

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA
Faculté des Sciences
Département de Chimie



UniV & Pole Msila
N° D'ordre :/...../2024
Série :/...../...

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en science

Option : **Chimie**

Spécialité : **Chimie des Matériaux**

Thème

ETUDE THEORIQUE DE LA DEGRADATION DES COLORANTS

Présenté Par

TAHARCHAUCHE DJAMEL

Soutenue le : 07/03/ 2024

Devant le juré :

Président	Pr.	Benyahia Azzedine	Université M'sila
Directrice	Pr.	Nadjia Latelli	Université M'sila
Co-directrice	Pr.	Nadia Ouddai	Université Batna 1
Examineur	Pr.	Abdelatif Messaoudi	Université Batna 1
Examineur	MCA.	Hakim Kheniche	Université M'sila
Examineur	MCA.	Kamal Ziadi	Université Batna 1

Année universitaire 2023/2024

Dédicace

*Ce travail modeste est destiné à honorer la mémoire de mon père.
J'espère que, de là où il est maintenant, il appréciera cet humble geste
comme preuve de reconnaissance de la part d'un fils qui a toujours prié
pour le salut de son âme.*

*A ma mère, pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices.
A mon soutien moral et source de joie et de bonheur, ma chère femme
pour l'encouragement et l'aide qu'elle m'a toujours apportée.*

A mes chers enfants et à tous les membres de ma famille.

A mes frères et sœurs

A tous mes compagnons

A tous ceux qui m'aiment

Remerciement

La thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie des Matériaux et des Vivants : Activité & Réactivité de la Faculté des Sciences de l'Université el hadj Lakhdar de Batna I, sous la direction de **Nadjia Latelli**, professeur à l'université Med. Boudiaf de M'Sila.

Je tiens à exprimer tout d'abord ma reconnaissance à ma directrice de thèse, professeur : **Nadjia Latelli**. Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et aussi sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers les enseignants **Nadia ouddai** à l'université el hadj Lakhdar de Batna I et **Henry Chermette** à l'université Lyon I pour leur patience à répondre à mes nombreuses questions pendant mes recherches.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur **A. Benyahia**, Professeur à l'Université de Med. Boudiaf de M'Sila, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements aux membres de jury : à Monsieur **A. Massoudi**, Professeur à l'université el hadj Lakhdar de Batna I, Monsieur **Kamal Ziadi** Maître de conférences à l'université el hadj Lakhdar de Batna I et Monsieur **Hakim Kheniche** Maître de conférences à l'université de M'sila pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Mes sincères remerciements pour ma femme **Naima Mechehoud**, enseignante à l'université el hadj Lakhdar de Batna I pour sa disponibilité, aide et sa contribution dans ce travail.

Je voudrais exprimer ma gratitude à mes chers amis et collègues qui m'ont soutenu moralement et intellectuellement tout au long de ma démarche.

Enfin, mes sincères gratitude à tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près.

Abstract :

DFT reactivity descriptors, the ultraviolet-visible spectra and hydrolysis mechanism of three cationic dyes [Malachite Green (MG⁺), Brilliant Green (BG⁺) and Ethyl Green (EG²⁺)] are performed with several exchange-correlation functional (global GGA, hybrids and range-separated). Using time-dependent density functional theory, the theoretical ultraviolet-visible absorption spectra of the three cationic dyes are obtained and obey the trend for the λ_{max} : GGA>hybrid>range-separated functional. Thanks to the transition state theory, the barriers of hydrolysis mechanism of the cation structures dyes were obtained in gas and solution phase. It is shown that, for these systems the barriers are in order: BG⁺ < MG⁺ < EG²⁺ in gas and solution phase. In the two phases, the CAM-B3LYP functional gives the highest barriers and the M06 gives the lowest ones.

Keywords : Dye, Triphenylmethane, DFT, TD-DFT, Degradation

Résumé :

Les descripteurs de réactivité DFT, les spectres ultraviolet-visible et le mécanisme d'hydrolyse de trois colorants cationiques [vert de Malachite (MG⁺), vert Brillant (BG⁺) et Vert d'Éthyle (EG²⁺)] sont réalisés avec plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation (GGA globale, hybrides et à séparation de portée). En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps, les spectres théoriques d'absorption ultraviolet-visible des trois colorants cationiques sont obtenus et obéissent à la tendance pour le λ_{max} : GGA>hybride>fonctionnelle à séparation de portée. Grâce à la théorie des états de transition, les barrières du mécanisme d'hydrolyse des colorants à structure cationique ont été obtenues en phase gazeuse et en solution. Il est montré que, pour ces systèmes, les barrières sont dans l'ordre : BG⁺ < MG⁺ < EG²⁺ en phase gazeuse et en solution. Dans les deux phases, la fonctionnelle CAM-B3LYP donne les barrières les plus élevées et la M06 donne les plus basses.

Mots clé : Colorant, Triphénylméthane, DFT, TD-DFT, dégradation.

ملخص :

تم الحصول على مواصفات التفاعلية، طيف ما فوق البنفسجية المرئي و البنية الحلمهة لثلاث ملونات كاتيونية (Malachite green MG⁺, Brilliant green BG⁺ et Ethyle green EG²⁺) باستعمال دوال تبادل-ترابط مختلفة (GGA الشاملة المهجنة ودوال بعيدة المدى). باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة المتعلقة بالزمن، TD-DFT والمتحصل عليها نظريا للملونات الكاتيونية الثلاثة والتي تخضع λ_{MAX} على النحو التالي دوال بعيدة المدى > الدوال المهجنة > GGA. بفضل الحالة الانتقالية تم الحصول على الحواجز الطاقية لألية الحلمهة للملونات الثلاثة وهذا في حالتها الغازية وفي وجود المذيب وتبين ان ترتيب الأنظمة يكون على النحو التالي EG²⁺>MG⁺>BG⁺. من جهة أخرى أعطت الدالة الوظيفية CAM-B3LYP في الحالة الغازية وفي وجود المذيب أكبر القيم للحاجز الطاقى بخلاف الدالة M06 التي أعطت أقل قيمة.

كلمات البحث : ملون , TD-DFT، DFT، انحلال

Abréviations et Symboles

Abréviations

6-31G	La Split Valence-Triple Zêta (SV-TZ)
ADF	Amsterdam Density Functional
AIM	Atoms In Molecules
B₃LYP	Becke 3-Parameter Lee-Y
BCP	Bond Critical Point
BG	Brilliant Green
BLYP	Beck-Paramètre Lee Young Perdew
BP86	Becke Perdew 86
CCP	Cage Critical Point
COSMO (C-PCM)	Conductor-Like Polarizable Continuum Model
CP	Critical Point
DFT	Density Functional Theory
DH	Double-Hybrid Fonctional
EG	Ethyl Green
FMO	Orbitale Moléculaire Frontière
GGA	Generalized Gradient Approximation
HF	Hartree-Fock
H-GGA	Hybrid Generalised Gradient Approximation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
LDA	Local Density Aapproximation
LRC	Long Range Corrélation
LSDA	Local Spin Density Aapproximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MG	Malachite Green
M-GGA	Meta Generalised Gradient Approximation
MH-GGA	Meta Hybrid Generalised Gradient Approximation
NBO	Natural Bond Orbitals
NCP	Nucleus Critical Point
NPA	Natural Population Analysis
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
RCP	Ring Critical Point
SCF	Self Consistant Field
SMD	solvation model
TD-DFT	Time Dependent Density Function Density
TS	Transition Stat
TST	Transition State Theory
UV-VIS	Ultraviolet-Visible

Symboles

$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	Laplacien de la densité électronique
μ	Le potentiel chimique
A	L'affinité électronique
f^-	Indice nucléophile de Fukui
f^+	Indice électrophile de Fukui
$G(\mathbf{r})$	Energie cinétique
$H(\mathbf{r})$	Energie électronique totale
I	1 ^{er} énergie d'ionisation
N	L'indice de nucléophilie
η	La dureté
P_K^-	La fonction de Parr de nucléophile
P_K^+	La fonction de Parr de l'électrophile
S	Mollesse (softness)
$V(\mathbf{r})$	Energie potentielle
Δf	Le descripteur de sélectivité
ϵ_{HOMO}	L'énergie de l'orbitale <i>HOMO</i>
ϵ_{LUMO}	L'énergie de l'orbitale <i>LUMO</i>
ϵ_{TEC}	Energie de l'orbitale <i>HOMO</i> de tétracyanoéthylène
$\rho(\mathbf{r})$	La densité électronique
ω	Le pouvoir électrophile

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-01	Les principaux groupements chromophores et auxochromes.	09
Tableau I-02	Les caractéristiques physico-chimiques des colorants étudiés.	16
Tableau II-01	Quelques fonctionnelles les plus utilisées en chimie quantique.	37
Tableau II-02	Comparaison de quelques propriétés AIM pour un atome de carbone et la Liaison Carbone -Carbone dans un contexte covalent.	61
Tableau III-01	Les Paramètres structuraux des géométries optimisées (longueurs de liaison (\AA) et angles ($^\circ$) des trois colorants calculés à l'état isolé et en solvant avec la base 6-31G (d) et les huit Fonctionnelles (PBE, BP86, B3LYP, M06, PBE0, CAM-B3LYP, ω B97-XD).	73
Tableau III-02	Les paramètres topologiques (au) des points critiques BCPs des colorants MG^+ , BG^+ et EG^{+2} calculés au niveau B3lyp 6-31(d).	77
Tableau III-03	Les charges atomiques de MG^+ , BG^+ et EG^{+2} obtenues par l'analyse de population MPA avec les huit Fonctionnelles et la base 6-31G(d).	79
Tableau III-04	Les charges atomiques de MG^+ , BG^+ et EG^{+2} obtenues par l'analyse de population NPA avec les huit Fonctionnelles et la base 6-31G(d).	80
Tableau III-05	Les longueurs d'onde λ_{max} (nm), la force de l'oscillateur $f(\mathbf{u.a})$ et les orbitales impliquées dans les transitions pour les trois colorants MG^+ , BG^+ et EG^{+2} Calculées au niveau 6-31G(d) à huit fonctionnelles (modèle C-PCM, nombre d'état=20).	86
Tableau III-06	Les Longueurs d'onde λ_{max} (nm), la force de l'oscillateur $f(\mathbf{u.a})$ et les orbitales impliqués dans les transitions pour les trois colorants MG^+ , BG^+ et EG^{+2} calculés au niveau 6-31G(d) à deux fonctionnelles PBE et ω B97X-D(modèle SMD, nombre d'état=20).	88
Tableau III-07	les états excités, les énergies d'excitation (eV), les distances $D(\text{N}_D-\text{N}_A)$ (\AA), les distances de transfert D_{ct} (\AA) et les Charges transférées QCT ($\mathbf{u.a}$) des colorants MG^+ , BG^+ et EG^{+2} calculés au niveau B3lyp 6-31(d).	93
Tableau IV-01	Les énergies HOMO, LUMO en (eV) et les gaps énergétiques $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ calculés à l'état gazeux et en solvant (C-PCM) à huit niveaux de théorie et la base 6-31G(d).	103
Tableau IV-02	Les descripteurs globaux de réactivité (μ (eV) et la dureté η (eV)) des trois colorants calculés à Niveaux de théorie/6-31G(d) en phase gazeuse et aqueuse (C-PCM).	109
Tableau IV-03	L'électrophilicité ω (eV) et la nucléophilicité N (eV) des trois colorants cationiques en phase gazeuse et aqueuse (C-PCM); calculés à huit niveaux de théorie et la base 6-31G (d).	110
Tableau IV-04	Les indices locaux de la réactivité (indices de Fukui (\mathbf{f}^+ , \mathbf{f}^-), indices de mollesse (\mathbf{s}^+ , \mathbf{s}^-), et indices de nucléophilie/électrophilie (ω^+ , ω^-)) calculés en solvant (C-PCM) avec les fonctionnels (PBE, B3LYP, M06-2X et CAM-B3LYP) et la base 6-31G(d) à partir des charges de Mulliken MPA.	112
Tableau IV-05	Les indices locaux de la réactivité (indices de Fukui (\mathbf{f}^+ , \mathbf{f}^-), indices de mollesse (\mathbf{s}^+ , \mathbf{s}^-), et indices de nucléophilie/électrophilie (ω^+ , ω^-)) calculés en solvant (C-PCM) avec les fonctionnels (PBE, B3LYP, M06-2X et CAM-B3LYP) et la base 6-31G(d) à partir des charges de Mulliken NPA.	114
Tableau IV-06	Paramètres thermodynamiques (barrières (ΔE^\ddagger , kcal mol ⁻¹), enthalpies d'activation (ΔH^\ddagger , kcal.mol ⁻¹) et énergies libres d'activation de Gibbs (ΔG^\ddagger , kcal mol ⁻¹) à 298,15 K de la réaction d'hydrolyse, toutes calculs effectués en phase gazeuse au niveau B3LYP/ 6-31G (d).	122

Tableau IV-07	Paramètres thermodynamiques (barrières (ΔE^\ddagger , kcal. mol ⁻¹) à 298,15 K de calculs ponctuels de la réaction d'hydrolyse à huit niveaux de théorie (phase gazeuse).	122
Tableau IV-08	Paramètres thermodynamiques (barrières (ΔE^\ddagger , kcal.mol ⁻¹) à 298,15 K de la réaction d'hydrolyse, calculs CPCM en un seul point à huit niveaux de théorie.	123
Tableau IV-09	Paramètres thermodynamiques (barrières (ΔE^\ddagger , kcal mol ⁻¹), enthalpies d'activation (ΔH^\ddagger , kcal mol ⁻¹) et énergies libres d'activation de Gibbs (ΔG^\ddagger , kcal mol ⁻¹) à 298,15 K de la réaction d'hydrolyse MG ⁺ , après optimisation avec le modèle de solvation SMD.	124
Tableau IV-10	Longueurs d'onde d'absorption, force d'oscillateur (f) et orbitales impliquées dans les transitions de trois produits utilisant huit niveaux de théorie.	126

figure I-01	Colorant azoïque (diazobenzène).	11
figure I-02	Colorant anthraquinone (a) indanthrone (b).	11
figure I-03	Colorant indigo (a), thioindigo (b) et indigoïde asymétrique (c).	11
figure I-04	Structure générale du chromophore xanthène.	12
figure I-05	Structure générale d'un colorant phtalocyanine.	12
figure I-06	Structure d'un colorant nitré.	12
figure I-07	Structure générale d'un diarylméthane (a) et triarylméthane (b).	13
figure I-08	Vert de malachite à l'état cationique (a) et l'état neutre (sel) (b).	14
figure I-09	Vert brillant à l'état cationique (a) et l'état neutre (sel) (b).	14
figure I-10	Vert d'éthyle à l'état cationique (a) et l'état neutre (sel) (b).	15
figure I-11	Structures des colorants réactifs.	17
figure I-12	Structures des colorants directs.	18
figure I-13	Structures des colorants dispersés.	18
figure I-14	Structures des colorants acides ou anioniques.	18
figure I-15	Structures des colorants basiques ou cationiques.	19
figure I-16	Structure des colorants à mordant	19
figure I-17	Structure des colorants de cuve.	19
figure I-18	Structure des colorants développés ou azoïques insolubles	20
figure I-19	Structure des Pigments.	20
figure II-01	Les types de transitions électroniques.	43
figure II-02	Représentation des points critiques pour BH ₃ , CH ₄ et C ₂ H ₆ .	47
figure III-01	La géométrie optimisée de la molécule (Vert de malachite MG ⁺).	72
figure III-02	La géométrie optimisée de la molécule (Vert Brilliant BG ⁺).	72
figure III-03	La géométrie optimisée de la molécule (Vert d'éthyle EG ⁺²).	72
figure III-04	Représentation graphique de l'analyse AIM des points critiques (BCPs en rouge et RCPs en vert) de MG ⁺ , BG ⁺ et EG ⁺² calculés au niveau B3LYP/6-31G(d).	76
figure III-05	La distribution des charges atomiques obtenues par la population MPA et NPA des composés MG ⁺ , BG ⁺ et EG ⁺² (exemple: calcul PBE/6-31G(d) à l'état gazeux).	82
figure III-06	Le spectre expérimental et théorique UV-VIS du colorant MG ⁺ calculé en solvant (modèle C-PCM) au niveau 6-31G(d) à huit fonctionnelles (<i>FWHM</i> = 0.195 eV).	84
figure III-07	Le spectre expérimental et théorique UV-VIS du colorant BG ⁺ calculé en solvant (modèle C-PCM) au niveau 6-31G(d) à huit fonctionnelles (<i>FWHM</i> = 0.195 eV).	85
figure III-08	Le spectre expérimental et théorique UV-VIS du colorant EG ⁺² calculé en solvant (modèle C-PCM) au niveau 6-31G(d) à huit fonctionnelles (<i>FWHM</i> = 0.227eV).	85
figure III-09	Les énergies des orbitales impliqués: (HOMO, LUMO, H-1, L+1 et L+2) des trois colorants MG ⁺ , BG ⁺ et EG ⁺² calculées à huit niveaux de théorie et la base 6-31G(d).	90
figure III-10	Les orbitales moléculaires (OMs): (HOMO, LUMO, H-1, L+1 et L+2) des trois colorants MG ⁺ , BG ⁺ et EG ⁺² calculées au niveau B3LYP et la base 6-31G(d) (isovaleur 0.02).	91
figure IV-01	La carte MEPS des colorants (a) MG ⁺ , (b) BG ⁺ et (c) EG ⁺² à l'état gazeux avec les énergies des densités électroniques totales correspondants, calculées au niveau B3LYP/6-31G(d).	102
figure IV-02	Les niveaux énergétiques (eV) des orbitales moléculaires frontières OMF (HOMO et LUMO) et le gap énergétique ΔE(eV) des colorants cationiques étudiées calculés au niveau B3LYP/6-31G (d)	106

avec les fonctionnelles (PBE, BP86, B3LYP, PBE0, M06, M06-2X, CAM-B3LYP et WB97X-D) en solvant (Modèle :C-PCM).

figure IV-03	La Carte ASD du colorant MG ⁺ correspondante aux fonctions de Parr électrophiles	116
figure IV-04	La Carte ASD du colorant BG ⁺ correspondante aux fonctions de Parr électrophiles	117
figure IV-05	La Carte ASD du colorant EG ⁺² correspondante aux fonctions de Parr électrophiles.	117
figure IV-06	La carte d'isodensité du descripteur dual $\Delta f(r)$ du colorant MG ⁺ calculé au niveau B3LYP/6-31G (d) (isovaleur 0,006 u.a)	119
figure IV-07	La carte d'isodensité du descripteur dual $\Delta f(r)$ du colorant BG ⁺ calculé au niveau B3LYP/6-31G (d) (isovaleur 0,006 u.a)	119
figure IV-08	La carte d'isodensité du descripteur dual $\Delta f(r)$ du colorant EG ⁺² calculé au niveau B3LYP/6-31G (d) (isovaleur 0,006 u.a)	119
figure IV-09	Les Géométries optimisées B3LYP/6-31G (d) des états de transition pour les réactions d'hydrolyse avec les longueurs des nouvelles liaisons C1-O et O-H _d indiquées en (Å)	120
figure IV-10	Les orbitales moléculaires (OMs): (H, L, H-1, L+1 et L+3) du produit EGOH ⁺ calculé aux niveaux (PBE, BP86, B3LYP, PBE0, M06, M06-2X, CAM-B3LYP et WB97X-D) et la base 6-31G(d) (isovaleur 0.02).	128

LISTE DES SCHEMAS

Schéma I-01	Les colorants triphénylméthanes étudiés (MG ⁺ , BG ⁺ et EG ⁺²).	1
Schéma II-02	Dérivées de l'énergie au 2 nd ordre.	48
Schéma II-03	Evolution de l'énergie potentielle d'interaction pour deux Chemins réactionnels différents.	59
Schéma IV-01	Le transfert de charges entre la zone A et B pour les colorants MG ⁺ , NG ⁺ et EG ⁺²	104

Table de matières

CHAPITRE I

NOTIONS ET GENERALITES SUR LES COLORANTS

LA PARTIE I

Généralités sur les colorants

I-1 Introduction	7
I-2 Définition et nature des colorants	7
I-2-1 Groupement Chromophores	8
I-2-2 Groupement Auxochromes	8
I-3 Classification des colorants	9
I-3-1 Classification technologique	9
I-3-2 Classification chimique	10
I-3-3 Classification tinctoriale	17
I-4 Utilisation et application des colorants	20
I-5 Impact des colorants sur l'environnement et la santé	21
I-6 La toxicité des colorants	22

LA PARTIE II

La dégradation des colorants et les techniques de traitement

II-1 Introduction	23
II-2 Les techniques de traitement	24
II-2-1 Les procédés chimiques	24
II-2-2 Les procédés physiques	27
II-2-3 Les procédés biologiques	27
II-2-4 Les procédés physicochimiques	27
Références	28

CHAPITRE II

APERÇU SUR LE CADRE THEORIQUE

La Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

II-1-1 Introduction	31
II-1-2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	32
II-1-3 Equation de Kohn et Sham	32
II-1-4 Fonctionnelles d'échange et de corrélation	33
II-1-4-1 Les fonctionnelles LDA (Local Density Approximation)	33

II-1-4-2 Les fonctionnelles GGA (Generalised Gradient Approximation)	34
II-1-4-3 Les fonctionnelles M-GGA (Meta Generalised Gradient Approximation)	34
II-1-4-4 Les fonctionnelles H-GGA (Hybrid Generalised Gradient Approximation)	35
II-1-4-5 Les fonctionnelles MH-GGA (Meta Hybrid Generalised Gradient Approximation)	35
II-1-4-6 Les fonctionnelles à séparation de portée	36
II-1-4-7 Les fonctionnelles doubles hybrides (DH)	36
II-1-5 Quelques équations descriptives des fonctionnelles	38
II-1-6 Le choix de la base atomique	39
II-1-7 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)	40
II-1-7-1 Les modèles de solvation	41
II-1-7-2 Etude spectroscopique	42
La réactivité chimique dans le cadre de la DFT conceptuelle	
II-2-1 Les fondement de la DFT	44
II-2-2 Les descripteurs de la DFT Conceptuelle	46
II-2-2-1 Les dérivées de l'énergie dans l'ensemble canonique	46
II-2-2-2 grandeurs globales	47
a- Le potentiel chimique (μ) et l'électronégativité (χ)	47
b- Potentiel chimique électronique	47
c- La dureté (η) et Mollesse (S)	48
d- Indice d'électrophilie globale	49
e- Indice de nucléophilie globale	50
II-2-2-3 Les grandeurs locales	51
II-2-2-4 Les descripteurs duals	55
II-2-3 Théorie cinétique de la réactivité chimique	56
Analyse topologique AIM	
II-3-1 La méthode topologique (AIM)	60
II-3-1-1 Caractérisation des points critiques	60
II-3-1-2 Exemple d'analyse AIM	61
logiciels utilisés	62
Références	64

CHAPITRE III

ETUDE STRUCTURALE ET SPECTROSCOPIQUE DES COLORANTS TPM

Introduction	69
III-1 Détails de calculs	69
III-2 L'analyse structurale et géométrique	70
Résultat et discussions	70
III-3 L'analyse topologiques (AIM)	75
Introduction	75
Résultat et discussions	75

<i>III-4 L'analyse des charges MPA et NPA</i>	78
<i>III-5 Les propriétés spectroscopiques (la spectroscopie UV-vis)</i>	83
<i>III-5-1 Introduction</i>	83
<i>III-5-2 La spectroscopie UV-vis des colorants TPM</i>	83
<i>III-5-3 Le transfert de charges (ct)</i>	92
<i>Conclusion</i>	94
Références	96

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA REACTIVITE ET LA DEGRADATION PAR HYDROLYSE

<i>Introduction</i>	
<i>IV-1 LA REACTIVITE CHIMIQUE DES COLORANTS TPM</i>	99
<i>Introduction</i>	99
<i>IV-1-1 Potentiel électrostatique moléculaire (PEM)</i>	101
<i>IV-1-2 L'Analyse des orbitales frontières OMF des colorants</i>	102
<i>IV-1-3 INDICES DE REACTIVITE CHIMIQUE :</i>	107
<i>IV-1-3-1 Indices globaux :</i>	107
<i>IV-1-3-2 Les indices locaux de réactivité:</i>	110
<i>IV-2 Hydrolyse des colorants TPM (décoloration)</i>	120
<i>IV-2-1 Résultats et discussion</i>	120
<i>IV-2-2 L'effet du solvant</i>	123
<i>IV-2-3 Spectres ultraviolets-visibles des produits</i>	126
<i>Conclusion</i>	129
<i>conclusion générale</i>	130
Références	132
ANNEXES	135

INTRODUCTION GENERALE

Les matières colorantes constituent actuellement un intérêt capital pour la chimie, ces espèces chimiques sont largement employées dans l'industrie, telle que l'industrie textile, tannerie, papeterie, pharmaceutique, cosmétique, etc. Les colorants naturels, qui proviennent de matériaux organiques et minéraux, et les colorants synthétiques, qui proviennent de la synthèse chimique, sont les deux principales familles de colorants. Les colorants triphénylméthane "TPM" et leurs dérivés hétérocycles sont la classe de colorants synthétiques la plus ancienne. Ils représentent un groupe relativement large de composés organiques synthétisés, qui sont pratiquement présents dans tous les aspects de notre vie quotidienne. Comme ils couvrent la majorité de la gamme de couleurs, ces colorants ont conservé leur valeur commerciale importante. En effet, le système conjugué de l'ion cationique est responsable de la coloration intense des dérivées triphénylméthane (TPM). Trois cycles de benzène où la charge positive est fortement relocalisée sont associés au carbocation central.¹

À cause de leur nocivité et de leur toxicité, l'utilisation de cette catégorie de colorants (colorants synthétiques) et d'autres catégories de colorants, comme les colorants azoïques, peut entraîner des risques pour l'environnement et la santé des vivants.

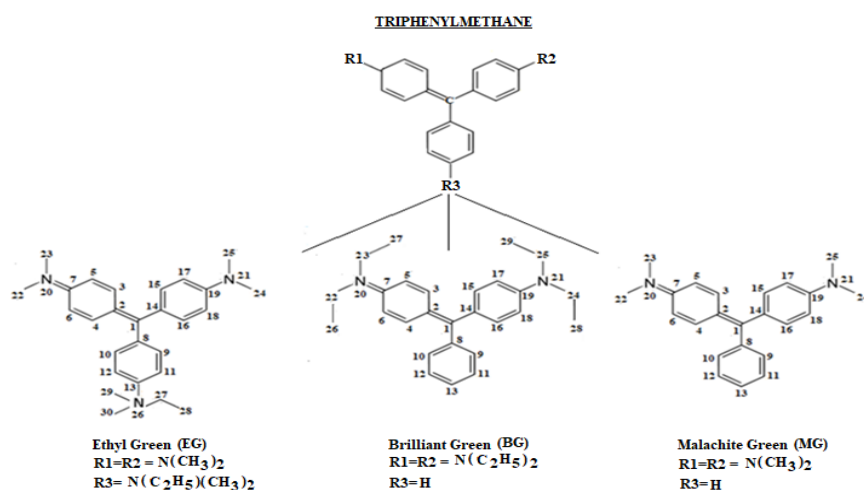


Schéma1: Les colorants triphénylméthane étudiés (MG⁺, BG⁺ et EG⁺²).

Il est possible que cela soit lié à la diminution de l'oxygène dissout dans ces environnements. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité est essentiellement due aux poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes.

Par conséquent, pour résoudre les problèmes de toxicité causés par ces composés, diverses techniques et procédés ont été développés pour traiter les colorants et les polluants, y compris les procédés chimiques (les procédés d'oxydation avancés POA), physicochimiques, bactériennes et biologiques, etc.²

Des nouvelles techniques d'oxydation ont vu le jour au cours des dernières décennies, dont les procédés d'oxydation avancée (POA). Il a été démontré que ces technologies peuvent être utilisées pour traiter des substances toxiques. Ces derniers sont basés sur la formation des radicaux hydroxyles HO•, qui ont un pouvoir oxydant élevé et ont la capacité de décolorer et de dégrader partiellement ou complètement la majorité des colorants.

La majorité des études expérimentales ont montré que les colorants TPM affectent principalement le carbone central. Une étude menée par Navarro et al.^{3,4}, dans laquelle les chercheurs ont proposé un mécanisme de dégradation du colorant vert de malachite MG basé sur l'attaque de l'oxydant HO• sur ce centre, générant de la 4-(Diméthylamino) benzophénone (DLBP), suivie de l'ajout de radicaux hydroxyles au cycle aromatique non aminé de DLBP et de la déméthylation du groupe amino⁵. Cette prédiction est bien illustrée.

De point de vue générale, ces techniques basées sur l'attaque radicalaire (les radicaux hydroxyle (HO•) et les radicaux sulfate (SO₄•⁻) ont la capacité de réagir avec une grande variété de composés organiques et de les décomposer en composés plus simples. Ces techniques sont actuellement les plus courantes et les plus recommandées pour les traitements. Cependant, il est important de noter que les polluants, en particulier les colorants, peuvent être décolorés et dégradés par d'autres réactions, telles que les réactions d'hydrolyse dans des milieux alcalins. Ces réactions consistent également à décomposer le colorant, qui peut être plus facilement éliminé de l'environnement. Les réactions d'hydrolyse sont à l'origine des réactions lentes, et le mécanisme spécifique de l'hydrolyse peut varier en fonction du type de colorant et des conditions de la réaction.

En résumé, les études sur la dégradation des colorants TPM ont été menées, qu'elles soient expérimentales ou théoriques, et elles sont souvent exceptionnelles et assez complexes. Cette complication résulte de la nature des structures des colorants traités, des problèmes de suivi mécanistique lors du traitement et de la diversité des réactions utilisées.

Cette recherche vise à comprendre l'aspect théorique de la dégradation en utilisant les méthodes de calcul et les approches de la mécanique quantique afin d'enrichir le concept. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT, pour Density Functional Theory)^{6,7} est la méthode la

plus populaire pour les calculs de structure électronique dans ce contexte. Il a un coût raisonnable et une précision élevée, ce qui la rend très utile, en particulier pour comprendre et expliquer plusieurs caractéristiques microscopiques et pour interpréter expérimentalement des phénomènes assez complexes.

Les colorants triphénylméthanés ont fait l'objet de nombreuses études de recherche dans la littérature ^{8,9}. De plus, la plupart des recherches ont porté sur l'étude structurale et morphologique de ces systèmes. Par exemple, Guillaumont et Nakamura ¹⁰ ont calculé les longueurs d'onde d'absorption et les forces d'oscillateur dans la région de Franck-Condon d'une série de colorants organiques importants pour l'industrie en utilisant une méthode basée sur la théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). Dans leurs travaux, Préat et al. ¹¹ ont également utilisé la méthode TD-DFT pour évaluer les spectres d'absorption des dérivés d'ions arylcarbonium de l'acide acétique.

Avant d'arriver à la discussion des mécanismes suggérés de la dégradation des trois colorants à base de triphénylméthane, à savoir le [4-[(4-diméthylaminophényl)-phénylméthyl]-phényl]-méthyl], ce travail L'hydrogène 4 - [[4- (diéthylamino) phényl]-phénylméthylidène], l'aniline N,N-diméthyle (Malachite Green MG+), [Cyclohexa-2,5-dien-1-ylidène] Brilliant Green BG+ et [4-[[4-(diméthylamino)phényl]-(4 diméthylazaniumylidèncyclohexa-2,5-dien-1-ylidène)phényl]phényl]-éthyl-diméthylazanium (Ethyl Green EG+2), les paramètres structuraux de chaque colorant sont intéressants, ainsi que les spectres des colorants étudiés. Une analyse spectrale UV-visible a été effectuée en comparant les spectres expérimentaux réalisés avec les spectres théoriques calculés par la méthode de la TD-DFT avec l'utilisation de sept fonctionnelles d'échange-corrélation (GGA globale, hybrides HGGA et fonctionnelles de séparation à longue portée LRC). L'objectif de cette recherche est de déterminer les transitions électroniques potentielles et les énergies d'excitation verticale pour ces systèmes (chromophores) responsables de la coloration.

La suite de notre étude, sera orientée vers la détermination des différents descripteurs de réactivité DFT associées. Pour prédire les sites nucléophiles actifs, En dernier lieu, ce travail sera réservé à l'étude du mécanisme de dégradation par hydrolyse. En favorisés par l'attaque électrophile, en utilisant deux descripteurs de réactivité locaux : les fonctions de Parr et les descripteurs duals.

En dernier lieu, cette étude se concentrera sur le mécanisme de dégradation par hydrolyse. Les colorants TPM sont connus pour leur décoloration et leur dégradation en présence d'ions hydroxyles en raison des changements conformationnels associés à l'attaque du carbocation ¹². L'atome de carbone central passe de la conformation plane et de l'état hybridé Sp² à son état hybridé Sp³ comme le carbinol. L'intervention d'un atome de carbone saturé Sp empêche la délocalisation et détruit la conjugaison étendue du système.

Notons que les différents mécanismes proposés suivant l'expérience (la cinétique de dégradation par les procédés POA) restent souvent difficiles à réaliser théoriquement en raison du nombre élevé de réactions et des sous-produits qui apparaissent au cours de la dégradation. Ainsi, notre manuscrit est divisé en quatre parties principales :

- ✓ Le premier chapitre comprend une synthèse de la littérature sur les différents colorants textiles, leurs utilisations, leurs effets sur l'environnement et la santé, ainsi que les méthodes de traitement.
- ✓ Le deuxième chapitre résume les concepts théoriques liés aux méthodes de calcul utilisées dans cette étude.
- ✓ Le troisième chapitre de ce travail, est composé de deux parties:
- ✓ La première section traite de l'étude structurale, orbitalaire et morphologique AIM (Atoms in Molecules) des trois colorants à base de triphénylméthane.
- ✓ La deuxième partie a trait à la détermination des spectres UV-visible des colorants étudiés.
- ✓ Le dernier chapitre sera réservé d'une part à l'étude de la réactivité chimique. D'autre part, nous examinerons les processus impliqués dans l'hydrolyse de ces colorants cationiques.

Finalement, notre thèse sera conclue par une conclusion générale qui regroupe les résultats de notre étude et définit les horizons à venir.

Références:

1. C. W. Looney and W. T. Simpson, "Structures and π -Electron Spectra. III. Triphenylmethane Dyes 1, 2, 3", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, no. 24, pp. 6293–6300, 1954.
2. S. Trabelsi, "Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques: Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir"". Université Paris-Est, 2011.
3. Navarro, Patricia, et al. "Degradation of malachite green by a pulsed light/H₂O₂ process." *Water Science and Technology* 79.2 (2019): 260-269.
4. S. Bendjabeur, R. Zouaghi, B. Zouchoune, and T. Sehili, "DFT and TD-DFT insights, photolysis and photocatalysis investigation of three dyes with similar structure under UV irradiation with and without TiO₂ as a catalyst: Effect of adsorption, PH and light intensity," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 190, pp. 494–505, 2018.
5. R. Soto-Rojo, J. Baldenebro-López, and D. Glossman-Mitnik, "Study of chemical reactivity in relation to experimental parameters of efficiency in coumarin derivatives for dye sensitized solar cells using DFT", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 21, pp. 14122–14129, 2015.
6. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136B, 864 (1964).
7. W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, A1133 (1965).
8. C. C. Barker, M. H. Bride, G. Hallas, and A. Stamp, "249. Steric effects in di- and tri-arylmethanes. Part III. Electronic absorption spectra of derivatives of Malachite Green containing substituents in the phenyl ring", *J. Chem. Soc.*, pp. 1285–1290, 1961.
9. R. A. Engh, J. W. Petrich, and G. R. Fleming, "Removal of coherent coupling artifact in ground-state recovery experiments: malachite green in water-methanol mixtures", *J. Phys. Chem.*, vol. 89, no. 4, pp. 618–621, 1985.
10. D. Guillaumont and S. Nakamura, "Calculation of the absorption wavelength of dyes using time-dependent density-functional theory (TD-DFT)", *Dye. Pigment*, vol. 46, no. 2, pp. 85–92, 2000.
11. J. Preat, D. Jacquemin, V. Wathélet, J.-M. André, and E. A. Perpète, "Towards the understanding of the chromatic behaviour of triphenylmethane derivatives", *Chem. Phys.*, vol. 335, no. 2–3, pp. 177–186, 2007.
12. S. A. Gorman, "The Chemistry of some Di- and Tri-Phenylmethane dyes". University of Central Lancashire, 1998.

CHAPITRE I

Notions et généralités sur les colorants

LA PARTIE I

Généralités sur les colorants

<i>I-1 Introduction</i>	7
<i>I-2 Définition et nature des colorants</i>	7
<i>I-2-1 Groupement Chromophores</i>	8
<i>I-2-2 Groupement Auxochromes</i>	8
<i>I-3 Classification des colorants</i>	9
<i>I-3-1 Classification technologique</i>	9
<i>I-3-2 Classification chimique</i>	10
<i>I-3-3 Classification tinctoriale</i>	17
<i>I-4 Utilisation et application des colorants</i>	20
<i>I-5 Impact des colorants sur l'environnement et la santé</i>	21
<i>I-6 La toxicité des colorants</i>	22

LA PARTIE II

La dégradation des colorants et les techniques de traitement

<i>II-1 Introduction</i>	23
<i>II-2 Les techniques de traitement</i>	24
<i>II-2-1 Les procédés chimiques</i>	24
<i>II-2-2 Les procédés physiques</i>	27
<i>II-2-3 Les procédés biologiques</i>	27
<i>II-2-4 Les procédés physicochimiques</i>	27
Références	28

LA PARTIE I

GENERALITES SUR LES COLORANTS

I-1 INTRODUCTION :

Les colorants en général (naturels ou synthétiques) sont un domaine crucial de la chimie et suscitent actuellement un regain d'intérêt en raison de la prise de conscience mondiale et de l'impact environnemental de la production et de l'utilisation massives. Les colorants sont une industrie réelle qui couvre un large éventail de secteurs tels que l'industrie textile, l'impression, la pharmaceutique, la cosmétique et l'agro-alimentaire. L'industrie des colorants est actuellement un secteur important : la production mondiale est estimée à plus de 800 000 tonnes par an, dont 140 000 sont perdues dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de fabrication¹.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter une synthèse bibliographique qui rassemble des généralités sur ces colorants et leurs caractéristiques physico-chimiques, et comme notre matière (la matière colorante) est classée parmi les polluants et les composés les plus toxiques, nous allons montrer diverses techniques de traitement et des méthodes récemment appliquées pour dégrader ces composés.

I-2 DEFINITION ET NATURE DES COLORANTS :

Les colorants sont généralement des composés organiques, des colorants naturels ou synthétiques, qui ont la capacité de colorer durablement un support dans des conditions spécifiques. Ces composés peuvent être utilisés pour colorer des textiles, des peintures, des vernis, des produits alimentaires et d'autres choses. Les colorants sont des produits fabriqués à partir d'un colorant organique pur combiné à divers additifs et agents de coupage pour les rendre plus faciles à utiliser. Les colorants diffèrent des pigments, qui sont des composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant d'être appliqués sur les surfaces. En effet, dans le milieu où ils sont appliqués, les pigments ne sont pas solubles.² La capacité des matières colorantes à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) est un trait distinctif.

L'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante, est responsable de la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. Dans le *Tableau I.01*, les groupes chromophores sont classés par intensité. Plus facilement un groupe chromophore donne un électron, plus intense est la couleur.

D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées ³.

I-2-1 Groupements chromophores :

Ce sont des groupements fonctionnels insaturés avec des électrons mobiles (électrons et/ou des doublets libres) qui absorbent les radiations lumineuses vers les grandes longueurs d'ondes, c'est-à-dire vers le domaine du spectre visible. Bien qu'un seul chromophore soit suffisant pour produire la coloration, il doit être combiné avec d'autres groupements chromophores pour produire la coloration de la molécule ⁴.

Les transitions seront facilitées par cette accumulation de chromophore conjugué, qui déplacera le maximum d'absorption des faibles longueurs d'ondes (ultraviolet) vers les grandes longueurs d'ondes, ce qui provoquera un effet bathochrome. L'effet hypsochrome est le phénomène inverse.

I-2-2 Groupements auxochromes :

Les groupements donneurs d'électrons interfèrent généralement avec le système conjugué. Ils améliorent les effets des groupements chromophores en ce qui concerne la coloration. Ils favorisent la délocalisation électronique, ce qui favorise la couleur. Les groupes "amino" (NH₂) et "hydroxyde" (-OH) peuvent être forts. Faibles : les groupes « sulfoniques » (-SO₃H) et « carboxyliques » (-COOH) ne colorent pas le composé mais solubilisent ⁵.

Tableau I-01 : Les principaux groupements chromophores et auxochromes

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (HO-)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (RO-)
Sulfure (C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I-3 CLASSIFICATION DES COLORANTS :

I-3-1 Classification technologique ou (appellation usuelle) :

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant et ses domaines d'utilisation, ainsi que ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation...).

La composition chimique des colorants est souvent difficile à connaître car elle est généralement gardée secrète. Trois composants composent cette classification :

- ✓ Le nom générique de la classe d'application.
- ✓ La couleur.
- ✓ Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index

I-3-1-1 Classification technique :

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent généralement des groupes acides sulfoniques, ce qui leur confère une hydrosolubilité adéquate et permet à la molécule du colorant de se lier ironiquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu⁶. Les colorants organiques sont classés en deux catégories en fonction de leur synthèse :

- ✓ Colorants qui sont naturels.
- ✓ Colorants artificiels.
- ✓

a- Les colorants naturels :

Ils sont très communs, en particulier dans les plantes (comme le bois, les racines, les graines, les fleurs et les fruits), ainsi que dans les micro-organismes et le corps des animaux. Ils peuvent être trouvés à l'état libre ou associés à des glucides ou des protéines, comme la garance, la cochenille, l'indigo et la pourpre.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise plus dans l'industrie textile, du cuir et du

papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des règles plus strictes ⁷.

b- Les colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels.

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fusine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite,). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.).

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = Yellow ou G= green ; B = Blue ; 2B = more Blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière) ⁸.

I-3-2 Classification chimique :

I-3-2-1 Les colorants azoïques :

Le groupe fonctionnel azo (-N=N-) qui lie deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) est utilisé pour identifier les colorants azoïques. Les systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo sont les structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène.

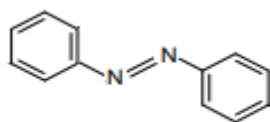


Figure I-01 : Colorant azoïque (diazobenzène)

I-3-2-2 Les colorants anthraquinoniques

Les colorants sont après les colorants azoïques les plus importants. Comme le montre sa formule générale dérivée de l'antracène, le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

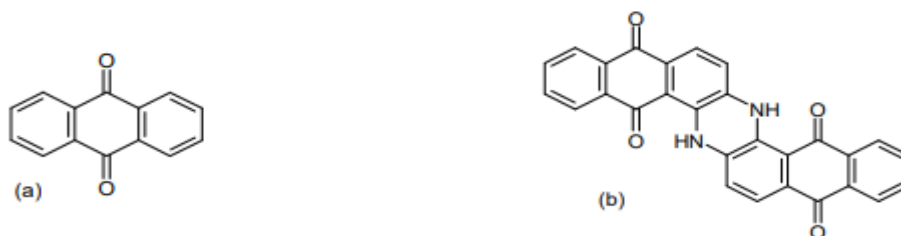


Figure I-02 : Colorant anthraquinone (a) indanthrone (b)

I-3-2-3 Les Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes sont appelés indigo. En conséquence, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent des effets hypochromes importants avec des teintes allant de l'orange au turquoise⁹.

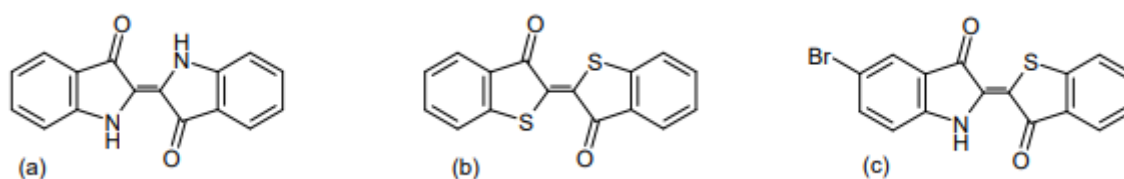


Figure I-03 : Colorant indigo (a), thioindigo (b) et indigoïde asymétrique (c)

I-3-2-4 Les colorants xanthène :

Ces colorants ont une fluorescence forte. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisée en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est, malgré tout, bien établie. Ils sont également utilisés comme colorants dans les industries alimentaires, cosmétiques, textiles et d'impression¹⁰.

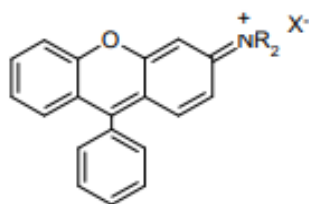


Figure I-04 : Structure générale du chromophore xanthène

I-3-2-5 Les colorants phtalocyanines :

Le centre de la structure complexe des phtalocyanines est un atome métallique. La réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Co, Pt, Ni, Cu, etc.) donne les colorants de ce groupe.

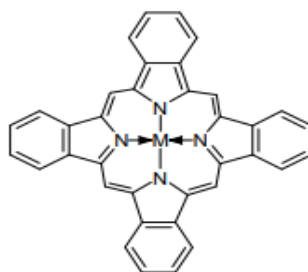


Figure I-05 : Structure générale d'un colorant phtal

I-3-2-6 Les colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés sont des types de colorants relativement anciens et très rares. En raison de leur prix relativement bas et de la simplicité de leur structure moléculaire, caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés), ils sont toujours utilisés.

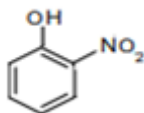


Figure I-06 : Structure d'un colorant nitré

I-3-2-7 Les colorants diphénylméthane et triphénylméthane :

Les colorants pour le diphénylméthane et le triphénylméthane sont généralement fabriqués en introduisant au moins deux auxochromes aminés ou hydroxylés en position para du carbone central, puis en les oxydant dans un milieu acide. Par conséquent, le diphénylméthane

produit l'auramine, et ses dérivés sont utilisés pour colorer le papier, la soie, la jute, le cuir et la préparation de lacs.

La synthèse d'un nombre plus important de dérivés, principalement des colorants basiques (vert malachite, violet cristallisé, etc.) et des colorants acides, est facilitée par le triphénylméthane.

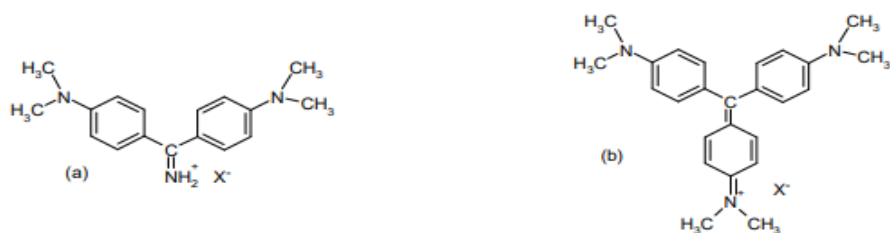


Figure I-07 : Structure générale d'un diarylméthane (a) et triarylméthane (b)

a) - LES COLORANTS TRIPHENYLMETHANES ETUDIÉS

a₁- le vert de malachite (Malachite Green MG) :

Le vert de malachite, également connu sous le nom de vert d'aniline ou vert de diamant B, est un produit chimique toxique principalement connu pour ses capacités de coloration en bleu-vert. Il a également été utilisé pour traiter les parasites, les fongiques et les infections bactériennes du poisson et de ses œufs. Il a également des caractéristiques bactériologiques. Cependant, il a été démontré en 1992 au Canada que les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de Malachite présentaient un risque important pour leur santé, et le composé a été classé en classe II. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'elle pourrait être la cause de tumeurs au foie. Cependant, dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture, il est toujours employé à cause de sa facilité de préparation et de sa synthèse peu coûteuse.

Le goût de la solution aqueuse de Malachite vert est un peu amer. Une solution d'éthanol est un excellent moyen d'enlever la teinture des dents.

Enfin, les dernières caractéristiques fascinantes du vert Malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré de pH en chimie. Le vert Malachite a deux zones de virages : une dans les milieux acides et une autre dans les milieux basiques.

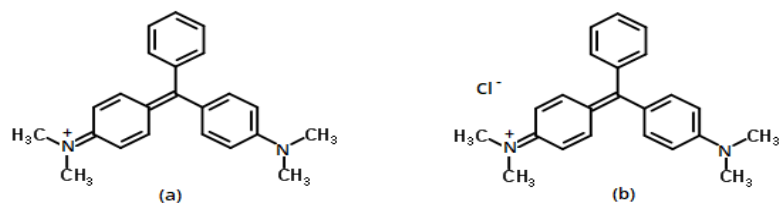


Figure I-08 : Vert de malachite à l'état cationique (a) et l'état neutre (sel) (b)

a₂- le vert brillant (Brillant Green BG) :

Le vert brillant (BG) est un colorant triphénylméthane qui a été utilisé comme antiseptique et fongicide dans la pêche et l'aquaculture. Ce colorant est efficace dans la prévention et le traitement de certaines maladies des poissons. Il a également été largement utilisé dans l'industrie de la teinture du coton et du papier pour la production de papier de couverture ¹¹. Cependant, comme deux autres colorants de la famille du triphénylméthane (vert malachite et violet cristal), le BG a suscité de vives inquiétudes concernant son utilisation en aquaculture, en raison de ses effets toxiques signalés. Il est facilement absorbé dans les tissus des poissons à partir de l'eau et cause ensuite de graves dommages aux organes internes des poissons. De plus, ce colorant a des effets mutagènes et cancérigènes qui affectent la santé humaine ¹². Ainsi, l'utilisation de BG a été interdite dans de nombreux pays dont les États-Unis, le Canada et l'Union européenne ¹³.

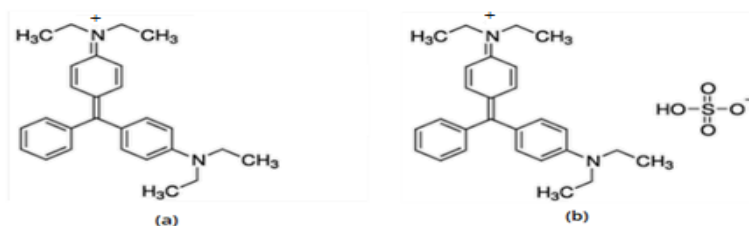


Figure I-09 : Vert brillant à l'état cationique (a) et l'état neutre (sel) (b)

a₃- le vert d'éthyle (Ethyle Green EG) :

Le vert d'éthyle (EG) est un colorant de la classe du triphénylméthane, ce colorant est fabriqué à partir de cristal violet par l'addition d'un groupe éthyle. C'est très similaire au vert

de méthyle, qui a un groupe méthyle. il s'agit d'un colorant d'ADN utilisé comme un agent de suivi dans les acides tampons pour l'électrophorèse.

De plus, Ce colorant aide à différencier les bactéries et il est aussi un colorant tissulaire pour les nucléoles et les mitochondries dans les tissus.

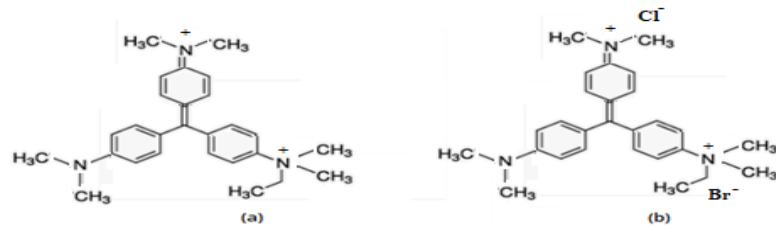
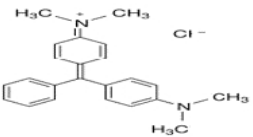
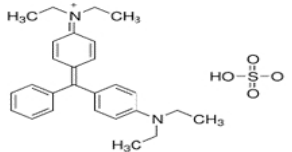
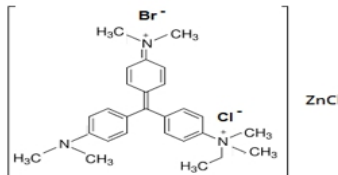


Figure I-10: Vert d'éthyle à l'état cationique (a) et l'état neutre (sel) (b)

b) - LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DES COLORANT ETUDIES :

Le tableau I-2 résume quelques caractéristiques physico-chimiques des colorants triphénylméthane (vert de malachite, vert brillant et le vert d'éthyle).

Le tableau I-02 : Les caractéristiques physico-chimiques des colorants TPM étudiés (MG⁺, BG⁺ et EG⁺²)

Nom	Vert de malachite MG	Vert Brillant BG	Vert d'éthyle EG
Famille	Colorants Triphénylméthane		
Formule	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂	C ₂₇ H ₃₄ N ₂ O ₄ S	C ₂₇ H ₃₅ BrClN ₃ +ZnCl
Couleur index	C.I. 42000	C.I. 42040	C.I. 42590
Apparence	Cristaux vert foncés	Poudre Vert doré brillant	Cristaux bronzés
Appellation	sel[4-[[4-(diméthylamino)phényl]-phénylméthylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidène]-diméthylazanium;chloride	Sel [4-[[4-(diéthylamino)phényl]-phénylméthylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidène]-diéthylazanium ; d'hydrogène	Sel 4-[[4-(diméthyliminio)-2,5-cyclohexadien-1-ylidène]méthyl]-N-éthyl-N,N-diméthyl-, bromide chloride
Masse molaire (g/mol)	364,911g/mol	482,64 g/mol	516.94 g/mol
Charge formelle	1	1	2
Point de fusion	158°C à 160°C	210°C	> 300°X
Solubilité dans l'eau	110 g/l à 24°C	100 g/l à 20°C	1g/l
	pKa ₁ : 1,3; pKa ₂ : 12,5	2.6	0.2-1.8
λ _{max} (nm)	614-617	620-626	629-635
Structure chimique			

I-3-3 Classification tinctorial :

Le teinturier préfère le classement par domaines d'application si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes. Par conséquent, les questions sont posées concernant la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour différentes fibres et la nature de la fixation. Cela a une force différente selon que la liaison colorant/substrat soit covalente, ionique, de Van der Waals ou hydrogène. Cette fois-ci, les autochromes définissent différentes catégories tinctoriales.

I-3-3-1 Les Colorants réactifs :

Les colorants réactifs sont la classe de colorants la plus récente qui est arrivée sur le marché. Leurs utilisations sont essentielles, en particulier dans le secteur de l'habillement (leur résistance à la lumière ne peut être utilisée que dans les meubles). Les colorants de synthèse se composent d'une partie colorante chromogène (un groupe chromophore) qui est fixé(s) sur un ou plusieurs groupements réactifs électrophiles pour créer une liaison chimique covalente, stable et solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose, les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine. Pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose ¹⁴, un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium, etc.) absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant. Les structures de ces colorants sont:

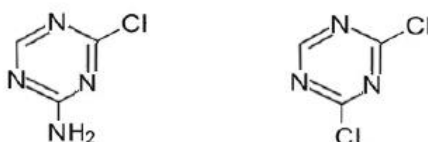


Figure I-11 : Structures des colorants réactifs

I-3-3-2 Les Colorants directs :

Les colorants anioniques (R -SO₃Na) sont solubles dans l'eau et utilisés dans des solutions aqueuses. L'ajout de sels neutres réduit la solubilité de ces colorants dans l'eau. Les fils de laine ¹⁵, qui sont les moins stables à la lumière, sont utilisés pour teindre les tissus de doublure.

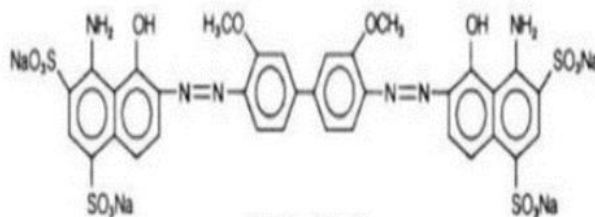


Figure I-12 : Structures des colorants directs

I-3-3-3 Les Colorants dispersés :

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue en les solubilisant mais en les dispersant dans l'eau sous forme de fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ces colorants sont généralement métallifères (toutes les couleurs), azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou azoïques ou nitrosés.

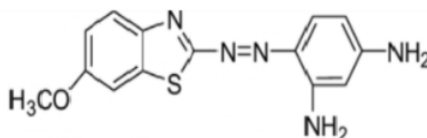


Figure I-13 : Structures des colorants dispersés

I-3-3-4 Les colorants acides ou anioniques :

Ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide, ce qui les rend solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates. Les liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles ¹⁶ provoquent l'affinité colorant fibre.

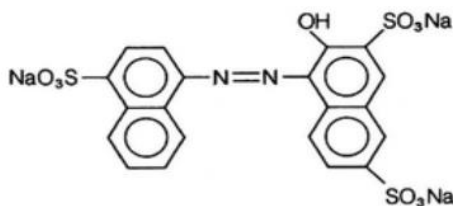


Figure I-14 : Structures des colorants acides ou anioniques

I-3-3-5 Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques, également connus sous le nom de colorants cationiques, sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants, qui étaient en train de disparaître dans les teintures de la laine et de la soie, ont récemment gagné

en popularité avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

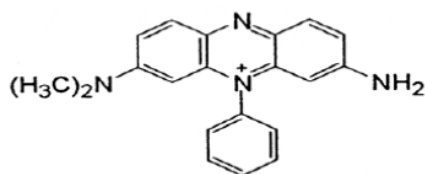


Figure I-15 : Structures des colorants basiques ou cationiques

I-3-3-6 Les colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour créer divers complexes colorés avec le textile ¹⁷.

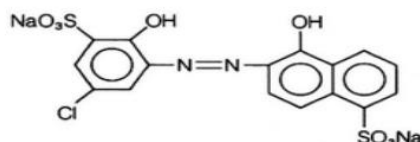


Figure I-16 : Structure des colorants à mordants

I-3-3-7 Colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants qui ne se dissocient pas dans l'eau. Cependant, un colorant de cuve, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), donne son leuco-dérivé, c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Certains leuco-dérivés sont sensibles aux fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant.

Les colorants de cuve font partie de la classe chimique des anthraquinones et des indigoïdes, et grâce à leur résistance, ils sont parmi les groupes les plus importants des colorants synthétiques. En raison de leur grande stabilité à la lumière ¹⁷, certains colorants de cuve ont acquis une place parmi les pigments de l'industrie des vernis.

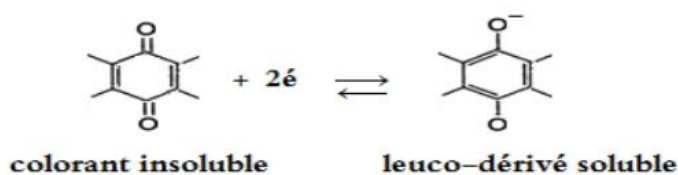


Figure I-17 : Structure des colorants de cuve

I-3-3-8 Les colorants développés ou azoïques insolubles :

Les colorants azoïques insolubles ou colorants développés sont appliqués directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, une solution de naphthol (copulant) est versée sur le support textile. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium, ce qui provoque immédiatement le développement du colorant azoïque par réaction de copulation.

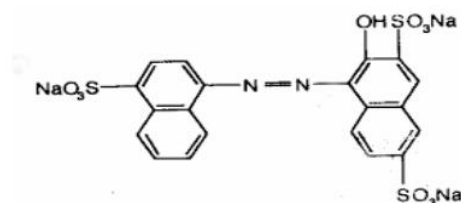


Figure I-18 : Structure des colorants développés ou azoïques insolubles

I-3-3-9 Les Pigments :

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne peuvent être appliqués qu'en liant à la surface des fibres. Les colorants sont principalement employés pour l'impression de vêtements, mais ils peuvent également être utilisés pour la teinture (tels que les articles considérés comme délavables). Ils sont d'origines très diverses : certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. La majorité des colorants sont des phtalocyanines (bleu et vert) ou des colorants azoïques (jaune, orange et rouge).

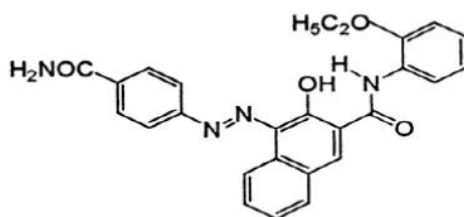


Figure I-19 : Structure des Pigments

I-4 UTILISATION ET APPLICATION DES COLORANTS

Les domaines d'application les plus importants des colorants sont les suivants **18,19** :

Dans les secteurs de la fourrure, du cuir, du textile pour la mode, la décoration, le bâtiment, le transport et le textile pour les besoins médicaux.

- Dans l'industrie des pigments. Les peintures (pigments) dans le secteur du bâtiment.
- Dans le secteur pharmaceutique (couleurs).

- Dans le secteur des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire.
- Utilisé dans diverses industries pour les carburants et les huiles.
- Dans le domaine de l'impression (encre, papier).

I-5 IMPACT DES COLORANTS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE :

Les colorants peuvent nuire à l'environnement et aux humains. Lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques, la production et l'utilisation de colorants naturels sont beaucoup moins polluantes pour l'environnement que la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent des sous-produits nocifs. La majorité de ces colorants sont synthétiques et couvrent un large éventail de composés chimiques. Lors des processus de fabrication et de coloration des tissus, une partie de ces colorants est rejetée.

Les industries textiles, en particulier les étapes de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques dangereux pour la santé, tels que certains colorants azoïques cancérigènes, qui polluent les eaux de surface et les nappes phréatiques. Il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées, en raison de l'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre ²⁰.

Certaines capacités de ces colorants peuvent être mutagènes, ce qui peut avoir des effets négatifs sur la santé.

- Être nocif pour l'environnement.
- Provoquer le cancer de la thyroïde.
- Provoquer une tumeur dans les glandes surrénales.
- Contient des substances potentiellement cancérigènes.
- affecter la santé du système nerveux central.
- Inhibition ou absence d'enzymes spécifiques
- Une plus grande perméabilité de l'intestin.

I-6 LA TOXICITE DES COLORANTS

Les effluents des industries textiles contenant des colorants peuvent causer des dommages importants aux organismes vivants dans les rivières. La diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux pourrait donc expliquer cette toxicité. De plus, leur toxicité élevée ou faible est due à leur faible biodégradabilité en raison de leur poids moléculaire élevé et de leurs structures complexes. Ils peuvent donc rester longtemps dans ce milieu, provoquant des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto-épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques, etc.) et dans la faune.

La dose mortelle (DL50) reste le meilleur indicateur pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements dans ces circonstances. Par conséquent, une DL50 représente la mort de la moitié des espèces animales testées dans l'expérimentation ²¹.

Les informations bibliographiques ont indiqué que :

- ✓ Les rejets d'effluents dans les industries textiles peuvent soit entraver (jusqu'à 35 %) soit favoriser (jusqu'à 65 %). Ces résultats ont été obtenus lors des fouilles menées à l'Est des États-Unis ^{21, 22}.
- ✓ Le colorant "noir de l'uxanthol G" est extrêmement préjudiciable aux jeunes guppies à une concentration de 5mg/l ^{21, 23}.
- ✓ La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés à des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l, respectivement, ^{21, 23}.
- ✓ Les concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l du bleu de méthylène sont nocives pour les algues et les petits crustacés ^{21, 23}.
- ✓ Le bleu de Victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont extrêmement dangereux pour les animaux et les plantes à des concentrations de 1 milligramme par litre ²³.

En règle générale, les colorants cationiques ou basiques sont extrêmement dangereux et ne sont pas oxydables. D'autres études ont révélé que le colorant cationique, également connu sous le nom de sandocryl orange, est extrêmement nocif pour les micro-organismes. En effet, le taux d'inhibition a été d'environ 96,5% après un temps de contact de 5 jours. Cependant, le colorant acide Lanasyn Black (32,8%) et le colorant de même famille Sandolan ²¹ n'ont pratiquement aucun de ces taux.

Par conséquent, le traitement des effluents contenant des colorants est crucial pour la préservation de l'environnement.

LA PARTIE II

LA DEGRADATION DES COLORANTS ET LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT

INTRODUCTION :

Le plus souvent, le développement industriel est accompagné d'une demande en eau de plus en plus élevée. L'eau est rejetée après utilisation dans diverses opérations industrielles en charriant divers polluants, y compris les métaux lourds, les composés organiques (colorants) et d'autres substances de toxicité plus ou moins avérée. L'industrie du textile rejette une eau souvent chargée de colorants pour divers usages.

Pour garantir la pérennité du développement industriel, il est crucial de rationaliser l'eau en mettant un terme au gaspillage car elle n'est pas une source inépuisable. Il est devenu nécessaire de recycler les eaux utilisées après traitement. En ce qui nous concerne, notre objectif est de traiter les eaux rejetées, en particulier celles produites par l'industrie textile et qui sont souillées par les colorants organiques.

Les polluants organiques peuvent être éliminés de différentes manières, notamment par transfert de masse physique : décantation ²⁴, adsorption des polluants sur le charbon actif ²⁵, incinération ²⁶ ou par voie biologique ²⁷. L'expérience a montré que tous ces processus sont soit inefficaces en raison de l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût rédhibitoire, soit d'une source de pollution secondaire (formation de boue). En effet, les traitements physicochimiques nécessitent des quantités importantes d'agents oxydants (coûteux) et peuvent parfois produire des produits intermédiaires indésirables et même toxiques.

Certains produits sont également résistants à ce type de traitement. Les traitements biologiques sont largement utilisés, mais ils ne résistent pas à certains composés toxiques et persistants comme les pesticides, ce qui nécessite la recherche de meilleures alternatives. D'autres méthodes alternatives pour dégrader les polluants organiques récalcitrants font aujourd'hui l'objet d'études, notamment les procédés d'oxydation avancée (POA), dont la particularité est de générer des radicaux hydroxyles (OH•), qui sont de puissants oxydants capables de décomposer la plupart des composés organiques les plus récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le CO₂ et le H₂O ²⁸.

Les POA comprennent les procédés d'oxydation en phase homogène ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (réactif de Fenton), O_3/OH^- , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, etc.) ; les procédés photochimiques (UV seul, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fe^{3+}/UV , Photo-Fenton, TiO_2/UV , O_3/UV , etc.) et les procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique).

Toutes ces techniques reposent sur l'utilisation d'entités radicalaires oxydantes et non sélectives (radicaux hydroxyles) pour attaquer la matière organique. Le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), qui a fait l'objet de nombreuses études dans le domaine de la dépollution de la matière organique, produit ces radicaux ²⁹.

II-2 LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT :

II-2-1 LES PROCEDES CHIMIQUES:

II-2-1-1 les procédés d'oxydation avancés POA

a- Réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

À la fin du XIXe siècle, Fenton avait décrit que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique en milieu acide par le peroxyde d'hydrogène. Des recherches plus tard ont démontré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} , également connue sous le nom de « réactif de Fenton », était un oxydant efficace pour un large éventail de substrats organiques, y compris les phénols, les pesticides, les polycycliques aromatiques et les colorants, en particulier les azoïques. Quatre décennies plus tard, HABER et WEISS (1934) ³⁰ ont identifié le radical hydroxyle comme l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous, qui est également connue sous le nom de réaction de Fenton :



Parce que la forme prédominante de $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ est beaucoup plus réactive que l'ion Fe^{2+} ³¹ dans cette plage de pH, la vitesse de décomposition de H_2O_2 par le $\text{Fe}(\text{II})$ augmente. Le radical hydroxyle oxyde ensuite les micropolluants organiques, tels que les colorants synthétiques, dans une cascade réactionnelle complexe. Les principaux paramètres déterminant la réaction d'élimination d'un micropolluant sont bien connus : temps de contact, température, concentration en peroxyde d'hydrogène et en sulfate de fer et pH.

L'étude de la dépollution des effluents textiles colorés par le procédé Fenton (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) a été révélée très efficace, et plusieurs études ont montré que l'augmentation des doses de réactifs et du temps de réaction augmente le taux de minéralisation des colorants synthétiques. La vitesse de dégradation des colorants de départ et le taux de minéralisation ³¹

sont fortement influencés par les rapports des réactifs $R = [H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ et le rapport $[Fe^{2+}] / [colorant]$. Le processus Fenton est actuellement considéré comme le plus utilisé en Tunisie et dans le monde pour traiter les effluents industriels textiles. Cependant, il y a des limites au processus en raison du manque de régénération du catalyseur, qui nécessite généralement un apport constant de réactifs, ce qui oblige le milieu à être approvisionné en peroxyde d'hydrogène coûteux en permanence.

b) - L'Ozonation (O_3)

L'ozone, un oxydant puissant, doit être produit "in situ" en émettant une charge électrique sous haute tension dans un courant d'air sec. L'utilisation de l'ozone pour les colorants a démontré que les effluents chargés réagissent différemment en fonction de leur composition. Les rejets saturés de colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer³², tandis que les rejets saturés de colorants réactifs, basiques, acides et directs sont rapidement.

Bien que l'ozone ait un pouvoir oxydant élevé, il est extrêmement difficile d'obtenir une minéralisation complète par ozonation³³. Le principal inconvénient de l'utilisation d'un système d'ozonation dans les bains de teinture, en plus des coûts d'investissement et de maintenance élevés liés à l'énergie électrique consommée et à la maintenance, est la production de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques³⁴. De plus, l'ozonation est limitée par sa très faible solubilité dans l'eau (environ 0,1 mM à 293 K) et son transfert de masse.

c)- Peroxonation (O_3/H_2O_2)

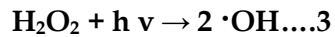
Les principaux intermédiaires oxydants de la peroxonation, les radicaux hydroxyles, sont créés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène :



Même si ce processus est plus efficace que l'ozonation pour de nombreux substrats organiques, en particulier pour les colorants, son efficacité reste limitée par la vitesse de la réaction entre O_3 et H_2O_2 . Les contraintes liées à l'ozonation³⁵ affectent également ce système. Cependant, par rapport aux procédés à irradiation UV, l'ozonation et la peroxonation ont l'avantage de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

d)- Photolyse de peroxyde d'hydrogène (UV- H_2O_2)

La molécule de peroxyde d'hydrogène subit une coupure homolytique sous irradiation ultraviolette, ce qui produit deux radicaux hydroxyles :



La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et la peroxydation, et son application est moins compliquée. Cependant, en raison du faible coefficient d'extinction de H₂O₂ dans l'ultraviolet, son efficacité est inférieure. Bien que la concentration en peroxyde augmente, le gain en efficacité des eaux à forte absorption UV sera limité dans un système à réacteur fermé.

De plus, lorsqu'il est concentré, ce réactif est extrêmement instable et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique. De plus, les facteurs de milieu tels que la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux ³⁶ ont un impact sur la production de radicaux.

Ce type de procédé rend les colorants acides plus facilement dégradés, mais leur efficacité diminue avec l'augmentation du nombre de liaisons azoïques. Cependant, les colorants réactifs jaunes ou verts nécessitent un temps de contact élevé pour se décolorer, tandis que les colorants de type direct, métal complexe et disperse se décolorent rapidement.

e) - Photocatalyse de peroxyde d'hydrogène (TiO₂/UV/H₂O₂)

L'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes augmente considérablement l'efficacité de la dégradation photochimique. L'oxyde de titane (TiO₂), l'un des photocatalyseurs les plus courants, présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorables pour le traitement des colorants ³⁷. Les photons UV excitent les électrons à la surface du semi-conducteur à une énergie supérieure à l'énergie d'activation du semi-conducteur, ce qui provoque des trous déficients en électrons dans les couches de valence, ce qui entraîne la formation du radical hydroxyle et de l'anion superoxyde. Les réactions oxydantes gouvernent la décoloration et la dégradation des colorants, dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène. Le principal inconvénient est le manque de connaissances concernant les produits de dégradation fabriqués, qui peuvent être plus toxiques que les colorants de départ ³⁸.

II-2-2 LES PROCÉDES PHYSIQUES :

Le traitement ou l'élimination des polluants utilise une variété de méthodes physiques. Ces méthodes reposent sur la séparation d'un ou plusieurs composés de l'effluent et sont généralement utilisées en tant que pré ou post-traitement. Il est à noter que le polluant passe d'une phase à une autre lors de cette séparation. Ces techniques comprennent l'adsorption³⁸ et la filtration membranaire. Malheureusement, il s'agit simplement d'un transfert des micropolluants présents dans l'eau à traiter.

II-2-3 PROCÉDES BIOLOGIQUES :

Ces méthodes utilisent l'activité de certaines bactéries pour éliminer les polluants des eaux résiduaires. Ces microorganismes ne peuvent dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéraliser que lorsqu'ils ont une faible biodégradabilité et une faible toxicité. La présence (aérobie) ou l'absence (anaérobie) d'oxygène détermine la nature des procédés biologiques.

Les boues activées sont utilisées le plus souvent dans ce processus. Le coût élevé du traitement de la boue et son inefficacité vis-à-vis des effluents concentrés ou contenant des substances biorésistantes limitent ce processus.

II-2-4 PROCÉDES PHYSICOCHIMIQUES :

Les traitements utilisent plusieurs méthodes chimiques. Ces procédés peuvent être classés à priori en deux catégories : la première comprend les procédés basés sur des réactions physicochimiques telles que la coagulation, la précipitation et la complexation³⁹ ; la seconde comprend les procédés basés sur des réactions chimiques telles que la complexation. Malheureusement, la plupart de ces méthodes ne permettent pas l'élimination complète des polluants. Au lieu de cela, ils les concentrent ou les transfèrent à un état physique différent, ce qui ne résout pas le problème. Cependant, au cours des dernières décennies, de nouveaux procédés de traitement, tels que les Techniques d'oxydation avancée (TOA), ont progressivement fait leur preuve dans la dégradation de molécules organiques récalcitrantes

Références

1. Cooper P. *Colour in Dyehouse Effluent*. Society of dyers and colourists; 1995.
2. Ball P. Histoire vavante des couleurs. Published online 2005.
3. Mansour H, Boughzala O, Barillier D, Chekir-Ghedira L, Mosrati R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Rev des Sci l'eau/Journal Water Sci*. 2011;24(3):209-238.
4. Perrin R, Scharff J-P. Chimie industrielle. Published online 1993.
5. Dos Santos AB, Cervantes FJ, Van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour Technol*. 2007;98(12):2369-2385.
6. Benamraoui F. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Published online 2018.
7. GAFFOUR H. Élimination de nitrophénols par des procédés d'oxydation avancée. Published online 2011.
8. Bouafia S. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels. Published online 2010.
9. Hunger K. Industrial dyes: chemistry, properties, applications. Published online 2007.
10. Wexler P, Anderson BD, Gad SC, et al. *Encyclopedia of Toxicology*. Vol 1. Academic Press; 2005.
11. Mall ID, Upadhyay SN, Sharma YC. A review on economical treatment of wastewaters and effluents by adsorption. *Int J Environ Stud*. 1996;51(2):77-124.
12. Cheng D, Li B. Simple and sensitive fluorometric sensing of malachite green with native double-stranded calf thymus DNA as sensing material. *Talanta*. 2009;78(3):949-953.
13. Plakas SM, El Said KR, Stehly GR, José E R. Optimization of a liquid chromatographic method for determination of malachite green and its metabolites in fish tissues. *J AOAC Int*. 1995;78(6):1388-1393.
14. LEMLIKCHI W. Elimination de la pollution organique des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation.
15. Chenini H. Etude de la dégradation par voie photochimique de Polluant organique «orange G» en milieu aqueux homogène et hétérogène. Published online 2012.
16. Redouane SZ. Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des p.
17. Alaounia N. Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. *mémoire magister, Univ d'Annaba*. Published online 2009.
18. Tünay O, Kabdaşlı I, Orhon D, Cansever G. Use and minimization of water in leather tanning processes. *Water Sci Technol*. 1999;40(1):237-244.
19. Herbst W, Hunger K. *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*. John Wiley & Sons; 2006.
20. Saidi FZ. Elimination du bleu de méthylène par des Procédés d'oxydation avancée. *Mémoire magister, Univ Abou Bakr Belkaid Tlemcen*. Published online 2013.
21. Kebiche O. Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertes de Ain-

Djassar.

22. Walsh GE, Bahner LH, Horning WB. Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes. *Environ Pollut Ser A, Ecol Biol.* 1980;21(3):169-179.
23. Meinck F, Stooff H, Kohlschütter H. *Les Eaux Résiduelles Industrielles: Industrie-Abwässer. 4e Édition Allemande... Revue et Mise à Jour Par F. Meinck. Traduction Par André Gasser.* Masson et Cie; 1970.
24. Allegre C, Maisseu M, Charbit F, Moulin P. Coagulation–flocculation–decantation of dye house effluents: concentrated effluents. *J Hazard Mater.* 2004;116(1-2):57-64.
25. Ramakrishna KR, Viraraghavan T. Dye removal using low cost adsorbents. *Water Sci Technol.* 1997;36(2-3):189-196.
26. Ahling B, Wiberger K. Incineration of pesticides containing phosphorus. *J Environ Qual.* 1979;8(1):12-13.
27. Papić S, Koprivanac N, Božić AL. Removal of reactive dyes from wastewater using Fe (III) coagulant. *Color Technol.* 2000;116(11):352-358.
28. Benatti CT, Tavares CRG, Guedes TA. Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. *J Environ Manage.* 2006;80(1):66-74.
29. Bouasla C, Samar ME-H, Ismail F. Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination.* 2010;254(1-3):35-41.
30. Haber F, Weiss J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc R Soc London Ser A-Mathematical Phys Sci.* 1934;147(861):332-351.
31. Kuo WG. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res.* 1992;26(7):881-886.
32. Solozhenko EG, Soboleva NM, Goncharuk V V. Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation. *Water Res.* 1995;29(9):2206-2210.
33. Szpyrkowicz L, Juzzolino C, Kaul SN. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Water Res.* 2001;35(9):2129-2136.
34. Alvares ABC, Diaper C, Parsons SA. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters-a review. *Environ Technol.* 2001;22(4):409-427.
35. Hernandez R, Zappi M, Colucci J, Jones R. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J Hazard Mater.* 2002;92(1):33-50.
36. Hong A, Zappi ME, Kuo CH, Hill D. Modeling kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes. *J Environ Eng.* 1996;122(1):58-62.
37. Bessekhoud Y, Robert D, Weber JV. Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2003;157(1):47-53.
38. Wang Y, Lin X, Zhu M. Robust estimating functions and bias correction for longitudinal data analysis. *Biometrics.* 2005;61(3):684-691.
39. Dalhatou S. Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: Cas des savonneries. Published online 2014.

Aperçu sur le cadre théorique

La Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

II-1-1 Introduction	31
II-1-2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	32
II-1-3 Equation de Kohn et Sham	32
II-1-4 Fonctionnelles d'échange et de corrélation	33
II-1-4-1 Les fonctionnelles LDA (Local Density Approximation)	33
II-1-4-2 Les fonctionnelles GGA (Generalised Gradient Approximation)	34
II-1-4-3 Les fonctionnelles M-GGA (Meta Generalised Gradient Approximation)	34
II-1-4-4 Les fonctionnelles H-GGA (Hybrid Generalised Gradient Approximation)	35
II-1-4-5 Les fonctionnelles MH-GGA (Meta Hybrid Generalised Gradient Approximation)	35
II-1-4-6 Les fonctionnelles à séparation de portée	36
II-1-4-7 Les fonctionnelles doubles hybrides (DH)	36
II-1-5 Quelques équations descriptives des fonctionnelles	38
II-1-6 Le choix de la base atomique	39
II-1-7 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)	40
II-1-7-1 Les modèles de solvation	41
II-1-7-2 Etude spectroscopique	42

La réactivité chimique dans le cadre de la DFT conceptuelle

II-2-1 Les fondement de la DFT	44
II-2-2 Les descripteurs de la DFT Conceptuelle	46
II-2-2-1 Les dérivées de l'énergie dans l'ensemble canonique	46
II-2-2-2 grandeurs globales	47
f- Le potentiel chimique (μ) et l'électronégativité (χ)	47
g- Potentiel chimique électronique	47
h- La dureté (η) et Mollesse (S)	48
i- Indice d'électrophilie globale	49
j- Indice de nucléophilie globale	50
II-2-2-3 Les grandeurs locales	51
II-2-2-4 Les descripteurs duals	55
II-2-3 Théorie cinétique de la réactivité chimique	56

Analyse topologique AIM

II-3-1 La méthode topologique (AIM)	60
II-3-1-1 Caractérisation des points critiques	60
II-3-1-2 Exemple d'analyse AIM	61
logiciels utilisés	62
Références	64

LA PARTIE I

LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE DFT

II-1 INTRODUCTION :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est actuellement la méthode prédominante pour les calculs ab initio en physique de la matière condensée et en chimie quantique. Élaborée initialement dans les années 1960 par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu J. Sham ^{1,2}, cette théorie a été largement adoptée pour analyser des systèmes variés, tels que les métaux, les isolants, les semi-conducteurs et, ultérieurement, les structures moléculaires ³. Dans le domaine des mathématiques, une fonctionnelle désigne une fonction qui, au lieu de prendre des valeurs numériques en entrée, prend une fonction définie sur une certaine étendue et lui attribue un nombre ⁴. En DFT, la fonctionnelle concerne spécifiquement l'énergie totale ou le potentiel effectif, calculés en fonction de la densité électronique dans l'espace. Ainsi, au cœur de cette théorie se trouve la densité électronique, et non la fonction d'onde. Un principe de base de la DFT est l'hypothèse que l'on peut traiter séparément la fonction d'onde électronique (Ψ) de la fonction d'onde des noyaux atomiques (χ). Soit

$$\Phi(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_{N_{at}}, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{N_e}) = \chi(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_{N_{at}}) \Psi(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_{N_{at}}, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{N_e}) \quad \text{II-1}$$

En se basant sur l'approximation de Born-Oppenheimer, on considère que les ions agissent comme des entités classiques fixes à leurs positions d'équilibre, et l'attention est portée uniquement sur la fonction d'onde des électrons. Dans cette approximation, une simplification considérable est faite : on part du principe que les N électrons, qui normalement interagissent entre eux par le biais du potentiel coulombien, peuvent être modélisés comme un ensemble de N électrons non interactifs ressentant un potentiel effectif unique. Cela permet de décomposer la fonction d'onde électronique globale en un produit de fonctions d'onde mono-particulaires, ce qui conduit à ce qu'on appelle la fonction d'onde de Hartree.

$$\Psi^H(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \phi_{\lambda_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{\lambda_2}(\mathbf{r}_2) \dots \phi_{\lambda_N}(\mathbf{r}_N) \quad \text{II-2}$$

On requiert que ces fonctions d'onde individuelles soient normalisées et qu'ensemble, elles reconstruisent la densité électronique correcte du système.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda}^{occ} |\phi_{\lambda}(\mathbf{r})|^2 \quad \text{II-3}$$

Dans ce contexte, l'indice λ englobe les variables caractéristiques qui définissent chaque état quantique dans notre système, à savoir le spin, le vecteur d'onde dans le réseau cristallin, et l'indice de bande. On somme uniquement sur les états qui sont effectivement occupés par des

électrons, c'est-à-dire les N états avec les énergies les plus faibles. Pour déterminer les fonctions d'onde électroniques ainsi que leurs énergies associées, nous utilisons un potentiel effectif V_{eff} , qui nous permet d'établir une équation de Schrödinger pour un seul électron.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_\lambda(\mathbf{r}) = \varepsilon_\lambda \phi_\lambda(\mathbf{r}) \quad \text{II-4}$$

En identifiant le potentiel effectif approprié, nous simplifions le problème complexe de l'interaction de N corps en N problèmes individuels d'un seul corps, que l'on peut résoudre avec des méthodes numériques. L'équation de Kohn-Sham est l'outil clé dans ce processus, puisqu'elle formule ce potentiel effectif en tant que fonctionnelle de la densité électronique du système.

II-1-2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

En 1964, P. Hohenberg et W. Kohn ont établi que pour un système composé de plusieurs électrons (N électrons) interagissant à travers un potentiel coulombien et soumis à un potentiel externe à un corps $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ d'une part, ce potentiel externe est en réalité déterminé par la densité électronique $n(\vec{r})$ de l'état fondamental du système. $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r})$, avec :

$$n(\vec{r}) = \sum_j \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) |\psi|^2 d\tau \quad \text{II-5}$$

$$N = \int n(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad \text{II-6}$$

Et

$$E[n] = T[n] + E_{ee}[n] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\tau = F[n] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\tau \quad \text{II-7}$$

La quantité $T[n]$ représente l'énergie cinétique des électrons, et $E_{ee}[n]$ désigne leur énergie d'interaction électrostatique. La somme de ces deux termes, notée $F[n]$, constitue une fonctionnelle de la densité électronique $n(\vec{r})$, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas directement du potentiel externe. De plus, Hohenberg et Kohn ont démontré que l'énergie de l'état fondamental électronique est atteinte quand cette fonctionnelle est minimisée pour la densité électronique correspondant à l'état fondamental. Cependant, la forme exacte de $F[n]$ n'est pas connue, ce qui nécessite l'utilisation d'approximations pour appliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité en pratique ⁵.

II-1-3 Equation de Kohn-Sham :

Le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur le théorème de Hohenberg-Kohn, qui établit que l'énergie totale d'un ensemble d'électrons, E, peut être exprimée comme une fonctionnelle de leur densité électronique. Ce théorème assure

également que l'énergie totale est minimisée par la fonction d'onde de l'état fondamental du système. En conséquence, on peut formuler cela comme suit :

$$E[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ie} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad \text{II-8}$$

À partir de la dérivation de l'équation (8) et après normalisation de la fonction d'onde qui en découle, on aboutit à une formule de l'énergie totale qui est dépourvue de la composante énergétique cinétique. Cette énergie totale est alors réécrite pour inclure une partie correspondant à l'énergie de Hartree, qui reflète les interactions électrostatiques entre les nuages électroniques, et un terme d'échange-corrélation, qui encapsule les interactions quantiques complexes d'échange et de corrélation entre les électrons.

$$E[\rho] = \langle \Psi^H | \hat{T} + \hat{V}_{Ie} + \hat{V}_{ee} | \Psi^H \rangle + E_{xc}[\rho] \quad \text{II-9}$$

Avec

$$E_{xc}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle - \langle \Psi^H | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^H \rangle$$

Et l'on remarque que l'opérateur V_{Ie} agit de la même façon sur Ψ^H et Ψ puisque ces fonctions d'onde produisent la même densité. Ainsi obtient-on l'équation de *Kohn-Sham*

:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Ions}(\mathbf{r}) + V_H[\rho](\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) \right] \phi_\lambda(\mathbf{r}) = \varepsilon_\lambda \phi_\lambda(\mathbf{r}) \quad \text{II-10}$$

Le potentiel effectif recherché dans la théorie de la fonctionnelle de la densité est donc un agrégat de trois composantes distinctes. Le premier est le potentiel coulombien généré par les ions. Le second est le potentiel de Hartree, qui représente l'influence électrostatique due à la distribution de la densité électronique. Enfin, le terme $V_{xc}[\rho](\mathbf{r})$ correspond au potentiel d'échange-corrélation, qui dépend de la densité électronique⁶. La principale complexité dans le calcul de l'énergie provient de la détermination de ce potentiel d'échange-corrélation, car la fonction d'onde exacte n'est pas connue. Pour estimer cette contribution énergétique et le potentiel associé à l'échange et à la corrélation, on emploie diverses fonctionnelles qui sont souvent ajustées à partir de résultats obtenus par des méthodes de calcul plus précises et complexes.

II-1-4 Fonctionnelles d'échange et de corrélation :

Plusieurs fonctionnelles ont été élaborées pour caractériser le terme $E_{xc}[\rho]$, et nous allons parcourir toutes les catégories de fonctionnelles qui sont employées dans le domaine de la chimie théorique.

II-1-4-1 Les fonctionnelles LDA (Local Density Approximation) :

Cette approximation repose sur l'hypothèse selon laquelle la densité électronique varie lentement dans l'espace, ce qui permet à la fonctionnelle d'échange-corrélation de dépendre uniquement de la densité électronique locale au point d'intérêt. En d'autres termes, le terme $E_{xc}[\rho]$ peut être considéré comme étant similaire à celui d'un gaz d'électrons uniforme ayant la densité locale $\rho(r)$. Cette hypothèse permet de simplifier les calculs en évitant de tenir compte de variations significatives de la densité électronique dans l'espace, ce qui rend les calculs plus gérables et plus rapides.:

$$E_{xc}(\rho) = \int \epsilon_{xc}(\rho(r)) \cdot \rho(r) d^3r \quad \text{II-11}$$

Effectivement, l'approximation précédente a montré certaines limitations dans la description précise des propriétés électroniques des systèmes. Pour remédier à cela, un autre terme a été ajouté, en particulier le terme lié au spin des électrons. Cela a conduit à la création de la famille de fonctionnelles connue sous le nom de LSDA (Local Spin Density Approximation).

Cependant, même avec l'inclusion de ce terme lié au spin, des défis subsistaient pour obtenir des valeurs plus précises pour certaines propriétés électroniques. Cela a conduit à la recherche et au développement de nouvelles fonctionnelles, allant au-delà de la LSDA, afin d'améliorer la précision des calculs de la structure électronique des systèmes chimiques.

II-1-4-2 Les fonctionnelles GGA (Generalised Gradient Approximation) :

Pour améliorer de manière quantitative les résultats obtenus à partir de l'approximation de la densité locale (LDA), on peut introduire une dépendance par rapport aux premières dérivées de la densité électronique dans la fonctionnelle d'échange-corrélation, ce qui conduit à ce que l'on appelle l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA - Generalized Gradient Approximation).

Cette approche GGA se traduit par une expression générale qui peut être formulée comme suit ⁸ :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] f_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad \text{II-12}$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation GGA affine l'expression obtenue via l'approximation LSDA en prenant en compte les variations locales de la densité électronique. En effet, la fonctionnelle f_{xc} adapte la contribution de l'énergie d'échange-corrélation en fonction des gradients de la densité au point r . La GGA, qui capture des détails semi-locaux de la distribution électronique en se basant uniquement sur les gradients de la densité électronique, ne peut toutefois pas saisir les effets non locaux qui se manifestent sur des échelles plus larges. Cela entraîne souvent des écarts par rapport aux mesures exactes, notamment en ce qui concerne le terme d'échange, dont la nature non locale n'est pas entièrement représentée. Les interactions de corrélation, surtout dans les systèmes à forte corrélation électronique, peuvent également affecter significativement les résultats. Par ailleurs, comme pour la LSDA, la GGA n'élimine pas complètement les erreurs liées à l'auto-interaction inhérentes au terme de Hartree.

II-1-4-3 Les fonctionnelles M-GGA (Meta Generalised Gradient Approximation) :

Les fonctionnelles de type GGA affinent les prédictions par rapport aux fonctionnelles de type LDA, en fournissant des résultats plus précis pour les distances interatomiques, les énergies de liaison et les énergies atomiques. Elles sont également assez efficaces pour modéliser les liaisons hydrogène. Toutefois, elles ne parviennent pas à rendre compte des interactions à longue distance de manière adéquate et ne résolvent pas entièrement le problème de l'auto-interaction électronique résiduelle. Pour pallier les déficiences inhérentes aux fonctionnelles LDA et GGA, on a développé les fonctionnelles Meta-GGA. Ces dernières incluent, en plus de la densité électronique et de son gradient, des termes dépendant du laplacien de la densité électronique ou de la densité d'énergie cinétique pour améliorer la description des interactions électroniques.

$$\mathcal{T}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{occ} |\nabla \phi_a(\mathbf{r})|^2 \quad \text{II-13}$$

Les fonctionnelles *méta*-GGA de corrélation présentent une amélioration significative par rapport à l'approche PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) en ce qui concerne la prise en compte de l'erreur d'auto-interaction pour un électron libre. Cette amélioration se révèle particulièrement notable lorsque l'on examine des propriétés telles que l'énergie d'atomisation et l'énergie de surface des métaux.⁹

II-1-4-4 Les fonctionnelles H-GGA (Hybrid Generalised Gradient Approximation) :

La troisième génération de fonctionnelles, les fonctionnelles hybrides, a été développée pour pallier les imprécisions des méthodes purement DFT, qui tendent à surestimer certaines propriétés, et de la théorie de Hartree-Fock (HF), qui a tendance à les sous-estimer, comme c'est le cas pour les longueurs de liaison. Becke a introduit l'idée que la fonctionnelle d'échange exacte devrait incorporer une partie de l'échange HF. Initialement, Becke¹⁰ a suggéré une fonctionnelle composée à parts égales d'échange HF et de DFT. Cette proposition a évolué vers des fonctionnelles avec trois paramètres mixtes, connues sous l'abréviation B3P, qui modulent l'échange HF et DFT pour obtenir des prédictions plus précises.

$$E_{XC}^{B3P} = E_{XC}^{LSDA} + a_0 (E_X^{HF} - \epsilon_x^D + a_x (E_X^{B88} - \epsilon_x^D)) + a_c E_c^{PW91} \quad \text{II-14}$$

Où E_c^{PW91} est la fonctionnelle de corrélation de type gradient corrigé (GGA) de Perdew-Wang (souvent utilisée en conjonction avec sa partie d'échange E_c^{PW91}), E_c^{B88} est la fonctionnelle d'échange, aussi de type gradient corrigé, de Becke¹⁰. Les trois paramètres $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.81$ ont été déterminés par optimisation des énergies d'atomisation, énergies d'ionisation, affinités électroniques ou protoniques de l'ensemble G1¹⁰.

II-1-4-5 Les fonctionnelles MH-GGA (Meta Hybrid Generalised Gradient Approximation) :

Comme la théorie Hartree-Fock, l'échange exact est non local. Par conséquent, une partie de l'énergie d'échange exacte calculée comme pour Hartree-Fock peut être ajoutée pour améliorer l'évaluation de l'énergie d'échange. Ensuite, on parle de fonctionnelles hybrides.

$$E_{XC} = (1 - \alpha) E_{XC}^{DFT} + \alpha E_X^{HF} \quad \text{II-15}$$

Becke¹¹ en 1993 a été le premier à introduire un développement en 3 paramètres :

$$E_{XC}^{B3PW91} = (1 - \alpha) E_{XC}^{LSDA} + \alpha E_X^{HF} + b E_X^B + E_c^{LSDA} + c E_c^{PW91} \quad \text{II-16}$$

Ce développement a conduit à la fonctionnelle la plus utilisée à l'heure actuelle dans les calculs théoriques utilisant la DFT, B3LYP, où la fonctionnelle de corrélation LYP a remplacé PW91. Il va sans dire que les fonctionnelles GGA et méta-GGA peuvent être utilisées pour créer des fonctionnelles hybrides. Il y a alors des hybrides fonctionnels GGA comme B3LYP et des hybrides méta-GGA comme M06-2X¹¹.

II-1-4-6 Les fonctionnelles à séparation de portée (long range, Short range) :

Il existe deux catégories de fonctionnelles à séparation de portée, également appelées fonctionnelles atténuées. La première catégorie comprend les fonctionnelles d'échange-corrélation de longue portée, qui sont définies par l'équation ci-dessous :

$$E_H^{Ir,\mu}[n] = \frac{1}{2} \iint n(r_1)n(r_2)w_{ee}^{Ir,\mu}(r_{12})dr_1dr_2 \quad \text{II-17}$$

D'où $E_H^{Ir,\mu}[n]$ est la fonctionnelle de *Hartree* de longue portée, dont nous pouvons définir des contributions d'échange et de corrélation de longue portée par :

$$E_x^{Ir,\mu}[n] = \langle \Phi[n] | \widehat{W}_{ee}^{Ir,\mu} | \Phi[n] \rangle - E_H^{Ir,\mu}[n] \quad \text{II-18}$$

$$E_c^{Ir,\mu}[n] = F^{Ir,\mu}[n] - \langle \Phi[n] | \widehat{T} + \widehat{W}_{ee}^{Ir,\mu} | \Phi[n] \rangle \langle \Psi^{Ir,\mu}[n] | \widehat{T} + \widehat{W}_{ee}^{Ir,\mu} | \Psi^{Ir,\mu}[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \widehat{T} + \widehat{W}_{ee}^{Ir,\mu} | \Phi[n] \rangle \quad \text{II-19}$$

La deuxième famille est celle des fonctionnelles d'échange-corrélation de courte portée définie par l'équation suivante :

$$E_H^{Sr,\mu}[n] = E_H[n] - E_H^{Ir,\mu}[n] \frac{1}{2} \iint n(r_1)n(r_2)w_{ee}^{Sr,\mu}(r_{12})dr_1dr_2 \quad \text{II-20}$$

D'où $E_H^{Sr,\mu}[n]$ est la fonctionnelle de *Hartree* de courte portée, dont nous pouvons définir des contributions d'échange et de corrélation de courte portée par :

$$E_x^{Sr,\mu}[n] = E_x[n] - E_x^{Ir,\mu}[n] = \langle \Phi[n] | \widehat{W}_{ee}^{Sr,\mu} | \Phi[n] \rangle - E_H^{Sr,\mu}[n] \quad \text{II-21}$$

$$\bar{E}_c^{Sr,\mu}[n] = E_c[n] - E_c^{Ir,\mu}[n] = \bar{F}^{Sr,\mu}[n] - \langle \Phi[n] | \widehat{W}_{ee}^{Sr,\mu} | \Phi[n] \rangle \quad \text{II-22}$$

Notons que, pour $\mu = 0$, les fonctionnelles de longue portée $E_H^{Ir,\mu}$, $E_x^{Ir,\mu}$ et $E_c^{Ir,\mu}$ s'annulent alors que les fonctionnelles de courte portée $E_H^{Sr,\mu}$, $E_x^{Sr,\mu}$ et $E_c^{Sr,\mu}$ se réduisent aux fonctionnelles coulombiennes de la méthode de KS. Symétriquement, dans la limite $\mu \rightarrow \infty$, les fonctionnelles de courte portée s'annulent et les fonctionnelles de longue portée se réduisent aux fonctionnelles coulombiennes [12](#). Ce type de fonctionnelles portent le nom *sr-DFT* ou bien *Ir-DFT*, les premiers sont les fonctionnelles de courte portée, les deuxièmes sont les fonctionnelles de longue portée.

II-1-4-7 Les fonctionnelles doubles hybrides (DH) :

Les fonctionnelles "doubles hybrides", dites à deux paramètres, ont été initialement proposées par *Grimme*, dans lesquelles les fractions d'énergie d'échange exacte a_x et d'énergie de corrélation MP2 a_c sont indépendantes.

la première formulation rigoureuse des fonctionnelles "doubles hybrides" ont été donnée dans le cas particulier où $a_c = a_x^2$. Ces développements reposent essentiellement sur les *DFPTs* (*DFT perturbatif*).

Une séparation linéaire 13 remplace la séparation de portée de la répulsion électronique pour relier les "doubles hybrides" à séparation de portée et les "doubles hybrides" conventionnels.

Les fonctionnelles doubles hybrides conventionnelles sont appelés *DEPT*, tandis que celles qui ont une séparation de portée sont appelées *MC-sr-DEPT* (multi-configuration short-range *DFT*), qui sont une combinaison entre la méthode *post-HF MC-SCF* et une fonctionnelle de courte portée. Il existe également des variantes telles que le *MP2-srDFT* qui intègre la méthode *MP2* au lieu du *MCSCF*, ou le *MP2-IrDFT* qui intègre Le tableau II-01 récapitule quelques fonctionnelles utilisées en chimie quantique avec les taux d'échange correspondants.

Tableau II-01 : Quelques fonctionnelles les plus utilisées en chimie quantique

Fonctionnelles	Année	Famille	Taux d'échange	Echange	Corrélation
BLYP	1993	GGA	0	B88 LYP	LYP
B3LYP	1994	HGGA	20	B88	LYP
PBE	1996	GGA	0	PBE	PBE
B98	1998	HGGA	21.98	B98	B98
PBEh	1999	HGGA	25	PBE	PBE
O3LYP	2001	HGGA	11.61	OPTX	LYP
HFLYP	2002	GGA	100	-	LYP
M06-HF	2006	MHGGA	100	M06-HF	M06-HF
M06	2007	MHGGA	27	M06	M06

Fonctionnelles atténuée long range corrélation LRC

LC-BLYP	2001	LRC	0	w=0.30	B88	LYP
CAM-B3LYP	2004	LRC	19-65		CAM-B88	LYP
wPBE	2004	LRC	0	w=0.40	PBE	PBE

wPBE0	-	LRC	0.25	w=0.30		
wB97XD	2008	LRC	0.22	w=0.20	B97	B97
Fonctionnelles doubles hybrides DH						
B2LYP	-	DH	0.53	CH _y = 0.27	B88, MP2	LYP, MP2
mPW2PLYP	-	DH	0.55	CH _y = 0.25	mPW, MP2	LYP, MP2
PBE0-2	-	DH	0.79	CH _y = 0.50	PBE, MP2	PBE, MP2

II-1-5 Quelques équations descriptives des fonctionnelles :

BLYP ¹⁴ : Une fonction contient 100 % de corrélation, 0 % d'échange HF et 100 % d'échange Beck 88. Lee Young Perdew, LYP.

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} \quad \text{II-23}$$

B3LYP ¹⁵ : Comme $a_0=0.2$, qui est multiplié par le terme E_X^{HF} , cette fonctionnelle contient 20% d'échange HF. Qui est celui de l'échange HF pur, de l'échange LSDA 80 % et de l'échange LSDA 100 %, ainsi que des pourcentages d'échange et de corrélation différents pour les termes B88 (Beck 88), LYP (Lee Young Perdew) et PW91 (Perdew/Wang 91). L'équation est :

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{Exact} - E_X^{LSDA}) + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c \Delta E_C^{PW91} \quad (a_0=0.2) \quad \text{II-24}$$

CAM-B3LYP ¹⁶ : Cette fonctionnelle contient 35-81% d'échange CAM-B88, 100% de corrélation CAM-B88 et 19-65% d'échange HF car $\alpha=0.19-0.62$ est multiplié au terme E_X^{HF} qui est celui de l'échange HF pur. Les taux de change HF de 19 % et CAM-B88 de 81 % sont attribués aux calculs à courte portée, tandis que les taux de change HF de 65 % et CAM-B88 de 35 % sont attribués aux calculs à longue portée.

$$E_X^{B3} = (1-\alpha)E_\alpha + \alpha E_X^{HF} + C^{B88} \Delta E_\alpha^{B88} \quad \text{II-25}$$

M06 ¹⁸ : Cette fonctionnelle appartient à l'ensemble de quatre fonctions GGA DFT méta-hybrides. La famille comprend les fonctionnelles M06, M06-L, M06-2X et M06-HF, avec une quantité d'échange exacte différente sur chacune. M06 contient 27% d'échange HF, elle est moins importante par rapport à M06-2X (54 % d'échange HF) et M06-HF (100% échange HF). Le M06 est destinée généralement à la thermochimie et aux interactions non covalentes.

M06-2X¹⁹ : Cette fonctionnelle contient 100% d'échange HF car 1 qui est multiplié au terme E_X^{HF} qui est celui de l'échange HF pure et 100% de corrélation DFT.

$$E_{XC}^{Hyb} = 0.54 E_X^{HF} + 0.46 E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad \text{II-27}$$

BMK²⁰ : Cette fonctionnelle contient 42% d'échange HF car a=0.42 qui est multiplié au terme E_X^{HF} qui est celui de l'échange HF pure, 100% d'échange et de corrélation BMK.

$$E_{XC} = E_{X,L} + E_{X,n-L} + E_C + a E_{HF} \quad (a=0.42) \quad \text{II-28}$$

II-1-6 Choix de la base d'orbitales atomiques.

Les orbitales de Slater sont idéales pour représenter les orbitales atomiques ϕ_i dans l'expression (II-7). Cependant, en raison de la présence du terme exponentiel $e^{-\zeta r}$, le calcul des intégrales multicentriques $\langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle$ devient difficile. Pour résoudre ce problème, on utilise une combinaison de plusieurs fonctions de type "gaussienne" de la forme $e^{-\alpha r^2}$ pour remplacer les orbitales de Slater.

Il est important de noter que la précision des résultats dépend du nombre de fonctions gaussiennes utilisées pour construire chaque orbitale atomique. Les bases les plus couramment utilisées sont les bases double-zéta 6-31G²¹ (composées de 6 fonctions gaussiennes pour les électrons de cœur et 3+1 fonctions pour les électrons de valence) et les bases triple-zéta 6-311G, disponibles dans des logiciels tels que Gaussian²². Il est également possible d'ajouter des fonctions diffuses (+)²³ ou de polarisation supplémentaires²⁴ pour mieux décrire les systèmes ioniques ou radicalaires et pour prendre en compte la dissymétrie du nuage électronique par rapport aux noyaux.

Une autre famille de bases de haute qualité développée par Dunning est également largement utilisée. Ces bases sont désignées par cc-PVDZ, cc-PVTZ, cc-PVQZ, cc-PV5Z et cc-PV6Z, et elles sont codées de cette manière :

- cc-PVDZ : Complete Correlation-consistent Polarized Double Zeta
- cc-PVTZ : Complete Correlation-consistent Polarized Triple Zeta
- cc-PVQZ : Complete Correlation-consistent Polarized Quadruple Zeta
- cc-PV5Z : Complete Correlation-consistent Polarized Quintuple Zeta
- cc-PV6Z : Complete Correlation-consistent Polarized Sextuple Zeta

Ces bases offrent une meilleure précision pour les calculs électroniques et sont adaptées à différentes tailles de systèmes moléculaires

- Le terme "cc" fait référence à la corrélation consistant.

- PV pour Polarisation Valence.

- XZ, pour Double, Triple, Quadruple ... Zéta.

Les bases DZ (Double Zeta) et TZ (Triple Zeta) sont généralement privilégiées pour les systèmes moléculaires contenant entre 10 et 20 atomes. Cependant, lorsqu'on travaille avec des atomes lourds, situés à partir de la 3ème période du tableau périodique et au-delà, une approche courante pour réduire le temps de calcul consiste à utiliser un potentiel, souvent appelé pseudopotentiel, pour représenter les électrons internes de ces atomes.

Ce pseudopotentiel est conçu pour décrire l'interaction des électrons internes avec les électrons de valence, tandis que seuls les électrons de valence sont traités explicitement dans les calculs. Cette approche permet de simplifier considérablement les calculs électroniques, car les électrons internes, étant plus proches du noyau atomique, ont un impact moins significatif sur les propriétés chimiques du système étudié.

Dans le système Gaussian, plusieurs bases de ce type sont disponibles pour faciliter la modélisation de systèmes contenant des atomes lourds et pour améliorer l'efficacité des calculs.

II-1-7 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

Lorsque la dimension des systèmes à étudier est importante, la théorie *TD-DFT* nous permettent notamment de calculer les énergies et intensités des bandes d'absorption UV-visible, et d'autres propriétés ²⁵ c'est-à-dire la *TD-DFT* est la théorie nécessaire pour les études concernant les configurations excitées (énergie d'excitation, polarisabilité et propriétés optiques).

Comme pour les équations indépendantes du temps le potentiel V_{eff} comprend le potentiel de Coulomb entre les électrons, le potentiel externe agissant sur les particules et le potentiel d'échange-corrélation, mais cette fois ces grandeurs s'écrivent on fonction du temps.

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps se base sur la stationnarisation de l'intégrale d'action quantique dans l'équation suivante :

$$A(t_0, t_1) = \int_{t_0}^{t_1} dt (E - i\hbar(\psi(t)|\partial_t\psi(t))) \quad \text{II-29}$$

En 1983, Runge et Gross ont fait une découverte importante en relation avec l'équation de Schrödinger à N corps. Ils ont montré que la fonction d'onde associée à ce système complexe peut être exprimée de manière élégante en utilisant une fonctionnelle unique de la densité, notée $|\psi\rangle$. Cette expression est valable à un facteur de phase temporelle $e^{(-ia)/\hbar}$ près

(qui est associé à la fonction f) pour n'importe quel potentiel externe $V_{ext}(r, t)$ pouvant être développé en série de Taylor par rapport au temps autour du temps initial.

Ce résultat est particulièrement intéressant car la dépendance en phase mentionnée ci-dessus est complètement annulée lors du calcul de l'intégrale d'action. En conséquence, nous pouvons en conclure que l'intégrale d'action peut être formulée sous une forme indépendante de la densité $[\rho]$.

Nous allons nous concentrer sur les potentiels V_{ext} pour lesquels aucune simplification de la fonction dépendant du temps n'est possible, afin de résoudre le problème²⁶ de la phase sans perdre la généralité de la situation. En d'autres termes, nous étudions des potentiels pour lesquels il n'est pas possible de simplifier la dépendance temporelle, tout en garantissant une approche générale.

L'équation générale de Kohn-Sham (KS) pour la théorie de la densité dépendante du temps (TD-DFT) est la suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(r, t) \right] \phi_i(r, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) \quad \text{II-30}$$

$$n_s(r, t) = \sum_{i=1} |\phi_i(r, t)|^2 \quad \text{II-31}$$

Cette équation est linéarisée, ce qui est une approximation justifiée pour les faibles excitations²⁷. Cependant, il est difficile de traiter les aspects non linéaires dans le domaine des fortes excitations, c'est-à-dire dans le domaine de la non-linéarité. Ainsi, l'équation précédente est résolue grâce à l'intervention de la symétrie sphérique qui fait partie des systèmes correspondants, qui est réécrite comme suit ²⁸ :

$$i \frac{d}{dt} \chi_l^\sigma(r, t) = \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hat{L}^2}{2r^2} + \hat{V}_{KS}^\sigma(t) \right] \chi_l^\sigma(r, t) \quad \text{II-32}$$

Avec

$$\chi_l^\sigma(r, t) = r \phi_l^\sigma(r, t), \hat{L}^2 |l m_l\rangle = l(l+1) |l m_l\rangle \text{ et } L_z |l m_l\rangle = m_l |l m_l\rangle$$

En résumé, les fonctions correspondant à la théorie de la fonction de fonction de temps (TD-DFT) sont utilisées pour calculer les états excités des molécules étudiées.

II-1-7-1 Les modèles de solvation

Aujourd'hui, la modélisation moléculaire permet de préciser au niveau atomique et de mieux rationaliser la relation entre la structure et la fonction des systèmes (complexes, biologiques, etc.) dont les études expérimentales sont souvent difficiles à mettre en œuvre et à interpréter ²⁹.

Modèle 1 :

Le premier modèle de solvation connu qui utilise le principe de mettre le soluté dans une cavité entourée de solvant, sachant que la cavité est sphérique d'un rayon bien défini. Afin de travailler avec des cavités de forme plus réaliste, avec une surface découpée en une sorte de mosaïque composée de petits polygones à courbure sphérique, une méthode plus avancée appelée "Polarizable Continuum Model" (PCM) a été créée. Dans ce cas, un ensemble de charges ponctuelles, placées au centre de chaque petit élément de surface, décrit l'interaction électrostatique entre le soluté et le solvant. Ainsi, ce modèle offre une description plus réaliste de la cavité et une description plus précise de l'énergie produite par l'interaction électrostatique entre le soluté et le milieu environnant.

Modèle 2 :

Le modèle COSMO-PCM (Conductor like Screening Model for Polarizable Continuum Model) adopte une perspective différente, reposant sur le concept du COSMO. Ce modèle génère des charges de polarisation sur la surface de la cavité entourant la molécule d'intérêt, avec pour objectif l'annulation du potentiel électrostatique à la surface, caractéristique distinctive et élément simplificateur de cette approche ³⁰.

En matière de simulation de solvants, il existe deux grandes approches : le modèle explicite, qui permet l'inclusion d'un nombre spécifique de molécules de solvant et offre une représentation fine des interactions électrostatiques, et le modèle implicite, qui envisage les effets du solvant de manière macroscopique en traitant la molécule d'intérêt comme si elle était enveloppée par un continuum de molécules de solvant. Bien que le modèle implicite soit plus gourmand en temps de calcul en raison de l'augmentation des degrés de liberté ³¹, c'est cette méthode que nous avons privilégiée pour nos travaux de solvation avec le modèle CPCM.

II-1-7-2 Etude spectroscopique

La spectroscopie étudie les interactions entre les composés organiques et la lumière ou d'autres formes de rayonnement électromagnétique. Elle implique essentiellement les transitions électroniques qui se produisent lorsqu'un électron se déplace d'une orbitale moléculaire liante ou non liante occupée vers une orbitale moléculaire antiliante inoccupée. Ces transitions sont influencées par le rapprochement des niveaux d'énergie des orbitales π et π^* , et la longueur d'onde à laquelle un composé absorbe le rayonnement dépend directement de la nature des orbitales concernées.

Les transitions électroniques dans les composés organiques peuvent être classées en quatre catégories principales, en fonction de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) et de l'intensité, caractérisées par le coefficient d'extinction molaire (ϵ):

1. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Cette transition requiert une énergie substantielle et se produit lorsque qu'un électron passe d'une orbitale moléculaire liante σ à une orbitale antiliante σ^* , avec une longueur d'onde d'absorption maximale inférieure à 150 nm, typique de l'UV lointain. Cette énergie élevée est nécessaire en raison de la stabilité des liaisons σ dans les composés organiques.
2. Transition $n \rightarrow \sigma^*$: Se manifestant dans la gamme de longueur d'onde de 150 à 250 nm avec une intensité modérée ($50 < \epsilon < 2000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), cette transition concerne un électron d'un doublet non liant n d'un hétéroatome (comme l'oxygène, l'azote, le soufre, ou un halogène) vers une orbitale σ^* . Elle est observée dans les alcools, les éthers, les amines et les dérivés halogénés.
3. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$: Caractérisée par une forte intensité ($1000 < \epsilon < 10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et une longueur d'onde d'absorption maximale supérieure à 190 nm, qui peut s'étendre au-delà de 400 nm pour les systèmes très conjugués. Cette transition implique le déplacement d'un électron d'une orbitale π liante vers une orbitale π^* antiliante.
4. Transition $n \rightarrow \pi^*$: Avec une intensité faible ($10 < \epsilon < 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et une longueur d'onde d'absorption maximale supérieure à 190 nm, cette transition se produit lorsqu'un électron d'une orbitale non liante n est promu vers une orbitale π^* antiliante. Elle est typique des molécules contenant un hétéroatome avec des électrons non liants adjacent à un système insaturé.

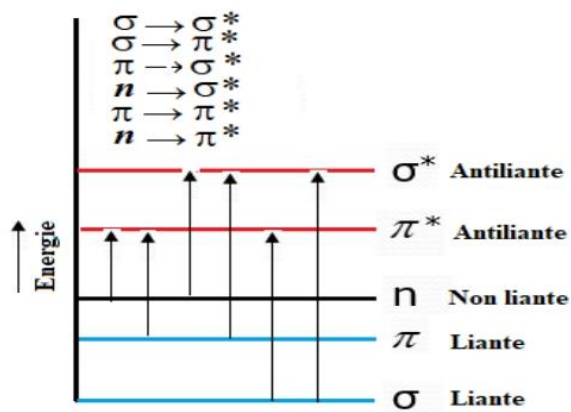


Figure II-01 : les types de transitions électroniques

LA REACTIVITE CHIMIQUE DANS LE CADRE DE LA DFT CONCEPTUELLE.

II-2-1 LES FONDEMENTS DE LA DFT

II-2-1-1 Le premier théorème de Hohenberg et Kohn

La démonstration du premier théorème de Hohenberg et Kohn a été qualifiée d'extrêmement simple par Parr et Yang³². Soient deux potentiels externes, $v(r)$ et $v'(r)$, qui diffèrent par plus d'une constante, chacun donnant la même densité électronique, $\rho(r)$, alors on peut écrire deux Hamiltoniens H et H' ayant la même densité électronique, mais dont les fonctions d'ondes normalisées, ψ et ψ' , pourraient être différentes. Si on prend ψ' comme fonction d'essai de l'Hamiltonien H :

$$E_0 < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle$$

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \quad \text{II-33}$$

Inversement en prenant ψ comme fonction d'essai de l'Hamiltonien H' une équation similaire apparaît :

$$E'_0 < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H' - H | \psi \rangle$$

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \quad \text{II-34}$$

L'addition de (II-33) et (II-34), donne $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$. Il ne peut donc pas y avoir deux potentiels externes différents donnant la même densité électronique $\rho(r)$. Ainsi, la densité électronique fixe à une constante près le potentiel externe. De plus, comme le nombre total d'électrons peut aussi être calculé à l'aide de la densité électronique, alors tous les paramètres du système peuvent être calculés à partir de la densité électronique.

Il existe donc une fonctionnelle de la densité électronique, $F[\rho(r)]$, qui permet de calculer l'énergie d'interaction entre les électrons. On rappelle qu'une fonctionnelle est une fonction de fonction. La fonctionnelle est dite "universelle" dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel externe auquel le système est soumis et donc peut s'appliquer à n'importe quelle densité électronique.

L'énergie totale électronique d'un système d'électrons dont la densité électronique est $\rho(r)$, soumis à un potentiel $v(r)$, peut donc s'écrire sous la forme :

$$E_v[\rho(r)] = \int \rho(r)v(r)dr + F[\rho(r)] \quad \text{II-35}$$

L'indice v de la fonctionnelle de l'énergie électronique souligne le fait que cette fonctionnelle n'est pas universelle mais dépend du potentiel externe auquel est soumis le système électronique.

II-2-1-2 Le second théorème de Hohenberg-Kohn

Soit $\rho(r)$ la densité électronique fondamentale d'un système. Soit $\rho'(r)$ une fonction électronique d'essai qui n'est pas la densité électronique de l'état fondamental. Le second théorème de Hohenberg-Kohn qui généralise le principe variationnel indique que :

$$E[\rho(r)] < E[\rho(r')] \quad \text{II-36}$$

Ce second théorème fournit ainsi un critère permettant de rechercher la densité électronique exacte d'un système à l'état fondamental. En effet, la densité électronique exacte est celle qui minimise la fonctionnelle de l'énergie. La densité solution doit aussi remplir la condition :

$$\int \rho(r) dr = N \quad \text{II-37}$$

La recherche de la densité électronique optimale sous la contrainte de l'équation (II-37) conduit à :

$$\delta\{E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r) dr + N\} = 0 \quad \text{II-38}$$

Où μ est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte.

On obtient donc :

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu = 0 \quad \text{II-39}$$

En introduisant l'équation (II-35) dans l'équation (39) on obtient :

$$\mu = v(r) + \frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \text{II-40}$$

L'équation (II-40) indique que la somme du potentiel externe et du potentiel d'interaction créé par la densité électronique est constante en tout point, ce qui est un résultat remarquable. Comme la plupart des multiplicateurs de Lagrange, μ a une signification physique dont la découverte a certainement fondé la branche conceptuelle de la DFT. Cette signification sera discutée dans les paragraphes suivants.

II-2-2 Les descripteurs de la DFT Conceptuelle

La DFT conceptuelle vise à fournir un cadre théorique rigoureux et des définitions précises pour des notions fréquemment utilisées par les chimistes expérimentaux. En exploitant les dérivées successives de l'énergie au sein de l'ensemble canonique $[N, v(r)]$, cette approche a permis de définir de nombreux descripteurs de réactivité chimique et d'en clarifier les interprétations physiques. Bien qu'une variante de la DFT conceptuelle prenne en compte les conditions de température finie ³³, les discussions qui suivent se concentrent exclusivement sur la théorie à température zéro.

II-2-2-1 Les dérivées de l'énergie dans l'ensemble canonique :

La discussion des dérivées successives de l'énergie dans l'ensemble canonique implique de traiter la quantité d'électrons N comme un paramètre potentiellement continu, ce qui est normalement discontinu. Cette continuité est envisageable lorsqu'on considère N comme une moyenne temporelle dans un système ouvert ³⁴, par exemple lors de l'échange d'électrons entre deux atomes isolés. Il est également essentiel de reconnaître que le nombre d'électrons et le potentiel externe sont intrinsèquement liés : toute modification du nombre d'électrons entraîne un changement de la densité électronique et, par le premier théorème de Hohenberg-Kohn, une altération du potentiel externe.

Les différentes dérivées de l'énergie, telles que répertoriées jusqu'au second ordre dans le schéma II.02, peuvent être regroupées en trois types : les dérivées par rapport à N , qui correspondent à des propriétés globales du système ; les dérivées locales, qui dépendent uniquement d'une coordonnée spatiale ; et enfin les dérivées non locales ³⁵, qui sont fonctionnelles de deux positions dans l'espace.

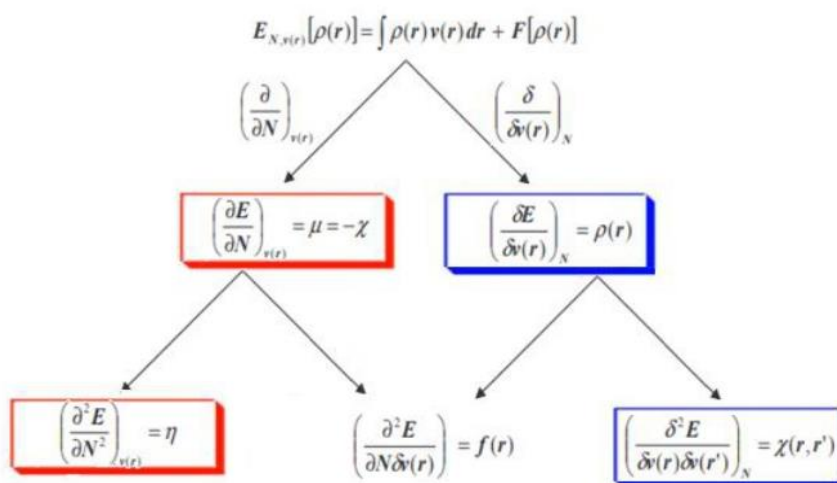


Schéma II-02: Dérivées de l'énergie au 2nd ordre

II-2-2-2 Les grandeurs globales :

a- Le potentiel chimique (μ) et l'électronégativité (χ)

L'identification du multiplicateur de Lagrange μ à l'électronégativité a été le premier pas vers la DFT conceptuelle ³⁶. A partir des équations (II-35) et (II-39) on peut écrire que μ est la dérivée de l'énergie par rapport à la densité électronique en un point quelconque r de l'espace, à potentiel externe constant.

$$\mu = \left[\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right]_{v(r)} \quad \text{II-41}$$

De l'équation (2.8) on peut déduire que :

$$dE_v = \mu \int \delta \rho(r) dr = \mu dN \quad \text{II-42}$$

Soit :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad \text{II-43}$$

Par analogie avec le potentiel chimique défini en thermodynamique, la dérivée partielle de l'énergie par rapport au nombre d'électrons a été appelée :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)}$$

b)- Potentiel chimique électronique

D'un côté, la quantité $\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)$ a été dès le début des années 60 identifiée à l'électronégativité ^{17,18} on obtient donc la relation suivante :

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad \text{II-44}$$

La relation suggérée par Mulliken ³⁹ est créée en appliquant les différences finies à la relation (2.12).

$$\chi = -\left(\frac{I + A}{2} \right) \quad \text{II-45}$$

Où I est l'énergie de "première ionisation" et A est l'énergie de "électroaffinité". L'une des nombreuses relations proposées pour exprimer l'électronégativité ⁴⁰ est cette relation.

La tendance d'un atome ou d'une molécule à ne pas laisser s'échapper ses électrons est connue sous le nom d'électronégativité, également connue sous le nom de potentiel chimique. En interaction entre deux systèmes électroniques A et B, la variation d'énergie du système total (AB) au premier ordre, avec un potentiel externe constant, est la suivante :

$$\Delta E = \Delta E_A + \Delta E_B = (\mu_A^0 - \mu_B^0) \Delta N_A \quad \text{II-46}$$

Avec $\Delta N_A = \Delta N_B$ car on considère le système (AB) comme fermé, c'est-à-dire que le nombre d'électrons est constant. Ainsi pour $\mu_A^0 < \mu_B^0$ d'après l'équation (II-46), un flot d'électrons circulant de B vers A stabilisera le système.

c)- La dureté (η) et Mollesse (S)

A partir d'une étude sur les réactions entre acides et bases de Lewis, Pearson ⁴¹ en 1963, classe les ions et molécules en deux catégories. Les substances classées comme « dures » et les substances classées comme « molles ». Il souligne que les réactions entre ions et molécules de la même catégorie ont des énergies de cohésion plus élevées que les réactions entre réactifs de différentes catégories. Ainsi, il suggère que les acides « durs » ont une préférence pour réagir avec les bases « dures » tandis que les acides « mous » ont une préférence pour réagir avec les bases « molles »⁴². Cependant, il est possible de se rappeler que :

L'atome accepteur d'électrons des acides durs est petit et a un nombre d'oxydation élevé. Ses électrons externes ne peuvent pas être excités facilement.

Cependant, l'atome accepteur d'électrons dans les acides mous est plus grand, a un nombre d'oxydation plus faible et peut facilement exciter quelques électrons externes.

Les atomes de bases dures ont une faible polarisabilité et une haute électronégativité. Ils ont des orbitales vides à faible énergie et est difficile à oxyder. Enfin, les bases molles contiennent des atomes qui produisent des électrons, qui sont facilement polarisables, ont une faible électronégativité et sont facilement oxydables. Les orbitales vides externes ne produisent pas beaucoup d'énergie.

Les énergies des électrons des orbitales frontières ⁴³ semblent être directement liées à ces caractéristiques physiques. En théorie des orbitales moléculaires, l'écart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée (HO) et l'orbitale la plus basse occupée (BV) peut être calculé pour déterminer ses caractéristiques.

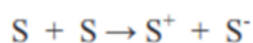
En 1983, Parr et Pearson ⁴⁴ ont reconnu la dureté à la dérivée seconde de l'énergie en fonction du nombre d'électrons :

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad \text{II-47}$$

La dureté peut être exprimée de manière approximative en utilisant l'approche des différences finies pour l'équation (II-47) :

$$\eta = I - A \quad \text{II-48}$$

Un facteur 1/2 a été artificiellement ajouté au travail original de Parr et Pearson pour créer une cohérence avec la définition opératoire du potentiel chimique. Les publications scientifiques récentes négligent de plus en plus ce facteur. Cette énergie correspond à la répulsion électronique entre deux électrons qui se trouveraient l'un dans la HO et l'autre dans la BV. Il est possible de déterminer à partir de l'équation (II-48) que la dureté d'un atome ou d'une molécule est l'énergie requise pour sa dismutation.



En conséquence, la signification physique de la dureté est la résistance au transfert de charge. Enfin, une formule pour calculer la dureté à partir des énergies des orbitales moléculaires est proposée en utilisant le théorème de Koopmans ⁴⁵, qui rejoint la théorie des orbitales moléculaires.

$$\eta = E(BV) - E(HO) \quad \text{II-49}$$

D'autres méthodes pour calculer la dureté ont été proposées en utilisant l'équation (II-47) 46 et/ou le potentiel électrostatique ^{47,48}. Cependant, la relation précédente reste la plus fréquemment utilisée.

La signification physique de l'inverse de la convexité de la courbe de l'énergie en fonction du nombre d'oxydation d'un atome a été discutée bien avant l'identification de la dureté à la dérivée seconde de l'énergie. La mollesse, qui est la propriété inverse, peut être calculée comme :

$$S = 1/\eta \quad \text{II-50}$$

Il s'agit de la capacité d'un atome ou d'une molécule à maintenir une charge acquise, qui est de ^{49,50}. Les concepts de dureté et de mollesse ont été largement utilisés pour expliquer les réactions chimiques.

Des indices dérivés ont été créés à partir de ces descripteurs globaux. Il est probable que l'indice appelé « d'électrophilie » soit l'un des plus cruciaux.

d)- L'indice d'électrophilie globale

La question est de savoir combien d'électrons un électrophile peut acquérir s'il est immergé dans une mer d'électrons libres. Le pouvoir électrophile de deux espèces pourrait être comparé en fonction de la valeur du nombre d'électrons obtenus et de la stabilisation énergétique qui en résulterait ^{51,52}. Ainsi, la description de la fluctuation de l'énergie électronique d'un électrophile lors d'un transfert de charge à potentiel externe constant est la suivante :

$$\Delta E = \mu^0 \Delta N + \frac{1}{2} \eta \Delta N^2 \quad \text{II-51}$$

La stabilisation énergétique optimale sera atteinte lorsque la dérivée par rapport au transfert de charge est nulle, soit pour :

$$\Delta N_{\max} = -\frac{\mu^0}{\eta} \quad \text{II-52}$$

La variation d'énergie devient :

$$\Delta N_{\max} = -\frac{\mu^0}{\eta} \quad \text{II-52}$$

Ainsi, la stabilisation énergétique causée par le transfert de charge est appelée pouvoir électrophile :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad \text{II-54}$$

Il n'est utile de comparer les pouvoirs électrophiles de deux molécules distinctes que si les deux molécules sont effectivement électrophiles. Si les anions ont un potentiel chimique positif, ce qui est courant pour eux, la charge acquise est négative, ce qui signifie que ces substances ont tendance à se libérer des électrons supplémentaires. Ainsi, il serait raisonnable de généraliser cette idée en utilisant la charge acquise plutôt que de se concentrer sur la stabilisation énergétique. Cependant, de nombreuses études ont été menées en utilisant ce concept ⁵³⁻⁵⁵.

e) - L'indice de nucléophilie globale

Parce qu'il n'y a pas de stabilisation électronique moléculaire le long de la soustraction de la densité électronique d'une molécule, une procédure variationnelle ne peut pas être utilisée pour déterminer l'indice de nucléophilie. Domingo et al.⁵⁶ ont proposé que si une molécule est faiblement électrophile, elle est systématiquement fortement nucléophile, sauf si un descripteur de nucléophile n'existe pas. En revanche, les éthylènes capto-donneurs (CD) et les molécules complexes avec plusieurs groupements fonctionnels peuvent être des bons électrophiles et des bons nucléophiles.⁵⁷ Par conséquent, l'indice de nucléophilie ne peut pas être défini comme l'inverse de l'électrophile.

Domingo et al.⁵⁸ ont récemment démontré que la capacité d'une molécule à supprimer sa densité électronique est liée à son caractère nucléophile. La méthode la plus simple pour comprendre la nucléophilie est de la considérer comme une valeur négative des potentiels d'ionisation intrinsèques de la phase gazeuse (IP), à savoir $N = -IP$. Les valeurs de nucléophilie élevées sont corrélées à des potentiels d'ionisation faibles et inversement. Les énergies (HOMO) obtenues par la méthode de Kohn-Sham ont été utilisées par Domingo et al. La définition de l'indice empirique de nucléophilie (N) est la suivante :

$$N = \epsilon_{HOMO(Nu)} - \epsilon_{HOMO(TEC)} \quad \text{II-55}$$

II-2-2-3 Les grandeurs locales

Si l'étude de la sélectivité se base sur des indices locaux, déduits des propriétés électroniques, l'étude de la réactivité des molécules se base sur des indices globaux. La densité électronique est la dérivée première de l'énergie par rapport au potentiel externe et est le premier indice local de réactivité. En ce qui concerne les interactions purement électrostatiques, la densité électronique est sans aucun doute le meilleur descripteur^{59,60}. Cependant, pour une liaison covalente avec transfert de charge entre les deux réactants, la fonction de Fukui est probablement le meilleur indicateur.

a) - Les fonctions de Fukui :

La fonction Fukui⁶¹ est la réponse de la densité électronique à la variation du nombre d'électrons. Selon le théorème mathématique de Scharwtz, il est nécessaire que les dérivées secondes croisées d'une fonction soient égales. La fonction de Fukui peut également être définie comme la réponse du potentiel chimique électronique à la variation du potentiel externe en un point.

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right)_N \quad \text{II-56}$$

La fonction de Fukui est normalisée ⁶². En effet, on déduit de l'équation (II-37) que :

$$\int f(r) dr = 1 \quad \text{II-57}$$

Cette fonction est généralement considérée comme positive ⁶³. Par conséquent, les valeurs numériques de la fonction de Fukui sont présentées dans ce format :

$$0 \leq f(r) \leq 1 \quad \text{II-58}$$

En termes chimiques, il est crucial de distinguer la réaction de la densité électronique lors de l'ajout ou du retrait d'électrons, c'est-à-dire de distinguer les attaques électrophiles des attaques nucléophiles. Par conséquent, Fukui a proposé deux fonctions distinctes :

$$f^+(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^+ \quad \text{II-59}$$

$$f^-(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^- \quad \text{II-60}$$

On peut aussi définir de manière analogue :

$$f^+ = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right)_N^+ \quad \text{II-61}$$

$$f^- = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right)_N^- \quad \text{II-62}$$

Les deux méthodes sont entièrement cohérentes et présentent des phénomènes physiques complémentaires. En ce qui concerne la deuxième définition, les expressions suivantes sont obtenues en utilisant l'équation (II-40) :

$$f^+(r) = 1 + \frac{\delta}{\delta v(r)} \left(\frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right)_N^+ \quad \text{II-63}$$

$$f^-(r) = 1 + \frac{\delta}{\delta v(r)} \left(\frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right)_N^- \quad \text{II-64}$$

Les sites où la variation du potentiel externe entraîne la variation optimale de la répulsion inter-électronique présenteront des valeurs importantes de la fonction de Fukui. Par exemple, si le potentiel externe diminue en un point, la fonction $f^-(\mathbf{r})$ aura une valeur proche de 1 si le potentiel de répulsion inter-électronique diminue fortement en ce point. Cependant, si le potentiel externe augmente en un point, la fonction $f^+(\mathbf{r})$ aura une valeur proche de 1 si le potentiel de répulsion inter-électronique augmente faiblement en ce point.

Selon nos informations, la deuxième définition n'a jamais été utilisée pour calculer les fonctions de Fukui.

Cependant, dans la majorité des études de sélectivité chimique, les fonctions de Fukui sont déterminées en utilisant l'approximation des différences finies appliquée aux équations (30) et (31). Étant donné que les phénomènes de relaxation ne sont pas pris en compte, cette méthode entraîne d'importantes erreurs ⁶⁴. De plus, les résultats obtenus par cette méthode sont liés au modèle quantique utilisé.

$$f^+(\mathbf{r}) = \rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0}(\mathbf{r}) \approx \rho_{BV} \quad \text{II-65}$$

$$f^-(\mathbf{r}) = \rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-1}(\mathbf{r}) \approx \rho_{HO} \quad \text{II-66}$$

Dans cette approximation, les fonctions de Fukui $f^+(\mathbf{r})$ et $f^-(\mathbf{r})$ sont égales aux densités électroniques des orbitales HO et BV, respectivement. Les descripteurs utilisés dans la théorie des orbitales frontières sont des dérivées du second ordre de la fonction d'énergie fonctionnelle.

Il est parfois préférable de condenser ces fonctions ⁶⁵ sur des sites atomiques ou sur des groupements fonctionnels pour obtenir des résultats similaires. Il est alors question d'indices condensés ⁶⁶. L'information stéréochimique est inévitablement perdue dans ces circonstances. De plus, le type d'analyse de population utilisé affecte les valeurs numériques. Les fonctions de Fukui ont été condensées à l'aide de diverses techniques d'analyse de population. On peut mentionner la méthode de Hirshfeld ^{67,68}, ainsi que celles basées sur l'analyse de Bader ⁶⁹, qui a été proposée pour la première fois par Bulat et al. ⁷⁰

b) - Dureté et mollesse locale :

Bien que la dureté et la mollesse soient des paramètres globaux, les expérimentateurs ont parfois utilisé les termes durs et mous pour décrire les atomes ou les groupements fonctionnels

d'une molécule afin de rationaliser leur réactivité. Par conséquent, Parr et Yang ⁷¹ ont proposé :

$$s(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right)_{v(r)} \quad \text{II-67}$$

Lorsqu'on applique la règle des dérivées en chaîne, la relation avec la fonction de Fukui est directe :

$$s(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(r)} = f(r) \times S \quad \text{II-68}$$

La mollesse locale permet de collecter des données localisées sur la sélectivité d'un site moléculaire et des données globales sur la réactivité de la molécule. Ainsi, pour comparer la sélectivité de différentes molécules, ce descripteur est idéal. La mollesse locale est utilisée dans la majorité des études de sélectivité des molécules.

c)- Réactivité locale :

Un système peut avoir un certain pouvoir électrophile global, cela ne signifie pas que tous les sites réactionnels le constituant ont la même capacité à recevoir des électrons, d'où la nécessité de définir un pouvoir électrophile local.

Dans les paragraphes précédents, il a été vu que les descripteurs de réactivité locale $f(r)$ et $s(r)$ renseignaient sur la propension d'un système à déformer sa densité électronique sous l'effet d'un changement du nombre d'électrons du système. La fonction de Fukui permet de comparer la réactivité de différents sites appartenant à un même système alors que la mollesse locale est adaptée pour comparer la réactivité de sites appartenant à des systèmes de tailles différentes. Il est donc relativement intuitif de proposer l'indice suivant pour mesurer le pouvoir électrophile local d'un site particulier ⁷² :

$$\omega(r) = \omega f(r) \quad \text{II-69}$$

Cet indice tient compte du pouvoir électrophile global du système ainsi que des différences de réactivité entre ses différents sites. Par conséquent, trois indices locaux de nucléophilie/électrophilie ⁷²⁻⁷⁴ peuvent être identifiés :

$$\omega^+(r) = \omega f^+(r) \quad \text{II-70}$$

$$\omega^-(r) = \omega f^-(r) \quad \text{II-71}$$

$$\omega^0(r) = \omega f^0(r) \quad \text{II-72}$$

$f^+(r)$, $f^-(r)$ et $f^0(r)$ sont les mêmes informations locales. Cependant, ces indices sont plus appropriés pour comparer la réactivité de sites n'appartenant pas à un même système car ils tiennent compte de la réactivité globale du système. Cependant, ils sont moins adaptés que : $s^+(r)$, $s^-(r)$ et $s^0(r)$ car ils ne sont pas consistants en taille.

II-2-2-4 Les descripteurs duals

Il est possible de définir le descripteur dual de réactivité soit :

- ✓ Comme la réponse des fonctions de Fukui à la variation du nombre d'électrons du système. ⁴¹
- ✓ Comme la variation de la dureté du système lorsque le potentiel externe change ⁷⁵.

Il est crucial de se rappeler que les fonctions de Fukui sont liées à la réponse de la densité électronique au changement du nombre de particules. La relation mathématique qui résulte de cela est la suivante :

$$\Delta f(r) = \left(\frac{\partial f(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\delta \eta}{\delta v(r)} \right)_N \quad \text{II-73}$$

Il est possible d'établir des liens entre l'indice dual et les fonctions de Fukui électrophiles, nucléophiles et radicalaires en utilisant les définitions mathématiques.

$$f^+(r) = f^0(r) + \frac{1}{2} \Delta f(r) \quad \text{II-74}$$

$$f^-(r) = f^0(r) - \frac{1}{2} \Delta f(r) \quad \text{II-75}$$

La différence entre (II-73) et (II-74) conduit directement à la relation:

$$\Delta f(r) = [f^+(r) - f^-(r)] \quad \text{II-76}$$

Selon la formule (II-75), le descripteur dual se calcule en soustrayant la fonction de Fukui en tant que donneur d'électrons (f^-) de celle en tant qu'accepteur (f^+) ^{42,76,77}. Les valeurs obtenues peuvent être soit positives, soit négatives. Un site réactif affichant une valeur positive élevée

pour ce descripteur tend à accepter des électrons plus qu'à en donner, ce qui le caractérise comme plus électrophile que nucléophile. À l'opposé, une valeur négative élevée indique un site qui a tendance à donner des électrons plus facilement qu'à en accepter, identifiant ainsi un comportement plus nucléophile. Un descripteur dual proche de zéro suggère qu'un site a une propension équivalente à donner et à accepter des électrons, montrant ainsi un équilibre entre électrophilie et nucléophilie.

II-1-4 Théorie cinétique de la réactivité chimique

Depuis le début des années 1930 ⁷⁸, les scientifiques ont proposé plusieurs méthodes théoriques pour comprendre la réactivité chimique. Initialement, ils se sont concentrés sur la densité électronique pour évaluer le champ électrostatique local ^{79,80}, traitant ainsi la réactivité comme essentiellement électrostatique ^{81,82}. Une autre méthode a impliqué le calcul de l'énergie nécessaire pour concentrer les électrons sur un site spécifique de la molécule. Plus tard, dans les années 1950 et 1960, l'importance des orbitales moléculaires à la frontière, à savoir l'orbitale occupée la plus haute et l'orbitale inoccupée la plus basse ^{83,84}, a été reconnue, ce qui a mené à la distinction de Fukui et Hoffmann par le Prix Nobel de Chimie en 1981. Klopman ⁸⁵ a ensuite introduit une méthode perturbative pour distinguer les réactions selon qu'elles sont régies par le potentiel électrostatique local ou par l'interaction entre les orbitales frontières. Ces découvertes ont été intégrées dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) conceptuelle, qui a émergé comme un modèle théorique extrêmement prometteur pour la compréhension de la réactivité chimique.

II-1-4-1 Le transfert de charge entre deux molécules

La capacité à calculer le transfert de charge entre deux atomes ou deux fragments moléculaires est importante car elle permet de déterminer les charges partielles des atomes à l'intérieur d'une molécule sans utiliser d'analyse de population. Basée sur le principe de Sanderson, l'équation (2.40) suppose que le potentiel externe reste constant. Il est possible d'inclure une composante dépendante du potentiel pour compléter cette équation. Pour ce faire, il suffit de considérer l'impact de la fluctuation du potentiel externe sur le potentiel chimique. Par conséquent, la variation du potentiel chimique du fragment A est la suivante :

$$d\mu_A = \eta_A dN_A + \int f_A(r) \delta v_A(r) dr \quad \text{II-77}$$

Une fois la liaison formée, on peut écrire :

$$\mu^f = \mu_A^0 + \eta_A \Delta N_A + \int f_A(r) \Delta v_A(r) dr \quad \text{II-78}$$

Une équation similaire peut être écrite pour le fragment B

$$\mu^f = \mu_B^0 + \eta_B \Delta N_B + \int f_B(r) \Delta v_B(r) dr \quad \text{II-79}$$

En utilisant le principe d'égalisation des potentiels chimiques et en maintenant le nombre d'électrons, on obtient immédiatement ⁸⁶ :

$$\Delta N_A = -\Delta N_B = \frac{[(\mu_B^0 - \mu_A^0) + \int f_B(r) \Delta v_B(r) dr - \int f_A(r) \Delta v_A(r) dr]}{(\eta_A + \eta_B)} \quad \text{II-80}$$

Les termes dépendants du potentiel externe dans cette équation modèrent la différence entre les potentiels chimiques, $\mu_A^0 - \mu_B^0$,

II-1-4-2 Energie d'interaction :

Un système chimique doit traverser une barrière d'activation, qui est principalement le résultat de la répulsion électronique entre les réactants, afin de réagir. De plus, des liaisons sont rompues et d'autres sont créées lors de la réaction chimique. Ce processus nécessite également une quantité d'énergie. Si les réactions sont contrôlées par la cinétique, l'état de transition le plus stable doit aboutir au produit majoritaire. Ainsi, il est impératif d'évaluer de manière qualitative toutes les interactions capables de réduire l'énergie d'activation et de stabiliser l'état de transition.

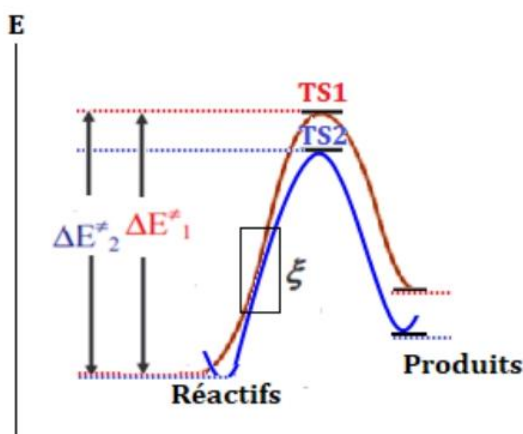


Schéma II-03: Evolution de l'énergie potentielle d'interaction pour deux Chemins réactionnels différents.

La majorité des théories cinétiques de réactivité et de sélectivité établissent que ces interactions sont évaluées au début de la réaction, ce qui nécessite le calcul de l'interaction énergétique

entre deux fragments moléculaires. Par conséquent, la pente de l'énergie par rapport au degré d'avancement est établie au début de la réaction dans le schéma II-03. Si la réaction est contrôlée par la cinétique, la pente énergétique la plus faible entraîne l'état de transition le plus stable et le produit majoritaire.

Le schéma II.02 illustre l'espace $[N, v(r)]$ dans lequel la variation de l'énergie électronique d'un fragment moléculaire A peut être exprimée dans le deuxième ordre

$$\Delta E_A = \mu_A^0 \Delta N_A + \int \rho_A(r) \Delta v_A(r) dr + \frac{1}{2!} \left[\eta_A \Delta N_A^2 + 2 \Delta N_A \int f_A(r) \Delta v_A(r) dr + \iint \chi_A(r, r') \Delta v_A(r) \Delta v_A(r') dr dr' \right]$$

II-81

La variation de potentiel externe $\Delta v(r)$ ressentie par le fragment A au point r est représentée par $v(r)$. Il existe deux parties distinctes à cette variation : la variation causée par le déplacement des noyaux du fragment A et la variation causée par le potentiel généré en r par la présence du fragment B. La contribution des noyaux et des électrons du fragment B sont incluses dans cette modification supérieure.

Pour déterminer la variation d'énergie globale du système AB, il est nécessaire de prendre en compte la répulsion entre les noyaux des deux fragments V_{nn} .

$$\Delta E = \Delta E_A + \Delta E_B + \Delta V_{nn} \quad \text{II-82}$$

En considérant le nombre d'électrons du système AB comme constant, la variation d'énergie peut être décomposée en trois contributions principales :

- ✓ Une énergie d'interaction électrostatique,
- ✓ Une énergie d'interaction covalente,
- ✓ Un terme d'interaction dû à la polarisation.

$$\Delta E = \Delta E_{\text{électrostatique}} + \Delta E_{\text{transfert de charge}} + \Delta E_{\text{polarisation}} \quad \text{II-83}$$

En fonction des descripteurs dérivés de l'énergie, ces différentes contributions peuvent s'écrire :

$$\Delta E_{\text{électrostatique}} = \int \rho_A(r) \Delta v_A(r) dr + \int \rho_B(r) \Delta v_B(r) dr + \Delta V_{nn} \quad \text{II-84}$$

$$\Delta E_{\text{transfert de charge}} = -(\eta_A + \eta_B) \Delta N^2 = -\frac{\left[(\mu_B^0 - \mu_A^0) + \int f_B(r) \Delta v_B(r) dr - \int f_A(r) \Delta v_A(r) dr \right]^2}{2(\eta_A + \eta_B)}$$

II-85

$$\Delta E_{\text{polarisation}} = \frac{1}{2} \left[\iint \chi_A(r, r') \Delta v_A(r) \Delta v_A(r') dr dr' + \iint \chi_B(r, r') \Delta v_B(r) \Delta v_B(r') dr dr' \right]$$

II-86

On peut remarquer que, car la dureté est un terme toujours positif, celui qui correspond au transfert de charge est toujours négatif parmi tous les termes d'interaction. Ainsi, ce terme stabilise le système. Dès 1978, Huheey⁸⁷ avait noté que la stabilisation causée par le transfert de charge était plus élevée lorsqu'il y avait une faible dureté de chaque réactif qui explique pourquoi les réactifs mous sont plus réactifs.

On remarque que lorsque ce terme est significatif, les fonctions de Fukui guident la sélectivité de la réaction. Cependant, si les réactifs sont durs, ce terme de transfert de charge est insignifiant par rapport au terme électrostatique⁸⁸. La sélectivité de la réaction est influencée par la densité électronique⁸⁸ lorsque le terme électrostatique est dominant. On obtient bien, à l'aide de ces équations, les mêmes conclusions que celles de Klopman. L'indice local de sélectivité sera différent de^{89,90} en fonction de la dureté des réactifs.

LA PARTIE III :**II-3 LA METHODE TOPOLOGIQUE (AIM)****II-3-1 LA METHODE TOPOLOGIQUE (AIM)**

La méthode "Atoms in Molecules" (AIM), formulée par Richard F.W. Bader ⁹¹ au début des années 70, établit une approche topologique pour examiner la structure électronique et les liaisons chimiques ^{92, 93} au sein d'une molécule. Selon cette théorie, les chemins de liaison qui connectent les noyaux atomiques sont caractérisés par des points critiques de liaison, spécifiquement identifiés par des coordonnées telles que (3,-1).

L'AIM utilise la densité électronique, exprimée en fonction de $V(r) = \rho(r)$, comme outil principal pour tracer et comprendre les interactions entre les atomes d'une molécule. Cette densité crée un graphe moléculaire, où les chemins de liaison et leurs points critiques associés sont représentés, fournissant ainsi un cadre pour visualiser la structure de la molécule.

Cette analyse de la densité électronique permet non seulement de décrire les positions relatives des atomes, mais aussi de fournir des informations détaillées sur la nature des liaisons chimiques, telles qu'elles sont dépeintes dans des représentations graphiques comme la figure II-02.

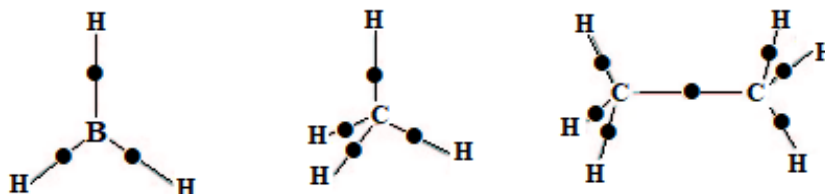


Figure II-02 : Représentation des points critiques pour BH_3 , CH_4 et C_2H_6 .

III-3-1 Caractérisation des points critiques

En analyse topologique de la densité électronique tridimensionnelle, où ρ est une fonction de coordonnées spatiales (x, y, z), les points critiques sont définis par le comportement du gradient et du laplacien de ρ au niveau de ces points. Pour chaque type de point critique, voici comment on pourrait reformuler les propriétés du gradient et du laplacien :

1. **Point critique du noyau (NCP)** : Au niveau d'un NCP, le gradient de la densité électronique ($\nabla\rho$) est nul dans toutes les directions, signifiant que le taux de changement de ρ

en x , y , et z est égal à zéro. Par ailleurs, le laplacien de la densité électronique ($\nabla^2\rho$) est négatif, ce qui implique que nous sommes en présence d'une concentration locale de densité électronique, caractéristique d'un noyau atomique.

2. **Point critique de liaison (BCP)** : Pour un BCP, le gradient de ρ est également nul dans les trois directions, indiquant un point où la densité électronique ne varie pas localement. Le laplacien de ρ est négatif dans les directions x et y et positif dans la direction z , ce qui suggère une accumulation de densité entre les noyaux atomiques dans le plan xy et une dispersion dans la direction z .

3. **Point critique de cycle (RCP)** : Dans le cas d'un RCP, le gradient de ρ est nul, comme pour les autres points critiques, indiquant l'absence de changement de densité électronique au point considéré. Le laplacien de ρ est négatif en x et positif en y et z , indiquant une accumulation de densité le long d'un anneau ou d'un cycle dans la molécule.

4. **Point critique de cage (CCP)** : Un CCP est également caractérisé par un gradient nul de ρ . Cependant, le laplacien de ρ est positif dans toutes les directions (x , y , et z), ce qui suggère une région de l'espace où la densité électronique est localement minimale et où les directions pointent vers un espace encapsulé ou une "cage".

La notation des points critiques en topologie est utilisée pour classifier ces caractéristiques spécifiques de la densité électronique et ainsi mieux comprendre la nature des interactions et des structures au sein des molécules.

$$NCP \leftrightarrow (3,-3), BCP \leftrightarrow (3,-1), RCP \leftrightarrow (3,+1), CCP \leftrightarrow (3,+3)$$

Le premier chiffre ici 3 indique que $\rho(r)$ est égal à zéro dans les trois directions de l'espace, tandis que le deuxième chiffre est la somme des signes de $\nabla^2\rho(r)$ dans les trois directions de l'espace. Par conséquent, $(-1)+(-1)+(1) = -1$. Il y a une équation pour déterminer si tous les points importants ont été trouvés (relation de Poincaré-Hopf):

$$N_{NCP} - N_{BCP} + N_{RCP} - N_{CCP} = 1$$

II-87

La théorie "Atoms in Molecules" (AIM) fournit une analyse détaillée de la densité électronique $\rho(r)$ qui permet d'explorer qualitativement et quantitativement les liaisons et les interactions non-covalentes au sein des molécules. Cette approche s'étend pour caractériser la structure électronique et la réactivité⁹⁴ chimique à travers l'identification des points critiques de liaisons, appelés Bond Critical Points (BCP)⁹⁵, où la nature des liaisons est déduite à partir de la valeur de la densité électronique au BCP ($\rho(r)$ au BCP) et de son laplacien ($\nabla^2\rho(r)$ au BCP).

Outre la densité électronique et son laplacien, d'autres paramètres tels que la densité d'énergie cinétique $G(r)$ et la densité d'énergie potentielle $V(r)$, contribuent à une compréhension plus profonde des caractéristiques chimiques.

Ces quantités sont analysées en relation avec la densité électronique $\rho(r)$ ⁹⁶ pour fournir des informations supplémentaires sur la nature des interactions chimiques. Selon le théorème du Viriel, le laplacien de la densité électronique ($\nabla^2\rho(r)$) a une corrélation directe avec ces deux formes de densité d'énergie, où $G(r)$ est toujours positive et $V(r)$ est toujours négative ⁹⁷.

En approfondissant l'analyse des interactions atomiques, Espinosa et al. ont proposé une classification en trois catégories ^{98, 99}, enrichissant ainsi le modèle d'interprétation des liaisons et des forces au sein des molécules en se basant sur les propriétés topologiques et énergétiques étudiées par l'AIM.

- -La première famille représente l'interaction pure à couche fermée.

$$(\rho(r) < 0,07, \nabla^2\rho(r) > 0, H(r) > 0, |V|/G < 1) \quad \text{II-88}$$

- -La deuxième liée aux interactions intermédiaires.

$$(0,07 < \rho(r) < 0,15, \nabla^2\rho(r) < 0, H(r) < 0, 1 < |V|/G < 2) \quad \text{II-89}$$

- La troisième famille, signifie une interaction covalente pure.

$$(\rho(r) > 0,15, \nabla^2\rho(r) < 0, H(r) < 0, |V|/G < 1) \quad \text{II-90}$$

Exemple d'analyse AIM :

Tableau II-02 : Comparaison de quelques propriétés AIM pour un atome de carbone et la liaison Carbone-Carbone dans un contexte covalent.

	Bassin Atomique		Liaison C-C		
	Volume (u.a)	Population	σ^2	$\rho(rc)$	$\nabla^2\rho(rc)$
C_2H_6	116	6.12	2.02	0.238	-0.958
C_2H_4	187	6.18	1.99	0.355	-1.359
C_2H_2	269	6.34	1.91	0.424	-1.370

Logiciels utilisés

Gaussian 09 :

Gaussian a été publié sous le nom de Gaussian 70 par John Pople et al. À l'Université Carnegie Mellon en 1970. Cette première version du programme a reçu plus de 200 citations, et Pople a partagé le prix Nobel de chimie 1998 pour ses contributions dans le domaine de la chimie computationnelle. Le logiciel gaussien continue d'être maintenu par Gaussian, Inc. Dans ce travail, le code Gaussian 09 est utilisé pour l'optimisation de la géométrie et pour déterminer les différentes propriétés des molécules considérées. Les calculs par chimie quantiques fournissent des données utiles qui complètent les données expérimentales sur les structures, les propriétés et les réactions des molécules. Les calculs sont basés principalement sur l'équation de Schrödinger pour générer des distributions électroniques et de charges, géométrie moléculaire en état fondamental et excité, nombres d'ondes spectrales (spectres UV-Vis), surfaces d'énergie potentielle, calculs thermodynamiques (chaleur des réactions, énergie d'activation) et d'autres propriétés observables (moments dipolaires, polarisabilité, etc.). Ces résultats sont particulièrement utiles pour la détermination des propriétés qui sont inaccessibles expérimentalement et l'interprétation des données expérimentales est compliquée. Plus d'informations peuvent être trouvées sur le site officiel du groupe Gaussian ¹⁰⁰.

GaussView 5.0

Gauss View 05 a été utilisée comme interface graphique principale. Gauss View a été utilisé pour préparer les fichiers d'entrée et afficher les résultats. Les molécules d'intérêt peuvent être construites soit à partir de groupes fonctionnels organiques (disponibles dans la bibliothèque Gauss View) soit à partir du tableau périodique en sélectionnant un atome à la fois et en insérant les liaisons selon les besoins ou bien les données cristallines peuvent être extraites et modifiées (si nécessaire) à partir de la Cambridge Crystal Structural Data base (CCSD). Les minimisations de base peuvent être effectuées à l'aide de la fonction de nettoyage qui utilise l'algorithme VSEPR. Plusieurs paramètres tels que les longueurs de liaison et les angles peuvent également être ajustés manuellement selon les besoins avant de soumettre un calcul

Références

1. H. Brooks (Academic Press, 1955) pp. 85 – 182.
2. P. B. Allen and V. Heine, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 9, 2305 (1976).
3. P. B. Allen and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 23, 1495 (1981).
4. P. B. Allen and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 27, 4760 (1983).
5. Anouar Benali. Etude ab initio d'alliages AlCu : phénomènes de ségrégation et modification de la réactivité de surface vis-à-vis de O. Université de Toulouse, thèse de doctorat, 2010, pp 15,16.
6. Gabriel Antonius. Calculs ab initio de structures électroniques et de leur dépendance en température avec la méthode GW. Université de Montréal, thèse de doctorat, 2014, pp 4,6.
7. Petrica Gasca. Zirconium- modélisation ab-initio de la diffusion des défauts ponctuels. Université Lille1, thèse de doctorat, 2011, pp 11.
8. Maricarmen Grisolia. Étude de structure électronique et de processus dynamiques de systèmes chimiques complexes. Université de Toulouse, thèse de doctorat, 2010, pp 38,39.
9. Kamal SHARKAS. Développement de nouvelles méthodes hybrides en théorie de la fonctionnelle de la densité par séparation linéaire de l'interaction électronique. Université Sorbonne, thèse de doctorat, pp 51.
10. Léonard Jeloica. Etude ab-initio des mécanismes réactionnels dans la phase initiale du dépôt par couches atomiques des oxydes à moyenne et forte permittivité. Université de Toulouse, thèse de doctorat, 2006, pp 41.
11. Raymond Gruber. Étude théorique de réactions de Heck intramoléculaires. Université de Lyon, thèse de doctorat, 2014, pp 19,20.
12. Julien Toulouse. Extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham en théorie de la fonctionnelle de la densité par décomposition de l'interaction électronique en contributions de longue portée et de courte portée. Université Paris 6, thèse de doctorat, 2005, pp 32,33.
13. Emmanuel Fromager. Développements de méthodes en chimie quantique : théorie de la fonctionnelle de la densité multi-déterminantale pour l'état fondamental et les états excités. Université de Strasbourg, thèse de doctorat, 2013, pp 26.
14. Lee C, Yang W, Parr Rg, Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys Rev, B*, 37 (1988) 785-789.
15. A. D. Becke, Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652.
16. T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.*, 393 (2004) 51-57.
17. C. Adamo, M. Cossi, V. Barone, An accurate density functional method for the study of magnetic properties: the PBE0 model, *Theo. Chem.*, 493 (1999) 145-157.
18. M. Baranac-Stojanovic, U. Klaumünzer, R. Markovic, E. Kleinpeter, Structure, configuration, conformation and quantification of the pushpull effect of 2-alkylidene-4-thiazolidinones and 2-alkylidene-4,5-fused bicyclic thiazolidine derivatives, *Tetrahedron* 66 (2010) 8958–8967.
19. Y. Zhao & D.G. Truhlar (2006). "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals". *Theor Chem Acc.* **120** (1–3): 215–241.

20. A.D. Boese And J. M. L. Martin, Development of density functionals for thermochemical kinetics, *J. Chem. Phys.*, 121 (2004) 3405-3416.
21. W.J.Hehre, R.Ditchfield, J.A. Pople, Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 2257-2261.
22. Gaussian03, Revision C.02; M. J. Frisch, G.W.T., 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.
23. J.Chandrasekhar, J.G.Andrade, P.V.R. Schleyer, « Efficient and Accurate Calculation of Anion Proton Affinities», *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 5609-5612.
24. R.Krishnan, J.S.Binkley, R.Seeger, J.A. Pople, « Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions », *J. Chem. Phys.* 1980, 72, 650-654.
25. Abdou Boucekkine , Etude théorique de propriétés spectroscopiques et d'optique non linéaire de composés organométalliques, Université de Rennes , 2007.
26. Jérémie Messud. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps avec correction d'auto-interaction. Université de Toulouse III, thèse de doctorat, 2009, pp 24,25.
27. Iffat H. Nayyar. Prediction of optical properties of pi-conjugated organic materials for technological innovations. Université de New Delhi, thèse de doctorat, 2013, pp 20.
28. Emmanuel Maurat. Etude théorique de la dynamique des charges et de spin de structure électroniques confinées. Université de Strasbourg, thèse de doctorat, 2009, pp 65.
29. Nathalie Basdevant, Un modèle de solvation semi-implicite pour la simulation des macromolécules biologiques. Université Evry Val D'Essonne, thèse de doctorat, 2003, pp239.
30. Muhammad Altarsha. Modélisation du mécanisme catalytique de l'urate oxydase. L'université Henri Poincaré, Nancy 1, thèse de doctorat, 2005, pp193.
31. Guillaume Jeanmairet. Une théorie de la fonctionnelle de la densité moléculaire pour la solvation dans l'eau. Université Pierre Et Marie Curie, thèse de doctorat, 2014, pp157.
32. Parr, R. G. ; Yang, W. In *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press and Clarendon Press : New York and Oxford, 1989 p 51
33. W.wang, R.G .Parr, *Proc, Natl. Acad. Sci. Usa* 1985. 82. 6723.
34. Perdew, J. P.; Parr, R. G. ; Levy, M. ; Balduz, J. L. Jr. *Phys. Rev. Lett.* 1982, 49, 1691
35. Chermette, H. J. *Comp. Chem.* 1999, 20, 129
36. Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. *J. Chem. Phys.* 1978, 68, 308.
37. Iczkowski, R. P.; Margrave, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 3547
38. Hinze, J.; Whitehead, M. A. ; *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 148
39. Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* 1934, 2, 782
40. Chermette, H.; Lissillour, R. *L'actualité Chimique*, Avril 1985, 59
41. Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533
42. Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* 1968, 45, 581
43. Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* 1968, 45, 643

44. Parr, R. G. ; Pearson, R. G. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 7512
45. Koopmans, T. A. Physica 1933, 1, 104
46. Chattaraj, P. K.; Cedillo, A.; Parr, R. G. Chem. Phys. 1996, 204, 429
47. Senet, P. Chem. Phys. Lett. 1997, 275, 527
48. Harbola, M. K.; Parr, R. G.; Lee, C. J. Chem. Phys. 1991, 94, 6055
49. Huheey, J.E. J. Chem. Phys. 1965, 69, 3284
50. Politzer, P. J. Chem. Phys. 1987, 86, 1072
51. Parr, R. G.; Von Sventpaly, L.; Liu, S. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 1922
52. Chattaraj, P. K.; Sarkar, U.; Roy, D. R. Chem. Rev. 2006; 106(6); 2065-2091.
53. Perez, P.; Toro-Labbé, A.; Contreras, R. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5527
54. Olah, J.; De Proft, F.; Veszpremi, T.; Geerlings, P. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 1608
55. Roy, R. K.; Usha, V.; Paulovic, J.; Hirao, K. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 4601-4606
56. Domingo, L. R. ; Aurell, M. J.; Perez, P. ; Contreras, R. *Tetrahedron*. **2002**, 58, 4417.
57. (a) Domingo, L. R.; Chamorro, E.; Perez, P.; *J. Org. Chem*, **2008**, 73, 4615.
 (b) Jaramillo, P.; Domingo, L. R.; Chamorro, E.; Perez, P. *J. Mol. Struct*, **2008**, 68, 865.
58. Domingo, L. R.; Duque-Norena, M.; Chamorro, E. *J. Mol. Struct*, **2009**, 86, 895.
59. Klopman, G. J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 4550
60. Melin, J.; Aparicio, F.; Subramanian, V.; Galvan, M.; Chattaraj, P. K. J. Phys. Chem. A 2004, 108, 2487-2491
61. Parr, R.G.; Yang, W. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 4049
62. Ayers, P. W ; Levy, M. Theo. Chem. Acc. 2000, 103, 353
63. Roy, R. K.; Pal, S.; Hirao, K. J. Chem. Phys. 1999, 110, 8236
64. Bartolotti, L. J.; Ayers, P. W. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 1146-1151
65. Parr, R. G.; Mortier, W. J. J Am. Chem. Soc. 1986, 108, 5708
66. Fuentealba, P. ; Perez, P ; Contreras, R. J. Chem. Phys. 2000, 113, 2544
67. Hirshfeld, F. L. Theor. Chim. Acta (Berlin) 1977, 44, 129
68. Olah, J.; Van Alsenoy, C.; Sannigrahi, A.B. J. Phys. Chem. A 2002, 106, 3885-3890
69. Bader, R. F. W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory; Clarendon Press: Oxford, U.K, 1990; Chem. Rev. 1991, 91, 893.
70. Bulat, F.; Chamorro, E.; Fuentealba, P.; Toro-Labbé, A. J. Chem. Phys. A. 2004,
71. Yang, W.; Parr, R. G. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1985, 82, 6723
72. Chattaraj, P. K. ; Maiti, B. ; Sarkar, U. *J. Phys. Chem . A*. **2003**, 107, 4973-4975.
73. Padmanabhan, J.; Parthasarathi, R.; Elango, M.; Subramanian, V.; Krishnamoorthy, B. S.; Gutierrez-Oliva, S.; Toro-Labbe, A. ; Roy, D. R. ; Chattaraj, P. K. *J. Phys. Chem. A*. **2007**,
74. Parr, R.G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4049. 111, 9130-9138.
75. Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 581.
76. Ayers, P. W.; Morell, C.; De Proft, F.; Geerlings, P. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8240-8247.
77. Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbe, A. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 425, 342-346.
78. Pauling, L. wheland, G. W. J. Chem. Phys. 1933, 1, 362.
79. Pullman, A. ; Pullman B. *Experientia* 1946, 2, 364
80. Dewar, M. J. C. *Trans. Farad. Soc.* 1946, 42, 764
81. Wheland, G. W. J. Am. Chem. Soc. 1942, 54, 900
82. Dewar, M. J. S. J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 3357
83. K. Fukui In *Theory of Orientation and Stereoselection* ; Springer-Verlag: Berlin 1975

84. Woodward, R. B.; Hoffman, R. J. *Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 2511
85. Klopman, G. J. *Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 223
86. Berkowitz, M. J. *Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 4823
87. Huheey, J.E. *Inorganic Chemistry ; Principle of structure and reactivity*, 2nd edn. NewYork: Arper and Row 1978
88. Chattaraj, P. K. *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 511
89. Li, Y.; Evans, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 7756
90. Melin, J.; Aparicio, F.; Subramanian, V.; Galvan, M.; Chattaraj, P. K. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 2487
91. Bader. R. F. W. *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102 : 7314.
92. Bentien, A.; Palmqvist, A. E. C. Bryan, J. D. *Chem., Int. Ed. Engl*, 2000, 39: 3613.
93. Coppens, P. *X-ray charge densities and chemical bonding*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
94. R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules : A. quantum Theory*. Oxford Univ. Press, 1990.
95. (a) Popelier P.L.A., Logothetis G. *J. Organomet. Chem*, 1998. 555: 101. (b) Thakur T.S., Desiraju G.R. *J. Mol. Struc*, 2007. 810: 143.
96. (a) Macci P., Sironi A. *Coord. Chem*, 2003. 238: 383. (b) Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E. *J. Chem. Phys*, 2002, 117: 5529. 18 (c) Mebs S., Henn J., Dittrich B., Paulmann C., Luger P. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113: 8366.
97. F. GUEDIRA, *Cours de Spectroscopie*, 2008.
98. Novozhilova I.V., Volkov A.V., Coppens P. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43: 2299.
99. Carles B., Costas M., Poblet J.M., Rohmer M. et al. *Inorg. Chem*, 1996, 298: 35
100. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).

CHAPITRE III

Etude structurale et spectroscopique des colorants TPM

<i>Introduction</i>	69
<i>III-1 Détails de calculs</i>	69
<i>III-2 L'analyse structurale et géométrique</i>	70
<i>Résultat et discussions</i>	70
<i>III-3 L'analyse topologiques (AIM)</i>	75
<i>Introduction</i>	75
<i>Résultat et discussions</i>	75
<i>III-4 L'analyse des charges MPA et NPA</i>	78
<i>III-5 Les propriétés spectroscopiques (la spectroscopie UV-vis)</i>	83
<i>III-5-1 Introduction</i>	83
<i>III-5-2 La spectroscopie UV-vis des colorants TPM</i>	83
<i>III-5-3 Le transfert de charges (ct)</i>	92
<i>Conclusion</i>	94
<i>Références</i>	96

INTRODUCTION

En raison de leurs couleurs vives et intenses, les colorants triphénylméthane sont une classe de composés organiques synthétiques largement utilisés comme colorants et pigments. Les colorants sont fabriqués à partir d'un atome de carbone central qui est lié à trois groupes phényles (ce qui leur donne le nom de triphénylméthane) et à un ou plusieurs groupes chromophores ou auxochromes qui donnent la couleur. Les propriétés telles que la couleur, la réactivité et le comportement en solution sont fortement influencées par les structures électroniques des colorants triphénylméthane et de leurs dérivés. Les groupes chromophores des colorants triphénylméthane contiennent des systèmes pi-électroniques conjugués, qui absorbent la lumière dans la partie visible du spectre électromagnétique. La promotion des électrons des orbitales moléculaires pi de basse énergie vers les orbitales pi de plus haute énergie est la cause de cette absorption de la lumière.

La position des bandes d'absorption dans le spectre électromagnétique dépend de la nature des groupes chromophores de la molécule. Cependant, la structure électronique des colorants triphénylméthane peut également affecter leur réactivité. Les groupes chromophores peuvent être utilisés comme sites réactifs pour des réactions chimiques telles que la substitution électrophile, l'addition nucléophile ou la réduction. De plus, la présence de groupes auxochromes (qui ne participent pas directement à l'absorption de la lumière mais modifient la couleur du colorant) peut avoir un impact sur la solubilité et la stabilité des colorants dans divers solvants et conditions environnementales.

Dans cette section de notre étude, nous avons l'intention de clarifier de manière théorique les propriétés structurales et électroniques des colorants TPM en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante et dépendante du temps (DFT et TD-DFT). Nous allons également reproduire les spectres d'absorption UV-VIS et les comparer aux spectres expérimentaux. Cette analyse est intéressante et cruciale pour la suite de notre recherche sur la dégradation des colorants TPM par hydrolyse.

III-1 DETAILS DE CALCULS

Tous les calculs ont été réalisés à l'aide du programme gaussian09 ¹; et affichés avec Gauss view ². Les géométries de l'état fondamental ont été entièrement optimisées en utilisant le niveau DFT (*density function theory*), avec une variété de fonctionnelles notamment les

Fonctionnelles globales **GGA** (PBE ³, BP86 ⁴⁻⁶), les fonctionnelles hybrides **HGGA** (B3LYP ⁷, M06 ⁸, PBE0 ⁹) et les fonctionnelles à séparation de long portée **LRC** (CAM-B3LYP ¹⁰, ω B97-XD ¹¹).

Les optimisations géométriques obtenues sans aucune contraintes de symétrie ont été effectuées sur nos espèces cationiques ; avec une base double zêta (DZ), augmentée par la fonction de polarisation 6-31G(d) qui a été retenue pour tous les atomes ainsi que l'atome d'hydrogène ¹².

Pour chaque système moléculaire, la structure de l'état fondamental a été déterminée par un processus standard de minimisation des forces, cependant, le spectre vibrationnel a été déterminé pour vérifier systématiquement l'absence de fréquences imaginaires.

Dans la plupart des parties de notre étude, La solvation de l'eau a été évaluée via le modèle de continuum polarisable (*C-PCM* : The conductor-like polarizable continuum model) ^{13,14}. Ainsi, l'ajout du deuxième modèle de solvation SMD (*solvation model*) a été réservé pour une raison de comparaison et de choix entre le modèle préféré et le modèle adapté pour nos systèmes.

Après avoir validé nos paramètres de calcul sur les colorants de références, toutes les structures moléculaires étudiées sont prises à l'état relaxé sans contrainte de symétrie, ces géométries ont été par la suite utilisées pour déterminer les orbitales moléculaires frontières *OMF* et les niveaux d'énergie.

Pour le calcul des états excités au niveau TD-DFT (*Time-dependent density-functional theory*) ¹⁵ et qui reste la méthode la plus adéquate pour étudier l'énergie de transition verticale de composés organiques, on utilise le même protocole (un calcul à huit fonctionnelles et la même base 6-31G(d)). En effet, Les spectres d'absorption théoriques calculés au moyen de la TD-DFT, comme excitation verticales à partir des maxima obtenus en DFT, ont été comparés avec les spectres expérimentaux. Notons que les effets de solvant ont été introduits, raison pour laquelle on se sert les deux formalismes C-PCM et SMD dans toutes les démarches de nos calculs.

III-2 L'ANALYSE STRUCTURALE ET GEOMETRIQUE

Résultats et discussion :

Les résultats des paramètres géométriques pour les trois colorants MG⁺, BG⁺ et EG²⁺, calculés avec les fonctionnelles globales GGA, hybrides HGGA et à séparation de long portée LRC (PBE, BP86, B3LYP, M06, PBE0, M06-2X, CAM-B3LYP et ω B97-XD) sont répertoriés dans le *tableau III-01*. La numérotation des atomes et les structures obtenues sont affichées sur les schémas comme les montrent *les figures III-01, III-02 et III-03*.

Les structures déformées autour du centre C1 sont visibles dans les géométries optimisées. Il a été observé que les anneaux aromatiques portant les groupes méthyles étaient fortement tordus. Ces structures sont bien comparées à celles du triphénylméthane (TPM) et du tri-p-nitrophénylméthyle, qui ont été identifiés par diffraction des rayons X obtenues par Anderson **16, 17**.

Les atomes C₁, C₂, C₁₄ et C₈ pour les structures de MG⁺, BG⁺ et EG⁺² existent dans le même plan, et les distances obtenues suivant les huit fonctionnelles sont presque identiques et similaires, Ceci est une conséquence de la symétrie locale, cependant, les longueurs de liaisons C₁-C₂ et C₁-C₁₄ sont plus courtes que les longueurs de liaisons C₁-C₈. Notons que les longueurs de liaison C₁-C₂ et C₁-C₁₄ se situent typiquement entre des liaisons simples et doubles, tandis que la liaison C₁-C₈ est une liaison simple (des structures de résonance) **18**.

D'autre part, Les longueurs de liaisons C-C pour les trois cycles d'aryle (phényle) sont très proches les unes aux autres; et y compris dans l'intervalle (1.379-1.435Å, 1.365-1.431Å, 1.364-1.429Å) avec les fonctionnelles GGA globale, hybrides HGGA et les fonctionnelles à séparation à longue portée LRC respectivement). Ces longueurs de liaison sont compatibles avec un ordre de liaison de 1,5, qui correspond aux systèmes π délocalisés et à une hybridation Sp² de l'atome central C1 (le carbocation de triphénylméthane TPM). Pour les liaisons C-N, les distances moyennes se situent dans l'intervalle (1.358-1.513Å; 1.342-1.509Å et 1.341-1.500Å avec la GGA globale, HGGA et LRC respectivement) qui correspondent à celles estimées pour la mesure des spectres micro-ondes (1.402 Å) **19** Similaires avec l'unité asymétrique de l'aniline, déterminée à 252K°, qui contient deux molécules indépendantes avec des distances C-N différentes de (1.399Å et 1.385Å).

Généralement, les longueurs de liaisons moyennes calculées par la fonctionnelle à séparation à longue portée LRC (CAM-B3LYP et WB97-XD) sont systématiquement plus courtes que celles calculées par la GGA globale (PBE, BP86) et les fonctionnelles hybrides (B3LYP, M06 et PBE0).

Concernant les angles, on remarque d'après le *tableau III-01*, que (C₂C₁C₈, C₂C₁C₁₄ et C₈C₁C₁₄) ne diffèrent pas significativement aux valeurs expérimentales (119°-120°) **16, 17**, ceci est un signe de la planéité du groupe et de la symétrie D_{3h} locale du triphénylméthane.

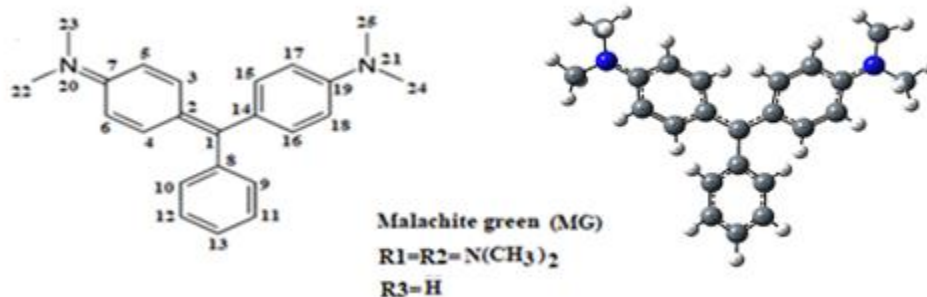


Figure III-01: La géométrie optimisée de la molécule (Vert de malachite MG^+).

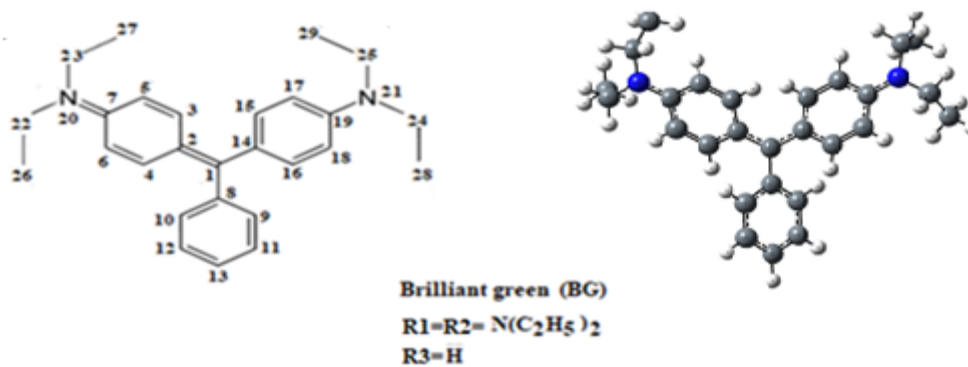


Figure III-02: La géométrie optimisée de la molécule (Vert Brillant BG^+).

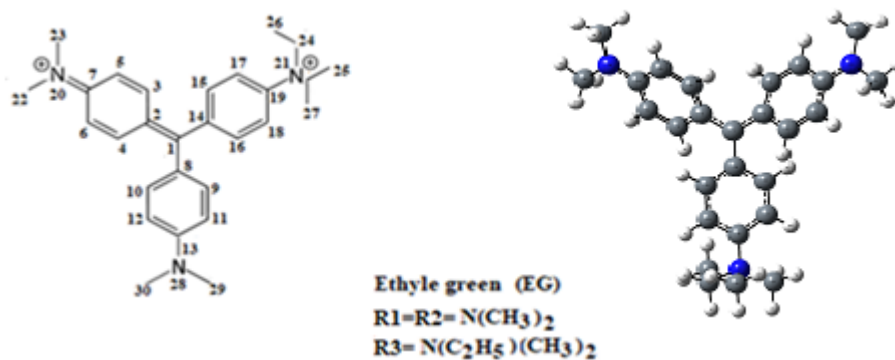


Figure III-03: La géométrie optimisée de la molécule (Vert d'éthyle EG^{2+}).

Tableau III.01: Les Paramètres structuraux des géométries optimisées (longueurs de liaisons (Å) et angles (°) des trois colorants calculés à l'état isolé et en solvant avec la base 6-31G (d) et les huit fonctionnelles (PBE, BP86, B3LYP, M06, PBE0, CAM-B3LYP, ω B97-XD)

Bonds	PBE			BP86			B3LYP			PBE0		
	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺
C₁-C₂	1.440	1.439	1.436	1.441	1.440	1.437	1.434	1.433	1.428	1.428	1.428	1.423
C₁-C₈	1.473	1.473	1.485	1.474	1.475	1.487	1.472	1.473	1.488	1.466	1.466	1.481
C₁-C₁₄	1.440	1.439	1.436	1.441	1.440	1.437	1.434	1.433	1.428	1.428	1.428	1.423
C₆-C₇	1.432	1.434	1.435	1.433	1.435	1.436	1.427	1.430	1.431	1.423	1.426	1.428
C₃-C₅	1.382	1.381	1.379	1.382	1.382	1.380	1.374	1.374	1.371	1.371	1.370	1.367
C₈-C₉	1.419	1.418	1.415	1.420	1.419	1.416	1.411	1.411	1.407	1.407	1.407	1.403
C₁₂-C₁₃	1.404	1.404	1.401	1.405	1.404	1.402	1.397	1.397	1.394	1.394	1.394	1.390
C₁₄-C₁₅	1.431	1.430	1.434	1.431	1.431	1.435	1.425	1.425	1.430	1.421	1.420	1.425
C₁₈-C₁₉	1.432	1.434	1.436	1.433	1.435	1.436	1.427	1.430	1.432	1.423	1.426	1.428
C₇-N₂₀	1.363	1.366	1.358	1.365	1.367	1.359	1.356	1.359	1.349	1.349	1.351	1.342
C₁₉-N₂₁	1.363	1.366	1.358	1.365	1.367	1.359	1.356	1.359	1.349	1.349	1.351	1.342
C₁₃-N₂₈	-	-	1.513	-	-	1.515	-	-	1.509	-	-	1.496
Angles	MG⁺	BG⁺	EG²⁺	MG⁺	BG⁺	EG²⁺	MG⁺	BG⁺	EG²⁺	MG⁺	BG⁺	EG²⁺
C₈C₁C₁₄	119.14	119.19	118.96	119.16	119.21	118.96	119.10	119.13	118.66	119.09	119.13	118.73
C₂C₁C₈	119.14	119.16	118.73	119.16	119.18	118.71	119.10	119.09	118.49	119.09	119.08	118.55
C₂C₁C₁₄	121.70	121.63	122.30	121.68	121.59	122.31	121.79	121.77	122.83	121.80	121.78	122.71
C₁C₈C₉	120.76	120.76	121.21	120.76	120.76	121.21	120.75	120.74	121.16	120.63	120.64	121.04
C₁C₁₄C₁₆	121.37	121.57	122.08	121.38	121.59	122.08	121.49	121.67	122.07	121.36	121.54	121.99
C₁C₂C₄	121.37	121.65	121.99	121.38	121.67	121.99	121.49	121.73	122.00	121.36	121.59	121.93
C₁C₁₄C₁₅	122.20	122.29	121.72	122.19	122.28	121.73	122.23	122.34	121.95	122.11	122.23	121.76
C₁C₂C₃	122.20	122.22	121.79	122.19	122.19	121.80	122.23	122.29	121.99	122.11	122.18	121.83
C₈C₉C₁₁	120.62	120.64	121.33	120.63	120.64	121.33	120.63	120.63	121.25	120.50	120.52	121.13
C₁₄C₁₆C₁₈	122.10	122.22	122.22	122.09	122.22	122.22	122.17	122.30	122.33	122.05	122.18	122.20
C₂C₄C₆	122.10	122.22	122.21	122.09	122.22	122.21	122.17	122.30	122.32	122.05	122.18	122.20

Bonds	M06			M06-2X			CAMB3LYP			ωD97-XD		
	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺
C₁-C₂	1.427	1.426	1.420	1.426	1.426	1.420	1.426	1.425	1.419	1.426	1.424	1.418
C₁-C₈	1.462	1.464	1.479	1.470	1.471	1.486	1.470	1.470	1.487	1.469	1.470	1.486
C₁-C₁₄	1.427	1.426	1.420	1.427	1.426	1.420	1.426	1.426	1.419	1.426	1.426	1.418
C₆-C₇	1.421	1.424	1.426	1.426	1.428	1.430	1.423	1.425	1.428	1.424	1.427	1.430
C₃-C₅	1.370	1.369	1.366	1.370	1.369	1.366	1.368	1.368	1.364	1.370	1.368	1.366
C₈-C₉	1.406	1.405	1.401	1.405	1.405	1.402	1.404	1.404	1.400	1.405	1.404	1.400
C₁₂-C₁₃	1.393	1.392	1.389	1.394	1.394	1.390	1.391	1.391	1.388	1.393	1.393	1.389
C₁₄-C₁₅	1.419	1.419	1.424	1.422	1.421	1.427	1.420	1.419	1.425	1.420	1.420	1.426
C₁₈-C₁₉	1.421	1.424	1.426	1.426	1.428	1.431	1.423	1.425	1.428	1.424	1.427	1.430
C₇-N₂₀	1.352	1.354	1.345	1.347	1.349	1.338	1.349	1.351	1.341	1.350	1.351	1.341
C₁₉-N₂₁	1.352	1.354	1.345	1.347	1.349	1.338	1.349	1.351	1.341	1.350	1.351	1.341
C₁₃-N₂₈	-	-	1.498	-	-	1.497	-	-	1.500	-	-	1.499
Angles	MG⁺	BG⁺	EG²⁺	MG⁺	BG⁺	EG²⁺	MG⁺	BG⁺	EG²⁺	MG⁺	BG⁺	EG²⁺
C₈C₁C₁₄	119.26	119.17	118.64	118.95	118.94	118.52	119.05	119.05	118.52	118.98	118.73	118.34
C₂C₁C₈	119.26	119.10	118.38	118.95	119.00	118.42	119.05	118.99	118.43	118.98	119.24	118.53
C₂C₁C₁₄	121.47	121.71	122.96	122.10	122.05	123.04	121.89	121.94	123.04	122.03	122.02	123.11
C₁C₈C₉	120.64	120.70	120.96	120.47	120.43	120.81	120.60	120.60	120.96	120.49	120.23	120.81
C₁C₁₄C₁₆	121.59	121.54	121.91	121.17	121.35	121.89	121.45	121.60	122.01	121.27	121.31	121.85
C₁C₂C₄	121.59	121.68	121.77	121.17	121.41	121.83	121.45	121.63	121.99	121.27	121.57	121.86
C₁C₁₄C₁₅	121.92	122.28	121.88	122.11	122.21	121.72	122.12	122.26	121.89	122.06	122.27	121.83
C₁C₂C₃	121.92	122.14	121.98	122.11	122.16	121.76	122.12	122.23	121.91	122.06	122.08	121.75
C₈C₉C₁₁	120.52	120.54	121.08	120.35	120.39	120.93	120.50	120.50	121.07	120.36	120.37	120.93
C₁₄C₁₆C₁₈	122.01	122.15	122.20	122.04	122.16	122.18	122.11	122.24	122.30	122.00	122.10	122.18
C₂C₄C₆	122.01	122.18	122.23	122.04	122.16	122.18	122.11	122.24	122.29	122.00	122.12	122.13

III-3 L'ANALYSE TOPOLOGIQUE AIM

Introduction :

Un modèle de chimie quantique couramment utilisé pour décrire la liaison chimique du système étudié est l'AIM (Atoms-In-Molecules). Le modèle est basé sur l'étude de la distribution des électrons dans l'espace et de la topologie de la densité électronique. Le but de cette méthode est de mieux comprendre la nature des interactions non covalentes présentes au sein du système moléculaire, ainsi que les forces des liaisons d'hydrogène et les différentes propriétés topologiques et énergétiques.

Les détails évoqués précédemment dans l'analyse AIM (*chapitre II*), montrent clairement que la topologie de la densité électronique à l'origine dépend de la détermination des différents points critiques PC (*Critical point*), tels que RCP, NCP, CCP et BCP, et les points critiques BCP (3, -1) (*Bond critical point*) obtenus, fournit plusieurs informations sur la nature et la dureté de la liaison, mais aussi sur les régions d'interactions probables. Les travaux de I. Rosa et al. ²⁰, sont parvenus, à travers un ensemble de descripteurs, à classifier les types d'interactions chimiques d'une manière assez précise. Ils ont proposé une interprétation de la liaison chimique à partir des valeurs de la densité $\rho(r)$, de son Laplacien de l'électron $\nabla^2(\rho(r))$, la densité de l'énergie totale $H(r)$, l'énergie cinétique $G(r)$, le potentiel $V(r)$ et l'énergie de liaison $E_{\text{liaison}} = V(r)/2$ ²¹.

L'objectif principal dans la présente partie de ce chapitre est d'établir une analyse restreinte sur ces interactions, ainsi que sur leurs impacts par rapport aux propriétés structurales et électroniques pour ce genre de composés Triphénylméthane (TPM). Nous aspirons arriver à une prédiction qui soit bien orientée et le plus possible correcte sur le chemin réactionnel concernant la dégradation (la dégradation par hydrolyse). Nous exposons par la suite les interactions électrophiles et nucléophiles, la finalité étant de connaître les régions d'attaque confrontées.

Résultats et discussion :

L'analyse topologique AIM pour les colorants (MG⁺, BG⁺ et EG⁺²) a été effectuée par le logiciel ADF (Amsterdam density functional) ²² (calcul et visualisation), à partir des géométries optimisées au niveau B3LYP/6-31g (d) à l'état gazeux et en solvant (l'eau) (*voir la figure III-04*). Les valeurs des grandeurs topologiques sur ces points critiques (BCPs) sont répertoriées dans le *tableau III.02*.

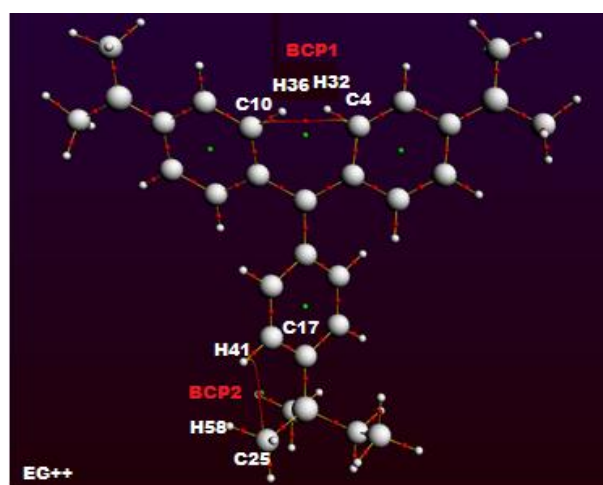
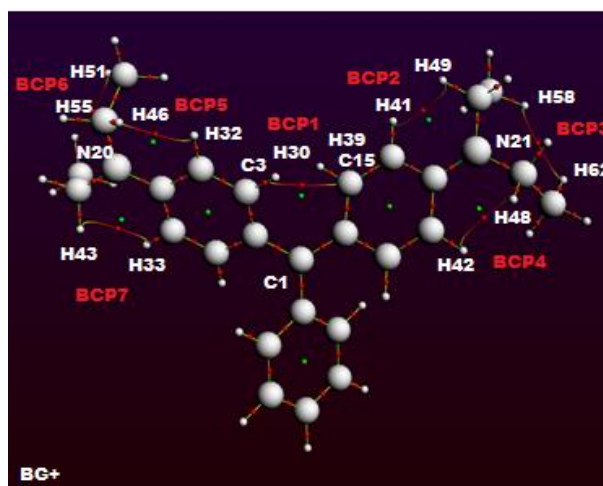
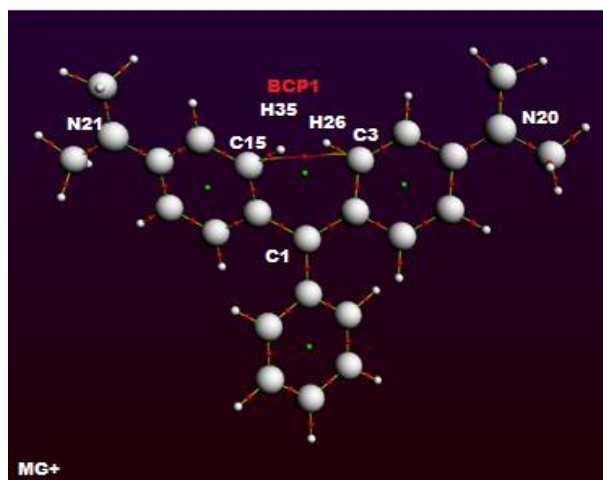


Figure III-04 : Représentation graphique de l'analyse AIM des points critiques (BCPs en rouge et RCPs en vert) de MG⁺, BG⁺ et EG²⁺ calculés au niveau B3LYP/6-31G(d).

Tableau III-02 : Les paramètres topologiques (u.a) des points critiques BCPs des colorants MG⁺, BG⁺ et EG⁺² calculés au niveau B3lyp 6-31(d).

Points Critiques BCPs	d(A°)	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	V	G	H	V /G	V /2G	E (Kcal/mol)
MG⁺									
BCP1 C₃..C₁₅	3.045	0.0151	0.0552	0,0049	0,0041	0.0019	1,1941	0,597	1,537
BG⁺									
BCP1 C₁₅..H₃₀	2.620	0.0124	0.0480	0,0043	0,0034	0.0020	1,2580	0,629	1,349
BCP2 H₄₁..H₄₉	2.048	0.0157	0.0593	0,0052	0,0044	0.0020	1,1841	0,592	1,631
BCP3 H₅₈..H₆₂	2.488	0.0047	0.0167	0,0016	0,0011	0.0010	1,4622	0,731	0,502
BCP4 H₄₂..H₄₈	2.049	0.0155	0.0584	0,0051	0,0043	0.0020	1,1875	0,593	1,600
BCP5 H₃₂..H₄₆	2.040	0.0156	0.0581	0,0051	0,0043	0.0020	1,1833	0,591	1,600
BCP6 H₅₁..H₅₅	2.442	0.0046	0.0163	0,0015	0,0011	0.0010	1,4660	0,733	0,471
BCP7 H₃₃..H₄₃	2.041	0.0157	0.0593	0,0052	0,0044	0.0020	1,1841	0,592	1,631
EG⁺²									
BCP1 C₄..C₁₀	3.027	0.0125	0.0485	0,0043	0,0035	0.0020	1,2550	0,627	1,349
BCP2 C₂₅..H₄₁	3.849	0.0149	0.0670	0,0059	0,0049	0.0025	1,2151	0,607	1,851

Pour toutes les interactions existantes au niveau des trois composés, l'évaluation topologique montre trois catégories d'interactions possibles :

- ✓ Des interactions du type C...C aux points critiques *BCP1* (*figure III-04*) se situant relativement dans l'intervalle proposé. Dans le cas de MG⁺ (*BCP1* (C₃...C₁₅)) et EG⁺² (*BCP1* (C₄...C₁₀)), ces interactions sont du type Van Der Waals de faible densité et qui apparaissent entre deux anneaux substitués à une distance interatomique maximale similaire $d_{c-c} \approx 3\text{Å}$.
- ✓ Le deuxième type d'interactions rencontrées lors de cette analyse AIM, est les interactions C ± H aux points critiques *BCP1* dans le cas de BG⁺ (C₁₅±H₃₀) et *BCP2* pour le EG⁺² (C₂₅±H₄₁). Ce type correspond aux distances interatomiques 2.62Å et 3.849Å, respectivement. D'après les valeurs de la densité $\rho(r) > 0$ et le Laplacien $\nabla^2(\rho(r)) > 0$ mentionnés dans le *tableau III-02*, on peut dire que ces interactions correspondent toujours aux interactions de Van Der Waals qui conduisent à des forces attractives entre l'atome C et le proton H adjacent, et l'énergie pour ce type d'interaction atteint une valeur max $E_{C_{25}-C_{41}}=1.851$ Kcal/mol ; cette attraction est due à la délocalisation de la densité électronique et au transfert de charges vers le carbone central C₁, ce qui augmente la charge de C₁₅ et C₂₅.

- ✓ La troisième catégorie concernant les interactions H...H qui ont été observées uniquement chez le colorant BG⁺. Ainsi, les distances correspondantes sont incluses dans l'intervalle [2.04-2.62] Å.

On constate d'après les paramètres topologiques et l'analyse des charges des hydrogènes liés, que ces interactions sont totalement différentes aux interactions dihydrogène (H±H), il semblerait donc qu'il existe d'autres types d'interactions électrostatiques, considérées comme étant des interactions stériques répulsives se produisant entre une paire d'atomes H de mêmes charge. Elles correspondent à des énergies relativement faibles variées entre 0.471 Kcal et 1.631 Kcal : dépendamment de la distance interatomique H...H, où on remarque que ces énergies atteignent des valeurs assez élevées pour des distances courtes (E= 1.631 Kcal, d= 2.041Å).

En bref, cette analyse topologique, qui a été réalisée sur nos systèmes d'une manière générale, nous mène aux conclusions suivantes :

- 1- Pour les trois colorants à l'état isolé et en solvant, les valeurs de la densité électronique $\rho(r)$ aux points critiques BCPs sont relativement faibles et variées dans l'intervalle [0.0046-0.0157] u.a, alors que les valeurs de Laplacien correspondantes $\nabla^2(\rho(r)) > 0$ sont incluses dans l'intervalle [0.0163-0.0670] u.a, ce qui montre que la densité n'est pas localement concentrée, mais qu'elle est diluée par rapport au voisinage de ce point.
- 2- Le critère qui nous montre que l'interaction est non covalente et de type Van der Waals est le rapport $|V|/G$, où les valeurs trouvées de $|V|/G > 1$ varient entre 1.183 et 1.466. Cependant, le calcul des différents paramètres ($\rho(r) < 0.1$, $\nabla^2(\rho(r)) > 0$ et $|V|/2G \leq 1$) sur les colorants TPM aux points critiques BCPs, indique que ces interactions sont des interactions de type donneurs -accepteurs sans partage d'électron.
- 3- La combinaison du Laplacien $\nabla^2(\rho(r))$ et la densité de l'énergie totale $H(r)$ permet de soulever une remarque intéressante sur la rigidité de l'interaction, cette alternative qui a été proposée par I. Rozas et al ²³ pour évaluer la rigidité de l'interaction, nous a permis de constater que les liaisons d'hydrogènes de nos systèmes (triphénylméthanes) sont faibles ($\nabla^2(\rho(r)) < 0$ et $H(r) > 0$).

III-4 L'ANALYSE DES CHARGES MPA et NPA

Résultats et discussion :

La distribution de la charge électronique dans une molécule peut également être utilisée pour prédire certaines propriétés physicochimiques, telles que la structure électronique, le moment dipolaire, la polarisabilité et la réactivité chimique, etc. Ces prédictions sont souvent

basées sur l'analyse de la densité électronique à différents sites moléculaires, qui peuvent être associés à des réactions spécifiques ou à des interactions intermoléculaires.

Dans la méthode MPA (*Mulliken Population Analysis*), la charge est répartie en fonction des orbitales atomiques, on suppose que les OAs sont bien définies et que les électrons sont liés à un atome spécifique.

Cette approche peut conduire à des résultats plus au moins précis que d'autres méthodes, notamment lorsque les orbitales atomiques se recouvrent.

Cependant, pour la méthode NPA (*Natural Population Analysis*), la charge est répartie en fonction des orbitales moléculaires naturelles OMs qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Cette méthode est plus cohérente avec la description des électrons dans les molécules et peut donner des résultats plus précises et plus fiables.

Concernant les trois colorants à base de triphénylméthane (MG⁺, BG⁺ et EG²⁺), les valeurs des charges atomiques obtenues par l'analyse populationnelles via MPA et NPA suivant les huit fonctionnelles sont rapportés dans *les tableaux III-03 et III-04*.

La distribution des charges atomiques par la méthode MPA et la méthode NPA pour les différentes structures de nos composés est représentée sur *la figure III-05*.

Tableau III-03: Les charges atomiques de MG⁺, BG⁺ et EG²⁺ obtenues par l'analyse de population MPA avec les huit fonctionnelles et la base 6-31G(d)

Atomes	PBE			BP86			B3LYP			PBE0		
	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺
C ₁	0.0001	-0.002	-0.012	-0.009	-0.010	-0.021	0.016	0.014	-0.003	0.098	0.055	0.0002
C ₂	0.092	0.092	0.097	0.103	0.103	0.108	0.086	0.087	0.096	0.033	0.033	0.042
C ₇	0.375	0.374	0.378	0.378	0.377	0.381	0.393	0.393	0.397	0.397	0.380	0.385
C ₈	0.049	0.052	0.071	0.060	0.063	0.080	0.056	0.053	0.067	0.001	0.001	0.013
C ₁₃	-0.122	-0.122	0.269	-0.124	-0.124	0.273	-0.114	-0.114	0.281	-0.151	-0.121	0.274
C ₁₄	0.092	0.091	0.099	0.103	0.103	0.111	0.086	0.086	0.098	0.033	0.033	0.044
C ₁₉	0.375	0.374	0.378	0.378	0.376	0.381	0.393	0.393	0.397	0.397	0.379	0.385
N ₂₀	-0.425	-0.418	-0.419	-0.425	-0.420	-0.420	-0.464	-0.468	-0.458	-0.500	-0.416	-0.420
N ₂₁	-0.425	-0.418	-0.419	-0.425	-0.420	-0.420	-0.464	-0.468	-0.458	-0.500	-0.416	-0.420
N ₂₈	-	-	-0.428	-	-	-0.428	-	-	-0.463	-	-	-0.426
Atomes	M06			M06-2x			CAM-B3LYP			ωBD97X-D		
	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺
C ₁	0.012	0.010	-0.008	0.061	0.061	0.042	0.044	0.042	0.023	0.056	0.053	0.035
C ₂	0.075	0.076	0.090	0.020	0.021	0.031	0.063	0.064	0.074	0.037	0.041	0.048
C ₇	0.391	0.386	0.395	0.374	0.367	0.377	0.391	0.390	0.395	0.397	0.395	0.401
C ₈	0.043	0.041	0.047	0.007	0.006	0.007	0.033	0.034	0.047	0.014	0.016	0.027
C ₁₃	-0.140	-0.141	0.277	0.147	0.148	0.245	-0.119	-0.119	0.273	-0.150	-0.150	0.272
C ₁₄	0.075	0.078	0.092	0.020	0.020	0.031	0.063	0.064	0.075	0.037	0.036	0.048
C ₁₉	0.391	0.386	0.395	0.374	0.367	0.377	0.391	0.390	0.395	0.397	0.395	0.400
N ₂₀	-0.466	-0.461	-0.460	-0.516	-0.499	-0.510	-0.468	-0.470	-0.462	-0.489	-0.482	-0.482
N ₂₁	-0.466	-0.461	-0.460	-0.516	-0.499	-0.510	-0.468	-0.470	-0.462	-0.489	-0.483	-0.483
N ₂₈	-	-	-0.481	-	-	-0.509	-	-	-0.463	-	-	-0.476

Tableau III-04 : Les charges atomiques de MG⁺, BG⁺ et EG⁺² obtenues par l'analyse de population NPA avec les huit fonctionnelles et la base 6-31G(d).

	PBE			BP86			B3LYP			PBE0		
Atomes	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺
C ₁	0.106	0.101	0.067	0.107	0.102	0.067	0.142	0.137	0.098	0.147	0.103	0.068
C ₂	-0.112	-0.113	-0.106	-0.112	-0.113	-0.106	-0.129	-0.130	-0.122	-0.138	-0.114	-0.107
C ₇	0.207	0.210	0.214	0.209	0.212	0.216	0.240	0.244	0.249	0.242	0.210	0.215
C ₈	-0.095	-0.095	-0.056	-0.095	-0.094	-0.055	-0.103	-0.101	0.057	-0.109	-0.094	-0.055
C ₁₃	-0.202	-0.203	0.119	-0.201	-0.202	0.120	-0.189	-0.191	0.126	-0.198	-0.203	0.116
C ₁₄	-0.112	-0.113	-0.106	-0.112	-0.113	-0.106	-0.129	-0.130	-0.123	-0.138	-0.114	-0.108
C ₁₉	0.207	0.210	0.214	0.209	0.212	0.216	0.240	0.243	0.249	0.242	0.210	0.215
N ₂₀	-0.345	-0.350	-0.321	-0.350	-0.355	-0.327	-0.381	-0.388	-0.359	-0.381	-0.345	-0.316
N ₂₁	-0.345	-0.350	-0.321	-0.350	-0.356	-0.327	-0.381	-0.388	-0.359	-0.381	-0.345	-0.316
N ₂₈	-	-	-0.280	-	-	-0.284	-	-	-0.299	-	-	-0.276
	M06			M06-2X			CAM-B3LYP			ωBD97X-D		
Atomes	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺	MG ⁺	BG ⁺	EG ²⁺
C ₁	0.165	0.159	0.116	0.170	0.167	0.151	0.185	0.180	0.137	0.191	0.186	0.143
C ₂	-0.142	-0.142	-0.139	-0.155	-0.154	-0.152	-0.156	-0.156	-0.150	-0.161	-0.161	-0.155
C ₇	0.262	0.266	0.273	0.259	0.262	0.267	0.263	0.267	0.275	0.263	0.268	0.276
C ₈	-0.109	-0.107	-0.058	-0.110	-0.109	-0.087	-0.115	-0.113	-0.063	-0.118	-0.116	-0.067
C ₁₃	-0.183	-0.191	0.134	-0.209	-0.210	0.144	-0.191	-0.193	0.129	-0.196	-0.198	0.130
C ₁₄	-0.142	-0.142	-0.134	-0.156	-0.155	-0.152	-0.156	-0.156	-0.150	-0.161	-0.161	-0.156
C ₁₉	0.262	0.267	0.274	0.259	0.261	0.267	0.263	0.267	0.275	0.263	0.267	0.275
N ₂₀	-0.407	-0.416	-0.385	-0.400	-0.408	-0.390	-0.395	-0.402	-0.373	-0.400	-0.405	-0.378
N ₂₁	-0.407	-0.416	-0.386	-0.400	-0.409	-0.314	-0.395	-0.402	-0.374	-0.400	-0.407	-0.379
N ₂₈	-	-	-0.322	-	-	-0.391	-	-	-0.298	-	-	-0.301

Les résultats de l'analyse des charges atomiques obtenus pour les trois colorants à base de triphénylméthane (MG⁺, BG⁺ et EG⁺²) sont très cohérents et fiables. En effet, les valeurs obtenues par les deux méthodes d'analyse populationnelle (MPA et NPA) ainsi que les différentes fonctionnelles utilisées ont montré la même tendance. Les atomes de carbone C₇ et C₁₉ liés par les atomes d'azote N₂₀ et N₂₁ sont les plus chargés positivement, et ce pour les trois colorants.

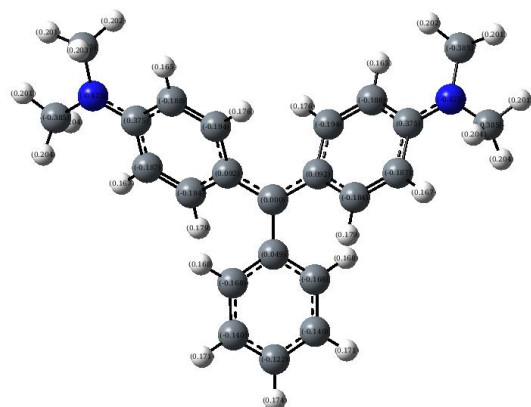
Cependant, les valeurs maximales de charge positive ont été observées pour le colorant EG⁺², où ces valeurs atteignent des niveaux élevés de 0.400e pour MPA et 0.275e pour NPA (obtenus selon les fonctionnelles CamB3lyp et WB97-XD respectivement). Il convient de mentionner aussi que la charge du centre C₁ est généralement la plus faible, de plus, la charge positive minimale a été observée couramment au centre électrophile C₁ du colorant EG⁺². Concernant la charge négative, les atomes d'azote N₂₀, N₂₁ et N₂₈ sont les plus chargés négativement pour les trois colorants. La valeur maximale de charge négative a été remarquée pour les atomes N₂₀ et N₂₁ du colorant MG⁺ et BG⁺ (-0.516e pour MPA et -0.416e pour NPA obtenus selon les fonctionnelles M06-2X et M06 respectivement). L'analyse des tableaux III-03 et III-04 montre également que les fonctionnelles à séparation de longue portée LRC donnent toujours des valeurs de charge atomique assez élevées, que ce soit par la méthode MPA ou NPA.

CHAPITRE III ETUDE STRUCTURALE ET SPECTROSCOPIQUE DES COLORANTS TPM

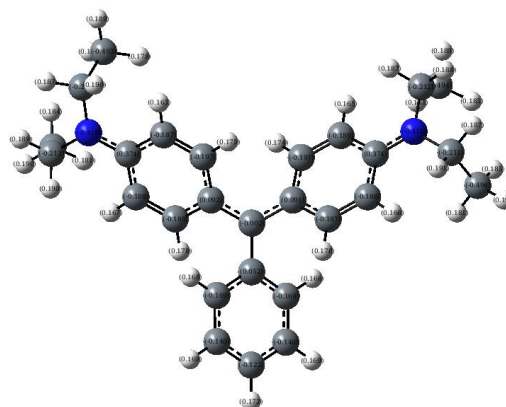
De plus, la variation de cette charge atomique pour les trois colorants suit l'ordre de fonctionnelles suivant: PBE < BP86 < PBE0 < 06M < CamB3lyp < WB97-XD < M06-2x. Cette information est importante pour avoir la fonctionnelle la plus appropriée pour l'étude des propriétés des colorants à base de triphénylméthane.

MPA CHARGES

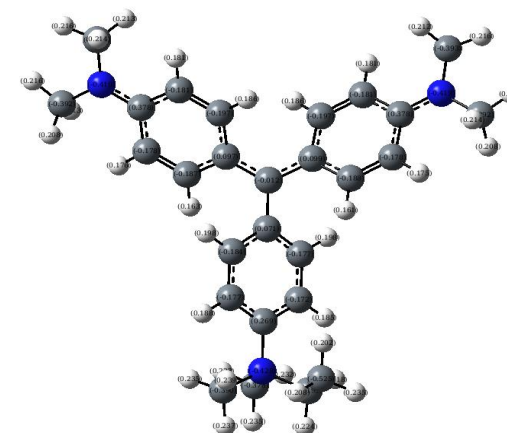
MG⁺



BG⁺



EG⁺²



NPA CHARGES

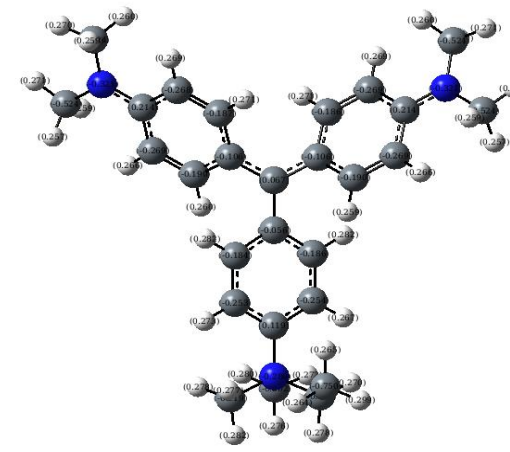
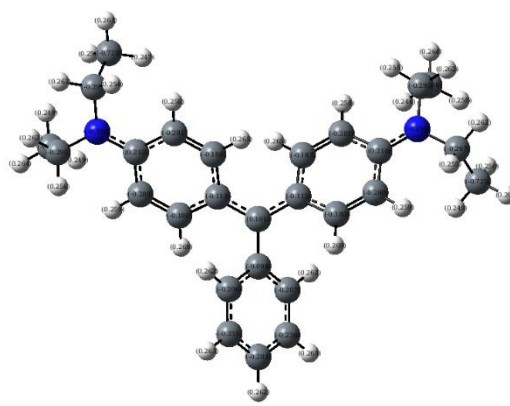
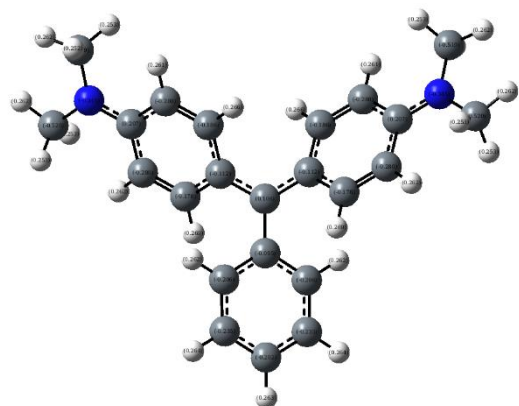


Figure III-05 : La distribution des charges atomiques obtenues par la population MPA et NPA des composés MG⁺, BG⁺ et EG⁺²
(Exemple: calcul de charges (PBE/6-31G(d)) à l'état gazeux).

III-5 LES PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES (LA SPECTROSCOPIE UV-VIS)

III-5-1 Introduction :

La spectroscopie d'absorption électronique représente les transitions électroniques résultant de l'absorption de la lumière ou des UV. Dans le cas d'absence d'un rayonnement, tous les électrons d'une molécule occupent les niveaux d'énergie les plus bas, et la molécule est dans son état fondamental (état relaxé). L'interaction de ce rayonnement et la molécule cible change l'environnement électronique et conduit à des transitions aux états excités (états non relaxés). L'écart énergétique entre l'état relaxé et non relaxé correspond aux longueurs d'ondes des transitions et dépend couramment de la nature du système étudié (type de liaisons, substituants et fonctions).

Dans le but de déterminer la nature de ces transitions électroniques et faire reproduire les spectres expérimentaux réalisés, la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) (à partir des géométries à l'état fondamental et à l'aide de différentes fonctionnelles) a été employée pour obtenir les spectres électroniques théoriques des colorants triphénylméthanes TPM étudiés. Le choix de la gamme de fonctionnelles GGA globale, GGA hybrides et les fonctionnelles à séparation à longue portée LRC, nous permet d'une part d'examiner et d'évaluer les spectres UV-VIS et d'avoir les meilleures approches théoriques qui répondent aux données expérimentales. D'autre part, elle donne un aperçu sur l'aspect qualitatif spectrale de nos colorants, ce qui nous aide par la suite à obtenir plusieurs détails sur le chemin réactionnel proposé (le mécanisme de dégradation par hydrolyse).

III-5-2 LA SPECTROSCOPIE UV-VIS DES COLORANTS TPM

Résultats et discussion :

Nous visons à comparer les spectres de nos composés à ceux issus de l'expérience, les spectres théoriques obtenus sont alors calculés en solvant (l'eau), en se basant sur le modèles C-PCM. En outre, pour définir le modèle qui soit le plus approprié et comprendre l'influence du solvant sur le déplacement des longueurs d'ondes et à la fois sur l'intensités, nous procédons par ajouter le deuxième modèle de solvation SMD. Notons que les colorants étudiés sont des chromophores liés par des groupements saturés (Groupements auxochromes).

Les énergies d'excitations verticales, les maximas d'absorption λ (nm) et la force de l'oscillateur (f), ainsi que les orbitales impliquées dans les transitions et leurs contributions sont répertoriées dans le *tableau III-05* pour les trois colorants cationiques à coque fermée et au niveau 6-31G(d) à huit niveaux de théorie.

Comme on le sait, pour la plupart des systèmes étudiés, la longueur d'onde théorique n'est que la première transition, avec une force d'oscillateur significative ²⁴⁻³⁰, grâce à un couplage vibronique important, la première transition avec une faible force d'oscillation domine et s'avère visible.

Pour les trois colorants étudiés ici, les transitions de l'HOMO à la LUMO sont des transitions singulet-singulet avec des contributions majeures comprises entre 96% et 100%.

Les spectres d'absorption ultraviolets-visibles théoriques des trois colorants cationiques obtenus aux mêmes niveaux de théorie sont représentés sur les figures III-06-III-08. A partir des géométries de l'état fondamental, on constate que les bandes principales (λ_{\max} (nm)) des colorants TPM (MG⁺, BG⁺ et EG²⁺) apparaissent dans la région visible. Ces spectres électroniques possèdent des affinités dans les formes et les positions des bandes (voir figures III-06-III-08 et tableau III-05).

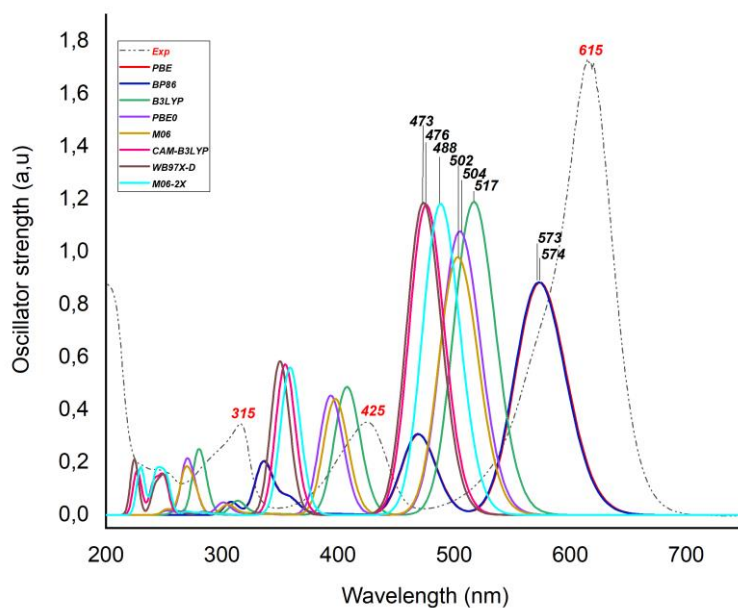


Figure III-06 : Le spectre expérimental et théorique UV-VIS du colorant MG⁺ calculé en solvant (modèle C-PCM) au niveau 6-31G(d) à huit fonctionnelles (FWHM = 0.195 eV).

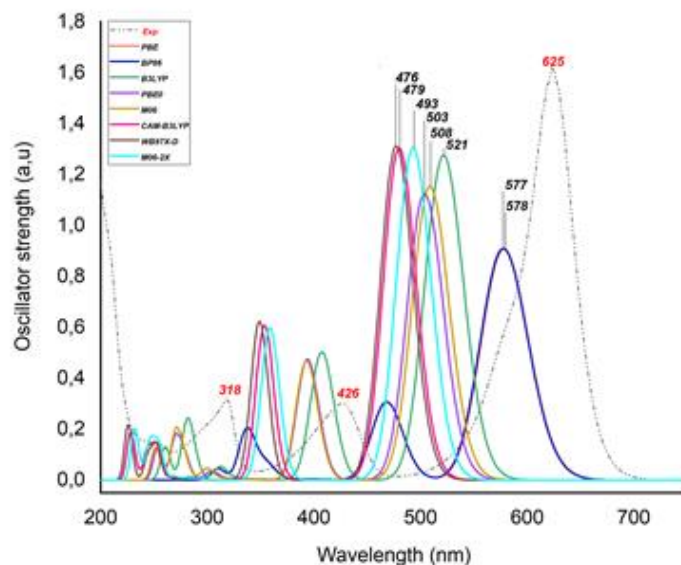


Figure III-07 : Le spectre expérimental et théorique UV-VIS du colorant BG⁺ calculé en solvant (modèle C-PCM) au niveau 6-31G (d) à huit fonctionnelles (FWHM = 0.195 eV).

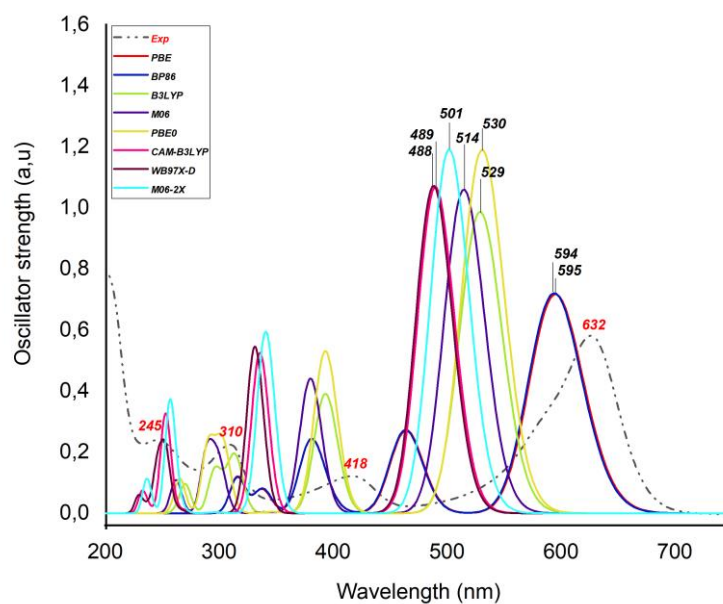


Figure III-08 : Le spectre expérimental et théorique UV-VIS du colorant EG⁺² calculé en solvant (modèle C-PCM) au niveau 6-31G (d) à huit fonctionnelles (FWHM = 0.227eV).

CHAPITRE III ETUDE STRUCTURALE ET SPECTROSCOPIQUE DES COLORANTS TPM

Tableau III-05 : Les longueurs d'onde λ_{\max} (nm), la force de l'oscillateur f (u.a) et les orbitales impliquées dans les transitions pour les trois colorants MG⁺, BG⁺ et EG²⁺ calculées au niveau 6-31G(d) à huit fonctionnelles (modèle C-PCM, nombre d'état=20).

Colorant	Fonc	λ_{\max} (nm)	f	Transitions H=HOMO, L=LUMO (%)	Fonc	λ_{\max} (nm)	f	Transitions H=HOMO, L=LUMO (%)
MG ⁺	PBE	574	0.8487	H→L (100%)	M06	502	0.9882	H→L (100%)
		469	0.2939	H-1→L (95%)		397	0.4440	H-1→L (96%)
		335	0.1755	H→L+2 (96%)		268	0.1559	H→L+2 (90%)
	BP86	573	0.8494	H→L (100%)	M06-2X	488	1.1359	H→L (98%)
		468	0.2957	H-1→L (95%)		358	0.5381	H-1→L (94%)
		334	0.1746	H→L+2 (96%)		243	0.1474	H→L+2 (46%) H→L+4 (32%)
	B3LYP	517	1.0004	H→L (100%)	CAM-B3LYP	476	1.1319	H→L (97%)
		407	0.4094	H-1→L (97%)		354	0.5498	H-1→L (87%)
		278	0.1672	H→L+2 (96%)		249	0.1359	H→L+1 (69%)
	PBE0	504	1.0356	H→L (100%)	ω B97X-D	473	1.1398	H→L (96%)
		393	0.4355	H-1→L (97%)		349	0.5609	H-1→L (89%)
		268	0.1715	H→L+2 (94%)		250	0.1326	H→L+1 (65%)
BG ⁺	PBE	578	0.9177	H→L (100%)	M06	503	1.0803	H→L (100%)
		468	0.3088	H-1→L (95%)		393	0.4564	H-1→L (97%)
		336	0.1847	H→L+2 (96%)		270	0.1516	H-1→L+2 (89%)
	BP86	577	0.9181	H→L (100%)	M06-2X	493	1.2108	H→L (96%)
		467	0.3106	H-1→L (95%)		358	0.5552	H-1→L (94%)
		336	0.1840	H→L+2 (96%)		246	0.1342	H→L+2 (46%) H→L+4 (32%)
	B3LYP	521	1.0730	H→L (100%)	CAM-B3LYP	479	1.2091	H→L (97%)
		407	0.4225	H-1→L (97%)		353	0.5635	H-1→L (92%)
		280	0.1723	H→L+2 (94%)		251	0.1242	H→L+1 (71%)
	PBE0	508	1.1085	H→L (100%)	ω B97X-D	476	1.2177	H→L (96%)
		392	0.4504	H-1→L (95%)		348	0.5776	H-1→L (89%)
		270	0.1740	H→L+2 (96%)		252	0.1235	H→L+1 (66%)
EG ²⁺	PBE	595	0.7764	H→L (100%)	M06	514	1.0186	H→L (100%)
		464	0.2947	H-1→L (94%)		380	0.4239	H-1→L (96%)
		378	0.2011	H→L+1 (21%) H→L+2 (76%)		299	0.1488	H→L+1 (97%)
	BP86	594	0.7798	H→L (100%)	M06-2X	501	1.1446	H→L (98%)
		463	0.2952	H-1→L (94%)		340	0.5718	H-1→L (95%)
		378	0.1985	H→L+1 (20%) H→L+2 (76%)		258	0.1507	H→L+1 (84%)
	B3LYP	529	0.9959	H→L (100%)	CAM-B3LYP	489	1.1569	H→L (97%)
		393	0.3949	H-1→L (96%)		335	0.5688	H-1→L (94%)
		314	0.1472	H→L+1 (87%)		250	0.1632	H→L+1 (49%) H→L+2 (32%)
	PBE0	530	1.0007	H→L (100%)	ω B97X-D	488	1.1602	H→L (96%)
		393	0.4465	H-1→L (97%)		331	0.5912	H-1→L (89%)
		302	0.1800	H→L+1 (98%)		245	0.1679	H→L+1 (48%) H→L+2 (11%)

On note que pour tous les composés, les longueurs d'onde d'absorption obéissent systématiquement à la tendance : PBE > BP86 > B3LYP > PBE0 > M06 > M06-2X > CAM-B3LYP > ω B97X-D. Cela peut être résumé selon la classe des fonctionnelles tel que : GGA > hybrides > fonctionnelles à séparation de long portée. Ceci confirme que le rapport d'échange exact plus grand à l'intermédiaire r_{12} qui conduit à la plus petite λ_{\max} calculée comme déjà montré dans la référence **31**. Dans plusieurs études **32-34**, PBE0 donne λ_{\max} en très bon accord avec les tendances expérimentales pour les colorants à courte longueur d'onde. Dans notre étude, la fonctionnelle GGAs donne la plus grande λ_{\max} . Cela pourrait être lié au fait que nos colorants sont cationiques.

Les positions de la bande prédite pour les trois colorants sont comparées aux spectres expérimentaux réalisés dans notre laboratoire ou dans la littérature (*voir les figures S-01-S-03, données supplémentaires*). Pour le colorant vert de malachite MG^+ , les λ_{\max} calculés avec huit fonctionnelles citées dans le tableau III-06 sont comparés au spectre expérimental ($\lambda_{\max} = 615\text{nm}$, *figure S-01*). L'analyse du *tableau III-06* montre que toutes les valeurs de λ_{\max} calculées sont sous-estimées par rapport aux résultats expérimentaux. (Les plus grandes différences sont, respectivement, de 139 nm et 142 nm pour CAM-B3LYP et ω B97X-D).

Pour le colorant vert brillant BG^+ , les λ_{\max} calculées de la même façon et les mêmes fonctionnelles sont comparées toujours aux résultats expérimentaux, où $\lambda_{\max} = 625\text{nm}$ (*Figure S-02*). De même, l'analyse montre la sous-estimation de toutes les valeurs λ_{\max} calculées (les différences les plus importantes sont également de 146 nm et 149 nm pour CAM-B3LYP et ω B97X-D, respectivement). Pour le vert d'éthyle EG^{2+} , les λ_{\max} calculées sont comparées à nos résultats expérimentaux et $\lambda_{\max} = 632\text{nm}$ (*Figure S-03*). L'analyse du *tableau III-05* montre que toutes les valeurs λ_{\max} calculées sont sous-estimées par rapport aux résultats expérimentaux. (Les plus grandes différences étant de 143 nm et 144 nm pour CAM-B3LYP et ω B97X-D, respectivement).

Selon le *tableau III-05*, on peut voir que les plus grandes différences entre les maximas λ_{\max} calculées et expérimentales sont celles obtenues avec les fonctionnelles à séparation de portée, à savoir CAM-B3LYP et ω B97X-D. Cependant, les meilleures estimations pour les trois colorants sont celles obtenues par la fonction PBE avec des différences entre la théorie et l'expérience de 41, 47 et 37 nm pour les colorants MG^+ , BG^+ et EG^{2+} , respectivement. Cette caractéristique n'est pas surprenante, puisqu'elle est en accord avec Jacquemin et al. Vu la conclusion dans la réf [33], où une évaluation critique de l'efficacité et de la cohérence des hybrides à séparation de portée a été effectuée pour calculer la transition principale $\pi \rightarrow \pi^*$ de plus de 100 colorants organiques des principales classes de chromophores. Il est important de

souligner que, quelle que soit la fonctionnelle, toutes les longueurs d'onde maximales (λ_{\max}) correspondent aux transitions HOMO \rightarrow LUMO, avec un pourcentage de contribution de 96% \sim 100% à huit fonctionnelles.

Pour voir l'influence du modèle de solvation sur les déplacements des longueurs d'onde maximales (λ_{\max}) et de la force de l'oscillateur f , ainsi que sur les orbitales impliquées dans les transitions, les spectres théoriques d'absorption ultraviolet-visible de nos colorants cationiques sont calculés à deux niveaux de théorie (PBE et ω B97X-D) avec le modèle SMD. Le tableau III-06 résume les résultats obtenus.

Tableau III-06 : Les Longueurs d'onde λ_{\max} (nm), la force de l'oscillateur f (u.a) et les orbitales impliqués dans les transitions pour les trois colorants MG⁺, BG⁺ et EG²⁺ calculés au niveau 6-31G(d) à deux fonctionnelles PBE et ω B97X-D (modèle SMD, nombre d'état=20).

Colorants	Functionnelles	λ_{\max} (nm)	f	Transitions H=HOMO, L=LUMO (%)
MG ⁺	PBE	577	0.8867	HOMO \rightarrow LUMO (102%)
		467	0.2853	HOM-1 \rightarrow LUMO (95%)
		340	0.1849	HOMO \rightarrow L+2 (96%)
	ω B97X-D	477	1.1641	HOMO \rightarrow LUMO (96%)
		347	0.5546	HOM-1 \rightarrow LUMO (89%)
		243	0.0999	HOMO \rightarrow L+2 (21%), HOMO \rightarrow L+4 (47%)
BG ⁺	PBE	582	0.9419	HOMO \rightarrow LUMO (102%)
		467	0.3052	HOM-1 \rightarrow LUMO (95%)
		341	0.1915	HOMO \rightarrow L+2 (96%)
	ω B97X-D	489	1.2073	HOMO \rightarrow LUMO (96%)
		357	0.593	HOM-1 \rightarrow LUMO (90%)
		248	0.0922	HOMO \rightarrow L+2 (23%), HOMO \rightarrow L+4 (45%)
EG ²⁺	PBE	590	0.8163	HOMO \rightarrow LUMO (101%)
		463	0.3077	HOM-1 \rightarrow LUMO (94%)
		365	0.1618	HOMO \rightarrow L+2 (80%)
	ω B97X-D	487	1.1563	HOMO \rightarrow LUMO (96%)
		338	0.6042	HOM-1 \rightarrow LUMO (90%)
		245	0.1379	HOMO \rightarrow L+1 (26%), HOMO \rightarrow L+5 (40%)

En comparant les résultats obtenus au *tableau III-05* et au *tableau III-06*, on constate qu'évidemment il n'y a pas d'effets significatifs du modèle de solvation sur les maxima (λ_{\max}), la force d'oscillateur f et les orbitales impliquées dans les transitions, sauf dans le cas de la fonctionnelle ω B97X-D, où la transition apparaît entre l'HOMO et LUMO+4 ou LUMO+5, avec une augmentation d'environ 3 à 4 nm des longueurs d'onde maximales (λ_{\max}) observée en utilisant la fonction PBE. Alors qu'un déplacement de 13 nm vers les grandes valeurs est donné par la fonctionnelle ω B97X-D pour les deux colorants MG⁺ et BG⁺. Ainsi, la fonctionnelle ω B97X-D donne presque les mêmes longueurs d'onde pour les colorants EG²⁺, tandis que la PBE donne des longueurs d'onde maximales (λ_{\max}) inférieures d'environ 5 nm avec le modèle C-PCM (*Voire les tableaux III-05 et III-06*).

D'autre part, toutes les longueurs d'onde d'absorption peuvent être caractérisées comme des transitions du type $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ (liées à la transition électronique du système π d'un noyau phényle et de la paire non liant des atomes d'azote, ainsi que du système π des cycles phényle et π^* C-N). Ces transitions peuvent être classiquement décrites comme des transitions de transfert de charge intramoléculaire (ICT) ou comme une excitation locale (LE). En outre, comme d'habitude avec cette catégorie de systèmes, il existe d'autres longueurs d'onde avec des transitions impliquant différentes orbitales telles que l'HOMO-1 \rightarrow LUMO, HOMO \rightarrow LUMO+1 ou LUMO+2. En effet, les huit fonctionnelles produisent trois excitations singlets - locales et de transfert de charge.

En ce qui concerne l'analyse du spectre d'absorption et les transitions électroniques entre les orbitales, il est important d'observer l'HOMO, l'HOMO-1, la LUMO, la LUMO+1 et la LUMO+2, qui sont les orbitales impliquées dans ces transitions électroniques. Les niveaux d'énergie sont représentés à travers *la figure III-09*, et comme on peut s'y attendre, les diagrammes MOs montrent des orbitales croissantes.

Comme prévu, les diagrammes MOs montrent des écarts HOMO-LUMO (dureté, comme nous l'avons vu plus haut) entre les fonctionnelles séparées et les hybrides ou les fonctionnelles GGA.

La cartographie des orbitales HOMO et LUMO est importante pour observer la séparation des charges ; elle est donc obtenue et analysée comme la montre *la figure III-10*.

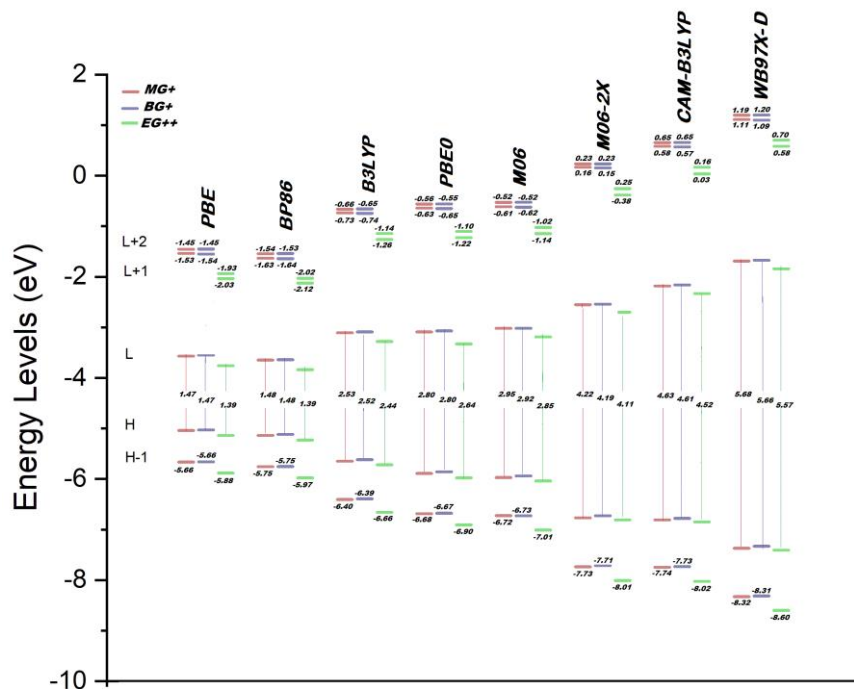


Figure III-09 : Les énergies des orbitales impliquées (HOMO, LUMO, H-1, L+1 et L+2) des trois colorants MG⁺, BG⁺ et EG²⁺ calculées à huit niveaux de théorie et la base 6-31G(d).

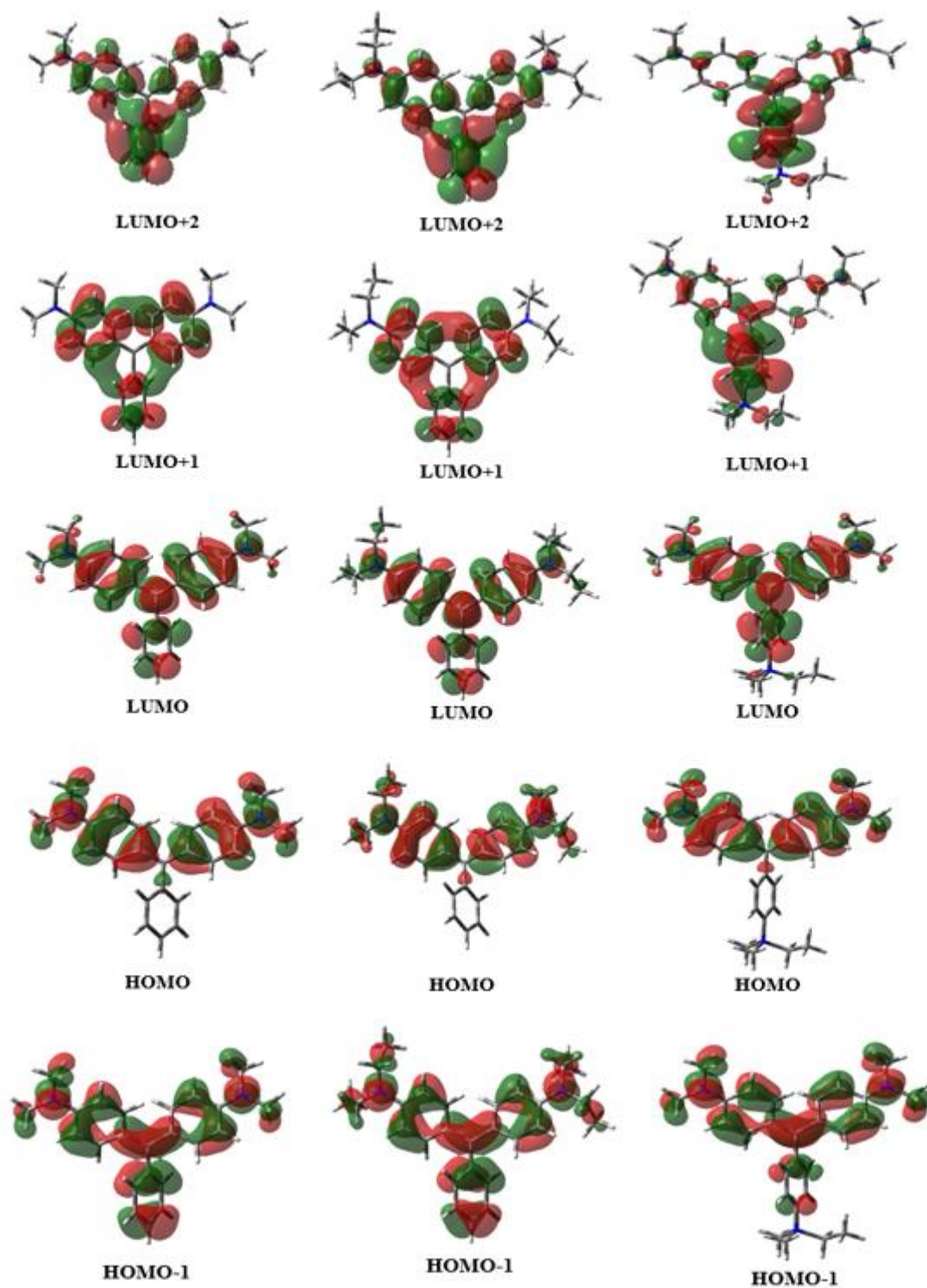


Figure III-10 : Les orbitales moléculaires (OMs): (HOMO, LUMO, H-1, L+1 et L+2) des trois colorants MG⁺, BG⁺ et EG⁺² calculées au niveau B3LYP et la base 6-31G(d) (isovaleur 0.02).

La figure montre les orbitales moléculaires (OMs) impliquées dans la transition de transfert de charge (CT) dans les trois colorants.

Dans la transition de transfert de charge (CT) pour les trois colorants, on peut observer les similitudes des HOMO des colorants MG^+ , BG^+ et EG^{2+} , mais avec de légères différences de contribution. L'étude montre que la densité des HOMO est principalement concentrée dans les deux anneaux benzéniques symétriques et les atomes d'azote, tandis que la densité de LUMO est plus uniformément répartie sur les trois anneaux benzéniques, ce qui conduit à une augmentation de la densité de LUMO des trois anneaux benzéniques, ce qui nous amène à déduire que les trois colorants ont une capacité d'attraction élevée pour les électrons **35**.

III-5-3 LE TRANSFERT DE CHARGES

D'après la figure III-10, il semble que l'HOMO→LUMO, LUMO+1 ou LUMO+2 montrent un transfert vers le phényle non substitué (MG^+ , BG^+) ou $PhR3$ (EG^{2+}). Ces transitions peuvent être classiquement décrites comme un transfert de charge intramoléculaire (ICT). Au contraire, HOMO-1 présente une localisation similaire à LUMO, donc la transition HOMO-1 → LUMO est plutôt une excitation locale (LE).

Les états excités ont été examinés avec l'indice de distance de transfert de charge de Ciofini, DCT, qui mesure l'étendue spatiale des excitations de transfert de charge et la charge passée QCT qui est l'intégration de la fonction d'appauvrissement de densité sur tout l'espace **36**.

Les indices DCT sont calculés à quatre niveaux de théorie dans le modèle de solvation C-PCM et sont discutés afin de décrire la nature des états CT. Les tableaux S-04-S-15 montrent les dix premiers états excités avec leurs valeurs de DCT, QCT et les énergies d'excitation (eV) (Voir l'index). Les valeurs principales sont rapportées dans le tableau III-07, où seules les excitations de transfert de charge avec une force d'oscillateur importante sont prises en considération (c'est-à-dire les excitations mentionnées dans le tableau III-06). Ces excitations correspondent à la première transition électronique ($S1 \leftarrow S0$) et à la seconde ($S2 \leftarrow S0$) pour les trois colorants. Nous avons également étudié le huitième ES (i.e. $S8 \leftarrow S0$) pour MG^+ , BG^+ et le sixième ES (i.e. $S6 \leftarrow S0$) pour EG^{2+} . Dans les deux cas, et comme indiqué dans le tableau III-07, ces transitions correspondent à une excitation HOMO → LUMO+2. A noter que les états de transfert de charge les plus bas correspondent principalement tous à une excitation à un électron de l'HOMO vers la LUMO (cf. tableau III-07).

Tableau III-07 : les états excités, les énergies d'excitation (eV), les distances $D(N_D-N_A)$ (Å), les distances de transfert D_{ct} (Å) et les Charges transférées Q_{CT} (u.a) des colorants MG^+ , BG^+ et EG^{2+} calculés au niveau B3LYP/6-31G(d).

Colorants	Fonctionnelles	Etat excité	Energie d'excitation (eV)	$D(N_D-N_A)$ (Å)	D_{CT} (Å)	Q_{CT} (u.a)
MG^+	PBE	S_1 H→L	2.192	5.112	2.556	0.688
		S_2 H-1 → L	2.683	0.680	0.340	0.510
		S_8 H→L+2	3.737	8.658	4.329	0.790
	PBE0	S_1 H→L	2.457	4.148	2.074	0.654
		S_2 H-1 → L	3.152	0.424	0.212	0.550
		S_8 H→L+2	4.618	8.020	4.010	0.707
	B3LYP	S_1 H→L	2.399	4.270	2.135	0.661
		S_2 H-1 → L	3.044	0.488	0.244	0.551
		S_8 H→L+2	4.449	8.316	4.158	0.742
	CAM-B3LYP	S_1 H→L	2.560	3.408	1.704	0.637
		S_2 H-1 → L	3.405	1.268	0.634	0.572
		S_8 H→L+1	5.069	2.728	1.364	0.540
BG^+	PBE	S_1 H→L	2.145	5.260	2.630	0.687
		S_2 H-1 → L	2.648	0.852	0.426	0.507
		S_8 H→L+2	3.683	8.632	4.316	0.778
	PBE0	S_1 H→L	2.439	4.160	2.080	0.650
		S_2 H-1 → L	3.156	0.472	0.236	0.546
		S_8 H→L+2	4.591	7.862	3.931	0.692
	B3LYP	S_1 H→L	2.379	4.284	2.142	0.657
		S_2 H-1 → L	3.046	0.500	0.250	0.547
		S_8 H→L+2	4.423	8.240	4.120	0.732
	CAM-B3LYP	S_1 H→L	2.585	3.244	1.622	0.629
		S_2 H-1 → L	3.508	1.434	0.717	0.570
		S_8 H→L+1	5.094	2.540	1.270	0.541
EG^{2+}	PBE	S_1 H→L	2.083	6.160	3.080	0.693
		S_2 H-1 → L	2.672	3.820	1.910	0.477
		S_6 H→L+2	3.278	9.320	4.660	0.843
	PBE0	S_1 H→L	2.337	4.540	2.270	0.645
		S_2 H-1 → L	3.155	2.158	1.079	0.504
		S_6 H→L+2	4.092	9.174	4.587	0.824
	B3LYP	S_1 H→L	2.345	4.422	2.211	0.646
		S_2 H-1 → L	3.155	1.980	0.990	0.498
		S_6 H→L+2	3.949	8.562	4.281	0.720
	CAM-B3LYP	S_1 H→L	2.533	3.070	1.535	0.612
		S_2 H-1 → L	3.696	0.494	0.247	0.525
		S_6 H→L+2	4.867	5.172	2.586	0.571

Pour QCT (HOMO→LUMO), l'analyse de densité fournit des valeurs similaires pour les deux colorants MG⁺ et BG⁺ (variations entre 0,001-0,008 (*u.a*) avec les quatre fonctionnelles PBE, PBE0, B3LYP et CAM-B3LYP, respectivement). Pour le colorant EG²⁺, le QCT calculé avec les trois fonctionnelles contenant l'échange HF (PBE0, B3LYP et CAM-B3LYP), on voit bien qu'il est un peu plus petit par rapport aux colorants MG⁺ et BG⁺, alors que la fonctionnelle PBE (GGA) donne une valeur plus élevée. Un classement de la sorte (EG²⁺ < BG⁺ < MG⁺) est observé. Par conséquent, la longueur de CT (DCT) associée à la première transition augmente selon l'ordre EG²⁺ > BG⁺ > MG⁺ et les fonctionnelles à séparation à long portée donnent la plus petite DCT.

Les grandes valeurs de DCT sont observées pour les transitions HOMO → LUMO, LUMO+1 ou LUMO+2 (S1, S6, S8) caractérisant une transition de transfert de charge intramoléculaire (ICT). Par contre, les faibles valeurs de DCT observées pour la transition HOMO-1 → LUMO (S2) indiquent une transition LE.

CONCLUSION

A travers ce chapitre, nous avons abordé l'analyse structurale, morphologique et spectroscopique des colorants synthétiques à base de triphénylméthane TPM. Cette partie du fondement théorique était essentielle pour comprendre la composition et les propriétés des colorants TPM, ce qui peut être utile pour savoir comment ces colorants se décolorent et se dégradent. En effet, sur la base des informations données, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les résultats de cette analyse ont montré que les structures moléculaires des colorants TPM sont des structures relativement déformées autour du centre C1 et que la géométrie moléculaire est fortement influencée par la présence de groupes aryles volumineux, ce qui peut entraîner un encombrement stérique et une modification des propriétés électroniques. De plus, la stabilisation maximale de la résonance de l'ion TPM serait obtenue si les trois anneaux benzéniques et l'atome de carbone central C₁ étaient coplanaires.
- Les résultats de l'analyse AIM (Atoms In Molecules) fournissent des informations précieuses sur la nature et la force de l'interaction interatomique dans les colorants triphénylméthane. Cette analyse suggère que les interactions coexistantes sont des interactions non covalentes du type donneur-accepteur, ce qui est typique pour les molécules contenant des groupes chromophores fonctionnels comme les amines.
- Les propriétés électroniques des colorants TPM sont également influencées par les substituants des anneaux aryles, tels que les groupes donneurs d'électrons, comme le

diméthylamine N-(CH₃)₂ ou diéthylamine N-(C₂H₅)₂. Ces substituants peuvent conduire à des colorants plus stables et à une délocalisation accrue des électrons, ce qui peut avoir des implications pour la résistance des colorants TPM à la décoloration et à la dégradation.

➤ L'étude spectrale Uv-vis réalisée à l'aide de la méthode TD-DFT pour les trois colorants a permis de confirmer l'accord entre les longueurs d'ondes calculées et les longueurs d'ondes expérimentales observées. Les fonctionnelles GGA (PBE et BP86) ont été identifiées comme les plus appropriées pour le calcul des longueurs d'onde des colorants TPM, tandis que les fonctionnelles à séparation de longue portée LRC (CAM-B3LYP et ω B97X-D) ont montré l'inverse, un décalage hypsochrome prévu de longueurs d'ondes par rapport aux longueurs d'ondes expérimentales.

En résumé, cette analyse nous a conduit à mieux comprendre la composition et les propriétés des colorants TPM, notamment leur stabilité et leur résistance à la décoloration et à la dégradation, spécialement aux réactions d'hydrolyse. Ceci fera ultérieurement l'objet d'un traitement à part.

Références

1. Perdew JP (1986) Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B* 33(12):8822
2. Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 38(6):3098
3. Vosko SH, Wilk L, Nusair M (1980) Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can J Phys* 58(8):1200–1211
4. Becke AD (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 98:5648–5652
5. Zhao Y, Truhlar DG (2008) The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. *Theor Chem Acc* 120(1):215–241
6. Zhao Y, Schultz NE, Truhlar DG (2006) Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *J Chem Theory Comput* 2(2):364–382
7. Adamo C, Barone V (1999) Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. *J Chem Phys* 110(13):6158–6170
8. Yanai T, Tew DP, Handy NC (2004) A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAMB3LYP). *Chem Phys Lett* 393(1–3):51–57
9. Chai J-D, Head-Gordon M (2008) Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *J Chem Phys* 128(8):84106
10. Hehre WJ, Ditchfield R, Pople JA (1972) Self – consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian – type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J Chem Phys* 56(5):2257–2261
11. Cossi M, Rega N, Scalmani G, Barone V (2003) Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *J Comput Chem* 24(6):669–681.
12. Barone V, Cossi M (1998) Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J Phys Chem A* 102(11):1995–2001
13. Improta R (2012) UV–visible absorption and emission energies in condensed phase by PCM/TD-DFT methods. In: *Computational strategies for spectroscopy: from small molecules to nano systems*. Wiley, Chichester, pp 39–76
14. Kawauchi S, Antonov L, Okuno Y (2014) Prediction of the color of dyes by using time-dependent density functional theory (TDDFT). *Bulg Chem Commun* 46:228–237
15. CASIDA, Mark E., JAMORSKI, Christine, CASIDA, Kim C., *et al.* Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *The Journal of chemical physics*, 1998, vol. 108, no 11, p. 4439–4449
16. Lister DG, Tyler JK, Høg JH, Larsen NW (1974) The microwave spectrum, structure and dipole moment of aniline. *J Mol Struct* 23(2):253–264
17. Fukuyo M, Hirotsu K, Higuchi T (1982) The structure of aniline at 252 K. *Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem* 38(2):640–643

18. Xie B-B, Xia S-H, Liu L-H, Cui G (2015) Surface-hopping dynamics simulations of malachite green: a triphenylmethane dye. *J Phys Chem A* 119(22):5607–5617
19. Kreutzer J, Blaha P, Schubert U (2016) Assessment of different basis sets and DFT functionals for the calculation of structural parameters, vibrational modes and ligand binding energies of Zr₄O₂ (carboxylate) 12 clusters. *Comput Theor Chem* 1084:162–168
20. Bianchi, R., Gervasio, G., & Marabello, D. (2000). "Experimental electron density analysis of Mn₂(CO)₁₀: metal–metal and metal–Ligand bond characterization". *Inorganic chemistry*, 39(11), 2360–2366
21. Ben Issa et al., 2020. Computational study of 3-thiophene acetic acid: Molecular docking, electronic and intermolecular interactions investigations.
22. E.J. Baerends, D.E. Ellis and P. Ros. *Chem. Phys*, 1973, 2, 41
23. I. Rozas, Alkorta I, Elguero J. Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors. *J Am Chem Soc.* 2000;122(45):11154–11161
24. Jacquemin D, Preat J, Wathélet V, Fontaine M, Perpète EA (2006) Thioindigo dyes: highly accurate visible spectra with TD-DFT. *J Am Chem Soc* 128(6):2072–2083
25. Jacquemin D, Preat J, Wathélet V, Perpète EA (2006) Substitution and chemical environment effects on the absorption spectrum of indigo. *J Chem Phys* 124(7):74104
26. Perpète EA, Preat J, André J-M, Jacquemin D (2006) An ab initio study of the absorption spectra of indirubin, isoindigo, and related derivatives. *J Phys Chem A* 110(17):5629–5635
27. Jacquemin D et al (2006) Time-dependent density functional theory investigation of the absorption, fluorescence, and phosphorescence spectra of solvated coumarins. *J Chem Phys* 125(16):164324
28. Perpète EA, Maurel F, Jacquemin D (2007) TD–DFT investigation of diarylethene dyes with cyclopentene, dihydrothiophene, and dihydropyrrole bridges. *J Phys Chem A* 111(25):5528–5535
29. Jacquemin D, Perpète EA, Scuseria GE, Ciofini I, Adamo C (2008) TD-DFT performance for the visible absorption spectra of organic dyes: conventional versus long-range hybrids. *J Chem Theory Comput* 4(1):123–135
30. Jacquemin D, Perpète EA, Scalmani G, Frisch MJ, Kobayashi R, Adamo C (2007) Assessment of the efficiency of long-range corrected functionals for some properties of large compounds. *J Chem Phys* 126(14):144105
31. Jacquemin D, Preat J, Charlot M, Wathélet V, André J-M, Perpète EA (2004) Theoretical investigation of substituted anthraquinone dyes. *J Chem Phys* 121(4):1736–1743
32. Perpète EA, Wathélet V, Preat J, Lambert C, Jacquemin D (2006) Toward a theoretical quantitative estimation of the λ_{max} of anthraquinones-based dyes. *J Chem Theory Comput* 2(2):434–440
33. El Kassimi A, Boutouil A, El Himri M, Laamari MR, El Haddad M (2020) Selective and competitive removal of three basic dyes from single, binary and ternary systems in aqueous solutions: à combined experimental and theoretical study. *J Saudi Chem Soc* 24(7):527–544
34. Domingo LR, Pérez P, Sáez JA (2013) Understanding the local reactivity in polar organic reactions through electrophilic and nucleophilic Parr functions. *RSC Adv* 3(5):1486–1494
35. Savin A, Silvi B, Colonna F (1996) Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds. *Can J Chem* 74(6): 1088–1096
36. Andersen P (1965) An electron diffraction investigation of triphenylmethane in gas phase. *ACTA Chem Scand* 19(3):622

CHAPITRE IV

Étude de la réactivité et la dégradation par hydrolyse

<i>Introduction</i>	
<i>IV-1 LA REACTIVITE CHIMIQUE DES COLORANTS TPM</i>	99
<i>Introduction</i>	99
<i>IV-1-1 Potentiel électrostatique moléculaire (PEM)</i>	101
<i>IV-1-2 L'Analyse des orbitales frontières OMF des colorants</i>	102
<i>IV-1-3 INDICES DE REACTIVITE CHIMIQUE :</i>	107
<i>IV-1-3-1 Indices globaux :</i>	107
<i>IV-1-3-2 Les indices locaux de réactivité:</i>	110
<i>IV-2 Hydrolyse des colorants TPM (décoloration)</i>	120
<i>IV-2-1 Résultats et discussion</i>	120
<i>IV-2-2 L'effet du solvant</i>	123
<i>IV-2-3 Spectres ultraviolets-visibles des produits</i>	126
<i>Conclusion</i>	129
<i>conclusion générale</i>	130
<i>Références</i>	132
<i>ANNEXES</i>	135

INTRODUCTION :

L'hydrolyse des colorants TPM a été largement étudiée en raison de leur propension à subir une décoloration lorsqu'ils sont exposés à des ions hydroxydes ¹. Lors de cette réaction, le carbocation présent dans le colorant subit des changements de conformation importants. En particulier, l'atome de carbone central, qui est évidemment dans une conformation quasi plane en raison de son état hybridé sp^2 , adopte une structure tétraédrique associée à son état hybridé sp^3 lorsqu'il est ionisé et se transforme en carbinol.

Cependant, Des études expérimentales récentes ont confirmé que l'attaque hydrolytique se produit spécifiquement par les ions hydroxydes sur le carbone central situé à l'intérieur de l'anneau planaire du colorant ², provoque la rupture des liaisons et la destruction de la configuration de conjugaison du colorant, ce qui entraîne sa décoloration et sa dégradation.

En général, la décoloration et la dégradation des colorants TPM sont probablement dues à une réaction d'attaque nucléophile par un ion électrophile présent dans la solution, comme le chlorure, l'eau et les ions hydroxydes, etc. Les études expérimentales ont montré aussi que ces réactions sont thermodynamiquement favorables, mais elles peuvent être cinétiquement lentes. Plusieurs facteurs peuvent influencer la cinétique de la réaction, tels que la stabilité des liaisons présentes dans le colorant, l'accès limité de l'ion électrophile à la région réactive du colorant ou la formation de complexes réactionnels intermédiaires.

Dans le but d'enrichir notre compréhension de la dégradation par hydrolyse des colorants TPM, nous pouvons envisager d'utiliser des calculs théoriques basés sur des approches de chimie quantique, telles que la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), (TD-DFT) et la DFT conceptuelle, à l'aide de ces méthodes de chimie quantique, nous pouvons donc étudier le chemin réactionnel de la dégradation par hydrolyse des colorants TPM, déterminer les étapes clés et les sites de réactivité, évaluer les énergies d'activation et les profils énergétiques, et enfin, fournir des informations détaillées sur les mécanismes de dégradation. Ces informations peuvent contribuer à une meilleure compréhension fondamentale de la dégradation des colorants TPM.

PARTIE I**IV-1 LA REACTIVITE CHIMIQUE DES COLORANTS TPM****Introduction**

Actuellement, de nombreux travaux consacrés aux réactions chimiques ont prouvé que l'utilisation des indices de la réactivité définis au sein de la théorie fonctionnelle de la densité conceptuelle (TFDC) est devenue un outil efficace pour faire une analyse rationnelle de la réactivité chimique ^{3,4}.

La réactivité chimique d'une molécule est étroitement liée à la position spatiale de ses orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO). L'écart énergétique entre la LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), et l'HOMO (*highest occupied molecular orbital*) ; quantifie la réactivité d'une espèce chimique. Les molécules de faible écart énergétique HOMO/LUMO, possèdent une forte réactivité chimique et sont qualifiées comme molécules molles. Par conséquent, les molécules qui ont un grand écart énergétique HOMO/LUMO, sont considérées comme des molécules stables et dures. C'est la raison pour laquelle ils résistent au transfert de charge et aux changements dans leur densité et leur distribution électroniques ^{5, 6}

Les descripteurs de la réactivité reconnus récemment par la TFDC donnent des informations intéressantes et éclaircissantes sur les sites actifs favorisés par l'attaque électrophile ou nucléophile. Dans le cas de la dégradation de nos colorants ; les mécanismes réactionnels expérimentaux sont complexes ⁷.

L'évaluation de la réactivité chimique de nos composés sera basée d'une part, sur les paramètres globaux ⁸ telles que : le moment dipolaire D en debye, le potentiel chimique (μ), la dureté chimique (η) et l'indice d'électrophilie (ω). D'autre part, sur les indices locaux les plus adaptés à caractériser les sites moléculaires actifs ⁹, les indices de Fukui (f^+ , f^-), indices de mollesse (s^+ , s^-), indices de nucléophilie/électrophilie (ω^+ , ω^-) et les descripteurs de sélectivité Δf (descripteurs dual) ¹⁰. Notons que tous ces descripteurs ont été calculés à l'état gazeux et en solvant (modèle: C-PCM et SMD) moyennant la base 6-31G(d) en utilisant deux types de populations (MPA et NPA) et aux niveaux de calculs (PBE, PB86, B3LYP, PBE0, M06, M06-2X, CAMB3LYP et ω B97X-D), dans un but comparatif.

Résultats et discussion :

Comme nous l'avons cité précédemment, l'expansion spatiale des orbitales moléculaires frontières est une propriété intéressante jouant un rôle important dans le transfert de charge inter et intramoléculaire, et par conséquent un moyen efficace pour décrire la réactivité chimique.

Dans cette partie, nous avons rajouté aux calculs des descripteurs de la réactivité, la présentation des surfaces de potentiels électroniques moléculaires (*MESP*). Cette technique est très utile pour prédire les sites favorables pour les réactions électrophiles et nucléophiles ; ou pour révéler les sites préférés pour les interactions électrostatiques non covalentes. Ces derniers ont été calculés à l'état gazeux au niveau B3LYP et la base 6-31G(d) pour les divers colorants (MG^+ , BG^+ et EG^{2+}). Les résultats sont présentés sur la *figure IV-01-IV-02*.

IV-1-1 Potentiel électrostatique moléculaire (PEM) :

Le calcul de surface de potentiel électrostatique moléculaire (*MESP*) pour les trois composés cationiques. L'isodensité utilisée dans les calculs est de 0,02 u.a. Les couleurs utilisées sur la carte *MESP* indiquent le signe de la charge. Le rouge représente une charge négative, le bleu une charge positive et le vert une charge neutre. D'autres couleurs telles que le jaune et l'orange peuvent également être présentes. Ce potentiel diminue selon l'ordre décroissant suivant : rouge < orange < jaune < vert < bleu ¹¹.

Sachant que les trois composés sont cationiques, ce qui signifie qu'ils ont un potentiel électrostatique positif. Les valeurs du potentiel électrostatique pour les structures cationiques MG^+ , BG^+ et EG^{2+} sont situées entre deux limites extrêmes $\pm 1.12.10^{-1}$ u.a, $\pm 1.11.10^{-1}$ u.a et $\pm 2.34.10^{-1}$ u.a respectivement.

L'analyse de l'isosurface de la carte *MESP* montre des régions où le potentiel électrostatique est le plus positif ; cette dernière fera l'objet d'une attaque nucléophile. Pour MG^+ et BG^+ , les régions positives sont situées sur les deux phényles substitués ($Ph(CH_3)_2$) avec une densité de charge proche de $1.12.10^{-1}$ u.a. Pour EG^{2+} , la région la plus positive est localisée sur le phényle ($Ph(C_2H_5)(CH_3)_2$) avec une densité de charge plus importante de $2.34.10^{-1}$ u.a.

Ces résultats peuvent être utiles pour comprendre la réactivité des composés étudiés et leur potentiel de réaction avec des molécules nucléophiles, ainsi que pour guider la conception de composés cationiques avec des propriétés spécifiques.

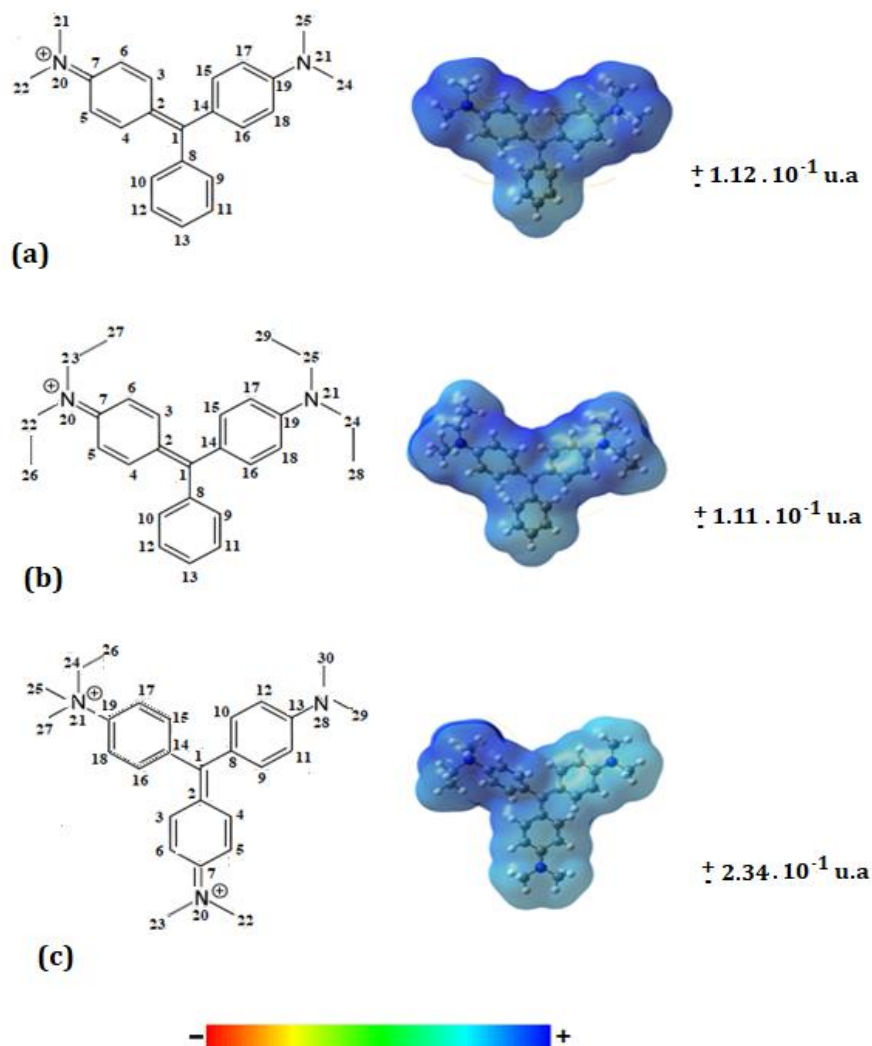


Figure IV.01 : La carte MEPS des colorants (a) MG+, (b) BG+ et (c) EG++ à l'état gazeux avec les énergies des densités électroniques totales correspondants, calculées au niveau B3LYP/6-31G(d).

IV-1-2 L'Analyse des orbitales frontières OMF des colorants :

L'écart énergétique HOMO/LUMO est un paramètre important pour caractériser la stabilité ou réactivité d'une molécule. Plus la valeur de cet écart est faible, plus la molécule est susceptible de réagir avec d'autres molécules.

Dans le tableau IV-01, les énergies des orbitales HOMO et LUMO, ainsi que les écarts HOMO/LUMO (ΔE), sont reportés pour les différents colorants étudiés dans leurs états

fondamentaux. Ces valeurs sont obtenues à partir des géométries optimisées à l'état singulier S_0 , à l'état gazeux et en solution.

Tableau IV-01 : Les énergies HOMO, LUMO en (eV) et les gaps énergétiques $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ calculés à l'état gazeux et en solvant (C-PCM) à huit niveaux de théorie et la base 6-31G(d).

GAZ FONCTIONNELLES	MG+			BG+			EG++		
	E_{HOMO}	E_{LUMO}	GAP (ΔE)	E_{HOMO}	E_{LUMO}	GAP (ΔE)	E_{HOMO}	E_{LUMO}	GAP (ΔE)
PBE	-7.56	-6.04	1.53	-7.43	-5.92	1.51	-9.59	-8.34	1.25
BP86	-7.66	-6.12	1.53	-7.52	-6.00	1.51	-9.68	-8.42	1.26
B3LYP	-8.2	-5.62	2.58	-8.06	-5.51	2.55	-10.18	-7.89	2.28
PBE0	-8.43	-5.57	2.86	-8.29	-5.46	2.83	-10.39	-7.92	2.47
M06	-8.53	-5.53	2.99	-8.40	-5.41	2.97	-10.50	-7.83	2.67
M06-2X	-9.32	-5.05	4.27	-9.17	-4.94	4.23	-11.40	-7.31	3.93
CAM-B3LYP	-9.38	-4.71	4.67	-9.24	-4.60	4.63	-11.30	-6.98	4.32
ωB97X-D	-9.92	-4.19	5.73	-9.77	-4.09	5.68	-11.82	-6.46	5.36

C-CPCM									
FONCTIONNELLES	E_{HOMO}	E_{LUMO}	GAP (ΔE)	E_{HOMO}	E_{LUMO}	GAP (ΔE)	E_{HOMO}	E_{LUMO}	GAP (ΔE)
PBE	-5.04	-3.57	1.47	-5.03	-3.55	1.47	-5.14	-3.76	1.39
BP86	-5.14	-3.65	1.48	-5.12	-3.64	1.48	-5.23	-3.84	1.39
B3LYP	-5.65	-3.11	2.53	-5.62	-3.09	2.52	-5.72	-3.28	2.44
PBE0	-5.89	-3.09	2.80	-5.86	-3.07	2.80	-5.98	-3.33	2.64
M06	-5.97	-3.02	2.95	-5.94	-3.02	2.92	-6.04	-3.19	2.85
M06-2X	-6.77	-2.55	4.22	-6.73	-2.54	4.19	-6.81	-2.71	4.11
CAM-B3LYP	-6.81	-2.18	4.63	-6.78	-2.16	4.61	-6.85	-2.33	4.52
ωB97X-D	-7.37	-1.69	5.68	-7.33	-1.67	5.66	-7.41	-1.84	5.57

L'examen des valeurs répertoriées dans le tableau au-dessus, nous permet de souligner les remarques suivantes :

- La contribution de la densité électronique pour la plupart des fonctionnelles (GGA globales, GGA hybrides, et fonctionnelles d'échange-corrélation de longue portée LRC) est presque similaire dans sa forme. Pour l'orbitale HOMO, la distribution de la densité est orientée dans une seule direction qui se propage vers le centre C_1 et est concentrée sur les deux anneaux benzéniques substitués ($\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$) ; cela provient principalement de la partie donatrice de la diméthylamine $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, tandis que pour la LUMO, la densité est délocalisée sur l'ensemble de la molécule en raison du pont π conjugué.
- Dans le cas de MG+ et BG+, toutes les fonctionnelles utilisées donnent un écart énergétique très proche et plus important par rapport à EG+2 ; en outre, l'écart ΔE_{HOMO} .

LUMO calculé est faible pour les gammes GGA et HGGGA et élevé pour les fonctionnelles LRC. En bref, $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ suit l'ordre croissant suivant : PBE < BP86 < B3LYP < PBE0 < M06 < M06-2X < CAM-B3LYP < ω B97X-D.

- Selon les trois gammes de fonctionnelles, La substitution au niveau des cycles benzéniques (diméthylamino, diéthylamino,...) dans le cas de MG^+ , BG^+ et même le EG^{+2} n'a aucune influence sur la répartition de la densité électronique ; la densité de point de vue qualitative est répartie uniformément entre les deux phényles substitués par diméthylamin ou diéthylamin (voir la figure IV-02).
- Les substitutions effectuées sur les colorants (voir la figure IV-01) ne contribuent pas au transfert de charges lors d'une transition électronique HOMO/LUMO. Le seul transfert de charge visualisé par les propriétés nodales de deux orbitales HOMO/LUMO.

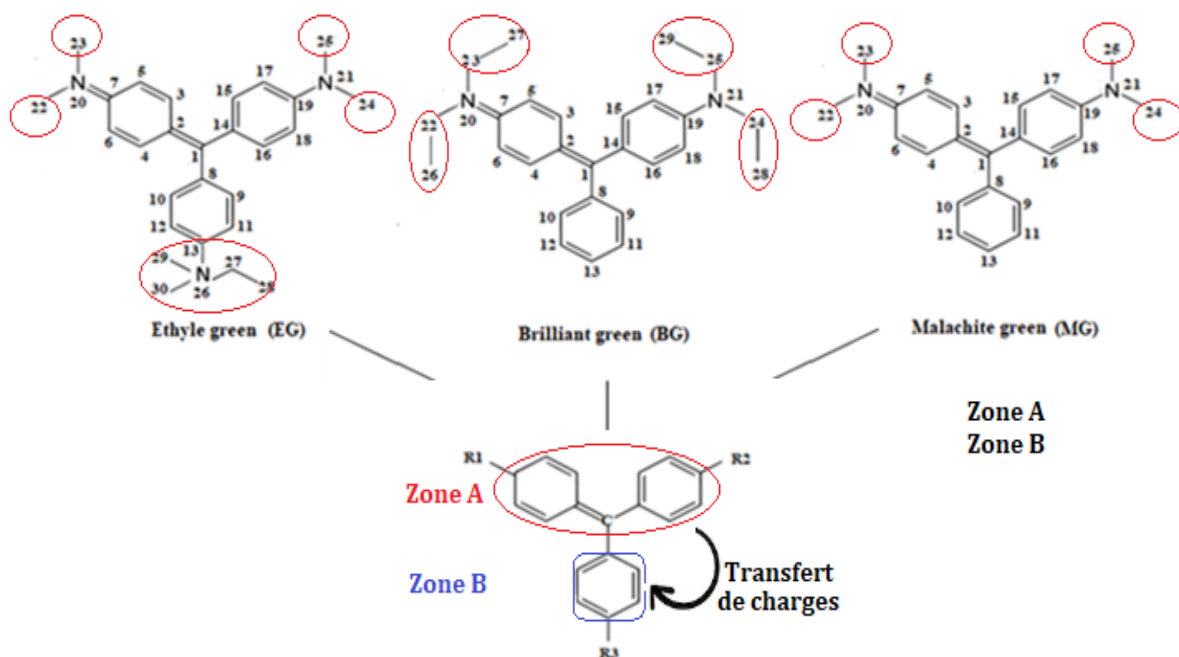
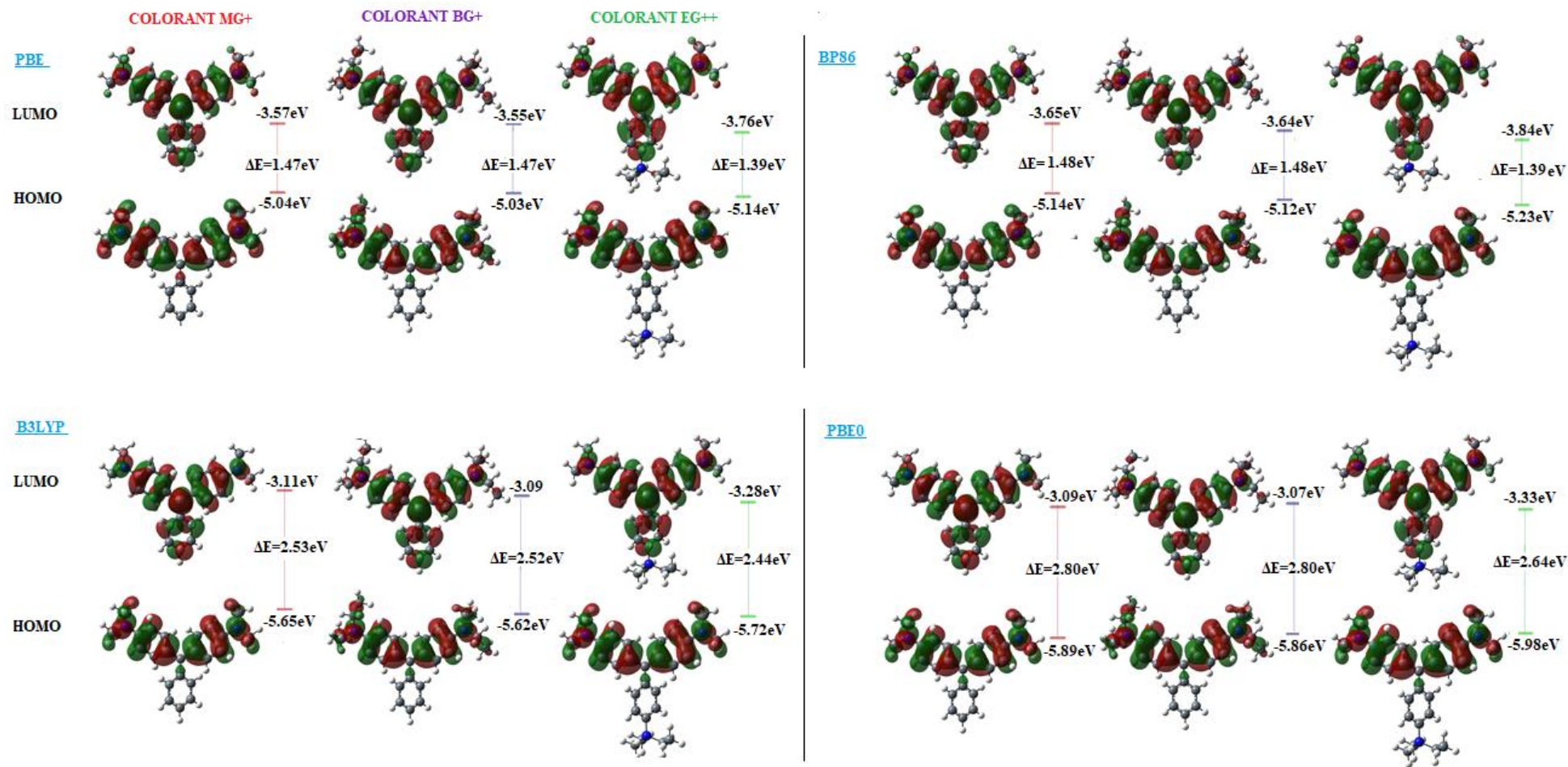


Schéma IV-01 : le transfert de charges entre la zone A et B pour les colorants MG^+ , BG^+ et EG^{+2}



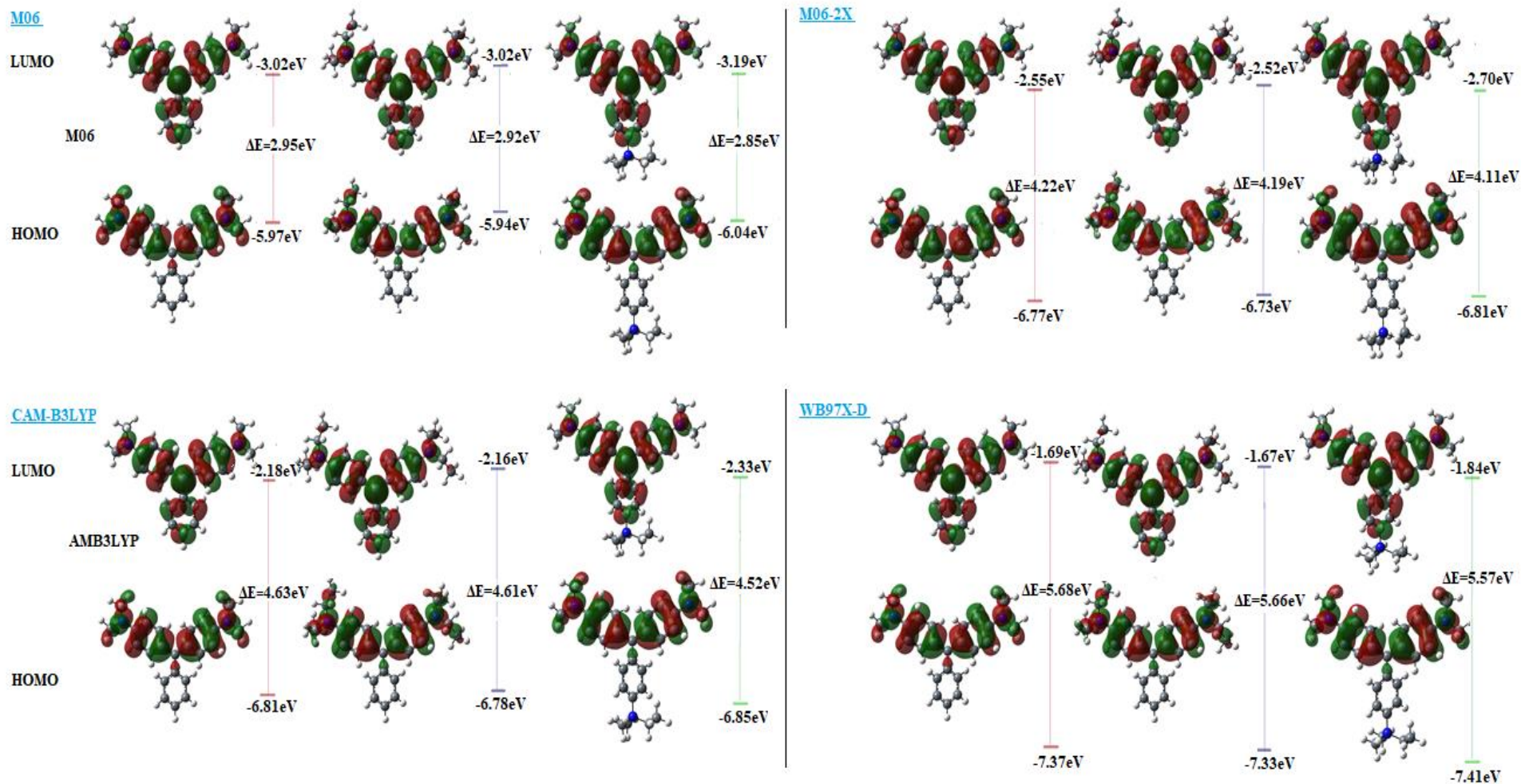


Figure IV-02 : Les niveaux énergétiques (eV) des orbitales moléculaires frontières OMF (HOMO et LUMO) et le gap énergétique ΔE (eV) des colorants cationiques étudiées calculés au niveau B3LYP/6-31G (d) avec les fonctionnelles (PBE, BP86, B3LYP, PBE0, M06, M06-2X, CAM-B3LYP et WB97X-D) en solvant (Modèle :C-PCM

IV-1-3 INDICES DE REACTIVITE CHIMIQUE :

IV-1-3-1 Indices globaux :

Les indices globaux de la réactivité chimique sont des paramètres utilisés pour évaluer la réactivité d'une molécule ou d'un composé chimique. Ces indices peuvent fournir des informations intéressantes sur la capacité d'une molécule à réagir avec d'autres molécules et à participer à des réactions chimiques. Il convient de noter que ces indices globaux de réactivité ne sont que des estimations et ne peuvent pas toujours fournir des prédictions précises de la réactivité des molécules dans tous les cas.

IV-1-3-1-1 Le potentiel chimique μ et la dureté η

Le potentiel chimique μ et la dureté η sont deux indices globaux de réactivité les plus couramment utilisés en chimie. Le potentiel chimique μ (eV) mesure la tendance d'une molécule à réagir avec d'autres molécules. Plus le potentiel chimique est élevé, plus la molécule est réactive. Le potentiel chimique peut être calculé en fonction de l'énergie libre de la molécule et de son nombre d'électrons. Cependant la dureté η (eV) mesure la résistance d'une molécule à réagir avec d'autres molécules. Plus la dureté est élevée, plus la molécule est stable et résistante à la réactivité. La dureté peut être calculée en fonction de la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité de la molécule.

Ces paramètres peuvent être calculés en utilisant les énergies de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée ϵ_{HOMO} et de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse ϵ_{LUMO} en utilisant les formules suivantes :

$$\mu = \frac{1}{2} (\epsilon_{\text{HOMO}} + \epsilon_{\text{LUMO}})$$

$$\eta = \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}$$

Le tableau IV-02 rassemble les valeurs du potentiel chimique et la dureté, calculés en phase gazeuse et en phase aqueuse; aux mêmes niveaux de calculs que précédemment.

Il apparaît clairement, vue l'analyse du potentiel chimique électrique que le colorant EG²⁺ est le plus électro-négatif par rapport à MG⁺ et BG⁺ ; où les valeurs résultantes suivant la gamme de fonctionnelles sont estimées entre (4.45-4.75) eV, (4.31-4.66) eV et (4.29-4.63) eV respectivement. La fonctionnelle M06-2X donne les valeurs les plus élevées dans les deux états gazeux et aqueux. Le potentiel chimique μ évolue suivant l'ordre : PBE < BP86 < B3LYP < PBE0 < M06 < CAM-B3LYP < WB97X-D < M06-2X.

L'examen de la dureté η montre des valeurs de dureté similaire pour MG^+ et BG^+ ; celles de EG^{+2} sont légèrement plus basses. La dureté varie suivant l'ordre : $PBE < BP86 < B3LYP < PBE0 < M06 < M06-2X < CAM-B3LYP < WB97X-D$. nous constatons d'après le potentiel chimique calculé et les valeurs de la dureté estimée que le vert d'éthyle EG^{+2} est le plus réactif, ce qui explique physiquement que le EG^{+2} le plus résistant au transfert de charge lorsqu'il réagit avec d'autres substances, ce qui a été prouvé précédemment (chapitre III), où q_{CT} (Quantum Capacitance Thruster) suit l'ordre : $EG^{2+} < BG^+ < MG^+$.

IV-1-3-1-2 L'électrophilicité ω et la nucléophilicité N

L'électrophilicité ω est une mesure de la capacité d'une molécule à attirer des électrons lors d'une réaction d'addition électrophile. Les molécules ayant une électrophilicité élevée sont des accepteurs d'électrons forts et réagissent facilement pour former des produits d'addition. L'électrophilicité est généralement déterminée par la nature des groupes fonctionnels présents dans la molécule et leur capacité de polarisation.

Cependant, La nucléophilicité N est la capacité d'une molécule à donner des électrons lors d'une réaction d'addition nucléophile. Les molécules ayant une nucléophilicité élevée sont des donneurs d'électrons forts et réagissent facilement pour former des produits d'addition. Cette nucléophilicité dépend souvent de la densité électronique disponible sur la molécule et de la présence de groupes fonctionnels donneurs d'électrons.

Les valeurs des indices d'électrophilicités et de nucléophilicité ont été calculées au moyen des relations suivantes :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

$$N = \epsilon_{HOMO(Nu)} - \epsilon_{HOMO(TCE)}$$

Où :

μ (eV) : le potentiel chimique.

η (eV) : la dureté.

$\epsilon_{HOMO(Nu)}$: l'énergie de l'HOMO du nucléophile en (eV).

$\epsilon_{HOMO(TCE)} = -9.368$ eV : l'énergie de l'HOMO du trichloroéthylène (TCE) calculé en B3lyp/6-31(d).

Tableau IV-02 : les descripteurs globaux de réactivité (μ (eV) et la dureté η (eV)) des trois colorants calculés à huit niveaux de théorie/6-31G(d) en phase gazeuse et aqueuse (C-PCM)

Etat gazeux

FONCTIONELLES	D (Debye)			E_{HOMO} (eV)			E_{LUMO} (eV)			μ (eV)			η (eV)		
	MG+	BG+	EG++	MG+	BG+	EG++	MG+	BG+	EG++	MG+	BG+	EG++	MG+	BG+	EG++
PBE	3.48	2.24	8.41	-7.56	-7.43	-9.59	-6.04	-5.92	-8.34	-6.80	-6.67	-8.97	1.53	1.51	1.25
BP86	3.46	2.22	8.45	-7.66	-7.52	-9.68	-6.12	-6.00	-8.42	-6.89	-6.76	-9.05	1.53	1.51	1.26
B3LYP	3.09	1.85	9.16	-8.2	-8.06	-10.18	-5.62	-5.51	-7.89	-6.91	-6.78	-9.04	2.58	2.55	2.28
PBE0	3.08	1.83	9.35	-8.43	-8.29	-10.39	-5.57	-5.46	-7.92	-6.99	-6.87	-9.15	2.86	2.83	2.47
M06	2.74	1.54	9.14	-8.53	-8.40	-10.5	-5.53	-5.41	-7.83	-7.03	-6.89	-9.16	2.99	2.97	2.67
M06-2X	2.99	1.74	9.37	-9.32	-9.17	-11.4	-5.05	-4.94	-7.31	-7.18	-7.06	-9.27	4.27	4.23	3.93
CAM-B3LYP	2.82	1.57	9.65	-9.38	-9.24	-11.3	-4.71	-4.60	-6.98	-7.04	-6.92	-9.14	4.67	4.63	4.32
ω B97X-D	2.77	1.54	9.71	-9.92	-9.77	-11.82	-4.19	-4.09	-6.46	-7.05	-6.93	-9.14	5.73	5.68	5.36

Etat Aqueux

FONCTIONELLES	D (Debye)			E_{HOMO} (eV)			E_{LUMO} (eV)			μ (eV)			η (eV)		
	MG+	BG+	EG++	MG+	BG+	EG++	MG+	BG+	EG++	MG+	BG+	EG++	MG+	BG+	EG++
PBE	4.79	3.27	11.33	-5.04	-5.03	-5.14	-3.57	-3.55	-3.76	-4.31	-4.29	-4.45	1.47	1.47	1.39
BP86	4.74	3.22	11.38	-5.14	-5.12	-5.23	-3.65	-3.64	-3.84	-4.39	-4.38	-4.54	1.48	1.48	1.39
B3LYP	4.13	2.66	12.02	-5.65	-5.62	-5.72	-3.11	-3.09	-3.28	-4.38	-4.36	-4.50	2.53	2.52	2.44
PBE0	4.12	2.64	12.29	-5.89	-5.86	-5.98	-3.09	-3.07	-3.33	-4.49	-4.47	-4.66	2.80	2.80	2.64
M06	3.64	2.22	12.28	-5.97	-5.94	-6.04	-3.02	-3.02	-3.19	-4.5	-4.48	-4.61	2.95	2.92	2.85
M06-2X	3.95	2.48	12.15	-6.77	-6.73	-6.81	-2.55	-2.54	-2.7	-4.66	-4.63	-4.75	4.22	4.19	4.11
CAM-B3LYP	3.69	2.24	12.45	-6.81	-6.78	-6.85	-2.18	-2.16	-2.33	-4.49	-4.47	-4.59	4.63	4.61	4.52
ω B97X-D	3.62	2.2	12.53	-7.37	-7.33	-7.41	-1.69	-1.67	-1.84	-4.52	-4.5	-4.62	5.68	5.66	5.57

Tableau IV-03: L'électrophilicité ω (eV) et la nucléophilicité N (eV) des trois colorants cationiques en phase gazeuse et aqueuse (C-PCM); calculés à huit niveaux de théorie et la base 6-31G (d).

Fonctionnelles	Etat gazeux			Etat Aqueux			Etat gazeux			Etat Aqueux		
	ω (eV)	ω (eV)	ω (eV)	N (eV)	N (eV)	N (eV)	ω (eV)	ω (eV)	ω (eV)	N (eV)	N (eV)	N (eV)
	MG ⁺	BG ⁺	EG ⁺²	MG ⁺	BG ⁺	EG ⁺²	MG ⁺	BG ⁺	EG ⁺²	MG ⁺	BG ⁺	EG ⁺²
PBE	15.12	14.75	32.03	1.56	1.69	-0.47	6.28	6.24	7.14	4.328	4.338	4.228
BP86	15.48	15.11	32.49	1.46	1.6	-0.56	6.51	6.47	7.38	4.228	4.248	4.138
B3LYP	9.25	9.01	17.91	0.92	1.06	-1.06	3.78	3.76	4.14	3.718	3.748	3.648
PBE0	8.57	8.35	16.97	0.69	0.83	-1.27	3.59	3.57	4.10	3.478	3.508	3.388
M06	8.26	8.01	15.73	0.59	0.72	-1.38	3.43	3.44	3.73	3.398	3.428	3.328
M06-2X	6.03	5.89	10.93	-0.2	-0.05	-2.28	2.57	2.55	2.74	2.598	2.638	2.558
CAM-B3LYP	5.31	5.16	9.66	-0.26	-0.12	-2.18	2.18	2.16	2.33	2.558	2.588	2.518
ωB97X-D	4.34	4.23	7.79	-0.8	-0.65	-2.70	1.80	1.79	1.92	1.998	2.038	1.958

Le tableau IV-03 indique que l'électrophilie des composés étudiés varie dans le même ordre et de la même manière, que ce soit à l'état gazeux ou en solvant. Les calculs en solvant montrent que l'effet de solvation a un impact significatif sur les valeurs de l'électrophilie, qui sont systématiquement plus faibles en solvant que dans l'état gazeux (pour les trois colorants l'électrophilie calculée en solvant est variée entre 1.79 eV et 7.38 eV, dans l'état gaz ces valeurs variées entre 4.23 eV et 32.49 eV). Cependant, l'ordre de variation reste le même que dans l'état gazeux, et ce quel que soit le choix de la fonctionnelle ou de la base utilisée pour les calculs. Ces résultats suggèrent que l'effet de solvation est un facteur prédominant ; et important à prendre en compte pour obtenir des résultats fiables et raisonnables dans les calculs d'électrophilie.

Les résultats obtenus pour la nucléophilie sont donc cohérents avec ceux obtenus pour l'électrophilie, il est logique donc que les composés ayant une électrophilie élevée aient une nucléophilie faible, car ils ont tendance à attirer les électrons plutôt qu'à les donner.

En résumé, les trois colorants cationique MG⁺, BG⁺ et EG⁺² possèdent un pouvoir électrophile relativement fort et le EG⁺² est le composé le plus électrophile.

IV-1-3-2 Les indices locaux de réactivité:

Comme nous savons tous, Les descripteurs globaux sont des propriétés qui décrivent l'ensemble de la molécule ou du système, où Ces descripteurs peuvent donner une idée générale de la réactivité de la molécule, mais ils ne permettent pas toujours d'identifier les sites actifs ou les réactions spécifiques qui se produisent. C'est là que les descripteurs locaux entrent

en jeu. Les descripteurs locaux sont des propriétés qui décrivent les régions spécifiques de la molécule ou du système, comme les groupes fonctionnels, les liaisons individuelles, les centres actifs, etc. Ces descripteurs peuvent aider à identifier les sites actifs pour une réaction, à comprendre la nature de la réactivité, et à prédire les produits de la réaction.

IV-1-3-2-1 Les indices de Fukui (f_k^+ et f_k^-) et les indices d'électrophilie (ω_k^+ et ω_k^-)

Les descripteurs locaux de la réactivité, tels que, les fonctions de Fukui f^+ , f^- ont été présentés pour montrer et expliquer l'attaque électrophile et nucléophile au niveau des composés étudiés. Il est à rappeler que la fonction de Fukui f^+ , exprime la réactivité lorsque la molécule est attaquée par un réactif nucléophile, alors que la fonction de Fukui f^- renseigne sur l'attaque électrophile sur un site donné.

Les indices de Fukui (f_k^+ et f_k^-) sont exprimés comme suivant:

$$f_k^+ = qk(N+1) - qk(N) \quad \dots (1) \quad \text{une attaque nucléophile}$$

$$f_k^- = qk(N) - qk(N-1) \quad \dots (2) \quad \text{une attaque électrophile}$$

Les indices locaux d'électrophilie (ω_k^+ et ω_k^-) sont aussi des paramètres descriptifs qui nous permettent de déterminer ces sites réactifs, mais ils sont calculés différemment où :

$$\omega_k^+ = \omega f_k^+ \quad \dots (3) \quad \text{une attaque nucléophile}$$

$$\omega_k^- = \omega f_k^- \quad \dots (4) \quad \text{une attaque électrophile}$$

Pour les structures moléculaires des colorants MG^+ , BG^+ et EG^{+2} , tous les indices ont été calculés à quatre niveaux de théorie (PBE, B3lyp, M06-2X et CAMB3LYP) moyennant la base 6-31g(d) en phase aqueux (modèle C-PCM).

Les résultats des indices locaux de réactivité (f_k^+ et f_k^-), (s_k^+ et s_k^-) et (ω_k^+ et ω_k^-) regroupés dans le **tableau IV-04 et IV-05** indiquent que :

- Le site le plus favorisé par l'attaque nucléophile est le site C_1 (accepteur), où les valeurs max de la fonction de Fukui ont été observés pour les fonctionnelles M06-2X et Camb3lyp (voir le tableau IV-04 et IV-05). Cependant, les sites N_{20} et N_{21} sont des sites favorisés par l'attaque électrophiles (donneurs).
- L'évaluation l'électrophilie locale des composés MG^+ et BG^+ ; montre des valeurs plus faibles par rapport à celles du composé EG^{+2} . Ceci suggère que le composé EG^{+2} est plus susceptibles de subir une attaque nucléophile que les composés MG^+ et BG^+ , Ceci est en accord avec l'analyse OMF. Où on a montré l'orientation de la densité vers le centre C_1 .

Tableau IV-04 : Les indices locaux de la réactivité (indices de Fukui (f^+ , f^-), indices de mollesse (s^+ , s^-), et indices de nucléophilie/électrophilie (ω^+ , ω^-)) calculés en solution (C-PCM) avec les fonctionnels (PBE, B3LYP, M06-2X et CAM-B3LYP) et la base 6-31G(d) à partir des charges de Mulliken MPA.

PBE	MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²	
	f ⁺	f ⁻	f ⁺	f ⁻	f ⁺	f ⁻	s ⁺	s ⁻	s ⁺	s ⁻	s ⁺	s ⁻	ω^+	ω^-	ω^+	ω^-	ω^+	ω^-
C1	0,0805	0,0315	0,0804	0,0313	0,0765	0,0341	0,0547	0,0214	0,0547	0,0212	0,0551	0,0245	0,5058	0,1982	0,5019	0,1953	0,5466	0,2437
C2	-0,0031	0,0183	-0,0029	0,0186	-0,0013	0,0189	-0,0021	0,0124	-0,0020	0,0126	-0,0009	0,0136	-0,0198	0,1149	-0,0186	0,1165	-0,0096	0,1350
C7	0,0293	0,0164	0,0297	0,0170	0,0283	0,0172	0,0199	0,0111	0,0202	0,0115	0,0204	0,0123	0,1841	0,1031	0,1855	0,1061	0,2023	0,1229
C8	-0,0113	-0,0037	-0,0106	-0,0032	-0,0010	0,0192	-0,0077	-0,0025	-0,0072	-0,0022	-0,0007	0,0138	-0,0711	-0,0235	-0,0664	-0,0203	-0,0073	0,1373
C13	0,0261	0,0099	0,0262	0,0098	0,0284	0,0171	0,0178	0,0067	0,0178	0,0066	0,0204	0,0123	0,1644	0,0623	0,1636	0,0613	0,2031	0,1226
C14	-0,0031	0,0183	-0,0033	0,0182	-0,0094	-0,0060	-0,0021	0,0124	-0,0022	0,0124	-0,0067	-0,0043	-0,0198	0,1149	-0,0209	0,1140	-0,0672	-0,0429
C19	0,0293	0,0164	0,0296	0,0170	0,0196	0,0057	0,0199	0,0111	0,0201	0,0115	0,0141	0,0041	0,1841	0,1031	0,1852	0,1063	0,1399	0,0407
N20	0,0147	0,0396	0,0159	0,0392	0,0154	0,0393	0,0100	0,0269	0,0108	0,0266	0,0111	0,0283	0,0926	0,2487	0,0993	0,2446	0,1105	0,2812
N21	0,0147	0,0396	0,0159	0,0396	-0,0044	-0,0016	0,0100	0,0269	0,0108	0,0269	-0,0031	-0,0011	0,0926	0,2487	0,0992	0,2471	-0,0315	-0,0117
N28	-	-	-	-	0,0156	0,0391	-	-	-	-	0,0112	0,0281	-	-	-	-	0,1114	0,2794

B3LYP	MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²	
	f ⁺	f ⁻	f ⁺	f ⁻	f ⁺	f ⁻	s ⁺	s ⁻	s ⁺	s ⁻	s ⁺	s ⁻	ω^+	ω^-	ω^+	ω^-	ω^+	ω^-
C1	0,0965	0,0169	0,0963	0,0170	0,0919	0,0188	0,0386	0,0067	0,0385	0,0068	0,0377	0,0077	0,3651	0,0642	0,3623	0,0640	0,3807	0,0780
C2	-0,0106	0,0274	-0,0104	0,0278	-0,0080	0,0292	-0,0042	0,0109	-0,0041	0,0111	-0,0032	0,0120	-0,0402	0,1039	-0,0391	0,1048	-0,0331	0,1212
C7	0,0339	0,0124	0,0346	0,0132	0,0341	0,0130	0,0135	0,0049	0,0138	0,0052	0,0140	0,0053	0,1284	0,0470	0,1304	0,0496	0,1414	0,0539
C8	-0,0185	-0,0019	-0,0180	-0,0016	-0,0077	0,0294	-0,0073	-0,0007	-0,0072	-0,0006	-0,0031	0,0120	-0,0699	-0,0071	-0,0678	-0,0062	-0,0321	0,1220
C13	0,0262	0,0068	0,0261	0,0068	0,0342	0,0130	0,0105	0,0027	0,0104	0,0027	0,0140	0,0053	0,0992	0,0257	0,0983	0,0255	0,1419	0,0540
C14	-0,0106	0,0274	-0,0107	0,0275	-0,0185	-0,0052	-0,0042	0,0109	-0,0042	0,0110	-0,0075	-0,0021	-0,0402	0,1039	-0,0403	0,1037	-0,0767	-0,0218
C19	0,0339	0,0124	0,0344	0,0131	0,0182	0,0038	0,0135	0,0049	0,0137	0,0052	0,0074	0,0015	0,1284	0,0470	0,1296	0,0495	0,0754	0,0159
N20	0,0137	0,0481	0,0152	0,0478	0,0147	0,0477	0,0055	0,0192	0,0061	0,0191	0,0060	0,0195	0,0520	0,1820	0,0573	0,1800	0,0611	0,1976
N21	0,0137	0,0481	0,0151	0,0485	-0,004	-0,0011	0,0055	0,0192	0,0060	0,0194	-0,0016	-0,0004	0,0520	0,1820	0,0570	0,1826	-0,0166	-0,0047
N28	-	-	-	-	0,0147	0,0474	-	-	-	-	0,0060	0,0194	-	-	-	-	0,0612	0,1963

M06-2X	MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²	
Atomes	f+	f-	f+	f-	f+	f-	s+	s-	s+	s-	s+	s-	ω+	ω-	ω+	ω-	ω+	ω-
C1	0,0925	0,0008	0,0926	0,0013	0,2441	0,0109	0,0222	0,0002	0,0222	0,0003	0,0213	0,0009	0,2377	0,0021	0,2362	0,0033	0,2441	0,0109
C2	-0,0145	0,0400	-0,0142	0,0401	-0,0350	0,1153	-0,0034	0,0096	-0,0034	0,0096	-0,0030	0,0101	-0,0374	0,1028	-0,0361	0,1024	-0,0350	0,1153
C7	0,0374	0,0048	0,0376	0,0055	0,1043	0,0139	0,0089	0,0011	0,0090	0,0013	0,0091	0,0012	0,0962	0,0125	0,0960	0,0140	0,1043	0,0139
C8	-0,0179	0,0022	-0,0173	0,0026	-0,0342	0,1164	-0,0043	0,0005	-0,0041	0,0006	-0,0029	0,0101	-0,0461	0,0058	-0,0442	0,0068	-0,0342	0,1164
C13	0,0266	0,0038	0,0267	0,0039	0,1036	0,0137	0,0064	0,0009	0,0064	0,0009	0,0090	0,0012	0,0685	0,0099	0,0681	0,0101	0,1036	0,0137
C14	-0,0145	0,0400	-0,0147	0,0402	-0,0488	-0,0031	-0,0034	0,0096	-0,0035	0,0096	-0,0042	-0,0002	-0,0374	0,1028	-0,0375	0,1027	-0,0488	-0,0031
C19	0,0374	0,0048	0,0374	0,0055	0,0461	0,0050	0,0089	0,0011	0,0089	0,0013	0,0040	0,0004	0,0962	0,0125	0,0954	0,0140	0,0461	0,0050
N20	0,0136	0,0570	0,0151	0,0560	0,0406	0,1508	0,0032	0,0136	0,0036	0,0134	0,0035	0,0132	0,0349	0,1465	0,0386	0,1428	0,0406	0,1508
N21	0,0136	0,0570	0,0149	0,0574	-0,0084	-0,0018	0,0032	0,0136	0,0035	0,0137	-0,0007	-0,0001	0,0349	0,1465	0,0381	0,1463	-0,0084	-0,0018
N28	-	-	-	-	0,0402	0,1529	-	-	-	-	0,0035	0,0133	-	-	-	-	0,0402	0,1529

CAM-B3LYP	MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²	
Atomes	f+	f-	f+	f-	f+	f-	s+	s-	s+	s-	s+	s-	ω+	ω-	ω+	ω-	ω+	ω-
C1	0,1134	-0,0095	0,1132	-0,0090	0,1079	-0,0067	0,0238	-0,0020	0,0237	-0,0018	0,0237	-0,0014	0,2450	-0,0206	0,2445	-0,0194	0,2515	-0,0157
C2	-0,0201	0,0421	-0,0198	0,0427	-0,0174	0,0443	-0,0042	0,0088	-0,0041	0,0089	-0,0038	0,0097	-0,0434	0,0911	-0,0429	0,0922	-0,0406	0,1033
C7	0,0390	0,0072	0,0399	0,0081	0,0403	0,0073	0,0082	0,0015	0,0083	0,0017	0,0088	0,0016	0,0843	0,0156	0,0862	0,0175	0,0940	0,0170
C8	-0,0245	0,0034	-0,0243	0,0033	-0,0172	0,0445	-0,0051	0,0007	-0,0051	0,0007	-0,0037	0,0098	-0,0530	0,0075	-0,0524	0,0073	-0,0402	0,1038
C13	0,0264	0,0018	0,0261	0,0020	0,0402	0,0073	0,0055	0,0003	0,0054	0,0004	0,0088	0,0016	0,0571	0,0039	0,0565	0,0043	0,0937	0,0170
C14	-0,0201	0,0421	-0,0200	0,0425	-0,0247	-0,0002	-0,0042	0,0088	-0,0042	0,0089	-0,0054	-0,0004	-0,0434	0,0911	-0,0434	0,0919	-0,0577	-0,0004
C19	0,0390	0,0072	0,0398	0,0081	0,0171	0,0011	0,0082	0,0015	0,0083	0,0017	0,0037	0,0002	0,0843	0,0156	0,0860	0,0176	0,0400	0,0027
N20	0,0130	0,0590	0,01448	0,0587	0,0143	0,0576	0,0027	0,0124	0,0030	0,0123	0,0031	0,0126	0,0280	0,1276	0,0312	0,1269	0,0333	0,1343
N21	0,0129	0,0590	0,0144	0,0594	-0,0036	-0,0005	0,0027	0,0124	0,0030	0,0124	-0,0007	-0,0001	0,0280	0,1276	0,0311	0,1283	-0,0084	-0,0012
N28	-	-	-	-	0,0142	0,0578	-	-	-	-	0,0031	0,0127	-	-	-	-	0,0331	0,1348

Tableau IV-05 : Les indices locaux de la réactivité (indices de Fukui (f^+ , f^-), indices de mollesse (s^+ , s^-), et indices de nucléophilie/électrophilie (ω^+ , ω^-)) calculés en solution (C-PCM) avec les fonctionnelles (PBE, B3LYP, M06-2X et CAM-B3LYP) et la base 6-31G(d) à partir des charges de Mulliken NPA.

PBE	MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²	
	f ⁺	f ⁻	f ⁺	f ⁻	f ⁺	f ⁻	s ⁺	s ⁻	s ⁺	s ⁻	s ⁺	s ⁻	ω^+	ω^-	ω^+	ω^-	ω^+	ω^-
C1	0,1357	0,0131	0,1349	0,0126	0,1238	0,0175	0,0923	0,0050	0,0917	0,0086	0,0891	0,0126	0,8525	0,0827	0,8423	0,0791	0,8844	0,1249
C2	0,0003	0,0651	0,0007	0,0656	0,0048	0,0662	0,0002	0,0247	0,0005	0,0446	0,0034	0,0476	0,0019	0,4088	0,0049	0,4095	0,0343	0,4727
C7	0,0469	0,0109	0,0459	0,0100	0,0448	0,0119	0,0319	0,0041	0,0312	0,0068	0,0322	0,0086	0,2950	0,0689	0,2864	0,0627	0,3202	0,0856
C8	-0,0150	-0,0057	-0,0147	-0,0057	0,0048	0,0658	-0,0102	-0,0021	-0,0100	-0,0039	0,0034	0,0474	-0,0947	-0,0362	-0,0921	-0,0358	0,0344	0,4704
C13	0,0488	0,0190	0,0488	0,0189	0,0450	0,0120	0,0332	0,0072	0,0332	0,0128	0,0324	0,0086	0,3067	0,1196	0,3049	0,1179	0,3217	0,0861
C14	0,0003	0,0651	0,0006	0,0657	-0,0084	-0,0101	0,0002	0,0247	0,0004	0,0446	-0,0060	-0,0073	0,0019	0,4088	0,0039	0,4100	-0,0601	-0,0727
C19	0,0469	0,0109	0,0458	0,0097	0,0432	0,0143	0,0319	0,0041	0,0311	0,0066	0,0311	0,0103	0,2950	0,0689	0,2858	0,0610	0,3087	0,1026
N20	0,0494	0,1022	0,0515	0,1030	0,0505	0,1012	0,0336	0,0388	0,0350	0,0701	0,0364	0,0728	0,3106	0,6421	0,3217	0,6432	0,3611	0,7226
N21	0,0494	0,1022	0,0514	0,1037	-0,0034	-0,0013	0,0336	0,0388	0,0349	0,0705	-0,0024	-0,0009	0,3106	0,6421	0,3209	0,6471	-0,0246	-0,0094
N28	-	-	-	-	0,0508	0,1004	-	-	-	-	0,0365	0,0723	-	-	-	-	0,3627	0,7173

B3LYP	MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺²	
	f ⁺	f ⁻	f ⁺	f ⁻	f ⁺	f ⁻	s ⁺	s ⁻	s ⁺	s ⁻	s ⁺	s ⁻	ω^+	ω^-	ω^+	ω^-	ω^+	ω^-
C1	0,1644	-0,0162	0,1634	-0,0162	0,1533	-0,0134	0,0657	-0,0065	0,0653	-0,0064	0,0628	-0,0055	0,6214	-0,0614	0,6145	-0,0610	0,6349	-0,0556
C2	-0,0130	0,0872	-0,0124	0,0876	-0,0078	0,0900	-0,0052	0,0349	-0,0049	0,0350	-0,0032	0,0369	-0,0491	0,3298	-0,0466	0,3294	-0,0324	0,3726
C7	0,0575	0,0040	0,0566	0,0031	0,0573	0,0044	0,0230	0,0016	0,0226	0,0012	0,0235	0,0018	0,2175	0,0151	0,2128	0,0117	0,2375	0,0182
C8	-0,0268	-0,0059	-0,0266	-0,0059	-0,0079	0,0896	-0,0107	-0,0023	-0,0106	-0,0023	-0,0032	0,0367	-0,1015	-0,0223	-0,1000	-0,0224	-0,0327	0,3713
C13	0,0498	0,0132	0,0495	0,0131	0,0576	0,0046	0,0199	0,0052	0,0198	0,0052	0,0236	0,0018	0,1882	0,0498	0,1863	0,0495	0,2385	0,0191
C14	-0,0130	0,0872	-0,0125	0,0881	-0,0229	-0,0097	-0,0052	0,0349	-0,0050	0,0352	-0,0094	-0,0039	-0,0491	0,3298	-0,0473	0,3314	-0,0949	-0,0403
C19	0,0575	0,0040	0,0562	0,0027	0,0396	0,0097	0,0230	0,0016	0,0225	0,0010	0,0162	0,0040	0,2175	0,0151	0,2116	0,0102	0,1643	0,0405
N20	0,0451	0,1181	0,0475	0,1183	0,0474	0,1166	0,0180	0,0472	0,0190	0,0473	0,0194	0,0478	0,1706	0,4464	0,1786	0,4451	0,1965	0,4830
N21	0,0451	0,1181	0,0472	0,1197	-0,0033	-0,0009	0,0180	0,0472	0,0188	0,0479	-0,0013	-0,0004	0,1706	0,4464	0,1774	0,4502	-0,0139	-0,0040
N28	-	-	-	-	0,0475	0,1159	-	-	-	-	0,0195	0,0475	-	-	-	-	0,1969	0,4799

M06-2X	MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺⁺		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺⁺		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺⁺	
	f+	f-	f+	f-	f+	f-	s+	s-	s+	s-	s+	s-	ω+	ω-	ω+	ω-	ω+	ω-
C1	0,1921	-0,0519	0,1910	-0,0510	0,1811	-0,0489	0,0461	-0,0124	0,0458	-0,0122	0,0434	-0,0117	0,4937	-0,1336	0,4872	-0,1302	0,4964	-0,1339
C2	-0,0263	0,1166	-0,0257	0,1161	-0,0215	0,1190	-0,0063	0,0279	-0,0061	0,0278	-0,0051	0,0285	-0,0677	0,2997	-0,0657	0,2962	-0,0589	0,3260
C7	0,0660	-0,0024	0,0652	-0,0035	0,0668	-0,0022	0,0158	-0,0005	0,0156	-0,0008	0,0160	-0,0005	0,1698	-0,0063	0,1664	-0,0090	0,1830	-0,0060
C8	-0,0350	-0,0037	-0,0348	-0,0038	-0,0217	0,1205	-0,0084	-0,0010	-0,0083	-0,0009	-0,0052	0,0289	-0,0901	-0,0096	-0,0887	-0,0097	-0,0596	0,3303
C13	0,0497	0,0071	0,0497	0,0073	0,0663	-0,0024	0,0119	0,0017	0,0119	0,0017	0,0159	-0,0005	0,1277	0,0184	0,1268	0,0187	0,1817	-0,0068
C14	-0,0263	0,1166	-0,0260	0,1177	-0,0311	-0,0064	-0,0063	0,0279	-0,0062	0,0282	-0,0074	-0,0015	-0,0677	0,2997	-0,0664	0,3003	-0,0852	-0,0177
C19	0,0660	-0,0024	0,0646	-0,0041	0,0398	0,0060	0,0158	-0,0005	0,0155	-0,0010	0,0095	0,0014	0,1698	-0,0063	0,1648	-0,0106	0,1091	0,0165
N20	0,0441	0,1279	0,0464	0,1274	0,0468	0,1232	0,0105	0,0306	0,0111	0,0305	0,0112	0,0295	0,1130	0,3287	0,1184	0,3250	0,1283	0,3376
N21	0,0441	0,1279	0,0459	0,1303	-0,0034	-0,0006	0,0105	0,0306	0,0110	0,0312	-0,0008	-0,0001	0,1130	0,3287	0,1170	0,3322	-0,0095	-0,0018
N28	-	-	-	-	0,0464	0,1248	-	-	-	-	0,0111	0,0299					0,1273	0,3420

CAM-B3LYP	MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺⁺		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺⁺		MG ⁺		BG ⁺		EG ⁺⁺	
	f+	f-	f+	f-	f+	f-	s+	s-	s+	s-	s+	s-	ω+	ω-	ω+	ω-	ω+	ω-
C1	0,1999	-0,0715	0,1988	-0,0706	0,1875	-0,0067	0,0419	-0,0150	0,0417	-0,0148	0,0412	-0,0147	0,4318	-0,1545	0,4295	-0,1524	0,4369	-0,1562
C2	-0,0317	0,1231	-0,0311	0,1237	-0,0265	0,0443	-0,0066	0,0258	-0,0065	0,0259	-0,0058	0,0276	-0,0684	0,2658	-0,0673	0,2672	-0,0618	0,2931
C7	0,0688	-0,0046	0,0682	-0,0054	0,0706	0,0073	0,0144	-0,0009	0,0143	-0,0011	0,0155	-0,0012	0,1487	-0,0100	0,1473	-0,0118	0,1646	-0,0128
C8	-0,0390	-0,0012	-0,0387	-0,0015	-0,0267	0,0445	-0,0081	-0,0002	-0,0081	-0,0003	-0,0058	0,0277	-0,0842	-0,0026	-0,0836	-0,0033	-0,0622	0,2938
C13	0,0498	0,0033	0,0492	0,0036	0,0705	0,0073	0,0104	0,0007	0,0103	0,0007	0,0155	-0,0012	0,1076	0,0072	0,1063	0,0079	0,1642	-0,0128
C14	-0,0317	0,1231	-0,0313	0,1242	-0,0351	-0,0002	-0,0066	0,0258	-0,0065	0,0260	-0,0077	-0,0009	-0,0684	0,2658	-0,0677	0,2683	-0,0818	-0,0102
C19	0,0688	-0,0046	0,0679	-0,0058	0,0376	0,0011	0,0144	-0,0009	0,0142	-0,0012	0,0082	0,0008	0,1487	-0,0100	0,1468	-0,0125	0,0878	0,0086
N20	0,0422	0,1378	0,0446	0,1380	0,0455	0,0576	0,0088	0,0289	0,0093	0,0289	0,0100	0,0295	0,0912	0,2977	0,0965	0,2981	0,1061	0,3129
N21	0,0422	0,1378	0,0444	0,1392	-0,0031	-0,0005	0,0088	0,0289	0,0093	0,0292	-0,0006	-0,0004	0,0912	0,2977	0,0960	0,3008	-0,0073	-0,0010
N28	-	-	-	-	0,0453	0,0578	-	-	-	-	0,0099	0,0296					0,1057	0,3141

IV-1-3-2-2 Les fonctions de Parr :

Domingo et al. Ont introduit la fonction électrophile locale P_k^+ et la fonction nucléophile P_k^- (également connues sous le nom de fonctions de Parr) qui sont obtenues à partir de la densité de spin atomique de Mulliken (ASD) au niveau du cation radical et de l'anion radical des réactifs correspondants ¹². Les fonctions de Parr locales P_k^+ sont définies sur la base de la similarité entre la fonction de localisation des électrons (ELF) proposée par Savin et al ¹³⁻¹⁴. et les densités de spin atomique $\rho_s^r \equiv \rho_\alpha^r - \rho_\beta^r$ de l'anion radical (r_a) de l'électrophile A et du cation radical (r_c) de l'espèce nucléophile B ¹². Ces fonctions de Parr sont essentiellement des fonctions de Fukui polarisées en spin ¹⁵⁻¹⁷. Elles ont été introduites pour indiquer :

$$P_A^+ \equiv \rho_s(r)^{r_a} \quad \dots (10)$$

$$P_B^- \equiv \rho_s(r)^{r_c} \quad \dots (11)$$

Où

P^+ : Identifie la tendance locale de l'électrophile (A) contre une approche nucléophile ¹².

P^- ; Identifie la tendance locale du nucléophile (B) contre une approche électrophile.

Les fonctions de Parr d'électrophiles P_k^+ , sont obtenues par des calculs d'énergie à l'état singulet (single-point energy calculations), aux géométries neutres optimisées en utilisant le formalisme UB3LYP non restreint moyennant la base 6-31G(d). La fonction de Parr électrophile calculée pour les trois colorants triphénylméthane est représentée dans les figures IV-03-IV-05.

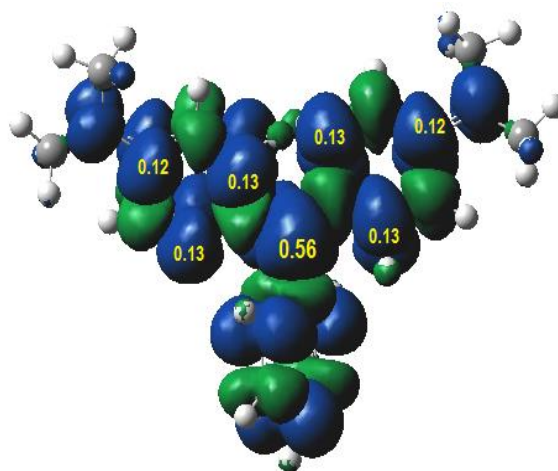


Figure IV-03 : La Carte ASD du colorant MG⁺ correspondante aux fonctions de Parr électrophiles

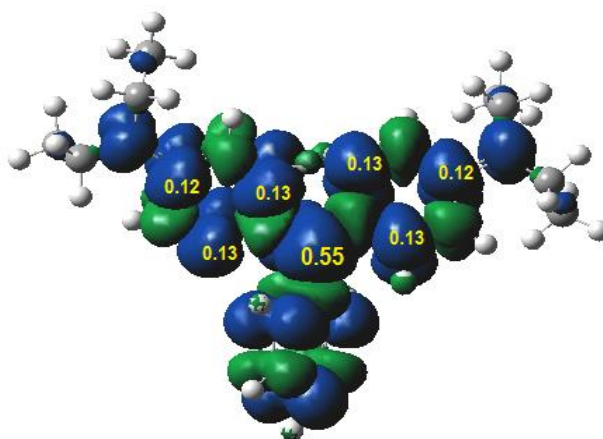


Figure IV-04 : La Carte ASD du colorant BG⁺ correspondante aux fonctions de Parr électrophiles

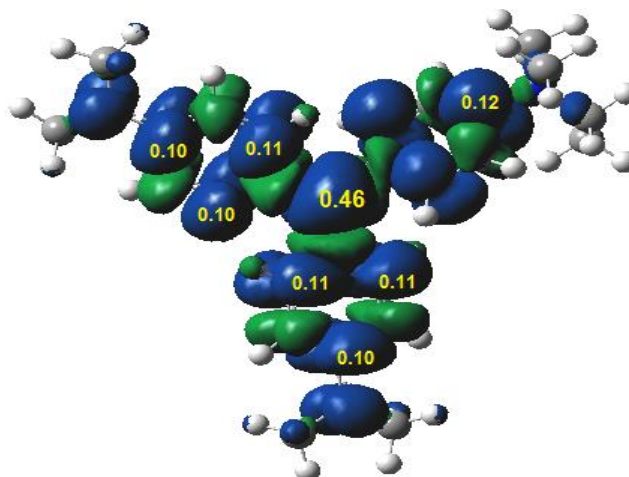


Figure IV-05 : La Carte ASD du colorant EG⁺⁺ correspondante aux fonctions de Parr électrophiles

Par conséquent, le carbone central C₁, possède des valeurs les plus élevées (0,56, 0,55, 0,46). Ces résultats révèlent clairement que le carbone central C₁ est le plus électrophile, et il sera le site d'attaque privilégié (Voir Figures IV-06-IV-08). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux **18-20**.

IV-1-3-2-3 Le descripteur Dual $\Delta f(r)$ et philicité $\Delta\omega(r)$:

Le descripteur de la réactivité-sélectivité $\Delta f(r)$, introduit par Morell et al. **21-22** a été calculé et peut être défini soit comme une réponse de la dureté chimique aux changements du potentiel externe, soit comme le changement de la fonction de Fukui f à chaque point r lorsque le nombre total d'électrons est modifié.

$$\Delta f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta \eta}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad \dots (5)$$

Le descripteur dual est obtenu en calculant la différence entre les indices de Fukui f_k^+ et f_k^- – pour chaque site réactif. En utilisant des approximations aux différences finies, le double descripteur se lit comme suit :

$$\Delta f = f_k^+ - f_k^- \quad \dots (6)$$

Où :

$$f^+(\mathbf{r}) = \left(\frac{\Delta \mu^+}{\Delta v(\mathbf{r})} \right)_N = - \left(\frac{\Delta A}{\Delta v(\mathbf{r})} \right)_N \approx \rho^{LUMO}(\mathbf{r}) \quad \dots (7)$$

$$f^-(\mathbf{r}) = \left(\frac{\Delta \mu^-}{\Delta v(\mathbf{r})} \right)_N = - \left(\frac{\Delta I}{\Delta v(\mathbf{r})} \right)_N \approx \rho^{HOMO}(\mathbf{r}) \quad \dots (8)$$

Le descripteur de philicité est calculé en multipliant le descripteur dual de chaque site réactif par l'électrophilicité.

$$\Delta \omega = \omega (f_k^+ - f_k^-) = \omega \Delta f \quad \dots (9)$$

Pour estimer le type des sites réactifs ; Le signe de ces deux paramètres locaux de réactivité est très important

- ✓ un site réactif a un caractère électrophile si (Δf et $\Delta \omega > 0$).
- ✓ un site réactif a un caractère nucléophile si (Δf et $\Delta \omega < 0$).

Les figures IV-06-IV-08 présentent une carte du comportement nucléophile/électrophile des différents sites au sein de la molécule selon le descripteur $\Delta f(r)$. Les régions avec $\Delta f(r) > 0$ (La zone jaune) sont situées sur C_1 (carbone central), correspondent au site plus apte à recevoir de la densité électronique qu'à en céder, où encore plus électrophile que nucléophile. A l'inverse les régions avec $\Delta f(r) < 0$ (zone rouge) sont situées et concentrés sur N_{20} , N_{21} , N_{28} et les atomes de carbone voisins du carbone centrale.

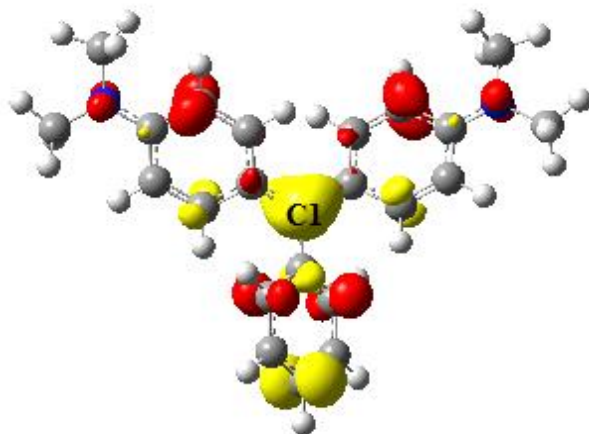


Figure IV-06 : La carte d'isodensité du descripteur dual $\Delta f(r)$ du colorant MG^+ calculé au niveau B3LYP/6-31G (d) (isovaleur 0,006 u.a)

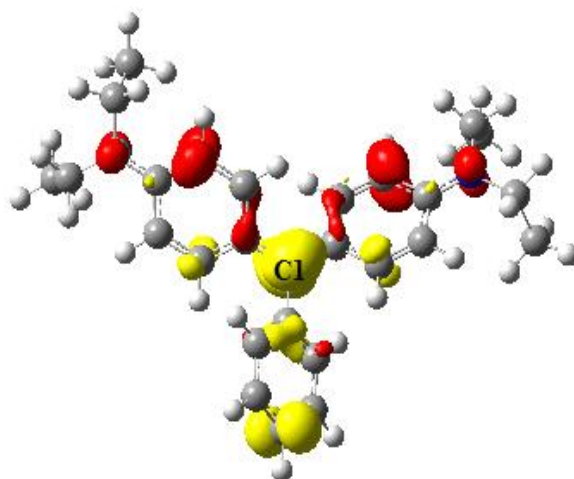


Figure IV-07 : La carte d'isodensité du descripteur dual $\Delta f(r)$ du colorant BG^+ calculé au niveau B3LYP/6-31G (d) (isovaleur 0,006 u.a)

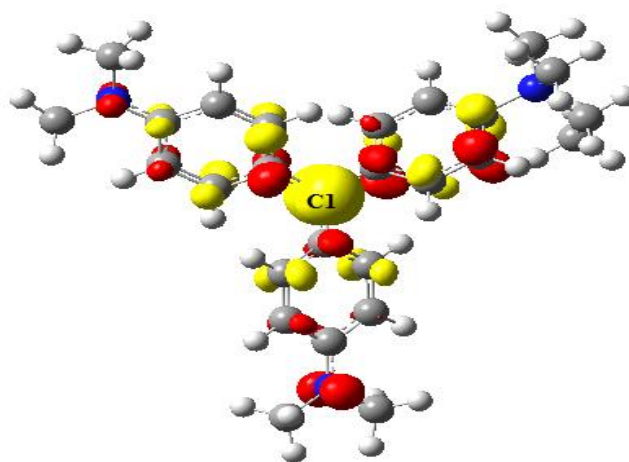


Figure IV-08 : La carte d'isodensité du descripteur dual $\Delta f(r)$ du colorant EG^{++} calculé au niveau B3LYP/6-31G (d) (isovaleur 0,006 u.a)

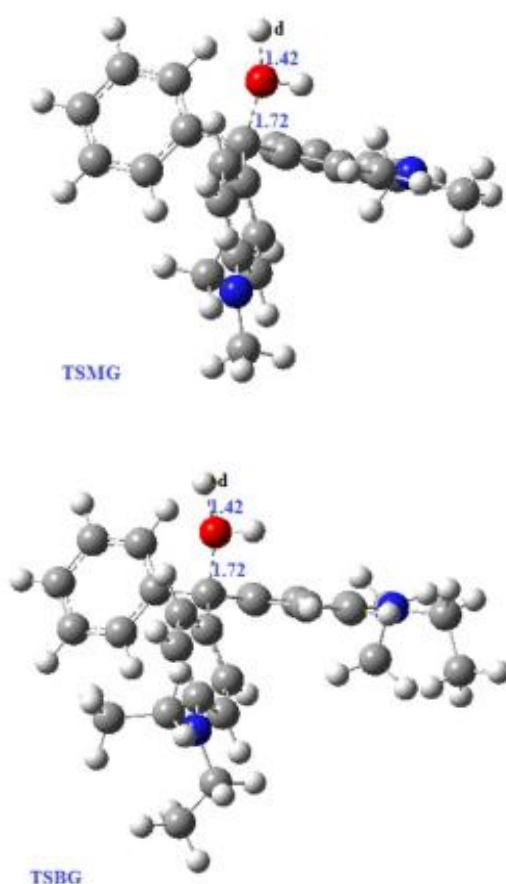
IV-2 Hydrolyse des colorants TPM (décoloration) :

IV-2-1 Résultats et discussion :

D'après les structures cationiques des colorants, le mécanisme d'hydrolyse implique un mécanisme d'addition nucléophile sur un carbocation. Cela est dû au fait que la structure cationique des colorants est stabilisée par la conjugaison, qui délocalise la charge positive. En outre, il apparaît que la vitesse de réaction n'est pas liée considérablement à la concentration du nucléophile (H_2O) pour les trois réactions données :



Ces réactions ont été étudiées au niveau théorique B3LYP/6-31G(d), et un état de transition unique correspondant à la formation de la liaison OH--C₁ a été localisé dans tous les cas (*voir la figure IV-09*). Les géométries des produits (MGOH, BGOH et EGOH⁺) sont également illustrées dans la *figure S-5*.



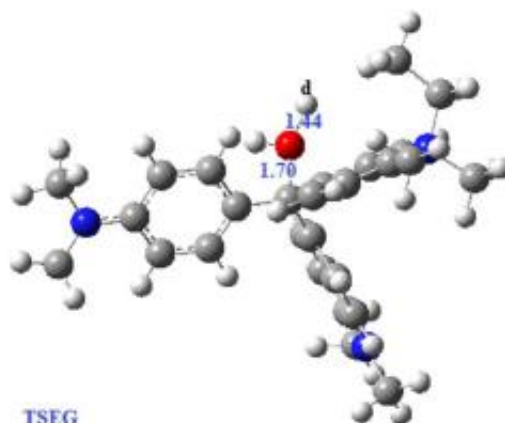


Figure IV-09 : Les Géométries optimisées B3LYP/6-31G (d) des états de transition pour les réactions d'hydrolyse avec les longueurs des nouvelles liaisons C₁-O et O-H_d indiquées en (Å)

Au niveau structural, En examinant les distances entre les liaisons formées et rompues parmi les réactifs (MG⁺, BG⁺, EG⁺² et H₂O) et les produits (MGOH, BGOH et EGOH⁺) conformément à la figure IV-09, on observe un rapprochement de l'oxygène au centre C₁. La distance C-O, qui est de 1.72 Å dans le TSMG, diminue à 1.45 Å dans le produit, tandis que la distance O-H_d, initialement de 1.41 Å dans le TSMG, s'allonge à 2.82 Å, suggérant que le H⁺ peut être considéré comme étant détaché.

Pour le colorant BG, on constate une variation similaire des distances de liaisons C-O et O-H_d entre le TSBG et BGOH, comparable à celles observées pour les réactifs et les produits mentionnés précédemment. Quant à EG⁺², la distance C-O dans le TSEG⁺² est légèrement plus courte (1.70 Å) et diminue à 1.44 Å dans le produit EGOH⁺. Cependant, la distance O-H_d, qui est de 1.44 Å dans le TSEG⁺², devient significativement plus longue (2.95 Å).

Le tableau IV-06 présente les paramètres thermodynamiques de la réaction d'hydrolyse pour les trois colorants cationiques calculés en phase gazeuse au niveau théorique B3LYP/6-31G(d). Toutes les réactions sont exothermiques et la réaction (9) est plus exothermique que les deux autres réactions. Ce n'est pas surprenant puisqu'il s'agit d'un cation doublement chargé. D'après ces résultats, Les réactions d'hydrolyse de ces colorants sont dans l'ordre suivant : BG⁺ < MG⁺ < EG²⁺ (tableau IV-06).

Tableau IV-06 : Paramètres thermodynamiques (barrières (ΔE^\ddagger , kcal mol⁻¹), enthalpies d'activation (ΔH^\ddagger , kcal mol⁻¹) et énergies libres d'activation de Gibbs (ΔG^\ddagger , kcal mol⁻¹) à 298,15 K de réaction d'hydrolyse, toutes calculs effectués en phase gazeuse au niveau B3LYP/6-31G (d).

Colorants	ΔE	ΔH	ΔG	ΔE^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger
MG⁺	-61.04	-60.91	-54.64	46.50	47.15	38.13
BG⁺	-59.55	-59.32	-53.23	45.10	45.64	53.23
EG²⁺	-112.80	-112.66	-106.69	97.82	98.39	89.95

Le tableau IV-07, montre les différentes valeurs des énergies et les barrières énergétiques de la réaction d'hydrolyse : ces résultats sont rapportés telles que calculées aux plusieurs niveaux de la théorie en phase gazeuse.

L'analyse de ce tableau montre un ordre similaire de barrières énergétiques ($BG^+ < MG^+ < EG^{2+}$), où dans les colorants MG^+ et BG^+ augmentent dans l'ordre suivant : M06 < B3LYP < PBE0 < ω B97X-D < PBE < BP86 < CAM-B3LYP < M06-2X. Les deux fonctionnelles GGA (BP86 et PBE) donnent à peu près les mêmes barrières (44,67 kcal à 44,71 kcal pour MG^+ et 42,85 kcal à 42,88 kcal pour BG^+). Pour le colorant EG^{2+} ces barrières énergétiques augmentent dans un ordre identique et semblable (95,78 kcal à 96,68 kcal) : B3LYP < M06 < ω B97X-D < PBE0 < PBE \leq BP86 < CAM-B3LYP < M06-2X. Pour les trois colorants, la fonctionnelle M06-2X donne les plus grandes barrières et le M06 donne les plus faibles.

Tableau IV-07 : Paramètres thermodynamiques (barrières (ΔE^\ddagger , kcal mol⁻¹) à 298,15 K de calculs ponctuels de la réaction d'hydrolyse à huit niveaux de théorie (phase gazeuse).

FONCTIONNELLES	MG ⁺		BG ⁺		EG ²⁺	
	ΔE	ΔE^\ddagger	ΔE	ΔE^\ddagger	ΔE	ΔE^\ddagger
PBE	-55.68	44.67	-53.64	42.85	-107.22	95.78
BP86	-52.57	44.71	-50.54	42.88	-103.93	96.68
PBE0	-62.29	44.08	-60.34	42.37	-114.56	95.70
M06	-61.39	40.68	-59.00	38.48	-	93.14
M06-2X	-	47.73	-	45.80	-	99.39
CAM-B3LYP	-65.44	46.64	-63.80	45.11	-117.90	98.54
ωB97X-D	-65.93	44.09	-64.01	42.53	-118.74	95.23

Avec le modèle C-PCM de solvation, les barrières de ces trois réactions sont calculées à l'état singulier et aux mêmes niveaux de théorie. Les résultats sont rassemblés dans le *tableau IV-08*.

Tableau IV-08 : Paramètres thermodynamiques (barrières (ΔE^\ddagger , kcal.mol⁻¹) à 298,15 K de la réaction d'hydrolyse, calculs CPCM en un seul point à huit niveaux de théorie.

FONCTIONNELLES	MG ⁺		BG ⁺		EG ²⁺	
	ΔE	ΔE^\ddagger	ΔE	ΔE^\ddagger	ΔE	ΔE^\ddagger
PBE	-26.81	16.77	-26.24	16.23	-30.62	19.94
BP86	-23.65	16.76	-23.09	16.21	-27.31	19.83
B3LYP	-26.83	12.41	-26.41	11.93	-30.79	15.98
PBE0	-33.69	16.07	-33.09	15.48	-41.00	23.03
M06	-32.33	12.15	-31.42	11.02	-	16.02
M06-2X	-	18.80	-	17.96	-	22.41
CAM-B3LYP	-36.23	17.59	-35.82	17.06	-40.02	21.35
ω B97X-D	-37.15	15.99	-36.47	15.41	-41.16	19.84

On peut voir que les barrières énergétiques pour les colorants MG⁺ et BG⁺ augmentent dans le même ordre : M06 < B3LYP < ω B97X-D < PBE0 < BP86 < PBE < CAM-B3LYP < M06-2X et les deux fonctionnelles GGA (BP86 et PBE) donnent toujours les mêmes barrières. La fonctionnelle M06-2X donne les plus grandes barrières et la M06 donne les plus faibles. On observe aussi le même ordre de barrières (BG⁺ < MG⁺ < EG²⁺) observé en phase gazeuse.

IV-2-2 L'effet du solvant

Comme attendu, les barrières sont fortement affectées par la prise en compte du milieu solvant, car le solvant (eau) est polaire et les colorants sont chargés positivement (cations). Plus quantitativement, les déplacements significatifs s'élèvent à environ 28-34 kcal/mol pour les colorants MG⁺, 27-33 kcal/mol pour les colorants BG⁺ et 72-77 kcal/mol pour les colorants EG²⁺, selon les fonctions. Ces décalages doivent être attribués à la fois au modèle électrostatique utilisé pour approximer l'effet de solvation, (expliquant le décalage doublé trouvé pour EG²⁺ par rapport aux monocations) et à la nécessité de considérer les oligomères de l'eau (dimère, trimère, ...) plutôt qu'une seule molécule d'eau. La dépendance de l'énergie de solvation des cations vis-à-vis du nombre de molécules de solvant a été récemment soulignée pour l'énergie de solvation du proton (voir réf. **23-26**).

Dans le modèle de solvation SMD ²⁷, les barrières de réaction (7) sont calculées par des géométries optimisées à quatre niveaux de théorie (PBE, BP86, B3LYP, PBE0) pour voir l'impact des modèles de solvation sur les barrières énergétiques. Dans les quatre cas, un état de transition unique correspondant à la formation de la liaison OH--C₁ a été localisé et est représenté sur la figure S-5. Les résultats correspondants aux paramètres thermodynamiques sont rassemblés dans le tableau 09. Ce dernier montre des barrières comparables à celles trouvées par les calculs C-PCM en un seul point (tableau IV-08). Les calculs pour les colorants BG⁺ et EG²⁺ n'ont pas convergé.

Tableau IV-09: Paramètres thermodynamiques (barrières (ΔE^\ddagger , kcal mol⁻¹), enthalpies d'activation (ΔH^\ddagger , kcal mol⁻¹) et énergies libres d'activation de Gibbs (ΔG^\ddagger , kcal mol⁻¹) à 298,15 K de la réaction d'hydrolyse MG⁺, après optimisation avec le modèle de solvation SMD.

FONCTIONNELLES	MG ⁺					
	ΔE	ΔH	ΔG	ΔE^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger
PBE	-26.53	-26.92	-18.12	15.26	16.23	5.49
BP86	-24.31	-24.72	-18.66	15.41	16.40	5.58
B3LYP	-25.35	-25.84	-16.73	10.70	11.85	0.49
PBE0	-32.88	-33.56	-24.25	13.95	15.06	3.94

Des calculs plus précis nécessiteraient l'implication des protons solvatés explicites ; c'est-à-dire non seulement le cation hydronium H₃O⁺, mais des protons hydratés tels que le cation Zundel H⁺(H₂O)₂ ²⁶, le cation propre H₃O⁺(H₂O)₃ ²⁷, le cation Stoyanov H₅O₂⁺(H₂O)₄ ²³, et d'autre part l'eau dimère, tétramère ou hexamère comme réactifs (pour équilibrer l'équation d'hydrolyse). L'un des principaux effets serait d'obtenir une meilleure valeur pour le proton solvaté. Ce point est en effet un peu plus complexe puisque la liaison hydrogène entre H₃O⁺ et un premier voisin H₂O a été calculée à environ 4,4 kcal/mol ²⁸, à comparer à 2,5 kcal/mol dans l'eau en excès ^{29, 30}. Selon la technique expérimentale utilisée pour aborder la dynamique des molécules d'eau de la coquille autour des ions, des temps de réorientation plus lents que dans l'eau en excès sont observés en raison de liaisons hydrogène avec H₃O⁺ plus fortes que dans l'eau en excès ³¹. Néanmoins, quatre coques d'hydratation ont été attribuées par Smiechowski et Stangret ³² dans des expériences FTIR. En outre, pour être suffisamment précis, le mécanisme de dissociation de l'eau impliquerait un cluster d'eau constitué d'au moins 6

molécules, permettant un transfert de charge via un processus d'un mécanisme de transfert de protons, et permettant un taux de diffusion exceptionnellement élevé. Ce mécanisme est parfois appelé « *Grotthuss mécanisme* »³³⁻³⁷ Il a été démontré que la solvatation du proton implique à la fois le cation $\text{H}_3\text{O}^+ + (\text{H}_2\text{O})_3$ Eigen et le cation $\text{H}_3\text{O}^+ + (\text{H}_2\text{O})$ Zundel, c'est-à-dire $[\text{H}_2\text{O}-\text{H}-\text{OH}_2]^+$.

En conséquence, alors que la thermodynamique résultant de notre calcul portant sur un seul proton H^+ solvatoé uniquement par un modèle de continuum ne peut fournir des valeurs précises à comparer à l'expérience, les tendances entre les trois dérivés du triphénylméthane peuvent être considérées comme fiables. Une source d'imprécision est certainement le modèle de solvatation, qui conduit à des résultats différents si l'on considère des réactifs -ou produits- séparés (chacun dans son modèle électrostatique) ou les deux réactifs -ou produits- dans un même modèle de solvant. Ceci est typiquement obtenu si l'on considère les énergies obtenues à partir de la somme de fragments séparés, ou l'énergie obtenue aux pieds d'un IRC (chemin de réaction intrinsèque), suivie d'une optimisation ultérieure de la géométrie des structures résultantes. Du fait de l'existence de plusieurs degrés de liberté (rotations entre conformères qui peuvent être surmontées par des mouvements thermiques), les données expérimentales doivent se situer entre les valeurs théoriques.

Il faut considérer les énergies d'activation obtenues comme des valeurs minimales (c'est-à-dire sous-estimer), car :

- a) - le modèle de solvatation, qui vient d'être discuté (la somme des énergies des réactifs séparés est nettement supérieure à l'énergie des réactifs rassemblés (faiblement liés) ;
- b) - Les fonctionnelles DFT sélectionnées dans le présent travail peuvent ne pas être les meilleures pour calculer les réactions de transfert de protons dans l'eau, comme la référence³⁸ montre.

On peut également souligner la difficulté bien connue de calculer les barrières d'échange de protons avec les fonctionnelles DFT^{39,40}, ainsi qu'avec des méthodes plus sophistiquées⁴¹.

IV-2-3 Spectres ultraviolets-visibles des produits.

Pour les trois produits résultant des équations (7) - (9), le λ_{\max} et la force de l'oscillateur (f), ainsi que les orbitales impliquées dans les transitions sont calculés aux mêmes niveaux de théorie. Le tableau IV-10 rassemble ces résultats.

Tableau IV-10 : Longueurs d'onde d'absorption, force d'oscillateur (f) et orbitales impliquées dans les transitions de trois produits utilisant huit niveaux de théorie

Produits	Fonctionnelles	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	f	Transitions H=HOMO, L=LUMO (%)
MGOH	PBE	334	0.0258	H-1 → L+2 (76%)
	BP86	333	0.0265	H-1 → L+2 (76%)
	B3LYP	271	0.0856	H → L+1 (58%)
	PBE0	248	0.2409	H → L+3 (71%)
	M06	252	0.2079	H → L+3 (43%)
	M06-2X	237	0.9240	H-1 → L+3 (19%)
	CAM-B3LYP	237	0.8774	H-1 → L+3 (21%)
	ω B97-XD	236	0.9078	H-1 → L+3 (24%)
BGOH	PBE	339	0.0222	H-1 → L+2 (78%)
	BP86	338	0.0228	H-1 → L+2 (79%)
	B3LYP	257	0.6094	H-1 → L+3 (61%)
	PBE0	248	0.2710	H-1 → L+3 (50%)
	M06	255	0.2100	H → L+3 (54%)
	M06-2X	240	0.9347	H-1 → L+3 (19%)
	CAM-B3LYP	240	0.8822	H-1 → L+3 (21%)
	ω B97-XD	239	0.9105	H-1 → L+3 (24%)
EGOH⁺	PBE	447	0.0919	H → L (85%)
	BP86	445	0.0925	H → L (85%)
	B3LYP	249	0.7360	H-1 → L+3 (85%)
	PBE0	245	0.4804	H-1 → L+3 (41%)

M06	251	0.6241	H-1 → L+3 (59%)
M06-2X	236	0.7434	H-1 → L+3 (77%)
CAM-B3LYP	237	0.7109	H-1 → L+3 (82%)
ωB97-XD	236	0.6851	H-1 → L+3 (82%)

Vue les résultats présentées dans le tableau ci-dessus et la figure IV-10, il apparaît que :

- ✓ La transition H-1 → L+3 est la plus intense dans les trois composés étudiés et ceci quel que soit la méthode de calcul appliquée.
- ✓ La forme spatiale des orbitales H-1 et L+3 des composés MGOH et BGOH; montre un intra charge transfert (ITC) (voir la figure IV-10 et le tableau IV-10).
- ✓ Dans le cas du composé EGOH⁺ cette même transition de moindre énergie, montre et visualise deux phénomènes; un transfert de charge et un intra charge transfert (voir la figure IV-10).
- ✓ La transition H → L observée uniquement dans le composé EGOH⁺ (les longueurs d'onde associées (PBE/ 447nm, BP86/ 445nm)) se situe dans le domaine violet; montre aussi un transfert de charge avec une contribution de la substitution (voir figure IV-10).

En résumé, toutes les bandes principales apparaissent dans le domaine UV (200-400 nm), correspondant à l'extinction des bandes colorées des colorants. Il est à noter que l'énergie de transition est calculée avec des fonctionnelles GGA à des énergies plus petites (longueur d'onde plus grande) qu'avec des hybrides et encore plus avec des fonctionnelles séparées de long portée. Ceci est en accord avec le plus grand écart (dureté) obtenu par les fonctionnelles hybrides et séparées par rapport aux GGA.

Dans le cas du produit EGOH⁺, la fonctionnelle GGA donne les bandes dans la région violette. Pour tous les produits, les longueurs d'onde d'absorption obéissent systématiquement à la tendance : PBE > BP86 > B3LYP > M06 > PBE0 > M06-2X = CAM-B3LYP > ωB97X-D, donc plus généralement GGA > hybride > classes de fonctionnelles séparées par plage. Ceci souligne l'importance (bien connue) du comportement asymptotique du potentiel de *Kohn-Sham* pour le calcul des spectres électroniques. Le fait que la fonctionnelle PBE offre le meilleur accord avec les spectres d'absorption expérimentaux est probablement lié à l'interaction du modèle de solvant avec les espèces chargées, alors qu'aucun effet significatif n'a été trouvé par rapport à l'ensemble de base.

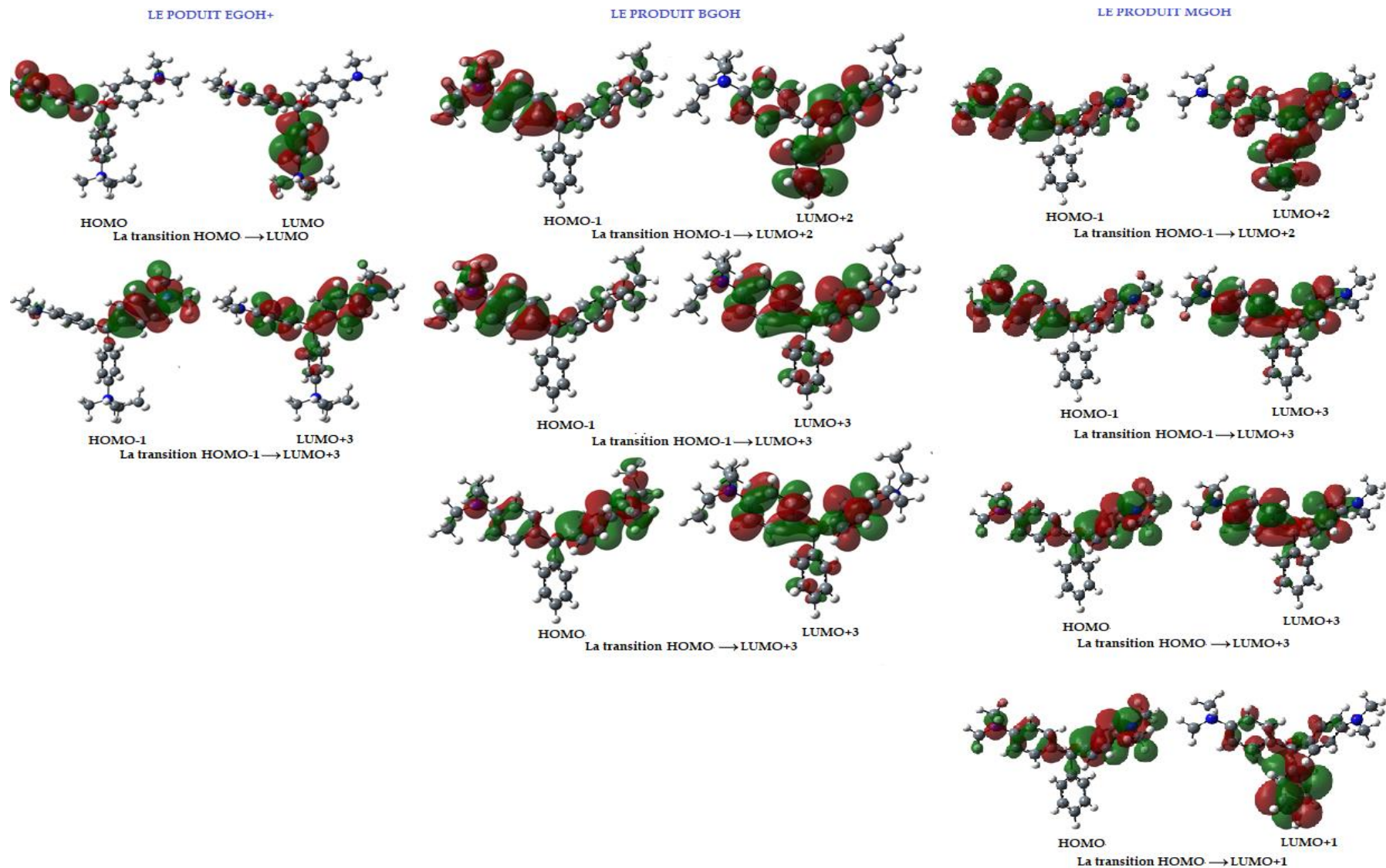


Figure IV-10 : Les orbitales moléculaires (OMs) (H, L, H-1, L+1, L+2 et L+3) impliqués dans les transitions des produits MGOH, BGOH et EGOH⁺ calculé aux niveaux (PBE, BP86, B3LYP, PBE0, M06, M06-2X, CAM-B3LYP et WB97X-D) et la base 6-31G(d) (isovaleur 0.02).

CONCLUSION

Dans cette partie, une étude théorique de la dégradation par hydrolyse des colorants TPM a été réalisée. En utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité conceptuelle (TFDC) et la théorie des états de transition (TST) du deuxième ordre, nous avons pu caractériser et évaluer la réactivité des colorants triphénylméthanes. Nous avons identifié les sites les plus favorisés par l'attaque nucléophile lors de la réaction d'hydrolyse. Cette information est essentielle pour attribuer la cinétique et le mécanisme de la dégradation, ainsi que pour déterminer les paramètres thermodynamiques et les barrières énergétiques des réactions. Les résultats de cette recherche nous ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- L'analyse MESP des composés cationiques TPM révèle un potentiel électrostatique positif, avec une densité de charges plus localisée et importante pour le composé le plus substitué et le plus chargé. La contribution de la densité électronique calculée par les trois gammes de fonctionnelles GGA, HGGA et LRC suivant la théorie OMF (orbitales moléculaires frontières) affirme que le centre C1 est le site électrophile favorisé pour l'attaque nucléophile, avec une donation d'électrons provenant des substituants donneurs situés aux extrémités des cycles aryle (phényle).
- Malgré la stabilité énergétique des trois colorants, le gap énergétique du colorant le plus substitué reste relativement faible, indiquant ainsi sa réactivité accrue. Cependant, la substitution au niveau des cycles aryle n'a pas d'influence significative sur la contribution de la densité et le transfert de charge lors d'une transition électronique HOMO/LUMO.
- L'étude de la réactivité et la détermination des descripteurs globaux et locaux indiquent que l'espèce EG^{+2} est le plus réactif par rapport à MG^+ et BG^+ , avec le centre électrophile C_1 impliqué dans le processus de dégradation. De plus, l'ordre des fonctionnelles reste inchangé, et suit le même ordre : $PBE < BP86 < B3LYP < PBE0 < M06 < CAM-B3LYP < WB97X-D < M06-2X$.
- La dégradation des colorants triphénylméthane par un mécanisme d'hydrolyse a été étudiée, il apparaît alors que la réaction d'hydrolyse est une réaction exothermique, où les barrières d'activation pour l'hydrolyse des colorants triphénylméthane suivent l'ordre : $BG^+ < MG^+ < EG^{2+}$, soit en phase gazeuse ou en solution.
- La fonction CAM-B3LYP présente les barrières les plus élevées, tandis que la fonction M06 donne les barrières les plus basses. Ces gammes de barrières sont cohérentes avec une dégradation lente par hydrolyse.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, l'objectif a été de mener une étude computationnelle complémentaire et comparative qui porte sur la dégradation des colorants synthétiques de la même famille (colorants TPM). A cet effet, nous avons utilisé différentes méthodes telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) conceptuelle et la théorie de la fonctionnelle dépendante du temps (TD-DFT). Afin d'améliorer la précision de nos résultats et de les rendre compatibles avec les données expérimentales, nous avons utilisé des fonctionnelles récentes provenant de différentes catégories, notamment les GGA (PBE, BP86), les HGGA (B3LYP, M06, M06-2X et PBE0) et les LRC (CAM-B3LYP et WB97-XD). La mise en application de ces approches nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants, concordant avec les observations expérimentales.

De manière générale, notre étude a été étalée sur quatre volets:

Le premier s'est axé sur l'étude structurale et morphologiques des colorants cationiques TPM (MG, BG⁺ et EG⁺²), où les résultats obtenus ont montré des structures moléculaires relativement déformées autour du centre C1 et une géométrie moléculaire fortement influencée par la présence de groupes aryles volumineux. De plus, les paramètres structuraux résultants ont été en bon accord avec l'expérience et les fonctionnelles de la gamme GGA (PBE et bp86) donnant les meilleures estimations. Cependant, lors de l'étude de la morphologie en utilisant l'analyse AIM sur les différentes structures TPM, nous avons constaté que les interactions impliquées étaient des interactions faibles et non covalentes du type donneur-accepteur.

Dans le deuxième volet, on a théoriquement reproduit les spectres UV-vis des colorants TPM et les a comparés aux spectres expérimentaux, Nos résultats indiquent que la transition HOMO/LUMO était la transition prédominante, avec une contribution majeure de la densité. En outre, les fonctionnelles GGA (PBE et BP86) se sont avérées les plus appropriées pour calculer les longueurs d'onde des colorants TPM, avec un décalage minimal de 37 nm à 41 nm par rapport à la longueur d'onde expérimentale λ_{\max} . En revanche, les fonctionnelles à longue portée (CAM-B3LYP et ω B97X-D) ont montré l'inverse; avec un décalage maximal estimé entre 139 nm et 144 nm par rapport à la longueur d'onde expérimentale. Ces résultats peuvent être attribués à l'effet hypsochrome observé et prédit sur la longueur d'onde d'absorption dans les composés dont les chromophores sont des groupements donneurs d'électrons.

Pour le troisième volet, l'étude de la réactivité et l'analyse des orbitales moléculaires frontières nous a amené à constater que:

- le centre C_1 est le site le plus actif (électrophile) impliqué dans le processus de dégradation et que l'ordre des fonctionnelles reste inchangé et suit le même ordre que précédemment : PBE < BP86 < B3LYP < PBE0 < M06 < CAM-B3LYP < WB97X-D < M06-2X.

- la substitution au niveau des cycles aryles n'a pas eu d'influence significative sur la contribution de la densité et le transfert de charge lors d'une transition électronique HOMO/LUMO.

- l'espèce EG^{+2} est plus réactive que l'espèce MG^+ et l'espèce BG^+ et présente une délocalisation plus efficace de la charge cationique. De plus, il présente une meilleure résistance à la dégradation hydrolytique. Notons que le taux d'hydrolyse est plus faible pour les colorants possédant des chromophores vinyliques donateurs d'électrons (taux d'hydrolyse : $BG^+ < MG^+ < EG^{2+}$). Ces observations ont, en effet, été confirmées expérimentalement [42, 43](#).

Finalement, La dégradation des colorants triphénylméthane par hydrolyse montre un processus exothermique. Les barrières énergétiques suivent un ordre similaire ($BG^+ < MG^+ < EG^{2+}$), où les colorants MG^+ et BG^+ présentent des barrières énergétiques similaires (44,67 kcal à 44,71 kcal pour MG^+ et 42,85 kcal à 42,88 kcal pour BG^+). D'autre part, pour le colorant EG^{2+} , ces barrières énergétiques augmentent (95,78 kcal à 96,68 kcal) dans un ordre identique et similaire: B3LYP < M06 < ω B97X-D < PBE0 < PBE \leq BP86 < CAM-B3LYP < M06-2X.

Dans les deux phases, la fonction CAM-B3LYP présente les barrières les plus élevées, tandis que la fonction M06 donne des barrières plus basses. Ces gammes de barrières sont cohérentes avec une dégradation lente par hydrolyse. Les spectres ultraviolets-visibles des produits montrent des absorbances dans la région UV (200-400 nm), et les longueurs d'onde d'absorption suivent systématiquement la tendance GGA > hybride > classes de fonctionnelles séparé.

LES PERSPECTIVES :

En raison de la complexité des systèmes moléculaires impliqués et des limitations intrinsèques de la méthode DFT, l'étude théorique de la dégradation des colorants et des polluants par la méthode DFT peut en effet présenter des défis. Néanmoins, la DFT reste un outil utile pour explorer ces processus de dégradation, et les chercheurs s'efforcent constamment de perfectionner les méthodes et les approches pour relever ces défis et obtenir des résultats plus précis.

Plusieurs pistes de recherche peuvent être envisagées dans le cadre de cette étude :

- Elargir notre étude théorique en mettant l'accent à la fois sur les aspects cinétique et thermodynamique du processus de dégradation, et examiner de manière plus détail les différents mécanismes expérimentaux proposés récemment.
- Identifier les sous-produits et leurs caractéristiques lors de la dégradation, en particulier leur toxicité qui peut être prédite à l'aide des approches théoriques avancées telles que le **QSAR** (Relation quantitative structure-activité).
- Étend la modélisation théorique en combinant la DFT avec d'autres méthodes plus puissantes et fiables, comme la dynamique moléculaire.

Références

1. S. A. Gorman, "The Chemistry of some Di-and Tri-Phenylmethane dyes." University of Central Lancashire, 1998.
2. M. H. Hassan, L. M. A. Fayoumi, and M. M. Jamal, "Kinetic study of the discoloration of triphenylmethane dyes in function of pH, salt effect," *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, vol. 46, no. 4, pp. 395–400, 2011
3. Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.* 2003, 103(5). 1793–1874
4. Chattaraj, P. K.; Sarkar, U. Theoretical Aspects of Reactivity. Wiley, 2007.
5. Gázquez, J. L., Hardness and softness in density functional theory. In *Chemical hardness*, Springer, 1993, 27-43
6. Khoutoul, M.; Lamsayah, M.; Al-blewi, F. F.; Rezki, N.; Aouad, M. R.; Mouslim, M.; Touzani, R., Liquid-liquid extraction of metal ions, DFT and TD-DFT analysis of some 1, 2, 4-triazole Schiff Bases with high selectivity for Pb (II) and Fe (II). *Journal of Molecular Structure*. 2016, 1113, 99-107.
7. F. Rehman, M. Sayed, J. A. Khan, N. S. Shah, H. M. Khan, and D. D. Dionysiou, "Oxidative removal of brilliant green by UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁻ and UV/H₂O₂ processes in aqueous media: a comparative study," *J. Hazard. Mater.*, vol. 357, pp. 506–514, 2018.
8. H. Chermette, "Chemical reactivity indexes in density functional theory," *J. Comput. Chem.*, vol. 20, no. 1, pp. 129–154, 1999.
9. Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 7512-7516
10. Ayers, P. W. Morell, C. De Proft, F. Geerlings, P. Understanding the Woodward–Hoffmann Rules by Using Changes in Electron Density. *Chem. Eur. J.* (2007) 8240-8247.
11. N. Prabavathi, A. Nilufer, Vibrational spectroscopic (FT-IR and FT-Raman) studies, natural bond orbital analysis and molecular electrostatic potential surface of Isoxanthopterin, *Spectrochim. Acta A* 114 (2013) 101–113.
12. Domingo LR, Pérez P, Sáez JA (2013) Understanding the local reactivity in polar organic reactions through electrophilic and nucleophilic Parr functions. *RSC Adv* 3(5):1486–1494
13. Savin A, Silvi B, Colonna F (1996) Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds. *Can J Chem* 74(6):1088–1096
14. Savin A, Nesper R, Wengert S, Fässler TF (1997) ELF: the electron localization function. *Angew Chemie Int Ed English* 36(17):1808–1832
15. Chamorro E, Pérez P, Domingo LR (2013) On the nature of Parr functions to predict the most reactive sites along organic polar reactions. *Chem Phys Lett* 582:141–143. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.07.020>
16. Chamorro E, Pérez P (2005) Condensed-to-atoms electronic Fukui functions within the framework of spin-polarized density-functional theory. *J Chem Phys* 123(11):114107
17. Galván M, Vela A, Gázquez JL (1988) Chemical reactivity in spinpolarized density functional theory. *J Phys Chem* 92(22):6470– 6474. <https://doi.org/10.1021/j100333a056>
18. Hassan, M. H., L. M. A. Fayoumi, and M. M. Jamal. "Kinetic study of the discoloration of triphenylmethane dyes in function of pH, salt effect." *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 46.4 (2011): 395-400.
19. Latona, Dayo Felix. "Nigerian Research Journal of Chemical Sciences, Vol. 5, 2018."

20. Navarro, Patricia, et al. "Degradation of malachite green by a pulsed light/H₂O₂ process." *Water Science and Technology* 79.2 (2019): 260-269.
21. Morell C, Grand A, Toro-Labbé A (2005) New dual descriptor for chemical reactivity. *J Phys Chem A* 109(1):205–212
22. Morell C, Grand A, Toro-Labbé A (2006) Theoretical support for using the $\Delta f(r)$ descriptor. *Chem Phys Lett* 425(4–6):342–346
23. Abdoul-Carime H, et al. (2014). Velocity of a molecule evaporated from a water nanodroplet: Maxwell-Boltzmann statistics versus non-ergodic events (*Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 14685–14689). *Angew. Chem. Int. Ed.*
24. Mechachti F, Lakehal S, Lakehal A, Morell C, Merzoud L, Chermette H (2021) Predicted structure and selectivity of 3d transition metal complexes with glutamic N, N-bis (carboxymethyl) acid. *New J Chem* 45(39):18366–18378
25. Stoyanov ES, Stoyanova IV, Reed CA (2010) The structure of the hydrogen ion (H₃O⁺) in water. *J Am Chem Soc* 132(5):1484–1485
26. Berthias F et al (2015) Proton migration in clusters consisting of protonated pyridine solvated by water molecules. *ChemPhysChem* 16(15):3151–3155
27. Marenich AV, Cramer CJ, Truhlar DG (2009) Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J Phys Chem B* 113(18):6378–6396
28. Agmon N (1996) Hydrogen bonds, water rotation and proton mobility. *J Chim Phys Phys Chim Biol* 93:1714–1736
29. Walrafen GE, Fisher MR, Hokmabadi MS, Yang W (1986) Temperature dependence of the low-and high-frequency Raman scattering from liquid water. *J Chem Phys* 85(12):6970–6982
30. Carey DM, Korenowski GM (1998) Measurement of the Raman spectrum of liquid water. *J Chem Phys* 108(7):2669–2675
31. Reed CA (2013) Myths about the proton. The nature of H⁺ in condensed media. *Acc Chem Res* 46(11):2567–2575
32. Śmiechowski M, Stangret J (2006) Proton hydration in aqueous solution: Fourier transform infrared studies of HDO spectra. *J Chem Phys* 125(20):204508
33. Rees DC, Lipscomb WN (1982) Refined crystal structure of the potato inhibitor complex of carboxypeptidase A at 2.5 Å resolution. *J Mol Biol* 160(3):475–498
34. Lamine W et al (2018) Unexpected structure of a Helical N₄-Schiff-base Zn (II) complex and its demetallation: experimental and theoretical studies. *ChemPhysChem* 19(21):2938–2946
35. De Grotthuss CJT (2006) Memoir on the decomposition of water and of the bodies that it holds in solution by means of galvanic electricity. *Biochim Biophys Acta (BBA) Bioenerg* 1757(8):871–875
36. Marx D (2006) Proton transfer 200 years after von Grotthuss: insights from ab initio simulations. *ChemPhysChem* 7(9):1848–1870
37. Tuckerman M, Laasonen K, Sprik M, Parrinello M (1995) Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of hydronium and hydroxyl ions in water. *J Chem Phys* 103(1):150–161
38. Mardirossian N, Head-Gordon M (2017) Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Mol Phys* 115(19):2315–2372

39. Chan B, Gilbert ATB, Gill PMW, Radom L (2014) Performance of density functional theory procedures for the calculation of protonexchange barriers: unusual behavior of M06-type functionals. *J Chem Theory Comput* 10(9):3777–3783
40. Karton A, O'Reilly RJ, Radom L (2012) Assessment of theoretical procedures for calculating barrier heights for a diverse set of water-catalyzed proton-transfer reactions. *J Phys Chem A* 116(16):4211–4221
41. Karton A, O'Reilly RJ, Chan B, Radom L (2012) Determination of barrier heights for proton exchange in small water, ammonia, and hydrogen fluoride clusters with G4 (MP2) -type, MPn, and SCS-MPn procedures. A Caveat. *J Chem Theory Comput* 8(9):3128–3136
42. Felix, L. D. (2018). Kinetic study of the discoloration of crystal violet dye in sodium hydroxide medium. *J. Chem. Appl. Chem. Eng*, 2(1), 2.
43. M. Ashfaq, R. Saeed, Z. Khalid, and A. Irfan, "Kinetics Study of Dye Decolorization by Oxidation in Aqueous and Aqueous Alcohol Medium," *Iran. J. Sci. Technol. Trans. A Sci.*, vol. 45, pp. 539–544, 2021.

ANNEXES

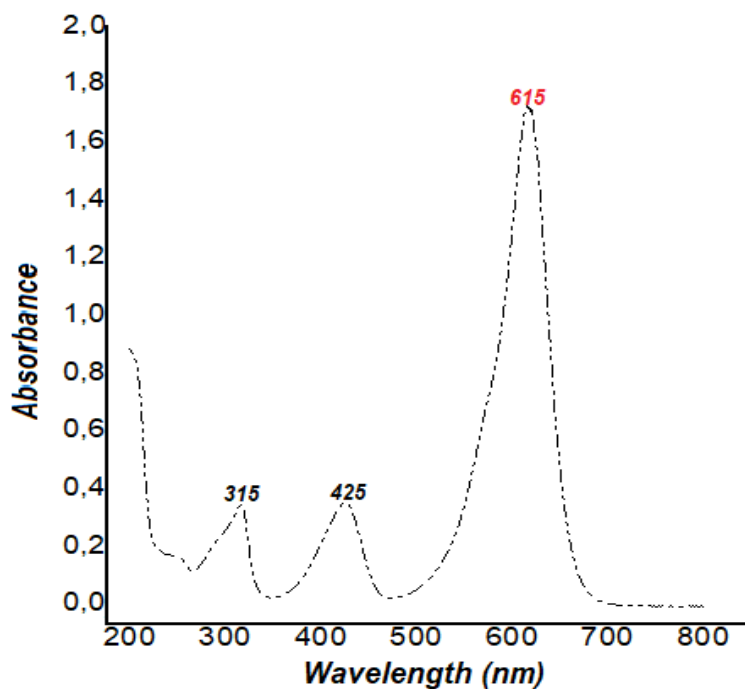


Figure S-1: Le specter Experimental UV-Visible du colorant **MG⁺** a une concentration $[MG^+]_0 = 7\text{mg/l}$ et $\text{pH}=7.80$

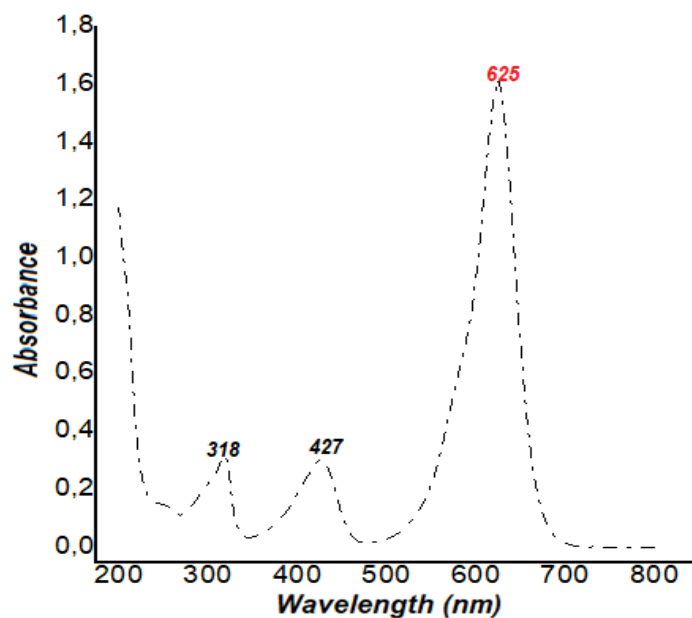


Figure S-2: Le specter Experimental UV-Visible du colorant **BG⁺** a une concentration $[BG^+]_0 = 7\text{mg/l}$ et $\text{pH}=7.80$

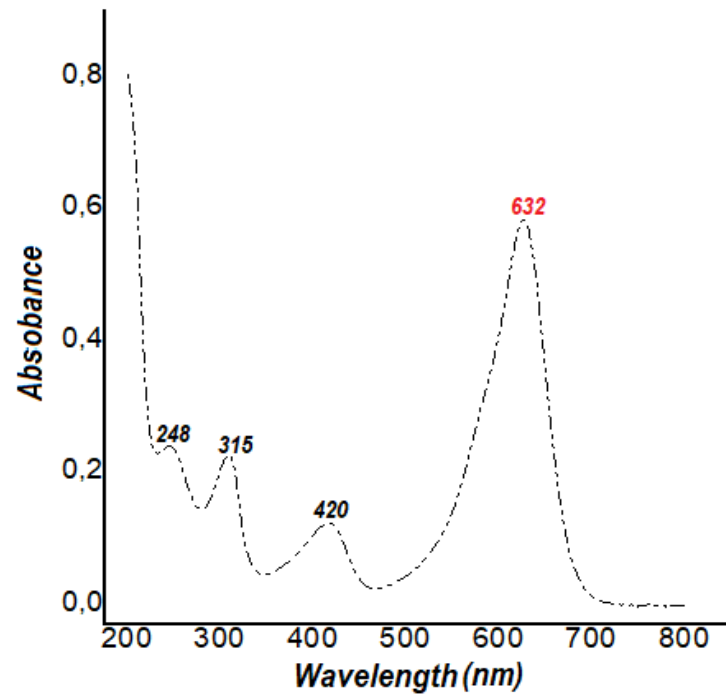


Figure S-3: Le specter Experimental UV-Visible du colorant **EG⁺²** a une concentration $[EG^{+2}]_0 = 11 \text{ mg/l}$ et $\text{pH} = 7.80$

D_{CT} charge transfer diagnostic using the unrelaxed electronic density difference (6-31G (d), CPCM, water):

MG⁺ dye:

Table S-4

PBE

State	w(eV)	0.000	R+(Ang)			R-(Ang)			D(Ang)	QP(a.u.)
			x	y	z	x	y	z		
1	2.192	0.000	1.258	0.000	0.000	-1.299	0.000	2.556	0.688	
2	2.683	0.000	0.100	0.000	0.000	-0.239	0.000	0.340	0.510	
3	3.025	0.000	-0.286	0.000	0.000	3.549	0.000	3.835	0.812	
4	3.176	0.000	0.475	0.000	0.000	-0.794	0.000	1.269	0.710	
5	3.329	0.000	0.155	0.000	0.000	-0.267	0.000	0.422	0.655	
6	3.498	0.000	-0.214	0.000	0.000	3.317	0.000	3.530	0.583	
7	3.669	0.000	2.726	0.000	0.000	-1.423	0.000	4.149	0.717	
8	3.737	0.000	2.985	0.000	0.000	-1.344	0.000	4.329	0.790	
9	4.072	0.000	1.964	0.000	0.000	-1.517	0.000	3.481	0.677	
10	4.085	0.000	-0.259	0.000	0.000	-1.403	0.000	1.144	0.643	

Table S-5

PBE0

State	w(eV)	0.000	R+(Ang)			R-(Ang)			D(Ang)	QP(a.u.)
			x	y	z	x	y	z		
1	2.457	0.000	1.008	0.000	0.000	-1.066	0.000	2.074	0.654	
2	3.152	0.000	0.146	0.000	0.000	0.358	0.000	0.212	0.550	
3	3.625	0.000	-0.032	0.000	0.000	3.360	0.000	3.392	0.756	
4	3.728	0.000	0.492	0.000	0.000	-0.840	0.000	1.333	0.686	
5	3.911	0.000	0.143	0.000	0.000	0.078	0.000	0.065	0.633	
6	4.124	0.000	0.022	0.000	0.000	2.728	0.000	2.707	0.562	
7	4.501	0.000	0.909	0.000	0.000	-1.314	0.000	2.224	0.630	

8	4.618	0.000	2.842	0.000	0.000	-1.168	0.000	4.010	0.707
9	4.882	0.000	0.565	0.000	0.000	-1.339	0.000	1.905	0.529
10	4.953	0.000	1.244	0.000	0.000	-1.247	0.000	2.491	0.513

Table S-6

B3LYP

State	w(eV)	R+(Ang)			R-(Ang)			D(Ang) QP(a.u.)	
		x	y	z	x	y	z		
1	2.400	0.000	1.038	0.000	0.000	-1.097	0.000	2.135	0.661
2	3.044	0.000	0.131	0.000	0.000	0.375	0.000	0.244	0.551
3	3.460	0.000	-0.070	0.000	0.000	3.433	0.000	3.503	0.773
4	3.573	0.000	0.502	0.000	0.000	-0.845	0.000	1.347	0.692
5	3.743	0.000	0.154	0.000	0.000	-0.024	0.000	0.178	0.638
6	3.958	0.000	-0.002	0.000	0.000	2.836	0.000	2.838	0.562
7	4.362	0.000	1.257	0.000	0.000	-1.322	0.000	2.578	0.643
8	4.449	0.000	2.977	0.000	0.000	-1.181	0.000	4.158	0.742
9	4.732	0.000	0.567	0.000	0.000	-1.302	0.000	1.869	0.516
10	4.787	0.000	0.904	0.000	0.000	-1.322	0.000	2.227	0.523

Table S-7

CAM-B3LYP

State	w(eV)	R+(Ang)			R-(Ang)			D(Ang) QP(a.u.)	
		x	y	z	x	y	z		
1	2.560	0.000	0.842	0.000	0.000	-0.862	0.000	1.704	0.637
2	3.405	0.000	0.209	0.000	0.000	0.843	0.000	0.634	0.572
3	4.010	0.000	0.271	0.000	0.000	2.788	0.000	2.516	0.662
4	4.036	0.000	0.466	0.000	0.000	-0.869	0.000	1.336	0.639
5	4.243	0.000	0.230	0.000	0.000	0.978	0.000	0.748	0.602
6	4.546	0.000	0.188	0.000	0.000	1.967	0.000	1.779	0.570
7	4.909	0.000	-0.209	0.000	0.000	-1.228	0.000	1.019	0.548
8	5.069	0.000	0.170	0.000	0.000	-1.194	0.000	1.364	0.540

9	5.362	0.000	-0.277	0.000	0.000	-1.350	0.000	1.073	0.462
10	5.413	0.000	2.588	0.000	0.000	-1.199	0.000	3.787	0.648

Table S-8

BG⁺dye:

PBE

State	w(eV)	R+(Ang)			R-(Ang)			D(Ang)	QP(a.u.)
		x	y	z	x	y	z		
1	2.145	0.020	1.679	-0.067	-0.016	-0.946	-0.220	2.630	0.687
2	2.648	-0.029	0.493	-0.152	-0.080	0.071	-0.133	0.426	0.507
3	3.003	-0.052	0.104	-0.182	0.111	3.901	0.088	3.811	0.799
4	3.136	-0.022	0.902	-0.127	-0.028	-0.403	-0.207	1.307	0.713
5	3.288	-0.031	0.539	-0.155	-0.076	0.190	-0.171	0.352	0.649
6	3.485	-0.039	0.210	-0.191	0.103	3.647	0.090	3.451	0.574
7	3.612	0.041	2.935	0.026	-0.032	-1.067	-0.242	4.011	0.708
8	3.683	0.078	3.320	0.046	-0.028	-0.985	-0.236	4.316	0.778
9	3.997	0.165	2.455	-0.007	-0.190	-1.157	-0.248	3.637	0.686
10	4.007	-0.188	0.159	-0.169	0.000	-1.068	-0.241	1.244	0.641

Table S-9

PBE0

State	w(eV)	R+(Ang)			R-(Ang)			D(Ang)	QP(a.u)
		x	y	z	x	y	z		
1	2.439	0.009	1.384	-0.088	-0.037	-0.691	-0.216	2.080	0.650
2	3.156	-0.032	0.519	-0.150	-0.029	0.750	-0.105	0.236	0.546
3	3.638	-0.041	0.341	-0.166	0.102	3.726	0.076	3.396	0.754
4	3.737	-0.020	0.864	-0.131	-0.052	-0.454	-0.213	1.321	0.685
5	3.920	-0.033	0.511	-0.157	-0.031	0.484	-0.154	0.028	0.631
6	4.140	-0.030	0.391	-0.171	0.079	3.096	0.064	2.717	0.561
7	4.461	-0.019	1.168	-0.094	-0.075	-0.941	-0.244	2.115	0.628
8	4.591	0.058	3.129	0.036	-0.045	-0.792	-0.231	3.931	0.692

9	4.851	0.032	1.016	-0.099	-0.077	-0.999	-0.234	2.023	0.564
10	4.938	0.030	2.133	-0.051	-0.025	-1.129	-0.249	3.268	0.582

Table S-10
B3LYP

State	w(eV)	R+(Ang)			R-(Ang)			D(Ang)	QP(a.u.)
		x	y	z	x	y	z		
1	2.379	0.006	1.415	-0.082	-0.013	-0.723	-0.213	2.142	0.657
2	3.046	-0.034	0.508	-0.146	-0.044	0.753	-0.102	0.250	0.547
3	3.474	-0.048	0.304	-0.165	0.106	3.808	0.083	3.517	0.771
4	3.583	-0.024	0.872	-0.126	-0.024	-0.455	-0.207	1.330	0.691
5	3.753	-0.036	0.523	-0.152	-0.062	0.378	-0.158	0.147	0.637
6	3.972	-0.032	0.365	-0.169	0.077	3.211	0.071	2.858	0.563
7	4.320	-0.024	1.488	-0.067	-0.066	-0.951	-0.240	2.445	0.640
8	4.423	0.069	3.307	0.049	-0.028	-0.803	-0.228	4.120	0.732
9	4.700	0.035	0.697	-0.116	-0.067	-1.003	-0.229	1.707	0.570
10	4.768	0.012	2.613	-0.020	0.057	-1.113	-0.245	3.733	0.621

Table S-11
CAM-B3LYP

State	w(eV)	R+(Ang)			R-(Ang)			D(Ang)	QP(a.u.)
		x	y	z	x	y	z		
1	2.585	-0.001	1.155	-0.105	-0.042	-0.463	-0.211	1.622	0.629
2	3.509	-0.034	0.551	-0.149	-0.003	1.264	-0.083	0.717	0.570
3	4.125	-0.029	0.590	-0.150	0.052	3.127	0.034	2.544	0.664
4	4.145	-0.021	0.773	-0.139	-0.034	-0.486	-0.218	1.261	0.626
5	4.358	-0.032	0.552	-0.154	0.020	1.441	-0.085	0.893	0.600
6	4.639	-0.027	0.514	-0.158	0.056	2.492	0.020	1.988	0.570
7	4.921	-0.031	0.180	-0.160	-0.064	-0.828	-0.246	1.011	0.545
8	5.094	-0.056	0.482	-0.141	-0.100	-0.784	-0.242	1.270	0.541
9	5.389	-0.054	0.021	-0.198	-0.070	-0.936	-0.247	0.959	0.460
10	5.466	0.110	2.943	0.031	-0.050	-0.768	-0.234	3.723	0.660

EG⁺² dye:

Table S-12

PBE

State	w(eV)	R+(Ang)			R-(Ang)			D(Ang) QP(a.u.)	
		x	y	z	x	y	z		
1	2.083	-0.415	-0.136	0.046	2.639	0.261	-0.011	3.080	0.693
2	2.672	0.625	0.031	0.022	2.505	0.373	0.001	1.910	0.477
3	3.038	0.702	0.061	0.026	2.060	0.013	-0.007	1.359	0.727
4	3.129	0.993	0.062	0.018	1.583	0.442	0.006	0.702	0.678
5	3.189	-2.232	-0.370	0.226	2.592	0.478	-0.019	4.904	0.889
6	3.278	-1.977	-0.376	-0.013	2.655	0.124	-0.008	4.660	0.843
7	3.428	1.571	0.183	0.004	-2.302	-0.420	0.123	3.922	0.788
8	3.673	1.322	0.133	0.005	-1.873	-0.371	0.086	3.236	0.504
9	3.916	1.023	0.537	0.043	2.931	0.103	-0.019	1.958	0.622
10	3.963	-1.164	-0.849	0.156	2.406	1.026	0.008	4.035	0.691

Table S-13

PBE0

State	w(eV)	R+(Ang)			R-(Ang)			D(Ang) QP(a.u.)	
		x	y	z	x	y	z		
1	2.337	0.146	-0.046	0.034	2.396	0.248	-0.007	2.270	0.645
2	3.155	0.965	0.089	0.016	2.029	0.264	0.010	1.079	0.504
3	3.561	0.816	0.065	0.023	2.117	0.069	-0.010	1.301	0.700
4	3.663	1.017	0.084	0.017	1.623	0.398	0.004	0.683	0.667
5	4.012	1.313	0.136	0.010	-2.322	-0.423	0.122	3.679	0.778
6	4.092	-2.071	-0.438	0.147	2.455	0.298	-0.005	4.587	0.824
7	4.205	-2.012	-0.290	0.053	2.471	0.317	-0.018	4.524	0.750
8	4.281	1.298	0.170	-0.001	-1.657	-0.364	0.081	3.004	0.546
9	4.671	0.276	-0.111	0.050	2.721	0.268	-0.008	2.475	0.583
10	4.762	0.429	0.018	0.027	2.570	0.262	-0.011	2.155	0.513

Table S-14
B3LYP

State	w(eV)	R+(Ang)			R-(Ang)			D(Ang) QP(a.u.)	
		x	y	z	x	y	z		
1	2.345	0.191	-0.043	0.037	2.373	0.305	-0.006	2.211	0.646
2	3.155	1.044	0.113	0.020	2.021	0.277	0.009	0.990	0.498
3	3.515	0.888	0.083	0.024	2.099	0.152	-0.004	1.214	0.697
4	3.608	1.111	0.109	0.018	1.578	0.366	0.008	0.533	0.662
5	3.935	1.020	0.008	0.025	-2.164	-0.416	0.120	3.213	0.672
6	3.949	-1.907	-0.419	0.154	2.322	0.231	-0.004	4.281	0.720
7	4.061	-2.138	-0.397	0.058	2.453	0.315	-0.013	4.647	0.820
8	4.194	1.451	0.197	0.006	-1.908	-0.418	0.092	3.415	0.601
9	4.591	0.627	-0.071	0.041	2.688	0.325	-0.011	2.100	0.583
10	4.705	0.844	0.143	0.024	2.599	0.337	-0.011	1.766	0.514

Table S-15
CAM-B3LYP

State	w(eV)	R+(Ang)			R-(Ang)			D(Ang) QP(a.u.)	
		x	y	z	x	y	z		
1	2.533	0.585	0.021	0.030	2.094	0.302	0.000	1.535	0.612
2	3.696	1.169	0.132	0.021	1.415	0.158	0.019	0.247	0.525
3	4.096	1.038	0.098	0.021	2.138	0.257	-0.002	1.111	0.636
4	4.207	1.159	0.127	0.018	1.751	0.303	0.003	0.618	0.630
5	4.640	0.953	0.085	0.022	-2.312	-0.484	0.120	3.315	0.712
6	4.867	1.233	0.130	0.012	-1.313	-0.320	0.081	2.586	0.571
7	4.889	-0.158	-0.532	0.084	2.433	-0.098	0.005	2.628	0.557
8	4.945	-1.643	-0.129	0.041	2.207	0.593	-0.030	3.918	0.690
9	5.227	1.012	-0.170	0.002	2.465	0.184	-0.013	1.495	0.560
10	5.344	0.587	0.187	0.073	2.516	0.421	0.003	1.945	0.495

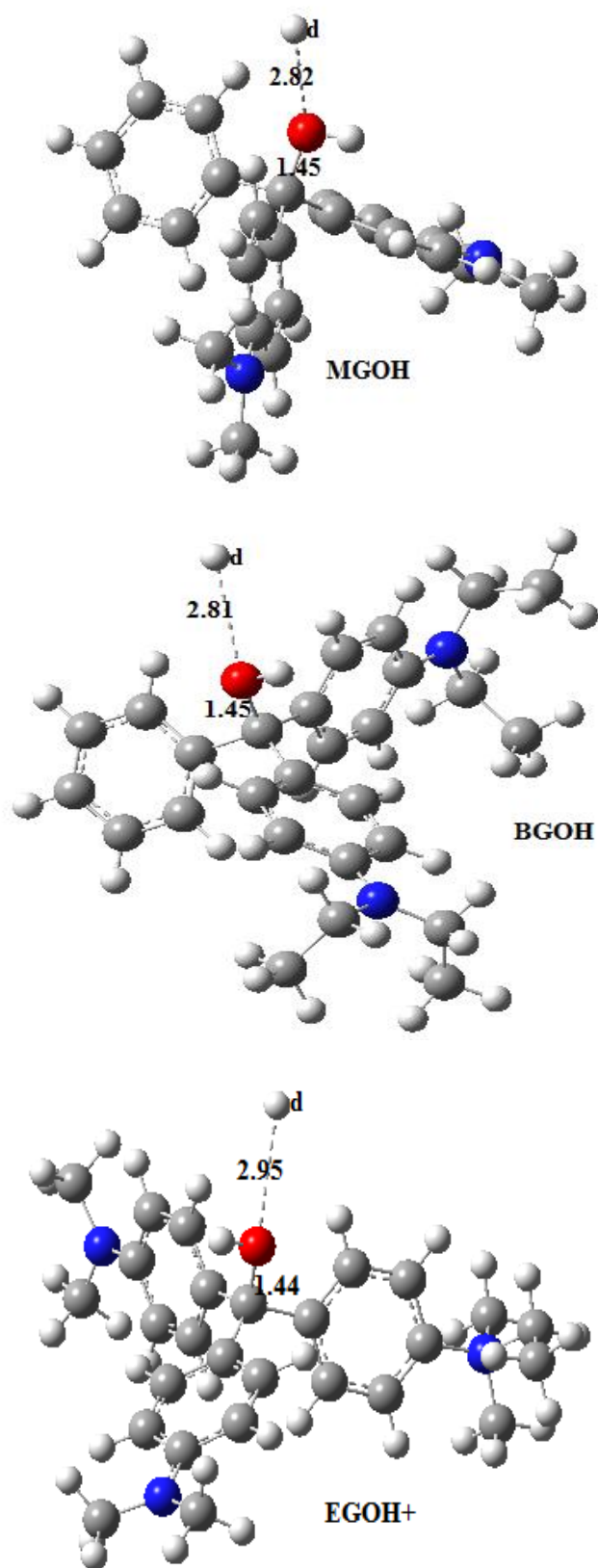
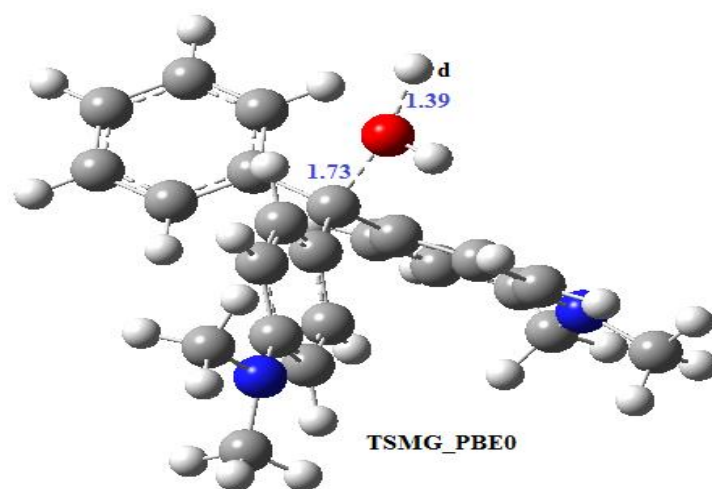
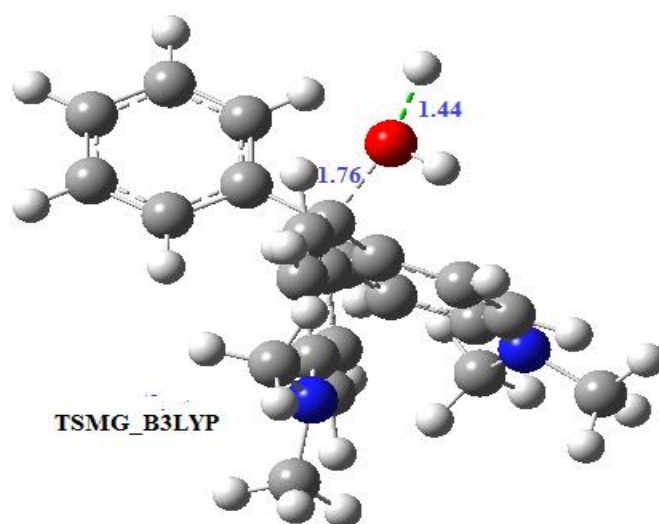
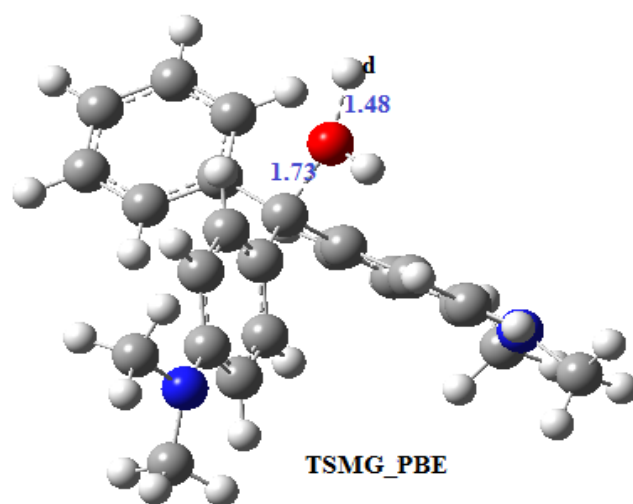


Figure S05: Géométries optimisées par B3LYP/6-31G (d) des produits pour les réactions d'hydrolyse. Les distances C1-O et O-Hd détachées sont indiquées en Å.



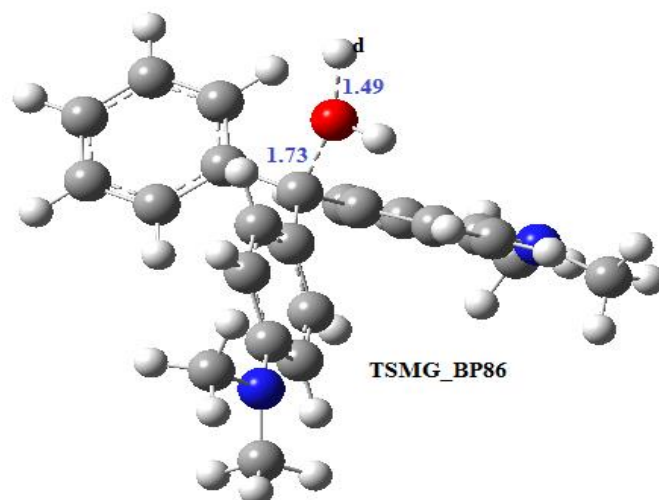


Figure S-06. Les Géométries optimisées B3LYP/6-31G (d) des produits pour les réactions d'hydrolyse et les distances C_1-O et $O-H_d$ séparés sont indiquées en (Å)