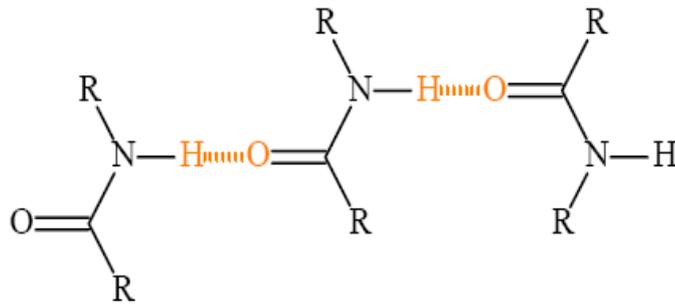
La liaison hydrogène est utilisée en biologie comme un vecteur des interactions intermoléculaires et elle contribue à la reconnaissance moléculaire. [18].

a) Les protéines

La liaison peptidique permet la formation efficace de liaisons hydrogène, qui sont responsables de la formation des structures secondaires et tertiaires des protéines.



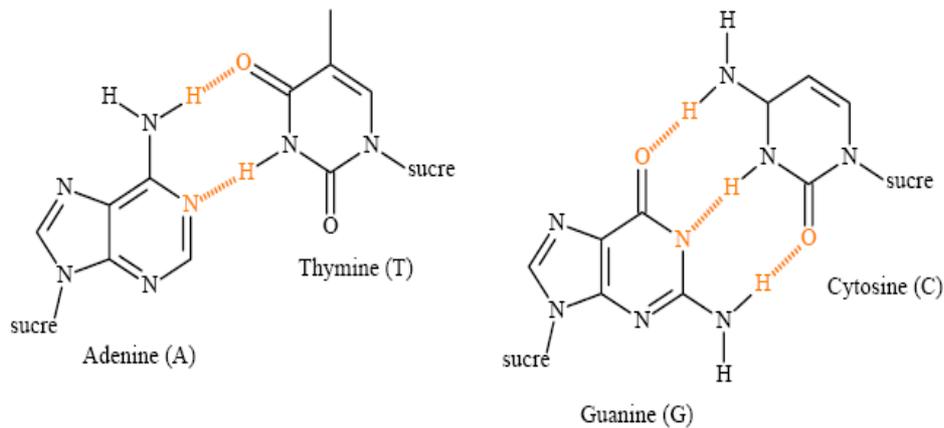
Les liaisons hydrogènes entre les groupements amides des protéines



Ces liaisons hydrogènes du type N-H ...O=C rigidifient et stabilisent les protéines de façon Intramoléculaire (hélice) ou intermoléculaire (couches, canaux transmembranaires).

b) Les acides nucléiques

La combinaison Adénine-Thymine (2 liaisons hydrogène) et Guanine-Cytosine (3 liaisons hydrogène) assurent la reconnaissance entre les deux brins de l'ADN.



I-3L'acide désoxyribonucléique

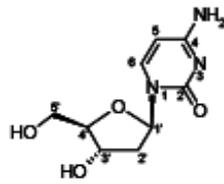
L'acide désoxyribonucléique ou ADN est une structure complexe caractéristique de toute cellule, normale ou cancéreuse. Il contient l'information génétique pour la fabrication de toutes les molécules nécessaires à l'activité de chaque cellule : protéines, enzymes, hormones, facteurs de croissance, etc. La majeure partie de l'ADN est contenue dans le noyau de la cellule où elle s'individualise en chromosomes lors de chaque division cellulaire (ou mitose) [19]. .

L'ADN est constitué de l'enchaînement linéaire de bases azotées liées à un sucre, le désoxyribose. Ces complexes base azotée-sucre, appelés nucléosides, sont liés entre eux par des molécules d'acide phosphorique. C'est la séquence des bases azotées qui constitue l'information génétique de l'ADN. Quatre bases différentes seulement y sont rencontrées. L'information que porte ainsi l'ADN d'une cellule de mammifère peut être comparée à une phrase faite de 3 milliards de lettres venant d'un alphabet qui n'en comporte que quatre. Deux chaînes (brins) orientées en sens inverse sont associées l'une à l'autre grâce à l'affinité qui existe entre les bases azotées prises deux à deux ; les deux chaînes portent ainsi la même information. Elles sont associées en une structure hélicoïdale popularisée sous le nom de « double hélice ». L'ADN sert de mémoire et de matrice pour la fabrication (synthèse) des protéines.

I-3-1 Bases azotées

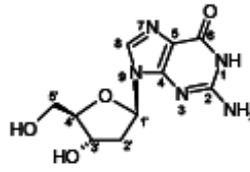
Quatre bases ont été identifiées : La thymine (T) et la cytosine (C) sont de la famille des pyrimidines. L'adénine (A) et la guanine (G) sont de la famille des purines. Un nucléotide est formé par un groupe de phosphate, du désoxyribose et une base azotée. Par conséquent il existe quatre nucléotides différents. Un « brin » d'ADN est formé par la répétition ordonnée de ces nucléotides. Les bases azotées sont complémentaires deux à deux : l'adénine s'associe avec la thymine et la guanine avec la cytosine. Le second brin d'ADN est donc complémentaire au premier et les bases azotées complémentaires sont reliées entre elles grâce à des liaisons hydrogène.

Pyrimidines

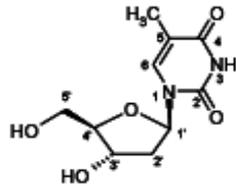


dCyd

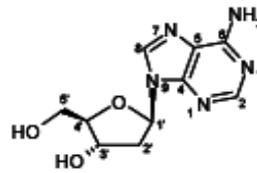
Purines



dGuo



Thd



dAdo

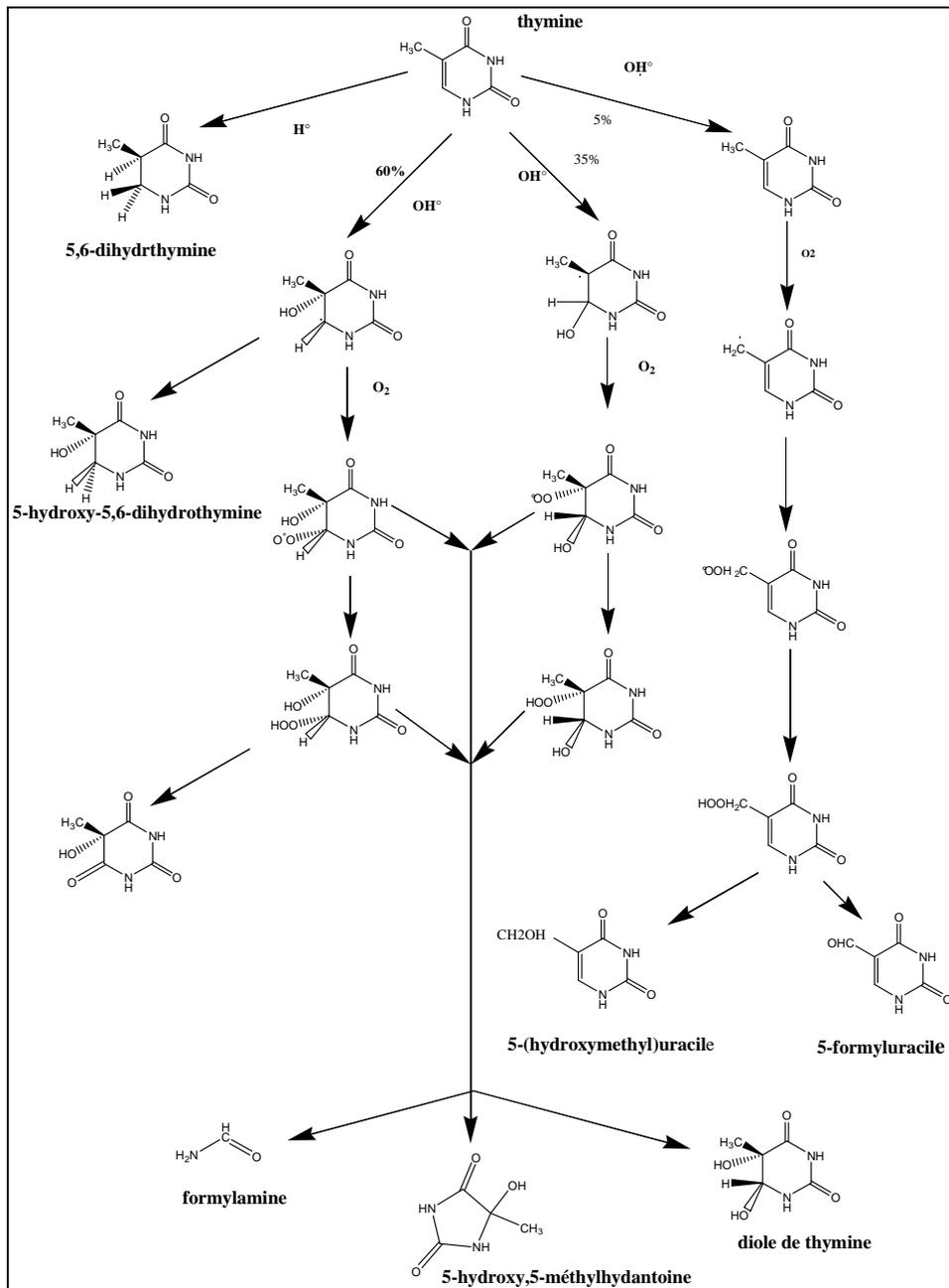
Structure des 4 nucléosides normaux constituant l'ADN.

1-3-2 Dommages causés aux bases azotées

L'ADN peut être endommagé ou détruit par des facteurs internes ou externes (médicaments, rayonnement

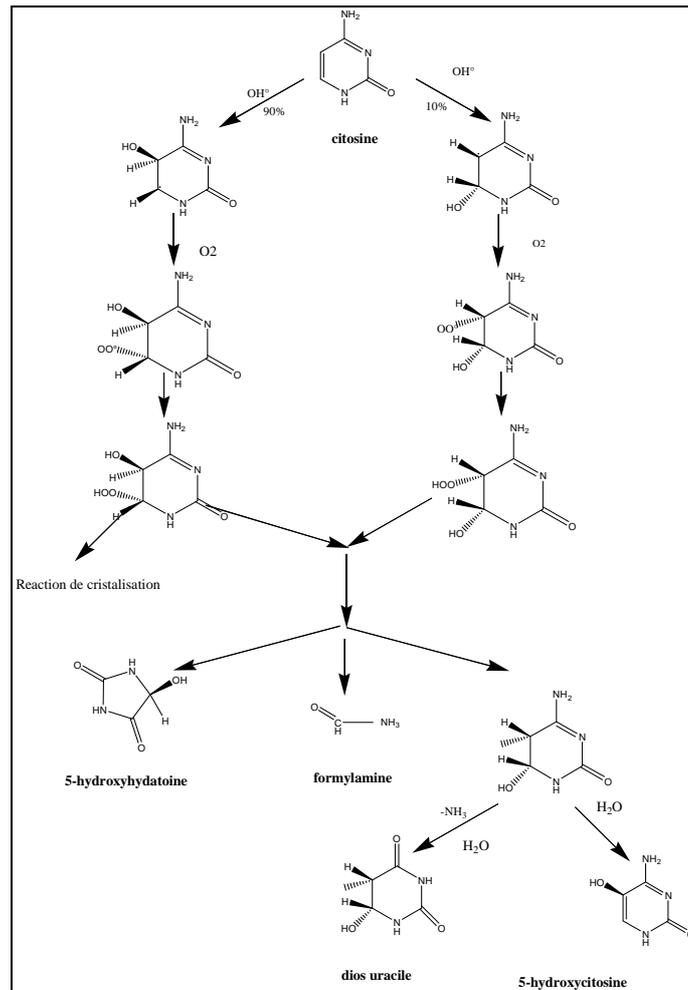
UV-visible...), pouvant induire des mutations génétiques voire la mort cellulaire. Parmi les principales lésions de l'ADN figurent celles résultant de son oxydation; qui peut se produire localement mais aussi à distance: par transfert de charge, de proton et d'énergie le long de la double hélice selon des mécanismes [20-21]. .

La molécule d'ADN constitue une cible cellulaire importante pour les attaques radicalaires. Les modifications observées après action du radical OH° sont très nombreuses: conversion des résidus thymine en thymine glycol et en 5-hydroxyméthyluracile, de la guanine en 8-hydroxyguanine, oxydation du déoxyribose entraînant une coupure des brins. Ces dénaturations peuvent avoir de graves conséquences sur la réplication du génome.



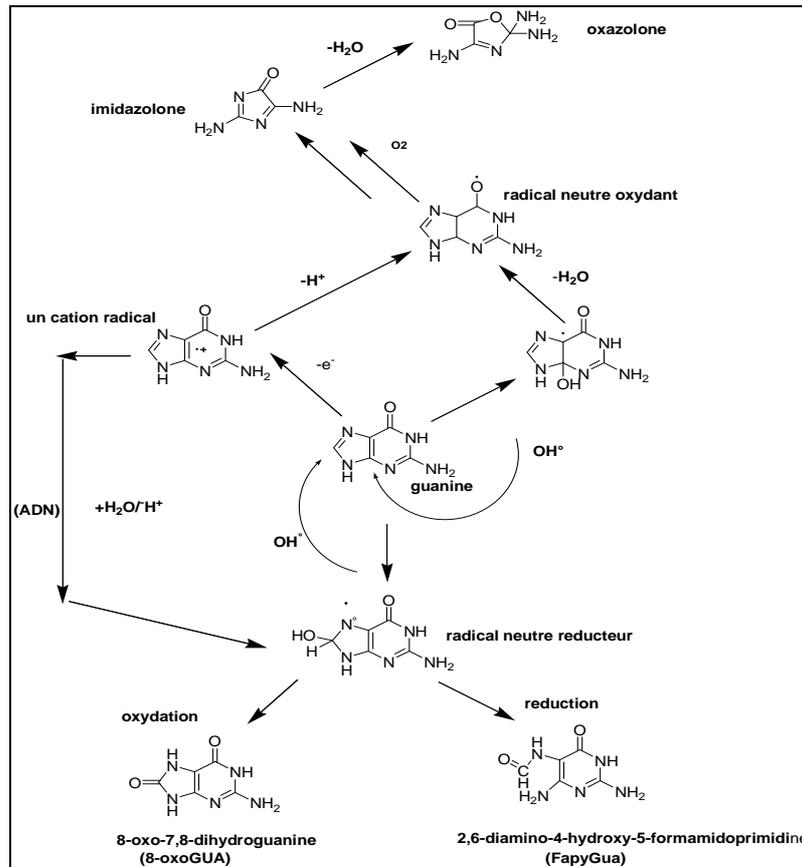
Produits d'oxydation générés par réaction du radical OH^\bullet sur la base thymine
 (d'après Cadet et al., 1997).

La chimie d'oxydation de la cytosine présente des similitudes avec celle de la thymine. Les produits majoritaires issus de l'oxydation de cette base pyrimidine sont la 5-hydroxyhydantoïne, les diols d'uracile et la 5-hydroxycytosine



Produits d'oxydation générés par réaction du radical $\cdot\text{OH}$ sur la base cytosine (d'après Cadet et al., 1997).

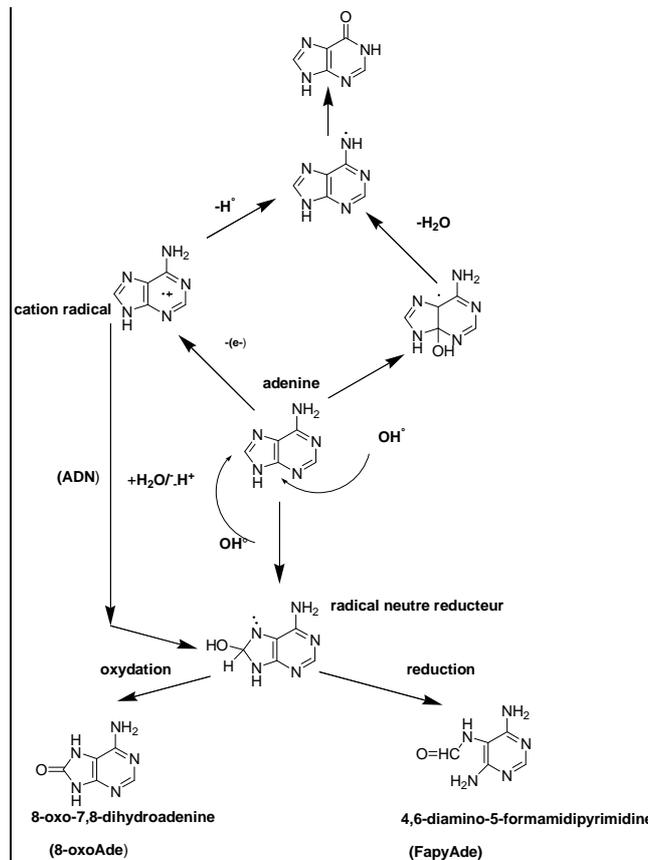
-La 8-oxo-7,8-dihydroguanine (8-oxo-Gua) est une des lésions les plus étudiées. Il s'agit d'un produit d'oxydation de la Guanine formé après addition d'un radical $\cdot\text{OH}$ en position 8 de la base, ce qui conduit à la formation d'un radical 8-hydroxyl-7,8-dihydroguanyl .Ce radical peut évoluer vers la 8-oxo-Gua en conditions oxydantes, ou vers la 2,6-diamino-4-hydroxy-5-formamidopyrimidine (FapyGua) en conditions réductrices.



Produits d'oxydation générés par réaction du radical 'OH sur la base guanine (d'après Cadet et al., 1997).

Au cours de la réplication de celui-ci, la Guanine s'associe normalement avec la cytosine. Par contre, la Guanine oxydée (8 hydroxy-2'deoxyguanosine) se fixe avec une autre base purique, en l'occurrence l'adénine, ce qui provoque une mutation (Guanine)-(Thymine) dans le brin fils de l'ADN.

-L'oxydation radicalaire de l'adénine suit un schéma similaire à celui de la guanine, conduisant majoritairement à la formation de 8-oxo-7,8dihydro-8-oxo-adénine (8-oxo-Ade) et également de 4,6-diamino-5-formamidopyrimidine (FapyAde). Les produits issus de l'addition du radical 'OH en position 4 ne sont pas caractérisés. La 8-oxo-Ade ainsi que la FapyAde sont détectables au niveau cellulaire.

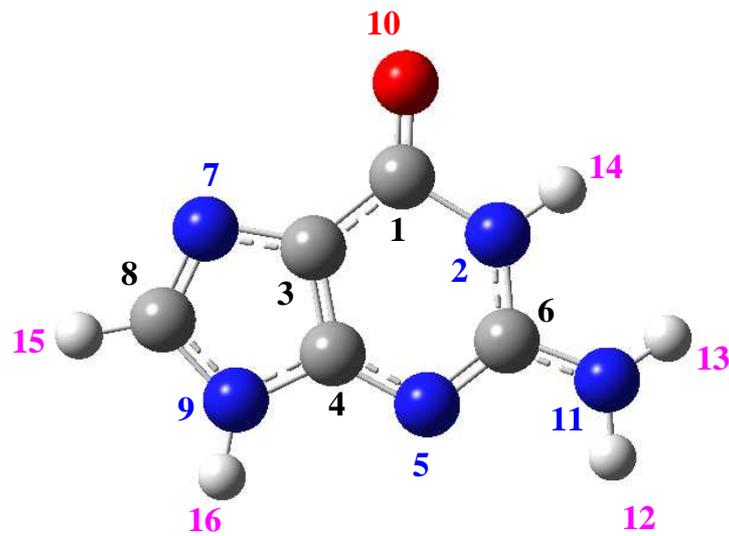


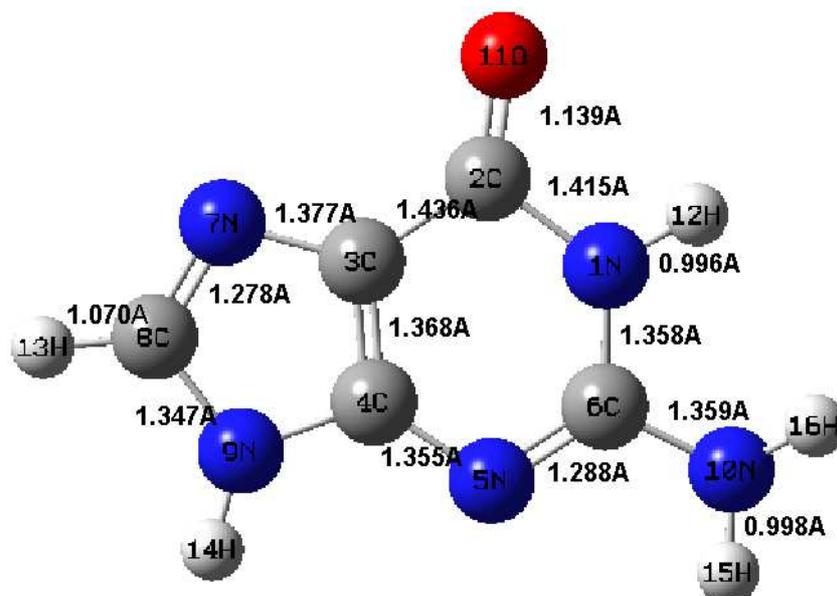
Produits d'oxydation générés par réaction du radical $\cdot\text{OH}$ sur la base adénine (d'après Cadet et al., 1997)

II La base azotée : la guanine

L'étude des propriétés géométriques et spectroscopiques des bases nucléiques ont été intensivement analysées expérimentalement et théoriquement, l'outil informatique demeure la seule solution pour une bonne interprétation des résultats obtenus. L'intérêt d'étude des différents tautomères des bases d'ADN provient des tentatives d'expliquer le mécanisme des mutations spontanées en ADN, pour ce fait on a choisi ici de faire une étude géométrique entre la guanine : la forme énole (C-OH), et la forme imino (-NH), et les composés phényl-urées protonées, nous n'avons choisi que les formes les plus stables à partir d'un calcul des affinités protoniques.

La guanine $C_5H_5N_5O$ est une base purine, la plus facilement oxydable dans l'ADN. L'oxydation de la guanine en 8-hydroxyguanine (8-oxoGUA) entraîne une coupure des brins et l'apparition du Cancer (Elle a été déjà identifiée comme une cible des carcinogène et récepteur des médicaments anticancéreux) [21].





La géométrie optimisée de la guanine en HF 6.31G (d,p)

Tableau 1 : les énergies de la guanine de symétrie Cs

Méthodes et bases de calculs	Energie totale de la guanine / (ua)
AM1	0.078386
HF 6.31G (d, p)	-539.412562
DFT /B3LYP 6.31 G(d,p)	-542.565245

Elle construit un complexe stable avec la cytosine en formant trois liaisons d'hydrogènes comme se présente sur la figure 1

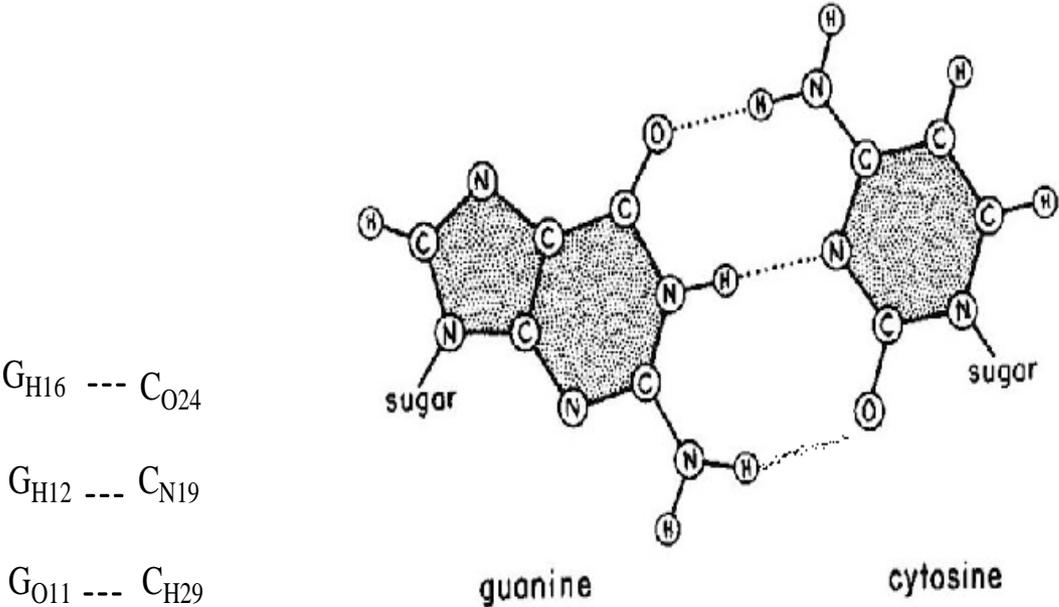
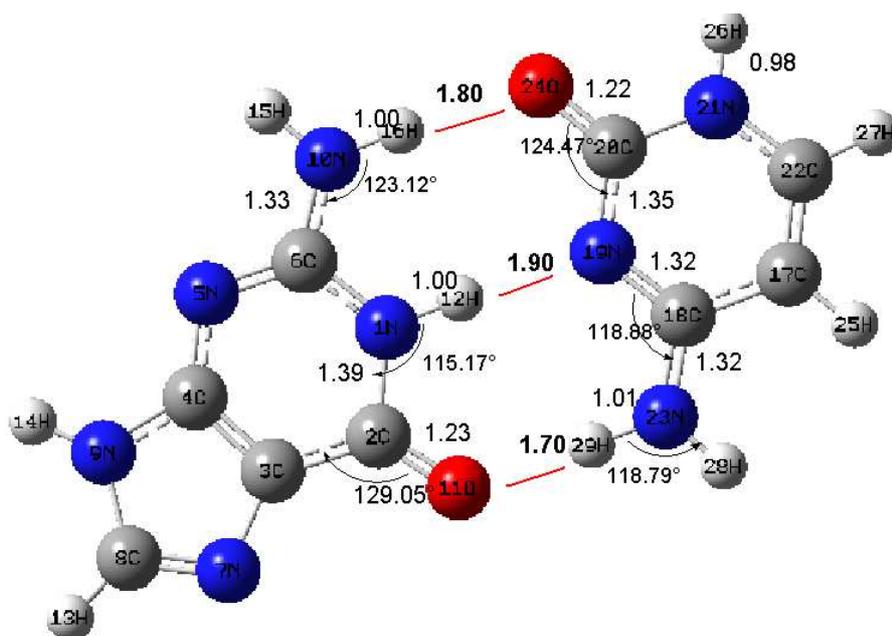


Figure1 complexe (Guanine-Cytosine)



L'optimisation du complexe Guanine-Cytosine en HF 6.31G (d, p)

Tableau 2 : les énergies du complexe Guanine –Cytosine de symétrie C1

	Energie totale du complexe Guanine -Cytosine	
AM1	0.059452	ua
HF 6.31G (d, p)	-932.027654	ua
DFT /B3LYP 6.31 G (d, p)	-937.527836	ua

II-1 Les sites de protonation du Guanine

La Guanine a trois sites de protonation le N4 sert à construire une liaison base sucre ; O10 et N7 faire des liaisons chimiques avec un rendement 10% et 90% comme nous montre la fig .

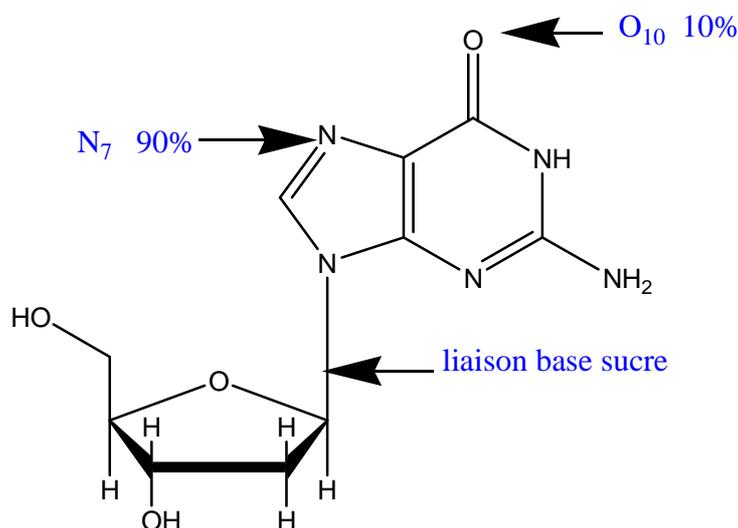


Fig . Les sites très réactifs de la guanine

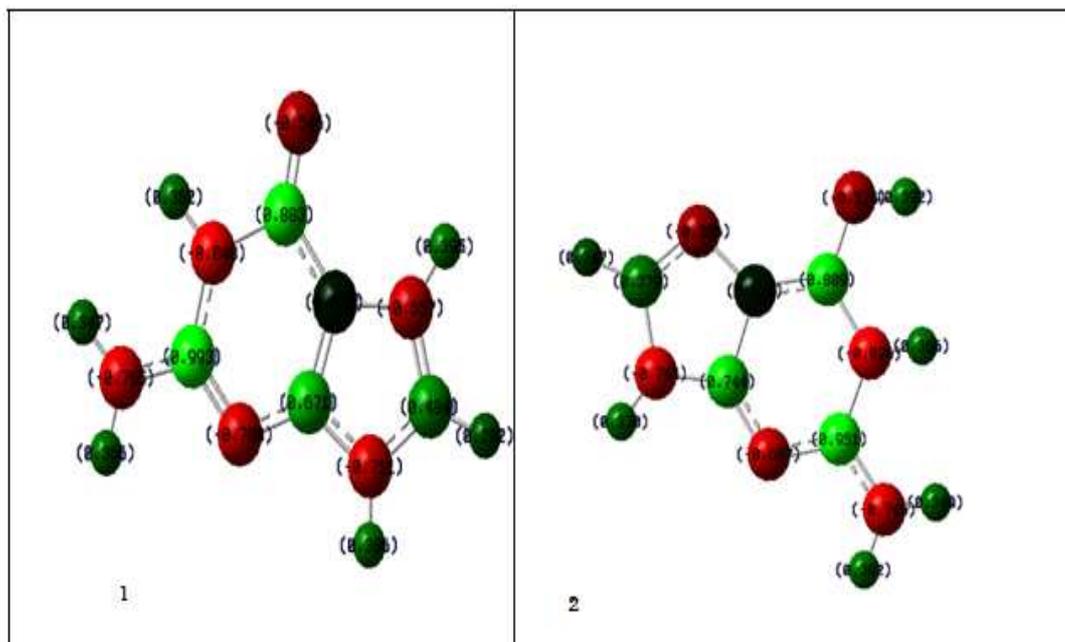
La protonation de la guanine au niveau N7 était observée pour induire une rotation d'anti-vers –syn de la Guanine ; elle a une telle participation à la formation de la triple hélice d'ADN.

Pour montrer le site le plus favorable, on a calculé les énergies et l'affinité protonique comme c'est montré dans le Tableau 3 ci dessous.

Tableau 3 : les énergies et l'affinité protonique

système	E (u.a)	ZPE (u.a)	PA en 6-31G (d, p) (Kj/mol)	PA B3LYP/6-31 G (d, p) (Kj/mol)
G	-539.41256	0.126875	/	/
GH (N7)	-539.80017	0.141133	986.0	960.1
GH (O10)	-539.79444	0.140445	972.7	936.7

Les résultats obtenus en 6-31G (d, p) sont en agrément avec les valeurs obtenues en B3LYP/6-31G (d, p) ; la protonation au niveau N7 est plus favorable que sur O10 avec un écart énergétique vau x a 14.7Kj/mole on introduisant la ZPE.



La distribution des charges Mulliken de GHN7 et GHO10

Les charges de Mulliken de la Guanine protonée sont rangés entre -0.951et0.951.

Les valeurs des charges de Mulliken du Guanine protonée aux sites O10 et N7 sont

-0.574 et -0, 657, qui implique un 'écart de charge de 1,049 facilite la protonation au niveau de N7 plus que O10.

Les paramètres énergétiques de la Guanine protonée sont regroupés dans le tableau 4

Tableau 4 : les paramètres optimisés de la Guanine protonée

	AM1		HF 6-31G (d, p)		NLSD
	(N7)	(O10)	(N7)	(O10)	N (7)
C1-O10	1.235	1.352	1.187	1.295	1.215
C1-C3	1.452	1.393	1.438	1.360	1.429
C1-N2	1.418	1.381	1.402	1.358	1.410
N7-C3	1.397	1.378	1.375	1.389	1.388
N7-H17	0.999	/	0.999	/	/
C3-C1-N2	113.2	119.3	108.9	116.5	108.8
C8-N7-C3	107.9	104.8	108.4	104.0	109.3

NLSD : *méthode dite local spin densité*

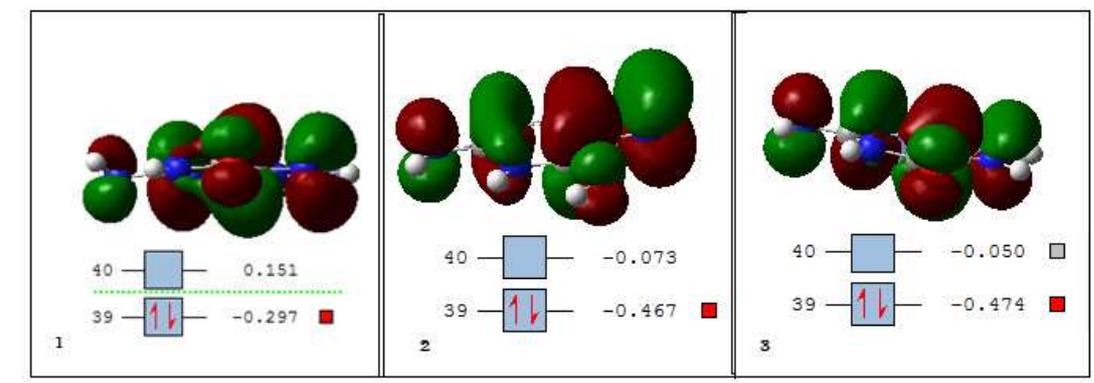
Dans le Tableau 4 on a donné les valeurs des liaisons et les angles en AM1 et HF. La comparaison des valeurs du Guanine neutre et Guanine protonée révèle le changement des paramètres géométriques dans la zone de protonation.

L'effet de la protonation du carbonyle se traduit par l'élongation de la liaison C-O (1.139-1.295 Å) qui indique la perte de la double liaison, les liaisons adjacentes C₁-N₂ et C₁-C₃ décroît (1.416-1.358 Å), (1.436-1.360 Å) respectivement, et par conséquence ; l'angle interne du C=O croit de presque 7.2 °. La protonation du nitrogène (N7) se traduit par une petite élongation des liaisons adjacentes C₃-N₇ (1.378-1.386 Å) et C₈-N₇ (1.278-1.302 Å) de Plus on remarque une élongation concrète pour les autres liaisons du cycle pentagonale.

II-2 Distribution des orbitales frontières :

La symétrie de la Guanine est bien C_s, les orbitales de valence sont divisé on deux groupes le premier contient les orbitales A' qui sont symétriques par rapport au plan de réflexion et qui forment les liaisons σ ; l'autre contient les orbitales A'' qui sont antisymétriques par rapport au plan de réflexion et qui forment les liaisons hors plan π , et comme l'hydrogène mobile ne possède qu'un seul orbitale 1s, on s'attend qu'il n'influe que sur les orbitales hors plan (π) de la symétrie A''. La comparaison des orbitales frontières de ces deux formes protonées avec celles de la guanine neutre montre que la protonation est plus stable que la Guanine.

Type d'orbitale	Guanine-N7	Guanine-O10	Guanine Neutre
LUMO	-0.050 A"	-0.073 A"	0.151 A
HOMO	-0.467 A"	-0.467 A"	-0.297 A



La visualisation des orbitales LUMO et HOMO pour : (1)-G. (2)-GH_O10. (3)-GH_N7

La comparaison des orbitales frontières des deux formes protonés nous montre que :

1- l'énergie des orbitales frontières occupés (HOMO) de -0.474ev rend les deux formes protonées plus stables que la guanine neutre de-0.297ev.

2 - Pour la Guanine -N₇ :

Le proton affecte tous d'abord la HOMO de la symétrie A" qui se traduit par un changement dans la distribution des moments orbitales. Puis un changement considérable au H-5 de la symétrie A' qui facilite la formation de la liaison N-H.

3- Pour la Guanine-O₁₀ :

Le proton affecte tous d'abord la HOMO de la symétrie A" qui se traduit par un changement dans la distribution des moments orbitales, puis le proton n'a qu'à s'orienté difficilement vers H-6 pour former la liaison O-H car il existe un état dégénéré (H mobile et H₁₄ avec H-4 de la symétrie A"). Ces résultats nous confirme que la protonation au niveau N7 est plus favorable que sur O10.

II-3 Etude spectroscopique :

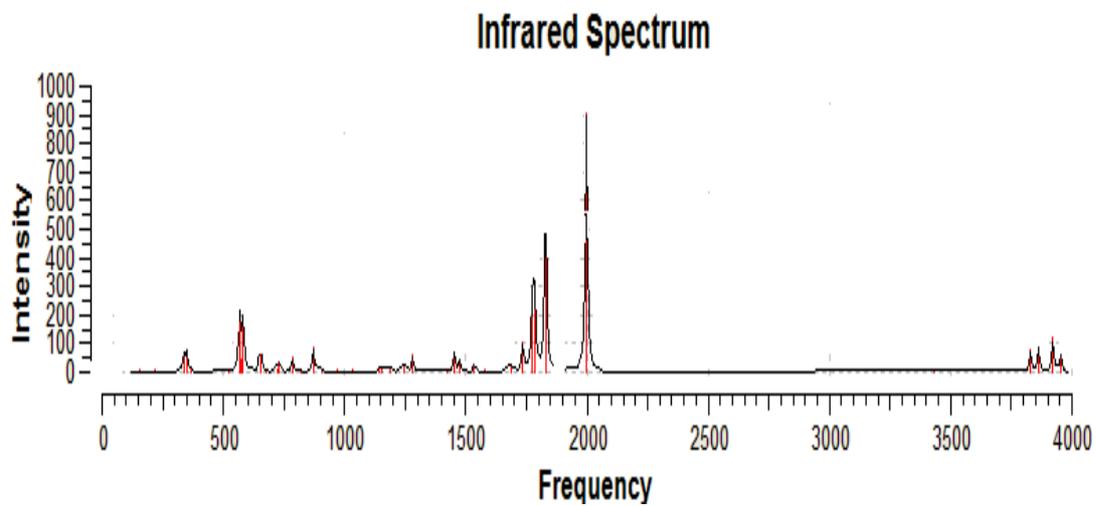
La vibration de la Guanine poly cristalline et les cristaux simples du monohydrate de chlorure de Guaninium ont été étudiés dans la gamme 300-1800-cm⁻¹[22].

Les fréquences vibrationnelles de la Guanine neutre et les deux formes protonées sont obtenues au niveau 6-31 G (d, p) (tableau 5).

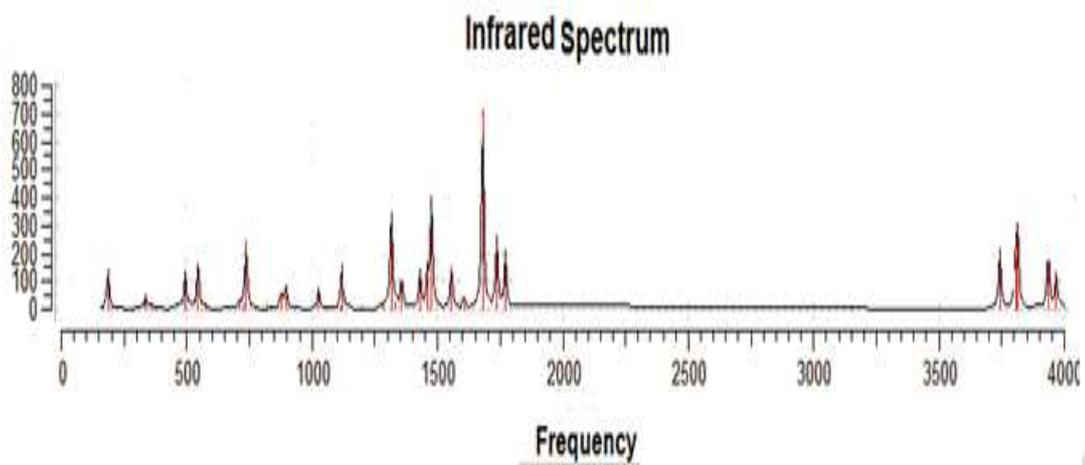
Tableau 5 : Les fréquences vibrationnelles de La Guanine neutre-

Guanine-H⁺ (O10)-Guanine -H⁺ (N7)

	Les fréquences vibrationnelles en Cm ⁻¹
La Guanine neutre	152.35, 180.21, 217.90, 337.79, 348.61, 367.20, 522.60, 566.48, 581.68, 652.73, 721.15, 788.29, 820.90, 870.57, 907.31, 971.07, 1033.11, 1142.05, 1156.21, 1187.3, 1244.12, 1281.15, 1435.07, 1533.50, 1576.13, 1685.17, 1735.15, 1775.52, 1829.18, 1997.62, 3429.19, 3829.99, 3862.28, 3921.45, 3955.02.
La Guanine-H ⁺ (O10)	185.77, 244.75, 336.72, 379.73, 420.31, 494.10, 501.97, 562.68, 614.25, 709.74, 736.58, 773.56, 819.55, 832.28, 895.50, 969.30, 1024.66, 1059.4, 1114.82, 1118.7, 1197.35, 1281.23, 1315.32, 1333.75, 1356.69, 1429.78, 1460.28, 1555.95, 1605.89, 1736.65, 1770.92, 3151.83, 3742.74, 3805.28, 3814.18, 3936.12, 3967.86.
La Guanine -H ⁺ (N7)	150.57, 166.92, 211.36, 312.55, 313.67, 374.98, 381.71, 523.90, 538.70, 576.28, 649.22, 679.43, 718.34, 774.90, 797.29, 818.40, 864.47, 904.59, 1031.68, 1047.9, 1118.74, 1226.12, 1238.93, 1286.64, 1325.45, 1426.62, 1495.9, 1580.64, 1644.75, 1735.16, 1832.99, 3459.06, 3840.64, 3854.41, 3975.26.

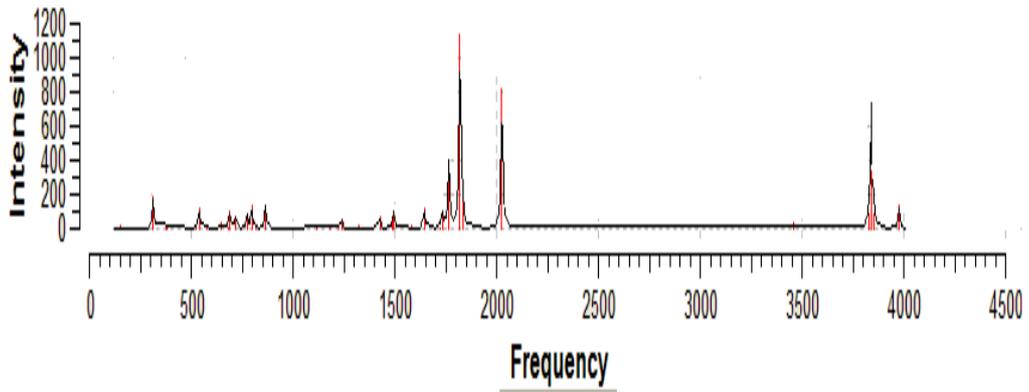


Spectre du Guanine neutre



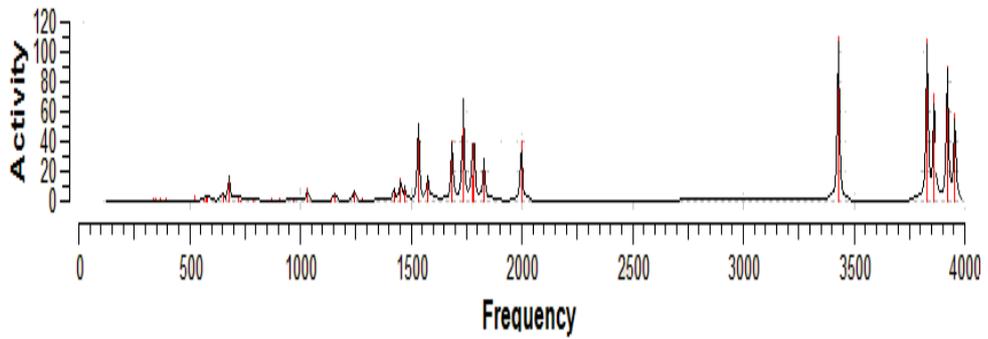
Spectre du Guanine protonée au niveau O10

Infrared Spectrum



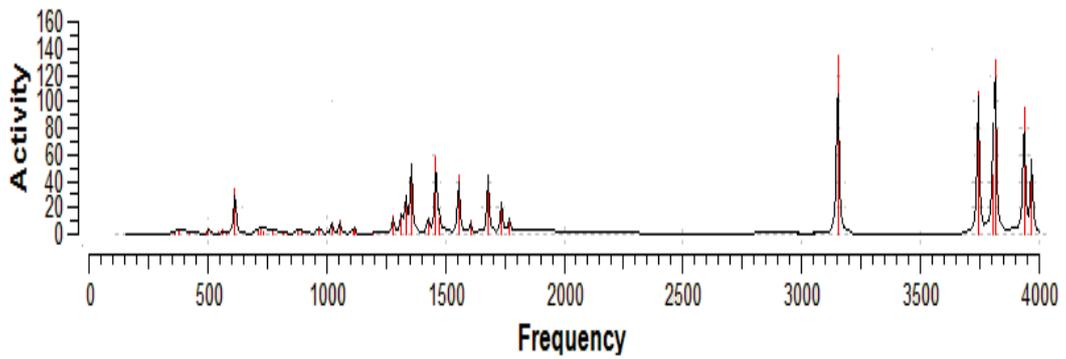
Spectre du Guanine protonée au niveau N7

Raman Spectrum

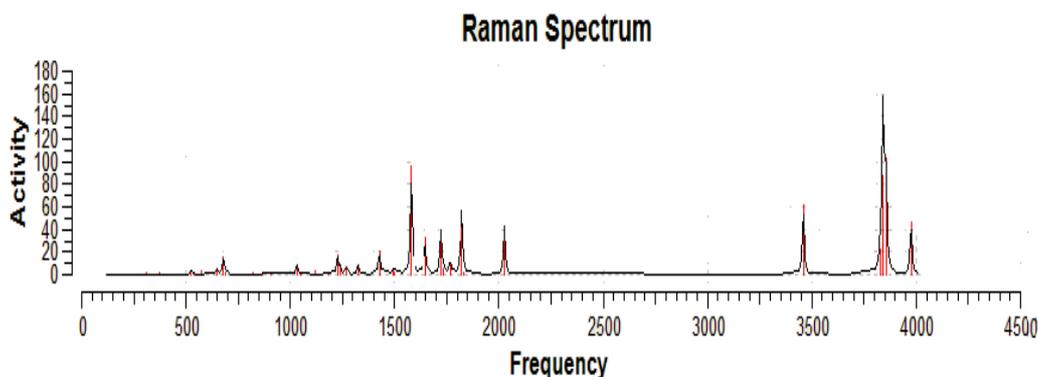


Spectre du Guanine neutre

Raman Spectrum



Spectre du Guanine protonée au niveau O10



Spectre du Guanine protonée au niveau N7

La protonation de la guanine change complètement l'aspect du spectre de Raman dans l'intervalle 1000-1600- cm^{-1} .

Les fréquences dans la région 500-1000 cm^{-1} ; les bandes 649 et 937 cm^{-1} caractérisent l'absorption des liaisons C-H du cycle pentagonal. Le changement sera dans la région 1100-1800 : l'absorption des liaisons C-C (1426 cm^{-1}) et C-N (1339 cm^{-1}).

L'absorption de liaison N-H sera dans la bande (3828-3975 cm^{-1}). Le spectre infrarouge de la guanine neutre et la guanine protonée au site N7 nous révèle l'absorption de la liaison C=O (2026.4 cm^{-1}) et l'absorption de la liaison O-H (3742 cm^{-1}) pour la Guanine protonée au site O10.

Conclusion :

Tous les résultats obtenus par la méthode *6-31G (d, p)* indiquent que la protonation de la guanine est bien sur N7 conformément à ce qui a été trouvé expérimentalement.

Des méthodes de calcul aident l'interprétation des résultats expérimentales c'est ce qu'on a essayé de le montrer lors de l'analyse des orbitales frontières, et lors de l'étude spectroscopique qui nous a permis de limiter les bandes vibrationnelles de l'absorption de la protonation du Guanine au site N7 et au O10.

Chapitre III

Etude théorique des Pesticides et Pesticides protones.

I-Introduction

Les propriétés de pesticide incluent des caractéristiques physiques et chimiques telles que la solubilité, l'adsorption, la volatilité, pour la dégradation. Les produits chimiques de pesticide qui se dissolvent aisément dans l'eau sont fortement solubles ainsi sont généralement portés avec l'écoulement de l'eau. De tels pesticides ont une tendance de lixiver le sol aux eaux souterraines. Cependant, beaucoup de pesticides ne lixivent pas parce qu'ils sont adsorbés sur les particules de sol ou la matière organique quoiqu'ils puissent avoir une solubilité relativement élevée. Des produits chimiques fortement volatils sont facilement perdus à l'atmosphère et sont moins pour lixiver aux eaux souterraines à moins qu'ils soient également fortement solubles et, ainsi, rassemblés en systèmes de l'eau. Cependant, beaucoup de pesticides fortement persistants, tels que les hydrocarbures chlorés, ne se sont pas avérés en eaux souterraines en raison de leur basse solubilité et adsorption forte pour salir des particules.

Tous les pesticides aromatiques étudiés sont les molécules polyfonctionnelles. Les molécules ont la volatilité relativement basse de sorte que des techniques de désorption / ionisation soient recommandées pour leur analyse par spectrométrie de masse. schéma 1.

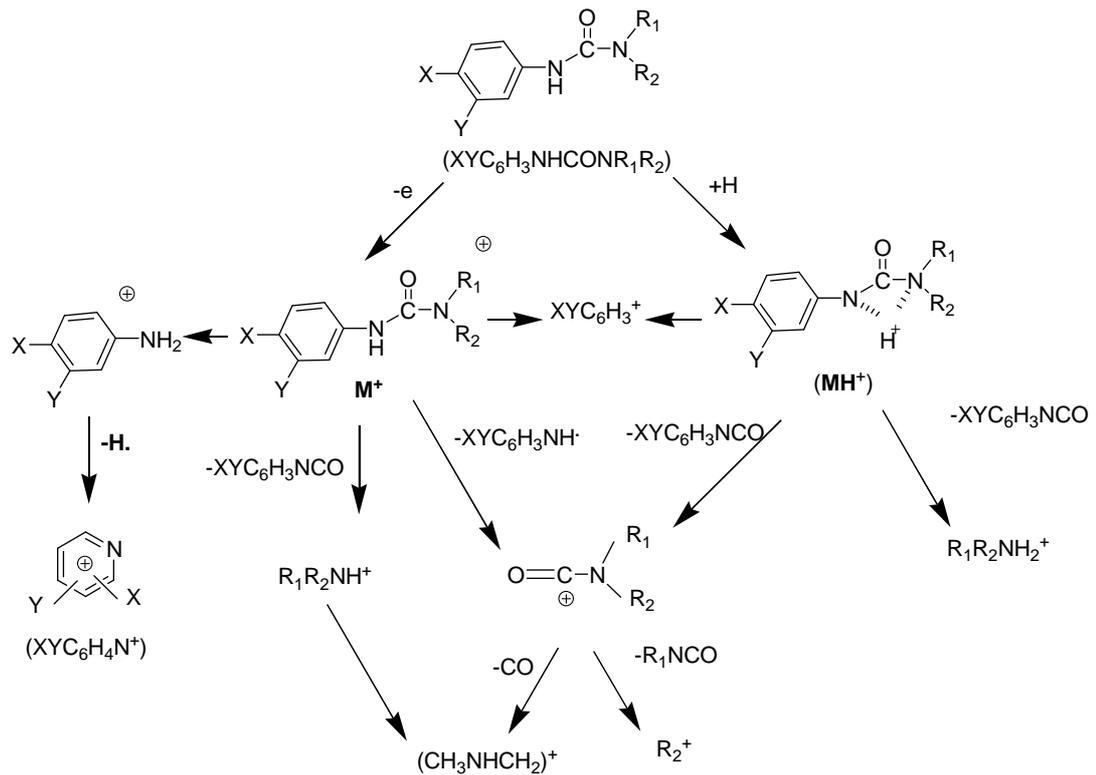


Schéma1 .ionisation et la décomposition des phenylurées sous les conditions PD

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessite une source artificielle de rayonnement (généralement des lampes à haute pression de mercure ou arc xénon) ou l'irradiation par des rayonnements solaires. La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et désormais c'est rarement qu'on obtient une dégradation. Shema2 [23].

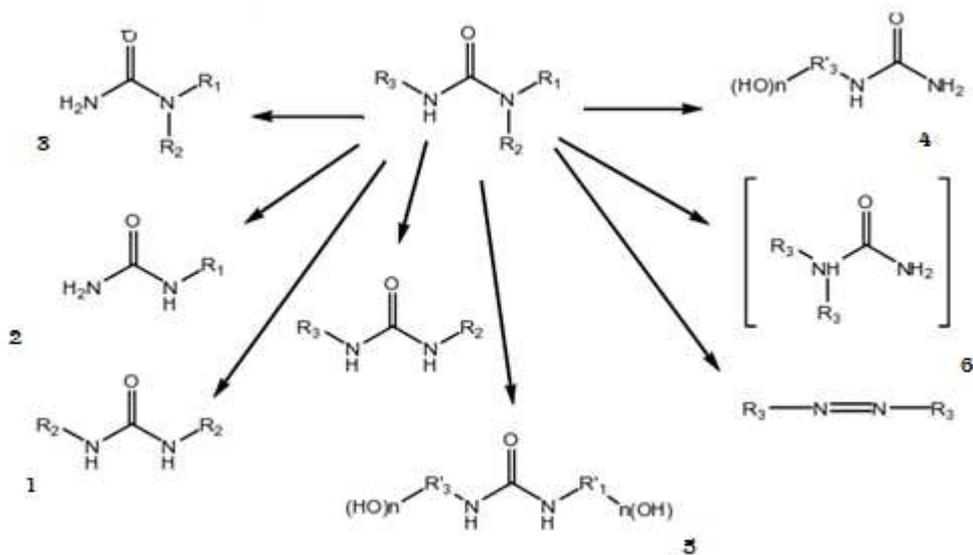


Schéma 2 : la voie générale de la photo dégradation des phenylurées

Tableau 6 : Le taux des produits de dégradation les plus importants des Urées

Numéro des structures de schéma 2	Duiron %	Fenuron %	Monuron %	Neburon %
1	38.9	32.5	21.3	62.3
2	20.3	17.8	11.5	29.9
3	2.6	–	50.2	–
4	1.7	–	–	–
5	9.2	4.3	–	6.5
6	1.9	8.9	–	–
Structure non identifie	9.2	18.7	17.0	2.0

II-Présentation de molécules étudiées

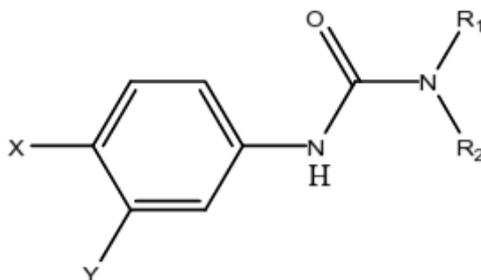
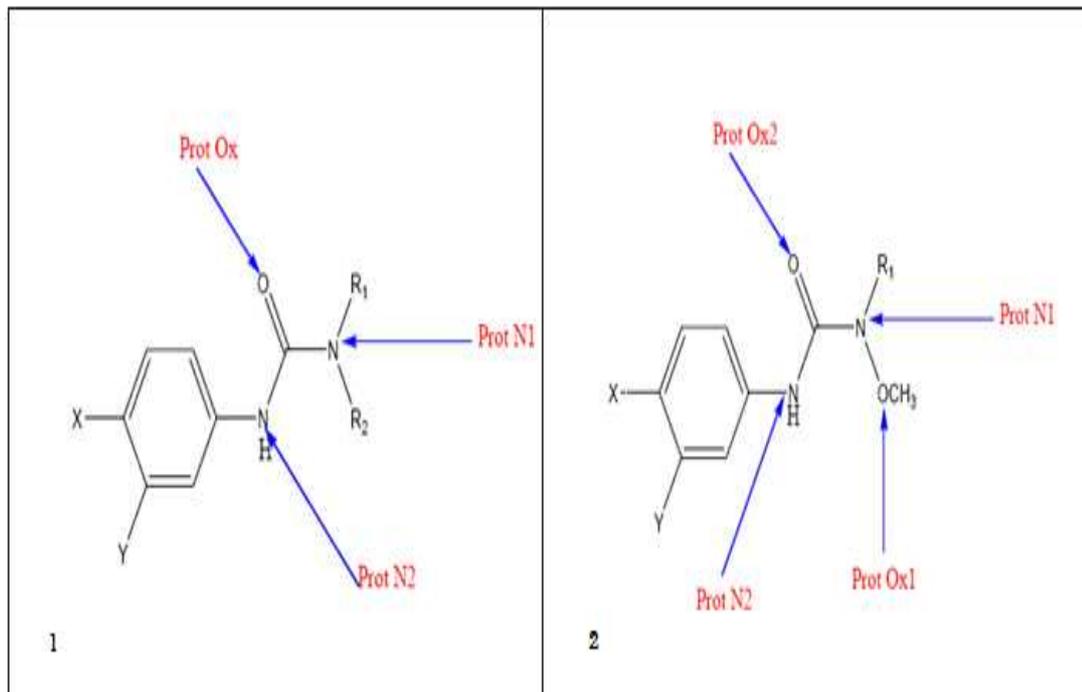


Tableau7 : formules moléculaire et la nomenclature et la masse moléculaire des espèces étudiées

Non	Masse moléculaire	X	Y	R1	R2
Fenuron	164	H	H	CH ₃	CH ₃
Monuron	198	H	Cl	CH ₃	CH ₃
Duiron	232	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃
Neburon	274	Cl	Cl	CH ₃	C ₄ H ₉
Linuron	248	Cl	Cl	CH ₃	OCH ₃

La forme multi basique de ces composés, nous laisse supposé que les sites de protonation soient de nombre de trois pour les quatre premières formes (Fenuron, Diuron, Monuron, Neburon), et de quatre pour la dernière (Linuron.) [24].

Toutes molécules (Fenuron, Diuron, Monuron, Neburon, Linuron.) étudiées ont une symétrie de classe C1.



Shéma3 : les sites de protonation possible pour (1)- Fenuron ; Monuron ; Diuron ; Neburon et (2)- Linuron

II-1 Affinité protonique des Phényle Urées :

Les valeurs de l'affinité protonique (AP) de ces molécules sont déduites par des calculs en appliquant la relation :

$$PA(M)=[E(M)-E (MH^+)] + [ZPE(M)-ZPE (MH^+)]$$

Où M et MH⁺ indiquent la base en question et son acide conjugué respectivement.

Les calculs effectués auparavant sur les différentes formes protonées donnent une vision nette sur le site favorable de protonation qui est la position Prot OX celle du carbonyle de la fonction Urée. Ces formes Protonées sont stabilisées par les effets mésomères du cycle benzène et ceux des chaînes NH-R.

La position Prot OX reste toujours favorable à la protonation, elle est exothermique de 227Kcal/mole .La hiérarchie des valeurs de l'AP est respectée dans les formes protonées des Phényle Urées:

Pour la famille Des Quatre premières formes (Fenuron, Diuron, Monuron, Neburon) :

$$AP (Prot Ox) > AP (Prot N1) > AP (Prot N2)$$

Pour la dernière forme (Linuron):

$$AP (Prot Ox2) > AP (Prot N1) > AP (Prot N2) > AP (Prot Ox1)$$

Tableau 8: les affinités protoniques des pesticides et leurs énergies

	\bar{E} (u.a)	ZPE (u.a)	PA $6-31 G (d, p)$ (Kj/mol)
<u>Fenuron</u>	-531.5983	0.215223	960.00
Fenuron-H Prot Ox2	-531.9725	0.229344	/
<u>Diuron</u>	-1449.3962	0.194762	931.94
Diuron-H Prot Ox2	-1450.7621	0.208744	/
<u>Monuron</u>	-990.8649	0.215406	933.78
Monuron -H Prot Ox2	-991.2343	0.219501	/
<u>Neburon</u>	-1566.4990	0.285420	970.50
Neburon-H Prot Ox2	-1566.8786	0.278633	/
<u>Linuron</u>	-1524.1820	0.199583	907.55
Linuron-H Prot Ox2	-1524.5495	0.213064	

Nos calculs sur l'affinité protonique des pesticides utilisés nous donne une vision sur la stabilité de ces molécules protonées par la dégradation de leurs énergie, quelle n'est pas considérable par apport à l'énergie de leurs forme neutre.

L'affinité protonique du Neburon de 970.50Kj/mole est élevée, nous donne une idée sur la cinétique et la thermodynamique de la formation de son acide conjugué, car le groupe NH-R₁ joue un rôle pour la stabilité de la forme protonée par l'effet mésomère .par contre on trouve que l'affinité protonée du Linuron de 907.55 Kj/mole est basse par l'effet de concurrence entre le groupe carbonyle et le NH-OCH₃.

On peut conclure que les quatre substituant gèrent sur l'affinité protonique du pesticide.

II-2 L'analyse des pesticides utilisés :

L'avantage de l'étude PD des pesticides est d'avoir l'interprétation thermodynamique de la formation compétitive de M^+ et MH^+ . Une étude spectroscopique (spectroscopie de Mass) à été évalué par *S.bourcier et coll.* [25].

Les spectres PD-MS comportent parfois un mélange d'ions moléculaires : radicaux et protonés. La formation compétitive de ces deux ions a déjà été observée en PD-MS avec des composés aromatiques substitués et utilisée pour différencier des isomères.

Afin d'établir quelques règles permettant de prévoir ce qui dirige la formation des ions M^+ et MH^+ , *S.bourcier et coll.* ont choisi, de faire l'étude de différentes classes de pesticides incluant les urées substituées. Fréquemment analysés par des techniques d'ionisation classique, l'utilisation de la PD-MS semble adaptée à l'analyse de ces pesticides particulièrement fragiles (instables et thermolabiles).

Des analyses en chromatographie directe ont aussi été réalisées pour l'analyse des phénylurées conduisant à la détection de produits de dégradation thermique (isocyanates et des amines), mais ces résultats s'avèrent être peu reproductibles car la dégradation thermique des phénylurées n'est pas toujours complète. C'est une des raisons pour lesquelles peu de choses sont connues sur les fragmentations de ces composés.

Dans le but de contribuer à la compréhension de ce phénomène, nous avons effectué des calculs théoriques ab -initio dans un niveau *6.31G (d, p)* sur les structures de ces composés, et essayer de proposer des mécanismes mettant en évidence ce type d'interaction.

PD : plasma désorption

II-2-1 Etude géométrique

L'étude sert à introduire un calcul d'optimisation géométrique en HF avec la base $6.31G(d, p)$ pour les pesticides étudiés afin de montrer leurs propriétés géométriques et l'affectation de la protonation.

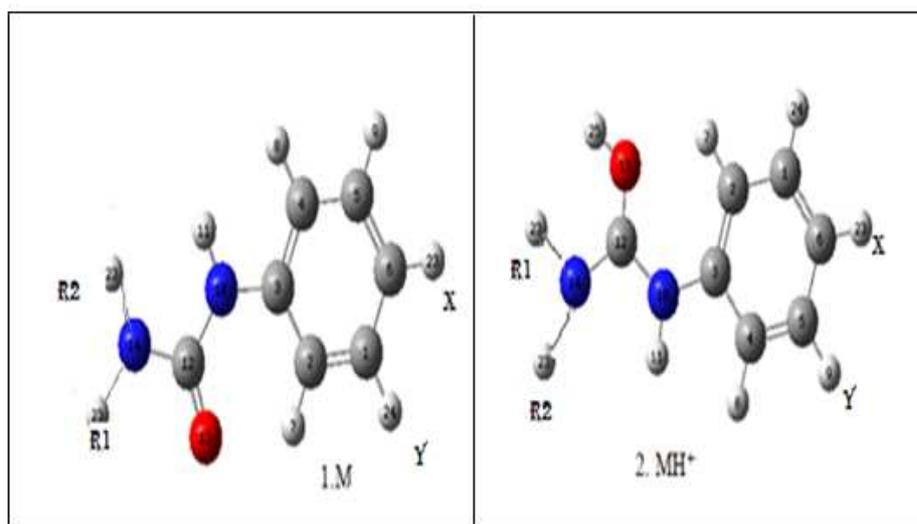


Tableau 10 Les propriétés géométriques de les pesticides neutres
(Duiron ;Fenuron ;Neburon) et les pesticides(Duiron ;Fenuron ;Neburon) protonés
obtenues en *HF 6-31G(d,p)*.

	Duiron		Fenuron		Neburon	
	Neutre	H+	Neutre	H+	Neutre	+H
N12-H13	0.98	0.99	0.97	0.99	0.99	0.98
N12-C14	1.37	132	1.38	1.32	1.38	1.33
C14-O15	1.20	1.29	1.20	1.30	1.22	1.30
C14-N116	1.36	1.30	1.36	1.30	1.35	1.36
O15-H25	/	0.95	/	0.94	/	0.95
N12-C14-O15	122.48	119.51	119.76	117.76	122.35	119.4
N12-C14-N16	114.80	117.97	117.49	126.30	117.8	128.23
N16-C14-O15	122.69	115.89	122.43	115.91	122.46	115.8
H25-O15-C14	/	113.55	/	114.38	/	114.40

Tableau 11 Les propriétés géométriques de les pesticides neutres (Linuron ; Monuron) et les pesticides (Linuron ; Monuron) protonés obtenues en *HF 631G (d, p)*.

	Linuron		Monuron	
	Neutre	H ⁺	Neutre	H ⁺
N12-H13	0.99	0.99	0.97	0.99
N12-C14	1.36	1.32	1.37	1.32
C14-O15	1.19	1.29	1.20	1.30
C14-N16	1.40	1.30	1.38	1.29
O15-H25	/	0.95	/	0.95
N12-C14-O15	124.13	119.51	122.76	117.76
N12-C14-N16	114.80	122.81	113.49	123.30
N16-C14-O15	112.12	115.89	121.43	115.91
H25-O15-C14	/	113.55	/	114.38

Les pesticides étudiés ont presque les mêmes propriétés géométriques. On ne trouve pas un changement géométrique considérable à la zone de la protonation (prot OX) qui explique la stabilité de pesticide protoné (MH⁺).

On remarque que la protonation n'a aucun effet sur la géométrie globale des pesticides mais elle les donne une stabilité par la formation d'une liaison hydrogène de $0.95\text{Å} \approx 0.98\text{Å}$

On évalué que la liaison O₁₅-H₂₅ de 0.95 Å ressemble à la valeur théorique de la liaison hydrogéné de 0.98Å .

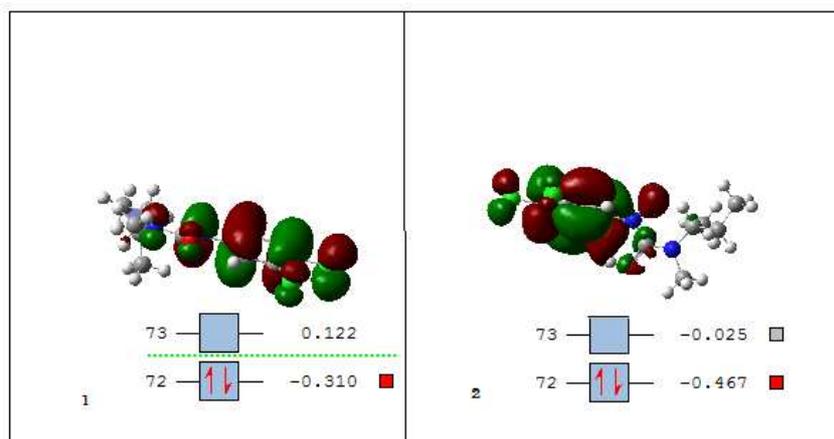
II-2-2 Distribution des orbitales frontières de pesticides étudiés

Le proton mobile entraîne une distorsion significative dans la distribution des électrons dans la molécule, cette distorsion est largement orbitale.

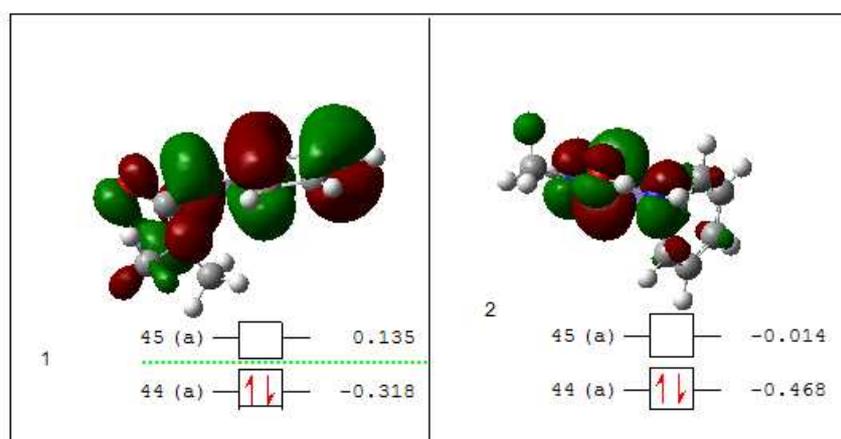
Tableau 12 les énergies des orbitales HOMO et LUMO dans l'intervalle [0-20 ev] avec leurs symétrie C1

	Duiron		Fenuron		Linuron		Monuron		Neburon	
	M	MH ⁺	M	MH ⁺	M	MH ⁺	M	MH ⁺	M	MH ⁺
HOMO	-0.220	-0.377	-0.318	-0.468	-0.319	-0.456	-0.312	-0.453	-0.310	-0.374
LUMO	-0.017	-0.171	0.135	0.006	0.116	-0.011	0.122	-0.114	0.122	-0.162

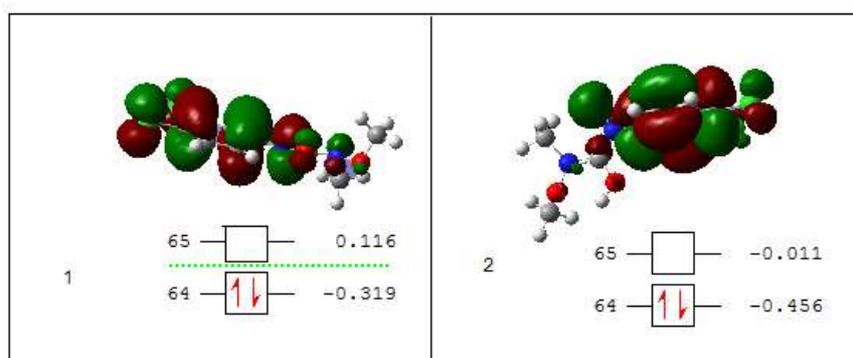
La comparaison des orbitales frontières des deux formes nous révèle que la forme protonée (MH⁺) des pesticides est stable que la forme neutre (M) de ces derniers. La protonation est spontanée, et ne passe pas par un état de transition, La protonation n'affecte pas la géométrie et la distribution des charges. Les structures ions formées appartiennent à la classe de symétrie C1. Ces ions moléculaires sont stables par rapport à la différence en énergie entre les orbitales HOMO et LUMO qui est de l'ordre de 4.6 ev.



L'orbitale de type HOMO de 1-Neburon ; 2-Neburon-H



L'orbitale de type HOMO de 1-Fenuron ; 2- Fenuron -H



L'orbitale de type HOMO de 1-Linuron ; 2- Linuron -H

Schéma 4 : visualisation d'orbitales HOMO de quelques pesticides

II-2-3 Etude spectroscopique :

L'Infrarouge (IR) concerne le nombre et le type de liaisons chimiques.

Son domaine s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} .

Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend:

-Du type d'atomes de la liaison

-Du type de la liaison.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges. Et donc les molécules qui n'absorbent pas dans l'IR sont celles qui n'ont pas de moment dipolaire permanent.

Par ailleurs, dans la zone du proche infrarouge, les absorptions ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules, mais aux vibrations harmoniques et aux vibrations de combinaisons.

Chaque pic d'absorption est donc caractéristique d'un certain type de liaison et on distingue :

-Les vibrations de stretching, généralement intenses de 4000-2000 cm^{-1} .

-Les vibrations de liaison de 2000-1500 cm^{-1} .

-La région de 1500-600 cm^{-1} étant en général qualifiée d'empreinte digitale.

Les fréquences vibrationnelles des pesticides neutres et leurs formes protonés sont obtenues au niveau *HF/6-3 G (d, p)*.

Tableau13 : Les fréquences vibrationnelles des pesticides (M) et (MH⁺)

	Les fréquences vibrationnelles en cm ⁻¹
Duiron	107.74, 129.031, 171.88, 203.047, 237.36, 280.62, 368.99, 437.42, 472.67, 504.54, 559.92, 660.26, 743.17, 783.298, 844.94, 918.11, 954.27, 1010.85, 1031.04, 1075.04, 1124.96, 1135.96, 1183.92, 1209.40, 1228.77, 1266.76, 1278.92, 1305.65, 1377.59, 1408.55, 1420.69, 1514.93, 1616.99, 1640.08, 1662.05, 1782.38, 1802.69, 1928.24, 3167.87, 3222.88, 3236.12, 3300.02, 3360.86, 3464.97, 3940.13.
Diuron-H	116.91, 145.18, 211.98, 224.78, 271.09, 317.94, 423.32, 469.30, 500.59, 562.56, 612.50, 666.60, 744.82, 780.21, 825.71, 897.21, 949.47, 993.71, 1034.98, 1134.48, 1146.92, 1171.62, 1214.47, 1221.38, 1251.06, 1272.09, 1332.29, 1395.97, 1415.17, 1535.09, 1586.11, 1615.14, 1622.59, 1639.29, 1698.86, 1749.63, 1787.68, 1864.03, 320.21, 3232.07, 3283.71, 3309.66, 3341.60, 3375.29, 3380.84, 3399.81, 3874.25, 4078.90.
Fenuron	157.25, 252.33, 273.68, 362.47, 426.46, 484.77, 549.87, 581.55, 662.46, 680.53, 859.39, 887.27, 948.09, 975.20, 1034.19, 1100.37, 1115.04, 1122.21, 1131.75, 1177.35, 1182.7, 1207.94, 1229.97, 1271.24, 1293.25, 1317.59, 1381.69, 1580.32, 1619.80, 1638.57, 1666.77, 1785.35, 1808.23, 1938.95, 3174.54, 3236.97, 3330.74, 3341.00, 3347.51, 3349.55, 3360.95, 3372.53, 3385.07, 3846.93.
Fenuron-H	128.74, 186.81, 270.43, 295.93, 338.28, 384.63, 430.64, 531.41, 632.69, 817.20, 862.56, 950, 1051.51, 1091.03, 1112.8, 1122.93, 1146.00, 1165.24, 1217.87, 1267.6, 1291.49, 1331.45, 1341.32, 1416.66, 1530.26, 1530.26, 1588.92, 1600.9, 1618.61, 1622.00, 1631.37, 1637.64, 1745.85, 1795.64, 1858.91, 3231.63, 3239.93, 3314.49, 3355.88, 3358.52, 3367.13, 3370.77, 3381.11, 3390.93, 3830.16, 4140.80.
Neburon	116.82, 153.98, 217.06, 285.46, 376.77, 443.72, 488.04, 507.47, 583.15, 659.45 ; 741.61, 778.31, 895.17, 919.68, 958.16, 1008.17, 1041.91, 1075.01, 1134.01, 1210..58, 1245.90, 1260.34, 1298.48, 1379.23, 1422.16, 1469.95, 1515.6, 1551.06, 1610.84, 1653.52, 1704.81, 1778.88, 1801.42 ; 1928.98, 3165.44, 3238.67, 3280.94, 3461.46, 3952.43.
Neburon-H	145.18, 211.98, 224.78, 271.09, 317.94, 423.32, 469.30, 500.59, 562.56, 666.60, 744.82, 780.21, 825.71, 897.21, 949.47, 993.71 ; 1031.04, 1075.04, 1124.96, 1228.77, 1266.76, 1278.92, 1305.65, 1377.59, 1408.55, 1580.32, 1619.80, 1638.57, 1666.77, 1785.35, 1808.23, 1938.95, 3174.54, 3236.97, 3330.74, 3341.55, 3390.93, 3845.57.

L'ét

ude spectroscopique des pesticides et leurs formes protonés nous montre qu'il y a un décalage des bandes d'absorption en IR pour nos molécules.

-Les fréquences dans la région 500-700 cm^{-1} ; les bandes 449 et 666 cm^{-1} caractérisent l'absorption des liaisons C-H du cycle benzénique.

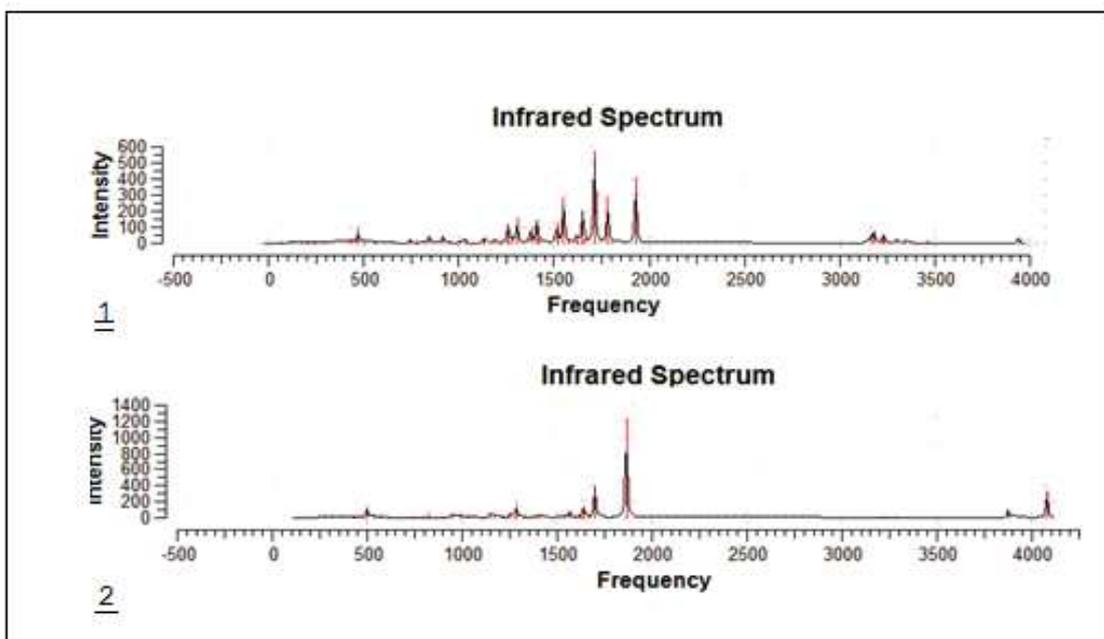
Le changement sera dans la région 741-949 cm^{-1} qui concerne l'absorption des liaisons C-Cl pour les pesticides qui ont un atome de chlore dans leurs structure.

- Les fréquences dans la région 1700-1800 cm^{-1} ; les bandes de 1728 cm^{-1} et 1858 cm^{-1} définit l'absorption des liaisons C=C pour les différents molécules.

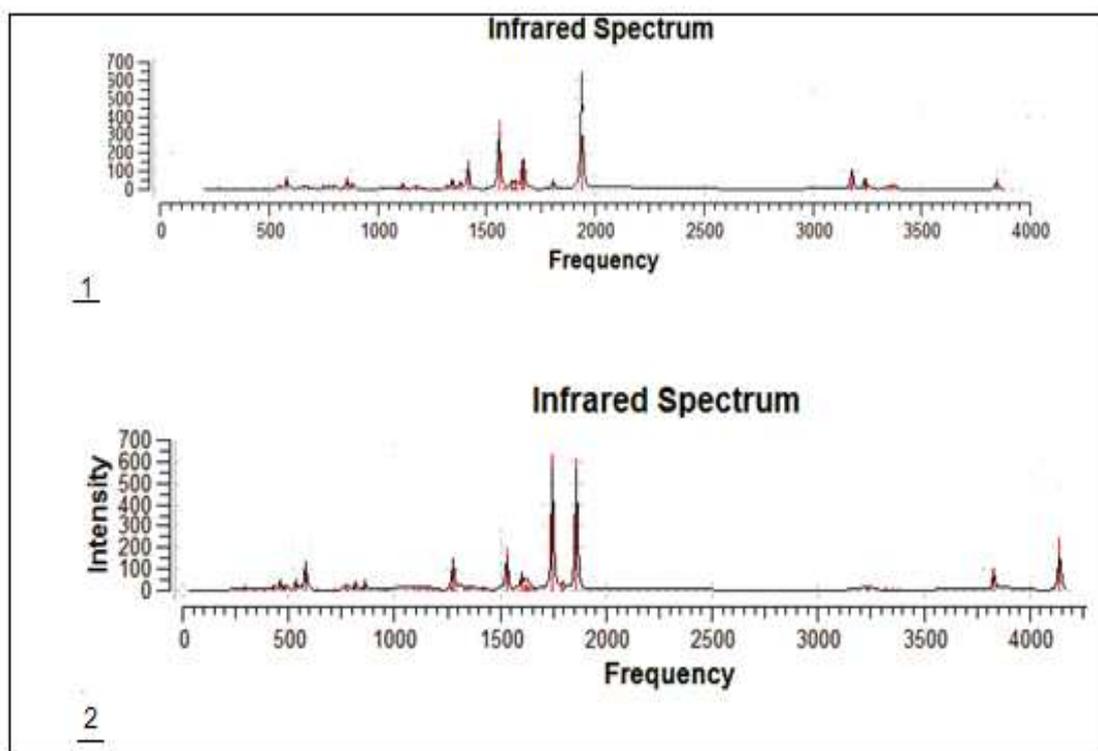
- Les fréquences dans la région 3100-3300 cm^{-1} ; les bandes de 3222 cm^{-1} et 3464 cm^{-1} déterminent l'absorption de la liaison C-H de substitué CH_3 pour les pesticides étudiés.

- 3874 cm^{-1} et 3940 cm^{-1} indique l'absorption des liaisons N-H et la fréquence de 1928 cm^{-1} pour l'absorption de la liaison C=O ; et on remarque l'appariation de la fréquence 4078 cm^{-1} qui désigne la liaison O-H pour les pesticides protonés au site de carbonyle

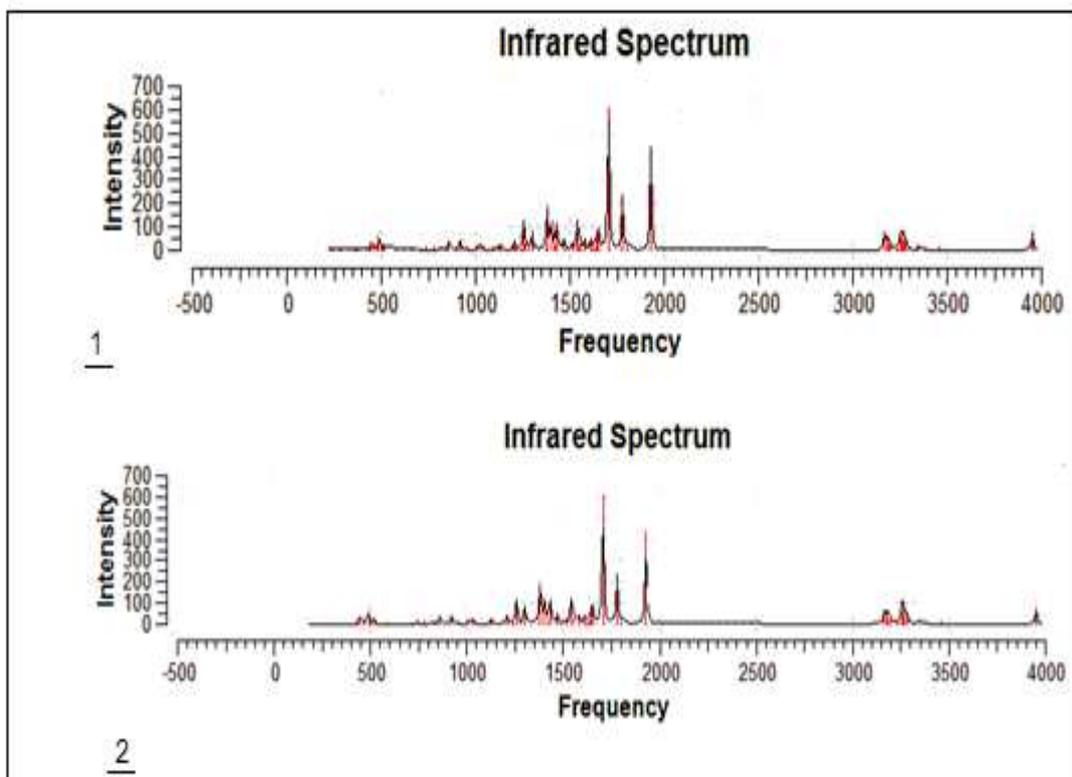
.



Spectre de 1- Duiron neutre et 2- Duiron -H



Spectre de 1- Fenuron neutre et 2- Fenuron -H



Spectre de 1- Neburon neutre et 2- Neburon -H

Conclusion :

Les calculs sont faites en *HF 6.31G (d, p)* soutien l'interprétation des résultats expérimentales c'est ce qu'on a essayé de le découvrir lors de notre étude géométrique et spectroscopique.

L'étude géométrique nous justifie la stabilité des formes protonées des pesticides étudiés par la détermination des énergies, et elle nous révèle que la protonation n'affecte pas la géométrie de nos pesticides.

L'étude des orbitales frontières appuis sur la stabilité des pesticides protonés par la formation de la liaison hydrogène.

L'étude spectroscopique dévoile les bandes vibrationnelles d'absorption de molécules étudiées. Le décalage entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales spectroscopique est du essentiellement à ce qu'on appel « scale factor » facteur d'échelle ; donc une autre manipulation qui doit être incluse, malheureusement, l'algorithme qui traite ce genre d'erreur n'est pas implémenter dans G03.

Chapitre VI

Interaction intermoléculaire des Pesticides protonés et la Guanine

I - Etude de l'interaction bi- moléculaire de Pesticide protoné et la Guanine

I-1 Introduction :

Les complexes formés par des liaisons hydrogènes ont fait le sujet d'un nombre important de recherches chimiques et biochimiques. Les atomes d'azote en tant qu'accepteurs de liaison hydrogène sont d'intérêt particulier puisqu'ils jouent un rôle principal dans des processus biologiques.

Le phénomène du transfert de protons est crucial dans l'interprétation physico-chimique au niveau moléculaire de certains processus biologiques comme : les mutations, le vieillissement et l'action cancérologique [26]. Le transfert protonique constitue des systèmes enzymatiques reliés par des protons, des paires de base d'ADN et il surgit dans les tautoméries prototropiques [26-27].

Il s'avère que la liaison d'hydrogène de basse barrière (low-barrier -hydrogen-bond) peut jouer un rôle fondamental dans les intermédiaires stabilisants dans des réactions enzymatiques et dans l'abaissement d'énergie des états de transition [28].

La prise en compte du mécanisme réactionnel est aussi souvent à la base du développement de nouvelles transformations ou de l'amélioration de procédés anciens. Les différents moyens d'étude des réactions ont déterminé le développement des divers procédés expérimentaux, fournissant des données et les méthodes de traitement de celles-ci, en vue d'obtenir des informations sur les mécanismes.

I-2 Diagrammes énergétiques, état de transition

La plupart des réactions sont la résultante de réactions élémentaires mettant en jeu un ou des intermédiaires réactionnels. Pour chaque réaction élémentaire le passage de l'état initial à l'état final nécessite le passage par un état où aucune rupture ni aucune formation de liaisons ne se sont pas encore produites. Cette situation est particulièrement instable car les contraintes stériques et électroniques sont maximum (répulsion entre les électrons périphériques des deux atomes). C'est l'état de transition, qui correspond à l'énergie maximale du système; c'est le passage obligatoire pour passer de l'état initial à l'état final. Le franchissement de cette barrière énergétique appelée "barrière de potentiel", nécessite un apport d'énergie externe. Le système réactionnel ne

reste pas à cet état et évolue très vite vers la formation d'un intermédiaire réactionnel ou vers l'état final, états dont l'énergie est plus basse que celle de l'état de transition.

On ne peut pas observer un état de transition car il se transforme spontanément en produit. Pour atteindre l'état de transition, il faut fournir de l'énergie. On l'appelle l'**énergie d'activation**, que l'on note ΔG^\ddagger . « Énergie d'activation »

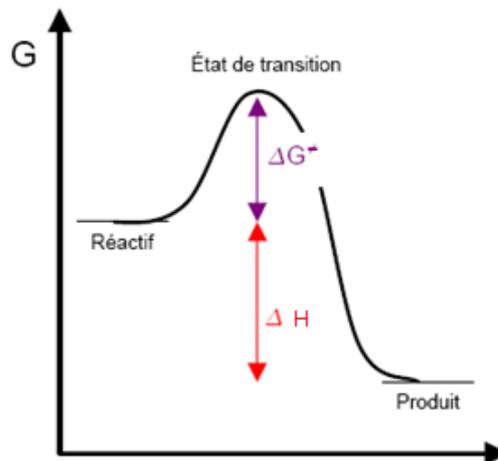


Diagramme énergétique

Le diagramme d'énergie potentielle unidimensionnelle montre que le mécanisme de transfert protonique dans le complexe pesticide protoné (MH^+) et la guanine passe par un état de transition de symétrie C_1 et calculer au niveau $6.31G(d, p)$.

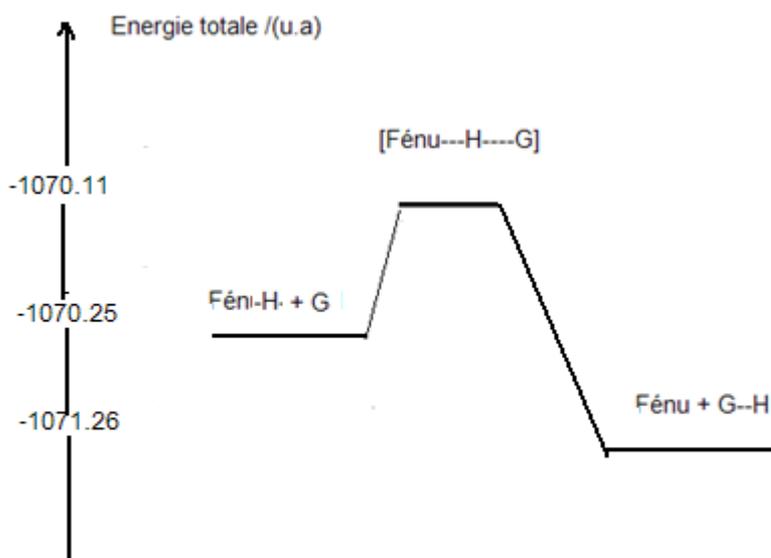
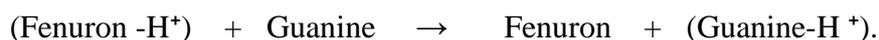


Diagramme énergétique du transfert du proton dans le complexe fenuron-H et la Guanine

Dans cette partie nous avons étudié le transfert de proton dans les complexes bi moléculaires formés de Fenuron-H et la guanine. Cette étude nous a permis d'estimer l'énergie nécessaire pour effectuer ce transfert qui est de l'ordre de 367.21 Kcal/mole au niveau *HF/6-31G (d, p)*.

L'évaluation de la courbe PES de la réaction de transfert du proton est d'une importance capitale afin d'avoir une vision claire sur ce phénomène et dans le but d'interpréter les mécanismes impliqués. Plusieurs équipes de recherche continuent à investir cette réaction expérimentalement avec l'usage de la spectroscopie Raman et IR en parallèle avec les calculs quantiques.

II- Etude géométrique du complexe Pesticide-H et la Guanine

Nous nous sommes intéressés à la même famille de molécule pour évaluer et estimer l'effet de la substitution sur les barrières de transfert.

Nous avons déjà mener une étude géométrique sur nos réactifs (pesticides -H et la Guanine), pour cette étude nous sommes captivés par l'analyse géométrique de l'état de

transition. On promènera un calcul d'optimisation géométrique en *HF 6.13G (d, p)* afin de prédire l'influence de la substitution sur l'état de transition.

1-La complexation de Fenuron-H et la Guanine

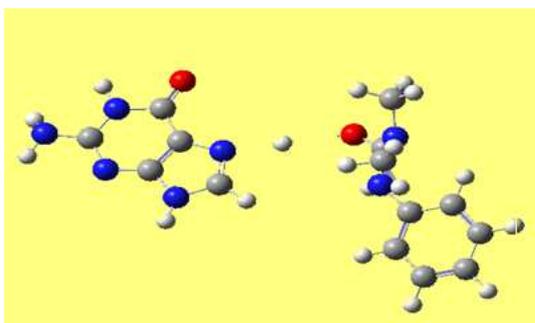


Tableau13. Les paramètres géométriques du transfert du proton dans le complexe fenuron-H et la Guanine en *6.31G (d, p)*.

E ^(a) B3LYPE /6.31G (d, p)

	Fenuron- H ⁺ +G	(Fenuron- H ⁺ -G)#	Fenuron +G H ⁺
E <i>6.31G (d,p)</i>	-1070.2538	-1070.1107	-1071.2697
E ^(a)	-1077.859	-1076.634	-1078.9020
Fréquence imaginaire	/	-1714.01	/
<u>Langueurs</u>			
H13-N12	1.01	1.00	1.00
N12-C14	1.39	1.41	1.41
C14-N15	1.39	1.41	1.30
C14-O24	1.28	1.30	1.28
O24-H25	0.98	2.20	/
H25-N33	/	1.86	0.98
N33-C29	1.30	1.36	1.29
N33-C26	1.40	1.39	1.41
C29-H33	0.99	1.09	1.09
<u>Angles</u>			
H13-N12-C14	112.01	112.01	112.01
N12-C14-O24	107.3	109.2	109.0
O24-C14-N15	120.20	121.8	120.5
O24-H25-N33	/	180.0	/
N33-C29-H31	125.2	125.48	125.40
C14-O25-H25	131.56	/	/
N33-C29-H25	/	/	101.75

2-La complexation de Duiro-H et la Guanine

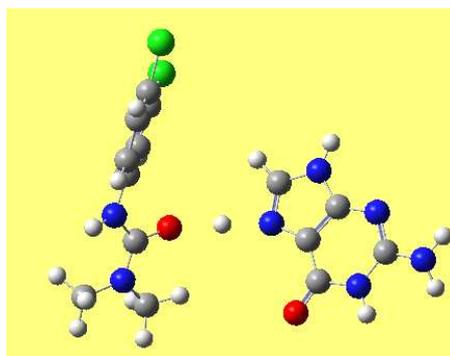


Tableau14. Les paramètres géométriques du transfert du proton dans complexe Duiro-H et la Guanine en $6.31G(d,p)$.

	Duiro-H ⁺ +G	(Duiro-H ⁺ -G)#	Duiro +G H ⁺
E $6.31G(d,p)$	-1989.1388	-1990.0934	-1988.1601
E ^(a)	-1997.0727	-1996.9950	-1997.831
Fréquence imaginaire	/	-1425.30	/
<u>Langueurs</u>			
H13-N12	0.99	1.00	1.00
N12-C14	1.40	1.41	1.41
C14-N15	1.39	1.41	1.30
C14-O24	1.26	1.30	1.28
O24-H25	1.00	2.25	/
H25-N33	/	1.80	0.98
N33-C29	1.30	1.33	1.29
N33-C26	1.39	1.39	1.41
C29-H33	1.01	1.00	1.09
<u>Angles</u>			
H13-N12-C14	114.01	112.01	114.01
N12-C14-O24	107.3	109.2	109.0
O24-C14-N15	120.20	121.8	121.5
O24-H25-N33	/	179.42	/
N33-C29-H31	125.2	125.48	125.40
C14-O25-H25	130.26	/	/
N33-C29-H25	/	/	129.3

3-La complexation de Monuron-H et la Guanine

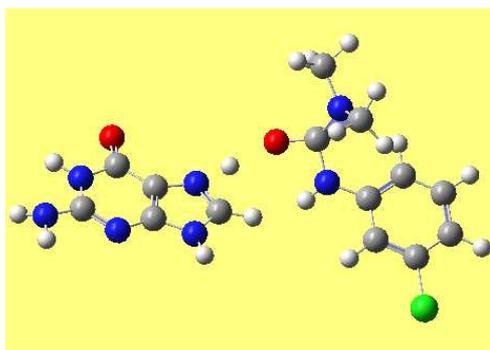


Tableau15. Les paramètres géométriques du transfert du proton dans le complexe Monuron-H et la Guanine en *6.31G (d,p)*.

	Monuron - H ⁺ +G	(Monuron -H ⁺ -G)#	Monuron +G H ⁺
E <i>6.31G (d,p)</i>	-1530.1366	-1530.0782	-1530.9646
E ^(a)	-1542.553	-1540.965	-1542.997
Fréquence imaginaire	/	-1539.29	/
<u>Longueurs</u>			
H13-N12	0.99	1.00	0.98
N12-C14	1.40	1.41	1.39
C14-N15	1.39	1.41	1.39
C14-O24	1.26	1.30	1.28
O24-H25	1.00	2.12	/
H25-N33	/	1.54	0.98
N33-C29	1.30	1.34	1.29
N33-C26	1.39	1.39	1.41
C29-H33	1.01	1.09	1.09
<u>Angles</u>			
H13-N12-C14	114.01	112.01	114.01
N12-C14-O24	107.3	106.65	109.0
O24-C14-N15	120.20	121.8	121.5
O24-H25-N33	/	179.42	/
N33-C29-H31	125.2	125.48	125.40
C14-O25-H25	130.26	/	/
N33-C29-H25	/	/	129.3

4-La complexation de Neburon -H et la Guanine

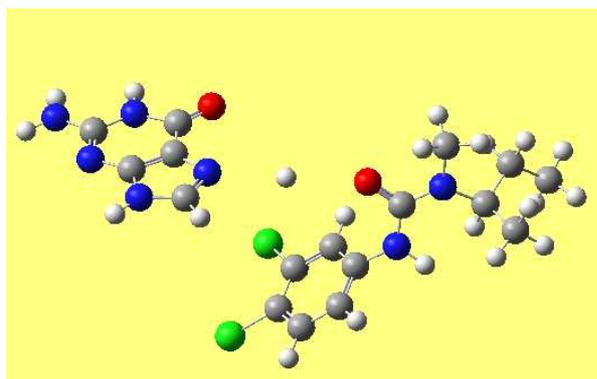


Tableau16. Les paramètres géométriques du transfert du proton dans le Complexe Neburon-H et la Guanine en $6.31G (d, p)$.

	Neburon - H ⁺ +G	(Neburon -H ⁺ -G)#	Neburon +G H ⁺
E $6.31G (d,p)$	-2106.2239	-2106.0862	-2106.7936
E ^(a)	-2115.0319	-2114.9636	-2115.1795
Fréquence imaginaire	/	-1438.45	/
<u>Langueurs</u>			
H13-N12	0.99	0.99	0.99
N12-C14	1.40	1.38	1.39
C14-N15	1.39	1.37	1.37
C14-O24	1.26	1.31	1.28
O24-H25	1.00	2.10	/
H25-N33	/	1.44	0.99
N33-C29	1.30	1.34	1.30
N33-C26	1.39	1.39	1.41
C29-H33	1.09	1.10	1.09
<u>Angles</u>			
H13-N12-C14	118.8	120.66	118.7
N12-C14-O24	107.3	116.74	109.0
O24-C14-N15	120.20	122.64	121.5
O24-H25-N33	/	171.42	/
N33-C29-H31	125.2	125.61	125.40
C14-O25-H25	129.26	/	/
N33-C29-H25	/	/	129.3

5-La complexation de Linuron-H et la Guanine

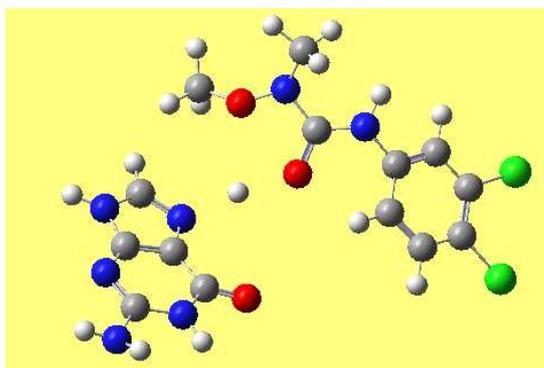


Tableau 17. Les paramètres géométriques du transfert du proton dans le complexe Linuron -H et la Guanine en *6.31G (d,p)*.

	Linuron - H ⁺ +G	(Linuron - H ⁺ -G)#	Linuron +G H ⁺
E <i>6.31G (d,p)</i>	-2063.8518	-2036.8043	-2063.9831
E ^(a)	-2134.624	-2131.892	-2136.012
Fréquence imaginaire	/	-1477.36	/
<u>Longueurs</u>			
H13-N12	0.99	1.00	0.99
N12-C14	1.40	1.34	1.39
C14-N15	1.39	1.43	1.37
C14-O24	1.26	1.35	1.28
O24-H25	0.99	1.73	/
H25-N33	/	1.73	0.99
N33-C29	1.30	1.33	1.30
N33-C26	1.39	1.39	1.41
C29-H33	1.09	1.09	1.09
<u>Angles</u>			
H13-N12-C14	118.7	115.61	118.7
N12-C14-O24	107.3	120.32	109.0
O24-C14-N15	121.20	123.76	121.5
O24-H25-N33	/	169.13	/
N33-C29-H31	125.2	130.30	125.40
C14-O25-H25	129.26	/	/
N33-C29-H25	/	/	122.95

L'observation théorique d'un état de transition peut se faire par de nombreuses méthodes. En effet, il est relativement difficile numériquement, de choisir le bon chemin réactionnel qui peut dépendre des algorithmes de minimisation de l'énergie choisis du système physique choisis.

Parmi les méthodes pour localiser les états de transition, on peut trouver QST2 (qu'on a choisis) ou QST3 dont les structures de départ sont déterminées à partir du substrat ou des produits.

L'étude géométrique des différents complexes en *HF6.31G (d, p)* nous montre que les différents substitués n'ont aucune influence sur l'énergie de l'état de transition, et que le mécanisme réactionnel est exothermique puisque $\Delta H < 0$.

Tous les complexes suivent le même chemin réactionnel ; et ont le même groupe de symétrie de C1.

La complexation du pesticide protoné et la guanine n'affecte pas la géométrie de ces deux molécules étudiées, malgré il y'aura une formation d'une liaison hydrogène, et un passage par un état de transition qui est spontané.

On remarque que tous les distances de liaison abordé dans nos molécules sont presque identiques à leur valeurs théoriques tel que C-N= 1.39Å et

N-H= 0.99Å et C-O de 1.25Å. ces valeurs montrent que la complexation ne régit pas sur la géométrie de nos molécules étudiées.

On peut évaluer que la liaison hydrogène formée lors de l'état de transition est faible car elle est de l'ordre de 1.44Å-2.25Å, cependant la complexation aura lieu et elle a une apparence des maux cancérigène.

III -Etude spectroscopique des complexes (pesticides protonés et la Guanine)

Les fréquences des vibrations ont été calculées pour tous les points importants de la surface notamment, les états de transitions où l'existence d'une seule fréquence imaginaire (négative), qui correspond l'état de transfert du proton entre les deux molécules pesticide protoné et la Guanine neutre est considérée comme la preuve logique de la validité des structures de ces états de transition.

Les fréquences des vibrations ont été calculées HF6.31G (d, p).

Tableau 18 : les fréquences vibrationnelles du complexe (Fenuron-H⁺ -Guanine)

	Les fréquences vibrationnelles en cm ⁻¹
Fenuron-H ⁺ +G	164.43, 239.89, 310.74, 386.68, 387.29, 404.31, 490.43, 561.90, 599.67, 618.22, 632.49, 718.20, 830.53, 891.80, 944.11, 964.05, 999.87, 1014.50, 1057.53, 1088.31, 1107.76, 1128.21, 1179.31, 1207.02, 1288.48, 1315.08, 1342.01, 1354.99, 1459.55, 1517.07, 1654.59, 1739.46, 1778.51, 2865.86, 2925.68, 3125.10, 3138.86, 3143.97, 3200.74, 3586.28, 3767.56, 3802.75, 3869.06, 3928.25, 4020.40
(Fenuron-H ⁺ -G)#	-1714.01 , 169.37, 224.96, 261.47, 295.51, 300.85, 368.21, 422.98, 487.88, 561.35, 596.49, 606.18, 641.95, 716.01, 722.29, 788.609, 811.94, 854.27, 903.59, 995.62, 1015.27, 1035.05, 1068.19, 1100.24, 1105.27, 1126.17, 1141.21, 1196.74, 1244.05, 1282.05, 1318.73, 1320.12, 1348.45, 1442.72, 1472.56, 1530.50, 1609.29, 1644.17, 1669.33, 1739.01, 1747.05, 2857.83, 2914.91, 2938.44, 2943.44, 3116.06, 3122.51, 3157.14, 3213.86, 3766.18, 3803.91, 3869.56, 3930.21, 4021.78
Fenuron +G H ⁺	144.49, 170.40, 245.47, 318.07, 342.77, 429.94, 443.37, 489.47, 558.30, 602.93, 616.53, 624.03, 715.16, 754.75, 791.37, 832.99, 838.96, 908.38, 914.42, 994.70, 1016.48, 1032.75, 1099.04, 1100.55, 1104.77, 1125.85, 1139.14, 1170.57, 1189.61, 1194.93, 1200.67, 1244.7, 1273.25, 1307.00, 1316.67, 1341.94, 1471.39, 1435.88, 1502.90, 1570.62, 1604.82, 1636.36, 1643.67, 1652.22, 1669.47, 1747.77, 1782.14, 2855.14, 2914.96, 2942.15, 3122.00, 3134.05, 3140.66, 3222.77, 3766.33, 3804.43, 3869.65, 3931.12, 4012.15, 4033.69

Tableau 19 : les fréquences vibrationnelles du complexe (Mouron-H⁺ -Guanine)

	Les fréquences vibrationnelles en cm ⁻¹
Mouron - H ⁺ +G	166.90, 310.74, 386.68, 387.29, 404.31, 490.43, 561.90, 599.67, 618.22, 632.49, 718.20, 788.609, 811.94, 854.27, 903.59, 995.62, 1015.27, 1035.05, 1068.19, 1100.24, 1105.27, 1126.17, 1141.21, 1128.21, 1179.31, 1207.02, 1288.48, 1315.08, 1342.01, 1354.99, 1459.55, 1517.70, 1654.50, 1740.46, 1778.51, 2865.86, 2925.68, 3125.10, 3138.86, 3143.97, 3200.74, 3586.28, 3767.56, 3802.75, 3869.06, 3929.30, 4020.29.
(Mouron - H ⁺ -G)#	-1539.29 , 169.37, 224.96, 261.47, 295.51, 300.85, 368.21, 422.98, 487.88, 561.35, 596.49, 606.18, 641.95, 716.01, 722.29, 744.82, 780.21, 788.609, 811.94, 854.27, 903.59, 995.62, 1015.27, 1035.05, 1068.19, 1100.24, 1105.27, 1126.17, 1141.21, 1196.74, 1244.05, 1282.05, 1318.73, 1320.12, 1348.45, 1442.72, 1472.56, 1530.50, 1609.29, 1644.17, 1669.33, 1739.01, 1747.05, 2857.83, 2914.91, 2938.44, 2943.44, 3116.06, 3122.51, 3157.14, 3213.86, 3766.18, 3803.91, 3869.56, 3930.21, 4021.78, 4022.17.
Mouron +G H ⁺	140.77, 170.40, 245.47, 318.07, 342.77, 429.94, 443.37, 489.47, 558.30, 602.93, 616.53, 624.03, 715.16, 754.75, 791.37, 832.99, 838.96, 908.38, 914.42, 994.70, 1016.48, 1032.75, 1099.04, 1100.55, 1104.77, 1125.85, 1139.14, 1170.57, 1189.61, 1194.93, 1200.67, 1244.7, 1273.25, 1307.00, 1316.67, 1471.39, 1435.88, 1502.90, 1570.62, 1604.82, 1636.36, 1643.67, 1652.22, 1669.47, 1747.77, 1782.14, 2855.14, 2914.96, 2942.15, 3122.00, 3134.05, 3140.66, 3222.77, 3766.33, 3804.43, 3869.65, 3931.12, 4012.15, 4025.30, 4033.69.

Tableau 20 : les fréquences vibrationnelles du complexe (Duiroon-H⁺ -Guanine)

	Les fréquences vibrationnelles en cm ⁻¹
Duiroon -H ⁺ +G	166.50, 239.89, 310.74, 386.68, 387.29, 404.31, 423.32, 469.30, 500.59, 562.56, 612.50, 666.60, 744.82, 780.21, 825.71, 854.27, 903.59, 995.62, 1015.27, 1035.05, 1068.19, 1100.24, 1105.27, 1126.17, 1141.21, 1128.21, 1179.31, 1207.02, 1288.48, 1315.08, 1342.01, 1354.99, 1459.55, 1517.70, 1654.50, 1740.46, 1778.51, 2865.86, 2925.68, 3125.10, 3138.86, 3143.97, 3200.74, 3586.28, 3767.56, 3802.75, 3869.06, 3929.30, 4020.29.
(Duiroon -H ⁺ -G)#	-1425.30 , 224.96, 261.47, 295.51, 300.85, 368.21, 422.98, 487.88, 561.35, 596.49, 606.18, 641.95, 716.01, 722.29, 744.82, 780.21, 788.609, 811.94, 854.27, 903.59, 995.62, 1015.27, 1035.05, 1068.19, 1100.24, 1105.27, 1126.17, 1141.21, 1196.74, 1244.05, 1282.05, 1318.73, 1320.12, 1348.45, 1442.72, 1472.56, 1530.50, 1609.29, 1644.17, 1669.33, 1739.01, 1747.05, 2857.83, 2914.91, 2938.44, 2943.44, 3116.06, 3122.51, 3157.14, 3213.86, 3766.18, 3803.91, 3869.56, 3930.21, 4021.78.
Duiroon +G H ⁺	144.49, 170.40, 245.47, 318.07, 342.77, 429.94, 443.37, 489.47, 558.30, 602.93, 616.53, 624.03, 715.16, 754.75, 791.37, 832.99, 838.96, 908.38, 914.42, 994.70, 1016.48, 1032.75, 1099.04, 1100.55, 1104.77, 1125.85, 1139.14, 1170.57, 1189.61, 1194.93, 1200.67, 1244.7, 1273.25, 1307.00, 1316.67, 1471.39, 1435.88, 1502.90, 1570.62, 1604.82, 1636.36, 1643.67, 1652.22, 1669.47, 1747.77, 1782.14, 2855.14, 2914.96, 2942.15, 3122.00, 3134.05, 3140.66, 3222.77, 3766.33, 3804.43, 3869.65, 3931.12, 4012.15.

Tableau 21 : les fréquences vibrationnelles du complexe (Neburon-H⁺ -Guanine)

	Les fréquences vibrationnelles en cm ⁻¹
Neburon - H ⁺ +G	170.33, 210.11, 220.72, 239.89, 292.64, 310.74, 386.68, 387.29, 402.31, 444.32, 500.59, 562.56, 612.50, 666.60, 744.82, 780.21, 825.71, 854.27, 903.59, 995.62, 1015.27, 1035.05, 1068.19, 1100.24, 1105.27, 1126.17, 1141.21, 1128.21, 1179.31, 1207.02, 1288.48, 1315.08, 1342.01, 1354.99, 1459.55, 1517.70, 1654.50, 1740.46, 1778.51, 2865.86, 2925.68, 3125.10, 3138.86, 3143.97, 3200.74, 3586.28, 3767.56, 3802.75, 3869.06, 3929.30, 4025.29.
(Neburon - H ⁺ -G)#	-1438.45 , 270.47, 295.51, 303.85, 368.21, 422.98, 490.88, 561.35, 596.49, 606.18, 641.95, 716.01, 722.29, 744.82, 780.21, 788.609, 811.94, 854.27, 903.59, 995.62, 1015.27, 1035.05, 1068.19, 1101.24, 1110.27, 1126.17, 1141.21, 1196.74, 1244.05, 1284.10, 1318.73, 1320.12, 1348.45, 1442.72, 1472.56, 1530.50, 1609.29, 1644.17, 1669.33, 1739.01, 1747.05, 2857.83, 2914.91, 2938.44, 2943.44, 3116.06, 3122.51, 3157.14, 3213.86, 3767.20, 3804.01, 3869.56, 3930.21, 4021.30.
Neburon +G H ⁺	150.99, 172.40, 245.47, 318.07, 342.77, 429.94, 443.37, 489.47, 558.30, 602.93, 616.53, 624.03, 715.16, 754.75, 791.37, 832.99, 838.96, 908.38, 914.42, 994.70, 1016.48, 1032.75, 1099.04, 1100.55, 1104.77, 1125.85, 1139.14, 1170.57, 1189.61, 1194.93, 1201.67, 1244.7, 1273.25, 1307.00, 1316.67, 1471.39, 1435.88, 1502.90, 1570.62, 1604.82, 1636.36, 1643.67, 1652.22, 1669.47, 1747.77, 1782.14, 2855.14, 2914.96, 2942.15, 3122.00, 3134.05, 3140.66, 3225.77, 3766.33, 3804.43, 3869.65, 3931.12, 4025.30.

L'étude spectroscopique de nos complexes nous montre qu'il y a un décalage des bandes d'adsorption en IR pour nos molécules.

-Les fréquences dans la région $500-700\text{ cm}^{-1}$; les bandes 585 et 666 cm^{-1} correspondent l'absorption des liaisons C-H du cycle benzénique du pesticides protonnés.

Le changement sera dans la région $791-995\text{ cm}^{-1}$ qui décrit l'absorption des liaisons C-Cl pour les pesticides qui ont un atome de chlore dans leurs structure.

Les bandes de 1348 cm^{-1} et 1530 cm^{-1} indiquent l'absorption des liaisons C-N

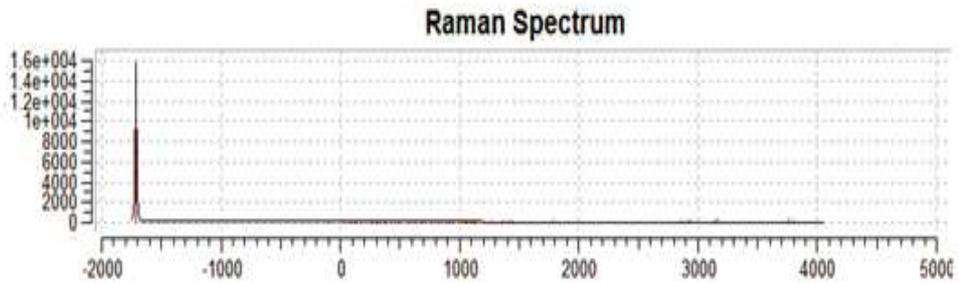
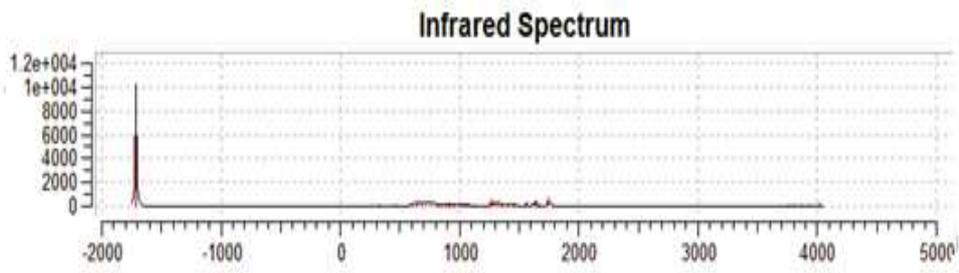
- Les fréquences dans la région $1600-2800\text{ cm}^{-1}$; les bandes de 1728 cm^{-1} et 2855 cm^{-1} définit l'absorption des liaisons C=C pour les différents molécules.

- Les fréquences dans la région $3100-3300\text{ cm}^{-1}$; les bandes de 3140 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} détermine l'absorption de la liaison C-H pour les pesticides-H et la Guanine respectivement étudiés.

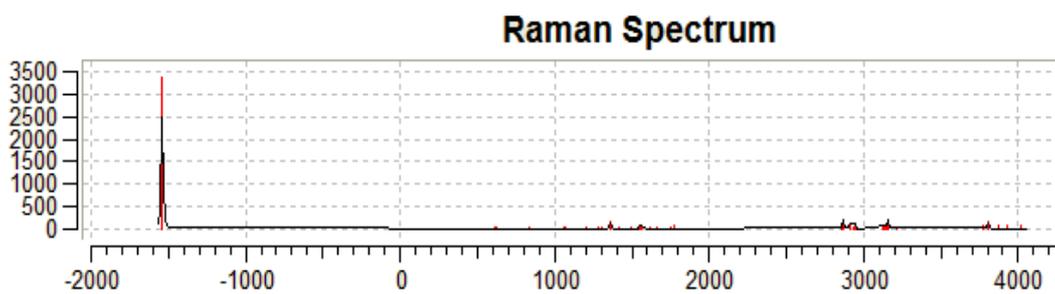
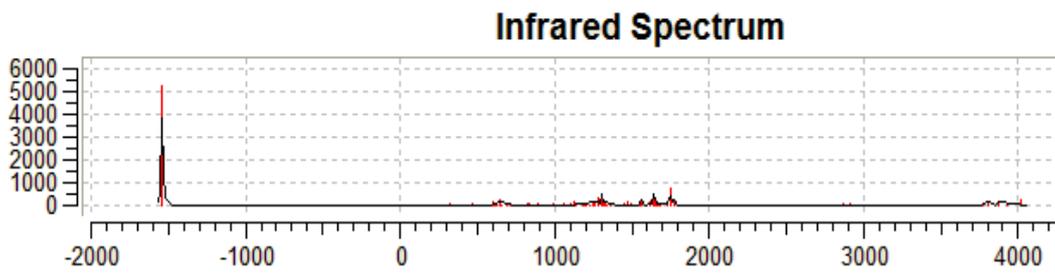
Les bandes de 3928 cm^{-1} et 4033 cm^{-1} indiquent l'absorption des liaisons N-H et la bande de 2857 cm^{-1} pour l'absorption de la liaison C=O ; et on remarque l'appariation de la bande 3586 cm^{-1} qui définit la liaison O-H pour les pesticides protonnés au site de carbonyle.

Les états de transitions pour les différents complexes sont définit par l'appariation des bandes vibrationnelles négatives tell que -1438.45 cm^{-1} pour le (Neburon-H et la Guanine) et -1425.30 cm^{-1} pour le (Duiron-H et la Guanine) et -1477.37 cm^{-1} pour le (Linuron-H et la Guanine)

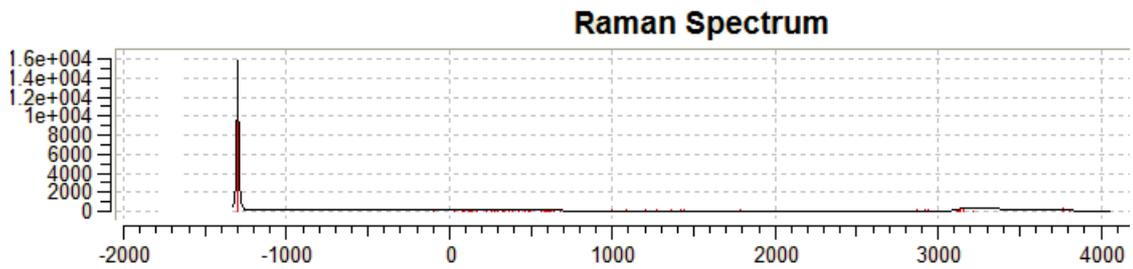
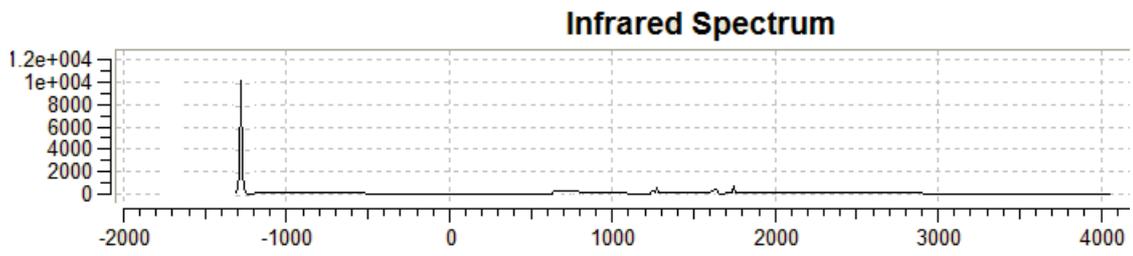
Les bandes vibrationnelles de l'état de transition de nos complexes étudiés appartient à l'intervalle $[-1714,-1425]\text{ cm}^{-1}$



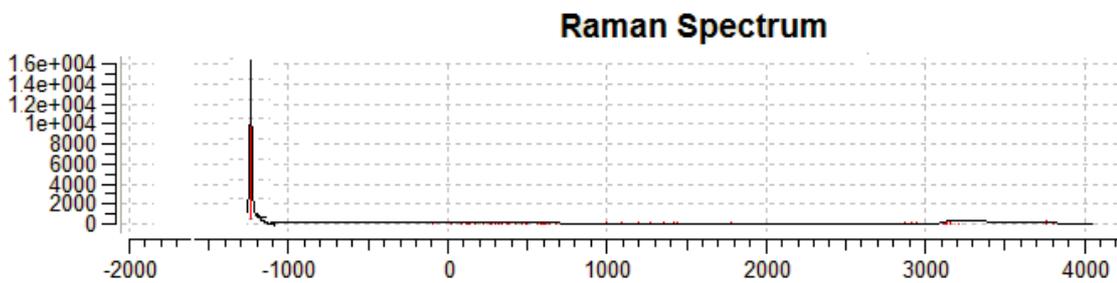
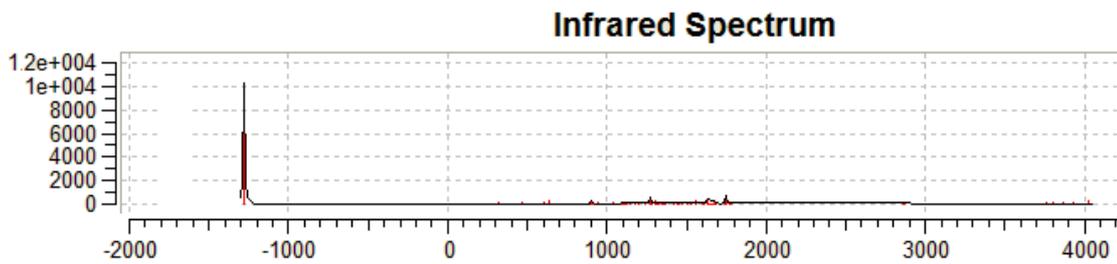
Le spectre : de l'état de transition du complexe (Fenuron-H-Guanine)



-Le spectre : de l'état de transition du complexe (Monuron-H-Guanine)



Le spectre : de l'état de transition du complexe (Diuron-H-Guanine)



Le spectre : de l'état de transition du complexe (Neburon-H-Guanine)

Tableau 23 : les propriétés thermodynamique du complexe en (u a)

	ZPE	ΔH_f	ΔG_f
Fenu-G	0.3464	-1070.9055	-1070.9667
Dui-G	0.40121	-1990.0921	-1990.4723
Monu-G	0.3362	-1529.8025	-1529.8666
Nebu-G	0.4169	-2105.7840	-2105.8607
Linu-G	0.4602	-2065.5902	-2065.9800

Dans le tableau ; On peut remarque que la formation de tous ces complexes est favorisée enthalpiquement, et tous les complexes ont une ΔG_f négative ; l'énergie d'interaction est très grande par apport à l'énergie d'interaction entre la Guanine et la Cytosine de

-21.38Kcal. Ce qui nous donne une idée sur l'effet mutagénique qui pourrait être provoqué par le pesticide.

Tableau 24: Energies des réactifs et produits et des états de transitions en

(ua) avec 6.31G (d, p)

	Réactifs	TS	Produits	Barrière du transfert/ (u a) Kcal/mole	
Fenu-G	-1070.2538	-1070.11072	-1071.2697	0.1430	89.7841
Dui-G	-1989.1388	-1990.0934	-1988.1601	0.9546	599.0210
Monu-G	-1530.1366	-1530.0782	-1530.9646	0.0584	36.6465
Nebu-G	-2106.2239	-2106.0862	-2106.7936	0.1377	86.4081
Linu-G	-2063.8518	-2036.8043	-2063.9831	0.0475	29.8067

Les résultats HF décrivent une étape ou les états de transition ont une énergie plus haut que les réactifs et les produits .la réaction est contrôlée thermodynamiquement Linu-G et Monu-G car les énergies d'activation sont respectivement 29.8067Kcal/mole ,36.6465Kcal/mole et cinétiquement très long pour Dui-G avec une énergie d'activation de 599.0210Kcal/mole.

Conclusion :

Tous les résultats obtenus par la méthode $6-31G(d, p)$ indiquent que les Interactions intermoléculaires des Pesticides-H et la Guanine sont bien conformément à ce qui a été étudié expérimentalement en utilisant la méthode spectroscopique.

Tous les réactifs (Pesticides-H et la Guanine) suivent le même chemin réactionnel ; et subissent le même diagramme de surface énergétique, afin d'avoir une vision sur le déroulement de la réaction nous avons introduit les molécules dans une étude géométrique et une étude spectroscopique.

L'utilisation des méthodes de calcul facilite l'interprétation des résultats expérimentaux c'est ce qu'on a essayé de le montrer lors de l'analyse géométrique lors de l'évaluation de l'influence de la complexation sur les géométries de deux molécules étudiées et de prédire l'état de transition formé par le transfert du proton.

L'étude spectroscopique nous a permis de localiser les fréquences vibrationnelles de l'état de transition, en indiquant ce dernier par l'appariation des fréquences imaginaires justifie la formation et la rupture de la liaison hydrogène à-partir-du transfert du proton entre nos réactifs (Pesticides-H et la Guanine).

VI- Conclusion Générale :

Les calculs quantiques effectués dans ce mémoire mènent au premier lieu à la clarification des sites favorables à la protonation de la Guanine.

Une étude théorique s'est aboutie par un calcul des affinités protoniques des formes neutres de nos molécules (Phényle Urées et la Guanine). En deuxième lieu, on a consacré une autre partie aux mécanismes du transfert de proton entre quelques molécules protonées de la famille des Phényle Urées et la Guanine.

Tous les résultats obtenus par la méthode 6-31G (d, p) indiquent que la protonation de la Guanine est bien sur N7 conformément à ce qui a été trouvé expérimentalement.

L'étude géométrique et spectroscopique renforce l'interprétation de stabilité des molécules protonées (Guanine-H⁺ et pesticide-H⁺). Le mécanisme du transfert du proton entre pesticide-H⁺ et la Guanine suit le même chemin réactionnel exothermique et qui est caractérisé par un état de transition spontané.

Le transfert de proton entre pesticide-H⁺ et la Guanine passe par un état de transition d'une énergie élevée par rapport à l'énergie des réactifs et les produits. Cet état est défini par une fréquence imaginaire. Les complexes étudiés forment des structures stables.

Dans ces complexes nous avons pu déceler les remarques suivantes :

- la nature du substituant affecte la barrière énergétique impliquée dans ce transfert.
- La complexation du Guanine et Duiro-H est défavorable car elle demande une énergie d'activation grande, par contre elle sera favorable pour le reste des pesticides étudiés.

Annexe

Annexe : Les paramètres géométriques

Les paramètres géométriques de la Guanine :

	AM1	HF	DFT B3LYP/6-31G (d, p)
C1-O10	1.239	1.193	1.224
C1-C3	1.445	1.436	1.441
C1-N2	1.424	1.416	1.428
C3-C4	1.443	1.368	1.392
N2-C6	1.411	1.359	1.371
N2-H12	0.996	0.996	1.011
C6-N5	1.411	1.289	1.309
C6-N11	1.390	1.359	1.383
N11-H15	0.986	0.994	1.009
N11-H14	0.989	0.994	1.009
N5-C4	1.381	1.355	1.364
C4-N9	1.394	1.352	1.368
N9-H16	0.985	0.993	1.007
N9-C8	1.415	1.374	1.373
C8-H13	1.095	1.071	/
C8-N7	1.345	1.278	1.322
N7-C3	1.397	1.378	1.375
O10-C1-C3	128.8	131.2	120.0
C1-N2-C6	122.8	126.2	/
C3-C1-N2	113.9	109.7	109.0
N2-C6-C5	124.5	123.9	124.0
N2-C6-N11	117.7	116.3	116.0
C4-N9-C8	106.0	106.5	107.0

N9-C8-N7	113.1	112.8	112.9
N7-C3-C4	110.3	110.6	111.6
O10-C1-N2	117.3	119.1	/
C1-N2-H12	116.8	113.9	119.3
H12-N2-C6	120.3	119.7	116.0
N2-C6-N11	117.7	116.3	115.3
C6-N11-H15	121.0	118.7	111.0
C6-N11-H14	119.2	114.3	129.5
N11-C6-N5	117.7	119.8	118.9
C6-N5-C4	114.0	112.7	111.6
N5-C4-C3	125.7	128.9	125.4
C4-C3-C1	119.1	118.6	118.9
N5-C4-N9	128.7	125.7	
C4-N9-H16	126.5	125.8	125.4
H16-N9-C8	127.5	127.7	/
N9-C8-H13	121.3	121.4	/
H13-C8-N7	125.5	125.7	/
C8-N7-C3	104.9	104.7	103.8
N7-C3-C1	130.6	130.8	/

Les paramètres géométriques de la Guanine protonée

	AM1		6-31G(d,p)		DFT/ B3LYP	
	(N7)	(O10)	(N7)	(O10)	N (7)	O (10)
C1-O10	1.235	1.352	1.187	1.295	1.233	1.309
C1-C3	1.452	1.393	1.438	1.360	1.443	1.400
C1-N2	1.418	1.381	1.402	1.358	1.418	1.390
C3-C4	1.438	1.476	1.357	1.400	1.441	1.463
N2-C6	1.410	1.427	1.365	1.371	1.368	1.325
N2-H12	1.387	1.004	0.999	0.999	1.387	0.993
C6-N5	1.360	1.378	1.309	1.306	1.360	0.995
C6-N11	1.370	1.370	1.326	1.325	1.370	1.322
N11-H15	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993	1.339
N11-H14	0.997	0.999	0.994	0.995	0.997	0.997
N5-C4	1.360	1.360	1.330	1.322	1.360	1.388
C4-N9	1.413	1.386	1.378	1.339	1.413	1.071
N9-H16	0.970	0.992	0.999	0.997	0.970	1.273
N9-C8	1.386	1.427	1.330	1.388	1.386	1.381
C8-H13	0.999	1.103	1.070	1.071	0.999	128.7
C8-N7	1.364	1.335	1.302	1.273	1.364	122.9
N7-C3	1.397	1.410	1.386	1.381	1.397	116.5
O10-C1-C3	126.4	126.9	128.5	128.7	126.4	122.4
C1-N2-C6	123.0	120.2	126.2	122.9	1.387	117.5
C3-C1-N2	113.2	119.3	108.9	116.5	1.360	107.1
N2-C6-C5	124.0	123.5	123.3	122.4	1.370	113.5
N2-C6-N11	118.6	117.9	117.4	117.5	0.993	111.0
C4-N9-C8	107.9	106.4	109.0	107.1	0.997	1.325

N9-C8-N7	110.3	113.8	109.3	113.5	108.2	0.993
N7-C3-C4	108.1	109.8	107.4	111.0	107.5	0.995
O10-C1-N2	120.4	113.9	122.6	114.7	122.6	113.9
C1-N2-H12	123.0	118.3	114.1	116.7	114.1	118.3
H12-N2-C6	120.6	121.5	119.8	120.4	119.8	121.5
N2-C6-N11	118.6	117.9	117.4	122.4	117.4	117.9
C6-N11-H15	121.6	119.1	123.1	123.6	123.1	119.1
C6-N11-H14	119.6	122.0	118.0	117.7	118.0	122.0
N11-C6-N5	117.4	118.6	119.3	120.1	119.3	118.6
C6-N5-C4	114.2	115.4	113.1	114.6	113.1	115.4
N5-C4-C3	125.3	124.1	128.2	127.0	128.2	124.1
C4-C3-C1	120.2	117.4	120.3	116.5	120.3	117.4
N5-C4-N9	128.9	130.7	125.9	128.6	125.9	130.7
C4-N9-H16	126.0	126.6	125.3	126.0	125.3	126.6
H16-N9-C8	126.1	126.9	125.7	126.9	125.7	126.9
N9-C8-H13	124.1	120.6	125.0	120.9	125.0	120.6
H13-C8-N7	125.5	125.5	125.6	125.6	125.6	125.5
C8-N7-C3	107.9	104.8	108.4	104.0	108.4	104.8
N7-C3-C1	131.7	132.8	132.2	132.5	132.2	132.8
N7-H17	0.999	/	0.999	/	0.999	/

Les paramètres géométriques Fenuron et Duiron et Neburon et les formes protonnés.

	Fenuron		Duiron		Neburon	
	Neutre	H+	Neutre	H+	Neutre	H+
C1-C2	1.391	1.370	1.336	1.369	1.360	1.392
C2-C3	1.325	1.306	1.330	1.335	1.325	1.30
C3-C4	1.325	1.333	1.320	1.304	1.325	1.31
C4-C5	1.341	1.371	1.347	1.376	1.341	1.32
C5-C6	1.303	1.263	1.298	1.355	1.320	1.282
C1-H7	1.00	0.998	0.985	1.001	0.998	0.99
C2-H8	1.001	1.040	1.033	1.004	0.998	0.997
C4-H9	0.988	0.99	0.988	0.988	0.988	0.988
C5-H10	0.993	0.997	0.993	0.997	0.988	0.997
C6-H11	1.002	1.001	0.998	1.001	1.001	0.998
C3-N12	1.412	1.302	1.335	1.312	1.335	1.330
N12-H13	0.993	0.997	0.994	0.996	0.996	0.996
N12-C14	1.452	1.471	1.456	1.483	1.456	1.471
C14-O15	1.254	1.36	1.255	1.345	1.258	1.36
C14-N16	1.412	1.40	1.43	1.40	1.41	1.40
N16-C17	1.431	1.402	1.433	1.423	1.44	1.40
N16-C21	1.398	1.38	1.40	1.39	1.398	1.40
C21-H24	1.00	0.99	1.01	0.98	1.00	1.01
O15-H25	/	0.99	/	0.99	/	0.99
C3-N12- H13	117.5	118.9	117.7	117.1	117.66	118.6
C14-O15-	120.6	127.1	124.5	125.9	122.3	125.8

N12						
C14-O15-N16	121.3	118.5	120.5	119.4	122.3	119.5
H25-O15-C14	114.5	115.4	115.5	120.9	115.5	115.2
C17-N16-C21	119.88	121.0	115.9	115.5	115.5	121.3
C6-N1-H17	118.3	119.8	118.9	119.6	117.25	118.3
H17-N1-C2(C4)	119.5	121.9	120.4	121.7	120.8	121.9

Les paramètres géométriques de la Monuron, Linuron en *HF 6.31G (d, p)*

	Monuron,		Linuron	
	Neutre	H+	Neutre	H+
C1-C2	1.337	1.371	1.333	1.365
C2-C3	1.331	1.337	1.328	1.305
C3-C4	1.320	1.303	1.324	1.334
C4-C5	1.347	1.377	1.333	1.362
C5-C6	1.298	1.355	1.338	1.280
C1-C L 11	1.734	1.701	1.761	1.740
C2-H8	1.00	0.99	1.00	0.98
C4-H9	1.00	0.993	0.998	1.001
C5-H10	0.994	0.998	0.993	0.997
C6-H11	1.00	0.993	0.998	1.001
C3-N12	1.334	1.313	1.338	1.307
N12-H13	0.994	0.996	0.993	0.997
N12-C14	1.35	1.34	1.356	1.345

C14-O15	1.25	1.248	1.25	1.233
C14-N16	1.43	1.40	1.41	1.40
N16-C17	1.433	1.423	1.44	1.40
N16-C21	1.40	1.39	1.398	1.40
C21-H24	1.01	0.98	1.00	1.01
O15-H25	/	0.98	/	0.998
C3-N12-H13	116.3	115.9	114.0	119.2
C14-O15-N12	118.3	117.7	117.8	119.0
C14-O15-N16	125.8	127.4	124.5	127.1
H25-O15-C14	114.8	114.6	115.6	114.0
C17-N16-C21	115.5	120.9	113.9	114.8
C6-N1-H17	115.9	115.4	119.1	123.3
C6-CLI10	1.70	1.701	1.70	1.70

Les paramètres géométriques du transfert du proton dans les complexes

	Angles	Valeur (°)		Liaisons	Valeur (Å°)	
Fenuron- Guanine		DFT B3LYP 6.31G(d,p)	HF		DFT B3LYP 6.31G(d,p)	HF
	H13-N12-C14	112.01	104.36315	O24-C14	1.25362	1.22110
	N12-C14-O24	109.20	130.75199	C1-C3	1.43898	1.41218
	O24-C14-N15	121.8	129.28494	C3-N7	1.39985	1.38067
	O24-H25-N33	180.0	180.00	C1-N2	1.40823	1.38983
	N33-C29-H31	/	114.80765	N2-H12	0.99825	0.99743
	C14-O25-H25	/	116.23790	C29-N33	1.335	1.3600
	N33-C29-H25	120.30282	122.56844	C23-N22	1.33851	1.28759
	C29-C41-C26	121.36	120.55	C23-N18	1.39175	1.34827
	C23-N18-H17	120.91273	122.49123	N18-H17	1.00820	1.00987
	H17-N18-C19	121.11592	118.51086	N18-C19	1.42016	1.36459
	O40-C41-C26	128.60	126.99	O40-C41	1.23665	1.2388
	O40-C41-N36	117.53	118.5	H17-N7	0.9874	0.9982
	Angles	Valeur (°)		Liaisons	Valeur (Å°)	
		DFT B3LYP 6.31G(d,p)	HF		DFT B3LYP 6.31G(d,p)	HF
	C3-N7-C8	110.95909	108.74192	O24-C14	1.24516	1.20218

Duiro- Guanine	C1-C3-N7	131.04115	130.36326	C1-C3	1.44496	1.42700
	O10-C1-C3	127.39535	129.26908	C3-N7	1.39705	1.38172
	O10-C1-N2	120.13070	120.43996	C1-N2	1.41490	1.40186
	C1-N2-H12	117.00812	114.46537	N2-H12	1.0000	0.99731
	C23-N22-C21	115.19981	115.51660	C23-O26	1.36916	1.29079
	N22-C23-O26	122.82438	122.89573	C23-N22	1.34158	1.28488
	O26-C23-N18	120.45058	113.37321	C23-N18	1.39493	1.35293
	C23-N18-H17	120.58698	117.56688	N18-H17	1.00622	1.01182
	H17-N18-C19	122.81857	123.79811	N18-C19	1.42050	1.36312
	O40-C41-C26	128.60	126.99	O40-C41	1.2458	1.2388
	O40-C41-N36	117.53	118.5	H17-N7	0.9996	1.0005

	Angles	Valeur (°)		Liaisons	Valeur (A°)	
		DFT B3LYP 6.31G(d,p)	HF		DFT B3LYP 6.31G(d,p)	HF
Monuron- Guanine	H13-N12-C14	112.01	104.36315	O24-C14	1.25362	1.22110
	N12-C14-O24	109.20	130.75199	C1-C3	1.43898	1.41218
	O24-C14-N15	121.8	129.28494	C3-N7	1.39985	1.38067
	O24-H25-N33	180.0	180.00	C1-N2	1.40823	1.38983
	N33-C29-H31	/	114.80765	N2-H12	0.99825	0.99743
	C14-O25-H25	/	116.23790	C29-N33	1.335	1.3600

	N33-C29-H25	120.30282	122.56844	C23-N22	1.33851	1.28759
	C29-C41-C26	121.36	120.55	C23-N18	1.39175	1.34827
	C23-N18-H17	120.91273	122.49123	N18-H17	1.00820	1.00987
	H17-N18-C19	121.11592	118.51086	N18-C19	1.42016	1.36459
	O40-C41-C26	128.60	126.99	O40-C41	1.23665	1.2524
	O40-C41-N36	117.53	118.5	C1-C L 11	1.70334	1.70341
	Angles	Valeur (°)		Liaisons	Valeur (Å)	
Neburon-Guanine		DFT B3LYP 6.31G(d,p)	HF		DFT B3LYP 6.31G(d,p)	HF
	C3-N7-C8	104.95909	104.74192	O24-C14	1.24516	1.20218
	C1-C3-N7	131.04115	130.36326	C1-C3	1.44496	1.42700
	O10-C1-C3	127.39535	129.26908	C3-N7	1.39705	1.38172
	O10-C1-N2	118.13070	120.43996	C1-N2	1.41490	1.40186
	C1-N2-H12	117.00812	114.46537	N2-H12	0.99793	0.99731
	C23-N22-C21	115.19981	115.51660	C23-O26	1.36916	1.29079
	N22-C23-O26	122.82438	122.89573	C23-N22	1.34158	1.28488
	O26-C23-N18	111.45058	113.37321	C23-N18	1.39493	1.35293
	C23-N18-H17	120.58698	117.56688	N18-H17	1.00622	1.01182
	H17-N18-C19	122.81857	123.79811	N18-C19	1.42050	1.36312
	O40-C41-C26	128.60	125.36	O40-C41	1.2459	1.2568
	O40-C41-N36	117.60	119.20	C1-C L 11	1.70334	1.70341

	Angles	Valeur (°)		Liaisons	Valeur (Å)	
		DFT B3LYP 6.31G(d,p)	HF 6.31G(d,p)		DFT B3LYP 6.31G(d,p)	HF 6.31G (d,p)
Linuron- Guanine	C3-N7-C8	104.95909	104.74192	O24-C14	1.24516	1.20218
	C1-C3-N7	131.04115	130.36326	C1-C3	1.44496	1.42700
	O10-C1-C3	127.39535	129.26908	C3-N7	1.39705	1.38172
	O10-C1-N2	118.13070	120.43996	C1-N2	1.41490	1.40186
	C1-N2-H12	117.00812	114.46537	C6-C L 10	1.70356	1.70685
	C23-N22-C21	115.19981	115.51660	C23-O26	1.36916	1.29079
	N22-C23-O26	122.82438	122.89573	C23-N22	1.34158	1.28488
	O26-C23-N18	111.45058	113.37321	C23-N18	1.39493	1.35293
	C23-N18-H17	120.58698	117.56688	N18-H17	1.00622	1.01182
	H17-N18-C19	122.81857	123.79811	N18-C19	1.42050	1.36312
	O40-C41-C26	128.60	125.36	O40-C41	1.2459	1.2568
	O40-C41-N36	117.60	119.20	C1-C L 11	1.70334	1.70341

Résumé :

Ce travail concerne l'étude du transfert du proton entre les phenylurées protonés et la guanine, par les méthodes ab-initio avec la base 6-31G (d, p) pour décrire les propriétés énergétiques du système impliquant quelque pesticides, vue de leurs effet toxique et la guanine à cause de sa réactivité dominante que celle des autres bases nucléiques. Les résultats obtenus nous ont permis de prédire le chemin réactionnel (surface d'énergie potentiel) suivit par le transfert du proton.

Mots clés : protonation, pesticides, Guanine, HF/6-31G (d, p)

Abstract :

This work concern the study of the proton transfer between the protonated phenyl-urea and the guanine, with the ab-initio methods using 6-31G (d, p) basis set to describe the properties of these system that implies interaction between some pesticides regarding their toxic effect and the guanine regarding its reactivity compared to other nucleic bases.

The results obtained allow us to predict the reactional path (potential energy surface) followed by the transfer of the proton.

Key words: protonation, pesticides, Guanine, HF/6-31G (d, p).

ملخص:

هذا العمل يتعلق بدراسة تفاعل انتقال البروتون بين الفينيليريا المبرتنة والجوانين باستعمال طرق ab-initio مع قاعدة 6-31ج** لوصف خواص هذا النظام وقد اخترنا مستبدلات- بستيسد نظرا لفعالها المحفز للأورام أما الجوانين فنظرا لتمتعه بفعالية كبيرة مقارنة مع القواعد الأزوتية الأخرى. النتائج المتحصل عليها تسمح لنا بالتنبؤ بمسار التفاعل المتبع من قبل انتقال البروتون.

كلمات مفتاحيه : البرتنة, بستيسد , الجوانين, قاعدة 6-31ج**