

## **Chapitre IV : Modélisation moléculaire des modèles des substances humiques (SH).**

### **- Introduction**

La modélisation par ordinateur d'une molécule implique généralement une présentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes de la molécule suivie de l'application d'une méthode théorique, comme la mécanique quantique ou la mécanique moléculaire, pour évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule à l'étude.

La modélisation moléculaire est une application des méthodes théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique [128].

Donc, c'est une technique permettant, non seulement de représenter les propriétés et les réactions chimiques mais aussi de manipuler les modèles des structures en deux ou trois dimensions.

Dés le milieu des années 1950, l'outil informatique a été mis en œuvre dans le domaine chimique dans le but de modéliser les structures moléculaires. Depuis cette époque, l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs a permis à la modélisation moléculaire de s'appliquer à des structures de plus en plus complexes de manière de plus en plus rigoureuse et réaliste.

Ainsi, petit à petit, la modélisation moléculaire est devenue une nouvelle technique de compréhension des phénomènes chimiques et un outil de travail à part entière dans le domaine de la chimie structurale. Donc, si on s'intéresse aux structures et conformations moléculaires, l'emploi de cette méthode peut être la source d'une bien meilleure compréhension des géométries observées ou attendues.

D'un autre côté, la méthode que nous avons utilisée (la mécanique moléculaire) connaît un essor considérable grâce à la rapidité de l'information qu'elle délivre et surtout parce qu'elle se prête très bien à l'étude des grosses molécules. C'est cette méthode que nous avons finalement choisi pour modéliser nos complexes, des fractions de substances humiques.

## **IV-1- Les méthodes de calcul énergétique**

Les fondements de la modélisation moléculaire prennent leurs sources dans les sciences déjà existantes notamment :

- la mécanique classique.
- la mécanique quantique.

La stabilité de la structure tridimensionnelle d'une molécule est déterminée par les interactions intramoléculaires et les interactions avec le milieu extérieur (solvant). La recherche des conformations stables d'une molécule consiste à déterminer les minima de l'énergie globale d'interaction. Cette énergie peut être calculée par des méthodes quantiques ou semi empiriques généralement longues et onéreuses. Pour faciliter les calculs, on considère généralement que le terme variable de cette énergie dépend de la construction de la molécule et de l'arrangement de ses atomes : c'est le principe des méthodes empiriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire). Dans la plupart de ces méthodes, il n'est pas tenu compte des interactions avec le solvant, mais uniquement des interactions entre les atomes constitutifs de la molécule. La recherche d'une conformation consiste alors à faire une minimisation de l'énergie intramoléculaire. Cette énergie potentielle est fractionnée en un certain nombre de termes additifs indépendants. Chacun de ces termes est représenté par une fonction analytique simple justifiée par des calculs quantiques et incluant des paramètres empiriques [129].

## **IV-2- Principe de la mécanique moléculaire**

### **- Introduction**

La géométrie des molécules est très importante, elle est à l'origine de leurs propriétés physiques, chimiques et de leurs réactivités.

Le modèle des molécules était considéré comme relativement rigide et seul la rotation autour de liaison  $\sigma$  était prise en compte. Or on a constaté que les liaisons chimiques sont relativement souples et qu'au-delà de la forme moyenne des liaisons, certaines interactions sont à prendre en considération. Les liaisons peuvent se tordre, s'allonger, les angles s'ouvrir ou se fermer, les atomes se toucher ou se repousser.

La modélisation moléculaire a atteint grâce à l'utilisation extensive de moyens informatiques pour les calculs de minimisation d'énergie, ainsi que pour les représentations graphiques de plus en plus réalistes, un niveau qui mérite la plus grande attention. Donc on

utilise la mécanique moléculaire pour déterminer la relation entre la structure et énergie ; Tout en permettant la description des effets stériques.

La mécanique moléculaire (MM) désigne actuellement une méthode de calcul largement utilisée qui permet, a priori, d'obtenir des résultats de géométries et d'énergies moléculaires en se basant sur la mécanique classique. L'idée générale de cette méthode a été développée depuis 1930 par Andrews [130], où les forces régissant les interactions entre atomes liés et non liés ont une forme simple, facilement calculable. Ensuite, Westheimer en 1956 grâce au développement des ordinateurs accomplit avec succès les premiers calculs par mécanique moléculaire [131].

#### **- Les calculs en mécaniques moléculaires (MM)**

L'avantage principal de la MM par rapport aux autres méthodes est la rapidité des calculs, les méthodes de mécanique moléculaire utilisant le champ de force MM2 sont les plus employées; il est donc possible de traiter des systèmes moléculaires très grands. En revanche, cette méthode ne prend pas en compte la structure électronique moléculaire.

La mécanique moléculaire a pour but de calculer l'énergie potentielle d'une molécule (ou d'un système de molécules) en fonction des coordonnées des atomes (fig.24) :

$$E_p = f(r_1, r_2, \dots r_n)$$

Où :

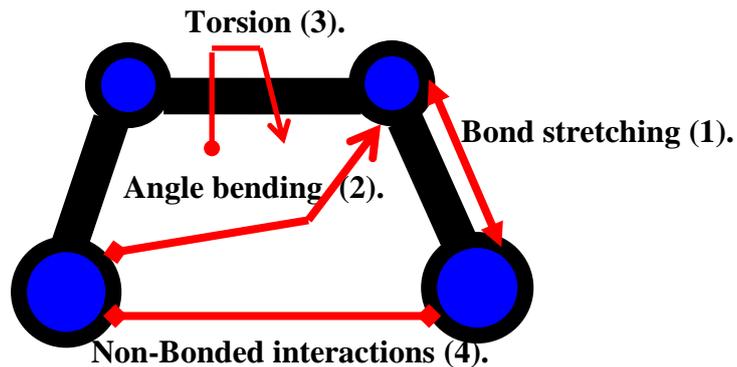
$r_i$  : représente le vecteur position de l'atome i.

Contrairement aux méthodes quantiques qui s'appuient sur la structure électronique de la structure moléculaire, La mécanique moléculaire utilise les approximations suivantes :

- chaque atome constitue une particule.
- l'atome est considéré comme une sphère rigide ayant un rayon et une charge déterminés.
- les énergies sont calculées par des formules dérivées de la mécanique classique.

Les principales formes d'énergies prises en compte par la mécanique moléculaire sont liées aux phénomènes suivants :

1. Vibrations de valence.
2. Vibrations de déformation.
3. Torsions (rotation autour des liaisons).
4. Interactions entre atomes non liés (Van der Waals et électrostatiques).



*Figure 24 : Représentation mécanique d'une structure moléculaire.*

On va définir pour cette énergie une équation contenant les coordonnées internes du système moléculaire (longueurs des liaisons, angles de valences, angles dièdres,...), et des paramètres caractéristiques du champ de force utilisée. L'énergie dans ce cas est un ensemble des contributions qui décrit les interactions intramoléculaires entre atomes liés et non liés.

#### **a- Energie d'interaction entre atomes liés**

##### *\* Déformation des liaisons*

La liaison entre deux atomes est analogue à un ressort liant deux atomes (masse) (fig.25). Elle traduit la compression ou l'extension d'une liaison à partir de sa longueur d'équilibre  $r_0$ .

$$E_t = E_{\text{stretch}} = \frac{1}{2} k r (r - r_0)^2$$

Où :

$r$  : est la longueur de liaison instantanée (en Å).

$r_0$  : la valeur de liaison à l'équilibre déterminée à partir des données expérimentales (cristallographie, RMN...).

$k_r$  : la constante de force.

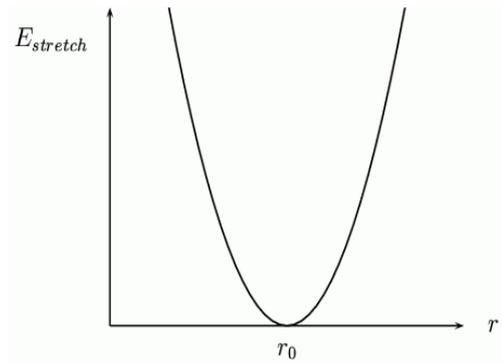
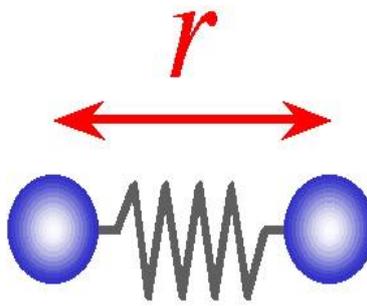


Figure 25 : Représentation de la déformation des liaisons.

**\* Déformation des angles de valences**

Elle représente la déviation d'un angle de valence à partir de sa position d'équilibre (fig.26).

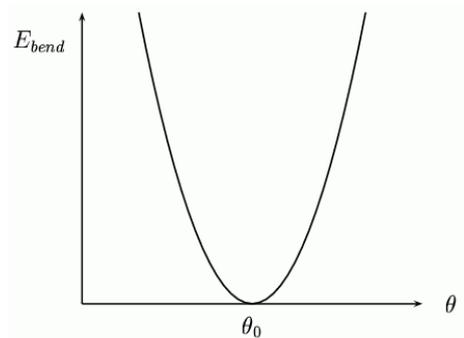
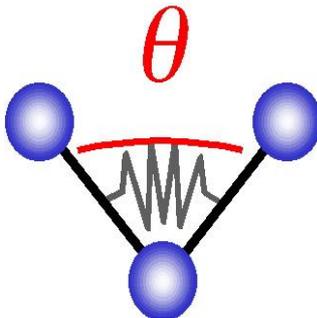


Figure 26 : Représentation de la déformation des angles de valences.

L'énergie s'exprime en fonction de l'angle  $\theta$  :

$$E_{\theta} = E_{\text{bend}} = \frac{1}{2} \sum k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2$$

Où :

$\theta$  : angle de valence instantané

$\theta_0$  : désigne la valeur de l'angle de valence ; déterminée à partir d'étude cristallographiques.

$k_{\theta}$  : constante de force ; peut être déterminée à partir des données spectroscopiques.

Elle dépend de la nature des atomes et de l'état d'hybridation de l'atome central.

**\* Energie de torsion**

La torsion correspond à la rotation autour d'une liaison simple (fig.27). L'énergie potentielle s'exprime en fonction de l'angle de rotation  $\varphi$  (angle dièdre).

Elle est exprimée sous la forme d'une fonction périodique développée en série de Fourier.

$$E_{\phi} = \frac{1}{2} K_{\phi} [1 + \cos (n\phi - \phi_0)]$$

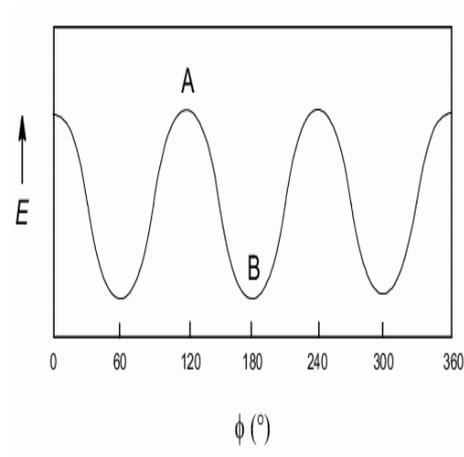
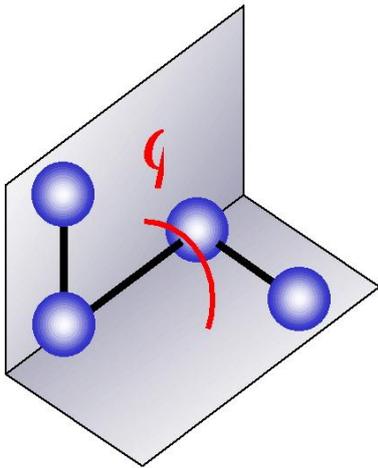
Où :

$K_{\phi}$  : constante de force.

$n$  : périodicité.

$\phi_0$  : angle de phase

$\phi$  : angle de torsion.

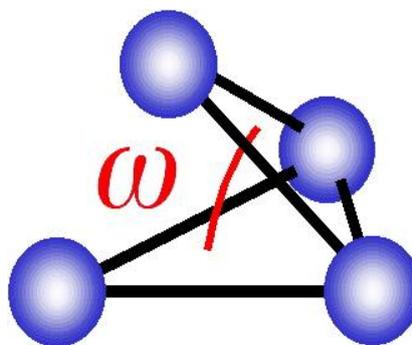


**Figure 27 :** Représentation de l'angle et de l'énergie de torsion.

La différence ( $E_A - E_B$ ) correspond à la barrière d'énergie de rotation.

**\* Energie d'angle dièdre impropre**

Ce terme permet de décrire les déformations hors du plan de certains atomes qui ne peuvent pas être décrits par les angles dièdres classiques (fig.28).



**Figure 28 :** Représentation de l'angle dièdre impropre.

$$E_{\text{imp}} = \sum K_{\phi} (W - W_0)^2$$

Où :

W : angle entre deux plans.

$W_0$  : peut être déterminée à partir des données cristallographiques.

### **b- Energie d'interactions intermoléculaires "non - liées"**

Les interactions entre atomes non liés sont responsables de l'encombrement stérique qui joue un rôle important dans la géométrie d'une molécule.

Toutes ces interactions non liées concernent les atomes qui appartiennent à des molécules différentes ou qui sont liés par plus de trois liaisons covalentes. Les interactions sont décrites par deux termes : un terme de LENNARD-JONES, aussi appelé terme de VAN DER WAALS et un terme électrostatique.

#### **\* Les interactions de VAN DER WAALS (VDW)**

L'énergie d'interaction de VDW entre deux atomes est la somme des énergies des forces attractives et répulsives.

Les interactions de VAN DER WAALS sont représentées par un potentiel en 6-12 dont l'expression est la suivante :

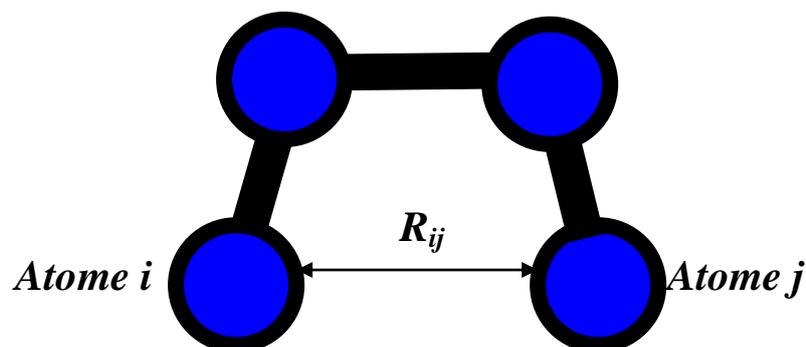
$$E = \frac{1}{2} \sum [A_{ij} (1 / R_{ij}^{12}) - B_{ij} (1 / R_{ij}^6)]$$

Où :

$A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  : sont les paramètres de LENNARD-JONES pour les interactions entre les atomes  $i$  et  $j$ .

$A_{ij}$  : représente la profondeur du puits de VAN DER WAALS à la distance  $R_{ij}$  (fig.29).

Le terme en  $(- R_{ij}^6)$  représente la dispersion attractive de LONDON entre deux atomes et celui en  $(R_{ij}^{12})$  la répulsion due à l'exclusion de PAULI.



**Figure 29** : Représentation de la distance entre deux atomes  $i$  et  $j$ .

### \* *Les Interactions électrostatiques*

Les interactions coulombiennes sont représentées par un potentiel en  $R_{ij}^{-1}$  :

$$E_{\text{elec}} = \sum_{ij} [(q_i q_j) / (\epsilon_{ij} R_{ij})]$$

Où :

$q_i$  et  $q_j$  sont les charges partielles des atomes  $i$  et  $j$ .

$R_{ij}$  : distance séparant deux atomes  $i$  et  $j$ .

$\epsilon_{ij}$  : constante diélectrique comptant dans l'atténuation de l'interaction électrostatique par l'environnement.

La distribution des électrons, considérée comme implicite, est localisée sur les atomes et représentée par des charges partielles atomiques. Ces charges peuvent être ajustées de façon à reproduire le moment dipolaire de la molécule ou la surface de potentiel électrostatique obtenue par des calculs de mécanique quantique ab-initio.

### \* *Energie de liaison hydrogène*

La liaison hydrogène est une interaction d'importance intermédiaire entre un hydrogène déficient en électrons et un atome de forte densité électronique portant un doublet d'électrons libres.

$$E_{\text{Hbond}} = \sum [(C_{ij} / R_{ij}^{12}) - (D_{ij} / R_{ij}^{10})]$$

Où :

$C_{ij}$ ,  $D_{ij}$  : coefficients spécifiques des liaisons hydrogène.

$R_{ij}$  : distance séparant entre deux atomes  $i$  et  $j$ .

## **IV-3- Aspect pratique de la mécanique moléculaire (MM)**

### **IV-3-1- Champ de force**

La mécanique moléculaire est une méthode d'analyse conformationnelle basée sur l'utilisation de champs des forces empiriques et la minimisation d'énergie.

Les possibilités et limitations de la Mécanique Moléculaire (MM) :

#### \* *Elle permet*

- de décrire l'énergie en fonction de coordonnées atomiques.
- de chercher des minima de l'énergie correspondant à des conformères stables.

**\* Elle ne permet pas :**

- de décrire l'énergie en fonction du temps et de la température.
- de franchir des barrières énergétiques.

En mécanique moléculaire on considère donc une structure moléculaire comme étant composée de billes et de ressorts (forces harmoniques) associés à une série de fonctions de potentiel. La somme de ces fonctions est exprimée sous la forme d'un champ de force ("force field") moléculaire.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{Liaison}} + E_{\text{Angle}} + E_{\text{Torsion}} + E_{\text{Van Der Waals}} + E_{\text{Electro}} + E_{\text{HBond}}$$

Chacun de ces termes possédant une position d'équilibre préférentielle (longueur de liaison, angle de liaison...). La recherche de l'énergie minimale par optimisation de la géométrie joue un rôle primordial. L'énergie de la molécule est exprimée sous la forme d'une somme de contributions associées aux écarts de la structure par rapport à des paramètres structuraux de référence. A cet égard, la mécanique moléculaire ressemble aux modèles de type "tiges et boules", mais elle est beaucoup plus quantitative.

L'idée directrice de cette méthode est d'établir, par le choix des fonctions énergétiques et des paramètres qu'elles contiennent, un modèle mathématique, le "champ de force", qui représente aussi bien que possible les variations de l'énergie potentielle avec la géométrie moléculaire.

Cependant, il n'existe pas encore de modèle unique permettant de simuler tous les aspects du comportement moléculaire, mais un ensemble de modèles.

Différents champs de force sont proposés dans la littérature, ils se distinguent les uns des autres par les termes dans le développement de l'expression de l'énergie de la molécule. Chacun a un domaine d'application spécifique de sorte que le choix d'un champ de force dépend des propriétés et de l'application du système que l'on veut étudier.

- Type de composé : carbohydrates, complexes, ....
- Environnement : gaz, solution, ....
- Type d'interaction à étudier : liaison hydrogène, ....

De tels champs de force sont apparus en début des années 1970 et continuent à évoluer aujourd'hui.

**- Parmi les champs de force les plus utilisés et les mieux éprouvés citons :**

**\* *Le champ de force MM2***

Ce champ de force pour la mécanique moléculaire a été développé par Allinger dès 1976 et c'est le plus utilisé par la communauté des chimistes organiciens [132]. Il a été conçu au début pour les molécules simples : alcanes, alcènes, les alcynes, les composés carbonylés, les amines, ..., et n'a cessé d'être étendu que se soit par Allinger et collaborateurs (MM3, MMP2, MMX, ...) ou d'autres utilisateurs pour traiter des molécules de plus en plus complexes [133].

**\* *Le champ de force AMBER ("Assisted Method Building and Energy Refinement")***

AMBER est un logiciel de mécanique moléculaire mis au point par Kollman [134]. Il utilise les coordonnées cartésiennes des atomes de la molécule et permet d'effectuer des calculs aussi bien sur des protéines que sur des acides nucléiques, mais il a été aussi utilisé pour d'autre molécule tel que les polymères et les petites molécules.

Les paramètres (résultats de calculs ab-initio sur des molécules modèles) sont regroupés dans une bibliothèque utilisable par le programme. Ce logiciel fonctionne par modules.

**\* *Le champ de force UFF (Universal Force Field)***

A. K. Rappé, C. J. Casewit et collaborateurs ont essayé de concevoir un champ de force universel capable de simuler des molécules contenant n'importe quelle combinaison d'atomes dans le tableau périodique [135].

**\* *Le champ de force CHARMM (Chemistry Harvard Macromolecular Mechanic)***

Développé par R. Brooks et M. Karplus. Il utilise une fonction d'énergie empirique pour les systèmes macromoléculaires et molécules biologiques (protéines, acides nucléiques,...) [136].

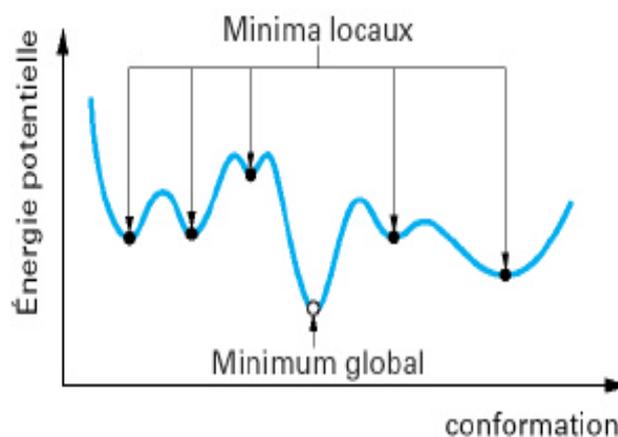
**\* *Le champ de force OPLS (Optimised Potentials for Liquid Simulation)***

Il est écrit par W. L. Jorgensen et J. Tirado Rives (**W. L. Jorgensen et al., 1988.**) [137]. Il est conçu pour optimiser le potentiel qui permet la description des propriétés de solvation.

## IV-3-2- Minimisation d'énergie

### a - La minimisation

La fonction d'énergie totale présente de nombreux minimum et maximum. Il n'existe pas de méthode mathématique générale qui permette de trouver le minimum global (c'est-à-dire le plus bas) de cette fonction. On emploie donc des méthodes d'analyse numérique qui permettent de trouver des minima locaux (fig.30).



**Figure 30 :** méthode de la minimisation numérique de la fonction d'énergie totale.

Il existe de nombreux algorithmes de minimisation pour les fonctions à  $3N$  variables où  $N$  est le nombre d'atomes du système à étudier.

Quatre d'entre eux sont plus couramment utilisés :

- |                |  |
|----------------|--|
| 1er ordre :    | • Méthode de la plus grande pente ("steepest descent" (SD)). |
| (1ère dérivée) | • Gradient conjugué (GC).                                    |
| 2ème ordre :   | • Newton Raphson (NR).                                       |
| (2ème dérivée) | • Recuit simulé (RS) (une méthode à part).                   |

### - Principe de base

A partir d'une géométrie très approximative, on recherche le jeu de coordonnées cartésiennes qui réduit à son minimum la somme de toutes les contributions énergétiques dues aux déformations des coordonnées internes et aux interactions entre atomes non-liés.

En principe, il suffit de prendre la dérivée première de l'énergie stérique par rapport à chacun des degrés de liberté de la molécule et de trouver l'endroit sur l'hyper-surface énergétique où, pour chaque coordonnée  $r_i$ ,  $(dE / dr_i) = 0$ . Les procédures pour atteindre ce but sont de deux types : les unes utilisent uniquement la pente de la surface (dérivée première), les autres, à la fois cette pente et la courbure de la surface (les dérivées première et seconde). Presque toutes les méthodes de minimisation ont au moins un point en commun : on commence en un endroit donné de l'hypersurface et on descend vers le minimum le plus proche, sans savoir si ce minimum est local ou absolu. On doit donc présenter à l'ordinateur plusieurs conformations de départ, sous forme de coordonnées internes, en s'inspirant de modèles moléculaires. Les méthodes utilisent des algorithmes itératifs.

### ***\* La méthode de minimisation "Steepest descent"***

Le premier programme de minimisation pouvant effectuer une optimisation de géométrie est dû à Wiberg et utilise la méthode de la plus grande pente (steepest-descent) [138]. Après avoir calculé l'énergie correspondant à une géométrie initiale, on déplace chaque atome individuellement selon ses trois coordonnées cartésiennes et l'on recalcule l'énergie après chaque déplacement. Ceci revient à calculer la dérivée première uniquement. Ensuite on déplace tous les atomes sur une distance qui dépend de  $(dE / dr_i)$ , et ainsi de suite.

Cet algorithme suivra donc la direction imposée par les forces interatomiques dominantes. C'est pourquoi il se révèle très efficace pour supprimer les mauvais contacts ou les principaux problèmes stéréochimiques qui existent dans les coordonnées brutes d'une structure cristalline ou modélisée, tout en perturbant très peu cette dernière. Cependant cette méthode aléatoire est généralement longue vers la fin de chaque cycle de minimisation et la convergence devient très lente au-delà des premiers cycles (phénomènes oscillants, remontée d'énergie).

En fait, la méthode consiste à rechercher la direction de plus grande pente au cours de laquelle la fonction objective  $F(x)$  décroît le plus rapidement. La direction suivie sera celle indiquée par l'opposé du gradient d'énergie, c'est-à-dire la direction de la plus grande pente de la fonction d'énergie, qui est la direction dans laquelle l'énergie diminue le plus vite, du moins localement. Puisque cette méthode permet de décroître rapidement la valeur de la fonction, elle est généralement utilisée pour ajuster les contacts inter-atomiques forts d'une structure initiale.

Dans la méthode "steepest-descent" on peut définir un pas (déplacement), c'est à dire un changement de variable ou de coordonnées, ou un angle de rotation autour d'une liaison.

**\* *La méthode de minimisation "gradient conjugué" (GC)***

Appelée aussi méthode de Fletcher-Reeves. Cette méthode, fondée sur le même principe que la précédente (direction opposée au gradient d'énergie), prend également en compte les étapes précédentes, afin de déterminer plus finement la direction et le pas [139].

Pour une surface d'énergie quadratique, fonction de 3N variables, cette méthode converge en 3N pas. Elle conserve une bonne efficacité, mais est plus coûteuse en temps de calcul (un facteur 2 par rapport à "steepest-descent"). Le pas est ajusté à chaque cycle pour obtenir la meilleure diminution d'énergie. L'intérêt de cet algorithme est d'éviter un comportement oscillatoire autour du minimum et d'accélérer la convergence. Il se révèle cependant moins efficace ou même inutilisable (pas de convergence) pour des structures qui présentent beaucoup de mauvais contacts, telles que les structures moyennées sur la trajectoire d'une dynamique moléculaire.

**\* *La méthode de minimisation "Newton-Raphson" (NR)***

La méthode consiste à chercher à chaque pas le minimum du développement à l'ordre 2 de la fonction. Cette méthode dite de "Newton-Raphson", a recours aux dérivées secondes. Cette méthode est basée sur le calcul de gradient de la fonction énergétique par rapport aux coordonnées géométriques afin de déterminer dans quelle direction modifier les coordonnées de chaque atome de la structure pour minimiser l'énergie. La distance au minimum énergétique le plus proche, dans cette direction, est alors déterminée à partir des dérivées secondes de la fonction énergétique.

La programmation de cette procédure est nettement plus difficile que celle des méthodes de dérivées premières seules, car elle nécessite de temps de calcul très importants, c'est pourquoi il est nécessaire de la mettre en œuvre en association avec les méthodes "steepest-descent" ou "gradient conjugué" dans le but de limiter les calculs les plus importants à des structures proches d'un minimum énergétique.

**\* *Méthode de relaxation : pas à pas (EMO)***

Les coordonnées internes des atomes sont déplacées cycliquement les uns après les autres, et les pas de déplacement sont divisés par quatre chaque fois que l'énergie devient stationnaire.

## **b - Conjugaison des différentes méthodes de minimisation**

Le choix du champ force est primordial car généralement les champs de force mettent l'emphase surtout sur les structures comme telles et leurs énergétiques plutôt que sur les fréquences de vibration.

- Il faut utiliser plus d'un champ de force et ne pas avoir d'idées préconçues sur le système.
- Une petite différence d'énergie en MM n'est pas significative, c'est l'énergie totale qui compte et pas celle des composantes.

Compte tenu des avantages et limitations de chacune des méthodes de minimisation de l'énergie, celles-ci sont le plus souvent conjuguées afin d'utiliser leur vitesse de convergence et leur précision dans leur domaine d'application.

Ainsi, en mécanique moléculaire, la minimisation d'une structure moléculaire met souvent en œuvre un calcul de type "steepest-descent", permettant une convergence rapide vers le minimum énergétique le plus proche, suivi d'un calcul de type Newton-Raphson / Gradient conjugué, permettant une convergence précise vers ce minimum.

### **IV-3-3- Avantages et inconvénients de la mécanique moléculaire**

#### **- Les avantages**

Parmi les avantages de la mécanique moléculaire citons le prix de calcul. En effet, le coût d'un calcul ab-initio varie avec  $n^4$  où  $n$  est le nombre de fonctions de base (orbitales); cette méthode est donc réservée aux molécules de petites dimensions.

Cette méthode a pour avantage de :

- Nécessiter des temps de calcul relativement courts y compris sur des systèmes comportant un nombre élevé d'atomes.
- Décrire l'énergie en fonction de coordonnées atomiques.
- Chercher des minima de l'énergie correspondant à des conformères stables.

#### **- Les inconvénients**

- La paramétrisation d'un champ de force nécessite une base expérimentale adéquate.
- La méthode de mécanique moléculaire ne donne pas de renseignements sur des types des déformations ou d'interactions non paramétrés. Comme elle ignore les électrons, et par suite elle rend plus difficile le traitement de la conjugaison et les effets polaires.

## **IV-4- Application de la mécanique moléculaire (MM) aux modèles**

### **IV-4-1- Modélisation de la complexation des métaux avec la matière organique**

La place importante accordée, dans ce rapport, aux phénomènes de complexation des métaux avec la matière organique est proportionnelle à l'influence que ces phénomènes ont sur la biodisponibilité des métaux.

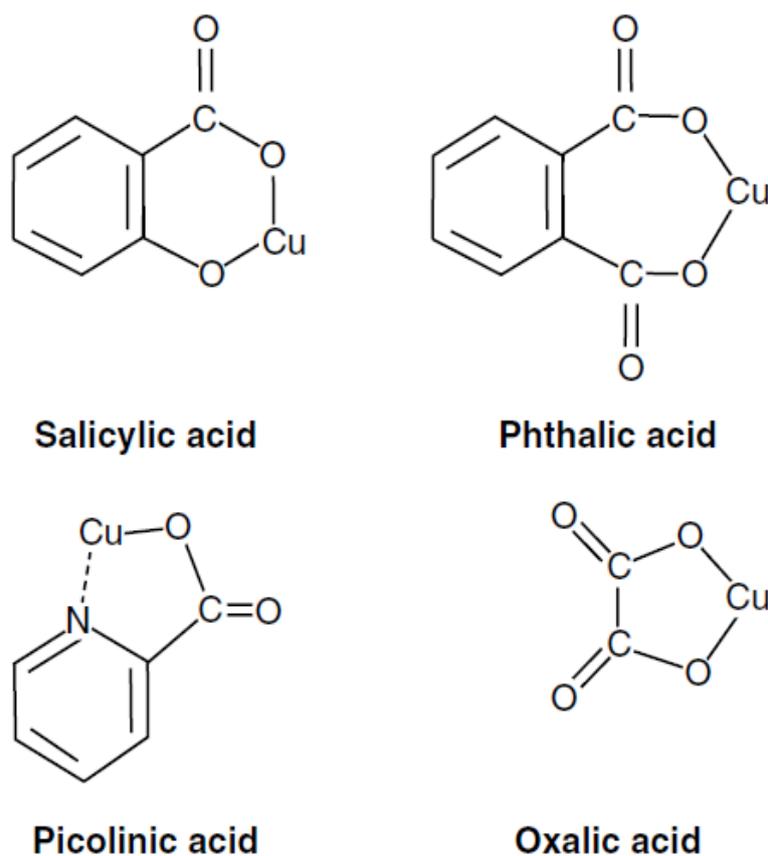
#### **a- complexation de la matière organique avec les métaux**

La matière organique (MO) est connue pour jouer un rôle important dans la chimie des polluants puisqu'elle a la capacité de former des complexes avec les métaux. Les métaux peuvent être complexés par les substances composant la MO et plus particulièrement par les sites carboxyliques groupements contribuant à la majorité des sites de complexation, azotés et sulfurés qui s'y trouvent (fig.31).

Même si certains métaux sont connus pour se fixer préférentiellement sur certains sites (cas du cuivre avec les groupes carboxyles ou bien le mercure pour les groupements sulfurés), la plupart des éléments entrent en compétition pour l'accès aux sites de complexation de la MO. Une séquence de stabilité des complexes a été établie, pour les sols, par Irving-Williams, cité dans Förstner et Wittman [140]. L'ordre de stabilité décroissant est le suivant :



Certaines études ont par ailleurs montré que les fortes concentrations en certains métaux (Al et Fe) empêchaient en partie des métaux moins présents de se fixer à la matière organique [141].



**Figure 31** : Model de la complexation des ions métalliques avec la matière organique dans les sédiments [142].

Différents problèmes se posent lorsqu'il s'agit d'appliquer les connaissances dont on dispose sur la complexation des métaux avec la matière organique au milieu naturel. D'une part les substances humiques étudiées sont très diverses et peuvent présenter des affinités différentes pour les métaux selon leur composition ou leur origine. D'autre part, les phénomènes entrant en jeu lors de l'adsorption des espèces métalliques sur la matière organique dissoute sont multiples et complexes.

Les substances humiques sont formées par transformation de la matière organique, et constituent un mélange complexe de molécules. Par conséquent, leurs structures ne peuvent pas être définies par une formulation ordinaire.

Des modèles ont donc été élaborés qui prennent en compte, entre autres, les effets de la compétition entre les cations (y compris les protons) ou encore l'influence de la force ionique.

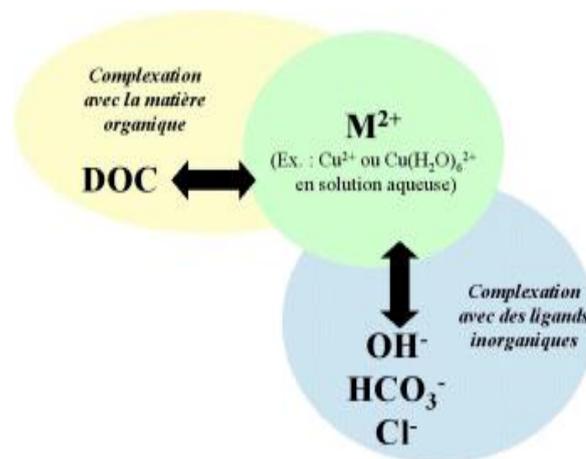
## b- Substance Humique et les différentes fractions modélisées

C'est la substance hydrosoluble naturelle la plus complexe, la plus petite et la plus raffinée sur la terre. C'est un chélateur puissant de métaux lourds, et un antioxydant de radicaux libres, il fournit un sens fort du « bien être ».

Les substances humiques (acides humiques et fulviques) constituent la majeure partie de la matière organique dans les sols. Il s'agit de polymères naturels qui jouent un rôle important en tant que complexant.

La caractérisation des modes de fixation du plomb, du zinc, du chrome, du fer, du cobalt, du cuivre et du cadmium a été réalisée séparément sur les molécules modèles pour étudier la mobilité potentielle et évaluer les risques de contamination par migration de ces éléments. La complexation de ces métaux (Pb, Zn, Cr, Fe, Co, Cu, et Cd) avec la matière organique du sol (MOS) (fig. 32).

Plus particulièrement les acides humiques, ont été étudiés dans des conditions proches de celles rencontrées en milieu naturel. Ensuite la compétition et les échanges entre ces métaux dans les acides humiques ont été étudiés en décelant les sites spécifiques de chacun de ces métaux.



**Figure 32 :** La complexation des ions traces métalliques avec la matière organique du sol.

Au vu de toutes ces informations, et à partir du modèle structural bidimensionnel de la substance humique (SH) proposé (voir fig. 33) nous avons choisis les trois modèles suivants qui présentent les différents sites compétitifs de complexation :

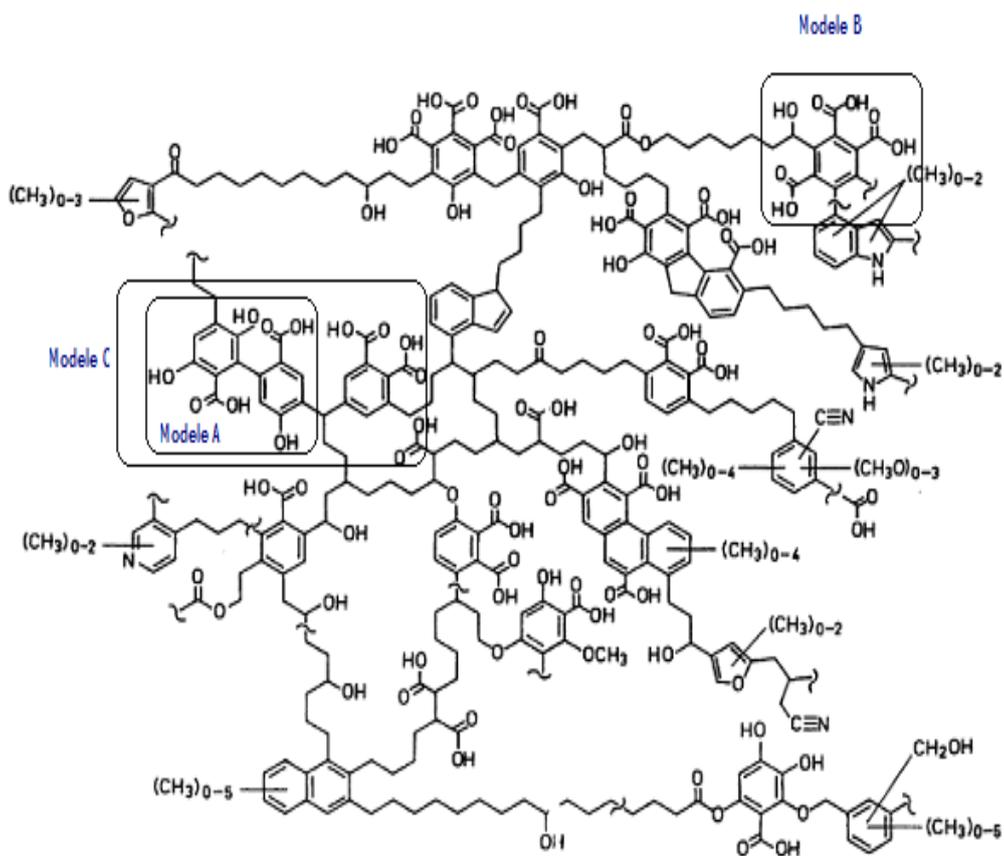


Figure 33 : Modèle structural bidimensionnel de la substance humique (SH) [143].

- **Modèle A** : Le modèle A contient un seul site de complexation de type  $[\text{COO}^- \text{---} \text{CO}]$  (fig.34).

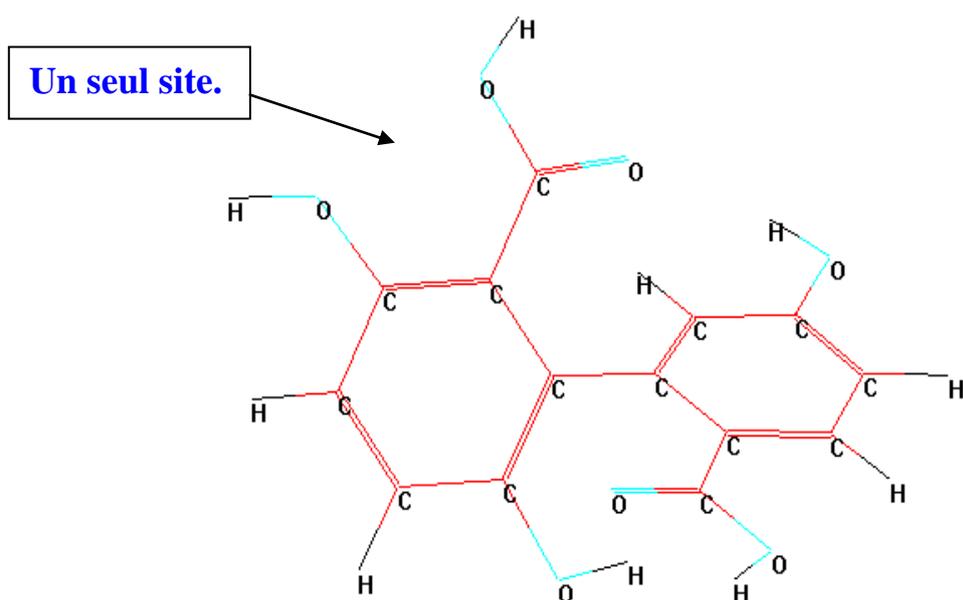
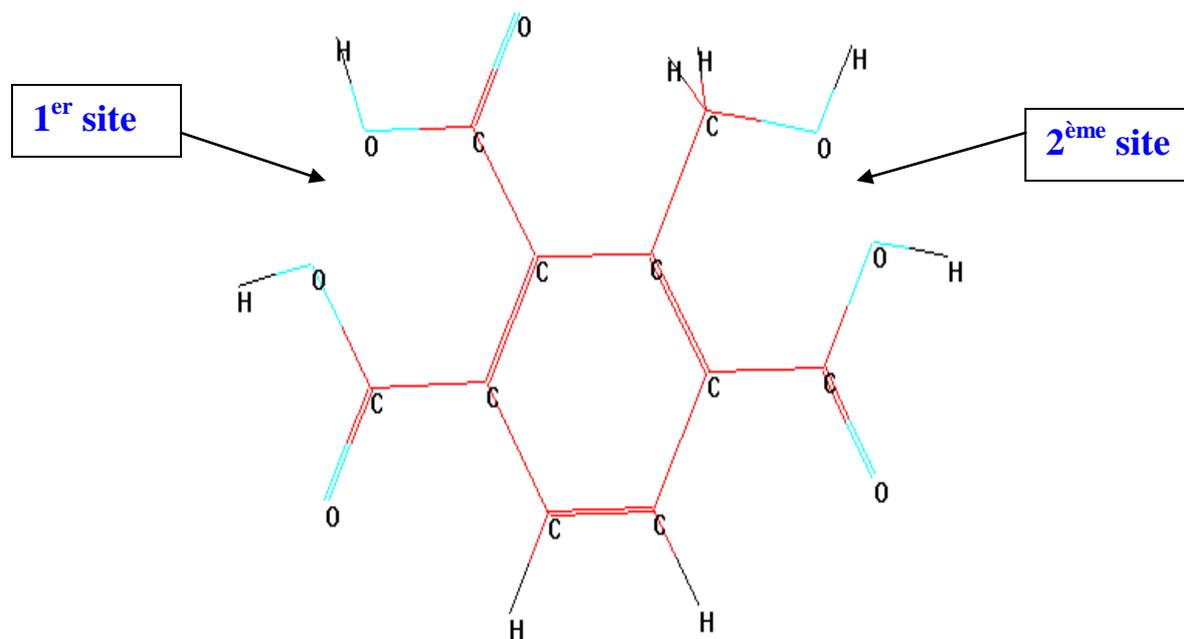


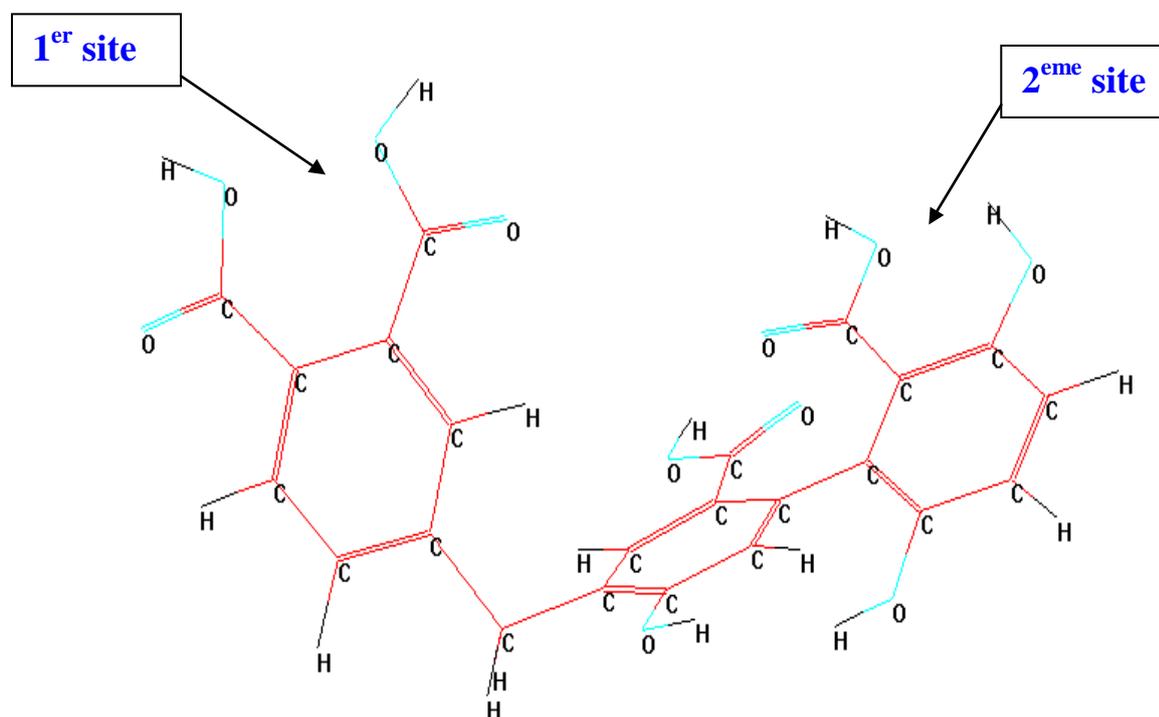
Figure 34 : La structure bidimensionnelle de la molécule modèle A.

- **Modèle B** : le modèle B présente deux sites susceptibles de complexer les éléments traces métalliques (ETM), de types  $[\text{COO}^- - \text{CO}^-]$  et  $[\text{COO}^- - \text{COO}^-]$  (fig.35).



*Figure 35 : La structure bidimensionnelle de la molécule modèle B.*

- **Modèle C** : le modèle C présente deux sites susceptibles de complexer les éléments traces métalliques (ETM), de types  $[\text{COO}^- - \text{CO}^- (\text{phénol})]$  et  $[\text{COO}^- - \text{COO}^-]$  (fig.36).



*Figure 36 : La structure bidimensionnelle de la molécule modèle C.*

#### IV-4-2- Résultats et commentaires :

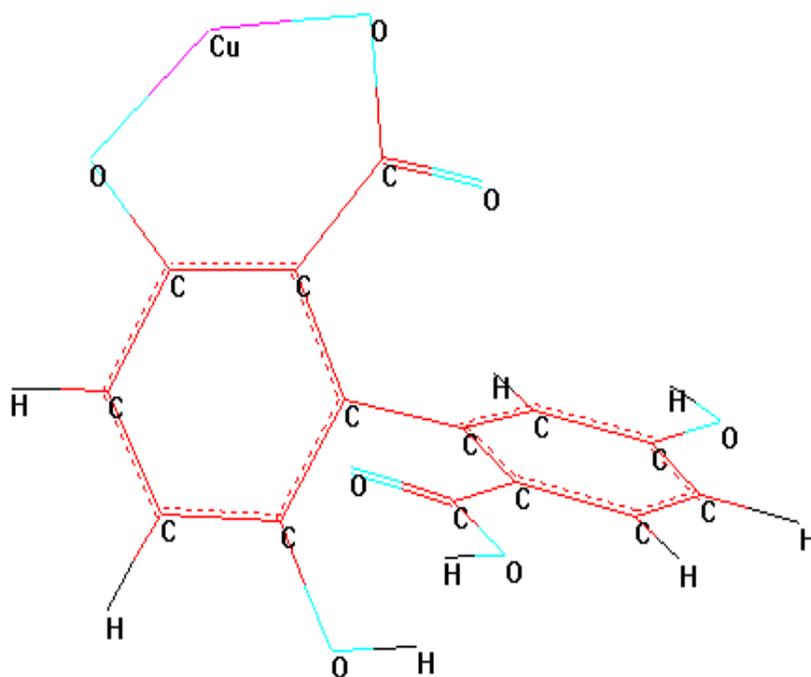
Nous avons effectué des calculs de minimisation d'énergie avec les algorithmes de minimisation (gradient conjugué et Steepest descent (SD + CG)) pour chaque modèle (A, B, et C) avec l'ensemble des ions métalliques choisis ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ).

Dans un premier temps, les calculs ont été réalisés pour chaque site respectivement (un site pour la molécule A, deux sites pour la molécule B, et deux sites pour la molécule C.), et dans un deuxième temps, nous avons étudié les modèles avec les deux sites simultanément.

L'ensemble des résultats est présenté sous formes de tableaux par ordre croissant de l'énergie stérique ( $E_{\text{st}}$  exprimé en Kcal / mol. Å).

##### \* Modèle A :

La figure ci-dessus présente un schéma représentatif pour la complexation de modèle A avec les ETM (Me).



*Figure 37 : Exemple de la molécule A complexée avec les ETM [A-Me].*

Les résultats obtenus pour la modélisation moléculaire (MM) du modèle A complexé avec les ETM [A-Me] sont présentés dans le tableau 30.

**Tableau 30 :** Les énergies stériques ( $E_{st}$ ) obtenues par modélisation moléculaire (MM) du complexe [A-Me].

Me	[A-Me]	
	Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient
<b>Cu</b>	119.715080	0.001975
<b>Co</b>	120.929268	0.001799
<b>Cr</b>	123.725105	0.001932
<b>Fe</b>	124.037239	0.001874
<b>Zn</b>	134.902573	0.001809
<b>Cd</b>	168.289749	0.001874
<b>Pb</b>	168.382416	0.001851

Nous remarquons à partir de ce tableau :

1/ Il en ressort trois groupes distincts :

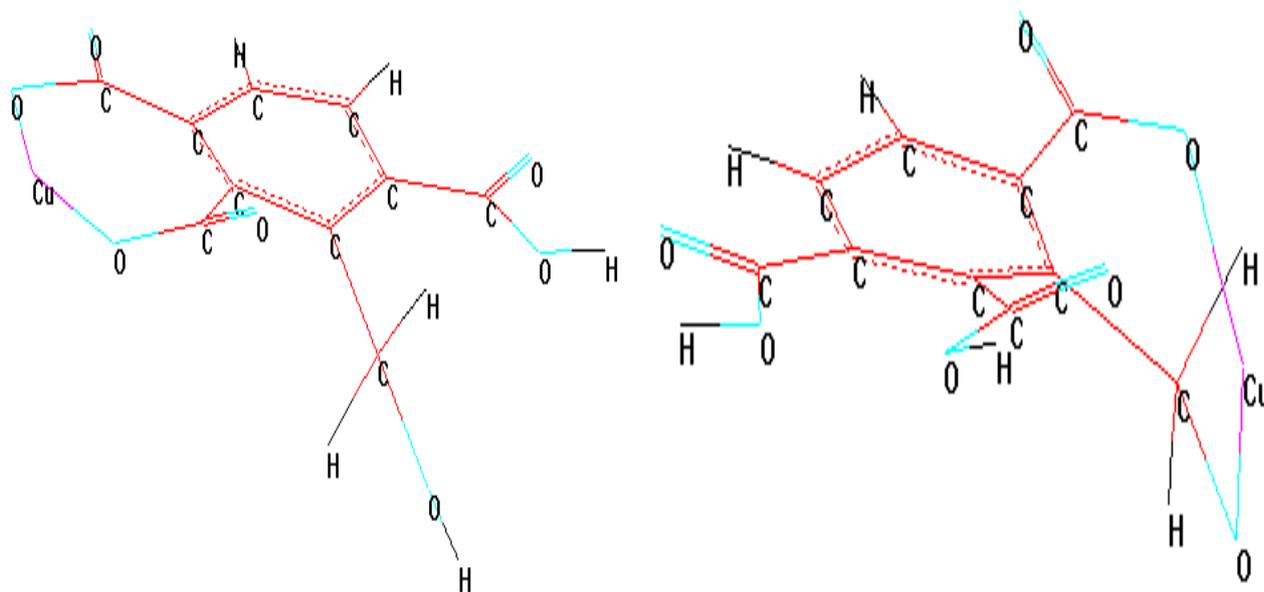
- le premier groupe qui comprend les éléments suivants :  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$  et  $\text{Fe}^{+2}$ , pour lesquels les énergies sont avoisinantes.
- le deuxième groupe comprend le  $\text{Zn}^{+2}$  présentant une valeur intermédiaire entre le premier groupe et le troisième groupe.
- le troisième groupe comprend les deux éléments  $\text{Cd}^{+2}$  et  $\text{Pb}^{+2}$  et présentant des énergies stériques du même ordre de grandeur.

2/ Le classement (par ordre d'énergie croissante) obtenu, est relativement le même que pour la suite des calculs, à quelques exceptions près, que nous discuterons ultérieurement.

3/ Le complexe [A-Cu] semble être le plus stable ( $E_{st}= 119.715080$  Kcal / mol.Å).

**\* Modèle B :**

Le schéma représentatif pour la complexation de modèle B avec les ETM pour chaque site, sera présenté dans la figure suivante (fig.38) ;



**Figure 38 :** Exemple de la molécule B complexée avec les ETM pour chaque site (1er site et 2eme site) [Me-B] et [B-Me].

Les tableaux ci-dessus (31 et 32) résument les différentes énergies stériques obtenues par modélisation moléculaire (MM) de modèle B avec les ETM.

**Tableau 31 :** Les énergies stériques ( $E_{st}$ ) obtenus par modélisation moléculaire (MM) du modèle B avec les ETM pour chaque site, [B-Me] et [Me-B].

- Modèle [Me-B] (1<sup>er</sup> site) :

- Modèle [B-Me] (2<sup>ème</sup> site) :

Me	[Me-B] (1 <sup>er</sup> site complexé)		Me	[B-Me] (2 <sup>ème</sup> site complexé)	
	Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient		Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient
Cu	108.074303	0.000889	Cu	102.123421	0.001823
Co	108.467514	0.000675	Co	103.091751	0.001917
Cr	110.798012	0.000961	Cr	105.227272	0.001976
Fe	111.137848	0.000943	Fe	106.123955	0.001575
Zn	120.145699	0.000766	Zn	114.169769	0.001813
Pb	146.767517	0.000823	Cd	136.645554	0.001621
Cd	147.042450	0.009838	Pb	137.043823	0.001942
<b>Moyen : <math>E_{st} = 121.776192</math> Kcal / mol Å.</b>			<b>Moyen : <math>E_{st} = 114.917935</math> Kcal / mol Å.</b>		

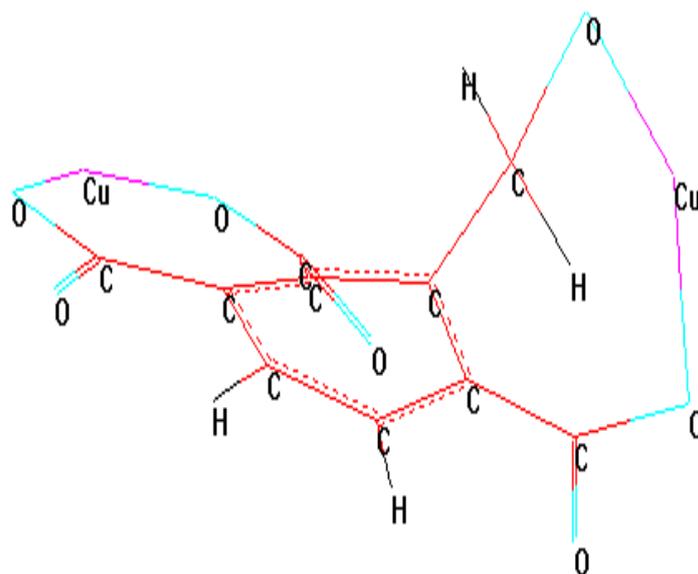
Les valeurs des énergies stériques ( $E_{st}$ ) du tableau 32 soulignent les caractères suivants :

1/ La persistance des trois groupes avec une exception dans le classement du 3<sup>ème</sup> groupe où on remarque un interchangement pour les deux éléments  $Cd^{+2}$  et  $Pb^{+2}$  bien que les valeurs des énergies stériques soient du même ordre de grandeur.

2/ le complexe [B-Cu] du deuxième site est le site plus stable avec une énergie  $E_{st} = 102.123421$  Kcal / mol Å.

3/ d'après les énergies stérique moyennes calculées, on en déduit que le deuxième site ( $COO^-$  d'acide et  $CO^-$  de phénol) est plus stable que le premier site (2  $COO^-$  d'acide). De plus, on remarque une déformation au niveau du 1<sup>er</sup> site (voir fig. ci-dessous). Cette déformation est probablement due à la contrainte du cycle hexagonale et à la proximité des atomes d'hydrogène du groupement  $CH_2$ .

- La fig. 39 présente un exemple de la complexation de modèle B avec les ETM pour les deux sites en même temps.



**Figure 39 :** Exemple de la molécule B complexée avec les ETM pour les deux sites (1<sup>er</sup> site et 2<sup>ème</sup> site en même temps) [Me-B-Me].

**Tableau 32 :** Les énergies stériques ( $E_{st}$ ) obtenues par modélisation moléculaire (MM) du modèle B avec les ETM [Me-B-Me] pour les deux sites.

- Modèle [Me-B-Me] (1<sup>er</sup> site) :

- Modèle [Me-B-Me] (2<sup>eme</sup> site) :

Me	[Zn-B-Me]		Me	[Me-B-Zn]	
	Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient		Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient
<b>Cu</b>	197.919495	0.001806	<b>Cu</b>	197.512756	0.001817
<b>Co</b>	198.235260	0.001737	<b>Co</b>	199.082825	0.001651
<b>Cr</b>	200.593765	0.001902	<b>Cr</b>	201.148880	0.001451
<b>Fe</b>	200.897095	0.001846	<b>Fe</b>	202.381119	0.001868
<b>Zn</b>	210.022186	0.001959	<b>Zn</b>	210.022186	0.001959
<b>Pb</b>	236.837524	0.001763	<b>Cd</b>	230.833069	0.001662
<b>Cd</b>	237.133575	0.001918	<b>Pb</b>	231.777252	0.001562
Me	[Pb-B-Me]		Me	[Me-B-Pb]	
	Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient		Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient
<b>Co</b>	220.100784	0.001532	<b>Cu</b>	224.264877	0.001911
<b>Cr</b>	222.433014	0.001668	<b>Cr</b>	228.001465	0.001703
<b>Fe</b>	222.764236	0.001879	<b>Fe</b>	229.296494	0.001725
<b>Zn</b>	231.777252	0.001562	<b>Zn</b>	236.837524	0.001763
<b>Cd</b>	256.462158	0.001908	<b>Co</b>	255.955292	0.001689
<b>Pb</b>	258.224579	0.001641	<b>Cd</b>	257.164917	0.001784
<b>Cu</b>	276.309387	0.001616	<b>Pb</b>	258.224579	0.001641
Me	[Cd-B-Me]		Me	[Me-B-Cd]	
	Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient		Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient
<b>Cu</b>	218.825165	0.001813	<b>Cu</b>	224.555069	0.001726
<b>Co</b>	219.202133	0.001851	<b>Co</b>	226.261551	0.001973
<b>Cr</b>	221.523361	0.001958	<b>Cr</b>	228.304810	0.001738
<b>Fe</b>	221.865875	0.001425	<b>Fe</b>	229.607574	0.001800
<b>Zn</b>	230.833069	0.001662	<b>Zn</b>	237.133575	0.001918
<b>Pb</b>	257.164917	0.001784	<b>Pb</b>	256.462158	0.001908
<b>Cd</b>	257.386841	0.001706	<b>Cd</b>	257.386841	0.001706
Me	[Cr-B-Me]		Me	[Me-B-Cr]	
	Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient		Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient
<b>Cu</b>	189.040726	0.001948	<b>Cu</b>	188.108246	0.001869

<b>Co</b>	189.354111	0.001555
<b>Cr</b>	191.714523	0.001875
<b>Fe</b>	192.015533	0.001555
<b>Zn</b>	201.148880	0.001451
<b>Pb</b>	228.001465	0.001703
<b>Cd</b>	257.386841	0.001706
<b>Me</b>	<b>[Co-B-Me]</b>	
	Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient
<b>Cu</b>	186.970169	0.001942
<b>Co</b>	187.281296	0.001900
<b>Cr</b>	189.643356	0.001842
<b>Fe</b>	189.942719	0.001691
<b>Zn</b>	199.082825	0.001651
<b>Cd</b>	226.261551	0.001973
<b>Pb</b>	255.955292	0.001689
<b>Me</b>	<b>[Cu-B-Me]</b>	
	Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient
<b>Cu</b>	185.428146	0.001906
<b>Co</b>	185.757141	0.001958
<b>Cr</b>	188.108246	0.001869
<b>Fe</b>	188.418198	0.001782
<b>Zn</b>	197.512756	0.001817
<b>Pb</b>	224.264877	0.001911
<b>Cd</b>	224.555069	0.001726
<b>Me</b>	<b>[Fe-B-Me]</b>	
	Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient
<b>Cu</b>	190.257141	0.001731
<b>Co</b>	190.561569	0.001816
<b>Cr</b>	192.927917	0.001917
<b>Fe</b>	193.223526	0.001170
<b>Zn</b>	202.381119	0.001868
<b>Pb</b>	229.296494	0.001725
<b>Cd</b>	229.607574	0.001800
<b>Co</b>	189.643356	0.001842
<b>Cr</b>	191.714523	0.001875
<b>Fe</b>	192.927917	0.001917
<b>Zn</b>	200.593765	0.001902
<b>Cd</b>	221.523361	0.001958
<b>Pb</b>	222.433014	0.001668
<b>Me</b>	<b>[Me-B-Co]</b>	
	Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient
<b>Cu</b>	185.757141	0.001958
<b>Co</b>	187.281296	0.001900
<b>Cr</b>	189.354111	0.001555
<b>Fe</b>	190.561569	0.001816
<b>Zn</b>	198.235260	0.001737
<b>Cd</b>	219.202133	0.001851
<b>Pb</b>	220.100784	0.001532
<b>Me</b>	<b>[Me-B-Cu]</b>	
	Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient
<b>Cu</b>	185.428146	0.001906
<b>Co</b>	186.970169	0.001942
<b>Cr</b>	189.040726	0.001948
<b>Fe</b>	190.257141	0.001731
<b>Zn</b>	197.919495	0.001806
<b>Cd</b>	218.825165	0.001813
<b>Pb</b>	276.309387	0.001616
<b>Me</b>	<b>[Me-B-Fe]</b>	
	Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient
<b>Cu</b>	188.418198	0.001782
<b>Co</b>	189.942719	0.001691
<b>Cr</b>	192.015533	0.001555
<b>Fe</b>	193.223526	0.001170
<b>Zn</b>	200.897095	0.001846
<b>Cd</b>	221.865875	0.001425
<b>Pb</b>	222.764236	0.001879

<b>Moyen globale : <math>E_{st} = 214.3389946</math> Kcal / mol Å.</b>	<b>Moyen globale : <math>E_{st} = 213.7454836</math> Kcal / mol Å.</b>
--	--

D'après ces résultats obtenus du tableau 32, nous remarquons que :

1/ la persistance des trois groupes ; le premier (contient :  $Cu^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cr^{+2}$  et  $Fe^{+2}$ ), le deuxième ( $Zn^{+2}$ ) et le troisième ( $Cd^{+2}$  et  $Pb^{+2}$ ).

2/ nous retrouvons le même classement déjà obtenu, sauf quelques variations pour le modèle B complexé avec les éléments Cd et le Pb.

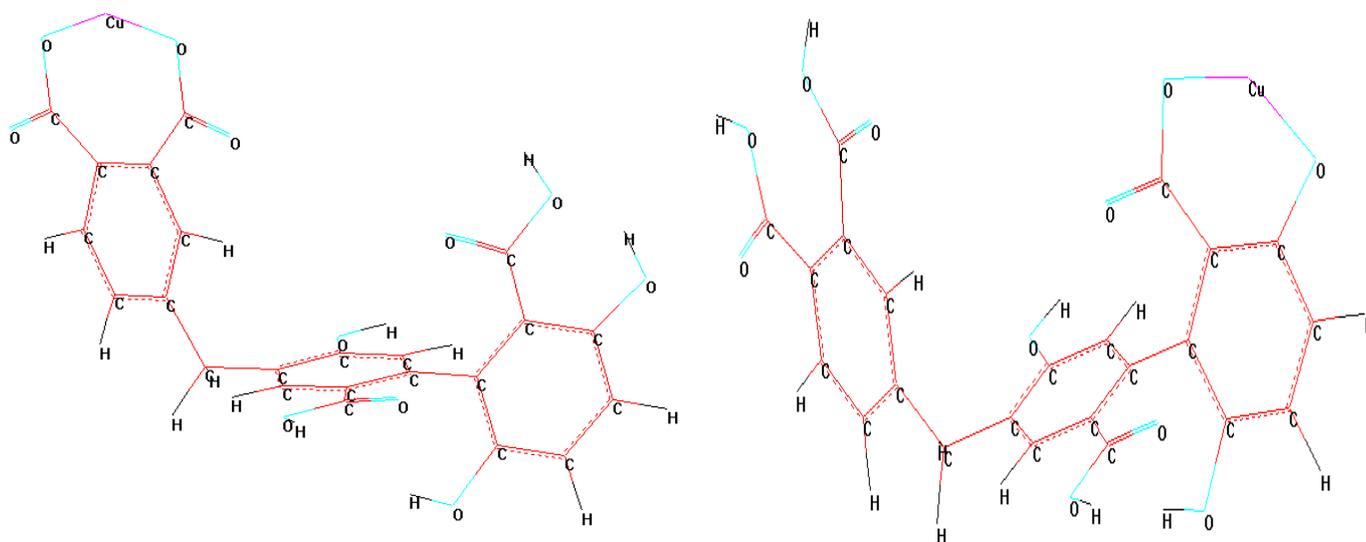
3/ le complexe [Cu-B-Cu] est le complexe le plus stable d'après les résultats du tableau 33, avec une énergie stérique  $E_{st} = 185.428146$  Kcal / mol Å.

4/ dans les deux premier groupes distinguées ( $Me = Cu^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cr^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ) on remarque une certaine régularité point de vue énergies stériques, exemple: [Cu-B-Me] et [Me-B-Cu], [Co-B-Me] et [Me-B-Co], [Cr-B-Me] et [Me-B-Cr], [Zn-B-Me] et [Me-B-Zn].

5/ Les énergies stériques moyennes relatives aux deux sites confirme bien que le deuxième site (formé par les groupements  $COO^-$  d'acide et  $CO^-$  de phénol) est le site le plus actif et le plus stable.

**\* Modèle C :**

Le schéma simplifié pour la complexation de modèle C avec les ETM pour chaque site, [Me-C] et [C-Me] sera représenté dans la fig. 40 ;



**Figure 40 :** Exemple de la molécule C complexée avec les ETM pour chaque site (1<sup>er</sup> site et 2<sup>eme</sup> site) [Me-C] et [C-Me].

Les deux tableaux ci-dessus (33 et 34) présentent les différentes énergies stériques obtenues à partir de la modélisation moléculaire (MM) de modèle C avec les ETM.

**Tableau 33 :** Les énergies stériques ( $E_{st}$ ) obtenues par modélisation moléculaire (MM) du modèle C pour chaque site [Me-C] et [C-Me].

- **Modèle [Me-C] (1<sup>er</sup> site) :**

- **Modèle [C-Me] (2<sup>eme</sup> site) :**

Me	[Me-C]		Me	[C-Me]	
	Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient		Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient
<b>Cu</b>	117.936478	0.000997	<b>Cu</b>	130.036362	0.005107
<b>Co</b>	118.543869	0.000695	<b>Co</b>	131.232727	0.002765
<b>Cr</b>	120.775764	0.000922	<b>Cr</b>	134.025543	0.002998
<b>Fe</b>	121.232491	0.000892	<b>Fe</b>	134.351120	0.005228
<b>Zn</b>	129.836197	0.000993	<b>Zn</b>	145.205185	0.002998
<b>Pb</b>	155.656143	0.000828	<b>Cd</b>	178.576279	0.002694
<b>Cd</b>	155.821899	0.000932	<b>Pb</b>	178.663300	0.002901
<b>Moyen : <math>E_{st} = 131.400406</math> Kcal / mol Å.</b>			<b>Moyen : <math>E_{st} = 147.441502</math> Kcal / mol Å.</b>		

D'après les résultats obtenus des énergies stériques ( $E_{st}$ ) du tableau 33, les remarques que nous pouvons citer sont les suivantes :

1/ toujours la présence de trois groupes différents ;

- le premier groupe qui comprend les éléments suivants : ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$  et  $\text{Fe}^{+2}$ ), par lesquels les énergies sont très voisines.

- le deuxième groupe comprend le ( $\text{Zn}^{+2}$ ) présentant une valeur intermédiaire entre le premier groupe et le troisième groupe.

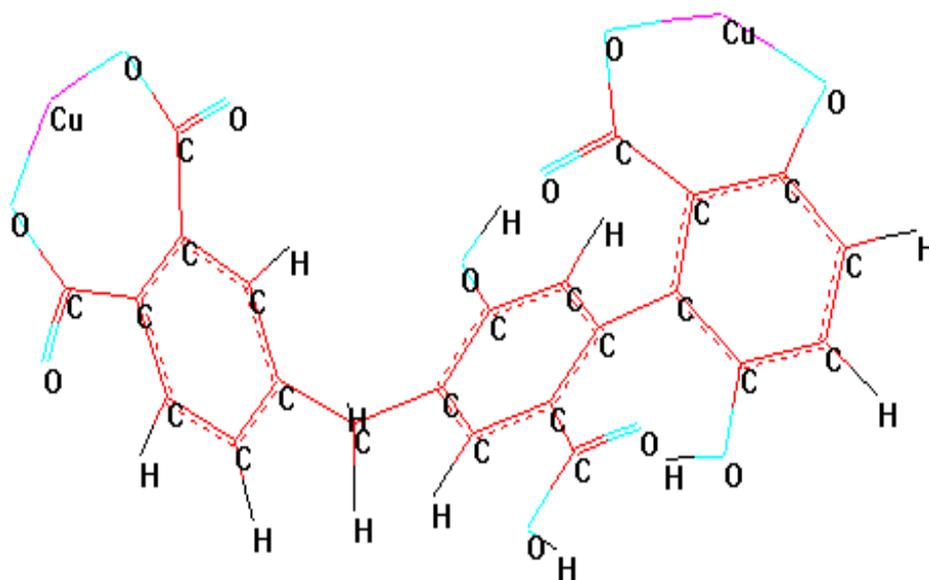
- le troisième groupe comprend les deux éléments ( $\text{Cd}^{+2}$  et  $\text{Pb}^{+2}$ ) et présentant des énergies stériques du même ordre de grandeur sauf quelques exceptions entre les deux ions de ce groupe.

2/ les valeurs des énergies stériques de deuxième site sont plus élevées par rapport au premier site, donc ; le premier site ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{COO}^-$ ) est le site le plus actif, contrairement au cas précédent (modèle B).

3/ l'énergie stérique moyenne calculée du premier site est plus faible que le deuxième site, avec un écart de :  $\Delta E_{st} (\text{moyen}) = 16.041096$  Kcal / mol Å.

4/ le complexe [Cu-C] semble être le complexe le plus stable avec une énergie  $E_{st} = 117.936478 \text{ Kcal / mol \AA}$ .

La fig. 41 représente un exemple de la complexation de modèle C avec les ETM pour les deux sites en même temps [Me-C-Me].



**Figure 41 :** Exemple de la molécule C complexée avec les ETM pour les deux sites ( $1^{er}$  site et  $2^{eme}$  site en même temps) [Me-C-Me].

**Tableau 34 :** Les énergies stériques ( $E_{st}$ ) obtenues par modélisation moléculaire (MM) du modèle C pour les deux sites [Me-C-Me].

- Modèle [Me-C-Me] ( $1^{er}$  site) :

- Modèle [Me-C-Me] ( $2^{eme}$  site) :

Me	[Zn-C-Me]		Me	[Me-C-Zn]	
	Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient		Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient
Co	205.170776	0.002618	Cu	218.529083	0.001799
Cu	215.252289	0.001952	Co	219.136337	0.002790
Cr	217.305893	0.002454	Cr	219.480133	0.002383
Fe	219.568420	0.001525	Fe	221.824646	0.001731
Zn	230.428329	0.001867	Zn	230.428329	0.001867
Cd	263.800232	0.002977	Cd	256.415680	0.002986
Pb	263.888672	0.002600	Pb	307.940613	0.002790
Me	[Pb-C-Me]		Me	[Me-C-Pb]	
	Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient		Energie stérique ( $E_{st}$ )	Gradient

<b>Cu</b>	239.186722	0.002307
<b>Co</b>	240.313110	0.001832
<b>Cr</b>	243.122498	0.002635
<b>Fe</b>	243.425888	0.002393
<b>Cd</b>	289.621826	0.002906
<b>Pb</b>	289.709290	0.002945
<b>Zn</b>	307.940613	0.002790
<b>Me</b>	<b>[Cd-C-Me]</b>	
	Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient
<b>Cu</b>	241.240387	0.002983
<b>Co</b>	242.452057	0.002957
<b>Cr</b>	245.242874	0.002665
<b>Fe</b>	245.555069	0.002920
<b>Zn</b>	256.415680	0.002986
<b>Cd</b>	289.791901	0.004606
<b>Pb</b>	364.373718	0.002897
<b>Me</b>	<b>[Cr-C-Me]</b>	
	Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient
<b>Cu</b>	204.309937	0.002909
<b>Co</b>	207.402725	0.002881
<b>Cr</b>	210.196518	0.002584
<b>Fe</b>	210.509201	0.002604
<b>Zn</b>	219.480133	0.002383
<b>Cd</b>	254.741241	0.002893
<b>Pb</b>	254.830093	0.002795
<b>Me</b>	<b>[Co-C-Me]</b>	
	Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient
<b>Cu</b>	203.866211	0.002936
<b>Co</b>	205.170776	0.002618
<b>Fe</b>	208.277435	0.002100
<b>Cr</b>	217.305893	0.002454
<b>Zn</b>	219.136337	0.002790
<b>Cd</b>	252.509995	0.002586
<b>Cu</b>	251.991348	0.002163
<b>Co</b>	252.598190	0.002868
<b>Cr</b>	254.830093	0.002795
<b>Fe</b>	255.287003	0.002899
<b>Zn</b>	263.888672	0.002600
<b>Pb</b>	289.709290	0.002945
<b>Cd</b>	364.373718	0.002897
<b>Me</b>	<b>[Me-C-Cd]</b>	
	Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient
<b>Co</b>	252.509995	0.002586
<b>Cr</b>	254.741241	0.002893
<b>Fe</b>	255.197266	0.002713
<b>Cu</b>	256.901443	0.002874
<b>Zn</b>	263.800232	0.002977
<b>Pb</b>	289.621826	0.002906
<b>Cd</b>	289.791901	0.004606
<b>Me</b>	<b>[Me-C-Cr]</b>	
	Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient
<b>Cu</b>	207.358139	0.002243
<b>Co</b>	207.965530	0.003075
<b>Cr</b>	210.196518	0.002584
<b>Fe</b>	210.653442	0.002863
<b>Zn</b>	217.305893	0.002454
<b>Pb</b>	243.122498	0.002635
<b>Cd</b>	245.245651	0.002940
<b>Me</b>	<b>[Me-C-Co]</b>	
	Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient
<b>Cu</b>	202.599121	0.002981
<b>Co</b>	205.170776	0.002618
<b>Fe</b>	207.859787	0.002798
<b>Cr</b>	207.965530	0.003075
<b>Zn</b>	216.462128	0.002628
<b>Pb</b>	240.313110	0.001832

<b>Pb</b>	252.598190	0.002868	<b>Cd</b>	242.452057	0.002957
<b>Me</b>	<b>[Cu-C-Me]</b>		<b>Me</b>	<b>[Me-C-Cu]</b>	
	Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient		Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient
<b>Co</b>	202.599121	0.001867	<b>Cu</b>	203.353577	0.001978
<b>Cu</b>	203.353577	0.001978	<b>Co</b>	203.866211	0.002936
<b>Cr</b>	207.358139	0.002243	<b>Cr</b>	204.309937	0.002909
<b>Fe</b>	207.669815	0.001969	<b>Fe</b>	206.649567	0.001355
<b>Zn</b>	218.529083	0.001799	<b>Zn</b>	215.252289	0.001952
<b>Pb</b>	251.991348	0.002163	<b>Pb</b>	239.186722	0.002307
<b>Cd</b>	256.901443	0.002874	<b>Cd</b>	241.240387	0.002983
<b>Me</b>	<b>[Fe-C-Me]</b>		<b>Me</b>	<b>[Me-C-Fe]</b>	
	Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient		Energie stérique (E <sub>st</sub> )	Gradient
<b>Cu</b>	206.649567	0.001355	<b>Cu</b>	207.669815	0.001968
<b>Co</b>	207.859787	0.001647	<b>Co</b>	208.276947	0.001638
<b>Fe</b>	209.006638	0.001806	<b>Fe</b>	209.006638	0.001806
<b>Cr</b>	210.654022	0.001694	<b>Cr</b>	210.509201	0.001915
<b>Zn</b>	221.824646	0.001731	<b>Zn</b>	219.568420	0.001525
<b>Pb</b>	255.287003	0.001694	<b>Pb</b>	243.425858	0.001923
<b>Cd</b>	255.197250	0.001965	<b>Cd</b>	245.554993	0.001997
<b>Moyen globale : E<sub>st</sub> = 236.5106606</b>			<b>Moyen globale : E<sub>st</sub> = 236.5619957</b>		
<b>Kcal / mol Å.</b>			<b>Kcal / mol Å.</b>		

D'après le tableau 34, les résultats des énergies stériques montrent que :

1/ la persistance des trois groupes ; le premier (contient : Cu<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Cr<sup>+2</sup> et Fe<sup>+2</sup>), le deuxième (Zn<sup>+2</sup>) et le troisième (Cd<sup>+2</sup> et Pb<sup>+2</sup>).

2/ c'est à, quelques exceptions près, le même classement déjà obtenu. Ces exceptions concernent toujours les éléments Cd et Pb.

3/ pour ces groupes distingués, il ya quelques exceptions, tel que le cas des complexes [Pb-C-Me], le premier groupe contient (Cu<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Cr<sup>+2</sup> et Fe<sup>+2</sup>), le deuxième (Cd<sup>+2</sup> et Pb<sup>+2</sup>) et le troisième contient le (Zn<sup>+2</sup>), ce qui montre que le complexe [Pb-C-Zn] est le moins stable.

4/ on remarque que quelques complexes présentent des énergies stériques beaucoup plus élevées comparativement aux autres complexes comme c'est le cas pour les complexes : [Pb-C-Cd], [Cd-C-Pb], [Pb-C-Pb] et [Pb-C-Zn] (364 Kcal / mol).

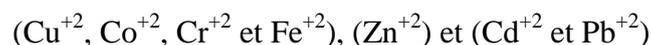
5/ le complexe [Cu-C-Co] semble être le complexe le plus stable, avec une énergie stérique :  $E_{st} = 202.599121 \text{ Kcal / mol } \text{Å}$ .

6/ dans certains cas, des complexes tels que [Zn-B-Cu] et [Cu-B-Zn] présentent la même énergie.

7/ d'après la comparaison entre les résultats obtenus pour le premier et le deuxième site de complexation séparément (tableau 34) et les calculs des valeurs moyennes des énergies stériques pour les deux sites simultanément (tableau 35); on peut dire que le premier site ( $\text{COO}^- ; \text{COO}^-$ ) reste le site le plus actif et le plus stable bien que l'écart entre les énergies stériques moyennes soit assez faible  $\Delta E_{st} (\text{moyen}) = 0.0513351 \text{ Kcal / mol } \text{Å}$ .

### **Conclusion :**

Nous remarquons, à partir des nombreux résultats obtenus, qu'il en ressort trois groupes bien distincts :



Ce qui montre l'ordre de stabilité des complexes formés. Ces résultats sont en bonne concordance avec les résultats expérimentaux puisque il en ressort que les ETM ( $\text{Cd}^{+2}$  et  $\text{Pb}^{+2}$ ) sont les éléments les plus difficilement complexés et donc les plus mobiles et par conséquent les plus polluants.