

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

ECOLE DOCTORALE : SCIENCES DE LA MATIERE, DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

MENTION : OPTIQUE & LASERS, PHYSICO-CHIMIE, ATMOSPHERE

par

ERWAN ANDRÉ

Apport des méthodes de chimie quantique (DFT et TD-DFT) à l'étude des mécanismes de complexation des métaux par des molécules modèles des substances humiques.

soutenue le 09 décembre 2008, devant la commission d'examen :

Mr D. Petitprez	Université de Lille 1	Président
Mr H. Chermette	Université de Lyon 1	Rapporteur
Mr R. Gautier	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes	Rapporteur
Mr D. Bégué	Université de Pau	Examineur
Mr J.-P. Cornard	Université de Lille 1	Directeur de thèse
Mme C. Lapouge	Université de Lille 1	Codirectrice de thèse

“Ideas are like rabbits.

You get a couple and learn how to handle them,

and pretty soon you have a dozen.”

-- John Steinbeck

REMERCIEMENTS

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UMR CNRS 8516), c'est pourquoi je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Guy Buntinx, directeur du laboratoire pour m'avoir accueilli au sein du LASIR.

Je tiens de même à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Jean-Paul Cornard et Mme Christine Lapouge, mes codirecteurs de thèse, pour avoir assumé leur rôle de mentor durant ces trois années, me guidant avec patience, constance, et bonne humeur sur les chemins du savoir. J'espère retenir l'ouverture d'esprit mais surtout la rigueur qu'ils se sont évertués à m'inculquer.

Je suis reconnaissant à Monsieur Denis Petitprez, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille pour avoir accepté de présider mon jury.

Je remercie également Monsieur Henry Chermette, Professeur à l'université Claude Bernard de Lyon et Monsieur Regis Gautier, Maître de Conférences HDR à l'école nationale supérieure de chimie de Rennes, pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail de thèse.

Je suis reconnaissant à Monsieur Didier Bégué, Maître de Conférences HDR à l'université de Pau et des pays de l'Adour pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

J'exprime toute ma reconnaissance et mon amitié à tous les membres du LASIR, personnels, ingénieurs, techniciens et administratifs sans qui le laboratoire ne pourrait pas fonctionner. Je tiens plus particulièrement à remercier Cyrille et Emilie qui ont dû plus d'une fois m'en vouloir de leur demander un coup de main à la dernière minute, ainsi que Pascal et Myriam pour avoir essayé de me motiver à faire du sport plus régulièrement.

Un grand merci à mes collègues et amis qui m'ont apporté la chaleur nécessaire pour survivre durant mon épopée dans le grand nord (bon j'avoue que j'exagère un peu sur le froid) :

Merci donc à Nacer (qui n'aura pas réussi à me caser), Odile et Fabrice, Sylvia, Kasia (co-galérienne de thèse), Bertrand (les pieds sur terre), Sara (pétillante de bonne humeur), Roberto (le plus breton de tout les Vénétiens !) et tous les autres.

Mes remerciements ainsi que mon admiration (car il faut du courage) à celles et ceux qui ont partagé mes bureaux tout au long de ma thèse : Merci donc à Nico, Thao et un plus grand merci encore (si c'est possible) à Laetitia dont les conseils et discussions ont grandement contribué au rendu final de ce manuscrit.

Pour finir, à l'instar de Kevin Smith qui ne manque jamais de remercier son créateur à chacune de ses œuvres : je tiens à remercier mes parents qui m'ont insufflé la curiosité indispensable pour pouvoir apprécier le spectacle de la vie, ainsi que mes sœurs qui ont toujours la patience d'écouter toutes mes histoires...

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Des acides humiques à l'acide protocatéchuique

I Introduction	5
II Les acides humiques	6
1) Présentation	6
2) Structure	6
3) Interaction avec les métaux	8
III Molécules modèles des acides humiques	10
1) La famille des polyphénols	11
2) L'acide protocatéchuique	13
IV Métaux étudiés	14
1) L'aluminium	15
2) Le plomb	16
V Apports de la spectroscopie à l'étude de la complexation	19
1) Mesure	19
2) Caractérisation expérimentale des complexes formés	20
Bibliographie.....	23

Chapitre II : L'acide protocatéchuique libre

I Introduction.....	29
II L'acide protocatéchuique.....	30
1) Étude conformationnelle dans le vide	30
2) Effet de la solvatation.....	40
3) Spectre d'absorption UV-visible	43
4) Détermination des conditions optimales de calcul des spectres électroniques.....	44
5) Interpretation du spectre électronique de H ₃ PCA	49
6) Influence de la conformation sur le spectre électronique calculé.....	51
III Le protocatéchuate	52

1) Structure	52
2) Spectres d'absorption électronique	55
IV Conclusion.....	58
Bibliographie.....	60

Chapitre III : Complexation de l'aluminium (III) par l'acide protocatéchuïque

I Introduction.....	63
II Complexation d'Al(III) par H ₃ PCA.....	65
1) Suivi de la complexation par spectroscopie UV-Visible	65
2) Détermination du site et du mode de complexation	69
3) Interprétation du spectre électronique de [Al(H ₂ O) ₄ (HPCA)] ⁺	70
4) Etude structurale du complexe [Al(H ₂ O) ₄ (HPCA)] ⁺	72
5) Étude du mécanisme de la complexation	74
III Complexation d'Al(III) par H ₂ PCA ⁻	86
1) Suivi de la complexation par spectroscopie UV-Visible	86
2) Détermination du site et du mode de complexation	88
3) Interprétation du spectre électronique de [Al(OH)(H ₂ O) ₄ (H ₂ PCA)] ⁺	89
4) Etude structurale du complexe [Al(OH)(H ₂ O) ₄ (H ₂ PCA)] ⁺	91
5) Etude du mécanisme de la complexation	93
IV Conclusion.....	101
Bibliographie.....	102

Chapitre IV : Complexation du plomb(II) par l'acide protocatéchuïque

I Introduction.....	105
II Complexation à pH = 3,5.....	107
1) Suivi de la réaction de complexation par spectroscopie électronique...107	
2) Recherche de la structure du complexe formé	110
3) Étude théorique de la réaction de complexation	113

4) Étude électronique et structurale du complexe	121
III Complexation à pH = 6,5.....	125
1) Suivi de la réaction de complexation par spectroscopie UV-visible	125
2) Recherche de la structure du complexe formé	127
3) Étude théorique de la complexation.....	130
4) Étude électronique et structurale des complexes formés.....	139
IV Conclusion.....	142
Bibliographie.....	144

Chapitre V : Complexation d'Al(III) et de Pb(II) par les acides 2-pyrocatechuique et β -resorcylique

I Introduction.....	147
II Les molécules libres	148
1) Validation des conditions de calcul	148
2) Interprétation des spectres d'absorption UV-visible	150
III Complexation de l'aluminium(III)	152
1) Suivi de la complexation	152
2) Détermination de la structure des complexes formés	155
3) Interprétation des spectres électroniques de [Al(OH)(H ₂ O) ₃ (HPYA)] et de [Al(OH)(H ₂ O) ₃ (HRCA)]	158
IV Complexation du plomb(II)	162
V Conclusion.....	165
Bibliographie.....	167
Conclusion générale.....	169
Annexe	173

Introduction

La pollution des milieux naturels par les métaux est un problème environnemental majeur à l'échelle mondiale. Depuis plus d'un siècle les activités humaines notamment d'origines industrielles et agricoles, ont conduit à une accumulation des métaux dans les sols, les sédiments et les eaux. L'introduction de ces éléments dans la chaîne alimentaire se traduit par un impact négatif sur les différents écosystèmes et représente un danger croissant pour la santé humaine.

Le sol est un milieu qui se trouve à l'interface entre l'atmosphère et la lithosphère, il est régulièrement lavé par les eaux de pluie et joue donc un rôle de filtre vis-à-vis des polluants. En particulier, la matière organique des sols, des sédiments ou encore dissoute dans les eaux est souvent désignée comme l'un des principaux acteurs de la fixation des métaux au sein des milieux naturels. Elle est principalement constituée de deux types de molécules : les biomolécules et les composés humiques. Les substances humiques sont elles mêmes divisées en trois groupes selon leur solubilité : les humines, les acides humiques et les acides fulviques. Les acides humiques sont des systèmes chimiques complexes possédant de nombreux groupements fonctionnels susceptibles de fixer les métaux, ils jouent un rôle majeur dans la rétention et la mobilité des espèces métalliques et par conséquent dans leur biodisponibilité. L'analyse des substances humiques constitue un domaine à part entière de la chimie de l'environnement. Si les mécanismes de formation, les facteurs d'évolution, et les principaux fragments des acides humiques sont relativement bien connus, les interactions régissant la fixation des espèces métalliques restent encore obscures.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe "Spectrochimie de l'environnement" du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman dans la thématique "modèles chimiques de la rétention des métaux dans les sols". Cette thématique a été créée suite à la mise en place il y a quelques années d'un programme régional de recherches concertées intitulé "étude de sites pollués par les métaux". Ce programme réunit différentes disciplines scientifiques (chimie, biologie, médecine, géologie, botanique,...) pour répondre aux problèmes concrets de pollution métallique posés par les sites industriels du Nord-Pas-de-Calais.

Un des objectifs de l'équipe est d'apporter une meilleure compréhension, à l'échelle moléculaire, de la complexation des métaux par les substances humiques. Toutefois, l'étude des interactions métallo-humiques est délicate du fait de la taille de ces macromolécules et surtout de leur poly-fonctionnalité. Les fonctions complexantes les plus abondantes des acides humiques sont les groupements carboxyliques, hydroxy-phénoliques (catéchol, par exemple), hydroxy-carbonyles (et aussi plus minoritairement $-OCH_3$, $-NH_2$, $=N$, $-SH$ et $-C=O$). Deux approches complémentaires ont été développées pour atteindre cet objectif. Dans la première, sont étudiés, par spectroscopie moléculaire et calculs de chimie quantique, des systèmes modèles de petite taille qui sont des précurseurs ou fragments des substances humiques et qui présentent des sites potentiels de complexation en compétition. La seconde, assez délicate à cause de la complexité des systèmes, consiste à étudier, par spectroscopie moléculaire, les interactions métaux - acides humiques extraits. Dans cette seconde approche, les résultats acquis à partir des modèles constituent un atout majeur pour l'interprétation des données obtenues sur les systèmes complexes. Dans tous les cas, l'influence des conditions physico-chimiques et notamment celle du pH a une importance déterminante sur les phénomènes de complexation.

L'objectif du travail, développé dans ce mémoire, est d'apporter une meilleure compréhension de la complexation de sels métalliques en solution aqueuse avec deux sites omniprésents dans les substances humiques : les fonctions acides carboxyliques et catéchols (groupement 1,2-dihydroxybenzoïque) à partir de composés modèles simples. Pour atteindre cet objectif, les méthodes de chimie quantique combinées à la spectroscopie électronique ont été utilisées, de manière à caractériser les complexes formés : (i) le site de fixation, (ii) le mode de coordination (mono- ou bi-dentate), (iii) l'état de protonation du site, (iv) la sphère de coordination du métal ; mais aussi de manière à déterminer les mécanismes de complexation afin d'expliquer la régiosélectivité des réactions.

Les modèles choisis pour cette étude appartiennent à la famille des polyphénols. Ces molécules, présentes en grande quantité dans le règne végétal, sont des précurseurs des substances humiques. L'acide protocatéchuique est une molécule appartenant au groupe des acides benzoïques qui possède simultanément les deux sites de complexation (carboxylique et catéchol). Son étude devrait permettre de mieux appréhender les effets de compétition entre groupements complexants au sein d'une même structure comme c'est le cas dans les substances humiques. La complexation de deux ions métalliques : l'aluminium(III) et le plomb(II) a été envisagée. Ils présentent tous deux une toxicité notoire et des propriétés

physico-chimiques très différentes. Le premier, largement répandu dans le règne végétal et les sols, a été choisi d'une part à cause de sa petite taille permettant de réduire de manière considérable les temps de calculs et d'autre part à cause de son pouvoir complexant non spécifique. Le second est un ion issu d'un métal lourd, étudié plus particulièrement à cause de la pollution historique due à sa production dans la région Nord-Pas-de-Calais.

Dans un premier chapitre, la problématique de ce travail sera présentée, en développant les étapes successives qui conduisent de l'acide humique à l'acide protocatéchuique. Les polluants choisis pour cette étude seront ensuite présentés ainsi que certains apports de la spectroscopie électronique à l'étude de la réaction de complexation.

Dans un second chapitre, l'étude de l'acide protocatéchuique libre et de sa base conjuguée le protocatéchuate, permettra de définir les conditions de calcul les mieux adaptées à la simulation des spectres d'absorption électronique des ligands.

Les troisième et quatrième chapitres présenteront les résultats relatifs aux complexations de l'aluminium(III) et du plomb(II) par l'acide protocatéchuique. Pour chaque ion métallique les réactions seront suivies à pH = 3,5 ainsi qu'à pH = 6,5 de manière à évaluer l'influence du pH sur la complexation. L'association de la spectroscopie électronique et des méthodes de chimie quantique (DFT et TD-DFT) permettra de déterminer la nature des complexes formés ainsi que les mécanismes de complexation.

Enfin dans un cinquième chapitre, l'étude de la complexation de l'aluminium(III) et du plomb(II) par deux isomères de l'acide protocatéchuique : les acides 2-pyrocatechuique et β -resorcylique, permettra d'évaluer l'influence sur la fixation métallique de la position des fonctions complexantes sur le cycle benzénique.

***Chapitre I : Des acides humiques à l'acide
protocatéchuique***

Chapitre I : Des acides humiques à l'acide protocatéchuique

I	Introduction.....	5
II	Les acides humiques	6
1)	Présentation.....	6
2)	Structure.....	6
3)	Interaction avec les métaux.....	8
III	Molécules modèles des acides humiques.....	10
1)	La famille des polyphénols.....	11
2)	L'acide protocatéchuique	13
IV	Métaux étudiés.....	14
1)	L'aluminium	15
2)	Le plomb.....	16
V	Apports de la spectroscopie à l'étude de la complexation.....	19
1)	Mesure.....	19
2)	Caractérisation expérimentale des complexes formés.....	20
a)	Méthode des rapports molaires (détermination des stoechiométries).....	20
b)	Détermination des constantes de formation des complexes	22
	Bibliographie	23

I Introduction

Le sol est l'interface entre l'atmosphère et la lithosphère. C'est un milieu complexe, composé de différentes phases (solide, liquide et gazeuse) dont les proportions varient selon le type de sol et au cours du temps. Parmi ses divers constituants, la matière organique, qui ne représente pourtant qu'une faible partie des sols (5 à 10% en masse), est souvent désignée comme l'un des principaux acteurs de la fixation des métaux au sein des milieux naturels. Cette matière organique est majoritairement composée de substances humiques dont les acides humiques sont les espèces de plus haut poids moléculaire. Ainsi, pour comprendre les mécanismes de rétention des métaux dans le sol, une étude des interactions métallo-humiques est nécessaire.

Dans ce chapitre après une présentation des substances humiques ainsi que leur rôle vis-à-vis du piégeage des métaux polluants, nous montrerons qu'une meilleure compréhension des interactions métallo-humiques peut être apportée par l'étude de fragments possédant des fonctions complexantes similaires aux substances humiques. Le choix des molécules modèles ainsi que des métaux polluants étudiés au cours de ce travail de thèse sera ensuite justifié. Enfin les avantages de l'utilisation de la spectroscopie électronique pour ce type d'étude seront présentés, de même que les informations qu'elle peut apporter à l'étude de la complexation.

II Les acides humiques

1) Présentation

La matière organique naturelle provient de la dégradation et de la transformation de divers débris de la faune et de la flore. Elle est principalement constituée de deux types de molécules (figure 1) : les biomolécules et les composés humiques (substances colloïdales). Les substances humiques (SH) sont elles-mêmes divisées en trois groupes selon leur solubilité : les humines, les acides humiques, et les acides fulviques. Grâce à leur très grande capacité de complexation, les acides humiques (AH) jouent un rôle majeur dans la rétention et la mobilité des espèces métalliques et par conséquent dans leur biodisponibilité vis-à-vis des plantes, des animaux et des populations.

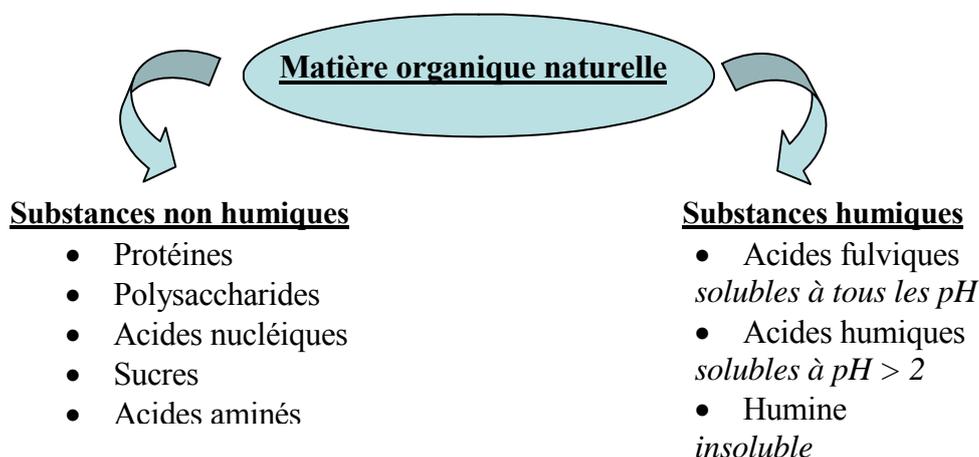


Figure 1 : Les différentes classes de la matière organique naturelle.

2) Structure

L'étude de la matière organique des sols est rendue très complexe de par sa grande hétérogénéité, ses diverses interactions possibles ou son évolution spatiale et temporelle. La caractérisation des SH passe avant tout par leur fractionnement [1] : à partir d'analyses qui mettent en évidence des groupements ou fonctions récurrents, des structures peuvent être proposées. Dans le cas des AH, l'étude des fragments révèle une grande variété de groupements fonctionnels (carboxyliques, phénoliques, alcooliques, énoliques, quinoniques et hydroxyquinoniques). Il apparaît alors que la réactivité des AH est liée aux fonctions oxygénées parmi lesquelles les acides carboxyliques ($-\text{COOH}$) représentent la part la plus importante devant les fonctions hydroxyles ($-\text{OH}$). Ces fonctions, tiennent donc un rôle

primordial dans la complexation des AH et permettent en outre d'expliquer leurs propriétés hydrophiles [2].

Si les principaux fragments qui constituent les AH sont connus, leur agencement est aléatoire et aucune structure des AH ne peut être avancée. Plusieurs modèles structuraux ont été proposés par le passé, mais ceux-ci ne prennent généralement en compte que la nature aromatique et phénolique des substances ainsi que les proportions de groupements carboxyliques, quinones et de dérivés aminés peptidiques.

Selon Stevenson [2], les acides humiques sont des macromolécules aromatiques complexes. Les composés aliphatiques évoluent vers des groupes aromatiques et la liaison peptides/sucres aminés explique la présence d'azote (figures 2 et 3).

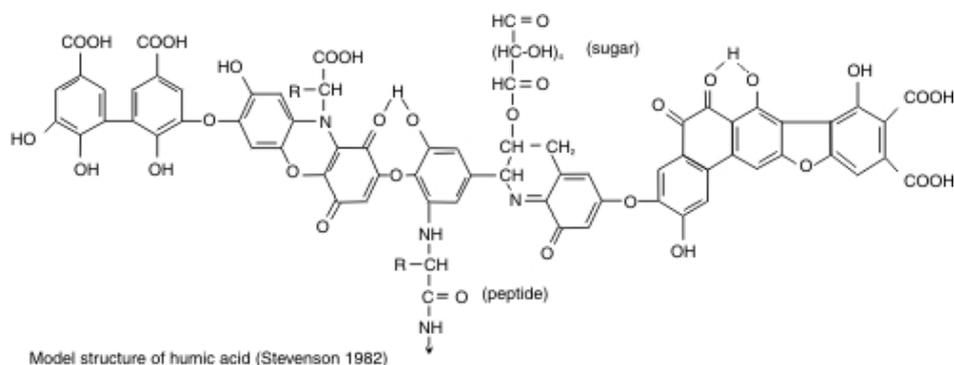


Figure 2 : structure d'un acide humique selon Stevenson.

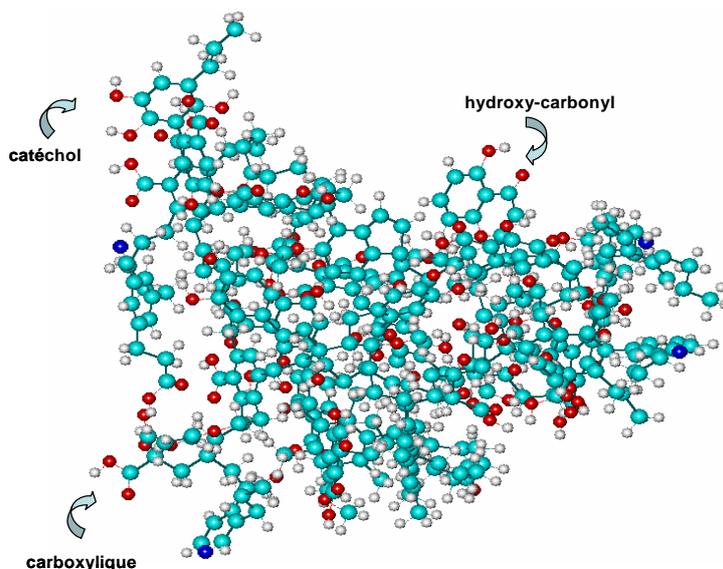


Figure 3 : macromolécule "hypothétique" de substance humique obtenue par assemblage aléatoire de différentes fractions observées dans la matière organique naturelle.

Dans le modèle de Schnitzer [1], les AH présentent un motif élémentaire constitué d'un monomère aromatique substitué par divers radicaux. La structure des AH est ici le résultat de polymérisations et d'assemblages d'unités primaires consolidées par liaisons hydrogènes ou forces de Van der Waals.

Piccolo, quant à lui [3], suggère que la structure des AH n'est pas polymérique mais supramoléculaire. Il s'agirait de l'assemblage de fragments par liaisons faibles (van der Waals, interactions entre électrons π). Des observations microscopiques semblent conforter cette hypothèse : la structure des acides humiques se présente alors comme un agrégat de corpuscules complexe et ramifié [4].

En résumé, même si de nombreux modèles sont publiés, on peut distinguer deux types de structures d'AH. Le premier où la structure est le reflet de la formation des AH met en avant les composés primaires ; le second type est obtenu à partir de l'observation des propriétés et de la capacité des structures primaires à s'assembler (polymérisation, complexe supramoléculaire).

3) Interaction avec les métaux

Les acides humiques sont reconnus pour leur capacité à complexer les métaux principalement grâce à leurs fonctions $-\text{COOH}$ et $\phi\text{-OH}$ (et aussi dans une moindre importance $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $=\text{N}$, $-\text{SH}$ et $-\text{C}=\text{O}$) [2, 5-7]. Leur taille importante (2000 à 5000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) limite leur mobilité dans le sol ce qui les rend responsables en grande partie de la rétention des métaux. Or les AH sont sensibles à la fois aux conditions physico-chimiques (comme le pH) et à la nature et la dynamique propre à la matière organique des sols. Cette sensibilité peut provoquer une modification de leur pouvoir de fixation accompagnée le cas échéant d'un relargage des polluants : les SH peuvent donc agir sur le taux de biodisponibilité des métaux. C'est ce que l'on appelle dans de nombreuses publications le «chemical time bomb» [8, 9]. Cette potentialité est alors exprimée lors de la mobilisation de produits stockés lors d'altérations du milieu naturel. C'est pour cela qu'il est important de connaître et déterminer les risques encourus ; cela implique : l'identification des substances accumulatives, les mécanismes de stockage et les facteurs influençant le relargage des polluants.

De nombreuses études concernant la complexation d'espèces métalliques ont été publiées : la plupart concerne la phase solide de l'acide humique (adsorption, «encapsulation»

ou «séquestration» métallique). Les phénomènes en phase liquide sont complexes à traiter car nécessitent une bonne connaissance de la spéciation des espèces métalliques. A travers tous ces travaux, différentes techniques sont plus particulièrement performantes :

- *la RPE* est une méthode très employée [10-13] : Golonka [14] met en évidence que l'assimilation de cations métalliques par l'acide humique dépend surtout de deux facteurs : le rayon atomique et la charge du complexant.

- *la RMN* est employée surtout pour connaître l'environnement des métaux dans les phases solides afin d'examiner si des changements de symétrie ont lieu et de les quantifier [15, 16].

- *l'infrarouge* permet d'obtenir des informations structurales et notamment de déterminer la nature des fonctions complexantes [17, 18].

- *les techniques de spéciation en phase liquide (voltamétrie, filtration par membranes, résines...)*. A l'aide de ces techniques d'analyse de la phase liquide, certains auteurs ont mis en évidence que la formation de complexes métallo-humiques est responsable de la mobilisation de 50 à 80% des métaux et établissent des classements en fonction de leur degré de complexation par l'acide humique [19-21]. Ces classements de teneurs de métaux complexés sont relatifs car dépendent des substances humiques employées. Il ressort globalement que les propriétés d'un acide humique sont fonction de son origine c'est-à-dire de sa composition et surtout de son acidité qui influence grandement la stabilité des complexes métallo-humiques ainsi que leur transport [22].

- *les techniques analytiques d'exploitation de titrations*. Des modèles à un ou deux sites de complexation sont utilisés pour interpréter des courbes de titration entre matière organique des sols et métaux en donnant des valeurs de constantes d'équilibre. La DEF (differential equilibrium function) permet d'obtenir un degré d'occupation du composé humique ainsi qu'une valeur de pente reflétant l'hétérogénéité des modes de complexation [19, 23, 24].

- *la fluorescence* : la fluorescence de l'acide humique évoquée dans la littérature sert surtout à différencier les origines des substances humiques (issue du compost, du sol, de

rivières...) et non à obtenir des données quantitatives : la capacité de piégeage des ions métalliques apparaît surtout comme fonction du rapport rayon ionique/charge [25, 26]. En utilisant la fluorescence synchrone pour un certain nombre de métaux, il a été possible de faire ressortir que la complexation des AH se fait plus facilement à pH = 8 qu'à pH = 4 et qu'elle se manifeste par un quenching (extinction) du spectre de l'acide identique sur l'ensemble du spectre [27]. Par ailleurs une étude récente réalisée au sein de notre équipe a permis d'étudier la compétition de plusieurs métaux vis-à-vis de l'acide humique [28].

- *les méthodes de simulation* : de nombreux programmes et modèles (NICA-Donnan, Donnan, DDL, CD-MUSIC, HIBM VI, MINTEQA2...) proposent une spéciation des éléments métalliques pour des systèmes multiphasiques ou en phase liquide uniquement à partir de dosages globaux et en comparaison avec des données expérimentales issues de techniques donnant les quantités de métaux liés à des fractions particulières de la matière organique des sols (technique de dosages par membrane) [21, 25, 29, 30].

Toutefois, il faut préciser que les informations apportées par l'étude de la complexation des AH restent d'ordre général (quantité de métal piégé, nature et diversité des sites impliqués dans la complexation...), qui ne permettent pas d'impliquer précisément des fonctions chimiques particulières ni d'expliquer les mécanismes de complexation.

III Molécules modèles des acides humiques

L'étude des interactions entre les substances humiques et les métaux est rendue complexe par la poly-fonctionnalité de ce système chimique. Cependant une meilleure compréhension des mécanismes de complexation mis en jeu peut être obtenue en étudiant des systèmes modèles [31-33], molécules précurseurs ou fragments de la matière organique des sols [34, 35], qui présentent des groupements fonctionnels identiques à ceux observés dans les substances humiques [36-42].

Un second intérêt lié à l'étude de fragments de la matière organique des sols concerne les propriétés de transport des métaux. En effet, ces molécules possèdent les mêmes fonctions complexantes que l'acide humique et leur faible poids moléculaire les rend beaucoup plus mobiles dans les sols [43, 44]. De plus certaines de ces molécules interviennent dans le

métabolisme végétal et influent sur l'accumulation des métaux dans les plantes et de ce fait, sur leur biodisponibilité [45].

1) La famille des polyphénols

Les polyphénols représentent une partie considérable de la matière organique des sols [46, 47]. Ils constituent un groupe de molécules omniprésentes dans le règne végétal. On les rencontre dans les plantes, depuis les racines jusqu'aux fruits. Les polyphénols naturels sont des métabolites secondaires, ils n'exercent pas de fonction directe au niveau des activités fondamentales de l'organisme végétal, comme la croissance ou la reproduction. Les polyphénols les plus abondants se répartissent en 6 classes de molécules (figure 4) [46]:

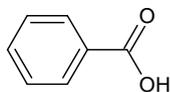
- les acides benzoïques, cinnamiques ou coumarines,
 - les flavones, flavonols, et dérivés,
 - les chalcones, dihydrochalcones
 - les auronnes,
 - les anthocyanes,
- } flavonoïdes
- les phénols polymérisés : c'est-à-dire les tanins (tanins condensés, tanins hydrolysables, esters de l'acide gallique et les phlorotanins [48, 49]) et les lignines (polymères constitués par trois types de monomères différents : le coniféryle, le p-coumaryle, les alcools sinapiques).

Les polyphénols sont présents dans diverses substances naturelles ; sous forme d'anthocyanine dans les fruits rouges, de tanins dans le vin rouge, de flavonoïdes dans les agrumes, et sous forme de quercétine dans le thé, le chocolat, les pommes, les oignons, les algues brunes, etc. L'action des polyphénols au sein des plantes et de leur environnement est multiple mais encore mal connue. Les polyphénols sont connus pour former des complexes avec certaines molécules organiques et aussi avec certaines macromolécules. Ces associations peuvent être covalentes ou non-covalentes. Les tanins, par exemple, interagissent fortement avec les protéines pour former des complexes insolubles [50].

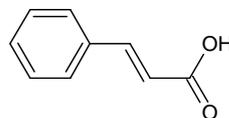
Certains polyphénols possèdent des propriétés antioxydantes. Les décès dus aux infarctus du myocarde sont à associer aux taux élevés de cholestérol au niveau des LDL ("Low Density Lipoproteins") circulant dans le sang. Des études ont démontré qu'une consommation importante d'antioxydants phénoliques pouvait être corrélée avec une baisse

significative des décès en diminuant l'oxydation des LDL [51]. Par ailleurs les propriétés antioxydantes des composés phénoliques présents dans le vin rouge (tanins), retardant la sclérose artérielle ont été proposées comme explication pour le « paradoxe français » [51, 52].

groupe acide-phénol

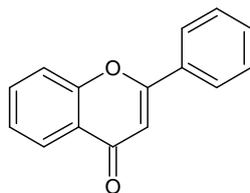


acide benzoïque (C7)

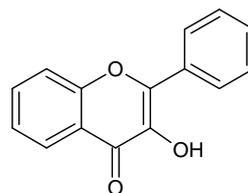


acide cinnamique (C9)

groupe flavones, flavonols etc.

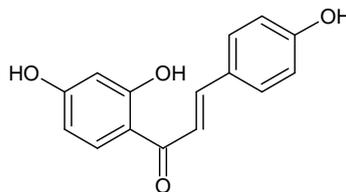


flavones

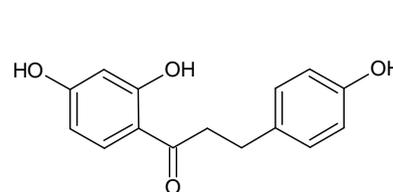


flavonols

groupe chalcones, dihydroxychalcones

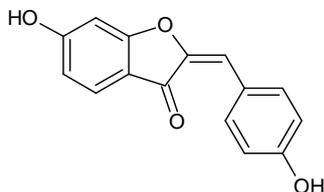


chalcones

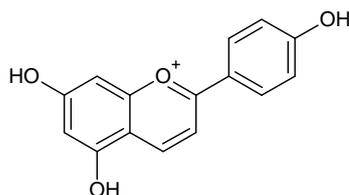


dihydroxychalcones

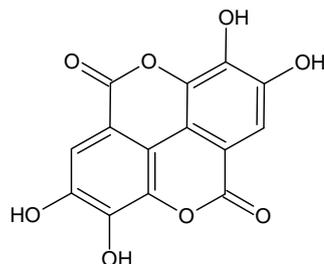
groupe aurones



groupe anthocyanes



groupe phénols polymérisés



acide ellagique (tanin hydrolysable)

Figure 4 : les différents grands groupes de polyphénols naturels.

2) L'acide protocatéchuique

Au cours de ces dernières années, au sein de l'équipe « spectrochimie de l'environnement » plusieurs types de molécules modèles ont été étudiés, notamment les flavonoïdes et certains acides phénoliques [28, 53-55]. La complexation de différents ions métalliques (Al(III) ; Pb(II) ; Zn(II) ; Hg(II)) par ces modèles a été envisagée. Le choix d'un modèle nécessite de prendre en compte différents facteurs : (i) la présence de cette molécule dans la matière organique ou encore à l'origine de celle-ci, (ii) posséder des groupements fonctionnels susceptibles de fixer les métaux, (iii) présenter une bonne solubilité en milieu aqueux.

Nous avons choisi pour cette étude le composé le plus simple des acides polyphénoliques : l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque ou acide protocatéchuique (Figure 5). On retrouve ce composé dans de nombreux produits dérivés de plantes tels que l'huile d'olive [56]. Le pouvoir antioxydant des acides phénoliques dépend du nombre et de l'arrangement des hydroxyles sur la molécule [57, 58]. En tant qu'ortho-diphénol, l'acide protocatéchuique possède de grandes propriétés antioxydantes et anti-radicalaires [59]. Il est utilisé dans le domaine médical pour ses propriétés anticancéreuses [60-64], ainsi que parce qu'il améliore la circulation sanguine et aide à lutter contre la sclérose artérielle [65].

L'acide protocatéchuique possède deux groupements fonctionnels susceptibles de complexer les métaux : la fonction acide carboxylique, et la fonction catéchol (ou ortho-dihydroxyphénol). Dans la mesure où les fonctions de la matière organique les plus complexantes sont les groupements carboxyliques et hydroxy-phénoliques [66], le choix d'un modèle qui possède ces deux types de sites complexants présente l'intérêt de permettre d'étudier leur compétition vis-à-vis de la fixation des métaux. Dans un second temps, pour évaluer l'influence de la position des groupements complexants sur la fixation des métaux, deux isomères de l'acide protocatéchuique ont été étudiés : l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque (ou 2-pyrocatechuique, figure 5b) et l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque (ou β -resorcylique, figure 5c). Dans ces isomères la juxtaposition des groupements acide carboxylique et hydroxyles permet de former une troisième fonction complexante : la fonction salicylique (ou ortho-hydroxybenzoïque). Par ailleurs, la complexation métallique par les AH étant sensible au pH, il est important d'évaluer son influence sur le pouvoir complexant des modèles. Dans ce but, les pH 3,5 et 6,5 ont été choisis pour reproduire les conditions de sols respectivement

fortement et faiblement acide, la force ionique (f_i) du milieu réactionnel étant fixée dans les deux cas à 0,1M (en NaCl).

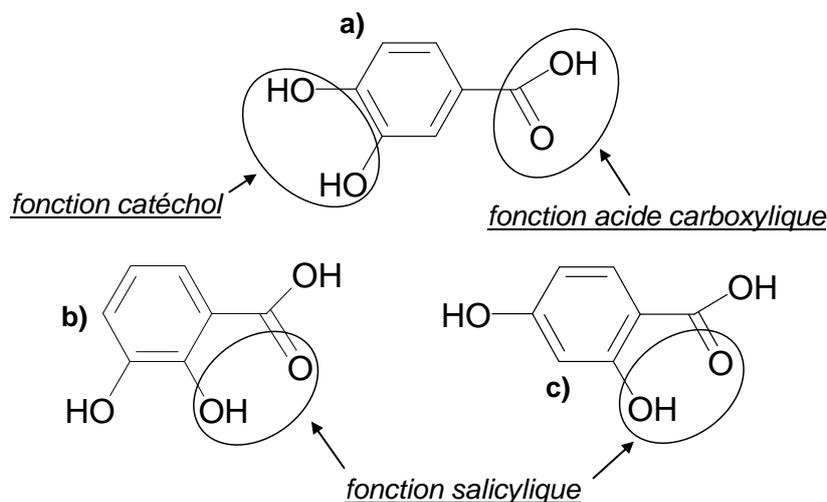


Figure 5 : a) structure de l'acide protocatéchuique, ainsi que de deux de ses isomères, b) l'acide 2-pyrocatechuique et c) l'acide β -resorcylique.

IV Métaux étudiés

Les métaux sont présents dans les systèmes naturels à l'état de trace. Un élément trace par définition est un élément présent en concentration inférieure à 0.1% ; ce qui est le cas de 68 éléments sur 80 qui composent la croûte terrestre. Parmi les éléments traces, certains sont indispensables à la vie (oligo-éléments) ou à l'activité biologique mais jusqu'à un certain seuil où ils deviennent toxiques et peuvent se fixer et s'accumuler dans des organes (As, Cu, Zn, Ni, Cr...). D'autres métaux comme Hg, Pb ou Cd n'ont pas d'activité bénéfique et peuvent causer de nombreux troubles.

Bien que de nombreux métaux polluants puissent être complexés par les SH, ce travail de thèse s'est focalisé sur l'étude de deux métaux en particulier. Dans la mesure où il a été montré que le rapport rayon ionique / charge influençait la capacité de piégeage des ions métalliques [25, 26] par les SH, le choix s'est porté sur deux métaux possédant des rapports très différents : l'aluminium et le plomb.

1) L'aluminium

Bien que l'aluminium soit un oligo-élément essentiel, il entraîne des effets néfastes à haute dose sur le système nerveux comme l'encéphalopathie, l'épilepsie et des troubles de la mémoire [67-69]. Dans le cas de la maladie d'Alzheimer, les cellules du cerveau des patients atteints contiennent de 10 à 30 fois plus d'aluminium que la normale [70]. Pour l'homme, l'apport journalier d'aluminium provient à 95% de l'alimentation et de l'eau. La disponibilité de l'aluminium dépend du pH intestinal, des formes ingérées, de la présence d'agents complexants (comme l'acide citrique très présent dans l'alimentation) [71].

L'ion Al^{3+} possède un rayon ionique faible (de 0,675 Å). De ce fait, il a la réputation d'être un métal non spécifique vis à vis des sites de complexation des AH. Grâce à lui, il sera possible de mettre en compétition l'ensemble des fonctions complexantes étudiées. Par ailleurs, en ce qui concerne la modélisation des propriétés de systèmes chimiques contenant un atome d'aluminium, celui-ci présente l'avantage de ne compter qu'un faible nombre d'électrons, ce qui permet de décrire l'ensemble de son nuage électronique de manière explicite.

En solution aqueuse, l'aluminium (III) se présente sous différentes formes en fonction du pH. Pour des pH acides (< 4), la forme prédominante de l'aluminium est Al^{3+} sous sa forme hexahydratée $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, entre les pH 4 et 6 les formes $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ et $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ coexistent et aux pH basiques $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ prédomine (la spéciation de l'aluminium (III) est représentée sur la figure 6). Dans certaines conditions de non-équilibre, l'aluminium peut se polymériser et donner des formes telles que $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$ [72], ces polycations peuvent entraîner la précipitation de l'aluminium réduisant la mobilité de l'élément.

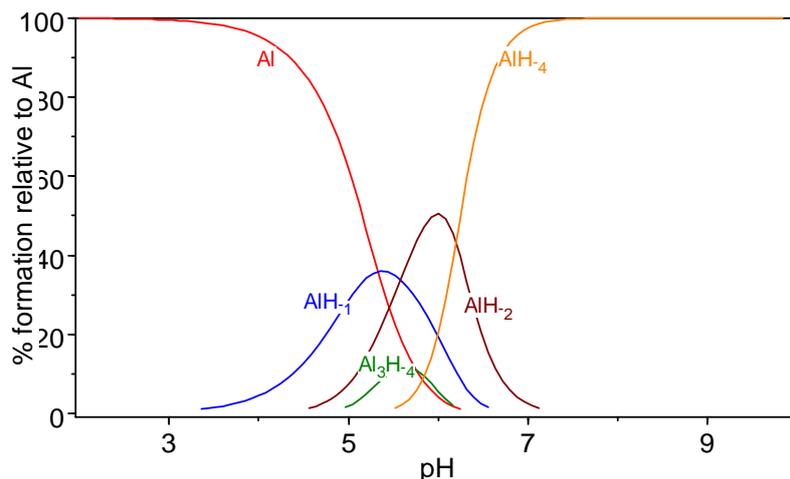


Figure 6 : spéciation de l'aluminium en solution (réalisée à l'aide du logiciel Hyperquad Simulation and Speciation (HySS)) [73]. Les formes moléculaires sont données par la formule Al_xH_y : AlH_{-1} correspond à $[Al(OH)]^{2+}$, AlH_{-2} à $[Al(OH)_2]^+$, AlH_{-4} à $[Al(OH)_4]^-$ et Al_3H_{-4} à $[Al_3(OH)_4]^{5+}$. La concentration totale en Al(III) est $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

2) Le plomb

Bien qu'il existe deux degrés d'oxydation du plomb : Pb(II) et Pb(IV), la première espèce est majoritaire. L'ion Pb^{2+} possède un rayon ionique de 1,33 Å, soit environ deux fois plus que Al^{3+} , associé à une charge plus faible. La mobilité du plomb dans les sols est très faible, il a tendance à s'accumuler dans les horizons de surface (couches notamment riches en matière organique). Le plomb présente en effet une grande affinité pour la matière organique des sols, mais aussi pour les argiles [74]. Immobilisé en surface, il peut présenter un risque toxicologique pour l'homme via la consommation d'espèces bioaccumulatrices telles que les champignons [75]. Outre le fait qu'il fasse parti des polluants les plus dangereux, l'intérêt porté au plomb (II) est dû à la pollution particulière de ce dernier dans la région (pollution atmosphérique de sites pyrométallurgiques, ex-usine Métaleurop).

La toxicité du plomb n'est plus à prouver. Chez l'homme, le plomb (II) pénètre dans l'organisme par voies digestive et pulmonaire. Pour être absorbé, le plomb (II) doit être transformé en sel hydrosoluble (5 à 10% du métal ingéré). Les sels de plomb se fixent alors dans les tissus et en particulier au niveau des os à hauteur de 80 à 90% du plomb total [76]. Du fait de sa localisation dans l'os, le relargage du plomb dans le sang est un phénomène très lent. La maladie correspondant à une intoxication aigue ou chronique par le plomb est connue sous le nom de saturnisme. Ses effets nocifs chez l'homme se concentrent sur le système

nerveux central (voir la figure 7). Des troubles d'ordre neurologique ont été observés chez l'homme et l'enfant (irritabilité, troubles du sommeil, anxiété, perte de mémoire, confusion, sensation de fatigue) mais aussi des perturbations du temps de réaction et de l'habileté manuelle. Il a été montré que l'exposition au plomb entraîne un risque accru de cancers respiratoires, gastriques et vésicaux [77]. De plus, une exposition prolongée au plomb amène une réduction de la production des spermatozoïdes et donc un risque d'hypofertilité [78].

Enfants	Plombémie (µg/L)	Adultes
	1500	
Décès →		
	1000	← Encéphalopathie
Encéphalopathie →		
Néphropathie →		← Anémie
Anémie →		
		← Longévité diminuée
Douleurs abdominales →		← Altération de la synthèse d'hémoglobine
	500	
		← Neuropathie périphérique
		← Infertilité masculine
↘ Synthèse de l'hémoglobine →	400	← Néphropathie
↘ Métabolisme de la vitamine D →	300	← Pression artérielle systolique ↗ (hommes)
		← Acuité auditive ↘
↘ Vitesse de conduction nerveuse →	200	← Protoporphirines érythrocytaires ↗ (hommes)
		← Protoporphirines érythrocytaires ↗ (femmes)
↗ Protoporphirines érythrocytaires →		
↘ (?) Métabolisme de la vitamine D →		
Toxicité neurologique →		
		← Hypertension ↗ (?)
↘ QI →	100	
↘ Audition →		
↘ Croissance →		
Passage placentaire →		

↗ : fonction croissante ↘ : fonction décroissante

Figure 7 : Effet du plomb sur l'homme (concentration sanguine minimale pour l'observation des effets décrits) [source : ATSDR 1999 -Agency for Toxic Substances and Disease Registry].

La spéciation de Pb(II) en solution est complexe, il peut exister en effet sous la forme de complexes hydratés, hydroxylés, ou oxydés, ainsi que sous diverses formes polymérisées [79]. Toutefois les formes majoritaires pour une gamme de pH allant de 1 à 7 sont les formes $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ et $[\text{Pb}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$. La coordinance du plomb (II) en solution est méconnue, sa détermination a fait l'objet d'une étude réalisée en RMN qui a déterminée un degré de coordination de 5,7 [80], ainsi que de plusieurs études théoriques qui conduisent à des résultats contradictoires : la coordinance favorisée différant selon la méthode de calcul utilisée. Ainsi le nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination du métal se situerait dans une fourchette comprise entre 6 et 9 [81-83]. Par ailleurs, une étude cristallographique basée sur le recensement d'un grand nombre de complexes, a montré que le plomb(II) pouvait adopter des coordinances allant de 2 à 10 en fonction de la nature des ligands complexés [84] et que selon le degré de coordination de Pb(II), la répartition des ligands autour du métal est différente. Il existe en effet deux types de configuration des ligands (figure 8) : dans une configuration holodirectionnelle, les ligands sont répartis de manière isotrope autour du métal, alors que dans une configuration hémidirectionnelle ils sont conscrits à un hémisphère de la sphère de coordination, le second hémisphère étant occupé par une paire d'électrons non liants. Une telle configuration est due à un effet de paire inerte qui se traduit par une relative difficulté à arracher, ou bien à engager dans une liaison covalente ou hydrogène, la paire d'électron de valence de Pb(II).

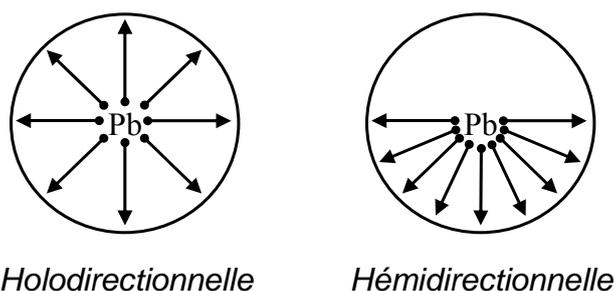


Figure 8 : orientation des ligands dans la sphère de coordination de Pb(II).

V Apports de la spectroscopie à l'étude de la complexation

La complexation de l'aluminium (III) et du plomb (II) par l'acide protocatéchuique et ses isomères a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible ainsi que par spectroscopie d'émission de fluorescence. Ces techniques de caractérisation ont l'avantage d'être très sensibles et ainsi permettent de travailler avec des concentrations en métal de l'ordre de celles observées dans les milieux naturels.

Le spectre d'absorption UV-visible est caractéristique de la structure électronique de l'espèce étudiée. Cependant, de manière générale, ce spectre n'apporte aucune information structurale concernant le composé chimique. Dans notre cas, s'il est aisé de différencier les spectres du complexe formé et du ligand libre, il est impossible de manière directe de déterminer le site de fixation de l'ion métallique.

Notre stratégie a consisté à coupler la spectroscopie d'absorption UV-visible aux calculs de chimie théorique afin de déterminer la structure du complexe (site de fixation, mode de fixation, état de protonation du site, sphère de coordination du métal). En effet, à partir des réactifs (ligand + métal), il est possible d'envisager différentes associations de ces deux entités et ainsi d'obtenir différentes structures hypothétiques. Le calcul des transitions électroniques au moyen de la TD-DFT, à partir de la structure optimisée de ces différents complexes permet de simuler un spectre d'absorption qui pourra être comparé au spectre expérimental. La confrontation des spectres théoriques et du spectre expérimental permet dans une grande majorité des cas de pouvoir obtenir sans ambiguïté la nature du complexe.

Si la spectroscopie de fluorescence est beaucoup plus sensible que la spectroscopie d'absorption électronique, il est encore difficile de calculer les spectres d'émission de composés organiques de taille moyenne ; c'est pourquoi la fluorescence n'a été utilisée dans cette étude qu'à des fins de confirmation de la formation d'un complexe. En effet dans certains cas, avec Pb(II) notamment, les spectres d'absorption des ligands libres et complexés sont très similaires.

1) Mesure

Les spectres d'absorption électronique ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Cary UV 100 Bio (Varian) entre 200 et 500 nm à une vitesse de 150 nm/min pour tous les

composés étudiés avec une résolution spectrale de 1 nm, tandis que les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Fluoromax 3 (Jobin Yvon) avec un temps d'intégration de 1 s et une résolution spectrale de 1 nm. Lors des dosages, un dispositif à circulation a été mis en place, en utilisant une cuve en quartz spécifique. Ce montage permet de faire des ajouts directement dans un bécher. Une pompe péristaltique permet de faire une circulation de la solution entre le bécher et la cellule de mesure (figure 9). Avant l'enregistrement de chaque spectre, le pH a été fixé en ajoutant de la soude ou de l'acide chlorhydrique à la solution.

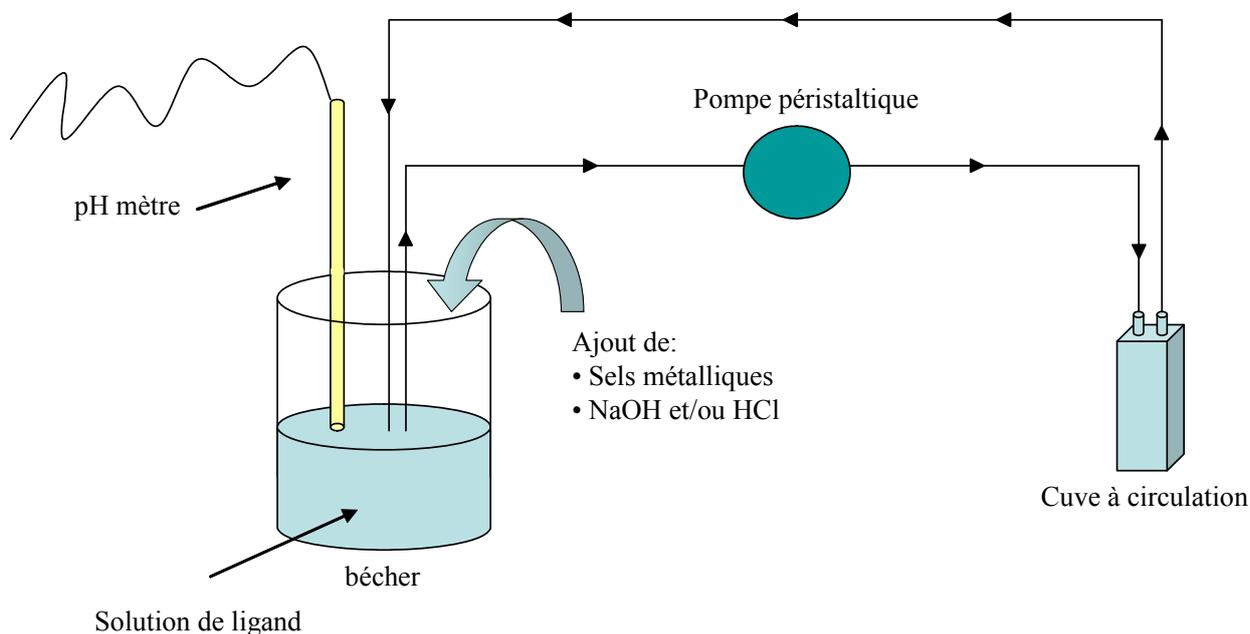


Figure 9 : montage des dosages réalisés à l'aide d'une cuve à circulation.

2) Caractérisation expérimentale des complexes formés

a) Méthode des rapports molaires (détermination des stoechiométries)

Les stoechiométries des complexes formés ont été déterminées grâce à la méthode des rapports molaires. Cette méthode, introduite par Yoe et Jones [85] permet de déterminer la stoechiométrie des complexes en solution à partir des différentes données spectrométriques.

Pour déterminer la stoechiométrie du complexe formé entre un ligand (L) et un métal (M) selon la réaction suivante : $x L + y M \leftrightarrow L_x M_y$, on réalise une gamme de solutions dans lesquelles la concentration totale de ligand, $[L]_t$, ne varie pas tandis que croît progressivement

celle du métal jusqu'à un rapport $R = \frac{[M]_t}{[L]_t}$ qui dépasse la stoechiométrie attendue du complexe. Pour obtenir la composition du complexe, à partir du faisceau de spectres obtenus, on trace l'évolution de l'absorbance aux longueurs d'onde des maxima du ligand libre ou du complexe en fonction de R. La courbe ainsi tracée peut avoir différentes formes (figure 10) :

- Dans le cas de la formation d'un complexe unique possédant une constante de complexation élevée, la courbe $A(\lambda_{max})$ en fonction de R (figure 10a) est composée de deux droites dont le point d'intersection donne directement le rapport $\frac{[M]}{[L]} = \frac{y}{x}$ du complexe (sa stoechiométrie).

- Pour un complexe unique ayant une constante de complexation plus faible, on observe une variation graduelle de la pente (figure 10b), jusqu'à l'obtention d'un plateau pour des rapports élevés, l'absorbance ne variant plus. Dans ce cas, la stœchiométrie du complexe correspond au rapport trouvé à l'intersection des tangentes à la courbe.

- Si plusieurs complexes se sont formés et que leurs constantes sont assez distinctes pour éviter le recouvrement des équilibres, la courbe est alors constituée de plusieurs segments de droite (figure 10c). Les abscisses des changements de pente correspondent aux compositions des différents complexes formés.

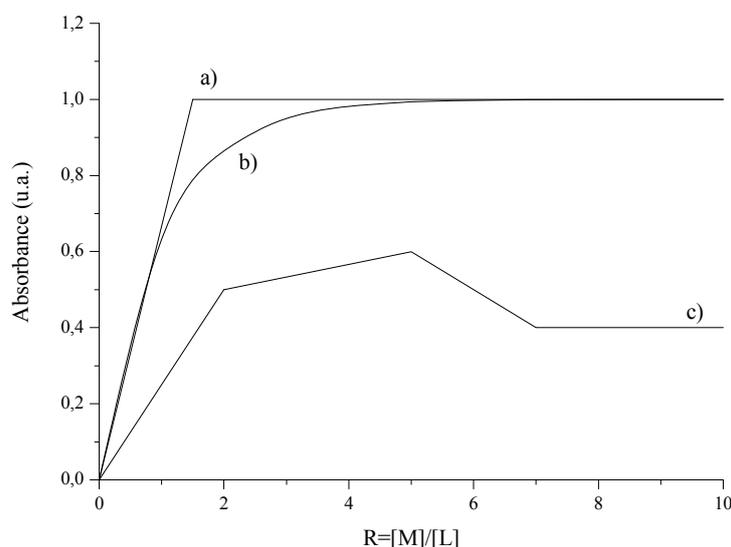


Figure 10 : Absorbance à λ_{max} en fonction du rapport molaire $[M]/[L]$. a) formation d'un complexe unique de constante d'équilibre élevée, b) formation d'un complexe unique de constante d'équilibre plus faible et c) formation successive de trois complexes de constantes d'équilibre distinctes.

b) Détermination des constantes de formation des complexes

En complément de la méthode des rapports molaires employée pour déterminer la stoechiométrie des complexes formés, le logiciel de traitement de données Specfit/32 [86] a été utilisé.

Ce logiciel permet de calculer les constantes de stabilité des espèces complexées formées. Pour cela, il est nécessaire dans un premier temps, d'extraire à partir des données expérimentales les spectres de composés purs par la méthode EFA : « Evolving Factor Analysis » [87-90]. Les spectres ainsi obtenus sont caractéristiques d'une espèce : du ligand libre sous ses différentes formes (protonée, déprotonée), ou des différents complexes. Dans un second temps, un modèle de complexation incluant les spectres des composés purs obtenus précédemment est proposé. Après attribution des spectres aux stoechiométries trouvées par la méthode des rapports molaires, une constante de formation est affectée à chacun des complexes. Une fois le modèle proposé, les constantes de formation initialement données sont affinées par la méthode des moindres carrés jusqu'à convergence des données. Pour minimiser le résidu des moindres carrés, le logiciel utilise la procédure de Levenberg-Marquardt. Enfin, pour vérifier la validité des résultats obtenus, il est possible de simuler la complexation à l'aide des paramètres calculés. La simulation obtenue doit être en accord avec l'expérience pour pouvoir valider le modèle proposé.

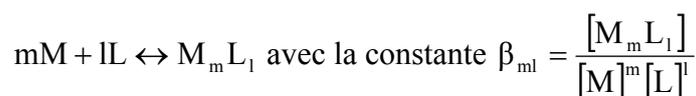
Le système de complexation suivant a été utilisé :



avec M l'ion métallique libre, L le ligand libre et H le proton. La constante de complexation calculée est alors :

$$\beta_{mlh} = \frac{[M_m L_l H_h]}{[M]^m [L]^l [H]^h}$$

Dans le cas où le ligand perd des protons lors de la complexation, le facteur h est négatif. Dans notre cas, le pH étant constant lors de la complexation, on peut utiliser le modèle général suivant pour résoudre l'équilibre de complexation :



Bibliographie

1. M. Schnitzer et S.U. Khan, *Developments in Soil Science*. Vol. 8. **1978**: Elsevier.
2. F.J. Stevenson, *Humus chemistry; genesis, composition, reactions*. **1982**: Wiley.
3. A. Piccolo, *The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science*, in *Advances in Agronomy*. **2002**, Academic Press. p. 57-134.
4. G. Almendros et J. Sanz. *Geoderma*, **1992**. 53(1-2): p. 79-95
5. M. Fukushima, S. Tanaka, K. Hasebe, M. Taga, et H. Nakamura. *Analytica Chimica Acta*, **1995**. 302(2-3): p. 365-373
6. K. Ikeya, S. Yamamoto, et A. Watanabe. *Organic Geochemistry*, **2004**. 35(5): p. 583-594
7. C. Plaza, G. Brunetti, N. Senesi, et A. Polo. *Environmental Science and Technology*, **2005**. 39(17): p. 6692-6697
8. L.D. De Lacerda et W. Salomons, *Mercury from gold and silver mining: a chemical time bomb?* Mineralium Deposita. **1998**: Springer.
9. W.-C. Ma et H. Van Der Voet. *Science of The Total Environment*, **1993**. 134(Supplement 2): p. 1701-1714
10. M. Jerzykiewicz, A. Jezierski, F. Czechowski, et J. Drozd. *Organic Geochemistry*, **2002**. 33(3): p. 265-268
11. A. Jezierski, F. Czechowski, M. Jerzykiewicz, I. Golonka, J. Drozd, E. Bylinska, Y. Chen, et M.R.D. Seaward. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2002**. 58(6): p. 1293-1300
12. E. Giannakopoulos, K.C. Christoforidis, A. Tsipis, M. Jerzykiewicz, et Y. Deligiannakis. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**. 109(10): p. 2223-2232
13. M. Jerzykiewicz. *Geoderma*, **2004**. 122(2-4): p. 305-309
14. I. Golonka, F. Czechowski, et A. Jezierski. *Geoderma*, **2005**. 127(3-4): p. 237-252
15. J.T.F. Ashley. *Chemosphere*, **1996**. 33(11): p. 2175-2187
16. S. Hiradate et N.U. Yamaguchi. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2003**. 97(1): p. 26-31
17. N. Dupuy et F. Douay. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2001**. 57(5): p. 1037-1047
18. A.K. Pandey, S.D. Pandey, V. Misra, et P.N. Viswanathan. *Chemistry and Ecology*, **1999**. 16(4): p. 269-282

19. G. Abate et J.C. Masini. *Organic Geochemistry*, **2002**. 33(10): p. 1171-1182
20. P.N. Linnik. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2003**. 376(3): p. 405-412
21. L. Weng, E.J.M. Temminghoff, S. Lofts, E. Tipping, et W.H. Van Riemsdijk. *Environmental Science and Technology*, **2002**. 36(22): p. 4804-4810
22. D. Schulze, A. Kruger, et C. Segebade. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2000**. 244(1): p. 51-53
23. M. Filella et R.M. Town. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **2001**. 370(4): p. 413-418
24. R.M. Town et M. Filella. *Science of The Total Environment*, **2002**. 300(1-3): p. 143-154
25. C. Gueguen, B. Koukal, J. Dominik, et M. Pardos. *Chemosphere*, **2003**. 53(8): p. 927-934
26. M.R. Provenzano, V. D'orazio, M. Jerzykiewicz, et N. Senesi. *Chemosphere*, **2004**. 55(6): p. 885-892
27. M.J. Piana et K.O. Zahir. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, **2000**. B35(1): p. 87-102
28. L. Dangleterre, *Apport des spectroscopies moléculaires à l'étude des mécanismes de fixation des ions métalliques polluants par les substances humiques. Complexation de Al(III), Pb(II) et Zn(II) par des systèmes modèles*, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, **2007**
29. C. Lamelas, K.J. Wilkinson, et V.I. Slaveykova. *Environmental Science and Technology*, **2005**. 39(16): p. 6109-6116
30. E. Tipping, C. Rey-Castro, S.E. Bryan, et J. Hamilton-Taylor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2002**. 66(18): p. 3211-3224
31. C. Neill et J. Gignoux. *Soil Biology & Biochemistry*, **2006**. 38(4): p. 803-811
32. H.-R. Schulten et P. Leinweber. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1996**. 38: p. 1-53
33. M. Aplincourt, A. Bee-Debras, et J.C. Prudhomme. *Science du Sol (1984)*, **1988**. 26(3): p. 157-168
34. P.A.W. Van Hees, D.L. Jones, L. Nyberg, S.J.M. Holmstroem, D.L. Godbold, et U.S. Lundstroem. *Soil Biology & Biochemistry*, **2005**. 37(3): p. 517-531
35. P.A.W. Van Hees, S.I. Vinogradoff, A.C. Edwards, D.L. Godbold, et D.L. Jones. *Soil Biology & Biochemistry*, **2003**. 35(8): p. 1015-1026
36. F. Bartoli et R. Philippy. *Soil Science*, **1990**. 150(4): p. 745-751

37. B. Bradl Heike. *J Colloid Interface Sci FIELD Full Journal Title:Journal of colloid and interface science*, **2004**. 277(1): p. 1-18
38. G. Brunelot, P. Adrian, J. Rouiller, B. Guillet, et F. Andreux. *Chemosphere*, **1989**. 19(8-9): p. 1413-1419
39. J. Chen, B. Gu, J. Leboeuf Eugene, H. Pan, et S. Dai. *Chemosphere*, **2002**. 48(1): p. 59-68
40. M. Kaiser et R.H. Ellerbrock. *Geoderma*, **2005**. 127(3-4): p. 196-206
41. T. Karlsson, K. Elgh-Dalgren, E. Bjoern, et U. Skyllberg. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2007**. 71(3): p. 604-614
42. J. Sebastia, J. Labanowski, et I. Lamy. *Chemosphere*, **2007**. 68(7): p. 1245-1253
43. B.J. Alloway, *Heavy Metals in Soils, Second Edition*. **1995**. 352 pp.
44. W. Salomons et W. Stigliani, *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments*. **1995**: Springer.
45. N. Lavid, A. Schwartz, O. Yarden, et E. Tel-Or. *Planta*, **2001**. 212(3): p. 323-331
46. T.W. Goodwin, *Plant Pigments*, ed. A.P. London San Diego **1988**.
47. E. Haslam, *Plant Polyphenols: Vegetable Tannins Revisited*. **1989**: Cambridge University Press.
48. K.W. Glombitza et G. Gerstberger. *Phytochemistry*, **1985**. 24(3): p. 543-551
49. L.J. Porter. *Methods in Plant Biochemistry*, **1989**. 1: p. 389-419
50. C.M. Spencer, Y. Cai, R. Martin, S.H. Gaffney, P.N. Goulding, D. Magnolato, T.H. Lilley, et E. Haslam. *Phytochemistry*, **1988**. 27(8): p. 2397-2409
51. E.N. Frankel, A.L. Waterhouse, et P.L. Teissedre. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1995**. 43(4): p. 890-894
52. D.S. Leake. *Nutrition*, **2001**. 17(1): p. 63-66
53. J.P. Cornard, L. Dangleterre, et C. Lapouge. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**. 109(44): p. 10044-10051
54. J.P. Cornard et C. Lapouge. *Journal of Physical Chemistry A*, **2006**. 110(22): p. 7159-7166
55. L. Dangleterre, J.-P. Cornard, et C. Lapouge. *Polyhedron*, **2008**. 27(6): p. 1581-1590
56. M. Andjelkovic, J. Van Camp, B. De Meulenaer, G. Depaemelaere, C. Socaciu, M. Verloo, et R. Verhe. *Food Chemistry*, **2006**. 98(1): p. 23-31
57. J. Kawabata, Y. Okamoto, A. Kodama, T. Makimoto, et T. Kasai. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2002**. 50(19): p. 5468-5471

58. C.A. Rice-Evans, N.J. Miller, et G. Paganga. *Free Radical Biology and Medicine*, **1996**. 20(7): p. 933-956
59. S. Saito et J. Kawabata. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2004**. 52(26): p. 8163-8168
60. V. Krajka-Kuzniak, H. Szaefer, et W. Baer-Dubowska. *Toxicology Letters*, **2004**. 152(2): p. 117-126
61. C.-L. Liu, J.-M. Wang, C.-Y. Chu, M.-T. Cheng, et T.-H. Tseng. *Food and Chemical Toxicology*, **2002**. 40(5): p. 635-641
62. Y. Nakamura, K. Torikai, et H. Ohigashi. *Free Radical Biology and Medicine*, **2001**. 30(9): p. 967-978
63. Y. Nakamura, K. Torikai, Y. Ohto, A. Murakami, T. Tanaka, et H. Ohigashi. *Carcinogenesis*, **2000**. 21(10): p. 1899-1907
64. T.-H. Tseng, T.-W. Kao, C.-Y. Chu, F.-P. Chou, W.-L. Lin, et C.-J. Wang. *Biochemical Pharmacology*, **2000**. 60(3): p. 307-315
65. S. Han, E. Liu, et H. Li. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **2005**. 37(4): p. 733-738
66. G. Sposito, *The chemistry of soils*. **1989**: Oxford University Press, Inc.
67. G.L. Klein. *Current Opinion in Pharmacology*, **2005**. 5(6): p. 637-640
68. K.-I. Tsunoda. *Biomedical Research on Trace Elements*, **2005**. 16(4): p. 276-280
69. D. Krewski, R.A. Yokel, E. Nieboer, D. Borchelt, J. Cohen, J. Harry, S. Kacew, J. Lindsay, A.M. Mahfouz, et V. Rondeau. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, **2007**. 10(1 supp 1): p. 1 - 269
70. C.R. Harrington, C.M. Wischik, F.K. McArthur, G.A. Taylor, J.A. Edwardson, et J.M. Candy. *Lancet*, **1994**. 343(8904): p. 993-997
71. J.L. Stauber, T.M. Florence, C.M. Davies, M.S. Adams, et S.J. Buchanan. *Journal - American Water Works Association*, **1999**. 91(11): p. 84-93
72. C.F. Baes, Jr. et R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*. **1976**. 496 pp.
73. L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, et A. Vacca. *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**. 184(1): p. 311-318
74. D.C. Adriano, *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. **1986**. 533 pp.
75. M. Komarek, V. Chrastny, et J. Stichova. *Environment International*, **2007**. 33(5): p. 677-684
76. R.P. Wedeen. *Environmental Health Perspectives*, **1988**. 78: p. 57-60
77. H. Fu et P. Boffetta. *Occupational and Environmental Medicine*, **1995**. 52(2): p. 73-81

78. S. Lin, S.A. Hwang, E.G. Marshall, R. Stone, et J. Chen. *Annals of epidemiology*, **1996**. 6(3): p. 201-208
79. Q. Liu et Y. Liu. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**. 268(1): p. 266-269
80. Y. Marcus, *Ion solvation*. **1985**, Chichester: Wiley.
81. C. Gourlaouen, H. Gérard, et O. Parisel. *Chemistry - A European Journal*, **2006**. 12(19): p. 5024-5032
82. T.S. Hofer et B.M. Rode. *The Journal of Chemical Physics*, **2004**. 121(13): p. 6406-6411
83. M.C.F. Wander et A.E. Clark. *Inorganic Chemistry*, **2008**. 47(18): p. 8233-8241
84. L. Shimoni-Livny, J.P. Glusker, et C.W. Bock. *Inorganic Chemistry*, **1998**. 37(8): p. 1853-1867
85. J.H. Yoe et A.L. Jones. *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, **1944**. 16: p. 111-115
86. R. Binstead, A., A. Zuberbühler, D., et B. Jung, *Specfit Global Analysis System*, **2003**
87. H. Gampp, M. Maeder, C.J. Meyer, et A.D. Zuberbuehler. *Talanta*, **1985**. 32(12): p. 1133-1139
88. H. Gampp, M. Maeder, C.J. Meyer, et A.D. Zuberbuehler. *Talanta*, **1986**. 33(12): p. 943-951
89. H. Gampp, M. Maeder, et A.D. Zuberbuehler. *TrAC, Trends in Analytical Chemistry*, **1988**. 7(3): p. 111-113
90. M. Maeder et A.D. Zuberbuehler. *Analytical Chemistry*, **1990**. 62(20): p. 2220-2224

Chapitre II : L'acide protocatéchuique libre

Chapitre II : L'acide protocatéchuique libre

I	Introduction	29
II	L'acide protocatéchuique	30
1)	Étude conformationnelle dans le vide	30
2)	Effet de la solvatation	40
3)	Spectre d'absorption UV-visible	43
4)	Détermination des conditions optimales de calcul des spectres électroniques	44
a)	Le jeu de fonctions de base	44
b)	La fonctionnelle d'échange-corrélation	46
5)	Interpretation du spectre électronique de H ₃ PCA	49
6)	Influence de la conformation sur le spectre électronique calculé	51
III	Le protocatéchuate	52
1)	Structure	52
2)	Spectres d'absorption électronique	55
a)	Spectre expérimental	55
b)	Interprétation du spectre	56
IV	Conclusion	58
	Bibliographie	60

I Introduction

L'acide protocatéchuïque est un dérivé de l'acide benzoïque dont la structure cristalline est connue depuis de nombreuses années [1, 2]. Néanmoins, comme beaucoup de polyphénols, il fait l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique : on le retrouve, en effet, dans un grand nombre d'extraits végétaux et ses propriétés anti-oxydantes [3-6] et anti-radicalaires [7] sont à l'origine de nombreuses études de sa structure et de sa réactivité.

Ce travail de thèse porte sur l'étude de la complexation de métaux polluants par l'acide protocatéchuïque. Cette molécule possède deux fonctions chimiques susceptibles d'interagir avec les métaux, qui sont en compétition l'une avec l'autre. Le site de complexation, de même que la structure des complexes formés seront déterminés en comparant des données expérimentales obtenues par spectroscopie d'absorption UV-visible à des calculs réalisés grâce aux méthodes de chimie quantique DFT et TD-DFT. Pour pouvoir réaliser une telle comparaison, il est nécessaire de pouvoir calculer correctement les spectres d'absorption électronique des complexes de l'acide protocatéchuïque. Par ailleurs, pour comprendre le mécanisme de complexation, il est nécessaire de pouvoir évaluer les modifications structurales et électroniques du ligand qui interviennent lors de la fixation du métal, ce qui implique, dans un premier temps, d'étudier le ligand sous sa forme non complexée. Pour ce faire, nous allons réaliser une étude conformationnelle de cette molécule et évaluer l'effet de la solvation sur les structures des différents isomères ainsi que sur leurs transitions électroniques.

Nous rechercherons ensuite à optimiser les conditions de calcul des transitions électroniques de l'acide protocatéchuïque de manière à pouvoir reproduire correctement les spectres expérimentaux avec un temps de calcul raisonnable. Une fois déterminées la structure de l'acide protocatéchuïque, ainsi que la méthode de calcul de ses transitions électroniques, il sera alors possible d'interpréter son spectre d'absorption UV-visible.

Enfin, dans la mesure où, dans la gamme de pH rencontrés dans les sols, l'acide protocatéchuïque peut être présent sous sa forme acide aussi bien que sous sa forme basique, le protocatéchuate, nous étudierons la géométrie de cet anion, interpréterons son spectre d'absorption UV-visible, et déterminerons les modifications qui interviennent lors du passage de l'acide à sa base conjuguée.

II L'acide protocatéchuique

1) Étude conformationnelle dans le vide

L'acide protocatéchuique (qui sera noté H₃PCA par la suite) peut être décrit comme un dérivé du benzène tri-substitué, d'une part par une fonction acide carboxylique, d'autre part par deux groupements hydroxyles placés en méta- et en para- du groupement acide (fonction catéchol). C'est une molécule plane, qui peut adopter différentes conformations selon l'orientation relative des groupements hydroxyles et carboxyle du cycle benzénique et ainsi exister sous plusieurs formes.

Nous cherchons à modéliser le spectre d'absorption UV-visible de l'acide protocatéchuique et pour y parvenir il est nécessaire de connaître sa structure. Avant tout, il est nécessaire de rechercher la conformation la plus stable de H₃PCA et d'évaluer l'abondance relative des différents conformères, de manière à déterminer si le spectre électronique de cette molécule peut être expliqué uniquement à partir de la structure du conformère le plus stable, ou bien si toutes les conformations doivent être prises en compte. Les géométries des six rotamères les plus probables de H₃PCA ont été optimisées sans contrainte de symétrie dans les conditions B3LYP/6-31G(d,p) [8-10]. Dans chaque cas, un calcul de fréquences a ensuite été réalisé pour confirmer qu'il s'agissait bien d'un minimum d'énergie et évaluer la correction d'énergie vibrationnelle de zéro (ZPVE pour Zero Point Vibrational Energy). Les géométries optimisées, ainsi que la numérotation des atomes adoptée, sont montrées sur la figure 1.

Les six conformères se définissent par l'orientation des fonctions acide et catéchol. Selon la direction du groupement carboxyle, ils peuvent être classés en deux catégories : pour les rotamères I, IV et V la fonction carbonyle est positionnée vers C2, tandis que pour les rotamères II, III et VI celle-ci est positionnée vers C6. De même selon l'orientation des groupements hydroxyles, trois groupes se distinguent : dans le cas des rotamères I et II les groupements hydroxyles sont tournés dans la même direction, formant une liaison hydrogène intramoléculaire O8-H14, et pointent vers la fonction acide par la chaîne carbonée la plus courte (C3C2C1). Pour les rotamères III et IV ils sont là encore tournés dans la même direction, mais pointent vers la fonction acide par la chaîne carbonée la plus longue (C4C5C6C1) et forment une liaison hydrogène O9H13. Enfin, pour les rotamères V et VI, les fonctions hydroxyles pointent dans des directions opposées, vers l'extérieur de la fonction catéchol, interdisant ainsi la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

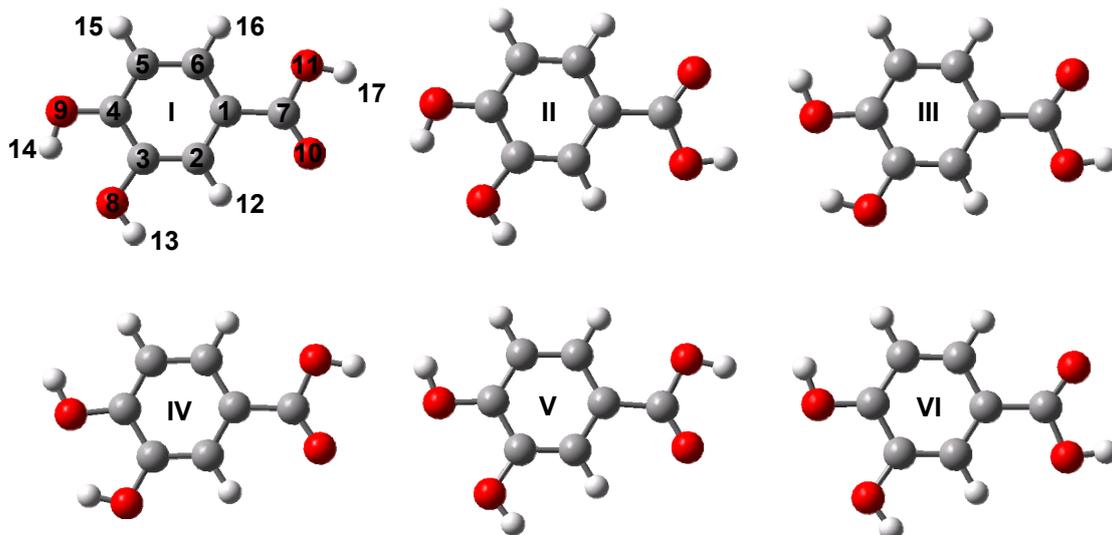


Figure 1 : Structure des différents rotamères de l'acide protocatéchuique, et numérotation atomique.

Les principaux paramètres structuraux calculés dans le vide, ainsi que ceux mesurés par diffraction des rayons X sur un cristal de H₃PCA monohydraté [1], sont reportés dans le tableau 1.

Hormis les angles caractéristiques de chaque conformation, les géométries des isomères étudiés sont très proches. Tous les rotamères présentent une structure plane, les angles du cycle benzénique sont réguliers (ils valent tous $\sim 120^\circ$), mais les longueurs de ses liaisons sont perturbées par la présence des substituants, ainsi les longueurs des liaisons C1C2 et C3C4 (mesurant toutes les deux $\sim 1,41 \text{ \AA}$) sont plus longues, tandis que les liaisons C4C5, C5C6 et C2C3 ($\sim 1,39 \text{ \AA}$, $\sim 1,40 \text{ \AA}$ et $\sim 1,39 \text{ \AA}$) sont plus courtes. La fonction acide carboxylique dévie légèrement du côté de l'atome O10 : pour les rotamères I, IV et V l'angle C6C1C7 ($\sim 122^\circ$) est supérieur à l'angle C7C1C2 ($\sim 118^\circ$), et l'inverse est observé pour les rotamères II, III, et VI. Un tel comportement peut être expliqué par les interactions faibles entre O10 et H12 ou H16. L'hypothèse d'une délocalisation électronique entre la fonction acide et le cycle peut être corroborée par la longueur de la liaison C1C7 qui, pour les six conformères, vaut $\sim 1,48 \text{ \AA}$ ce qui est plus court qu'une liaison simple C-C ($\sim 1,54 \text{ \AA}$) mais plus long que les liaisons C-C du cycle par exemple. A titre de comparaison, dans l'acide benzoïque [11] la même liaison possède une longueur de $1,484 \text{ \AA}$ à l'état solide.

Exp.	Rotamère I		Rotamère II		Rotamère III		Rotamère IV		Rotamère V		Rotamère VI	
	vide	eau	vide	eau	vide	eau	vide	eau	vide	eau	vide	eau
C1-C2	1,382	1,407	1,406	1,408	1,404	1,407	1,404	1,406	1,405	1,407	1,406	1,408
C2-C3	1,370	1,387	1,385	1,388	1,389	1,389	1,387	1,389	1,387	1,388	1,389	1,390
C3-C4	1,383	1,410	1,410	1,413	1,408	1,413	1,409	1,414	1,413	1,417	1,413	1,416
C4-C5	1,383	1,396	1,395	1,396	1,393	1,397	1,392	1,396	1,396	1,398	1,396	1,398
C5-C6	1,382	1,393	1,391	1,392	1,393	1,393	1,394	1,393	1,393	1,394	1,392	1,392
C6-C1	1,381	1,400	1,400	1,401	1,399	1,401	1,400	1,401	1,397	1,400	1,397	1,400
C1-C7	1,465	1,479	1,479	1,480	1,483	1,481	1,483	1,481	1,479	1,480	1,480	1,480
C3-O8	1,375	1,376	1,376	1,364	1,362	1,363	1,361	1,362	1,364	1,362	1,364	1,362
C4-O9	1,361	1,356	1,356	1,356	1,371	1,358	1,372	1,359	1,359	1,356	1,359	1,355
C7-O10	1,225	1,218	1,225	1,216	1,225	1,216	1,225	1,224	1,217	1,225	1,216	1,225
C7-O11	1,325	1,359	1,347	1,362	1,359	1,347	1,360	1,348	1,359	1,348	1,361	1,348
C2-H12	0,880	1,086	1,088	1,086	1,083	1,086	1,084	1,087	1,087	1,089	1,086	1,088
O8-H13	1,050	0,965	0,965	0,985	0,969	0,979	0,969	0,979	0,966	0,985	0,966	0,985
O9-H14	0,850	0,970	0,980	0,980	0,966	0,986	0,966	0,986	0,967	0,986	0,967	0,986
C5-H15	1,010	1,085	1,085	1,088	1,088	1,090	1,088	1,090	1,088	1,090	1,088	1,090
C6-H16	0,870	1,083	1,086	1,086	1,084	1,086	1,083	1,085	1,083	1,085	1,084	1,086
O11-H17	0,890	0,971	0,991	0,971	0,971	0,992	0,971	0,991	0,971	0,991	0,971	0,992
O8---H14	-	2,114	2,205	2,113	2,202	-	-	-	-	-	-	-
O9---H13	-	-	-	-	-	2,130	2,130	2,229	-	-	-	-
C6-C1-C2	119,3	119,8	119,6	119,7	119,6	119,7	120,2	119,7	119,6	119,5	119,6	119,5
C1-C2-C3	120,6	118,9	120,4	119,7	120,1	120,4	120,2	120,7	121,0	121,0	120,8	120,8
C2-C3-C4	120,1	120,4	119,8	120,6	120,1	119,5	119,3	119,4	119,3	119,3	119,4	119,5
C3-C4-C5	119,7	119,6	119,7	119,6	119,7	120,6	120,6	119,8	119,6	119,5	119,6	119,6
C4-C5-C6	119,8	120,1	120,4	119,9	120,2	119,8	119,9	120,6	121,0	120,9	120,8	120,7
C5-C6-C1	120,4	120,2	120,0	120,5	120,3	119,9	119,7	119,8	119,6	119,8	119,8	120,1
C6-C1-C7	122,6	122,8	122,3	118,4	118,6	117,9	118,6	122,1	122,0	122,3	118,3	118,7
C7-C1-C2	118,0	117,5	118,0	121,8	121,8	121,9	121,7	118,3	117,6	118,2	122,0	121,8
C2-C3-O8	121,4	125,0	124,8	124,9	124,7	120,1	119,1	120,3	119,1	123,8	123,7	123,8
C4-C3-O8	118,5	114,6	115,4	114,6	115,3	120,4	121,3	120,4	116,9	116,8	116,8	116,7
C3-C4-O9	115,4	120,2	121,2	120,2	121,2	114,9	115,6	114,8	116,9	116,9	116,9	116,9
C5-C4-O9	124,9	120,2	119,1	120,2	119,1	124,5	124,4	124,5	123,5	123,5	123,5	123,5
C1-C7-O10	122,6	125,0	124,4	125,3	124,5	125,1	124,5	124,5	125,1	124,5	125,2	124,5
C1-C7-O11	115,6	113,3	113,5	113,1	113,5	113,2	113,4	113,1	113,2	113,3	113,1	113,4
O10-C7-O11	121,7	121,7	122,1	121,6	122,1	121,7	122,1	121,7	121,7	122,1	121,6	122,0
C1-C2-H12	122,0	118,8	119,7	119,9	120,6	121,0	119,9	120,1	118,5	119,4	119,5	120,3
C3-C2-H12	117,0	121,4	119,9	120,5	119,3	119,0	118,7	119,4	120,5	119,5	119,7	118,9
C4-C5-H15	116,0	118,4	118,5	118,5	118,6	119,7	119,1	118,9	119,0	118,7	119,1	118,8
C6-C5-H15	124,0	121,5	121,1	121,5	121,2	120,5	120,8	120,4	120,0	120,4	120,1	120,6
C5-C6-H16	119,0	120,2	119,8	120,9	120,4	121,1	120,4	119,8	120,4	119,8	121,2	120,5
C1-C6-H16	121,0	119,6	120,2	118,6	119,3	119,0	120,0	120,4	120,1	120,4	119,0	119,5
C3-O8-H13	119,0	109,9	110,7	110,0	110,8	107,8	110,3	107,8	108,6	109,6	108,7	109,8
C4-O9-H14	104,0	107,7	110,4	107,7	110,4	110,1	110,9	110,1	109,0	109,8	108,9	109,8
C7-O11-H17	110,0	105,5	107,5	105,4	107,4	105,5	107,4	107,5	105,5	107,4	105,4	107,4

Tableau 1 : Longueurs de liaisons (Å) et angles de valence (°) des différents rotamères de H₃PCA calculés en B3LYP/6-31G(d,p) dans le vide et dans l'eau, ainsi que ceux mesurés par diffraction des rayons X sur un cristal de H₃PCA monohydraté.

Enfin, on peut noter que quelle que soit la conformation, l'atome d'hydrogène le plus labile, que l'on met en évidence en recherchant la distance O-H la plus longue, est H17 avec une longueur de liaison O11H17 valant 0,971 Å pour tous les rotamères.

Si l'on s'intéresse aux différences entre ces conformères, on constate que les variations les plus marquantes concernent les groupements hydroxyles de la fonction catéchol :

Si l'on se penche, dans un premier temps, sur les liaisons C-O, on constate que leur longueur, qui n'est que très peu affectée par la conformation de la fonction acide, varie selon l'orientation des hydroxyles : dans les rotamères I, II, V et VI la liaison C3O8 est plus longue que C4O9, alors que l'inverse est observé dans les rotamères III et IV. Un tel comportement peut être attribué à la présence, ainsi qu'à la nature, de la liaison hydrogène entre les groupements hydroxyle du catéchol. Les liaisons C3O8 (1,364 Å) et C4O9 (1,359 Å) des rotamères V et VI, dans lesquels il n'y a pas de liaison hydrogène, seront prises pour référence. On constate alors, pour les autres rotamères, que l'hydroxyle contenant l'atome d'oxygène accepteur de la liaison hydrogène possède la liaison C-O la plus longue, ce qui est le cas de C3O8 pour les rotamères I et II (1,376 Å) et de C4O9 pour les rotamères III et IV (respectivement 1,371 Å et 1,372 Å). A l'inverse, l'hydroxyle qui contient l'atome d'oxygène donneur de la liaison hydrogène possède la liaison C-O la plus courte, comme C4O9 dans les rotamères I et II (1,356 Å) et C3O8 dans les rotamères III et IV (respectivement 1,362 Å et 1,361 Å). De plus, la différence de longueur des liaisons C-O du catéchol est proportionnelle à la force de cette liaison hydrogène. Lorsque celle-ci est forte, comme pour les rotamères I et II (2,114 Å et 2,113 Å respectivement), la différence de longueur entre les liaisons C3O8 et C4O9 vaut 0,02 Å. Lorsqu'elle s'affaiblit, comme pour les rotamères III et IV (2,130 Å), cette différence ne vaut plus qu'environ 0,01 Å. Enfin dans le cas des rotamères V et VI pour lesquels il n'y a pas de liaison hydrogène entre les groupements hydroxyles du catéchol, cette différence vaut moins de 0,005 Å. La force de la liaison hydrogène intramoléculaire est quant à elle conditionnée par l'orientation des hydroxyles vis-à-vis de la fonction acide. Ainsi pour la molécule de pyrocatechol (1,2-dihydroxybenzène) qui ne possède pas de fonction acide, la même liaison, calculée dans les mêmes conditions, vaut 2,121 Å [12]. La présence d'un groupement carboxylique sur le cycle perturbe donc la liaison hydrogène dans le fragment catéchol : elle renforce cette liaison pour les rotamères I et II, avec un effet comparable à celui produit par la présence d'un groupement NO₂ à la même position, comme observé dans le 4-nitrocatechol (1,2-dihydroxy-4-nitrobenzène) (2,114 Å) [13], mais affaiblit cette liaison pour les rotamères III et IV. On peut constater également une modification des angles C2C3O8 et

C5C4O9 suivant la présence ou non de la liaison hydrogène intramoléculaire, mais aussi suivant l'orientation des deux hydroxyles.

L'acide protocatéchuique cristallise dans une maille triclinique sous la forme d'un monohydrate de formule $(H_3PCA)_2(H_2O)_2$ [1] (figure 2). Les molécules de H_3PCA forment une structure lamellaire, elles sont liées entre elles par le biais de liaisons hydrogène entre leurs groupements carboxyles au sein des plans, ainsi que par liaisons hydrogène entre les groupements catéchols et les molécules d'eau dans et entre les plans. Par ailleurs, à l'état solide, il n'existe pas de liaison hydrogène intramoléculaire.

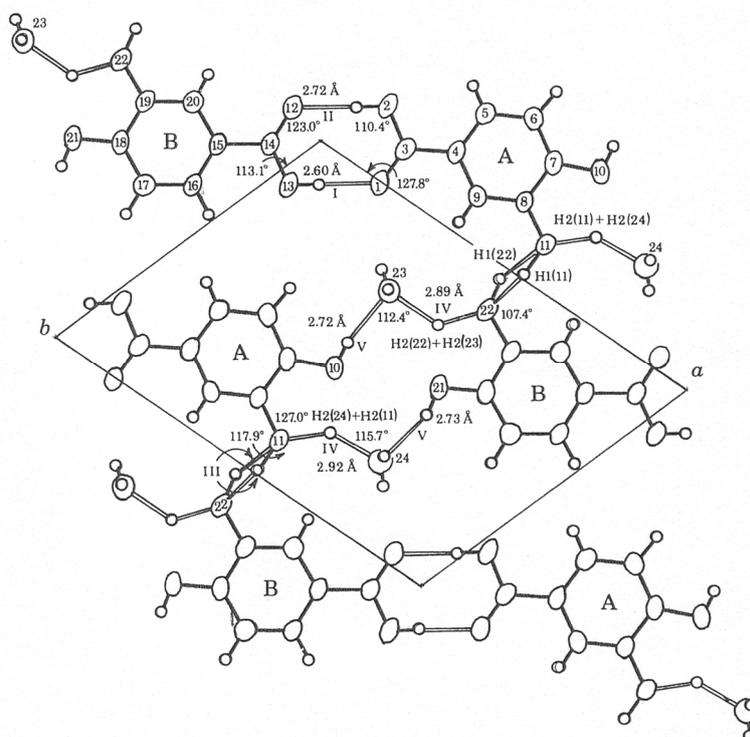


Figure 2 : maille cristalline de H_3PCA telle que présentée par Agmon et al. [1], montrant les deux molécules de H_3PCA cristallographiquement indépendantes (A et B), ainsi que les molécules d'eau (23 et 24). Les liaisons hydrogènes I, II, et V sont ordonnées et correspondent à une seule position de l'hydrogène, tandis que les liaisons III et IV sont désordonnées et correspondent à plusieurs positions possibles de l'hydrogène.

Les valeurs reportées dans le tableau 1 concernent la molécule A dont la conformation est celle du rotamère V. La seconde molécule, qui adopte la même conformation, possède des paramètres structuraux presque identiques, à l'exception de la longueur des liaisons C1C7 (1,480 Å) et C7O11 (1,300 Å). Si l'on compare à présent ces structures à la géométrie calculée pour le rotamère V, on constate que les longueurs des liaisons CC déterminées à l'état

solide sont sensiblement plus courtes, les longueurs C-O (à l'exception de C7O11) et O-H sensiblement plus longues, que celles calculées. Cependant, si les longueurs de liaison expérimentales et calculées traduisent des tendances similaires : on retrouve, par exemple, une longueur de liaison C2C3 sensiblement plus courte que celle des autres liaisons du cycle, ou encore, une inclinaison de la fonction acide du côté de O10 (C6C1C7 vaut $\sim 123^\circ$ et C7C1C2 vaut 118°). Les principales différences entre les résultats observés en phase solide, et ceux calculés en phase gazeuse concernent les substituants du cycle. On peut noter une différence de longueur importante entre les liaisons O8H13 et O9H14 mesurée dans le cristal (0,150 Å), alors que ces deux liaisons sont calculées de longueurs presque identiques dans le vide (0,001 Å).

Au niveau des angles, la différence la plus remarquable concerne l'orientation de l'atome H13 du catéchol, dont l'angle C3O8H13 est mesuré à $119,0^\circ$ et calculé à $108,6^\circ$. Cette différence s'explique par la présence dans le solide de liaisons hydrogènes entre les hydroxyles de la fonction catéchol de H₃PCA et les molécules d'eau qui contribuent à la cohésion de la structure.

Pour évaluer l'abondance relative des rotamères étudiés, on peut calculer la probabilité P_i de trouver une molécule i dans un ensemble N respectant une distribution de Boltzmann :

$$P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{\exp\left(\frac{-\Delta E_i}{k_b T}\right)}{\sum_i \exp\left(\frac{-\Delta E_i}{k_b T}\right)}$$

avec k_b la constante de Boltzmann et ΔE_i la différence d'énergie entre l'espèce i et l'espèce la plus stable. Les abondances et les énergies relatives corrigées de ZPVE, calculées dans le vide à 298 K pour les différents conformères de H₃PCA par rapport au rotamère le plus stable (le rotamère I), sont reportées dans le tableau 2. De plus, comme les principales perturbations de la structure de H₃PCA, pour les six conformères étudiés (hormis les variations d'angle dièdres des substituants du cycle), sont reliées à la force de la liaison hydrogène intramoléculaire du catéchol, la longueur de cette liaison y a également été reportée.

Rotamère	ΔE (kcal.mol ⁻¹)	Abondance (%)	Liaison H (Å)
I	0,00	53	2,114
II	0,35	29	2,113
III	0,99	10	2,130
IV	1,13	8	2,130
V	4,30	0	
VI	4,54	0	

Tableau 2 : Energies relatives corrigées de ZPVE, abondances calculées à 298 K et longueurs de liaisons hydrogène intramoléculaire.

Il est possible de séparer ces six conformères en trois groupes de stabilité décroissante. Le premier est composé des deux isomères les plus stables (rotamères I et II) dans lesquels la liaison hydrogène (O8H14) est la plus forte. La différence d'énergie en faveur du rotamère I, est relativement faible (0,35 kcal.mol⁻¹) mais suffit pourtant pour qu'à 298 K plus de la moitié des molécules adoptent cette conformation. Cette orientation préférentielle du groupement OH vers la fonction carbonyle de la fonction acide a déjà été mise en évidence pour l'acide m-hydroxybenzoïque en phase gazeuse [14]. Le second groupe est formé des rotamères III et IV, dans lequel la force des liaisons hydrogène (O9H13) est sensiblement plus faible que celle du premier groupe ; ce qui explique la déstabilisation de l'ordre d'une kcal.mol⁻¹ par rapport au rotamère I. A 298 K seulement 18% des molécules adoptent ce type de conformation. Enfin le troisième groupe rassemble les rotamères V et VI qui ne forment pas de liaison hydrogène intramoléculaire. Ces conformères possèdent des énergies nettement plus hautes que ceux des groupes précédents, et possèdent des abondances négligeables. La force de la liaison hydrogène intramoléculaire est donc un bon indicateur de la stabilité de ces différents rotamères.

Cette comparaison des énergies des rotamères permet de faire ressortir que plus de 80% des molécules adoptent les conformations du premier groupe. Il semble alors raisonnable de se concentrer sur l'étude de celui-ci. Au sein de ce groupe, pour évaluer la facilité avec laquelle s'effectue le passage de l'un à l'autre de ces rotamères on peut calculer la barrière énergétique correspondant à la rotation de la fonction acide par rapport au plan de la molécule.

Le changement de conformation entre le rotamère I et le rotamère II a été suivi pas à pas. Pour chacune des étapes de la rotation de la fonction acide, une optimisation de géométrie suivie d'un calcul de fréquences a été effectuée en fixant l'angle dièdre C2C1C7O10. Les énergies corrigées de ZPVE obtenues en fonction de l'angle sont montrées

sur la figure 3a, la variation de la longueur relative de la liaison hydrogène O8H14 sur la figure 3b, de même que les variations des longueurs relatives des liaisons C1C7, C2C3, C5C6, et C4O9, par rapport à celles du rotamère I sur la figure 3c.

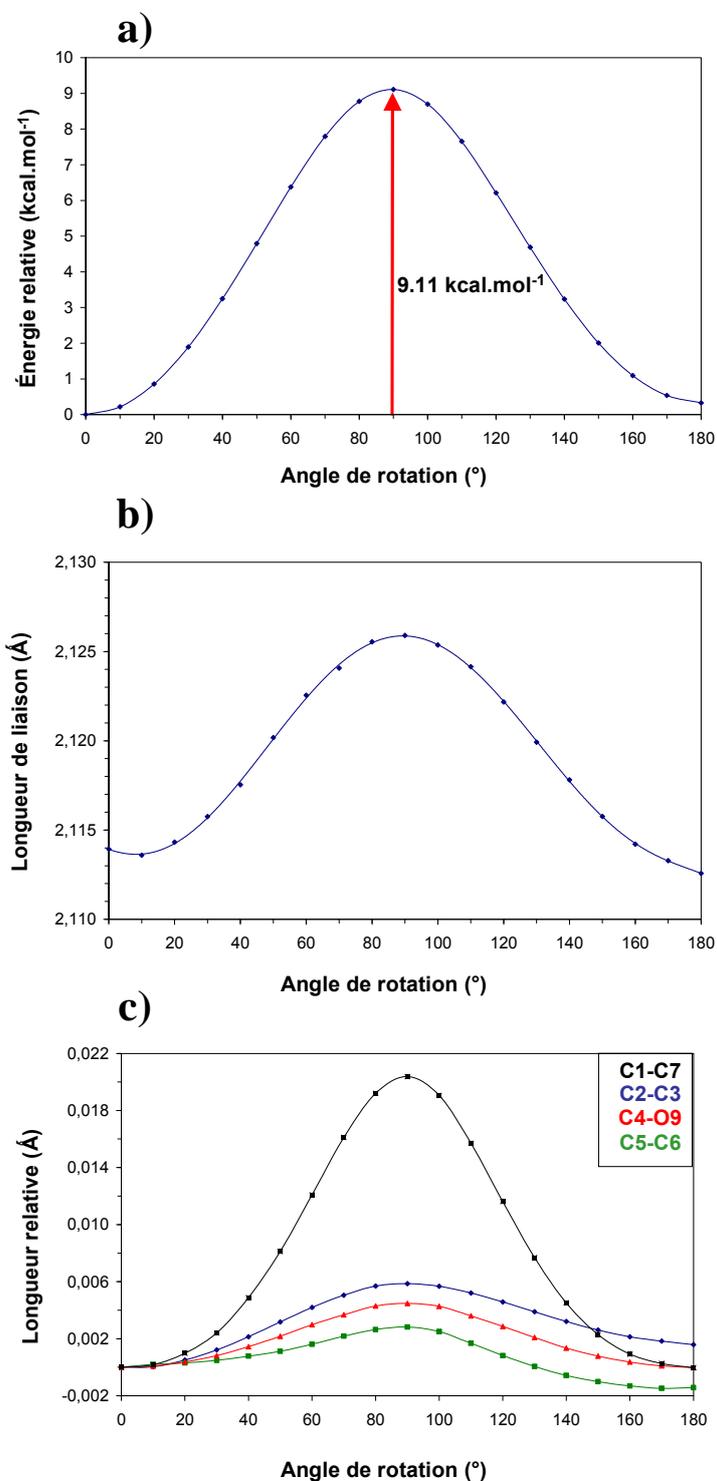
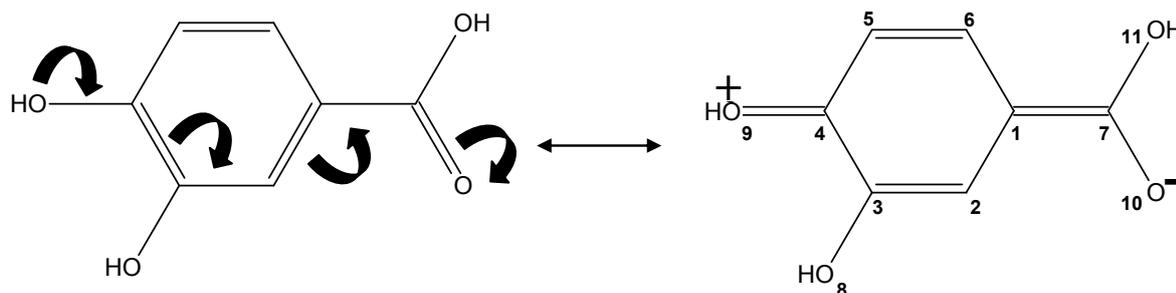


Figure 3 : a) Barrière d'énergie, b) Variation de la longueur relative de la liaison hydrogène, et c) Variations de la longueur relative des liaisons C1C7, C2C3, C5C6, et C4O9 au cours de la rotation de la fonction acide entre les rotamères I et II

On voit sans surprise que la courbe d'énergie passe par un maximum pour un angle de 90° entre le groupement acide et le cycle benzénique. La barrière d'énergie qu'il faut franchir pour passer du rotamère I au rotamère II est relativement importante (9,11 kcal.mol⁻¹). Par comparaison, la hauteur de la barrière de rotation de ce même groupement fonctionnel pour l'acide benzoïque, calculée en MP2/6-31G vaut 6,2 kcal.mol⁻¹ [15], et pour l'acide p-hydroxybenzoïque, calculée en B3LYP/6-31+G(d) elle vaut 7,50 kcal.mol⁻¹ [6]. Cette forte barrière peut s'expliquer par le fait que la délocalisation électronique entre le cycle et le groupement acide est perturbée (voire annulée pour un angle de 90°) lorsque l'on s'éloigne de la planéité (à 0° et 180°). On peut observer les effets de cette perturbation sur différents paramètres de H₃PCA.

Il est possible de constater, par exemple, que la liaison C1C7 s'allonge fortement lorsque l'angle entre la fonction acide et le reste de la molécule approche de 90° et que la délocalisation électronique entre le groupement acide et le cycle benzénique disparaît. Les effets de cette perturbation se font sentir à travers le cycle ; même si les amplitudes sont inférieures à celles observées pour la fonction acide, on note une variation de la longueur de la liaison hydrogène O8H14 au cours de la rotation. Celle-ci s'allonge de 2,114 Å, pour un angle de rotation de 0°, à 2,126 Å lorsque la fonction acide est perpendiculaire au plan de la molécule.

Une autre conséquence de la rotation du groupement carboxylique est l'affaiblissement des liaisons C2C3, C5C6 et C4O9 lorsque l'angle entre la fonction acide et le plan de la molécule tend vers 90° (figure 3c). On voit clairement que les profils d'évolution des longueurs de ces liaisons et de celle de C1C7 sont similaires ce qui met en évidence la délocalisation entre le cycle et la fonction acide, même si les perturbations du cycle et de la liaison phénolique sont bien inférieures à celle de la liaison carboxylique. Une autre façon d'appréhender la délocalisation entre la fonction acide et le cycle est de considérer les formes limites de H₃PCA (représentées sur la formule 1). Lorsque la molécule est plane on peut former un mésomère de type quinone ce qui renforce les liaisons C1C7, C2C3, C5C6 et C4O9. Inversement, lors de la rotation, l'existence de cette forme mésomère n'est plus permise et toutes ces liaisons s'allongent.



Formule 1 : Formes limites de H₃PCA

Finalement, l'étude des différents conformères de H₃PCA dans le vide a permis de déterminer la forme prépondérante de cette molécule : le rotamère I, qui représente à lui seul plus de la moitié des conformations observables. Les abondances des rotamères V et VI sont négligeables et celles des rotamères III et IV sont faibles, celle du rotamère II doit être prise en considération. La barrière énergétique qui régit le passage de l'une à l'autre de ces deux conformations est importante et l'étude des changements structuraux induits par cette rotation a permis de mettre en évidence la délocalisation électronique entre les deux fonctions complexantes.

Pour conclure cette étude structurale, notons tout de même que malgré le vif intérêt dévolu aux propriétés de l'acide protocatéchuique dans la littérature, il n'existe à notre connaissance que trois autres études traitant de sa structure électronique et moléculaire. La première [6], réalisée en B3LYP/6-31+G(d), s'accorde avec les résultats de ce travail, tant au niveau du choix du conformère le plus stable que de sa structure. La seconde [4], réalisée en B3LYP dans la même base que notre étude, désigne bien le rotamère I comme étant le plus stable mais la structure et l'énergie totale corrigée de ZVPE associée à celui-ci diffère de celles que nous obtenons. Cette différence d'énergie peut être expliquée par le fait que la fonctionnelle B3LYP du logiciel HyperChem diffère de celle du logiciel Gaussian. La troisième [7], réalisée en B3LYP/6-31++G(d), diverge sur le choix du conformère le plus stable, établissant le rotamère III comme étant la forme majoritaire, les données structurales calculées pour celui-ci sont par ailleurs comparables à celles de cette étude. Toutefois dans cette étude les rotamères I et II n'ont pas été envisagés.

Ce travail, réalisé dans le vide, rend compte du comportement de H₃PCA à l'état gazeux, or l'étude de la complexation de métaux par l'acide protocatéchuique, et notamment le suivi de ces réactions par spectroscopie UV-visible, se déroule en solution. Il est donc important

d'étudier l'effet de la solvation sur H₃PCA de manière à déterminer si les résultats obtenus dans le vide, c'est-à-dire le choix du conformère le plus stable, sa structure ainsi que l'abondance relative de tous les rotamères, sont toujours valables en solution.

2) Effet de la solvation

L'effet du solvant, pour l'obtention des géométries en milieu aqueux, a été introduit à chaque étape de l'optimisation par la méthode SCRF au moyen du modèle IEF-PCM. Les principaux paramètres structuraux des rotamères calculés dans l'eau sont reportés dans le tableau 1.

La prise en compte de la solvation induit des changements similaires pour les six conformères. On constate un allongement des liaisons du cycle benzénique, des liaisons O-H du catéchol et de l'acide (de 0,01 à 0,02 Å), mais surtout de la liaison hydrogène intramoléculaire (~0,09 Å). Cet allongement de la liaison hydrogène est homogène pour les quatre rotamères et ne change pas les tendances décrites précédemment, sauf en ce qui concerne les rotamères III et IV : dans le vide leurs liaisons hydrogène sont identiques, et l'allongement est plus important pour le rotamère IV que pour le III (de 0,014 Å) lorsque l'on tient compte de l'effet de solvant. Par ailleurs on observe une uniformisation des longueurs de liaison C-O du catéchol d'une part, et du groupement carboxylique d'autre part. Par exemple pour le rotamère I la différence de longueur entre les liaisons C3O8 et C4O9 du catéchol passe de 0,02 Å dans le vide à 0,008 Å dans l'eau, l'angle d'ouverture de la pince catéchol (mesuré en faisant la différence des angles C2C3O8 et C5C4O9) diminue de 5° à 4° par l'effet du solvant, ou encore la différence de longueur entre les deux liaisons C7O10 et C7O11 évolue de 0,14 Å à 0,12 Å lorsque l'on prend en compte la solvation. Ces modifications structurales des conformères vont transparaître sur leurs énergies respectives.

Les abondances et les énergies relatives corrigées de ZPVE, calculées dans l'eau à 298 K pour les différents conformères de H₃PCA par rapport au rotamère le plus stable (le rotamère I), ainsi que les longueurs de la liaison hydrogène intramoléculaire entre les atomes H14-O8 ou H13-O9 sont reportées dans le tableau 3.

Rotamère	ΔE (kcal.mol ⁻¹)	Abondance (%)	Liaison H (Å)
I	0,00	26	2,205
II	0,08	23	2,202
III	0,23	16	2,215
IV	0,14	17	2,229
V	0,64	11	
VI	0,74	8	

Tableau 3 : Energies relatives corrigées de ZPVE, abondances calculées dans l'eau à 298 K et longueurs de liaisons hydrogène intramoléculaire.

La prise en compte de la solvation a pour effet d'atténuer les différences d'énergie entre les six rotamères. L'ordre de stabilité entre les conformères est conservé, à l'exception toutefois du rotamère IV qui devient plus stable que le rotamère III. La barrière d'énergie correspondant à la rotation de la fonction acide lors du changement de conformation entre les rotamères I et II diminue de 9,11 à 7,66 kcal.mol⁻¹. La diminution de l'écart énergétique entre les différentes conformations de H₃PCA se traduit, au niveau des abondances relatives, par une répartition plus variée des conformations présentes en solution. Ainsi, si le rotamère I est toujours l'isomère majoritaire, il ne représente plus que 26% des conformations rencontrées, avec une abondance comparable à celles des rotamères II, III, et IV autour des 20%. De même, alors qu'ils possédaient des abondances négligeables dans le vide, les rotamères V et VI représentent chacun environ 10% des conformations.

Il ressort de cette étude, que la structure de H₃PCA en solution aqueuse à 298 K ne peut plus être assimilée à celle du seul rotamère le plus stable, et que toutes les conformations doivent être prises en considération lors du calcul des transitions électroniques. De manière à évaluer l'influence de la conformation de H₃PCA sur son spectre électronique, les longueurs d'onde des transitions électroniques de ces différents conformères ont été calculées dans l'eau, dans les mêmes conditions de calcul, et réunies dans le tableau 4.

Il apparaît clairement que, quelle que soit la transition électronique considérée, les longueurs d'onde des transitions des différents rotamères sont très proches les unes des autres ; l'écart maximum est de 3 nm. La conformation de la molécule a donc une influence négligeable sur son spectre électronique, et ainsi la structure de n'importe lequel des six rotamères peut être utilisée pour le calcul des transitions électroniques de H₃PCA. Dans la suite de nos travaux nous utiliserons la géométrie du rotamère I comme modèle de celle de H₃PCA.

Rotamère	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)
I	279	250	215	190
II	279	250	215	189
III	281	249	215	190
IV	281	249	215	191
V	282	251	216	190
VI	282	250	216	190

Tableau 4 : Longueurs d'onde d'absorption calculées pour les six rotamères de H₃PCA. Optimisations de géométries et transitions électroniques calculées en B3LYP/6-31G(d,p)/IEF-PCM.

La prise en compte des effets de solvant sur un système chimique a pour conséquence une perturbation du nuage électronique, qui conduit à une modification de la structure de la molécule et des longueurs d'onde des transitions électroniques. Les variations de la structure du rotamère I (tableau 1), optimisée avec ou sans effet de solvant, sont du même ordre de grandeur que celles qui existent entre les différents conformères (hors changements d'angles dièdres). On vient de voir que les variations structurales, dues au changement de conformation, ont une influence négligeable sur le calcul des longueurs d'onde des transitions électroniques. Par ailleurs il a été montré pour divers systèmes chimiques [16-18], que la prise en compte de la solvation dans le calcul des transitions électroniques est nécessaire pour reproduire les spectres UV-visible expérimentaux d'une espèce en solution.

Pour déterminer l'influence du solvant sur le calcul du spectre UV-visible de H₃PCA, les transitions électroniques du rotamère I ont été calculées avec effet de solvant, à partir des géométries obtenues dans le vide et dans l'eau, et sans effet de solvant à partir de la géométrie obtenue dans le vide. Les résultats de ces calculs sont montrés dans le tableau 5.

Vide/Vide	Vide/Eau	Eau/Eau
267	277	279
246	250	250
210	214	215
185	189	190

Tableau 5 : Influence de la prise en compte de l'effet de solvant sur les longueurs d'onde (en nm) calculées des transitions électroniques de H₃PCA. Conditions de calculs : B3LYP/6-31G(d,p)/IEF-PCM

On constate que les transitions électroniques obtenues à partir d'un calcul réalisé exclusivement dans l'eau, et celles obtenues en prenant en compte l'effet du solvant uniquement lors du calcul des transitions, sont très proches. Les transitions électroniques calculées sans prise en compte de la solvataion diffèrent des deux autres et tout particulièrement au niveau de la transition calculée dans les grandes longueurs d'onde (avec un décalage de 12 nm).

On peut donc en conclure que les spectres électroniques de nos composés pourront être calculés avec effet de solvant à partir de la géométrie optimisée dans le vide, ce qui permettra de réduire les temps de calcul.

3) Spectre d'absorption UV-visible

Le spectre d'absorption électronique de H₃PCA en solution aqueuse à pH = 3,5, enregistré à l'aide d'un spectromètre Cary UV 100 Bio (Varian) avec une résolution spectrale de 1 nm, est présenté sur la figure 4. Ce spectre d'absorption se caractérise par la présence de trois bandes principales à 293, 257, et ~200 nm avec un épaulement à 216nm.

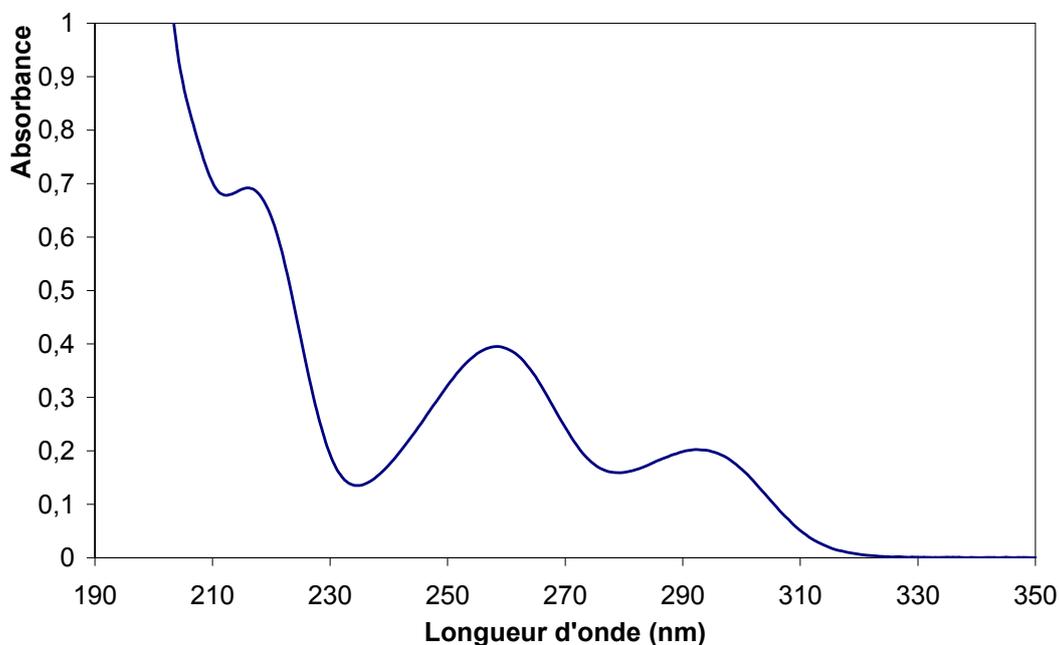


Figure 4 : Spectre d'absorption UV-visible de H₃PCA à 5.10⁻⁵ M en solution aqueuse à pH = 3,5.

4) Détermination des conditions optimales de calcul des spectres électroniques

L'un des objectifs principaux de cette thèse est le suivi des réactions de complexation d'Al(III) et de Pb(II) par l'acide protocatéchuique au moyen de la spectroscopie d'absorption UV-visible, il est donc primordial de pouvoir calculer correctement les transitions électroniques des complexes étudiés. Par ailleurs le nombre important de calculs nécessaires à cette étude impose une optimisation du temps de calcul des transitions électroniques. Nous avons donc recherché les conditions optimales de calculs pour décrire le spectre d'absorption UV-visible de H₃PCA.

a) Le jeu de fonctions de base

Le calcul de la structure optimisée et des transitions électroniques de H₃PCA (TD-DFT/B3LYP) a été réalisé, en tenant compte de la solvation, avec différents jeux de fonctions de base : 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311G(d,p), et 6-311++G(d,p), et sans effet de solvant en 6-31++G(d,p). Les résultats sont reportés figure 5 et comparés aux valeurs expérimentales (la hauteur des lignes verticales représentant les forces d'oscillateur calculées directement à partir de l'aire des bandes d'absorption du spectre UV-visible de H₃PCA).

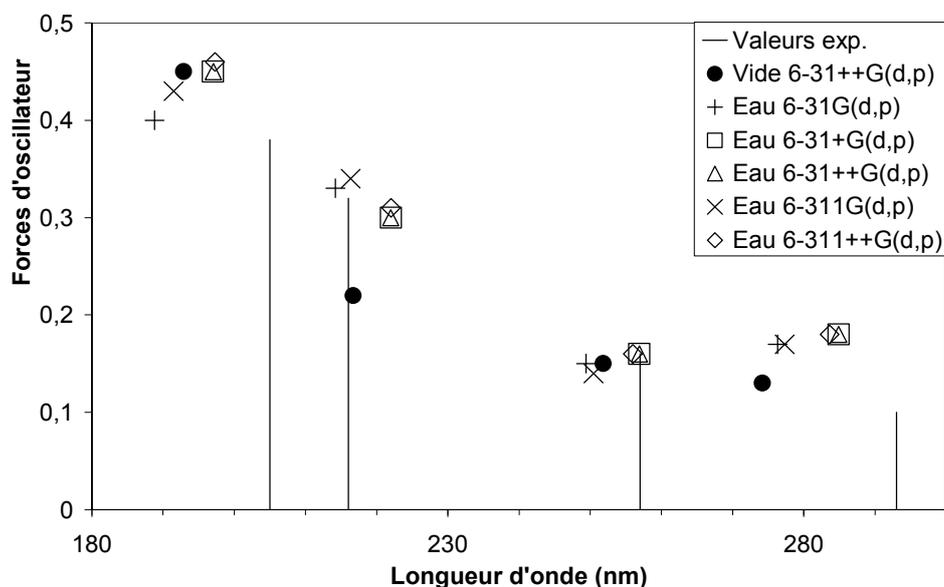


Figure 5 : Effet de la taille du jeu de fonctions de base sur les longueurs d'onde et les forces d'oscillateur de H₃PCA (B3LYP). Les traits verticaux représentent les valeurs expérimentales (longueur d'onde et forces d'oscillateur). Les transitions électroniques calculées sans effet de solvant sont également reportées.

Pour les spectres calculés en prenant en compte les effets de solvant, on peut remarquer que les transitions électroniques calculées en bases 6-31G(d,p) et 6-311G(d,p) d'une part, ou bien en bases 6-31++G(d,p) et 6-311++G(d,p) d'autre part, sont similaires tant au niveau des longueurs d'onde que des forces d'oscillateurs. Ceci illustre le fait que, pour ce système chimique, le fait de passer d'un jeu de fonction de base double à triple zêta ne modifie pas les résultats. A l'exception de la transition observée à 216 nm, quelle que soit la base utilisée les transitions électroniques sont calculées trop basses. Cet écart est beaucoup moins important pour les jeux de fonction de base qui possèdent des fonctions diffuses. Les résultats obtenus en 6-31+G(d,p) et en 6-31++G(d,p) sont identiques à la fois pour les longueurs d'onde et pour les forces d'oscillateurs, on constate donc que l'ajout de fonctions diffuses sur les atomes d'hydrogène n'améliore pas le calcul du spectre théorique. De manière générale on observe un accord assez satisfaisant entre les forces d'oscillateurs calculées et les absorbances mesurées, même si la force d'oscillateur de la première transition électronique est surestimée.

Si l'on compare à présent les transitions calculées dans la base 6-31++G(d,p) avec ou sans prise en compte de la solvatation, on constate qu'à l'exception de la transition observée à 216 nm, les transitions calculées avec effet de solvant sont plus proches des résultats expérimentaux. L'écart maximal entre ces deux jeux de transitions est observé dans le cas de la bande observée à 293 nm où il vaut ~11 nm.

En conclusion de cette étude, il ressort d'une part comme on pouvait s'y attendre, que la prise en compte de l'effet de solvant est nécessaire lors du calcul des transitions électroniques, et d'autre part que les résultats obtenus avec les bases 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p) et 6-311++G(d,p) sont similaires. Par conséquent pour réduire les temps de calcul, la base la plus petite, soit la 6-31+G(d,p) est suffisante. Cependant, il faut noter que l'accord entre valeurs théoriques et expérimentales n'est pas tout à fait satisfaisant, notamment il est difficile de reproduire la bande dans le domaine des grandes longueurs d'onde. Avec la 6-31+G(d,p), la transition HOMO-LUMO calculée à 285 nm doit être comparée à la valeur expérimentale de 293 nm, soit un écart de 8 nm. Dans de précédents travaux de l'équipe, de meilleurs accords entre théorie et expérience ont été obtenus pour des familles de composés comparables, et ce sans avoir recours à l'emploi de fonctions diffuses [19-21]. Ainsi, par exemple, pour l'acide trans-3-(3,4-dihydroxyphenyl)propenoïque (ou acide caféique, présenté figure 6), qui possède les mêmes fonctions complexantes que H₃PCA, la transition HOMO - LUMO calculée à 316 nm (B3LYP/6-31G(d,p)) reproduit de manière satisfaisante la bande d'absorption observée à 314 nm [16].

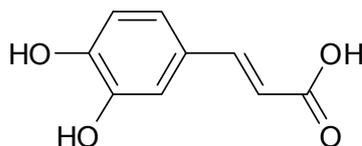


Figure 6 : acide caféique

Pour cette raison nous avons cherché à trouver la fonctionnelle la mieux adaptée pour décrire les transitions électroniques de H₃PCA en combinaison avec un jeu de fonctions de base de taille réduite : 6-31G(d,p).

b) La fonctionnelle d'échange-corrélation

i- *Test de différentes fonctionnelles*

Bien que depuis plusieurs années la TD-DFT soit très largement utilisée pour calculer les longueurs d'onde d'excitation de systèmes chimiques, on trouve relativement peu d'articles dans la littérature, traitant de la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation la mieux adaptée à ce type de calcul. La fonctionnelle communément employée lors de calcul TD-DFT est la fonctionnelle B3LYP. Toutefois on peut trouver des travaux montrant que, selon les systèmes chimiques étudiés, on peut trouver d'autres fonctionnelles mieux adaptées que B3LYP pour le calcul des transitions électroniques [22-26].

Différentes fonctionnelles ont été testées en TD-DFT ainsi que, à titre de comparaison, la méthode HF/CIS, dans le but de reproduire le spectre d'absorption de H₃PCA, avec la base 6-31G(d,p). La géométrie de la molécule a été optimisée avec chacune des fonctionnelles testées ainsi qu'en méthode Hartree-Fock. Nous avons passé en revue les grandes familles de fonctionnelles d'échange corrélation, parmi lesquelles nous avons retenu : pour les LDA (SWN5 [27, 28]), pour les GGA (HCTH/407 [29], PBE [30, 31]), pour les GGA hybrides (B3LYP [8-10], BHandHLYP [8, 9], PBE0 [30-32], mPW1PW91 [33], B98 [34], B3PW91 [8, 33-35]), pour les méta-GGA (VSXC [36]), et pour les méta-GGA hybrides (mPW1K [33, 37], B1B95 [8, 38], PBE1KCIS [30, 39]). Le spectre expérimental de H₃PCA ainsi que les transitions calculées dans l'eau avec ces différentes fonctionnelles sont reportés dans le tableau 6. Les fonctionnelles hybrides sont classées par ordre croissant de pourcentage d'échange HF.

		Longueurs d'onde			
Expérimentales		293	257	216	~200
HF / CIS		210	204	157	153
TD-DFT					
<u>LSDA :</u>	SVWN5	307	267	233	196
<u>GGA :</u>					
	<u>Pures</u>				
	BLYP	317	276	239	202
	BPBE	313	272	236	200
	BVWN	317	276	238	202
	G96LYP	316	275	238	202
	G96PBE	312	271	236	199
	G96VWN	316	275	237	201
	HCTH	307	267	232	197
	PBE	313	272	236	200
	PBELYP	317	276	239	202
	PBEVWN	317	276	238	202
	<u>Hybrides</u>				
	B3LYP (20)	276	249	214	189
	B3PW91 (20)	274	247	213	188
	B98 (22)	273	247	213	188
	PBE0 (25)	267	242	208	185
	mPW1PW91 (25)	267	242	208	185
	BHandHLYP (50)	243	227	190	177
<u>Méta-GGA :</u>					
	<u>Pures</u>				
	VSXC	296	261	227	196
	<u>Hybrides</u>				
	PBE1KCIS (22)	272	246	212	187
	B1B95 (28)	270	245	211	186
	mPW1K (43)	247	229	194	178

Tableau 6 : Longueurs d'onde d'absorption expérimentales de H₃PCA et valeurs calculées dans l'eau en HF/CIS et en TD-DFT avec différentes fonctionnelles (dans la base 6-31G(d,p)), ainsi que le pourcentage d'échange HF (E_x^{HF}) contenu dans les fonctionnelles hybrides [40].

Sans surprise, on constate que les longueurs d'onde des transitions calculées en HF/CIS sont très loin de celles observées expérimentalement (plus de 50 nm), et que la qualité des résultats obtenus est bien inférieure à celle des méthodes DFT/TD-DFT. Cette méthode peut donc sans hésitation être écartée.

Les longueurs d'onde des transitions calculées en TD-DFT, avec les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation testées, sont dans un domaine de 50 nm autour des valeurs expérimentales, et l'on peut constater que les fonctionnelles pures tendent à surestimer les longueurs d'onde des transitions, tandis que les fonctionnelles hybrides les sous-estiment.

Par exemple, la longueur d'onde d'absorption observée à 293 nm est calculée entre 296 et 317 nm avec des fonctionnelles pures, alors que les fonctionnelles hybrides donnent des longueurs d'onde de transitions s'étalant entre 243 et 276 nm. Cette discrimination peut être directement corrélée à la quantité d'échange HF exacte présent dans les fonctionnelles hybrides. En effet, on constate un décalage général des transitions calculées par celles-ci vers les faibles longueurs d'onde lorsque le pourcentage d' E_x^{HF} augmente. Si l'on reprend l'exemple de la longueur d'onde d'absorption à 293 nm, on constate que des fonctionnelles contenant environ 20% d'échange HF (B3LYP, B3PW91, B98, et PBE1KCIS) calculent cette transition aux alentours de 274 nm, alors que celles contenant une fraction beaucoup plus importante d'échange exact (BHandHLYP et mPW1K) sous-estiment la longueur d'onde de transition de près de 50 nm.

De toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation testées, c'est la fonctionnelle VSXC qui calcule les longueurs d'onde de transitions les plus proches des résultats expérimentaux. Parmi les fonctionnelles d'échange-corrélation hybrides, la fonctionnelle B3LYP est celle qui donne les résultats les plus proches des longueurs d'onde d'absorption mesurées, même si elle sous-estime encore la longueur d'onde de la transition de plus faible énergie (mesurée à 293nm) de 17 nm.

ii- Modification de la fonctionnelle B3LYP

Les résultats précédents ont montré que la quantité d'échange exacte a une influence non négligeable sur la position des transitions électroniques calculées avec les fonctionnelles hybrides. De manière à estimer l'influence des autres termes intervenant dans une fonctionnelle, les paramètres empiriques de la B3LYP ont été modifiés.

La fonctionnelle B3LYP originale est construite selon l'expression :

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = (1 - a_0)E_x^{\text{LSDA}} + a_0E_x^{\text{HF}} + a_x\Delta E_x^{\text{B88}} + a_cE_c^{\text{LYP}} + (1 - a_c)E_c^{\text{VWN}}$$

avec comme paramètres : $a_0 = 0,20$; $a_x = 0,72$; $a_c = 0,81$ [41]. Le tableau 7 reporte les longueurs d'onde d'absorption de H₃PCA calculées en faisant varier indépendamment chacun des trois paramètres empiriques, tout en gardant pour les deux autres les valeurs d'origine.

On peut constater en premier lieu qu'une variation très importante du coefficient a_c , relatif à l'énergie de corrélation, n'a pas d'influence sur les longueurs d'onde des transitions électroniques, et que celle de a_x , relatif la correction de gradient, est minime. Au contraire, comme cela a été soulevé dans l'étude du choix de la fonctionnelle, les longueurs d'onde calculées sont très sensibles aux variations du paramètre a_0 , qui correspond à la quantité d'échange exact introduit dans la fonctionnelle hybride. Un tel constat a déjà été rapporté dans le cas de systèmes conjugués de type "push-pull" [42], pour lesquels les valeurs des (hyper)polarisabilités calculées étaient étroitement liées à la quantité d'échange HF, tandis que la contribution de la corrélation n'avait qu'un impact négligeable.

Exp.	B3LYP (0,2-0,72-0,81)	a_0			a_x		a_c	
		0,1	0,14	0,5	0,1	0,9	0,1	0,9
293	276	307	294	219	273	277	276	276
257	249	272	262	205	245	251	249	249
216	214	236	227	170	212	215	214	214
~200	189	204	197	159	185	190	189	189

Tableau 7 : Influence des paramètres empiriques de B3LYP sur le calcul des longueurs d'onde d'absorption (nm) de H₃PCA (en 6-31G(d,p))

En ajustant le paramètre a_0 de façon à obtenir des résultats très proches des valeurs expérimentales mesurées pour H₃PCA, on obtient une valeur pour le coefficient de 0,14. Les longueurs d'onde calculées avec cette nouvelle paramétrisation de la fonctionnelle B3LYP (que nous appellerons mB3LYP) sont comparables à celles obtenues avec la fonctionnelle VSXC. Une démarche similaire été employée dans le cadre de l'étude de chromophores organiques [43].

5) Interpretation du spectre électronique de H₃PCA

Les longueurs d'onde d'absorption expérimentales et calculées (avec la fonctionnelle VSXC) de H₃PCA, ainsi que les orbitales moléculaires principalement mises en jeu dans les différentes transitions électroniques, sont reportées dans le tableau 8, tandis que les orbitales frontières impliquées dans ces différentes transitions sont représentées sur la figure 7.

L'accord avec le spectre expérimental est très bon, avec des écarts inférieurs à 5 nm, à l'exception de la transition mesurée à 216 nm qui est calculée à 227 nm. Si on compare les

forces d'oscillateurs aux absorbances mesurées expérimentalement, on constate une inversion de l'intensité relative des deux transitions mesurées à 293 et 257 nm de même que de celles situées à 216 et 200 nm (montrées sur la figure 4). Les quatre bandes du spectre d'absorption électronique correspondent à des transitions qui impliquent les orbitales moléculaires allant de la HOMO-1 à la LUMO+1 de H₃PCA.

	Exp.	VSXC			
	λ (nm)	λ (nm)	f	Contribution (%)	O.M.
H ₃ PCA	293	296	0,2	72	HOMO → LUMO
	257	261	0,1	55	HOMO -1 → LUMO
	216	227	0,3	50	HOMO → LUMO +1
	~200	196	0,2	52	HOMO -1 → LUMO +1

Tableau 8 : longueurs d'onde d'absorption électroniques de H₃PCA expérimentales et calculées avec la fonctionnelle VSXC, ainsi que les contributions en % des OM impliquées dans les différentes transitions. f représente la force d'oscillateur.

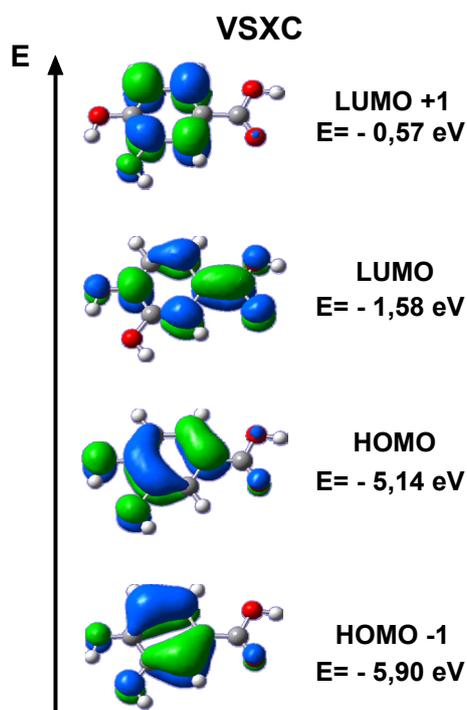


Figure 7 : orbitales frontières impliquées dans les transitions électroniques de H₃PCA et énergies calculées à l'aide de la fonctionnelle VSXC.

Les orbitales frontières de H₃PCA ont une ressemblance à celle des orbitales frontières du benzène (normalement doublement dégénérées) qui sont déformées par la présence des substituants sur le cycle : la LUMO est stabilisée par rapport à la LUMO +1 du fait d'une interaction liante avec les orbitales π de la fonction acide, tandis que les HOMO et HOMO -1 forment des interactions anti-liantes avec les doublets non liants des oxygènes du catéchol.

Ainsi les bandes d'absorption les moins énergétiques, observées expérimentalement à 293 et 257 nm, identifiées aux transitions HOMO \rightarrow LUMO et HOMO-1 \rightarrow LUMO, sont des transitions de type π - π^* qui correspondent à de faibles transferts de charge du catéchol et du cycle vers la fonction acide carboxylique. Tandis que les bandes d'absorption mesurées à 216 et environ 200 nm, identifiées aux transitions HOMO \rightarrow LUMO+1 et HOMO-1 \rightarrow LUMO+1, correspondent à une concentration de la densité électronique sur le cycle.

6) Influence de la conformation sur le spectre électronique calculé

Nous avons montré précédemment, d'une part que la fonctionnelle VSXC permet de relier la structure du rotamère I au spectre d'absorption électronique de H₃PCA, et d'autre part que l'influence des différentes conformations sur le calcul des longueurs d'onde de transition, calculées en utilisant la fonctionnelle B3LYP, pouvait être négligée. Or ces deux fonctionnelles conduisent à des résultats différents pour le calcul des transitions électroniques de H₃PCA et on peut être amené à se demander si les conclusions obtenues en B3LYP sont toujours valables en VSXC. Pour vérifier si tel est le cas, il convient de tester l'influence de la conformation moléculaire sur les longueurs d'onde de transition lorsque la fonctionnelle VSXC est utilisée.

Les spectres d'absorption électronique des six rotamères de l'acide protocatéchuique ont donc été calculés en VSXC/6-31G(d,p), les géométries ont été optimisées dans le vide, et l'effet du solvant a été pris en compte dans le calcul des transitions. Ces résultats sont reportés, ainsi que le spectre d'absorption UV-visible de H₃PCA, sur la figure 8.

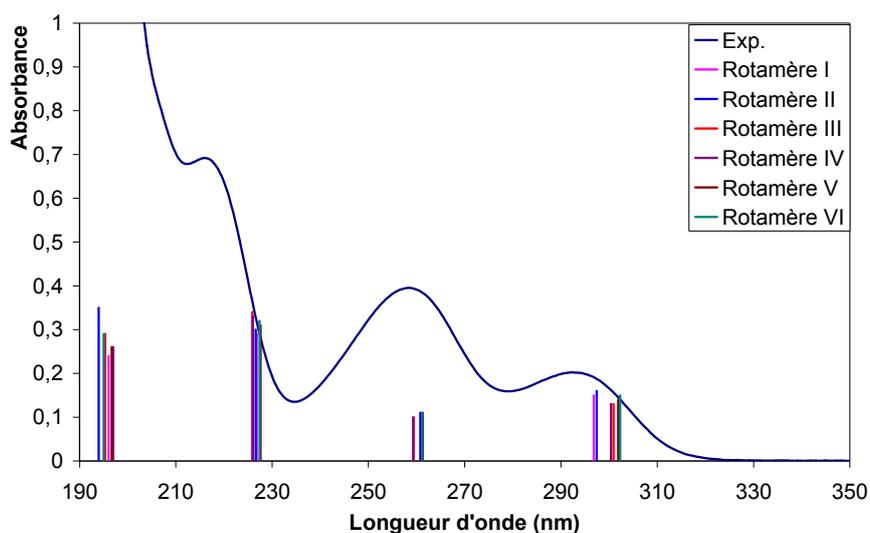


Figure 8 : Spectre d'absorption UV-visible de H₃PCA, et transitions électroniques calculées pour les différents rotamères (VSXC).

On constate une grande homogénéité tant dans les longueurs d'onde que dans les forces d'oscillateurs calculées. La plus grande dispersion concerne la bande d'absorption observée dans les grandes longueurs d'onde à 293 nm et vaut 5 nm ce qui est légèrement supérieure à la valeur obtenue en B3LYP. Pour cette transition on constate que les longueurs d'onde calculées pour les rotamères du premier groupe diffèrent de celles des autres rotamères; elles sont décalées vers les longueurs d'onde plus courtes et sont en meilleur accord avec la valeur expérimentale.

De manière similaire aux résultats obtenus en B3LYP, il apparaît que les différentes conformations de H₃PCA, calculées en VSXC, n'influent pas de manière importante sur son spectre d'absorption UV-visible. Ainsi, les résultats obtenus à partir de la structure du rotamère I sont représentatifs de H₃PCA.

III Le protocatéchuate

En solution aqueuse, l'état de protonation de la fonction acide de H₃PCA évolue en fonction du pH et il faut aussi considérer sa forme anionique : le protocatéchuate (noté H₂PCA⁻). Comme les réactions de complexation avec les métaux polluants seront suivies dans les domaines de prédominance de H₃PCA et de H₂PCA⁻, il est nécessaire d'étudier ce dernier. Cette étude a un double objectif : d'une part elle permettra de caractériser les modifications intervenant lors de la déprotonation de H₃PCA tant au niveau de sa structure que de son spectre d'absorption UV-visible, et d'autre part elle permettra de constater si les conditions de calcul optimisées pour la description de l'acide protocatéchuique restent adaptées lorsque la densité électronique de ce dernier est perturbée.

1) Structure

Dans le but d'étudier les différences structurales entre l'acide protocatéchuique et sa base conjuguée, les paramètres géométriques calculés dans le vide ainsi qu'en milieu aqueux en B3LYP/6-31+G(d,p), de même que les ordres de liaison de H₃PCA et de H₂PCA⁻ obtenus grâce au programme BORDER [44], sont reportés dans le tableau 9. Les charges atomiques (NPA [45]) calculées dans le vide pour ces deux espèces sont montrées figure 9. L'emploi de fonctions diffuses est nécessaire pour décrire correctement le nuage électronique, plus étendu, de la forme anionique et ainsi obtenir une description satisfaisante de sa géométrie. Dans un

souci de cohérence, la géométrie de H₃PCA a été réoptimisée dans la même base, même si dans ce cas les divers paramètres structuraux varient très peu par rapport au calcul précédent.

Avec la base 6-31+G(d,p), des ordres de liaison trop importants sont calculés entre des atomes non liés, ceci est probablement dû à un recouvrement trop grand des orbitales atomiques diffuses situées sur les atomes lourds, car lorsque celles-ci sont omises, en utilisant la base 6-31G(d,p), les résultats semblent être cohérents.

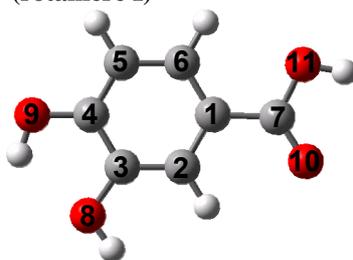
Tout d'abord il faut noter que la prise en compte de la solvation a globalement le même effet sur H₂PCA⁻ que sur H₃PCA. On constate un allongement des liaisons du cycle benzénique, des liaisons O-H du catéchol, mais surtout de la liaison hydrogène intramoléculaire de 0,11 Å pour H₂PCA⁻. La seule différence se situe au niveau de la longueur de la liaison C1-C7, qui n'était presque pas affectée par l'effet de solvant dans H₃PCA, et qui diminue fortement (~0,03 Å) lors du passage du vide à l'eau pour H₂PCA⁻. Dans la suite de la discussion nous ne parlerons que des résultats obtenus dans l'eau.

La comparaison des paramètres structuraux de l'acide et de sa base conjuguée montre que le cycle aromatique est peu perturbé par la déprotonation de la fonction acide et que les principales modifications ont lieu au niveau des fonctions catéchol et acide carboxylique. Comme on peut s'y attendre les différences entre les oxygènes O10 et O11 du groupement acide disparaissent et après déprotonation, les liaisons CO présentent des longueurs et des ordres identiques. La liaison C1C7 s'allonge entre H₃PCA et H₂PCA⁻ passant de 1,480 à 1,523 Å ceci se traduit par une diminution de l'ordre de cette liaison (de 1,02 à 0,92) et donc de la délocalisation entre le groupement carboxyle et le cycle. Le groupement catéchol est lui aussi affecté par la déprotonation. On observe notamment un allongement ainsi qu'une uniformisation de la longueur des liaisons C3O8 et C4O9, qui couplé à une ouverture importante de l'angle C4O9H14, contribue à l'affaiblissement de la liaison hydrogène intramoléculaire.

Au niveau des charges atomiques, on peut noter que la charge négative de l'anion est totalement délocalisée sur l'ensemble de la structure. A part pour l'atome C1, les charges calculées pour tous les atomes lourds sont plus négatives dans H₂PCA⁻ que dans H₃PCA, et la variation la plus importante est observée pour l'atome O10 (~0,16). La redistribution de charge qui a lieu avec la déprotonation est cohérente vis-à-vis des modifications structurales calculées. Par exemple, la diminution de la différence de charge entre les atomes C1 et C7 quand on passe de H₃PCA à H₂PCA⁻ est en accord avec l'augmentation de la longueur de liaison correspondante.

	H ₃ PCA				H ₂ PCA ⁻			
	Vide		Eau		Vide		Eau	
	Géom.	O.L.	Géom.	O.L.	Géom.	O.L.	Géom.	O.L.
C1-C2	1,405	1,36	1,407	1,34	1,401	1,40	1,405	1,36
C2-C3	1,383	1,40	1,387	1,40	1,390	1,34	1,393	1,37
C3-C4	1,410	1,29	1,414	1,28	1,399	1,34	1,408	1,30
C4-C5	1,393	1,42	1,396	1,41	1,395	1,42	1,396	1,41
C5-C6	1,393	1,42	1,393	1,42	1,399	1,39	1,397	1,40
C6-C1	1,400	1,40	1,402	1,39	1,401	1,43	1,402	1,41
C1-C7	1,479	1,01	1,480	1,02	1,550	0,87	1,523	0,92
C3-O8	1,376	0,88	1,364	0,93	1,398	0,83	1,373	0,91
C4-O9	1,356	0,98	1,356	0,98	1,383	0,90	1,369	0,95
C7-O10	1,218	1,82	1,225	1,77	1,259	1,62	1,269	1,61
C7-O11	1,359	1,03	1,347	1,08	1,261	1,63	1,269	1,61
C2-H12	1,086	0,92	1,088	0,92	1,089	0,91	1,088	0,92
O8-H13	0,965	0,87	0,986	0,82	0,965	0,88	0,986	0,83
O9-H14	0,970	0,85	0,980	0,82	0,968	0,86	0,980	0,83
C5-H15	1,085	0,93	1,088	0,93	1,087	0,94	1,089	0,93
C6-H16	1,083	0,93	1,086	0,93	1,085	0,92	1,086	0,93
O11-H17	0,971	0,85	0,991	0,81	-	-	-	-
O8--H14	2,114	-	2,205	-	2,148	-	2,258	-
C6-C1-C2	119,8	-	119,6	-	118,3	-	118,5	-
C1-C2-C3	118,9	-	120,4	-	120,6	-	121,0	-
C2-C3-C4	120,4	-	119,8	-	120,8	-	120,0	-
C3-C4-C5	119,6	-	119,7	-	119,1	-	119,4	-
C4-C5-C6	120,1	-	120,4	-	120,0	-	120,3	-
C5-C6-C1	120,2	-	120,0	-	121,2	-	120,8	-
C6-C1-C7	122,8	-	122,3	-	121,8	-	121,1	-
C7-C1-C2	117,5	-	118,0	-	119,9	-	120,3	-
C2-C3-O8	125,0	-	124,8	-	123,6	-	124,1	-
C4-C3-O8	114,6	-	115,4	-	115,5	-	116,0	-
C3-C4-O9	120,2	-	121,2	-	120,4	-	121,8	-
C5-C4-O9	120,2	-	119,1	-	120,5	-	118,8	-
C1-C7-O10	125,0	-	124,4	-	115,6	-	117,4	-
C1-C7-O11	113,3	-	113,5	-	115,2	-	117,5	-
O10-C7-O11	121,7	-	122,1	-	129,2	-	125,1	-
C1-C2-H12	118,8	-	119,7	-	117,4	-	119,5	-
C3-C2-H12	121,4	-	119,9	-	122,0	-	119,5	-
C4-C5-H15	118,4	-	118,5	-	118,6	-	118,7	-
C6-C5-H15	121,5	-	121,1	-	121,5	-	121,0	-
C5-C6-H16	120,2	-	119,8	-	117,6	-	119,2	-
C1-C6-H16	119,6	-	120,2	-	121,3	-	120,0	-
C3-O8-H13	109,9	-	110,7	-	108,3	-	111,0	-
C4-O9-H14	107,7	-	110,4	-	107,4	-	111,4	-
C7-O11-H17	105,5	-	107,5	-	-	-	-	-

Tableau 9 : Longueurs de liaisons (Å), angles de valence (°) (6-31+G(d,p)) et ordres de liaison (6-31G(d,p)) de H₃PCA et H₂PCA⁻ (rotamère I)



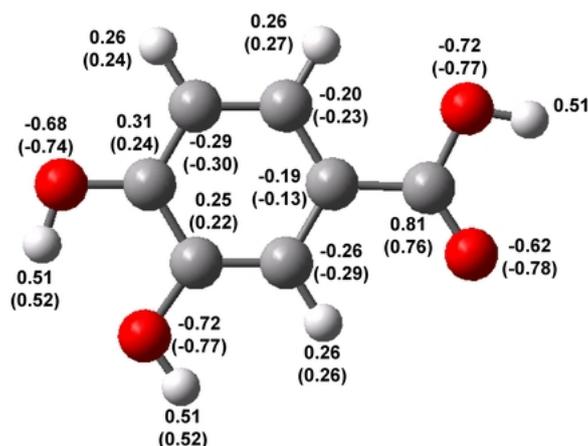


Figure 9 : Charges NPA de H_3PCA et H_2PCA^- (valeurs entre parenthèses) calculées dans la base 6-31+G(d,p)

2) Spectres d'absorption électronique

a) Spectre expérimental

Le spectre électronique de l'acide protocatéchuique a été enregistré dans l'eau à deux pH différents (figure 10). Le pKa régissant la déprotonation de la fonction acide étant égal à $\sim 4,3$ [46-48], les pH 3,5 et 6,5 ont été choisis pour l'enregistrement des spectres de H_3PCA et H_2PCA^- , respectivement, de manière à s'assurer dans les deux cas de la présence d'une seule espèce en solution.

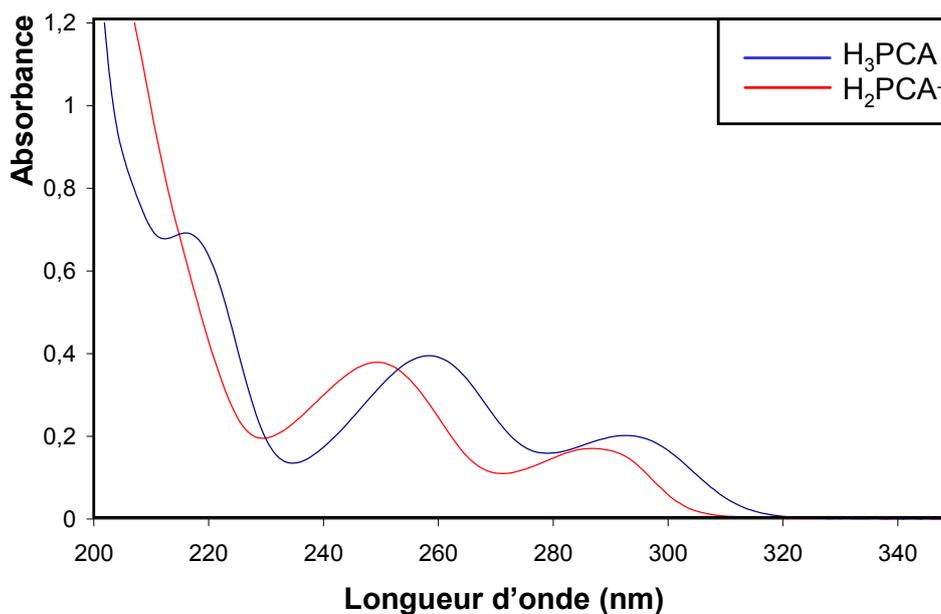


Figure 10 : Spectres d'absorption UV-visible de H_3PCA et H_2PCA^- (5.10^{-5} M) enregistrés en solution aqueuse à pH = 3,5 et 6,5.

Le spectre d'absorption électronique de H₂PCA⁻ se caractérise par la présence de trois bandes principales à 287, 249, et ~200 nm. Au cours de la déprotonation on observe un déplacement hypsochromique des deux bandes situées vers les plus grandes longueurs d'onde de 6 et 8 nm respectivement, ainsi qu'un élargissement de la bande située vers les plus courtes longueurs d'onde qui accompagne la disparition de l'épaulement présent dans le spectre de l'acide.

b) Interprétation du spectre

Les longueurs d'onde d'absorption de H₂PCA⁻ expérimentales et calculées (avec la fonctionnelle VSXC), ainsi que la nature des orbitales moléculaires principalement mises en jeu dans les différentes transitions électroniques, sont reportées dans le tableau 10.

	Exp.	VSXC			
	λ (nm)	λ (nm)	f	Contribution (%)	O.M.
H ₂ PCA ⁻	287	278	0,1	69	HOMO → LUMO
	249	254	0,1	46	HOMO → LUMO +1
~200	}	230	0,1	47	HOMO -4 → LUMO +1
		223	0,1	49	HOMO -1 → LUMO +3
		219	0,2	42	HOMO -2 → LUMO +2
		218	0,1	59	HOMO -2 → LUMO +2
		205	0,4	60	HOMO -2 → LUMO +3
		203	0,2	35	HOMO -3 → LUMO +1

Tableau 10 : Longueurs d'onde d'absorption électroniques de H₂PCA⁻ expérimentales et calculées avec la fonctionnelle VSXC, ainsi que les contributions en % des OM impliquées dans les différentes transitions. f représente la force d'oscillateur.

L'accord entre le spectre expérimental de H₂PCA⁻ et le spectre théorique est moins bon que pour H₃PCA, mais reste satisfaisant dans la mesure où l'écart maximal entre les longueurs d'onde observées et calculées est inférieur à 10 nm. Il faut noter que d'une manière générale, le spectre d'absorption électronique d'un anion est moins bien simulé que celui d'une espèce neutre ou chargée positivement, ce qui a été observé dans différents travaux réalisés au sein de l'équipe [49, 50]. L'effet hypsochrome des deux premières bandes d'absorption, qui a lieu avec la déprotonation, est bien reproduit. La large bande d'absorption aux faibles longueurs d'onde est décrite par au moins cinq transitions électroniques. Les forces d'oscillateur sont en accord avec les absorbances mesurées : même si les valeurs relatives des forces d'oscillateurs pour les deux transitions les moins énergétiques sont inversées, de manière analogue aux

données calculées pour H₃PCA, les transitions situées vers les courtes longueurs d'onde sont plus intenses que celles situées vers les grandes longueurs d'onde, reproduisant ainsi le profil général observé sur le spectre expérimental.

Les orbitales frontières impliquées dans les différentes transitions électroniques de H₂PCA⁻ sont représentées sur la figure 11. Les HOMO et LUMO sont les mêmes pour l'acide et sa base conjuguée, ainsi la première bande d'absorption de H₂PCA⁻, mesurée à 287 nm, correspond à la même transition que pour H₃PCA : un transfert de charge de la fonction catéchol et du cycle benzénique vers la fonction acide carboxylique, qui dans le cas de H₂PCA⁻ est déprotonée.

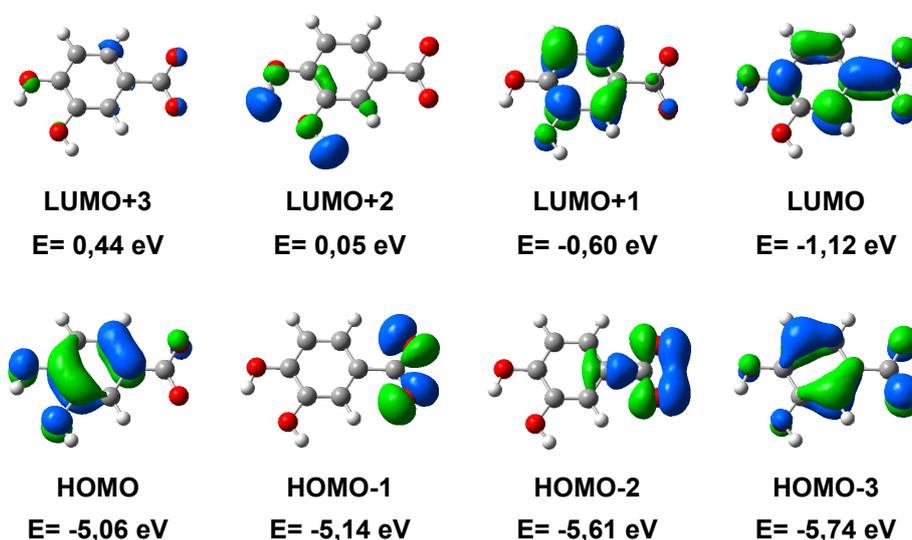


Figure 11 : Orbitales frontières impliquées dans les transitions électroniques de H₂PCA⁻ et énergies calculées.

La déprotonation a pour effet de déstabiliser l'orbitale LUMO, et dans une moindre importance de l'orbitale HOMO -1 de H₃PCA qui correspond à HOMO -3 dans H₂PCA⁻ qui présentent toutes deux de la densité électronique sur la fonction carboxylate. Par ailleurs, il faut noter l'apparition, entre les orbitales HOMO et HOMO -1 de l'acide, de deux orbitales moléculaires non liantes centrées sur le groupement carboxylate (HOMO -1 et HOMO -2 de H₂PCA⁻). Ces orbitales interviennent principalement dans les transitions de la bande large observée aux courtes longueurs d'onde.

IV Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous nous sommes penchés sur l'acide protocatéchuique. Son conformère majoritaire à l'état gazeux a été déterminé, et il a été montré que la force de la liaison hydrogène entre les groupements hydroxyles du catéchol est directement reliée à la stabilité de la conformation.

L'étude de l'influence de la solvation, par la prise en compte de l'effet de solvant au moyen du modèle IEF-PCM, a permis d'établir qu'en solution aqueuse les différences de stabilité entre les rotamères s'estompent, et que toutes ces formes coexistent. Par ailleurs nous avons vu que le spectre électronique de H₃PCA était peu affecté par ces différences de conformation. Les géométries des différents rotamères de l'acide protocatéchuique sont donc équivalentes pour le calcul des transitions électroniques et le rotamère I a été choisi comme structure de référence de l'acide protocatéchuique. L'étude de l'effet du solvant sur les longueurs d'onde des transitions électroniques calculées a permis d'établir que la prise en compte de ce dernier, qui est nécessaire lors du calcul des transitions, pouvait être négligée lors de l'optimisation de géométrie.

Le spectre d'absorption UV-visible de H₃PCA a été enregistré dans l'eau et une recherche des conditions de calcul permettant de reproduire ce spectre de façon satisfaisante avec un temps de calcul minimum a été menée. Après avoir testé l'effet de solvant, la taille de la base, ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation, nous avons montré qu'une combinaison : optimisation dans le vide + calcul des transitions électroniques dans l'eau en VSXC/6-31G(d,p) pour H₃PCA et VSXC/6-31+G(d,p) pour H₂PCA⁻ permettait de décrire correctement la structure ainsi que le spectre d'absorption électronique de ces composés. Par ailleurs, nous avons constaté que pour les fonctionnelles hybrides, les longueurs d'onde de transition étaient grandement influencées par la quantité d'échange exact introduite dans la définition de la fonctionnelle. Il a ensuite été possible d'interpréter le spectre d'absorption UV-visible de H₃PCA, au moyen des conditions définies précédemment, en déterminant les orbitales moléculaires impliqués principalement dans les différentes transitions.

Dans la seconde partie de ce chapitre nous avons étudié la base conjuguée de l'acide protocatéchuique : le protocatéchuate. L'enregistrement du spectre d'absorption électronique de H₂PCA⁻ a permis de montrer un effet hypsochrome des bandes d'absorption de H₃PCA lors

de la déprotonation de la fonction acide. L'accord entre le spectre d'absorption électronique expérimental, et celui calculé à l'aide de la fonctionnelle VSXC est moins bon que dans le cas de H₃PCA, mais reste assez satisfaisant ce qui permet l'interprétation des transitions électroniques de H₂PCA⁻, et la comparaison avec celles de l'acide.

Dans les chapitres suivants, la connaissance de la géométrie ainsi que de la structure électronique de l'acide protocatéchuique et de sa base conjuguée apportée par cette étude [51], de même que l'utilisation des conditions de calcul adaptées à la description des transitions électroniques de ces molécules, vont nous permettre de nous pencher sur la complexation des métaux par ce ligand.

Bibliographie

1. I. Agmon et F.H. Herbstein. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)*, **1983**. 387(1793): p. 311-330
2. R.W. Wood. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **1949**. 197: p. 283-294
3. Z. Sroka et W. Cisowski. *Food and Chemical Toxicology*, **2003**. 41(6): p. 753-758
4. D. Hatzipanayioti, A. Karaliota, M. Kamariotaki, V. Aletras, et P. Petropoulos. *Chemical Physics*, **2006**. 325(2-3): p. 341-350
5. M. Mandado, A.M. Graña, et R.A. Mosquera. *Chemical Physics Letters*, **2004**. 400(1-3): p. 169-174
6. A.P. Vafiadis et E.G. Bakalbassis. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2003**. 80(12): p. 1217-1223
7. M. Nsangou, Z. Dhaouadi, N. Jaidane, et Z. Ben Lakhdar. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **2008**. 850(1-3): p. 135-143
8. A.D. Becke. *Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics*, **1988**. 38(6): p. 3098-3100
9. C. Lee, W. Yang, et R.G. Parr. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **1988**. 37(2): p. 785-789
10. A.D. Becke. *Journal of Chemical Physics*, **1993**. 98(7): p. 5648-5652
11. G. Bruno et L. Randaccio. *Acta Crystallographica Section B*, **1980**. 36(7): p. 1711-1712
12. G. Chung, O. Kwon, et Y. Kwon. *Journal of Physical Chemistry A*, **1997**. 101(49): p. 9415-9420
13. J.-P. Cornard, Rasmiwetti, et J.-C. Merlin. *Chemical Physics*, **2005**. 309(2-3): p. 239-249
14. K.B. Wiberg. *Journal of Organic Chemistry*, **2002**. 67(14): p. 4787-4794
15. M.R. Nelson et R.F. Borkman. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **1998**. 432(3): p. 247-255
16. J.P. Cornard et C. Lapouge. *Journal of Physical Chemistry A*, **2004**. 108(20): p. 4470-4478
17. A. Vlcek et S. Zalis. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**. 109(12): p. 2991-2992
18. J. Wan, Y. Ren, J. Wu, et X. Xu. *Journal of Physical Chemistry A*, **2004**. 108(43): p. 9453-9460

19. J.P. Cornard, L. Dangleterre, et C. Lapouge. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**. 109(44): p. 10044-10051
20. J.P. Cornard, L. Dangleterre, et C. Lapouge. *Chemical Physics Letters*, **2006**. 419(1-3): p. 304-308
21. C. Lapouge et J.P. Cornard. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**. 109(30): p. 6752-6761
22. V. Cavillot et B. Champagne. *Chemical Physics Letters*, **2002**. 354(5-6): p. 449-457
23. Y.-K. Han et S.U. Lee. *Chemical Physics Letters*, **2002**. 366(1-2): p. 9-16
24. J. Jaramillo et G.E. Scuseria. *Theoretical Chemistry Accounts*, **2000**. 105(1): p. 62-67
25. W. Li, Y.B. Wang, I. Pavel, Q. Yuan, Y. Ye, E.Q. Fu, M.D. Luo, J.M. Hu, et W. Kiefer. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**. 109(12): p. 2878-2886
26. L. Petit, P. Maldivi, et C. Adamo. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **2005**. 1(5): p. 953-962
27. J.C. Slater, *International Series in Pure and Applied Physics, Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids. Quantum Theory*. **1974**. 584 pp.
28. S.H. Vosko, L. Wilk, et M. Nusair. *Canadian Journal of Physics*, **1980**. 58(8): p. 1200-1211
29. A.D. Boese et N.C. Handy. *Journal of Chemical Physics*, **2001**. 114(13): p. 5497-5503
30. J.P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. *Physical Review Letters*, **1996**. 77(18): p. 3865-3868
31. J.P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. *Physical Review Letters*, **1997**. 78(7): p. 1396
32. C. Adamo et V. Barone. *Journal of Chemical Physics*, **1999**. 110(13): p. 6158-6170
33. C. Adamo et V. Barone. *Journal of Chemical Physics*, **1998**. 108(2): p. 664-675
34. H.L. Schmider et A.D. Becke. *Journal of Chemical Physics*, **1998**. 108(23): p. 9624-9631
35. J.P. Perdew, *Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation*. *Electronic Structure of Solids '91*, ed. P. Ziesche and H. Eschrig. **1991**, Berlin: Akademie Verlag.
36. T. Van Voorhis et G.E. Scuseria. *Journal of Chemical Physics*, **1998**. 109(2): p. 400-410
37. B.J. Lynch, P.L. Fast, M. Harris, et D.G. Truhlar. *Journal of Physical Chemistry A*, **2000**. 104(21): p. 4811-4815
38. A.D. Becke. *The Journal of Chemical Physics*, **1996**. 104(3): p. 1040-1046

39. J. Toulouse, A. Savin, et C. Adamo. *Journal of Chemical Physics*, **2002**. 117(23): p. 10465-10473
40. Y. Zhao et D.G. Truhlar. *Journal of Physical Chemistry A*, **2004**. 108(33): p. 6908-6918
41. P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, et M.J. Frisch. *Journal of Physical Chemistry*, **1994**. 98(45): p. 11623-11627
42. B. Champagne, E.A. Perpète, D. Jacquemin, S.J.A. Van Gisbergen, E.J. Baerends, C. Soubra-Ghaoui, K.A. Robins, et B. Kirtman. *Journal of Physical Chemistry A*, **2000**. 104(20): p. 4755-4763
43. J. Preat, D. Jacquemin, et E.A. Perpète. *International Journal of Quantum Chemistry*, **2008**. 108(4): p. 762-773
44. I. Mayer, *BORDER*, **2005**
45. A.E. Reed, L.A. Curtiss, et F. Weinhold. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, **1988**. 88(6): p. 899-926
46. J.L. Beltran, N. Sanli, G. Fonrodona, D. Barron, G. Ozkan, et J. Barbosa. *Analytica Chimica Acta*, **2003**. 484(2): p. 253-264
47. S. Chemical, *Stability constants of metal-ion complexes . Part B: Organic ligands*. 2nd ed. ed. **1979**, Oxford: Pergamon.
48. R.M. Smith et A.E. Martell, *Critical stability constants. Volume 6, second supplement*. **1989**, New York; London: Plenum Press.
49. J.-P. Cornard et C. Lapouge. *Journal of Physical Chemistry A*, **2006**. 110(22): p. 7159-7166
50. J.-P. Cornard, C. Lapouge, L. Dangleterre, et C. Allet-Bodelot. *Journal of Physical Chemistry A*, **2008**. 112(48): p. 12475-12484
51. E. André, C. Lapouge, et J.-P. Cornard. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **2007**. 806(1-3): p. 131-140

***Chapitre III : Complexation de l'aluminium(III)
par l'acide protocatéchuique***

Chapitre III : Complexation de l'aluminium(III) par l'acide protocatéchuique

I	Introduction.....	63
II	Complexation d'Al(III) par H₃PCA.....	65
1)	Suivi de la complexation par spectroscopie UV-Visible.....	65
2)	Détermination du site et du mode de complexation.....	69
3)	Interprétation du spectre électronique de [Al(H ₂ O) ₄ (HPCA)] ⁺	70
4)	Etude structurale du complexe [Al(H ₂ O) ₄ (HPCA)] ⁺	72
5)	Étude du mécanisme de la complexation.....	74
a)	Construction des chemins réactionnels.....	74
b)	Complexation sur la fonction acide carboxylique.....	76
c)	Complexation sur la fonction catéchol.....	76
d)	Comparaison des chemins.....	83
III	Complexation d'Al(III) par H₂PCA⁻.....	86
1)	Suivi de la complexation par spectroscopie UV-Visible.....	86
2)	Détermination du site et du mode de complexation.....	88
3)	Interprétation du spectre électronique de [Al(OH)(H ₂ O) ₄ (H ₂ PCA)] ⁺	89
4)	Etude structurale du complexe [Al(OH)(H ₂ O) ₄ (H ₂ PCA)] ⁺	91
5)	Etude du mécanisme de la complexation.....	93
a)	Construction des chemins réactionnels.....	93
b)	Complexation avec la fonction carboxylate.....	93
c)	Complexation avec la fonction catéchol.....	95
d)	Comparaison des chemins.....	99
IV	Conclusion.....	101
	Bibliographie.....	102

I Introduction

Les propriétés complexantes de l'acide protocatéchuïque ont fait l'objet de plusieurs études par le passé [1-9]. Il apparaît que le site de complexation est fonction de l'ion métallique et du pH étudié. Certains métaux changent de site en fonction du pH : une étude réalisée en EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) a montré que l'uranium(VI) à pH=4 se fixe en mode bidentate sur la fonction acide carboxylique tandis qu'à pH=6,8, il se fixe sur la fonction catéchol en mode bidentate [10]. D'autres ne se fixent que sur un seul site : une étude alliant potentiométrie et spectroscopie UV-Visible a montré que l'yttrium(III) ne complexe pas aux pH fortement acides, mais forme un chélate avec la fonction catéchol pour une gamme de pH comprise entre 5 et 10 [11]. Enfin dans certains cas le métal se fixe indifféremment aux deux sites en compétition : des études réalisées par potentiométrie pour l'ion cuivre(II) ont mis en évidence dans une gamme de pH 3,5 - 6 la coexistence de formes complexées sur les fonctions catéchol et acide carboxylique [12, 13].

Dans le cas de l'aluminium(III), la réaction de complexation par l'acide protocatéchuïque a été suivie par potentiométrie ainsi que par diverses techniques spectroscopiques [14-19]. Kennedy et Powell [15] ont montré par potentiométrie qu'en fonction du pH, Al(III) forme différents complexes : sur la fonction acide carboxylique en mode monodentate, sur la fonction carboxylate en mode bidentate, et enfin sur la fonction catécholate en mode bidentate. Ils mettent en évidence, par ailleurs, la nécessité de prendre en compte la présence d'hydroxyles dans la sphère de coordination du métal autour de pH = 6. Par la suite, d'autres travaux [16, 19] ont montré, dans une gamme de pH 5-9, que le complexe bidentate sur la fonction catécholate est l'espèce majoritaire et que l'existence d'un complexe sur la fonction acide peut être négligée. Récemment, une étude réalisée par ATR - FTIR (Attenuated Total Reflection - Fourier Transform Infrared) [14] a suivi la complexation de l'acide protocatéchuïque sur une surface d'hydroxyde d'aluminium en milieu aqueux pour des pH de 5, 7 et 9. L'influence du pH y est démontrée, dans la mesure où à pH = 5 la molécule vient se fixer sur la surface via la fonction carboxylate en mono- et bi- dentate, tandis qu'à pH = 9 (le pKa de première déprotonation du catéchol vaut 9,08) la complexation a lieu via la fonction catécholate en mode bidentate. Si ces différents travaux soulignent l'influence du pH sur la nature des complexes formés, et semblent indiquer que la fixation du métal s'accompagne d'une déprotonation du ligand, aucune explication n'est avancée pour

expliquer la régiosélectivité des réactions de complexation, ni pourquoi le site de fixation du métal change en fonction du pH.

Le but du travail présenté dans ce chapitre est d'apporter des informations spécifiques quant à la formation des différents complexes entre Al(III) et l'acide protocatéchuïque. Notamment, il s'agit de définir le site préférentiel de fixation de l'ion métallique, le mode de fixation (mono- ou bi- dentate), l'état de protonation du ligand, la sphère de coordination du métal qui dépend fortement du pH avec la présence d'hydroxyle et enfin, d'étudier le mécanisme de fixation du métal de manière à mieux appréhender la régiosélectivité de la réaction de complexation.

Dans le chapitre précédent nous avons déterminé les conditions de calcul optimales pour reproduire les spectres d'absorption UV-visible de l'acide protocatéchuïque, ainsi que de sa base conjuguée. Il va donc être possible de déterminer, pour ces deux ligands, les modifications spectrales induites par la complexation. La comparaison des spectres d'absorption UV-visible calculés pour les différentes possibilités de fixation du métal sur le ligand, au spectre expérimental du complexe, permet de déterminer sa structure. Une fois la structure du complexe connue, l'interprétation du spectre d'absorption électronique pourra être effectuée, et les modifications structurales du ligand qui ont lieu lors de la complexation seront examinées. Par ailleurs, l'analyse du profil énergétique de la réaction, permettra de comprendre la régiosélectivité de la complexation.

Les deux réactifs de la réaction de complexation peuvent se présenter sous des formes différentes en fonction du pH. Pour une valeur de pH donnée, Al(III) et l'acide protocatéchuïque peuvent coexister sous plusieurs formes chimiques en solution. Le spectre expérimental correspond alors à la somme des absorptions de plusieurs complexes, ce qui rend très délicate son interprétation. Pour limiter au maximum le nombre d'espèces présentes simultanément, deux valeurs de pH ont été choisies judicieusement de manière à limiter fortement le nombre de possibilités d'associations. Dans une première partie, la complexation de l'aluminium(III) par l'acide protocatéchuïque sera étudiée à $\text{pH} = 3,5$; sachant que, même dans des sols très acides ($\text{pH} < 4,3$), l'aluminium peut être fixé par la matière organique des sols [20]. En milieu très acide (pH fixé à 3,5), la forme prépondérante de l'acide protocatéchuïque est H_3PCA (forme totalement protonée), et l'aluminium(III) est présent sous la forme hexahydratée $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [21].

Dans une seconde partie, l'influence du pH sur la complexation de l'aluminium(III) par l'acide protocatéchuïque sera étudiée en fixant le pH à une valeur de 6,5. Pour des pH compris entre 5,3 et 8,5, qui représentent une gamme de pH largement rencontrée dans les sols, la forme majoritaire de l'acide protocatéchuïque est sa base conjuguée H_2PCA^- dans laquelle la fonction acide est déprotonée. A pH = 6,5, l'aluminium(III) en solution aqueuse se présente sous les formes majoritaires mono- et bi-hydroxylés $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ et $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ [17, 22]. Les proportions relatives de ces deux formes varient en fonction de la concentration en sel métallique.

II Complexation d'Al(III) par H_3PCA

1) Suivi de la complexation par spectroscopie UV-Visible

La complexation du chlorure d'aluminium par H_3PCA en solution aqueuse à pH = 3,5 a été suivie par spectroscopie d'absorption électronique à l'aide d'un spectromètre Cary UV 100 Bio (Varian) entre 200 et 500 nm à une vitesse de 150 nm/min avec une résolution spectrale de 1 nm. Le faisceau de spectres a été enregistré en augmentant le rapport molaire $R = [\text{Métal}] / [\text{Ligand}]$ par l'ajout de faibles quantités d'Al(III) à la solution (figure 1) au moyen d'un dispositif à circulation utilisant une cuve en quartz spécifique. Dans la suite de ce manuscrit, les rapports molaires correspondront toujours au rapport $[\text{Métal}] / [\text{Ligand}]$. Il faut souligner que préalablement une étude cinétique a été réalisée de manière à s'assurer que l'équilibre de complexation est atteint lors de l'enregistrement des spectres.

Le faisceau montre une modification continue du spectre d'absorption électronique de H_3PCA avec l'augmentation de la quantité de métal ajouté. On observe une diminution des bandes à 216 nm et 257 nm ainsi que l'apparition de nouvelles bandes vers 230, 270 et 310 nm. La présence d'un point isosbestique, observé à 245 nm, pour l'ensemble du faisceau indique l'existence d'un équilibre simple entre les formes libre et complexée de H_3PCA .

La méthode des rapports molaires, appliquée au faisceau de spectres enregistrés, montre la formation d'un complexe de stœchiométrie 1 : 1 (figure 2). Ce complexe implique un seul des deux sites de complexation en compétition. Le faisceau de spectres a été traité avec le logiciel Specfit de manière à déterminer le nombre d'espèces absorbantes et le spectre d'absorption de chacune de ces espèces pures. Les résultats confirment la présence de seulement deux espèces.

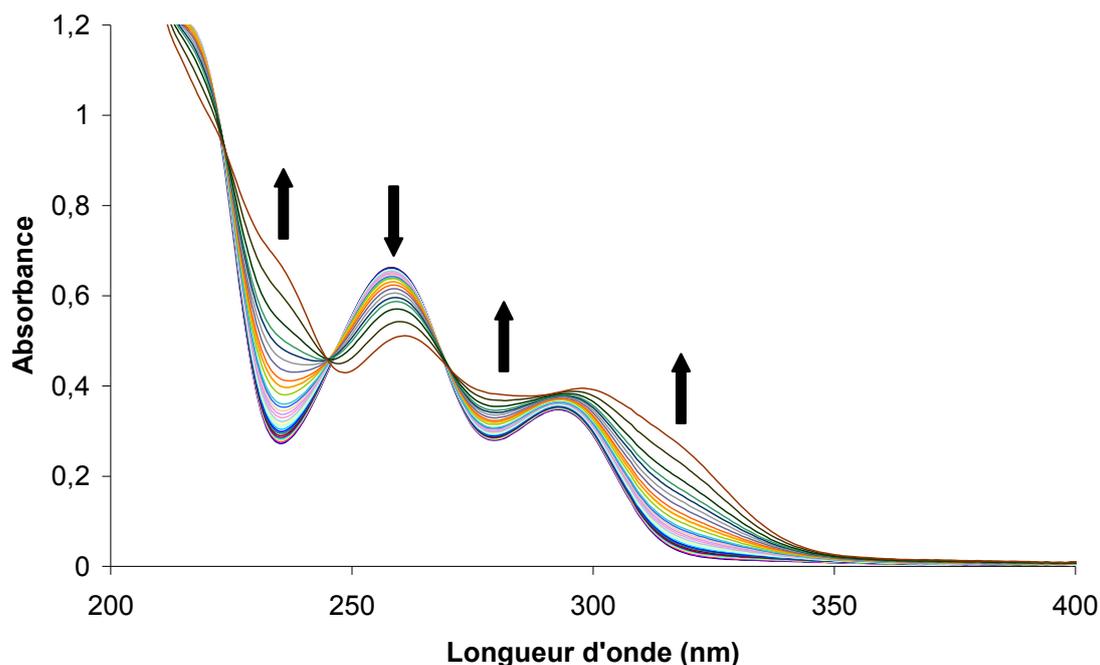
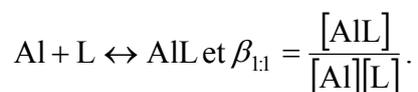


Figure 1 : Évolution du spectre d'absorption UV-Visible de H_3PCA $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, lors de la complexation d' $Al(III)$ dans l'eau à $pH = 3,5$ pour des rapports molaires allant de 0 à 10.

L'affinement des données expérimentales a permis de calculer la constante de stabilité du complexe formé : $\log \beta_{1:1} = 2,3 \pm 0,2$.



En milieu très acide, la complexation est faible. $Al(III)$ est en compétition défavorable avec le proton et il faut des quantités importantes de sel métallique pour observer la formation du complexe, ce qui explique une valeur de constante de stabilité relativement faible. En conséquence, même l'ajout de très grandes quantités d' $Al(III)$ ne permet pas d'observer la formation d'un second complexe de stœchiométrie 2 : 1 qui impliquerait le deuxième site de coordination, rendant impossible la comparaison du pouvoir de fixation des deux fonctions complexantes. Des études antérieures ont montré que la complexation est plus aisée en milieu méthanolique [23, 24]. Pour cette raison, la même expérience a été conduite dans le méthanol, milieu dans lequel les espèces initiales sont presque identiques à celles présentes dans des solutions aqueuses très acides, mais où la déprotonation est plus facile. Le faisceau de spectres obtenu est reporté sur la figure 3.

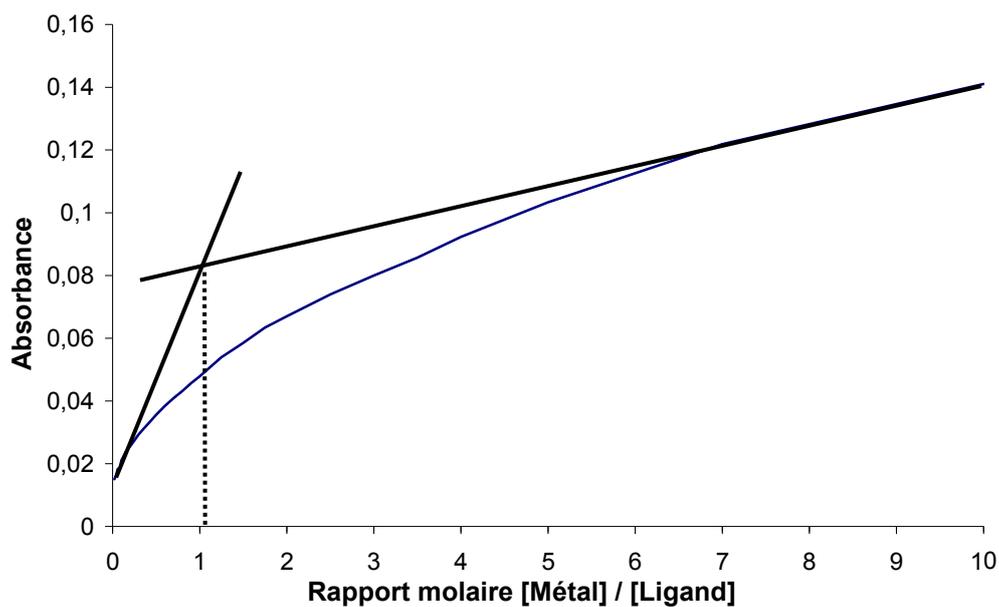


Figure 2 : Méthode des rapports molaires à 330 nm dans le cas de la complexation de Al(III) par H₃PCA à pH = 3,5.

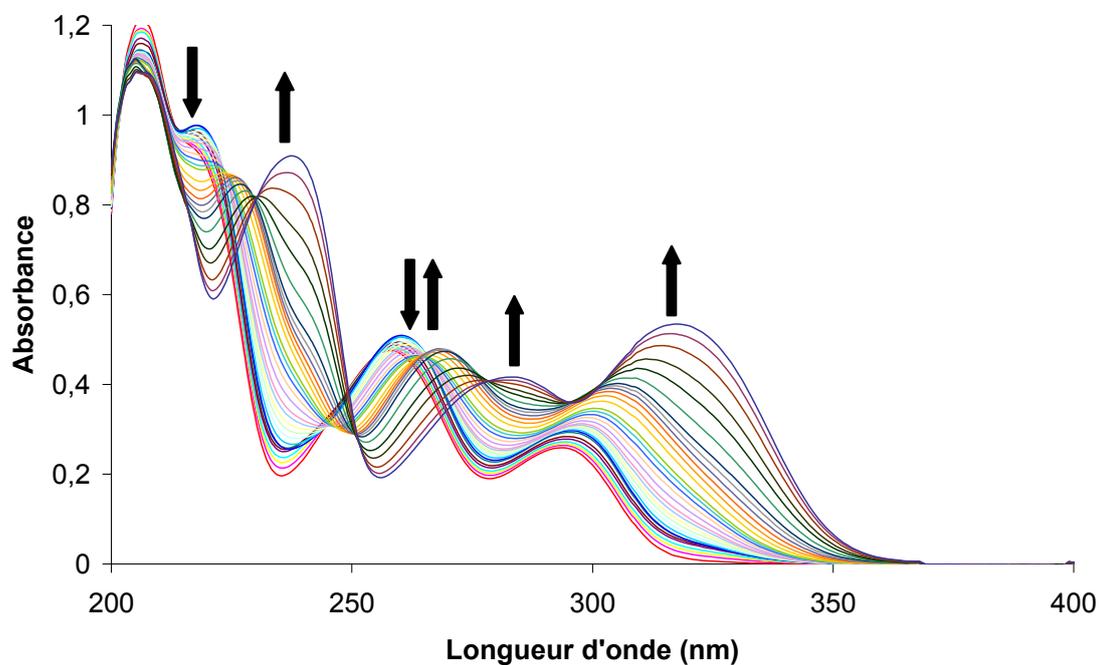
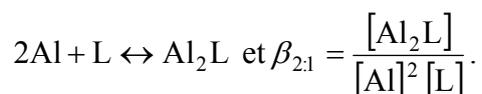


Figure 3 : Évolution du spectre d'absorption UV-Visible de H₃PCA 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹, lors de la complexation d'Al(III) dans le méthanol pour des rapports molaires allant de 0 à 10.

Le spectre d'absorption UV-Visible de H₃PCA libre dans le méthanol est identique à celui enregistré dans l'eau à pH = 3,5. Le décalage en longueur d'onde des bandes d'absorption, dû aux effets de solvant, est inférieur à 1 nm. De même, les variations du spectre observées aux faibles rapports sont identiques à celles observées pour le complexe 1 : 1 en milieu aqueux. Toutefois, pour des rapports molaires supérieurs à 1, le point isosbestique disparaît et l'on observe l'apparition d'une nouvelle espèce absorbante. La méthode des rapports molaires appliquée à ce nouveau système montre l'existence de deux complexes de stœchiométrie 1 : 1 et 2 : 1 (Métal : Ligand). Cette dernière espèce correspond à la fixation d'un deuxième ion métallique sur le second site de complexation.

Les spectres d'absorption des espèces pures : H₃PCA libre et des complexes 1 : 1 (Cplx1) et 2 : 1 (Cplx2), obtenus à l'aide de méthodes chimométriques à partir du faisceau de spectres expérimentaux sont présentés sur la figure 4a. On constate que les spectres du ligand libre et de Cplx1 sont identiques à ceux obtenus en milieu aqueux à pH = 3,5. Les valeurs calculées des constantes de stabilité des deux complexes sont respectivement : $\log \beta_{1:1} = 5,7 \pm 0,1$ et $\log \beta_{2:1} = 9,8 \pm 0,1$.



La valeur de la constante $\beta_{1:1}$ confirme le fait que la complexation est plus aisée dans le méthanol que dans l'eau en milieu très acide. Les courbes d'évolution des concentrations reportées sur la figure 4b montrent que le second site de complexation est mis en jeu pour des rapports molaires supérieurs à 1, ce qui indique que le pouvoir complexant du premier site est très nettement supérieur à celui du second, vis-à-vis d'Al(III). Dans de telles conditions, seul le premier site de complexation présente un réel intérêt dans le cadre de nos travaux, dans la mesure où, dans un environnement naturel, la concentration en métal est faible comparée au nombre de sites de fixation potentiels. Nous avons donc centré notre étude théorique sur le complexe 1 : 1, dont le spectre expérimental, qui vient d'être déterminé, va pouvoir être comparé aux transitions électroniques calculées pour les différentes hypothèses de structures de complexes.

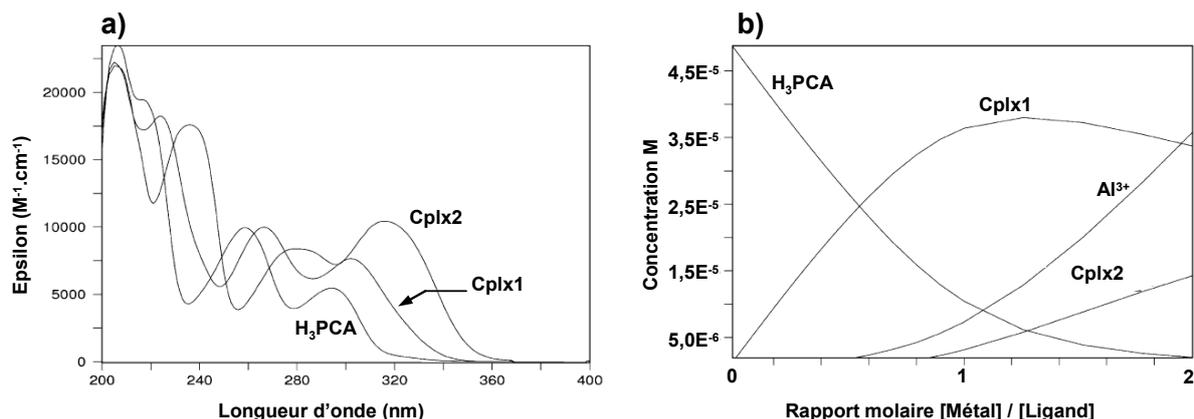


Figure 4 : a) spectres d'absorption UV-Visible des espèces pures présentes en solution durant la complexation dans le méthanol. b) évolution de la concentration des différentes espèces au cours de l'addition d'Al(III) à la solution.

2) Détermination du site et du mode de complexation

L'acide protocatéchuïque possède deux fonctions complexantes qui peuvent toutes deux donner des complexes mono- ou bi- dentates. Le spectre électronique du complexe 1 : 1 a donc été calculé en considérant les différentes possibilités de fixation du métal les plus probables sur ces deux sites :

- sur le site catéchol totalement déprotoné en bidentate $[Al(H_2O)_4(HPCA)]^+$,
- sur la fonction acide déprotonée en bidentate $[Al(H_2O)_4(H_2PCA)]^{2+}$,
- sur le site catéchol monodéprotoné en monodentate $[Al(H_2O)_5(H_2PCA)]^{2+}$,
- sur la fonction acide protonée en monodentate $[Al(H_2O)_5(H_3PCA)]^{3+}$.

Dans chacun de ces complexes, un certain nombre de molécules d'eau ont été insérées à la sphère de coordination d'Al(III) de manière à obtenir un environnement octaédrique et conserver la valence du métal. Pour chacune de ces quatre formes complexées, la structure a été optimisée par DFT (VSXC/6-31G(d,p)) et les spectres électroniques calculés par TD-DFT (VSXC/6-31G(d,p)) avec effets de solvant (IEF-PCM). Les transitions électroniques calculées pour ces quatre complexes (représentées par des lignes verticales) sont comparées au spectre d'absorption UV-Visible du complexe 1 : 1 sur la figure 5. Il apparaît clairement que les transitions de plus faibles énergies des complexes impliquant la fonction acide (mono- et bi-dentate) présentent une valeur beaucoup trop élevée (de 79 et 47 nm respectivement) par rapport à la bande d'absorption du spectre dans les grandes longueurs d'onde, tandis que celle du complexe monodentate impliquant la fonction catéchol est calculée trop basse (de 23 nm). Par contre, un bon accord entre les transitions calculées pour le complexe bidentate sur la

fonction catéchol et le spectre expérimental du complexe 1 : 1 est observé. On peut donc en conclure que le complexe formé par l'association de l'aluminium hexahydraté $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et de H_3PCA est un chélate dans lequel le métal se fixe sur la fonction catéchol totalement déprotonée. Ce résultat confirme les précédents travaux trouvés dans la littérature et réalisés par potentiométrie [15, 16, 19] ainsi que par spectroscopie UV-Visible [18].

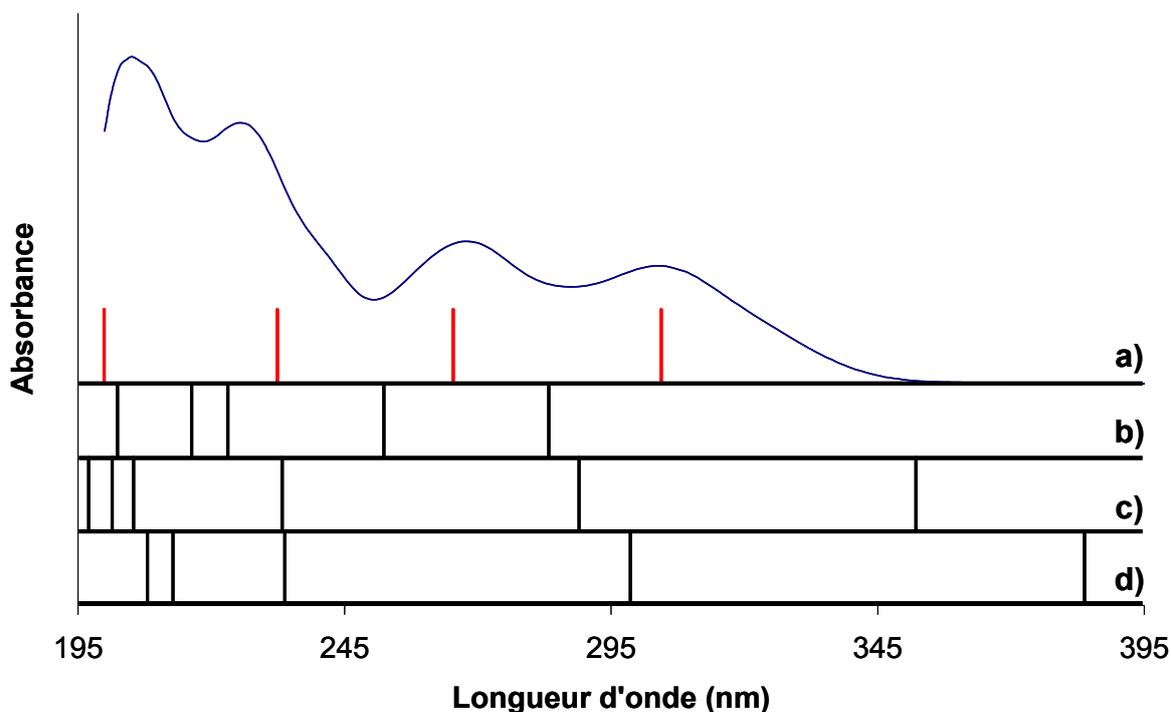


Figure 5 : Comparaison du spectre du complexe 1 : 1 obtenu à partir de méthodes chimométriques et des transitions calculées pour le complexe a) en bidentate sur le catéchol, b) en monodentate sur le catéchol, c) en bidentate sur l'acide et d) en monodentate sur l'acide.

3) Interprétation du spectre électronique de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPCA})]^+$

L'examen des longueurs d'onde d'absorption de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPCA})]^+$, reportées dans le tableau 1, montre un bon accord entre valeurs mesurées et calculées. La comparaison des valeurs relatives des forces d'oscillateur et des absorbances des bandes d'absorption montre des tendances similaires : les transitions électroniques calculées aux grandes longueurs d'onde présentent des forces d'oscillateur moins importantes que celles calculées aux courtes longueurs d'onde. Cependant, pour des bandes ayant des absorbances proches, les forces d'oscillateur relatives peuvent être inversées.

Exp.	Calculé			
λ (nm)	λ (nm)	f	Contribution (%)	O.M.
305	304	0,2	75	HOMO \rightarrow LUMO
268	265	0,1	50	HOMO -1 \rightarrow LUMO
226	232	0,4	45	HOMO \rightarrow LUMO +1
205	200	0,3	60	HOMO -1 \rightarrow LUMO +1

Tableau 1 : Longueurs d'onde expérimentales et calculées (VSXC/6-31G(d,p)/IEF-PCM) de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPCA})]^+$ ainsi que les OM contribuant majoritairement à chacune des transitions. f représente les forces d'oscillateur calculées.

Les orbitales frontières impliquées dans les transitions électroniques de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPCA})]^+$ (figure 6) ont des formes similaires à celles observées pour le libre. Toutefois la présence du métal perturbe leurs énergies. Par rapport au ligand libre, on constate notamment que les orbitales HOMO et HOMO-1, dont la densité électronique est localisée sur le cycle et la fonction catéchol, sont plus déstabilisées que les orbitales LUMO et LUMO+1 pour lesquelles la densité électronique est principalement centrée sur le cycle et la fonction acide. Cette perturbation a pour conséquence une diminution de l'écart HOMO - LUMO ce qui explique l'effet bathochrome observé au cours de la complexation.

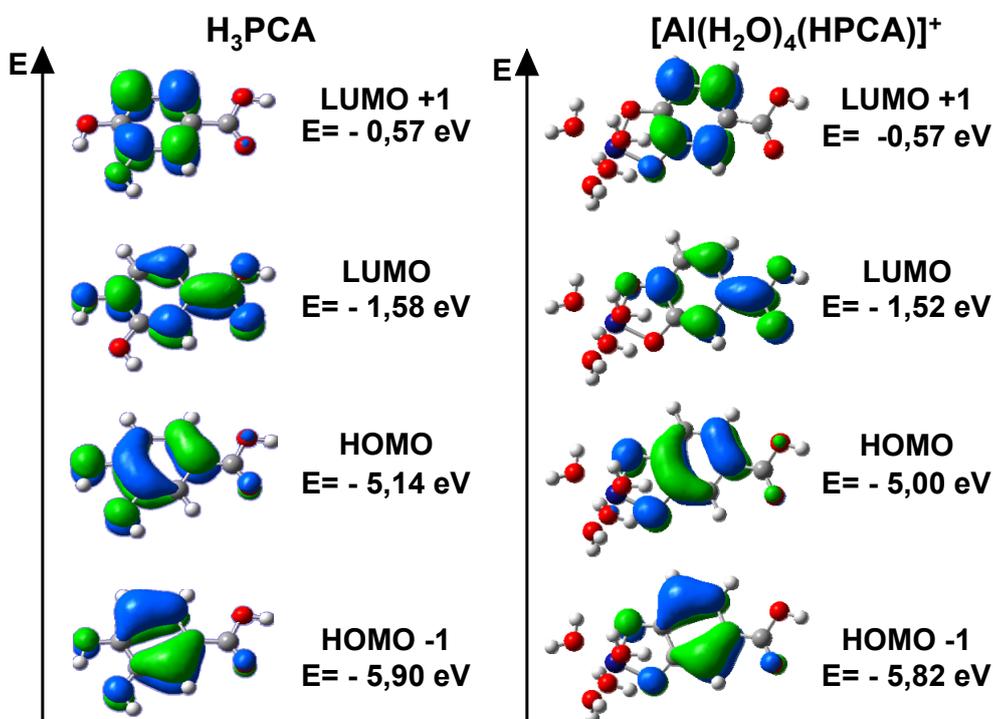


Figure 6 : Orbitales frontières impliquées dans les transitions électroniques de H_3PCA et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPCA})]^+$ ainsi que leurs énergies calculées.

Quelle que soit l'orbitale moléculaire impliquée dans les transitions calculées, on n'observe pas de densité électronique localisée sur le métal. Les transitions ont toutes un caractère $\pi\pi^*$ marqué. Les deux transitions de plus faible énergie mettent en évidence un faible transfert de charge de la fonction catéchol vers la fonction acide.

4) Etude structurale du complexe $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPCA})]^+$

La structure du complexe 1 : 1 formé en solution aqueuse (pH = 3,5) ou méthanolique étant déterminée, il est possible d'identifier les modifications structurales du ligand induites par la complexation. Les principaux paramètres géométriques de H_3PCA ainsi que du complexe $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPCA})]^+$, calculés dans l'eau sont reportés sur la figure 7. Dans un souci de clarté, les informations concernant les atomes d'hydrogène n'ont pas été reportées ; de même, les molécules d'eau entourant l'aluminium ont été retirées de la figure.

Les principales perturbations structurales induites par la fixation du métal sur le ligand concernent le site de fixation : la fonction catéchol. Le site de complexation se déforme pour chélater l'aluminium : les liaisons C4-O9 et C3-O8 se raccourcissent (de 0,013 et 0,009 Å), tandis que la liaison C3-C4 s'allonge (de 0,015 Å). La « pince » se referme sur le métal via une diminution de l'angle C3-C4-O9 (de 5,5°), l'angle C4-C3-O8 n'étant pas, quant à lui, modifié par la complexation. L'atome d'aluminium est dans le plan du ligand. Les liaisons entre les oxygènes du catéchol et l'aluminium ne sont pas équivalentes, la liaison avec O8 est en effet plus courte que celle avec O9 (de 0,013 Å). Ceci peut être relié à la différence de longueur des liaisons C3-O8 et C4-O9 (expliquée dans le chapitre II). Pour stabiliser le cycle à cinq chaînons la distance C4-O9 plus courte que C3-O8 est compensée par une longueur de liaison O9-Al plus longue que O8-Al.

En conclusion, il a été démontré que la complexation de l'aluminium(III) par H_3PCA est réalisée via une chélation du métal par la fonction catéchol, accompagnée d'une déprotonation complète de cette fonction [25]. Cette chélation induit des modifications structurales du ligand circonscrites presque exclusivement au niveau de la fonction complexante. Ces dernières perturbent l'énergie des orbitales frontières de H_3PCA dont la densité électronique est partiellement localisée sur le catéchol, induisant ainsi un décalage en longueurs d'onde des transitions électroniques.

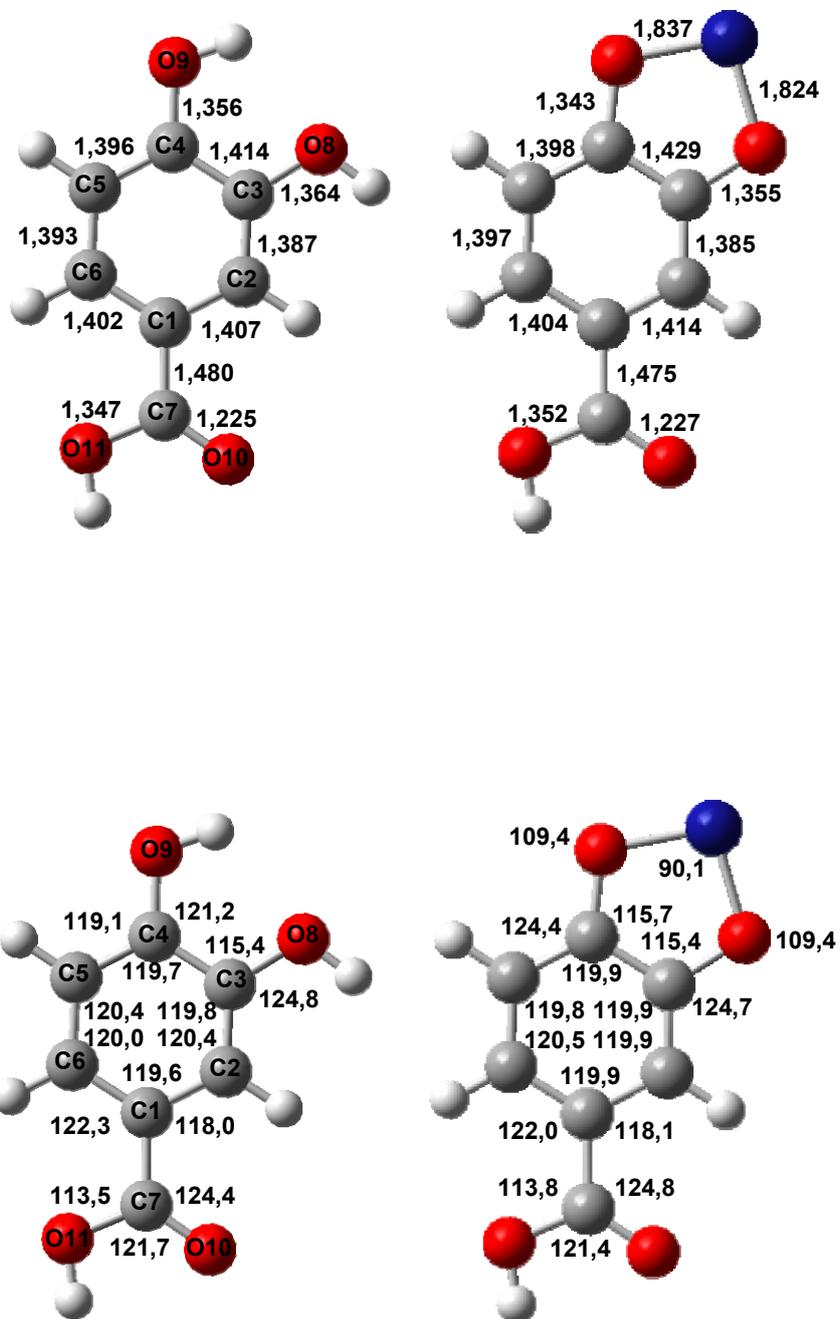


Figure 7 : Longueurs de liaisons (Å) et principaux angles de valence (°) de H₃PCA et [Al(H₂O)₄(HPCA)]⁺ calculées dans l'eau.

5) Étude du mécanisme de la complexation

Pour pouvoir comprendre pourquoi l'aluminium(III) se fixe sur la fonction catéchol en mode bidentate avec une double déprotonation des hydroxyles ; en d'autres termes, pour expliquer la régiosélectivité et le mécanisme de cette réaction, nous avons comparé les profils énergétiques des réactions de complexation impliquant soit la fonction acide soit la fonction catéchol.

a) Construction des chemins réactionnels

Tous les intermédiaires des différents chemins étudiés sont optimisés dans le vide, en B3LYP/6-31G(d,p). Un calcul de fréquences permet, par la suite, de déterminer la nature : minimum d'énergie ou état de transition, de chaque intermédiaire au regard du nombre de valeurs négatives de la matrice Hessienne. Les enthalpies et énergies libres de Gibbs sont calculées à pression atmosphérique, à 298,15 K, pour tous les intermédiaires réactionnels. De manière à tester l'influence de la taille de la base, les énergies des différentes espèces des chemins réactionnels sont recalculées en 6-311+G(d,p) à partir des géométries obtenues en 6-31G(d,p) (single point).

Les chemins réactionnels de la complexation d'Al(III) par les fonctions acide carboxylique et catéchol de l'acide protocatéchuique sont calculés en considérant une attaque sur les oxygènes O8, O9 et O10 (figure 7). Au cours de ces chemins, l'aluminium forme en permanence six liaisons de manière à conserver l'environnement octaédrique qu'il adopte en solution. Dans les chemins, il n'a pas été possible de mettre en évidence les états de transition correspondant au départ des différentes molécules d'eau de l'environnement du métal. En effet, dans tous les tests effectués, la molécule d'eau en partance forme une ou plusieurs liaisons hydrogènes fortes avec le ligand ou encore avec des molécules d'eau voisines. En conséquence, dans les structures obtenues, la coordonnée de réaction ne correspond jamais à l'élongation Al-O. Ainsi, toutes les étapes mettant en jeu simultanément le départ d'une molécule d'eau et la formation d'une liaison sont considérées comme des mécanismes concertés, se produisant spontanément, sans état de transition. Ainsi les seules structures transitoires rencontrées au cours des chemins correspondent à des déprotonations. Pour l'optimisation de ces états de transition, une molécule d'eau a été introduite pour assister la déprotonation. En effet, sans molécule d'eau, il est impossible de localiser ces états de transition. De plus, la déprotonation assistée par molécule d'eau est réalisée par la formation d'une liaison hydrogène entre le proton en partance et la molécule d'eau ajoutée, ce qui

simule partiellement le fait que la réaction a lieu en solution aqueuse. Toutefois, pour ne pas tenir compte de l'interaction stabilisante entre cette molécule d'eau et le proton en partance, l'énergie de l'état de transition reportée dans les chemins est obtenue par un calcul "single point" à partir de la géométrie optimisée dans laquelle cette molécule d'eau est omise.

De manière à être comparables, toutes les énergies présentées dans les tableaux et figures correspondent à un nombre constant d'atomes. Ceci a été obtenu en ajoutant l'énergie du nombre approprié de molécules d'eau et/ou d'ions hydroniums à celle du composé considéré. De même, les énergies des différents intermédiaires des chemins réactionnels, reportées dans les tableaux et figures, sont des énergies relatives, calculées par rapport à la somme de celles des réactifs.

Pour tous les chemins calculés, nous adopterons comme convention de noter M les minima d'énergie et T les états de transition. Les lettres a et c indiquent la nature du site impliqué dans la complexation : acide carboxylique et catéchol, respectivement. Les tableaux 2 et 3 reportent les formules, enthalpies et énergies libres de Gibbs (calculées en 6-31G(d,p)) de toutes les espèces identifiées lors des complexations avec les fonctions acide carboxylique et catéchol respectivement. Les enthalpies calculées en 6-311+G(d,p) sont elles aussi reportées dans ces tableaux; mais dans un premier temps, nous nous concentrerons sur les résultats obtenus en 6-31G(d,p).

Enfin, il est important de noter que tous les calculs ont été menés dans le vide, sans tenir compte des effets de solvant. Nous avons essayé de les inclure au moyen du modèle IEF-PCM [26, 27] implémenté dans le programme Gaussian 03 [28]. Toutefois, outre le fait que les temps de calcul sont grandement allongés par la prise en compte du solvant, nous nous sommes heurtés, pour le calcul des états de transition, à des problèmes de définition de la cavité de solvation, interdisant l'optimisation des géométries de ces intermédiaires. Nous avons essayé de contourner ces problèmes en réalisant les optimisations de géométrie dans le vide puis en incluant les effets de solvant à partir de calculs "single point", mais les résultats obtenus sont aberrants, dans la mesure où ils prédisent que la réaction de complexation ne peut avoir lieu pour des raisons thermodynamiques, alors qu'il est clair, qu'expérimentalement elle a effectivement lieu et se produit de manière spontanée.

b) Complexation sur la fonction acide carboxylique

Le profil énergétique du mécanisme de complexation, ainsi que les structures de tous les intermédiaires, sont reportés dans la figure 8. Les énergies relatives des différentes espèces sont reportées dans le tableau 2. Les liaisons correspondant aux coordonnées réactionnelles des états de transition sont représentées par des pointillés. M1 représente la somme des énergies de H₃PCA et [Al(H₂O)₆]³⁺. L'attaque sur O10 est exothermique et se produit spontanément, induisant une rotation de l'hydroxyle O11H17 autour de la liaison C7O11. Dans le minimum Ma2, Al est localisé dans le plan du ligand avec une distance AlO10 de 1,816 Å. L'étape suivante consiste en la fermeture du cycle à quatre chaînons C7O10AlO11 accompagnée du départ spontané d'une molécule d'eau pour conserver l'aluminium hexacoordonné. Dans le minimum d'énergie (Ma3), le cycle est fermé et les liaisons AlO10 et AlO11 valent respectivement 1,818 Å et 2,130 Å. Dans ce composé, l'atome O11 forme trois liaisons, et par conséquent celui-ci est lié plus faiblement à Al que O10. Dans l'état de transition (Ta3), qui consiste en la déprotonation de l'hydroxyle de la fonction acide carboxylique, la distance O11H17 lorsque le proton est sur le point de partir est de 1,557 Å. Après le départ de l'ion H⁺, la liaison AlO11 se renforce de manière à ce que dans le complexe final (Ma4) les deux liaisons AlO aient environ la même longueur, respectivement égales à 1,845 Å et 1,848 Å pour AlO11 et AlO10.

En étudiant le profil énergétique de cette réaction, il est possible de constater que la formation d'un complexe monodentate [Al(H₂O)₅(H₃PCA)]³⁺ (Ma2), par le biais de l'association des deux réactifs, est stabilisante (65,5 kcal.mol⁻¹). Toutefois le chélate [Al(H₂O)₄(H₂PCA)]²⁺ (Ma4) est plus stable de 76,2 kcal.mol⁻¹ que le complexe monodentate. La formation de ce chélate à partir du complexe monodentate nécessite de franchir une barrière énergétique de 100,8 kcal.mol⁻¹.

c) Complexation sur la fonction catéchol

Le profil énergétique du mécanisme de complexation, les structures et les énergies de tous les intermédiaires sont reportés dans les figures 9 à 11 et le tableau 3. Le point de départ est le même que dans le cas de la complexation sur la fonction acide (M1), mais cette fois l'attaque à lieu sur les oxygènes du catéchol O8 ou O9. Dans les deux cas, l'attaque se fait spontanément et conduit aux minima Mc2 et Mc2'. Dans ces deux complexes le métal est hors du plan du ligand (~82° pour Mc2 et ~77° pour Mc2') de même que l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle attaqué.

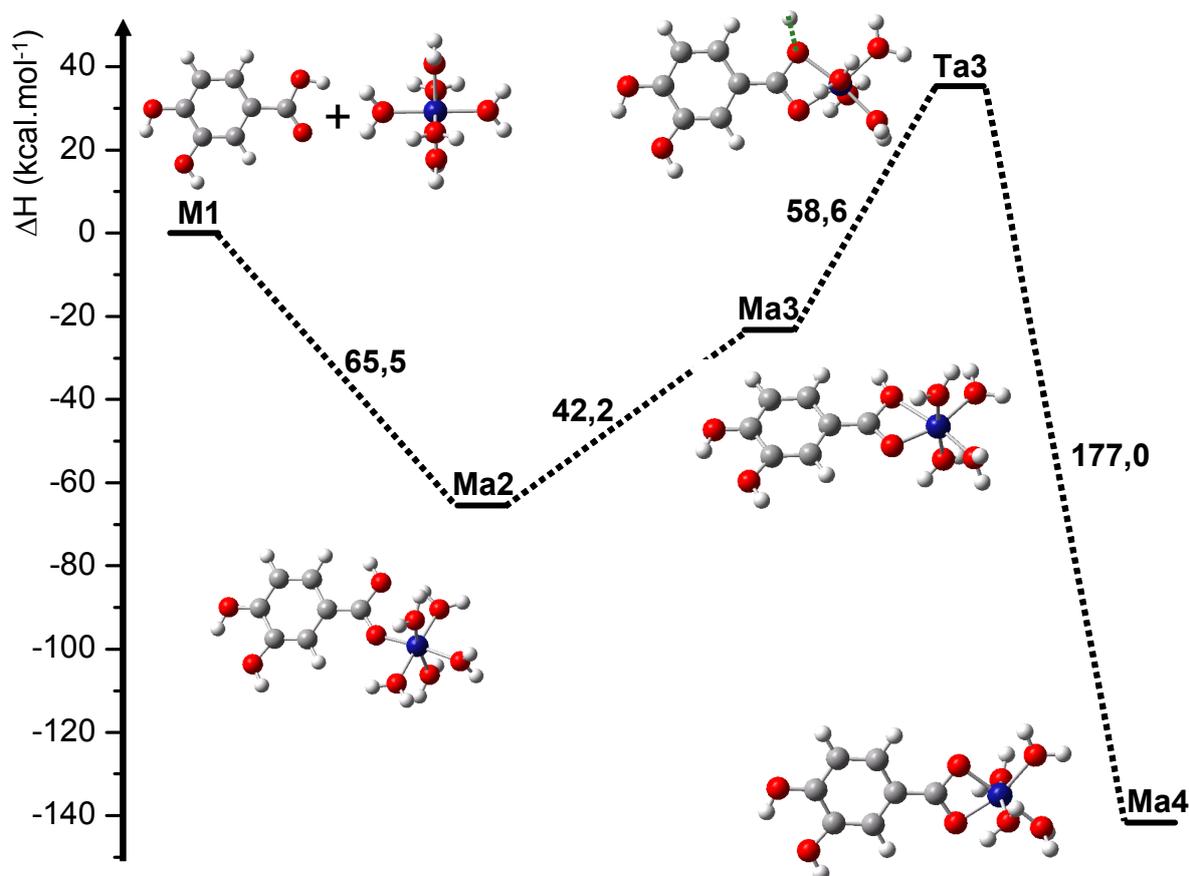


Figure 8 : Profil énergétique et structure de chacune des espèces impliquées dans le chemin de la complexation d'Al(III) avec le groupement acide carboxylique de H₃PCA.

Les longueurs des liaisons AlO8 et AlO9 valent respectivement 1,992 Å et 1,930 Å. Le gain d'énergie pour passer de M1 à Mc2 (32,7 kcal.mol⁻¹) est légèrement plus faible que celui pour passer de M1 à Mc2' (33,0 kcal.mol⁻¹). Dans ces deux structures, la liaison hydrogène intramoléculaire du fragment catéchol a été brisée. A partir des minima Mc2 et Mc2' il existe deux voies possibles pour la fermeture du cycle : soit le groupement hydroxyle attaqué perd son proton puis Al se lie au second groupement hydroxyle via la perte d'une molécule d'eau (chemin n°1, figure 9), soit la chélation a lieu avant la déprotonation (chemin n°2, figure 10).

En empruntant le chemin n°1, la déprotonation des atomes O8 et O9 conduit, via les états de transition Tc2 et Tc2', aux minima Mc3 et Mc3'. Les hauteurs de barrière à franchir pour atteindre ces états de transition sont respectivement de 55,1 et 56,3 kcal.mol⁻¹. Les coordonnées de réaction O8H13 et O9H14 sont de longueur presque identique dans Tc2 et Tc2' (elles valent respectivement 1,601 Å et 1,597 Å).

Espèce	Formule	ΔH 6-31G(d,p)	ΔG 6-31G(d,p)	ΔH 6-311+G(d,p)	Coordonnée de réaction
M1	$H_3PCA + [Al(H_2O)_6]^{3+}$	0,00	0,00	0,00	
Ma2	$[Al(H_2O)_5(H_3PCA)]^{3+} + H_2O$	-65,48	-65,47	-64,67	
Ma3	$[Al(H_2O)_4(H_3PCA)]^{3+} + 2 H_2O$	-23,26	-33,80	-27,01	
Ta3	$[Al(H_2O)_4(H_2PCA)]^{2+} \cdots H^+ + 2 H_2O$	35,30	25,57	32,33	O11---H17 = 1,557 Å
Ma4	$[Al(H_2O)_4(H_2PCA)]^{2+} + H_3O^+ + H_2O$	-141,67	-151,48	-139,24	

Tableau 2 : formules, ΔH et ΔG (en kcal.mol⁻¹) calculées par rapport aux réactifs, pour les différentes espèces impliquées dans le chemin de la complexation d'Al(III) avec le groupement acide carboxylique de H₃PCA.

Espèce	Formule	ΔH 6-31G(d,p)	ΔG 6-31G(d,p)	ΔH 6-311+G(d,p)	Coordonnée de réaction
M1	$H_3PCA + [Al(H_2O)_6]^{3+}$	0,00	0,00	0,00	
Mc2	$[Al(H_2O)_5(H_3PCA)]^{3+} + H_2O$	-32,69	-30,79	-32,24	
Mc2'	$[Al(H_2O)_5(H_3PCA)]^{3+} + H_2O$	-32,96	-31,30	-31,75	
Tc2	$[Al(H_2O)_5(H_2PCA)]^{2+} \cdots H^+ + H_2O$	22,37	24,25	23,35	O9---H14 = 1,601 Å
Tc2'	$[Al(H_2O)_5(H_2PCA)]^{2+} \cdots H^+ + H_2O$	23,57	25,84	25,12	O8---H13 = 1,597 Å
Mc3	$[Al(H_2O)_5(H_2PCA)]^{2+} + H_3O^+$	-148,74	-148,24	-143,25	
Mc3'	$[Al(H_2O)_5(H_2PCA)]^{2+} + H_3O^+$	-150,38	-148,84	-144,02	
Mc3''	$[Al(H_2O)_4(H_3PCA)]^{3+} + 2 H_2O$	2,54	-7,15	-2,92	
Tc3a''	$[Al(H_2O)_4(H_2PCA)]^{2+} \cdots H^+ + 2 H_2O$	58,65	48,98	53,45	O9---H14 = 1,574 Å
Tc3b''	$[Al(H_2O)_4(H_2PCA)]^{2+} \cdots H^+ + 2 H_2O$	57,25	47,41	52,15	O8---H13 = 1,545 Å
Mc4	$[Al(H_2O)_4(H_2PCA)]^{2+} + H_3O^+ + H_2O$	-122,55	-132,66	-122,09	
Mc4'	$[Al(H_2O)_4(H_2PCA)]^{2+} + H_3O^+ + H_2O$	-121,18	-131,42	-120,77	
Tc4	$[Al(H_2O)_4(HPCA)]^+ \cdots H^+ + H_2O + H_3O^+$	-57,45	-66,72	-56,27	O8---H13 = 1,670 Å
Tc4'	$[Al(H_2O)_4(HPCA)]^+ \cdots H^+ + H_2O + H_3O^+$	-56,68	-66,20	-55,52	O9---H14 = 1,674 Å
Mc5	$[Al(H_2O)_4(HPCA)]^+ + 2 H_3O^+$	-155,25	-166,23	-150,16	

Tableau 3 : formules, ΔH et ΔG (en kcal.mol⁻¹) calculées par rapport aux réactifs, pour les différentes espèces impliquées dans le chemin de la complexation d'Al(III) avec le groupement catéchol de H₃PCA.

Dans le complexe monodentate $[Al(H_2O)_5(H_2PCA)]^{2+}$ (Mc3), le métal se trouve toujours hors du plan du ligand ($C4C3O8Al \sim 83^\circ$), tandis que dans Mc3' l'angle dièdre $C3C4O9Al$ est plus petit ($\sim 63^\circ$). Dans ces deux complexes, la longueur de la liaison AlO est égale à 1,746 Å, ce qui est plus court que la longueur de liaison correspondante du complexe monodentate sur la fonction acide Ma2 (1,816 Å).

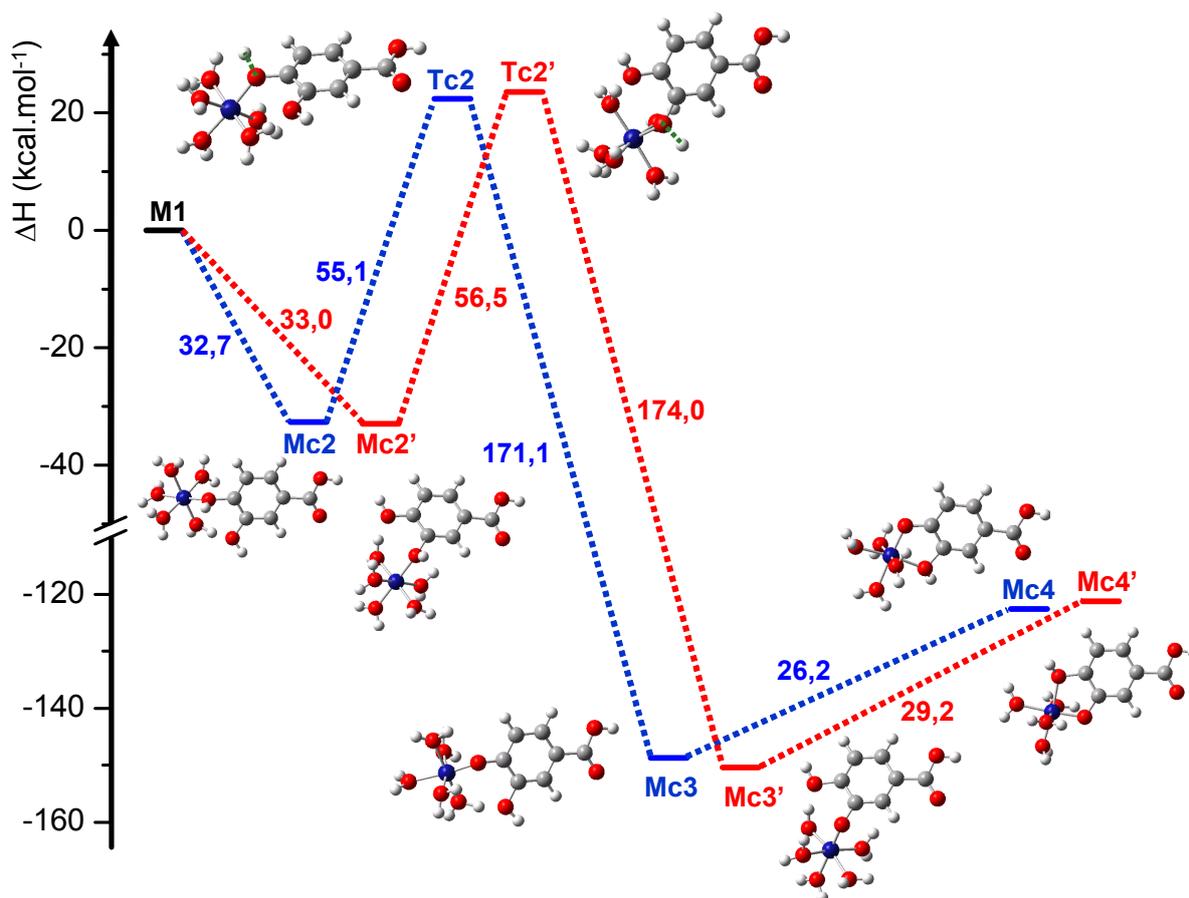


Figure 9 : Profil énergétique et structure de chacune des espèces impliquées dans le chemin de la complexation d'Al(III) avec le groupement catéchol de H_3PCA : formation du complexe monodentate suivie de la fermeture du cycle.

La déprotonation complète est un processus grandement exothermique dans les deux cas, avec une énergie de stabilisation de $171,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour l'étape Tc2 - Mc3 et de $174,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour Tc2' - Mc3'. En résumé, le complexe monodentate qui se forme via la coordination de Al sur O8 se trouve stabilisé de $148,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport aux réactifs, tandis que celui formé via la coordination de Al sur O9 est stabilisé de $150,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. La chélation a lieu par la fermeture du cycle à cinq chaînons $C3O8AlO9C4$ (Mc4 et Mc4'). Dans ces minima le métal ne se trouve que légèrement hors du plan du ligand, $C3C4O9Al \sim 5^\circ$ pour les deux complexes. Dans chacun des cycles, la présence d'un hydrogène sur l'un des deux

atomes d'oxygène induit une différence des longueurs de liaisons AlO. Cet atome d'hydrogène est hors du plan du ligand, orienté à l'opposé du métal. Pour fermer le cycle, la barrière d'énergie à franchir est plus haute pour le chemin sur O8 (29,2 kcal.mol⁻¹) que pour le chemin sur O9 (26,2 kcal.mol⁻¹).

En empruntant le chemin n°2 représenté sur la figure 10, à partir de Mc2 ou de Mc2', la fermeture du cycle accompagnée du départ d'une molécule d'eau conduit au même minimum Mc3". Le minimum Mc3" correspond à un complexe dans lequel Al est chélaté par la fonction catéchol totalement protonée. L'énergie de cet intermédiaire est supérieure à celle des réactifs de 2,5 kcal.mol⁻¹. Les longueurs de liaisons AlO8 et AlO9 sont similaires (~1,92 Å) mais pas identiques en raison des faibles différences d'environnement. Le métal sort légèrement du plan du ligand (~9°). Dans ce complexe, les atomes d'oxygène du catéchol sont tous deux impliqués dans trois liaisons conduisant ainsi à deux voies possibles, selon l'ordre de déprotonation des atomes O8 et O9. La déprotonation assistée par molécule d'eau de O9, via l'état de transition Tc3a", conduit au minimum Mc4 déterminé précédemment, alors que la déprotonation de O8 conduit à Mc4' via Tc3b". Ce second chemin, consistant en la fermeture directe du cycle, nécessite de franchir une barrière d'énergie totale de 89,9 kcal.mol⁻¹ entre Mc2 et Tc3b" et de 91,6 kcal.mol⁻¹ entre Mc2' et Tc3a".

A partir de Mc4 et Mc4', les étapes finales sont reportées sur la figure 11. La seconde déprotonation de la fonction catéchol conduit dans les deux cas au produit final : un chélate sur la fonction catécholate (Mc5). Cette étape est réalisée en passant par les états de transition Tc4 et Tc4', avec des hauteurs barrières respectivement de 65,1 et 64,5 kcal.mol⁻¹. Cette seconde déprotonation est plus difficile que la première ainsi que moins exothermique (~98 kcal.mol⁻¹ calculée entre Tc4/Tc4' et Mc5 contre ~173 kcal.mol⁻¹ entre Tc2/Tc2' et Mc3/Mc3'). Le chélate est totalement plan, les longueurs des liaisons AlO8 et AlO9 (respectivement 1,774 Å et 1,794 Å) sont plus courtes que celles calculées pour le chélate sur la fonction acide, par ailleurs Mc5 correspond au minimum d'énergie le plus bas de l'ensemble du chemin réactionnel, 155,3 kcal.mol⁻¹ sous le niveau d'énergie des réactifs. Comme observé dans le cas de la complexation avec la fonction acide, le chélate formé avec la fonction catécholate est plus stable que les complexes monodentates (Mc3 et Mc3').

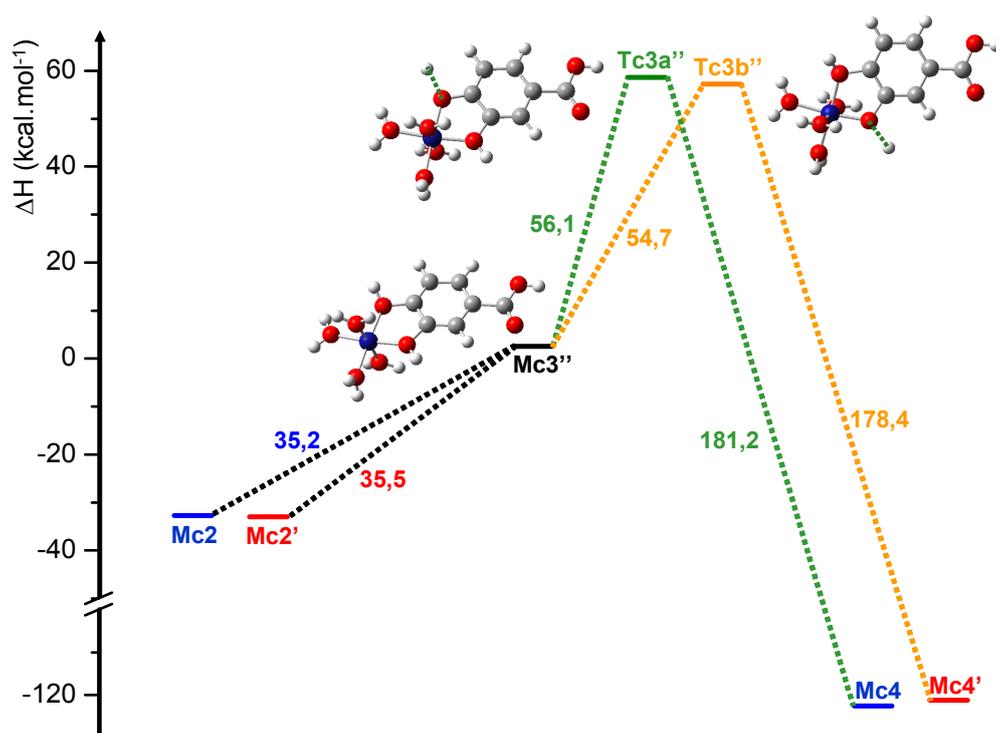


Figure 10 : Profil énergétique et structure de chacune des espèces impliquées dans le chemin de la complexation d'Al(III) avec le groupement catéchol de H₃PCA : formation du chélate totalement protoné (fermeture du cycle) puis première déprotonation.

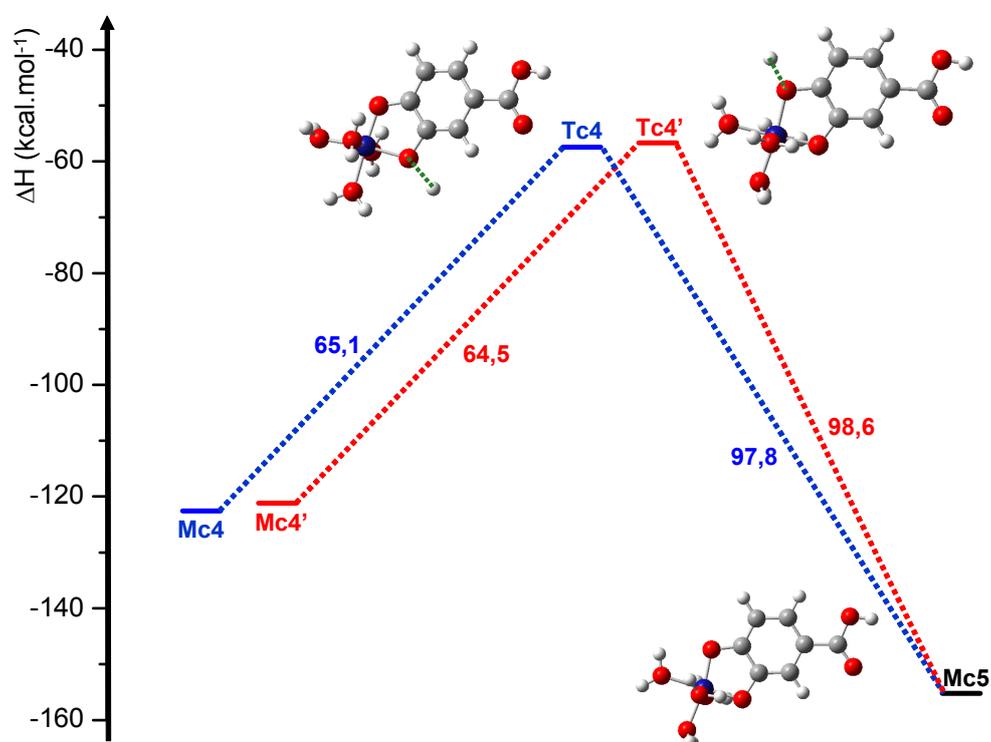


Figure 11 : Profil énergétique et structure de chacune des espèces impliquées dans le chemin de la complexation d'Al(III) avec le groupement catéchol de H₃PCA : seconde déprotonation.

La comparaison des profils énergétiques des différents chemins présentés, résumés dans la figure 12, nous permet de faire ressortir le mécanisme préférentiel de complexation sur la fonction catéchol.

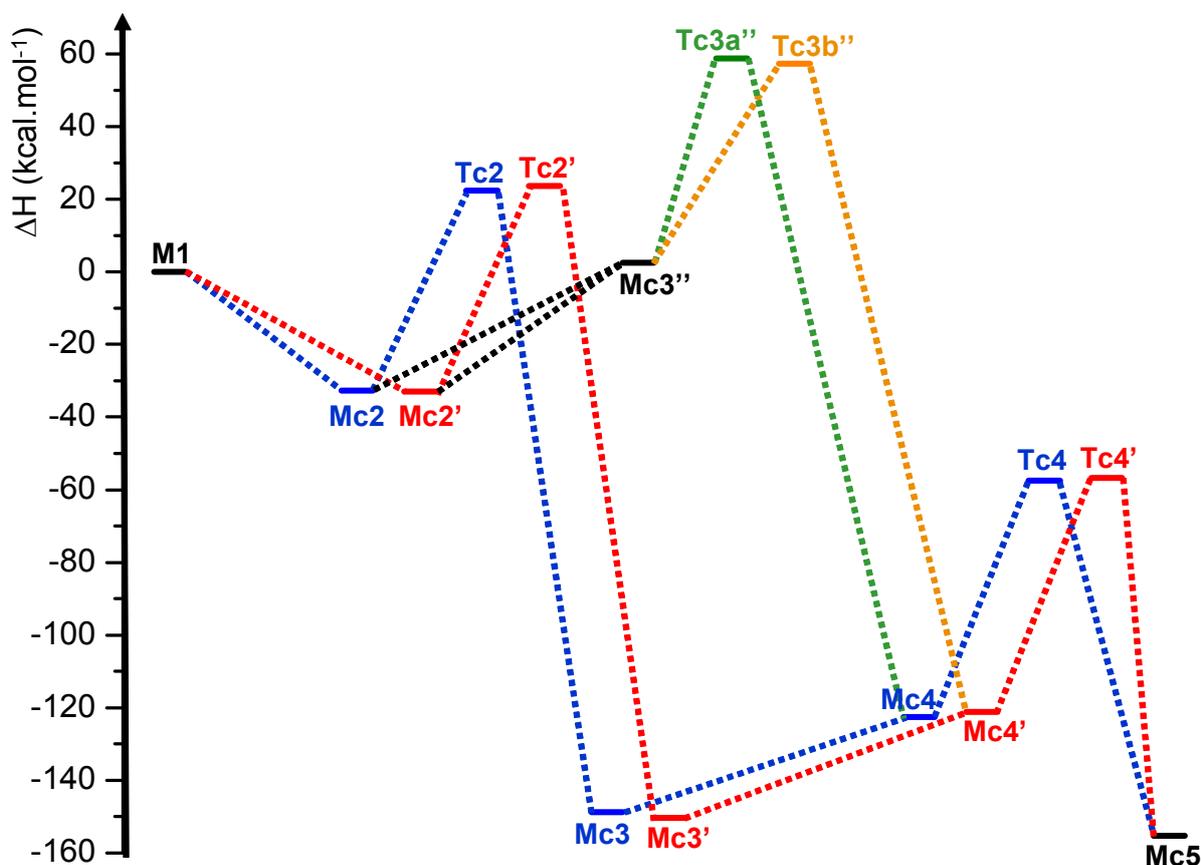


Figure 12 : Profil énergétique de la complexation d'Al(III) avec le groupement catéchol de H₃PCA : résumé des différents chemins.

Il apparaît clairement que le chemin n°1, dans lequel la première déprotonation précède la fermeture du cycle, est favorisé énergétiquement. En effet, si l'on compare les barrières d'énergies de ces deux chemins, on constate que, à partir du minimum commun Mc2 (ou Mc2'), le chemin n°1 présente une barrière de 55,1 kcal.mol⁻¹ pour atteindre l'état de transition Tc2 (56,5 kcal.mol⁻¹ pour Mc2'-Tc2'), suivi d'une étape fortement exothermique (plus de 170 kcal.mol⁻¹) et de la fermeture du cycle. Le chemin n°2, quant à lui, nécessite de franchir une barrière qui est la somme de deux étapes endothermiques, à savoir la fermeture du cycle et la déprotonation, pour une hauteur totale de 91,3 kcal.mol⁻¹ pour Mc2 - Tc3a'' (90,2 kcal.mol⁻¹ pour Mc2' - Tc3b''). Ainsi, sans ambiguïté, le chemin n°1 est le plus favorable.

Dans le chemin n°1, l'attaque des deux atomes d'oxygènes (O8 et O9) est quasi identique d'un point de vue énergétique, mais on peut noter une légère préférence pour l'atome O8. En effet les minima Mc2' et Mc3' sont plus stable de 0,3 et 1,6 kcal.mol⁻¹ que les minima Mc2 et Mc3. Toutefois, on peut noter que pour atteindre le chélate totalement déprotoné, les barrières correspondant à une attaque sur O9 sont légèrement plus faibles en énergie que celles calculées pour l'attaque sur O8. Cependant, les faibles différences d'énergies ne permettent pas d'exclure totalement l'un ou l'autre de ces chemins et les deux mécanismes, consistant en l'attaque sur O8 ou O9, peuvent coexister.

d) Comparaison des chemins

Quel que soit le site étudié, les chemins précédents montrent que la formation d'un chélate dont le site est totalement déprotoné est favorisée. Une meilleure compréhension de la régiosélectivité de la réaction de complexation d'Al(III) peut être obtenue par comparaison des chemins réactionnels conduisant à la formation d'un chélate avec les fonctions acide carboxylique et catéchol. Pour cette dernière, dans un souci de clarté, seul le chemin décrivant l'attaque du métal sur l'oxygène O9 sera considéré, tout en sachant que les mêmes conclusions peuvent être tirées en considérant l'attaque sur O8. Les chemins et les barrières d'énergie des deux réactions de complexation sont résumés sur la figure 13. Dans les deux cas, l'étape limitante implique une déprotonation et la fermeture du cycle.

Dans un premier temps, la comparaison des énergies impliquées dans l'attaque métallique montre que, bien qu'elle soit stabilisante dans les deux cas, cette étape est favorable à une complexation sur la fonction acide carboxylique : Ma2 se trouve 32,8 kcal.mol⁻¹ en dessous de Mc2. Toutefois, l'étape suivante est endothermique et l'énergie nécessaire pour franchir cette barrière est nettement plus faible dans le cas de la complexation sur le catéchol (55,1 kcal.mol⁻¹) que sur la fonction acide (100,8 kcal.mol⁻¹). Ceci permet de trancher clairement en faveur de la complexation sur la fonction catéchol. On peut souligner par ailleurs, que l'étape de fermeture du cycle suivie de la déprotonation, est plus coûteuse en énergie pour le site acide (100,8 kcal.mol⁻¹ entre Ma2 et Ta3) que pour le site catéchol (91,3 kcal.mol⁻¹ entre Mc3 et Tc4).

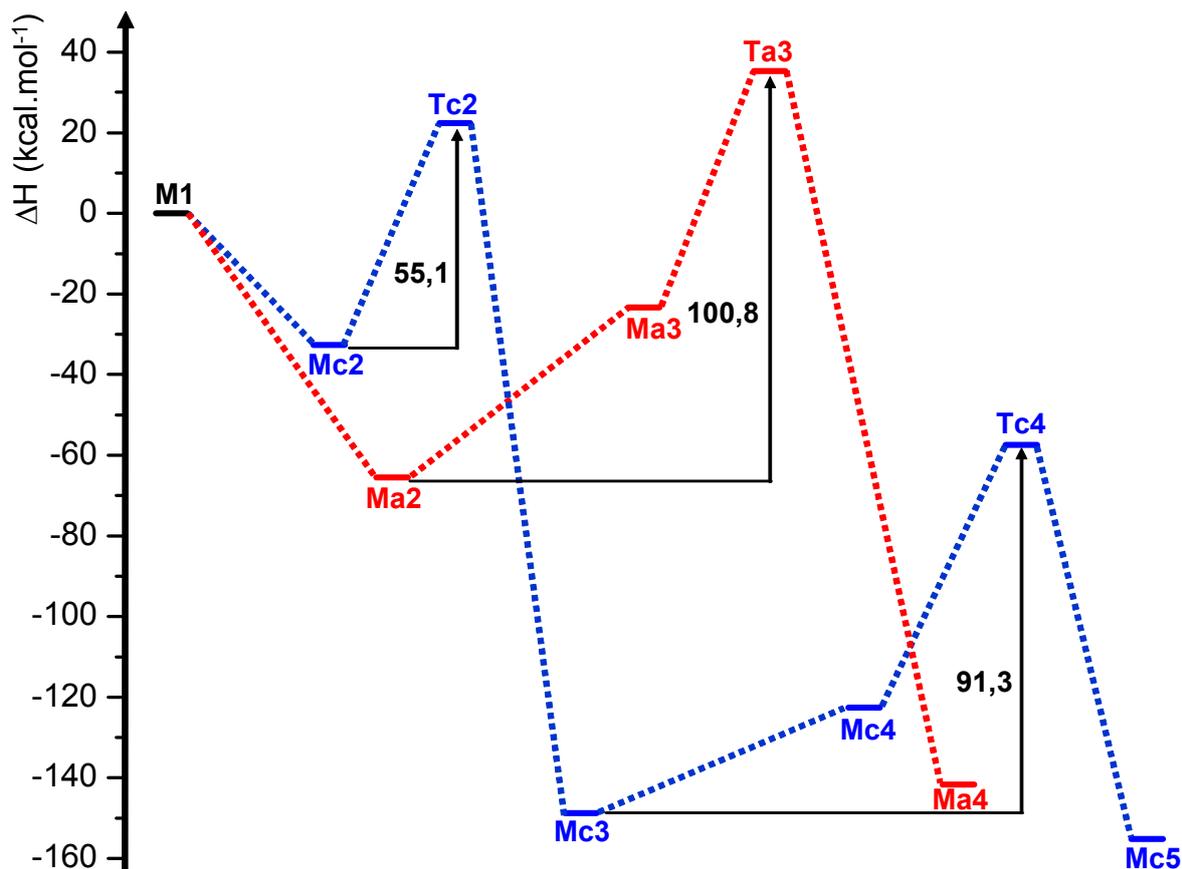


Figure 13 : Comparaison des profils énergétiques des mécanismes de complexation : chélation avec la fonction acide carboxylique et chélation avec la fonction catéchol (chemin le plus probable)

Seules les valeurs de ΔH ont été commentées, mais les mêmes conclusions découlent de l'examen des énergies libres de Gibbs (reportées dans les tableaux 2 et 3). La hauteur de la barrière correspondant à la première déprotonation dans le chemin de complexation sur la fonction catéchol est la même quelle que soit l'énergie considérée ($\Delta H = 55,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta G = 55,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ entre Mc2 et Tc2). Dans le cas de la fermeture du cycle suivie d'une déprotonation, pour les deux sites, la hauteur de barrière est plus faible de $\sim 10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ lorsque l'on considère les ΔG au lieu des ΔH , mais l'écart énergétique entre les deux chemins reste à peu près constant (moins de $0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ de différence).

Les chemins ont été recalculés en "single point" avec la base 6-311+G(d,p), et les résultats sont reportés dans les tableaux 2 et 3. On peut remarquer que la différence entre les énergies relatives calculées dans les deux bases est faible, et que les tendances, ainsi que l'allure des profils énergétiques sont les mêmes. Les conclusions pouvant être tirées de l'examen de ces résultats sont les mêmes que celles proposées à partir des calculs réalisés

dans la base 6-31G(d,p). Par exemple, les barrières calculées en 6-311+G(d,p) valent 55,6 et 87,0 kcal.mol⁻¹ (dans l'ordre où elles sont présentées figure 13) pour la complexation sur la fonction catéchol, et 97,0 kcal.mol⁻¹ pour la complexation sur la fonction acide. Ainsi, les améliorations apportées par l'utilisation d'une base plus étendue ne sont pas réellement significatives, et nous pouvons conclure que la base 6-31G(d,p) est suffisante à la présente étude, dans la mesure où elle produit des résultats comparables à ceux obtenus dans une base plus grande tout en étant moins « gourmande » en temps de calcul, en particulier pour les états de transitions.

Pour conclure, la comparaison des chemins montre que la fixation d'Al(III) avec une molécule d'acide protocatéchuique totalement protonée a lieu sur la fonction catéchol, en mode bidentate avec une double déprotonation du site [29]. Ce résultat est parfaitement en accord avec celui obtenu par simple comparaison du spectre électronique expérimental aux spectres théoriques. Ainsi le fait que deux stratégies très différentes, l'une combinant expérimentation et calculs de chimie quantique, l'autre purement théorique, aboutissent aux mêmes conclusions permet de valider les deux méthodes. D'une part, l'utilisation conjointe de la spectroscopie UV-visible et de la TD-DFT (avec effets de solvant) permet d'identifier le complexe formé et d'obtenir une information structurale fiable sur le site impliqué. D'autre part, même si les énergies calculées dans les chemins réactionnels doivent être considérées avec beaucoup de précautions, dans la mesure où les calculs ont été effectués dans le vide, les profils obtenus semblent réalistes puisqu'ils donnent des résultats cohérents. Pour ces raisons, ces deux stratégies ont été utilisées, dans les mêmes conditions, dans la suite de ce travail.

III Complexation d'Al(III) par H₂PCA⁻

Il a été montré dans l'étude de la complexation d'Al(III) par H₃PCA que les étapes de déprotonation jouent un rôle déterminant dans le mécanisme réactionnel, on peut donc s'attendre à ce que ce mécanisme soit affecté par un changement d'état de protonation de l'un ou l'autre des sites de complexation.

1) Suivi de la complexation par spectroscopie UV-Visible

La complexation du chlorure d'aluminium par H₂PCA⁻ en solution aqueuse à pH = 6,5 a été suivie par spectroscopie d'absorption électronique dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées lors de la complexation avec H₃PCA. Le faisceau de spectres, pour des rapports molaires R allant de 0 à 10, est montré sur la figure 14.

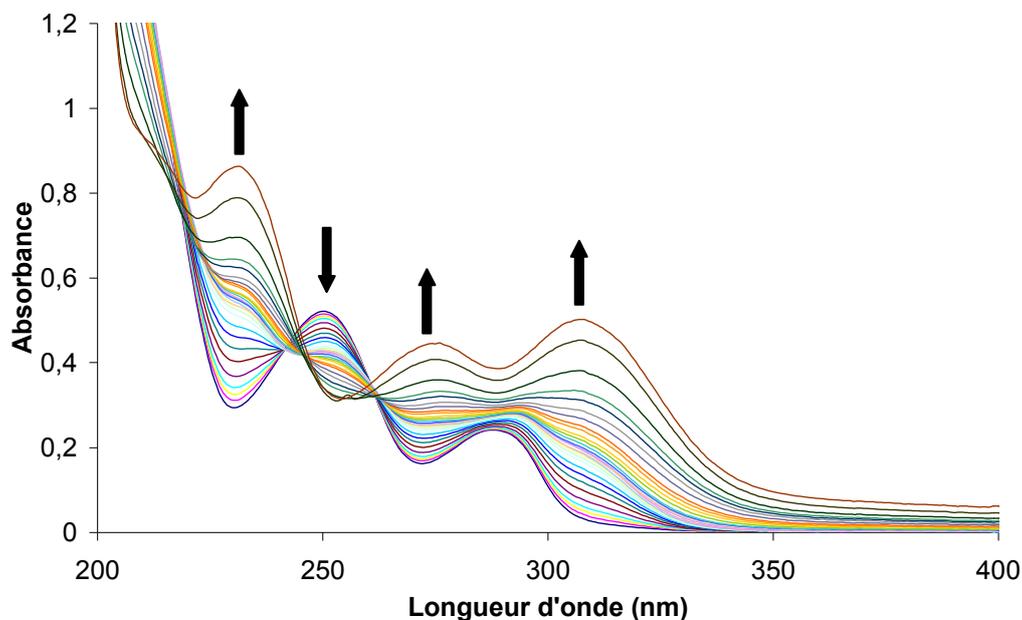


Figure 14 : Évolution du spectre d'absorption UV-Visible de H₂PCA⁻ ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), lors de la complexation de Al(III) dans l'eau à pH = 6,5 pour des rapports molaires allant de 0 à 10.

L'addition d'ion aluminium à une solution aqueuse de H₂PCA⁻ à pH = 6,5 montre une évolution très nette de l'intensité et des longueurs d'onde d'absorption. Comme dans le cas de la complexation en milieu fortement acide, on observe un effet bathochrome de la bande d'absorption aux grandes longueurs d'onde, mais dans ce cas la complexation est beaucoup plus aisée. L'amplitude du déplacement vers les grandes longueurs d'onde induit par la complexation est de 20 nm contre 8 nm à pH = 3,5. La présence simultanée de points isobestiques jusqu'à un rapport molaire R = 4 indique la formation d'un seul complexe.

Pour des rapports plus importants, un fond continu apparaît sur l'ensemble du spectre qui peut être expliqué par un phénomène de diffusion provoqué par un début de précipitation. Les concentrations en Al(III) étant trop faibles pour atteindre la solubilité d'Al(OH)₃, l'hypothèse de la formation d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium peut être exclue. Il peut donc s'agir de la précipitation du complexe qui aurait une solubilité plus faible que celle du ligand libre en solution aqueuse. Dans le traitement numérique du faisceau de spectres, ce fond continu a été pris en considération. La méthode des rapports molaires appliquée à différentes longueurs d'onde montre la formation d'un complexe de stœchiométrie 1 : 1 (courbe non représentée). Le traitement des spectres par méthode chimométrique a permis de calculer la constante de stabilité $\log\beta_{1:1} = 4,3 \pm 0,1$ correspondant à l'équilibre $Al + L \leftrightarrow AlL$. La comparaison de cette valeur à celle obtenue pour le complexe de même stœchiométrie à pH = 3,5 ($\log\beta[Al(H_2O)_4(HPCA)]^+ = 2,3 \pm 0,2$), confirme le fait que la complexation est plus aisée avec l'augmentation du pH.

Les spectres d'absorption des espèces pures H₂PCA⁻ et du complexe (Cplx), obtenus à partir du faisceau de spectres expérimentaux au moyen des méthodes chimométriques sont présentés dans la figure 15a, tandis que le profil d'évolution des concentrations de ces différentes espèces au cours du dosage est présenté figure 15b.

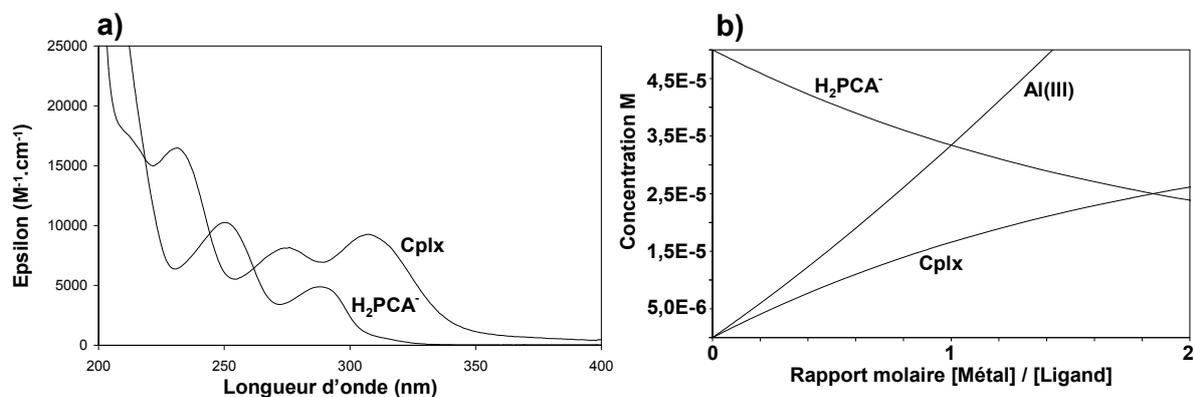


Figure 15 : a) spectres d'absorption UV-Visible des espèces pures présentes en solution durant la complexation. b) évolution de la concentration des différentes espèces au cours de l'addition de Al(III) à la solution.

Si la complexation à pH = 6,5 est plus aisée qu'à pH = 3,5, elle reste plus difficile que dans le méthanol. Le profil d'évolution des concentrations montre qu'il faut atteindre un rapport molaire de 2 pour complexer 50% du ligand en solution, alors que pour ce même rapport, presque la totalité de H₃PCA est complexé dans le méthanol. Par ailleurs, à la

différence de ce qui est observé dans le méthanol, la formation d'un complexe 2 : 1 n'est pas observée.

2) Détermination du site et du mode de complexation

Comme dans le cas de la complexation en milieu fortement acide les deux sites et modes (mono- et bi-dentate) de fixation ont été testés conduisant au calcul des transitions électroniques des complexes :

- $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPCA})]$, monodentate sur le site catéchol monodéprotoné,
- $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PCA})]^-$, bidentate sur le catéchol totalement déprotoné,
- $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{PCA})]^+$, monodentate sur l'acide déprotoné,
- $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PCA})]^+$, bidentate sur l'acide déprotoné.

Dans tous ces complexes le métal est placé dans un environnement octaédrique avec la présence d'une fonction hydroxyle dans la sphère de coordination. Ce choix est justifié d'une part, par le fait que $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ est la forme la plus réactive d'Al(III) en solution dans la gamme de pH comprise entre 5 et 7, d'autre part il a été montré que la prise en compte du complexe mono-hydroxylé était nécessaire pour décrire la complexation d'Al(III) par l'acide protocatéchuïque dans cette gamme de pH [15, 19]. Comme l'une des espèces traitées est anionique, l'ensemble des calculs a été réalisé avec la base 6-31+G(d,p); l'addition d'orbitales diffuses sur les atomes lourds servant à améliorer la description du nuage électronique plus étendu des anions. La comparaison du spectre d'absorption UV-Visible du complexe 1 : 1 avec les transitions électroniques calculées pour ces différentes possibilités de complexation est montrée sur la figure 16.

Il apparaît clairement que l'hypothèse d'une complexation avec la fonction catéchol peut être écartée (hypothèses c et d). En effet, les transitions électroniques de ces complexes sont calculées à des longueurs d'onde beaucoup trop courtes pour correspondre aux bandes d'absorption du complexe 1 : 1. Au contraire, dans le cas de la complexation avec la fonction acide en mode bidentate (hypothèse b), les transitions électroniques sont calculées à des longueurs d'onde trop grandes et de plus, aucune transition calculée ne rend compte de l'épaulement vers 210 nm observé sur le spectre expérimental. Enfin, on constate un bon accord entre le spectre d'absorption mesuré et les transitions calculées pour le complexe $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{PCA})]^+$ dans lequel H_2PCA^- est lié au métal par la fonction acide et forme un complexe monodentate (hypothèse a).

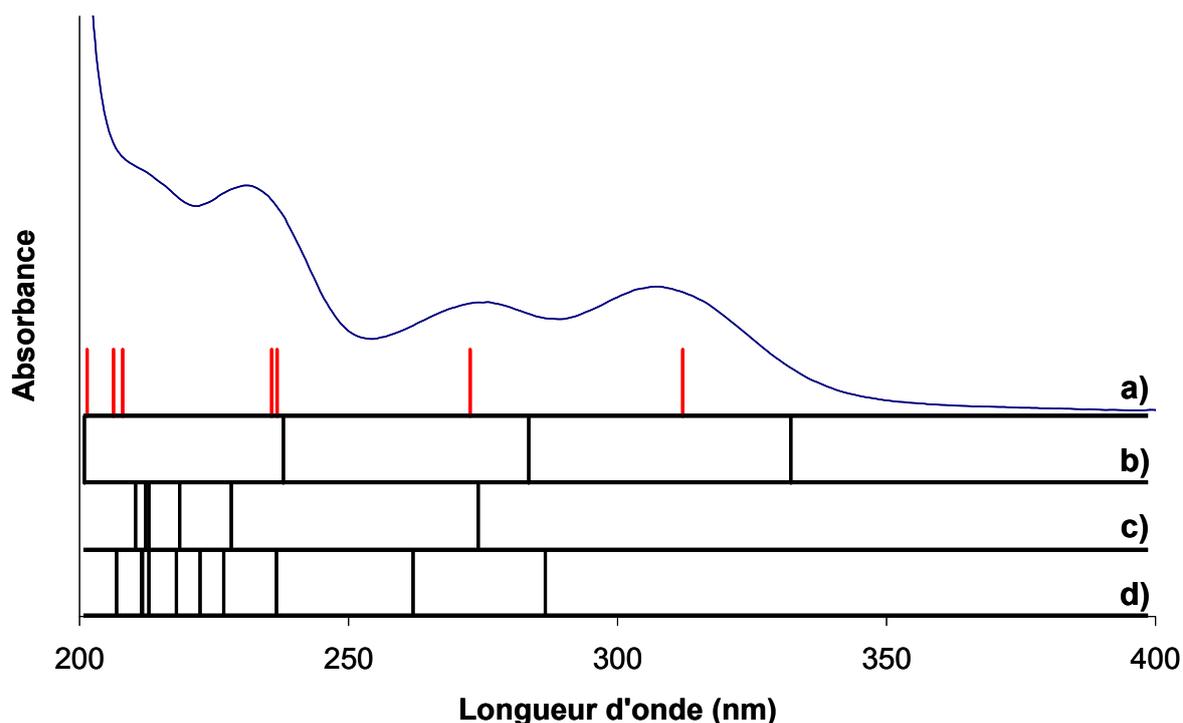


Figure 16 : Comparaison du spectre expérimental du complexe 1 : 1 obtenu à partir de méthodes chimiométriques et des transitions calculées (en VSXC/6-31+G(d,p)/IEF-PCM) pour le complexe a) en monodentate avec l'acide, b) en bidentate avec l'acide, c) en monodentate avec le catéchol et d) en bidentate avec le catéchol.

3) Interprétation du spectre électronique de $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{PCA})]^+$

Les longueurs d'onde des transitions électroniques de $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{PCA})]^+$ (reportées dans le tableau 4) sont en bon accord avec celles observées expérimentalement. L'accord est moins bon entre les forces d'oscillateur et l'absorbance, cela peut partiellement s'expliquer par le fait qu'un grand nombre de transitions ayant de faibles forces d'oscillateur (inférieures à 0,05) n'ont pas été prises en compte. En incluant leur contribution, on retrouve une précision comparable à celle obtenue en milieu fortement acide.

Exp.	Calculé			
λ (nm)	λ (nm)	f	Contribution (%)	O.M.
307	312	0,2	75	HOMO \rightarrow LUMO
274	273	0,2	63	HOMO -1 \rightarrow LUMO
231	237	0,2	46	HOMO \rightarrow LUMO +2
210	208	0,1	48 ; 45	HOMO -3 \rightarrow LUMO +1 ; HOMO -3 \rightarrow LUMO +2
	206	0,1	57	HOMO -5 \rightarrow LUMO
~200	201	0,4	60	HOMO -1 \rightarrow LUMO +2

Tableau 4 : Longueurs d'onde expérimentales et calculées (VSXC/6-31+G(d,p)) de $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{PCA})]^+$ ainsi que les OM contribuant majoritairement à chacune des transitions. f représente les forces d'oscillateur calculées.

Les orbitales de $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{PCA})]^+$ sont présentées sur la figure 17. Les orbitales HOMO et LUMO sont sensiblement identiques dans le ligand libre et le complexe. Toutefois ces deux orbitales sont stabilisées dans le complexe, avec une stabilisation accentuée pour l'orbitale LUMO. Cette réduction de l'écart énergétique entre ces deux orbitales explique l'effet bathochrome de la transition $\pi\pi^*$ observée à 307 nm. On peut noter que les orbitales LUMO +1 et HOMO -3 de l'anion ont une localisation électronique similaire respectivement aux orbitales LUMO +2 et HOMO -1 du complexe. En outre, pour le complexe, l'orbitale LUMO +1 présente une densité électronique centrée sur les molécules d'eau de la sphère de coordination du métal. Tandis que les orbitales HOMO -3 et HOMO -5 sont non liantes et localisées sur les oxygènes de la fonction acide ainsi que sur celui de l'hydroxyle lié à l'aluminium. Dans la mesure où l'hydroxyle présent dans la sphère de coordination d'Al(III) participe à certaines transitions électroniques, différentes configurations ont été envisagées en variant sa position dans la sphère de coordination du métal. Il apparaît que l'effet sur le spectre d'absorption électronique de $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{PCA})]^+$ est négligeable (de l'ordre de 3nm en valeur moyenne).

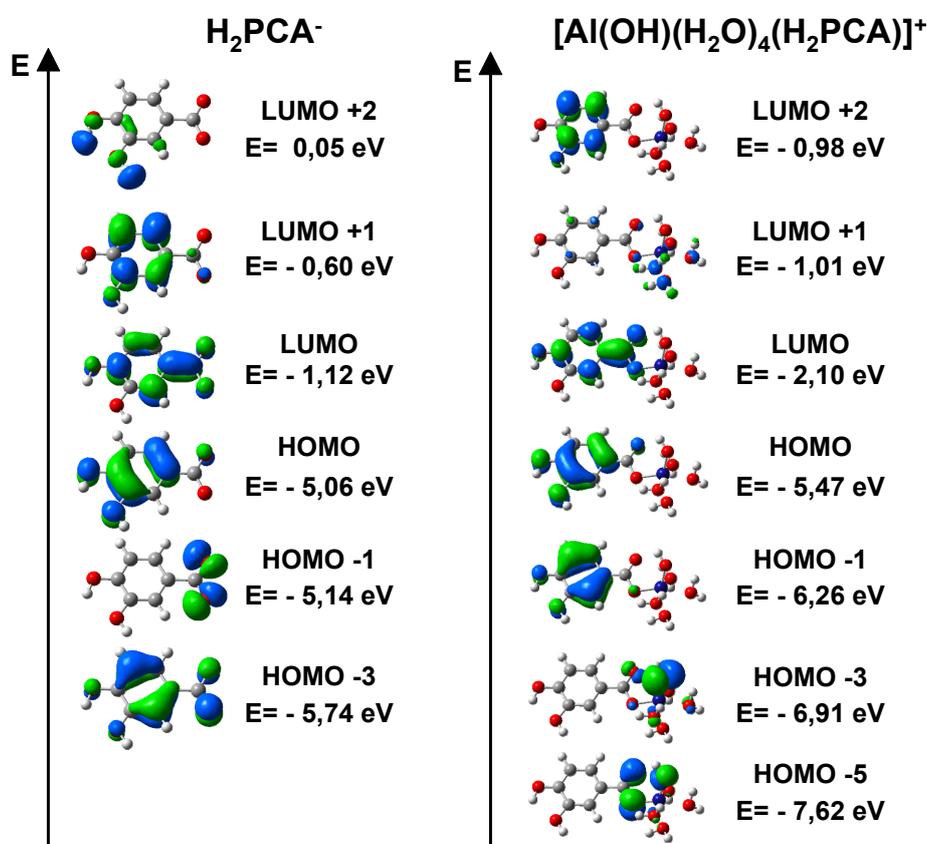


Figure 17 : Orbitales impliquées dans les transitions électroniques de $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{PCA})]^+$ ainsi que leurs énergies calculées. Comparaison avec H_2PCA^- .

4) Etude structurale du complexe $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{PCA})]^+$

Les principaux paramètres géométriques de H_2PCA^- ainsi que du complexe $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{PCA})]^+$, calculés dans l'eau sont reportés sur la figure 18. Dans un souci de clarté, les informations concernant les atomes d'hydrogène n'ont pas été reportées, de même, les molécules d'eau ainsi que l'hydroxyle entourant l'aluminium ont été retirés de la figure.

L'aluminium se fixe sur l'un des oxygènes de la fonction carboxylate et s'écarte légèrement du plan de la molécule ($\sim 10^\circ$), on observe une distance Al - O de 1,874 Å, légèrement plus longue que celles calculées pour le complexe à pH = 3,5 ($\sim 0,04$ Å), ce qui traduit une liaison plus faible du métal sur le site de fixation. De manière similaire à ce qui est observé en milieu acide, les principales perturbations induites par fixation de l'aluminium sur le ligand concernent la fonction complexante : la délocalisation électronique sur la fonction carboxylate observée pour le ligand libre est considérablement réduite dans le complexe. En effet, la longueur de liaison C7O11 (1,254 Å) diminue par rapport à celle du protocatéchuate (1,269 Å), sans pour cela atteindre le caractère double qu'elle présente dans l'acide (1,225 Å). A l'opposé, la longueur de la liaison C7O10 (1,304 Å) s'allonge (de 0,035 Å) tout en restant plus courte que la liaison simple C7O11 (1,347 Å) de H_3PCA . On peut noter par ailleurs une diminution de l'angle O11C7O10 ($2,1^\circ$) due aux interactions avec les molécules d'eau de la sphère de coordination du métal. Enfin, on constate une diminution sensible de la longueur de la liaison C1C7 (de 0,034 Å) qui traduit une augmentation de la délocalisation électronique entre le site de complexation et le cycle. Cette délocalisation reste tout de même légèrement inférieure à celle observée dans H_3PCA .

En résumé de cette première partie, nous avons montré que Al(III) est complexé par H_2PCA^- par le biais de la fonction acide et que l'espèce formée est un complexe monodentate. La fixation du métal entraîne une perturbation de la structure du site de complexation, ainsi qu'une réorganisation des orbitales du ligand avec pour conséquence une diminution de l'écart HOMO - LUMO qui contribue à l'effet bathochrome observé sur le spectre expérimental.

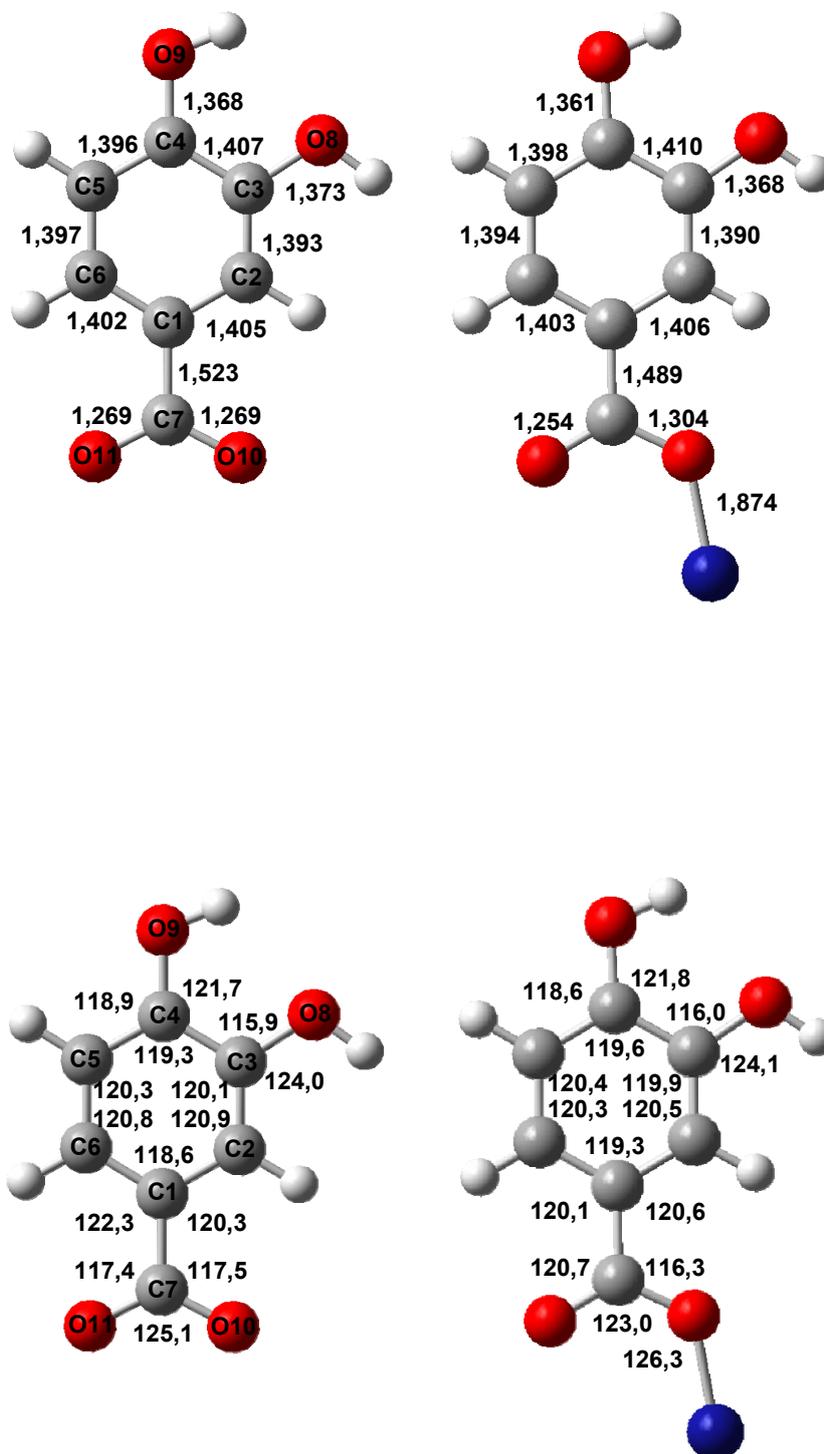


Figure 18 : Longueurs de liaisons (Å) et principaux angles (°) de H₂PCA⁻ et de [Al(OH)(H₂O)₄(H₂PCA)]⁺ calculées dans l'eau.

5) Etude du mécanisme de la complexation

La détermination de la structure du complexe que forme Al(III) avec H_2PCA^- souligne l'importance du pH sur la réaction de complexation. On a vu en effet qu'à $\text{pH} = 3,5$ le métal se fixe sur le site catéchol en bidentate, alors qu'à $\text{pH} = 6,5$ il se fixe en monodentate sur la fonction acide. Pour expliquer ce changement de comportement et comprendre la régiosélectivité de la réaction, les chemins réactionnels de complexation sur les fonctions carboxylate et catéchol de H_2PCA^- ont été calculés.

a) Construction des chemins réactionnels

Les profils énergétiques des réactions de complexation sur les deux sites de fixation de H_2PCA^- ont été calculés dans les mêmes conditions que ceux réalisés à $\text{pH} = 3,5$. Toutefois, certains intermédiaires étant chargés négativement, le jeu de fonctions de base employé a été augmenté de fonctions diffuses sur les atomes lourds.

Les tableaux 6 et 7 reportent les formules, enthalpies et énergies libres de Gibbs (calculées en B3LYP/6-31+G(d,p)) de toutes les espèces identifiées lors des complexations avec les fonctions carboxylate et catéchol respectivement.

b) Complexation avec la fonction carboxylate

Le profil énergétique du mécanisme de complexation, ainsi que les structures de tous les intermédiaires, sont reportés sur la figure 19. M1 représente la somme des énergies de H_2PCA^- et $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

La première étape du chemin consiste en l'attaque d'Al(III) sur O10. Ce phénomène exothermique se produit spontanément et conduit au minimum d'énergie Ma2 dans lequel le métal est fixé en mode monodentate sur la fonction acide. L'étape suivante consiste en la fermeture du cycle accompagnée du départ d'une molécule d'eau pour conserver la coordinance de l'aluminium, et conduit à la formation du minimum d'énergie Ma3. Cette étape est endothermique ($7,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$), mais l'énergie mise en jeu est nettement plus faible que dans l'étape correspondante du chemin à $\text{pH} = 3,5$, qui conduisait à la formation d'un intermédiaire dans lequel l'un des atomes d'oxygène était engagé dans trois liaisons. Au final le caractère endothermique de cette étape peut être attribué aux contraintes imposées par la fermeture d'un cycle à quatre chaînons. Dans ce minimum d'énergie, le métal se trouve dans le

plan du ligand. Les distances AlO10 et AlO11, valant respectivement 1,925 et 1,915 Å, sont supérieures (d'environ 0,07 Å) à celles observées pour le chélate sur la fonction acide (Ma4 du chemin réalisé à pH = 3,5). Cette différence peut être expliquée par la présence de l'hydroxyle dans la sphère de coordination du métal qui diminue le déficit de charge de celui-ci, avec pour conséquence d'affaiblir ses liaisons avec les autres ligands.

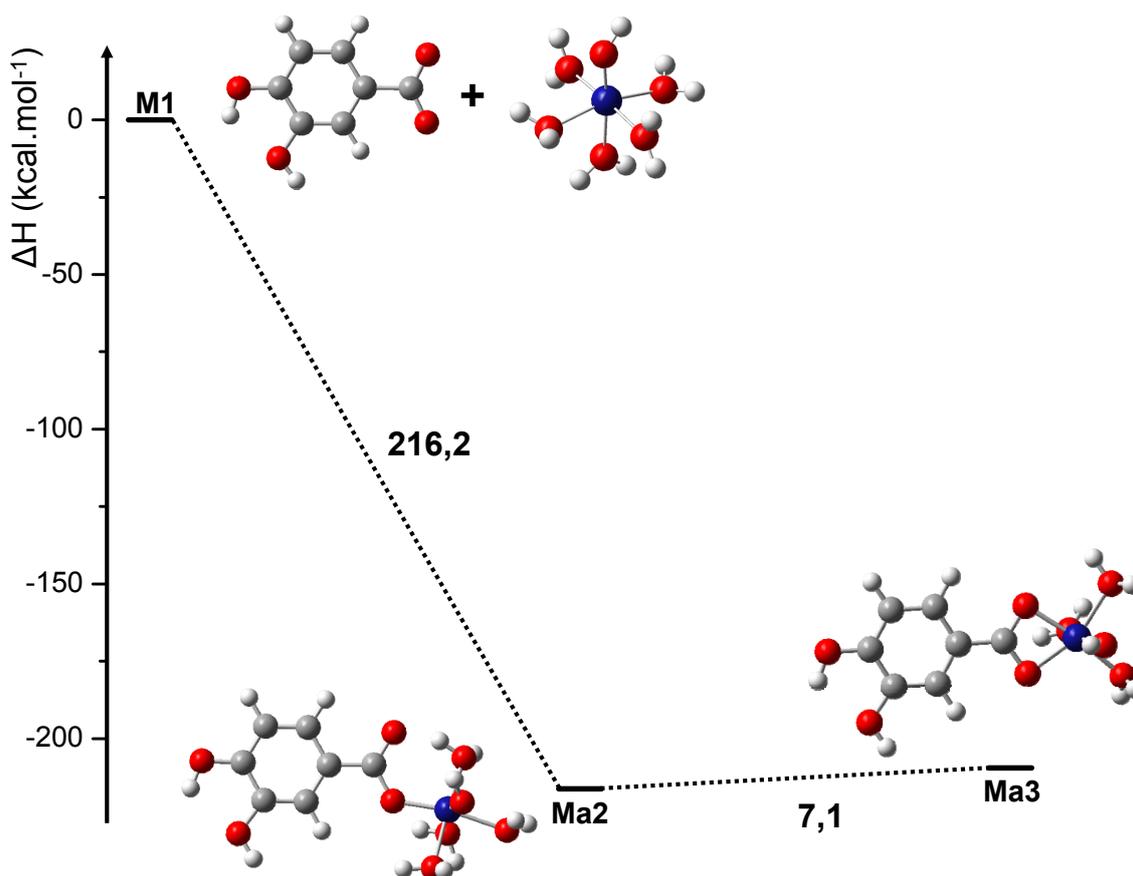


Figure 19 : Profil énergétique et structure de chacune des espèces impliquées dans le chemin de la complexation d'Al(III) avec le groupement carboxylate de H₂PCA.

L'étude du profil énergétique de cette réaction montre que la formation du complexe monodentate $[Al(OH)(H_2O)_4(H_2PCA)]^+$ (Ma2) est fortement stabilisante. Le processus de chélation, donnant $[Al(OH)(H_2O)_3(H_2PCA)]^+$, nécessite un faible apport d'énergie. Toutefois la différence d'énergie entre ces deux espèces complexées est faible (~ 7 kcal.mol⁻¹), et ne permet pas d'exclure totalement la formation du chélate.

c) Complexation avec la fonction catéchol

Le profil énergétique du mécanisme de complexation ainsi que les structures de tous les intermédiaires sont reportés sur la figure 20. Il a été montré dans le cas de la complexation à pH = 3,5 que les chemins construits à partir d'une attaque métallique sur O8 et O9 sont équivalents, c'est la raison pour laquelle, dans la construction du chemin de complexation à pH = 6,5, seul l'un de ces deux chemins a été reporté. Le point de départ est le même que dans le cas de la complexation sur la fonction acide (M1), mais cette fois l'attaque a lieu sur l'oxygène O8 du catéchol. La réaction est exothermique ($127,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et spontanée. Elle conduit à la formation d'un minimum d'énergie (Mc2) dans lequel le métal est lié à l'atome O8 (la distance AlO8 vaut $1,929 \text{ \AA}$) qui participe à trois liaisons. L'aluminium sort fortement du plan du ligand (65°) de même que H13 (68°), qui s'oriente dans la direction opposée à celle du métal, brisant ainsi la liaison hydrogène intramoléculaire du groupement catéchol. Comme dans la complexation à pH = 3,5, deux chemins ont été envisagés pour fermer le cycle à partir du minimum Mc2, selon que la déprotonation a lieu avant (chemin n°1, figure 20) ou après la fermeture du cycle (chemin n°2, figure 21).

Dans le premier chemin, pour former le complexe monodentate (Mc3), il est nécessaire de franchir une barrière d'énergie ($54,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) correspondant à la déprotonation de l'hydroxyle O8H13. Dans l'état de transition associé à cette barrière (Tc2), la longueur de la coordonnée de réaction O8-H13 est de $1,679 \text{ \AA}$. Passé ce maximum local d'énergie, la déprotonation est un processus exothermique, mais à la différence de l'étape analogue dans le chemin en milieu fortement acide, la stabilisation est très faible ($18,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Dans le complexe monodentate $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPCA})]$, le métal est toujours hors du plan du ligand ($\sim 60^\circ$), et la distance AlO8 passe de $1,929$ (dans Mc2) à $1,776 \text{ \AA}$. La fermeture du cycle à cinq chaînons C3O8AlO9C4 conduit au minimum d'énergie Mc4 dans lequel le métal ne sort que légèrement du plan du ligand ($\sim 10^\circ$) et possède des longueurs de liaisons AlO8 et AlO9 valant respectivement $1,781$ et $1,982 \text{ \AA}$. Ces longueurs sont différentes du fait de la présence du proton sur O9 qui est lui aussi hors du plan du ligand, orienté à l'opposé du métal. Cette étape est endothermique ($13,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$), mais nécessite une quantité d'énergie deux fois moins importante que lorsque la fonction acide est protonée. Ce phénomène peut, de nouveau, être en partie expliqué par la présence de l'hydroxyle dans la sphère de coordination du métal qui affaiblit ses liaisons avec les autres ligands.

Espèce	Formule	ΔH		ΔG		Coordonnée de réaction
		6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)	
M1	$H_2PCA + [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	0,00	0,00	0,00	0,00	
Ma2	$[Al(OH)(H_2O)_4(H_2PCA)]^+ + H_2O$	-216,24	-213,05	-213,05	-213,05	
Ma3	$[Al(OH)(H_2O)_3(H_2PCA)]^+ + 2 H_2O$	-209,13	-217,27	-217,27	-217,27	

Tableau 6 : Formules, ΔH et ΔG (en kcal.mol⁻¹) calculées par rapport aux réactifs, pour les différentes espèces impliquées dans le chemin de la complexation de Al(III) avec le groupement carboxylate de H₂PCA :

Espèce	Formule	ΔH		ΔG		Coordonnée de réaction
		6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)	
M1	$H_2PCA + [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	0,00	0,00	0,00	0,00	
Mc2	$[Al(OH)(H_2O)_4(H_2PCA)]^+ + H_2O$	-127,17	-125,13	-125,13	-125,13	
Tc2	$[Al(OH)(H_2O)_4(HPCA)]^{---} H^+ + H_2O$	-73,18	-70,87	-70,87	-70,87	O8---H13 = 1,679 Å
Mc3	$[Al(OH)(H_2O)_4(HPCA)] + H_3O^+$	-91,71	-89,60	-89,60	-89,60	
Mc3'	$[Al(OH)(H_2O)_3(H_2PCA)]^+ + 2 H_2O$	-110,76	-119,58	-119,58	-119,58	
Tc3'	$[Al(OH)(H_2O)_3(HPCA)]^{---} H^+ + 2 H_2O$	-49,33	-57,06	-57,06	-57,06	O8---H13 = 1,687 Å
Mc4	$[Al(OH)(H_2O)_3(HPCA)] + H_3O^+ + H_2O$	-78,20	-86,51	-86,51	-86,51	
Tc4	$[Al(OH)(H_2O)_3(PCA)]^{---} H^+ + H_2O + H_3O^+$	-9,98	-18,43	-18,43	-18,43	O9---H14 = 1,843 Å
Mc5	$[Al(OH)(H_2O)_3(PCA)]^- + 2 H_3O^+$	38,53	29,31	29,31	29,31	

Tableau 7 : Formules, ΔH et ΔG (en kcal.mol⁻¹) calculées par rapport aux réactifs, pour les différentes espèces impliquées dans le chemin de la complexation de Al(III) avec le groupement catéchol de H₂PCA :

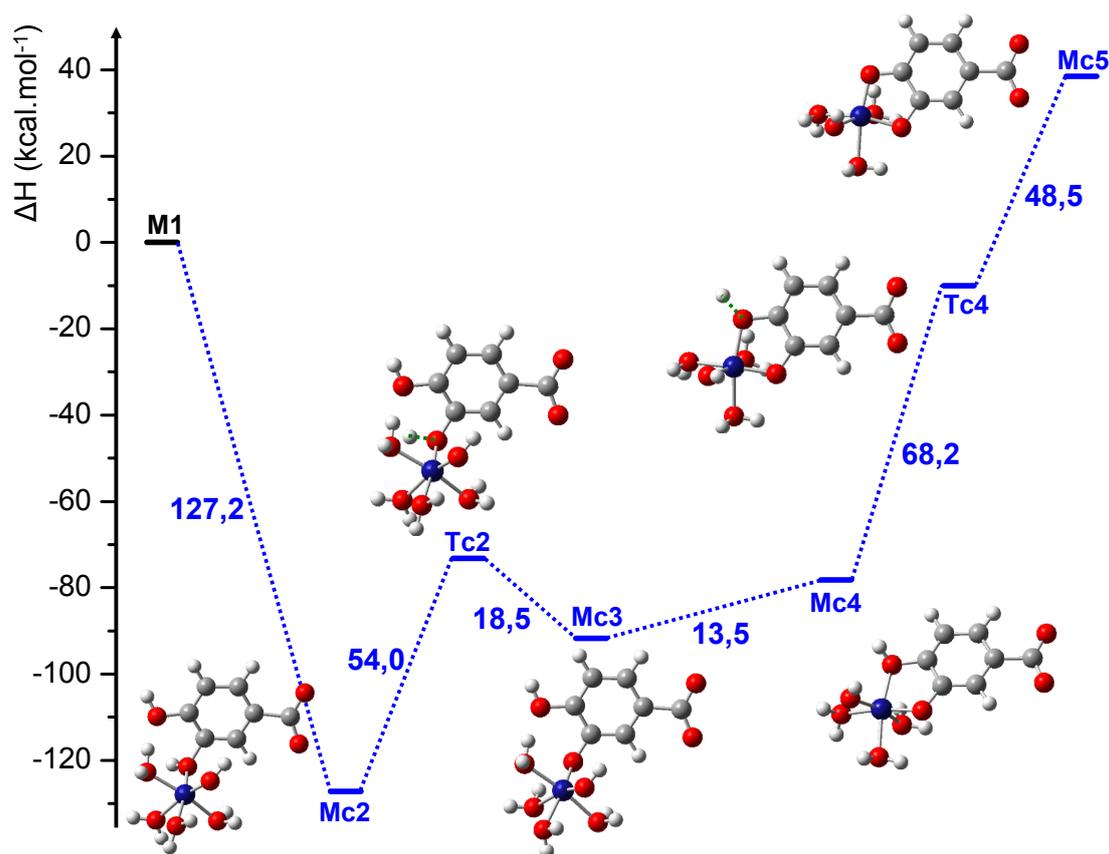


Figure 20 : Profil énergétique et structure de chacune des espèces impliquées dans le chemin de la complexation d'Al(III) avec le groupement catéchol de H₂PCA⁻ : formation du complexe monodentate suivie de la fermeture du cycle.

Dans le second chemin, représenté sur la figure 21, la fermeture directe du cycle, accompagnée du départ d'une molécule d'eau, à partir de Mc2 conduit au minimum d'énergie Mc3'. Cette étape est endothermique (16,4 kcal.mol⁻¹). Dans ce minimum le métal est chélaté par la fonction catéchol totalement protonée et se situe hors du plan du ligand (~15°), orienté à l'opposé des atomes H13 et H14. Les longueurs des liaisons AlO8 et AlO9 valent respectivement 1,929 et 1,971 Å. Cette différence de longueur peut être reliée aux différences d'environnements des oxygènes du ligand. La perte de l'atome H13 est caractérisée par l'état de transition Tc3', dans lequel la longueur de la coordonnée de réaction O8H13 de 1,687 Å est très proche de celle observée pour Tc2. Pour pouvoir réaliser cette étape de déprotonation, il faut franchir une barrière d'énergie de 61,4 kcal.mol⁻¹ (de Mc3' à Tc3'), tandis que la réalisation de la déprotonation (de Tc3' à Mc4) est une étape exothermique stabilisant le complexe de 28,9 kcal.mol⁻¹.

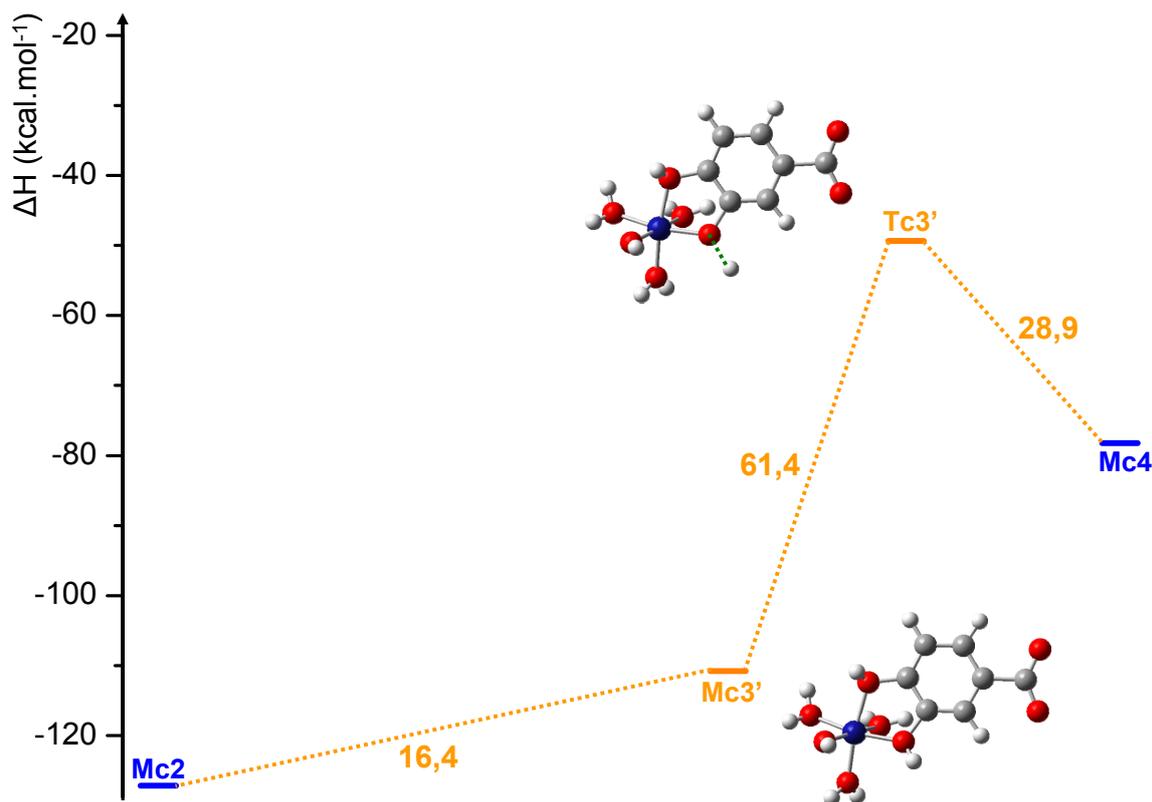


Figure 21 : Profil énergétique et structure de chacune des espèces impliquées dans le chemin de la complexation d'Al(III) avec le groupement catéchol de H_2PCA^- : formation du chélate totalement protoné (fermeture du cycle) puis première déprotonation.

A partir de Mc4 la seconde déprotonation de la fonction catéchol, montrée sur la figure 20, est commune aux deux chemins envisagés et conduit ainsi à la formation du complexe bidentate Mc5 via l'état de transition Tc4 dans lequel la longueur de la coordonnée de réaction O9H14 vaut 1,843 Å. Il faut noter que l'énergie requise pour éloigner l'atome H13 (68,2 kcal.mol⁻¹ entre Mc4 et Tc4) est inférieure à la quantité d'énergie nécessaire à la réalisation de la déprotonation complète (116,7 kcal.mol⁻¹ entre Mc4 et Mc5). Ainsi, l'état de transition Tc4 a une énergie intermédiaire entre les deux minima Mc4 et Mc5. Ce résultat surprenant laisse supposer que l'énergie de Tc4 est sous-estimée, mais il n'a pas été possible de localiser un état de transition présentant une énergie supérieure à celle de Mc5.

La comparaison des profils énergétiques des chemins 1 et 2 permet de déterminer le mécanisme de complexation le plus probable avec la fonction catéchol. Il semble évident que l'hypothèse d'une complexation en mode bidentate peut être écartée, Mc5 présentant une énergie supérieure de 38,5 kcal.mol⁻¹ à celle des réactifs. Le chemin n°1 est le plus favorable d'un point de vue énergétique pour atteindre le minimum Mc4, et ce pour les mêmes raisons

que dans le cas de la complexation en milieu fortement acide : le chemin n°1 présente une étape endothermique avec une barrière de $54,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à franchir suivie d'une étape exothermique puis d'une seconde étape endothermique pour fermer le cycle, tandis que dans le chemin n°2 les deux étapes endothermique s'enchaînent ce qui requiert de franchir une barrière de $77,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour atteindre Mc4. Il faut noter l'inversion des énergies relatives des minima Mc3 et Mc3' entre les chemins calculés à $\text{pH} = 3,5$ et $6,5$. Dans ce dernier cas, le chélate totalement protoné (Mc3') a une stabilité supérieure au complexe monodentate monodéprotoné. Toutefois ces comparaisons n'ont qu'un intérêt théorique car Mc2 est le minimum le plus stable sur le plan thermodynamique et sera l'espèce formée de manière prépondérante dans le cas d'un complexe impliquant le catéchol.

d) Comparaison des chemins

Les profils énergétiques simplifiés des chemins réactionnels impliquant les fonctions carboxylate et catéchol sont reportés sur la figure 22 (pour le catéchol, seul le chemin n°1 est représenté). D'après cette figure, la complexation d'Al(III) implique, sans ambiguïté, la fonction carboxylate. D'un point de vue énergétique, si on considère les enthalpies, le complexe monodentate est légèrement favorisé par rapport au chélate ($7,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (figure 19). Par contre, si l'on considère les énergies libres de Gibbs, la tendance est inversée et le chélate est plus stable que le complexe monodentate ($4,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Le calcul des chemins ne permet donc pas de conclure directement quant au mode de fixation d'Al(III) à ce pH. Toutefois, rappelons que la comparaison des transitions électroniques de ces deux complexes avec le spectre expérimental a permis de mettre en évidence la formation du complexe monodentate $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{PCA})]^+$. Contrairement au milieu très acide, les deux approches sont ici complémentaires pour l'obtention de l'ensemble des informations.

Si l'on compare à présent les mécanismes de complexation de l'aluminium(III) par l'acide protocatéchuique à $\text{pH} = 3,5$ à ceux obtenus à $\text{pH} = 6,5$, on constate que quelque soit le pH, l'attaque métallique est favorisée sur la fonction acide. On conçoit aisément qu'un groupement carbonyle ou carboxylate possèdent un caractère électrodonneur plus important qu'un groupement hydroxyle.

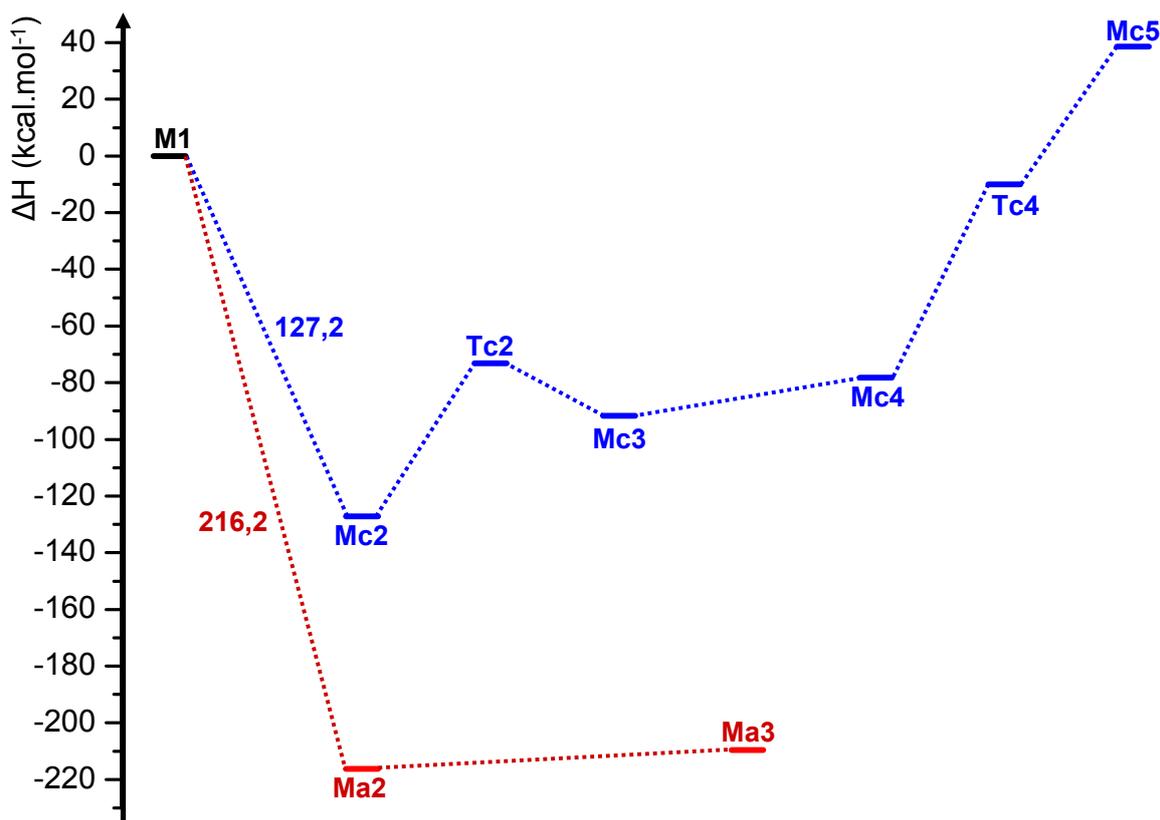


Figure 22 : Comparaison des profils énergétiques des mécanismes de complexation d'Al(III) par les fonctions carboxylate et catéchol de H₂PCA.

A pH = 3,5 le facteur qui explique que la complexation ait lieu sur la fonction catéchol est que lorsque la fonction acide est protonée, l'énergie nécessaire pour fermer le cycle à quatre chaînons et arracher le proton de l'acide, est supérieur à celle de la première déprotonation de la fonction catéchol. Le complexe monodentate sur le catéchol monodéprotoné est fortement stabilisé empêchant ainsi la réversibilité spontanée du processus. Il a donc été montré que le pouvoir complexant de la fonction catéchol vis-à-vis d'Al(III) est supérieur à celui de la fonction acide carboxylique. A pH= 6,5 les déprotonations successives de la fonction catéchol déstabilisent le complexe, l'attaque étant favorisée sur le carboxylate, la complexation a donc lieu sur celui-ci. On en déduit que le pouvoir complexant de la fonction carboxylate vis-à-vis d'Al(III) est supérieur à celui de la fonction catéchol. Ceci montre par ailleurs que le site de complexation de l'aluminium(III) est différent selon les domaines de pH étudiés. Ce résultat est surprenant dans le sens où le comportement de l'acide protocatéchuique est différent de celui de l'acide caféique qui possède pourtant les mêmes fonctions complexantes. En effet, différentes études [18, 23, 30-32] ont montrées que quelque soit l'état de protonation de la fonction acide carboxylique de l'acide caféique, l'aluminium(III) complexe en mode bidentate avec la fonction catéchol.

IV Conclusion

Dans ce chapitre, la complexation d'Al(III) par l'acide protocatéchuique a été étudiée pour deux valeurs fixées de pH (3,5 et 6,5) ; valeurs pour lesquelles le ligand présente un état de protonation de la fonction acide différent. Le suivi de la réaction de complexation par spectroscopie d'absorption électronique a montré que, quel que soit le pH, un complexe de stoechiométrie 1 : 1 est formé. Le calcul des constantes conditionnelles de stabilité montre que le complexe obtenu à pH = 6,5 est plus stable que celui obtenu à pH = 3,5. Ce résultat n'est pas surprenant et est observé pour la grande majorité des ligands. En effet une augmentation de pH favorise grandement la complexation. Le calcul des spectres par TD-DFT a permis d'identifier le site de fixation et le mode de coordination de l'ion métallique. Le résultat est plus surprenant, car rarement décrit dans la littérature, le site et le mode de fixation sont différents suivant le pH. A pH = 3,5, Al(III) se fixe sur la fonction catéchol totalement déprotonée en mode bidentate ; tandis qu'à pH = 6,5, le site carboxylate est impliqué dans la coordination d'Al(III) et un complexe monodentate est obtenu. Cependant il faut signaler que les réactifs sont différents dans les deux études (H_3PCA et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ à pH = 3,5 et H_2PCA^- et $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ à pH = 6,5). Ainsi, il faut envisager un changement du site de fixation de l'ion métallique lors d'un dosage où l'on ferait varier le pH. Ce type de comportement n'a jamais été décrit dans les articles qui traitent des dosages car il s'agit de systèmes complexes pour lesquels plusieurs formes complexées impliquant des sites différents coexistent en solution dans certaines gammes de pH.

Pour comprendre le mécanisme de complexation d'Al(III) avec l'acide protocatéchuique, les chemins réactionnels ont été calculés. Si l'on compare ces chemins calculés avec le ligand totalement protoné et monodéprotoné, on constate que quelque soit l'état de protonation du ligand, l'attaque métallique est favorisée sur la fonction acide. On conçoit aisément qu'un groupement carbonyle ou carboxylate possède un caractère électrodonneur plus important qu'un groupement hydroxyle. Lorsque la fonction acide est protonée, la complexation a lieu avec la fonction catéchol car l'énergie nécessaire pour fermer le cycle à quatre chaînons et arracher le proton de l'acide est supérieure à celle de la première déprotonation de la fonction catéchol. Il a donc été montré que le pouvoir complexant de la fonction catéchol vis-à-vis d'Al(III) est supérieur à celui de la fonction acide carboxylique. Lorsque la fonction acide est déprotonée, il n'y a pas de barrière énergétique pour la complexation sur le carboxylate ; tandis que lors d'une complexation avec le catéchol, les déprotonations successives de cette fonction déstabilisent le complexe.

Bibliographie

1. M. Aplincourt, A. Bee, C. Gerard, R.P. Hugel, R. Njomgang, et J.C. Prudhomme. *Journal of Chemical Research, Synopses*, **1987**(12): p. 398-399
2. H. Buchwald et E. Richardson. *Chemistry & Industry (London, United Kingdom)*, **1959**: p. 753
3. C. Gerard, R. Njomgang, et R.P. Hugel. *Science du Sol (1984)*, **1990**. 28(2): p. 161-174
4. M. Kamariotaki, A. Karaliota, D. Stabaki, T. Bakas, V. Papaefthymiou, S.P. Perlepes, et N. Hadjiliadis. *Transition Metal Chemistry (Dordrecht, Netherlands)*, **1994**. 19(2): p. 241-247
5. Y.-H. Li, H. Long, et F.-Q. Zhou. *Analytica Chimica Acta*, **2005**. 554(1-2): p. 86-91
6. C. Litos, V. Aletras, D. Hatzipanayioti, M. Kamariotaki, et A. Lymberopoulou-Karaliota. *Inorganica Chimica Acta*, **2007**. 360(7): p. 2321-2330
7. E. Mentasti, E. Pelizzetti, et G. Saini. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1976**. 38(4): p. 785-788
8. M. Jezowska-Bojczuk, H. Kozlowski, A. Zubor, T. Kiss, M. Branca, G. Micera, et A. Dessi. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999)*, **1990**(9): p. 2903-2907
9. V. Aletras, N. Hadjiliadis, D. Stabaki, A. Karaliota, M. Kamariotaki, I. Butler, J.C. Plakatouras, et S. Perlepes. *Polyhedron*, **1997**. 16(8): p. 1399-1402
10. A. Rossberg, M. Acker, G. Bernhard, et T. Reich. 2003, Institute of Radiochemistry, Forschungszentrum Rossendorf, Dresden, Germany. p. 31-39.
11. R. Aydin et U. Oezer. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, **2004**. 52(1): p. 33-37
12. K. Gerega, H. Kozlowski, T. Kiss, G. Micera, L. Strinna Erre, et F. Cariati. *Inorganica Chimica Acta*, **1987**. 138(1): p. 31-34
13. M. Aplincourt, A. Bee-Debras, et J.C. Prudhomme. *Science du Sol (1984)*, **1988**. 26(3): p. 157-168
14. X.-H. Guan, C. Shang, et G.-H. Chen. *Chemosphere*, **2006**. 65(11): p. 2074-2081
15. J.A. Kennedy et H.K.J. Powell. *Australian Journal of Chemistry*, **1985**. 38(5): p. 659-667
16. T. Kiss, K. Atkari, M. Jezowska-Bojczuk, et P. Decock. *Journal of Coordination Chemistry*, **1993**. 29(1-2): p. 81-96

17. A.E. Martell, R.J. Motekaitis, et R.M. Smith. *Polyhedron*, **1990**. 9(2-3): p. 171-187
18. F.J. Sikora et M.B. McBride. *Soil Science Society of America Journal*, **1990**. 54(1): p. 78-86
19. N. Turkel, M. Berker, et U. Ozer. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, **2004**. 52(8): p. 929-934
20. B. Jansen, K.G.J. Nierop, et J.M. Verstraten. *European Journal of Soil Science*, **2005**. 56(4): p. 537-550
21. F.P. Rotzinger. *Chemical Reviews*, **2005**. 105(6): p. 2003-2037
22. L. Dangleterre, *Apport des spectroscopies moléculaires à l'étude des mécanismes de fixation des ions métalliques polluants par les substances humiques. Complexation de Al(III), Pb(II) et Zn(II) par des systèmes modèles.*, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, **2007**
23. J.P. Cornard et C. Lapouge. *Journal of Physical Chemistry A*, **2004**. 108(20): p. 4470-4478
24. L. Dangleterre, J.-P. Cornard, et C. Lapouge. *Polyhedron*, **2008**. 27(6): p. 1581-1590
25. E. André, J.-P. Cornard, et C. Lapouge. *Chemical Physics Letters*, **2007**. 434(1-3): p. 155-159
26. M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, et V. Barone. *The Journal of Chemical Physics*, **2002**. 117(1): p. 43-54
27. J. Tomasi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Cappelli, et S. Corni. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2002**. 4(23): p. 5697-5712
28. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, et J.A. Pople, **2003**

29. E. Andre, C. Lapouge, et J.-P. Cornard. *Journal of Physical Chemistry A*, **2008**. 112(40): p. 9829-9834
30. M.L. Adams, B. O'sullivan, A.J. Downard, et K.J. Powell. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2002**. 47(2): p. 289-296
31. J.-P. Cornard, A. Caudron, et J.-C. Merlin. *Polyhedron*, **2006**. 25(11): p. 2215-2222
32. J.-P. Cornard et C. Lapouge. *Journal of Physical Chemistry A*, **2006**. 110(22): p. 7159-7166

***Chapitre IV : Complexation du plomb(II) par
l'acide protocatéchuique***

Chapitre IV : Complexation du plomb(II) par l'acide protocatéchuïque

I	Introduction.....	105
II	Complexation à pH = 3,5	107
	1) Suivi de la réaction de complexation par spectroscopie électronique.....	107
	2) Recherche de la structure du complexe formé.....	110
	3) Étude théorique de la réaction de complexation	113
	a) Construction des chemins réactionnels	113
	b) Description des chemins réactionnels en coordinance 4.....	115
	c) Comparaison des chemins.....	119
	d) Influence de la coordinance du plomb(II) sur le chemin réactionnel.....	120
	4) Étude électronique et structurale du complexe.....	121
III	Complexation à pH = 6,5	125
	1) Suivi de la réaction de complexation par spectroscopie UV-visible.....	125
	2) Recherche de la structure du complexe formé.....	127
	3) Étude théorique de la réaction de complexation	130
	a) Construction des chemins réactionnels	130
	b) Comparaison des chemins.....	134
	c) Effet de la solvatation.....	135
	4) Étude électronique et structurale du complexe formé.....	139
IV	Conclusion	142
	Bibliographie	144

I Introduction

Le plomb est l'un des principaux polluants de l'ère industrielle. Sa toxicité ainsi que sa persistance en font une préoccupation majeure. De nombreuses techniques ont été mises au point pour dépolluer des sols contaminés par le plomb [1-3]. Parmi celles-ci, les méthodes de phytoremédiation (c'est-à-dire de dépollution des sols via une hyper accumulation des métaux dans les plantes) s'intéressent aux polyphénols qui tiennent une place importante dans les mécanismes de piégeage du plomb [4-7]. En effet, le plomb immobilisé par la matière organique des sols peut être redissout au niveau des racines et transporté dans la plante où il est complexé par des polyphénols. Ainsi, l'étude de la complexation du plomb(II) par les polyphénols contribue à améliorer la compréhension des mécanismes de transport et de rétention de ce polluant.

Dans le chapitre précédent, l'étude de la complexation de l'aluminium(III) par l'acide protocatéchuïque a permis de déterminer les site et mode de fixation du métal ainsi que les mécanismes régissant la complexation. Il a notamment été montré que la nature des complexes formés dépend du pH auquel se déroule la réaction. Le plomb(II) possède des caractéristiques physico-chimiques différentes de l'aluminium(III) (rayon ionique plus grand, charge plus faible), il est donc susceptible de montrer un comportement différent de celui-ci vis-à-vis de l'acide protocatéchuïque. Le plomb(II) est connu pour former différents complexes avec des ligands possédant des fonctions carboxylate ou catéchol [8-12]. Des travaux couplant spectroscopie électronique et vibrationnelle à des calculs réalisés en DFT et TD-DFT ont suivi la complexation de Pb(II) par l'acide caféïque (qui met en compétition ces deux fonctions complexantes) à pH= 6,5 et ont mis en évidence une coordination du métal sur la fonction carboxylate [13, 14]. La complexation du plomb(II) par l'acide protocatéchuïque a, quant à elle, fait l'objet d'études réalisées en potentiométrie ainsi que par infrarouge à l'état solide [15, 16]. Il a été montré que le plomb(II) se fixait sur la fonction carboxylate probablement en mode bidentate sans que l'hypothèse d'un complexe en mode monodentate n'ait pu être écartée.

L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence la complexation de Pb(II) par l'acide protocatéchuïque, de déterminer la structure des complexes formés et d'élucider les mécanismes de complexation. Pour ce faire la réaction de complexation sera suivie par

spectroscopie d'absorption UV-visible, les spectres d'absorption seront comparés aux positions des transitions électroniques calculées en TD-DFT pour les différentes possibilités de complexation, et enfin les chemins réactionnels de complexation sur les deux sites de fixation du ligand seront comparés.

Il a été montré dans les chapitres II et III que la fonctionnelle VSXC est adaptée au calcul des transitions électroniques de H₃PCA et de son complexe avec l'aluminium. Toutefois, de précédentes études [17-19] ont conclues que la fonctionnelle VSXC n'est pas adaptée au calcul des propriétés électroniques des métaux lourds. Nous avons donc réalisé une étude préliminaire dans le but d'évaluer la capacité de VSXC à reproduire de manière correcte les transitions électroniques calculées pour le complexe du plomb. Il s'est avéré que les résultats obtenus sont aberrants (calcul de transitions électroniques dans le domaine du visible alors que les solutions sont incolores). C'est pourquoi dans ce chapitre, la fonctionnelle B3LYP est employée pour le calcul des transitions électroniques des complexes de Pb(II). Il a par ailleurs été montré dans le chapitre II que l'augmentation de la taille de la base permet d'améliorer la description des spectres d'absorption électronique, ainsi pour obtenir une description correcte des transitions électroniques des complexes du plomb(II), la base 6-311++G(d,p) est utilisée en association au pseudopotentiel de Los Alamos LanL2DZ [20] pour décrire le plomb. Lors du calcul des chemins réactionnels, des conditions de calcul analogues à celles employées pour l'étude de la complexation de l'aluminium(III) (chapitre III) sont utilisées.

II Complexation à pH = 3,5

1) Suivi de la réaction de complexation par spectroscopie électronique

La réaction de complexation du chlorure de plomb(II) par H₃PCA, dans l'eau à pH = 3,5, a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible dans les conditions expérimentales définies dans le chapitre III. Le faisceau de spectres, enregistré pour des rapports molaires R allant de 0 à 10, est montré sur la figure 1. Comme pour la complexation d'Al(III), une étude cinétique a été préalablement réalisée de manière à s'assurer que l'équilibre de complexation est atteint lors de l'enregistrement des spectres. Par ailleurs, il est important de noter qu'à la différence de l'aluminium(III), le plomb(II) absorbe dans l'UV et sa présence est caractérisée par une bande d'absorption située à 209 nm (le spectre du métal seul, à une concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ correspondant à la quantité ajoutée pour R = 10, est tracée en noir), il faudra donc tenir compte de sa contribution lors du traitement numérique des spectres. En outre, comme le faisceau de spectres sort du domaine de linéarité entre l'absorbance et la concentration pour les grands rapports molaires, seuls les spectres des rapports $0 \leq R \leq 2$ ont été exploités.

L'étude de l'évolution du spectre de l'acide protocatéchuique en fonction de la quantité de Pb(II) introduite, montre que même pour des rapports importants en métal, la première bande d'absorption du spectre de H₃PCA, située aux grandes longueurs d'onde, n'est pas modifiée. Aux longueurs d'onde plus courtes, l'apparition possible de bandes d'absorption attribuables à des espèces complexées est masquée par le signal du métal. Toutefois, il est possible de soupçonner la présence de formes complexées en notant l'augmentation de l'absorbance dans la gamme de longueurs d'onde 220-270 nm qui ne peut être expliquée par la seule somme des absorbances du métal et de H₃PCA libre.

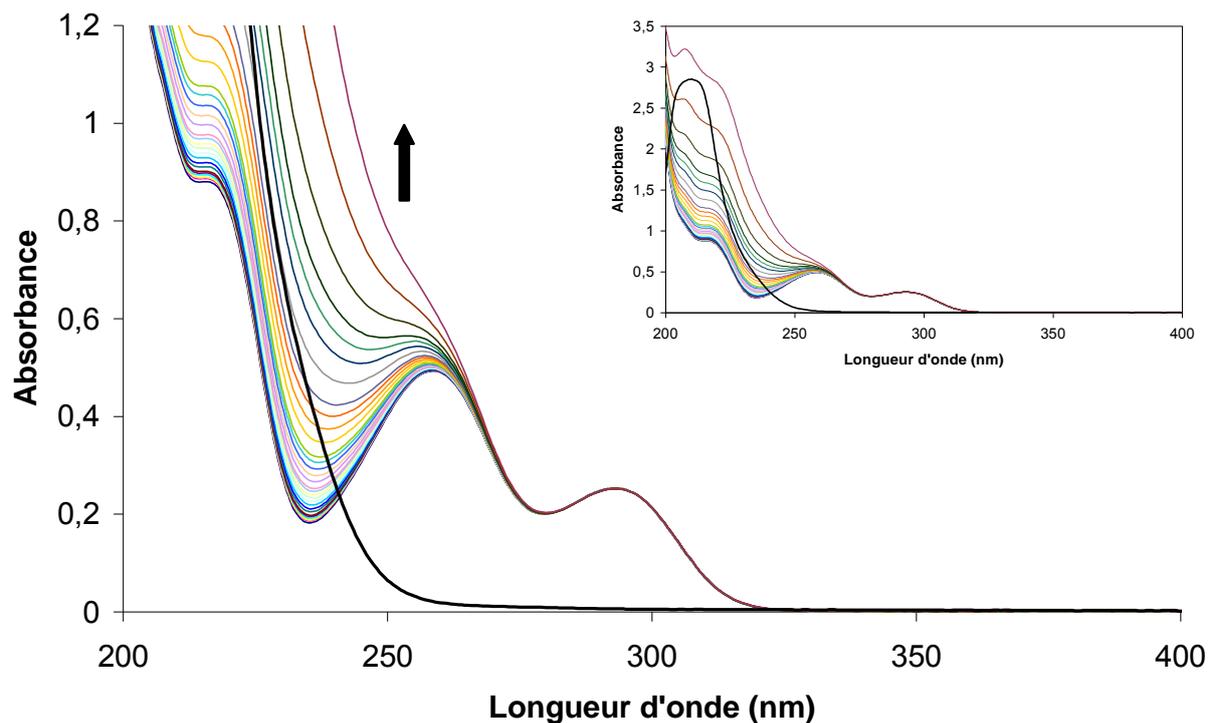


Figure 1 : Évolution du spectre d'absorption UV-visible de $\text{H}_3\text{PCA } 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, lors de la complexation de Pb(II) dans l'eau à $\text{pH} = 3,5$ pour des rapports molaires allant de 0 à 10. Le spectre de Pb(II) non complexé à $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ est tracé en noir.

Pour mettre en évidence ces complexes, la même expérience a été suivie par spectroscopie d'émission de fluorescence. En effet, même si la structure électronique du ligand est peu perturbée par la complexation (ce qui explique les faibles variations du spectre d'absorption UV-visible) la fixation du métal sur le ligand va avoir pour conséquence une variation du rendement quantique de fluorescence conduisant à une exaltation ou à une extinction (quenching) de l'intensité du signal émis.

Le faisceau de spectres d'émission de fluorescence de H_3PCA , dans l'eau à $\text{pH} = 3,5$, enregistré pour des rapports molaires croissants allant de 0 à 10, est montré dans la figure 2. La longueur d'onde d'excitation a été fixée à 245 nm de manière à se placer dans une bande d'absorption du ou des complexes formés. Le spectre d'émission de fluorescence de H_3PCA est caractérisé par une bande située à 338 nm. On note la présence vers 265 nm de la bande Raman de l'eau qui a été utilisée pour normaliser les spectres en intensité.

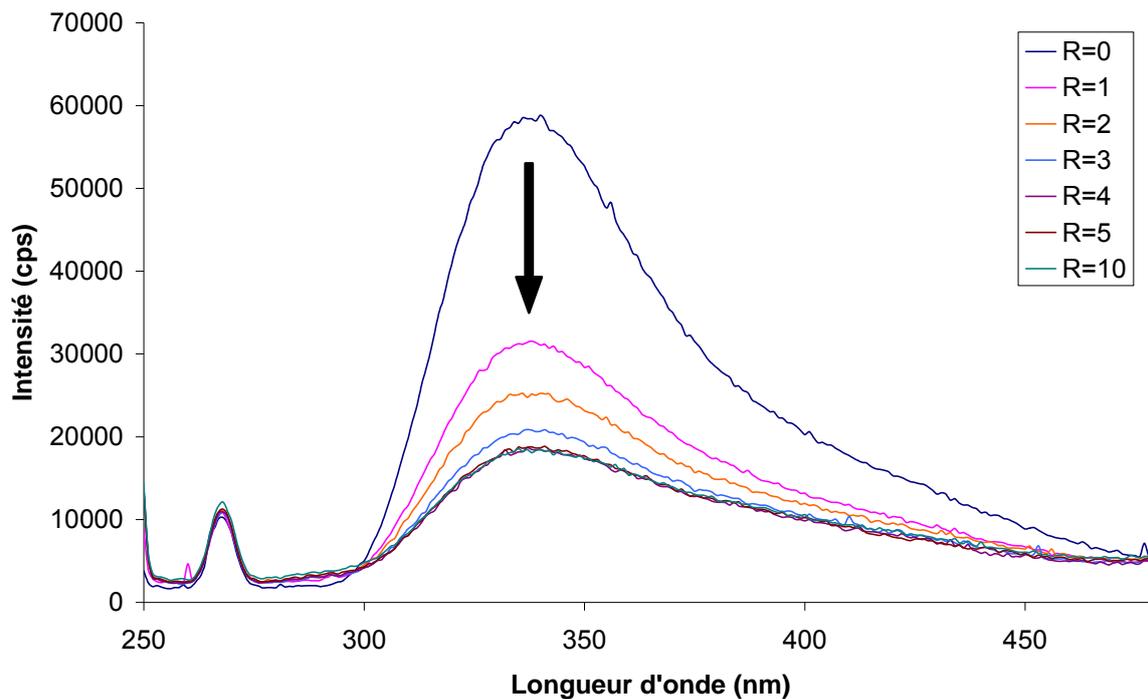


Figure 2 : Évolution du spectre d'émission de fluorescence de H₃PCA 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹ lors de la complexation de Pb(II) dans l'eau à pH = 3,5, pour des rapports molaires allant de 0 à 10 (longueur d'onde d'excitation 245 nm).

Lorsque la concentration en ion métallique augmente, on constate une diminution de l'intensité du signal de fluorescence sans pour autant observer de décalage en longueur d'onde. Cette extinction de la fluorescence met en évidence le fait que le plomb(II) complexé favorise les modes de désexcitation non radiatifs au détriment de l'émission lumineuse. Il agit donc comme inhibiteur (quencher) de fluorescence. Un tel comportement a déjà été mis en évidence dans le cas de la complexation du plomb par l'acide humique [21, 22].

Ce résultat montre que le complexe formé absorbe dans les mêmes longueurs d'ondes que le ligand libre, notamment dans le domaine des grandes longueurs d'ondes; ceci rend délicat la détermination de la stoechiométrie par la méthode des rapports molaires à partir du faisceau de spectres UV-visible. Cependant, il est possible d'appliquer cette méthode au faisceau de spectres de fluorescence : celle-ci met alors en évidence la formation d'un seul complexe de stoechiométrie 1 : 1. Il est alors possible d'ajuster le faisceau de spectres d'absorption UV-visible expérimental, en tenant compte du spectre de Pb(II) libre dans l'eau, par le biais de méthodes chimiométriques. On peut alors extraire le spectre pur du complexe (figure 3a), qui est associé à la constante de formation $\log\beta_{1:1} = 2,9 \pm 0,1$ correspondant à l'équilibre $\text{Pb} + \text{L} \leftrightarrow \text{PbL}$. Cette constante est légèrement supérieure à celle de la formation

du complexe $[Al(H_2O)_4(HPCA)]^+$ en milieu fortement acide, tout en restant faible : on note, en observant les profils de concentration des espèces présentes en solution (figure 3b), que pour un rapport molaire de 2, seul un peu moins de 10% des molécules d'acide protocatéchuique sont complexées.

Ces résultats sont comparables à l'étude potentiométrique de Khayat et al. [16] réalisée dans une gamme de pH allant de 3 à 4,5 avec des concentrations de H₃PCA et de Pb(II) environ 40 fois supérieures à celle de cette étude. Ils ont mis en évidence la formation d'un seul complexe de stoechiométrie 1 : 1 associé à une constante de formation $\log\beta_{1:1} = 2,25 \pm$

$$0,005 ; \beta_{1:1} = \frac{[PbL]}{[Pb][L]}$$

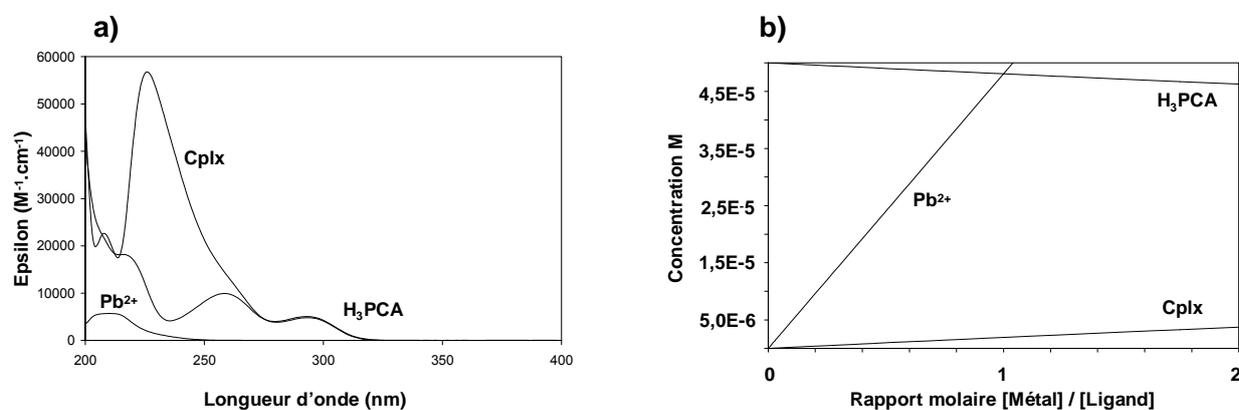


Figure 3 : a) spectres d'absorption UV-visible des espèces pures présentes en solution. b) évolution de la concentration de ces différentes espèces au cours de l'addition de Pb(II) à la solution.

2) Recherche de la structure du complexe formé

Pour déterminer la structure du complexe formé, une démarche identique à celle de l'étude de la complexation d'Al(III) a été appliquée : les transitions électroniques des complexes de Pb(II) ont été calculées en testant les deux sites de complexation ainsi que les modes de fixation du métal en mono- ou bi-dentate. Pour ce faire, il était nécessaire de connaître l'environnement du métal, or la coordinance de Pb(II) en solution aqueuse est inconnue. Si les précédents travaux réalisés sur le sujet prédisent un nombre de coordination compris entre 5 et 9 [23-26], une étude cristallographique a montré que celui-ci variait en fonction de la nature des ligands entourant le métal et a recensé des coordinances du plomb(II) allant de 2 à 10 [27]. De manière à déterminer la coordinance qu'adopte Pb(II) dans le complexe formé avec H₃PCA en solution aqueuse, pour chaque site et mode de

complexation, différents degrés de coordination du métal ont été testés. Le plomb(II) à pH = 3,5 est majoritairement présent sous la forme $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ [28]. En notant x ($2 \leq x \leq 10$) le nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination de Pb(II), les complexes suivant ont été considérés en testant la fixation du plomb(II) :

- sur le site catéchol totalement déprotoné en bidentate $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{x-2}(\text{HPCA})]$.
- sur la fonction acide déprotonée en bidentate $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{x-2}(\text{H}_2\text{PCA})]^+$.
- sur le site catéchol monodéprotoné en monodentate $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}(\text{H}_2\text{PCA})]^+$.
- sur la fonction acide protonée en monodentate $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}(\text{H}_3\text{PCA})]^{2+}$.

Lors de l'optimisation des géométries de ces complexes, il a été constaté que pour les nombres de coordination supérieurs à 5, une molécule d'eau est éjectée de la sphère de coordination du métal et celui-ci reste pentacoordiné. Un tel comportement a déjà été observé dans le cas de la complexation du plomb(II) par l'acide caféique qui possède les mêmes fonctions complexantes que l'acide protocatéchuique [14]. Par ailleurs pour tous les complexes étudiés, le plomb(II) adopte un environnement hémidirectionnel. Une telle configuration est rencontrée pour des métaux entourés par des ligands durs qui présentent des interactions attractives entre eux (ce qui est le cas de l'eau), et favorise les faibles nombres de coordination [27]. Pour ces différentes raisons, seules les transitions électroniques calculées pour des coordinations de 2 à 5 ont été reportées sur la figure 4 où elles sont comparées au spectre d'absorption UV-visible expérimental du complexe 1 : 1.

D'une manière générale, il apparaît que le degré de coordination du métal influe sur les longueurs d'onde des transitions électroniques. Notamment les spectres calculés avec une coordinance de 2 sont très différents de ceux des autres coordinances. Si l'on étudie dans un premier temps les différentes possibilités de fixation du métal sur la fonction catéchol, on constate rapidement que l'hypothèse d'une fixation du métal en mode bidentate peut être écartée. En effet, la transition de plus basse énergie, est calculée avec une longueur d'onde beaucoup trop haute quelle que soit la coordinance du métal : l'écart le plus faible entre longueur d'onde d'absorption observée et transition calculée (rencontré pour une coordinance de 4) est de 20 nm. Dans le cas d'une fixation en mode monodentate, l'hypothèse d'une coordinance 2 du métal peut être écartée. Les transitions calculées pour les degrés de coordination 3, 4 et 5 reproduisent de manière satisfaisante le spectre expérimental, et l'erreur

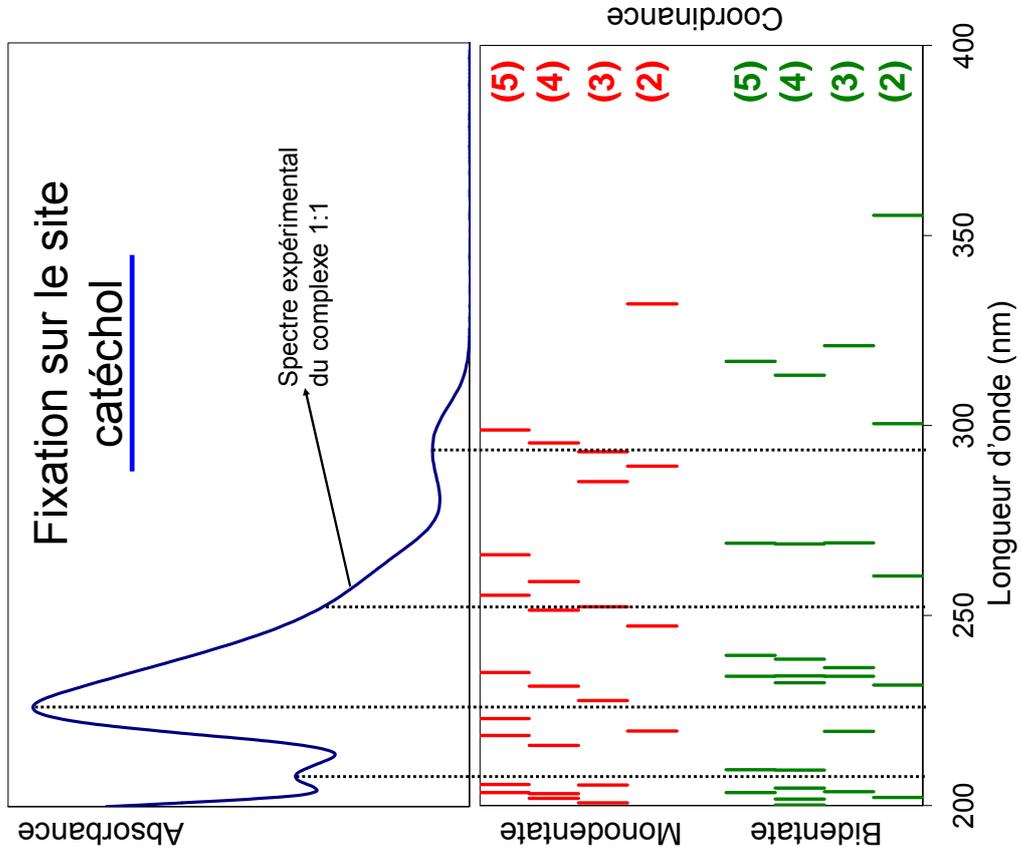
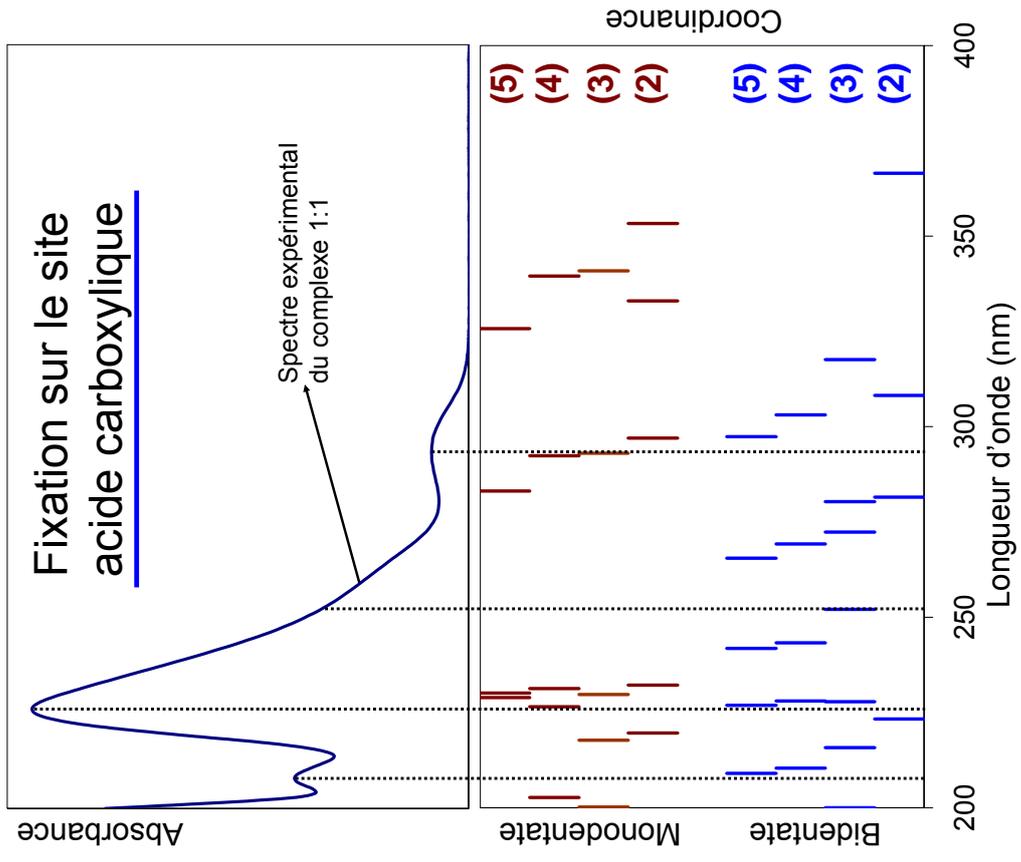


Figure 4 : comparaison du spectre du complexe 1 : 1 obtenu à partir de méthodes chimométriques et des transitions calculées (en B3LYP/6-311++G(d,p)) pour les complexes mono- et bi-dentates sur les fonctions catéchol et acide carboxylique pour des coordinances allant de 2 à 5.

de prédiction pour ces trois complexes est comparable (< 6 nm pour la transition observée à 293 nm), il n'est donc pas possible à priori de privilégier l'une de ces coordinances.

Dans le cas de la complexation avec la fonction acide, on peut rapidement écarter l'hypothèse d'une fixation du métal en mode monodentate, dans la mesure où la longueur d'onde observée à 293 nm est calculée trop haute quelle que soit la coordinance du métal (avec un écart minimal de 33 nm calculé pour la coordinance 5). En ce qui concerne la fixation du plomb(II) en mode bidentate, les coordinances 2 et 3 peuvent être écartées pour la même raison (l'écart le plus faible est observé pour la coordinance 3 et vaut 26 nm). L'accord entre spectre mesuré et transitions calculées est satisfaisant et, encore une fois, comparable pour les coordinances 4 et 5 (moins de 10 nm de différence observée pour la transition à 293 nm).

En résumé cinq structures peuvent correspondre au complexe formé : dans les trois premières Pb(II) se fixe en mode monodentate sur le site catéchol monodéprotoné avec une coordinance de 3, 4, ou 5, et dans les deux dernières Pb(II) se fixe en mode bidentate sur la fonction acide déprotonée avec une coordinance de 4 ou 5.

3) Étude théorique de la réaction de complexation

Si la comparaison des spectres d'absorption UV-visible et des transitions électroniques calculées en TD-DFT a permis d'éliminer certaines des hypothèses de complexation, cette technique n'est, à elle seule, pas suffisante pour pouvoir déterminer la structure du complexe formé. Si, dans l'hypothèse d'une coordinance 3 du métal, il n'existe qu'une seule possibilité de complexation, pour les coordinances 4 et 5 le doute subsiste entre une fixation du Pb(II) en mode monodentate sur la fonction catéchol ou en mode bidentate sur la fonction carboxylate. Pour pouvoir trancher entre ces deux espèces, il est nécessaire de comparer les profils énergétiques de complexation sur les fonctions acide carboxylique et catéchol. Ceci permettra, en outre, de mieux appréhender les mécanismes régissant la régiosélectivité de la réaction et d'étudier l'influence du degré de coordination du métal.

a) Construction des chemins réactionnels

Les profils énergétiques des réactions de complexation sur les deux sites de complexation de H₃PCA sont calculés dans les mêmes conditions que ceux réalisés pour la complexation d'Al(III) (voir chapitre III). Dans un premier temps, les mécanismes de

complexation sur les fonctions acide carboxylique et catéchol sont détaillés dans le cas du plomb(II) en coordinance 4. Les chemins réactionnels réalisés pour le Pb(II) en coordinance 5 sont ensuite présentés de manière à évaluer l'influence du degré de coordination du métal sur la complexation. Pour différencier les intermédiaires correspondant à ces différents degrés de coordination du métal, les lettres t et p sont utilisées pour désigner respectivement un métal tétra- ou penta-coordonné. Les formules ainsi que les enthalpies calculées pour toutes les espèces identifiées lors des complexations avec les fonctions acide carboxylique et catéchol sont reportées dans les tableaux 1 et 2, tandis que la numérotation des différents atomes dans l'acide protocatéchuique est rappelée figure 5.

Espèce	Formule	ΔH	Coordonnée de réaction
M1t	$H_3PCA + [Pb(H_2O)_4]^{2+}$	0,00	
Ma2t	$[Pb(H_2O)_3(H_3PCA)]^{2+} + H_2O$	-25,24	
Ma3t	$[Pb(H_2O)_2(H_3PCA)]^{2+} + 2 H_2O$	-1,96	
Ta3t	$[Pb(H_2O)_2(H_2PCA)]^+ \text{ --- } H^+ + 2 H_2O$	67,86	O11---H17 = 1,627 Å
Ma4t	$[Pb(H_2O)_2(H_2PCA)]^+ + H_3O^+ + H_2O$	-31,69	

Tableau 1 : Formules, ΔH (en kcal.mol⁻¹) calculées en B3LYP/6-31G(d,p)/LanL2DZ par rapport aux réactifs, pour les différentes espèces impliquées dans le chemin de la complexation de Pb(II) avec le groupement acide carboxylique de H₃PCA.

Espèce	Formule	ΔH	Coordonnée de réaction
M1t	$H_3PCA + [Pb(H_2O)_4]^{2+}$	0,00	
Mc2t	$[Pb(H_2O)_3(H_3PCA)]^{2+} + H_2O$	-8,37	
Tc2t	$[Pb(H_2O)_3(H_2PCA)]^+ \text{ --- } H^+ + H_2O$	52,54	O8---H13 = 1,614 Å
Mc3t	$[Pb(H_2O)_3(H_2PCA)]^+ + H_3O^+$	-37,73	
Mc3t'	$[Pb(H_2O)_2(H_3PCA)]^{2+} + 2 H_2O$	15,64	
Tc3t'	$[Pb(H_2O)_2(H_2PCA)]^+ \text{ --- } H^+ + 2 H_2O$	77,03	O8---H13 = 1,581 Å
Mc4t	$[Pb(H_2O)_2(H_2PCA)]^+ + H_3O^+ + H_2O$	-23,45	
Tc4t	$[Pb(H_2O)_2(HPCA)] \text{ --- } H^+ + H_2O + H_3O^+$	58,89	O9---H14 = 1,783 Å
Mc5t	$[Pb(H_2O)_2(HPCA)] + 2 H_3O^+$	35,26	

Tableau 2 : Formules, ΔH (en kcal.mol⁻¹) calculées en B3LYP/6-31G(d,p)/LanL2DZ par rapport aux réactifs, pour les différentes espèces impliquées dans le chemin de la complexation de Pb(II) avec le groupement catéchol de H₃PCA.

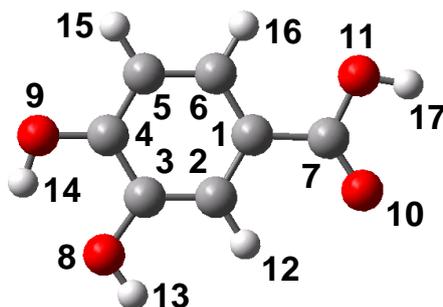


Figure 5 : Rappel de la numérotation des atomes dans H₃PCA.

b) Description des chemins réactionnels en coordinance 4

Les structures de tous les intermédiaires des mécanismes de complexation de Pb(II) par les fonctions acide carboxylique et catéchol de H₃PCA sont reportées dans la figure 6, tandis que les profils énergétiques des chemins correspondant sont présentés dans la figure 7. M1t, qui correspond aux réactifs, est défini comme niveau d'énergie de référence. L'attaque métallique peut avoir lieu sur les atomes d'oxygène O10 ou O11 de la fonction acide, ou bien sur les atomes O8 ou O9 de la fonction catéchol. Dans le cas de la fonction acide, l'oxygène du carbonyle O10 est plus susceptible de subir l'attaque du métal. Dans le cas de la fonction catéchol, l'attaque métallique a été envisagée sur les deux oxygènes du catéchol et conduit à des résultats très proches en énergie. Le plomb(II) se fixe donc indifféremment sur les deux oxygènes du catéchol. Par ailleurs, il a été montré dans le cas de la complexation d'Al(III) à pH = 3,5 (chapitre III), que les profils énergétiques de complexation, selon que l'attaque ait lieu sur O8 ou O9, sont presque identiques. Le processus de complexation est donc peu affecté par l'atome d'oxygène du site catéchol attaqué. Pour ces raisons, seul le chemin de complexation avec attaque sur O8 est présenté.

Chemin réactionnel de la complexation avec la fonction acide :

L'attaque du plomb(II) sur O10, accompagnée du départ d'une première molécule d'eau, se produit spontanément selon un processus exothermique (25,2 kcal.mol⁻¹) et conduit à la formation du complexe monodentate (Ma2t) via une rotation de l'hydroxyle O11H17 autour de la liaison C7-O11. Dans ce minimum d'énergie le groupement carboxyle (C7O10O11) sort du plan défini par le cycle benzénique (~13°) par rotation autour de la liaison C1-C7. Le plomb(II) est, quant à lui, coplanaire au cycle benzénique, et la distance Pb-O10 vaut 2,220 Å.

Le minimum d'énergie suivant (Ma3t) est atteint par fermeture du cycle à quatre chaînons C7O10PbO11 accompagnée du départ d'une molécule d'eau de la sphère de coordination du métal. Cette étape est déstabilisante (23,3 kcal.mol⁻¹). Dans ce minimum, le plomb(II) se situe dans le plan du carboxyle. La différence des longueurs de liaison PbO10 et PbO11 (valant respectivement 2,192 Å et 2,841 Å) peut s'expliquer par le fait que l'atome O11 est engagé dans trois liaisons, et donc lié plus faiblement au plomb(II).

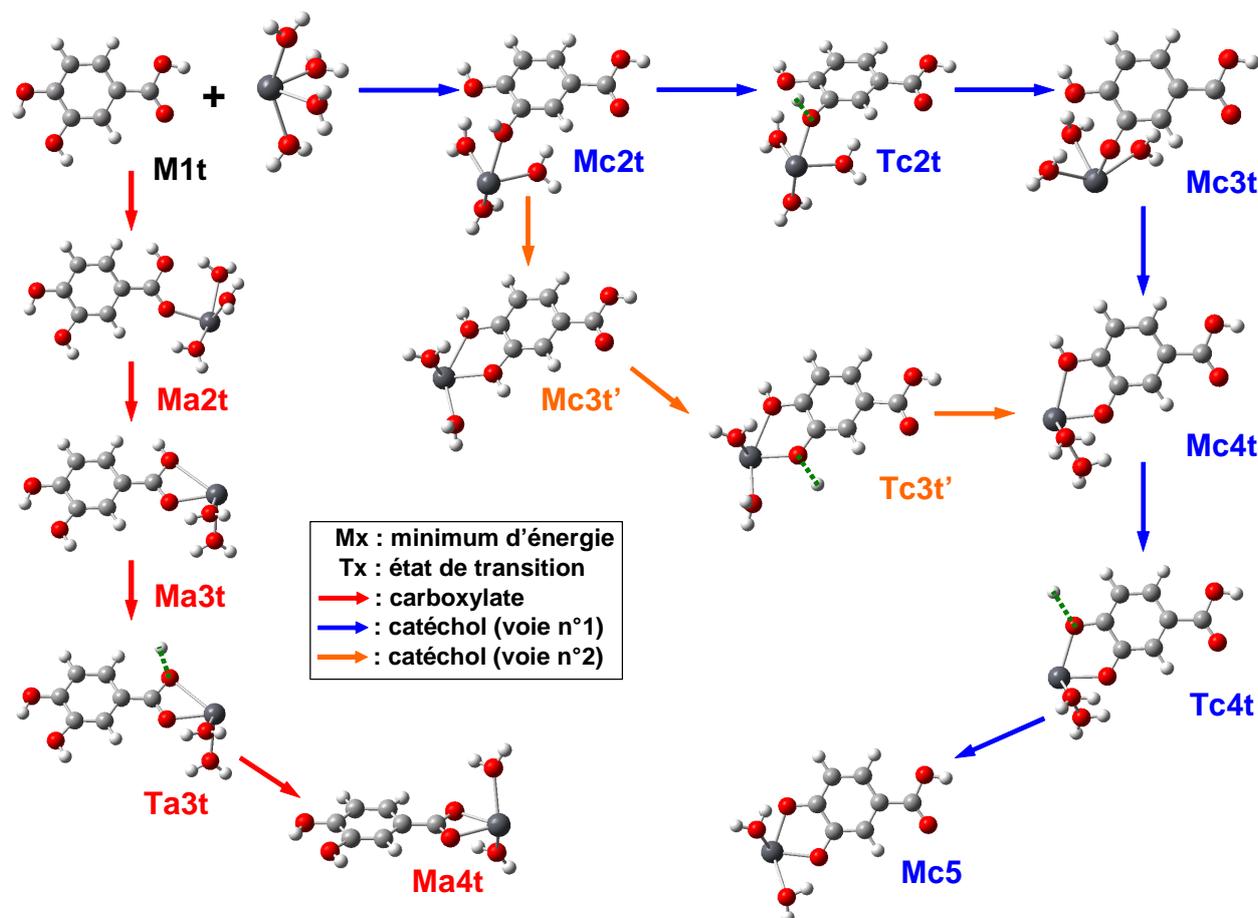


Figure 6 : Structures des espèces impliquées dans le chemin de complexation de Pb(II) par H₃PCA.

Dans l'étape suivante, la déprotonation de l'hydroxyle de la fonction acide carboxylique conduit à la formation du chélate (Ma4t) via l'état de transition Ta3t associé à la coordonnée de réaction O11H17 (1,627 Å). L'énergie nécessaire à la déprotonation est de 69,8 kcal.mol⁻¹, mais la barrière d'énergie, qui correspond à la formation du chélate, prend en compte la somme des deux étapes endothermiques de fermeture du cycle et de déprotonation et a une hauteur totale de 93,1 kcal.mol⁻¹.

Après le départ de l'ion H^+ , la liaison PbO11 se renforce et la différence de longueur des liaisons Pb - O diminue : PbO10 et PbO11 valent respectivement 2,246 Å et 2,347 Å. Au final le chélate est plus stable que le complexe monodentate de 6,5 kcal.mol⁻¹, et plus stable que les réactifs de 31,7 kcal.mol⁻¹.

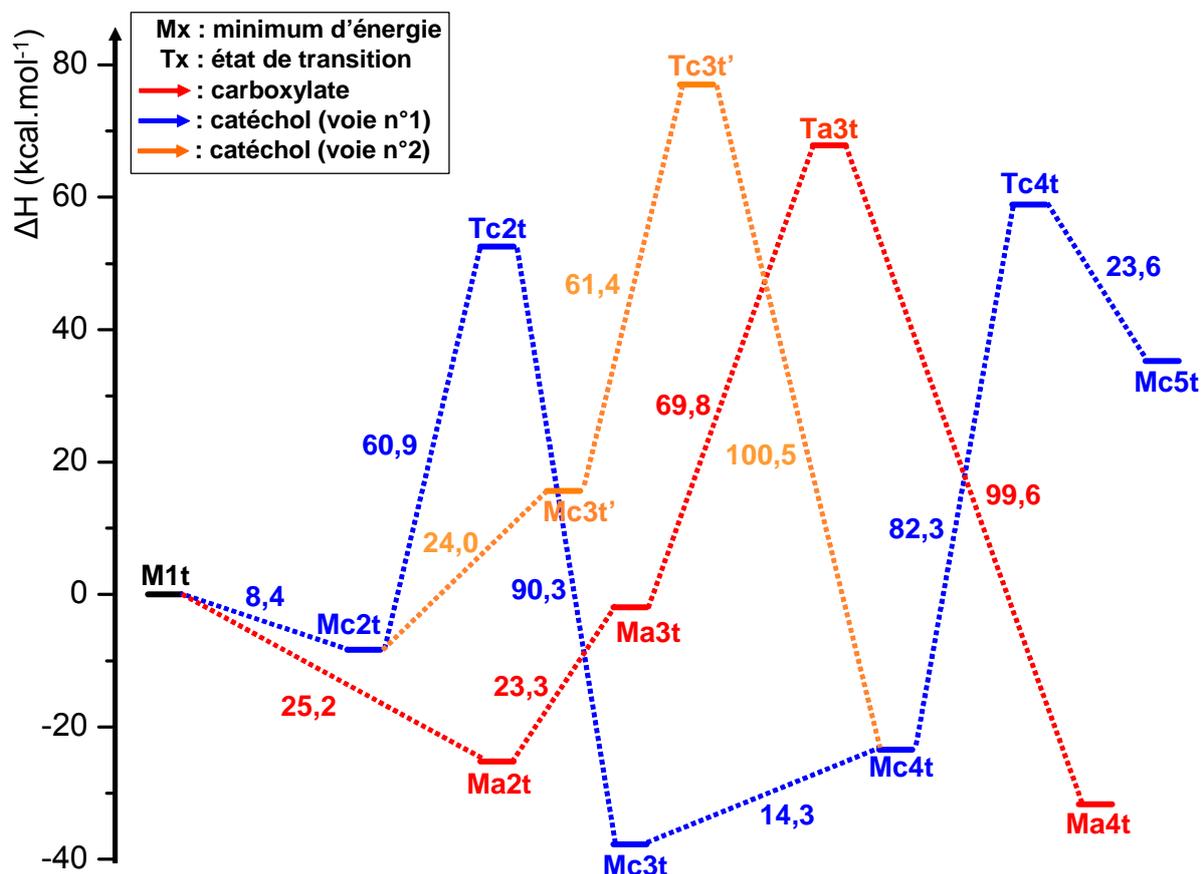


Figure 7 : Profil énergétique de la complexation de Pb(II) par H₃PCA : fixation du métal sur le groupement acide carboxylique et sur la fonction catéchol en considérant l'étape de première déprotonation avant la fermeture du cycle (voie n°1), ou l'inverse (voie n°2).

Chemin réactionnel de la complexation avec le catéchol :

L'attaque spontanée du plomb(II) sur O8 de la fonction catéchol, qui conduit au minimum d'énergie Mc2t, a lieu hors du plan de la molécule (~52°) et induit une rotation des fonctions hydroxyles ; H13 vient s'orienter du côté opposé à Pb (II), et l'hydroxyle O9H14 subit une rotation de 180° brisant ainsi la liaison hydrogène intramoléculaire. La longueur de la liaison PbO8 vaut 2,457 Å. Le gain d'énergie pour passer de M1t à Mc2t est faible (8,4 kcal.mol⁻¹). A partir de Mc2t il est possible d'emprunter deux chemins différents selon l'ordre des étapes de déprotonation et de fermeture du cycle : la voie n°1 correspond à la

déprotonation de l'hydroxyle attaqué suivie de la fermeture du cycle, tandis que la fermeture du cycle précède le départ de H13 dans la voie 2.

Dans le premier chemin (voie n°1), le départ du proton passe par l'état de transition Tc2t dans lequel la coordonnée de réaction O8H13 vaut 1,614 Å. La hauteur de la barrière d'énergie correspondant à cette première déprotonation de la fonction catéchol est de 60,9 kcal.mol⁻¹. Une fois l'état de transition franchi, le départ du proton induit une stabilisation du système de 90,3 kcal.mol⁻¹ qui conduit au minimum d'énergie Mc3t, dans lequel Pb(II) est fixé en monodentate sur la fonction catéchol monodéprotonée. Dans ce complexe, le métal se situe toujours hors du plan de la molécule (~51°) et la longueur de la liaison PbO8 vaut 2,085 Å. Le minimum d'énergie Mc4t est alors atteint par fermeture du cycle accompagnée du départ d'une molécule d'eau (cette étape entraîne une déstabilisation de 14,3 kcal.mol⁻¹). Dans cet intermédiaire le métal est dans le plan de la molécule. Comme l'hydrogène H14 est toujours lié à O9, le cycle à 5 chaînons C3O8PbO9C4 est déformé et les liaisons PbO8 et PbO9 sont de longueur différente (respectivement 2,075 Å et 2,510 Å).

Dans le second chemin (voie n°2), la fermeture du cycle, associée au départ d'une molécule d'eau, conduit à la formation du complexe bidentate sur la fonction catéchol totalement protonée (Mc3t'). Cette étape est déstabilisante (24,0 kcal.mol⁻¹) et nécessite plus d'énergie que lorsque le catéchol est monodéprotoné. Par ailleurs, il faut noter que l'énergie de cet intermédiaire est supérieure à celle des réactifs de 15,6 kcal.mol⁻¹. Dans le minimum Mc3t' le métal se trouve dans le plan de la molécule et les distances PbO8 et PbO9 valent respectivement 2,292 Å et 2,447 Å. La déprotonation de O8 conduit au minimum d'énergie Mc4t, décrit précédemment, en passant par l'état de transition Tc3t'. Ce second chemin, consistant en la fermeture directe du cycle, nécessite de franchir une barrière d'énergie totale de 85,4 kcal.mol⁻¹ entre Mc2t et Tc3t'.

A partir de Mc4t, la seconde déprotonation conduit au chélate sur la fonction catécholate (Mc5t) via l'état de transition Tc4t. Pour atteindre cet état de transition il faut apporter une énergie de 82,3 kcal.mol⁻¹, la seconde déprotonation de la fonction catéchol nécessite donc plus d'énergie que la première. La distance O9H14 correspondant à la coordonnée de réaction dans Tc4t vaut 1,783 Å. Une fois la barrière franchie, le départ du proton ne stabilise le système que de 23,6 kcal.mol⁻¹ (entre Tc4t et Mc5t). Dans le complexe

bidentate (Mc5t), le métal se situe dans le plan de la molécule, les longueurs des liaisons PbO8 et PbO9 valent respectivement 2,115 Å et 2,173 Å. Ce complexe se situe 35,3 kcal.mol⁻¹ au dessus de l'énergie des réactifs, et il est déstabilisé de 73,0 kcal.mol⁻¹ par rapport au complexe monodentate qui correspond au minimum d'énergie le plus bas de l'ensemble du chemin réactionnel.

L'examen du profil énergétique de complexation du plomb(II) par la fonction catéchol de H₃PCA montre que l'espèce la plus stable est le complexe monodentate monodéprotoné Mc3t, qui se situe ~73 kcal.mol⁻¹ en dessous du complexe bidentate totalement déprotoné (Mc5t). Pour former le complexe [Pb(H₂O)₃(H₂PCA)]⁺, l'étape limitante est la déprotonation de l'atome O8 qui nécessite de franchir une barrière de 60,9 kcal.mol⁻¹.

c) Comparaison des chemins

La comparaison du spectre UV-visible expérimental du complexe aux transitions électroniques calculées pour les différentes hypothèses de complexation a réduit le choix à deux possibilités de fixation du plomb(II) : soit le métal se fixe en bidentate sur la fonction acide, ce qui correspond au minimum d'énergie Ma4t, soit il se fixe en monodentate sur la fonction catéchol, ce qui correspond au minimum d'énergie Mc3t. La comparaison des chemins réactionnels a donc pour but de départager ces deux complexes ainsi que d'expliquer pourquoi l'un se forme plutôt que l'autre.

Si l'attaque métallique est une réaction exothermique spontanée pour les deux sites de complexation, elle est cependant favorisée sur la fonction acide ; Ma2t se trouve en effet 16,9 kcal.mol⁻¹ en dessous de Mc2t. Pour former le complexe monodentate sur la fonction catéchol, il est nécessaire de déprotoner l'hydroxyle sur lequel est fixé le métal. La hauteur de la barrière d'énergie à franchir est alors de 60,9 kcal.mol⁻¹. Dans le cas de la formation du complexe bidentate sur la fonction acide, il faut franchir une barrière d'énergie d'une hauteur totale de 93,1 kcal.mol⁻¹ qui correspond à la somme des deux étapes endothermiques de fermeture du cycle et de déprotonation. La quantité d'énergie qu'il faut apporter pour former le complexe bidentate sur la fonction acide est donc supérieure à celle nécessaire à la complexation du métal en monodentate sur la fonction catéchol. Ajoutons encore que ce Mc3t est plus stable que Ma4t de 6,0 kcal.mol⁻¹. La comparaison de ces deux profils énergétiques indique donc que dans le cas où le plomb(II) est tétracoordiné, l'espèce favorisée énergétiquement est un complexe monodentate dans lequel Pb(II) est fixé sur l'un des

oxygènes de la fonction catéchol monodéprotonée. Ce résultat est en désaccord avec les travaux de Khayat et al. [16] réalisés en potentiométrie pour des pH allant de 3 à 4,5, et qui suggèrent une complexation du plomb(II) sur le site carboxylate. Toutefois cette hypothèse est avancée sur la base d'une similitude entre les valeurs des constantes de formation des complexe de H₃PCA et de CH₃COO⁻ ; la réactivité des hydroxyles de la fonction catéchol n'ayant été envisagée que pour des pH alcalins. La constante de formation du complexe observé par Khayat et al. ($\log\beta_{1:1} = 2,25$) est proche de celle obtenue dans cette étude ($\log\beta_{1:1} = 2,9$), et il est possible qu'ils aient observé la formation du complexe monodentate sur le catéchol.

Les conclusions tirées de l'analyse des chemins réactionnels sont en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie électronique.

d) Influence de la coordinance du plomb(II) sur le chemin réactionnel

Les chemins, de même que les barrières d'énergie conduisant à la formation d'un chélate avec les fonctions acide carboxylique et catéchol lorsque le plomb(II) est pentacoordiné, sont décrits dans la figure 8. Les complexes dont les longueurs d'onde d'absorption théoriques correspondent aux valeurs expérimentales sont les mêmes pour les coordinance 4 et 5 (site et mode de fixation du métal). Les complexes monodentate sur la fonction catéchol (Mc3p) ou bidentate sur la fonction acide carboxylique (Ma4p) restent possibles à cette étape d'analyse.

L'attaque métallique est favorisée sur la fonction acide carboxylique (Ma2p est plus stable que Mc2p de 13,3 kcal.mol⁻¹), mais la barrière d'énergie à franchir dans le cas de la déprotonation de l'hydroxyle de la fonction catéchol (69,3 kcal.mol⁻¹), est plus petite que celle qui correspond à la fermeture du cycle et à la déprotonation du carboxyle (92,5 kcal.mol⁻¹). Cette différence de hauteur de barrière est en faveur de la formation de Mc3p qui est par ailleurs légèrement plus stable que Ma4p (de 5,4 kcal.mol⁻¹). Ainsi, l'espèce favorisée énergétiquement dans le cas de la complexation de [Pb(H₂O)₅]²⁺ par H₃PCA est le complexe monodentate sur la fonction catéchol.

Finalement, on peut remarquer que les chemins de complexation, pour les coordinances 4 et 5 du plomb(II), ont la même allure générale et donc conduisent à la même conclusion quant au choix du site et du mode de complexation préférentiel : monodentate sur la fonction

catéchol. Ce constat est validé par le calcul des minima des chemins de complexation avec Pb(II) en coordinance 3. Cette dernière hypothèse a toutefois été écartée car une coordinance aussi faible est peu probable en solution. Ainsi, ni la comparaison des positions des transitions électroniques, ni le calcul des profils énergétiques de complexation, ne permettent de trancher sur la coordination du plomb(II) pour le système Pb(II) - H₃PCA.

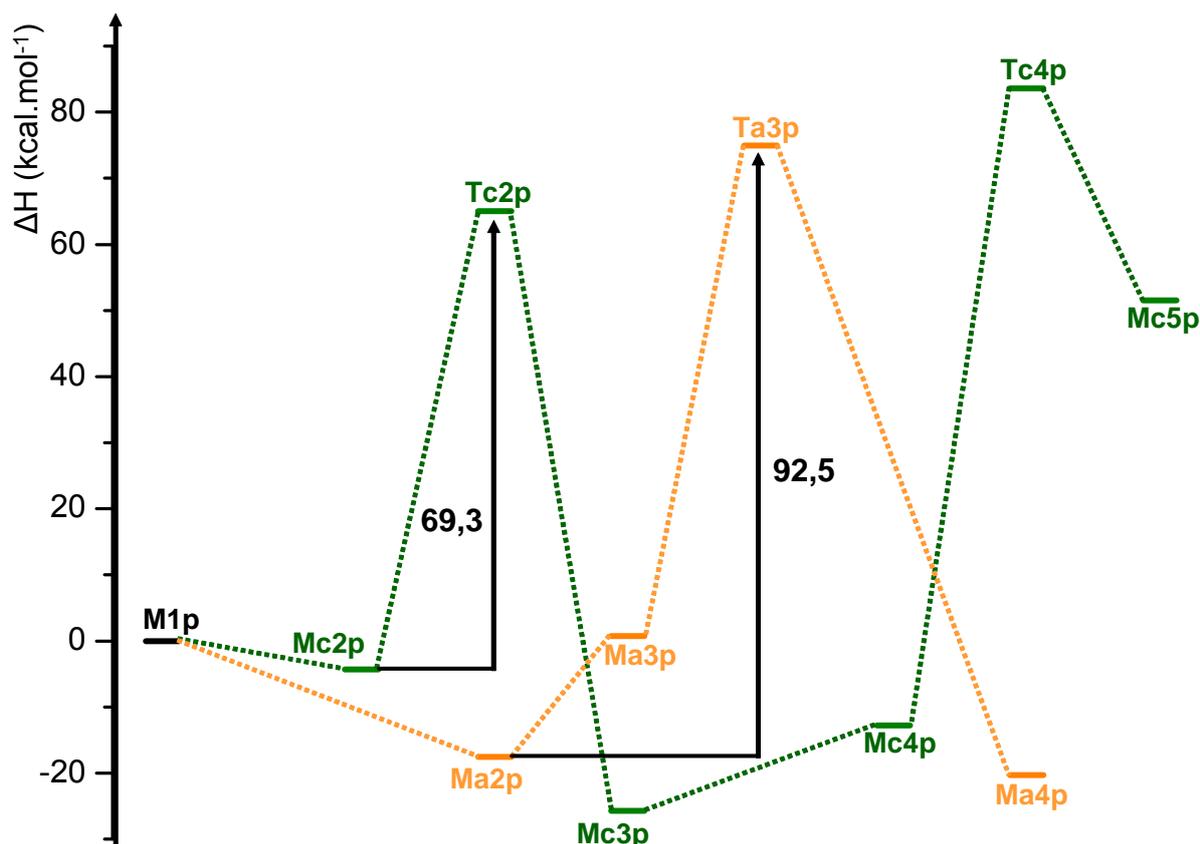


Figure 8 : Comparaison des profils énergétiques des mécanismes de complexation sur les fonctions acide carboxylique et catéchol lorsque Pb(II) a une coordinance 5.

4) Étude électronique et structurale du complexe

Les informations électroniques et structurales des complexes Mc3t et Mc3p étant très proches, l'étude détaillée du complexe a été réalisée pour la structure dans laquelle le métal a une coordinance 4 : $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PCA})]^+$. Les principaux paramètres géométriques de H₃PCA calculés en B3LYP/6-31G(d,p), ainsi que ceux du complexe $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PCA})]^+$ calculés en B3LYP/6-31G(d,p)/LanL2DZ, dans l'eau sont reportés sur la figure 9. Dans un souci de clarté, les informations concernant les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau n'ont pas été reportées.

Le plomb(II) se lie à l'atome O8 avec une distance PbO8 de 2,126 Å, il sort du plan du ligand d'un angle de 41,7°. La complexation a pour effet de perturber la structure de H₃PCA. Au niveau du cycle benzénique, on constate un allongement des liaisons C2C3 et C3C4 de respectivement 0,013 Å et 0,009 Å. Le groupement carboxylique est, de son côté, peu perturbé, on constate juste un allongement de la liaison C1C7 de 0,005 Å. L'hydroxyle O9H14 pivote de 180° autour de la liaison C4O9, brisant ainsi la liaison hydrogène intramoléculaire entre les atomes O8 et H14. L'orientation des atomes d'oxygène du catéchol change, ainsi l'angle C5C4O9 augmente de 3,1° tandis que l'angle C2C3O8 diminue de 3,0°. Les liaisons CO des hydroxyles sont elles aussi modifiées, ainsi la liaison C3O8 se raccourcit de 0,018 Å alors que la liaison C4O9 s'allonge de 0,023 Å.

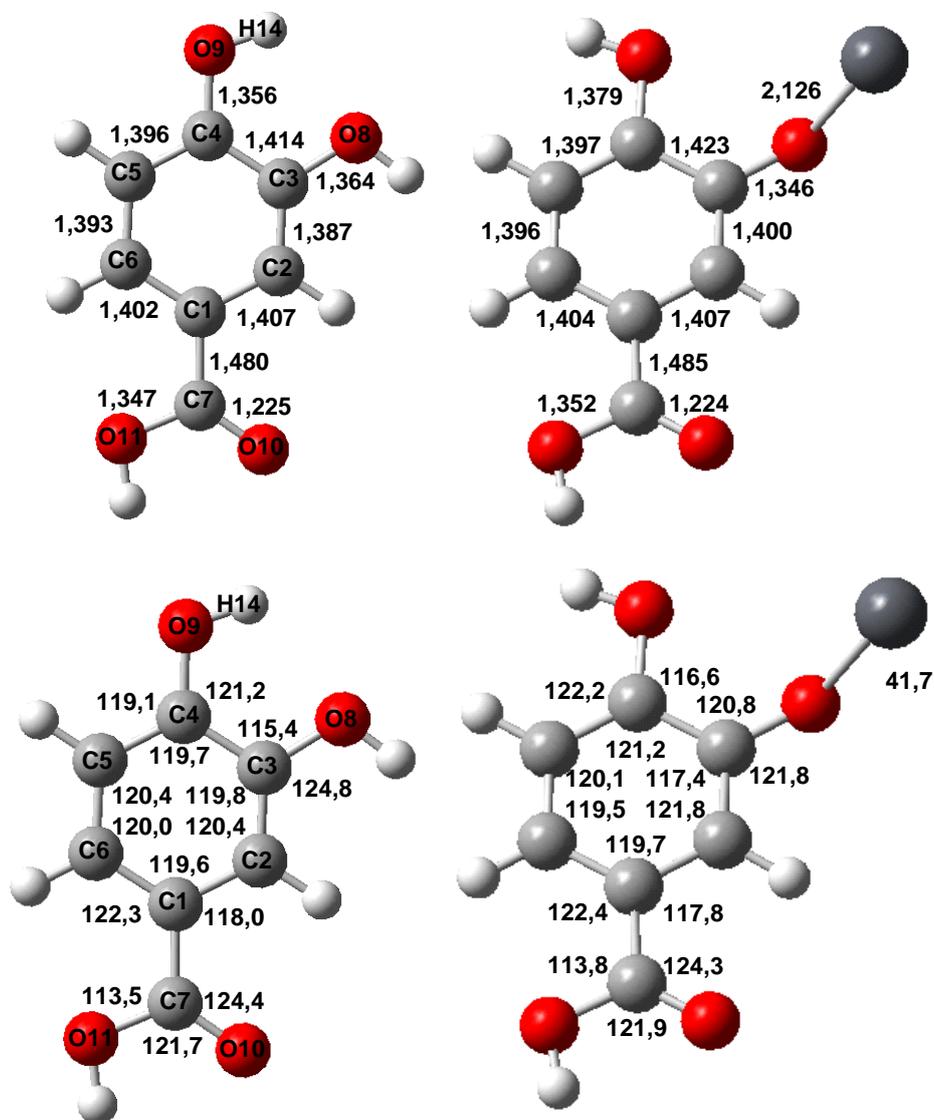


Figure 9 : Longueurs de liaisons (Å) et principaux angles de valence (°) de H₃PCA et de [Pb(H₂O)₃(H₂PCA)]⁺, calculés dans l'eau.

Les longueurs d'onde expérimentales ainsi que celles calculées en B3LYP/6-311++G(d,p) dans l'eau sont reportées dans le tableau 3. La transition la moins énergétique, calculée à 295 nm, est en bon accord avec la valeur expérimentale. L'épaule observé à 252 nm correspond à deux transitions calculées respectivement à 259 et 251 nm. La bande d'absorption très intense observée à 224 nm est quant à elle décrite par une transition calculée à 231 nm dont l'énergie est légèrement sous évaluée, mais dont la force d'oscillateur est bien reproduite. Une seconde transition calculée à 216 nm, possédant une force d'oscillateur beaucoup plus faible, contribue à un léger élargissement de la bande d'absorption vers les courtes longueurs d'onde dans le spectre expérimental. Enfin la bande d'absorption observée à 206 nm est la résultante de deux transitions proches en énergie, calculées respectivement à 203 et 202 nm.

Exp.	Calculé			
λ (nm)	λ (nm)	f	Contribution (%)	O.M.
293	295	0,1	80	HOMO \rightarrow LUMO
252	259	0,1	85	HOMO \rightarrow LUMO +2
	251	0,1	36 / 39	HOMO -1 \rightarrow LUMO / HOMO \rightarrow LUMO +3
224	231	0,6	42	HOMO \rightarrow LUMO +3
	216	0,1	60	HOMO \rightarrow LUMO +5
206	203	0,1	49	HOMO -1 \rightarrow LUMO +4
	202	0,1	39	HOMO -1 \rightarrow LUMO +3

Tableau 3 : Longueurs d'onde expérimentales et calculées (B3LYP/6-311++G(d,p)) de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PCA})]^+$ ainsi que les OM contribuant majoritairement à chacune des transitions. f représente les forces d'oscillateur calculées.

Les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques du ligand libre et du complexe sont reportées sur la figure 10. En comparant les deux ensembles d'orbitales, il apparaît que les orbitales HOMO -1, HOMO et LUMO de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PCA})]^+$ sont identiques à celles de H_3PCA . La LUMO +1 (non reportée) et la LUMO +2 du complexe présentent une densité électronique exclusivement localisée sur le métal. La LUMO +3 du complexe correspond à une combinaison de la LUMO +1 du ligand libre et d'une orbitales de Pb(II). Les orbitales LUMO +4 et LUMO +5 du complexe présentent des densités électroniques très diffuses, réparties respectivement sur les molécules d'eau et les oxygènes du catéchol pour la première, et sur le métal et les oxygènes de la fonction acide carboxylique pour la seconde.

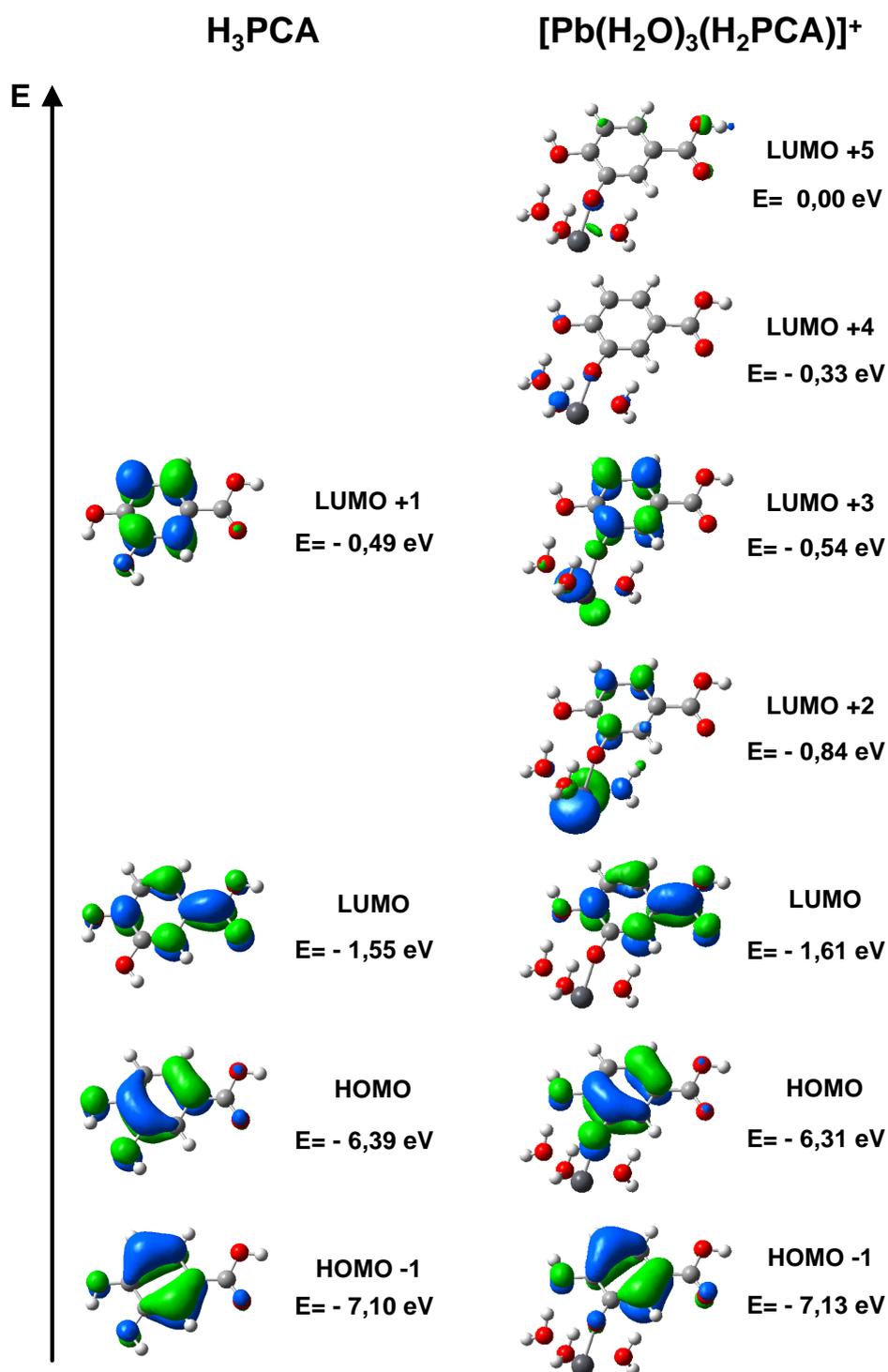


Figure 10 : Orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques de H_3PCA et $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PCA})]^+$ ainsi que leurs énergies calculées.

L'énergie des orbitales de l'acide protocatéchuïque est peu perturbée lors de la complexation. Ceci permet d'expliquer pourquoi les bandes d'absorption de plus faible énergie des ligands libre et complexé sont identiques. En effet, elles correspondent toutes deux majoritairement à des transitions $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ à caractère $\pi\pi^*$, correspondant à des

transferts de charge de la fonction catéchol et du cycle vers la fonction acide carboxylique, autrement dit : elles ne concernent que le ligand. A l'inverse, les bandes d'absorption plus intenses, observées aux faibles longueurs d'onde, correspondent à des transferts de charges ligand - métal.

III Complexation à pH = 6,5

Dans le cas de la complexation de l'aluminium(III) par l'acide protocatéchuique (présentée dans le chapitre III), il a été montré que le site de fixation du métal dépend du pH. Par ailleurs nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que les étapes de déprotonation jouent un rôle déterminant dans le mécanisme de complexation du plomb(II) à pH = 3,5. On peut donc s'attendre à observer une modification du mécanisme de complexation lorsque le pH augmente.

1) Suivi de la réaction de complexation par spectroscopie UV-visible

La complexation du chlorure de plomb par H_2PCA^- en solution aqueuse à pH = 6,5 a été suivie par spectroscopie d'absorption électronique dans les conditions expérimentales définies dans le chapitre (III). Le faisceau de spectres enregistrés, pour des rapports molaires variant de 0 à 3, est représenté sur la figure 11. Le spectre d'absorption du plomb(II) non complexé, à une concentration de $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, correspondant à la quantité ajoutée pour R = 3, est tracé en noir. Il est caractérisé par une bande d'absorption située à 208 nm.

Contrairement aux résultats obtenus à pH = 3,5, l'addition de Pb(II) induit une modification importante du spectre d'absorption de H_2PCA^- . On observe l'apparition de nouvelles bandes d'absorption situées à 309, 271 et 226 nm, ainsi que la disparition de la bande à 251 nm. Dans le domaine de longueurs d'onde 200 - 220 nm, les données sont perturbées par la présence de la bande d'absorption du plomb(II) sous forme libre. On observe tout de même une diminution de la bande d'absorption du ligand à 204 nm pour des rapports $R \leq 0,7$ puis l'apparition d'une bande d'absorption à 212 nm qui correspond majoritairement à l'ion métallique en solution. Le faisceau de spectres comporte un point isobestique à 259 nm traduisant un équilibre entre la forme libre et une seule forme complexée de H_2PCA^- .

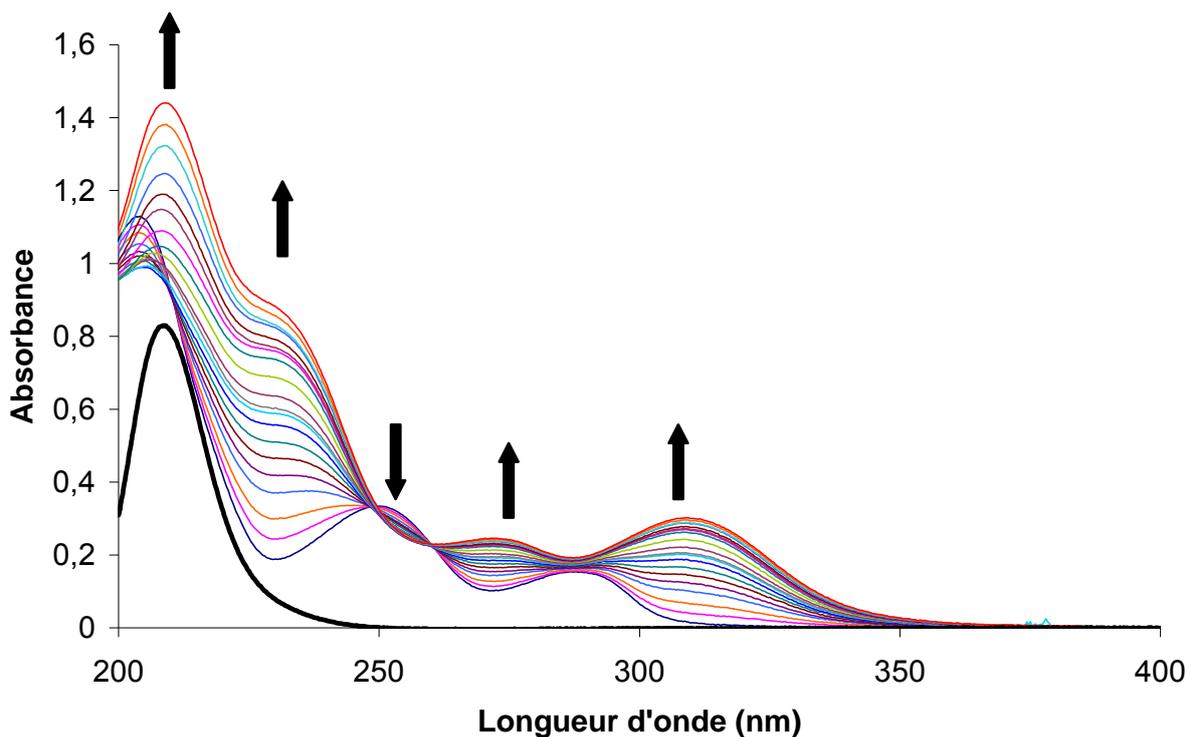


Figure 11 : Évolution du spectre d'absorption UV-visible de H_2PCA^- ($4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), lors de la complexation de Pb(II) dans l'eau à $\text{pH} = 6,5$ pour des rapport molaires variant de 0 à 3. Le spectre de Pb(II) non complexé à $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ est tracé en noir.

La méthode des rapports molaires permet d'établir qu'il se forme une espèce complexée de stoechiométrie 1 : 1. Le traitement chimiométrique du faisceau de spectres permet d'isoler le spectre du complexe pur et de déterminer la constante de formation correspondant à l'équilibre $\text{Pb} + \text{L} \leftrightarrow \text{PbL}$: $\log\beta_{1:1} = 4,5 \pm 0,1$. Cette constante est supérieure à celle du complexe qui se forme à $\text{pH} = 3,5$ ($\log\beta_{1:1}[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PCA})]^+ = 2,9 \pm 0,1$) ainsi qu'à celle du complexe de l'aluminium(III) à $\text{pH} = 6,5$ ($\log\beta_{1:1}[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{PCA})]^+ = 4,30 \pm 0,10$).

Les spectres des espèces pures issus du traitement numérique du faisceau de spectres expérimentaux sont représentés sur la figure 12a, tandis que les profils de concentration de ces différentes espèces sont reportés sur la figure 12b. Le complexe est caractérisé par des bandes d'absorption situées à 309, 271, 228 et 215 nm.

L'examen des profils de concentration, montre que la complexation est plus aisée lorsque le pH augmente. Ainsi, à $\text{pH} = 6,5$ et pour un rapport $R = 2$, 65 % du protocatéchuate est complexé, soit environ 6,5 fois plus qu'à $\text{pH} = 3,5$ au même rapport.

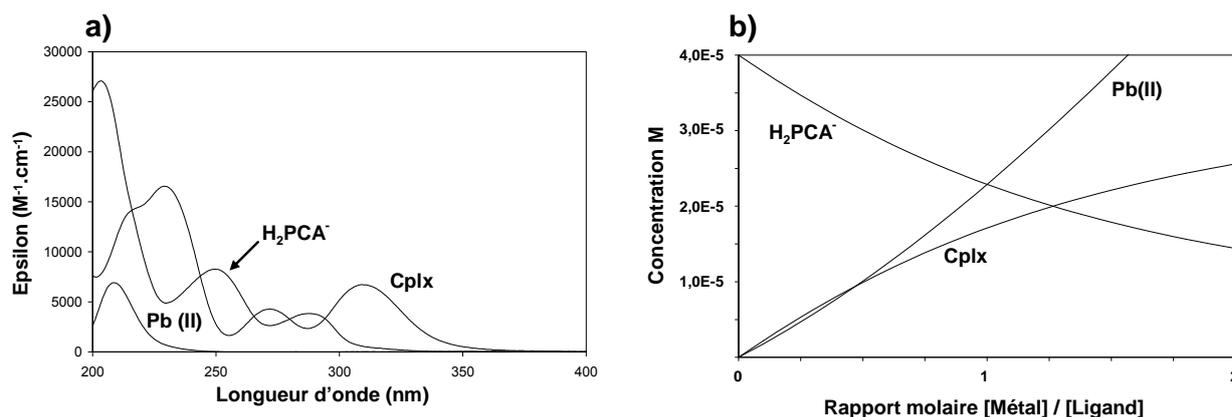


Figure 12 : a) spectres d'absorption UV-visible des espèces pures présentes en solution durant la complexation ; b) évolution de la concentration des différentes espèces au cours de l'addition de Pb(II) à la solution.

2) Recherche de la structure du complexe formé

Pour déterminer la structure du complexe que forme Pb(II) à pH = 6,5, plusieurs hypothèses doivent être envisagées. Tout d'abord, il faut prendre en compte les possibilités de fixation du plomb(II) sur les deux fonctions complexantes en mono- ou bi-dentate. Ensuite, comme à pH=3,5, plusieurs degrés de coordination du plomb(II) peuvent être testés. L'étude en milieu fortement acide a mis en évidence que les coordinances 4 et 5 conduisent à des résultats similaires tant au niveau des spectres d'absorption électroniques que des chemins réactionnels, nous concentrerons donc notre étude sur ces deux environnements du métal. Enfin, puisqu'à pH = 6,5 le plomb(II) se présente majoritairement sous les formes Pb²⁺ et Pb(OH)⁺ hydratés [28], l'inclusion d'un hydroxyle dans la sphère de coordination du métal a été considérée. De manière analogue à ce qui est observé à pH = 3,5, tous les complexes envisagés présentent une répartition hémidirectionnelle des ligands dans la sphère de coordination du plomb(II). Les transitions électroniques calculées pour les divers complexes sont comparées au spectre d'absorption UV-visible expérimental du complexe 1 : 1 sur la figure 13.

D'après les longueurs d'onde des transitions calculées, l'hypothèse de la présence d'un hydroxyle dans l'environnement du métal peut être écartée. En effet, seuls les complexes dans lesquels le plomb(II) tétra- ou penta-coordiné se fixe sur la fonction catéchol en mode bidentate présentent une transition électronique pouvant correspondre à la bande d'absorption située à 309 nm, mais ces deux complexes ne présentent pas de transition susceptible de reproduire la bande située à 271 nm.

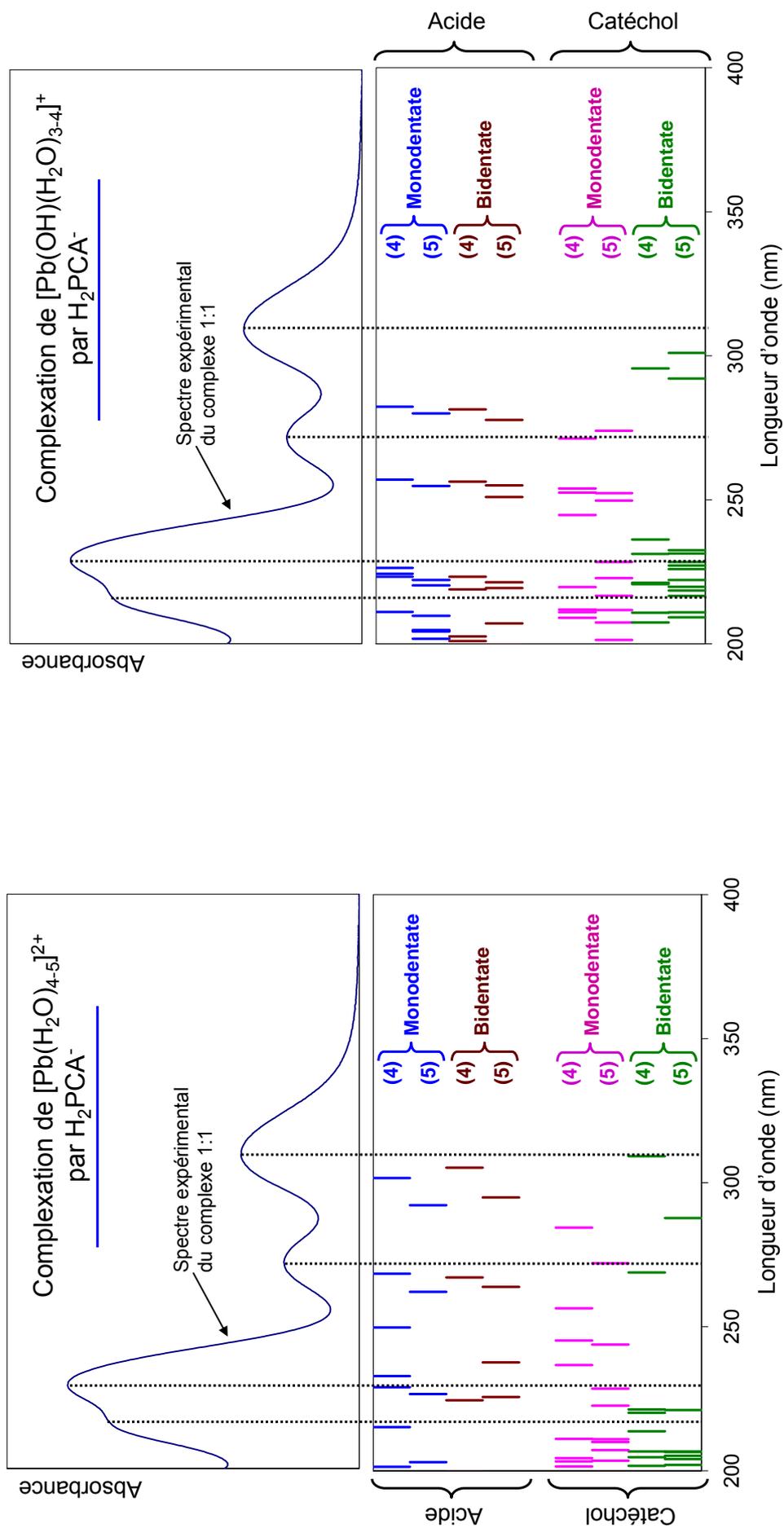


Figure 13 : comparaison du spectre du complexe 1 : 1 obtenu à partir de méthodes chimométriques et des transitions calculées (en B3LYP/6-311++G(d,p)/LanL2DZ) pour différentes hypothèses selon le site (carboxylate ou catéchol) et le mode (mono- ou bi-dentate) de complexation, ainsi que selon l'environnement du métal (coordinaance 4 ou 5).

Dans le cas où Pb(II) n'est entouré que du ligand et de molécules d'eau, on peut constater qu'aucun des spectres électroniques calculés pour les quatre complexes en coordinance 5, ne reproduit correctement le spectre expérimental. Ainsi, parmi ces composés, le meilleur accord entre longueurs d'onde d'absorption expérimentales et transitions calculées, est observé pour le complexe pentacoordiné en mode bidentate avec la fonction acide ($[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PCA})]^+$), dans lequel la longueur d'onde de la transition de plus faible énergie (observée à 309 nm) est sous-estimée de plus de 14 nm. En ce qui concerne les complexes pour lesquels Pb(II) est tétracoordiné, on constate que les spectres électroniques théoriques de plusieurs espèces peuvent correspondre au complexe formé à $\text{pH} = 6,5$. En effet, pour les deux bandes d'absorption situées aux grandes longueurs d'onde (309 et 271 nm), on constate qu'à part le complexe monodentate impliquant la fonction catéchol dont les longueurs d'onde sont clairement calculées trop basses, les longueurs d'onde calculées pour les trois autres complexes présentent un écart par rapport à l'expérimental inférieur à 7 nm. Cependant, le complexe en mode bidentate avec la fonction acide carboxylique peut être écarté car il ne présente pas de transition électronique correspondant à la bande d'absorption située à 215 nm. Pour différencier les deux espèces restantes, on peut remarquer que le complexe en mode monodentate avec la fonction acide carboxylique possède une transition calculée à 249 nm dans le pied de la large bande d'absorption aux courtes longueurs d'onde, et enfin le complexe en mode bidentate avec la fonction catéchol surestime l'énergie des transitions observées à 228 et 212 nm.

En résumé, la comparaison des spectres d'absorption électronique expérimentaux et théoriques du complexe de Pb(II) par H_2PCA^- a permis de restreindre l'éventail des possibilités de complexation. Deux espèces se distinguent : les complexes dans lesquels Pb(II) est fixé en mode monodentate sur la fonction acide carboxylique, et celui dans lequel il se fixe en mode bidentate sur la fonction catéchol. Pour ces deux complexes le métal adopte une coordinance de 4 et aucun hydroxyle ne se trouve dans la sphère de coordination du plomb(II).

3) Étude théorique de la réaction de complexation

a) Construction des chemins réactionnels

Les formules et enthalpies (calculées en B3LYP/6-31+G(d,p)/LanL2DZ) de toutes les espèces identifiées lors des complexations avec les deux sites de fixation de H_2PCA^- sont reportés dans les tableaux 4 et 5. La numérotation des différents atomes de H_2PCA^- est quant à elle rappelée figure 14.

Espèce	Formule	ΔH
M1	$\text{H}_2\text{PCA}^- + [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	0,00
Ma2	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PCA})]^+ + \text{H}_2\text{O}$	-204,09
Ma3	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PCA})]^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	-200,00

Tableau 4 : Formules et ΔH (en kcal.mol^{-1}) calculées par rapport aux réactifs, pour les différentes espèces impliquées dans le chemin de la complexation de Pb(II) avec le groupement carboxylate de H_2PCA^- .

Espèce	Formule	ΔH	Coordonnée de réaction
M1	$\text{H}_2\text{PCA}^- + [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	0,00	
Mc2	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PCA})]^+ + \text{H}_2\text{O}$	-114,95	
Tc2	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HPCA})] \cdots \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-65,25	O8---H13 = 1,600 Å
Mc3	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HPCA})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	-73,99	
Mc3'	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PCA})]^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	-101,53	
Tc3'	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPCA})] \cdots \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	-51,94	O8---H13 = 1,521 Å
Mc4	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPCA})] + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-64,78	
Tc4	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PCA})]^- \cdots \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	-11,90	O9---H14 = 1,580 Å
Mc5	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PCA})]^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+$	52,61	

Tableau 5 : Formules et ΔH (en kcal.mol^{-1}) calculées par rapport aux réactifs, pour les différentes espèces impliquées dans le chemin de la complexation de Pb(II) avec le groupement catéchol de H_2PCA^- .

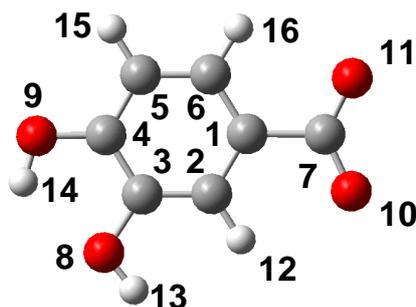


Figure 14 : Rappel de la numérotation des atomes dans H₂PCA⁻.

Les structures de tous les intermédiaires des mécanismes de complexation de [Pb(H₂O)₄]²⁺ avec les fonctions carboxylate et catéchol de H₂PCA⁻ sont reportées figure 15, tandis que les profils énergétiques des chemins correspondants sont représentés figure 16. La variation d'énergie pour chaque étape est calculée par rapport à M1 qui représente la somme des enthalpies de H₂PCA⁻ et [Pb(H₂O)₄]²⁺. En ce qui concerne la complexation avec la fonction catéchol, seule l'attaque métallique de O8 est présentée.

Chemin réactionnel de complexation avec la fonction carboxylate :

L'attaque du plomb(II) sur l'un des atomes d'oxygène du groupement carboxylate, qui s'effectue dans le plan de la molécule, est un processus fortement exothermique (204,1 kcal.mol⁻¹). Elle conduit à la formation du complexe monodentate Ma2 dans lequel la distance PbO vaut 2,185 Å. La fermeture du cycle C7O10PbO11 est une étape endothermique (4,1 kcal.mol⁻¹) qui se réalise avec le départ d'une molécule d'eau et conduit au minimum d'énergie Ma3. L'absence de déprotonation de la fonction acide carboxylique, et par conséquent de barrière d'énergie, rend la fermeture du cycle bien plus aisée que dans le chemin avec H₃PCA. Dans ce minimum, les distances PbO10 et PbO11 sont presque identiques et valent respectivement 2,318 et 2,325 Å. Ces longueurs de liaison PbO sont plus homogènes que dans le chélate en milieu acide (Ma4 du chemin réalisé à pH = 3,5). D'un point de vue thermodynamique, l'examen du profil énergétique de complexation avec la fonction carboxylate désigne le complexe monodentate comme l'espèce la plus stable, mais la différence d'énergie avec le complexe bidentate est faible.

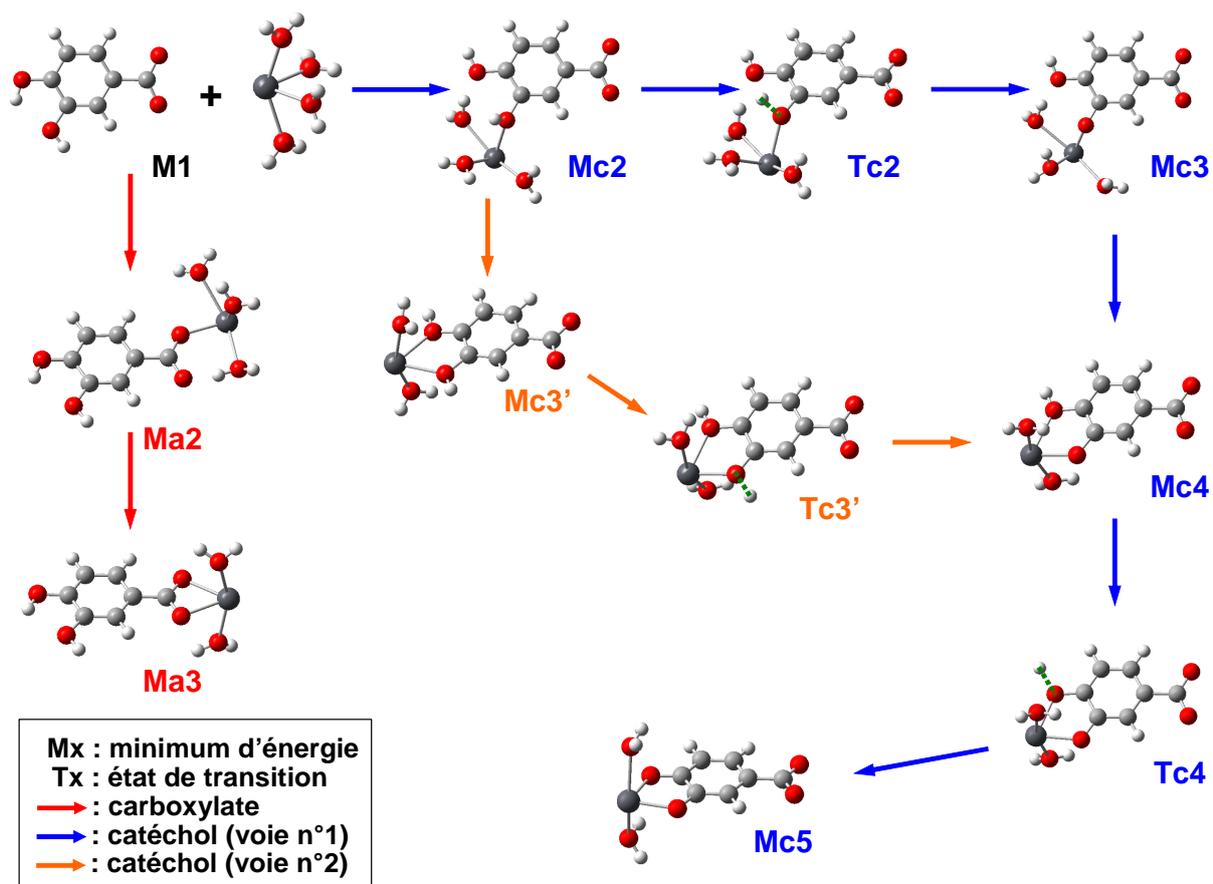


Figure 15 : Structure des espèces impliquées dans le chemin de la complexation de Pb(II) par H_2PCA^- .

Chemin réactionnel de complexation avec la fonction catéchol :

L'attaque de Pb(II) sur l'atome O8 conduit au minimum d'énergie Mc2 accompagnée de la perte d'une molécule d'eau. Cette étape, fortement stabilisante ($115,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$), a lieu hors du plan de la molécule ($\sim 49^\circ$) et brise la liaison hydrogène entre les deux hydroxyles du catéchol en poussant l'atome H13 à s'orienter à l'opposé du métal ($\sim 67^\circ$ par rapport au plan du ligand). Dans ce minimum, la longueur de la liaison PbO8 est de $2,245 \text{ \AA}$. A partir de Mc2 deux voies peuvent être empruntées pour former le complexe bidentate sur la fonction catéchol déprotonée. La voie n°1, passe par la formation d'un complexe monodentate avec le catéchol monodéprotoné avant d'opérer la fermeture du cycle à cinq chaînons $C3O8PbO9C4$, alors que la voie n°2 consiste en la fermeture du cycle qui conduit à la formation d'un complexe bidentate préalable aux étapes de déprotonation des hydroxyles.

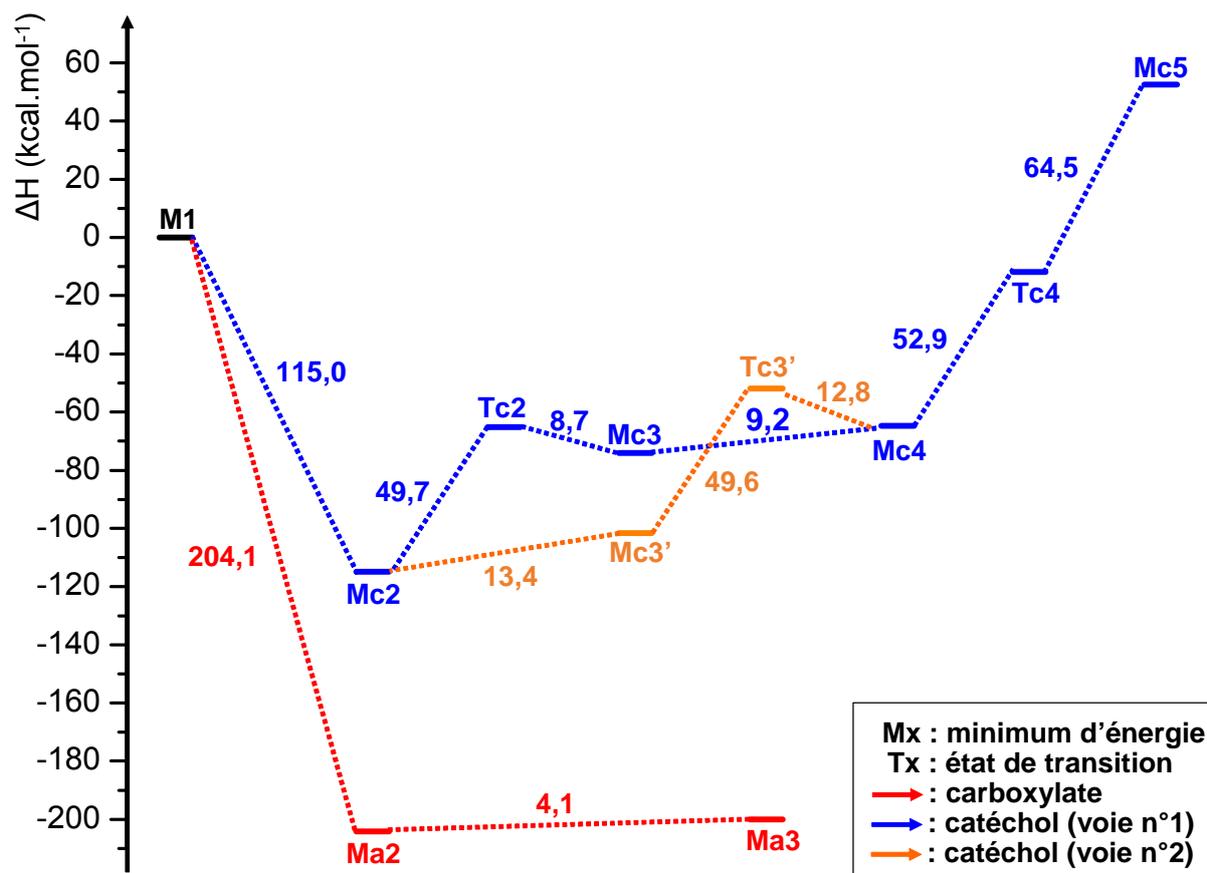


Figure 16 : Profil énergétique de la complexation de Pb(II) par H_2PCA^- : fixation du métal sur le groupement carboxylate et sur la fonction catéchol en considérant l'étape de première déprotonation avant la fermeture du cycle (voie n°1), ou l'inverse (voie n°2).

En suivant la voie n°1, la déprotonation de l'atome O8, caractérisée par l'état de transition Tc2 et la coordonnée de réaction O8H13 (1,600 Å), conduit à la formation du complexe monodentate avec la fonction catéchol monodéprotonée Mc3 dans lequel la longueur de la liaison PbO8 (2,136 Å) est plus courte que pour Mc2. La barrière d'énergie mise en jeu dans le processus de déprotonation est de 49,7 kcal.mol⁻¹. Une fois l'état de transition franchi (de Tc2 à Mc3), le départ de H13 stabilise le système de 8,7 kcal.mol⁻¹. Au total (de Mc2 à Mc3), la première déprotonation déstabilise le système de 41 kcal.mol⁻¹. La formation du chélate sur la fonction catéchol monodéprotonée (Mc4), via la fermeture du cycle C3O8PbO9C4, est une étape endothermique (9,2 kcal.mol⁻¹). Cette chélation est marquée par l'arrivée du métal dans le plan du ligand. Dans le minimum d'énergie Mc4 les longueurs des liaisons PbO8 et PbO9 valent respectivement 2,139 Å et 2,403 Å. Cette différence de longueurs de liaison, qui s'explique par la nature différente des groupements donateurs d'électrons (OH d'un côté et O⁻ de l'autre), est moins marquée que dans le cas de la complexation par H₃PCA (0,26 Å pour H₂PCA⁻ contre 0,44 Å pour H₃PCA).

En suivant la voie n°2, la fermeture directe du cycle accompagnée du départ d'une molécule d'eau, déstabilise le complexe (de 13,4 kcal.mol⁻¹) et conduit au minimum d'énergie Mc3' dans lequel le métal est chélaté par la fonction catéchol totalement protonée. Les longueurs des liaisons PbO8 et PbO9 sont presque identiques et valent ~2,40 Å. Il est intéressant de noter que dans ce chélate le métal se situe hors du plan du ligand (~9°). Pour atteindre Mc4 il faut déprotoner l'hydroxyle O8H13. La perte de l'atome H13 est caractérisée par l'état de transition Tc3' et une coordonnée de réaction O8-H13 (1,521 Å) plus courte que celle observée pour Tc2. Pour pouvoir réaliser cette étape de déprotonation, il faut franchir une barrière d'énergie de 49,6 kcal.mol⁻¹ (de Mc3' à Tc3'), tandis que l'accomplissement de la déprotonation (de Tc3' à Mc4) est une étape exothermique stabilisant le complexe de 12,8 kcal.mol⁻¹.

A partir de Mc4, la seconde déprotonation caractérisée par l'état de transition Tc4 et la coordonnée de réaction O9H14 (1,580 Å) conduit au minimum d'énergie Mc5, qui correspond au chélate sur la fonction catéchol totalement déprotonée dans lequel les distances PbO8 et PbO9 valent respectivement 2,155 Å et 2,180 Å. Cette étape de déprotonation nécessite de fournir une énergie de 117,6 kcal.mol⁻¹.

b) Comparaison des chemins

L'étude du profil énergétique de la complexation avec le catéchol fait apparaître que les différentes déprotonations de la fonction conduisent systématiquement à la formation de complexes moins stables en énergie. Ainsi, en comparant les énergies des deux chemins conduisant à la formation du chélate, on peut constater que, à l'opposé de ce qui est observé lors de la complexation avec H₃PCA, la première déprotonation du catéchol (Mc2-Tc2-Mc3) est plus déstabilisante que la fermeture directe du cycle (Mc2-Mc3'). Par ailleurs les complexes mono- et bi-dentates avec la fonction catéchol totalement protonée (Mc2 et Mc3') sont plus stables que leurs homologues avec la fonction catéchol déprotonée (Mc3 et Mc5). Au final l'espèce qui est favorisée énergétiquement dans le cas de la fixation du plomb(II) sur la fonction catéchol est le complexe monodentate avec la fonction totalement protonée (Mc2) qui se forme spontanément suite à l'attaque du métal.

Pour les deux sites de complexation, les espèces favorisées énergétiquement à savoir, les complexes monodentate et bidentate avec la fonction carboxylate (Ma2 et Ma3) d'une part et le complexe monodentate sur la fonction catéchol totalement déprotonée (Mc2) d'autre part,

se forment spontanément suite à l'attaque métallique. Pour connaître l'espèce favorisée d'un point de vue énergétique, il suffit donc de comparer leurs stabilités relatives. On constate alors que Ma2 est beaucoup plus stable que Mc2 (de 89,1 kcal.mol⁻¹), la complexation a donc lieu avec la fonction acide. La différence d'énergie entre Ma2 et Ma3 est en faveur du complexe monodentate, mais elle est faible et il est délicat d'exclure la possibilité d'une fixation du plomb(II) en mode bidentate.

c) Effet de la solvation

A la différence des chemins calculés précédemment, pour cette dernière réaction, il a été possible d'optimiser les différents états de transition en prenant en compte l'effet de la solvation. Les profils énergétiques des complexations du plomb(II) avec les fonctions carboxylate et catéchol de H₂PCA⁻ ont donc été recalculés dans l'eau en incluant les effets de solvant au moyen du modèle IEF-PCM. Les formules ainsi que les enthalpies des différents intermédiaires réactionnels calculées dans le vide et dans l'eau sont reportées dans le tableau 6, tandis que les profils énergétiques des complexations avec les fonctions carboxylate et catéchol calculés dans l'eau, sont représentés figure 17.

L'attaque du plomb(II) sur la fonction carboxylate qui conduit à la formation du complexe monodentate est une étape stabilisante (10,8 kcal.mol⁻¹). La fermeture du cycle à quatre chaînons C7O10PbO11 pour former le chélate est quant à elle légèrement déstabilisante (2,0 kcal.mol⁻¹).

Dans le cas de la complexation sur la fonction catéchol, l'attaque métallique sur l'atome O8 est déstabilisante (9,6 kcal.mol⁻¹). La première déprotonation qui conduit à la formation du complexe monodentate (Mc3) est associée à une barrière d'énergie de 66,3 kcal.mol⁻¹ tandis que la formation du chélate avec la fonction catéchol totalement protonée (Mc3') nécessite seulement 2,3 kcal.mol⁻¹. L'énergie nécessaire à former le chélate avec la fonction catéchol monodéprotonée (Mc4) est respectivement de 66,3 et 70,1 kcal.mol⁻¹ pour les voies n°1 ou n°2. Enfin, pour former le chélate avec la fonction catéchol totalement déprotonée il faut franchir la barrière d'énergie associée à la seconde déprotonation (71,2 kcal.mol⁻¹). Les énergies de tous les intermédiaires de ce chemin sont supérieures à celles des réactifs si bien que l'on peut conclure que la complexation n'a pas lieu sur la fonction catéchol.

Chemin	Espèce	Formule	ΔH vide	ΔH eau
Carboxylate				
	M1	$H_2PCA^- + [Pb(H_2O)_4]^{2+}$	0,00	0,00
	Ma2	$[Pb(H_2O)_3(H_2PCA)]^+ + H_2O$	-204,09	-10,79
	Ma3	$[Pb(H_2O)_2(H_2PCA)]^+ + 2 H_2O$	-200,00	-8,78
Catéchol				
	M1	$H_2PCA^- + [Pb(H_2O)_4]^{2+}$	0,00	0,00
	Mc2	$[Pb(H_2O)_3(H_2PCA)]^+ + H_2O$	-114,95	9,60
	Tc2	$[Pb(H_2O)_3(HPCA)] \cdots H^+ + H_2O$	-65,25	75,94
	Mc3	$[Pb(H_2O)_3(HPCA)] + H_3O^+$	-73,99	34,90
	Mc3'	$[Pb(H_2O)_2(H_2PCA)]^+ + 2 H_2O$	-101,53	11,93
	Tc3'	$[Pb(H_2O)_2(HPCA)] \cdots H^+ + 2 H_2O$	-51,94	79,73
	Mc4	$[Pb(H_2O)_2(HPCA)] + H_3O^+ + H_2O$	-64,78	34,27
	Tc4	$[Pb(H_2O)_2(PCA)] \cdots H^+ + H_2O + H_3O^+$	-11,90	105,47
	Mc5	$[Pb(H_2O)_2(PCA)] + 2 H_3O^+$	52,61	66,56

Tableau 6 : Formules et ΔH (en kcal.mol⁻¹) calculées par rapport aux réactifs avec et sans effets de solvant (IEF-PCM), pour les différentes espèces impliquées dans les chemin de complexation de Pb(II) avec H₂PCA⁻.

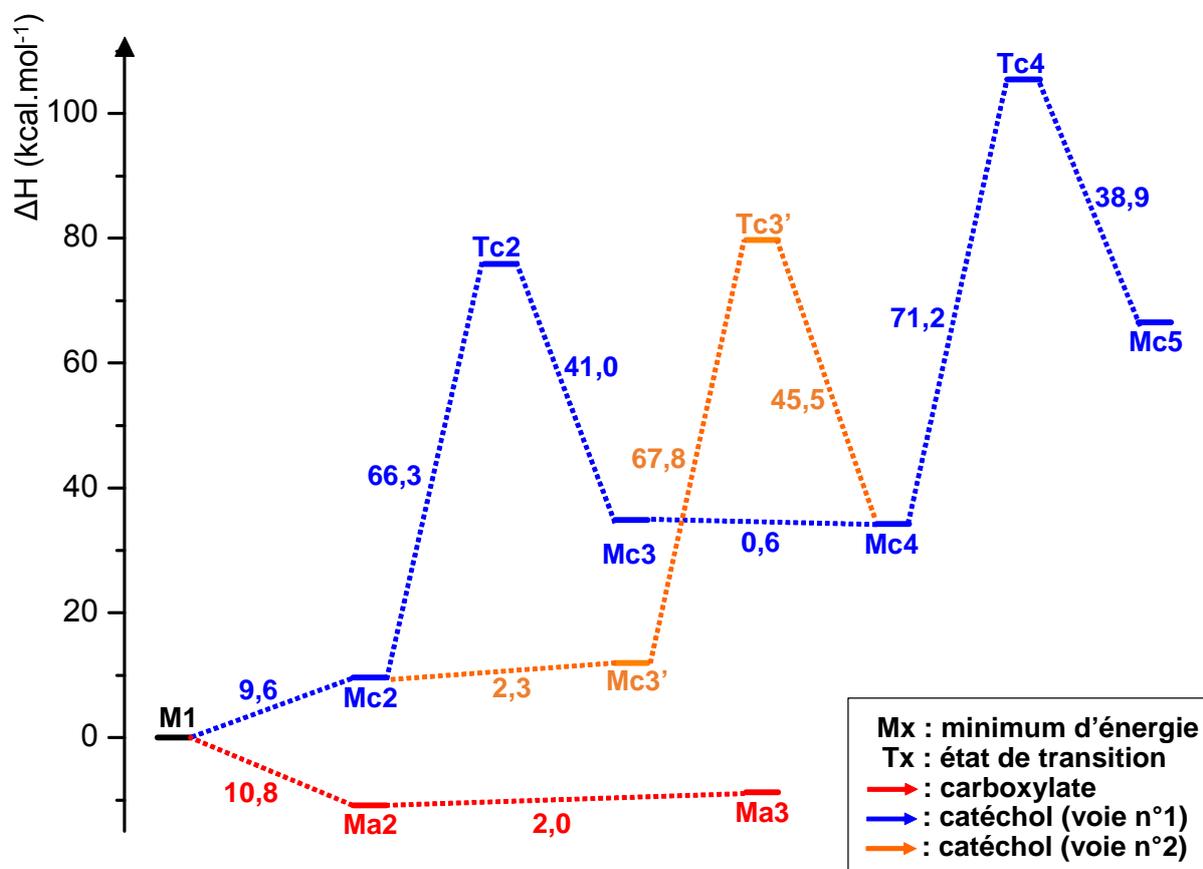


Figure 17 : Profils énergétiques de la complexation de Pb(II) par les fonctions carboxylate et catéchol de H₂PCA⁻, calculés dans l'eau via le modèle IEF-PCM.

La comparaison des profils énergétiques de complexation calculés dans le vide et dans l'eau permet d'évaluer l'effet de la solvatation. On constate tout d'abord que l'attaque métallique est beaucoup moins stabilisante en tenant compte des effets de solvant (la formation de Ma_2 induit une stabilisation de $204,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans le vide contre seulement $10,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans l'eau) et devient même déstabilisante dans le cas de la complexation avec le catéchol. Ensuite, les barrières d'énergies correspondant aux premières et seconde déprotonation de la fonction catéchol sont augmentées (de respectivement $17,4$ et $18,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et dans le cas de la complexation sur la fonction catéchol, la différence de stabilité entre Mc_4 et Mc_5 est fortement diminuée (de $85,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en passant du vide à l'eau). Mais le changement le plus spectaculaire réside en l'augmentation considérable de l'énergie relative de Tc_4 . En effet, l'état de transition voit son énergie augmenter de $117,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ lorsque celui-ci est optimisé en tenant compte des effets de solvant. Ceci a pour conséquence de faire apparaître le point selle correspondant à la seconde déprotonation de la fonction catéchol dans la mesure où Tc_4 est à présent plus déstabilisé que Mc_5 . Enfin, on note que la fermeture des cycles sur les fonctions carboxylate et catéchol nécessite moins d'énergie dans l'eau que dans le vide (respectivement $2,1$ et $11,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ de moins). Malgré ces différences, il est intéressant de noter que les chemins calculés avec et sans effet de solvant mènent à la même conclusion à savoir que la complexation a lieu sur la fonction carboxylate.

En conclusion de cette partie, il apparaît que la complexation du plomb(II) par H_2PCA^- a lieu via la fonction carboxylate. La comparaison des spectres électroniques met en évidence un mode de coordination monodentate du métal, ce qui est en accord avec les conclusions de l'étude des chemins réactionnels de complexation. Le plomb(II) réagit donc avec H_2PCA^- à $pH = 6,5$ pour former le complexe $[Pb(H_2O)_3(H_2PCA)]^+$. Cependant la différence d'énergie entre les complexes mono- et bi-dentate sur la fonction carboxylate ne permet pas d'exclure l'hypothèse de la formation du chélate. Si l'examen des spectres électroniques a montré que les transitions du complexe bidentate ne permettent pas à elles seules de décrire correctement les valeurs expérimentales, la possibilité qu'un tel complexe puisse se former de manière minoritaire ne peut être écartée. Giannakopoulos et al. [15] ont montré par spectroscopie infrarouge qu'à l'état solide, le plomb(II) est complexé avec la fonction carboxylate de H_2PCA^- en mode mono et bi-dentate. Il est toutefois difficile de comparer ces résultats obtenus dans des conditions très différentes. Dans la suite de cette étude, le complexe monodentate se formant majoritairement, seul celui-ci sera étudié.

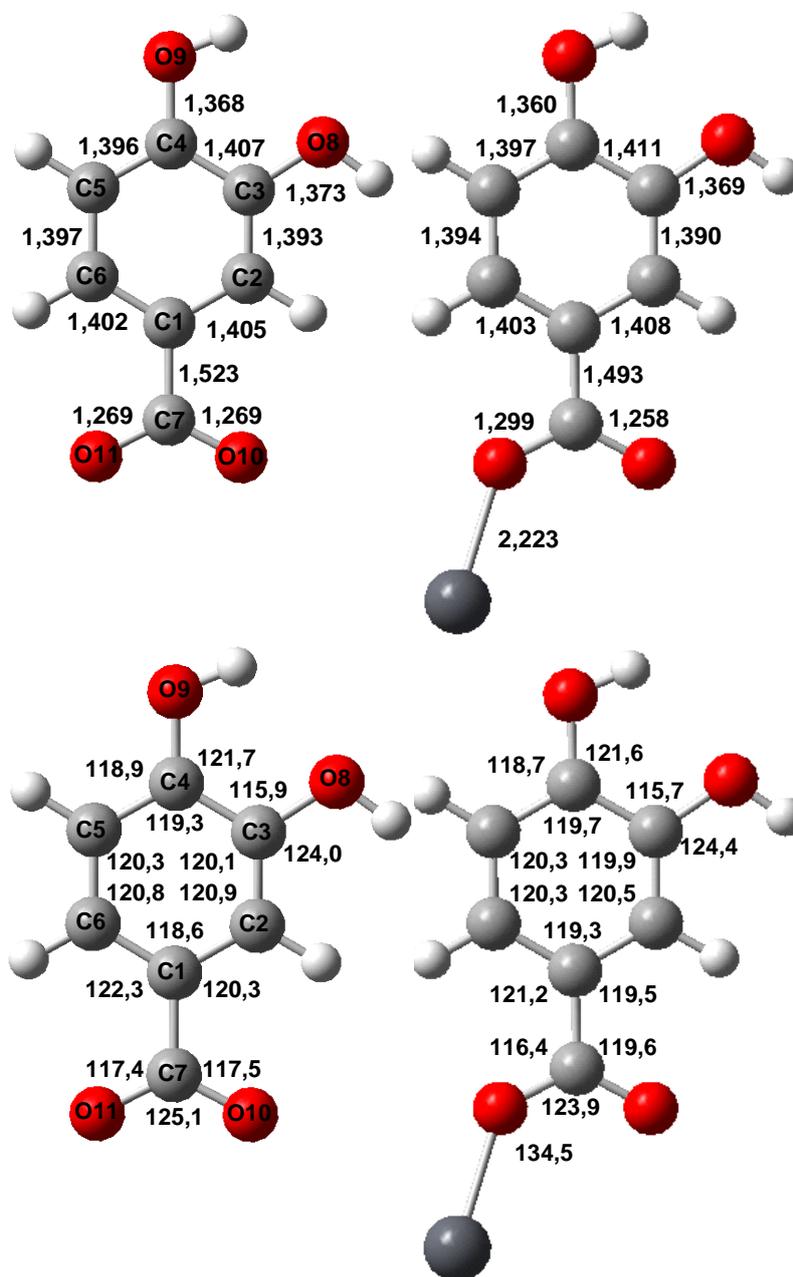


Figure 18 : Longueurs de liaisons (Å) et principaux angles (°) de H₂PCA⁻ et de [Pb(H₂O)₃(H₂PCA)]⁺ calculés en B3LYP/6-31+G(d,p)/IEF-PCM.

4) Étude électronique et structurale du complexe formé

Les principaux paramètres géométriques de H_2PCA^- calculés en B3LYP/6-31+G(d,p)/IEF-PCM, ainsi que ceux du complexe $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PCA})]^+$ calculés en B3LYP/6-31+G(d,p)/LanL2DZ/IEF-PCM, dans l'eau sont reportés figure 18. Dans un souci de clarté, les informations concernant les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau n'ont pas été reportées.

Dans le complexe, la longueur de la liaison PbO11 vaut 2,223 Å, le métal se trouve dans le plan de la molécule et forme un angle C7O11Pb de 134,5°. La présence du plomb(II) perturbe la structure de H_2PCA^- . Au niveau de la fonction carboxylate, on note un léger resserrement de l'angle O11C7O10 ($\sim 1^\circ$), les liaisons CO se différencient : ainsi C7O11 s'allonge (de 0,03 Å) tandis que C7O10 se raccourcit (de 0,009 Å). Il en va de même pour les angles C1C7O10 et C1C7O11 qui sont égaux dans H_2PCA^- et qui valent respectivement 119,6° et 116,4° dans le complexe. Enfin, la liaison C1C7 se renforce (elle se raccourcit de 0,03 Å), ce qui montre une augmentation de la délocalisation électronique entre le cycle et la fonction carboxylate. Si le cycle est peu perturbé par la complexation, on constate une légère diminution des longueurs des liaisons CO du catéchol qui se rapprochent, sans pour autant les atteindre, des valeurs calculées pour H_3PCA .

Les longueurs d'onde calculées sont comparées aux longueurs d'onde d'absorption expérimentales dans le tableau 7. Les deux bandes de plus basse énergie, observées expérimentalement à 309 nm et 271 nm, correspondent chacune à une seule transition. Les forces d'oscillateur pour ces deux transitions ne reproduisent pas exactement les absorbances, toutefois les intensités relatives sont respectées. La bande d'absorption centrée à 228 nm correspond à trois transitions (calculées à ~ 250 , 233 et 229 nm) d'intensité comparables. Toutefois, l'intensité importante de cette bande d'absorption n'est pas bien reproduite. Enfin l'épaule situé à 213 nm correspond une transition (calculée à 215 nm).

Exp.		Calculé		
λ (nm)	λ (nm)	f	Contribution (%)	O.M.
309	302	0,3	83	HOMO \rightarrow LUMO
271	268	0,1	69	HOMO -1 \rightarrow LUMO
228	250	0,1	86	HOMO \rightarrow LUMO +1
	233	0,1	80	HOMO \rightarrow LUMO +2
	229	0,1	47	HOMO \rightarrow LUMO +3
213	215	0,1	74	HOMO -1 \rightarrow LUMO +1

Tableau 7 : Longueurs d'onde expérimentales et calculées (B3LYP / 6-311++G(d,p) / LanL2DZ / IEF-PCM) de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PCA})]^+$ ainsi que les OM contribuant majoritairement à chacune des transitions. f représente les forces d'oscillateur calculées.

Les orbitales moléculaires intervenant dans les transitions électroniques de H_2PCA^- et $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PCA})]^+$ sont reportées figure 19. L'orbitale non liante HOMO -1 de H_2PCA^- , localisée sur la fonction carboxylate, correspond à l'orbitale HOMO -2 du complexe, tandis que l'orbitale HOMO -3 du ligand libre, qui est délocalisée sur l'ensemble de la molécule, correspond à la HOMO -1 du complexe. Les orbitales HOMO et LUMO présentent la même localisation électronique pour les deux systèmes même si, dans le cas du complexe, la LUMO présente une contribution sur le métal. L'orbitale LUMO +1, localisée sur le cycle benzénique, correspond à la LUMO +3 du complexe. Pour ce dernier, il faut noter que les orbitales LUMO +1 et LUMO +2 présentent une densité électronique localisée sur le métal.

Les bandes d'absorption expérimentales observées à 309 et 271 nm correspondent respectivement aux transitions HOMO \rightarrow LUMO et HOMO -1 \rightarrow LUMO qui traduisent toutes deux un transfert de charge ligand - métal. Il faut noter que ce type de transfert de charge n'était pas observé aux grandes longueurs d'ondes dans le spectre du complexe avec H_3PCA . La bande d'absorption observée à 228 nm est due à trois transitions partant toutes de l'orbitale HOMO, localisée sur le catéchol et le cycle, vers les orbitales LUMO +1, LUMO +2 localisées sur le plomb(II) pour les deux premières transitions, et vers l'orbitale LUMO +3, localisée exclusivement sur le cycle, pour la troisième. Enfin, la bande d'absorption expérimentale observée à 213 nm est expliquée par la transition HOMO -1 \rightarrow LUMO +1 qui correspond encore une fois à un transfert de charge du ligand vers le métal.

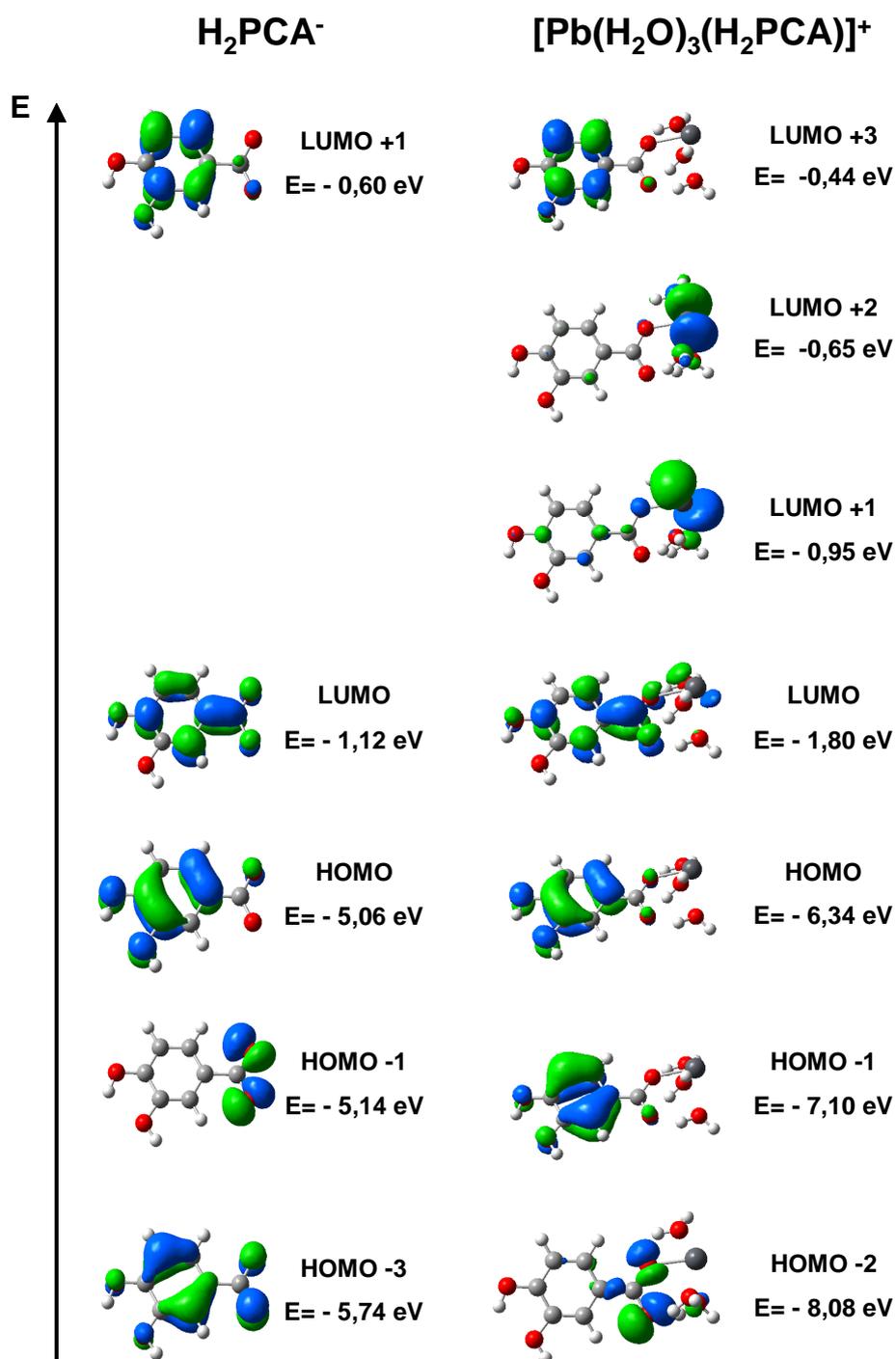


Figure 19 : Orbitales moléculaires de H_2PCA^- et $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PCA})]^+$ ainsi que leurs énergies calculées.

IV Conclusion

Dans ce chapitre, la complexation du plomb(II) en solution aqueuse a été étudiée pour deux valeurs fixées de pH (3,5 et 6,5); valeurs caractéristiques des domaines d'existence de l'acide protocatéchuique (H_3PCA) et du protocatéchuate (H_2PCA^-).

Le suivi des réactions de complexation par spectroscopie électronique a permis de constater la formation d'un complexe de stoechiométrie 1 : 1 quelque soit le pH. La mise en évidence par spectroscopie d'absorption UV-visible de la complexation en milieu fortement acide est ardue car les principales modifications du spectre d'absorption sont partiellement masquées par la bande d'absorption du plomb(II). Ces difficultés ont cependant pu être contournées par l'utilisation de la spectroscopie d'émission de fluorescence qui a permis de détecter la formation du complexe et de déterminer sa stoechiométrie. Le calcul des constantes de formation des complexes formés montre, de manière similaire à ce qui a été vu pour Al(III), que la complexation est plus aisée à pH = 6,5 qu'à pH = 3,5.

Plusieurs possibilités de complexation ont été envisagées selon le site, le mode de fixation (mono- ou bi-dentate) et le degré de coordination du métal. Toutefois, à la différence de ce qui a été observé lors de l'étude des complexes de l'aluminium(III), le calcul des spectres par TD-DFT ne permet pas à lui seul d'identifier le site de fixation, le mode de coordination et l'environnement de l'ion métallique. En effet, pour les deux pH étudiés, même si un grand nombre de possibilités peuvent être écartées, plusieurs complexes présentent des transitions électroniques en accord avec le spectre d'absorption expérimental. Pour pouvoir départager les hypothèses restantes et comprendre le mécanisme de complexation de Pb(II), il est nécessaire de calculer les chemins réactionnels. Ceci montre bien le caractère complémentaire de ces deux approches qui sont basées sur la modélisation des spectres électroniques des complexes d'une part, et des mécanismes de complexation d'autre part. L'utilisation conjointe de ces deux approches a permis de déterminer qu'à pH = 3,5, Pb(II) se fixe en mode monodentate sur la fonction catéchol monodéprotonée. A pH = 6,5, il a été montré que Pb(II) se fixe principalement en monodentate sur la fonction carboxylate, toutefois la possibilité qu'il se forme un chélate de manière minoritaire ne peut être écartée.

Dans ce chapitre différentes coordinances de Pb(II) ont été envisagées. Par le biais du calcul des transitions électroniques pour ces différents environnements du métal, il a été possible de réduire le nombre d'hypothèses. Ainsi pour le complexe à pH = 3,5 le plomb(II) adopte préférentiellement les degrés de coordination 4 ou 5, tandis que dans le complexe à pH = 6,5 il adopte une coordinance préférentielle de 4. Par ailleurs, l'étude de l'influence du degré de coordination de Pb(II) sur les chemins réactionnels à pH = 3,5, a permis de montrer que le site et le mode de fixation du métal n'étaient pas modifiés par la coordinance du métal.

Enfin, il a été montré que la prise en compte des effets de solvant dans le calcul des chemins réactionnels n'a pas un effet négligeable sur l'énergie des différents intermédiaires, et notamment sur celle des états de transition. Même si dans le cas du système Pb(II) - H₂PCA⁻, les résultats finaux sont identiques avec ou sans solvatation ; celle-ci pourrait, dans d'autres cas, avoir des conséquences sur la détermination de la nature des complexes formés.

Bibliographie

1. L.M. Ottosen, I.V. Cristensen, A.J. Pedersen, et A. Villumsen. *Environmental Chemistry*, **2005**: p. 223-233
2. R.L. Chaney, S.L. Brown, T.I. Stuczynski, W.L. Daniels, C.L. Henry, Y.-M. Li, G. Siebielec, M. Malik, J.S. Angle, J.A. Ryan, et H. Compton. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, **2000**. 16(4): p. 175-192
3. M.I. Kuhlman et T.M. Greenfield. *Journal of Hazardous Materials*, **1999**. 66(1-2): p. 31-45
4. N. Lavid, A. Schwartz, O. Yarden, et E. Tel-Or. *Planta*, **2001**. 212(3): p. 323-331
5. C.S. Karez et R.C. Pereira. *Botanica Marina*, **1995**. 38(2): p. 151-155
6. J. Pichtel. *Heavy Metal Contamination of Soil*, **2005**: p. 225-248
7. S.V. Sahi et N.C. Sharma. *Trace and Ultratrace Elements in Plants and Soil*, **2005**: p. 209-222
8. J.P. Cornard, L. Dangleterre, et C. Lapouge. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**. 109(44): p. 10044-10051
9. L. Dangleterre et J.-P. Cornard. *Polyhedron*, **2005**. 24(12): p. 1593-1598
10. Y. Wei, H. Hou, L. Li, Y. Fan, et Y. Zhu. *Crystal Growth & Design*, **2005**. 5(4): p. 1405-1413
11. S.-M. Ying et J.-G. Mao. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2004**(6): p. 1270-1276
12. J.J. Lenhart, J.R. Bargar, et J.A. Davis. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2001**. 234(2): p. 448-452
13. J.-P. Cornard et C. Lapouge. *Chemical Physics Letters*, **2007**. 438(1-3): p. 41-46
14. L. Boilet, J.P. Cornard, et C. Lapouge. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**. 109(9): p. 1952-1960
15. E. Giannakopoulos, K.C. Christoforidis, A. Tsipis, M. Jerzykiewicz, et Y. Deligiannakis. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**. 109(10): p. 2223-2232
16. Y. Khayat, M. Cromer-Morin, et J.P. Scharff. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1981**. 43(3): p. 627-629
17. P. Hirva, M. Haukka, M. Jakonen, et M.A. Moreno. *Journal of Molecular Modeling*, **2008**. 14(3): p. 171-181

18. M.P. Waller, H. Braun, N. Hojdis, et M. Buehl. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **2007**. 3(6): p. 2234-2242
19. M. Hofmann. *Theochem*, **2006**. 773(1-3): p. 59-70
20. P.J. Hay et W.R. Wadt. *Journal of Chemical Physics*, **1985**. 82(1): p. 270-283
21. L. Dangleterre, *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 2007
22. M.J. Piana et K.O. Zahir. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, **2000**. B35(1): p. 87-102
23. C. Gourlaouen, H. Gérard, et O. Parisel. *Chemistry - A European Journal*, **2006**. 12(19): p. 5024-5032
24. T.S. Hofer et B.M. Rode. *The Journal of Chemical Physics*, **2004**. 121(13): p. 6406-6411
25. M.C.F. Wander et A.E. Clark. *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)*: p. ACS ASAP
26. Y. Marcus, *Ion solvation*. 1985, Chichester: Wiley.
27. L. Shimoni-Livny, J.P. Glusker, et C.W. Bock. *Inorg. Chem.*, **1998**. 37(8): p. 1853-1867
28. Q. Liu et Y. Liu. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**. 268(1): p. 266-269

***Chapitre V : Complexation d'Al(III) et de
Pb(II) par les acides 2-pyrocatechique et
 β -resorcylique***

Chapitre V : Complexation d'Al(III) et de Pb(II) par les acides 2-pyrocatechique et β -resorcylique

I	Introduction	147
II	Les ligands libres	148
	1) Validation des conditions de calcul	148
	2) Interprétation des spectres d'absorption UV-visible	150
III	Complexation de l'aluminium(III)	152
	1) Suivi de la réaction de complexation	152
	a) Cas de H_2PYA^-	152
	b) Cas de H_2RCA^-	153
	2) Détermination de la structure des complexes formés	155
	3) Interprétation des spectres électroniques de $[Al(OH)(H_2O)_3(HPYA)]$ et de $[Al(OH)(H_2O)_3(HRCA)]$	158
IV	Complexation du plomb(II)	162
V	Conclusion	165
	Bibliographie	167

I Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'influence de la position relative des sites de fixation sur la complexation. Pour ce faire, deux isomères de l'acide protocatéchuïque ont été choisis :

- l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque ou 2-pyrocatechique (noté H_3PYA)
- l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque ou β -résorcylique (noté H_3RCA)

Ces deux isomères partagent des propriétés chimiques communes avec l'acide protocatéchuïque : ils possèdent des propriétés antioxydantes [1], antifongiques [2] et sont étudiés en tant que modèles des substances humiques [3, 4]. Toutefois, chacune de ces molécules se distingue par des propriétés particulières et des utilisations différentes. Ainsi l'acide 2-pyrocatechique, qui est un produit de dégradation de l'acide salicylique [5], est souvent recherché pour détecter la présence et évaluer la concentration des radicaux OH^\bullet [6] qui compte parmi les radicaux libres les plus courants. Cette molécule est en outre un sidérophore (chélateur du fer) [7, 8] utilisé par certaines bactéries pour survivre dans des milieux pauvres en fer [9-12]. L'acide β -résorcylique est utilisé dans l'industrie alimentaire en association avec l'aspartame comme produit sucrant [13] et entre dans la composition de molécules anti-amertume [14].

De nombreuses études traitent de la complexation des acides 2-pyrocatechique et β -résorcylique avec différents métaux [15-20] et notamment avec l'aluminium(III) [21-23]. Giroux et al. [22] ont ainsi suivi par potentiométrie, IR et RMN, la complexation d'Al(III) par l'acide 2-pyrocatechique en solution aqueuse pour des pH compris entre 2 et 11. Les différents complexes mis en évidence montrent le caractère ambidentate de ce ligand : il a été déterminé qu'Al(III) peut se complexer avec les fonctions salicylate et catécholates, le premier site de complexation étant favorisé en milieu acide et le second en milieu basique.

Dans ce chapitre les complexations d'Al(III) et de Pb(II) par les acides 2-pyrocatechique et β -résorcylique sont suivies en milieu aqueux à pH = 6,5. Les pKa de première et de seconde déprotonations de ces isomères valent respectivement 2,76 et 10,03 pour H_3PYA [22] et 3,12 et 8,82 pour H_3RCA [24] : ainsi pour des pH compris entre 4 et 8, qui représentent une gamme de pH largement rencontrée dans les sols, ces deux molécules sont majoritairement présentes sous la forme de leurs bases conjuguées H_2PYA^- et H_2RCA^- dans lesquelles les fonctions acides carboxyliques sont déprotonées.

II Les ligands libres

Les structures de H_2PYA^- et H_2RCA^- sont présentées sur la figure 1 ainsi que la numérotation des atomes. Ces isomères du protocatéchuate présentent des fonctions complexantes différentes : dans H_2PYA^- , la position des hydroxyles en ortho et en méta de la fonction carboxylate, permet de juxtaposer les fonctions catéchol et carboxylate pour donner naissance à la fonction salicylate. H_2PYA^- présente donc trois sites de fixation d'un ion métallique : le catéchol, le carboxylate et le salicylate. Dans H_2RCA^- , les hydroxyles sont placés en ortho et en para de la fonction carboxylate, les fonctions alors en compétition sont donc les groupements carboxylate et salicylate.

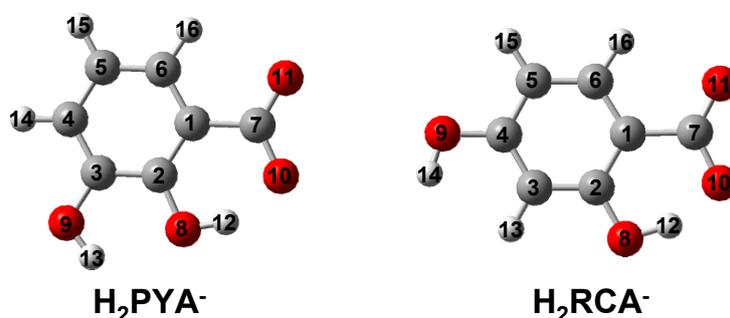


Figure 1 : Structures de H_2PYA^- et de H_2RCA^- ainsi que la numérotation des atomes.

1) Validation des conditions de calcul

Les spectres d'absorption électronique des ligands libres en solution aqueuse à $pH = 6,5$ sont comparés aux transitions électroniques calculées à l'aide de la fonctionnelle VSXC dans la base 6-31+G(d,p) sur la figure 2. Les effets de solvant sont inclus lors de l'optimisation de géométrie et du calcul des transitions électroniques au moyen du modèle IEF-PCM. Les coefficients d'extinction molaire des deux isomères sont plus faibles que celui de l'acide protocatéchuique, ainsi pour pouvoir observer des bandes d'absorption suffisamment intenses aux grandes longueurs d'onde, tous les travaux réalisés avec ces deux molécules ont été effectué à une concentration de $2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Il faut noter toutefois qu'à cette concentration, les bandes d'absorption situées aux courtes longueurs d'onde sortent du domaine de linéarité de la loi de Beer Lambert.

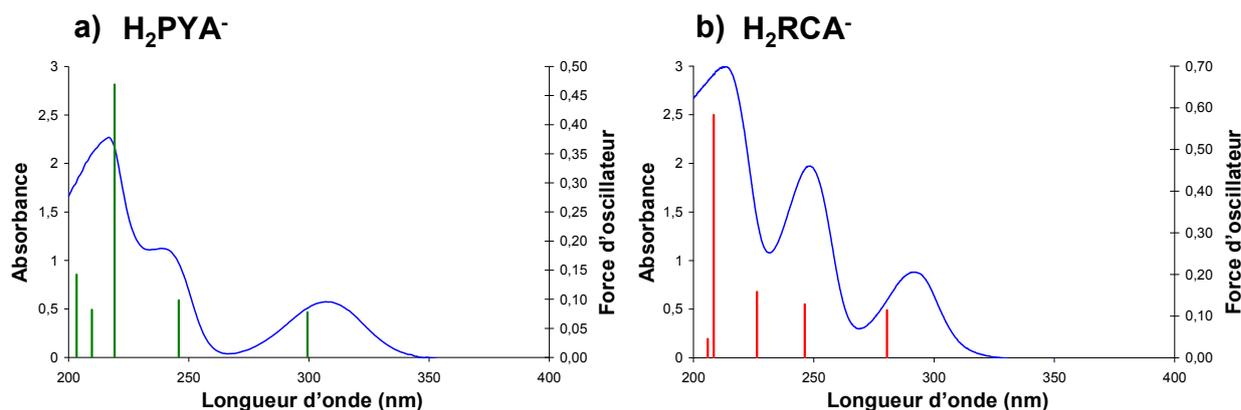


Figure 2 : Spectres d'absorption UV-visible de a) H_2PYA^- et b) H_2RCA^- en solution aqueuse à pH = 6,5 pour une concentration de $2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, et les transitions électroniques calculées en VSXC/6-31+G(d,p)/IEF-PCM.

Le spectre d'absorption UV-visible de H_2PYA^- est caractérisé par deux bandes d'absorption situées à 307 et 216 nm et un épaulement à 239 nm, tandis que celui de H_2RCA^- présente trois bandes d'absorption situées à 290, 247 et 212 nm. L'accord entre les longueurs d'onde des transitions électroniques calculées et celles des maxima d'absorption des spectres est assez satisfaisant pour les deux ligands, compte tenu du fait qu'il s'agit de deux anions. De plus les valeurs des forces d'oscillateur reproduisent de manière acceptable les intensités relatives des bandes d'absorption. Au final, la fonctionnelle VSXC permet de reproduire les spectres expérimentaux avec une précision comparable à celle obtenue pour H_2PCA^- , ce qui permet de valider son utilisation pour l'étude des complexations avec H_2PYA^- et H_2RCA^- .

A la différence de ce qui est observé pour H_3PCA et H_2PCA^- , l'étude de ces deux ligands a montré que la prise en compte de la solvataion pour l'optimisation des géométries a une influence non négligeable sur les longueurs d'onde des transitions calculées. Ceci peut être dû au caractère électroattracteur de l'atome O10 qui forme une liaison hydrogène avec l'atome H12. Dans le vide la liaison hydrogène O10H12 est forte et conduit à l'allongement de la liaison O8H12. Cet effet est plus sensible pour H_2PYA^- car l'atome O8 est engagé dans une seconde liaison hydrogène avec l'atome H13. Dans cet isomère, l'allongement de la liaison O8H12 est tel, que H12 peut être considéré comme pontant O8 et O10. Dans l'eau le caractère attracteur de O10 est atténué par le solvant et H12 reste lié plus fortement à O8. Ainsi, puisque le solvant joue un rôle déterminant sur les structures de H_2PYA^- et H_2RCA^- , ses effets

seront pris en compte à la fois dans l'optimisation des géométries et dans le calcul des transitions électroniques pour l'ensemble des travaux portant sur ces deux molécules.

2) Interprétation des spectres d'absorption UV-visible

Les longueurs d'onde d'absorption expérimentales et calculées en VSXC/6-31+G(d,p)/IEF-PCM pour H₂PYA⁻ et H₂RCA⁻, ainsi que les orbitales moléculaires principalement mises en jeu dans les différentes transitions électroniques, sont reportées dans le tableau 1, tandis que les orbitales impliquées dans ces différentes transitions sont représentées sur la figure 3.

	Exp.	Calculé		O.M.
	λ (nm)	λ (nm)	<i>f</i> Contribution (%)	
H₂PYA⁻				
	307	299	0,1 82	HOMO → LUMO
	239	246	0,1 71	HOMO -2 → LUMO
	216	219	0,5 55	HOMO → LUMO +1
		210	0,1 64	HOMO -4 → LUMO +1
		203	0,1 37	HOMO -2 → LUMO +1
		200	0,1 95	HOMO -1 → LUMO +3
H₂RCA⁻				
	290	280	0,1 75	HOMO → LUMO
	247	246	0,1 61	HOMO -1 → LUMO
		226	0,2 45	HOMO → LUMO +1
	212	208	0,6 51	HOMO -1 → LUMO +1
		206	0,1 72	HOMO -4 → LUMO +1

Tableau 1 : Longueurs d'onde expérimentales et calculées (VSXC/6-31+G(d,p)/IEF-PCM) des ligands libres ainsi que les OM contribuant majoritairement à chacune des transitions. *f* représente les forces d'oscillateur calculées.

Si l'énergie des orbitales moléculaires est affectée par le changement de position des hydroxyles sur le cycle, une similitude est constatée pour certaines orbitales de H₂PYA⁻ et de H₂RCA⁻. Ainsi, les orbitales LUMO +1, LUMO localisées sur le cycle benzénique et l'orbitale HOMO -4 localisée sur la fonction acide ont des formes presque identiques pour les deux anions. Les variations les plus marquantes concernent les orbitales moléculaires dont une partie de la densité électronique est localisée sur les hydroxyles ; c'est le cas des orbitales HOMO et HOMO -2 de H₂PYA⁻ et des HOMO et HOMO -1 de H₂RCA⁻. La bande d'absorption située aux plus grandes longueurs d'onde correspond, pour les deux anions, à une

transition HOMO → LUMO présentant un caractère ππ* auquel s'ajoute un léger transfert de charge des hydroxyles vers la fonction carboxylate. Une transition nπ* est observée dans le domaine des courtes longueurs d'onde (HOMO -4 → LUMO +1) pour les deux anions.

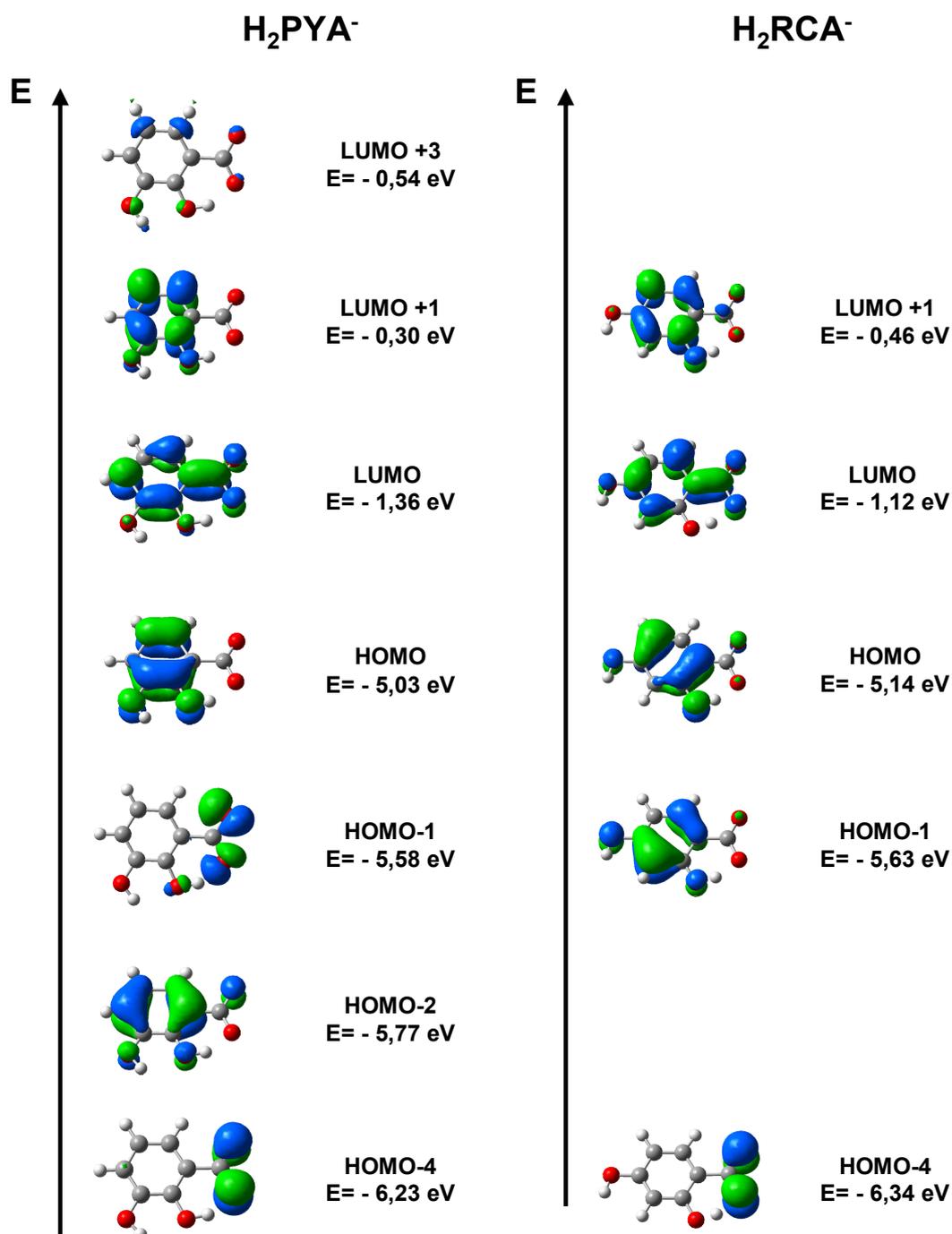


Figure 3 : Orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques de H₂PYA⁻ et H₂RCA⁻ ainsi que leurs énergies calculées.

III Complexation de l'aluminium(III)

1) Suivi de la réaction de complexation

La complexation du chlorure d'aluminium par H₂PYA⁻ et H₂RCA⁻ en solution aqueuse à pH = 6,5 a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible entre 200 et 400 nm pour des rapports molaires allant de 0 à 5.

a) Cas de H₂PYA⁻

Le faisceau de spectres (figure 4) met en évidence la disparition progressive des bandes d'absorption du ligand libre, et l'apparition de nouvelles bandes d'absorption situées à 320 et 221 nm avec un épaulement à 246 nm. Pour les faibles rapports molaires, un point isobestique peut être observé à 309 nm, mais celui-ci disparaît pour des rapports supérieurs à 0,5. Ceci laisse supposer la formation de plusieurs espèces complexées possédant des spectres d'absorption électronique relativement proches.

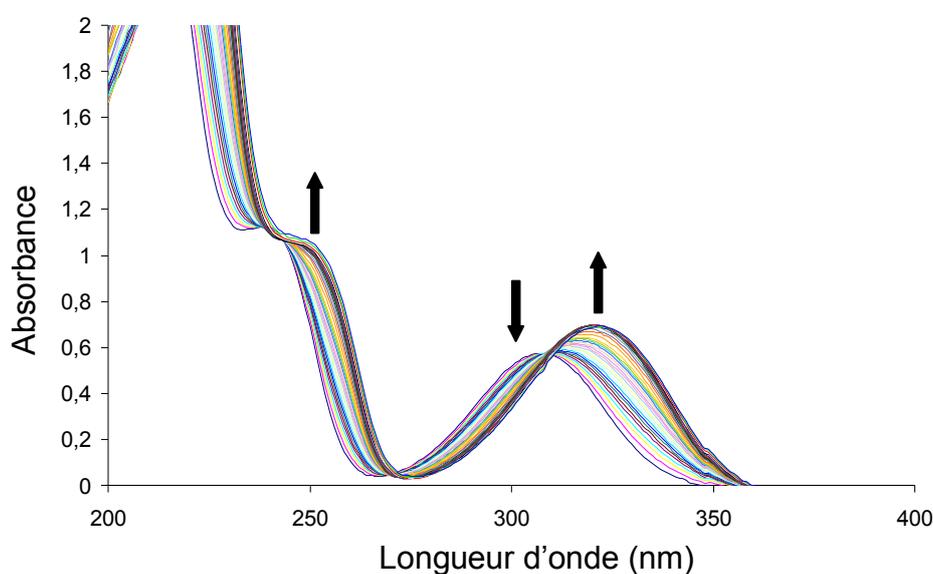


Figure 4 : Évolution du spectre d'absorption UV-visible de H₂PYA⁻ 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹, lors de la complexation d'Al(III) dans l'eau à pH = 6,5 pour des rapports molaires allant de 0 à 5.

La méthode des rapports molaires appliquée au faisceau de spectres permet de mettre en évidence deux complexes de stoechiométries 1 : 3 et 1 : 1. Le traitement numérique réalisé à l'aide du logiciel Specfit permet de déterminer la présence de trois espèces en solution et d'extraire leurs spectres d'absorption (figure 5a). L'affinement des données expérimentales à

partir des spectres des espèces pures et des stoechiométries déterminées précédemment permet de calculer les constantes de formation des complexes : $\log\beta_{1:3} = 11,12 \pm 0,05$ correspondant à l'équilibre $Al + 3L \leftrightarrow AlL_3$ et $\log\beta_{1:1} = 4,20 \pm 0,02$ associée à l'équilibre $Al + L \leftrightarrow AlL$. Les spectres d'absorption des complexes 1 : 3 et 1 : 1 sont similaires. Les principales différences se situent aux courtes longueurs d'ondes : le complexe 1 : 3 est caractérisé par une bande d'absorption située à 223 nm avec un léger épaulement à 217 nm, tandis que le complexe 1 : 1 est caractérisé par une bande d'absorption plus intense, située à 221 nm, avec un épaulement plus marqué à 212 nm.

Les profils de concentrations des différentes espèces présentes en solution sont représentés sur la figure 5b. Il apparaît que les deux complexes se forment simultanément dès les premiers ajouts d'Al(III). La formation du complexe 1 : 3 est nettement minoritaire, mais suffisante pour avoir un rôle significatif dans la complexation d'Al(III) par H_2PYA^- , en particulier en présence d'une faible quantité d'aluminium. La formation du complexe 1 : 1 est quant à elle relativement aisée, dans la mesure où pour un rapport molaire de 1 environ 55% du ligand est complexé et plus de 75 % à un rapport de 2.

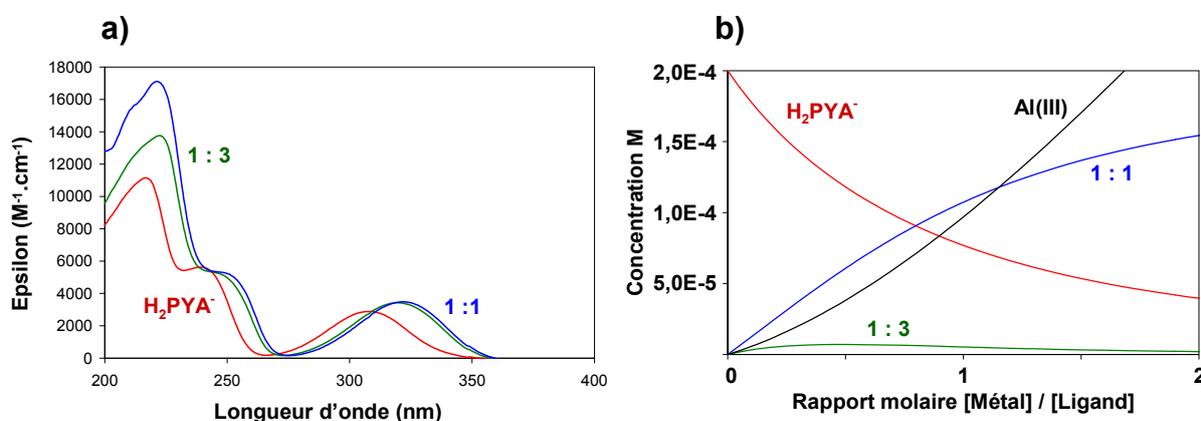


Figure 5 : a) spectres d'absorption UV-visible des espèces pures présentes en solution lors de la complexation d'Al(III) par H_2PYA^- à pH = 6,5. b) évolution de la concentration des différentes espèces au cours de l'addition d'Al(III) à la solution.

b) Cas de H_2RCA^-

Le faisceau de spectres montrant l'évolution du spectre de H_2RCA^- lors des ajouts successifs d'Al(III) est reporté sur la figure 6. Une diminution de l'intensité des bandes d'absorption du ligand libre situées à 290 et 247 nm est constatée. Pour la bande située à 247

nm cette diminution d'intensité est accompagnée d'un léger effet bathochrome, la bande subissant un décalage de 3 nm pour un rapport molaire de 5. A l'inverse, la bande d'absorption située à 212 nm (qui est tronquée sur la figure) voit son intensité augmenter et subit un effet hypsochrome de 3 nm. Enfin, une nouvelle bande d'absorption apparaît à 296 nm.

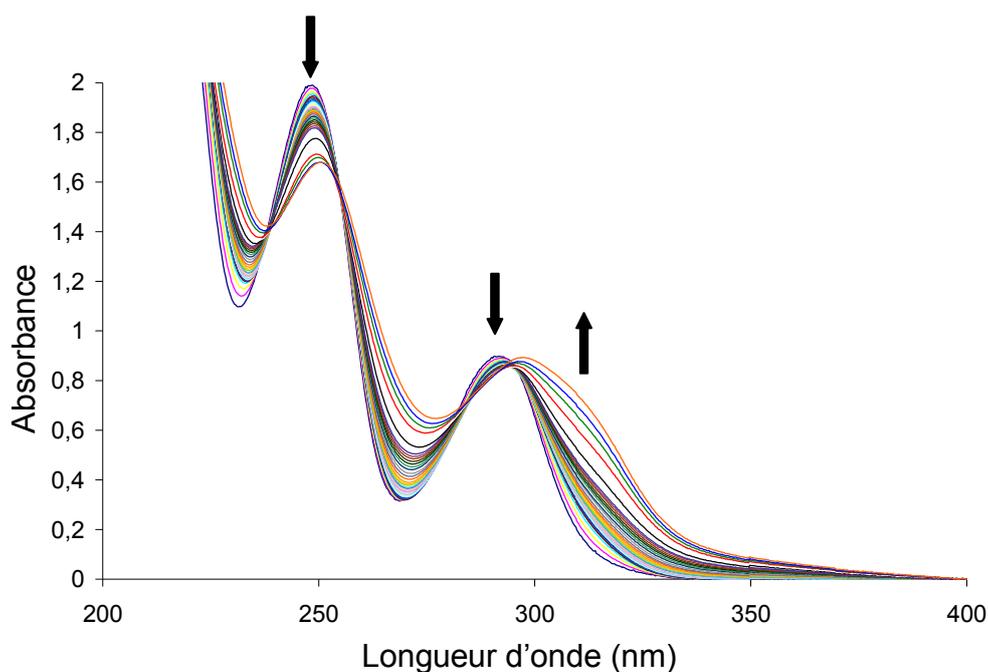


Figure 6 : Évolution du spectre d'absorption UV-visible de H_2RCA^- 2.10^{-4} mol.L $^{-1}$, lors de la complexation d'Al(III) dans l'eau à pH = 6,5 pour des rapports molaires allant de 0 à 5.

La méthode des rapports molaires appliquée au faisceau de spectres permet de mettre en évidence la formation de deux complexes de stoechiométrie 1 : 2 et 1 : 1. Le traitement numérique du faisceau de spectres a permis d'extraire les spectres des espèces pures (figure 7a). Le complexe 1 : 2 n'a pu être isolé lors de l'analyse chimométrique, ce complexe est une espèce minoritaire qui se forme en très faible concentration au début du dosage. Le modèle qui permet le meilleur ajustement avec les données expérimentales montre la présence prédominante du complexe 1 : 1 auquel est associée la constante de stabilité $\log\beta_{1:1} = 3,93 \pm 0,05$ qui correspond à l'équilibre $Al + L \leftrightarrow AIL$.

L'analyse des profils de concentrations du ligand libre et du complexe (figure 7b) permet de mettre en évidence que la complexation d'Al(III) par H_2RCA^- est légèrement moins

aisée que celle par H₂PYA⁻. En effet on note que, pour un rapport molaire de 2, environ 70% du ligand est complexé (soit à peu près 5% de moins que pour H₂PYA⁻).

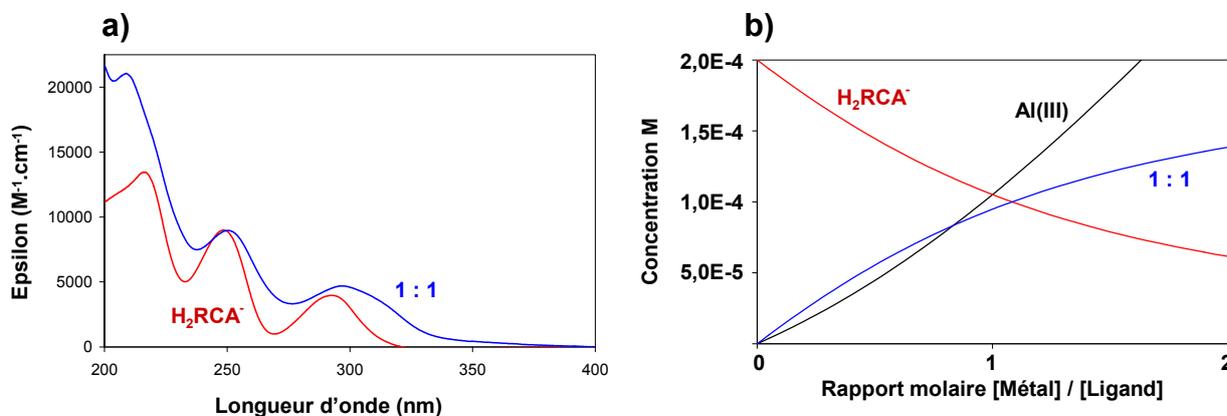


Figure 7 : a) spectres d'absorption UV-visible des espèces pures présentes en solution lors de la complexation d'Al(III) par H₂RCA⁻ à pH = 6,5 ; b) évolution de la concentration des différentes espèces au cours de l'addition d'Al(III) à la solution.

Quant aux valeurs de constantes de stabilité des complexes que forme l'aluminium(III) avec les trois acides dihydroxybenzoïques, on constate que les valeurs de $\log\beta_{1:1}$ calculées pour les complexes avec H₂PCA⁻, H₂PYA⁻ et H₂RCA⁻ sont relativement proches : respectivement $4,3 \pm 0,1$, $4,20 \pm 0,02$ et $3,93 \pm 0,05$. La position des fonctions hydroxyles n'a donc qu'une faible influence sur le pouvoir complexant de l'aluminium (III).

2) Détermination de la structure des complexes formés

Les spectres électroniques des complexes 1 : 1 que forme Al(III) avec H₂PYA⁻ et H₂RCA⁻ ont été calculés en VSXC/6-31+G(d,p)/IEF-PCM pour différents sites et modes de complexation. Comme dans le cas de la complexation avec H₂PCA⁻ (présenté dans le chapitre III), un hydroxyle est introduit dans la sphère de coordination du métal et la coordinance de l'aluminium est maintenue à 6 par l'ajout du nombre adéquat de molécules d'eau. Les complexes suivant ont été étudiés :

pour H₂PYA⁻

- [Al(OH)(H₂O)₃(PYA)]⁻, bidentate sur le site catécholate,
- [Al(OH)(H₂O)₃(HPYA)], bidentate sur le site salicylate,
- [Al(OH)(H₂O)₃(H₂PYA)]⁺, bidentate sur le site carboxylate,
- [Al(OH)(H₂O)₄(H₂PYA)]⁺, monodentate sur le site carboxylate ;

pour H₂RCA⁻

- [Al(OH)(H₂O)₃(HRCA)], bidentate sur le site salicylate,
- [Al(OH)(H₂O)₃(H₂RCA)]⁺, bidentate sur le site carboxylate,
- [Al(OH)(H₂O)₃(H₂RCA)]⁺, monodentate sur le site carboxylate.

Les transitions électroniques calculées pour ces différentes espèces sont alors comparées aux spectres d'absorption UV-visible des complexes 1 : 1 formés avec H₂PYA⁻ et H₂RCA⁻.

Dans le cas du ligand H₂PYA⁻ (figure 8), il apparaît que les transitions électroniques calculées pour les complexes dans lesquels Al(III) se fixe sur les fonctions catécholate et carboxylate (en mode mono- ou bi-dentate) ne permettent pas de reproduire les valeurs expérimentales (figure 8b, c et d). Ainsi, la transition située aux plus grandes longueurs d'onde est calculée avec des valeurs beaucoup trop élevées pour les complexes en mode mono- et bi-dentate avec la fonction acide déprotonée (de respectivement 35 et 52 nm) et trop basse (de 17nm) pour le complexe en mode bidentate avec la fonction catéchol totalement déprotonée. De plus, aucune de ces trois hypothèses ne permet de reproduire l'absorption observée à 248 nm dans le spectre expérimental. Ainsi, la complexation a lieu sur la fonction salicylate en mode bidentate.

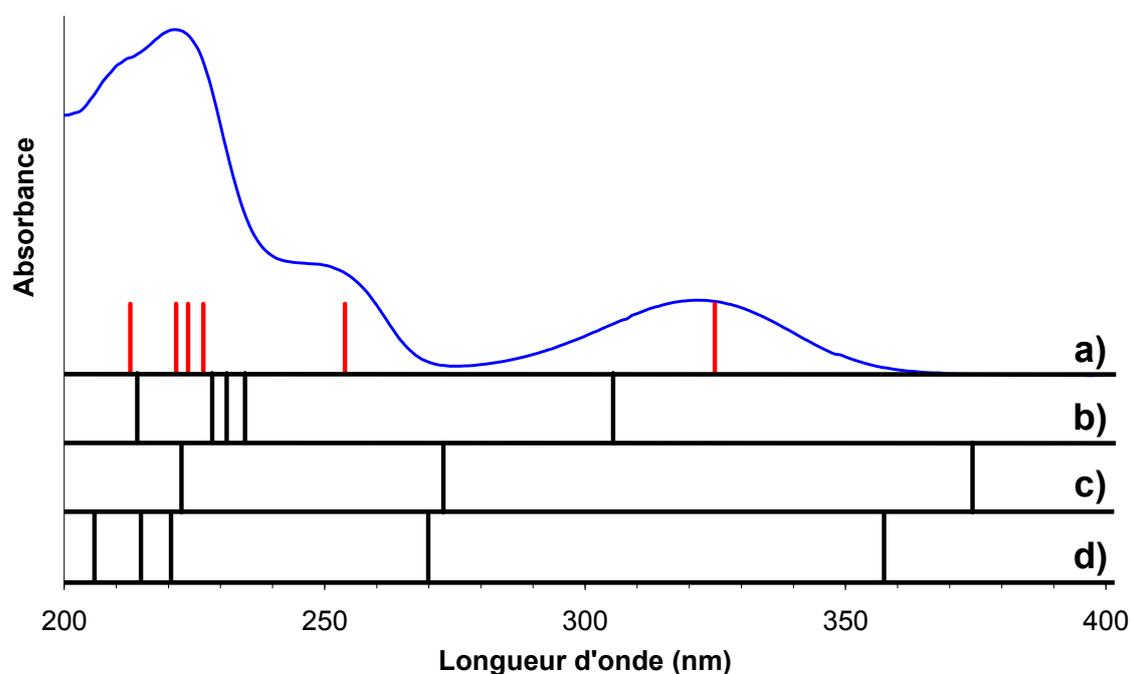


Figure 8 : Comparaison du spectre du complexe 1 : 1 avec H₂PYA⁻ obtenu à partir de méthodes chimométriques et des transitions calculées pour le complexe a) bidentate avec le site salicylate, b) bidentate avec le site catécholate, c) bidentate avec le site carboxylate et d) monodentate avec le site carboxylate.

Dans le cas du ligand H_2RCA^- (figure 9), la comparaison du spectre expérimental aux transitions électroniques calculées pour ces différents complexes permet d'écarter l'hypothèse d'une complexation avec la fonction carboxylate (figure 9b et c). La bande d'absorption située aux plus grandes longueurs d'onde est reproduite de manière assez médiocre : celle-ci est en effet décrite par deux transitions pour les complexes mono- et bi- dentates dont l'une surestime la longueur d'onde de transition (de respectivement 8 et 15 nm) alors que l'autre la sous-estime (de respectivement 18 et 15 nm). Mais surtout, pour les deux modes de fixation du métal, aucune transition ne permet d'expliquer la bande d'absorption observée à 250 nm.

Par contre le spectre calculé pour un complexe où la fixation d'Al(III) a lieu par la fonction salicylate donne un résultat plutôt satisfaisant. La longueur d'onde calculée pour la transition de plus faible énergie est en parfait accord avec la valeur expérimentale. La bande observée à 250 nm fait intervenir deux transitions qui surestiment la valeur expérimentale (de 13 et 6 nm), tandis que la bande intense située aux courtes longueurs d'onde correspond à un grand nombre de transitions avec des forces d'oscillateur variables.

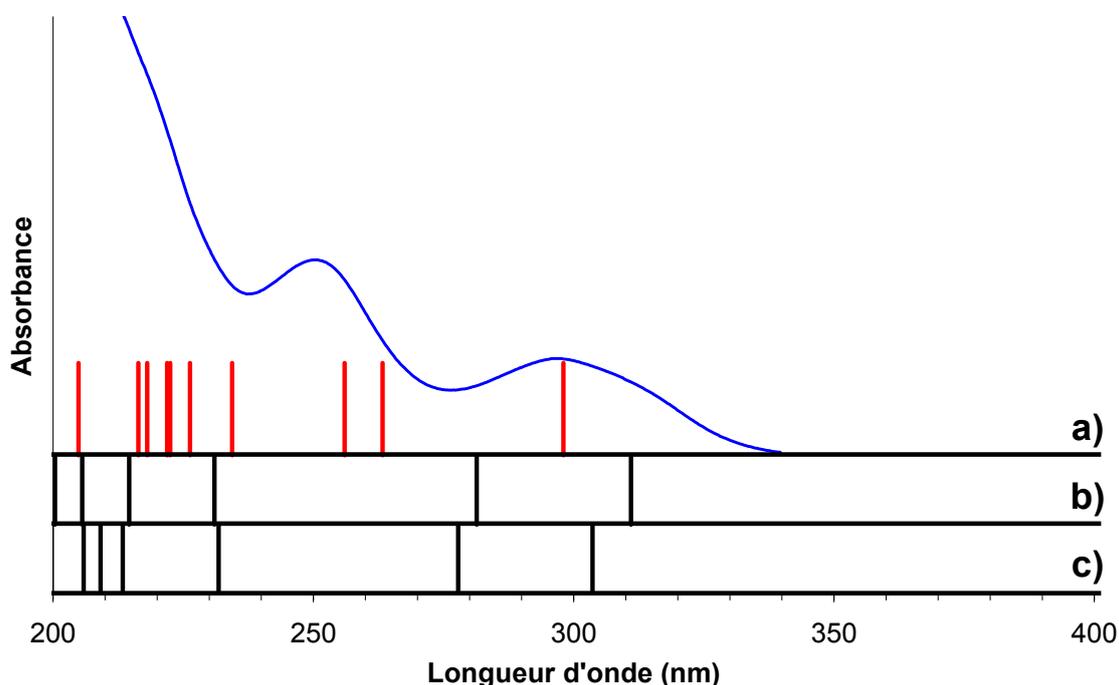


Figure 9 : Comparaison du spectre du complexe 1 : 1 avec H_2RCA^- obtenu à partir de méthodes chimométriques et des transitions calculées pour le complexe a) bidentate avec le site salicylate, b) bidentate avec le site carboxylate, c) monodentate avec le site carboxylate.

Au final, il apparaît que pour les deux ligands, les complexes dont les transitions électroniques présentent le meilleur accord avec les spectres d'absorption électronique expérimentaux, sont ceux dans lesquels le métal se fixe en mode bidentate sur le site salicylate. Ainsi, Al(III), en solution aqueuse à pH = 6,5, réagit avec H₂PYA⁻ et H₂RCA⁻ pour former les complexes [Al(OH)(H₂O)₃(HPYA)] et [Al(OH)(H₂O)₃(HRCA)].

3) Interprétation des spectres électroniques de [Al(OH)(H₂O)₃(HPYA)] et de [Al(OH)(H₂O)₃(HRCA)]

Les longueurs d'ondes des transitions électroniques ainsi que les forces d'oscillateur de [Al(OH)(H₂O)₃(HPYA)] (reportées dans le tableau 2) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Un bon accord est de même observé entre les longueurs d'onde expérimentales et calculées pour [Al(OH)(H₂O)₃(HRCA)], mais si de manière globale les intensités relatives des bandes d'absorption du complexe sont correctement reproduites, les forces d'oscillateur des transitions calculées à 263 et 256 nm sont inversées et la valeur de celle calculée à 234 nm est trop importante.

	Exp.	Calculé		Contribution (%)	O.M.
	λ (nm)	λ (nm)	f		
[Al(OH)(H₂O)₃(HPYA)]					
	320	325	0,1	83	HOMO → LUMO
	246	254	0,1	49	HOMO -1 → LUMO
	221	227	0,1	55	HOMO → LUMO +5
		224	0,2	34	HOMO → LUMO +2
		221	0,1	74	HOMO -2 → LUMO +1
		213	0,1	57	HOMO -1 → LUMO +2
[Al(OH)(H₂O)₃(HRCA)]					
	296	298	0,1	73	HOMO → LUMO
	250	263	0,2	53	HOMO -1 → LUMO
		256	0,1	77	HOMO -2 → LUMO
	209	234	0,2	50	HOMO → LUMO +2
		226	0,1	82	HOMO → LUMO +3
		223	0,1	83	HOMO -2 → LUMO +1
		222	0,1	46	HOMO -2 → LUMO +2
		218	0,1	44	HOMO → LUMO +5
		216	0,1	52	HOMO → LUMO +5
		205	0,1	84	HOMO -4 → LUMO +2

Tableau 2 : Longueurs d'onde expérimentales et calculées (VSXC/6-31G+(d,p)/IEF-PCM) des complexes ainsi que les OM contribuant majoritairement à chacune des transitions. *f* représente les forces d'oscillateur calculées.

Les orbitales moléculaires de [Al(OH)(H₂O)₃(HPYA)] (figure 10) diffèrent peu de celles de H₂PYA⁻. Le ligand libre et le complexe possèdent ainsi les mêmes orbitales HOMO et LUMO. Ces orbitales sont toutes deux stabilisées lors de la complexation, toutefois la stabilisation de l'orbitale LUMO est plus importante que celle de l'orbitale HOMO. Ceci se traduit par une diminution de l'écart HOMO - LUMO qui explique l'effet bathochrome de la

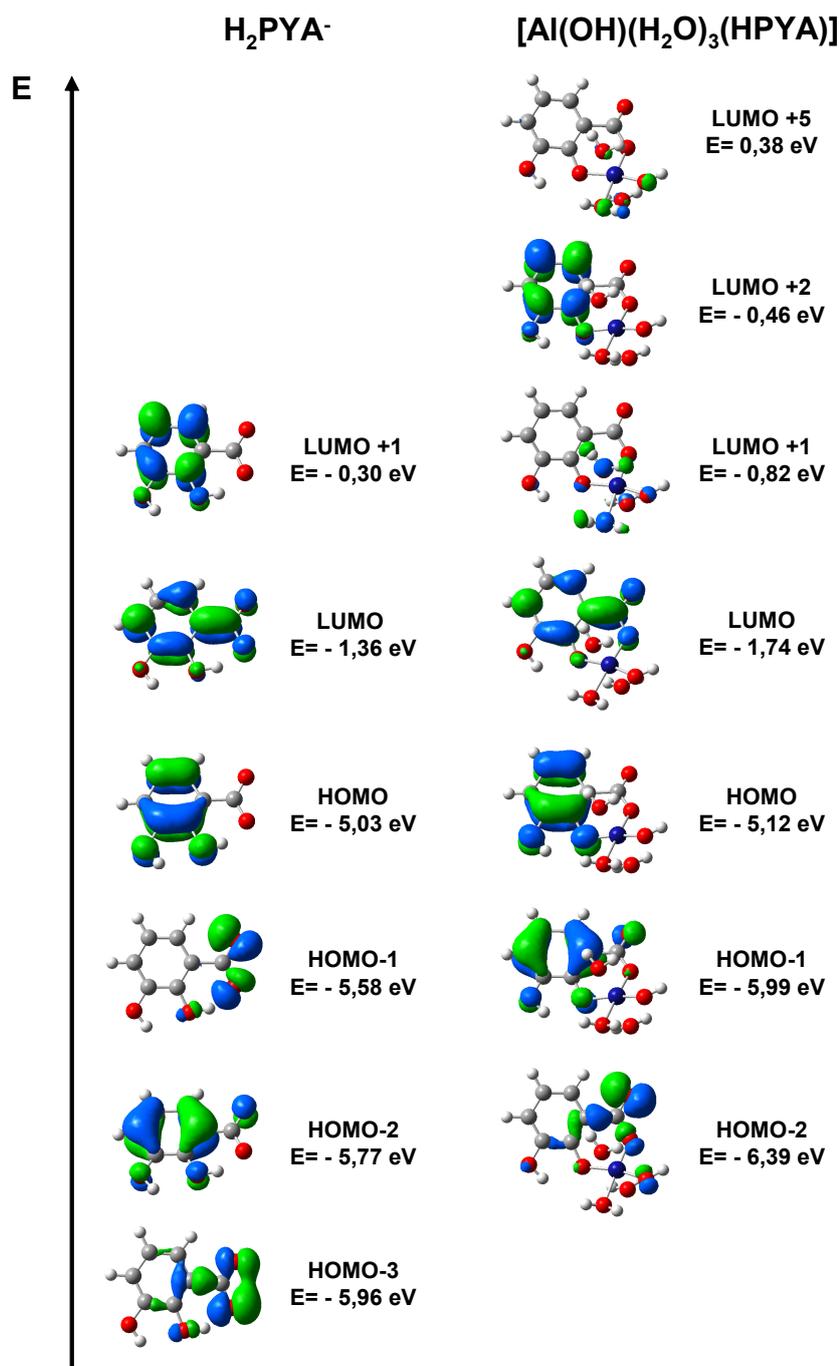


Figure 10 : Orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques de H₂PYA⁻, et [Al(OH)(H₂O)₃(HPYA)] ainsi que leurs énergies calculées.

transition $\pi\pi^*$ observée à 320 nm. Les orbitales HOMO -2 et HOMO -3 du ligand libre ont une localisation électronique similaire respectivement à celle des orbitales HOMO -1 et HOMO -2 du complexe, en notant tout de même que cette dernière présente une certaine densité électronique sur l'hydroxyle lié à l'aluminium. Par ailleurs il faut noter la présence, parmi les orbitales intervenant dans les transitions électroniques du complexe, de l'orbitale LUMO +5 dont la densité électronique est localisée sur les molécules d'eau et l'hydroxyle présents dans la sphère de coordination du métal. De manière similaire à ce qui a été observé pour [Al(OH)(H₂O)₄(H₂PCA)]⁺ (chapitre III), cette orbitale intervient uniquement dans les transitions situées aux plus courtes longueurs d'onde.

De manière identique à la complexation de Al(III) par H₂PYA⁻, les orbitales du complexe [Al(OH)(H₂O)₃(HRCA)] (figure 11) sont très proches de celles du ligand H₂RCA⁻. Comme dans le cas de [Al(OH)(H₂O)₃(HPYA)], la stabilisation de l'orbitale LUMO de [Al(OH)(H₂O)₃(HRCA)] lors de la complexation, est plus importante que celle de l'orbitale HOMO, induisant ainsi une diminution de l'écart entre ces deux orbitales avec pour conséquence un effet bathochrome de la transition $\pi\pi^*$ observée à 298 nm.

Par ailleurs, à la différence de ce qui est constaté pour H₂RCA⁻ libre, la transition électronique observée à 250 nm dans le spectre du complexe correspond à deux transitions. La moins énergétique correspond principalement à la transition HOMO -1 \rightarrow LUMO, déjà observée dans le spectre du ligand libre, qui est décalée vers les grandes longueurs d'onde du fait de la diminution de l'écart énergétique entre ces deux orbitales ; la plus énergétique par contre (HOMO -2 \rightarrow LUMO), correspond à un transfert de charge du carboxylate et de l'hydroxyle lié à l'aluminium vers le ligand. Enfin, les transitions électroniques situées aux plus courtes longueurs d'onde font intervenir les orbitales HOMO -4, LUMO +3 et LUMO +5 dont une partie de la densité électronique est située sur les molécules d'eau ou l'hydroxyle présent dans la sphère de coordination du métal.

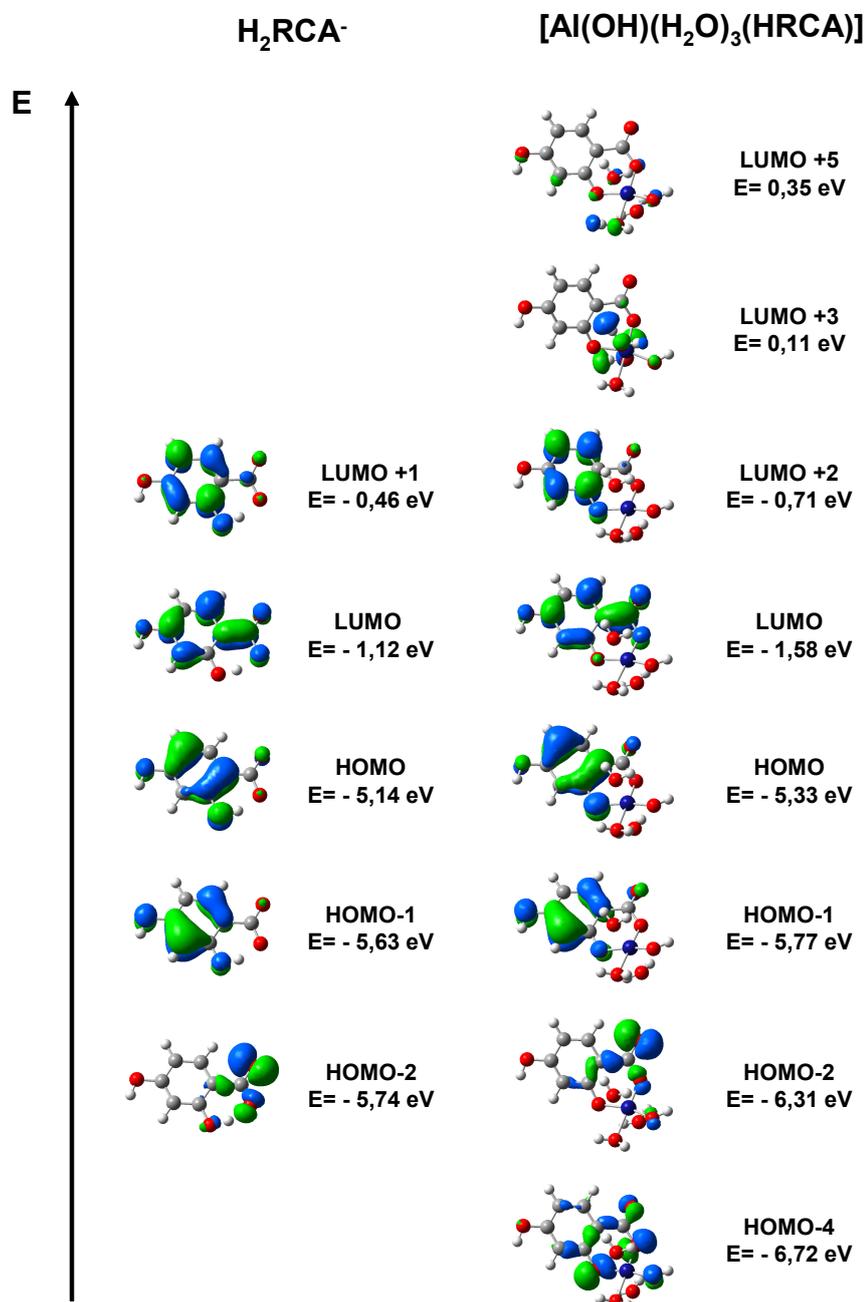


Figure 11 : Orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques de H_2RCA^- , et $[Al(OH)(H_2O)_3(HRCA)]$ ainsi que leurs énergies calculées.

IV Complexation du plomb(II)

La complexation du chlorure de plomb par H₂PYA⁻ (figure 12) et par H₂RCA⁻ (figure 13) en solution aqueuse à pH = 6,5 a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible entre 200 et 400 nm pour des rapports molaires allant de 0 à 5.

Pour les deux ligands, l'examen des faisceaux de spectres ne montre aucune modification des bandes d'absorption situées aux grandes longueurs d'onde, tandis qu'aux courtes longueurs d'onde (de 200 à 250 nm), les ajouts successifs de métal se traduisent par l'apparition d'une large bande d'absorption. Il a été vu chapitre IV que le plomb(II) absorbe dans cette gamme spectrale et peut masquer la présence éventuelle de formes complexées, c'est pourquoi la même expérience a été suivie par spectroscopie d'émission de fluorescence. Les faisceaux de spectres d'émission de fluorescence de H₂PYA⁻ (figure 14) et de H₂RCA⁻ (figure 15) à 2.10⁻⁵ mol.L⁻¹, dans l'eau à pH = 6,5, ont été enregistrés pour des rapports molaires allant de 0 à 5 avec différentes longueurs d'onde d'excitation. Les spectres présentés ont été enregistrés en excitant la solution à 300 nm.

Les spectres d'émission de fluorescence de H₂PYA⁻ et de H₂RCA⁻ sont caractérisés par la présence d'une bande située respectivement à 438 et 389 nm. Pour les deux spectres, le signal Raman de l'eau peut être observé à 323 nm. Les spectres d'émission des deux systèmes ne montrent aucune modification, ni en longueur d'onde ni en intensité, lorsque les rapports molaires augmentent : il n'y a donc pas d'interaction entre le plomb(II) ajouté et les ligands présents en solution.

Il apparaît donc finalement qu'en solution aqueuse à pH = 6,5, le plomb(II) ne se complexe pas avec H₂PYA⁻, ou avec H₂RCA⁻. Ce résultat est surprenant car il a été montré dans une étude réalisée en EXAFS que les interactions entre Pb(II) et les substances humiques mettent en jeu des fonctions salicylates [25]. Il semblerait donc que l'environnement des fonctions salicylates joue un rôle important sur leur pouvoir complexant vis-à-vis du plomb.

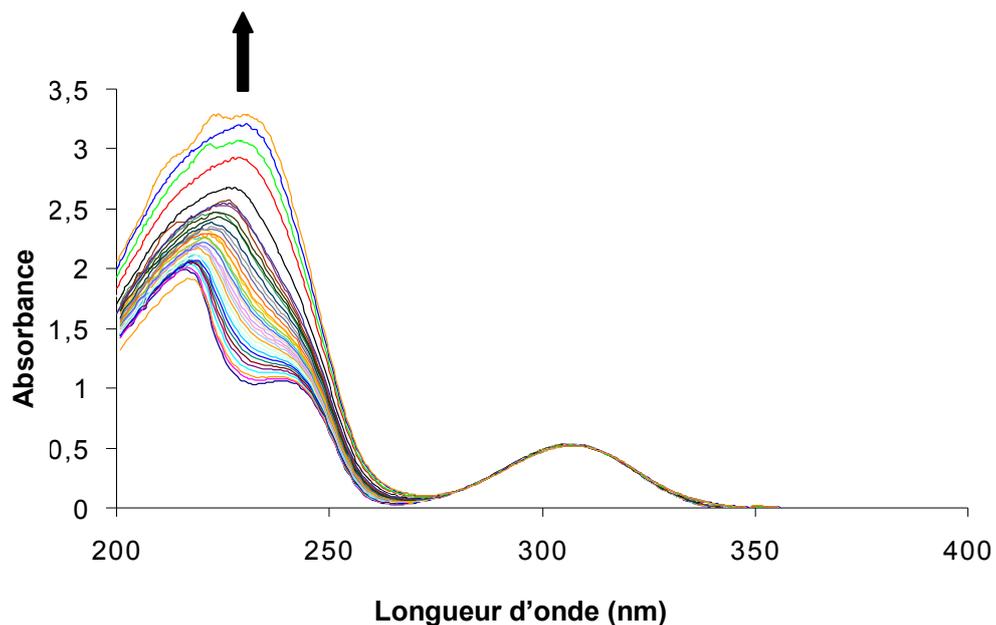


Figure 12 : Évolution du spectre d'absorption UV-visible de $H_2PYA^- 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, lors de la complexation de $Pb(II)$ dans l'eau à $\text{pH} = 6,5$ pour des rapports molaires allant de 0 à 5.

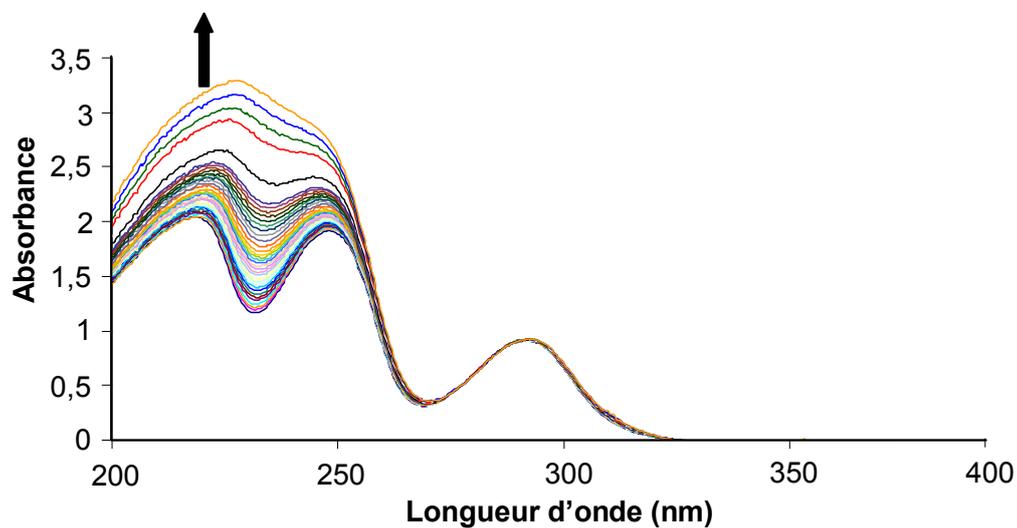


Figure 13 : Évolution du spectre d'absorption UV-visible de $H_2RCA^- 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, lors de la complexation de $Pb(II)$ dans l'eau à $\text{pH} = 6,5$ pour des rapports molaires allant de 0 à 5.

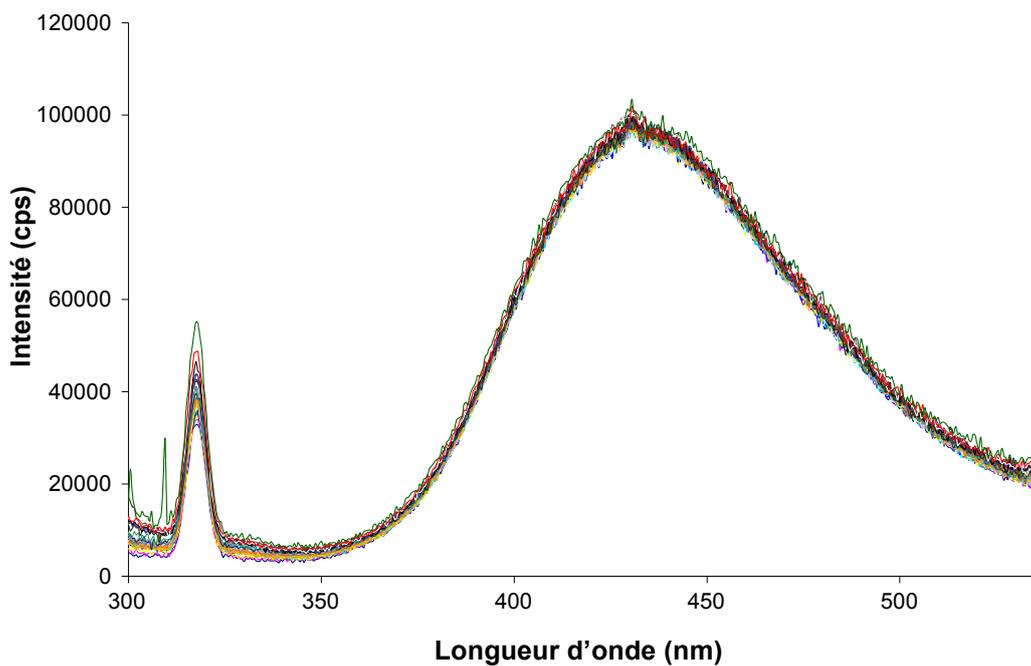


Figure 14 : Spectres de fluorescence de H_2PYA^- à $2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau à $\text{pH} = 6,5$ en présence de Pb(II) pour des rapports molaires compris entre 0 et 5.

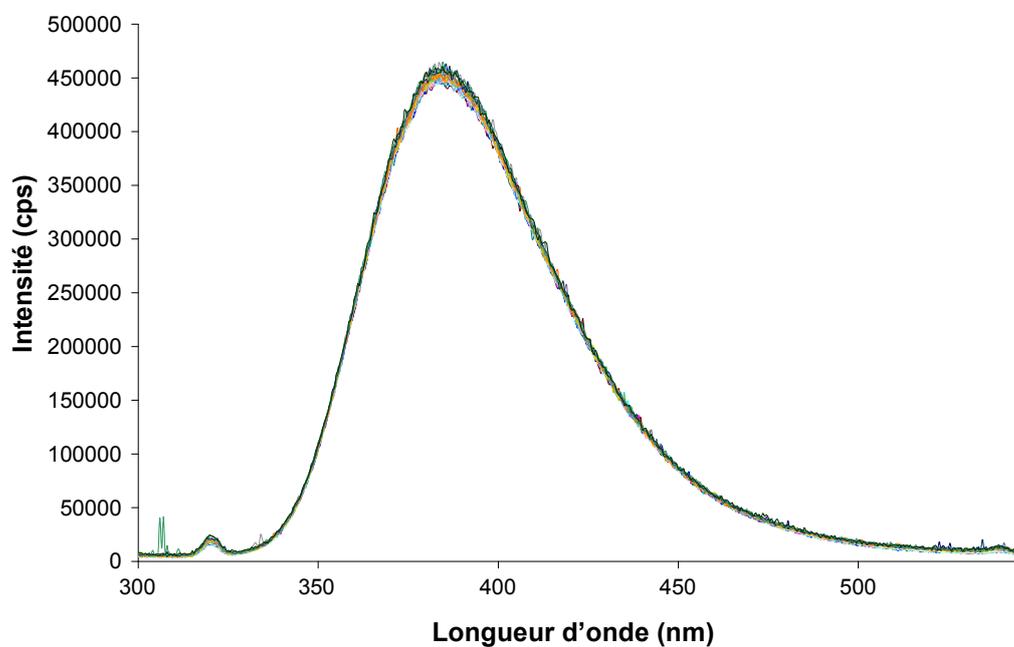


Figure 15 : Spectres de fluorescence de H_2RCA^- à $2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau à $\text{pH} = 6,5$ en présence de Pb(II) pour des rapports molaires compris entre 0 et 5.

V Conclusion

Dans ce chapitre les complexations de l'aluminium(III) et du plomb(II) à pH = 6,5 ont été étudiées pour deux isomères de l'acide protocatéchuïque : l'acide 2-pyrocatechuïque et l'acide β-resorcylique. Dans ces deux ligands, la juxtaposition sur le cycle benzénique des fonctions carboxylate et hydroxyle permet de former une nouvelle fonction complexante : la fonction salicylate. Les principaux résultats obtenus sont reportés dans le tableau 3.

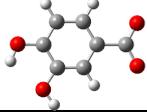
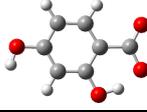
				
		H ₂ PCA ⁻	H ₂ PYA ⁻	H ₂ RCA ⁻
Al(III)	M/L	1:1	1:3	1:1
	Site/Mode log β	acide monodentate 4,30 ± 0,10	11,12 ± 0,05	salicylate bidentate 4,20 ± 0,02
Pb(II)	M/L	1:1	pas de complexe	pas de complexe
	Site/Mode log β	acide monodentate 4,51 ± 0,12	pas de complexe	pas de complexe

Tableau 3 : Stoechiométrie, constantes de formation, sites de fixation et modes de coordination du métal dans les complexes d'Al(III) et de Pb(II) avec H₂PCA⁻, H₂PYA⁻ et H₂RCA⁻ dans l'eau à pH = 6,5.

Le suivi de la réaction de complexation d'Al(III) par spectroscopie d'absorption électronique a montré pour H₂PYA⁻ qu'il se forme deux complexes de stoechiométries 1 : 3 et 1 : 1 (nettement majoritaire) tandis que pour H₂RCA⁻, seul un complexe de stoechiométrie 1 : 1 à été mis en évidence. Le calcul des spectres par TD-DFT a permis de déterminer le site de fixation ainsi que le mode de coordination du métal : pour les deux ligands Al(III) forme un chélate avec la fonction salicylate.

Dans le cas du plomb(II) les études réalisées en spectroscopie d'absorption électronique ainsi qu'en spectroscopie d'émission de fluorescence ont permis d'établir qu'il ne se complexe à aucun des deux anions.

Ceci permet de conclure que lorsque la position des hydroxyles sur le cycle benzénique permet la formation de la fonction salicylate, Al(III) en solution aqueuse à pH = 6,5 se fixe sur cette dernière plutôt que sur la fonction carboxylate. Ainsi à pH = 6,5, on peut classer les sites en fonction de leur pouvoir complexant vis-à-vis d'Al(III) de la manière suivante :

salicylate > carboxylate > catéchol

Dans le cas de Pb(II), le pouvoir complexant de la fonction salicylate semble dépendre de son environnement ; en particulier lorsqu'un second hydroxyle est présent en ortho (H₂PYA⁻) ou en méta (H₂RCA⁻) de la fonction salicylate, le plomb(II) ne se complexe pas.

Bibliographie

1. Z. Sroka et W. Cisowski. *Food and Chemical Toxicology*, **2003**. 41(6): p. 753-758
2. B.-E. Amborabe, P. Fleurat-Lessard, J.-F. Chollet, et G. Roblin. *Plant Physiology and Biochemistry (Paris, France)*, **2002**. 40(12): p. 1051-1060
3. M.M.D. Sierra, A.N. Fernandes, et B. Szpoganicz. *Talanta*, **2004**. 62(4): p. 687-693
4. X.-H. Guan, C. Shang, et G.-H. Chen. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**. 296(1): p. 51-58
5. E. Guinea, C. Arias, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, F. Centellas, et E. Brillas. *Water Research*, **2008**. 42(1-2): p. 499-511
6. S.A.J. Coolen, F.A. Huf, et J.C. Reijenga. *Journal of Chromatography, B: Biomedical Sciences and Applications*, **1998**. 717(1 + 2): p. 119-124
7. A. Cerami, R.W. Grady, et C.M. Peterson. *Chelation Ther. Chronic Iron Overload, CIBA Med. Horiz. Symp.*, **1977**: p. 37-52
8. A. Skorupska, A. Choma, M. Derylo, et Z. Lorkiewicz. *Acta Biochimica Polonica*, **1988**. 35(2): p. 119-130
9. B.H. Bellaire, P.H. Elzer, C.L. Baldwin, et R.M. Roop, II. *Infection and Immunity*, **1999**. 67(5): p. 2615-2618
10. I. Lopez-Goni, I. Moriyon, et J.B. Neilands. *Infection and Immunity*, **1992**. 60(11): p. 4496-4503
11. M. Martinez, R.A. Ugalde, et M. Almiron. *Microbiology (Reading, United Kingdom)*, **2006**. 152(9): p. 2591-2598
12. S. Shah, V. Karkhanis, et A. Desai. *Current Microbiology*, **1992**. 25(6): p. 347-351
13. S.J. Britton, J.C. Fry, M.G. Lindley, et S. Marshall. 1999, (Holland Sweetener Company V.O.F., Neth.). Application: WO
WO. p. 35 pp.
14. J.P. Ley, M. Blings, S. Paetz, G.E. Krammer, et H.-J. Bertram. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2006**. 54(22): p. 8574-8579
15. A. Lymberopoulou-Karaliota, D. Hatzipanayioti, M. Kamariotaki, M. Potamianou, C. Litos, et V. Aletras. *Inorganica Chimica Acta*, **2005**. 358(11): p. 2975-2995
16. R. Aydin et U. Oezer. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, **2004**. 52(1): p. 33-37
17. S.D.M. Chinthaka et M.T. Rodgers. *Journal of Physical Chemistry A*, **2007**. 111(33): p. 8152-8162
18. E.Y. Hashem. *Journal of AOAC International*, **2001**. 84(2): p. 537-545

19. N. Turkel, R. Aydin, et U. Ozer. *Asian Journal of Chemistry*, **2004**. 16(2): p. 1044-1050
20. J.K. Verma et A.G. Verma. *Asian Journal of Chemistry*, **2004**. 16(3-4): p. 1653-1659
21. N. Turkel et U. Ozer. *Asian Journal of Chemistry*, **2006**. 18(3): p. 1659-1667
22. S. Giroux, S. Aury, P. Rubini, S. Parant, J.-R. Desmurs, et M. Dury. *Polyhedron*, **2004**. 23(15): p. 2393-2404
23. T. Kiss, K. Atkari, M. Jezowska-Bojczuk, et P. Decock. *Journal of Coordination Chemistry*, **1993**. 29(1-2): p. 81-96
24. M.M. De Souza Sierra, K. Arend, A.N. Fernandes, M. Giovanela, et B. Szpoganicz. *Analytica Chimica Acta*, **2001**. 445(1): p. 89-98
25. A. Manceau, M.-C. Boisset, G. Sarret, J.-L. Hazemann, M. Mench, P. Cambier, et R. Prost. *Environmental Science and Technology*, **1996**. 30(5): p. 1540-1552

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans la thématique spectrochimie de l'environnement du LASIR (LABoratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman) et s'insère dans le cadre de l'axe de recherche "modèles chimiques de la rétention des métaux dans les sols".

L'objectif de cette étude est d'améliorer la connaissance des interactions métallo-humiques en déterminant la nature des complexes formés ainsi que les mécanismes de fixation des métaux par la matière organique des sols.

Pour ce faire le problème a été abordé par le biais de l'étude de molécules modèles qui présentent des fonctions complexantes caractéristiques des substances humiques. Le choix des modèles s'est porté sur l'acide protocatéchuique, l'acide 2-pyrocatechuique et l'acide β -resorcylique : trois précurseurs des acides humiques qui possèdent les deux types de fonctions complexantes les plus répandues au sein des AH (polyphénolique et acide carboxylique), tandis que le choix des polluants s'est porté sur deux ions aux caractéristiques physico-chimiques très différentes : l'aluminium(III) et le plomb(II).

La stratégie adoptée pour répondre aux buts fixés s'est appuyée sur deux approches distinctes et complémentaires. D'une part le calcul des transitions électroniques en TD-DFT a été utilisé comme moyen pour déterminer la structure des complexes formés à partir de leur spectre d'absorption UV-visible. Une telle démarche est à notre connaissance originale, dans la mesure où le calcul de transitions électroniques par TD-DFT est habituellement employé dans le seul but d'interpréter les spectres d'absorption électronique. D'autre part le calcul des chemins réactionnels a été utilisé pour déterminer les mécanismes de complexation et expliquer la formation des espèces mises en évidence par spectroscopie d'absorption UV-visible. Les informations apportées par ces deux approches sont complémentaires : ainsi lorsque deux espèces chimiques possèdent des spectres électroniques trop proches pour être différenciés, la comparaison des profils énergétiques correspondant à la formation de ces espèces permet de déterminer laquelle se forme préférentiellement.

Les réactions de complexation de l'aluminium(III) et du plomb(II) par l'acide protocatéchuique ont été suivies en solution aqueuse pour deux valeurs fixes de pH (3,5 et 6,5) ; valeurs pour lesquelles le ligand présente un état de protonation de la fonction acide différent.

Les principales informations concernant les complexes formés sont réunies dans le tableau suivant :

		Al(III)	Pb(II)
pH = 3,5	Formule	[Al(H ₂ O) ₄ (HPCA)] ⁺	[Pb(H ₂ O) ₃₋₄ (H ₂ PCA)] ⁺
	M/L	1:1	1:1
	Site/Mode	catéchol bidentate	catéchol monodentate
	log β	2,30 ± 0,20	2,90 ± 0,10
pH = 6,5	Formule	[Al(OH)(H ₂ O) ₄ (H ₂ PCA)] ⁺	[Pb(H ₂ O) ₃ (H ₂ PCA)] ⁺
	M/L	1:1	1:1
	Site/Mode	acide monodentate	acide monodentate
	log β	4,30 ± 0,10	4,51 ± 0,12

La comparaison des complexations d'Al(III) et de Pb(II) par l'acide protocatéchuique permet de faire ressortir des similitudes. Ainsi il apparaît qu'en milieu fortement acide, lorsque la fonction acide carboxylique est protonée, le métal entre en compétition avec le proton pour se fixer sur la fonction catéchol. Lorsque le pH augmente la base conjuguée de l'acide protocatéchuique devient l'espèce majoritaire et la complexation est favorisée avec la fonction carboxylate. Toutefois s'ils présentent un comportement similaire vis-à-vis du choix du site de fixation, Al(III) et Pb(II) diffèrent par leurs modes de coordination avec ces fonctions complexantes. A pH = 3,5 l'aluminium(III) forme un chélate, au contraire le plomb(II) se fixe en mode monodentate et pour celui-ci la formation d'un chélate est fortement déstabilisante. A pH = 6,5, il apparaît que, pour les deux métaux étudiés, la différence de stabilité entre les complexes monodentate et bidentate impliquant la fonction carboxylate est faible. La comparaison des spectres électroniques permet de conclure dans le cas d'Al(III) que seul le complexe monodentate est formé, tandis que dans le cas de Pb(II), s'il apparaît que le complexe monodentate est formé majoritairement, l'existence d'un complexe bidentate ne peut être totalement écartée.

S'il a été possible de montrer que Pb(II) adopte une coordinance 4 lorsqu'il se complexe via le site acide en monodentate à pH = 6,5 ; la détermination de sa coordinance à pH = 3,5 est plus incertaine (coordinance 4 ou 5). Le calcul des transitions électroniques des complexes a permis d'écarter un grand nombre d'hypothèses concernant l'environnement du métal. Au final, il faut noter que le comportement de Pb(II) complexé en solution est encore méconnu.

En effet, le nombre de travaux portant sur le sujet, et en particulier de données expérimentales disponibles dans la littérature, est très faible. Ainsi, les résultats apportés par cette étude contribuent à améliorer l'état des connaissances sur le sujet.

L'étude de la complexation d'Al(III) et de Pb(II) par les acides 2-pyrocatechique et β -resorcylique à pH =6,5 a montré l'influence de la position des fonctions hydroxyles sur le cycle benzénique, notamment par la formation d'un nouveau site potentiel de fixation : la fonction salicylate. Il a été montré, dans le cas de l'aluminium(III), que cette fonction présente un pouvoir complexant plus important que les groupements carboxylate et catéchol. La présence de cette nouvelle fonction induit un comportement très différent vis-à-vis de Pb(II). Bien que les autres sites soient présents (carboxylate et catéchol), celui-ci n'a aucune affinité pour les ligands étudiés. L'ensemble de ces résultats montre non seulement l'importance du pH et de la nature des sites en compétition, mais aussi de leurs positions relatives susceptibles d'induire des modifications de comportement vis-à-vis de la fixation des métaux.

Cette étude réalisée sur un ligand simple, ne présentant que deux fonctions complexantes en compétition, montre toutes les difficultés rencontrées pour comprendre les mécanismes de complexation métallique en solution diluée, notamment lorsqu'il s'agit de Pb(II). Elle laisse entrevoir les obstacles rencontrés lors de l'interprétation des observations faites par spectroscopie moléculaire sur des systèmes chimiques de grande complexité tels que les substances humiques. C'est pourquoi, il est absolument nécessaire d'obtenir un maximum d'informations pertinentes à partir de modèles afin de permettre, par extrapolation, une meilleure exploitation des observables issues de systèmes complexes. Cette étude sera donc poursuivie avec d'autres ligands polyphénoliques de manière, d'une part à confirmer les résultats obtenus avec l'acide protocatechique, et d'autre part à compléter le panel de sites susceptibles de piéger les métaux dans les substances humiques.

Annexe : Méthodes de calcul

Annexe : Méthodes de calcul

I	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	173
1)	Principe de la DFT	173
2)	Fonctions de base.....	176
3)	Traitement de l'énergie d'échange-corrélation	180
a)	L'approximation de la densité locale (LDA)	180
b)	L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	181
c)	Les fonctionnelles méta-GGA	182
d)	Les fonctionnelles hybrides.....	183
4)	La théorie dépendante du temps (TD-DFT).....	184
a)	L'approximation adiabatique de la densité locale (ALDA)	185
b)	Réponse linéaire	185
II	Effet de Solvant.....	187
	Bibliographie	188

I La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité, dans le formalisme décrit par Kohn et Sham[1, 2], est une méthode de type ab initio permettant de décrire les propriétés de systèmes physico-chimiques à partir de l'étude de la densité électronique [3].

1) Principe de la DFT

Dans le formalisme DFT l'énergie électronique d'un système chimique s'écrit

$$E_{DFT} [\rho(\vec{r})] = T [\rho(\vec{r})] + E_{Ne} [\rho(\vec{r})] + E_{ee} [\rho(\vec{r})] \quad (1)$$

avec T , E_{Ne} et E_{ee} les énergies cinétiques des électrons, les potentiels d'interaction électron-noyau et électron-électron respectivement. Dans cette équation l'énergie est écrite sous la forme d'une fonctionnelle: elle est fonction de la densité électronique ρ qui elle-même est fonction des coordonnées \vec{r} . Par la suite, pour des raisons de clarté, les coordonnées ne seront explicitées que lorsque cela sera nécessaire. Les termes d'énergie peuvent être regroupés en deux catégories : ceux qui dépendent du potentiel extérieur (déterminé par le nombre, la position et la charge des noyaux) et les termes universels:

$$E_{DFT} [\rho] = \underbrace{E_{Ne} [\rho]}_{\text{Dépend du potentiel extérieur}} + \underbrace{T [\rho] + E_{ee} [\rho]}_{\text{Universels}} \quad (2)$$

$$E_{DFT} [\rho] = \int \rho(\vec{r}) \cdot V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK} [\rho] \quad (3)$$

où $F_{HK} [\rho]$, qui regroupe les termes universels, est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Cette fonctionnelle fournit la valeur de la somme de l'énergie cinétique électronique et de l'interaction électron-électron pour toute densité donnée. Connaître la forme explicite de cette fonctionnelle revient à résoudre exactement l'équation de Schrödinger. Malheureusement la forme exacte de $F_{HK} [\rho]$ est inconnue et il faut avoir recours à des approximations pour construire des fonctionnelles les plus proches possibles.

Dans le formalisme de Kohn et Sham le but est de chercher à calculer exactement la plus grande partie des quantité inconnues et tout particulièrement l'énergie cinétique électronique. Pour ce faire l'idée est de se placer dans un système fictif sans interaction de même densité que l'état fondamental du système étudié. Travailler dans un tel système permet d'écrire la fonction d'onde totale sous la forme d'un déterminant de Slater. Ce déterminant pour le système fictif noté Φ_{sf} s'écrit:

$$\Phi_{sf} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \chi_n(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{r}_n) & \cdots & \chi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (4)$$

et permet ainsi d'exprimer la fonction d'onde polyélectronique du système à n électrons à partir de spinorbitales monoélectroniques χ_i dont la partie spatiale sont les orbitales moléculaires ϕ_i . De manière similaire à la méthode Hartree-Fock, l'énergie du système sera minimisée dans la base des orbitales ϕ_i sous la contrainte d'orthonormalité $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. L'équation aux valeurs propres suivante est alors obtenue:

$$\hat{F}^{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (5)$$

avec ε_i l'énergie des orbitales ϕ_i , et \hat{F}^{KS} l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham défini par :

$$\hat{F}^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + V_{eff}(\vec{r}) \quad (6)$$

où V_{eff} est le potentiel effectif connu du système fictif, choisi de manière à ce que sa densité soit égale à celle du système réel. Les orbitales Kohn-Sham sont ainsi reliées à la densité électronique qui, dans le cas d'un système à couches fermées, est exprimée selon la relation:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \cdot \sum_{i=1}^{N/2} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (7)$$

Il est donc possible par ce biais de calculer exactement l'énergie du système fictif via la relation (3). Bien entendu cette énergie diffère de celle du système réel même si les deux systèmes possèdent la même densité. Pour tenir compte de cet écart Kohn et Sham réécrivent la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn de la manière suivante

$$F_{HK}[\rho] = T_{sf}[\rho] + J_{sf}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (8)$$

où $J_{sf}[\rho]$ représente la part coulombienne de $E_{ee}[\rho]$, la part d'échange électronique étant incluse dans le terme $E_{xc}[\rho]$ qui est appelé fonctionnelle d'échange-corrélation. En injectant la nouvelle écriture de $F_{HK}[\rho]$ dans la relation (3), et en égalisant cette définition de $E_{DFT}[\rho]$ avec celle définie dans la relation (1), la fonctionnelle d'échange-corrélation peut être exprimée comme:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_{sf}[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (9)$$

Cette fonctionnelle contient la part résiduelle de l'énergie cinétique du système réel (corrélation dynamique), ainsi que la part de l'énergie d'interaction électronique non décrite par les interactions coulombiennes. En somme la fonctionnelle d'échange-corrélation regroupe tout ce qui n'est pas connu et qui ne peut donc pas être calculé exactement. Il est à noter que jusqu'ici aucune approximation n'a été introduite dans ce formalisme, à savoir que si la formule littérale de cette fonctionnelle était connue, il serait possible de calculer l'énergie du système de manière exacte! Les approximations proviennent du choix de la forme algébrique de $E_{xc}[\rho]$, par abus de langage lorsque qu'on parle du choix de fonctionnelle en DFT il est en fait question du choix de l'expression mathématique de la fonctionnelle d'échange-corrélation employée.

En pratique l'énergie d'échange-corrélation est introduite dans \hat{F}^{KS} par le biais du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$ qui entre dans la définition du potentiel effectif selon la relation:

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (10)$$

Tous les termes décrivant le système chimique étant définis, on peut donc calculer l'énergie de son état fondamental. Comme le potentiel d'échange-corrélation dépend de la densité qui elle-même dépend de V_{xc} il faut procéder à un calcul itératif:

- Partir d'une densité approchée $\tilde{\rho}$.
- Calculer E_{xc} et E_{DFT} (equation (3)) grâce au fonctionnelles correspondantes.
- Dériver E_{xc} par rapport à la densité pour obtenir V_{xc} .
- Calculer le potentiel effectif à partir de V_{xc} (equation (10)).
- Utiliser V_{eff} pour calculer les ϕ_i via les équations de Kohn-Sham ((5) et (6)).
- Et enfin obtenir une nouvelle densité ρ à partir des ϕ_i (equation (7)).

Cette procédure se poursuit jusqu'à convergence de la densité et donc de l'énergie.

2) Fonctions de base

Il a été vu que l'un des points clef d'un calcul DFT est la résolution des équations de Kohn-Sham qui permettent d'obtenir les orbitales moléculaires ϕ_i du système étudié. Ces orbitales sont des fonctions mathématiques complexes correspondant à une densité électronique donnée. En pratique (dans le cadre de l'étude de molécules), l'approximation LCAO[4-6] (Linear Combination of Atomic Orbitals) est utilisée pour déterminer ces fonctions. Celle-ci propose de décrire les orbitales moléculaires (OM) comme des combinaisons linéaires de fonctions plus simples et dont la forme explicite est connue. Ces fonctions sont choisies de manière à reproduire le plus fidèlement possible la forme des orbitales atomiques (OA), orbitales qui sont elles mêmes combinées pour construire les

orbitales moléculaires. Toutes sortes de fonctions peuvent être utilisées, comme notamment les fonctions de type Slater (ou STO) ou celles de types Gaussiennes (ou GTO).

Les STO sont construites à partir de la répartition électronique d'atomes hydrogénoïdes et reproduisent correctement la forme des orbitales atomique. Leur expression est du type

$$\phi^{STO} = N r^{(n-1)} e^{(-\zeta r)} Y_{lm}(\Theta, \phi) \quad (11)$$

où n est le nombre quantique principal, $Y_{lm}(\Theta, \phi)$ représente les harmoniques sphériques qui décrivent la partie angulaire de la fonction et ζ une constante qui définit la contraction de l'orbitale. Malheureusement même si ces fonctions sont d'excellentes candidates pour mimer les orbitales atomiques, leur défaut tient dans le fait qu'il n'existe pas de méthode analytique pour calculer des intégrales à plusieurs centres avec ces fonctions, ce qui pose problème dans le cadre de l'étude de molécules où il faut alors avoir recours à des méthodes de calcul numérique.

Les GTO sont des fonctions mathématiques du type

$$\phi^{GTO} = N x^a y^b z^c e^{(-\alpha r^2)} Y_{lm}(\Theta, \phi) \quad (12)$$

avec $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, α le coefficient de diffusion de l'orbitale, et la somme des coefficients $L = a + b + c$ qui détermine la forme de l'orbitale: $L = 0$ pour une orbitale de type s, $L = 1$ pour une p et ainsi de suite. Le fait qu'on puisse traiter de façon analytique des fonctions gaussiennes centrées sur deux atomes différents rend leur utilisation très répandue. Toutefois les GTO décrivent mal la répartition électronique notamment aux courtes et longues distances. Pour palier à ce problème et se rapprocher de la forme d'une STO on combine plusieurs GTO construisant ainsi une fonction gaussienne contractée ou Gc (voir figure 1) Il est estimé que le nombre minimal de GTO nécessaire pour reproduire correctement le comportement d'une STO est de 3, mais ce nombre peut être augmenté, en particulier pour améliorer la description lorsque r tend vers 0.

Un jeu de fonctions de base dans lequel chaque orbitale atomique est décrite par une seule fonction de base est appelée "base minimale". Un exemple typique est le jeu de fonctions STO-3G, dans lequel chaque orbitale atomique est décrite par une Gc (mimant une STO) construite à partir de 3 GTO. Ces bases minimales ne donnent que des résultats qualitatifs et ne sont plus guère utilisées de nos jours.

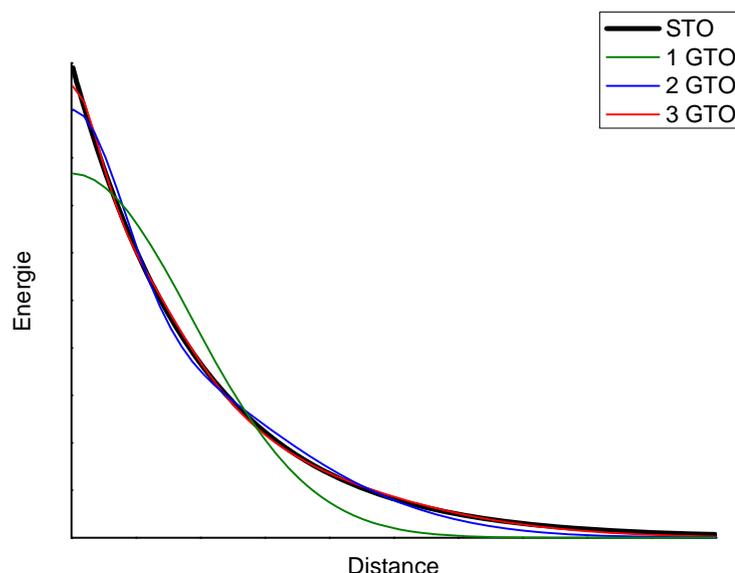


Figure 1: Nombre de GTO contractées pour décrire la partie radiale d'une STO

Il est possible d'atteindre un niveau de sophistication plus élevé en doublant le nombre de fonctions de base par orbitale. Dans ce cas on utilise des coefficients de contraction différents de manière à donner plus de souplesse à la description de l'OA. Ce type de jeu de fonctions de bases est dit "double zêta" en référence au coefficient de contraction ζ des STO. Il existe de même des jeux de fonctions de base triple, quadruple et quintuple zêta multipliant par autant le nombre de fonctions mises en jeu. Ces différents jeux peuvent être complétés de fonctions de polarisation, c'est-à-dire de fonctions décrivant une répartition électronique de nombre quantique l plus élevé (p pour s, d pour p), dans le but de permettre une déformation du nuage électronique dans la direction des liaisons. Pour finir, il est possible aussi d'ajouter des fonctions diffuses qui décrivent plus précisément la répartition électronique des OA à longues distances. Bien sûr, plus la taille du jeu de fonctions de base est importante, plus le temps de calcul nécessaire pour déterminer la forme des OM est long.

Pour raccourcir les temps de calcul sans trop perdre en précision de résultat, des jeux de fonctions de base dits "split-valence"[7, 8] sont souvent utilisés. Dans ceux-ci, la couche de valence est décrite par un jeu de fonctions double, triple, quadruple ou quintuple zêta, tandis que les orbitales de cœurs sont décrites avec une base minimale. La notation de Pople est souvent utilisée pour décrire ces jeux de fonctions de base:

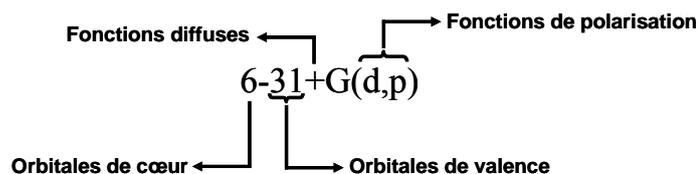


Figure 2: Notation de Pople

Par exemple la base $6-31+G(d,p)$ (Figure 2) est une base dans laquelle les électrons de cœurs sont décrits à l'aide d'une seule fonction de base par OA contractée sur 6 GTO. La couche de valence est décrite par deux fonctions de base par OA, contractées sur 3 et 1 GTO respectivement. Des fonctions diffuses ont été ajoutées sur les atomes lourds (pour en ajouter aussi aux atomes d'hydrogène on utilise le signe ++), de même qu'une fonction de polarisation de type p a été ajoutée aux atomes dont la couche de valence est composée d'une orbitale de type s et deux fonctions, une de type p et une de type d aux atomes dont la couche de valence est composée d'orbitales de type s et p.

Dans le cas d'atomes lourds, pour s'affranchir du traitement d'un grand nombre d'électrons, il est possible de profiter du fait que les électrons des couches internes soient peu perturbés par l'environnement chimique de l'atome pour ne pas les décrire explicitement. A la place, est utilisé un potentiel qui a été construit à partir de la répartition électronique d'un atome isolé calculée avec une grande précision (et prenant notamment en compte les effets relativistes inhérents à ce genre d'atomes). Il existe de nombreux types de potentiels appelés pseudopotentiels, différant par la manière dont ils ont été construits, et par leur définition des couches internes: en d'autres termes par le nombre d'électrons qu'ils remplacent.

3) Traitement de l'énergie d'échange-corrélation

Le second point clef de l'approche DFT est le calcul de l'énergie d'échange-corrélation. Comme toutes les contributions de l'énergie non connues exactement ont été réunies dans le terme E_{xc} , la construction de la fonctionnelle d'échange-corrélation est un point crucial. Plusieurs générations de modèles ont été proposées et forment plusieurs familles de fonctionnelles.

a) L'approximation de la densité locale (LDA)

L'idée essentielle de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système. Ce qui peut se résumer par

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (13)$$

où ε_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz uniforme d'électrons de densité ρ . Cette énergie par particule est pondérée par la densité, c'est-à-dire par la probabilité qu'il y ait effectivement un électron à ce point de l'espace. Ce terme d'échange-corrélation ε_{xc} peut lui-même être divisé en un terme d'échange et un terme de corrélation:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (14)$$

L'idée d'utiliser la densité du gaz homogène d'électrons s'explique par le fait que c'est le seul système pour lequel la forme exacte du terme d'échange est connue:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho}{\pi}} \quad (15)$$

La fonctionnelle d'échange correspondante est couramment appelée échange de Slater[9] (et notée S). Aucune expression littérale n'est connue pour le terme de corrélation, mais des expressions analytiques ont été construites sur la base de simulations de type Monte Carlo très

précises effectuées sur le gaz homogène d'électrons (on peut citer notamment les fonctionnelles VWN5[10] et PW[11]).

Cette approximation est raisonnable pour des systèmes où la densité varie lentement et donne des résultats relativement bons pour le calcul de certaines propriétés moléculaires (géométries d'équilibre, fréquences, répartition de charge...). Toutefois ce modèle a tendance à surestimer fortement les énergies de liaison, et plus la densité varie rapidement, plus ses prédictions se détériorent ce qui explique que pendant des années la DFT n'ait été appliquée qu'à la description de solides.

b) L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour affiner l'approximation LDA et notamment permettre une description satisfaisante de systèmes où la densité varie rapidement (ce qui est le cas des molécules), l'idée était de ne plus considérer seulement la densité locale ρ dans la définition de la fonctionnelle d'échange-corrélation, mais aussi de tenir compte de son gradient $\nabla\rho$. Cette approximation appelée GEA pour "Gradient Expansion Approximation" identifie la densité locale au premier terme d'un développement en série de Taylor et poursuit ce développement à l'ordre supérieur:

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} + \int C_{xc}(\rho(\vec{r})) \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} d\vec{r} \quad (16)$$

Contre toute attente les résultats obtenus en GEA, pour des systèmes moléculaires, sont comparables voire pires que ceux obtenus en LDA. Ceci s'explique par le fait que les fonctionnelles GEA ne respectent plus un certain nombre de propriétés physiques fondamentales qui définissent le trou d'échange-corrélation créé autour d'un électron donné. Il a donc fallu introduire un certain nombre de corrections au formalisme GEA de manière à rendre un sens plus physique aux énergies d'échange et de corrélation. Ces différentes corrections donnèrent naissance à l'approximation du gradient généralisé ou GGA. Ainsi une fonctionnelle d'échange GGA peut s'écrire sous la forme

$$E_x^{GGA}[\rho] = E_x^{LDA} - \int F(s) \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (17)$$

où F est une fonction dépendant de s le gradient de densité réduite qui peut être vu comme un paramètre d'inhomogénéité locale (sans dimension).

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \quad (18)$$

Il prend de grandes valeurs dans les régions où la densité varie fortement, ainsi que dans celles de faible densité, corrigeant ainsi les faiblesses du model LDA. Citons comme exemple la fonctionnelle d'échange de Becke 88 souvent appelée B[12]:

$$F^B = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta \sinh^{-1}(s)} \quad (19)$$

Avec β un paramètre empirique déterminé à 0.0042 par la méthode des moindres carrés de manière à fitter les énergies d'échanges (connues exactement) de la série des gaz rares de He à Rn.

Les fonctionnelles de corrélation sont construites sur le même principe bien que leurs expressions soient beaucoup plus complexes. Notons toutefois le cas de la fonctionnelle LYP[13] qui, à la différence des autres fonctionnelles de corrélation GGA, n'a pas été construite sur le modèle du gaz d'électrons, mais sur une expression dérivée de l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium et qui possède une faible composante locale.

c) Les fonctionnelles méta-GGA

Suite logique de l'approximation GGA, les fonctionnelles méta-GGA sont construites en poursuivant le développement en série de Taylor de l'énergie d'échange-corrélation incluant des termes dépendant de τ la densité d'énergie cinétique des orbitales Kohn-Sham, ainsi que $\Delta\rho$ le laplacien de la densité.

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla\phi_i|^2 \quad (20)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrivant comme suit:

$$E_{xc}^{mGGA}[\rho] = \int \rho \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho) F(\rho, \nabla\rho, \tau) d\vec{r} \quad (21)$$

Ces fonctionnelles améliorent sensiblement la description de E_{xc} notamment en ce qui concerne les énergies d'atomisation et les interactions non liantes sans pour autant atteindre la précision chimique.

d) Les fonctionnelles hybrides

Une autre approche, que l'on peut qualifier de pragmatique, consiste à constater que ces différentes fonctionnelles décrivant l'énergie d'échange sont toutes des approximations, alors que cette énergie peut être calculée exactement avec la méthode Hartree-Fock (HF). Il était donc tentant de remplacer le terme d'échange DFT par sa valeur calculée en HF:

$$E_{xc} = E_x^{Exacte} + E_c^{DFT} \quad (22)$$

Les résultats d'un tel calcul furent loin d'être à la hauteur de la précision escomptée (une erreur moyenne cinq fois supérieure à celle des fonctionnelles GGA sur l'ensemble de tests G2). La raison de cette contre-performance vient du caractère artificiel de la séparation des termes d'échange et de corrélation : la combinaison d'un trou d'échange non local (HF) avec un trou de corrélation local (LDA) fait perdre l'autocohérence de la description du trou local.

Pour résoudre ce problème, seule une fraction de l'échange DFT est remplacée par l'échange HF, cette quantité étant définie par un coefficient qui est optimisé de manière à reproduire au mieux les valeurs expérimentales d'un ensemble de données de référence. Cette paramétrisation a grandement amélioré les performances des fonctionnelles hybrides. La plus populaire de ces fonctionnelles est B3LYP[14],

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c E_c^{LYP} + (1 - a_c) E_c^{VWN} \quad (23)$$

avec $a_0=0,20$, $a_x=0,72$ et $a_c=0,81$. Le paramètre a , qui définit la quantité d'échange HF dans la fonctionnelle, peut être relié au caractère "particule indépendante" du système, alors que les deux autres termes permettent d'optimiser des corrections de gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation.

Aujourd'hui il existe un grand nombre de fonctionnelles hybrides possédant un ou plusieurs paramètres empiriques, ces fonctionnelles donnent en moyenne des résultats comparables voire meilleurs que les fonctionnelles GGA. Notons aussi dans la même logique qu'il existe des fonctionnelles hybrides meta-GGA dont les performances sont comparables à celles-ci.

Pour conclure notons d'un point de vue général que bien que souscrivant au principe variationnel, l'énergie calculée en DFT n'est pas nécessairement supérieure à l'énergie du système réel. Ce défaut provient du fait que les fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées pour calculer E_{xc} ne sont que des approximations et que la forme explicite de la fonctionnelle exacte reste inconnue. Il n'existe donc pas de critère absolu pour comparer l'efficacité des fonctionnelles, et leurs performances sont estimées habituellement par comparaison des résultats avec un ensemble de données expérimentales de référence telles que des enthalpies, des énergies d'ionisation, des barrières réactionnelles, etc..) de cas représentatifs. La qualité d'une fonctionnelle est donc évaluée en fonction de son erreur moyenne de prédiction.

4) La théorie dépendante du temps (TD-DFT)

La TD-DFT est une méthode de modélisation qui permet de décrire la déformation du nuage électronique d'un système physico-chimique en réponse à une perturbation dépendante du temps (typiquement un signal lumineux). Des informations détaillées sur les récentes avancées sur le sujet peuvent être trouvées dans la référence [15].

Le point de départ de cette méthode est le théorème de Runge et Gross[16] qui, se faisant les analogues de Kohn et Sham pour la TD-DFT, ont montré que pour tout système dont l'état initial est connu, il existe une relation directe entre la densité dépendante du temps $\rho(r,t)$ et le potentiel extérieur $V_{ext}(r,t)$ à une constante dépendante du temps près. En d'autres termes la fonction d'onde du système est bifonctionnelle de la densité $\rho(r,t)$ et de la

fonction d'onde au temps $t = 0$. Partant de ce résultat il est possible, tout comme dans le formalisme Kohn-Sham, de se placer dans un système fictif d'électrons indépendants de même densité que le système réel et de regrouper les inconnues dans la fonctionnelle d'échange-corrélation dépendante du temps. La forme explicite de cette fonctionnelle est inconnue et nécessite d'être approchée. En outre elle est bien plus complexe que celle de son analogue en DFT.

a) L'approximation adiabatique de la densité locale (ALDA)

Le principal facteur de complexité de la fonctionnelle d'échange-corrélation dépendante du temps est qu'elle dépend de $\rho(r, t)$, mais aussi de Ψ_0 et Φ_0 respectivement les fonctions d'ondes de perturbation et de Kohn-Sham initiales. En choisissant comme point de départ un état fondamental non dégénéré pour le système de même que pour la perturbation, il est possible de s'affranchir de la dépendance des états initiaux. Le potentiel d'échange-corrélation à r et t donnés est une fonctionnelle dépendant de la densité instantanée $\rho(r, t)$, ainsi que de toutes les densités passées $\rho(r, t')$ avec $0 \leq t' \leq t$ au point r et en tous les points de l'espace. Tout se passe comme si le potentiel se rappelait l'histoire de la densité du système, on dit qu'il possède une "mémoire". L'approximation adiabatique consiste à négliger cet effet mémoire en ne prenant plus en compte que la densité instantanée:

$$V_{xc}[\rho(r, t)] \approx V_{xc}[\rho_t(r)] \quad (24)$$

Ce potentiel d'échange-corrélation approché est donc local dans le temps. Cette approximation n'est valide que pour des potentiels variant très lentement dans le temps (transformations adiabatiques), mais tout comme son homologue spatial elle continue à produire de bonnes estimations même au delà de son domaine de validité.

b) Réponse linéaire

La théorie de la réponse linéaire permet d'obtenir la dépendance temporelle de propriétés à partir des solutions du système indépendant du temps. Pour ce faire, une perturbation dépendante du temps de faible intensité est appliquée à un système connu (c'est-à-dire pour lequel les équations de Kohn-Sham ont été résolues). Dans ce cas, plutôt que

d'avoir besoin de connaître V_{xc} pour des densités variant drastiquement dans le temps, il est possible ne prendre en compte que les potentiels correspondant à des densités proches de celle de l'état initial. En écrivant

$$\rho(r, t) = \rho_{EI}(r, t) + \delta\rho(r, t) \quad (25)$$

le potentiel d'échange corrélation peut s'écrire sous la forme

$$V_{xc}[\rho_{EI}(r, t) + \delta\rho(r, t)] = V_{xc}[\rho_{EI}(r)] + \iint f_{xc}[\rho_{EI}(r, r', t, t')] \delta\rho(r', t') dr'^3 dt' \quad (26)$$

où f_{xc} , appelé noyaux d'échange corrélation, est une fonctionnelle ne dépendant que de l'état initial qui traduit la réponse du potentiel à la variation de la densité.

$$f_{xc}[\rho_{EI}(r, r', t, t')] = \left. \frac{V_{xc}[\rho(r, t)]}{\rho(r', t')} \right|_{n(r, t) = n_{EI}(r, t)} \quad (27)$$

Connaissant la réponse du potentiel à une variation linéaire de la densité il ne reste plus qu'à laisser le système évoluer dans le temps et à évaluer la propriété recherchée.

Dans le cas de la simulation des transitions électroniques d'un système chimique, de manière à modéliser un spectre d'absorption UV-Visible, la propriété intéressante est la polarisabilité dynamique $\alpha(r, t)$ qui est la réponse du moment dipolaire du système perturbé par un champ électrique oscillant dans le temps. Si l'on travaille avec la transformée de Fourier de la polarisabilité dynamique $\alpha(r, \omega)$, les énergies d'excitations sont alors calculées comme les pôles (fréquences pour lesquelles α est infinie) et les forces d'oscillateurs comme les résidus (coefficients dans le développement de Laurent de α aux alentours des différents pôles) de cette réponse développée dans la base des états propres de l'opérateur hamiltonien DFT.

II Effet de Solvant

Un grand nombre de réactions chimiques se déroulant en solution, il paraît important de prendre en compte l'effet de la solvation dans le calcul des propriétés des systèmes chimiques étudiés. Inclure explicitement le solvant nécessite des puissances de calcul très importantes ce qui limite son application à l'étude de cas particuliers. Des modèles permettant de rendre compte des effets du solvant de manière plus simple ont été mis au point [17].

Le modèle utilisé dans ces travaux est le modèle IEF-PCM[18, 19] (Integral Equation Formalism for the Polarizable Continuum Model). Cette méthode de type SCRF (Self-Consistent Reaction Field) propose de modéliser les interactions électrostatiques avec le solvant en plaçant le soluté dans une cavité de taille définie. Le soluté est traité de manière quantique alors que le solvant est considéré comme un milieu continu, caractérisé par quelques-unes de ses propriétés telle sa constante diélectrique. Le champ électrique produit par le soluté interagit alors avec ce milieu, produisant une polarisation qui se reflète sur la fonction d'onde du système.

Pour modéliser des cavités possédant des formes réalistes la méthode PCM propose de les construire à partir de sphères centrées sur les atomes du soluté. La surface ainsi formée est alors découpée en une mosaïque de petits polygones (appelés tesserae) et l'interaction électrostatique entre le soluté et le solvant est décrite par un ensemble de charges ponctuelles polarisables, placées au centre de chacun des polygones, formant une charge apparente de surface. Il existe plusieurs modèles pour définir la taille des sphères de solvation. Dans le modèle UA0 (utilisé dans cette étude) les atomes d'hydrogène sont inclus dans les sphères de solvations des atomes auquel ils sont liés, les sphères de solvation sont définies comme possédant un volume équivalent à 1,2 fois le rayon de Van der Waals tel que défini dans le champ de force UFF[20] (Universal Force Field).

Bibliographie

1. P. Hohenberg et W. Kohn. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **1964**. 136: p. 964
2. W. Kohn et L. Sham. *Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics*, **1965**. 140: p. 1133
3. W. Koch et M. Holthausen, C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory Second Edition*, ed. Wiley-VCH. 2002, Weinheim.
4. R.S. Mulliken. *Physical Review*, **1929**. 33: p. 730-747
5. R.S. Mulliken. *Physical Review*, **1928**. 32: p. 761-772
6. R.S. Mulliken. *Physical Review*, **1928**. 32: p. 186-222
7. M.J. Frisch, J.A. Pople, et J.S. Binkley. *Journal of Chemical Physics*, **1984**. 80(7): p. 3265-3269
8. J.S. Binkley et J.A. Pople. *Journal of Chemical Physics*, **1977**. 66(2): p. 879-880
9. J. Slater, C., *Quantum Theory of Molecular and Solids. Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecular and Solids* 1974: McGraw-Hill, New York.
10. S.H. Vosko, L. Wilk, et M. Nusair. *Canadian Journal of Physics*, **1980**. 58(8): p. 1200-1211
11. J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, et C. Fiolhais. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **1992**. 46(11): p. 6671-6687
12. A.D. Becke. *Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics*, **1988**. 38(6): p. 3098-3100
13. C. Lee, W. Yang, et R.G. Parr. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **1988**. 37(2): p. 785-789
14. A.D. Becke. *Journal of Chemical Physics*, **1993**. 98(2): p. 1372-1377
15. M. Marques, A., L. Et Al., *Time-Dependent Density Functional Theory*, ed. I.N. Phys. 2006, Berlin Heidelberg: Springer.
16. E. Runge et E.K.U. Gross. *Physical Review Letters*, **1984**. 52(12): p. 997-1000
17. J. Tomasi et M. Persico. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, **1994**. 94(7): p. 2027-2094
18. M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, et V. Barone. *The Journal of Chemical Physics*, **2002**. 117(1): p. 43-54

19. J. Tomasi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Cappelli, et S. Corni. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2002**. 4(23): p. 5697-5712
20. A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, Iii, et W.M. Skiff. *Journal of the American Chemical Society*, **1992**. 114(25): p. 10024-10035

Titre :

Apport des méthodes de chimie quantique (DFT et TD-DFT) à l'étude des mécanismes de complexation des métaux par des molécules modèles des substances humiques.

Résumé :

Les substances humiques sont issues de la dégradation de résidus organiques et représentent la partie la plus importante de la matière organique des sols. Celles-ci sont capables de piéger de nombreux polluants comme les métaux et jouent donc un rôle majeur dans la rétention des ions métalliques. Leurs propriétés complexantes sont dues principalement à certaines fonctions récurrentes : les groupements carboxyliques et phénoliques. La structure de ces macromolécules étant méconnue, une approche pour comprendre les interactions métallo-humiques consiste à étudier des molécules modèles plus simples, et qui possèdent les mêmes groupements fonctionnels. L'acide protocatéchuique présente l'intérêt de mettre en compétition vis-à-vis de la complexation les fonctions acide carboxylique et catéchol (groupement 1,2-dihydroxybenzoïque).

Les réactions de complexation d'Al(III) et de Pb(II) par l'acide protocatéchuique ont été suivies pour différents pH. Les méthodes de chimie quantique combinées à la spectroscopie électronique ont permis de caractériser les complexes formés, mais aussi de déterminer les mécanismes de complexation et d'expliquer la régiosélectivité des réactions. Pour les deux ions métalliques un changement de site de fixation a été mis en évidence lorsque le pH augmente.

Par ailleurs, l'étude de la complexation d'Al(III) et de Pb(II) par deux isomères de l'acide protocatéchuique : les acides 2-pyrocatechuique et β -resorcylique, a permis de constater l'influence de la position des fonctions complexantes sur le cycle benzénique sur la fixation métallique.

Mots clés :	Acide protocatéchuique Spectroscopie électronique Plomb(II)	TD-DFT Complexation	DFT Aluminium(III)
--------------------	---	------------------------	-----------------------

Title:

Contribution of quantum chemical methods (DFT and TD-DFT) to the study of metal complexation mechanisms by humic substances models.

Abstract:

Humic substances result from the degradation of organic residues and represent the greatest part of the soil organic matter. They are able to trap many pollutants like heavy metals and play a major role in the metal ions retention. Their complexing properties are mainly due to some recurrent functions: carboxylic and phenolic groups. The macromolecular structure of these molecules being unknown, a way to understand metallo-humic interactions consist in studying simpler model molecules which posses the same functional groups. Protocatechuic acid presents carboxylic acid and catechol (1,2-dihydroxybenzoic group) functions in competition toward metal complexation.

Complexation reactions of Al(III) and Pb(II) by protocatechuic acid have been followed for different pH. Quantum chemical methods combined with electronic spectroscopy have allowed characterising the formed complexes, as well as to determine the complexation mechanisms and explain the regioselectivity of the reactions. For both metal ions, a change in the fixing site along with an increase of the pH has been highlighted.

Besides, the study of Al(III) and Pb(II) complexations by two protocatechuic isomers: the 2-pyrocatechuic and β -resorcylic acids, has allowed the observation of the influence of the complexing functions position around the benzene ring on the metal fixation.

Key words:	Protocatechuic acid Electronic spectroscopy Lead(II)	TD-DFT Complexation	DFT Aluminium(III)
-------------------	--	------------------------	-----------------------
