



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

**M<sup>elle</sup> HORRI Asmaa**

Sur le thème

---

## **Etude de la solvation de réseaux de polymères à base de monomères acryliques.**

---

Soutenu publiquement le 03 octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Hocine ZIANI CHERIF	MCA	Université de Tlemcen	Président
Mr Mohammed Salah Eddine HAMROUN	MRB	CRAPC Tipaza	Examinateur
Mr Kamel Eddine BOUDRAA	MCA	Université de Saida	Encadrant

*Année Universitaire : 2019 ~ 2020*

# ❧ *REMERCIEMENTS* ❧

Louange à Dieu, qui m'a donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, de l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen dirigé par Monsieur le directeur **ABD ELKADDER BERRAYAH**.

J'adresse une attention particulière à Monsieur, **KAMEL EDDINE BOUDRAA**, docteur à l'Université de Saïda pour m'avoir guidée durant mon travail. Ces conseils et sa disponibilité entière ont permis à cette recherche de prendre forme.

J'exprime ma profonde gratitude à Mr. **HOCINE ZIANI CHERIF** maître de conférences A à l'Université de Tlemcen qui a honoré notre travail en acceptant la présidence du jury.

Je voudrai également remercier Mr. **MOHAMMED SALAH EDDINE HAMROUN** maître de conférences A pour avoir accepté de revoir mon travail et pour ses remarques enrichissantes.

Mes remerciements vont également à mes collègues et à tous mes amis ayant montré un bon souvenir et une agréable expérience durant toute la période de ma formation, enfin j'adresse mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

❧ *Dédicaces* ❧

*Je dédie ce travail à mes chers parents : que seulement avec leurs sacrifices incessants ; m'ont donné un espoir énorme de vivre les moments les plus précieux*

*A*

*Ma chère sœur « SOUMIA »*

*A*

*Mes frères « MOHAMED AMIN, SALAH EL  
DINNE, ABD ALMOUMEN*

*A*

*Tous ceux qui me sont chers*

# *Sommaire*

## **LISTE DES FIGURES**

## **LISTE DES TABLEAUX**

## **INTRODUCTION GENERALE.....01**

## **CHAPITRE I « LA MODELISATION MOLECULAIRE »**

I.1. Introduction.....	05
I.2. La mécanique quantique.....	05
I.2.1. La méthode ab initio.....	05
I.2.2. Les méthodes semi-empiriques.....	05
I.3. La mécanique moléculaire.....	06
I.3.1. Champ de force.....	06
I.3.2. Différents champs de forces en mécanique moléculaire.....	07
I.3.2.1. Les différentes énergies.....	08
a) Énergie d'élongation (liaison).....	08
b) Énergie de flexion.....	08
c) Énergie de torsion (déformation des angles dièdres).....	09
d) Énergie entre les atomes non liés.....	09
I.3.3 Minimisation de l'énergie potentielle.....	12
I.4 Dynamique moléculaire.....	12
I.4.1 Principe.....	13
I.4.2 Durée de l'étape d'intégration.....	14
I.4.3 Conditions aux limites périodiques.....	14
I.4.4 Différents ensembles appliqués à la dynamique moléculaire.....	15
I.4.4.1 Ensemble canonique NVT.....	15
I.4.4.2 Contrôle de la pression (ensemble NPT).....	16

Référence.....	17
----------------	----

## **CHAPITRE II « LA SOLVATATION »**

II.1 Introduction.....	20
II.2. Le polyacrylamide (PAAm).....	20
II.2.1. Applications industrielle du PAAm.....	21
II.2.2. Inconvénients des utilisations de PAAm.....	21
II.3. L'Acide Poly Acrylique (PAA).....	21
II.3.1. Applications industrielle du PAA.....	21
II.3.2. Inconvénients des utilisations de PAA.....	22
II.4. Solvant.....	22
II.4.1. Classification des solvants.....	22
II.4.1.1. Selon leur composition.....	22
II.4.1.2. Selon leur structure moléculaire.....	23
II.4.2. La molécule d'eau.....	24
II.5. La solvation.....	25
II.5.1. Couche de solvation.....	25
II.5.2. Nombre de solvation.....	26
II.5.3. Etude de la solvation par les méthodes théoriques.....	26
II.5.3.1. Solvation explicite.....	27
II.5.3.2. Solvation implicite.....	28
II.6. Énergie libre de solvation.....	28
II.6.1. Méthode des paramètres de couplage (Coupling parameter method).....	29
II.6.2. Intégration thermodynamique (Thermodynamic integration).....	29
II.6.3. Cycle thermodynamique (Thermodynamic cycle).....	30
Référence.....	32

## **CHAPITRE III « RESULTATS ET DISCUSSIONS »**

III-1. Introduction.....	35
--------------------------	----

III-2. Description du logiciel de simulation.....	35
III-3. Identification des polymères.....	35
III-4. Première partie : sans solvant.....	36
III-4.1. Minimisation de l'énergie et optimisation de la structure.....	36
III-5. Deuxième partie : La solvation des polymères.....	38
III-5.1. Minimisation de l'énergie et optimisation des structures.....	39
III-6. Analyse qualitative.....	41
III-7. Etude de gonflement.....	42
III-8. Energie libre de solvation.....	43
Référence.....	45
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>47</b>

# *Table des figures*

## **CHAPITRE 1 :**

<b>Figure I.1:</b> Energie de liaison.	08
<b>Figure I.2:</b> Énergie de flexion.	08
<b>Figure I.3:</b> Angle de valence entre trois atomes.	09
<b>Figure I.4:</b> Énergie de torsion.	09
<b>Figure I.5:</b> Énergie d'interaction électrostatique.	10
<b>Figure I.6:</b> L'angle dièdre impropre est défini comme l'angle entre les plans ABC et BCD	10
<b>Figure I.7:</b> Courbe énergétique VdW.	11
<b>Figure I.8:</b> représentation minimale, globale et locale.	12
<b>Figure I.9:</b> Conditions périodiques illustrées en 2 dimensions avec une boîte cubique [23]	15
<b>Figure I.10:</b> Déformation d'une boîte de simulation dans les assemblages NPT et N $\sigma$ T [29]	16

## **CHAPITRE 2 :**

<b>Figure II.1:</b> Structures chimiques du monomère (AAm) et du polymère (PAAm).	20
<b>Figure II.2:</b> Structures chimiques du monomère (AA) et du polymère (PAA).	21
<b>Figure II.3:</b> l'eau.	24
<b>Figure II.4 :</b> réaction soluté solvant.	25
<b>Figure II.5 :</b> Représentation graphique du cycle thermodynamique.	30

## **CHAPITRE 3 :**

<b>Figure III.1 :</b> la fenêtre principale du logiciel de simulation.	35
<b>Figure III.2:</b> Structure Poly AAm avec 50 UR (Cyan: Carbone ; Rouge: Oxygène ; Blanc : Hydrogène ; Bleu: Azote).	36

<b>Figure III.3:</b> Structure Poly AA avec 50 UR (Cyan: Carbone ; Rouge: Oxygène ; Blanc : Hydrogène).	36
<b>Figure III.4 :</b> Minimisation de l'énergie de la structure PAAM.	37
<b>Figure III.5 :</b> La conformation la plus stable du PAAM avec 50 (UR).	37
<b>Figure III.6 :</b> Minimisation de l'énergie de la structure PAA.	38
<b>Figure III.7 :</b> La conformation la plus stable du PAA avec 50 (UR).	38
<b>Figure III.8 :</b> Gauche : Structure PAAM sans solvant (sans molécules d'eau), Droite : Structure PAAM (en gris et bleu) immergée dans 2000 molécules d'eau.	39
<b>Figure III.9 :</b> Gauche : Structure PAA sans solvant (sans molécules d'eau), Droite : Structure PAA (en gris) immergée dans 2000 molécules d'eau.	39
<b>Figure III.10 :</b> Minimisation de l'énergie de la structure PAAM immergée dans l'eau.	40
<b>Figure III.11 :</b> Minimisation de l'énergie de la structure PAA immergée dans l'eau.	40
<b>Figure III.12 :</b> Gauche : énergie potentielle du PAAM et PAA sans solvant ; Droite : énergie potentielle du PAAM et PAA avec solvant.	41
<b>Figure III.13 :</b> représentation du phénomène de gonflement du PAAM avec Eau.	42
<b>Figure III.14 :</b> représentation du phénomène de gonflement du PAA avec Eau.	42
<b>Figure III.15 :</b> Variation de l'énergie libre de solvation des polymères PAAM et PAA dans l'eau en utilisant la méthode des paramètres de couplages.	43

# *Liste des tableaux*

## **CHAPITRE 1 :**

**Tableau II.1 :** listes de quelques solvants connus. 23

## **CHAPITRE 3 :**

**Tableau III.1 :** Résultats obtenus après optimisation des différentes structures. 37

**Tableau III.2 :** Résultats obtenus après optimisation. 40

**Tableau III.3 :** Différentes énergies obtenues après optimisation de la géométrie pour les différents systèmes. 41

**Tableau III.4:** Valeurs des différentes contributions d'énergie libre de solvation. 43

# ***Introduction générale***

Bien que relativement nouveaux sur la scène de la science des matériaux, les polymères sont devenus omniprésents au cours du siècle dernier [1]. En fait, depuis la seconde guerre mondiale, les matériaux polymères représentent le segment de l'industrie chimique qui connaît la plus forte croissance. Comme le mot lui-même le suggère, les polymères sont des matériaux composés de nombreuses molécules ou parties qui donnent naissance à de longues chaînes [2].

Les polymères constituent une classe unique de matériaux ayant des applications très variées. Il existe cinq grands domaines d'application des polymères : les plastiques, les caoutchoucs ou élastomères, les fibres, les finitions de surface et les revêtements de protection, et les adhésifs. Ainsi que ces polymères présentent des applications intéressantes dans divers domaines tels que la biotechnologie et la pharmacie [3], notamment dans l'élaboration des supports de médicaments à libération contrôlée [4]. Des efforts sont toujours consacrés à la compréhension de ces matériaux et à l'amélioration de leurs propriétés pour répondre aux besoins industriels, mais de plus en plus de polymères sont appliqués à un large éventail de questions, et certainement en termes de développement de nouveaux matériaux. Ils sont le matériel le plus recherché aujourd'hui [5]. En raison de leur comportement en tant que matériaux est différent de celui des métaux et autres matériaux à faible poids moléculaire. En conséquence, un grand pourcentage de chimistes et des ingénieurs travaillent dans le domaine des polymères, ce qui nécessite un cours formel en la science des polymères.

Aujourd'hui la modélisation moléculaire est devenue un outil destiné aux chercheurs préoccupés par la structure et la réactivité des molécules. D'une part, la compréhension théorique du matériau modélisé et de tester de nouvelles approches permettant de mieux comprendre le comportement local de ces systèmes ; d'autre part, de prédire le comportement du matériau sous certaines conditions. La modélisation moléculaire se développe rapidement en fonction de ses applications dans de nombreux domaines de recherche. Il s'agit donc d'une des principales techniques utilisées dans un large éventail d'applications, telles que la conception de médicaments, les biomatériaux, les matériaux émergents et la spectroscopie. Les méthodes de modélisation moléculaire sont complémentaires aux méthodes expérimentales et permettant de mieux comprendre le comportement macroscopique ou microscopique des matériaux et de prédire certaines propriétés physico-chimiques, optiques et thermodynamiques.

L'objectif de ce travail est d'étudier la solvation dans l'eau de deux polymères hydrophiles qui sont des polyacrylamides (PAAm) et Acides poly Acryliques (PAA). Les différents outils de la modélisation moléculaire (dynamique moléculaire) sont utilisés pour mener à bien cette tâche. La géométrie et les paramètres énergétiques de ces polymères nous aideront à discuter de la stabilité de ces derniers dans cas le isolé, et en boîte à solvant.

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

- Le premier chapitre est réservé à une description sur les différentes méthodes de modélisation moléculaire,
- Dans le deuxième chapitre nous avons donné une étude bibliographique sur les polyacrylates (PAAm) et (PAA), leurs structures et leurs domaines d'applications, ainsi que la présentation des modèles méthodes théoriques, pour l'étude de la solvation des polyacrylates,
- Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus par modélisation moléculaire et leurs discussions. Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale qui englobe les résultats obtenus.

**Référence :**

- [1] CHRISTOPHER S. BRAZEL, STEPHEN L. ROSEN, « FUNDAMENTAL PRINCIPLES OF POLYMERIC MATERIALS », Third Edition; 2012
- [2] Calhoun, A., and Peacock, A., Polymer Chemistry – Properties and Applications, Hanser Publishers, Munich (2006).
- [3] J. Biomed. Mater.Res., 27 (1993) 1243. Int. J. Pharm., 308 (2006) T. Okano, N. Yamada, H. Sakai, Y. Sakurai,
- [4] Int. J. Pharm., 308 (2006) Y.Y. Liu, X.D. Fan, B.R. Wei, Q.F. Si, W.X. Chen, L. Sun., 205
- [5] Tim A. Osswald, Georg Menges, «Material Science of Polymers for Engineers», 3<sup>rd</sup> Edition; 2012

# **Chapitre I :**

## ***La modélisation moléculaire***

## **I.1.Introduction :**

Grâce à l'évolution de l'informatique, la modélisation moléculaire est devenue un outil indispensable dans la recherche scientifique actuelle et plus particulièrement dans la science des polymères. La modélisation moléculaire a pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules. C'est une technique permettant, non seulement de représenter les propriétés et les réactions chimiques mais aussi de manipuler les modèles des structures en deux ou trois dimensions.

Les méthodes de calcul et les méthodes théoriques appliquées dans la modélisation moléculaire peuvent être relativement simple et utilisable rapidement. Ces méthodes peuvent être classées en trois catégories[1]: *méthodes quantiques, méthodes moléculaires mécanique et dynamique moléculaire.*

## **I.2.La mécanique quantique :**

La mécanique quantique est une expansion de la théorie quantique, issue des travaux de Planck, leur interprétation par Einstein et leur application à la théorie atomique par Bohr et Somerfield. Elle déroule la quantification de certaines quantités (énergie, moment cinétique) et fait ressortir le principe d'exclusion de Pauli.

L'objectif principal de la mécanique quantique est de déterminer l'énergie et la distribution électronique [2]. Cette méthode présente un avantage majeur, elle utilise un nombre minimum d'approximations et considère explicitement les électrons de la molécule étudiée, et son principal inconvénient est que cette méthode généralement longue et coûteuse mais reste la méthode de référence pour calculer les propriétés moléculaires. Ces principales variantes sont : la méthode de Hückel qui permet d'interpréter une grande partie de la réactivité chimique [3]. Les méthodes auto-consistantes s'appuient sur plus de calculs plus élaborés que la méthode de Hückel. Deux variantes sont distinctes :

### ***I.2.1.La méthode ab initio:***

Est une méthode non empiriques, coûteuse en temps de calcul et il n'y a pas d'approximations à faire sauf celle de Born Oppenheimer et l'approximation CLOA.

### ***I.2.2.Les méthodes semi-empiriques:***

Nécessitent des données pour calculer les termes énergétiques les plus difficiles. Les méthodes semi-empiriques ne considèrent que les électrons de la couche de valence (les électrons des couches internes sont inclus dans le cœur nucléaire). Les méthodes sur la densité fonctionnelle de la TFD utiliser une expression de l'énergie électronique E en fonction de la densité

électronique  $\rho$ . La taille de systèmes traités par des méthodes quantiques est fortement tributaire des ressources machines et dépasse rarement la centaine d'atomes [4-5].

### **I.3.La mécanique moléculaire:**

La mécanique moléculaire (également connue sous le nom de méthodes des champs de force), est apparue en 1930 [6], ignore les mouvements électroniques et calcule l'énergie en fonction des positions nucléaires uniquement. Elle est donc invariablement utilisée pour effectuer des calculs sur des systèmes contenant un nombre important d'atomes. Dans certains des cas les champs de force peuvent fournir des réponses aussi précises que le quantum le plus élevé des calculs mécaniques, en une fraction du temps de l'ordinateur. Cependant, la mécanique moléculaire ne peut bien sûr pas fournir des propriétés qui dépendent de la distribution électronique dans une molécule.

La mécanique moléculaire est basée sur un modèle assez simple des interactions au sein d'un système avec les contributions de processus tels que l'étirement des liens. Même lorsque des fonctions simples (loi de Hooke) sont utilisées pour décrire ces contributions que le champ de force peut effectuer tout à fait de manière acceptable et représenter les variations de l'énergie potentielle avec la géométrie moléculaire [7]. La transférabilité est un attribut clé d'un champ de force, car elle permet de définir un ensemble de paramètres développé et testé sur un nombre relativement restreint de cas pour être appliqué à un éventail des problèmes. En outre, les paramètres développés à partir des données sur les petites molécules peuvent être utilisés pour étudier des molécules beaucoup plus grandes comme les polymères [8].

#### ***I.3.1.Champ de force :***

Le champ de force est le modèle mathématique représentant l'énergie potentielle d'une molécule en mécanique moléculaire. Le champ de force est à la base des techniques de simulation moléculaire. Il se compose de plusieurs fonctions d'énergie potentielle qui décrivent les interactions intermoléculaires et intramoléculaires:

$$E_{Total} = E_{intramoléculaire} + E_{intermoléculaire} \quad (I.1)$$

Les interactions entre les atomes liés ou intramoléculaires correspondent à la liaison, l'angle de valence, l'angle dièdre et l'énergie de torsion. Interactions entre les atomes non liés ou intermoléculaires telles que les interactions de Van Der Waals et les interactions électrostatiques ainsi que la liaison hydrogène [1]. Le potentiel représentant les liaisons ou les ponts hydrogène ne sont pas toujours décrits explicitement dans les champs de force. D'autres termes peuvent être utilisés pour compléter la description d'un champ de force tel que : termes croisés (lien - lien, lien - angle, angle - angle, lien -torsion, angle - torsion, ...) et les termes décrivant la déformation

à l'extérieur du plan. Donc L'énergie stérique est exprimée par les termes énergétiques suivants [9] :

$$E = E_{\text{stretching}} + E_{\text{bending}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{hydrogen}} \quad (\text{I.2})$$

- ✓ Le terme "stretching" représente l'allongement des liens.
- ✓ Le terme "bending" représente la variation des angles.
- ✓ Le terme "Torsion" représente l'énergie de torsion des angles dièdres.
- ✓ Le terme "VdW" représente les énergies d'interaction non covalente entre les atomes non liés.
- ✓ Le terme "Elec" désigne les énergies d'interaction électrostatique entre les atomes non liés.
- ✓ Le terme "Hydrogène" désigne les liaisons hydrogène.

Il est important de noter que les champs de force sont une approche purement empirique. Ils sont calculés, testés et affinés à partir de la spectroscopie [10-11], données cristallographiques [12], calculs de chimie théorique [13] et calculs ab-initio ou les calculs empiriques pour les charges [10]. Il est ainsi possible de trouver des champs destinés plus spécifiquement à la modélisation de petites molécules organiques.

Les champs de force sont mis en place dans de telle sorte que les différentes contributions permettent de reproduire une série de résultats. Un champ doit donc toujours être considéré comme une entité indivisible et il est exclu de combiner les termes et/ou les paramètres de deux champs dans l'espoir d'obtenir un meilleur ensemble [14].

En outre, le réglage vise souvent à permettre au champ de force de traiter de manière réaliste une classe particulière de composés. Il est ainsi possible de trouver des domaines destinés plus spécifiquement la modélisation de petites molécules organiques et de macromolécules [15], de nucléotides [16] ou encore complexes organométalliques [15]. Il est donc important de vérifier tout d'abord si le domaine choisi est adapté au système à étudier.

### ***1.3.2. Différents champs de forces en mécanique moléculaire :***

Différents champs de force utilisent le même type de termes énergétiques mais sont paramétrés dans des manières. Les champs de force dans la Mécanique Moléculaire peuvent être regroupés en trois classes principales [14] :

- ✓ Les champs de force contenant uniquement les termes harmoniques.
- ✓ Champs de force utilisant les termes d'ordre supérieur (cubique, quadratique ...).

- ✓ Les champs de force suggérés par Allinger et al [15] ne considèrent pas seulement les termes de la mécanique moléculaire mais aussi les effets chimiques tels que l'électronégativité.

### I.3.2.1. Les différentes énergies :

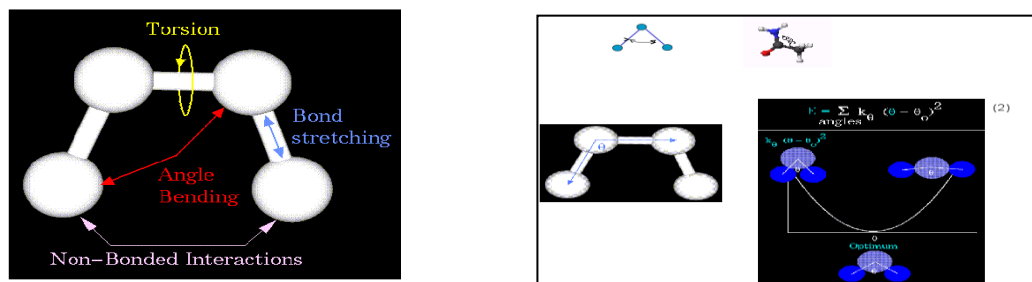
Les principaux termes énergétiques utilisés en mécanique moléculaire peuvent être exprimés comme suit :

#### a) Énergie d'élongation (liaison) :

Un terme quadratique est utilisé pour les interactions d'élongation de liaison :

$$E_{\text{bond}} = \sum_{\text{bond}} K_{\text{bond}} (r - r_0)^2 \quad \text{I.3}$$

Où :  $k_{\text{bond}}$  représente la constante d'allongement pour la liaison ou la rigidité considérée (en kcal.mol<sup>-1</sup>Å<sup>-1</sup>),  $r$  est la distance de séparation entre deux atomes,  $r_0$  est la liaison à l'équilibre. L'interaction entre deux atomes liés par une liaison covalente est comparable à celle de deux "boules" attachées par un ressort [17].



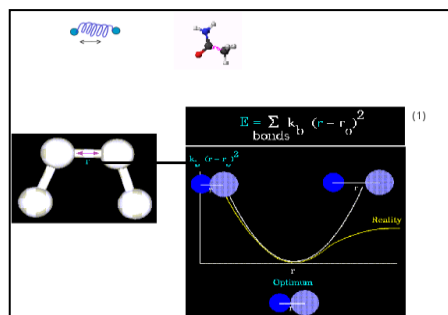
**Figure I.1:** Energie de liaison.

#### b) Énergie de flexion :

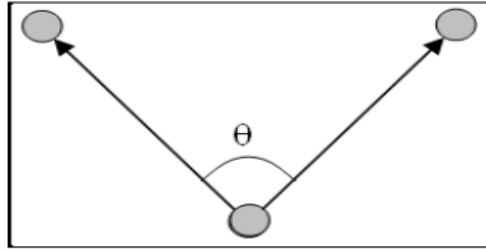
Cette énergie est l'énergie de déformation des angles de valence. Un terme harmonique est choisi pour décrire l'interaction des trois corps :

$$E_{\text{bending}} = \sum_{\text{bending}} K_{\text{bending}} (\theta - \theta_0)^2 \quad \text{(I.4)}$$

Avec :  $K$  est la constante de force de flexion (en kcal.mol<sup>-1</sup>),  $\theta$  est l'angle de valence entre deux liaisons et  $\theta_0$  est l'angle de valence de liaison à l'équilibre.



**Figure I.2:** Énergie de flexion.



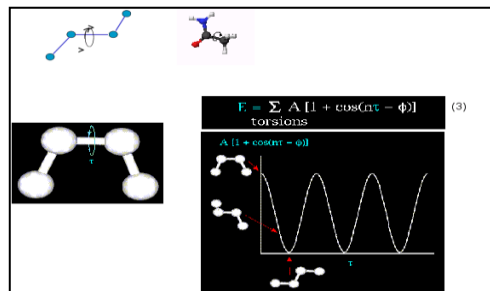
**Figure I.3:** Angle de valence entre trois atomes.

c) Énergie de torsion (déformation des angles dièdres) :

Le terme torsion est important dans les polymères, c'est le terme principal de la mobilité des chaînes moléculaires. Le terme correspond à la rotation d'une liaison BC selon l'angle dièdre  $\tau$  formée par quatre atomes consécutifs ABCD s'exprime sous la forme d'une fonction périodique développée dans la série de Fourier, elle prend la forme suivante :

$$E_{\text{torsion}} = \sum_{n=0} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\tau + \gamma)] \quad (\text{I.5})$$

L'expression de la contribution de chaque angle dièdre est un (ou plusieurs) terme(s) d'une fonction développée dans la série de Fourier.  $V_n$  est un terme énergétique ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ),  $\tau$  est l'angle de torsion,  $\gamma$  est le facteur de phase qui représente l'angle auquel l'énergie de torsion passe par un minimum, et  $n$  est le terme de multiplicité qui détermine le nombre de minima de la fonctionne lorsque l'angle tourne de  $360^\circ$ . L'énergie de torsion prend déjà en compte une partie des interactions entre les atomes non liés puisqu'il s'agit de quatre atomes. Ces interactions devront être pondérées dans l'expression des termes d'énergie entre les atomes non liés.



**Figure I.4:** Énergie de torsion.

d) Énergie entre les atomes non liés :

- *Énergie d'interaction électrostatique :*

Le terme électrostatique (ou *Coulomb*) en tenant compte non seulement des interactions ion - ion où les atomes portent des charges mais aussi toutes les autres interactions dites polaires. Dans ce dernier cas, les atomes ont des frais partiels ou ponctuels. Ces charges peuvent être ajustées pour reproduire le moment dipolaire de la surface de potentiel électrostatique obtenue par ab-initio mécanique quantique calculs. L'équation qui décrit ce type d'interaction est la suivante :

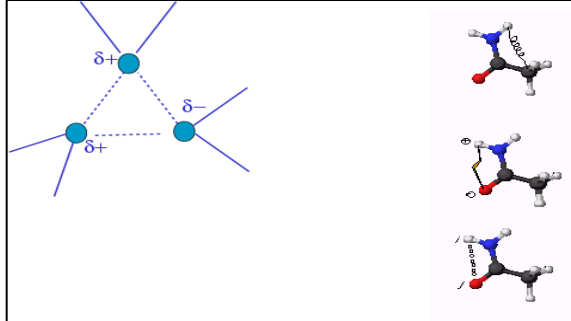
$$E_{\text{electrostatic}} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \quad (\text{I.6})$$

$E_{elec}$  : l'énergie électrostatique (en kcal.mol<sup>-1</sup>),

$q_i, q_j$  : charges partielles supportées par les deux atomes  $i$  et  $j$  en interaction (en C),

$r_{ij}$  distance de séparation des deux atomes  $i$  et  $j$  en interaction (en Å),

$\epsilon_0$  : la permittivité diélectrique du vide [17-19].

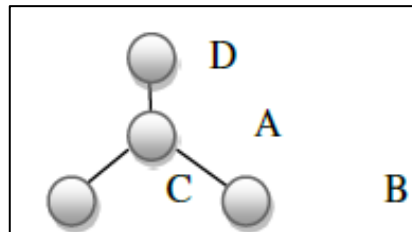


**Figure I.5:** Énergie d'interaction électrostatique.

- *Energie des angles dièdres incorrects :*

Le terme énergétique des torsions incorrectes non fixées donne la contribution énergétique des déformations des torsions incorrectes formées par trois liaisons. Une torsion incorrecte est par exemple l'angle formé par les plans ABC et BCD définis par la figure suivante. Les torsions impropres sont ainsi appelées parce que les quatre atomes impliqués ne sont pas liés de manière linéaire. Ce terme sert à maintenir la planéité de certains groupes tels que le groupe carbonyle :

$$E_{improper} = \sum_{i=1}^n k_w (w_i - w_0)^2 \quad (I.7)$$



**Figure I.6:** L'angle dièdre impropre est défini comme l'angle entre les plans ABC et BCD.

Où :  $K_\omega$  représente la constante de torsion,  $\omega$  est le mauvais angle dièdre et  $\omega_0$  représente l'angle dièdre idéal. Les torsions incorrectes sont ainsi appelées parce que les quatre atomes impliqués ne sont pas liés linéairement.

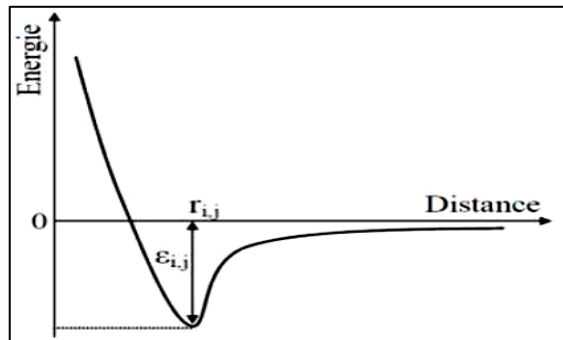
- *L'énergie d'interaction de Van Der Waals :*

Les interactions de Van Der Waals sont représentées par un potentiel en 6-12 dont l'expression est la suivante :

$$E_{VDW} = \sum_{ij} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (I.8)$$

L'expression de cette énergie se présente sous la forme d'un potentiel dit Lennard Jones 6-12. Le terme puissance 12 correspond aux paramètres du terme répulsif à courte distance c'est-à-dire les

deux noyaux ne peuvent pas se trouver au même endroit en même temps. Le terme la puissance 6 est le terme attractif à moyenne distance (forces de dispersion londoniennes, Keelson et Debye résultant de l'induction et de l'attraction de dipôles instantanés).



**Figure I.7:** Courbe énergétique VdW.

$\varepsilon_i$  représente la profondeur du puits Van Der Waals, la distance  $r_i$ , est la distance entre le l'atome  $i$  et  $j$  et  $r_0$  est la distance de Van Der Waals. Le terme  $-r_{i,j}$  représente l'attractivité dispersion de London entre deux atomes et celle de  $r_i$ , la répulsion due à l'exclusion de Pauli [20-21].

- *L'énergie des termes croisés :*

Il existe d'autres termes, appelés termes croisés, qui décrivent les interactions entre les premiers trois termes, c'est pourquoi on les appelle aussi étirage-cintrage, étirage-torsion, pliage-cintrage. Cela est particulièrement vrai pour l'accouplement élongation-flexion qui se traduit par la relation suivante :

$$E(1, \theta) = \frac{1}{2} \sum K_{i,j\theta_1} (l_{i,j} - l_{0i,j}) (\theta_{i,j} - \theta_{0i,j}) \quad (\text{I.9})$$

$K_i$ ,  $\theta_l$  : est le paramètre de couplage des angles de liaison par rapport aux liens  $i$  et  $j$  et  $l_{i,j} = l_i + l_j$  et  $l_{0i,j} = l_{0i} + l_{0j}$ .

- *Énergie de liaison de l'hydrogène :*

On considère généralement qu'il s'agit du type Lennard-Jones 12-6, et ils sont inclus dans tous les paires d'atomes.

$$U_{L-J} = \frac{c_{12}}{r^{12}} - \frac{c_6}{r^6} \quad (\text{I.10})$$

Le potentiel des Born-Mayer-Huggins :

$$U_{BMH} = A \exp(-BR) - \frac{c_6}{r^6} - \frac{c_8}{r^8} \quad (\text{I.11})$$

Est parfois utilisé lorsqu'il s'agit d'espèces polaires.  $B$  est un paramètre déterminé par la taille et la "douceur" d'un ion,  $C_6$  (différent de  $C_6$  dans le potentiel Lj) est lié aux interactions dipôle-dipôle, tandis que  $C_8$  est déterminé par les interactions dipôle-quadrupôle. Certains champs de force prévoient des dispositions spéciales pour les atomes liés à l'hydrogène ; ils les traitent

comme des interactions non liées mais ramènent le potentiel Lennard-Jones 12-6 pour AH B à une version 12-10.

$$U_{HB} = \frac{C_{12}}{R_{HB}^{12}} - \frac{C_{10}}{R_{HB}^{10}} \quad (\text{I.12})$$

D'autres auteurs estiment que les liaisons hydrogène sont des liaisons chimiques parfaitement respectables qui devrait être traité comme n'importe quel autre liaison. On leur donne donc une force constante et ainsi de suite.

### I.3.3 Minimisation de l'énergie potentielle :

En modélisation moléculaire, nous nous intéressons particulièrement aux points minimums à la surface de l'énergie.

Les arrangements énergétiques minimaux des atomes correspondent aux états stables du système ; tout s'éloigner d'un minimum donne une configuration avec une énergie plus élevée. Il peut y avoir un très grand nombre de minimums de minima sur la surface énergétique. Le minimum avec la très plus faible énergie est connu sous le nom de minimum énergétique global. Pour identifier les géométries de la qui correspondent à des points minimums sur la surface énergétique ; un algorithme de minimisation est utilisé. Il existe une vaste littérature sur ces méthodes et nous nous concentrerons donc sur celles qui sont les plus couramment utilisées dans la modélisation moléculaire. Le point le plus élevé du chemin entre deux minima est d'une importance particulière est connu sous le nom de point de selle, avec le l'arrangement des atomes étant la structure de transition. Les minima et les points de selle sont tous deux des points fixes sur la surface énergétique, où la dérivée première de la fonction énergétique est nulle par rapport à toutes les coordonnées.

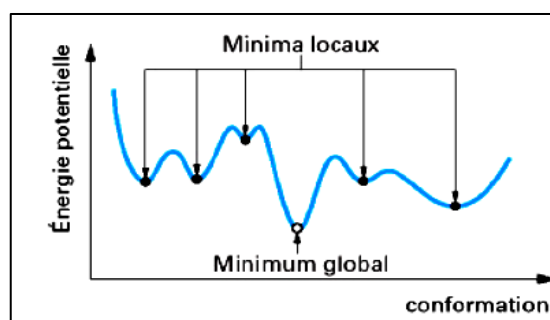


Figure I.8: représentation minimale, globale et locale.

### I.4 Dynamique moléculaire :

La dynamique moléculaire est une méthode largement utilisée pour étudier les systèmes avec un grand nombre d'atomes. Cette méthode donne la possibilité d'observer le comportement d'un système en fonction du temps [22]. En effet, l'énergie totale du système est décomposée en

énergie potentielle décrite par le champ de force et en énergie cinétique liée à la température du système. L'apport d'énergie cinétique sous forme de température fait que possible d'exciter le système et de lui faire quitter le minimum local atteint lors de la minimisation. La mécanique et la dynamique moléculaire partagent la même fonction énergétique potentielle (champ de force) pour décrire toutes les interactions interatomiques du système d'étude. Nous avons donc utilisé des expériences de dynamique moléculaire pour obtenir des structures stables et de faible énergie.

#### 1.4.1 Principe :

Chaque atome de la molécule est considéré comme une masse ponctuelle obéissant à la loi de l'action de la masse dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces exercées sur lui par les autres atomes comme une fonction du temps.

$$\vec{F}_i = \vec{a}_i \vec{m}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} \quad (\text{I.13})$$

$\vec{F}_i$  : Force vectorielle agissant sur l'atome  $i$ .

$m_i$  : masse de l'atome  $i$ .

$\vec{a}_i$  : accélération vectorielle de l'atome  $i$ .

$\vec{r}_i$  : Position de l'atome  $i$ .

Grâce aux vitesses et aux positions de chaque atome dans le temps, il est possible d'évaluer les données macroscopiques, telles que l'énergie cinétique et la température. L'énergie cinétique est calculée selon la formule :

$$E_c = \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m_i} \quad (\text{I.14})$$

Où  $p_i$  est l'impulsion de l'atome  $i$ .

La température est obtenue à partir de l'énergie cinétique par :

$$E_c = \frac{k_b T}{2} (3N - N_c) \quad (\text{I.15})$$

$K_b$  : Constante de Boltzmann.

$N_c$  : nombre de contraintes.

$3N - N_c$  : nombre total de degrés de liberté.

La force  $\vec{F}_i$  exercée sur un atome  $i$  en position  $r_i(t)$  est déterminée par dérivation de la fonction de potentiel :

$$\vec{F}_i = - \frac{d\vec{E}(r_1, \dots, r_n)}{dr_i(t)} \quad (\text{I.16})$$

$E$  : fonction de l'énergie potentielle totale de l'interaction.

$r_i$  : Coordonnées cartésiennes de l'atome  $i$ .

Les vitesses de chaque atome sont calculées à partir de la connaissance des accélérations atomiques :

$$\vec{a}_i = \frac{d\vec{v}_i}{dt} \quad (\text{I.17})$$

Et les positions des atomes sont calculées à partir des vitesses atomiques par la relation :

$$v_i = \frac{d\vec{r}_i}{dt} \quad (\text{I.18})$$

L'intégration de ces équations se fait en divisant la trajectoire en une série d'états séparés par des intervalles de temps très courts dont la longueur définit l'intégration step  $\Delta t$ , qui conduit à une trajectoire en fonction du temps. Connaître la vitesse et l'accélération de l'atome  $i$  à temps  $t$ , nous pouvons connaître sa position au temps  $t + \Delta t$  :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(\Delta t) + \frac{1}{2} a_i \Delta t^2 \quad (\text{I.19})$$

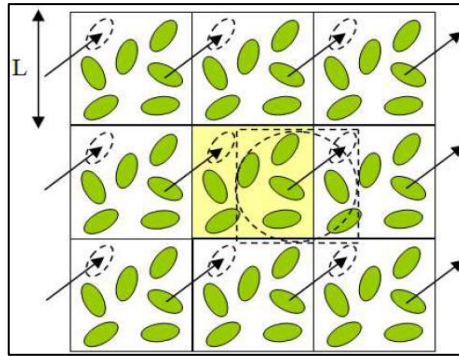
#### ***1.4.2 Durée de l'étape d'intégration :***

Les équations du mouvement sont résolues numériquement et propagées par des algorithmes relativement rapides.

Néanmoins, elles imposent une restriction sévère sur la durée de l'étape d'intégration. Un temps étape  $\Delta t$  qui est trop importante introduit des erreurs importantes dans l'évaluation de l'énergie et peut faire diverger la simulation. Les fréquences de vibration doivent également être prises en compte afin que  $\Delta t$  soit 10 à 20 fois plus petite que la période d'oscillation. En pratique, dans les molécules organiques (polymères), les liaisons qui vibrent le plus rapidement sont les liaisons C-H (avec une période de vibration de l'ordre de 10 fs). La valeur maximale de  $\Delta t$  doit être d'environ un dixième de cette période, soit 1 fs [23]. Ce choix du pas de temps  $\Delta t$  influence grandement le temps total de la simulation. En effet, ce dernier est donné par  $(\Delta t, Nt)$ , avec  $Nt$  le nombre d'étapes de simulation [24-25].

#### ***1.4.3 Conditions aux limites périodiques :***

Lors de la simulation d'un système en solvatation explicite dans une boîte, l'environnement du périphérique est biaisé en raison des effets de bord par rapport aux atomes situés au centre de la boîte. Pour s'en débarrasser, il faut faire en sorte que l'environnement des atomes devienne indépendamment de leur position. Les conditions limites périodiques de la reproduction d'un corps fini et un ensemble relativement petit de particules dans une boîte centrale dans les trois directions de l'espace sont utilisées, de sorte que les forces agissant sur les particules sont équivalentes. A celles d'un et donc plus réaliste.



**Figure I.9:** Conditions périodiques illustrées en 2 dimensions avec une boîte cubique [23].

Les mouvements des atomes de la boîte centrale sont copiés dans toutes les boîtes à images. Si une particule quitte la boîte centrale au cours de la simulation, elle est remplacée par une particule image d'une case adjacente sur le côté opposé. Le nombre d'atomes dans la case centrale est donc resté constant. Les calculs d'énergie sont effectués sur les molécules de la boîte centrale. Les interactions non liées des molécules près des parois de la boîte centrale sont calculées en utilisant les molécules virtuelles des boîtes contiguës. Avec les conditions limites périodiques méthode, les fluctuations d'amplitude plus importantes que les dimensions ne peuvent être étudiées que si la taille de la boîte est augmentée. Dans ce cas, le nombre d'atomes dans le système augmente, ce qui le nombre d'interactions à calculer [26-27].

#### ***1.4.4 Différents ensembles appliqués à la dynamique moléculaire :***

Lorsque les potentiels d'interaction, les conditions aux limites et les conditions initiales sont fixés, La simulation de la dynamique moléculaire peut être lancée. Le système évoluera alors dans le temps, et par conséquent les quantités : nombre d'atomes  $N$ , température  $T$ , pression  $P$ , volume  $V$  et l'énergie  $E$  évoluera également. Il existe plusieurs systèmes thermodynamiques, caractérisés par trois variables indépendantes, chacune définissant un ensemble représentatif (NPT, NVT, NVE, etc.). Afin de réaliser des simulations plus proches de l'expérience, nous utilisons des outils de régulation de la paramètres  $T$  et  $P$ . Dans notre étude, les deux ensembles utilisés sont les NVT et les NPT.

##### ***1.4.4.1 Ensemble canonique NVT :***

Le nombre d'atomes ( $N$ ), le volume ( $V$ ) et la température ( $T$ ) du système sont préservée. Le système est en équilibre thermodynamique et échange de l'énergie avec un réservoir externe appelé thermostat. Le thermostat sert de bain thermal, assurant la stabilisation de la température interne moyenne du système autour de la température (externe). La modification de l'équation de mouvement initiale de Newton est donc nécessaire pour prendre en compte le frottement du système dû au thermostat. L'énergie du système fluctue et la quantité conservée dans le temps est

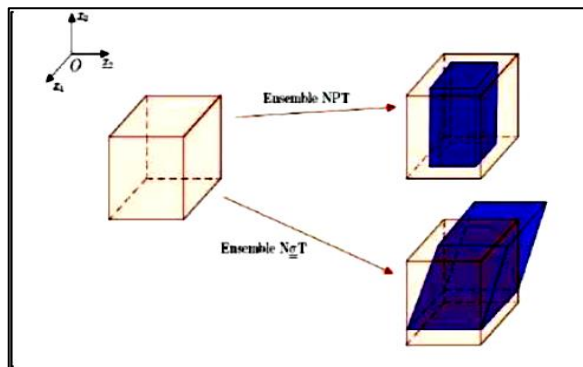
libre de Helmholtz l'énergie qui est la somme de l'énergie micro canonique interne (NVE) et de l'énergie fourni par le thermostat.

$$U_{NVT} = E_{POT} + E_{CIN} - T.S \quad \text{I.20}$$

Où  $S$  est l'entropie du système [28].

#### 1.4.4.2 Contrôle de la pression (ensemble NPT) :

Le nombre de particules  $N$ , la pression  $P$  et la température  $T$  sont constants. Dans d'autres cas, il peut être avantageux de simuler à pression constante plutôt qu'à volume constant, ce sont les simulations sous ensemble isothermique et isobare (NPT). C'est un ensemble thermodynamique qui représente les conditions expérimentales du laboratoire. L'ensemble canonique est couplé à un second réservoir appelé barostat qui maintient une pression externe requise. Le volume  $V$  du système varie de façon isotrope en fonction de la pression imposée [29]. Il existe une autre variante de ce set, c'est le set  $N\sigma T$  [30], qui modifie les dimensions de la boîte de simulation dans une manière anisotrope (les dimensions et la forme de la boîte changent) sous une contrainte  $\sigma_{ext}$  imposée.



**Figure I.10:** Déformation d'une boîte de simulation dans les assemblages NPT et  $N\sigma T$  [29].

**Reference:**

- [1] D. Liotta, *Advances in Molecular Modeling*, 1, Ed. JAI Press, 1988.
- [2] H. Dugas, *Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théoriques et pratiques*, Chapitre 3 introduction aux méthodes de minimisation d'énergie ,quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal,,1996.
- [3] P. A. M. Dirac, *Lectures on Quantum Mechanics*, Belfer graduate School of Science, Yeshiva University, New York (1964).
- [4] B. Minisini, *Modélisation et simulation moléculaire d'un matériau nano composite à base de polypropylène chargé de nanoparticules lamellaires*, thèse de doctorat, Université du Maine, (2004).
- [5] M.O.BENSAID, *Étude Des Polymères Par Dynamiques Moléculaire*, thèse de doctorat, Université d'Oran des sciences et de la technologie (2015).
- [6] Andrews, D. H. *Phys. Rev*, 36, pp.544. 1930.
- [7] J. S. Lomas, *l'actualité chimique*, *La Mécanique Moléculaire*, une méthode non quantique pour le calcul de la structure et de l'énergie d'entités moléculaire, pp.7,1986.
- [8] Alan Hinchliffe, *Molecular Modelling for Beginners*, UMIST Manchester, UK(2003).
- [9] F. Jensen, *introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester (1999)..
- [10] S. Canneaux, *Etude théorique de processus atmosphériques : réaction du radical OH avec l'acétone et capture d'un composé organique volatil par une goutte d'eau*, thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, (2004).
- [11] F. A. Momany, R. F. McGuire, A. W. Burgess, H. A. Scheraga, Energy parameters in polypeptides. VI. Geometric parameters, partial atomic charges, nonbonded interactions, hydrogen bond interactions, and intrinsic torsional potentials for the naturally occurring amino acids, *Journal of Physical Chemistry*, 79 (22), (1975).
- [12] M. J. Sippl, G. Némethy, H. A. Sheraga, Intermolecular potentials from crystal data. 6. Determination of empirical potentials for O-H...O=C hydrogen bonds from packing configurations, *Journal of Physical Chemistry*, 88, (1984).
- [13] O. Ermer, S. Lifson, Consistent force field calculations-II.Vibrations, conformations, and heats of hydrogenation of nonconjugated olefins, *Journal of the American Chemical Society*, 95, (1973).
- [14] B. R. Brooks, R. E. bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, J. *Comp. Chem*, , 4, 187,1983.

- [15] I. K. Roterman, M. H. Lambert, K. D. Gibson, H.A. Scheraga, *J. Biomol. Struct.Dyn*, 7, 421, 1989.
- [16] F. A. Momany, R. Ronte, *J. Comp. Chem.* 13, 888, 1992.
- [17] S. J. Weiner, P. A. Kollman, D.T. Nguyen, D. A. Case, An all-atom force field for simulations of proteins and nucleic acids. *J. Comp. Chem.*, (7), 230, (1986).
- [18] N. L. Allinger, *Calculation of Molecular Structure and Energy by Force-fieldMethods*, Rev.Papers (1976).
- [19] U. Burkert, N. Allinger, *Molecular Mechanics*, ASC Monography, 117, NY (1982).
- [20] Koehl P. and Levitt M. (1999) A brighter future for protein structure prediction. *Nature Struct. Biol.* 6: 108-111
- [21] Etude par modélisation moléculaire des Copolymères PANI-X (X=PMMA, PS) thèse de magister LORF Ahmed.
- [22] I. Soury-Lavergne Navizet, *Modélisation et analyse des propriétés mécaniques des protéines*, thèse de doctorat, Université Paris 6 Pierre & Marie Curie, (2004).
- [23] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Pearson Education Limited, Second Edition, (2001).
- [24] L. Verlet, *Phys. Rev.* 159, 98 (1967).
- [25] R. W. Hockney, S. P. Goel, J. W. Eastwood, *J. Comput. Phys.*, 14(2), (1974).
- [26] D. Poger, *Structure, dynamique moléculaire et sélectivité de métallochaperones à cuivre et à mercure*, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, (2005).
- [27] Brahim Khalil Benazzouz, *Etude par dynamique moléculaire des propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'argile de type kaolinite*, thèse de doctorat, l'université Lille Sciences et Technologies(2010)
- [28] M. Solar, *simulations numériques de dynamique moléculaire du contact normal et tangentiel sur surfaces de polymères amorphes linéaires : vers une meilleure compréhension de la physique locale du contact*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2010).
- [29] K. Anoukou, *Modélisation muliti-échelle du comportement mécanique de nanocomposites polymères à renforts d'argile de type montmorillonite-approche micromécanique et simulation de dynamique moléculaire*, thèse de doctorat, Université de Lille 1, (2012).
- [30] J. R. Ray, *Molecular dynamics equations of motion for systems varying in shape and size*, *Journal of Chemical Physics*, 79(10), (1983).

# **Chapitre II :**

## ***La solvatation***

## II.1 Introduction :

Le terme biopolymère est proche de la nature dans tous les sens littéraux. Biopolymère c'est-à-dire des polymères d'origine biologique (des micro-organismes, des plantes et des animaux) ou synthétisés chimiquement à partir de matières premières biologiques (par exemple, des sucres, de l'amidon, des graisses ou des huiles naturelles, etc) [1].

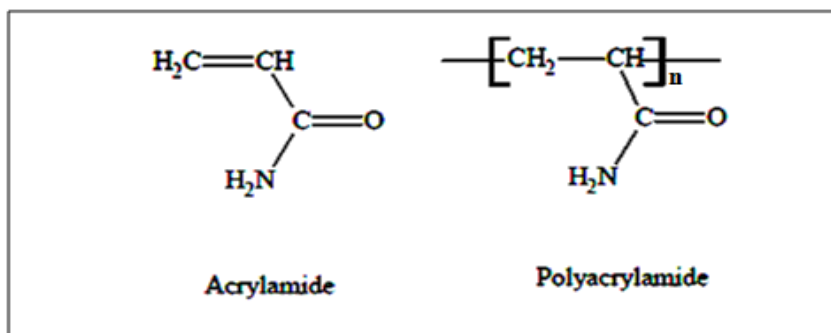
Les biopolymères possèdent certaines caractéristiques telles que la biocompatibilité, la biodégradation en produits finaux non toxiques et la bioactivité élevée qui convient à des applications multiples. Ils sont populaires dans plusieurs domaines tels que l'automobile, l'élimination des déchets dangereux, l'industrie du papier, et le développement de nouveaux matériaux de construction [2]. Ils sont également utilisés dans les emballages en raison de leurs propriétés filmogènes et barrières, les systèmes d'administration de médicaments.

## II.2. Le polyacrylamide (PAAm) :

Le polyacrylamide est un polymère réactif, soluble dans l'eau et les solvants polaires tels que l'acétone, le glycérol, l'éthylène glycol à cause de la présence de groupements amides ( $-\text{CONH}_2$ ) dans les chaînes de PAAm qui confère cette solubilité [3]. Il n'est pas soluble dans les solvants non polaires. C'est un produit inodore, solide cristallin blanc avec une  $T_g$  avoisinant  $165^\circ\text{C}$ .

L'acrylamide est synthétisé sous forme de monomère pour la production de polyacrylamide par hydratation de l'acrylonitrile. Le PAAm contient toujours un certain pourcentage d'acrylamide non polymérisé résultant d'une polymérisation incomplète [4], mais la dégradation du polyacrylamide pour libérer l'acrylamide monomère serait peu probable [5].

Il est considéré comme le principal contaminant de processus induit par la chaleur, formé principalement dans les pommes de terre, les céréales et les produits de boulangerie, respectivement par le traitement thermique.



**Figure II.1:** Structures chimiques du monomère (AAm) et du polymère (PAAm).

### II.2.1. Applications industrielle du PAAm :

L'une des principales utilisations du polyacrylamide est la floculation de solides dans un liquide. Ce procédé s'applique au traitement de l'eau et à des procédés tels que la fabrication du papier et la sérigraphie [6].

Le PAAm et ses dérivés sont également utilisés dans des applications souterraines telles que la récupération assistée du pétrole. Des solutions aqueuses de haute viscosité peuvent être générées avec de faibles concentrations de polymères de polyacrylamide, et celles-ci peuvent être injectées pour améliorer la rentabilité de l'inondation conventionnelle.

L'acrylamide donne un polymère 3D, cela se fait par copolymérisation avec le N,N-méthylène-bis-acrylamide, monomère tétravalent, qui est utilisé pour l'éthanchéification des constructions souterraines ainsi que comme polymère super-absorbant [7].

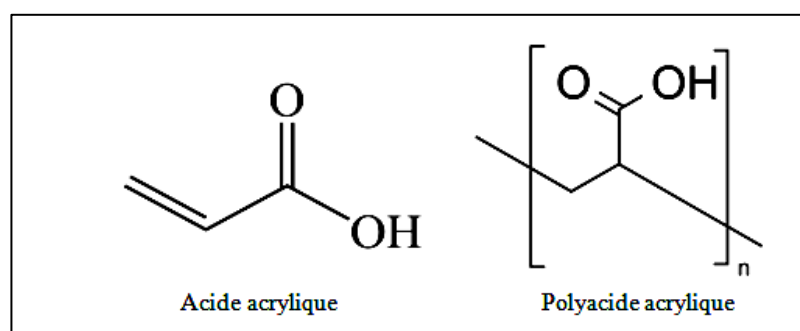
### II.2.2. Inconvénients des utilisations de PAAm:

L'acrylamide est un produit dangereux, il ne doit pas être mis en contact avec les agents oxydants ou réducteurs, les acides ou les bases. C'est aussi un produit ayant des effets cancérigène pour l'être humain puisqu'il peut entraîner une atteinte des systèmes nerveux.

### II.3. L'Acide Poly Acrylique(PAA):

L'Acide poly Acrylique est un composé très réactif. Il possède des propriétés physiques et chimiques le rendant valable pour une variété d'applications. Les propriétés spécifiques d'acide polyacrylique sont principalement dues à la réactivité du groupe carboxyle, sa solubilité dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acétone est très élevée.

Le PAA est hygroscopique, cassant et incolore dans la nature avec une  $T_g$  avoisinant 106 °C. À des températures supérieures à 250 °C, il perd de l'eau et devient un anhydride polymère réticulé insoluble. Il se polymérise facilement en présence d'oxygène.



**Figure II.2:** Structures chimiques du monomère (AA) et du polymère (PAA).

### II.3.1. Applications industrielle du PAA :

Les Acides poly Acryliques ont une grande variété d'applications en dentisterie restauratrice comme bases de prothèses, dents artificielles, matériaux de réparation de prothèses [8]. Ils sont

principalement exploités dans la production d'esters et de résines acryliques, les revêtements et les adhésifs. Ils sont également utilisés dans les produits chimiques de traitement du pétrole, les intermédiaires de détergence. Le PAA est largement utilisé pour la polymérisation, notamment pour la production de polyacrylates. Utilisé aussi dans la fabrication des plastiques, les formulations de peinture, les finitions du cuir, dans les revêtements de papier, les vernis et les liants en général [9].

### **II.3.2. Inconvénients des utilisations de PAA :**

L'acide acrylique est un composé organique inflammable, il se polymérise facilement à une température ambiante à cause de sa réactivité alors qu'une utilisation excessive de la chaleur ou de la lumière peut rendre la réaction explosive. Il est aussi incompatible avec les oxydants, les bases fortes et l'azote pur.

### **II.4. Solvant :**

Un solvant est une substance qui a le pouvoir de former avec d'autres substances une solution homogène. Les solvants sont utilisés pour modifier les propriétés physiques d'un matériau (exp: diluant) ou pour extraire (industrie chimique), suspendre (peintures) et dissoudre (dégraissage) des substances généralement insolubles dans l'eau [10].

Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre et de diluer d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier.

#### **II.4.1. Classification des solvants :**

##### *II.4.1.1. Selon leur composition :*

- Les solvants inorganiques: ne contenant pas de carbone, les plus connus sont l'eau ( $H_2O$ ) et les solutions aqueuses contenant des additifs spéciaux (agents de surface, détergents, tampons de PH, inhibiteurs). Les autres solvants inorganiques sont l'ammoniac anhydre liquide ( $NH_3$ ), l'acide sulfurique concentré ( $H_2SO_4$ )...
- Les solvants organiques: se réfère aux solvants qui sont des composés organiques qui contiennent des atomes de carbone. Ils sont classés en trois familles:

##### *A/ Solvants hydrocarbures :*

- ✓ Les hydrocarbures aromatiques : benzène, toluène, xylène.
- ✓ Les hydrocarbures aliphatiques : alcanes, alcènes.

##### *B/ Solvants oxygénés :* Ils regroupent plusieurs classes:

- ✓ Les alcools : éthanol, méthanol
- ✓ Les acides : acide acétique
- ✓ Les cétones : acétone

- ✓ Les éthers : éther... mais aussi les éthers de glycol
- ✓ Les esters : acétate d'éthyle
- ✓ Les autres solvants oxygénés : DMF, DMSO et HMPT

*C/ Solvants halogénés* : sont des solvants organiques dont les molécules contiennent des atomes d'halogène : chlore (Cl), fluor (F), brome (Br) ou iode (I). La plus grande partie des solvants halogénés est issue des hydrocarbures aliphatiques.

#### II.4.1.2. Selon leur structure moléculaire :

- *Les solvants polaires*: sont des substances dans les molécules desquelles la distribution du nuage électronique est asymétrique (présentent un pôle positif et un pôle négatif). L'exemple classique du solvant polaire est l'eau, les alcools. Ils peuvent être subdivisés en:
  - *Solvants protiques polaires*: contiennent une liaison OH ou NH. L'eau (H<sub>2</sub>O), l'éthanol (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH) et l'acide acétique sont des solvants polaires protiques.
  - *Solvants aprotiques polaires*: Ce type de solvant ne donne ni n'accepte de protons. L'acétone, l'acétonitrile, le THF (tétra-hydro-furane) sont des solvants aprotiques polaires.
- *Les solvants apolaires*: possédant un moment dipolaire permanent nul et sont hydrophobes (non miscibles avec l'eau). Certains solvants de ce type sont: l'éther éthylique, le benzène, le toluène, le xylène, les cétones, l'hexane...

Le tableau ci-dessous représente quelques solvants connus.

Solvant	Formule chimique	Masse Volumique	T ébullition	Constante diélectrique
<b>Solvants protiques polaires</b>				
<i>n</i> -Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -OH	0,810 g·ml <sup>-1</sup>	118 °C	18
Isopropanol (IPA)	CH <sub>3</sub> -CH(-OH)-CH <sub>3</sub>	0,785 g·ml <sup>-1</sup>	82 °C	18
Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -OH	0,803 g·ml <sup>-1</sup>	97 °C	20
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OH	0,789 g·ml <sup>-1</sup>	79 °C	24
Méthanol	CH <sub>3</sub> -OH	0,791 g·ml <sup>-1</sup>	65 °C	33
Acide formique	HCOOH	1,21 g·ml <sup>-1</sup>	100 °C	58
Eau	H-O-H	1,000 g·ml <sup>-1</sup>	100 °C	80

<b>Solvants aprotiques polaires</b>				
1,4-Dioxane	$/-CH_2-CH_2-OCH_2-CH_2-O-\backslash$	1,033 g·ml <sup>-1</sup>	101 °C	2.3
Tétrahydrofurane (THF)	$/-CH_2-CH_2-OCH_2-CH_2-\backslash$	0,886 g·ml <sup>-1</sup>	66 °C	7.5
Dichlorométhane (DCM)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,326 g·ml <sup>-1</sup>	40 °C	9.1
Acétone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0,786 g·ml <sup>-1</sup>	56 °C	21
Acétonitrile (MeCN)	CH <sub>3</sub> -C≡N	0,786 g·ml <sup>-1</sup>	82 °C	37
Diméthylformamide (DMF)	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,944 g·ml <sup>-1</sup>	153 °C	38
<b>Solvants aprotiques apolaires</b>				
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub>	1,092 g·ml <sup>-1</sup>	189 °C	47
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,655 g·ml <sup>-1</sup>	69 °C	2.0
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,879 g·ml <sup>-1</sup>	80 °C	2.3
Toluène	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	0,867 g·ml <sup>-1</sup>	111 °C	2.4
Diéthyl éther	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,713 g·ml <sup>-1</sup>	35 °C	4.3
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	1,498 g·ml <sup>-1</sup>	61 °C	4.8
Acétate d'éthyle	CH <sub>3</sub> -COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,894 g·ml <sup>-1</sup>	77 °C	6.0

**Tableau II-1** : Liste de quelques solvants connus.

#### II.4.2. La molécule d'eau :



**Figure II.3:** l'eau.

L'eau (H<sub>2</sub>O) c'est une substance la plus répandue dans le monde, appelé solvant universel, est le meilleur choix en tant que solvant, il n'est ni toxique, ni contaminant, ni inflammable. L'eau dissout plus de produits chimiques que tout autre solvant car sa nature polaire donne à chaque

molécule un côté hydrophobe (craignant l'eau) et hydrophile (épris d'eau) [11]. Le moment dipolaire élevé de l'eau et sa facilité à former des ponts hydrogène font de l'eau un excellent solvant.

Les propriétés de l'eau varient. Par exemple, la constante diélectrique diminue et devient plus identique à celle des solvants organiques, ce qui aggrave la solubilisation des substances ioniques quand la température et la pression augmentent. Il dissout les composés organiques, les processus se déroulant en phase homogène et avec lui la séparation du soluté est facilitée (par refroidissement), en pouvant éliminer les résidus, cela se fait à haute température et pression.

### II.5. La solvation :

Il s'agit de la dissolution d'un composé chimique 'soluté' dans un solvant, un phénomène physico-chimique qui porte le nom *solvation* [12].

La solvation est le processus par lequel les molécules d'un solvant attirent les particules d'un soluté. Les principales forces de la solvation sont l'attraction des liaisons ion-dipôle et hydrogène. C'est la raison principale pour laquelle les solutés se dissolvent dans les solvants.

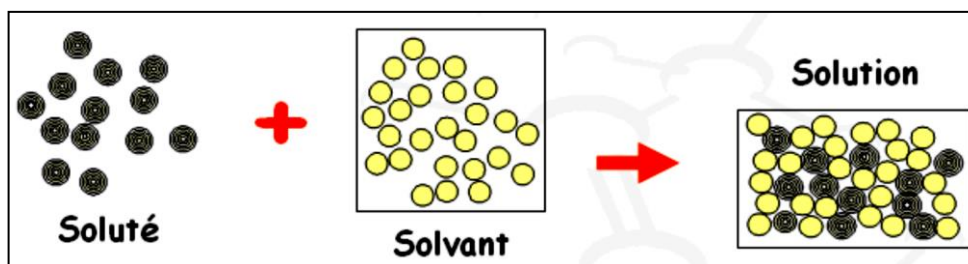


Figure II.4 : Réaction soluté solvant.

La solvation est utilisée pour comprendre les effets des solvants sur la structure, les spectres, l'équilibre et les propriétés dynamiques d'un soluté. Par conséquent, il y a un effort continu dans le développement de théories et de modèles de solvation qui permettront une description quantitative des propriétés de solvation. Ces propriétés, en particulier l'énergie libre de Gibbs, sont étroitement liés au potentiel chimique et fugacité qui sont nécessaires dans les calculs d'équilibre de phase. Pour les solutions aqueuses, le terme utilisé est l'hydratation.

#### II.5.1. Couche de solvation :

La couche de solvation est la frontière entre un solvant et un soluté. La molécule (ou l'ion) solvaté est entouré de molécules de solvant qui lui sont directement liées, qui sont orientées (dans le cas d'une interaction ion-dipôle), et qui ne s'échangent que lentement avec des molécules extérieures à cette première sphère de solvation.

Cette première sphère est entourée par d'autres molécules de solvant qui ne sont pas directement liées aux ions, qui sont légèrement orientées, qui échangent rapidement avec les molécules de

solvant du reste de la solution, et qui sont lentement échangées avec les molécules de la première sphère.

### **II.5.2. Nombre de solvation :**

Le nombre de molécules de la première sphère de solvation est connu par le nombre de solvation, sans unité ou, suivant les cas, le nombre total de molécules de solvant des deux couches de solvation. Le nombre de solvation dans la première sphère est une notion assez facile à définir, étant donnée la stabilité des interactions solvant-soluté.

Le nombre de solvation total, incluant les molécules de solvant de la seconde sphère de solvation, est plus délicat à définir. Cette disparité, qui peut paraître perturbante en première instance, traduit en fait l'importance de la notion de nombre de solvation dans des situations variées.

Les méthodes de détermination des nombres de solvation pour étudier l'hydratation des macromolécules sont aussi variées que :

- les méthodes de diffraction (rayons X, neutrons), permettent de détecter la présence (pour la cristallographie).
- les calculs théoriques (permettant d'étudier de façon plus exhaustive les processus de solvation et de confirmer et compléter les résultats issus des méthodes expérimentales [13]).
- La RMN (la dynamique pour la RMN de molécules d'eau spécifiques autour de la structure des macromolécules).
- les spectroscopies Raman, UV-visible.
- les mesures thermodynamiques (permettent d'accéder à l'énergie libre de solvation des molécules et à ses variations lors de repliement ou de complexation).
- Les méthodes expérimentales (permettant d'étudier l'hydratation sont actuellement de plus en plus précises).

### **II.5.3. Etude de la solvation par les méthodes théoriques :**

Les méthodes théoriques permettent d'étudier la solvation de solutés quelconques dans le solvant eau. La modélisation moléculaire est l'implication des méthodes théoriques, afin de donner des précisions au niveau atomique, de rationaliser la relation structure/fonction des systèmes biologiques complexes dont lequel les études expérimentales ne sont pas toujours facile à mettre en œuvre, ni évidentes à interpréter.

L'eau joue un rôle très important dans la structure des édifices biomoléculaires et il apparaît donc essentiel de bien représenter le solvant autour des solutés dans les études de modélisation moléculaire.

Il existe deux façons de simuler l'eau: Soit explicitement, qui décrivent le solvant par ces configurations microscopiques, soit implicitement, qui représentent le solvant de façon macroscopique [14].

### II.5.3.1. Solvation explicite :

Dans cette technique de simulation, on représente la solution par une collection de molécules. On peut proposer d'utiliser une représentation microscopique réaliste du système étudié pour calculer les propriétés de solvation, c'est-à-dire représenter explicitement les molécules de solvant et de soluté. En choisissant un modèle des interactions entre molécules, on peut poser un ensemble de molécules à des positions diverses, et calculer l'énergie de cette configuration microscopique. La théorie physique microscopique pertinente pour déduire les propriétés macroscopiques à l'équilibre à partir de la connaissance des configurations microscopiques est la physique statistique.

Pour l'étude de la solvation explicite, il faut plonger la molécule dans une boîte de solvant de forme soit cubique, parallélépipédique ou octaédrique tronquée. Cette boîte de solvant, doit avoir une densité très proche de la valeur expérimentale du solvant. Pour cela, le nombre de molécules  $N$  de solvant soit calculé précisément suivant le volume désiré de la boîte de solvant :

$$N = \frac{N_0 * V * d}{M} \quad (\text{II.1})$$

Où  $N_0$  représente le nombre d'Avogadro,  $V$  est volume de la boîte de solvant,  $d$  est densité du solvant et  $M$  la masse molaire du solvant.

Exemple de calcul de nombre de molécules d'eau nécessaires d'une boîte d'eau cubique de  $45 \text{ \AA}$  d'arêtes, pour avoir densité d'eau = 1.0 (conditions standard) est

$$N = \frac{6,02.10^{23} * 1.0 * (45.10^{-9})^3}{18.10^{-3}} \approx 3048 \text{ molécules d'eau} \quad (\text{II.2})$$

Pour éviter la variation de la densité du solvant au voisinage du soluté et le contact direct de la zone de solvant et du vide (effets de bord), il faut imposer des conditions périodiques aux limites. Les molécules de solvant vont directement participer à l'évaluation de l'énergie du système et donc la constante diélectrique aura une valeur fixée à 1, Car les molécules de solvant sont explicitement présentes [15].

### 1.5.3.2. Solvation implicite:

Les techniques de simulations de solvant implicite sont connues sous le nom *de solvation continuum*, cette méthode utilisée dans les simulations de dynamique moléculaire et dans d'autres applications de la mécanique moléculaire. La méthode est souvent appliquée pour estimer l'énergie libre des interactions soluté-solvant dans les processus structuraux et chimiques, tels que les transitions conformationnelles des polysaccharides, l'ADN, l'ARN et des protéines.

Il y a deux types fondamentaux de méthodes implicites de solvants: des modèles basés sur des surfaces accessibles (ASA) (les modèles d'électrostatique de continuum). Cette méthode (ASA) est basée sur des relations linéaires expérimentales entre l'énergie libre de Gibbs et la surface d'une molécule d'écartement et marche directement avec l'énergie libre de solvation. La représentation de continuum de solvant améliore la vitesse informatique et diminue les erreurs statistiques faisant la moyenne qui résulte de l'échantillonnage incomplet de conformations dissolvantes, pour cela les résultats d'énergie obtenus avec le solvant implicite et explicite sont différents. Bien que le modèle dissolvant implicite soit valable pour les simulations de biomolécules, ceci est une méthode approximative avec de certaines limitations et des problèmes liés au paramétrage et le traitement d'effets d'ionisation.

On distingue les méthodes implicites fondamentales qui permettent le calcul de la contribution électrostatique de l'énergie libre de solvation:

- Les méthodes de continuum considèrent le solvant comme un milieu continu de constante diélectrique élevée: d'une part les méthodes basées sur l'équation de Poisson-Boltzmann, et d'autre part celles basées sur les interactions de paires effectives ;
- Les méthodes hybrides prennent en compte l'aspect moléculaire du solvant tout en restant implicites.

## II.6. Énergie libre de solvation :

L'énergie libre de solvation d'une molécule est le travail (réversible) nécessaire pour transporter une molécule vers une solution, à température constante et (dans certains cas) à pression constante. Le solvant peut être de l'eau, un liquide organique ou, potentiellement, un polymère ou une zéolite. Lorsque le solvant est de l'eau, on parle d'énergie libre d'hydratation. L'énergie libre de solvation prend en compte l'énergie d'interaction entre le solvant et le soluté, ainsi que l'entropie associée à la création d'une cavité dans le solvant et à la perturbation de la structure du solvant. Elle pourrait être d'un signe positif comme elle pourrait être d'un signe négatif mais avec plus de nombres négatifs elle indique une meilleure solubilité. La connaissance

de l'énergie libre de solvation dans deux solvants ou plus permet de prédire les coefficients de partage, tels que  $\log P$ .

### **II.6.1. Méthode des paramètres de couplage (Coupling parameter method) :**

Il existe de nombreuses façons de calculer l'énergie libre de solvation à partir d'une simulation [16, 17]. Une approche courante est basée sur la méthode des paramètres de couplage introduite pour la première fois par Kirkwood en 1935 [18]. Dans cette méthode, le système est étendu avec un paramètre  $\lambda$ , allant de 0 à 1, qui mesure le degré d'interaction entre la molécule de soluté et le solvant. Habituellement,  $\lambda = 0$  ne correspond à aucun couplage (c'est-à-dire une molécule n'interagissant pas avec le solvant) et  $\lambda = 1$  correspond à une interaction complète. Une mise en œuvre simple serait une mise à l'échelle linéaire de l'énergie d'interaction:

$$U(\lambda) = U_A + U_B + \lambda U_{AB} \quad (\text{II.3})$$

Où  $U_A$  est l'énergie potentielle de la molécule de soluté à l'état isolé ;  $U_B$  est l'énergie potentielle du solvant pur et  $U_{AB}$  est l'énergie d'interaction entre la molécule du soluté et le solvant, composée essentiellement des énergies d'interactions de Van Der Waals et d'interactions électrostatiques.

Dans une simulation informatique, n'importe quelle valeur de  $\lambda$  entre 0 et 1 peut être choisie. Par exemple,  $U(\lambda = 1/2)$  correspond à un système avec une interaction molécule de soluté à la moitié de la force d'interaction normale.

Etant donné le potentiel  $U(\lambda)$ , l'énergie libre d'excès  $A(\lambda)$  du système suit la forme suivante :

$$A(\lambda) = -k_B T \ln \int e^{-\beta U(\lambda)} d\Gamma + C \quad (\text{II.4})$$

Où:  $C$  est une constante ;  $k_B$  est la constante de Boltzmann ;  $T$  est la température absolue ;  $\beta = 1/k_B T$  et l'intégrale parcourt toutes les configurations  $\Gamma$ .

La moyenne d'une propriété  $B(\Gamma)$  dans cet ensemble résulte de:

$$\langle B \rangle_\lambda = \frac{\int B e^{-(\beta U(\lambda))} d\Gamma}{\int e^{-(\beta U(\lambda))} d\Gamma} \quad (\text{II.5})$$

### **II.6.2. Intégration thermodynamique (Thermodynamic integration):**

Bien que  $A(\lambda)$  ne puisse pas être calculé directement dans une simulation, il est possible de calculer sa dérivée à partir de l'équation II.5:

$$\frac{dA}{d\lambda} = \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \quad (\text{II.6})$$

Le côté droit peut être calculé numériquement en utilisant:

$$\left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \approx \frac{\langle U(\lambda+\delta) \rangle_\lambda - \langle U(\lambda-\delta) \rangle_\lambda}{2\delta} \quad (\text{II.7})$$

Où  $\delta$  est un nombre proche de zéro.

Les deux termes  $\langle U(\lambda + \delta) \rangle_\lambda$  et  $\langle U(\lambda - \delta) \rangle_\lambda$  peuvent être calculés en exécutant une longue simulation pour une valeur fixe de  $\lambda$  et en collectant une trajectoire. La trajectoire est alors soumise à deux calculs d'énergie avec des potentiels  $U$  légèrement perturbés ( $\lambda \pm \delta$ ). Les termes sont obtenus en faisant la moyenne sur toutes les trames. En pratique, l'intervalle  $[0,1]$  pour  $\lambda$  est divisé en  $N$  pas  $\lambda_0, \dots, \lambda_N$ , tels que  $\lambda_i = i / N$ . La dérivée est calculée pour chaque point  $i$ . La différence d'énergie libre entre les points adjacents peut être estimée à l'aide d'une règle de trapèze:

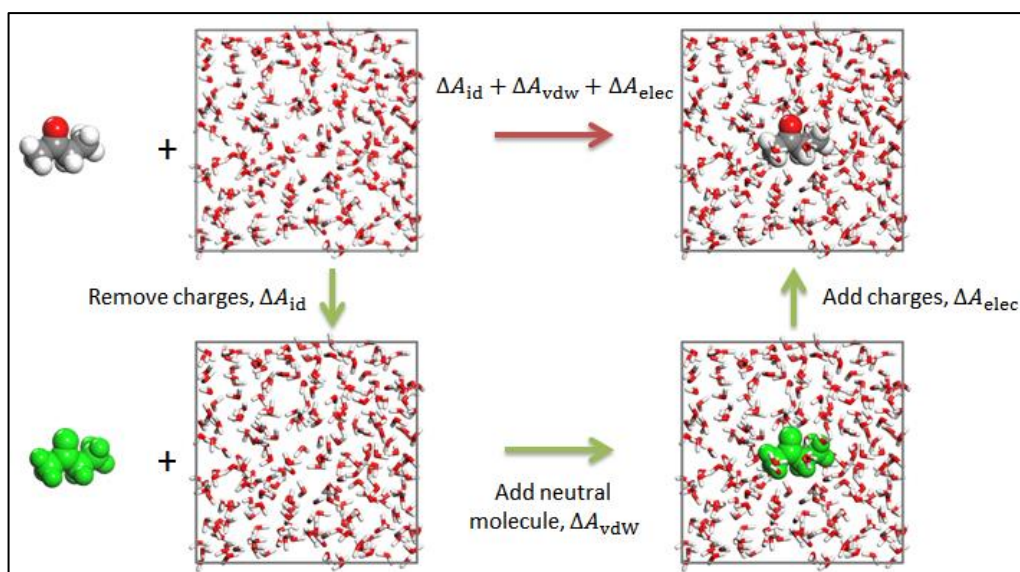
$$\Delta A_i = \frac{1}{2} \left( \langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \rangle_i + \langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \rangle_{i-1} \right) (\lambda_i - \lambda_{i-1}) \quad (\text{II-8})$$

Où la moyenne  $\langle \dots \rangle_i$  correspond à l'ensemble avec  $\lambda_i$ . L'énergie totale libre de solvation est la somme:

$$\Delta A = \sum_{i=1}^N \Delta A_i \quad (\text{II.9})$$

### II.6.3. Cycle thermodynamique (Thermodynamic cycle):

En général, l'interaction entre une molécule de soluté et de solvant est composée d'interactions de Van Der Waals et d'interactions électrostatiques. En principe, les deux peuvent être mis à l'échelle en même temps, mais cela peut conduire à des instabilités car des charges opposées pourraient s'effondrer lorsque la répulsion protectrice de Van Der Waals est affaiblie. Le problème peut être évité, cependant, en supprimant les charges avant de mettre à l'échelle les interactions de Van Der Waals [19]. Cette approche peut être interprétée comme un cycle thermodynamique dans lequel d'abord les charges sur les molécules de gaz sont éliminées, puis la molécule de gaz est couplée au solvant en utilisant uniquement des interactions de Van Der Waals, et enfin les charges sont réactivées dans l'environnement du solvant.



**Figure II.5 :** Représentation graphique du cycle thermodynamique.

L'énergie libre totale est composée de l'énergie libre de suppression des charges sous vide, de l'énergie libre d'ajout d'une molécule neutralisée dans le solvant, et de l'énergie libre d'ajout des charges sur le soluté, tout en interagissant avec le solvant:

$$\Delta A = \Delta A_{id} + \Delta A_{vdW} + \Delta A_{elec} \quad (\text{II.10})$$

Dans cette approche, trois termes d'énergie libre sont calculés séparément. L'avantage de l'approche par étapes, d'autre part, est que l'effet de la distribution de charge sur l'énergie libre de solvation peut être étudié sans répéter l'étape de Van Der Waals.

**Reference :**

- [1] Aneesa P., Aparna Th., Fernando G.S.Jr., Sabu Th., BIOPOLYMERS AND BIOMATERIALS. Canada, 387p (2019).
- [2] Shakeel A., Suvadhan K., Gopalakrishnan K., Biopolymers : Advances and Multifaceted Applications. 323p (2019).
- [3] Shakeel A., Suvadhan K., Gopalakrishnan K., Biopolymers : Advances and Multifaceted Applications. 323p (2019).
- [4] Shipp A., Lawrence G., Gentry R., McDonald, T., Bartow H., Bounds J., Macdonald N., Clewell H., Allen B. & Van Landingham C., Acrylamide: review of toxicity data and dose-response analyses for cancer and noncancer effects, *Critical Reviews in Toxicology* 36, 481-608 (2006).
- [5] European Commission-Joint Research Centre, Acrylamide-Summary Risk Assessment Report, United Kingdom 2002.
- [6] Grumezescu V., Holban A.M., Barbu I., Popescu R.C., Oprea A.E., Lazar V., Grumezescu A.M & Chifiriuc M.C., 2016. Nanoarchitectonics Used in Antiinfective Therapy. Antibiotic Resistance, Pages 145-166.
- [7] M. Fontanille, Y. Gnanou, J. M. Lehn. Chimie et physico-chimie des polymères. DUNOD, PARIS (2005).
- [8] Chanda S., Mehendale H.M., Acrylic Acid. Encyclopedia of Toxicology (second Edition), Pages 45-46 (2005).
- [9] Brown D., Acrylic Acid. Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), Pages 74-75 (2014).
- [10] H. BENABDALLAH, cours 'Techniques d'extraction, de purification et de conservation', Université Ferhat Abbas de Sétif 2015/2016.
- [11] Anne Marie Helmenstine, Ph.D., 'What Is a Universal Solvent in Chemistry?' May 07, 2019.
- [12] Solvation (Yizhak Marcus. Ion solvation, Ed. J. Wiley & sons limited.), 1985.
- [13] Zhou R. "Free energy landscape of protein folding in water: explicit vs. implicit solvent". *Proteins* 53 (2): 148–61, November 2003
- [14] Lévy. N. Solvation des macromolécules complexes : une approche fonctionnelle de l'équation de Poisson-Boltzmann. Thèse de Doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne, 2002.
- [15] Eisenberg, D. and McLachlan, A. D. Solvation energy in protein folding and binding. *Nature* 319(6050): 199-202, 1986
- [16] Frenkel, D., Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, 2nd Edition, Academic Press: San Diego (2002).

- [17] Kollman, P., "Free energy calculations: Applications to chemical and biochemical phenomena", *Chem. Rev.*, **93**(7), 2395-2417 (1993).
- [18] Kirkwood, J. G. "Statistical mechanics of fluid mixtures", *J. Chem. Phys.*, **3**, 300-313 (1935).
- [19] Steinbrecher T.; Joung, I. S.; Case, D. A., "Soft-Core Potentials in Thermodynamic Integration. Comparing One- and Two-Step Transformations.", *J. Comp. Chem.*, **32**(15), 3253-3263 (2011).

# **Chapitre III :**

## ***Résultats et discussions***

### III.1. Introduction:

La modélisation moléculaire atomique est un outil très intéressant qui permet d'obtenir des informations sur le comportement et la compatibilité entre les polymères. C'est une méthode théorique complémentaire à l'expérimentation, qui a la capacité de prédire facilement de nombreuses propriétés avec une très grande précision [1-4].

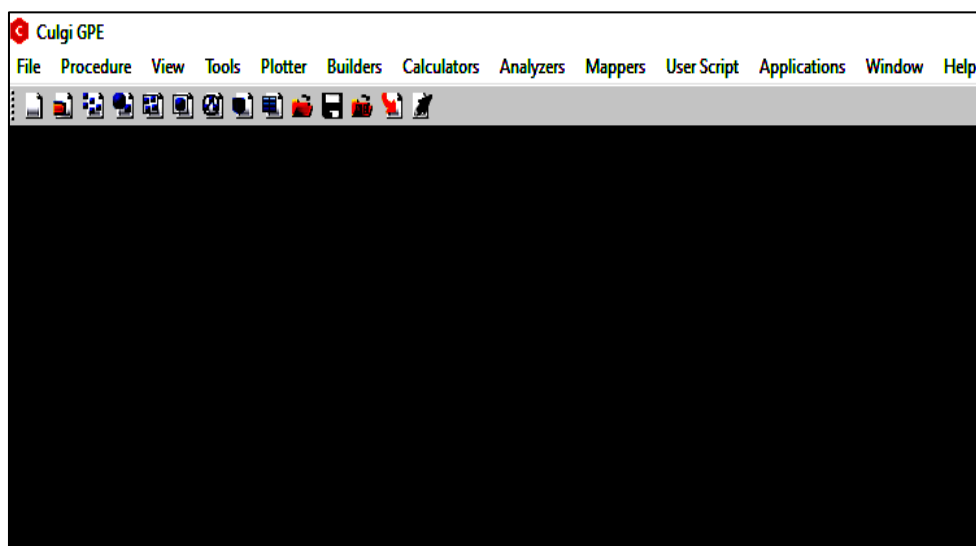
Dans ce chapitre, nous allons étudier la solvation de polyacrylamide et l'Acide poly Acrylique, par modélisation moléculaire. Le choix s'est porté sur ces deux polymères en raison de leurs propriétés respectives très intéressantes.

### III.2. Description du logiciel de simulation :

Les calculs sont effectués au moyen du logiciel Culgi®. C'est un progiciel de modélisation professionnel qui est connu pour sa qualité, sa flexibilité et sa facilité d'utilisation. Le logiciel couvre tous les aspects de la modélisation multi-échelles en chimie visant à accélérer la découverte de nouveaux produits.

Le Culgi® présente trois avantages principaux:

- Il est hautement personnalisable.
- Les services peuvent être inclus en plus des logiciels.
- Les logiciels peuvent être intégrés à d'autres progiciels.



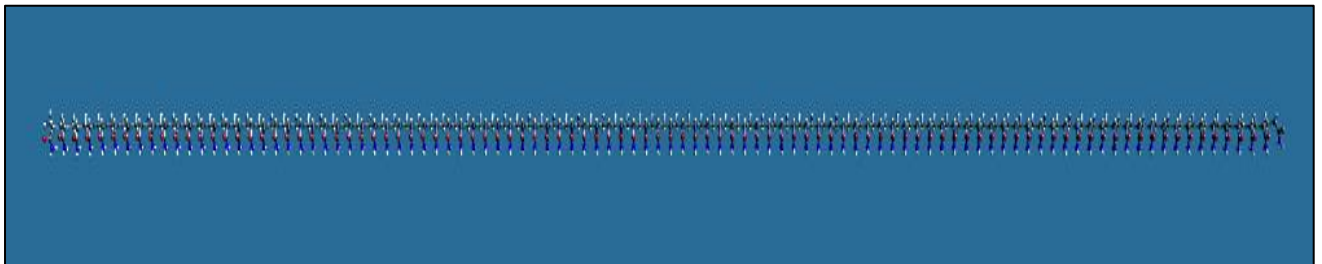
**Figure III.1:** la fenêtre principale du logiciel de simulation

### III.3. Identification des polymères:

Le défi majeur dans la modélisation des polymères est la complexité des structures chimiques de départ. Le PAAM et le PAA ont été choisis dans cette étude pour leurs structures simples et illustratives. Pour chaque système de polymère, la génération de la configuration initiale nécessite globalement quatre étapes : La première est la définition de l'unité répétitive (UR) à

créer et à minimiser. Cette dernière (UR) est ensuite utilisée pour la génération de chaînes polymères avec une quantité préalablement définie. Des atomes d'Hydrogènes sont ajoutés aux atomes de carbone des groupes terminaux pour atteindre la saturation, puis le système généré est détendu afin d'atteindre une configuration stable.

Pour cette étude, nous générons une chaîne de polymères contenant 50 unités de répétition (UR) pour chaque polymère. Nous avons optimisé les structures par la mécanique moléculaire pour obtenir des structures de départ avec une géométrie et une conformation probablement les plus stables afin de les étudier par la dynamique moléculaire.



**Figure III.2:** Structure PolyAAM avec 50 UR (Gris: Carbone ; Rouge: Oxygène ; Blanc : Hydrogène ; Bleu: Azote).



**Figure III.3:** Structure PolyAA avec 50 UR (Gris: Carbone ; Rouge: Oxygène ; Blanc : Hydrogène).

#### III.4.Première partie : sans solvant

Dans cette partie, nous présentons une étude comparative de minimisation de l'énergie des deux polymères en l'absence de solvant (eau) afin de déterminer la conformation la plus stable qu'ils peuvent adopter.

##### III.4.1. Minimisation de l'énergie et optimisation de la structure :

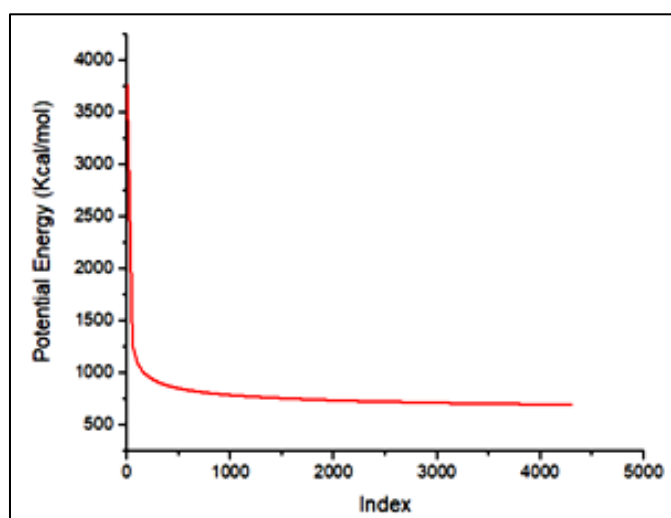
L'optimisation du PAAm et du PAA se fait par la mécanique moléculaire (MM).

- La valeur d'énergie initiale de la structure brute pour le PAAm était d'environ 3768.33Kcal/mol, après 85 étapes cette énergie est convertie pour atteindre 693.59 Kcal/mol.

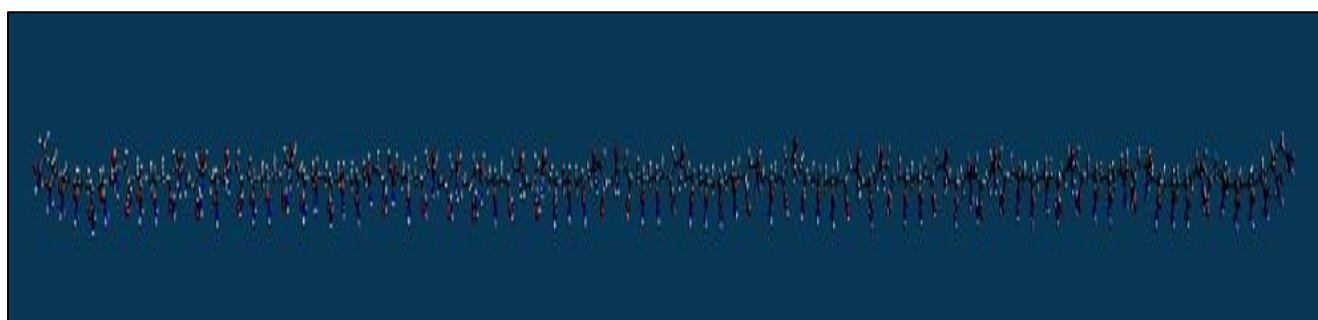
- L'énergie de départ de la structure brute pour le PAA, était d'environ 3299.87Kcal/mol, après 50 étapes cette énergie est convertie pour atteindre 583.36 Kcal/mol.
- À partir des Résultats obtenus, on remarque que l'énergie d'équilibre pour les deux structures des polymères est très différente.

Molécules	PAAm	PAA
Energy (Kcal/mol)	693.59	583.36
Bond	82.5353	36.2686
Angle	181.754	31.9986
Dihedral	88.9616	0.2621
Vdw	362.562	552.43600
h-bond	-23.0514	1.8005
Electrostatic	0	-45.7367

**Tableau III.1** : Résultats obtenus après optimisation des différentes structures.



**Figure III.4**: Minimisation de l'énergie de la structure PAAm.



**Figure III.5** : La conformation la plus stable du PAAm avec 50 (UR).

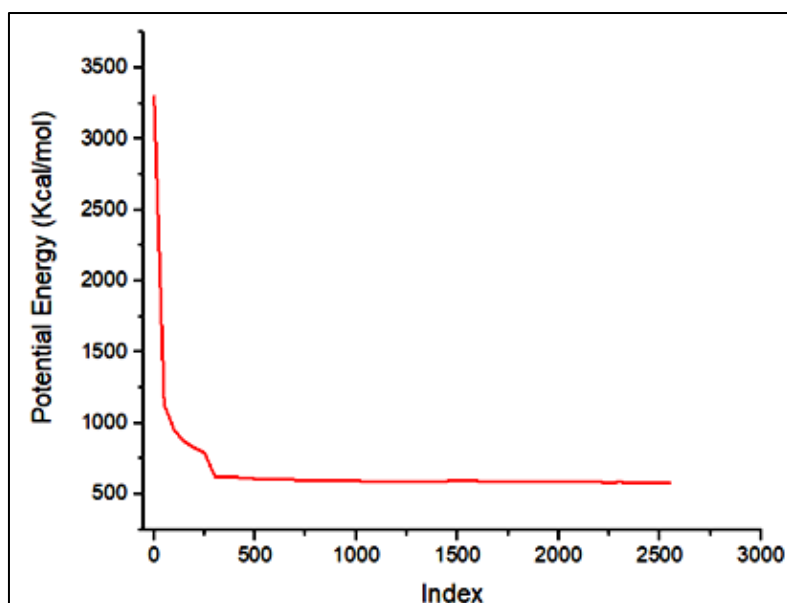


Figure III.6 : Minimisation de l'énergie de la structure PAA.

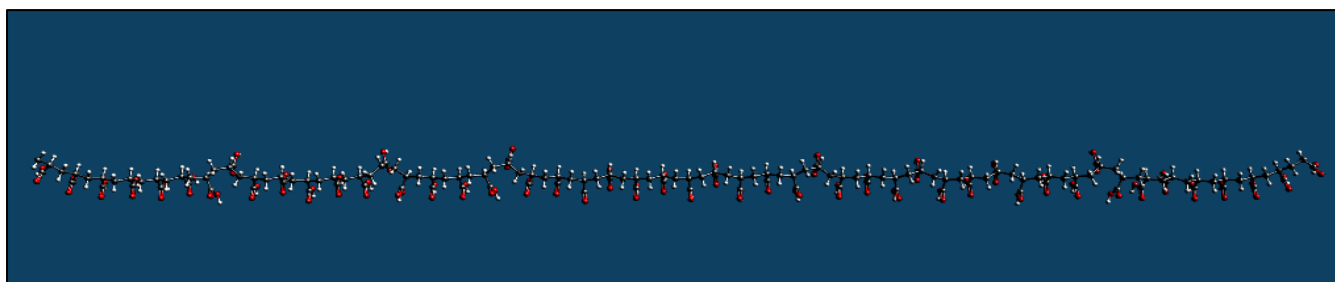
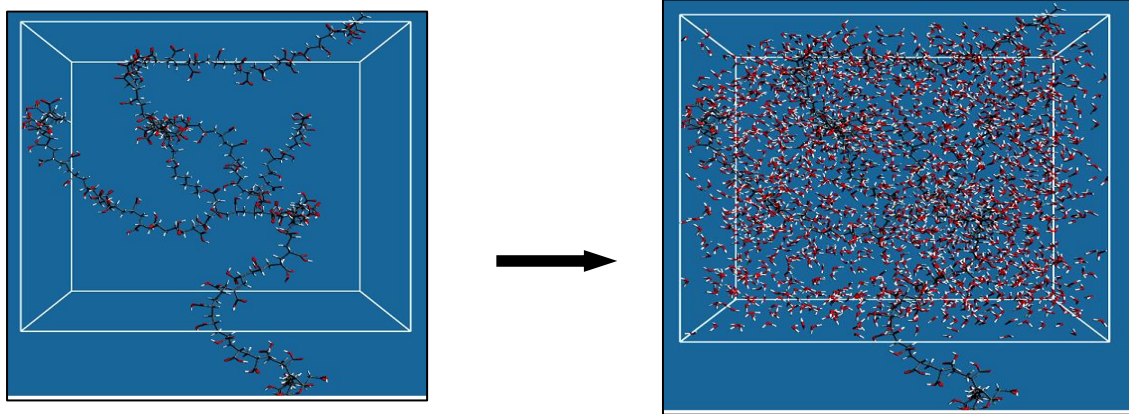


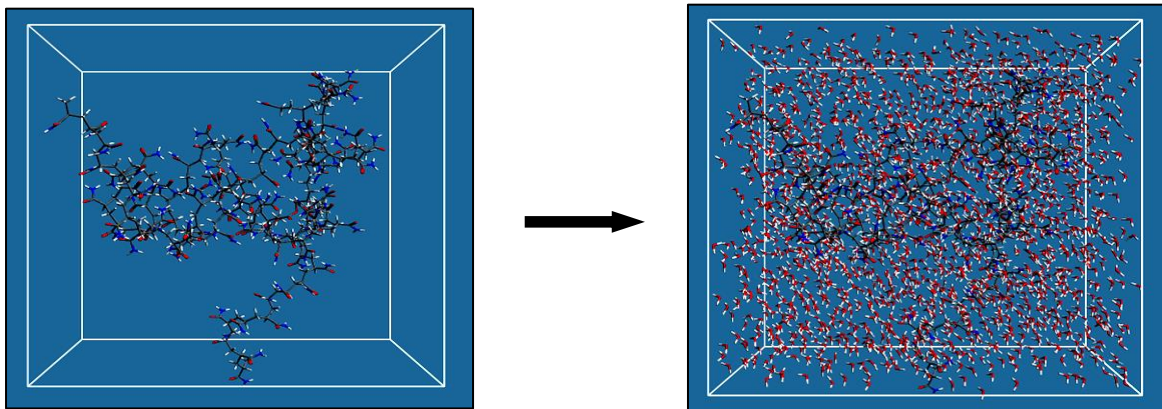
Figure III.7 : La conformation la plus stable du PAA avec 50 (UR).

### III.5. Deuxième partie : La solvation des polymères:

Dans cette partie, nous basons sur la comparaison des énergies potentielles des deux polymères en présence de solvant (eau), cela ce fait explicitement en plaçant des molécules de solvant autour de la molécule. Pour cela, un cube de solvation est généré autour de la molécule. C'est-à-dire qu'on ajoute simplement et de manière aléatoire un nombre de molécules de solvant correspondant à la densité du solvant. Nous (le logiciel) créons une boîte de taille prédéfinie autour de la molécule remplie de molécules d'eau, cette étape étant réalisée dans le logiciel Culgi®. Le PAAM et le PAA sont placés dans une boîte contenant chacun 2000 molécules d'eau.



**Figure III.8** : Gauche : Structure PAA sans solvant (sans molécules d'eau), Droite : Structure PAA (en gris et bleu) immergée dans 2000 molécules d'eau.



**Figure III.9** : Gauche : Structure PAAM sans solvant (sans molécules d'eau), Droite : Structure PAAM (en gris) immergée dans 2000 molécules d'eau.

### ***III.5.1. Minimisation de l'énergie et optimisation des structures :***

L'optimisation de la géométrie du PAAM et du PAA est réalisée par la mécanique moléculaire (MM).

- Le système réduit son énergie, jusqu'à une valeur minimale  $E_p = 28.1284 \text{Kcal/mol}$ . Sachant que l'énergie initiale d'un cube du PAAM contenant des molécules d'eau est :  $44.7523 \text{Kcal/mol}$ . Cette énergie est convertie après 399 pas.
- Pour le cube PAA avec les molécules d'eau, l'énergie de départ était environ  $10.6008 \text{Kcal/mol}$ , cette énergie est convertie après 399 pas pour atteindre  $7.17795 \text{Kcal/mol}$ .

Molécules	PAAm	PAA
Energy (Kcal/mol)	28.1284	7.17795
Bond	1.4876	0.8398
Angle	1.1505	1.0533
Dihedral	0.0893	0.1219
Vdw	-0.1689	2.6128
h-bond	-0.6966	-2.0365
Electrostatic	23.1428	1.5083

Tableau III.2 : Résultats obtenus après optimisation.

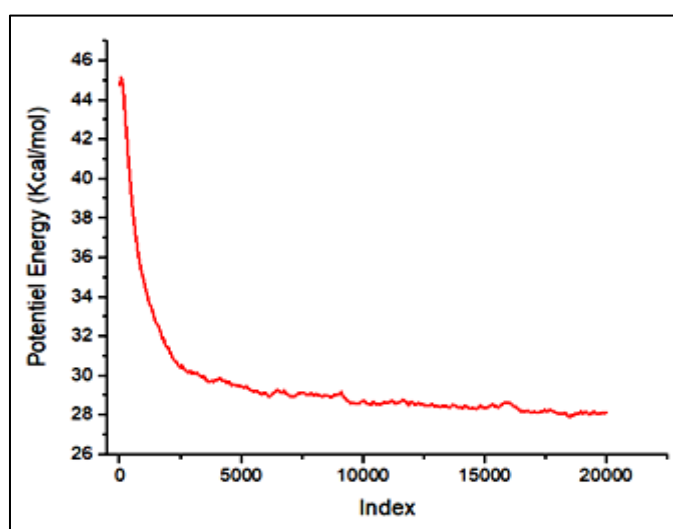


Figure III.10 : Minimisation de l'énergie de la structure PAAm immergée dans l'eau.

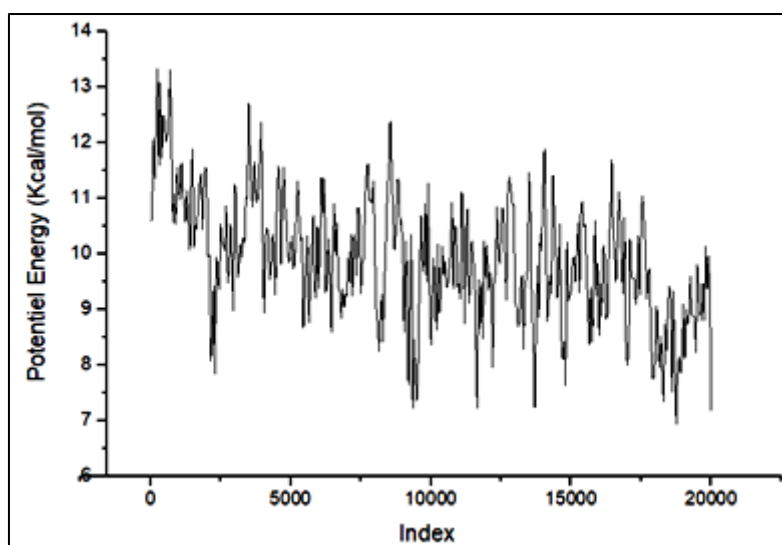


Figure III.11 : Minimisation de l'énergie de la structure PAA immergée dans l'eau.

### III.6. Analyse qualitative :

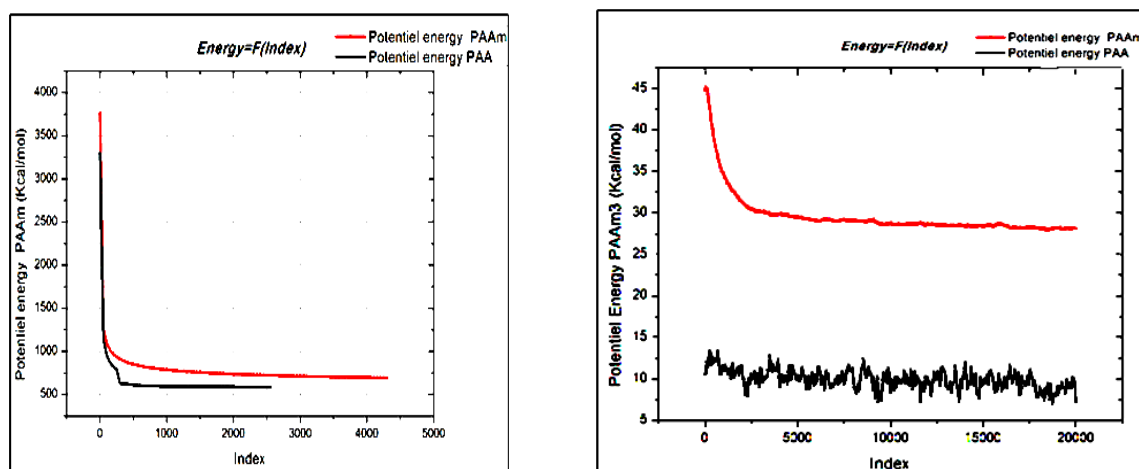
Selon nos résultats obtenus, présentés dans le tableau III.3, on remarque que l'énergie du PAA sans solvant et avec solvant est faible par rapport à l'énergie trouvée du PAAm sans solvant et avec solvant. Donc la structure du PAA est plus stable que la structure du PAAm.

De plus, le PAA présente des groupements carboxyles (COOH) dans sa structure, cette fonction est fortement très polaire (par rapport à la fonction amide) hydrophile et à la fois donneur et accepteur de liaison hydrogène, ceci permet la création de liaison hydrogène avec un solvant polaire comme l'eau ce qui fait que l'énergie est faible par rapport à celle présentée par le PAAm.

On remarque principalement qu'il ya une grande différence entre les énergies des deux polymères dans les deux cas (sans solvant, et avec solvant) ce qui implique une diminution d'énergie dans le cas où les deux polymères sont trouvés dans le solvant (Eau). Donc l'effet de solvant est essentiel dans la stabilisation des structures des deux polymères grâce aux interactions avec ce dernier.

Polymères	Sans solvant	Avec solvant
PAAm	$E_p=3768.33\text{Kcal/mol}$ (initial)	$E_p=44.7523\text{Kcal/mol}$ (initial)
	$E_p =693.59 \text{ Kcal/mol}$ (final)	$E_p =28.1284\text{Kcal/mol}$ (final)
PAA	$E_p =3299.87\text{Kcal/mol}$ (initial)	$E_p =10.6008\text{Kcal/mol}$ (initial)
	$E_p =583.36 \text{ Kcal/mol}$ (final)	$E_p =7.17795\text{Kcal/mol}$ (final)

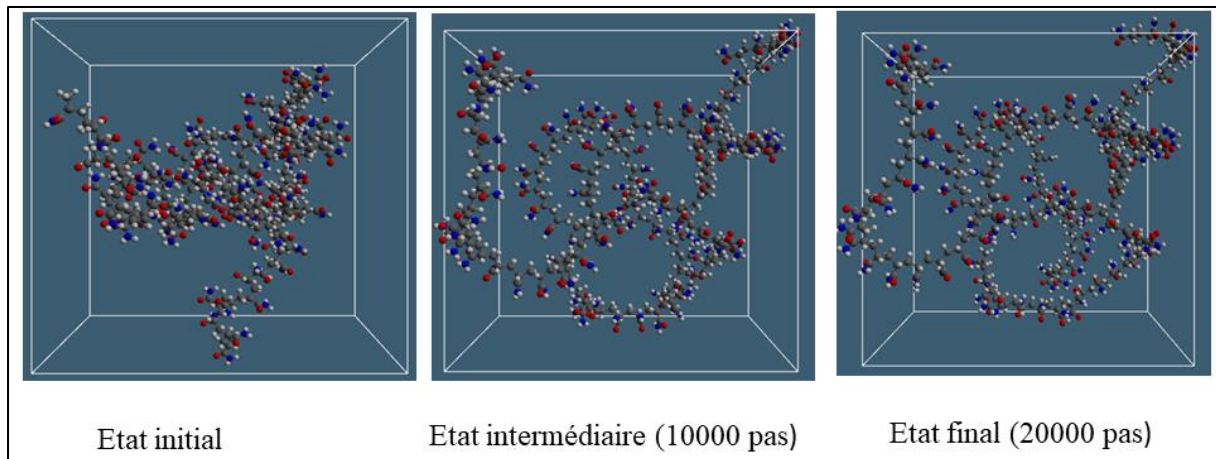
**Tableau III.3** : Différentes énergies obtenues après optimisation de la géométrie pour les différents systèmes.



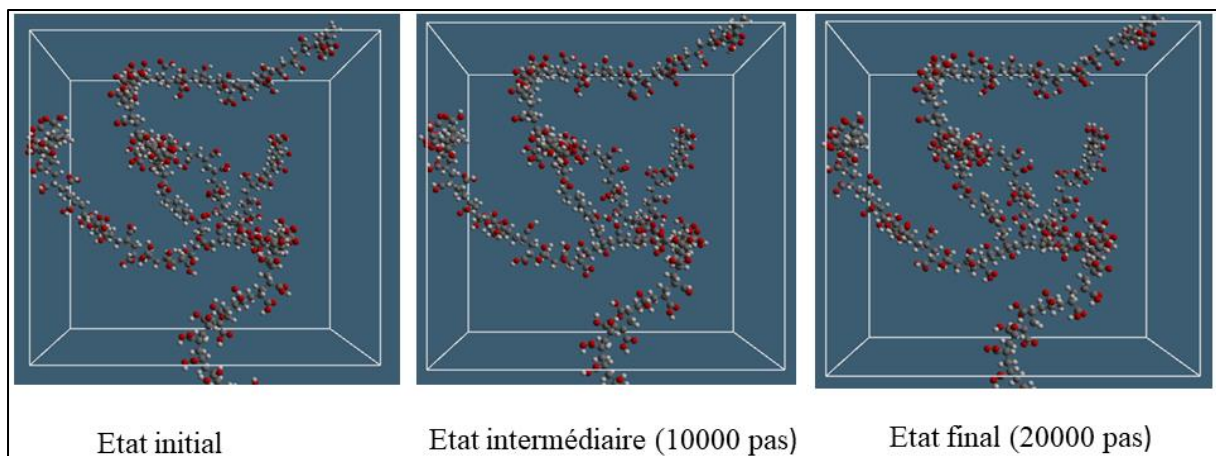
**Figure III.12** : Gauche : énergie potentielle du PAAm et PAA sans solvant ; Droite : énergie potentielle du PAAm et PAA avec solvant

### III.7. Etude de gonflement :

Cette étude est basée sur le gonflement d'un réseau du polymère réticulé à l'état sec dans un solvant (Eau). La méthode consiste à immerger le réseau du polymère étudié dans une boîte de solvant contenant des molécules d'eau, on suit l'étude du phénomène de gonflement jusqu'à la saturation du réseau considéré.



**Figure III.13 :** représentation du phénomène de gonflement du PAAm dans l'Eau.

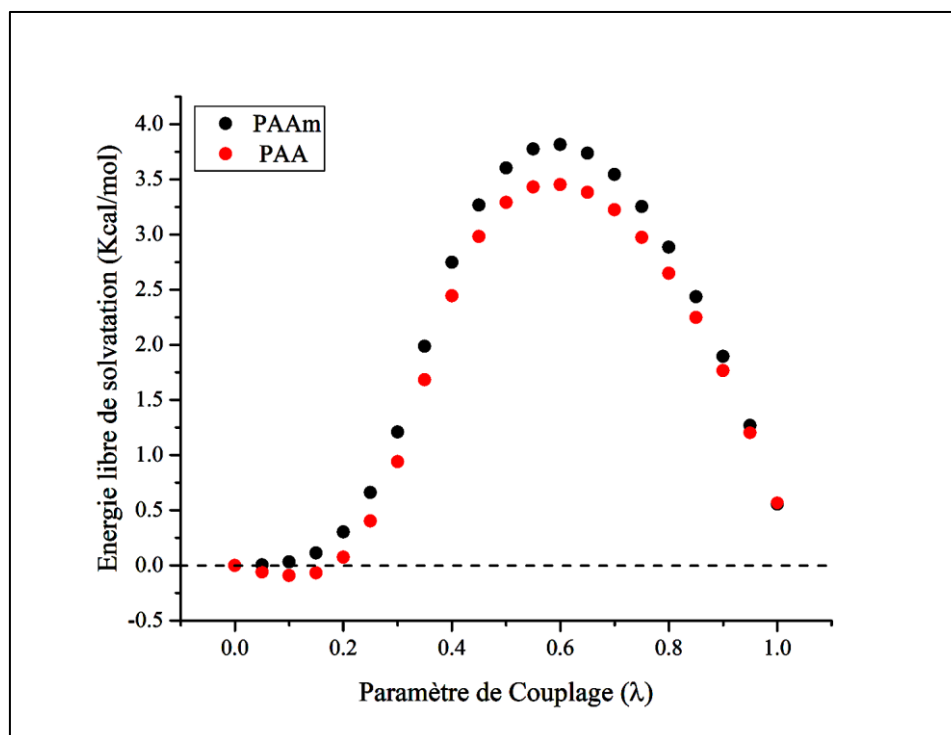


**Figure III.14 :** représentation du phénomène de gonflement du PAA dans l'eau.

A partir des résultats obtenus, les deux polymères sont gonflés dans le solvant Eau (soluble) à cause de la présence du groupement amides ( $-\text{CONH}_2$ ) et carboxyles ( $\text{COOH}$ ) représentés dans le PAAm et PAA respectivement, qui leurs confèrent cette solubilité. Pour le cas du réseau PAAm, le gonflement est apparent et claire. Par contre, pour le réseau PAA le gonflement n'est pas claire ; ceci est dû sûrement aux paramètres choisis dans la simulation (Champs de force, temps de simulation...).

### III.8. Energie libre de solvation :

L'énergie libre totale de solvation est obtenue après la sommation de trois contributions - idéale, van der Waals et électrostatique - qui peuvent être calculées séparément ou toutes en une seule opération. Le calcul de chaque contribution consiste en une série de calculs de dynamique moléculaire dans lesquels le champ de force est modifié par le paramètre de couplage (Défini auparavant dans le chapitre II). Le paramètre de couplage peut varier de 1 à 0 (par exemple, pour étudier l'hystérésis) ou réduit à un intervalle plus petit (par exemple, pour calculer des régions avec plus ou moins d'étapes).



**Figure III.15 :** Variation de l'énergie libre de solvation des polymères PAAm et PAA dans l'eau en utilisant la méthode des paramètres de couplages.

Energies (Kcal/mol)	PAAm	PAA
Energie libre Idéale	3.737	3.018
Energie libre de van der Waals	2.375	2.347
Energie libre de van der Waals	-5.556	-4.801
Energie libre de Solvation	0.555	0.564

**Tableau III.4:** Valeurs des différentes contributions d'énergie libre de solvation.

D'après la figure III.15 et les données du tableau III.4, on note que l'énergie libre en fonction du paramètre de couplage est non monotone. Après une immersion initiale, l'énergie libre

devient positive, indiquant le coût de création d'une cavité dans le solvant (eau). Une fois qu'une cavité est créée, l'interaction de dispersion attractive avec le solvant domine et l'énergie libre réduit sa valeur pour s'approcher d'une valeur minimale.

**Références :**

- [1] H. Dugas, Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théoriques et pratique, Librairie de l'université de Montréal, Chapitre 3. 1996
- [2] Daan Frenkel, Berend Smit Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications, ISBN 0-12-267370-0, 1996
- [3] Drug Discovery & Development magazine: Vol. 11, No. 2, February, pp. 30-32, 2008
- [4] Solvation (Yizhak Marcus. Ion solvation, Ed. J. Wiley & sons limited.), 1985

# ***Conclusion générale***

### **Conclusion générale :**

La modélisation moléculaire présente un grand intérêt pour l'étude de la structure et de la solvation des polymères. Le but de notre travail est d'étudier la solvation de deux polymères isotactiques qui sont le polyacrylamide (PAAm) et l'Acide Poly Acrylique (PAA) par modélisation moléculaire. Le choix de ces systèmes moléculaires est justifié par ses multiples applications dans différents domaines tels que l'industrie de papier, traitement des eaux industrielles, les produits alimentaires...etc.

Les polymères étudiés dans ce mémoire sont des composés organiques, possédant des propriétés physiques et chimiques importantes, les rendant valables pour une variété d'applications et de réserve d'énergie. La solvation est considérée comme une étape indispensable, utilisée pour comprendre les effets des interactions de l'eau (solvant) sur la structure, l'équilibre et les propriétés dynamiques du polymère (soluté). Ces interactions et leurs complexités sont dues à la présence des groupements amides et carboxyles représentés dans les polymères PAAm et PAA respectivement, les deux fonctions précédentes leurs confèrent une bonne solubilité dans l'Eau (solvant).

Les calculs effectués avec le logiciel Culgi® nous ont conduit à des valeurs d'énergie différentes (minimisation et dynamique-stabilisation) pour les deux polymères PAAm et PAA. Après ajout du solvant, ces énergies sont réduites à des valeurs très faibles, ce qui indique que l'eau joue un rôle très important dans la structure des édifices biomoléculaires et il apparait donc essentiel dans la stabilisation des structures des polymères.

L'étude du gonflement des deux réseaux polymères nous a montré que le réseau PAAm présente un gonflement apparent et rapide en le comparant à celui présenté par le réseau PAA. Cette différence est due essentiellement aux paramètres choisis dans la simulation et spécialement le choix du champ de force et le temps de simulation. Ces deux derniers choix se sont avérés très influant dans la détermination de l'énergie libre de solvation.

## **Résumé :**

Ce travail consiste à faire une solvataion par modélisation moléculaire des deux polymères Acryliques hydrophiles qui sont le PAAm (Polyacrylamide) et le PAA (Acide Poly Acrylique) dans un solvant (Eau). Dans cette étude théorique, on a utilisé deux parties différentes de la solvataion, la première partie sans solvant (sans ajout de l'eau), et la deuxième en ajoutant du solvant (Eau) afin de faire une comparaison des énergies potentielles et savoir l'influence du solvant (Eau) sur les deux polymères. Il a été remarqué que l'énergie du PAA sans solvant est inférieure à celle du PAAm. Cet effet est confirmé une fois on ajoute du solvant (Eau).

**Mots clés :** La solvataion, la modélisation moléculaire, les polymères, le solvant (Eau).

## **Abstract:**

This work consists in solvating by molecular modeling two hydrophilic acrylic polymers which are PAAm (Polyacrylamide) and PAA (Poly Acrylic Acid) in a solvent (Water). In this theoretical study, two different parts of the solvation were used, the first part without solvent (without the addition of water), and the second with the addition of solvent (Water) in order to make a comparison of the potential energies and to know the influence of the solvent (Water) on the two polymers. It was noted that the energy of the solvent-free PAA is lower than that of the PAAm. This effect is confirmed once solvent (Water) is added.

**Key words:** Solvation, molecular modelling, polymers, solvent (Water).

## **ملخص:**

يتكون هذا العمل من إجراء حل عن طريق النمذجة الجزيئية للبوليمرين (الأكريليك المحبة للماء) وهي PAAm (بولي أكريلاميد) و PAA (حمض بولي أكريليك) في مذيب (ماء) في هذه الدراسة النظرية ، استخدمنا جزئين مختلفين من الإذابة ، الجزء الأول بدون مذيب (بدون إضافة الماء) ، والثاني بإضافة المذيب (الماء) لإجراء مقارنة بين الطاقات المحتملة ومعرفة تأثير المذيب (الماء) على البوليمرين. لقد لوحظ أن طاقة PAA بدون مذيب أقل من طاقة PAAm. يتم تأكيد هذا التأثير بمجرد إضافة المذيب (الماء).

**الكلمات المفتاحية:** المذيبات ، النمذجة الجزيئية ، البوليمرات ، المذيب (الماء).