

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

Faculté des Sciences Exactes et de L'Informatique

Département de Chimie.

Filière : Chimie appliquée.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie

Option : **Chimie appliquée**

Présenté par :

KIPLIMO JUDAH CHEKWOTI

Et

MAAMERI RADJAA

THEME :

**ETUDE THEORIQUE DE LA LIAISON HYDROGENE DANS
L'UREE EN SOLUTION AQUEUSE**

Soutenu le 30/06/2024

Devant le jury composé de :

Président : M. Belalia Mahmoud

Examineur : Mme Bourahla Sarra

Encadrant: Pr. BENMALTI Mohammed El AMINE

Acknowledgments

I would like to express my deepest gratitude to all those who supported and encouraged me throughout the journey of completing this thesis.

First and foremost, I would like to thank my advisor, Prof. Dr. Eng. M. Amine Benmalti, for their invaluable guidance, patience, and expertise. Your insightful feedback, unwavering support, and constant encouragement have been instrumental in the completion of this work. I am extremely grateful for the time and effort you invested in mentoring me.

Special thanks go to my colleagues and friends at the University of Mostaganem, all the way through 2019 up until 2024, who provided a stimulating and enjoyable environment for learning and growth. Your camaraderie, support, and the many discussions we had have been a great source of motivation, joy, and inspiration.

I am profoundly grateful to my family, particularly my parents, for their unconditional love, emotional support, and for believing in me even during the most challenging times. Your encouragement has been my anchor throughout this academic journey.

To my friends, I thank you for your understanding, patience, and for always being there to lift my spirits up through tough times along the way. Your support has been crucial in helping me maintain my balance and perspective.

I also acknowledge the University, faculty and department of l'INES, for providing me with the opportunity to pursue my studies and for the resources and facilities that have been essential for my research all through.

I want to thank God for His guidance and blessings throughout this journey. His presence gave me the strength and determination needed to overcome obstacles.

Finally, I thank myself for the perseverance, never giving up on me, and the dedication I have shown in completing this thesis. This achievement is just a start of a whole new range of experiences to come.

I wish to express my gratitude to all those who contributed to this thesis in any way, no matter how small. Your support and encouragement have meant a lot to me.

Thank You all.

Remerciements

Nous tenons à exprimer notre plus profonde gratitude à toutes les personnes qui nous ont soutenus et encouragés tout au long de la réalisation de cette mémoire.

Tout d'abord, nous voudrions remercier notre directeur de recherche, Prof. Dr. Eng. M. Amine Benmalti, pour ses conseils inestimables, sa patience et son expertise et critiques constructives. Vos commentaires perspicaces, votre soutien indéfectible et votre encouragement constant ont été essentiels à l'aboutissement de ce travail. Nous sommes extrêmement reconnaissants pour le temps et les efforts que vous avez investis dans notre encadrement. Sans son soutien, nous ne pensons pas qu'on aurait pu mener à bien ce travail.

Un merci spécial à nos collègues et amis de la classe de chimie appliquée master 2, 2024, qui ont fourni un environnement stimulant et agréable, propice à l'apprentissage et à la croissance. Votre camaraderie, votre soutien, et les nombreuses discussions que nous avons eues ont été une grande source de motivation et d'inspiration.

Nous sommes profondément reconnaissants envers notre familles, en particulier nos parents, pour leur amour inconditionnel, leur soutien émotionnel, et pour avoir cru en nous même dans les moments les plus difficiles. Votre encouragement a été notre ancrage tout au long de ce parcours académique.

À nos amis, merci pour votre compréhension, votre patience, et pour avoir toujours été là pour nous remonter le moral. Votre soutien a été crucial pour nous aider à maintenir l'équilibre et la perspective.

Nous remercions également l'Université de Mostaganem, la faculté de l'INES en particulier, aux ingénieurs du laboratoire pédagogique de notre faculté, qui ont toujours guidés nous, tout au long de nos travaux pratiques, de nous avoir offert l'opportunité de poursuivre nos études et pour les ressources et installations qui ont été essentielles à notre recherche.

Nous tenons à remercier Dieu pour sa guidance et sa bénédiction tout au long de ce parcours. Sa présence nous a donné la force et la détermination nécessaires pour surmonter les obstacles.

Enfin, nous nous remercions nous-mêmes pour la persévérance, le travail acharné et le dévouement dont nous avons fait preuve pour mener à bien cette mémoire. Cette réalisation est le fruit de nos efforts et de notre engagement.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à cette mémoire, quelle que soit l'ampleur de leur aide. Votre soutien et vos encouragements ont beaucoup compté pour nous.

Merci à tous.

Dedication

I dedicate this thesis to all those who have been a source of inspiration and support throughout this journey.

To my parents, for their unconditional love and unwavering support. Your encouragements and sacrifices have enabled me to pursue my dreams and achieve my goals. Your constant prayers and belief in me have helped me show my siblings that it is possible to succeed. This accomplishment is as much yours as it is mine.

My siblings, for always reminding me to keep believing in my dreams. Your faith in me has been a driving force behind my perseverance.

Close friends, for your patience, understanding, and constant encouragement. Your presence and companionship, have been invaluable sources of strength, joy and motivation, making the journey that much more worthwhile.

To my colleagues and mentors, for your professional support and wise advice. Your contributions have been essential to my academic and personal development.

Finally to myself, for the perseverance, sleepless nights and relentless hard work. This thesis is the result of my dedication and commitment to overcoming mental obstacles and constantly pushing myself to unearth my true potential.

Thank you to everyone who has been there at every step of this journey, am eternally grateful.

Table des matières

Acknowledgements	I
Remerciements	II
Dedications	III
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Recherche Bibliographique.....	3
1. Introduction	4
1.1 Propriétés et structure de l'urée	4
1.2 Structure de l'urée	5
1.3 Utilisations de l'urée	6
Chapitre 2 La liaison Hydrogène	7
2. La liaison hydrogène	8
2.1 Types de liaisons hydrogène	9
2.1.1 Liaison hydrogène intermoléculaire	9
2.1.2 Liaison hydrogène intramoléculaire	9
2.2 Importance de la liaison hydrogène	11
Chapitre 3 Les méthodes théoriques	13
3. Les méthodes théoriques	14
3.1 Les Méthodes ab initio	14
3.1.1 Méthode de Hartree-Fock (HF)	15
3.1.2 Méthodes post Hartree-Fock (HF)	16
3.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	16
3.1.4 MP2.....	16
3.2 Méthodes semi-empiriques	17
3.3 Mécanique moléculaire	17
3.4 Méthodes de Monte Carlo et dynamique moléculaire	17
3.5 Méthodes hybrides	17
3.6 Dynamique moléculaire	18
3.3.1 Comment faire les simulations MD	18
4. Les logiciels utilisés.....	20
4.1 Fonctions de GaussView.....	20
4.2 Les bases utilisées dans le programme Gaussian.....	21
4.3 Les orbitales de type Slater (STO)	22
4.4 Ensembles de base à valence divisée (Split-valence basis sets)	22

4.5 Fonctions de Polarisation	23
4.6 Les fonctions diffuses	23
Chapitre 4 Résultats et discussion	24
Conclusion	35
Bibliographie	37

Tableau des figures

Figure 1 : Structure de l'urée et ses formes de transition	5
Figure 2 : Représentation de la liaison hydrogène.	8
Figure 3 : Liaison hydrogène intermoléculaire, montrant les groupes donneurs et accepteurs, ainsi que les charges électrostatiques. [1].....	9
Figure 4 : liaison hydrogène entre deux molécules d'eau. [2].....	9
Figure 5 : La liaison hydrogène intramoléculaire dans l'orthohydroxybenzaldéhyde (gauche) et l'orthonitrophénol (droit)	10
Figure 6 : La liaison hydrogène intramoléculaire dans Acide glyoxylique. [2].....	10
Figure 7: La liaison H dans l'ADN	11
Figure 8 : Molécule de l'urée isolée.....	25
Figure 9 : Complexe de l'urée-eau(UW1).....	26
Figure 10 : Le complexe urée-eau(UW2)	26
Figure 11 : Le complexe urée-eau(UW3)	26
Figure 12 : Le complexe urée-urée (A) (DU ₁).....	27
Figure 13 : Le complexe urée-urée (B) (DU ₂).....	28

Introduction générale

Les liaisons hydrogène jouent un rôle crucial dans de nombreux processus chimiques et biologiques, influençant les propriétés et les comportements de diverses substances. [1] [2]

L'urée, un composé organique simple de formule $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, est largement étudiée pour ses interactions par liaisons hydrogène, en particulier dans les solutions aqueuses. Comprendre ces interactions est essentiel en raison des nombreuses applications de l'urée dans des domaines tels que la biochimie, l'agriculture et la chimie industrielle. [3]

Ces liaisons sont fondamentales pour déterminer la structure et les propriétés de l'eau, des protéines, des acides nucléiques et de divers autres composés. [1] Dans les solutions aqueuses, les liaisons hydrogène influencent la solubilité, la stabilité et la réactivité.

L'urée est très soluble dans l'eau, principalement en raison de sa capacité à former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. [4]

Lorsqu'elle est dissoute, l'urée peut perturber le réseau de liaisons hydrogène de l'eau, entraînant des changements significatifs dans les propriétés de la solution. [5]

Chimiquement, l'urée est utilisée dans les engrais, les produits pharmaceutiques et comme matière première dans divers processus industriels. [6] Étudier son comportement dans les solutions aqueuses aide à optimiser ces applications.

L'urée est à la base de tant d'éléments fascinants de la nature, l'une des molécules d'intérêt biologique les plus simples [7]. Il est couramment utilisé comme dénaturant des protéines [4], il se trouve également dans l'urine des mammifères [6]

Les solutions aqueuses de l'urée ont été étudiées en utilisant une variété de techniques expérimentales et théoriques, qui mettent toutes en lumière un aspect différent du système [8], [7], [9], [10]. L'objectif principal du présent travail est d'étudier les liaisons hydrogène dans l'urée et entre l'urée et l'eau en solution aqueuse, en utilisant trois méthodes de calculs : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode Hartree Fock (HF) et la méthode Moller Plesset d'ordre 2 (MP2).

Pour réaliser ces calculs nous avons utilisé le programme Gaussian [11]. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la formation des complexes urée-eau, mais aussi aux interactions par liaison hydrogène entre les molécules d'urée.

Des études récentes de simulation moléculaire réalisées par Hammami et al [12], [13] en utilisant la fonctionnelle DFT (B3LYP) et l'ensemble de base 6-31+G (d, p), montrent que l'urée est capable de s'incorporer dans le réseau d'eau et les différences dans les énergies des liaisons hydrogène conduisent à l'auto-agrégation de l'urée et peuvent parfois former des dimères [12].

L'urée présente une certaine tendance à s'auto-agréger en solution aqueuse [4], par formation des liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène entre l'urée et l'eau sont nettement plus faibles que celles entre les molécules d'eau, ce qui entraîne l'auto-agrégation de l'urée [4]. Nous allons aborder ce point au niveau structurel en termes des conformations des paires d'urée-urée.

L'urée aqueuse n'est pas thermiquement stable et réagit via plusieurs mécanismes de décomposition, ajoutant une complexité considérable aux expériences sur solutions aqueuses d'urée [3]. C'est à cause de ça, que dans de nombreux cas, les données expérimentales sont encore quelque peu contradictoires [3] [4].

Il est intéressant de noter que l'une des molécules connues les plus anciennes, qui joue un rôle si important dans la chimie et la nature, reste toujours difficile pour les recherches 240 ans après sa découverte [3].

L'une des questions les plus controversées concerne l'effet de l'urée sur la structure de l'eau.

Dans certains travaux, l'urée est suggérée pour perturber la structure naturelle de l'eau (briseur de structure/chaotrope) [10] et dans d'autres cas, l'urée améliore La structure (créateur de structure /kosmotrope) [2] [4] [14].

Chapitre 1
Recherche bibliographique

1. Introduction

L'urée, également appelée Carbamide (car c'est un diamide de l'acide carbonique), est un composé organique de formule chimique $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

L'urée est un produit azoté très important dans le métabolisme des protéines [4] et est excrété environ 30 g par jour dans les urines par les adultes [6].

Plusieurs études théoriques ont été réalisées sur la formation de la liaison hydrogène dans les complexes urée-eau et urée-urée [13], [7], [4].

1.1 Propriétés et structure de l'urée

L'urée est un composé organique, solide cristallin, blanc et Il peut être fabriqué industriellement par L'interaction de l'ammoniac (NH_3) liquide et du dioxyde de carbone(CO_2) [6].



Les solutions urée-eau présentent un certain nombre de propriétés remarquables, en particulier, Une solubilité accrue des hydrocarbures, et surtout, la capacité de dénaturer les protéines [4] [12].

Table 1 : Propriétés de l'urée

Propriétés	
Formule Chimique	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$
Masse molaire	$60.056 \text{ g mol}^{-1}$
Apparition	Solide blanc cristallin
Densité	1.32 g/cm^3
Melting point	133 to 135 °C
Moment dipolaire	4.56 D
pH	7.2 (10% solution)
Viscosité	1.78 mPa-s (46% solution at 20 °C)
Solubilité dans l'eau	545 L (à 25 °C)

1.1 Structure

La structure de la molécule d'urée libre a été étudiée par des méthodes ab initio et semi-empirique [15]. La structure la plus stable s'avère non planaire [3], bien que l'unité atomique lourde soit planaire. [15]

L'hybridation des atomes d'azote est sp^3 plutôt que sp^2 ,

Les angles de torsion de l'hydrogène hors du plan étant proches de 13° et 150° , respectivement. L'oxygène carbonyle est basique, plus basique que les molécules de formaldéhyde. La haute solubilité aqueuse de l'urée reflète les nombreuses liaisons hydrogène avec la molécule d'eau. [16]

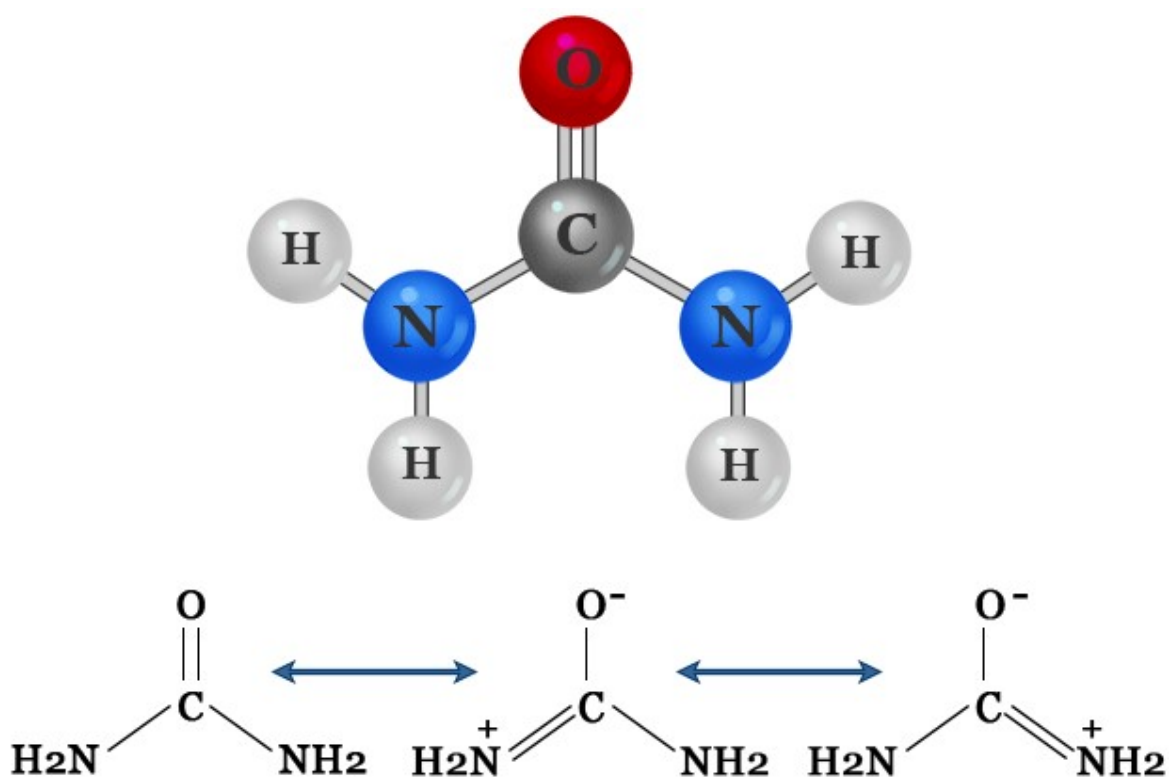


Figure 1 : Structure de l'urée et ses formes de transition

1.2 Utilisations de l'urée

- Engrais : L'urée est utilisée pour fabriquer des engrais libérant de l'azote dans les industries agricoles [6].
- Cosmétiques : L'urée est un humectant, ce qui signifie qu'elle aide la peau à retenir l'humidité. Elle est donc présente dans divers produits cosmétiques, tels que les hydratants, les crèmes et les lotions, pour hydrater et adoucir la peau.
- Composés chimique : C'est une matière première utilisée pour la production de composés chimiques comme l'hydrazine, le nitrate d'urée, ou les résines de formaldéhyde.
- Elle est également utilisée dans les industries automobile et pharmaceutique.
- Les solutions aqueuses d'urée sont largement utilisées pour la dénaturation des protéines [4].
- Médicales : L'urée est utilisée pour favoriser la cicatrisation des plaies infectées et de nombreuses autres applications dans le domaine médical [6].

Chapitre 2

La liaison hydrogène.

2. La liaison hydrogène.

a) Définition

Une liaison hydrogène A-H...B existe entre un groupe fonctionnel A-H et un atome ou un groupe d'atomes B dans la même molécule ou dans une molécule différente lorsqu'il existe des preuves de formation de liaison (association ou chélation). [17]

Il se produit entre un groupe donneur de protons A-H et un groupe accepteur de protons B où A est un atome électronégatif (O, N, S, X (halogène) ou C) et le groupe accepteur est une paire isolée d'atome électronégatif ou une liaison pi d'un système insaturé. [18]

Les interactions liées à l'hydrogène font partie des interactions non covalentes les plus importantes en chimie supramoléculaire [1].

La liaison hydrogène est représenté par une ligne pointillée comme indiqué ci-dessous.

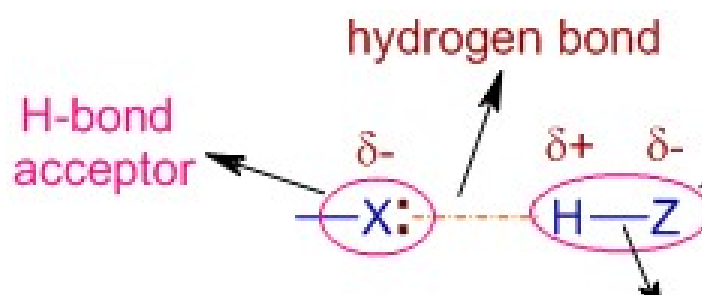


Figure 2 : Représentation de la liaison hydrogène.

- Z est un atome électronégatif auquel l'atome H est lié de manière covalente.
- Le groupe H-Z est également appelé groupe donneur (H-bond donor), car il fournit un atome d'hydrogène pour la liaison H.
- X est un autre atome électronégatif qui attire l'atome H chargé positivement.
- X est appelé accepteur de liaison hydrogène (H-bond acceptor) car il accepte la charge positive de l'atome H.
- L'atome accepteur, X, peut ou non être lié de manière covalente à un autre atome H, mais doit contenir au moins un doublet non liant.

b) Comment se produisent les liaisons hydrogène ?

Ces liaisons se produisent lorsque l'hydrogène forme un dipôle positif dans une molécule et que le fluor, l'oxygène ou l'azote forment un dipôle négatif dans une autre molécule.

Le dipôle positif de l'hydrogène est attiré vers le dipôle négatif de l'atome électronégatif, créant ainsi une attraction entre les deux molécules. [19]

2.3 Types de liaisons hydrogène :

2.3.1 Liaison hydrogène intermoléculaire :

C'est une liaison hydrogène formée entre deux molécules différentes (de composés identiques ou différents). Dans ce cas, l'hydrogène d'une molécule établit une liaison H avec l'atome électronégatif d'une autre molécule par exemple ;

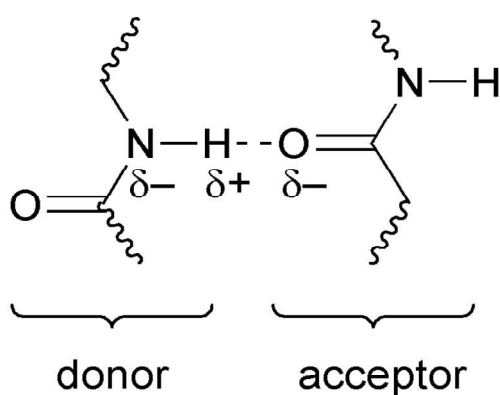


Figure 3 : Liaison hydrogène intermoléculaire, montrant les groupes donneurs et accepteurs, ainsi que les charges électrostatiques. [1]

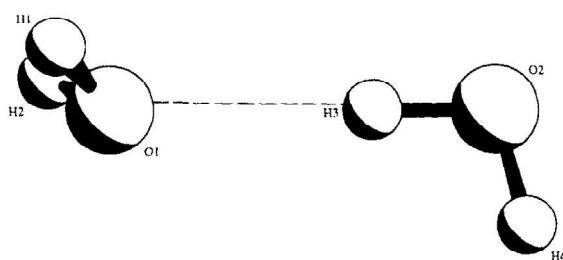


Figure 4 : liaison hydrogène entre deux molécules d'eau. [2]

2.3.2 Liaison hydrogène intramoléculaire:

C'est une liaison hydrogène formée entre un hydrogène et l'atome électronégatif de la même molécule par exemple ;

L'ortho-hydroxybenzaldéhyde et l'orthonitrophénol présentent des liaisons hydrogène intramoléculaires.

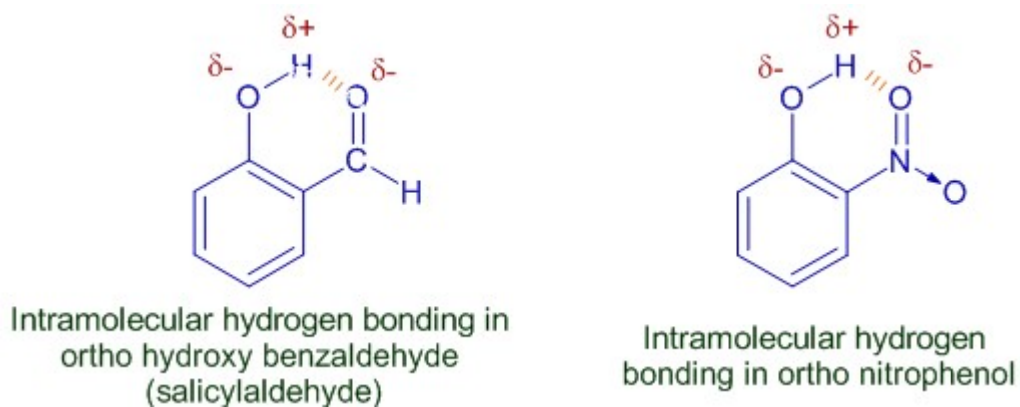


Figure 5 : La liaison hydrogène intramoléculaire dans l'orthohydroxybenzaldéhyde (gauche) et l'orthonitrophénol (droit)

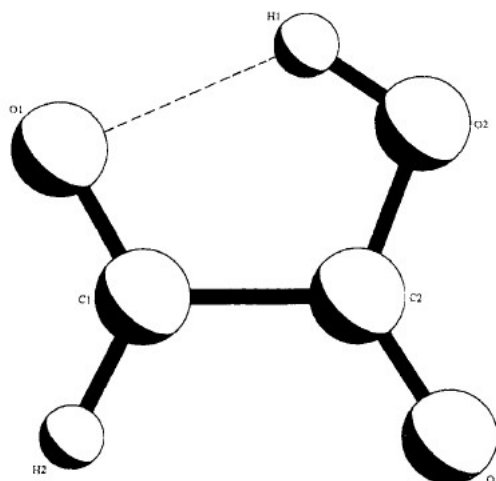


Figure 6 : La liaison hydrogène intramoléculaire dans Acide glyoxylique. [2]

Les interactions liées à l'hydrogène font partie des interactions non covalentes les plus importantes en chimie supramoléculaire. [1]

La liaison hydrogène est extrêmement importante pour les composés biologiquement actifs et ailleurs en chimie et en physique. [1]

Généralement, il génère une énergie comprise entre 1 et 40 Kcal / mol, ce qui rend cette attraction beaucoup plus forte que celle de l'interaction de van der Waals, mais plus faible que les liaisons covalentes et ioniques. [2]

2.4 Importance de la liaison hydrogène.

- La structure de l'ADN

L'ADN a une structure en double hélice car les liaisons hydrogène maintiennent ensemble les paires de bases au milieu. Sans liaisons hydrogène, l'ADN devrait exister sous une structure différente.

Des modèles très spécifiques de liaisons hydrogène complémentaires inter et intramoléculaires sont impliqués dans le maintien de l'intégrité de structure biomoléculaire, stockage et transfert d'informations, réplication et catalyse dans les organismes vivants. [1]

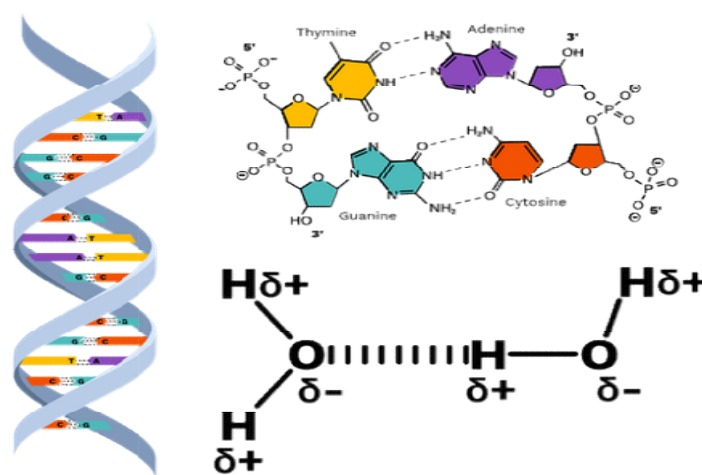


Figure 7: La liaison H dans l'ADN

- La capacité thermique spécifique/point d'ébullition de l'eau

L'eau a un point d'ébullition relativement élevé en raison des liaisons hydrogène. Sans liaisons hydrogène, l'eau bouillirait à environ -80 °C. L'eau des océans et des lacs s'évaporerait rapidement. Cela entraînerait d'énormes problèmes pour la vie sur Terre.

- La structure des protéines

Les liaisons hydrogène sont importantes dans la formation des structures secondaires des protéines.

Malgré son importance omniprésente dans tout les domaines de physique et en chimie, la nature de la liaison hydrogène reste profondément perplexe et controversé. [19]

La caractérisation précise du phénomène de liaison hydrogène est une tâche en cours.

De nouvelles avancées expérimentales telles que ; l'absorption des rayons X et la diffusion Raman, spectroscopie vibrationnelle multidimensionnelle, ou on peut s'attendre à ce que la RMN hyperfine décalée ajoute de manière significative à la meilleure compréhension actuelle de la liaison hydrogène. [19]

Chapitre 3:
Les méthodes théoriques

3. Les méthodes théoriques.

La chimie quantique applique la mécanique quantique pour comprendre et prédire le comportement des molécules et des réactions chimiques. Diverses méthodes théoriques ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger, qui décrit le comportement des électrons dans les atomes et les molécules. Les méthodes de chimie quantique computationnelle peuvent fournir de nombreuses informations utiles.

Elles peuvent par exemple s'appliquer à :

- Calculer les propriétés physiques et chimiques des molécules (structure et Dynamique)
- Identifier les corrélations entre les structures et les propriétés chimiques
- Comprendre les mécanismes de réaction et les propriétés thermodynamiques
- Déterminer les surfaces énergétiques potentielles et les forces quantiques sur les noyaux pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire *ab initio*.
- Aider à la synthèse efficace des composés
- Concevoir des molécules qui interagissent de manière spécifique avec d'autres molécules.

3.1 Les Méthodes *ab initio*

ab initio signifie « depuis les premiers principes » ou « depuis le début ». Ce sont des méthodes qui n'incluent pas de données empiriques ou les paramètres semi-empiriques dans leurs équations sont dérivés directement de principes théoriques. Les méthodes dont les données expérimentales ne sont pas introduites sont appelés méthodes *ab initio*. Cependant, le même terme est également utilisé pour concevoir des théories qui sont dérivés d'équations de mécanique quantique exactes mais qui supposent également un certain niveau d'approximation.

Les classes les plus populaires de méthodes de structure électronique *ab initio* sont :

- Hartree-Fock
- Théorie des perturbations de Møller-Plesset
- Champ auto-cohérent multi-configurations (MCSCF)
- Cluster couplé
- Approches matricielles à densité réduite
- La théorie fonctionnelle de la densité

3.1.1 Méthode de Hartree-Fock (HF) :

Il s'agit de l'une des premières méthodes de chimie quantique. Elle utilise un ensemble de fonctions d'onde mono électroniques (orbitales) pour approximer la fonction d'onde à plusieurs électrons d'un système.

La méthode HF suppose que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres dans un champ moyen généré par tous les autres électrons et le noyau. Il s'agit d'un calcul variationnel, donc les énergies approximatives obtenues, exprimées en termes de fonction d'onde du système, sont toujours égales ou supérieures à l'énergie exacte et tendent vers une valeur limite.

Types des calculs Hartree-Fock

Nous pouvons réaliser différents types de calculs HF :

i. Restricted HF (RHF)

Pour systèmes à coque fermée (closed shell systems) avec un nombre pair d'électrons.

ii. Unrestricted HF (UHF)

Pour les systèmes avec un nombre impair d'électrons ou les systèmes à coque ouverte (open shell systems).

iii. Restricted open shell HF (ROHF)

ROHF est une variante HF à mi-chemin entre une description entièrement restreinte et une description totalement illimitée. Dans ROHF, les électrons appariés sont décrits avec une seule orbitale HF, tandis que les électrons non appariés sont décrits de manière illimitée.

Cette procédure présente l'avantage que le spin total reste correctement défini.

De nombreux types de calculs commencent par un calcul HF et corrigent ensuite la corrélation électronique manquante ; Théorie des perturbations de Møller-Plesset (MP) et cluster couplé (CC) sont des exemples de telles méthodes.

3.1.2 Méthodes post-Hartree-Fock :

Ces méthodes vont au-delà de l'approximation HF en incluant les effets de corrélation électronique, qui sont importants pour décrire l'interaction entre les électrons.

Les exemples incluent les méthodes d'interaction de configuration (CI), de cluster couplé (CC) et d'interaction de configuration à plusieurs références (MRCI).

Bien que la théorie des clusters couplés soit une méthode prometteuse pour la chimie quantique, sa formulation non hermitienne rend l'énergie obtenue non variationnel. [20]

3.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT est une méthode très polyvalente et largement utilisée en chimie quantique. Elle est basée sur la densité électronique plutôt que sur la fonction d'onde. [28]

La DFT calcule l'énergie d'un système en minimisant la fonctionnelle d'énergie électronique totale par rapport aux variations de la densité électronique. Bien que moins exigeante en termes de calcul que les méthodes post-HF, la précision de la DFT dépend fortement du choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

- **DFT(B3LYP)**

La méthode B3LYP est un modèle hybride combinant la fonctionnelle d'échange à trois paramètres de Becke avec la fonctionnelle de corrélation Lee-Yang-Parr.

B3LYP est la fonctionnalité la plus utilisée [30]. Malgré ces succès, il est de plus en plus évident que B3LYP ne peut pas décrire correctement les énergies des systèmes liés à l'hydrogène et de ceux qui comportent un grand nombre de molécules [30].

- **DFT(PBE)**

La fonctionnelle PBE mélange l'énergie d'échange Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) et l'énergie d'échange Hartree-Fock dans un rapport défini de 3:1, ainsi que l'énergie de corrélation PBE complète.

3.1.4 MP2

La théorie des perturbations de Møller – Plesset (MP) est l'une des nombreuses méthodes post-HF ab initio de chimie quantique.

Elle améliore la méthode Hartree – Fock en ajoutant des effets de corrélation électronique au moyen de la théorie des perturbations de Rayleigh – Schrödinger (RS-PT), généralement au deuxième (MP2), au troisième (MP3) ou au quatrième (MP4) ordre.

3.2 Méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques sont basées sur la méthode HF mais les coûteuses intégrales de deux électrons sont approximées par des données empiriques ou complètement omises. Afin de corriger cette approximation, les méthodes semi-empiriques introduisent des termes empiriques supplémentaires dans l'hamiltonien. Dans une deuxième étape, ceux-ci sont ajustés afin de reproduire les résultats en accord le meilleur avec les données expérimentales. Les calculs semi-empiriques sont beaucoup plus rapides que leurs homologues *ab initio*. Cependant, leurs résultats peuvent être gravement erronés si la molécule calculée n'est pas suffisamment similaire aux molécules de la base de données utilisée pour paramétrer la méthode [30]. Des méthodes semi-empiriques existent également pour le calcul des états excités électroniquement. Ces méthodes, comme la méthode Pariser-Parr-Pople (PPP), peut fournir de bonnes estimations des états électroniques excités lorsqu'il est bien paramétré.

3.3 Mécanique moléculaire :

Les méthodes de mécanique moléculaire sont basées sur les principes de la mécanique classique et utilisent des fonctions d'énergie potentielle empiriques pour décrire les interactions entre les atomes.

Bien moins précises que les méthodes de chimie quantique, la mécanique moléculaire est efficace sur le plan computationnel et convient à l'étude de grands systèmes moléculaires, tels que les protéines et les polymères.

3.4 Méthodes de Monte Carlo et dynamique moléculaire :

Ces méthodes simulent le mouvement des atomes et des molécules dans un système en résolvant les équations classiques du mouvement. Les méthodes de Monte Carlo échantillonnent de manière aléatoire l'espace de configuration, tandis que la dynamique moléculaire intègre numériquement les équations du mouvement pour faire évoluer le système dans le temps. Ces méthodes sont particulièrement utiles pour étudier la dynamique des systèmes moléculaires à température finie. [20]

3.5 Méthodes hybrides :

Les méthodes hybrides combinent différents niveaux de théorie pour tirer parti des avantages de chaque approche. Par exemple, les méthodes de mécanique quantique/mécanique moléculaire (QM/MM) combinent la mécanique quantique pour la région d'intérêt avec la mécanique moléculaire pour l'environnement environnant.

3.6 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (MD) est une méthode de simulation informatique permettant d'analyser les mouvements physiques des atomes et des molécules. Les atomes et les molécules peuvent interagir pendant une période de temps déterminée, donnant ainsi une idée de l'évolution dynamique du système.

Les trajectoires des atomes et des molécules sont déterminées en résolvant numériquement les équations de mouvement de Newton. [21] [22]

Les simulations informatiques sont réalisées en exécutant des programmes informatiques qui peuvent être soit de petite taille, soit des programmes à grande échelle qui s'exécutent pendant des heures ou des jours sur des groupes d'ordinateurs en réseau.

L'ampleur des événements simulés par les simulations informatiques a largement dépassé tout ce qui était possible avec la modélisation mathématique traditionnelle sur papier et crayon.

3.6.1 Comment faire les simulations MD

Une simulation MD génère une séquence de points en phase espace connecté dans le temps.

Le résultat est une trajectoire de toutes les particules du système en fonction du temps des moyennes temporelles et d'autres propriétés peuvent être calculées à partir de cette trajectoire [21] [22].

Le mouvement du système dans l'espace des phases est régi par

Les Equations hamiltoniennes du mouvement :

L'hamiltonien:

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{r})$$

$$K(\mathbf{p}) = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_i}$$

V est une fonction d'énergie potentielle

Les Equations de Newton du mouvement :

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m} = v_x$$
$$\dot{p}_x = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} = F = ma_x$$

L'approximation de Born-Oppenheimer(BOA) :

- Les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux
- QM : Résoudre l'équation de Schrödinger pour les noyaux statiques
- MD : Les noyaux expérimentent les électrons comme un champ moyen

Chaque méthode théorique en chimie quantique a ses avantages et ses limites, et le choix de la méthode dépend de la question de recherche spécifique, de la taille du système étudié et des ressources computationnelles disponibles.[30]

Les progrès dans les algorithmes et le matériel informatique continuent de repousser les limites de la chimie quantique, permettant l'étude de systèmes moléculaires de plus en plus complexes avec une précision et une efficacité accrues.

4. Les logiciels utilisés.

a) Gaussian 03

Gaussian 03 est un programme de calcul de structure électronique développé à l'origine par John Pople et son équipe [11] et utilisé très largement par les chimistes théoriciens pour l'étude et l'analyse des réactions chimiques. Il permet aussi le calcul des propriétés vibrationnelles et de prédire les états de transitions. Le programme est basé sur les principes de la mécanique quantiques.

b) GaussView

GaussView est une interface graphique utilisée avec le logiciel de calcul chimique Gaussian [23]. Elle permet aux utilisateurs de créer et de visualiser des structures moléculaires, de préparer des fichiers d'entrée pour Gaussian, et d'analyser les résultats des calculs.

4.1 Fonctions de GaussView

Construction et Visualisation de Molécules:

- **Construction de Structures:** GaussView offre des outils pour construire des molécules en dessinant les atomes et les liaisons. Il prend en charge la création de structures organiques et inorganiques complexes.
- **Modification de Structures:** Les utilisateurs peuvent modifier facilement les structures existantes, ajuster les distances de liaison, les angles de liaison et les angles dièdres.
- **Visualisation 3D:** Les molécules peuvent être visualisées en trois dimensions, avec des options pour tourner, zoomer et déplacer les structures pour une meilleure inspection.

Préparation de Fichiers d'Entrée Gaussian:

- **Interface Utilisateur Intuitive:** GaussView facilite la préparation des fichiers d'entrée pour Gaussian grâce à une interface utilisateur conviviale qui guide les utilisateurs dans la configuration des calculs.
- **Définition des Méthodes et des Bases de Calcul:** Les utilisateurs peuvent sélectionner facilement les méthodes de calcul (par exemple, DFT, HF) et les jeux de bases appropriés.

- **Paramètres de Calcul:** Les paramètres tels que les conditions initiales, les états électroniques, et les types de calculs (optimisation de géométrie, calculs de fréquences, etc.) peuvent être définis.

Analyse et Visualisation des Résultats:

- **Analyse des Fréquences:** Les résultats des calculs de fréquences peuvent être visualisés et analysés pour identifier les modes normaux de vibration et les fréquences vibratoires.
- **Orbitales Moléculaires:** GaussView permet de visualiser les orbitales moléculaires calculées, les densités de charge et autres propriétés électroniques.
- **Spectres:** Les spectres IR, Raman, UV-Vis et NMR peuvent être générés et comparés aux données expérimentales.

4.2 Les bases utilisées dans le programme Gaussian

Un ensemble de base est un ensemble de fonctions appelées fonctions de base utilisées pour représenter la fonction d'onde électronique afin de transformer les équations aux dérivées partielles du modèle en équations algébriques adaptées à la compatibilité sur un ordinateur.

La majorité des méthodes théoriques utilisées pour étudier les systèmes étendent les fonctions d'onde électroniques en termes de fonctions de base [31].

Lors de la sélection d'un ensemble de bases à utiliser pour résoudre l'équation électronique de Schrödinger pour les atomes et les molécules, les deux principaux critères à prendre en compte sont la taille et la précision [30]. L'ensemble de base composé d'orbitales atomiques est le choix habituel au sein de la communauté de la chimie quantique.

Plusieurs types d'orbitales atomiques peuvent être utilisés:

- les orbitales de type Gaussienne(GTO),
- les orbitales de type Slater (STO) ou
- les orbitales atomiques numériques.

Parmi les trois, les GTO sont de loin les plus souvent utilisées, car elles permettent une implémentation efficace des méthodes post-Hartree-Fock.

4.3 Les orbitales de type Slater (STO)

L'ensemble de base minimal le plus courant est STO-nG, où n est un nombre entier.

Les ensembles de bases STO-nG sont dérivés d'un ensemble de bases orbitales minimales de type Slater, n représentant le nombre de fonctions primitives gaussiennes utilisées pour représenter chaque orbitale de type Slater.

Les ensembles de base minimaux donnent généralement des résultats approximatifs

Les ensembles de bases minimaux couramment utilisés de ce type sont : STO-3G, STO-4G, STO-6G, STO-3G*

4.4 Ensembles de base à valence divisée (Split-valence basis sets)

La série d'ensembles de base à valence divisée X-YZG développée par Pople et ses collègues ont connu beaucoup de succès dans divers domaines calculs moléculaires. [2]

Dans ce cas,

X représente le nombre de gaussiennes primitives comprenant chaque fonction de base orbitale atomique centrale.

Le **Y** et le **Z** indiquent que les orbitales de valence sont composées chacune de deux fonctions de base,

Dans ce cas, la présence de deux nombres après les tirets implique que cet ensemble de base est un ensemble de base double zêta à valence divisée.

Des ensembles de bases triple et quadruple zêta à valence divisée sont également utilisés, notés X-YZWg, X-YZWWg etc.

Les ensembles de bases à valence divisée couramment utilisés de ce type sont : 3-21G, 6-31G, 6-311G. Aux niveaux HF, MP2 et DFT, ces ensembles ont été appliqués avec succès dans les calculs des énergies, d'énergie de dissociation et de fréquence de vibration harmonique de quelques molécules [30].

4.5 Fonctions de Polarisation

Les fonctions de polarisation sont désignées par deux notations différentes.

La notation Pople originale a ajouté "*" et "**" pour indiquer que tous les atomes "lourds" et "légers" ont un ensemble de fonctions de polarisation ajoutées à la base. Il est devenu souhaitable d'ajouter les fonctions de polarisation aux ensembles de base, et une nouvelle notation a été développée dans l'ordre (lourd, léger).

Par exemple, la notation * devient (d) et la notation ** est maintenant donnée comme (d, p).

L'inclusion de fonctions de polarisation dans les descriptions des ensembles de base Double Zeta de H conduit généralement à une amélioration des propriétés moléculaires calculées.

[30]

4.6 Les Fonctions diffuses

Dans tous les cas, les fonctions diffuses sont indiquées soit en ajoutant un

- + avant la lettre G (fonctions diffuses sur les atomes lourds uniquement) ou
- ++ (les fonctions diffuses sont ajoutées à tous les atomes)

Chapitre 4
Résultats et discussion

Résultats et discussion

Tous les calculs ont été réalisés avec le programme Gaussian03 [11]. Les résultats ont été visualisés à l'aide du programme Gaussview [23]. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au calcul des propriétés structurales et vibrationnelles de l'urée isolée (Figure 8), le complexe urée-eau, et les complexes urée-urée (Figure 9, Figure 10, Figure 11, Figure 12, et Figure 13).

Pour cela nous avons utilisé trois méthodes de calculs : HF, MP2 et DFT en prenant pour chaque méthode des bases différentes.

On a utilisé la base 6-31G + (d, p), un ensemble de base double Zeta à valence divisée, avec fonctions diffuses sur les atomes de C, O, et N, et aussi les fonctions de polarisations sur les atomes lourds et légers respectivement indiqués par d et p.

Les énergies calculées en Hartree pour les différents niveaux de théorie sont représentées dans le tableau 2. D'après ces résultats on peut voir que les formes les plus stables des complexes de quatre méthodes de calcul sont obtenues par la DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP.

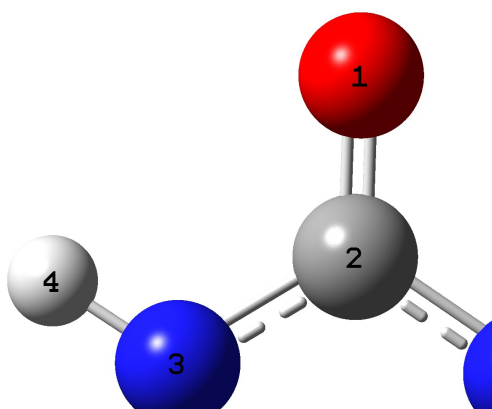


Figure 8 : Molécule de l'urée isolée

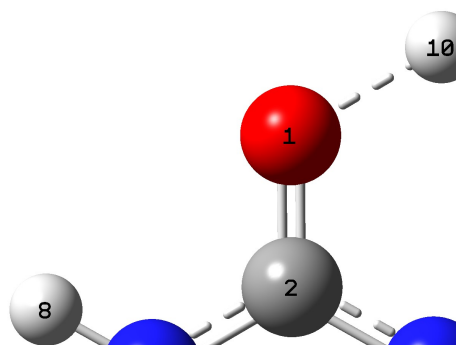


Figure 9 : Complexe de l'urée-eau(UW1)

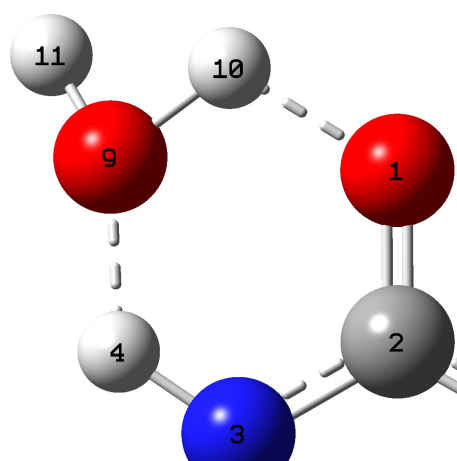


Figure 10 : Le complexe urée-eau(UW2)

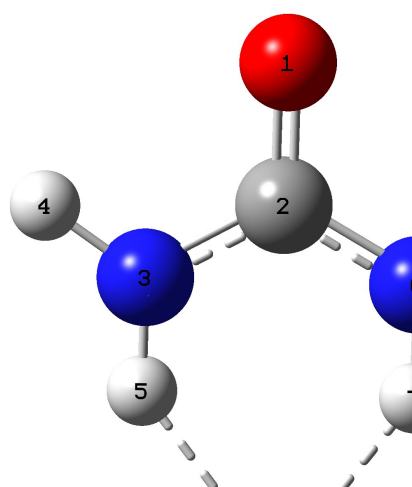


Figure 11 : Le complexe urée-eau(UW3)

Trois conformations ont été optimisées pour le complexe entre l'urée et l'eau dans un rapport 1:1. Les trois UW1, UW2 et UW3 (Figure 9, Figure 10, et Figure 11) sont stabilisés par les liaisons hydrogènes.

UW1 avec une liaison hydrogène entre l'oxygène de l'urée et l'hydrogène de l'eau. L'oxygène de l'urée comme accepteur et l'O-H de l'eau comme donneur. La distance de liaison hydrogène dans O1...H11 est 1.8571Å.

Cependant, UW2 avec oxygène et N-H de l'urée comme accepteur et donneur de liaison hydrogène respectivement vers l'eau est 3.5 kcal/mol plus stable par rapport à UW3 dans lequel deux liaisons N-H de deux groupements amine agissent comme donneurs de liaisons hydrogène à l'oxygène de l'eau.

Les deux distances de liaison hydrogène dans UW2 sont O1...H10 et O9...H4 sont 1.8597Å et 2.0583Å avec des angles 151.4606 et 141.4376 respectivement.

Pour le complexe UW3, l'oxygène de l'eau agit comme accepteur de liaison hydrogène pour N3-H5 et N6-H7 de l'urée avec les distances de liaison hydrogène O9...H5 (2.201Å) et O9...H7 (2.1949Å) et des angles de 148.7631 et 149.1166 respectivement.

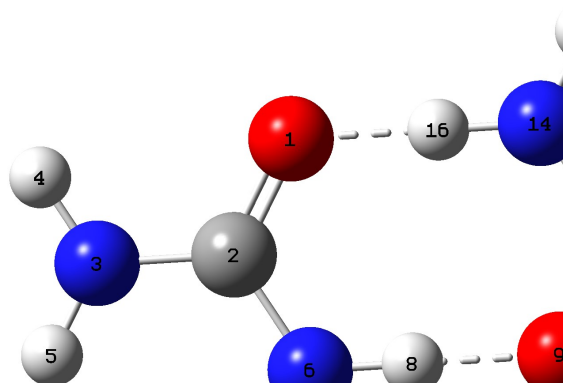


Figure 12 : Le complexe urée-urée (A) (DU₁)

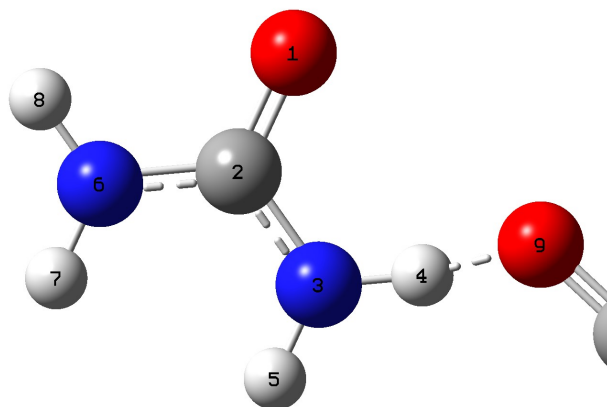


Figure 13 : Le complexe urée-urée (B) (DU₂)

Deux conformations ont été optimisées pour les dimères urée-urée dans un rapport de 1 : 1.

(DU₁ et DU₂) représentés sur les Figure 12 et Figure 13. Le complexe urée-urée A (DU₁) est lié par deux liaisons hydrogène avec les deux oxygènes (O1 et O9) comme accepteur et les deux azotes N-H (N6-H8 et N14-H16) comme donneurs de liaisons hydrogènes. Les deux distances de liaison hydrogène dans DU₁, O1...H16 et O9...H8 sont 1.84297Å. Le complexe urée-urée B (DU₂) avec une liaison hydrogène, H4...O9, avec l'oxygène de l'un des molécules de l'urée comme accepteur, et le N-H de l'autre molécule de l'urée comme donneur, de distance 1.24Å. L'ordre de stabilité est DU₂ > DU₁ par 0.7 kcal/mol ($\Delta E = 0.7$ kcal/mol).

Dans le tableau 2 sont reportées les valeurs des énergies d'optimisations calculées par les différentes méthodes. On voit bien que les complexes les plus stables sont obtenus par la méthode DFT utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G+ (d, p). Pour les complexes Urée-eau, c'est la structure UW2 qui est la plus stable, et donc qui correspond à la forme la plus plausible. Par ailleurs, le complexe le plus stable pour la forme dimérique de l'agrégat Urée-Urée est le complexe B (DU₂).

Tableau 2: Les Energies (en Hartree) de l'urée isolé et des complexe urée-eau et urée-urée. (Base : 6-31G+ (d, p))

Composés	HF	MP2	DFT/B3LYP	DFT/PBE
Urée	-224.0090	-224.6643	-225.2905	-225.0368
Urée-eau(UW1)	-300.0545	-300.9158	-301.7413	-301.4040
Urée-eau(UW2)			-301.7417	
Urée-eau(UW3)			-301.7362	
Urée-Urée(A) (DU ₁)	-448.0388	-449.3825	-450.6035	-450.0995
Urée-Urée(B) (DU ₂)	-448.0388	-449.3469	-450.6046	-450.0995

Les distances interatomiques de l'urée isolée et des complexes urée-eau et urée-urée ont été calculées en utilisant la DFT/B3LYP. Les valeurs des distances sont reportées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Les distances interatomiques de l'urée en solution et les angles calculées par la B3LYP/6-31+G (d, p).

Distances Interatomiques (Å)	Théorique				Expérimentale [12], [14]	
	Urée isolé	Urée-eau (UW1)	UW2	UW3	Urée-isolé	Urée-eau
C2=O1	1.22631	1.23724	1.2378	1.2293	1.219	1.230
C2-N3	1.38083	1.38126	1.3707	1.3799	1.370	1.365
C2-N6	1.38083	1.37020	1.3802	1.3798	1.365	1.380
N3-H4	1.00826	1.00985	1.0177	1.0078	0.995	1.008
N6-H7	1.00812	1.00975	1.0097	1.0112	0.994	1.008
N3-H5	1.00826	1.00877	1.0089	1.0112	0.995	1.008
N6-H8	1.00812	1.01572	1.0097	1.0077	0.994	1.016
O9-H10			0.9819	0.9662		
O9-H11			0.9639	0.9658		
Angles (°)						
O1=C2-N3	122.296	123.08052	122.9073	122.6475	122.796	122.959
N3-C2-N6	115.316	115.71076	115.8461	114.6131	122.794	121.421
H-N-H	117.183	116.96155	117.1497	118.49	114.410	116.389
H7-O9-H5				62.774		
O1-H10-O9			151.4606			149.94
N3-H4-O9			141.4376			142.7
O9-H5-N3				148.7631		145.78
O9-H7-N6				149.1166		142.00

La formation de liaisons H dans les structures moléculaires considérées a une influence directe sur la structure intramoléculaire de l'urée et tend notamment à affaiblir les liaisons carbone-oxygène. Cela se manifeste par une augmentation considérable de sa longueur (tableau 3). Nous comparons certaines longueurs et angles de liaisons intramoléculaires au sein de la molécule d'urée avant et après hydratation. La longueur de la liaison C = O est observée comme l'interaction la plus sensible à l'hydratation.

Tableau 4 : Les distances X...X et H...X (C, O, N) calculées par la DFT/B3LYP en utilisant (Base : 6-31+G (d, p)).

Complexe	X...X (Å)	[12]	H...X (Å)	[12], [14]		
Urée-eau(UW1)	O _w ...N _U	2.91649	2.932	H _w ...O _U	1.85741	1.877
	O _w ...O _U	2.74837	2.771	H _w ...N _U	2.70059	2.067
Urée-eau(UW2)			O1...H10	1.8597	1.906	
			O9...H4	2.0583	2.060	
Urée-eau(UW3)			O9...H7	2.1949	2.240	
			O9...H5	2.201	2.200	
Urée-urée(A)(DU1)	O1...O9	3.34716	H ₁₆ ...O ₁	1.84297	1.864	
	N6...N14	3.28884	H ₈ ...O ₉	1.84297	1.864	
Urée-urée(B)(DU2)	O1...N11	2.96781	H ₄ ...O ₉	1.24000		
	O1...C10	2.65754				

Les distances respectives dans le tableau 4 sont conformes aux résultats expérimentaux obtenus par Hammami et al [12] et Kaur et al [14] qu'ils ont exécuté des simulations similaires en utilisant le DFT avec un ensemble de base de 6-31++ G (d, p).

Tableau 5 : Les distances intermoléculaires et les angles intermoléculaires dans les dimères de l'urée calculées par la DFT/B3LYP en utilisant (Base : 6-31+G (d, p))

Distances interatomique(Å)	Urée-urée(A) (DU1)	Urée-urée(B) (DU2)
C2=O1	1.24020	1.24020
C2-N3	1.36089	1.36089
C2-N6	1.38524	1.38524
N3-H4	1.02675	1.00856
N3-H5	1.00856	1.02675
N6-H7	1.00976	1.00976
N6-H8	1.01000	1.01000
C10=O9	1.24020	1.24020
C10-N11	1.36089	1.36089
C9-N11	1.38524	1.38524
N11-H12	1.00856	1.02675
N11-H13	1.02675	1.00856
N14-H15	1.01000	1.01000
N14-H16	1.00976	1.00976
Angle(°)		
O8=C1-N2	122.97065	123.26636
N2-C1-N5	116.82003	116.17895
H-N-H	119.09924	115.37036
O16=C9-N10	122.97065	123.26633
N10-C9-N13	116.82003	116.17903
C1=O8-H11	122.04858	
C9=O16-H4		93.56875

On voit par comparaison avec la molécule d'urée isolée qu'il y a une augmentation considérable de la distance interatomique C=O, et une réduction de la distance C-N impliquée dans les liaisons hydrogène respectivement.

Tableau 6 : Les Fréquences de vibration de la molécule d'urée en solution (en cm^{-1}). Les valeurs des fréquences ont été multipliées par un facteur d'échelle de 0,9613

Fréquences (cm-1)	Théorique DFT/B3LYP	Urée isolée	[14]	Expérimentaux [16]
$\nu\text{C=O}$	1711,99	1878.84	1601	1599
$\nu\text{C-N}$	1362,94	1386.358	1466	1457
δNH_2 sym	1567,88		1639	1670
δNH_2 antisym	3593,93	3644.70	3300	-
νNH_2	3472,75	3781.898	3437	-
$\nu\text{H-O}$	3306.87			

L'attribution des fréquences dans le tableau 7 est en accord avec les résultats trouvés expérimentalement par Grdadolnik et al [16]. La vibration à 1362 cm^{-1} est attribuée à un étirement antisymétrique du CN, à 1711 cm^{-1} à l'étirement de C=O. Des calculs théoriques ont montré que les vibrations du CO et du NH_2 sont fortement couplées [16]

Alors attribuer les fréquences de l'étirement symétrique de NH_2 et C=O est difficile.

Afin de clarifier l'attribution des fréquences, Grdadolnik et al [16] ont analysé les changements induits par la température qui peuvent nous fournir des informations supplémentaires, qui ont permis d'élucider l'attribution des vibrations.

L'apparition de la fréquence de 3306.87 cm^{-1} attribué à la liaison O-H met en évidence l'hydratation de l'urée dans les solutions aqueuses (formation de liaisons hydrogène avec l'urée)

Pour calculer les Energies des liaisons hydrogènes, E_{HB} , on prend la différence entre l'énergie de formation de complexe et la somme de les deux énergies de formation des molécules isolée calculée par DFT en utilisant la base B3LYP 6-31 G (d, p).

$$\begin{aligned} \Sigma E_{UW} &= (E_{urée} + E_{eau}) \text{ isolée} \\ &= -225.290528 + -76.43404769 \\ &= -301.7245757 \text{ Hartrees} \\ \Sigma E_{DU} &= (E_{urée} + E_{urée}) \text{ isolée} \\ &= 2 \times -225.290528 \\ &= -450.581056 \text{ Hartrees} \\ E_{HB} &= E_{complexe} - (E_{urée} + E_{eau}) \text{ isolée} \end{aligned}$$

Pour le complexe d'urée-eau et pour le complexe urée-urée ;

$$E_{HB} = E_{complexe} - (E_{urée} + E_{urée}) \text{ isolée}$$

Donnée en kcal/mol ou

$$1 \text{ Hartree} = 627.509 \text{ kcal/mol}$$

Table 7 : les énergies de formation des liaisons hydrogènes en utilisant DFT avec la base B3LYP 6-31G (d, p)

Complexe	Les énergies (hartrees)	E_{HB} (hartrees)	E_{HB} (kcal/mol)
Urée isolée	-225.2905	-	-
Eau isolée	-76.4340	-	-
Urée-eau UW1	-301.741305	-0.01672931	-10.4978
Urée-eau UW2	-301.74175567	-0.01717998	-10.7806
Urée-eau UW3	-301.73618850	-0.01161281	-7.28715
Urée-urée (A) DU1	-450.603560	-0.022504	-14.12146254
Urée-urée (B) DU2	-450.604681	-0.023625	-14.82490013

Du tableau 7 ci-dessus, basée sur l'énergie de liaison hydrogène, E_{HB} , nous pouvons déduire que les conformations les plus probables de formation de liaisons hydrogène dans les solutions aqueuses d'urée sont dans l'ordre de stabilité UW2>UW1>UW3 et DU2>DU1.

Conclusion

L'utilité évidente de la simulation informatique est la possibilité d'analyser les processus moléculaires au niveau atomique. [22]

Dans ce mémoire, nous avons mené une étude théorique détaillée sur la formation des liaisons hydrogène dans les complexes urée-eau et les dimères urée-urée en utilisant le programme gaussian03. Nos recherches ont fourni des informations significatives sur la nature et le comportement des liaisons hydrogène au sein de ces complexes.

Les résultats trouvés ont été comparés avec les données spectroscopiques expérimentales disponibles. [12], [4]

L'analyse des fréquences harmoniques de vibration calculées par la DFT ont montré un bon accord avec les spectres infrarouge obtenus expérimentalement, confirmant les prédictions théoriques des altérations des liaisons hydrogène. [16]

Cette étude souligne l'effet des méthodes de calculs sur les propriétés structurales, énergétiques et les propriétés vibrationnelles sur des systèmes faisant intervenir des liaisons hydrogène. La simulation de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) dans Gaussian a fourni un cadre robuste pour explorer la nature de ces liaisons en présence dans le cas de l'hydratation de l'urée. [11]

Comprendre la liaison hydrogène dans les solutions aqueuses d'urée à des implications plus larges, en particulier dans les contextes biologiques où l'on sait que l'urée affecte la structure et la stabilité des protéines.

Nos résultats mettent en lumière les mécanismes moléculaires par lesquels l'urée influence les liaisons hydrogène, ce qui est essentiel pour comprendre son rôle dans les processus de dénaturation des protéines.

Cette mémoire ouvre la voie à de futures recherches visant à explorer l'impact d'autres solutés sur la liaison hydrogène dans les solutions aqueuses. L'extension de la méthodologie pour étudier différents systèmes biologiques et chimiques peut approfondir notre compréhension des interactions moléculaires dans divers environnements.

En conclusion, cette recherche a utilisé avec succès le logiciel gaussien pour fournir une compréhension théorique complète des liaisons hydrogène dans les solutions aqueuses d'urée. Les connaissances acquises grâce à cette étude contribuent au domaine plus large de la chimie des solutions et offrent des perspectives précieuses sur les interactions moléculaires qui régissent le comportement des liaisons hydrogène dans les systèmes aqueux complexes.

Bibliographie.

- [1] Cooke, Graeme, and Vincent M. Rotello. "Methods of modulating hydrogen bonded interactions in synthetic host-guest systems.," *Chemical Society Reviews* 31(5), 2002.
- [2] Sim, F., St. Amant, A., Papai, I., & Salahub, D. R., "Gaussian density functional calculations on hydrogen-bonded systems.," *Journal of the American Chemical Society*, 114(11), pp. 4391-4400, 1992.
- [3] Ishida, Tateki, Peter J. Rossky, and Edward W. Castner, "A theoretical investigation of the shape and hydration properties of aqueous urea: evidence for nonplanar urea geometry," *The Journal of Physical Chemistry B* 108, no. 45, pp. 17583-17590, 2004.
- [4] Stumpe, M. C., & Grubmüller, H, "Aqueous urea solutions: structure, energetics, and urea aggregation.," *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(22), 6220-6228, 2007.
- [5] Lee, C., Stahlberg, E. A., & Fitzgerald, G., "Chemical structure of urea in water.," *The Journal of Physical Chemistry*, 99(50), pp. 17737-17741, 1995.
- [6] Ibrahim, O. B., Refat, M. S., Salman, M., & Al-Majthoub, M. M., "Chemical Studies on the uses of urea complexes to synthesize compounds having electrical and biological applications.," *Int. J. Mater. Sci*, 2(3), pp. 67-82, 2012.
- [7] Ramondo, F., Bencivenni, L., Caminiti, R., Pieretti, A., & Gontrani, L., "Dimerisation of urea in water solution: a quantum mechanical investigation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(18), pp. 2206-2215, 2007.
- [8] Rezus, Y. L. A., and H. J. Bakker, "Effect of urea on the structural dynamics of water," *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103, no. 49, pp. 18417-18420, 2006.
- [9] Caballero-Herrera, A., & Nilsson, L., "Urea parametrization for molecular dynamics simulations," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 758(2-3), pp. 139-148, 2006.
- [10] Frank, Henry S., and Felix Franks, "Structural approach to the solvent power of water for hydrocarbons; urea as a structure breaker.," *The Journal of Chemical Physics* 48, no. 10, pp. 4746-4757, 1968.
- [11] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J.

- Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2003).
- [12] F. Hammami, H. Ghalla, S. Nasr, “Intermolecular hydrogen bonds in urea-water complexes:DFT, NBO, and AIM analysis,” *Computational & Theoretical Chemistry*, 2015.
- [13] Hammami, F., Issaoui, N., & Nasr, S., “Investigation of hydrogen bonded structure of urea-water mixtures through Infra-red spectroscopy and non-covalent interaction(NCI) theoretical approach,” *Computational and Theoretical Chemistry*, 1199, 113218., 2021.
- [14] Kaur, Damanjit, and Shweta Khanna, “Hydrogen bonding of formamide, urea, urea monoxide and their thio-analogs with water and homodimers,” *Journal of Chemical Sciences* 126, pp. 1815-1829, 2014.
- [15] Meiers, R. J., & Coussens, B., “The molecular structure of the urea molecule: is the minimum energy structure planar?,” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 253, pp. 25-33, 1992.
- [16] Grdadolnik, Jože, and Yves Maréchal, “Urea and urea–water solutions—an infrared study,” *Journal of Molecular Structure* 615, no. 1-3, pp. 177-189, 2002.
- [17] Zumdahl, S. S., & Zumdahl, S. A., *Chemistry*, 7th ed., Houghton Mifflin Company, 2007, pp. 344-345.
- [18] Gilli, G., & Gilli, P., *The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory (Vol. 23)*, Oxford university press, 2009.
- [19] Weinhold, F. and Klein, R.A., “What is a hydrogen bond? Mutually consistent theoretical and experimental criteria for characterizing H-bonding interactions.,” *Molecular Physics*, 110(9-10), pp. 565-579, 2012.
- [20] Cao, Yudong, Jonathan Romero, Jonathan P. Olson, Matthias Degroote, Peter D. Johnson, Mária Kieferová, Ian D. Kivlichan et al., “Quantum chemistry in the age of quantum computing,” *Chemical reviews* 119, no. 19, pp. 10856-10915, 2019.
- [21] Van Gunsteren, W.F. and Berendsen, H.J., “Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications, and perspectives in chemistry.,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, 29(9), pp. 992-1023, 1990.
- [22] Van Gunsteren, W.F. and Berendsen, H.J., “Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications, and perspectives in chemistry.,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, 29(9), pp. 992-1023, 1990.
- [23] GaussView, Version 5.0.9 , Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.

- [24] Mullaney, J. C., Medcraft, C., Tew, D. P., Lewis-Borrell, L., Golding, B. T., Walker, N. R., & Legon, A. C., "Cooperative hydrogen bonds form a pseudocycle stabilizing an isolated complex of isocyanic acid with urea.," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(36), pp. 25080-25085, 2017.
- [25] Jeffrey, George A., and Wolfram Saenger, *Hydrogen bonding in biological structures*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [26] Grabowski, Sławomir J., ed., *Hydrogen bonding: new insights. Vol. 3.*, Dordrecht: Springer, 2006.
- [27] Jeffrey, George A., and Wolfram Saenger, *Hydrogen bonding in biological structures*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [28] van Setten, Michiel J., Florian Weigend, and Ferdinand Evers, "The GW Method for Quantum Chemistry applications: Theory and "The GW-method for quantum chemistry applications: Theory and implementation.""*Journal of chemical theory and computation* 9, no. 1: pp. 232-246, 2013
- [29] Camiletti, G. G., S. F. Machado, and F. E. Jorge, "Gaussian basis set of double zeta quality for atoms K through Kr: Application in DFT calculations of molecular properties," *Journal of computational chemistry*, 29(14), pp. 2434-2444, 2008.
- [30] Wodrich, M.D., Corminboeuf, C. and Schleyer, P.V.R., "Systematic errors in computed alkane energies using B3LYP and other popular DFT functional", *Organic letters*, 8(17), pp.3631-3634, 2006.
- [31] Porezag, D. and Pederson, M.R., "Optimization of Gaussian basis sets for density-functional calculations", *Physical Review A*, 60(4), p.2840, 1999.