



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des polymères

Par :

M<sup>elle</sup> **CHAIBEDDRA TANI Yasmine**

Sur le thème

---

**Revue Bibliographique Des Méthodes De Calculs De La  
Modélisation Moléculaire des Polymères**  
**Application: Etude Par Modélisation Moléculaire De La Rétention D'un Colorant  
Par Un Gel (Cellulose /PAA)**

---

Soutenu publiquement le 17 juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BOUDRAA Kamel Eddine	Professeur	Université de Saida	Président
Mr BOUCHAOUR Tewfik	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr DALI YUCEF Boumediene	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr HAMRI Salah	Maître de Recherches A	CRAPC de Tipaza	Examineur

*Année Universitaire : 2020 ~ 2021*

*Dédicaces*

*A ma chère mère,*

*A mon cher père,*

*Qui n'ont jamais cessé de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs, que Dieu leur procure bonne santé et longue vie*

*A ma sœur,*

*A mon frère,*

*Pour leurs soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au long de mes études.*

*A mes amis les plus chers d'avoir toujours été là pour moi.*

*A toute ma famille, et personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*A tous mes enseignants,*

*Je dédie ce modeste travail*

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Recherche sur les macromolécules (LRM) de l'université de Tlemcen.*

*Durant ce stage, j'ai eu la chance de bénéficier du savoir-faire de mon chère encadrant. A cette occasion je tiens à remercier M<sup>r</sup>BOUCHAOUR Tewfik , pour ses encouragements et sa disponibilité. Je vous remercie M<sup>r</sup> de m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche.*

*J'adresse mes sincères remerciements à M<sup>r</sup> BOUDRAA Kamel Eddine professeur à l'université de Saida, pour avoir aimablement accepté de présider le jury de ce travail de fin d'étude.*

*Mes vifs remerciements vont aussi à M<sup>r</sup> DALI YUCEF Boumediene professeur à l'université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail*

*Mes remerciements vont également à M<sup>r</sup> HAMRI Salah, Maitre de Recherches au CPAPC (Tipaza-Alger), affecté au Laboratoire de Recherche de l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de faire partie de ce jury, qu'il trouve ici ma profonde gratitude.*

*J'adresse un grand remerciement à l'étudiante ABBOU Imane, pour son aide et ses conseils.*

*Et pour finir merci à mes camarades de cette promo avec qui on a créé des souvenirs gravés à jamais, je tiens à remercier plus particulièrement mes amies les plus proches, merci pour votre aide et votre soutien durant ces années qu'on a passé ensemble.*

*Sommaire.*

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre 1. Rappels</b>	
I.    Introduction.....	3
II.   Rappels sur les polymères.....	3
II.1. Définition des polymères .....	3
II.2. Historique.....	3
II.3. Structure des polymères .....	5
II.3.1. Polymères linéaires.....	5
II.3.3. Polymères ramifiés .....	5
II.3.3. Polymères réticulés.....	6
II.4. Classification des polymères .....	6
II.4.1. Classification selon l'origine.....	7
II.4.2. Classification selon le comportement thermique.....	7
II.5. Propriétés des polymères .....	8
II.5.1. Propriétés physiques.....	8
II.5.2. Propriétés thermiques.....	8
II.5.3. Propriétés mécaniques.....	9
II.6. Types de polymères.....	9
II.6.6. Polymère amorphe.....	9
II.6.2. Polymère cristallin.....	10
II.7. Synthèse des polymères.....	10
II.7.1. Polymérisation en chaîne.....	11
II.7.2. Polymérisation par étapes.....	11
II.8. Domaines d'application.....	11
III.  Présentation des polymères utilisés .....	12
III.1. La cellulose .....	12
III.1.1. Structure de la cellulose.....	12

III.2. L'acide polyacrylique.....	13
IV. Gel et hydrogel .....	13
IV.1. Gel.....	13
IV.2. Hydrogel.....	14
V. Les colorants.....	14
V.1. Le colorant cationique (VM).....	14
V.2. Le colorant anionique (RB).....	15
VI. Modélisation moléculaire .....	15
VI.1. Introduction.....	15
VI.2. les méthodes quantiques.....	16
VI.3. La mécanique moléculaire.....	16
VI.4. La dynamique moléculaire.....	17

## **Chapitre 2. Revue bibliographique des méthodes de calculs de modélisation moléculaire des polymères**

I. Introduction.....	20
II. Historique.....	20
II.1. Méthode quantique.....	20
II.2. Méthode moléculaire.....	21
II.3. Dynamique moléculaire.....	22
III. Définition des méthodes de la modélisation moléculaire.....	22
III.1. Méthode quantique.....	22
III.1.1. Méthode de Hückel.....	23
III.1.2. Les méthode de champ auto-cohérent.....	23
III.2.Mécanique moléculaire.....	24
III.2.1. Introduction.....	24
III.2.2. Les différentes énergies.....	25
III.2.3. Différents champs de force en mécanique moléculaire.....	28
III.2.4. Minimisation de l'énergie.....	29

a) Méthode « Steepest Descent ».....	30
b) Méthode du Gradient Conjugué.....	30
c) Méthode de Newton-Raphson.....	30
d) Méthode Monte Carlo.....	31
III.3. Dynamique moléculaire.....	31
IV. Application des méthodes de modélisation moléculaire.....	31

### **Chapitre 3. Application : Etude par modélisation moléculaire de la rétention d'un colorant par un gel (cellulose/PAA)**

I. Introduction.....	35
II. Présentation du travail retenu.....	35
III. Programmes utilisés.....	36
III.1. Le programme d'Avogadro.....	36
III.2. Le programme de Chimera.....	36
IV. Modélisation moléculaire des systèmes étudiés.....	37
IV.1. Principe de calcul de la modélisation moléculaire.....	37
IV.2. La structure des modèles moléculaires étudiés par le programme Avogadro.....	37
IV.3. Discussion et interprétation des résultats.....	40
IV.3.1. Calcul de Docking avec le programme USCF Chimera.....	40
IV.3.3. Détermination des interactions dans différents modèles par le programme USCF Chimera .....	40
a) Interaction entre VM/5PAA et RB/5PAA.....	40
b) Interaction entre VM/Cellulose et RB/Cellulose.....	42
c) Interaction entre VM/Cellulose/5PAA et RB/Cellulose/5PAA.....	44
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>48</b>

## Liste des figures

### Chapitre 1.

<b>Figure 1.</b> Exemple de monomère : l'éthylène et le polymère : le polyéthylène.....	3
<b>Figure 2.</b> Polymère linéaire.....	5
<b>Figure 3.</b> Polymère ramifié.....	6
<b>Figure 4.</b> Polymère réticulé.....	6
<b>Figure 5.</b> Types de polymère.....	8
<b>Figure 6.</b> Structure de polymère amorphe.....	10
<b>Figure 7.</b> Structure de polymère semi-cristallin.....	10
<b>Figure 8.</b> Structure macromoléculaire de la cellulose.....	12
<b>Figure 9.</b> Formation d'un gel.....	14
<b>Figure 10.</b> Structure de Vert de Malachite .....	15
<b>Figure 11.</b> Structure de Rose de Bengale.....	15

### Chapitre 2.

<b>Figure 12.</b> Energie de liaison.....	25
<b>Figure 13.</b> Energie de flexion.....	26
<b>Figure 14.</b> Energie de torsion .....	26
<b>Figure 15.</b> Energie d'interaction électrostatique .....	27
<b>Figure 16.</b> Energie de Van Der Wals .....	28
<b>Figure 17.</b> Energies de minimisation.....	30

### Chapitre 3

<b>Figure 18.</b> Structure de la molécule de Vert de Malachite après optimisation.....	38
<b>Figure 19.</b> Structure de la molécule de Rose de Bengale après optimisation.....	38
<b>Figure 20.</b> Structure de la molécule de cellulose.....	39
<b>Figure 21.</b> Structure de la molécule de PAA .....	39
<b>Figure 22.</b> Structure des molécules Rose de Bengale/5PAA .....	40
<b>Figure 23.</b> Structure des molécules Vert de Malachite/5PAA.....	41
<b>Figure 24.</b> .Structure des molécules Rose de Bengale/Cellulose.....	42
<b>Figure 25.</b> Structure des molécules Vert de Malachite/Cellulose.....	43
<b>Figure 26.</b> Structure des molécules Rose de Bengale/Cellulose/5PAA.....	44
<b>Figure 27.</b> Structure des molécules Vert de Malachite/Cellulose/5PAA.....	45

## Liste des tableaux

### Chapitre 1.

<b>Tableau 1.</b> Grandes dates de l’histoire des polymères.....	4
--	---

### Chapitre 3.

<b>Tableau 2.</b> Résultats des énergies avant et après optimisation.....	38
<b>Tableau 3.</b> Résultats des interactions Rose de Bengale/5PAA.....	41
<b>Tableau 4.</b> Résultats des interactions Vert de Malachite/5PAA.....	42
<b>Tableau 5.</b> Résultats des interactions Rose de Bengale/Cellulose.....	43
<b>Tableau 6.</b> Résultats des interactions Vert de Malachite/Cellulose.....	44
<b>Tableau 7.</b> Résultats des interactions Rose de Bengale/Cellulose/5PAA.....	45
<b>Tableau 8.</b> . Résultats des interactions Vert de Malachite/Cellulose/5PAA.....	46



## Abréviations :

**VM** : Vert de Malachite

**RB** : Rose de Bengale

**PAA** : Acide Polyacrylique

**MM** : Modélisation Moléculaire

# **Introduction générale**

La modélisation moléculaire est un ensemble de techniques pour modéliser ou simuler le comportement de molécules. Elle permet aussi de simuler le comportement dynamique des molécules et leur mouvements internes.

La modélisation moléculaire a pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules. Les méthodes de la modélisation moléculaire comprennent: les méthodes quantiques, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire.

Le travail proposé pour ce master concerne une “Revue Bibliographique des Méthodes de Calculs de la Modélisation Moléculaire des Polymères”. Les principaux travaux et recherches sont relatés avec une présentation des principales méthodes de modélisation développées au cours du 20<sup>ème</sup> siècle. Des exemples de travaux de modélisation appliquée aux polymères effectués au sein du laboratoire de recherche sur les macromolécules sont relatés.[1,2]

Comme application de calcul de modélisation moléculaire, on a choisi un travail de recherche récent [3] concernant un matériau polymérique de type réseau de polymères interpénétrés à base de cellulose (polymère naturel) et de poly (acide acrylique) utilisé pour la rétention de colorant. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le gel (cellulose/PAA) retient bien les colorants de type cationique (vert de Malachite) et de type anionique (Rose de bengale). Un calcul de modélisation moléculaire basé sur le programme de docking (USCF Chimera) effectué sur ce modèle de gel/colorant a permis de mettre en évidence les interactions interatomiques mises en jeu lors de la mise en présence ensemble le gel (récepteur) et le colorant (ligand). Les résultats de calculs confirment les données expérimentales et montrent de façon explicite les types d'interactions entre le gel et le colorant.

Ce travail entre dans le cadre des thématiques de recherche développées dans l'équipe Gels, Réseaux et Développement Durable' au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules de l'Université de Tlemcen.

Le travail présenté dans ce mémoire est constitué de trois chapitres :

-Le premier chapitre présente des définitions et des rappels sur les polymères, les réseaux et gels de polymère, leurs principales propriétés physicochimiques ainsi que les méthodes de leur synthèse, il comporte également une introduction sur les matériaux utilisés dans l'application de la modélisation moléculaire d'un système de gel/colorant étudié dans le chapitre trois et une introduction à la méthode de modélisation moléculaire.

-Le second chapitre est consacré à une revue sur les méthodes de modélisation moléculaire avec un historique et une étude bibliographique des principales méthodes et présenter quelques exemples de travaux de modélisation appliqués dans les polymères.

-Le troisième chapitre présente en détail le travail de recherche choisi pour une application de la modélisation moléculaire, les programmes de calculs utilisés et la discussion des résultats obtenus.

### **Références bibliographiques:**

[1] O. Belaidi, “*Etude conformationnelle des chaînes de polymères acryliques linéaires et réticulées*”, Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, (2013)

[2] Y. H. Bendahma, “*Etude de la rétention des colorants par des réseaux de polymères acryliques-application à la dépollution des eaux usées*”, Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, (2019).

[3] N. Serghine, “*Etude de la rétention de colorant par différents réseaux de polymères acryliques-Corrélation structure propriétés*”, Mémoire de Master chimie des Matériaux, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, (2020)

# **Chapitre 1.**

## **Rappels**

## I. Introduction :

Les matériaux ont toujours défini le niveau de développement des différentes civilisations qu'a connues l'homme, les progrès techniques étant en général tributaires de la mise au point de matériaux nouveaux aux performances améliorées. Les polymères s'intègrent dans cette optique [1].

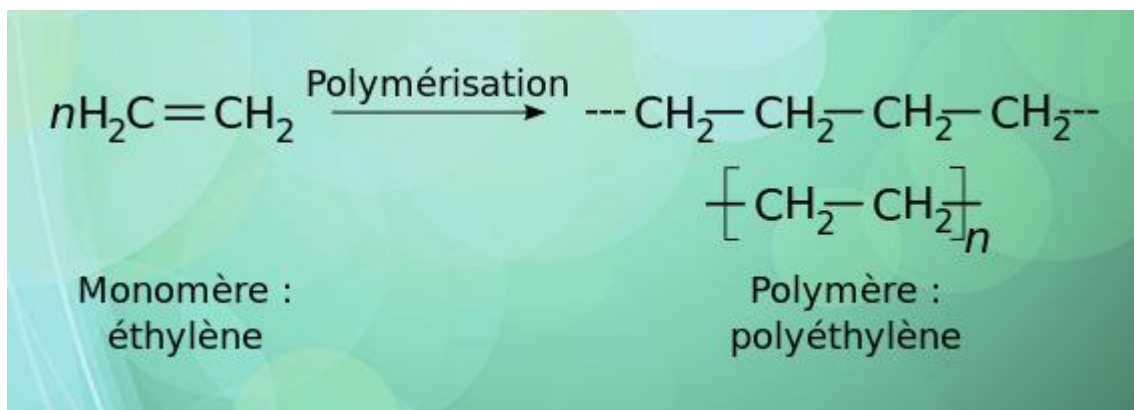
Les polymères sont des molécules de grande taille (macromolécules) constitués par un assemblage de motifs élémentaires répétés un grand nombre de fois. Ces motifs sont les produits de la transformation de monomères. On les utilise dans une large gamme d'applications telles que l'industrie des produits alimentaires, l'industrie pharmaceutique, l'industrie électrique, mécanique, le bâtiment, le textile...[2].

Tout l'intérêt que suscite ce type de matériau revient à la diversité de ses propriétés et aux avantages de sa synthétisation [1].

## II. Rappels sur les polymères :

### II.1. Définition des polymères :

Un polymère est une macromolécule, formée d'un enchainement de motifs organiques identiques appelés monomères (**Figure 1**). Un monomère est une suite d'atomes de carbone reliés entre eux et combinés à d'autres éléments (hydrogène, Azote, Fluor, Silicium, Chlore, Oxygène, etc.) [3].



**Figure 1.** Exemple de monomère: le polyéthylène [2].

### II.2. Historique :

Le concept de macromolécules a été établi par H. Staudinger (prix Nobel de Chimie 1953) dans les années 1920 [4]. Les polymères en tant que matériau sont connus depuis longtemps. Cependant, c'est avec le développement des polymères de synthèse que la science des matériaux macromoléculaires a pris son essor, et ceci grâce à ses avantages de synthétisation: faible coût, faciles à élaborer présentant de plus une faible densité et une bonne inertie chimique associée à une forte résistivité électrique. Dans **le Tableau 1** [4] sont sélectionnées quelques dates importantes qui montrent les contributions et la progression d'un domaine en pleine expansion.

## Chapitre 1. Rappels

**Tableau 1.** Grandes dates de l'histoire des polymères [4].

Date	Travaux
1838	A.PAYEN réussi à extraire du bois un composé de formule (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) auquel il donne le nom de cellulose.
1844	C.GOODYEAR met au point la vulcanisation du caoutchouc naturel.
1846	C.SCHONBEIN obtient la nitrocellulose, premier polymère « artificiel » par action d'un mélange sulfo-nutrique sur la cellulose
1866	M.BERTHLOT découvre que le « styrolène », chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux.
1883	H. de CHARDONNET obtient « une soie artificielle » par fellingage d'un collodion à base de nitrocellulose.
1907	A.HAFMANN réalise les premiers caoutchoucs synthétiques par polymérisation de diènes conjugués.
1910	L.BAEKELAND met au point le premier procédé industriel de production d'un polymère synthétique, les polymères formo- phénoliques sont produits sous le nom de "Bakélite".
1919	H.STAUDURGER introduit la notion de macromolécule puis réalise la polymérisation de nombreux monomères éthyléniques. Il peut être considéré comme le père de la science macromoléculaire.
1925	T.SVEDBERG apporte la preuve de l'existence des macromolécules en mesurant leur masse molaire par ultracentrifugation.
1928	K.MEYER et H.MARK relie la structure chimique à la structure cristallographique des polymères.
1933	E.FAWCETT et R.GIBSON ingénieurs de ICI (Royaume-Uni) réalisent la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.
1938	W.CAROTHERS (du pont de Nemours) et son équipe préparent les premiers polyamides synthétiques (connus sous le nom de « nylon »).
1942	P.FLORY et M.HUGGINS proposent une théorie des solutions macromoléculaires.
1955	M.WILLIAMS, R.LANDEL et J.FERRY proposent une relation entre le temps de relaxation des chaînes et la température de transition vitreuse.
1960	Découverte des élastomères thermoplastiques et mises en évidence des morphologies correspondantes.
1974	Développement des polyamides aromatiques par la ferme du pont de Nemours.
1980	W.KAMINSKY et H.SINN découvrent l'effet des aluminoxanes, la polymérisation des oléfines amorcée par les métallocènes.
1982	Une équipe de Du pont de Nemours dirigée par O.WEBSTER découvre la polymérisation par transfert de groupe des monomères acrylique et donne le temps à une multitude de travaux de recherche sur le contrôle de la polymérisation de ces monomères.

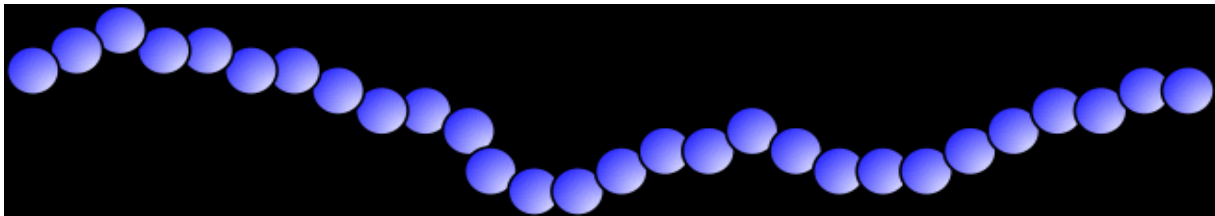
1986	D.TOMALLIA réalise la synthèse des premiers dendrimères.
1992	D.TIRREL synthétise le premier polymère parfaitement iso moléculaire par ingénierie génétique.
1994	M.SAWAMOTO et K.MATYJA SZEWESKJ mettent au point la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome.
2000	Après plus de vingt années de travaux sur les polymères conducteurs intrinsèques, H.SHIRASKAWA . AJ. HEEGER A.G.MCDIARMID sont récompensés par un prix Nobel de chimie.

### II.3. Structure des polymères :

Il existe différentes structures de polymère, et cette diversité est due à l'agencement des unités de répétition.

#### II.3.1. Polymères linéaires :

Dans cette structure les monomères sont reliés les uns aux autres en chaîne simple (**Figure 2**). Les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples ; on en trouve le polyéthylène, le polychlorure de vinyle, le polystyrène, le poly méthacrylate de méthyle, le nylon et les fluorocarbones [4].

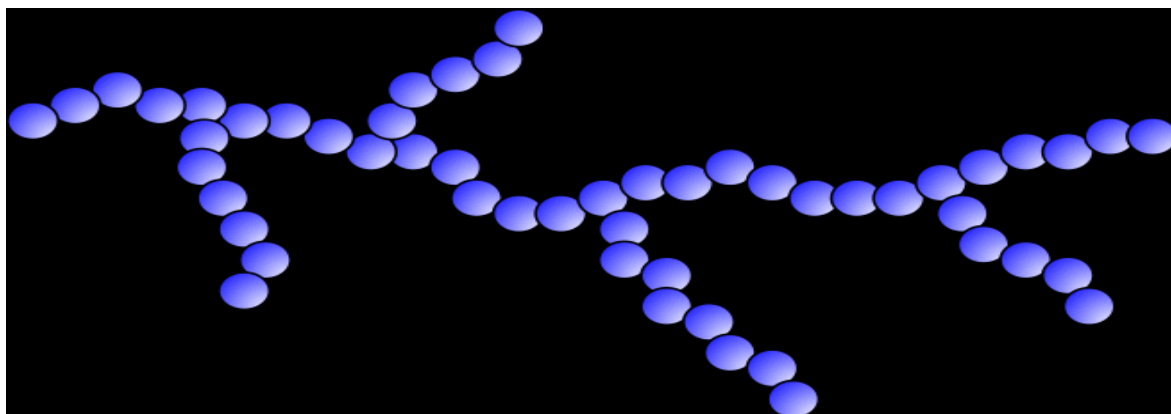


**Figure 2.** Polymère linéaire [2].

#### II.3.2. Polymères ramifiés :

Les polymères ramifiés se caractérisent par la présence de chaînes latérales qui sont raccordées aux chaînes principales (**Figure 3**). Les ramifications résultent des réactions latérales qui surviennent lors de la synthèse du polymère. Les ramifications latérales amoindrissent le potentiel de compaction d'une chaîne et par conséquent, la masse volumique du polymère. Les polymères qui adoptent une structure linéaire peuvent aussi être ramifiés [1].

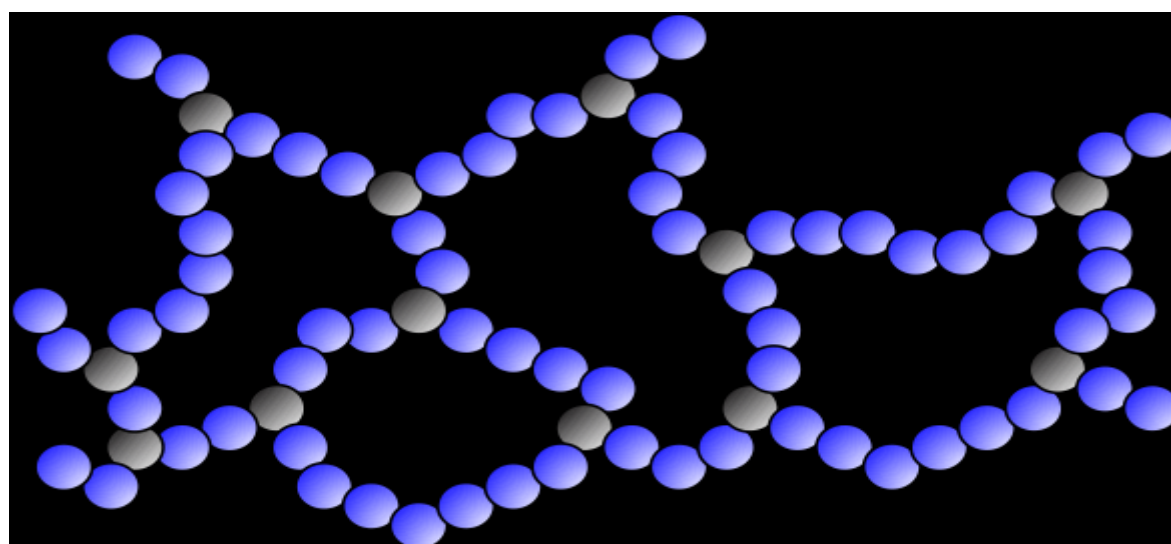




**Figure 3.** Polymère ramifié [2].

### II.3.3. Polymères réticulés :

Les chaînes polymères forment des réseaux tridimensionnels, liées par des liaisons chimiques de type covalent ou des interactions physiques (Figure 4).



**Figure 4.** Polymères réticulés [2].

Ce type de polymère présente les propriétés suivantes :

- Non solubles et non fusibles
- Difficiles à recycler
- Gonflables sous l'effet d'un solvant

### II.4. Classification des polymères :

Plusieurs façons de classification des polymères peuvent être proposées, nous allons citer les plus courantes :

### II.4.1 Classification selon l'origine:

Ce classement se divise en trois groupes [5,6] :

- ⓐ Des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine.
- ⓑ Des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose.
- ⓒ Des polymères synthétiques: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs.

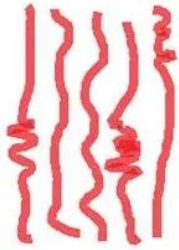
### II.4.2. Classification selon le comportement thermique:

L'élévation de la température influe sur le comportement d'élasticité, en raison de ce facteur on distingue trois grandes familles (**Figure 5**):

- Les thermoplastiques : Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [5].
- Les thermodurcissables : cet état de matière est irréversible, il garde la même forme sous l'effet d'une température basse ou élevée et reste rigide et solide jusqu'à la température de décomposition [7].
- Les élastomères : terme générique désignant des polymères à hauts poids moléculaires et dotés de propriétés élastiques. Ils peuvent être d'origine naturelle (caoutchouc) ou synthétique. Ils peuvent subir une élongation qui peut atteindre plusieurs fois leur longueur initiale puis reprendre leur forme originelle. Ils sont constitués de chaînes longues et flexibles qui possèdent l'impressionnante faculté de pouvoir supporter de très grandes déformations [8].

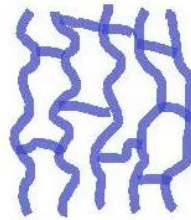
## Les thermoplastiques :

- Liquides à chaud  
 $T > T_{\text{fusion}}$  ex :  $240^{\circ}\text{C}$
- Peuvent être moulés
- Recyclables



## Les thermodurcissables :

- Réticulés
- Se dégradent quand on les chauffe  $\rightarrow$  les réticulations cassent
- Non recyclable



## Les élastomères :

- Réticulés
- Très élastiques
- Se dégradent quand on les chauffe

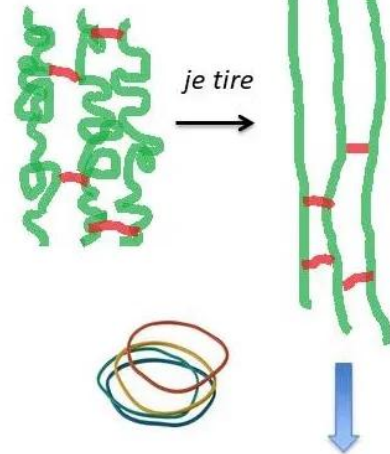


Figure 5. Types de polymères.

## II.5. Propriétés des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

### II.5.1. Propriétés physiques :

#### 1- Propriétés électriques

Les polymères sont connus pour leur caractère diélectrique, ce qui justifie leur utilisation très large comme isolant électrique (par exemple : gaine de câble) ; mais ils peuvent être utilisés éventuellement comme conducteurs s'ils sont chargés de molécules de carbone conductrice [9].

#### 2- Propriétés optiques

Les hauts polymères « purs » sont généralement incolores en couches minces du fait de la présence des structures conjuguées dans le motif structural régulier (polyamides) ou résultant d'un début d'une dégradation thermique (PVC) [9].

### II.5.2. Propriétés thermiques :

La température de transition vitreuse " $T_g$ " et la température de fusion " $T_f$ " sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est particulièrement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force

de cohésion importante autre que l'enchevêtrement des températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

**Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.**

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [10].

### **II.5.3. Propriétés mécaniques :**

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues (d'autant plus à l'état fondu). Ils sont très malléables, très plastiques. En effet cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous ou plastiques.

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent de la position, de la température par rapport aux températures caractéristiques qui sont les températures de fusion, de transition vitreuse et de cristallisation.

Elles décrivent leur comportement vis-à-vis des sollicitations mécaniques telles que pression, étirement, torsion, frottement, choc et sous l'effet de la pesanteur.

Certains polymères (les polyesters aromatiques) seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle, d'autre, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui confère une excellente capacité d'absorption des chocs. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures, les matelas, etc....

Les thermoplastiques et les thermodurcissables sont soumis au phénomène de vitrification ; au-dessous de leur température de transition vitreuse, ils deviennent durs et cassants, au-dessus, ils sont souples et plus plastiques, à l'extrémité, ils deviennent élastiques [10].

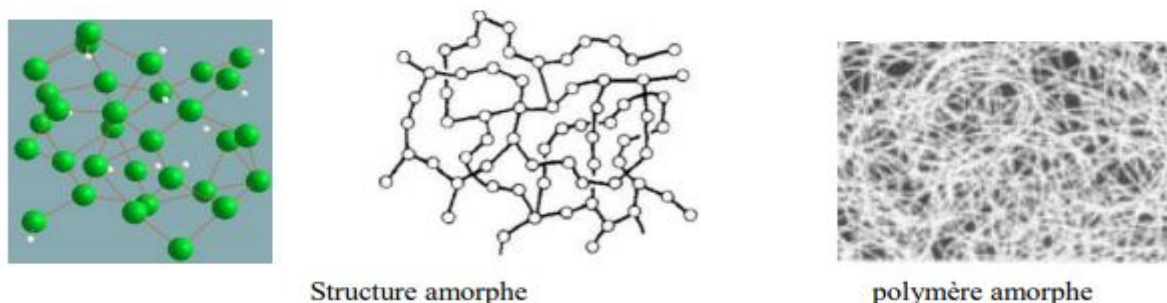
### **II.6. Types de polymères :**

#### **II.6.1. Polymère amorphe :**

Dans un polymère amorphe, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend fortement de la température. Cependant, il peut se produire quatre catégories de mouvements moléculaires :

- Une translation de molécules entières qui permet l'écoulement.
- Une flexion et une torsion combinée de segments (40 à 50 atomes) de carbone qui conduisent à l'élasticité du matériau (Force de rappel).
- Un mouvement de quelques atomes le long de la chaîne principale ou à côté des groupes fonctionnels.
- Une vibration des atomes autour de leur position d'équilibre.

Cependant et contrairement à la structure cristalline, les atomes n'ont pas des positions d'équilibre régulières au sein du polymère amorphe.

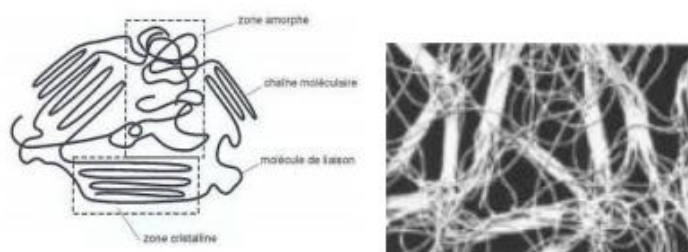


**Figure 6.** Structure de polymère amorphe.

### II.6.2. Polymère cristallin :

Les polymères ne sont jamais totalement cristallins et doivent en fait être considérés comme des mélanges de phase cristalline et de phase amorphe, d'où le nom de polymères semi-cristallins qui leur est classiquement attribué.

Pour constituer des cristaux, les chaînes macromoléculaires doivent à priori présenter une rigoureuse régularité dans leur structure moléculaire. La régularité de la structure moléculaire est une condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un polymère cristallise effectivement. Il faut également que la cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente.



**Figure7.** Structure de polymère semi-cristallin

### II.7. Synthèse des polymères :

Nous distinguons deux types de réactions qui permettent la polymérisation de polymère : la polymérisation par étapes (ou polycondensation) et la polymérisation en chaîne (ou polymérisation radicalaire). Elles sont caractérisées par des cinétiques différentes [11].

### II.7.1. Polymérisation en chaîne :

Ce type de polymérisation suit un mécanisme de réaction en chaîne, et il comporte trois étapes essentielles : l'amorçage, la propagation et la terminaison

- Ⓢ L'amorçage est la formation d'un centre actif (à partir d'un radical libre  $R\bullet$ ), cette réaction est lente et se produit tout au long de la polymérisation (**Eq 1**).



- Ⓢ la propagation est l'ajout d'un monomère  $M$  sur un centre actif  $RM_1\bullet$ , conduisant à la croissance de la chaîne macromoléculaire (**Eq 2**).



- Ⓢ la terminaison se produit quand deux chaînes en croissance se combinent ne formant qu'une seule macromolécule et faisant disparaître les centres actifs (**Eq 3**).

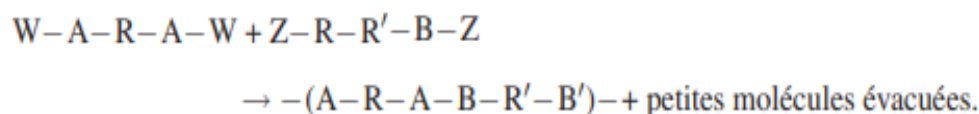


(Quand la chaîne est longue, on peut négliger  $R$ )

### II.7.2. Polymérisation par étapes:

Cette polymérisation se produit entre molécules multifonctionnelles. En effet, pour avoir une réaction par étapes, il faut que les monomères soient capables de réagir en au moins deux sites. Le nombre de sites s'appelle la fonctionnalité. Les molécules de fonctionnalité 2 conduisent à des macromolécules linéaires. Si la fonctionnalité est supérieure à 2, on obtient un réseau à 3 dimensions.

Dans le cas de la polycondensation, il y'a évacuation de petites molécules après réaction. La réaction est schématisée suivant :



### II.8. Domaines d'application:

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans lesquels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles [12].

Les domaines d'utilisation sont relativement classés comme suit :

- Emballage 40 %
- Bâtiment et construction 23%
- Électricité et électronique 9%
- Automobile 8%

- Sport et loisirs 3%
- L'agriculture 2%
- Autres 21%

Ces six marchés représentent environ 80% des plastiques utilisés dans le monde. Les 20% restants sont dans de nombreux autres marchés, même si leur poids économique est faible, ils sont des opportunités à forte valeur ajoutée potentielle comme le marché de la santé.

### III. Présentation des polymères utilisés:

Dans notre étude on s'intéresse à deux type de polymères ; cellulose et l'acide polyacrylique (PAA).

#### III.1. La cellulose :

La cellulose est la matière première la plus abondante dans la nature, elle présente un caractère renouvelable et biodégradable. L'élément unitaire de la cellulose, appelé fibre, se présente sous une forme cylindrique allongée, plus ou moins régulière et caractérisée par un rapport longueur sur diamètre élevé [13].

La cellulose est le constituant qui assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux, elle se situe dans la membrane cytoplasmique des cellules.

A l'échelle mondial la production est de l'ordre de  $1,3 \cdot 10^{10}$  tonnes par an. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse n'est pas complètement résolue [13].

##### III.1.1. Structure de la cellulose:

La composition chimique élémentaire de la cellulose a été déterminée en 1839 par le chimiste français Anselme PAYEN [13]: 44% carbone, 6% hydrogène et le reste étant de l'oxygène. La formule de base de cellulose ( $C_6H_{10}O_5$ ) ne sera établie que bien plus tard en 1913 [14], grâce à l'avènement de techniques puissantes d'analyses de structures, telles que la diffraction des rayons X et la spectroscopie IR.

La structure primaire de la cellulose comme homopolymère linéaire composé d'un enchaînement d'unités D-glucopyranose ayant des OH libres et liées entre elles par des liaisons glycosidiques  $\beta$ - (1→4) [14]. La longueur du motif est environ de 10.3 Å. Les motifs répétitifs sont reliés par condensation de la fonction hydroxyle du carbone 1 de la première unité à celle du carbone 4 de la seconde. Cet enchaînement se répète tout au long de la chaîne macromoléculaire (Figure 8)

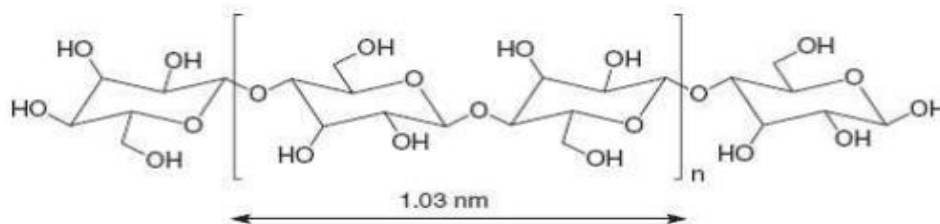


Figure 8. Structure macromoléculaire de la cellulose [13]

### III.2. L'acide polyacrylique :

Les polymères acryliques sont de formule  $-(CH_2CHOOR)_n$ . Il s'agit d'une grande famille dont les propriétés des membres qui la composent sont très variées et dont l'importance économique est en pleine expansion. Les polymères dérivés de l'acide acrylique sont essentiellement obtenus par la voie radicalaire.

L'acide polyacrylique est hydrosoluble et biodégradable [16]. Ses propriétés sont étroitement liées à la présence des fonctions acides, induisant ainsi une grande sensibilité de ce polymère au pH. Il devient chargé à  $pH > 8$ . La déshydratation du PAA conduit à la formation d'une résine par réticulation. Les polymères à base de PAA sont largement utilisés comme agent épaississant des solutions aqueuses, agent de dispersion, flocculant [17].

L'acide polyacrylique et ses homologues sont préparés directement par polymérisation du monomère approprié ; la polymérisation la plus connue est celle qui s'effectue dans le méthanol en présence d'AIBN, à une température de  $60^\circ C$ .

### IV. Gels et hydrogel :

#### IV.1. Gels :

Un gel est formé de deux milieux dispersés l'un dans l'autre : le premier milieu est dit « solide » et est constitué de longues molécules connectées entre elles par des points de réticulation, afin de former un réseau tridimensionnel (3D). Le second, au contraire, est un milieu liquide appelé « solvant » et est constitué de molécules indépendantes.

On distingue deux grandes familles de gels : les gels chimiques et les gels réversibles. C'est toujours la nature des associations moléculaires d'un gel qui détermine sa classification. Il existe deux classes : les gels chimiques et les gels moléculaires.

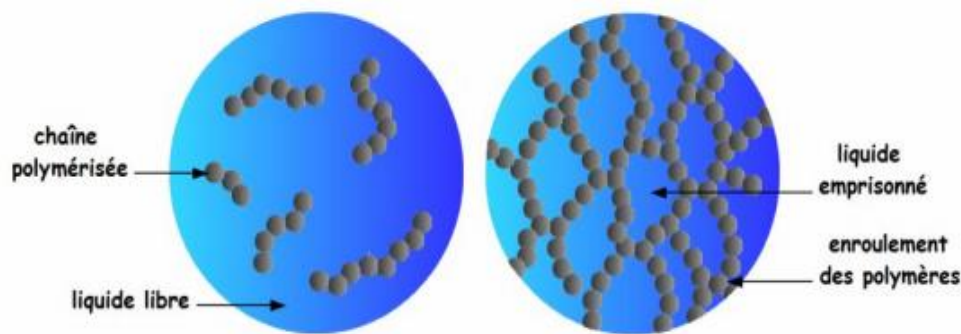
Quelles sont les différences entre ces deux classes ?

-Chez les gels chimiques, les monomères sont associés entre eux par des points de réticulation de forte énergie, ou liaisons covalentes. Le réseau alors formé dans la solution possède une très grande stabilité et ne peut être dissous que par dégradation. C'est pourquoi cette destruction du gel est dite irréversible.

-Les gels physiques sont au contraire constitués de liaisons de faible énergie

Dans un état sec, le gel est un matériau solide, Cependant, il gonfle et atteint l'équilibre de gonflement quand un solvant est ajouté. Les molécules du solvant sont encapsulées dans le gel. Les propriétés du gel sont définies par l'interaction entre le polymère et le liquide. Il se rétrécit ou gonfle jusqu'à 1000 fois leur volume original [18].





**Figure 9.** Formation d'un gel [19].

### IV.2. Hydrogel :

Un hydrogel est un réseau tridimensionnel, hydrophile qui peut gonfler dans l'eau ; Il est capable d'absorber et de retenir une grande quantité d'eau sans aucun effet sur la morphologie. Le taux de gonflement peut s'éteindre jusqu'à plusieurs fois leur volume initial en milieu aqueux.

Cette spécificité permet leurs applications dans plusieurs domaines tel que les additifs alimentaires et les produits pharmaceutiques.

### V. Les colorants :

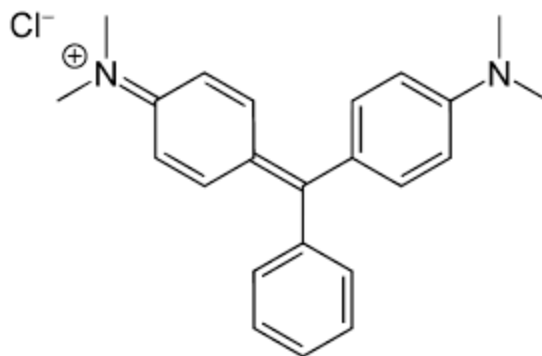
L'industrie génère de grande quantité de pollutions dont les colorants. Cette menace ne cesse d'augmenter et pour y remédier on fait appel au traitement préalable des rejets avant de les exposer à notre écosystème.

La distinction faite entre les colorants et les pigments est bien plus importante puisqu'elle tient compte de l'interaction entre la matière colorante et le substrat.

Dans notre étude on s'intéresse à deux types de colorants le Vert de Malachite (VM) cationique et le Rose de Bengale (RB) anionique.

#### V.1. Le colorant cationique : Vert de Malachite :

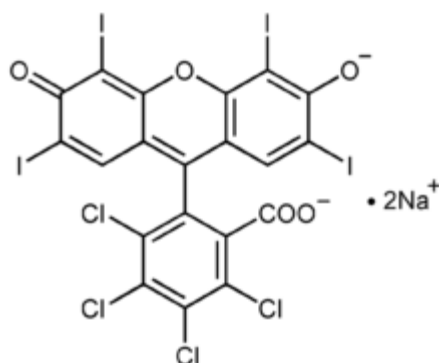
Le vert de malachite est un colorant cationique, essentiellement constitué de sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [15]. Le vert de malachite est largement utilisé pour la teinture de cuir, la soie, la laine, la céramique et dans l'industrie médicale.



**Figure 10.** Structure du vert de malachite

### V.2. Colorant anionique : le rose de Bengale :

Le rose de Bengale est un colorant anionique, c'est un composé chimique dérivé de la fluorescéine. Il est utilisé comme colorant et notamment en goutte ophtalmique, il permet de visualiser les lésions éventuelles de la cornée. On l'utilise également pour tester l'activité du foie.



**Figure 11.** Structure de Rose de Bengale.

## VI. Modélisation moléculaire [20] :

### VI.1. Introduction

Les approches expérimentales pour l'étude et la caractérisation des matériaux polymériques permettent d'obtenir des informations sur des structures "figées" et les bilans réactionnels. Mais il reste difficile de répondre à un certain nombre de questions fondamentales pour la compréhension des modes évolutifs de ces phénomènes, telles que : quelles sont les mécanismes d'interaction? A quel endroit privilégié ont-ils lieu? Comment se développent-ils ? etc... C'est pour proposer des réponses à ces questions que des outils de simulation informatique ont été développés.

- La simulation numérique ou modélisation moléculaire tient alors deux rôles : (i) elle vient compléter le point de vue de l'observateur expérimental (interprétation) et (ii) elle cherche à

Prévoir les comportements sans passer par l'expérience (prédiction)

La modélisation moléculaire a pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules.

Les méthodes de la modélisation moléculaire comprennent : les méthodes quantiques, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire.

### VI.2. Les méthodes quantiques

La mécanique quantique est la branche de la physique théorique qui a succédé à la mécanique ondulatoire pour étudier et décrire les phénomènes fondamentaux à l'œuvre dans les systèmes physiques, plus particulièrement à l'échelle atomique et subatomique. Ces méthodes sont basées sur le calcul des orbitales moléculaires (OM). Les principales variantes sont :

#### a) La méthode de Hückel

La méthode de Hückel ou méthode d'orbitales moléculaires de Hückel (HMO pour Hückel molecular orbital method) est une méthode qui aide à déterminer les énergies des orbitales moléculaires des électrons  $\pi$  dans les systèmes d'hydrocarbures conjugués, comme l'éthylène.

#### b) Les méthodes de champ auto-cohérent (Self Consistent Field, SCF)

Ils représentent des méthodes de chimie quantique utilisée pour générer qualitativement des états de référence corrects pour des molécules, elles sont caractérisées par deux classes :

- Les méthodes ab initio : Tous les termes énergétiques sont calculés, les temps de calcul sont très longs.

- Les méthodes semi-empiriques : Les termes énergétiques les plus difficiles à calculer sont estimés à partir de données expérimentales. Les temps de calcul sont considérablement raccourcis, mais la méthode est tributaire des composés qui ont servi à l'étalonnage. Selon la nature des approximations utilisées, on distingue : plusieurs variantes (MNDO, AM1,...).

- Les méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT).

Ces méthodes utilisent une expression de l'énergie électronique  $E$  en fonction de la densité électronique  $\rho$ , elle-même fonction de la position  $r$  de l'électron :  $E = G[\rho(r)]$ .

### VI.3. La mécanique moléculaire

Cette technique calcule l'énergie des atomes (et non plus des électrons) au moyen d'approximations semi-classiques. La simplification considérable des calculs qui en résulte permet de travailler sur des molécules de grande taille, telles que les macromolécules biologiques (protéines, acides nucléiques), ou sur des systèmes comportant un grand nombre de molécules.

### **IV.4. La dynamique moléculaire :**

Cette technique a pour but de calculer les mouvements des molécules, le plus souvent à partir des énergies de la mécanique moléculaire, en appliquant les lois de la mécanique classique. Elle permet de simuler l'évolution des systèmes dans le temps.

### Références bibliographique :

- [1] N. Nardjesse, *Synthèse et Caractérisation de Copolymères Amphiphiles à Blocs*, Thèse de Doctorat, Université UST d'Oran, **2013**.
- [2] N. Kal, *Etude expérimentale de comportement mécanique de PMMA à l'état vierge et après vieillissement par UV*, Mémoire de Magister. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, **2014**.
- [3] I. Teraoka, *An Introduction to Physical Properties, Vol.* Wiley-Interscience, Electronic, **2002**.
- [4] S. Etienne and L. David, *Introduction à la physique des polymères-2e éd*, Dunod, **2012**.
- [5] Y.H.Bendahma, Mémoire de Magister en Physique des Polymères, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, **2011**.
- [6] P. Millet and P. Weiss, *Société Francophone de Biomatériaux Dentaires* **2009**.
- [7] F. Rietsch and B. Bouette, *European Polymer Journal*, **1990**, 26, 1071-1075.
- [8] D. Brossard, C. Charrueau, J.-C. Chaumeil, S. Crauste-Manciet and A. Le Hir, *Pharmacie Galénique: Bonnes Pratiques de Fabrication des Médicaments*, Elsevier Masson, **2016**.
- [9] M. Carrega, *Aide-mémoire-Matières plastiques-2ème édition*, Dunod, **2009**.
- [10] R. Haroun, *Etude expérimentale du comportement mécanique de PMMA à l'état vierge et après vieillissement thermique et dégradation UV*, Mémoire de Master. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, **2017**.
- [11] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter and B. Voit, *Polymer synthesis: theory and practice: fundamentals, methods, experiments*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [12] P. Weiss *La chimie des polymères*, Support de Cours, Université Médicale Virtuelle Francophone **2010**
- [13] A. B. Mabrouk, *Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ*, Thèse de Doctorat. Université de Grenoble; Université de Sfax (Tunisie), **2011**.
- [14] R. Willstätter and L. Zechmeister, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1913**, 46, 2401-2412.
- [15] S. S. C. Chu and G. A. Jeffrey, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1968**, 24, 830-838.
- [16] E. Chiellini, A. Corti, S. D'Antone and R. Solaro, *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 963-1014.

[17] S. Moulay, M. Boukherissa, F. Abdoune and F. Z. Benabdelmoumene, *Journal of the Iranian Chemical Society* **2005**, 2, 212-219.

[18] G. Miquelard-Garnier *Synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes*, Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, **2007**.

[19] Y. Maghraoui *Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères a base de 2-ethylhexylacrylate*, Mémoire de Magister. Tlemcen, Université Abou Bekr Belkaïd. Faculté des Sciences, **2005**.

[20] G. Renvez, *Application des modes statiques à l'étude de la flexibilité des protéines : vers un processus de docking*, Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse. **2010**

**Chapitre 2.**

**Revue Bibliographique  
des Méthodes de Calcul de  
la Modélisation  
Moléculaire des  
Polymères**

### I. Introduction :

La modélisation moléculaire est souvent associée à l'étude de nouveaux composés.

La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration structurale des atomes d'une molécule et d'évaluer ou de prédire les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée

La modélisation moléculaire a pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules. Les méthodes de la modélisation moléculaire comprennent :

- les méthodes quantiques.
- la mécanique moléculaire.
- la dynamique moléculaire.

### II. Historique :

#### II.1. Méthode quantique :

Les travaux effectués au début du vingtième siècle par Planck, Einstein, Bohr, De Broglie, Schrödinger et Heisenberg ont abouti à l'élaboration de la mécanique des microsystemes.

En 1925, grâce aux efforts de W. Heisenberg et E. Schrödinger et de P. Dirac, J. Von Neumann, N. Bohr, M. Born et d'autres, une nouvelle Mécanique a été créée : la Mécanique quantique [1,2], qui a permis d'expliquer de nombreuses propriétés physiques, telles que les propriétés chimiques des éléments et la formation des liaisons chimiques [1].

Les méthodes de modélisation basées sur la mécanique quantique visent à décrire le système étudié par une fonction d'onde qui peut théoriquement être déterminée par une résolution de l'équation de Schrödinger [3]. Cette équation relie les états stationnaires d'un système moléculaire et les énergies qui y sont associées à un opérateur Hamiltonien et à leur fonction d'onde.

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{Eq 4})$$

$\Psi$  : Fonction d'onde de la molécule.

H : Hamiltonien total d'une molécule comportant N noyaux et n électrons.

E : Energie totale d'une molécule.

Pour une molécule composée de M noyaux de masse  $m_A$ , de charge  $+Z_Ae$  de position  $R_A$  et de N électrons de masse  $m_e$ , de charge  $-e$  et de position  $r_i$ , l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme

$$H = T_N + T_e + V_{e,e} + V_{e,N} + V_{N,N} \quad (\text{Eq 5})$$



où  $T_N$  et  $T_e$  sont les opérateurs énergie cinétique respectivement des noyaux et des électrons explicités par les équations [4]

$$T_N = -\sum_A^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{R_A}^2 \quad \text{et} \quad T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \quad (\text{Eq 6})$$

$V_{e,e}$ ,  $V_{e,N}$  et  $V_{N,N}$ , décrits par les relations (Eq 7) sont les opérateurs énergie potentielle (termes d'interactions coulombiennes) électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau [4] :

$$V_{e,e} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad V_{e,N} = -\sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{|r_i - R_A|} \quad \text{et} \quad V_{N,N} = -\sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad (\text{Eq 7})$$

La résolution de l'équation peut, en toute rigueur, décrire parfaitement la matière dans toute sa complexité. Cette équation extrêmement complexe a pour première application la molécule de dihydrogène en 1927, menée parallèlement par Heitler et London d'une part [5], et Condon d'autre part [6]. Ces premiers calculs laissent alors entrevoir l'impossibilité d'une résolution analytique exacte pour des systèmes plus complexes et donc la nécessité d'établir des modèles et des approximations.

On distingue principalement trois niveaux d'approximation permettant de traiter des systèmes de taille plus ou moins importante :

- La méthode de Hückel
- Les méthodes de champ auto-cohérent
- Les méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT)

L'un des principaux avantages de la mécanique quantique, par rapport aux autres techniques de la modélisation moléculaire, est qu'elle ne fait appel qu'à un nombre minimal d'approximations et considère de manière explicite les électrons de la molécule étudiée. Ceci permet le calcul de propriétés importantes telles que les charges atomiques, le potentiel électrostatique moléculaire ou la topologie et l'énergie des orbitales frontières (HOMO, LUMO...). Son principal inconvénient est d'être particulièrement coûteuse du point de vue du temps de calcul. Malgré ce problème, le traitement d'un système par mécanique quantique reste la méthode de référence pour le calcul des propriétés moléculaires.

### II.2. Mécanique moléculaire :

L'expression « Mécanique moléculaire » désigne actuellement une méthode de calcul qui permet, d'obtenir des résultats de géométrie d'énergie moléculaires en se basant sur la mécanique classique.

La mécanique moléculaire est apparue en 1930 [7], mais s'est développée à partir des années 1960, avec les progrès d'accessibilité et de performance des ordinateurs. Elle permet de déterminer l'énergie d'une molécule en fonction de ses coordonnées atomiques et de chercher des minima de l'énergie [8,9].

Le concept est apparu, à un moment où la théorie quantique de la liaison chimique était déjà reconnue depuis longtemps, et où les premiers calculs quantiques de molécules organiques par ordinateur étaient réalisés. C'est que la Mécanique Moléculaire n'est pas une méthode de chimiste théoricien mais a été mise au point par la communauté des spectroscopistes, à un moment où il était admis que la fréquence d'absorption IR pouvait correspondre à la vibration d'une liaison particulière, d'une molécule à l'autre [10]. Elle est appelée parfois « calcul par champ de force empirique » [8], elle nous permet de minimiser l'énergie afin d'obtenir des conformations à basse énergie de notre système moléculaire et de réduire des forces initiales trop grandes qui aboutiront à une trajectoire aberrante [11].

Elle permet de calculer l'énergie potentielle d'une molécule (ou d'un système de molécule) en fonction de coordonnées des atomes :

$$E_p = f(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad \text{(Eq 8)}$$

Où  $r$  représente le vecteur position de l'atome  $i$ .

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 déterminée
- les énergies sont calculées par des formules dérivées de la mécanique classique.

### **II.3. Dynamique moléculaire :**

Les premières simulations de dynamique moléculaire remontent à la fin des années 1950 [12] et au début des années 1960 pour des systèmes plus importants [13].

Cette technique a pour but de simuler le mouvement des atomes au cours du temps pour une température supérieure à 0 °K à partir de l'intégration des équations de Newton ou de Hamilton [14,15]. Ce mouvement correspond à des vibrations autour d'un minimum d'énergie ou au passage d'un minimum à un autre : la dynamique moléculaire permet donc de déterminer un minimum local.

### **III. Définition des méthodes de la modélisation moléculaire :**

La modélisation moléculaire est le terme générique regroupant les méthodes qui permettent de simuler le comportement d'un système de particules. La taille du système étudié peut aller d'une simple molécule diatomique jusqu'à des macromolécules biologiques de plusieurs dizaines de milliers d'atomes.

#### **III.1. Méthode quantique :**

Ces méthodes sont basées sur le calcul des orbitales moléculaires (OM). Leur complexité augmente rapidement avec le nombre d'électrons. Les principales variantes sont :

### III.1.1. La méthode de Hückel :

C'est la plus simple de toutes. Elle ne prend en compte que les électrons  $\pi$  et utilise des approximations assez draconiennes. Malgré cela, elle permet d'interpréter une grande part de la réactivité chimique [14].

### III.1.2. Les méthodes de champ auto-cohérent :

Ces méthodes prennent en compte les électrons  $\sigma$  et reposent sur des calculs plus élaborés que la méthode de Huckel. On distingue deux variantes, suivant la manière dont les termes d'énergie électronique sont calculés

➤ Les méthodes ab initio :

Les méthodes ab initio sont des méthodes non empiriques, toutes les intégrales sont rigoureusement calculées et il n'y a pas d'approximation à faire sauf celle de Born Oppenheimer et l'approximation OM-CLOA.

Dans les méthodes ab-initio, toutes les particules (noyau et électrons) sont traitées explicitement. On n'utilise aucun paramètre empirique dans le calcul de l'énergie [16].

➤ Méthodes semi-empiriques :

Dans les méthodes ab-initio le quasi totalité du temps de calcul est consommé par les calculs des intégrales, et dans le but de réduire ce temps de calcul, il est nécessaire de simplifier les équations de Roothann.

Une méthode semi-empirique est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaires aux calculs Hartree-Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales (l'hamiltonien est toujours paramétré par comparaison avec des références). En général toutes ces méthodes sont très précises pour des familles de produits de données voisines de celles utilisées pour la paramétrisation.

Les méthodes semi-empiriques ne considérant que les électrons de la couche de valence ; les électrons des couches internes sont inclus dans le cœur nucléaire.

**Méthode CNDO/2 :** (Complète Neglect of Differential Overlep/version 2) Méthode présentant certains défauts entre autres : elle ne tient compte de la règle de Hund.

**Méthode INDO :** (Intermediate Neglecting of differential Overlap) Elle permet de distinguer entre les états singulets et les états triplets d'un système en conservant les intégrales d'échange.

**Méthode NDDO :** (Neglect of Diatomic Differential Overlap) Toutes les intégrales biélectroniques bicentrées sont retenues.

**Méthode MINDO/3 .** Elle est paramétrée pour reproduire les données expérimentales et elle utilise un algorithme Davidon- Fletcher qui est plus sophistiqué.

**Méthode MNDO** (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap): Méthode basée sur l'approximation NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) qui consiste à négliger le recouvrement différentiel entre orbitales atomiques sur des atomes différents. Cette méthode ne traite pas les métaux de transition et présente des difficultés pour les systèmes conjugués.

**Méthode AM1** (Austin Model 1): Proposée par Dewar. Il a tenté de corriger les défauts de MNDO.

**Méthode PM3** (Parametric Method 3) : proposée par Stewart, elle utilise une procédure de paramétrisation automatique au cours des calculs.

### III.1.3. Les méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT).

L'idée directrice de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être écrite en terme de la densité de probabilité électronique à un électron,  $\rho$ . Pour un système de  $n$  électrons,  $\rho(r)$  correspond à la densité électronique au point de l'espace  $r$ . L'énergie électronique,  $E[\rho]$ , est une fonctionnelle de la densité électronique car à chaque fonction  $\rho(r)$  est associée une seule énergie.

$$E = G[\rho(r)] \quad (\text{Eq 9})$$

En conclusion, les méthodes quantiques permettent en théorie de sonder la matière et d'en calculer exactement toutes les grandeurs observables. Elles peuvent assister ou orienter l'expérience, voire caractériser des mécanismes jusque-là inaccessibles. Cependant, leur résolution est limitée par leur complexité : celle-ci impose l'étude de systèmes de taille limitée, ainsi qu'un compromis entre rapidité et précision, elle-même dépendante de l'introduction incontournable de diverses approximations et de choix de l'utilisateur.

## III.2. La mécanique moléculaire :

### III.2.1 Introduction :

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

La mécanique moléculaire permet de travailler sur des molécules de grande taille, telles que les macromolécules biologiques (protéines, acides nucléiques), ou sur des systèmes comportant un grand nombre de molécules tels que les polymères.

La mécanique moléculaire permet l'étude d'une gamme étendue de propriétés en décrivant l'énergie d'un système par la somme d'une série de contributions rendant compte des interactions intra et intermoléculaires. Pour chacune des contributions, des pénalités énergétiques sont appliquées lorsqu'une variable (par exemple une longueur de liaison ou un angle de valence) s'écarte de sa valeur de référence. L'ensemble de ces termes et des paramètres destinés à décrire chaque type d'atome rencontré constitue un champ de forces qui comporte généralement cinq contributions principales

$$E_{tot} = E_{stretching} + E_{bending} + E_{torsion} + E_{non-bonded} \quad (\text{Eq 10})$$

Avec :

$E_{\text{stretching}}$  : déformation de liaison

$E_{\text{bending}}$  : déformation des angles

$E_{\text{torsion}}$  : déformation des angles dièdres

$E_{\text{non-bonded}}$  : interactions non-liées

### III.2.2. Les différentes énergies :

#### ➤ Energie entre atomes liés :

##### a) Elongation des liaisons :

L'élongation des liaisons,  $E_{\text{stretch}}$ , est un terme destiné à réguler la distance entre deux atomes liés de façon covalente. A l'origine, cette contribution a été exprimée sous forme d'un potentiel de Morse ou, de manière à simplifier les calculs, par un potentiel harmonique (en  $x^2$ ) issu de la loi de Hooke qui décrit l'énergie associée à la déformation d'un ressort. Par analogie, les champs de force sont souvent comparés à des modèles assimilant les atomes à des boules reliées entre elles par des ressorts.

$$E_{\text{stretch}} = \frac{1}{2}K_r(r - r_0)^2 \quad (\text{Eq 11})$$

$K_r$  : constante de force de la liaison.

$r$  : longueur de liaison.

$r_0$  : longueur de la liaison à l'équilibre.



**Figure 12.** Energie de liaison

##### b) Déformation des angles de valences :

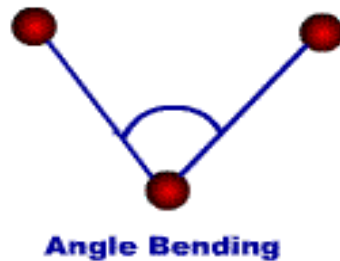
La déformation des angles de valence,  $E_{\text{bend}}$ , est fréquemment représentée par une expression similaire à celle de l'élongation de liaison et comporte souvent un terme en  $\theta^2$ .

$$E_{\text{bend}} = \frac{1}{2}K_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 \quad (\text{Eq 12})$$

$K_{\theta}$  : constante de force de déformation d'angle de valence.

$\theta$  : Angle de valence.

$\theta_0$  : angle de valence à l'équilibre



**Figure 13.** Energie de flexion

### c) Energie de torsion :

La variation des angles dièdres (angles de torsion),  $E_{\text{torsion}}$ , impose l'utilisation d'un terme périodique. La torsion correspond à la rotation autour d'une liaison simple. L'énergie potentielle s'exprime en fonction de l'angle de rotation  $\phi$  (angle dièdre).

Le terme énergétique représentant la déformation des angles dièdres est représenté par une fonction développée en série de Fourier et il est calculé par la formule **(Eq 13)** [9] :

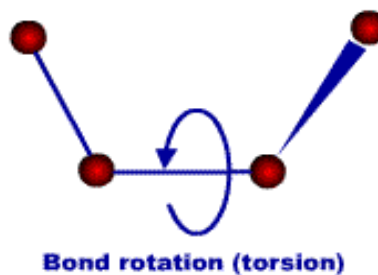
$$E_{\theta} = \frac{1}{2} \sum_i A_{i,n} [1 + \cos(n\theta_i - \omega)] \quad \text{(Eq 13)}$$

$A_{i,n}$  : constante de force.

$n$  : périodicité de  $A_{i,n}$

$\theta_i$  : angle de torsion.

$\omega$  : Angle de phase.



**Figure 14.** Energie de torsion

### ➤ Énergie entre atomes non liés :

Seuls les atomes séparés de plus de trois liaisons sont considérés comme pouvant avoir des interactions non liées. Ce choix se justifie par le fait que les interactions, entre atomes séparés par une, deux ou trois liaisons, sont suffisamment bien décrites par les termes de déformation des longueurs de liaisons et d'angles formés par deux liaisons covalentes.

#### 1) Interactions électrostatiques :

Il s'agit des interactions entre deux atomes portant chacun une charge. L'énergie de cette interaction est décrite par la loi de Coulomb :

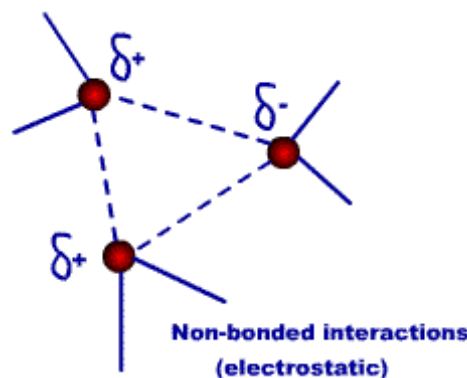
$$E_{elec} = \sum q_i q_j / D r_{ij} \quad (\text{Eq 14})$$

$q_i, q_j$  : Les charges portées par les atomes,

$r_{ij}$  : La distance entre les deux atomes

$D$  : Le constant diélectrique du milieu

Cette constante diélectrique est une propriété macroscopique du milieu environnant les charges; son évaluation n'est pas aisée. Elle prend les valeurs 1,0 et 78,8 dans le vide et dans l'eau respectivement, alors que des valeurs de  $D$  entre 4,0 et 7,0 sont employées pour simuler un environnement de protéines [15].



**Figure 15.** Energie d'interaction électrostatique

#### 2) Interaction de Van Der Waals :

Il s'agit du potentiel de Lennard-Jones qui traduit les interactions de Van Der Waals. Il est constitué d'un terme répulsif en  $r_{ij}^{-12}$  représentant le principe d'exclusion de Pauli et la répulsion internucléaire à courte distance. Il contient également un terme attractif en  $r_{ij}^{-6}$  représentant les interactions d'origine dipolaire dues aux fluctuations des nuages électroniques de chacun des atomes (forces de London) [20].

La distribution asymétrique des électrons dans les orbitaux induits de dipôles instantanés.

Ces dipôles oscillent et produisent une force attractive : la force de dispersion de London. À très courte distance, la répulsion entre les deux nuages électroniques est très forte

$$E_{ij} = \sum_i \sum_j - \left( \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} \right) \quad (\text{Eq 15})$$

Il s'agit d'une double somme sur tous les atomes chargés mais ne considérant que les paires d'atomes non-liés par des liens covalents (on exclue les paires prises en considération pour les liens covalents, les angles entre les liens et les angles de torsions).

$r_{ij}$  : La distance entre les deux atomes.

$A_{ij}$  et  $B_{ij}$  constantes de Van Der Waals.

Chaque atome possède un rayon de Van Der Waals caractéristique. La distance de contact ou distance optimale entre deux atomes, c'est-à-dire la distance pour laquelle l'énergie de Van Der Waals est minimum, correspond à la somme de leurs rayons de Van Der Waals.

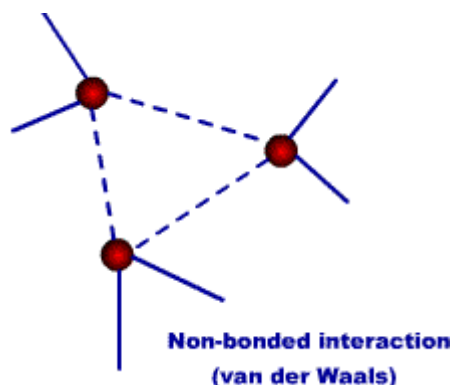


Figure 16. Energie de Van Der Waals

### III.2.3. Différents champs de force en mécanique moléculaire :

Les champs de forces en MM peuvent être groupés en trois classes principales [21,22]:

- Champs de force contenant uniquement les termes harmoniques.
- Champs de force utilisant les termes d'ordre supérieur (cubique, quadratique,...).
- Champs de force suggérés par Allinger et col [23] ne considérant pas que les termes de la mécanique moléculaire classique mais aussi les effets chimiques comme l'électronégativité.



### **MM2/MM3/MM4 :**

**MM2** est le premier champ de force développé par Allinger et col. Il a été conçu au début pour les molécules simples (alcane, alcène, alcyne non conjugués, amines...), mais ses versions améliorées MM3 (1989) et MM4 (1996) lui permettent de traiter des molécules organiques de plus en plus complexes.

**AMBER**: (Assisted Model Building with Energy Refinement) Développé par Kollman et col. Il est à l'origine conçu pour les protéines et les acides nucléiques.

**OPLS** : (Optimised potentials for Liquid Simulation): développé par W. L Jorgensen et J. Tirado Rives, il est conçu pour l'optimisation du potentiel et la description des propriétés de solvation.

**GROMOS** (Groningen molecular Simulation Program Package) : conçu pour les biomolécules en milieu aqueux en vue de l'étude des interactions entre les molécules d'eau et les groupements polaires des protéines.

**CHARM ( Bio+)** : développé par Karplus et al, pour les biomolécules. Son concept est semblable à celui d'AMBER et il est paramétré pour les acides aminés et les protéines.

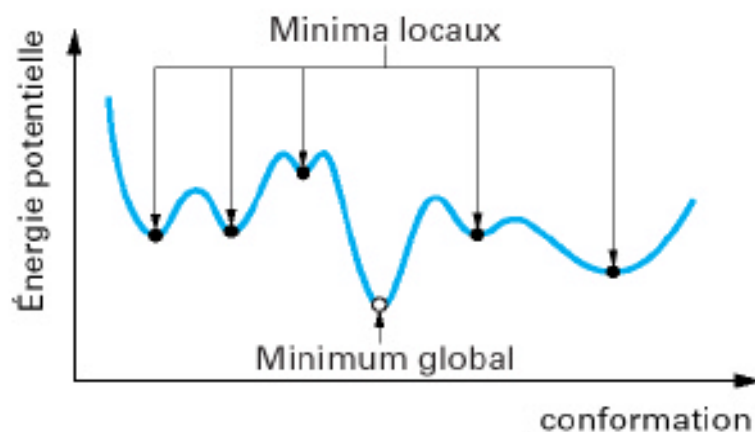
**SPASIBA** (Spectroscopic Potentiel Algorithm for Simulating Biomolecular conformational Adaptability): élaboré par Gérard Vergoten et al. (1995). Il combine le champ de force spectroscopique modifié de Urey-Bradly-Shimanouchi et le champ de force AMBER. Il permet de trouver les structures, les énergies de conformation et les fréquences vibrationnelles au minimum énergétique d'une molécule.

**EMO** (Energy Of Molecule) : développé par B. Blaive, il est basé sur le champ de force MM2. Il est articulé autour de trois menus :

- Menu 1 : entrée de la molécule à l'aide du clavier.
- Menu 2 : manipulation géométrique sur la molécule.
- Menu 3 : minimisation de l'énergie par la mécanique moléculaire

### **III.2.4. Minimisation de l'énergie :**

La fonction d'énergie totale présente de nombreux minima et maxima. Il n'existe pas de méthode mathématique générale qui permet 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



**Figure 17.** Energies de minimisation.

**a)** Méthode "Steepest Descent" SD [22] :

L'algorithme "Steepest Descent", SD, (plus grande pente) est basé sur une méthode de minimisation du premier degré. C'est une méthode "grossière" qui converge difficilement vers le minimum d'énergie car elle a tendance à osciller autour de celui-ci. Elle est cependant conseillée pour éliminer les contacts stériques entre des atomes trop proches les uns des autres. Elle est utilisée en première approximation et généralement en association avec l'une des deux autres méthodes décrites ci-dessous.

**b)** Méthode du Gradient Conjugué [22]:

Cette méthode tient compte des informations de la fonction d'énergie potentielle accumulées durant les itérations précédentes pour optimiser les itérations suivantes (Fletcher et Reeves 1964). C'est une méthode robuste qui converge plus rapidement que la méthode SD car elle n'a pas le même comportement oscillatoire au voisinage du point minimum d'énergie. Même si elle converge bien lorsque le système est très éloigné du minimum, il est conseillé de l'utiliser seulement après avoir déjà eu recours à la méthode SD.

**c)** Méthode de Newton-Raphson [22]:

La méthode Newton-Raphson qui utilise à la fois les dérivées premières et secondes des gradients pour localiser les minima d'énergie. Elle est particulièrement adaptée pour les systèmes de grande taille. C'est une méthode qui converge très bien au voisinage du minimum d'énergie; aussi il est donc préférable d'utiliser au préalable la méthode SD pour s'approcher dans un premier temps d'un minimum d'énergie. L'inconvénient majeur de cette technique est son coût plus élevé en temps de calcul, que celui des autres méthodes précédemment décrites.

### d) Méthode Monte Carlo [24]:

Cette autre méthode fait partie des techniques heuristiques : par tirages aléatoires, elle permet d'échantillonner l'espace des conformations.

La méthode de Monte Carlo convient particulièrement au calcul des intégrales de grandes dimensions : elle permet de traiter des systèmes trop volumineux pour que les techniques d'approximation numérique puissent conduire à un résultat suffisamment précis dans un temps acceptable. On lui trouve donc de multiples applications dans les domaines ayant recours aux mathématiques appliquées : physique, chimie, biologie, économie, finance, sociologie ...

En modélisation moléculaire, l'idée est de partir d'une configuration donnée et de générer une nouvelle configuration par des déplacements aléatoires des atomes [25]. La nouvelle conformation est acceptée si la différence d'énergie  $\Delta E$  avec la conformation précédente est négative, ou encore si elle répond à une probabilité  $p$  d'être acceptée, selon la relation

$$p = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (\text{Eq 16})$$

La nouvelle conformation sert alors de point de départ pour un nouveau déplacement aléatoire des atomes, sinon on repart de la première ... jusqu'à obtenir une convergence.

### III.3. Dynamique moléculaire :

La dynamique moléculaire permet d'avoir une description temporelle du comportement d'un système en s'appuyant sur la connaissance de la fonction énergie potentielle et la résolution de l'équation du mouvement de Newton pour chacun des atomes constituant le système étudié. On obtient ainsi un ensemble de "trajectoires atomiques" qui va spécifier comment les positions et les vitesses des atomes du système varient au cours du temps auquel correspond un ensemble de conformations successives du système

## IV- Applications des méthodes de la modélisation moléculaire :

La modélisation moléculaire est devenue un outil important et incontournable dans l'étude des polymères. En effet les réactions de polymérisation (en chaîne ou par étapes) et la caractérisation des polymères peut être suivies et effectuées expérimentalement par les différentes techniques disponibles actuellement : spectroscopie UV Visible, spectroscopie IR à TF, spectroscopie Raman, RMN, etc...., mais elles ne rendent pas compte de la structure tridimensionnelle des molécules et leurs réarrangements dans l'espace.

De même l'étude des phénomènes d'interactions intermoléculaires (non liées) de type électrostatique, Van Der Waals ou liaisons Hydrogène ne peut être mis en évidence par des expériences de base. D'où la nécessité de recourir à des calculs de simulations sur des modèles moléculaires simples avec des programmes de modélisation moléculaire adéquats

pour essayer de mettre en évidence les phénomènes d'interactions (ou autres) dans le système étudié.

On peut citer à titre d'exemples des travaux récents d'études de modélisations effectués dans notre laboratoire de recherche sur les macromolécules et au sein de l'université de Tlemcen

1). Mr Belaidi a effectué une thèse de doctorat [18] sur le thème « Etude conformationnelle des chaînes de polymères acryliques linéaires et réticulées. »

Il a étudié le comportement conformationnel de molécules et de macromolécules à base d'acrylate. L'étude conformationnelle supportée et interprétée par les spectres infrarouges du butyle acrylate, butyle méthacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate et le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one, respectivement. Un assignement des bandes est effectué à l'aide de calcul de distribution du potentiel de vibration. Au cours de cette étude, il a utilisé la spectroscopie infrarouge et les méthodes de simulation de mécanique moléculaire, dynamique moléculaire et mécanique quantique pour explorer le comportement conformationnel des molécules acryliques. Il a été constaté un très bon accord entre la théorie et l'expérience. Des bandes caractéristiques sont mises en évidence. Le comportement des chaînes de polymères acryliques change énormément avec le changement de l'environnement et la tailles de la molécule étudiée

2) Mme Bendahma Yasmina Houda a traité de son côté dans son travail de thèse [19] un sujet intitulé : « Etude de la rétention des colorants par des réseaux de polymères acryliques. Application à la dépollution des eaux usées »

Elle a proposé une méthode de rétention de colorant présent dans les eaux usées par un réseau de polymère constitué de poly(HEMA) réticulé. Les résultats expérimentaux montrent le phénomène de rétention et la coloration du réseau de polymère. L'étude de modélisation moléculaire sur un modèle simplifié du système Poly(HEMA)/Colorant, à partir du programme de Docking moléculaire USCF Chimera, a permis de mettre en évidence les interactions existantes entre les atomes non liés du modèle de réseau de poly(HEMA) et du colorant étudié montrant une bonne corrélation avec l'expérience.

### Références bibliographiques :

- [1] F. Laloë, *Comprenons-nous vraiment la mécanique quantique*, EDP sciences, **2021**, p.
- [2] E. Schrödinger in *Sur la théorie relativiste de l'électron et l'interprétation de la mécanique quantique*.**1937**.
- [3] A. Messiah in *Mécanique quantique, Vol. 1* Hermann, **1959**.
- [4] M. Brut in *Nouvelle approche méthodologique pour la prise en compte de la flexibilité dans les interactions entre molécules biologiques: les Modes Statiques, Vol.* Université Paul Sabatier-Toulouse III, **2009**.
- [5] W. Heitler and F. London, *Zeitschrift für Physik* **1927**, 44, 455-472.
- [6] E. U. Condon in *Wave mechanics and the normal state of the hydrogen molecule, Vol.* Harvard University Press, **2013**, pp. 151-156.
- [7] D. H. Andrews in *The relation between the Raman spectra and the structure of organic molecules, Vol. 36* APS, **1930**, p. 544.
- [8] U. Burkert and N. L. Allinger in *Molecular Mechanics, 1982, ACS Monograph 177*.
- [9] G. M. Keseru and I. Kolossváry, *Molecular Mechanics and Conformational Analysis in Drug Design*, Wiley-Blackwell, **1999**.
- [10] G. H. Grant and W. G. Richards, *Computational chemistry*, Oxford University Press, Inc., **1995**, p.
- [11] M. Baaden in *Outils pour étudier la structure et la dynamique des peptides et des protéines*. **2003**.
- [12] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *The Journal of chemical physics* **1957**, 27, 1208-1209.
- [13] A. Rahman, *Physical review* **1964**, 136, A405.
- [14] T. Malliavin, *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales* **2003**, AF6043-6041.
- [15] D. C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation*, Cambridge university press, **2004**.
- [16] F. B. née Lebbad in *Contribution à l'étude de la stabilité des complexes de «métaux-pyrazoles» par modélisation moléculaire*. Mémoire de Magister, Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, **2011**.

- [17] J. Allinger and N. L. Allinger, *Tetrahedron* **1958**, 2, 64-74.
- [18] O.Belaidi, Thèse de Doctorat en physique des Polymères, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, (2013)
- [19] Y. H. Bendahma, Thèse de Doctorat en physique de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, (2019)
- [20] H.Dugas , Principes de base en modelisation moléculaire : aspect théoriques et pratiques, librairie de l'université de Montréal, 1996.
- [21] J.C.Smith and M.Karplus, *Journal of the American Chemical Society* 1992,114,801-812
- [22] F.B. née Lebbad, contribution à l'étude de la stabilité des complexes de « métaux-pyrazoles » par modélisation moléculaire, Vol. mémoire de magister, Université Abou-Bakr-Belkaid de Tlemcen,2011
- [23] T.Shimanouchi, *Pure and Applied Chemistry* 1963, 7, 131-146.
- [24] M.Brut in Nouvelles approche méthodologique pour la prise en compte de la flexibilité dans les interactions entre molécules biologiques : les modes statiques. Université Paul Sabatier-Toulouse,2009.
- [25] G.Rubino,and B.Tuffin, *Simulation et méthodes de Monte Carlo*, Ed. Techniques Ingénieur, 2007.

**Chapitre 3.**

**Application : Etude  
par Modélisation  
Moléculaire de la  
rétention d'un  
colorant par un gel  
(Cellulose /PAA)**

## I. Introduction :

Après une revue bibliographique générale sur les méthodes de modélisation moléculaire on s'est intéressé à une application de calcul de modélisation moléculaire sur un système de réseau de polymères interpénétrés constitué d'un polymère naturel la cellulose et un polymère d'acide acrylique. Ce système a fait l'objet d'un travail expérimental de mémoire de master [1] où il a été montré que ce gel Cellulose /PAA absorbe différents types de colorants et les retient après dessèchement de l'eau usée qui les contenait. Mais les types d'interactions n'ont pas été élucidées. Le travail présent utilise après minimisations des structures des molécules (ligand, récepteur) un programme de Docking USCF Chimera qui permet de mettre en évidence les types d'interactions mis en jeu en déterminant les distances entre les atomes non liés des ligands et récepteurs

## II. Présentation du travail retenu :

Dans le cadre du travail de son mémoire de master M<sup>lle</sup> SERGHINE Meriem Hasna, qui s'intitule « Etude de la rétention de colorant par différents réseaux de polymères acryliques-corrélation structure propriétés » (soutenu 03.10.20), consacré à la synthèse d'un nouveau matériau de type RIP (réseaux interpénétrés de polymère ou IPN en anglais) à base d'un polymère naturel « cellulose » hydrophobe et d'un polymère synthétique « acide acrylique » qui est hydrophile.

L'élaboration de ce nouveau matériau (RIP ou IPN) est constituée de deux étapes successives : la formation d'un gel de cellulose en présence de l'agent réticulant Epichlorohydrine (ECH) à différents pourcentages, puis le gonflement de ce gel dans la solution réactive du polymère synthétique « polyacide acrylique » qui contient l'agent réticulant (HDDA) et un photo-initiateur. Le réseau RIP (Cellulose/PAA) est obtenu alors par photopolymérisation sous rayonnement UV.

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) lui a permis de voir la différence entre la structure de la cellulose et celle de l'IPN pour les différents pourcentages d'Epichlorohydrine formant le gel initial de cellulose, et mis en évidence les variations des bandes de vibrations du groupement C-O et O-H caractéristique du gel de cellulose.

La caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés RIP obtenues se fait par la technique de gonflement dans les solutions aqueuses colorées et non colorées.

Les résultats obtenus de la cinétique de gonflement des réseaux (cellulose/PAA) ont confirmé l'influence de l'agent réticulant (ECH) (constituant le gel de cellulose) sur le taux de gonflement c'est-à-dire quand le taux de l'agent réticulant augmente il y'a une augmentation sensible du taux de gonflement.

L'analyse par spectroscopie d'absorption UV-Visible de la solution colorée « vert de malachite » étudiée pour le cas de 8% ECH, a montré que le RIP présente une bonne rétention du vert de malachite qui est un colorant cationique. pour le reste des pourcentages, dans le cas du vert de malachite et le second colorant qui est le rose de Bengale, elle a relevé les masses initiale (pastilles sèches) et les masses gonflées au maximum (saturation) : les



## Chapitre 3. Application : Etude par Modélisation Moléculaire de la rétention d'un colorant par un gel (Cellulose /PAA)

---

résultats montrent une bonne rétention du colorant, ceci est confirmé par l'observation visuelle de la couleur intense des pastilles à l'état final.

Ces résultats affirment que le matériau RIP (cellulose /PAA) peut retenir les deux types de colorants. contrairement a un travail précédent[2] effectué (Mme Merzouk Fadia master en physique « étude expérimental et conformationnelle d'un hydrogel a base de cellulose : application a la dépollution des eaux usées par un colorant » , université de Tlemcen 2019) à base d'un gel de cellulose ou il a été montré une rétention préférentielle de ce gel (cellulose/PHEMA) vis-à-vis du colorant cationique vert de malachite , alors que l'éosine et l'orange de Telon ont montré une rétention beaucoup plus faible .

On a essayé de voir les interactions mis en jeu dans cette étude par modélisation moléculaire

### III. Programmes utilisés :

#### III.1. Le programme d'Avogadro :

Avogadro est un logiciel libre et modulaire permettant de modéliser et analyser des molécules. Il est principalement dédié aux étudiants scientifiques et chercheurs en bioinformatique et en modélisation moléculaire. C'est un éditeur et un visualiseur avancé de molécules. Il est multiplateforme et conçu pour le calcul scientifique en chimie,

Avogadro supporte la plupart des types de fichier de représentation moléculaire. Il peut ainsi servir à visualiser une structure en 3D, mais il permet également de concevoir des molécules, atome par atome, sans se soucier de la structure, le logiciel ordonnant lui-même la molécule ainsi formée par calcul des champs de force.

La fonction de visualisation comprend beaucoup d'options : sphères, bâtonnets, fil de fer.

On peut également faire apparaître des informations comme le nom des atomes, leur taille, les distances inter-atomes, les angles...

Ce logiciel peut faire l'étude de quelconque molécule et quelque soit sa taille. La construction n'est pas limitée par le nombre d'éléments, ni le nombre de liaisons, et l'étape de calcul des champs de forces permet de mieux comprendre les géométries des molécules.

#### III.2. Le programme de Chimera :

USCF Chimera est un logiciel de manipulation et visualisation de protéines et de petites molécules, permettant de visualiser des structures et des cartes de densité électronique dans de nombreux formats différents. Il permet de produire des images et des animations de haute qualité. Il est à la fois simple et puissant visant à fournir tous les outils nécessaires à l'analyse de structure moléculaire.

L'application est équipée pour la visualisation interactive ainsi, l'assemblage supramoléculaire, la trajectoire, et l'alignement de séquence. Lors de premier lancement de l'application, vous rencontrez une fenêtre principale avec rien de plus qu'un panneau de visualisation et une barre de menu compacte, contrairement à d'autres outils d'analyse

## Chapitre 3. Application : Etude par Modélisation Moléculaire de la rétention d'un colorant par un gel (Cellulose /PAA)

---

moléculaire qui s'accompagnent généralement de barre d'outils étendues. USCF Chimera offre ainsi un environnement exempt de distraction pour l'analyse des molécules. Il comporte également une section documentation pour aider à l'apprentissage du logiciel.

Le logiciel USCF Chimera peut générer des images et animations de hautes qualités. Il est également livré avec un visualiseur de séquence qui permet de rechercher, visualiser et éditer des alignements de séquence.

### IV. Modélisation moléculaire des systèmes étudiés:

A fin de mieux expliquer le phénomène de rétention qui se produit entre colorants/PAA/Cellulose, on fait appel à la modélisation moléculaire. Grâce à sa structure 3D cela permet de corrélérer les résultats expérimentaux obtenus par M<sup>lle</sup> SERGHINE Meriem.

#### IV.1. Principe de calcul de la modélisation moléculaire:

Ⓒ **L'étape primaire** consiste à introduire la structure chimique des molécules étudiées (PAA-Cellulose) avec deux rapports molaires spécifiques (en accord avec l'expérience) en utilisant le logiciel Avogadro ; ce programme permet d'introduire les structures du modèle étudié et de faire une minimisation de l'énergie du système moléculaire pour avoir la géométrie et la conformation optimisée la plus stable.

Ⓒ **L'étape secondaire** consiste en l'introduction des structures optimisées du modèle dans un programme de Doking USCF Chimera. Ce programme rassemble dans une cellule virtuelle les structures optimisées du modèle et permet de calculer et de mettre en évidence les interactions entre le ligand et le récepteur : il détermine les distances entre les atomes non liés responsables des interactions spécifiques (attraction préférentielle ou reconnaissance moléculaire). Ce programme est très utilisé par les biologistes et biochimistes pour l'étude des interactions enzyme-substrat ou médicament-site biologique. On l'a adopté dans notre cas pour l'étude des interactions récepteur ligand.

L'amarrage moléculaire peut être utilisé en complément d'une étude de la dynamique moléculaire [3]. Cette méthode permet de simuler l'approche et l'interaction entre ligand et son récepteur [4]. L'amarrage moléculaire permet donc d'explorer un ensemble de conformations du ligand dans le site de fixation de la cible afin de classer dans un second temps le ligand selon sa capacité à interagir dans la cavité d'intérêt [3]. Une simulation de docking comprend essentiellement deux étapes : le docking et le lescoreing.

Ce travail résume l'étude théorique concentré au tour de: PAA/VM, PAA/RB, Cellulose/VM, Cellulose/RB, PAA/Cellulose/VM, PAA/Cellulose/RB.

#### IV.2. La structure des modèles moléculaires étudiés par le programme Avogadro :

Les structures à base des modèles étudiés concernant Vert de Malachite, Rose de Bengale, 5PAA (une chaîne de 5 monomères d'acide acrylique) et Cellulose sont introduites à l'aide du programme Avogadro. Les structures initiales présentent une énergie stérique différente de celle des structures finales, Ses résultats sont résumés dans le (**Tableau 2**)

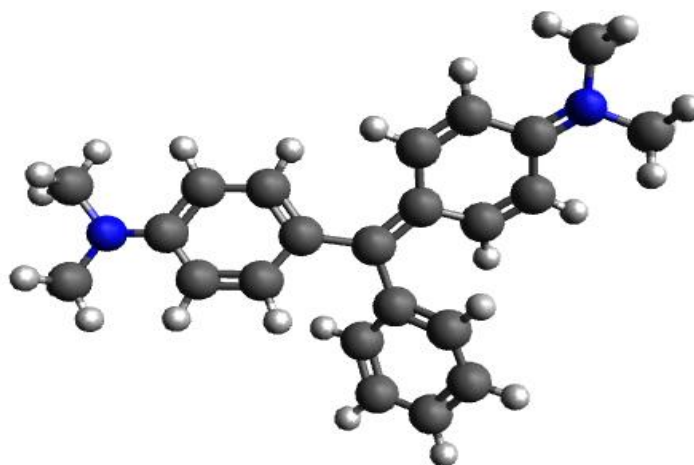
### Chapitre 3. Application : Etude par Modélisation Moléculaire de la rétention d'un colorant par un gel (Cellulose /PAA)

**Tableau 2.** Résultats des énergies avant et après optimisation

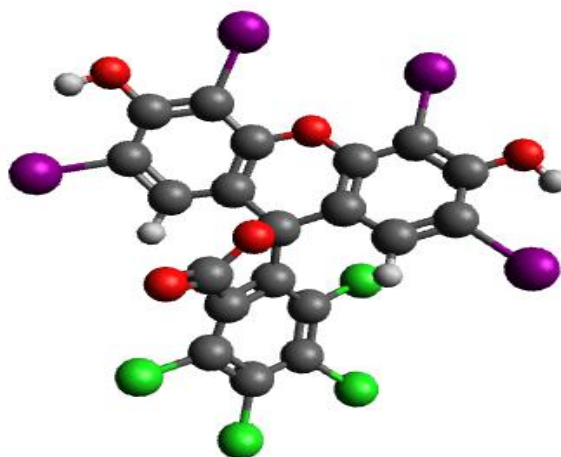
Les molécules étudiées	$E_{\text{Initiale}}$ (KJ/mol)	$E_{\text{Final}}$ (KJ/mol)
VM	174678	541.18
RB	935018	331.18
5PAA	34472.8	171.101
Cellulose	937948	471.349

On constate qu'après optimisation l'énergie minimisée présente une valeur très faible par rapport à l'énergie initiale, à titre d'exemple pour le VM on a un rapport  $E_{\text{initiale}}/E_{\text{final}}$  de l'ordre de 300.

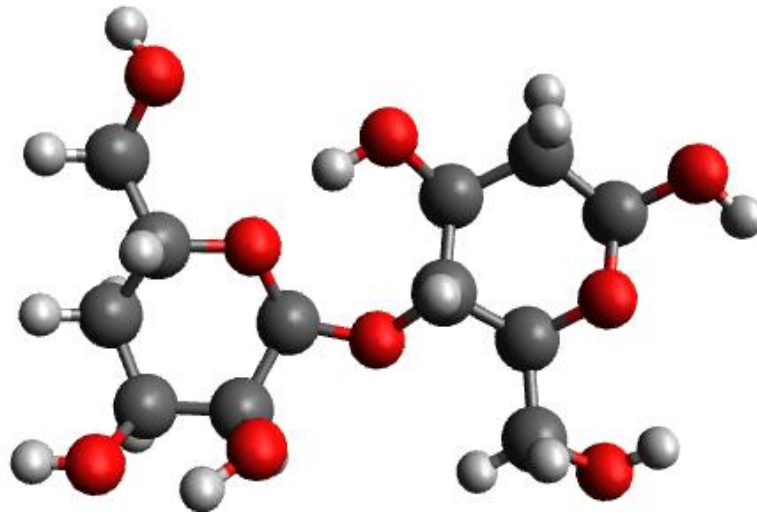
Les structures ci-dessous (**Figure 18.19.20 et 21**) représentent les molécules étudiées par le programme d'Avogadro après optimisation.



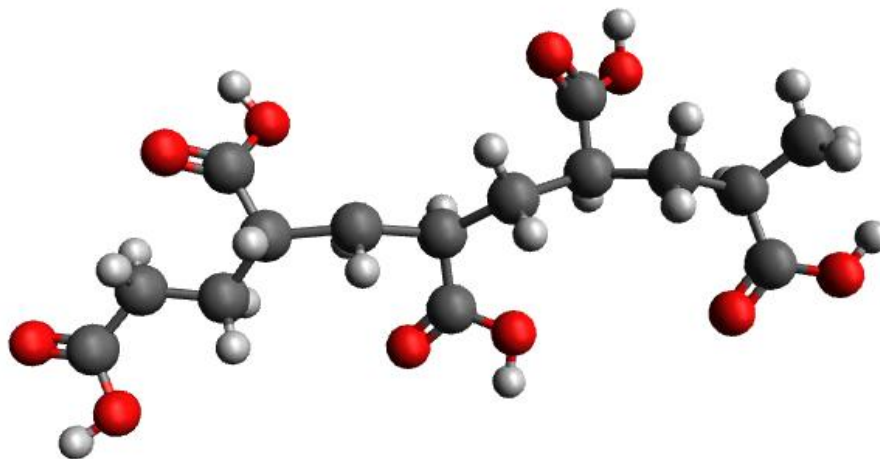
**Figure 18.** Structure de la molécule de Vert de Malachite après optimisation



**Figure 19.** Structure de la molécule de Rose de Bengale après optimisation



**Figure 20.** Structure de la molécule de cellulose



**Figure 21.** Structure de la molécule de PAA

### IV.3. Discussion et interprétations des résultats :

#### IV.3.1. Calcul de Docking avec le programme USCF Chimera :

Le programme de calcul de docking (USCF Chimera) utilisé permet de calculer les interactions entre les modèles du ligand et du récepteur, les structures sont introduites avec le programme Avogadro. Après calcul des énergies de minimisation et la détermination des conformations les plus stables, ce programme permet de mettre les structures ensemble dans une cellule virtuelle et de calculer les interactions mises en jeu.

#### IV.3.2. Critères généraux de l'interprétation des interactions :

Les interactions entre  $2.5 \text{ \AA}$  et  $3.1 \text{ \AA}$  sont considérées comme de fortes interactions, celle entre  $3.1 \text{ \AA}$  et  $3.55 \text{ \AA}$  sont des interactions moyennes, et celles supérieures à  $3.55 \text{ \AA}$  sont très faibles [5], des distances très faibles inférieures à  $2,5 \text{ \AA}$  sont décrites comme des liaisons intermoléculaires très fortes (intimement liées) [6].

#### IV.3.3. Détermination des interactions dans les différents modèles par le programme USCF Chimera :

##### a) Interactions entre VM /5PAA et RB /5PAA :

Dans cette partie, l'étude est consacrée à deux types de Ligands, le vert de malachite qui est un élément cationique et le Rose de Bengale qui représente un élément anionique avec le récepteur 5PAA.

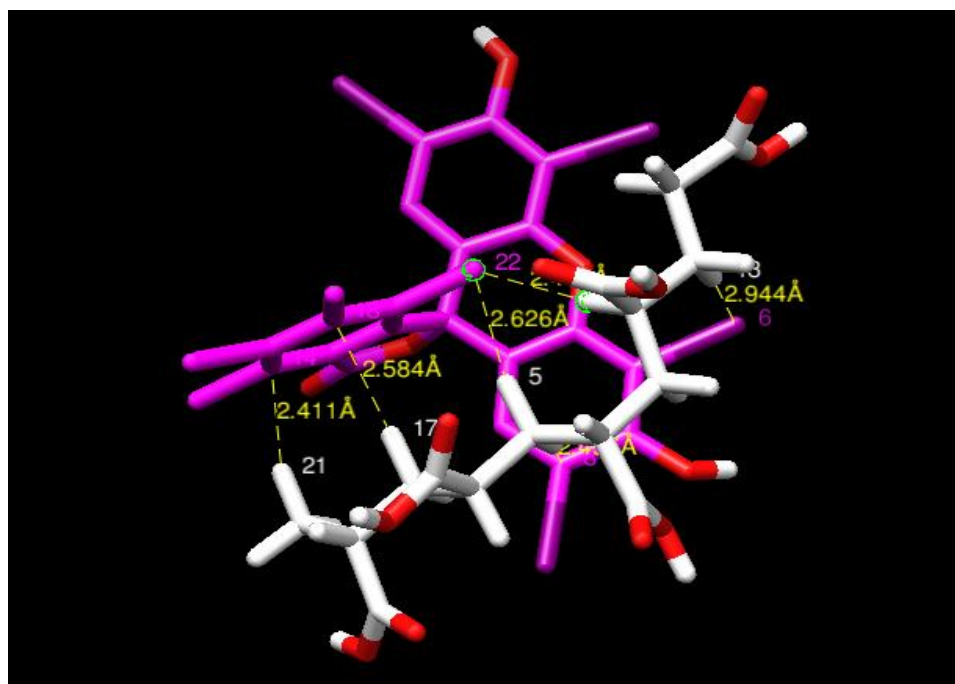
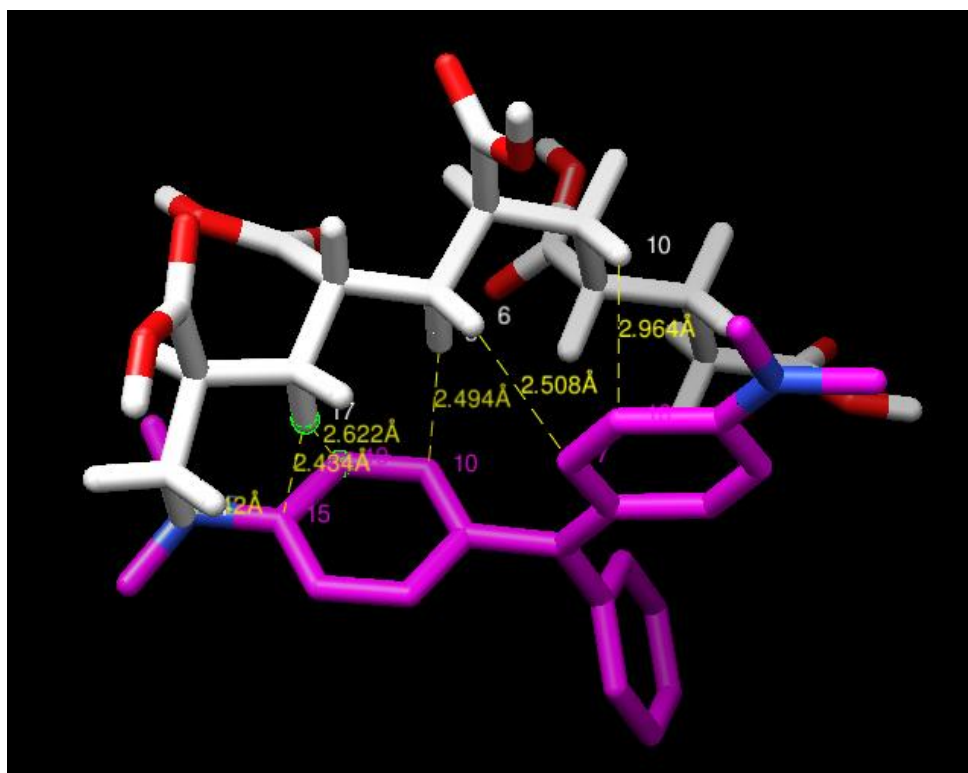


Figure 22. Structure des molécules Rose de Bengale/5PAA

Chapitre 3. Application : Etude par Modélisation Moléculaire  
de la rétention d'un colorant par un gel (Cellulose /PAA)

**Tableau 3.** Résultats des interactions Rose de Bengale/5PAA

Modèles	Ligands	Récepteurs	Liaisons	Distances (Å)
1	Rose de Bengale	5PAA	C <sub>14</sub> -H <sub>21</sub>	2.411
			C <sub>8</sub> -H <sub>6</sub>	2.495
			I <sub>6</sub> -H <sub>13</sub>	2.944
			C <sub>18</sub> -H <sub>17</sub>	2.584
			Cl <sub>22</sub> -H <sub>5</sub>	2.626
			Cl <sub>22</sub> -H <sub>29</sub>	2.402
			C <sub>4</sub> -H <sub>16</sub>	2.631



**Figure 23.** Structure des molécules Vert de Malachite/5PAA

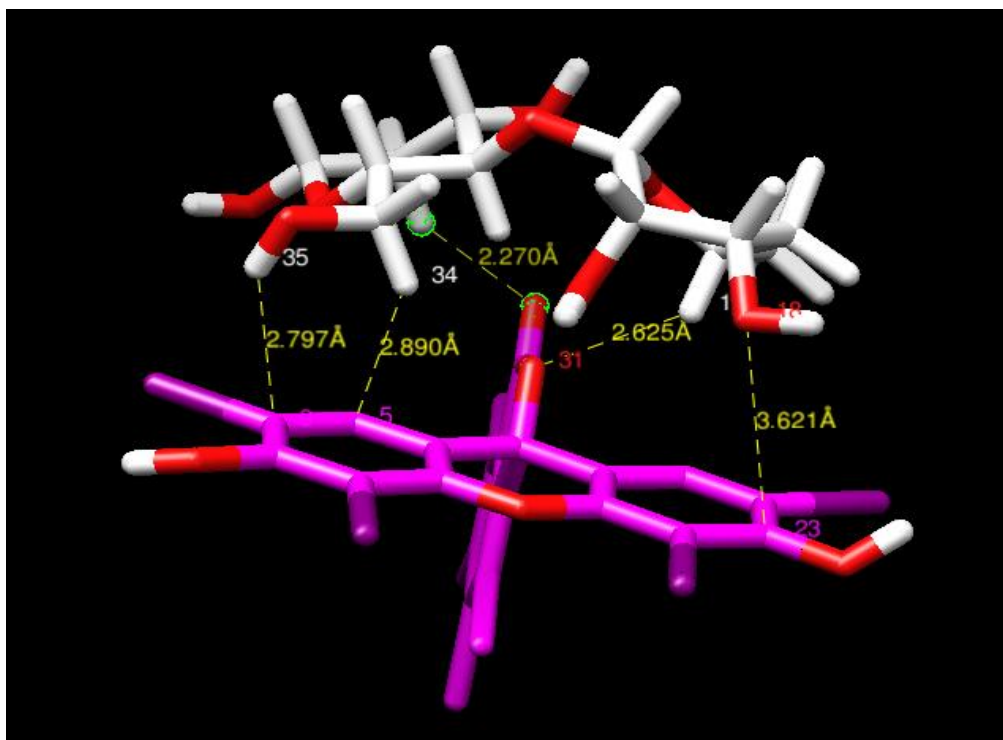
**Tableau 4.** Résultats des interactions Vert de Malachite/5PAA

Modèles	Ligands	Récepteurs	Liaisons	Distances (Å)
2	Vert de Malachite	5PAA	C <sub>15</sub> -H <sub>17</sub>	2.434
			C <sub>10</sub> -H <sub>5</sub>	2.494
			C <sub>16</sub> -H <sub>10</sub>	2.964
			C <sub>7</sub> -H <sub>6</sub>	2.508
			N <sub>25</sub> -H <sub>21</sub>	2.742
			C <sub>19</sub> -H <sub>17</sub>	2.622
			C <sub>11</sub> -H <sub>29</sub>	2.840

Suite à ces résultats, on déduit que le récepteur 5PAA attire les deux colorants de la même façon qu'il soit anionique ou cationique avec un critère d'interaction fort .Il n'y a pas d'attraction préférentielles.

**b) Interactions entre VM /Cellulose et RB /Cellulose :**

Dans cette partie, l'étude est consacrée a deux types de Ligands, le vert de malachite qui est un élément cationique et le Rose de Bengale qui représente un élément anionique avec le récepteur cellulose.

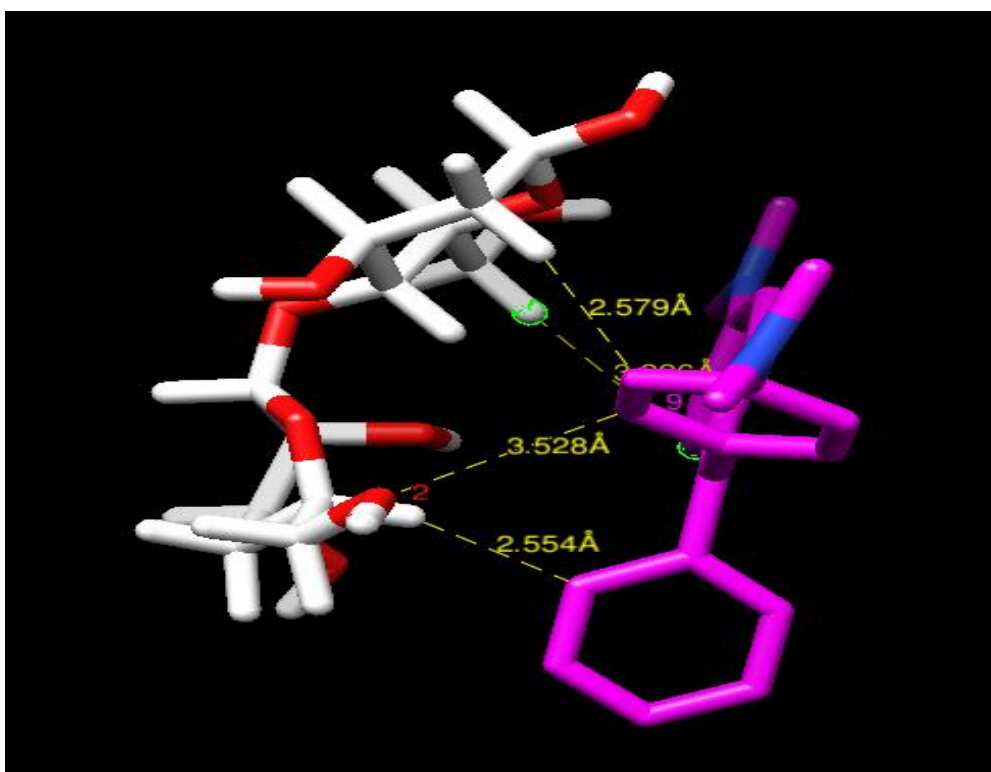


**Figure 24.** Structure des molécules Rose de Bengale/Cellulose



**Tableau 5.** Résultats des interactions Rose de Bengale/Cellulose

Modèles	Ligands	Récepteurs	Liaisons	Distances (Å)
3	Rose de Bengale	Cellulose	O <sub>33</sub> -H <sub>17</sub>	3.089
			C <sub>5</sub> -H <sub>35</sub>	3.458
			C <sub>1</sub> -H <sub>34</sub>	2.928
			C <sub>5</sub> -H <sub>34</sub>	2.890
			O <sub>31</sub> -H <sub>14</sub>	2.625
			C <sub>9</sub> -H <sub>35</sub>	2.797
			O <sub>30</sub> -H <sub>30</sub>	2.270



**Figure 25.** Structure des molécules Vert de Malachite/Cellulose



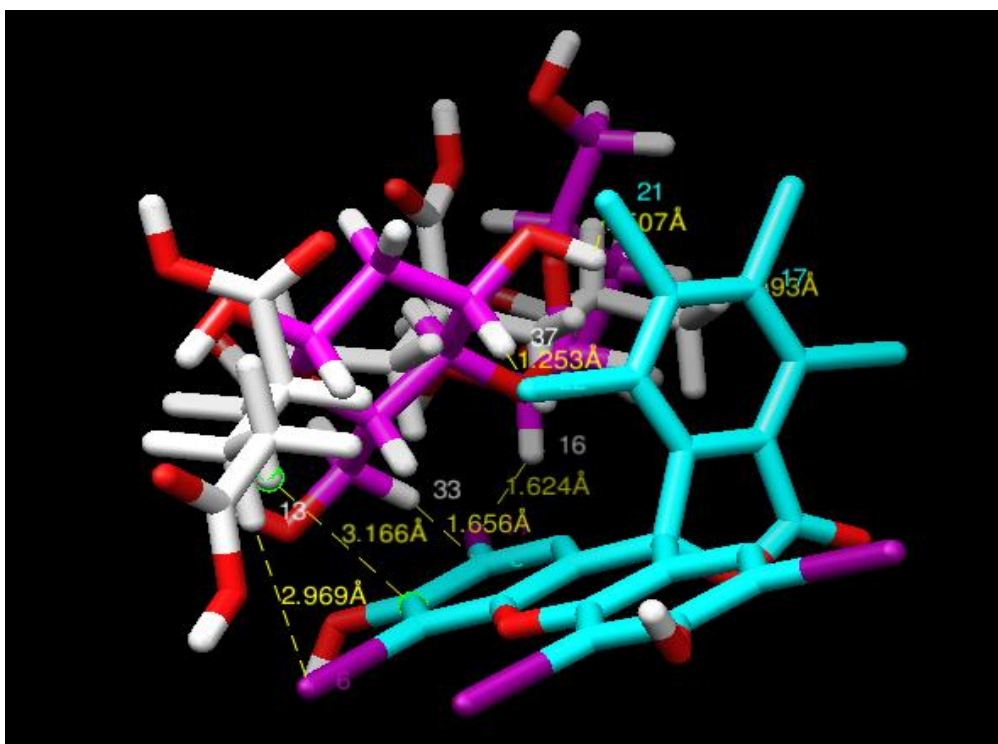
**Tableau 6.** Résultats des interactions Vert de Malachite/Cellulose

Modèles	Ligands	Récepteurs	Liaisons	Distances (Å)
4	Vert de Malachite	Cellulose	C <sub>9</sub> -O <sub>2</sub>	3.728
			C <sub>8</sub> -H <sub>17</sub>	3.104
			C <sub>6</sub> -H <sub>14</sub>	2.554
			C <sub>6</sub> -H <sub>26</sub>	2.920
			C <sub>18</sub> -H <sub>30</sub>	2.579
			C <sub>7</sub> -H <sub>34</sub>	2.997
			C <sub>16</sub> -H <sub>35</sub>	2.730

Suite à ces résultats, on déduit que le récepteur cellulose attire les deux colorants de la même façon qu'il soit anionique ou cationique. Les interactions sont fortes mais moins importante comparant à la molécule 5 PAA.

**c) Interactions entre VM /Cellulose/5PAA et RB/Cellulose/5PAA :**

Quant à cette partie, l'étude est consacrée au deux types de Ligands, le vert de malachite qui est un élément cationique et le Rose de Bengale qui représente un élément anionique avec le récepteur Cellulose/5PAA.

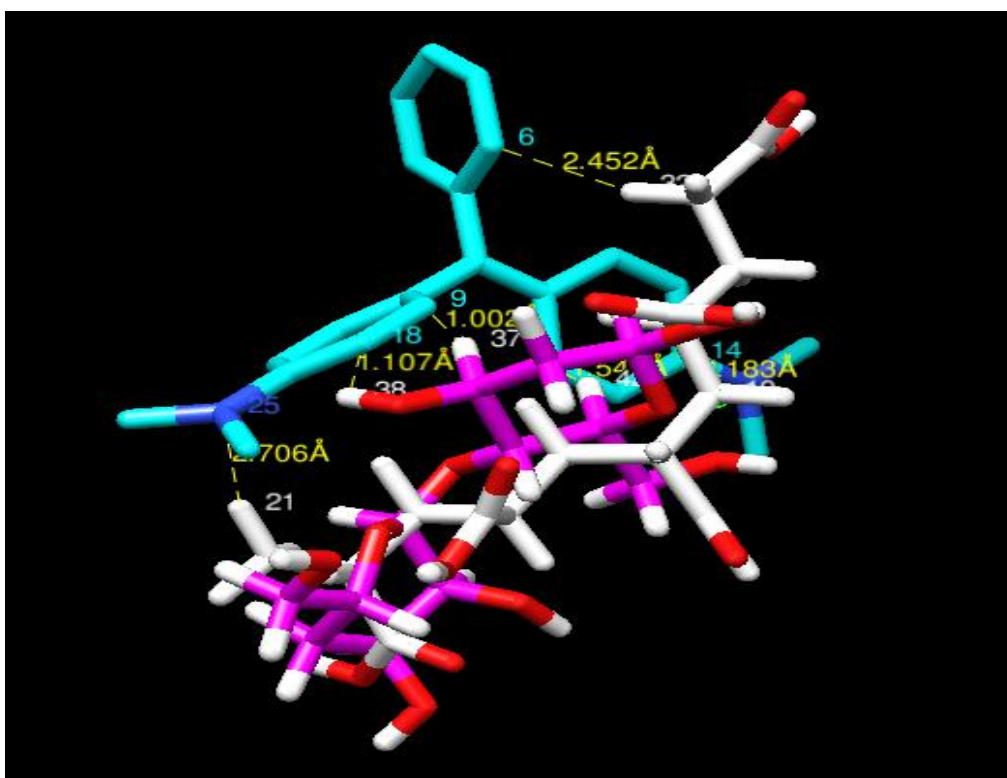


**Figure 26.** Structure des molécules Rose de Bengale/Cellulose/5PAA

Chapitre 3. Application : Etude par Modélisation Moléculaire  
de la rétention d'un colorant par un gel (Cellulose /PAA)

**Tableau 7.** Résultats des interactions Rose de Bengale/Cellulose/5PAA

Modèles	Ligands	Récepteurs	Liaisons	Distances (Å)
5	Rose de Bengale	Cellulose/5PAA	Cl <sub>21</sub> -H <sub>38</sub>	1.507
			Cl <sub>22</sub> -H <sub>37</sub>	1.253
			I <sub>11</sub> -H <sub>16</sub>	1.624
			C <sub>17</sub> -H <sub>21</sub>	2.493
			I <sub>6</sub> -H <sub>13</sub>	2.969
			C <sub>4</sub> -H <sub>10</sub>	3.166



**Figure 27.** Structure des molécules Vert de Malachite/Cellulose/5PAA

**Tableau 8.** Résultats des interactions Vert de Malachite/Cellulose/5PAA

Modèles	Ligands	Récepteurs	Liaisons	Distances (Å)
6	Vert de Malachite	Cellulose/5PAA	C <sub>18</sub> -H <sub>38</sub>	1.107
			C <sub>9</sub> -H <sub>37</sub>	1.002
			C <sub>7</sub> -H <sub>42</sub>	1.541
			N <sub>25</sub> -H <sub>21</sub>	2.706
			C <sub>6</sub> -H <sub>32</sub>	2.452
			C <sub>14</sub> -H <sub>10</sub>	3.183

Les récepteurs Cellulose/5PAA sont intimement liées formant une seule entité valant au gel qui a été fait par SERGHINE Meriem, dont les résultats montrent qu'ils possèdent un meilleur effet attracteur.

Ces Résultats théoriques confirment les résultats expérimentaux obtenus auparavant par l'étudiante SERGHINE Meriem.

**Références bibliographiques :**

- [1] N. Serghine, “*Etude de la rétention de colorant par différents réseaux de polymères acryliques-Corrélation structure propriétés*”, Mémoire de Master chimie des Matériaux, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, (2020)
- [2] F. Merzouk, “ *Etude expérimentale et conformationnelle d'un hydrogel à base de cellulose: Application à la dépollution des eaux usées par un colorant* ”, Mémoire de Master en Physique, Université de Tlemcen, 2019
- [3] C.Etchebest , *Modélisation Moléculaire De Complexe Tubuline/Ligand*, Vol. Université d'Evry-Val-d'Essonne, 2012
- [4] J.A.Chemelle , *Etude par modélisation moléculaire de l'effet allergène des antibiotiques de la famille des  $\beta$ -Lactamines*. Université Claude Bernard-Lyonn,2010
- [5]W.Soufi et al, « *The complementarily Effect For Phosphate inhibitors* » *Advances in molecular imaging*,1,17-23, 2011
- [6] G.A.Jeffrey, Oxford University Press, USA,1997

# **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail de mémoire de master était de passer en revue les méthodes de modélisation moléculaire avec un historique et une étude bibliographique des principales méthodes et présenter quelques exemples de travaux de modélisation appliqués dans les polymères.

La modélisation moléculaire consiste à construire des modèles des molécules ou d'ensemble de molécules, dans le but de mieux en comprendre la structure et les autres propriétés physico-chimiques.

Du point de vue du chimiste (ou polymériste), une molécule est un assemblage d'atomes liés entre eux par les liaisons chimiques. Il existe différents types de modèles qui peuvent être hiérarchisés:

-si on veut pouvoir rendre compte de la réactivité d'une molécule vis-à-vis d'une autre, la description devra prendre en compte explicitement les électrons. On aura recours à des méthodes *ab initio*, DFT ou encore semi-empiriques, basées sur la mécanique quantique (QM).

-si on s'intéresse seulement à la géométrie des molécules et aux énergies relatives de leurs conformations, un modèle d'atomes reliés par les liaisons entre lesquels s'exercent des interactions pourra suffire. On utilisera la mécanique classique via des simulations de mécanique moléculaire (MM) ou de dynamique moléculaire.

-si l'objet d'étude est un système macromoléculaire complexe, éventuellement composé de bio-molécules (protéines ou biopolymères) en interaction, il pourra être nécessaire de faire appel à des descriptions non homogènes (QM/MM) ou très simplifiées (docking, méthodes gros-grains).

Dans notre cas, comme application de ces méthodes, on s'est intéressé à "Calcul de Modélisation Moléculaire d'un Système de Gel/Colorant". Le gel étudié est constitué de Cellulose et de Poly(acide acrylique) interpénétrés et les colorants sont le Vert de Malachite (VM) et le Rose de Bengale (RB). Ce système a fait l'objet d'un travail expérimental de master et les résultats obtenus ont montré que le gel retient bien les deux types de colorants cationique (VM) et anionique (RB). Les études entreprises avec le programme de modélisation de docking (USCF Chimera) pour des modèles différents de ligand et de récepteur ont fourni des résultats très intéressants concernant des interactions très fortes entre les deux colorants et le gel ce qui confirme les résultats expérimentaux concernant la rétention des colorants par le gel considéré.

La modélisation moléculaire s'avère être un outil puissant et incontournable dans les études des nouveaux matériaux pour prédire la structure tridimensionnelle et les propriétés physico-chimiques.

## Résumé :

Dans ce travail on présente une revue bibliographique des méthodes de calculs de la modélisation moléculaire des polymères, comme application de calculs on choisi un travail de recherche récent concernant un matériau polymérisée de type polymères interpénétrés à base de cellulose (polymère naturel) et de poly( acide acrylique) utilisé pour la rétention de colorant. Pour mieux élucider ce phénomène on a utilisé un programme de MM (USCF Chimera), pour un modèle gel/colorant, les résultats de calculs confirment les donnés expérimentaux qui stipule que le gel retient bien les colorants de type cationique (VM) et anionique (RB) et montre de façon explicite les types d'interaction entre le gel et le colorant.

Cette étude a permis de mettre en évidence les interactions existantes entre les atomes du modèle de réseau et les atomes du colorant considérés.

## Abstract :

In this work we present a bibliographical review of the calculation methods of molecular modeling of polymers, as an application of calculations we chose a recent research work concerning a polymerized material of the type interpenetrating polymers based on cellulose (natural polymer) and poly ( acrylic acid) used for dye retention. To better elucidate this phenomenon, we used a program from MM (USCF Chimera), for a gel / dye, the results of calculations confirm the experimental data which stipulates that the gel well retains cationic (VM) and anionic ( RB) and explicitly shows the types of interaction between gel and dye. This study made it possible to highlight the existing interactions between the atoms of the lattice model and the atoms of the dye considered.

## خلاصة:

في هذا العمل ، نقدم مراجعة ببليوغرافية لطرق حساب النمذجة الجزيئية للبوليمرات ، كتطبيق للحسابات ، اخترنا عملاً بحثياً حديثاً يتعلق بمادة مبلمرة من نوع البوليمرات المتداخلة القائمة على السليلوز (البوليمر الطبيعي) والبولي (حمض الأكريليك) تستخدم للاحتفاظ بالصبغة. لتوضيح هذه الظاهرة بشكل أفضل ، استخدمنا برنامجاً من (USCF MM Chimera) ، لنموذج هلام / صبغ ، تؤكد نتائج الحسابات التجريبية التي تنص على أن الهلام يحتفظ جيداً بالكاتيونية (VM) والأنيونية (RB) وبشكل صريح يوضح أنواع التفاعل بين الجل والصبغة. أتاحت هذه الدراسة إبراز التفاعلات الموجودة بين ذرات النموذج الشبكي وذرات الصبغة المعتمدة.